THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale: Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Christophe POUPIN

Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique

Directrice de Thèse : Pr. Laurence Pirault-Roy

Soutenue le 30 novembre 2011

devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs

M. C. DESCORME Chargé de Recherche CNRS, VilleurbanneM. D. TICHIT Directeur de Recherche CNRS, Montpellier

Examinateurs

M. E. MARCEAU Maître de Conférences, Paris VI

M. P. MARION Ingénieur Docteur, Rhodia

M. C. KAPPENSTEIN Professeur, Poitiers

Mme L. PIRAULT-ROY Professeure, Poitiers

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO, UMR CNRS 6503) de l'Université de Poitiers, dans l'équipe de Catalyse par les Métaux, sous la direction de Mme Laurence Pirault-Roy, Professeure.

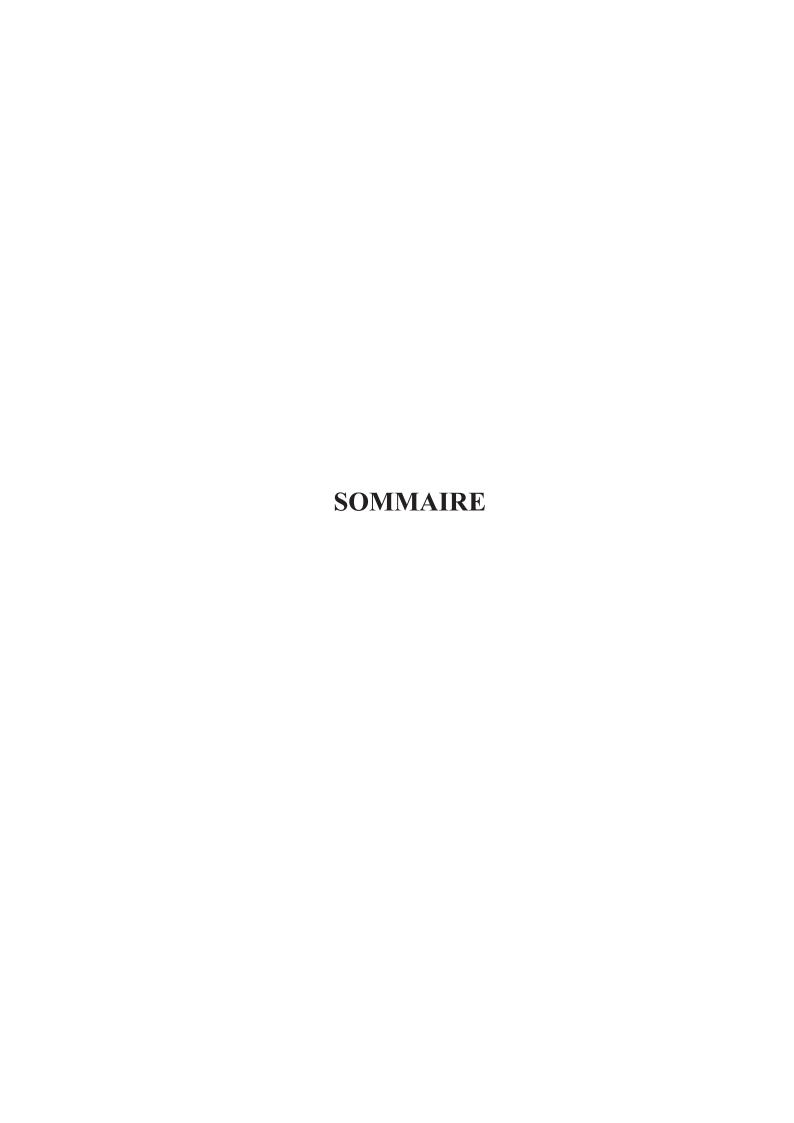
Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années, pour sa large contribution à ma formation et pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée pour la réalisation de cette thèse, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également au Professeur Christopher T. Williams, Professeur à l'Université de Columbia (Caroline du Sud, Etats-Unis), pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant quatre mois ainsi qu'au Professeur Charles Kappenstein, pour son aide.

Je remercie vivement M. Claude Descorme, Chargé de Recherche au CNRS à l'IRCELYON (Villeurbanne) et M. Didier Tichit, Directeur de Recherche au CNRS à l'ICGM (Montpellier), d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université de Poitiers.

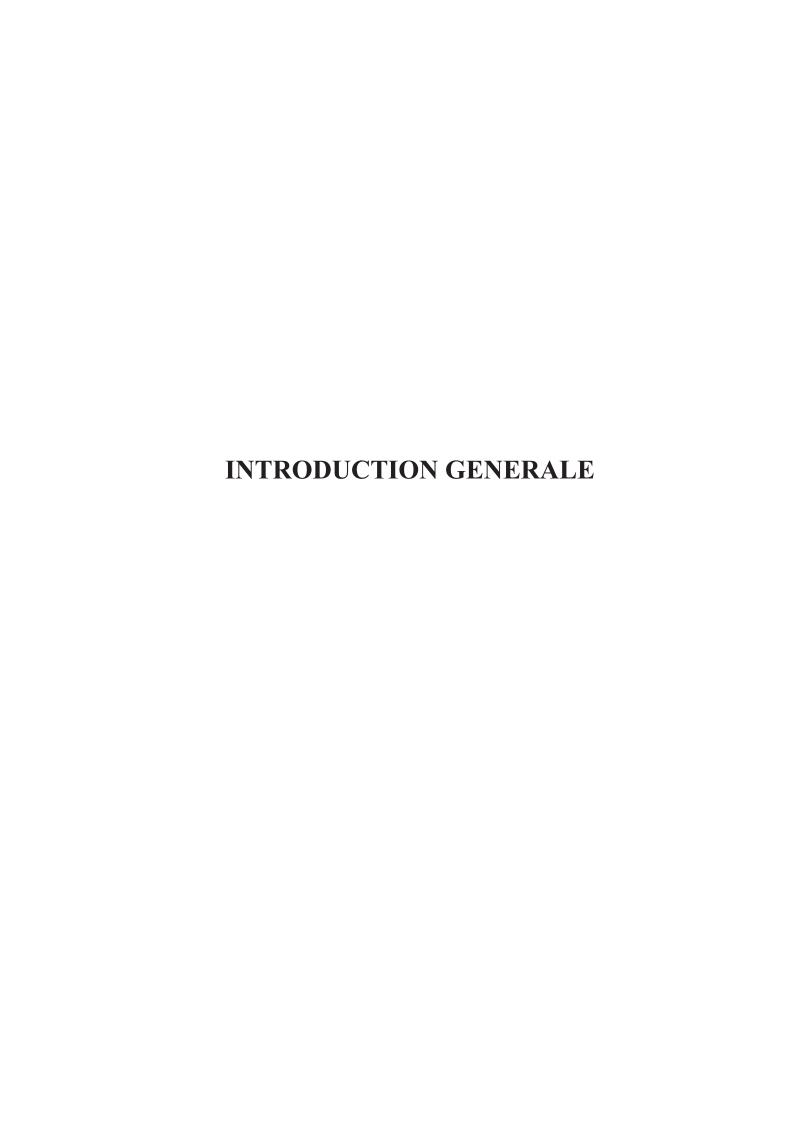
J'adresse tous mes remerciements à M. E. Marceau, Maître de Conférence à l'université P&M Curie Paris VI et à M. Philippe Marion, Ingénieur Docteur au sein de l'entreprise Rhodia, qui me font l'honneur de siéger à ce jury.

Enfin, je ne saurais oublier tous les membres, étudiants, techniciens et permanents de l'équipe « Catalyse par les métaux » et plus généralement du LACCO, qui m'ont témoigné sympathie et gentillesse, qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance et de mon amitié.



| INTF | DUCTION GENERALE | 7 |
|------|--|----|
| CHA | RE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 3 |
| 1. | GENERALITES SUR L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DES NITRILES | |
| | . Schéma réactionnel de l'hydrogénation des nitriles en amines | |
| | . Modes de coordination entre les nitriles et les catalyseurs métalliques | |
| | Influence de la structure chimique des nitriles | |
| 2. | Hydrogenation de l'acetonitrile | |
| | . Influence de la nature du métal | 13 |
| | . Influence de la taille des particules métalliques | 15 |
| | Effet du support | 15 |
| 3. | IYDROGENATION DES NITRILES INSATURES | 18 |
| 4. | HYDROGENATION DES DINITRILES | 21 |
| 5. | CONCLUSION | |
| RE | RENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 25 |
| CHA | RE II. PARTIE ACETONITRILE | 28 |
| 1. | RESUME DES RESULTATS DE THESE DE CAMILLE LA FONTAINE | 29 |
| | . Nature du métal | 29 |
| | . Taille des particules | 30 |
| | . Etude thermodynamique | |
| | E. Effet du support | |
| | . Conclusion et suite du travail | 36 |
| 2. | FFET ACIDO-BASIQUE DU SUPPORT | 37 |
| | . Préparation des catalyseurs | |
| | Caractérisation de la phase métallique des catalyseurs | |
| | . Etude de l'influence de l'ajout d'ammoniac dans le flux, sur les performance | |
| | talyseurs en hydrogénation de l'acétonitrile | |
| 3. | TUDE DE CATALYSEURS DEPOSES SUR OXYDES BINAIRES MGO- Al_2O_3 | |
| | . Préparation des supports | |
| | Caractérisation des supports | |
| | Caractérisation de la phase métallique des catalyseurs | |
| | . Test catalytique | |
| | . Suivi FTIR de l'hydrogénation de l'acétonitrile in-situ | |
| 4. | CONCLUSION | |
| RE | RENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 71 |
| CHA | TRE III. PARTIE ACRYLONITRILE | |
| 1. | GENERALITES SUR L'ACRYLONITRILE | |
| 2. | MISE AU POINT DES CONDITIONS OPERATOIRES | 74 |
| 3. | PREPARATION DES CATALYSEURS | |
| 4. | MESURE DE L'ACCESSIBILITE METALLIQUE DES CATALYSEURS | |
| 5. | RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES | |
| | . Conditions opératoires | |
| | . Vitesse volumique horaire | |
| | Recherche des conditions opératoires | |
| 6. | CONCLUSION | |
| RE | RENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 91 |

| CHAPITRE IV. PARTIE PENTENENITRILE | |
|--|-----|
| 1. Generalites sur le 3-pentenenitrile | |
| 2. MISE AU POINT DES CONDITIONS OPERATOIRES | |
| 3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES SUR | |
| ALUMINE | |
| 3.1. Mesure de l'accessibilité métallique des catalyseurs | |
| 3.2. Résultats des tests catalytiques | |
| 4. EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS SUPPORTES SUR AL_2O_3 modifies pair | |
| DE GERMANIUM OU D'ETAIN | |
| 4.1. Préparation des catalyseurs | |
| 4.2. Caractérisation des catalyseurs | |
| 4.3. Résultats des tests catalytiques | |
| 5. EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS SUPPORTES SUR DIFFERENTS OXYDES | |
| 5.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs | |
| 5.2. Evaluation des performances en hydrogénation du pentènenitrile | |
| 6. CONCLUSION | 133 |
| CHAPITRE V. PARTIE EXPERIMENTALE | 136 |
| 1. Traitement des supports | 137 |
| 1.1. Supports commerciaux | |
| 1.2. Supports préparés par voie sol-gel | |
| 2. Preparation des catalyseurs monometalliques | |
| 2.1. Préparation par échange ionique | |
| 2.2. Préparation par échange de ligands | |
| 2.3. Traitements d'activation des catalyseurs | |
| 3. Preparation des catalyseurs bimetalliques | |
| 3.1. Réduction du catalyseur monométallique | |
| 3.2. Greffage du composé organométallique | |
| 3.3. Lavage et séchage du catalyseur | |
| 3.4. Hydrogénolyse du catalyseur | |
| 4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS | |
| 4.1. Caractérisation des supports | |
| 4.2. Caractérisation de la phase métallique | |
| 5. EVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES EN HYDROGENATION DE NITRILES | |
| 5.1. Présentation de l'étude | |
| 5.2. Elaboration de la charge en nitrile | |
| 5.3. Déroulement des tests catalytiques | |
| 5.4. Conditions et exploitation des analyses | |
| 5.5. Suivi FTIR de l'adsorption et hydrogénation de l'acétonitrile | 174 |
| CONCLUSION GENERALE | 178 |
| ANNIEVE 1 . CALCIII DECCONCTANTEC DE LA CODDELATION D'ANTOINE DOUD | |
| ANNEXE 1 : CALCUL DES CONSTANTES DE LA CORRELATION D'ANTOINE POUR L'ACRYLONITRILE | 102 |
| | |
| ANNEXE 2 : CALCUL DES CONSTANTES DE LA CORRELATION D'ANTOINE POUR LE | |
| PENTENENITRILE | 184 |



Découvertes par Wurtz en 1849, les amines furent initialement appelées alcaloïdes artificiels. Ce sont des composés organiques azotés, dérivant de l'ammoniac par remplacement d'un, de deux ou de trois atomes d'hydrogène par autant de groupes hydrocarbonés (alkyl, aryl) et désignés respectivement par amine primaire, secondaire ou tertiaire. Les arylamines, dont l'aniline est le représentant le plus simple, ont une importance pratique considérable pour la synthèse de médicaments, de colorants et d'autres dérivés aromatiques ; les alkylamines n'ont que des utilisations limitées dans l'industrie pharmaceutique. Par contre, plusieurs diamines aliphatiques sont à la base de fibres textiles de haute qualité (nylons). La classe de l'amine est relative au degré de substitution de l'azote et non (comme dans le cas des alcools) à celui du carbone qui porte la fonction.

Si la fonction amine est fréquente dans de nombreuses molécules d'importance biologique fondamentale, il s'agit presque toujours de composés à fonction mixte, les plus importants étant les acides aminés et les alcaloïdes. En revanche, les amines naturelles, à fonction simple, sont exceptionnelles ; on peut citer la présence de triméthylamine (CH₃)₃N parmi les produits de putréfaction de la chair des poissons, celle de l'ion tétraméthylammonium (CH₃)₄N+ dans les vinasses de betteraves. Il s'avère donc incontournable d'en effectuer la synthèse. Parmi les voies possibles, l'hydrogénation de la fonction nitrile est essentiellement employée.

Cette transformation de la fonction nitrile en amine primaire est obtenue par voie chimique en utilisant le sodium et l'alcool ou l'étain et l'acide chlorhydrique ou encore l'hydrure d'aluminium et de lithium. Dans ce dernier cas, la réaction débute par l'addition nucléophile d'un hydrure sur la triple liaison, dont la polarisation est renforcée par la complexation du cation lithium; il se forme le sel de lithium d'une aldimine qui subit l'addition d'un second hydrure pour donner, après hydrolyse, l'amine primaire. La mise en œuvre d'un agent réducteur moins puissant, tel que l'hydrure de diisobutylaluminium, ne permet pas l'hydrogénation de l'aldimine, et l'hydrolyse conduit à un aldéhyde. La même hydrogénation partielle est observée lorsqu'on met en contact le nitrile aromatique avec le chlorure stanneux anhydre en présence d'acide chlorhydrique : il se forme le complexe hexachlorostannate de l'aldimine qui, à l'hydrolyse, donne l'aldéhyde aromatique. Ces synthèses regroupant des produits nocifs, une autre voie est envisagée : l'hydrogénation totale de la fonction nitrile en amine primaire par voie catalytique, en présence de Fe/Ni ou de Cr/Ni.

Toutefois, ces catalyseurs s'avèrent limités lorsqu'il s'agit de réaliser des hydrogénations compétitives vs sélectives par exemple en orientant la réaction vers la fonction nitrile sans modifier d'autres insaturations notamment carbone-carbone. Or les catalyseurs à base de métaux nobles éventuellement modifiés semblent particulièrement prometteurs puisqu'ils ont démontré de bonnes performances en hydrogénation compétitive de composés polyfonctionnels insaturés tels que les cétones, les aldéhydes ou les esters. Aussi, dans ce travail, nous avons cherché à développer puis optimiser des catalyseurs supportés à base de métaux nobles qui soient actifs et sélectifs en hydrogénation des nitriles. Pour cela, dans un premier temps, une synthèse bibliographique a été réalisée afin de connaître l'état de l'art dans ce domaine. Le résumé de cette analyse fait l'objet du premier chapitre de cette thèse. Ensuite, l'étude de l'hydrogénation d'une molécule modèle simple, l'acétonitrile a été approfondie afin de mieux comprendre l'influence de la basicité du support, le rôle d'un ajout d'ammoniac dans le flux gazeux et surtout d'appréhender ce qu'il se passe à la surface du catalyseur grâce à une caractérisation FTIR en operando. Les résultats de cette étude sont développés dans le deuxième chapitre.

Les troisième et quatrième chapitres rassemblent les expériences menées sur l'hydrogénation compétitive de molécules insaturées, respectivement l'acrylonitrile et le pentènenitrile.

Enfin, les techniques expérimentales employées durant ce travail sont présentées dans le dernier chapitre.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettront de dégager les principales avancées présentées en conclusion et orienteront les futures études à entreprendre.

CHAPITRE I. **Etude Bibliographique**

Les amines sont naturellement présentes dans les composés d'origine biologique ou végétale tels que les acides aminés ou les alcaloïdes (morphine, quinine, etc.). Ce sont des molécules intéressantes pour de nombreuses applications industrielles. Outre l'utilisation comme solvants, les amines peuvent constituer des intermédiaires réactionnels importants, comme l'hexaméthylènediamine dans la synthèse industrielle du nylon-6,6. Enfin, une application très importante des amines est leur utilisation en tant que molécules à activité thérapeutique : antibiotiques, antiviraux, antihistaminiques, antalgiques, etc.

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse pour obtenir des amines telles que la réduction de nitriles par LiAlH₄ par exemple. Toutefois, ces préparations basées sur les techniques classiques de la chimie organique s'avèrent inefficaces lorsque la molécule possède des insaturations et que l'on désire cibler l'hydrogénation sur la fonction nitrile sans modifier le reste du squelette carboné. Il est toujours possible alors de procéder par des techniques mettant en œuvre des protections de fonction mais cela s'accompagne toujours d'une incroyable augmentation des coûts de production. Une alternative économiquement et scientifiquement intéressante serait l'hydrogénation catalytique de nitriles. Cette voie plus récemment explorée permettrait de sélectionner la fonction à hydrogéner ainsi que cela a été obtenu pour d'autres composés notamment dans le cas d'hydrogénations catalytiques compétitives d'aldéhydes ou de cétones insaturés.

L'objectif de ce chapitre consiste à réaliser un bilan des expériences et connaissances acquises dans le domaine de l'hydrogénation catalytique de nitriles et d'en extraire les données intéressantes pour la suite de ce travail doctoral.

1. Généralités sur l'hydrogénation catalytique des nitriles

L'hydrogénation catalytique des nitriles a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières décennies. Elle est généralement menée en phase liquide, sous des pressions d'hydrogène élevées et en présence de catalyseurs hétérogènes.

Malheureusement, du fait des applications industrielles importantes de cette réaction, de nombreux brevets ont été déposés et une partie des informations est protégée. Toutefois, l'étude de molécules relativement simples présentant moins d'intérêt industriel a fait l'objet d'un certain nombre d'articles dans des journaux scientifiques. Quelques

articles de revue permettent également d'avoir une vision plus synthétique des résultats obtenus. On peut citer les articles de Volf et Pašek [1], de De Bellefon et Fouilloux [2] et de Barrault et Pouilloux [3].

Un résumé des études accessibles dans la littérature est présenté dans le Tableau I.1 à titre d'exemple. Le catalyseur utilisé, la réaction étudiée ainsi que quelques paramètres opératoires y sont indiqués.

| Métal | Précurseur ou support | Réaction | Phase réactionnelle | T (K); P (MPa) | Référence |
|------------------------------|---|--|----------------------------------|--|-----------|
| Ni/Mg(Al)O | H.D.L. de type hydrotalcite | ADN → ACN | liquide | 323-353 ; 2,5 | [4] |
| Ni-B | SiO ₂ | AN → PN | liquide | 383 ; 1,0 | [5] |
| Ni-B | SiO ₂ SiO ₂ -MgO | ADN → HDA | gaz | 523 ; 0,1 | [6] |
| Ru | Zéolithes HY, NaY | $AC \rightarrow EA$ $AC \rightarrow EA$ $BN \rightarrow BA$ $BN \rightarrow BA$ | gaz gaz gaz liquide | 348; 0,1 348; 1,0 398; 0,1 373; 2,4 | [7] |
| Ni-P Raney | - | ADN → HDA | gaz | 473 ; 0,1 | [8] |
| Ru Rh Pd | Zéolithe NaY | $BN \rightarrow BA$ $BN \rightarrow BA + DBA$ $BN \rightarrow DBA$ | gaz liquide | 353 ; 0,1 383 ; 2,4 | [9] |
| Ni Pt | Zéolithe NaY | $BN \rightarrow DBA + TBA$ $BN \rightarrow BA + DBA$ $BN \rightarrow TBA$ $BN \rightarrow DBA$ | gaz liquide gaz liquide | 353; 0,1 383; 2,4 353; 0,1 383; 2,4 | [9] |
| Ni | $\begin{array}{c} SiO_2\\SiO_2-Al_2O_3\\Al_2O_3\\TiO_2 \end{array}$ | AC → EA | gaz | 443 ; 0,1 | [10] |
| Pt-Ni Ni | SiO ₂ SiO ₂ | $AC \rightarrow EA + DEA$ $AC \rightarrow EA + DEA$ | gaz | 383 ; 0,1 | [11] |
| Ni-Pb | Al_2O_3 | AN → PN | liquide | 353-413; 2,5 | [12] |
| Pd | C Al_2O_3 TiO_2 | BZN → BZA | liquide | 303 ; 0,6 | [13] |
| NiB CoB NiBCr CoBCr | - | $PNN \rightarrow VN + PA$ $PNN \rightarrow PA + PNA$ $PNN \rightarrow VN + PA$ $PNN \rightarrow PA + PNA$ | liquide | 373 ; 8,0 | [14] |
| Ni Raney | - | B2N → BN B3N → BN | liquide | 298-318 ; 1,0 | [15] |

PA = pentylamine $AC = ac\'{e}tonitrile$ BN = butyronitrile $ACN = aminocapronitrile \quad BZA = benzylamine$ PN = propionitrile*PNA* = trans-3-pentènylamine ADN = adiponitrileBZN = benzonitrile*PNN* = trans-3-pentènenitrile AN = acrylonitrileDBA = dibutylamine $DEA = di\acute{e}thylamine$ TBA = tributylamineB2N = 2-butènenitrile B3N = 3-butènenitrile $VN = val\'{e}ronitrile$ $EA = \acute{e}thylamine$ BA = butylamineHDA = 1,6-diaminohexane

Tableau I-1 : Catalyseurs et conditions opératoires pour

l'hydrogénation de différents nitriles

Ces études concernent l'hydrogénation de nitriles plus ou moins complexes. De plus, les réactions sont menées dans des conditions différentes : en phase liquide ou en phase gaz, dans des gammes de température (de 25°C à 250°C) et de pression (de 0,1MPa à 8MPa) relativement variées. Enfin, la nature des catalyseurs employés est également très variable : des zéolithes de type acide jusqu'à des HDL (Hydroxyde Double Layer) de type hydrotalcite et donc basique ont été essayées. Différents métaux ont été étudiés, à l'état massique ou bien déposés sur des supports de natures très diverses.

Ces nombreux paramètres influent sur l'hydrogénation des nitriles. Nous nous sommes donc intéressés aux schémas réactionnels proposés et ainsi qu'à l'influence de certains facteurs relatifs aux catalyseurs et aux conditions opératoires sur les résultats de performances en hydrogénation des nitriles.

1.1. Schéma réactionnel de l'hydrogénation des nitriles en amines

L'hydrogénation catalytique des nitriles conduit principalement à un mélange des amines primaires, secondaires et tertiaires. Le premier mécanisme réactionnel d'hydrogénation des nitriles a été proposé dès 1923 [16]. Selon ce mécanisme, l'hydrogénation de la fonction nitrile procède en deux étapes : la formation d'une imine qui est ensuite hydrogénée elle-même en amine primaire. L'imine et l'amine primaire peuvent également réagir ensemble et conduire à la production de l'amine secondaire. Ce mécanisme a par la suite été complété pour expliquer la formation de l'amine tertiaire par réaction entre l'intermédiaire imine et l'amine secondaire [17]. D'autres auteurs ont ensuite proposé l'existence d'intermédiaires énamines pour la formation des amines tertiaires [18]. Un schéma réactionnel complet a finalement été proposé incluant les intermédiaires réactionnels de la formation des amines primaires, secondaires et tertiaires [1, 3]. Ce schéma réactionnel est reproduit dans la Figure I.1.

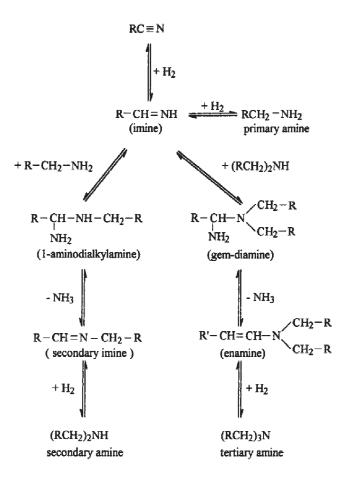


Figure I.1 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation des nitriles (d'après [3])

Ainsi, l'hydrogénation des nitriles met en jeu des réactions compétitives d'hydrogénation et de condensation, à partir notamment d'intermédiaires imines et énamines très réactifs. Cependant, tous ces intermédiaires réactionnels n'ont pas encore été identifiés et quelques auteurs suggèrent même que certaines de ces espèces ne pourraient se former qu'à l'état adsorbé sur le catalyseur [19].

1.2. Modes de coordination entre les nitriles et les catalyseurs métalliques

Les différents modes de coordination existant entre les nitriles et les métaux de transition sont présentés dans la Figure I.2.

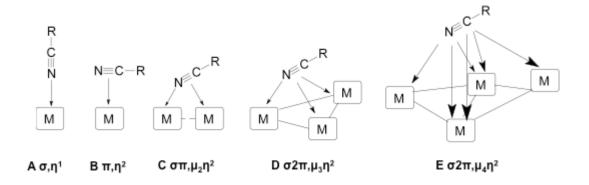


Figure I.2 : Modes de coordination des nitriles avec les sites catalytiques (M) de surface (d'après [2])

La coordination peut s'effectuer linéairement via le doublet électronique de l'atome d'azote ou de façon multiple par l'intermédiaire des orbitales π de la liaison C \equiv N [2]. Un mode de coordination linéaire est en général privilégié sur les centres déficients en électrons tels que les métaux présentant un haut degré d'oxydation ou les cations métalliques. Au contraire, pour les centres riches en électrons, on observe plutôt des modes de coordination avec les orbitales π de la liaison C \equiv N, impliquant un ou plusieurs sites en fonction des ligands liés au métal [2]. Toutefois, des exemples contradictoires [20-23] montrent qu'il est difficile de prévoir le mode de coordination entre les nitriles et la surface catalytique.

Le schéma réactionnel à la surface du catalyseur est donc différent selon le mode de coordination du nitrile. La Figure I.3 présente pour exemple les étapes de la formation de l'amine primaire pour une coordination via l'atome d'azote ou par l'intermédiaire des orbitales π de la liaison C \equiv N.

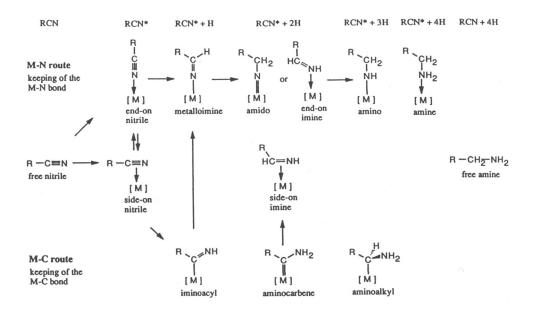


Figure I.3 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation des nitriles en amine primaire en fonction du mode de coordination à la surface du catalyseur (d'après [2])

1.3. Influence de la structure chimique des nitriles

L'activité et la sélectivité en amines primaires, secondaires ou tertiaires peuvent varier selon la structure chimique des nitriles. Par exemple, l'hydrogénation du benzonitrile est deux fois plus rapide que celle d'un nitrile aliphatique et conduit à un mélange d'amines primaires et secondaires uniquement [2, 24]. Ce résultat s'explique par l'absence d'un atome d'hydrogène en position α dans les nitriles aromatiques ce qui empêche la formation d'énamines, intermédiaires dans la formation des amines tertiaires (cf. Figure I.1).

Les effets inductifs du radical R des nitriles RCN influencent l'activité et la sélectivité de l'hydrogénation. En effet, lors de la formation de l'amine primaire, un groupement R présentant un fort effet inductif donneur contribue à augmenter la densité électronique sur l'atome d'azote. L'attaque nucléophile de l'amine primaire sur l'intermédiaire imine est alors accélérée ce qui favorise la formation de l'amine secondaire [2]. Ainsi, la sélectivité en amine primaire augmente pour les nitriles dont la chaîne carbonée présente un effet inductif donneur faible voire attracteur. Le classement des groupements favorisant la formation d'amines primaires est alors : phényl >> méthyl > éthyl > n butyl > undécyl. La présence d'insaturation carbonée dans le groupement R,

que les liaisons C=C et C≡N soient conjuguées ou non, influe également sur la sélectivité de l'hydrogénation.

La nature chimique du nitrile est donc importante lors de l'hydrogénation du nitrile. C'est pourquoi la suite de cette étude bibliographique va se décomposer en deux parties : l'étude d'un nitrile simple tel que l'acétonitrile, puis de nitriles plus complexes tels que les nitriles insaturés ou les dinitriles.

2. Hydrogénation de l'acétonitrile

Les recherches portant sur l'hydrogénation des nitriles ont exploré de nombreuses voies. Si l'on s'intéresse uniquement à l'acétonitrile, on recense là encore toute une variété de systèmes catalytiques utilisés. A titre d'exemple, le Tableau I-2 rassemble un certain nombre d'études relatives à l'hydrogénation de l'acétonitrile.

| Métal | Précurseur ou support | Produit majoritaire | Phase réactionnelle | T (K); P (MPa) | Référence |
|-------------------------------------|--|--|---------------------|-------------------|-----------|
| Ni Raney | - | EA | gaz | 373 ; 0,1 | [25] |
| Ni/Mg(Al)O | H.D.L. de type hydrotalcite | EA | gaz | 343-453 ; 0,1 | [26] |
| Ru | Zéolithes HY, NaY | EA | gaz | 348; 0,1 | [7] |
| Pt | Zéolithe NaY | TEA | gaz | 348 ; 0,1 | [27] |
| Ni | SiO_2 SiO_2 - Al_2O_3 Al_2O_3 TiO_2 | EA | gaz | 443 ; 0,1 | [10] |
| Pt | SiO_2 SiO_2 - Al_2O_3 Al_2O_3 TiO_2 | TEA TEA TEA DEA + TEA | gaz | 383 ; 0,1 | [28] |
| Pt-Ni Ni | SiO ₂ SiO ₂ | EA + DEA EA + DEA | gaz | 383 ; 0,1 | [11] |
| Pd-Ag | SiO ₂ | TEA | gaz | 373 ; 0,1 | [29] |
| Fe | MgO | EA | gaz | 508 ; 0,1 | [30] |
| Pd | ZrO_2 CeO_2 MgO SiO_2 Al_2O_3 ZnO Ga_2O_3 In_2O_3 | DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA EA EA + DEA DEA + TEA | gaz | 443; 0,1 | [31] |
| Ni | $\begin{array}{c} \text{MgO} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Cr}_2\text{O}_3 \\ \text{SiO}_2 \\ \text{TiO}_2 \\ \text{ZrO}_2 \\ \text{UO}_2 \\ \text{ThO}_2 \end{array}$ | EA | gaz | 343; 0,1 | [32] |
| Ni Raney Ni-B Co-B Ni-Co-B | - | EA | liquide | 383;3,0 | [33, 34] |

Tableau I-2 : Catalyseurs et conditions opératoires pour l'hydrogénation de l'acétonitrile (EA : éthylamine, DEA : diéthylamine, TEA : triéthylamine)

Ce Tableau illustre bien la grande diversité des catalyseurs utilisés. Différents métaux sont employés, à l'état massique ou supportés, le support étant lui aussi de nature très diverse. De plus, les conditions opératoires sont également assez différentes d'une étude à l'autre. On peut remarquer que l'ensemble de ces paramètres conditionne les résultats de l'hydrogénation, notamment la sélectivité. Ainsi, les performances des catalyseurs pour l'hydrogénation des nitriles dépendent de nombreux facteurs que nous allons détailler, tels que la nature du métal et du support, la taille des particules métalliques ou encore les conditions de la réaction (en phase gaz ou liquide, température, etc.).

2.1. Influence de la nature du métal

La nature du métal de base du catalyseur est très importante car elle détermine la sélectivité de la réaction. Il semble désormais admis que (i) le cobalt, le nickel et le ruthénium conduisent à la formation majoritaire des amines primaires, (ii) le cuivre et le rhodium produisent principalement des amines secondaires et (iii) le platine et le palladium permettent l'obtention des amines tertiaires [1-3]. Il semble que la sélectivité soit gouvernée par l'aptitude du métal employé à former ou non des liaisons multiples [35]. Ainsi, le platine et le palladium forment plutôt des liaisons d'adsorption simples et présentent une grande sélectivité en amines tertiaires. En revanche le ruthénium, qui accepte facilement des espèces adsorbées par des liaisons multiples, est très sélectif en amines primaires. Cette étude a été confirmée par Camille La Fontaine [36]. Il a donc étudié l'activité et la sélectivité de catalyseurs à base de Pt, Rh, Pd et Ni, avec 3% d'acétonitrile en phase gazeuse à une température de 70°C. Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau I-3 suivant :

| | TOF | Sélectivité (%) | | | |
|-------|----------------------|-----------------|-----|-----|----------------------------|
| Métal | (min ⁻¹) | EA | DEA | TEA | (N-éthyléthylimine) EEI |
| 1% Pt | 28 | 37 | 4 | 59 | 0 |
| 1% Rh | 52 | 4 | 27 | 69 | 0 |
| 1% Pd | 7 | 0 | 0 | 100 | 0 |
| 1% Ru | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5% Ni | 10 | 39 | 5 | 25 | 21 |

Tableau I-3 : Hydrogénation de l'acétonitrile sur catalyseurs avec différents métaux supportés sur alumine, à 70°C

Il apparaît clairement que le rhodium est le métal le plus actif quelle que soit la température de réaction. Le platine est un peu moins actif que le rhodium mais, parmi les métaux nobles, c'est le palladium qui présente l'activité initiale la plus faible. Enfin, l'utilisation de métaux nobles semble donc plus intéressante que le nickel en terme d'activité. En terme de prix, il n'en va pas de même car le platine se négocie en octobre 2011 à 1503,70 USD l'once soit 35€/g alors que le cours du nickel est de 18 580 USD la tonne soit 1,3 centimes d'€ le g. Quant au ruthénium pour avoir la même conversion, il est nécessaire d'effectuer la réaction à 150°C. Cette constatation a déjà été effectuée par Huang et Sachtler [7] qui, pour avoir une activité comparable aux autres catalyseurs, ont dû augmenter la température à 125°C.

La sélectivité fait, quant à elle, apparaître de grandes différences entre les quatre métaux actifs étudiés. Ainsi, le catalyseur à base de platine conduit à un mélange des amines primaire et tertiaire. Au contraire, les produits obtenus sur le catalyseur contenant le rhodium sont principalement la diéthylamine et la triéthylamine. Quant au palladium supporté, il permet la synthèse de l'amine tertiaire avec une sélectivité de 100 %. Enfin, l'éthylamine est le produit principal de l'hydrogénation de l'acétonitrile sur le catalyseur Ni. Ce catalyseur est en outre celui qui produit l'amine primaire en plus grande quantité. Toutefois, le catalyseur à base de platine en est relativement proche.

2.2. Influence de la taille des particules métalliques

Des études menées sur l'hydrogénation en phase gaz du benzonitrile et de l'acétonitrile sur des catalyseurs à base de platine ou de nickel supportés sur SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ ou TiO₂ ont montré que ces réactions sont sensibles à la structure [12, 26, 37]. En effet, les activités catalytiques mesurées augmentent lorsque le degré de dispersion du métal diminue. Pour expliquer ce résultat, Arai et coll. [37] ont étudié l'adsorption d'acétonitrile par spectroscopie infrarouge. Ils ont ainsi déterminé que la taille des particules influence l'adsorption de l'acétonitrile. La force de la liaison C≡N est en effet diminuée sur les grosses particules ce qui facilite son hydrogénation. Par ailleurs, une étude comparative menée dans notre laboratoire [36] sur l'effet de la taille des particules en hydrogénation de l'acétonitrile sur catalyseurs au Pt et Rh a montré que la réaction est sensible à la structure des catalyseurs à base de Pt alors que ceux à base de Rh ne montrent aucun effet de taille. En effet, l'activité initiale augmente avec la taille des particules de platine. Au contraire, lorsque l'accessibilité métallique des catalyseurs à base de rhodium augmente, leur activité initiale reste constante.

Contrairement à l'activité, il semble que la sélectivité ne soit pas influencée par la taille des particules métalliques [7, 11, 28]. Ce qui a été observé pour le platine. En revanche, les catalyseurs à base de rhodium favorisent la production d'amine secondaire. Ainsi, la sélectivité en diéthylamine augmente avec l'accessibilité métallique des catalyseurs à base de rhodium. Enfin, les catalyseurs à base de platine et de rhodium sont sensibles à la désactivation quelle que soit leur accessibilité métallique [36].

2.3. Effet du support

L'effet du support sur l'hydrogénation des nitriles est assez difficile à établir à partir des données de la littérature. En effet, Rode et coll. [10] ont montré que le choix du support a une influence sur l'activité de catalyseurs à base de nickel en hydrogénation du benzonitrile et de l'acétonitrile. Ces constatations les ont conduit à classer les supports étudiés par ordre d'activité décroissante : Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂-Al₂O₃ > SiO₂. Cependant, il s'avère que ces résultats ont été obtenus sur des échantillons présentant des accessibilités métalliques différentes. Le classement établi par ces auteurs est alors

perturbé par l'influence de la taille des particules métalliques. Les réactions d'hydrogénation du benzonitrile et de l'acétonitrile sont en effet souvent sensibles à la structure des catalyseurs comme l'ont déterminé ultérieurement ces mêmes auteurs [11, 28, 37]. Toutefois, l'évolution de l'activité intrinsèque (i.e. par site actif) en fonction de l'accessibilité métallique suit la même courbe pour les catalyseurs à base de platine supportés sur TiO₂, SiO₂-Al₂O₃, et SiO₂ [28]. Ainsi, ces différents supports semblent ne pas avoir d'impact sur l'activité en hydrogénation de l'acétonitrile. Au contraire, les activités intrinsèques obtenues sur des catalyseurs supportés sur alumine sont inférieures à celles déterminées sur les autres supports. Une analyse par XPS des différents catalyseurs a révélé que l'énergie de liaison du platine est plus élevée lorsque ce métal est supporté sur alumine. Par conséquent, les électrons du platine sont plus fortement liés au noyau et donc moins disponibles pour former des liaisons avec le ligand ce qui diminue la réactivité de la liaison C≡N. L'hydrogénation de la molécule devient plus difficile ce qui peut expliquer la moindre activité observée avec ce support.

Iwasa et coll. [31] ont observé une réactivité particulière des supports ZnO, Ga₂O₃ et In₂O₃ liée à la formation d'alliages avec le palladium durant l'étape de réduction. Ces alliages (PdZn, Ga₅Pd, Ga₂Pd₅, In_{0,52}Pd_{0,48}) sont moins actifs en hydrogénation de l'acétonitrile mais orientent la réaction vers la production des amines primaire et secondaire. Les interactions avec l'acétonitrile et les intermédiaires réactionnels semblent être plus faibles sur les alliages par rapport au palladium métallique. Les réactions de condensation conduisant aux amines secondaire et tertiaire sont alors défavorisées. La faible activité de l'alliage observé sur Pd/ZnO peut néanmoins être améliorée en supportant l'ensemble sur CeO₂. La cérine semble faciliter la réduction de ZnO en Zn qui est ensuite allié avec le palladium. La bonne sélectivité en amine primaire du système Pd/ZnO est alors conservée sur Pd/ZnO/CeO₂ tout en améliorant son activité.

Toutefois, l'influence du support sur la sélectivité est parfois controversée. Selon certains auteurs [26, 38, 39], la sélectivité serait directement liée aux caractéristiques acido-basiques du support. Un support acide favoriserait la formation d'amines secondaires et tertiaires. Pour expliquer un tel résultat, Verhaak et coll. [39] proposent un mécanisme bifonctionnel. Le nitrile serait tout d'abord partiellement hydrogéné en imine puis en amine primaire sur les sites métalliques du catalyseur. L'amine primaire et l'imine migreraient ensuite vers des sites acides du support pour y réagir ensemble. L'intermédiaire formé serait finalement lui-même hydrogéné en amine secondaire sur les sites métalliques.

De nombreux auteurs [1, 7, 10, 27] réfutent ce mécanisme en objectant que les sites acides du support sont rapidement neutralisés par les amines et les nitriles (bases fortes). De plus, l'obtention d'amines secondaires et tertiaires est tout à fait possible sur des métaux à l'état massif ou déposés sur supports inertes (graphite). Ces mêmes auteurs n'ont constaté aucune influence du support (support oxyde ou zéolithe) sur la sélectivité.

Le rôle du support en hydrogénation des nitriles demeure donc assez méconnu. En outre, la plupart des études réalisées concernent des supports relativement classiques. Des matériaux aux propriétés spécifiques (acides, basiques, oxydoréductrices, etc.) n'ont pas fait l'objet d'études très poussées. Les études menées au Laboratoire, nous ont amenés à nous intéresser au rôle du support notamment sur l'impact de son acido-basicité sur l'activité et la sélectivité. Notre objectif était de pouvoir comparer dans des conditions équivalentes un même métal déposé sur différents supports (Al_2O_3 , MgO, CeO_2 , TiO_2) [36]. Les travaux ont montré que les catalyseurs à base de platine supportés sur TiO_2 , CeO_2 et MgO sont cinq à dix fois moins actifs que les catalyseurs de même accessibilité métallique déposés sur Al_2O_3 . Ces résultats peuvent donc être attribués à un effet du support sur l'activité. Dans nos conditions, le classement des différents supports étudiés par ordre d'activité décroissante du platine est : $Al_2O_3 >>> MgO \approx CeO_2 > TiO_2$, ce qui rejoint le classement obtenu par Rode et coll. [10].

En ce qui concerne la sélectivité des échantillons, le support TiO₂ n'induit pas de modification par rapport aux catalyseurs déposés sur Al₂O₃. Au contraire, la sélectivité en éthylamine est considérablement améliorée sur les catalyseurs à base de platine supportés sur MgO et CeO₂. Il semble donc que l'emploi d'un support basique tel que MgO soit intéressant pour orienter la réaction vers la production de l'amine primaire dans nos conditions.

Ces résultats apportent un autre éclairage sur l'action de l'ammoniac généralement ajouté dans les réactifs pour améliorer la sélectivité. En effet, les auteurs attribuent en général ce rôle bénéfique à l'action de l'ammoniac sur le schéma réactionnel, un excédent d'ammoniac limitant la formation d'amines secondaires ou tertiaires. Or, les études thermodynamiques sur HSC Chemistry 6.0 (OUTO KUMPU Technology) réalisées au laboratoire ne montraient pas d'effet important de l'ammoniac sur la répartition des produits en fin de réaction lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile quelle que soit la concentration étudiée [36].

Il semble donc selon nos travaux que le rôle de l'ammoniac serait plutôt de neutraliser les sites acides du support. Par conséquent, les réactions de condensations sont inhibées ce qui entraine une diminution de la production en amine secondaire et tertiaire. Cette constatation oriente donc plutôt vers un mécanisme bifonctionnel tel que le propose Verhaak et coll. [39]

3. Hydrogénation des nitriles insaturés

La préparation d'amines insaturées se fait généralement par synthèse organique. Ainsi, la réaction entre un allyl chloré et de l'ammoniac conduit à un mélange de mono, di et tri-allyl (Figure I.4).

Figure I.4 : Production d'amines insaturées à l'aide d'un allyl chloré

Willard Converse a donc cherché les conditions optimales de la réaction pour obtenir principalement l'amine primaire [40]. Il a déterminé qu'il fallait un ratio molaire allylchloré/ammoniac égal à 1/10, à une température de 100°C sous agitation très rapide pendant 2 min. Cela lui a permis d'obtenir une sélectivité en amine insaturée primaire de plus de 60%.

Par la suite, Morris S. Kharasch et al. ont préparé les amines insaturées en utilisant un réactif de Grignard [41]. Pour cela, ils utilisaient un allyl chloré ou bromé qu'ils mettaient en présence d'un magnésien afin de former le réactif de Grignard correspondant. L'utilisation d'un allyl bromé est préférable à celle de l'allyl chloré car il est soluble dans l'éther. Par la suite le réactif de Grignard obtenu est mis au contact d'un chloro-amino alcane, il se produit alors un échange entre la partie magnésienne et le chlore pour former une amine insaturée et un chlorure de magnésium. Cette méthode de synthèse conduit ainsi à un rendement en amine insaturée d'environ 70%, malheureusement les auteurs ne précisent pas quels sont les produits secondaires.

X = Cl ou Br et R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , $R_6 = H$ ou groupement alkyl

Figure I.5 : Production d'amines insaturées selon le brevet de Morris S. Kharasch et al. [41]

Quelle que soit la méthode de synthèse employée, il y a toujours la formation d'amines saturées ou des di- et tri-amines. Keppel et al. ont donc développé un brevet qui permet de transformer les amines secondaires et tertiaires en amines primaires [42]. Pour cela, il utilise un catalyseur palladium ou platine avec des ligands phosphorés, ce qui permet de travailler en phase liquide et surtout permet d'éviter la désactivation du catalyseur par la formation de complexe ammoniaqué. La nature exacte de ce complexe n'est pas mentionnée dans leur brevet Le ratio idéal Phosphore/Métal pour cette réaction est de 4/1 et des catalyseurs, tels que le tetrakis (tributoxyphosphine) palladium ou le tetrakis (triphénylphosphine) platine, sont particulièrement intéressants. Ils donnent de bons résultats pour des rapports molaires catalyseurs/amines de 1/100. La réaction se fait dans un autoclave sous une pression approximative de 10 bars, à une température d'environ 100°C, dans un solvant type méthyl amides (tel que le N méthylpyrrolidone) ou des polyalcools avec une chaine carbonée comprise entre C2 et C6 (tel que le glycérol). La présence d'ammoniac est aussi nécessaire. On obtient ainsi une sélectivité en amine primaire d'environ 70%.

Les méthodes décrites et utilisées en synthèse organique présentent cependant quelques inconvénients : mélanges d'amines, synthèse en milieu homogène ce qui implique de faire des séparations de produits après synthèse et surtout l'extraction des catalyseurs à base de métaux précieux. Une solution serait donc d'utiliser la catalyse hétérogène.

Relativement peu de travaux se rapportent à l'hydrogénation de nitriles insaturés en catalyse hétérogène. Les publications disponibles concernent essentiellement la sélectivité à l'issue de cette réaction. Les études indiquent que lorsque les molécules présentent une conjugaison entre les liaisons C=C et C=N, la réaction conduit à l'hydrogénation préférentielle de la liaison éthylénique (Cf. Tableau I-4). Ce résultat a été obtenu sur des catalyseurs à base de nickel ou de cobalt en hydrogénation de diverses

molécules : le 2-butènenitrile, le cis-2-pentènenitrile, l'acrylonitrile, le 3,3-diméthylacrylonitrile et le géranylnitrile [12, 15, 43, 44].

| Métal | Précurseur | Nitrile | Produit | Phase | T (K) / | Référence |
|----------------------|--------------------|--|---|---------------|-----------|-----------|
| Metal | ou support | Nitifie | majoritaire | réactionnelle | P (MPa) | Reference |
| Ni Ni-Cu Ni-Fe | SiO ₂ | Benzonitrile Butyronitrile Crotonitrile Cinnamonitrile | Amine primaire saturée | Liquide | 423 / 3,4 | [25, 45] |
| Ni | $\mathrm{Al_2O_3}$ | Cis-2- pentènenitrile | Amine primaire saturée + nitrile saturé | Gaz | 373 / 0,1 | [26, 46] |
| Ni | $\mathrm{Al_2O_3}$ | Cis-3- pentènenitrile | Amine primaire saturée + nitrile saturé | Gaz | 373 / 0,1 | [47] |
| Ni | SiO ₂ | Cis-3- pentènenitrile | Nitrile saturé | Gaz | 373 / 0,1 | [47] |
| Ni | Al_2O_3 | Trans-3- pentènenitrile | Amine primaire saturée | Gaz | 373 / 0,1 | [47] |
| Ni-Raney | - | Butyronitrile | Nitrile saturé | Gaz | 293 / 1 | [15] |
| Co-Raney | - | Pentènenitrile | Amine insaturée | Liquide | 373 / 80 | [44] |

Tableau I-4 : Catalyseurs et conditions opératoires pour l'hydrogénation des nitriles insaturés

Kukula et coll. [44] précisent que plus la liaison C=C est substituée, plus son hydrogénation est difficile du fait de l'encombrement stérique, ce qui permet d'améliorer la sélectivité en amines insaturées. La liaison C=C peut également être stabilisée par une conjugaison supplémentaire avec un autre substituant insaturé, comme le groupement phényl du cinnamonitrile, grâce à un effet mésomère attracteur. Au contraire, l'absence de conjugaison entre les liaisons C=C et C≡N permet d'obtenir de meilleures sélectivités en

amines insaturées. La sélectivité est d'autant plus élevée que la liaison C=C est éloignée du groupement nitrile [44]. Ces résultats ont été obtenus en réalisant la réaction d'hydrogénation dans un réacteur batch, sous 80 bars d'hydrogène, à l'aide d'un catalyseur cobalt de Raney. De plus, le nitrile insaturé est mélangé avec de l'éthanol dans lequel de l'ammoniaque à 30% est ajouté. En outre, lorsque cette liaison C≡N est située en bout de chaîne carbonée, son hydrogénation est favorisée [15]. Cette réaction est donc intéressante quand à la production d'amine insaturée en milieu hétérogène, mais elle utilise le méthanol comme solvant, connu pour sa toxicité. De plus, il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniaque à 30%. L'objectif de notre recherche est donc d'étudier l'utilisation de catalyseurs hétérogènes permettant de supprimer l'utilisation de méthanol et réduire ou supprimer l'ammoniaque, tout en réduisant la consommation d'hydrogène.

En ce qui concerne les nitriles insaturés, le peu d'études publiées ne permet pas de proposer de conclusions sur le rôle du support, de son acido-basicité ou de ses autres propriétés, oxydo-réductrices par exemple.

4. Hydrogénation des dinitriles

L'hydrogénation des dinitriles est un procédé très utilisé dans l'industrie, notamment l'industrie du nylon 6,6 grâce à l'hydrogénation de l'adiponitrile en 1,6 hexanediamine [2, 48, 49]. Quelques réactions ont été résumées dans le Tableau I-5.

| Métal | Précurseur ou support | Nitrile | Produit majoritaire | Phase réactionnelle | T (K) / P (MPa) | Référence |
|---------------------------------|--------------------------|--|---------------------|---------------------|--------------------|-----------|
| Ni- Raney (dopé ou non | - | Succinonitrile Glutaronitrile Adiponitrile | Aminonitriles | Liquide | 350 / 5 | [50-52] |

| avec Cr | | | | | | |
|---------|----------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------|
| ou Fe) | | | | | | |
| | | Succinonitrile | | Liquide | | |
| Rh | MgO | Glutaronitrile | Aminonitriles | (solvent: | 373 / 0,7 | [53] |
| | | Adiponitrile | | ammoniac) | | |
| NiO | MgO | 1,4 butanedinitrile | 1-Pyrroline | Gaz | 343-453 / | [54] |
| 1,10 | 11150 | 1,1 oddanodnina | 1 1 311011110 | Guz | 0,1 | [5.] |
| NiO | MgO | 1,6 hexanedinitrile | 1,6 hexanediamine | Gaz | 363 / 0,1 | [55] |
| INIO | MgO | 1,0 nexalledilitine | 6-amniohexanenitrile | Gaz | 383 / 0,1 | |
| Ni-K | γ Fe ₂ O ₃ | 1,6 hexanenitrile | 6-aminohexanenitrile | Gaz | 443 / 0,1 | [56, 57] |
| 111-12 | Graphite | 1,0 116841161111111111111 | 0-animonexamemune | Gaz | 443 / U,1 | [30, 37] |

Tableau I-5 : Catalyseurs et conditions opératoires couramment employés dans l'hydrogénation de dinitriles

Les catalyseurs employés sont généralement des catalyseurs de type Nickel de Raney enrichis par des métaux tels que le chrome ou le fer. Ces catalyseurs permettent une sélectivité très importante envers les aminonitriles et une sélectivité moindre en diamines primaires. Les autres produits sont issus de réactions parasites de condensation et surtout de cyclisation [53, 54]. De la même façon que pour les nitriles simples, l'hydrogénation des dinitriles passe par la formation d'imines connues pour être des intermédiaires très réactifs, ce qui pourrait expliquer la formation de produits secondaires [58]. Cela nous amène donc à des schémas réactionnels très complexes comme celui présenté en Figure I.6. Marc Serra et al. ont aussi démontré que des Ni/MgO ou l'ajout d'ammoniac apporte une amélioration de la conversion ainsi que de la sélectivité envers les diamines primaires comparées aux Nickel de Raney [54, 55]. Ce résultat nous oriente là encore vers un effet important de la basicité du milieu réactionnel apporté par le support, des ajouts ou le solvant sur la sélectivité en amines primaires.

Figure I.6 : schéma réactionnel d'hydrogénation de l'adiponitrile [1, 59]

5. Conclusion

L'hydrogénation des nitriles reste un sujet particulièrement intéressant en raison des développements industriels possibles tant au niveau de la synthèse de polymères que de celle de molécules thérapeutiques. Toutefois beaucoup d'incertitudes demeurent notamment sur les mécanismes, les modes d'adsorption, le rôle du métal, du support, ...Les données sont souvent incomplètes car les articles de la littérature ne présentent pas de comparaison systématique. Parmi les métaux possibles, seul le nickel a été testé, les autres métaux nobles pourtant très performants comme le platine n'ont pas été étudiés. De nombreuses controverses existent notamment sur le rôle du support : inexistant pour certains auteurs, essentiel pour régir la sélectivité selon d'autres. La plupart des travaux publiés ne porte que sur les nitriles simples, l'hydrogénation des nitriles insaturés n'a

presque pas été étudiée. Quant à celle des dinitriles, les recherches, protégées par des brevets, ne sont pas accessibles. Une première thèse réalisée au Laboratoire avait permis une comparaison systématique des performances de métaux nobles supportés sur alumine pour l'hydrogénation de l'acétonitrile. Le catalyseur à base de platine s'est avéré être aussi actif et sélectif que le nickel. Bien que son coût soit plus élevé, ses performances permettent d'utiliser moins de métal (1% contre 5% pour le nickel) et sont prometteuses notamment lors d'hydrogénations compétitives de molécules possédant plusieurs insaturations, ce qui rend ce métal particulièrement intéressant. Les premières études menées au LACCO sur le rôle du support montraient que son rôle était crucial pour régir la sélectivité lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile. Durant mon travail de thèse, mon objectif a donc été d'étudier l'influence de la basicité du support et de l'ajout d'ammoniac au flux gazeux. Ensuite, les performances de divers métaux nobles en hydrogénation de nitriles insaturés ont été entreprises : deux molécules test ont été sélectionnées : l'acrylonitrile et le pentènenitrile. Le but recherché étant d'une part d'éclaircir le rôle du support et son implication dans le mécanisme réactionnel et d'autre part, de réaliser des comparaisons systématiques de catalyseurs pour l'hydrogénation de molécules complexes.

Références bibliographiques

- [1] J. Volf, J. Pasek, Studies in Surface Science and Catalysis. 27 (1986) 105-144.
- [2] C. De Bellefon, P. Fouilloux, Catalysis Reviews Science and Engineering. 36 (1994) 459-506.
- [3] J. Barrault, Y. Pouilloux, Catalysis Today. 37 (1997) 137-153.
- [4] D. Tichit, R. Durand, A. Rolland, B. Coq, J. Lopez, P. Marion, Journal of Catalysis. 211 (2002) 511-520.
- [5] H. Li, H. Li, J.-F. Deng, Applied Catalysis A: General. 193 (2000) 9-15.
- [6] H. Li, Y. Xu, H. Li, J.F. Deng, Applied Catalysis A: General. 216 (2001) 51-58.
- [7] Y. Huang, V. Adeeva, W.M.H. Sachtler, Applied Catalysis, A: General. 196 (2000) 73-85.
- [8] X. Yu, H. Li, J.-F. Deng, Applied Catalysis A: General. 199 (2000) 191-198.
- [9] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Applied Catalysis A: General. 182 (1999) 365-378.
- [10] C.V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama, Applied Catalysis, A: General. 148 (1997) 405-413.
- [11] M. Arai, T. Ebina, M. Shirai, Applied Surface Science. 148 (1999) 155-163.
- [12] J.L. Margitfalvi, S. Gobolos, M. Hegedus, E. Talas, Studies in Surface Science and Catalysis. 41 (1988) 145-152.
- [13] L. Hegedus, T. Mathe, Applied Catalysis, A: General. 296 (2005) 209-215.
- [14] P. Kukula, V. Gabova, K. Koprivova, P. Trtik, Catalysis Today. 121 (2007) 27-38.
- [15] J.L. Dallons, G. Jannes, B. Delmon, Catalysis Today. 5 (1989) 257-264.
- [16] J. Von Braun, G. Blessing, F. Zobel, Berichte der Bunsen-Gesellschaft. 56 (1923) 1988.
- [17] K. Kindler, F. Hesse, Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany). 271 (1933) 439-445.
- [18] H. Greenfield, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 6 (1967) 142-144.
- [19] J.L. Dallons, A. Van Gysel, G. Jannes, Chemical Industries (Dekker). 47 (1992) 93-104.
- [20] I.W. Bassi, M. Calcaterra, Journal of Organometallic Chemistry. 110 (1976) 129-137.
- [21] B.F.G. Johnson, J. Lewis, W.J.H. Nelson, J. Puga, P.R. Raithby, M. Schroder, K.H. Whitmire, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1982) 610-612.
- [22] P.A. Dawson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Puga, P.R. Raithby, M.J. Rosales, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999) (1982) 233-235.
- [23] B.F.G. Johnson, J. Lewis, J.N. Nicholls, J. Puga, P.R. Raithby, M.J. Rosales, M. McPartlin, W. Clegg, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999) (1983) 277-290.
- [24] Y. López-De Jesús, C. Johnson, J. Monnier, C. Williams, Topics in Catalysis. 53 (2010) 1132-1137.
- [25] F. Hochard, H. Jobic, J. Massardier, A.J. Renouprez, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 95 (1995) 165-172.

- [26] F.M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N.T. Dung, Journal of Catalysis. 167 (1997) 142-152.
- [27] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Applied Catalysis, A: General. 182 (1999) 365-378.
- [28] M. Arai, Y. Takada, T. Ebina, M. Shirai, Applied Catalysis, A: General. 183 (1999) 365-376.
- [29] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Journal of Catalysis. 188 (1999) 215-225.
- [30] G. Bond, F.S. Stone, Studies in Surface Science and Catalysis. 101 (1996) 257-266.
- [31] N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai, Physical Chemistry Chemical Physics. 4 (2002) 5414-5420.
- [32] A.C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu, Applied Catalysis, A: General. 294 (2005) 208-214.
- [33] H. Li, Y. Wu, Y. Wan, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, Catalysis Today. 93-95 (2004) 493-503.
- [34] H. Li, Y. Wu, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, Applied Catalysis, A: General. 275 (2004) 199-206.
- [35] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Journal of Catalysis. 184 (1999) 247-261.
- [36] C.L. FONTAINE, POITIERS, 2007.
- [37] M. Arai, Y. Takada, Y. Nishiyama, Journal of Physical Chemistry B. 102 (1998) 1968-1973.
- [38] F. Medina, R. Dutartre, D. Tichit, B. Coq, N.T. Dung, P. Salagre, J.E. Sueiras, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 119 (1997) 201-212.
- [39] M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Catalysis Letters. 26 (1994) 37-53.
- [40] C. Willard, 1940.
- [41] M.S. Kharasch, Fuchs, Charles F., 1946.
- [42] R.A. Keppel, Mcconaghy Jr., John S., 1978.
- [43] J. McGregor, L.F. Gladden, S.D. Jackson, D. Milroy, A.S. Canning, Abstracts of Papers, 20th North American Catalysis Society Meeting, Houston, TX, United States, June 17-22, 2007 (2007).
- [44] P. Kukula, K. Koprivova, Journal of Catalysis. 234 (2005) 161-171.
- [45] G.D. Yadav, M.R. Kharkara, Applied Catalysis, A: General. 126 (1995) 115-123.
- [46] A.S. Canning, S.D. Jackson, S. Mitchell, Catalysis Today. 114 (2006) 372-376.
- [47] J. McGregor, A.S. Canning, S. Mitchell, S.D. Jackson, L.F. Gladden, Applied Catalysis A: General. 384 (2010) 192-200.
- [48] S.E. Diamond, Mares, Frank, Szalkiewicz, Andrew, 1985
- [49] K.M. Sanchez, 1996.
- [50] B.W. Hoffer, J.A. Moulijn, Applied Catalysis A: General. 352 (2009) 193-201.
- [51] S.B. Ziemecki, J.B.J.B.C.B.D.D.G.P.a.C.M. M. Guisnet, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1993, pp. 283-290.
- [52] M. Philippe, J. Marc, T. Chantal, J. Jean, J.B.J.B.C.B.D.D.G.P.a.C.M. M. Guisnet, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1993, pp. 291-298.
- [53] F. Mares, J.E. Galle, S.E. Diamond, F.J. Regina, Journal of Catalysis. 112 (1988) 145-156.
- [54] M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, Journal of Catalysis. 197 (2001) 210-219.
- [55] M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, Journal of Catalysis. 209 (2002) 202-209.
- [56] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis, A: General. 92 (1992) 131-141.

- [57] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, J.L.G. Fierro, Applied Catalysis A: General. 99 (1993) 115-129.
- [58] P. Marion, P. Grenouiilet, J. Jenck, M. Joucla, Studies in Surface Science and Catalysis. 59 (1991) 329-334.
- [59] B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D.J. Ostgard, P. Panster, T.H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, Applied Catalysis A: General. 280 (2005) 17-46.

CHAPITRE II.

PARTIE ACETONITRILE

La première partie des études que j'ai menées s'inscrivaient dans la continuité des recherches entreprises lors de la thèse de Camille La Fontaine [27] sur l'hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse. Afin de replacer mon travail dans son contexte, dans un premier temps, je résumerai les principaux résultats qu'il a obtenus au cours de sa thèse, puis j'aborderai les expériences que j'ai réalisées et les conclusions que nous avons pu effectuer.

1. Résumé des résultats de thèse de Camille La Fontaine

1.1. Nature du métal

Les performances de plusieurs métaux nobles ont été étudiées en hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse à 70 °C, avec un flux contenant 3 % d'acétonitrile dans l'hydrogène (ratio molaire $H_2/RCN = 7.5$, $VVH = 7400 \ h^{-1}$). Les résultats concernant l'activité et la sélectivité pour cette réaction dépendent du métal de base employé et sont répertoriés dans le Tableau II-1 suivant :

| Catal | yseur | Pt/Al ₂ 0 ₃ | Rh/Al ₂ O ₃ | Pd/Al ₂ O ₃ | Ni/Al ₂ O ₃ | Ru/ Al ₂ O ₃ |
|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Accessibilité métallique (%) | | 25 | 20 | 25 | 13 | 28 |
| TOF (1 | min ⁻¹) | 28 | 52 | 7 | 10 | 0 |
| (% | EA | 37 | 4 | 0 | 39 | 0 |
| rité (| EEI | 0 | 0 | 0 | 21 | 0 |
| Sélectivité (%) | DEA | 4 | 27 | 0 | 5 | 0 |
| Sél | TEA | 59 | 69 | 100 | 25 | 0 |

Tableau II-1 : Activité et sélectivité à isoconversion (40 %) en fonction du métal (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine, TEA : triéthylamine).

Ces données nous permettent de classer les différents métaux par activité initiale croissante selon l'ordre suivant : Ru < Pd < Ni < Pt < Rh.

La nature du métal influence aussi la sélectivité de la réaction. En effet, le produit majoritaire formé sur le nickel est l'éthylamine (EA) mais beaucoup d'autres produits sont aussi formés comme l'amine tertiaire (TEA) ou l'éthyléthylimine (EEI). Le platine conduit à la formation d'éthylamine, avec la même sélectivité que le nickel, et de triéthylamine; un mélange de diéthylamine (DEA) et de triéthylamine est obtenu sur le rhodium. Enfin, le palladium oriente la réaction vers la production de triéthylamine avec une grande sélectivité. Ces résultats sont plus ou moins en accord avec les données issues de la bibliographie [15, 23, 53, 54] mais présentent l'avantage d'être obtenus dans des conditions de réactions similaires ce qui permet une comparaison rigoureuse.

1.2. Taille des particules

L'influence de la taille des particules a également été étudiée sur les catalyseurs à base de platine ou de rhodium (Tableau II-2).

| Catalyseur | | Pt/A | Al_2O_3 | | Rh/Al ₂ O ₃ | | | |
|------------------------------|-----|------|-----------|----|-----------------------------------|----|----|----|
| Accessibilité métallique (%) | | 25 | 35 | 45 | 65 | 20 | 40 | 65 |
| TOF (min ⁻¹) | | 28 | 23 | 20 | 13 | 52 | 52 | 50 |
| (%) | EA | 37 | 30 | 27 | 38 | 4 | 4 | 10 |
| Sélectivité(%) | DEA | 4 | 12 | 3 | 4 | 27 | 43 | 60 |
| Séle | TEA | 59 | 58 | 70 | 58 | 69 | 53 | 30 |

Tableau II-2 : Activité et sélectivité à isoconversion (40 %) en fonction de la taille des particules métalliques.

Les valeurs de fréquence de rotation diminuent lorsque la taille des particules de platine se réduit ce qui confirme que l'hydrogénation de l'acétonitrile est une réaction sensible à la structure pour ce métal. Ce résultat concorde avec les travaux mentionnés dans la littérature sur des catalyseurs à base de platine ou de nickel supportés sur SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ ou TiO₂ [14, 17-19, 23, 28, 29]. En effet, l'activité initiale intrinsèque de ces catalyseurs augmente avec la taille des particules métalliques. En revanche, un tel effet n'a pas été observé sur les catalyseurs à base de rhodium lors des tests menés dans

notre laboratoire. L'aptitude des différents métaux à former des liaisons d'adsorption multiples décrite par Huang pourrait expliquer cette différence [26]. La taille des particules ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la sélectivité de la réaction, si ce n'est de favoriser la production de diéthylamine sur les petites particules de rhodium.

1.3. Etude thermodynamique

Avant de débuter l'étude expérimentale, une étude thermodynamique de la réaction a été réalisée de façon à préciser l'influence de certains paramètres. Il paraissait intéressant de préciser le rôle des conditions de la réaction (température et pression) et de la composition du mélange réactionnel sur la répartition des produits lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile.

La Figure II.1 présente l'effet de la température sur la composition du mélange lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile à l'équilibre thermodynamique entre 0 et 400 °C, sous une pression de 1 bar. Les conditions initiales retenues pour le calcul correspondent au mélange réactionnel expérimental utilisé pour les expériences (3 % d'acétonitrile, $H_2/CH_3CN = 7,5$).

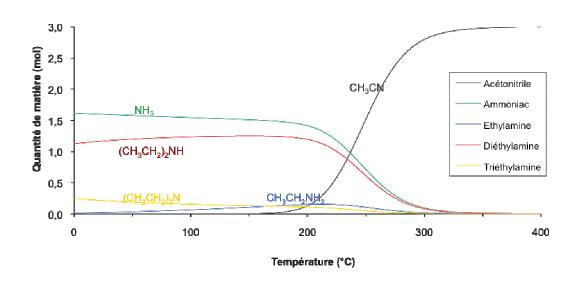


Figure II.1 : Composition du mélange à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, P=1 bar

On constate que la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile est thermodynamiquement impossible pour des températures supérieures à 300 °C. En outre, il est impératif de se placer à une température inférieure à 160 °C pour pouvoir atteindre

des conversions de 100 %. En ce qui concerne la répartition thermodynamique des produits aminés, on constate que l'amine secondaire est largement favorisée par rapport aux deux autres. Au contraire, le produit désiré, l'éthylamine, est minoritaire jusqu'à 160 °C.

La Figure II.2 suivante représente l'effet de pression pour des températures de 0 à 700°C.

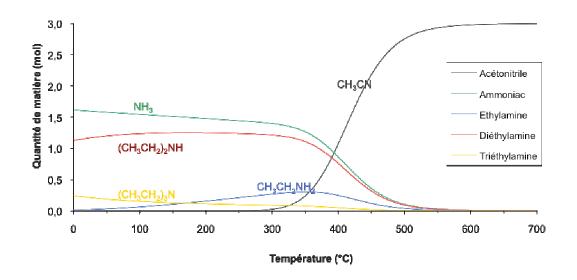


Figure II.2 : Composition du mélange à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température de réaction, P=50 bar

La répartition des produits à l'équilibre thermodynamique à 50 bar ressemble à celle obtenue pour une pression de 1 bar mais décalée vers des températures plus élevées. Ainsi, l'hydrogénation de l'acétonitrile est thermodynamiquement impossible à 50 bar pour des températures supérieures à 600 °C. De même, on ne peut atteindre une conversion de 100 % que jusqu'à 270 °C. Enfin, la diéthylamine est toujours favorisée et l'éthylamine reste minoritaire jusqu'à 160 °C. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus avec une pression de 1 bar. Toutefois, la quantité d'éthylamine produite pour des températures plus élevées est un peu plus importante à 50 bar qu'à pression quasi-atmosphérique.

Il est généralement admis que l'ajout d'ammoniac au mélange réactionnel permet d'augmenter la sélectivité en amines primaires [1, 31]. Différentes hypothèses sont

mentionnées pour expliquer cet effet. L'ammoniac serait ainsi responsable de modifications des propriétés électroniques du métal de base du catalyseur. Un empoisonnement des sites acides de surface est également envisagé, conduisant à l'inhibition des réactions de condensation entre imine et amine et donc à la production d'amines secondaires et tertiaires. Enfin, l'ajout d'ammoniac pourrait avoir une influence thermodynamique sur les réactions.

Les calculs précédents ont donc été repris (P = 1 bar, 3 % d'acétonitrile, $H_2/CH_3CN = 7,5$) mais en introduisant une teneur initiale connue en ammoniac. La Figure II.3 présente le profil de la production d'éthylamine entre 0 °C et 400 °C, selon la teneur en ammoniac introduite soit de 0 % à 74 %. Dans ce dernier cas, l'argon utilisé comme diluant est intégralement remplacé par l'ammoniac.

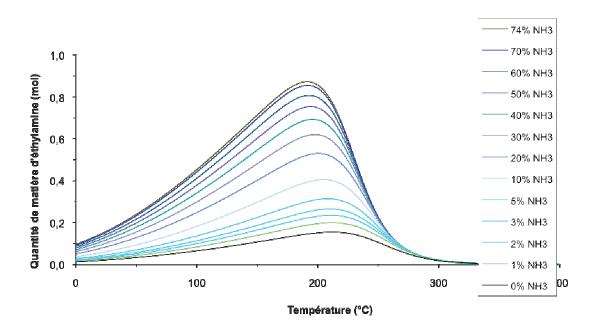


Figure II.3 : Quantité d'éthylamine à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et selon la teneur en ammoniac dans la charge

Nous pouvons effectivement constater l'effet bénéfique de l'ajout d'ammoniac sur la production d'éthylamine. En effet, seules les réactions de formation des amines secondaires et tertiaires conduisent à la production d'ammoniac. Ainsi, augmenter la teneur en ammoniac dans la charge conduit à défavoriser les réactions qui en produisent (d'après la loi de modération de Le Châtelier).

Par ailleurs, la température optimale d'obtention de l'amine primaire diminue lorsque la teneur en ammoniac dans la charge augmente. Cependant, il faut des quantités d'ammoniac considérables pour obtenir un réel intérêt.

A 70 °C, l'effet bénéfique de l'ajout d'ammoniac est très limité (Figure II.4). On constate également que l'ajout d'ammoniac, parallèlement à une augmentation de la quantité d'éthylamine, défavorise principalement la triéthylamine puis la diéthylamine.

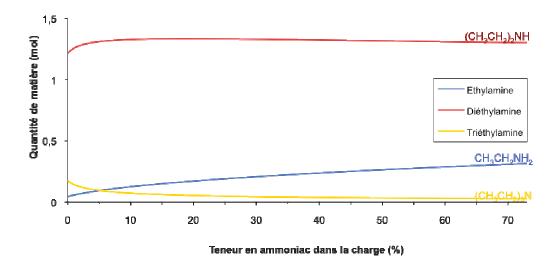


Figure II.4 : Composition du mélange à l'équilibre thermodynamique en fonction de la teneur en ammoniac dans la charge, $T=70~^{\circ}C$

Cette étude thermodynamique permet de nous éclairer sur l'influence de certains paramètres. Toutefois, le faible temps de séjour des réactifs et produits dans le réacteur (temps de contact avec le lit catalytique inférieur à 0,5 s) ainsi que l'emploi d'un catalyseur nous placeront dans des conditions d'équilibre cinétique et non thermodynamique, ce qui peut modifier considérablement la répartition des produits issus de la réaction. D'autre part, il semblerait que l'ajout d'ammoniac dans nos conditions d'un point de vue thermodynamique n'aurait pas un important effet bénéfique.

1.4. Effet du support

Afin de connaître l'effet du support en hydrogénation des nitriles, une étude a été réalisée avec des catalyseurs Pt ou Rh supportés sur Al₂O₃, TiO₂, CeO₂ et MgO (Tableau II-3).

| M | étal | Pt | Rh | Pt | Rh | Pt | Rh | Pt | Rh |
|-----------------|----------------------|-----------------|-------|----|-----------------|----|-------|----|----|
| Support | | Al ₂ | O_3 | Т | iO ₂ | Ce | O_2 | M | gO |
| | sibilité que (%) | 35 | 41 | 35 | 23 | 40 | 45 | 43 | 20 |
| TOF | (min ⁻¹) | 23 | 51 | 2 | 36 | 3 | 21 | 4 | 3 |
| (%) | EA | 39 | 33 | 37 | 3 | 75 | 75 | 78 | 81 |
| rité (| EEI | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 | 2 | 0 |
| Sélectivité (%) | DEA | 9 | 0 | 13 | 59 | 15 | 18 | 14 | 10 |
| Sél | TEA | 52 | 67 | 50 | 35 | 5 | 7 | 6 | 9 |

Tableau II-3 : Activité et sélectivité à isoconversion (20 %) en fonction de la nature du support (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine, TEA : triéthylamine).

Les résultats indiquent qu'une faible activité conduit à une forte sélectivité en amine primaire. Ainsi, les échantillons supportés sur cérine sont très peu actifs mais très sélectifs en amine primaire. L'emploi du support TiO₂ permettant une forte interaction métal-support (SMSI) n'a pas d'effet marqué sur la sélectivité ni sur l'activité car il possède des performances très proches du catalyseur supporté sur l'alumine. Au contraire, des supports tels que CeO₂ (propriétés d'oxydoréduction et de basicité) ou MgO (basique) permettent de considérablement améliorer la sélectivité en éthylamine, qui dépasse 70 % tant sur le platine que sur le rhodium. La sélectivité est alors gouvernée par le support : les propriétés d'oxydoréduction du support CeO₂ peuvent modifier l'adsorption et la désorption des espèces, particulièrement au niveau de l'interface métal-support ; et l'absence de sites acides à la surface des supports basiques MgO et CeO₂, peut inhiber les

réactions de condensation, en accord avec le mécanisme bifonctionnel proposé dans la littérature [31].

1.5. Conclusion et suite du travail

L'ensemble des résultats nous a conduits aux conclusions suivantes :

- le Pt est le candidat le plus intéressant pour remplacer le nickel en terme de sélectivité vis-à-vis des amines primaires. Le Rh possède toutefois des performances en activité intéressante.
- la taille des particules de Pt n'influe pas sur la sélectivité de la réaction. La taille des cristallites de rhodium modifie la répartition entre l'amine secondaire et tertiaire mais n'accroit pas la sélectivité vis-à-vis de la formation en amine primaire.
- le rôle de l'ammoniac n'est pas connu précisément. Certains auteurs indiquent un effet sur le mécanisme tandis que d'autres proposent plutôt une neutralisation des sites acides du support par cette base. Nos études thermodynamiques semblent concorder avec la deuxième explication. Toutefois, une étude expérimentale en régime cinétique est nécessaire afin d'éclaircir ce point.
- L'utilisation de supports basiques permettrait de contrôler la sélectivité du catalyseur. Cela est en accord avec un rôle « neutralisateur » de l'ammoniac. Une investigation plus poussée mettant en jeu des supports basiques et un flux réactionnel contenant de l'ammoniac s'avère nécessaire. Enfin, il serait intéressant de développer des supports afin d'allier la forte activité observée en présence de platine déposé sur alumine et l'attrayante sélectivité obtenue pour les échantillons supportés sur l'oxyde de magnésium.

Pour la suite de cette étude, nous avons tout d'abord sélectionné les catalyseurs à base de Pt et de Rh, utilisé des supports permettant d'obtenir une échelle de basicité/acidité : SiO₂, Al₂O₃ et MgO, puis testé les performances des échantillons en présence ou non d'ammoniac lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile. Enfin, les catalyseurs supportés sur des supports binaires Al₂O₃-MgO préparés par voie sol-gel avec un ratio MgO/Al₂O₃

variable ont été étudiés en adsorption et en hydrogénation de l'acétonitrile suivies par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

2. Effet acido-basique du support

Afin d'étudier plus précisément l'effet acido-basique du support, des catalyseurs monométalliques à base de platine supporté sur SiO₂, Al₂O₃, MgO ont été préparés puis testés en hydrogénation de l'acétonitrile en présence ou non d'ammoniac dans le flux gazeux.

2.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs préparés sont constitués de platine avec une teneur de 1 % en masse, supporté sur alumine, silice ou oxyde de magnésium. Les supports sont des oxydes commerciaux à l'état de nanopoudres :

- l'alumine Oxid C provenant de Degussa,
- l'Aérosil 300 vendu par Degussa
- l'oxyde de magnésium nommé MgO nanopowder 325 mesh commercialisé par StremChemicals.

Les supports ont tout d'abord été caractérisés en diffraction des rayons X afin de mettre en évidence les phases cristallines dont ils sont constitués.

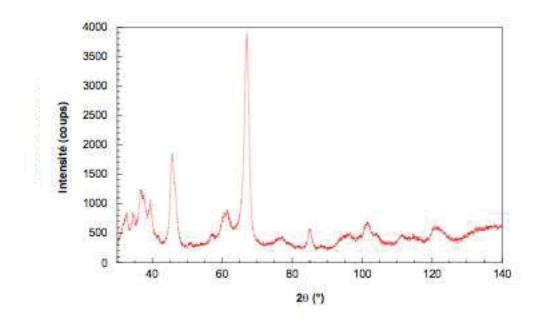


Figure II.5 : Diffractogramme du support alumine

Deux variétés différentes d'alumine ont pu être identifiées sur ce diffractogramme : l'alumine δ et l'alumine γ dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau II-4.

| | Fiche PDF (qualité) | Structure cristalline | Paramètres de la | |
|------------------|---------------------|-----------------------|------------------|--|
| | | | maille (Å) | |
| | 46-1215 | | a = 7,934 | |
| alumine δ | | Orthorhombique | b = 7,956 | |
| | (indexée) | | c = 11,711 | |
| alaurain a se | 50-0741 | Cubique à faces | 2 - 7 020 | |
| alumine γ | (indexée) | centrées | a = 7,939 | |

Tableau II-4 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur l'alumine

Nous avons aussi caractérisé la structure cristalline du support SiO₂. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure II.6.

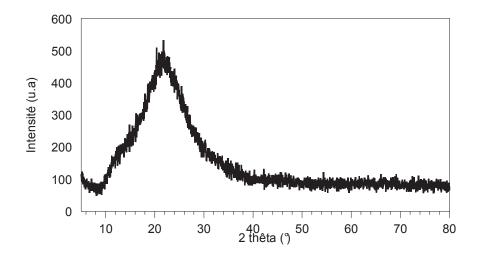


Figure II.6: Diffractogramme du support SiO₂

La silice étudiée est plutôt amorphe (Tableau II-5).

| | Eigha DDE (qualitá) | Ctmacture originalling | Paramètres de la |
|------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| | Fiche PDF (qualité) | Structure cristalline | maille (Å) |
| g:O | 51-1379 | T41- | a = 12,843 |
| SiO ₂ | (haute) | Tétragonale | c = 25,196 |

Tableau II-5 : Caractéristiques de la structure cristalline mise en évidence sur SiO₂

Enfin, nous avons déterminé la structure cristalline du support MgO. Le diffractogramme obtenu est reproduit dans la Figure II.7.

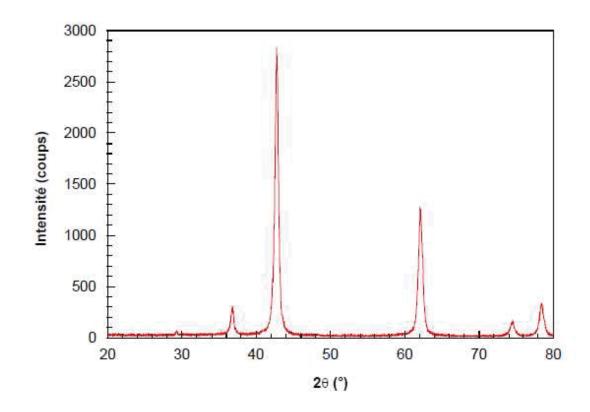


Figure II.7 : Diffractogramme du support MgO

La structure cristalline mise en évidence sur le support MgO est indiquée dans le Tableau II-6.

| | Fiche PDF (qualité) | Structure cristalline | Paramètres de la maille (Å) |
|-----|---------------------|--------------------------|--------------------------------|
| MgO | 45-0946 (haute) | Cubique à faces centrées | a = 4,211 |

Tableau II-6 : Caractéristiques de la structure cristalline mise en évidence sur MgO

Nous avons ensuite déterminé la surface spécifique de ces différents supports ainsi que les caractéristiques de leur porosité.

Leur surface spécifique a été déterminée par adsorption de molécules d'azote par la méthode BET tandis que le volume poreux moyen a été calculé par la méthode BJH. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II-7 suivant :

| | Surface spécifique | Volume poreux | Taille moyenne des |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| | $(m^2.g^{-1})$ | $(cm^3.g^{-1})$ | pores (nm) |
| Al ₂ O ₃ | 95 | 0.75 | 31 |
| SiO ₂ | 300 | 0.37 | 50 |
| MgO | 35.9 | 0.14 | 15 |

Tableau II-7 : Surface spécifique et caractéristiques de la porosité des supports

Les supports étudiés présentent des surfaces spécifiques variées. Ces paramètres différents pourront éventuellement avoir un impact sur les performances des catalyseurs en hydrogénation de l'acétonitrile. Toutefois, ces supports présentent également des propriétés acido-basiques différentes. L'alumine est acide, la silice neutre alors que le MgO est un support basique. Nous possédons donc des supports de propriétés spécifiques et nous pourrons étudier l'influence de ce paramètre sur la sélectivité des catalyseurs.

Afin de bien cerner leurs propriétés acido-basiques, les supports ont été caractérisés par adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La pyridine a été utilisée pour quantifier les sites acides tandis que le dioxyde de carbone a permis de caractériser les sites basiques.

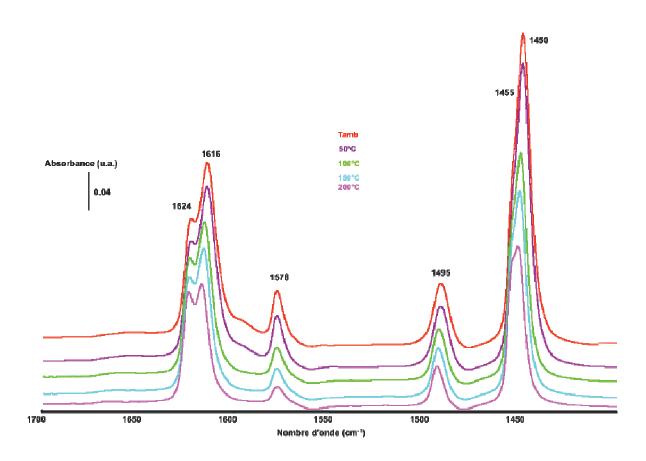


Figure II.8 : Spectre infrarouge de la thermodésorption de pyridine sur l'alumine

L'acidité de cette alumine (AluminumOxid C de Degussa) a été précédemment caractérisée par adsorption de pyridine à 150 °C suivie par spectroscopie infrarouge. Les bandes d'absorption relevées sur les spectres infrarouges (Figure II.8) sont caractéristiques de l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de Lewis (1455 cm⁻¹ et 1624 cm⁻¹). En revanche, nous pouvons constater l'absence des bandes caractéristiques de l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de Bronsted (formation de l'ion pyridinium conduisant à deux bandes d'absorption à 1545 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹). Enfin, la bande à 1495 cm⁻¹ est généralement attribuée à la contribution des deux types de sites acides [55, 56]. Cette alumine ne présente donc pas d'acidité de Bronsted mais une acidité de Lewis. Cette étude a été reproduite pour les deux autres supports (Figure II.9 et Figure II.10), dont les résultats sont répertoriés dans le Tableau II-8.

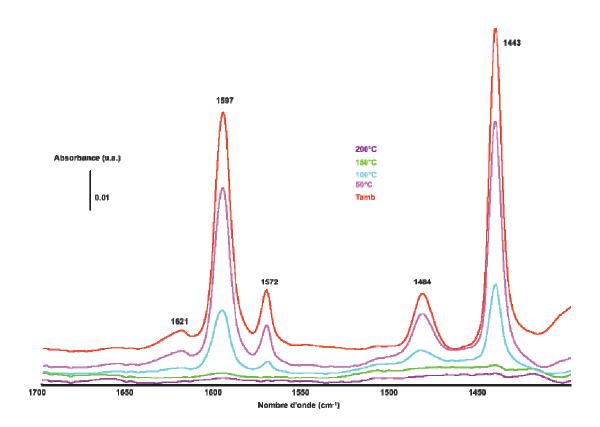


Figure II.9 : Spectre infrarouge de la thermodésorption de pyridine sur l'oxyde de magnésium

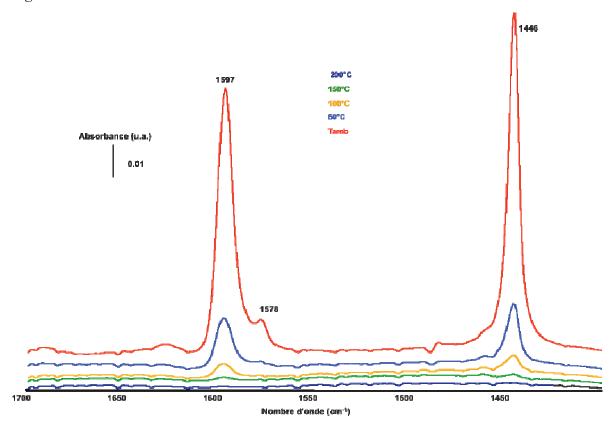


Figure II.10 : Spectre infrarouge de la thermodésorption de pyridine sur la silice

| T°C | Acidité de Lewis (μmol.g ⁻¹) | | | | | |
|----------|---|----|----|--|--|--|
| | Al ₂ O ₃ SiO ₂ MgO | | | | | |
| Ambiante | 289 | 89 | 59 | | | |
| 150°C | 85 | 0 | 0 | | | |

Tableau II-8 : Acidité de Lewis des différents supports en fonction de la température.

Les supports silice et oxyde de magnésium présentent tous des sites acides de Lewis plus faibles que ceux de l'alumine à température ambiante mais à 150°C il n'y a plus que l'alumine qui retient encore la pyridine (Tableau II-8). Le classement des supports par leurs nombres de site acide de Lewis décroissant est le suivant :

Les mesures de basicités par adsorption de CO₂ sont faites en évaluant l'aire des bandes entre 1200 et 1650 cm⁻¹. Ces bandes, comme le montre le spectre de l'alumine en Figure II.11 ainsi que les résonnances associées sont répertoriées dans le Tableau II-9.

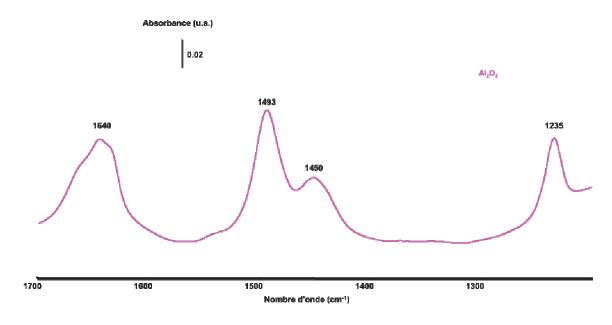


Figure II.11: Spectre infrarouge d'adsorption de CO₂ sur l'alumine

| Bande de vibration (cm ⁻¹) | Mode de vibration |
|--|--|
| 1235 | O=C O-Support |
| 1430 | O-Support O-Support |
| 1482 | Support—O—C O |
| 1640 | O-Support $O=C$ $O-Support$ et $O=C$ $O-Support$ |

Tableau II-9 : Bandes de vibration du CO₂ adsorbé permettant la mesure de basicité des supports

Le Tableau II-10 résume les résultats obtenus pour la mesure de basicité. Cela montre que la silice ne possède aucun site basique, l'alumine en a très peu alors que le oxyde de magnésium dispose du plus important taux de sites basiques.

| Support | Surface de la bande d'adsorption u.a/g |
|------------------|--|
| Al_2O_3 | 0.1 |
| SiO ₂ | 0 |
| MgO | 1.6 |

Tableau II-10 : Résultats d'adsorption du CO₂ sur les différents supports

Pour obtenir les catalyseurs à base de platine, nous avons utilisé la technique de l'imprégnation en excès de solvant du précurseur nitré Pt(NH₃)₂(NO₂). Les précurseurs chlorés ont été évités. En effet, le chlore introduit n'est que partiellement éliminé lors des traitements d'activation et la teneur résiduelle induit souvent une acidité qui pourrait

perturber et modifier les propriétés acido-basiques des supports. Un précurseur nitré a donc été préféré car il se décompose totalement et à basse température ($T < 300\,^{\circ}C$) sans modifier les propriétés acido-basiques des supports. La teneur métallique des catalyseurs en platine est de 1 % en masse.

Les différentes étapes de préparation des catalyseurs sont détaillées dans la partie expérimentale. Après imprégnation du support, évaporation du solvant et séchage, deux étapes sont nécessaires pour activer les catalyseurs : une calcination et une réduction.

2.2. Caractérisation de la phase métallique des catalyseurs

Les catalyseurs étudiés ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission. La première méthode permet de déterminer l'accessibilité métallique des catalyseurs tandis que la microscopie conduit à estimer la taille moyenne de particules. Pour comparer les résultats des deux méthodes, nous avons calculé pour chaque métal la valeur du produit $d \times D$ (produit de la taille moyenne des particules d, en nm, et de la valeur de l'accessibilité métallique D, en %) en faisant l'hypothèse de particules cubiques.

A partir de ces valeurs, on peut calculer la taille moyenne des particules d'un catalyseur à partir de son accessibilité métallique et inversement. Le Tableau II-11 récapitule les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission.

| Catalyseur | Pt/MgO | Pt/Al ₂ O ₃ | Pt/SiO ₂ |
|---|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Accessibilité métallique mesurée par chimisorption d'H ₂ (%) | 15 | 35 | 39 |
| Taille estimée par chimisorption | 6,1 | 2,6 | 2,4 |
| Taille des particules mesurée par MET (nm) | 4,4 | 3,2 | 2,5 |

Tableau II-11 : Comparaison des résultats obtenus par chimisorption d' H_2 et par microscopie électronique

Nous pouvons constater une assez bonne corrélation entre les deux techniques employées pour les catalyseurs supportés sur alumine et silice, les légères différences observées sont acceptables compte tenu des incertitudes inhérentes à ces techniques c'est

à dire plus ou moins 3 % sur l'accessibilité métallique mesurée par chimisorption d'hydrogène et plus ou moins 10 % sur celle mesurée par MET.

2.3. Etude de l'influence de l'ajout d'ammoniac dans le flux, sur les performances des catalyseurs en hydrogénation de l'acétonitrile

L'hydrogénation de l'acétonitrile donne des indications précieuses sur l'aptitude des catalyseurs à transformer la fonction nitrile mais aussi sur la sélectivité de la réaction notamment vis-à-vis de la formation de l'amine primaire, molécule la plus recherchée. Nous avons cherché à déterminer le rôle exact de l'ammoniac. Pour cela nous avons étudié les mêmes catalyseurs supportés sur des oxydes aux propriétés acido-basiques différentes en présence ou non d'ammoniac.

2.3.1 Test catalytique sans ammoniac dans la phase gazeuse

Le Tableau II-12 présente les activités initiales et la sélectivité à isoconversion (20%) des catalyseurs. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus en présence d'ammoniac et donc tenir compte de la dilution due à cet ajout, un apport d'argon a été réalisé pendant l'expérimentation. Ainsi les conditions opératoires sont un débit 3,5 ml/min d'H₂, 11,5 ml/min d'azote et 15 ml/min d'argon, pour une masse de catalyseur variant entre 20 et 80 mg complété par de l'alumine alpha comme diluant pour obtenir une VVH constante de 7400 h⁻¹ à une température de 70 °C.

| Catalyseur | | Pt/MgO | Pt/Al ₂ O ₃ | Pt/SiO ₂ |
|-----------------------------------|-----|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Activité TOF (min ⁻¹) | | 91 | 336 | 22 |
| (%) | EA | 54 | 17 | 0 |
| Sélectivité(%) à C=20% | DEA | 18 | 17 | 0 |
| Séle | TEA | 28 | 66 | 100 |

Tableau II-12 : Activité et sélectivité à conversion = 20 %

L'activité des catalyseurs est différente, ainsi le Pt/SiO₂ est 15 fois moins actif que le Pt/Al₂O₃ et quasiment 4 fois moins actif que le Pt/MgO. La sélectivité est quand à elle affectée par la nature du support : uniquement de la TEA est formée sur silice, un peu d'amines primaires et secondaires et beaucoup d'amines tertiaires sur Al₂O₃ tandis qu'une production majoritaire d'EA est observée sur MgO. Nous pouvons donc conclure que la surface BET du support joue peu sur l'activité des catalyseurs puisque la meilleure performance est obtenue avec un support de surface et de taille de pores moyennes, l'alumine, alors que les autres supports de très forte ou très faible surface ont une activité plus faible, la taille des particules métalliques, estimée par chimisorption, étant semblable par ailleurs sur l'alumine et la silice. En ce qui concerne les propriétés acido-basiques, le support acide (Al₂O₃) forme majoritairement l'amine tertiaire alors que le support neutre (SiO₂) ne produit que cette amine. Le support basique (MgO) oriente très clairement la sélectivité vers la production d'amine primaire. Ainsi, la basicité semble régir la sélectivité des catalyseurs. Un catalyseur sur support basique aura tendance à former plus d'amines primaires alors qu'un catalyseur sur support acide formera plus de produits de condensation tels que la DEA et la TEA, ce qui oriente vers le mécanisme bifonctionnel où les sites acides sont générateurs de produits de condensation. Afin de préciser le rôle de l'ammoniac, soit sur le mécanisme réactionnel soit sur la neutralisation de l'acidité du support, il serait intéressant de réaliser les mêmes expériences avec un ajout de cette base dans le flux gazeux. Ainsi, si cet ajout est bénéfique, nous verrons les catalyseurs sur supports acides produire des amines primaires alors que la sélectivité du catalyseur sur oxyde de magnésium ne devrait pas changer.

2.3.2 Test catalytique avec ammoniac dans la phase gazeuse

Les mêmes catalyseurs que précédemment ont été testés en présence de taux variables d'ammoniac dans le flux : 1,5 % soit un taux comparable à celui de l'acétonitrile, 3 % soit deux fois plus que l'acétonitrile et enfin 6 %.

2.3.2.a Ajout de 1,5 % d'ammoniac dans le flux gazeux

Les résultats présentés ci-après ont été obtenus en présence d'un flux réactionnel contenant 1,5 % d'acétonitrile, 3,5 ml/min d' H_2 , 11,5 ml/min d' N_2 , 15 ml/min d'Ar et 1,5 % d'ammoniac pour un débit gazeux total de 30 ml/min.

| Catalyseur | | Pt/MgO | Pt/Al ₂ O ₃ | Pt/SiO ₂ |
|-----------------------------------|-----|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Activité TOF (min ⁻¹) | | 105 | 220 | 17 |
| | EA | 60 | 0 | 0 |
| Sélectivité(%) à C=20% | DEA | 10 | 30 | 0 |
| | TEA | 30 | 70 | 100 |

Tableau II-13 : Activité et sélectivité des catalyseurs en présence d'ammoniac à 1,5 % dans le flux gazeux

L'ajout de 1,5 % d'ammoniac influe peu sur l'activité (Tableau II-13). En effet, une légère modification peut être observée avec les catalyseurs supportés sur oxyde de magnésium et silice, alors qu'il y a une forte diminution de l'activité pour le Pt/Al₂O₃. Quant aux sélectivités, celles du Pt/MgO et du Pt/SiO₂ sont inchangées, alors que la production d'éthylamine est complètement annihilée sur le Pt/Al₂O₃. L'ajout d'ammoniac ne permet donc pas de modifier la sélectivité des catalyseurs sur support acide (alumine) vers une plus grande production d'amine primaire dans nos conditions de réactions. Pour les autres catalyseurs Pt/MgO et Pt/SiO₂, il n'y a pas de modification notable. Les résultats étant peu probants voire inverses à ceux attendus, nous avons décidé de faire les mêmes manipulations avec une teneur plus concentrée en ammoniac.

2.3.2.b Ajout de 3 % d'ammoniac

Les résultats présentés dans le tableau ci-après ont été obtenus en présence d'un flux réactionnel contenant 1,5 % d'acétonitrile et 3 % d'ammoniac pour un débit gazeux total de 30 ml/min.

| Catalyseur | | Pt/MgO | Pt/Al ₂ O ₃ | Pt/SiO ₂ |
|-----------------------------------|-----|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Activité TOF (min ⁻¹) | | 341 | 163 | 0 |
| Sélectivité | EA | 88 | 0 | 0 |
| (%) | DEA | 0 | 60 | 0 |
| | TEA | 12 | 40 | 0 |

Tableau II-14 : Activité et sélectivité des catalyseurs en présence de 3% d'ammoniac dans le flux gazeux à isoconversion de 20% pour Pt/MgO et Pt/Al₂O₃

L'ajout de 3% d'ammoniac a une grande influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. En effet, l'activité du catalyseur supporté sur alumine est divisée par deux, par rapport aux conditions sans ammoniac, le catalyseur sur silice est quand à lui complètement désactivé. En revanche, le catalyseur supporté sur oxyde de magnésium voit son activité triplée. Quant aux sélectivités, celle du Pt/MgO est orientée vers une formation principale d'éthylamine et une diminution des amines secondaires et tertiaires provenant aux réactions de condensation. Pour le Pt/Al₂O₃, il n'y a toujours pas d'éthylamine formée mais la proportion d'amine tertiaire diminue au profit de l'amine secondaire. L'ajout d'ammoniac permet donc une modification de la sélectivité des catalyseurs sur support acide (alumine) vers une plus grande production d'amine secondaire dans nos conditions de réaction. On observe donc une diminution des réactions de condensation qui pourrait s'expliquer par l'ajout d'une base, l'ammoniac, permettant de neutraliser les sites acides. Le support neutre (silice) est complètement désactivé. Il semble que dans ce cas, l'ammoniac s'adsorbe fortement sur le métal et non sur le support ce qui induit une rapide désactivation des sites actifs. L'oxyde de magnésium (support

basique) donne donc les meilleurs résultats en augmentant l'activité et la sélectivité, ce que nous n'attendions pas. Il semblait donc intéressant d'augmenter encore la charge en ammoniac afin de voir si la modification des performances du catalyseur supporté sur oxyde de magnésium se poursuivait.

2.3.2.c Ajout de 6 % d'ammoniac

Les résultats présentés dans le Tableau II-15 ci-après ont été obtenus en présence d'un flux réactionnel contenant 1,5 % d'acétonitrile et 6 % d'ammoniac pour un débit gazeux total de 30 ml/min.

| Catalyseur | Pt/MgO | Pt/Al ₂ O ₃ | Pt/SiO ₂ |
|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|---------------------|
| Activité TOF (min ⁻¹) | 0 | 0 | 0 |

Tableau II-15 : Activité et sélectivité des catalyseurs en présence de 6 % d'ammoniac dans le flux gazeux

L'ajout de 6 % d'ammoniac a complètement désactivé les catalyseurs. Il est possible dans ce cas que la charge en ammoniac soit tellement importante que cette molécule s'adsorbe fortement sur les sites actifs du métal et agisse comme un poison.

Il est clair ici que l'étude thermodynamique concluant à la nécessité d'ajouter beaucoup d'ammoniac pour induire une plus grande production d'éthylamine, trouve sa limite ici. En effet, cette étude thermodynamique ne prend pas en compte une trop forte adsorption de l'ammoniac conduisant à un perte totale de l'activité.

2.3.3 Conclusion

Nos résultats montrent que l'ajout d'ammoniac dans le flux, lorsqu'un support acide est utilisé permet d'orienter la sélectivité vers une moindre production d'amine tertiaire. L'utilisation de support neutre ne présente pas d'intérêt ni en terme d'activité, ni en terme de sélectivité que ce soit en présence ou non d'ammoniac. Dès que la teneur en ammoniac dans le flux est trop importante, soit autour d'un ratio ammoniac/acétonitrile = 3, la surface active des catalyseurs est empoisonnée probablement en raison d'une trop forte adsorption de l'ammoniac. Toutefois, nous avons pu constater une amélioration de l'activité et de la sélectivité lorsque le catalyseur est déposé sur un support basique et que

la teneur en ammoniac dans le flux gazeux est modérée soit autour d'un ratio ammoniac/acétonitrile = 2. Il semble donc que l'ammoniac ait clairement un rôle sur le mécanisme de réaction indépendamment de la basicité ou de l'acidité du support. Cela n'exclut pas un rôle additionnel de « neutralisateur » des sites acides du support si nécessaire mais cela ne semble pas être l'effet prédominant au regard de l'évolution de la sélectivité observée sur le catalyseur supporté sur oxyde de magnésium.

3. Etude de catalyseurs déposés sur oxydes binaires MgO-Al₂O₃

Les résultats obtenus par C. La Fontaine ainsi que ceux présentés dans le paragraphe 2 montrent que le support à base d'oxyde de magnésium permet d'atteindre une sélectivité attrayante alors que les échantillons supportés sur alumine possèdent une forte activité. Nous avons donc tenté d'allier ces deux propriétés en développant des supports binaires Al₂O₃-MgO préparés par voie sol-gel sur lesquels nous avons déposé du platine ou du rhodium. Les supports ont été caractérisés pour connaître leur texture et leur structure mais aussi et surtout leurs propriétés acido-basiques de surface. Enfin, leur réactivité en hydrogénation de l'acétonitrile a été testée et une étude de l'adsorption de cette molécule suivie par FTIR a été réalisée.

3.1. Préparation des supports

La synthèse par voie sol-gel a été utilisée pour préparer différents supports binaires MgO-Al₂O₃ avec des ratios molaires Al₂O₃/ MgO différents à savoir 3 (noté 0.75 Al), 1 (noté 0.5 Al), 1/3 (noté 0.25 Al). Les précurseurs utilisés furent l'éthoxyde de magnésium Mg(OC₂H₅)₂ et le tri-sec butoxyde d'aluminium Al(OC₄H₉)₃. La procédure utilisée pour la préparation est détaillée dans la partie expérimentale. En modifiant la teneur en oxyde de magnésium, nous pouvons ainsi avoir une échelle de basicité des supports afin d'observer l'effet de ce paramètre sur l'adsorption et l'hydrogénation des nitriles mais aussi son influence sur la sélectivité en amine primaire. Les supports simples

à base d'oxyde de magnésium (MgO) ou d'alumine (Al₂O₃) ont aussi été préparés par voie sol-gel et servent aux comparaisons.

3.2. Caractérisation des supports

Ces supports ont, tout d'abord, été caractérisés pour connaître leurs propriétés texturales et structurales.

La surface spécifique obtenue par la technique BET ainsi que le volume moyen des pores déterminé par la mesure BJH sont indiqués dans le Tableau II-16. Nous pouvons constater que l'alumine pure possède une grande surface spécifique de l'ordre de 250 m²/g alors que l'oxyde de magnésium présente une surface de l'ordre de 90 m²/g. Les échantillons MgO-Al₂O₃ ont tous une surface proche de celle de l'alumine et supérieure à 200 m²/g. L'addition de MgO dans l'alumine conduit à une augmentation du diamètre moyen des pores ainsi que de leur volume poreux moyen.

| | Rapport | Rapport | Code | | Volume | Diamètre |
|--------------------------------|-----------|---------------|---------|-----------|------------|------------|
| Supports | molaire | molaire | | BET | poreux | moyen des |
| | théorique | expérimental* | | (m^2/g) | moyen | pores (nm) |
| | Al/Mg | Al/Mg | | | (cm^3/g) | |
| Al ₂ O ₃ | - | | Al | 250 | 0,4 | 6 |
| MgO- | 3 | 2,5 | 0,75 Al | 240 | 0,4 | 7 |
| Al_2O_3 | 1 | 0,86 | 0,5 Al | 230 | 0,4 | 7 |
| | 1/3 | 0,33 | 0,25 Al | 200 | 0,7 | 10 |
| MgO | - | | Mg | 90 | 0,7 | 31 |

Tableau II-16 : Propriétés physico-chimiques des supports

Les supports ont aussi été analysés par diffractométrie de rayons X. Dans un premier temps nous avons étudié les supports simples. La Figure II.12 montre qu'après une calcination à 600 °C l'alumine devient de l'alumine gamma et l'oxyde de magnésium est présent sous la forme périclase.

^{*} les ratios expérimentaux sont obtenus grâce aux résultats des analyses en Mg et Al réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison (69)

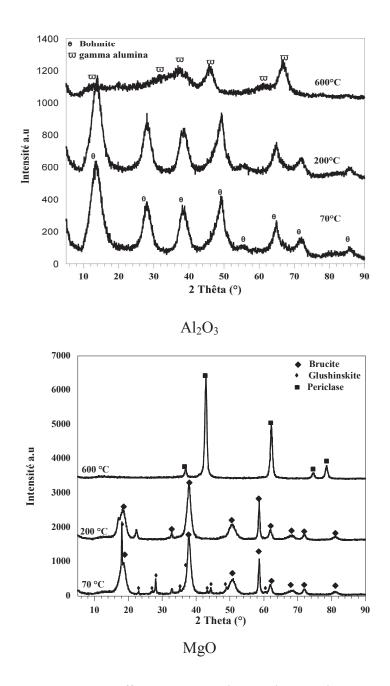
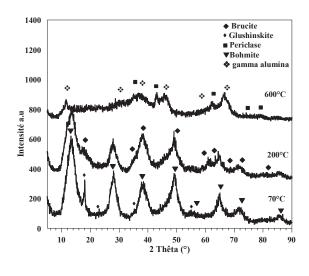


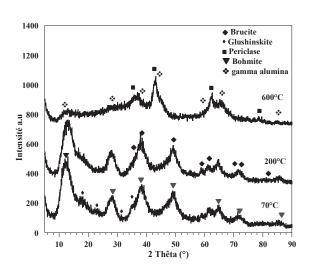
Figure II.12: Diffractogramme des oxydes simples

Les supports à base d' Al_2O_3 -MgO ont aussi été analysés par diffraction des rayons X. Sur la Figure II.13, il est clair que les supports sont binaires puisque l'on observe la

superposition de pics attribuables à l'alumine gamma d'une part et à l'oxyde de magnésium de forme périclase d'autre part.



0,75 Al



0,5 Al

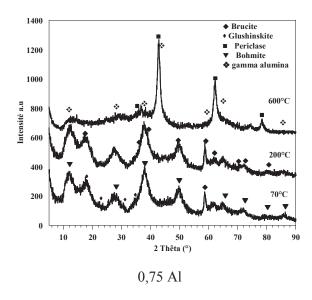


Figure II.13: Diffractogramme des oxydes binaires

La quantification des sites acides et basiques des supports a été obtenue par adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les molécules sondes utilisées furent la pyridine pour l'acidité et le dioxyde de carbone pour la basicité. En suivant la même méthode que précédemment (P.46-47) on obtient les spectres présentés en Figure II.14.

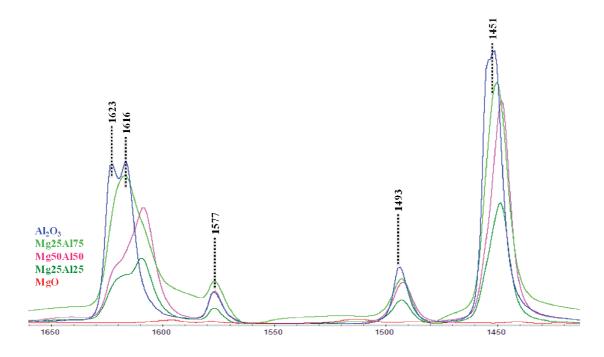


Figure II.14 : Spectre infrarouge des oxydes simples et binaires lors de l'adsorption de pyridine à 150°C

On peut ainsi caractériser les supports obtenus en fonction des sites acides ou basiques mis en évidence. La Figure II.15 résume les résultats obtenus.

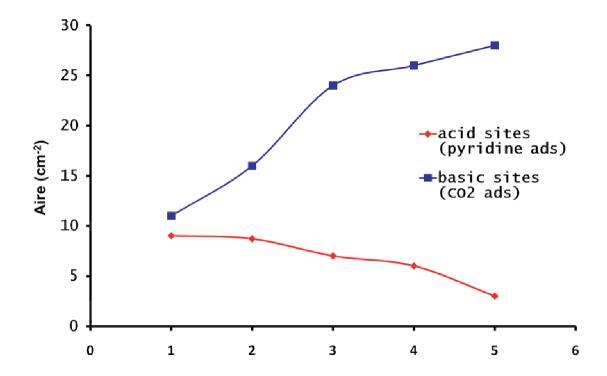


Figure II.15 : Quantification des sites acido-basiques des supports

On constate que l'ajout de MgO dans le support implique des modifications des propriétés acido-basiques comme nous l'attendions. En effet, lorsque la teneur en oxyde de magnésium augmente dans l'échantillon, on observe une augmentation du nombre de sites basiques et une diminution du nombre de sites acides. Cette différence marquée, d'un facteur 3 entre Al₂O₃ et MgO, nous permettra d'obtenir une échelle d'acido-basicité large pour notre étude.

3.3. Caractérisation de la phase métallique des catalyseurs

Les catalyseurs étudiés ont là encore été caractérisés par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission. Le Tableau II-17 récapitule les résultats obtenus.

| | | | | Taille des particules | |
|---------|---------------|--------|----------------|-----------------------|--------------------|
| Support | BET (m^2/g) | Métaux | Dispersion (%) | (nm) | |
| | | | | MET | H ₂ ads |
| Al | 250 | Pt | 50 | 1.8 | 1.8 |
| 711 | 230 | Rh | 82 | 1.1 | 1.1 |
| 0,75Al | 240 | Pt | 50 | 2.1 | 1.8 |
| | | Rh | 65 | - | 1.4 |
| 0,5Al | 230 | Pt | 40 | 2.4 | 2.3 |
| | | Rh | 61 | 2.2 | 1.5 |
| 0,25 Al | 200 | Pt | 30 | 3 | 3.1 |
| | | Rh | 45 | - | 2.2 |
| Mg | 90 | Pt | 20 | 4.2 | 4.7 |
| | | Rh | 19 | 4.9 | 4.8 |

Tableau II-17 : Propriétés des catalyseurs étudiés

Le Tableau II-17 montre une bonne corrélation entre les valeurs de chimisorption et de microscopie, excepté pour le Pt/Mg et le Rh/0,5Al. Une diminution de l'accessibilité métallique apparaît lorsque la teneur en Mg dans le support augmente. Ceci peut s'expliquer en partie par la légère diminution de la surface BET ce qui favorise les agglomérats de particules métalliques.

3.4. Test catalytique

Les catalyseurs à base de platine et de rhodium supportés MgO-Al₂O₃ ont ensuite été évalués en hydrogénation de l'acétonitrile. L'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de platine sont présentées dans le Tableau II-18.

| Catalyseurs | TOF | Sélectivité (%) | | | | |
|-------------|------------|-----------------|-------|-----|-----|--|
| | (s^{-1}) | EA | N-EEI | DEA | TEA | |
| PtAl | 79 | 0 | 0 | 100 | 0 | |
| Pt0,75A1 | 55 | 22 | 0 | 78 | 0 | |
| Pt0,5Al | 97 | 33 | 0 | 67 | 0 | |
| Pt0,25A1 | 129 | 51 | 0 | 49 | 0 | |
| PtMg | 97 | 50 | 14 | 36 | 0 | |

Tableau II-18 : activité et sélectivité des catalyseurs à base de Pt en hydrogénation de l'acétonitrile à isoconversion 20 %

Si nous nous intéressons uniquement aux oxydes simples, nous pouvons constater que l'activité du Pt sur oxyde de magnésium est proche de celle de l'alumine. L'oxyde basique est cependant plus sélectif envers l'éthylamine. Malgré tout, une production d'EEI est observée sur le Pt/MgO, alors que ce produit d'hydrogénation est connu pour être un intermédiaire réactionnel amenant à la production d'amines secondaires et tertiaires. Dans ce cas, la formation de ce produit doit résulter d'une hydrogénation incomplète souvent observée en présence de support basique.

Dans le cas des oxydes binaires, l'augmentation de la proportion de Mg dans le support engendre une augmentation du TOF ainsi que de la sélectivité envers l'amine primaire, sauf pour le Pt/0,75Al qui présente la plus mauvaise activité. Ce résultat concorde avec une activité de la réaction sensible à la taille des particules de platine [17-19, 29]. Le catalyseur contenant 75% de Mg montre des performances particulièrement intéressantes puisque d'une part, l'activité est supérieure à celle des catalyseurs déposés sur oxydes simples et d'autre part, la sélectivité en amine primaire est semblable à celle du Pt/MgO, soit la meilleure observée. De plus, contrairement à ce dernier, le catalyseur contenant 75% de Mg ne libère pas d'éthyléthylimine. Il semble bien que la présence de quelques sites acides sur le support 0,25Mg due à la présence d'alumine accélère la formation des produits de condensation et donc la formation rapide de diéthylamine contrairement au catalyseur supporté sur MgO où les réactions de condensations sont plus lentes et permettent de mettre en évidence la présence d'éthyléthylimine. La différence de taille de particules ne saurait intervenir car il a été montré que, pour le platine, la sélectivité est indépendante de ce paramètre.

En ce qui concerne les catalyseurs à base de rhodium l'activité et la sélectivité sont présentées dans le Tableau II-19.

| Catalyseurs | TOF | Distribution des produits (%) | | | | |
|-------------|------------|-------------------------------|-------|-----|-----|--|
| | (s^{-1}) | EA | N-EEI | DEA | TEA | |
| RhAl | 63 | 0 | 0 | 100 | 0 | |
| Rh0,75Al | 23 | 0 | 0 | 100 | 0 | |
| Rh0,5Al | 57 | 28 | 0 | 72 | 0 | |
| Rh0,25Al | 129 | 42 | 0 | 58 | 0 | |
| RhMg | 56 | 64 | 10 | 26 | 0 | |

Tableau II-19 : activité et sélectivité des catalyseurs à base de Rh en hydrogénation de l'acétonitrile à isoconversion 20 %

L'activité sur les oxydes simples est sensiblement équivalente mais la sélectivité change. En effet, sur alumine il n'y a que de la diéthylamine produite alors que sur oxyde de magnésium la production d'éthylamine est majoritaire. On constate aussi, comme pour le platine, la présence d'éthyléthylimine sur le support basique.

Comme les catalyseurs à base de platine, nous avons une augmentation de la sélectivité en éthylamine en fonction de l'augmentation de la basicité dans le support et le catalyseur ne contenant que 25 % d'alumine est aussi le plus actif.

3.5. Suivi FTIR de l'hydrogénation de l'acétonitrile in-situ

Afin d'expliquer l'augmentation de la sélectivité en amine primaire en présence de support basique, nous avons fait une étude de suivi in-situ de l'hydrogénation de l'acétonitrile par spectroscopie infrarouge. Dans un premier temps, nous avons étudié la phase d'adsorption de l'acétonitrile sur les catalyseurs. Pour cela, un flux contenant 3 % d'acétonitrile dilué dans de l'hélium He était introduit dans la cellule à 70 °C avec un débit de 30 ml/min. Puis la cellule était purgée afin d'enlever le surplus d'acétonitrile. La Figure II.16 présente l'adsorption de l'acétonitrile sur le support Al₂O₃ et sur le catalyseur Pt/Al₂O₃.

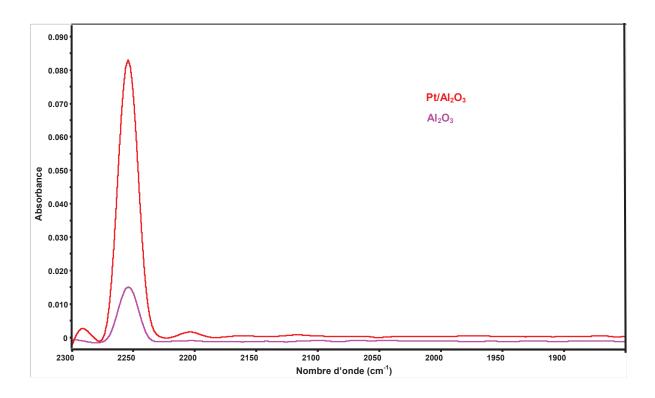
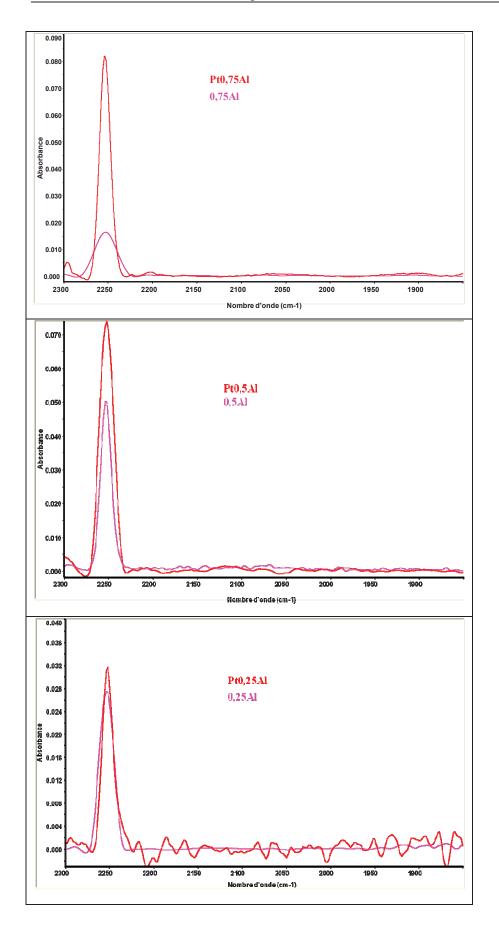


Figure II.16 : Adsorption de l'acétonitrile : comparaison support/catalyseur

On constate que l'adsorption est faible mais pas inexistante en présence du support seul. L'adsorption de l'acétonitrile, composé basique, sur les sites acides du support est donc possible. Elle est aussi plus importante en présence de métal ce qui était attendu car le platine est un métal bien connu pour ses propriétés d'adsorption. L'adsorption de l'acétonitrile conduit à la formation d'une bande à 2250 cm⁻¹ qui est associée à la bande d'élongation de la liaison CN [57, 58].

L'adsorption de l'acétonitrile sur les supports binaires et sur l'oxyde de magnésium en présence ou non de platine est présentée sur la Figure II.17. Quel que soit l'échantillon, nous observons la même tendance : une adsorption plus ou moins importante sur le support et une augmentation des espèces adsorbées en présence de métal. Toutefois, on peut constater que les supports 0,5 Al et 0,25 Al présente une très forte adsorption qui n'est que peu accrue en présence de platine.



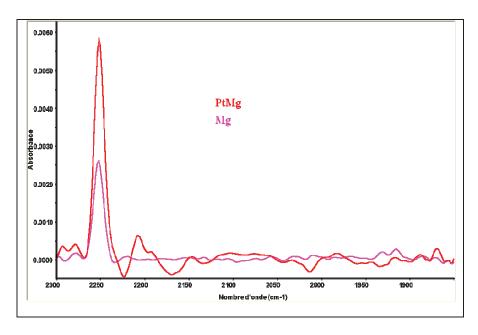


Figure II.17 : Comparaison de l'adsorption de l'acétonitrile des différents catalyseurs avec leurs supports respectifs

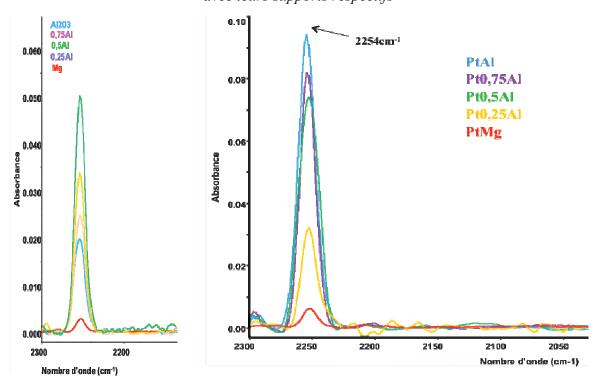


Figure II.18 : Comparaison de l'adsorption de l'acétonitrile sur les différents supports et catalyseurs à 70 °C après évacuation.

En comparant les différents échantillons (Figure II.18), nous pouvons voir que l'ajout de magnésium dans le support semble affecter l'adsorption de l'acétonitrile. En effet, on observe un maximum pour le support 0,5 Al alors que le nombre de sites acides

est plus faible que pour le support Al₂O₃. Cela est surprenant car l'acétonitrile, composé basique devrait plutôt s'adsorber sur des sites acides [59]. Pour le support MgO, l'adsorption est très faible. L'ajout de platine, même si cela augmente le nombre d'espèces adorbées, ne permet pas d'atteindre la quantité d'acétonitrile présent sur les autres catalyseurs (Intensité de 0,006 alors que les autres intensités sont de 5 à 10 fois plus importante). Cela pourrait expliquer la forte sélectivité de ce catalyseur en amine primaire. En effet, la faible quantité d'acétonitrile adsorbé est peu propice aux réactions de condensations formant des amines secondaires et tertiaires.

Après avoir purgé la cellule par de l'hélium pur pour éliminer l'acétonitrile qui ne serait pas adsorbé sur le catalyseur, le flux d'hélium est remplacé par un flux d'hydrogène dilué dans les mêmes conditions que le test catalytique soit un débit de 7,5 ml/min en hydrogène et 22,5 ml/min en hélium, la température restant à 70 °C. Lors de l'hydrogénation, la bande de la liaison CN disparaît tandis que deux bandes apparaissent : une à 1950 cm⁻¹ et l'autre à 2060 cm⁻¹ comme le montre la Figure II.19.

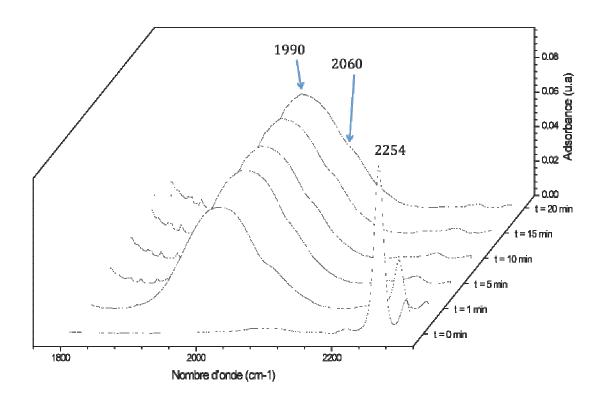


Figure II.19: Evolution du spectre infrarouge au cours du temps du PtAl

Les spectres présentés en Figure II.20, sont obtenus après stabilisation de ces bandes, soit environ vingt minutes après le début de l'hydrogénation.

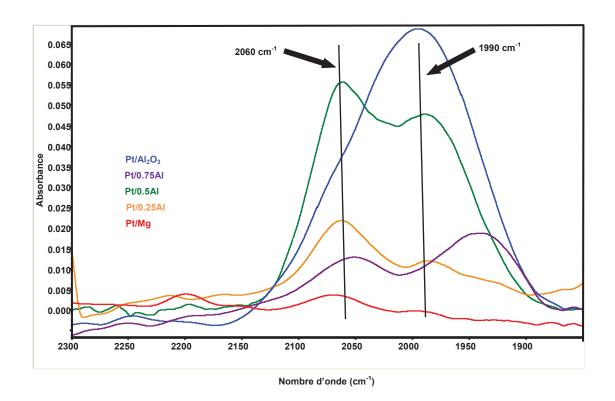


Figure II.20 : Hydrogénation de l'acétonitrile préadsorbé sur les catalyseurs en présence d'hydrogène à 70 °C

Il apparaît clairement que, lorsque le taux en Mg augmente la bande à 2060 cm⁻¹ devient plus importante et l'intensité de la bande à 1950 cm⁻¹ diminue sauf pour le catalyseur Pt/0,75Al qui présente un comportement particulier. Comme nous avons vu précédemment que l'ajout de Mg augmente le nombre de sites basiques, nous pouvons conclure que la nature de l'intermédiaire réactionnel représenté par ces deux bandes dépend des propriétés acido-basiques du support et donc va être un élément clé concernant la production d'amines primaires.

Les bandes de vibrations infrarouges caractéristiques de l'acétonitrile ou de ses produits d'hydrogénation sont les bandes : C-H (1300-1400 cm⁻¹, 2800-2900 cm⁻¹), C-N (1340-1020 cm⁻¹ pour les amines et 2220-2260 cm⁻¹ pour les nitriles) et N-H (1650-1580 cm⁻¹, 3500-3300 cm⁻¹). Or les bandes trouvées ne se situent dans aucun des domaines cités. Par ailleurs, en recherchant à attribuer cette longueur d'onde, nous avons pris connaissance des travaux de Fumiyuki et al. [60, 61]. Ils ont synthétisés dans une cellule

en quartz, l'éthènimine (ou Kétènimine) de formule CH₂CNH et ont observé par spectroscopie infrarouge une bande double à 2020 et 2040 cm⁻¹. Le problème de cette molécule en phase gaz est sa durée de vie de moins d'une seconde. Par conséquent, d'autres auteurs ont étudié l'éthènimine lorsqu'elle est adsorbée sur un support. Ils ont donc suivi l'adsorption de l'acétonitrile sur un support à savoir un cristal de silicium exposant la face (001). Ils ont identifié la bande d'élongation de la liaison CN à 2250 cm⁻¹. Ensuite ils ont élevé la température à 40°C, ce qui s'est traduit par une diminution de la bande à 2250 cm⁻¹ et l'apparition de deux bandes à 1930 et 2090 cm⁻¹. Ils attribuent ces deux bandes à l'éthènimine. Leur longueur d'onde dépend de la structure cristalline du Si et de deux modes d'adsorption de l'éthènimine. La bande à 1930 cm⁻¹ correspond à une adsorption plane entre deux Si proches, alors que la bande à 2090 cm⁻¹ est désignée comme une adsorption plane entre deux silicium séparés par un autre, comme on peut le voir sur la Figure II.21 [57, 58].

Figure II.21 : mode d'adsorption de l'éthènimine sur le Si(001)

Les structures de l'alumine, de l'oxyde magnésium ou des oxydes binaires sont différentes de celle du Si(001). Mais nous avons approximativement les mêmes bandes de vibration, donc nous supposons que les bandes à 1990 cm⁻¹ et 2060 cm⁻¹ sont dues à cette molécule adsorbée sur nos supports. Nous proposons donc en Figure II.22 les modes d'adsorption possibles sur nos supports.



Figure II.22 : modes d'adsorption possibles de la kétènimine

De plus si nous essayons de poursuivre l'analogie entre leur structure et les nôtres, nous pouvons nous intéresser aux caractéristiques cristallographiques de ces différents supports, récapitulées dans les Tableau II-20, Tableau II-21 et Tableau II-22. L'effet bathochromique pour les nombres d'ondes de 1930 à 1960 cm⁻¹ engendre un stress sur la molécule adsorbée ce qui implique que la distance des deux atomes sur lesquels est adsorbé l'éthènimine doit être plus grande que la longueur d_{Si1-Si2}. Comme cette longueur d'onde est observée sur des supports contenant principalement de l'alumine, on en déduit que l'imine peut être adsorbée soit sur une liaison Al-Al soit sur une liaison O-O dont les longueurs sont effectivement supérieures à la longueur d_{Si1-Si2}. A l'inverse, pour l'autre bande de vibration, un effet hypsochromique est observé ce qui signifierait une relaxation de la contrainte appliquée sur la molécule adsorbée et qui implique une longueur de liaison inférieure à d_{Si1-Si3}. La distance Mg1-Mg3 correspondrait donc à ce mode de vibration car elle est légèrement inférieure à la distance observée avec le silicium.

| Si | Longueur en (Angström) | Si ₁ ∖ si |
|----------------------|------------------------|--------------------------------------|
| d _{Si1-Si2} | 2,35 | Si ₂ Si ₃ |
| d _{Si1-Si3} | 4,83 | |
| d _{C1-N} | 2,52 | C ₁ ==C ₂ ==NH |

Tableau II-20 : Longueur des liaisons du Si(001) d'après Carniato [57]

| Al ₂ O ₃ -γ | Longueur (Angström) | |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|
| d _{Al1-Al2} | 3,27 | O Al ₂ |
| d _{Al1-O} | 1,97 | AI_1 |
| d _{Al2-O} | 1,71 | |
| d _{O-O} | 2,78 | |

Tableau II-21 : Longueur des différentes liaisons dans l'alumine gamma d'après

Maresca [62]

| MgO (Périclase) | Longueur (Angström) | |
|----------------------|---------------------|--------------------|
| d _{Mg1-Mg2} | 2,93 | Mg ₁ —O |
| d _{Mg1-O} | 2,10 | O Mg ₂ |
| d _{O-O} | 2,93 | Mg ₃ —O |
| d _{Mg1-Mg3} | 4,20 | |

Tableau II-22 : Longueur des différentes liaisons au sein de la structure de l'oxyde de magnésium de type périclase

La présence de l'éthènimine pourrait expliquer la sélectivité de nos catalyseurs. En effet, si nous supposons une première étape d'adsorption d'une molécule d'acétonitrile, celle-ci peut être soit hydrogénée soit déshydrogénée et transformée en éthènimine. Puis une autre molécule d'acétonitrile adsorbé sur un site proche du catalyseur pourrait réagir avec l'éthènimine pour former une amine secondaire. De plus, si cette amine secondaire voisine une autre molécule d'éthènimine, la réaction entre ces deux espèces conduirait à la formation de l'amine tertiaire. Nous proposons donc le mécanisme réactionnel présenté dans la Figure II.23.

$$CH_{3}CH_{2}-NH-CH_{2}CH_{3}(\textbf{DEA})$$

$$H_{2} \uparrow \qquad \qquad H_{2}+CH_{3}-CN \qquad N(-CH_{2}CH_{3})_{3}(\textbf{TEA})$$

$$CH_{3}CH=N-CH_{2}CH_{3}(\textbf{N-EEI}) \xrightarrow{H_{2}+CH_{3}-CN} N(-CH_{2}CH_{3})_{3}(\textbf{TEA})$$

$$CH_{3}-CN \longrightarrow CH_{2}=C=NH \xrightarrow{H_{2}} CH_{3}CH_{2}NH_{2}(\textbf{EA})$$

Figure II.23 : mécanisme réactionnel proposé lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile

Ce mécanisme serait en accord avec les travaux de Sachtler [63] (Figure II.24), qui a montré que l'hydrogénation de l'acétonitrile sur le catalyseur ne se faisait pas grâce à l'apport d'hydrogène du flux gazeux mais par un échange intermoléculaire d'hydrogène entre une molécule adsorbée et un nitrile dans la charge ou un nitrile adsorbé. Ainsi, il se forme à la surface du catalyseur une espèce adsorbée sous forme d'imine, par la suite l'apport de nitrile induit la formation des amines primaires, secondaires et tertiaires.

Figure II.24 : Echange intermoléculaire d'hydrogène proposé par Sachtler entre molécules adsorbées [15]

4. Conclusion

L'objectif de cette étude était d'approfondir les résultats de recherche obtenus par Camille La Fontaine lors de sa thèse, sur l'hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse. Il avait alors démontré que la sélectivité était intéressante avec les catalyseurs à base de Pt alors que les catalyseurs contenant du Rh possédaient la meilleure activité. De plus, il avait démontré de manière thermodynamique que le rôle de l'ammoniac n'était pas aussi évident : effet sur le mécanisme pour certains auteurs ou neutralisation des sites acides du support pour d'autres. Il a enfin montré que l'utilisation du support de nature basique permettait d'orienter la sélectivité vers une production d'amine primaire.

Nous avons donc étudié dans un premier temps l'effet de l'acidité du support en utilisant des catalyseurs à base de Pt supportés sur un support acide (l'alumine), un support neutre (la silice) et un support basique (l'oxyde de magnésium). Nous avons pu constater que l'utilisation d'un support acide donnait la meilleure activité, mais malgré une activité plus faible le support basique permet d'obtenir une meilleure sélectivité en amine primaire tout en restant plus actif qu'un support neutre.

De nombreux auteurs préconisent l'ajout d'ammoniac dans le flux gazeux pour améliorer la sélectivité en amine primaire. Toutefois, le rôle de l'ammoniac n'est pas encore bien connu. Afin d'éclaircir ce point, nous avons testé les catalyseurs précédents en présence d'un taux variable de NH_{3.} Nos résultats montrent que, lorsqu'un support acide est utilisé, l'ammoniac permet d'orienter la sélectivité vers une moindre production d'amine tertiaire. L'utilisation de support neutre ne présente pas d'intérêt ni en terme d'activité, ni en terme de sélectivité que ce soit en présence ou non d'ammoniac. Toutefois, nous avons pu constater une amélioration de l'activité et de la sélectivité lorsque le catalyseur est déposé sur un support basique et que la teneur en ammoniac dans le flux gazeux est modérée, soit autour d'un rapport ammoniac/acétonitrile = 2. Il semble donc que l'ammoniac ait clairement un rôle sur le mécanisme de réaction indépendamment de la basicité ou de l'acidité du support. Cela n'exclut pas un rôle additionnel de « neutralisateur » des sites acides du support si nécessaire mais cela ne semble pas être l'effet prédominant au regard de l'évolution de la sélectivité observée sur le catalyseur supporté sur oxyde de magnésium. Dès que la teneur en ammoniac dans le flux est trop importante, soit autour d'un ratio ammoniac/acétonitrile = 3, la surface active des catalyseurs est empoisonnée probablement en raison d'une trop forte adsorption de l'ammoniac.

L'utilisation d'un support basique s'avérant nécessaire, nous nous sommes interrogés sur la quantité de sites basiques nécessaires pour obtenir la plus importante production d'amine primaire. Pour cela, différents supports à base d'oxydes binaires, alumine-oxyde de magnésium, ont été synthétisés par voie sol-gel avec un ratio Al₂O₃/MgO de 1/3 à 3. Cette gamme de catalyseurs nous a apporté deux types d'informations. D'une part le support le plus actif et sélectif se trouve être le support contenant 25% d'alumine et 75% de magnésium. Il est donc possible d'améliorer encore les performances du catalyseur en optimisant le rapport entre sites basiques et sites acides. D'autre part, l'étude FTIR in-situ de l'hydrogénation d'acétonitrile sur ces catalyseurs a mis en évidence la formation d'un intermédiaire réactionnel, l'éthènimine. Ce résultat nous permet de confirmer le mécanisme proposé par Sachtler mettant en jeu un transfert intermoléculaire d'hydrogène avec formation d'une imine lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile plutôt que l'utilisation de l'hydrogène du flux gazeux et de le compléter.

Références bibliographiques

- [1] C. La Fontaine, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.
- [2] M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Journal of Catalysis. 143 (1993) 187-200.
- [3] Y. Huang, V. Adeeva, W.M.H. Sachtler, Applied Catalysis, A: General. 196 (2000) 73-85.
- [4] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, Journal of Catalysis. 189 (2000) 117-128.
- [5] A.C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu, Applied Catalysis, A: General. 294 (2005) 208-214.
- [6] J.L. Margitfalvi, S. Gobolos, M. Hegedus, E. Talas, Studies in Surface Science and Catalysis. 41 (1988) 145-152.
- [7] F.M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N.T. Dung, Journal of Catalysis. 167 (1997) 142-152.
- [8] M. Arai, Y. Takada, Y. Nishiyama, Journal of Physical Chemistry B. 102 (1998) 1968-1973.
- [9] M. Arai, Y. Takada, T. Ebina, M. Shirai, Applied Catalysis, A: General. 183 (1999) 365-376.
- [10] C.V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama, Applied Catalysis, A: General. 148 (1997) 405-413.
- [11] M. Arai, T. Ebina, M. Shirai, Applied Surface Science. 148 (1999) 155-163.
- [12] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Journal of Catalysis. 184 (1999) 247-261.
- [13] M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Catalysis Letters. 26 (1994) 37-53.
- [14] J. Volf, J. Pasek, Studies in Surface Science and Catalysis. 27 (1986) 105-144.
- [15] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F. Ramoa Ribeiro, M. Guisnet, Microporous and Mesoporous Materials. 60 (2003) 251-262.
- [16] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 92 (1996) 1401-1407.
- [17] S. Carniato, F. Rochet, J.J. Gallet, F. Bournel, G. Dufour, C. Mathieu, S. Rangan, Surface Science. 601 (2007) 5515-5525.
- [18] M.P. Schwartz, R.J. Hamers, Surface Science. 601 (2007) 945-953.
- [19] R.G. Pearson, R.L. Dillon, Journal of the American Chemical Society. 75 (1953) 2439-2443.
- [20] F. Ito, T. Nakanaga, K.-i. Sugawara, H. Takeo, M. Sugie, C. Matsumura, Y. Hamada, Journal of Molecular Spectroscopy. 140 (1990) 177-184.
- [21] F. Ito, T. Nakanaga, Journal of Molecular Spectroscopy. 264 (2010) 100-104.
- [22] O. Maresca, A. Allouche, J.P. Aycard, M. Rajzmann, S. Clemendot, F. Hutschka, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 505 (2000) 81-94.
- [23] Y. Huang, W.M.H. Sachtler, Journal of Catalysis. 190 (2000) 69-74.

CHAPITRE III.

PARTIE ACRYLONITRILE

Les amines insaturées telles que l'allylamine sont particulièrement recherchées notamment pour la fabrication du LAMISIL (antifongique) ou celle du TAMIFLU (antiviral) obtenu par la synthèse de Karpf/Trussardi [64]. Or elles sont très difficiles à obtenir. Les méthodes de préparation classiques telles que la réduction chimique de nitriles ou de composés nitrés par LiAlH₄ s'avèrent coûteuses et peu sélectives puisqu'elles conduisent à l'hydrogénation de toutes les insaturations. La voie catalytique traditionnelle qui utilise les catalyseurs solides tels que le nickel de Raney pour l'hydrogénation de nitriles s'avère inappropriée car elle conduit à l'hydrogénation de toutes les fonctions insaturées. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux catalyseurs plus performants permettant d'hydrogéner la fonction nitrile sans altérer les autres insaturations du squelette carboné. Les catalyseurs à base de métaux nobles éventuellement modifiés semblent particulièrement prometteurs puisqu'ils ont démontré de bonnes performances en hydrogénation compétitive de composés polyfonctionnels insaturés tels que les cétones, les aldéhydes ou les esters. Aussi, dans ce travail, nous avons cherché à évaluer les performances de catalyseurs supportés à base de métaux nobles en hydrogénation des nitriles insaturés. Nous avons choisi comme molécule modèle l'acrylonitrile et le 3-pentènenitrile. En effet, il s'agit de molécules à faible longueur de chaîne carbonée et possédant une insaturation CEN conjuguée (cas de l'acrylonitrile) ou non conjuguée (cas du pentènenitrile) avec la double liaison carbonecarbone. Ce chapitre détaille les expériences réalisées avec l'acrylonitrile tandis que le suivant concernera les résultats obtenus avec le pentènenitrile.

En ce qui concerne les catalyseurs, notre choix s'est orienté vers les catalyseurs à base de Pt, Rh et de Pd supportés sur Al_2O_3 .

Dans un premier temps, nous avons cherché à mettre au point les conditions opératoires pour avoir un pourcentage constant de l'ordre de 3 % d'acrylonitrile dans la phase gaz. Ensuite, les descriptions et les caractérisations des catalyseurs testés seront détaillées. Enfin, les expériences réalisées seront commentées. Les détails expérimentaux inhérents à cette étude sont explicités dans la partie expérimentale.

1. Généralités sur l'acrylonitrile

L'acrylonitrile CH₂ = CH - CN (N° CAS 107-13-1) est le monomère précurseur de polymères de synthèse comme le polyacrylonitrile, les fibres acryliques, le nylon, le caoutchouc synthétique. En 2008, il en était produit environ 6,3 millions de tonnes. Il est utilisé dans la fabrication de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), dérivé important des polymères acryliques, très utilisé dans les véhicules qui nécessitent un faible poids et une résistance élevée aux chocs. Ce matériau est un copolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène, d'où son nom d'ABS. L'hydrolyse de l'acrylonitrile conduit en outre à l'acide acrylique dont les esters sont les monomères de la synthèse des résines acryliques.

La principale synthèse industrielle de l'acrylonitrile se fait par ammoxydation du propène via le procédé Sohio et ce depuis 1950 environ :

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CH_2 = CH - CN + 6H_2O$$

Pour cela, un mélange d'air, de propène et d'ammoniaque dans des proportions stœchiométriques est introduit dans un réacteur à lit fluidisé opérant de 400 à 500 °C et entre 30-200 kPa. Un catalyseur est utilisé pour obtenir une réaction complète et sélective (les seules impuretés sont l'acide cyanhydrique et l'acétonitrile).

2. Mise au point des conditions opératoires

Dans un premier temps, le montage disponible ainsi que les conditions opératoires ont dû être modifiés et adaptés afin de permettre de fonctionner avec l'acrylonitrile comme réactif et non plus l'acétonitrile. Il a donc fallu tout d'abord déterminer la température du saturateur afin de parvenir à une pression partielle d'acrylonitrile de 3 % dans le gaz vecteur (hydrogène-azote). Une étude a été menée à l'aide de données issues de la littérature afin de déterminer les coefficients de la loi d'Antoine qui lient la pression partielle de l'acrylonitrile dans un gaz vecteur en fonction de la température. A partir de cette courbe et de la pression partielle que nous avions fixée à 3 %, nous avons déterminé la température du saturateur à imposer soit – 4 °C, les détails de cette étude sont reportés en partie expérimentale.

Ensuite, mon travail a porté sur la mise au point des conditions d'analyses. En effet, lors de l'hydrogénation de l'acrylonitrile, au moins 3 produits sont attendus : le propionitrile, la propylamine, l'allylamine. Certains produits de condensation peuvent apparaître tels que la dipropylamine, la tripropylamine, la diallylamine et la triallyamine. Les premiers essais ont montré que la colonne capillaire utilisée jusqu'alors en CPG ne

pouvait séparer les produits attendus quelles que soient les conditions imposées (débit, pulses de pression, température,...). Nous avons donc dû rechercher et tester d'autres colonnes. Notre choix s'est fixé sur une colonne CP-Wax pour amines volatiles qui permettait d'obtenir des temps de rétention différents lorsque les produits purs étaient injectés, les conditions d'analyses sont résumées dans le Tableau III-1 suivant :

| Chromatographie | Varian CP 3800 GC |
|-------------------------|--|
| Colonne | CP Wax pour Amines volatiles |
| Température injecteur | 200 °C |
| Température colonne | 60 °C |
| Débit colonne | 3,0 cm ³ /min |
| Gaz vecteur (débit) | H ₂ (30 cm ³ /min) |
| Détecteur (température) | FID (250 °C) |
| Volume de boucle | $0,25 \text{ cm}^3$ |
| Split ratio | 100 |
| Durée de l'injection | 9 s |

Tableau III-1: Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

L'étalonnage a été réalisé afin de pouvoir relier la réponse de la chromatographie à la concentration du produit analysé. Les temps de rétention des produits purs (acrylonitrile, propylamine, propionitrile, allylamine, diallylamine, triallylamine) dans ces conditions d'analyse sont reportés dans le Tableau III-2. Les temps de rétention n'excédant pas 5,3 min, les injections pour analyser les effluents gazeux peuvent se faire toutes les six minutes.

| Composé | Formule | Temps de rétention (min) |
|---------|---------|--------------------------|
|---------|---------|--------------------------|

| Acrylonitrile | CH ₂ CHCN | 3,1 |
|---------------|---|-----|
| Allylamine | CH ₂ CHCH ₂ NH ₂ | 1,3 |
| Diallylamine | (CH ₂ CHCH ₂) ₂ NH | 3,2 |
| Triallylamine | (CH ₂ CHCH ₂) ₃ N | 5,1 |
| Propylamine | CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ | 1,1 |
| Propionitrile | CH ₃ CH ₂ CN | 3,8 |

Tableau III-2 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies dans le Tableau III-1

3. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs préparés sont constitués d'un métal (platine, rhodium, palladium ou nickel), de teneur 1% en masse pour le Pt, Pd et le Rh, et 5% en masse pour le Ni, supporté sur alumine. L'alumine choisie est l'alumine Oxid C, dont la faible cristallinité conduit à un bon contraste entre le support et le métal lors des analyses par microscopie électronique.

Pour réaliser l'imprégnation du support, différents précurseurs métalliques ont été utilisés. Le Tableau III-3 indique pour chaque métal le précurseur employé.

| Précurseur | Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ | Rh(acac) ₃ | Pd(acac). | $Ni(NO_3)_2$ | |
|------------|---|-----------------------|-----------------------|--------------|--|
| métallique | 1 1(11113)2(1102)2 | Kii(acac)3 | Tu(acac) ₂ | NI(INO3)2 | |
| Code | Pt | Rh | Pd | Ni | |

Tableau III-3 : Précurseurs métalliques utilisés

Lors de l'étude, nous avons dû tester des catalyseurs modifiés par ajout de germanium. Ce germanium a été introduit par greffage organométallique en utilisant le précurseur tétrabutylgermanium. Deux teneurs ont été ajoutées correspondant à l'équivalent d'une monocouche de germanium à la surface du rhodium pour C Rh20Ge1, soit 0,4% et deux monocouches pour C Rh20Ge2 soit 0,8%.

4. Mesure de l'accessibilité métallique des catalyseurs

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'accessibilité métallique des différents catalyseurs préparés. La chimisorption d'hydrogène a été employée pour l'ensemble des échantillons. Afin de vérifier les valeurs obtenues, les catalyseurs à base de Rh et de Pd ont également été analysés par microscopie électronique. Le Tableau III-4 regroupe les résultats obtenus pour tous les catalyseurs préparés.

| | | | Accessibilité métallique et taille des | | | |
|------------|-----------|------------|--|------------------------|---------|--------|
| | | | particules | | | |
| | | | Chimisor | ption d'H ₂ | Micro | scopie |
| Catalyseur | | Teneur | | | électro | onique |
| à base de | Code | métallique | D% | đ (nm) | đ (nm) | D% |
| Pt | C Pt 35 | 1 % | 35 | 2.6 | 3.2 | 30 |
| | C Rh 35 | 1 % | 35 | 2.3 | 2.8 | 32 |
| Rh | C Rh 20 | 1 % | 20 | 4.5 | 5.7 | 16 |
| KII | C Rh20Ge1 | 0,2 % Ge | 10 | 9.1 | 7.2 | 13 |
| | CRh20Ge2 | 0,4 % Ge | 5 | 18 | 7.4 | 12 |
| Pd | C Pd 35 | 1 % | 35 | 2.6 | 2,9 | 32 |

Tableau III-4 : Mesures d'accessibilité métallique obtenues par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique pour les différents catalyseurs préparés

Pour les catalyseurs monométalliques, on observe une bonne corrélation entre la taille des particules estimées par chimisorption d'hydrogène ou mesurées par microscopie. Il n'en va pas de même pour les catalyseurs Rh-Ge. En effet, la taille moyenne des particules mesurée en microscopie est peu affectée par le greffage de germanium. Au contraire, l'accessibilité métallique du rhodium diminue fortement. Ainsi, on peut en

conclure que le germanium a bien été déposé à la surface du rhodium ce qui a induit un empoisonnement des sites d'adsorption de l'hydrogène. La perte d'accessibilité métallique est encore plus marquée pour une forte teneur en germanium greffée. Ce résultat s'explique par l'adsorption dissociative de l'hydrogène qui nécessite des sites d'adsorption contigus. Lorsqu'un important nombre d'atomes de germanium est présent à la surface du rhodium, on observe une dilution des ensembles métalliques qui conduit à une chute très rapide de l'accessibilité métallique. Ce résultat a déjà été observé lors d'études précédentes [65] qui ont conclu de plus à un dépôt préférentiel du germanium sur les faces des particules de rhodium.

5. Résultats des tests catalytiques

Les tests ont été réalisés en ciblant des catalyseurs pour trouver les conditions opératoires optimales. Celles-ci seront obtenues lorsque nous serons (i) en régime cinétique, (ii) pour une conversion initiale inférieure à 60 % (iii) avec une conversion de 20 % pour un temps comparable. En effet, les catalyseurs se désactivent et il est préférable de comparer des résultats de sélectivité à isoconversion obtenus au bout d'un temps comparable (classiquement 10 à 20 minutes).

5.1. Conditions opératoires

Dans un premier temps nous avons dû nous assurer que la charge en acrylonitrile, établie par les saturateurs, était stable. Pour cela nous avons effectué des injections régulières et utilisé un réacteur vide. Le résultat est présenté en Figure III.1. Nous pouvons donc constater que l'aire est relativement stable avec une erreur de seulement 5%.

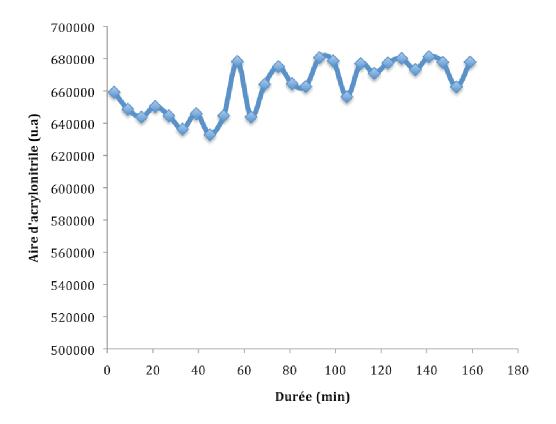


Figure III.1 : Stabilité de la charge en acrylonitrile au cours du temps

5.2. Vitesse volumique horaire

Pour pouvoir comparer les performances des différents catalyseurs, il est impératif de mener la réaction d'hydrogénation de l'acrylonitrile dans des conditions similaires. En particulier, le débit des réactifs et le volume du lit catalytique doivent être identiques d'un échantillon à l'autre pour ne pas perturber les résultats. Ainsi, il convient de travailler à vitesse volumique horaire (VVH) constante, définie par la relation :

$$VVH = \frac{d\acute{e}bit\ gazeux}{volume\ du\ lit\ catalytique} \quad (h^{-1})$$

Nous devons donc fixer le débit des réactifs et le volume du lit catalytique de façon à réaliser les tests catalytiques dans des conditions identiques pour tous les échantillons.

Cependant, au cours de notre étude, nous pouvons éventuellement être amenés à modifier les pressions partielles des deux réactifs acrylonitrile et hydrogène pour étudier leur influence sur le comportement des catalyseurs. Pour pouvoir varier ces paramètres de

façon totalement indépendante, il nous a semblé intéressant de diluer les réactifs par un gaz inerte, l'azote. Ainsi, si l'on choisit d'augmenter ou de diminuer la pression partielle en acrylonitrile ou en hydrogène, le débit d'azote sera ajusté de façon à garder un débit total de gaz constant.

De nombreux auteurs s'accordent sur l'effet bénéfique d'un fort rapport molaire hydrogène/nitrile sur la stabilité des catalyseurs [3, 53, 66-68]. Une pression partielle d'hydrogène élevée réduit en effet la vitesse de désactivation des catalyseurs évalués dans ces études. Certains auteurs préconisent ainsi de travailler avec un rapport molaire hydrogène/nitrile \geq 25 [53]. Cependant, si l'on veut pouvoir évaluer et comparer la stabilité de nos catalyseurs, il est préférable de se placer dans des conditions défavorables. Nous avons donc préféré diluer l'hydrogène dans l'azote de façon à assurer une pression partielle d'hydrogène plus faible.

Nous avons choisi d'utiliser pour notre étude un débit d'hydrogène complété par l'azote à 30 cm³.min⁻¹ (ou 60 cm³.min⁻¹) et avons chargé ce mélange à 3 % d'acrylonitrile. Nous avons alors choisi un débit d'hydrogène de 7 cm³.min⁻¹ (ou 15 cm³.min⁻¹). Dans ces conditions, le rapport molaire hydrogène/acrylonitrile est de 7,5. Cette valeur nous place donc en excès modéré d'hydrogène pour mieux évaluer la sensibilité de nos catalyseurs à la désactivation.

Par ailleurs, notre étude porte sur des catalyseurs à base de métaux différents et présentant des accessibilités métalliques très variables. Lors de l'étude effectuée sur l'acétonitrile [27] il a été démontré que d'un échantillon à l'autre, la masse de catalyseur nécessaire pour obtenir une conversion initiale de l'acétonitrile identique (de l'ordre de 60 % par exemple) pouvait considérablement varier (à peine 10 mg pour les catalyseurs les plus performants et jusqu'à plus de 120 mg pour les moins actifs). Pour compenser cet effet, il est donc indispensable de pouvoir ajuster la masse de catalyseur utilisée pour la réaction. Cependant, si l'on modifie la masse de catalyseur, on modifie également le volume de lit catalytique et donc la VVH puisque l'on a fixé le débit total de réactif. C'est pourquoi nous avons souhaité diluer le catalyseur par un composé inactif de façon à conserver un volume de lit catalytique identique pour tous les échantillons.

De plus, la réaction est exothermique ce qui conduit à un échauffement local des grains de catalyseur. L'utilisation d'un diluant permet alors de limiter cet échauffement du catalyseur en isolant les grains les uns des autres. C'est ce que nous avons vérifié en comparant à 40 °C l'activité de 50 mg du catalyseur Rh40 seul ou bien dilué dans 150 mg

de l'alumine alpha (Figure III.2). En effet, cette alumine est inactive en hydrogénation et possède une faible surface spécifique.

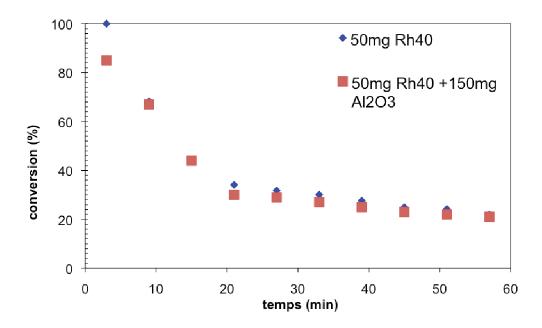


Figure III.2 : Effet de dilution du lit catalytique sur l'évolution de la conversion et la désactivation obtenues sur le catalyseur Rh35 à 40 °C

Les deux courbes sont semblables excepté dans les premières minutes de réaction. On voit en effet que la dilution du catalyseur a pour conséquence une baisse de son activité initiale. L'ajout d'alumine a permis d'isoler les grains de catalyseur limitant ainsi leur échauffement. La température locale du catalyseur est donc plus proche de la température de réaction fixée par l'expérimentateur. L'activité du catalyseur est alors moins perturbée par des phénomènes de diffusion thermique. Nous pouvons par la même occasion constater une désactivation rapide du catalyseur en début de réaction pour passer de 80 % de conversion à 30 % en vingt minutes. La perte d'activité se ralentit alors pour se stabiliser à 20 % de conversion.

5.3. Recherche des conditions opératoires

L'objectif de notre étude est de comparer les performances des différents catalyseurs préparés en hydrogénation de l'acrylonitrile. Nous avons donc choisi de faire varier plusieurs paramètres pour définir les meilleures conditions de manière à être en (i) en régime cinétique, (ii) pour une conversion initiale inférieure à 60 % (iii) avec une conversion de 20 % pour un temps comparable.

Camille La Fontaine ayant montré que les catalyseurs les plus actifs en hydrogénation des nitriles étaient à base de Rh et les moins actifs à base de Pd, nous nous sommes donc, dans un premier temps, consacré à l'étude des conditions réactionnelles avec le catalyseur CRh35 présentant une accessibilité moyenne, soit dans la situation la plus contraignante.

| Température | 40 | °C | 60° | °C | 70 | °C |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Débit (ml/min) | 30 | 60 | 30 | 60 | 30 | 60 |
| Masse de catalyseur + | | | | | | |
| masse de diluant | | | | | | |
| 50+150 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| 40+160 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| 30+170 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| 20+180 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| 10+190 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |

Tableau III-5 : Synthèse des manipulations effectuées avec le CRh35

La recherche des conditions expérimentales (Tableau III-5) avec le CRh35 s'avère donc infructueuse, car nous n'avons jamais réussi à avoir une conversion inférieure à 100%. Nous avons donc poursuivi nos recherches en testant les catalyseurs présentant une accessibilité plus faible soit en raison d'une taille de particules plus importante soit en raison d'un empoisonnement de surface dû à l'ajout d'un additif inactif (le germanium).

| Température | 40 | °C | 50° | °C | 60 | °C |
|----------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Débit (ml/min) | 30 | 60 | 30 | 60 | 30 | 60 |
| Catalyseur | 10 mg de catalyseur + 190 mg de diluant. | | | | | |
| CRh20 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| CRh20Ge1 | C=100% | C =70% | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| CRh20Ge2 | C =80% | C =50% | C=50% | C=50% | C =70% | C=70% |

Tableau III-6 : Synthèse des manipulations effectuées avec les catalyseurs CRh20, CRh20Ge1, CRh20Ge2

Le Tableau III-6 nous montre que contrairement à nos espérances la diminution d'accessibilité métallique n'a pas ou peu d'effet sur l'activité du catalyseur excepté pour le catalyseur CR20Ge2. Il paraît donc difficile de continuer l'étude avec les catalyseurs à base de rhodium. Nous nous sommes donc dirigés vers les catalyseurs à base de Pd qui étaient les moins actifs pour l'hydrogénation de l'acétonitrile. Le Tableau III-7 résume ainsi les recherches effectuées avec le CPd35.

| Température | 40 | °C | 50 | °C |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Débit (ml/min) | 30 | 60 | 30 | 60 |
| Masse de catalyseur + masse de diluant | | | | |
| 50 + 150 | C=100% | C=100% | C=100% | C=100% |
| 25 + 175 | C =90% | C =95% | C=100% | C=100% |
| 10 + 190 | C=80% | C =80% | C=100% | C=100% |

Tableau III-7 : Synthèse des manipulations effectuées avec le CPd35

Comme pour le rhodium, il semble impossible d'obtenir les conversions désirées et donc de trouver les conditions opératoires avec un catalyseur au palladium de faible accessibilité métallique (Tableau III-7).

L'étude de l'hydrogénation sélective dans les conditions que nous avons fixées semble impossible nous allons donc nous diriger vers un autre nitrile insaturé : le 3-pentènenitrile.

N'ayant pas optimisé les conditions expérimentales, il nous est impossible de comparer les sélectivités obtenues à iso-conversion. Malgré tout, nous pouvons présenter une allure de la répartition des produits issus de la réaction à titre indicatif sur les différents catalyseurs étudiée en fonction du temps. De façon générale, un mélange de propylamine (PAM), d'allylamine (AAM) parmi une grande proportion de propionitrile (PNE) est obtenu. Aucun autre produit n'est formé. Nous avons pu le vérifier en réalisant le bilan carbone et en s'assurant qu'il était complet. (Figure III.3).

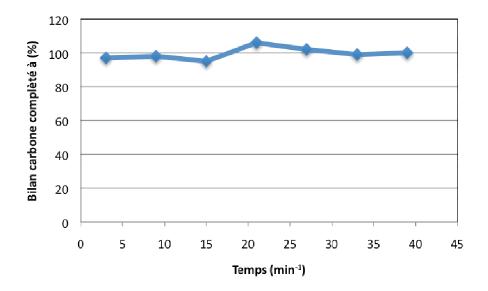


Figure III.3: Bilan carbone obtenu pour le catalyseur CRh20

- Catalyseur à base de Rh :

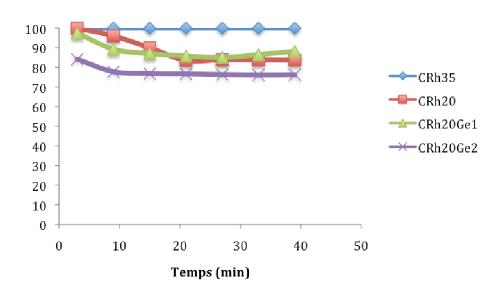


Figure III.4 : Conversion au cours du temps des catalyseurs à base de rhodium

Le Figure III.4 montre quels que soient les catalyseurs à base de rhodium, de moyenne ou faible accessibilité métallique, encombré par une ou deux monocouche de germanium, le catalyseur reste très actif au cours du temps.

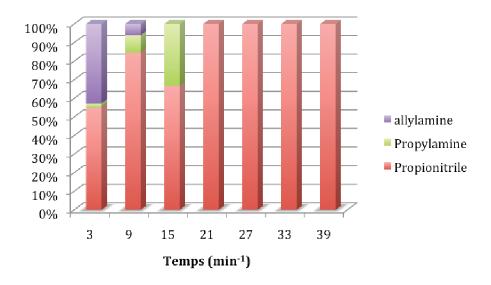


Figure III.5 : Répartition des produits de réaction pour le catalyseur CRh35

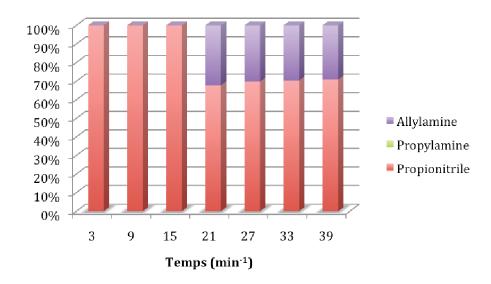


Figure III.6 : Répartition des produits de réaction pour le catalyseur CRh20

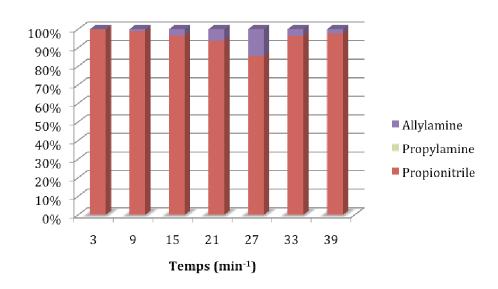


Figure III.7 : Répartition des produits de réaction pour le catalyseur CRh20Ge1

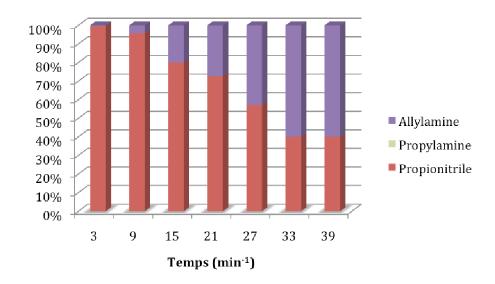


Figure III.8 : Répartition des produits de réaction pour le catalyseur CRh20Ge2

Nous pouvons observer que la répartition des produits de réaction en fonction du temps varie rapidement sur les *Figure III.6, Figure III.7, Figure III.8*. En effet, les catalyseurs produisent au départ une majorité de propionitrile. Il y a malgré tout une différence entre les catalyseurs ayant des tailles de particules différentes, le catalyseur possédant les particules les plus petites (CRh35) produit dans les premières minutes de l'allylamine puis ne forme que du propionitrile au-delà de 20 minutes. Par contre, le catalyseur avec des particules plus grosses (CRh20) ne produit que du propionitrile en début de réaction et après vingt minutes de réaction, forme plus de 30 % d'allylamine. De plus, lorsque l'on modifie le catalyseur par l'ajout d'un dopant tel que le germanium, en fonction du nombre de monocouche introduite, la répartition des produits de réaction est différente. L'ajout d'une monocouche (CRh20Ge1) induit une diminution de la quantité d'allylamine produite par rapport au catalyseur parent (CRh20). Lorsque l'on ajoute deux monocouches, au contraire, cela accroit la quantité d'allylamine produite.

Le Rh paraît donc performant pour la production d'amine primaire insaturée uniquement lors les premières minutes de réaction avec des particules de tailles moyennes et après un certain temps avec des particules de grandes tailles. Par contre en régime stabilisé, il s'avère totalement inintéressant seul. En revanche, un ajout de germanium à la

surface du rhodium modifie les performances du catalyseur. On obtient alors la formation d'allylamine, produit recherché, en quantité importante à savoir 60 % sur le catalyseur CRh20Ge2.

- Catalyseur à base de Pd :

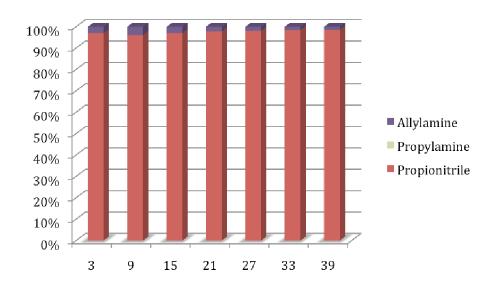


Figure III.9 : Répartition des produits de réactions pour le catalyseur Pd35

A l'opposé du Rh, le palladium ne produit que très peu d'allylamine (au plus 3 %) et beaucoup de propionitrile. De plus, ce catalyseur ne semble pas se désactiver au cours du temps quelles que soient les conditions opératoires, comme le montre la Figure III.10. Ainsi, même en réalisant la réaction à 5°C, la conversion atteint 100 %.

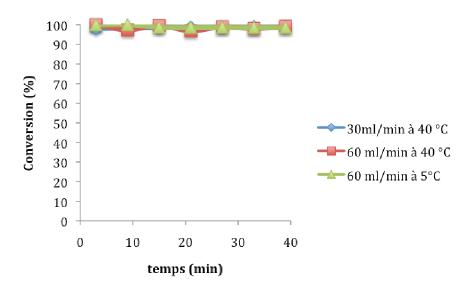


Figure III.10 : Evolution de la conversion au cours du temps du catalyseur CPd35 en fonction du débit total de gaz utilisé

6. CONCLUSION

L'hydrogénation sélective de l'acrylonitrile n'a pu être étudiée complètement car nous n'avons pas réussi à trouver les conditions opératoires idéales pour être en régime cinétique sur notre montage. En revanche, cela nous a permis d'observer des tendances pour le comportement des catalyseurs.

Ainsi, nous avons vu que les catalyseurs sont très actifs et ne se désactivent pas ou quasiment pas au cours du temps quelles que soient les conditions : débit gazeux plus au moins élevé, température de réaction basse ou très basse (5 °C).

Nous avons pu constater que le métal employé joue un rôle important dans la la répartition des produits de réaction. Le palladium ne produit que du propionitrile alors que le rhodium conduit à la formation d'allylamine (amine désirée).

Ensuite nous avons remarqué que suivant la taille des particules, le rhodium ne donnait pas les mêmes produits au cours du temps. Une taille moyenne de particules (CRh35) entraîne une formation d'allylamine seulement durant les premières minutes de réaction alors que des particules plus grosses (CRh20) ne produisent de l'allylamine qu'après un certain temps sous flux réactionnel.

Un ajout de dopant, le germanium, introduit par greffage organométallique à la surface de grosses particules de rhodium, a permis de modifier la quantité d'allylamine produite. Après avoir ajouté l'équivalent de deux monocouches de germanium soit 0,8 %, nous avons une augmentation du taux d'allylamine produite jusqu'à 60 %, alors qu'avec une monocouche, la formation de cette amine insaturée est diminuée. Il aurait peut-être été intéressant d'étudier la réaction avec un catalyseur surchargé en germanium, pour voir jusqu'où nous pouvions augmenter la production d'allylamine.

Références bibliographiques

- [1] M. Karpf, R. Trussardi, The Journal of Organic Chemistry. 66 (2001) 2044-2051.
- [2] C. La Fontaine, L. Pirault-Roy, I. Boghian, C. Kappenstein, Studies in Surface Science and Catalysis. 162 (2006) 577-584.
- [3] J. Barrault, Y. Pouilloux, Catalysis Today. 37 (1997) 137-153.
- [4] M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Journal of Catalysis. 143 (1993) 187-200.
- [5] A. Baiker, D. Monti, Y.S. Fan, Journal of Catalysis. 88 (1984) 81-88.
- [6] A. Baiker, Studies in Surface Science and Catalysis. 41 (1988) 283-290.
- [7] J. Barrault, S. Brunet, N. Essayem, A. Piccirilli, C. Guimon, J.P. Gamet, Studies in Surface Science and Catalysis. 78 (1993) 305-312.
- [8] C. La Fontaine, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2007.

CHAPITRE IV.

PARTIE PENTENENITRILE

La production d'amines insaturées est intéressante notamment pour la synthèse de produits pharmaceutiques et difficile. L'étude du chapitre précédent concernait l'hydrogénation d'un nitrile insaturé possédant une double liaison C=C conjuguée à la fonction nitrile (l'acrylonitrile), à présent nous allons nous concentrer sur un nitrile ne présentant pas ce genre de conjugaison : le 3-pentènenitrile.

En ce qui concerne les catalyseurs, notre choix s'est orienté vers les catalyseurs à base de Ni, Pt, Rh, Pd et de Ru supportés sur Al₂O₃ afin d'étudier l'effet du métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur lors de l'hydrogénation. L'étude s'est aussi axée sur l'effet du support ou d'un ajout par greffage organométallique.

Dans un premier temps, les conditions opératoires ont été optimisées pour avoir un pourcentage constant de l'ordre de 3 % de 3-pentènenitrile dans la phase gaz. Ensuite, les catalyseurs choisis ont été caractérisés et évalués. Enfin, les performances des catalyseurs ont été comparées en fonction des paramètres étudiés : effet du support, du métal, de l'ajout, ... Les informations concernant les conditions opératoires, les méthodes de préparation ou de caractérisation sont rassemblées dans la partie expérimentale.

1. Généralités sur le 3-pentènenitrile

Le 3-pentènenitrile est connu pour son utilisation dans la synthèse d'adiponitrile : un dinitrile utilisé pour la synthèse de nylon 6,6.

Le 3-pentènenitrile est synthétisé par hydrocyanation du butadiène lors de la synthèse de l'adiponitrile [1] dont le procédé le plus utilisé est celui développé par la société DuPont :

2. Mise au point des conditions opératoires

Dans un premier temps, comme pour l'acrylonitrile, le montage disponible ainsi que les conditions opératoires ont dû être modifiés et adaptés afin de permettre de fonctionner avec le 3-pentènenitrile comme réactif. Il a donc fallu tout d'abord déterminer la température du saturateur afin de parvenir à une pression partielle de 3-pentènenitrile de 3 % dans le gaz vecteur (hydrogène-azote). Une étude a été menée pour calculer les coefficients de la loi d'Antoine à l'aide de données issues de la littérature (Figure IV.1). A partir de cette courbe et de la pression partielle que nous avions fixée à 3 %, nous avons déterminé la température du saturateur à fixer soit 52 °C, ce qui impose une contrainte supplémentaire par rapport à l'acétonitrile ainsi que l'acrylonitrile car nous devons maintenir une température d'au moins 52 °C dans toutes les canalisations se trouvant entre le dernier saturateur et le réacteur pour éviter toute condensation du nitrile et donc éviter d'avoir une teneur irrégulière dans notre flux gazeux.

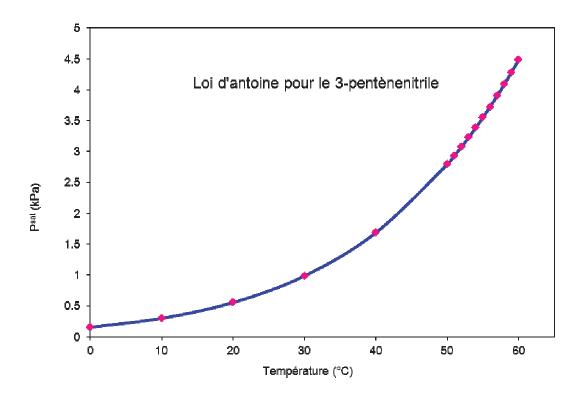


Figure IV.1 : Pression partielle en 3-pentènenitrile en fonction de la température calculée à l'aide de la loi d'Antoine

Dans un premier temps, nous avons dû nous assurer que la charge en pentènenitrile, établie par les saturateurs, était stable. Pour cela nous avons effectué des injections au cours du temps, le résultat est présenté en Figure IV.2. Nous pouvons donc constater que l'aire est relativement stable avec une erreur de seulement 6 %.

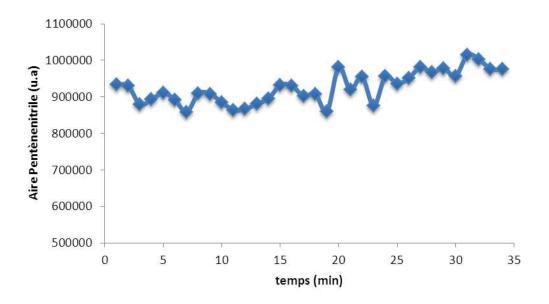


Figure IV.2 : Stabilité de la charge en pentènenitrile au cours du temps

Ensuite, mon travail a porté sur la mise au point des conditions d'analyses. En effet, lors de l'hydrogénation du 3-pentènenitrile, les produits suivants sont attendus : la 3-pentèneamine, la di-3-pentèneamine, la tri-3-pentèneamine, l'allylamine, la butylamine, le butyronitrile, la 2-methylpyrrolidine, la pentylamine, le valéronitrile, la pipéridine, la dipentylamine, la tripentylamine. Les premiers essais ont montré que les colonnes capillaires utilisées en CPG ne pouvaient séparer les produits attendus quelles que soient les conditions imposées (débit, pulses de pression, température,...). Nous avons donc dû rechercher et tester d'autres colonnes. Notre choix s'est fixé sur une colonne CP-Volamine qui permettait d'obtenir des temps de rétention différents lorsque les produits purs étaient injectés, les conditions d'analyses sont résumées dans le Tableau III-1 suivant :

| Chromatographie | Varian CP 3800 GC |
|------------------------------|--|
| Colonne | CP Volamine 30 x 0,32 |
| Température injecteur | 220 °C |
| Température colonne | 75 à 200 °C (+15°C.min ⁻¹) |
| Débit colonne | 9,6 cm ³ /min |
| Gaz vecteur (débit) | H_2 (30 cm ³ /min) |
| Détecteur (température) | FID (250 °C) |
| Volume de boucle | 0.25 cm^3 |
| Split ratio | 100 |
| Durée de l'injection | 9 s |
| Temps entre chaque injection | 12 min |

Tableau IV-1 : Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

L'étalonnage a été réalisé afin de pouvoir relier la réponse de la chromatographie à la concentration du produit analysé. Les temps de rétention des produits purs dans nos conditions d'analyse sont reportés dans le Tableau III-2 exceptés les amines insaturées (la 3-pentèneamine, la di-3pentèneamine, la tri-3-pentèneamine). En effet ces amines insaturées ne sont pas disponibles commercialement. Une synthèse a été envisagée mais malheureusement aucune publication concernant leur préparation n'a été trouvée. Une

seule publication relatant l'utilisation de la 3-pentèneamine annonce qu'elle était fournie dans le cadre de l'étude par la société néerlandaise DSM. Nous avons contacté cette société pour obtenir ce produit mais notre demande n'a pas abouti. Malgré cet inconvénient majeur nous avons choisi de poursuivre l'étude afin de vérifier si nous avons, lors d'une réaction d'hydrogénation, un bilan carbone correct, auquel cas nous pourrons supposer qu'il n'y a pas de production de ces amines insaturées. Les temps de rétention n'excédant pas 10.5 min, les injections pour analyser les effluents gazeux peuvent se faire toutes les 12 minutes.

| Composé | Formule | Temps de rétention (min) | |
|---------------------|---|--------------------------|--|
| Allylcyanide | CH ₂ CHCH2CN | 1.4 | |
| Butylamine | CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂ | 1.5 | |
| Butyronitrile | CH ₃ (CH ₂) ₂ CN | 1.6 | |
| 2-Methylpyrrolidine | C ₅ H ₁₁ N | 2.1 | |
| Pentylamine | CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂ | 2 .2 | |
| Valéronitrile | CH ₃ (CH ₂) ₃ CN | 2.4 | |
| 3-Pentènenitrile | CH₃CHCHCH2CN | 2.5 | |
| Piperidine | C ₅ H ₁₁ N | 2.7 | |
| Dipentylamine | $(CH_3(CH_2)_4)_2NH_2$ | 6.3 | |
| Tripentylamine | $(CH_3(CH_2)_4)_3NH_2$ | 9.6 | |

Tableau IV-2 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies dans le Tableau III-1

3. Evaluation des performances des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine

Les catalyseurs préparés sont constitués d'un métal noble (platine, rhodium, palladium, ruthénium ou nickel), de teneur 1% en masse pour le Pt, le Rh, le Pd, le Ru et 5% en masse pour le Ni, supporté sur alumine. L'alumine choisie est l'alumine Oxid C, dont la faible cristallinité conduit à un bon contraste entre le support et le métal lors des analyses par microscopie électronique.

Pour réaliser l'imprégnation du support, différents précurseurs métalliques ont été utilisés. Le Tableau III-3 indique pour chaque métal le précurseur employé.

| Précurseur métallique | Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ | Rh(acac) ₃ | Pd(acac) ₂ | Ni(NO ₃) ₂ | Ru(acac) ₃ |
|--------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Code | Pt | Rh | Pd | Ni | Ru |

Tableau IV-3 : Précurseurs métalliques utilisés

Les précurseurs chlorés ont là encore été volontairement écartés.

3.1. Mesure de l'accessibilité métallique des catalyseurs

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'accessibilité métallique des différents catalyseurs préparés. La chimisorption d'hydrogène a été employée pour l'ensemble des échantillons. Afin de vérifier les valeurs obtenues, les catalyseurs ont également été analysés par microscopie électronique. Pour comparer les résultats des deux méthodes, nous avons effectué nos calculs de taille moyenne des particules ou d'accessibilité métallique, en faisant l'hypothèse de particules cubiques. Le Tableau III-4 regroupe les résultats obtenus pour tous les catalyseurs préparés.

| | | Accessibilité métallique et taille des | | | |
|----------------------|------------|--|--------|--------------|----|
| | | particules | | | |
| | | Chimisorption d'H ₂ | | Microscopie | |
| Catalyseur à base de | Teneur | | | électronique | |
| | métallique | D% | đ (nm) | đ (nm) | D% |
| Pt | 1 % | 35 | 2.6 | 3.2 | 30 |
| Rh | 1 % | 35 | 2.3 | 2.8 | 32 |
| Pd | 1 % | 40 | 2,4 | 2,6 | 37 |
| Ru | 1 % | 28 | 3.8 | 3.8 | 28 |
| Ni | 5 % | 13 | 6.5 | 7.4 | 11 |

Tableau IV-4 : Mesures d'accessibilité métallique obtenues par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique pour les différents catalyseurs préparés

Nous pouvons constater une bonne corrélation entre les deux techniques employées pour caractériser les catalyseurs. Les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène sont donc validés par les analyses en microscopie électronique en transmission. L'accessibilité métallique est d'environ 30 % à 40 % quel que soit le métal (Pt, Rh, Pd, Ru) ce qui permettra de comparer les catalyseurs. La valeur est plus faible pour le nickel en raison de la plus forte teneur en métal de ce catalyseur.

3.2. Résultats des tests catalytiques

Pour pouvoir valider les résultats des évaluations catalytiques menées sur les différents échantillons, il est impératif que nos conditions opératoires nous placent en régime cinétique. En effet, des limitations diffusionnelles perturberaient les performances des catalyseurs et fausseraient les conclusions que l'on pourrait tirer de leur comparaison. Pour mettre en évidence l'absence de telles limitations, nous avons cherché à vérifier la

proportionnalité entre la masse de catalyseur et la conversion initiale. Nous avons donc déterminé la conversion initiale obtenue sur différentes masses d'un même catalyseur et tracé la courbe correspondante. La Figure IV.3 présente les résultats obtenus sur le catalyseur à base de Pt.

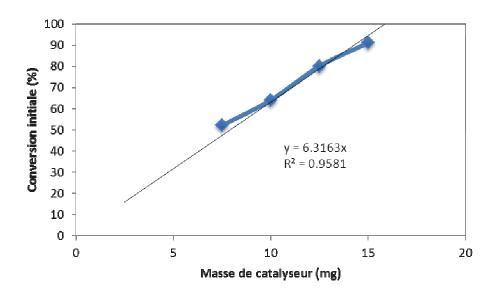


Figure IV.3 : Conversion initiale du catalyseur à base de Pt en fonction de la masse

La relation linéaire entre la conversion initiale et la masse du catalyseur nous permet donc de conclure à l'absence de limitations diffusionnelles. Nos conditions opératoires nous placent bien en régime chimique. La même tendance peut être observée sur les autres catalyseurs excepté pour le Pd qui présente une activité de 100 % quelle que soit la masse de catalyseur. Ce catalyseur sera donc évincé de l'étude car nous ne sommes pas en régime cinétique.

Cette étude s'est développée autour de deux axes : (i) l'effet de la nature du métal, (ii) l'effet d'un ajout de germanium ou d'étain sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

3.2.1 Activité des catalyseurs



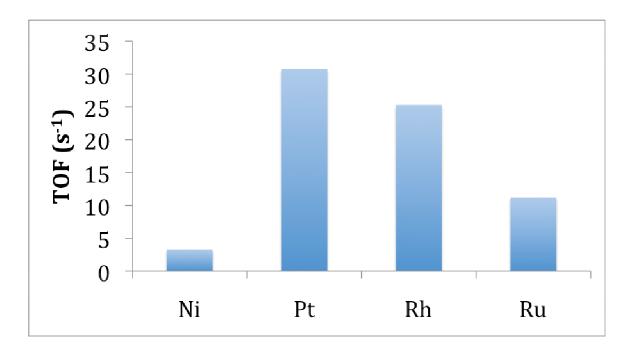


Figure IV.4 : Activité initiale des catalyseurs monométalliques étudiés à 70 °C

Il apparaît clairement que le rhodium et le platine sont les métaux les plus actifs. Le nickel présente l'activité initiale la plus faible malgré la forte teneur en métal (5 %) et le ruthénium est moins actif que le Pt et le Rh.

Nous ne pouvons comparer ces catalyseurs à celui à base de palladium. En effet, nous n'avons pas réussi à diminuer la conversion en dessous de 100 % et ce quelle que soit la diminution de la masse de catalyseur employé. La Figure IV.5 présente le résultat obtenu avec seulement 5 mg de catalyseur et 195 mg de diluant. Il ne semblait pas convenable pour assurer la reproductibilité de réduire la masse de catalyseur en dessous de 5 mg.

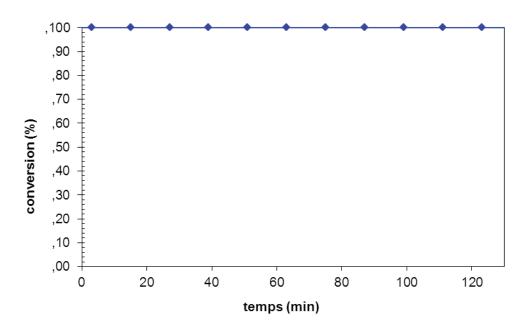


Figure IV.5 : Evolution du taux de conversion avec 5 mg de Pd dont la dispersion est de $40\,\%$

3.2.2 Stabilité des catalyseurs

La Figure IV.6 présente l'évolution de l'activité relative des catalyseurs au cours de la réaction à 70 °C. L'activité relative a été définie comme le rapport de l'activité à l'instant t et l'activité initiale.

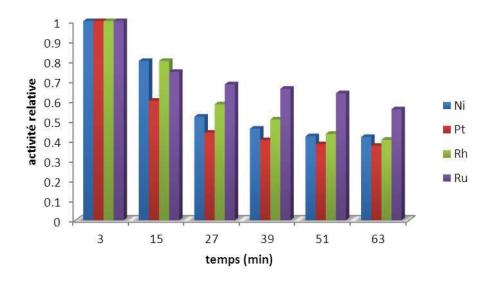


Figure IV.6 : Activité relative des catalyseurs au cours du temps à 70 °C

Tous les catalyseurs se désactivent au cours du temps. Toutefois, le catalyseur à base de Pt est le moins résistant à la désactivation tandis que celui à base de Ru perd le moins vite son activité.

3.2.3 Sélectivité des catalyseurs

Selon la littérature, la distribution des produits de réaction dépend beaucoup de la nature du métal de base du catalyseur. C'est ce que nous avons pu vérifier au cours de notre étude. La Figure IV.7 présente à cet effet les sélectivités obtenues sur les catalyseurs monométalliques à 20 % de conversion pour une température de réaction de 70 °C.

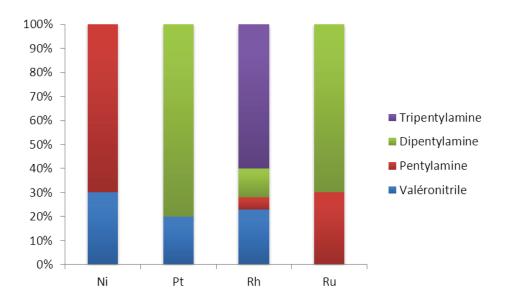


Figure IV.7 : Sélectivité des catalyseurs monométalliques à isoconversion 20 % à 70 °C

Il apparaît clairement que le ruthénium est le métal le plus sélectif en amines alors que le nickel l'est le moins. Toutefois, le nickel est le plus performant pour produire l'amine primaire, puis vient le ruthénium ensuite le rhodium. Le platine ne produit pas de pentylamine. Les catalyseurs à base de nickel et de platine sont sélectifs envers une amine alors que le rhodium et le ruthénium conduisent à un mélange d'amines.

3.2.4 Bilan carbone

Afin de s'assurer que tous les produits de réaction ont été identifiés et quantifiés, nous avons réalisé un bilan carbone pour chaque expérience.

En effet, la quantité de 3-pentènenitrile injectée est connue précisément. De même, la quantité de 3-pentènenitrile n'ayant pas réagi et les quantités des différents produits de réaction connus sont déterminées par les analyses effectuées au cours de l'évaluation catalytique. Ainsi, ces quantités peuvent être mises en balance en tenant compte du nombre d'atomes de carbone présents dans chaque espèce. Il est alors possible de mettre en évidence un produit non identifié qui serait caché dans un pic de produit existant (tous les pics du chromatogramme ont été attribués) ou mettre en évidence une éventuelle accumulation de carbone au niveau du catalyseur lors de la désactivation.

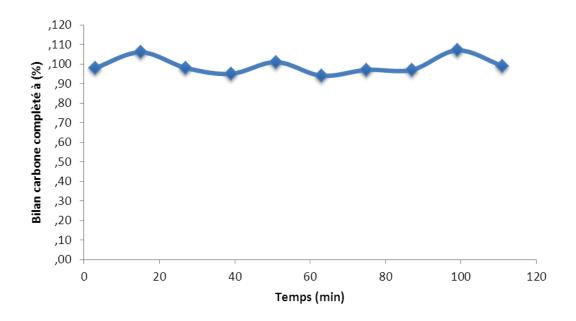


Figure IV.8 : Exemple de bilan carbone réalisé lors de l'évaluation du catalyseur à base de Rh

La Figure IV.8 représente à titre d'exemple, le bilan carbone réalisé lors de l'évaluation du catalyseur à base de rhodium en l'hydrogénation du 3-pentènenitrile. On peut donc voir que le bilan carbone oscille autour de $100 \% \pm 5 \%$ et ceci est observé pour tous les catalyseurs. On peut donc considérer qu'il n'y a pas de production d'un produit non étalonné et donc pas de production d'amine insaturée.

De même, on peut conclure que la désactivation observée est due probablement à une trop forte adsorption de certaines espèces à la surface du catalyseur et non à la formation de coke.

4. Evaluation des performances des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ modifiés par ajout de germanium ou d'étain

Les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine ont montré des performances intéressantes en hydrogénation du 3-pentènenitrile. Le catalyseur à base de platine est ainsi particulièrement actif. Néanmoins, ce catalyseur ne permet pas la production de pentylamine. Aussi, nous avons souhaité modifier ce catalyseur pour favoriser la formation d'amine primaire. Une possibilité est l'ajout de promoteurs. Ceuxci peuvent être variés et avoir des effets différents.

Ainsi, en hydrogénation des nitriles, des auteurs ont mis en évidence l'effet promoteur d'éléments tels que le magnésium ou le potassium sur l'activité et la sélectivité de catalyseurs à base de nickel en hydrogénation de l'acétonitrile [2, 3]. En effet, la présence de cations tels que Mg^{2+} ou K^+ sous forme d'oxydes permet d'augmenter la densité électronique du nickel grâce à un transfert de charge [4-6]. La force de l'interaction entre le nickel et les imines ou les amines (composés électrodonneurs) diminue, ce qui conduit à faciliter leur désorption. La fréquence de travail des sites métalliques est alors plus grande et les réactions de condensation sont défavorisées.

Notre choix s'est porté sur le germanium et l'étain aux propriétés électroniques différentes selon la littérature. Le germanium serait en effet électroaccepteur [7] et l'étain électrodonneur [8, 9]. Afin d'obtenir une interaction spécifique entre le métal de base du catalyseur et l'élément ajouté, nous avons choisi de modifier nos catalyseurs par greffage organométallique.

De tels catalyseurs modifiés selon cette méthode ont déjà démontré des performances intéressantes pour des réactions de transformation d'hydrocarbures [10, 11] ou d'hydrogénation sélective de composés carbonylés insaturés [12].

4.1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs modifiés ont été préparés par greffage organométallique, dont la méthode est décrite en partie expérimentale.

Les quantités introduites lors du greffage organométallique sont exprimées en monocouches de germanium ou d'étain, une monocouche correspondant à la quantité d'atomes de germanium ou d'étain permettant de recouvrir exactement la totalité des atomes de métal de surface du métal de base. Ainsi, lors des préparations, nous avons introduit un huitième, un quart, une demi ou une monocouche de germanium ou d'étain. Les échantillons correspondants sont répertoriés dans le Tableau IV-5 :

| Catalyseurs | Teneur métallique (%massique) | Référence |
|--|-------------------------------|-----------|
| Pt / Al ₂ O ₃ | 1% Pt | Pt |
| Pt1/8Ge / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,05% Ge | Pt1/8Ge |
| Pt1/4Ge / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,1% Ge | Pt1/4Ge |
| Pt1/2Ge / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,2% Ge | Pt1/2Ge |
| PtGe / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,4% Ge | PtGe |
| Pt1/8Sn / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,05% Sn | Pt1/8Sn |
| Pt1/4Sn / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,1% Sn | Pt1/4Sn |
| Pt1/2Sn / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,2% Sn | Pt1/2Sn |
| PtSn / Al ₂ O ₃ | 1% Pt + 0,4% Sn | PtSn |

Tableau IV-5 : Récapitulatif des catalyseurs préparés par greffage organométallique, le catalyseur de base étant le Pt / Al_2O_3 dont l'accessibilité métallique est de 35 %

4.2. Caractérisation des catalyseurs

4.2.1 Accessibilité métallique

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'accessibilité métallique des différents catalyseurs préparés. La chimisorption d'hydrogène a été employée pour l'ensemble des échantillons. Certains catalyseurs ont également été analysés par

microscopie électronique. Le Tableau IV-6 regroupe les résultats obtenus pour tous les catalyseurs préparés.

| | Accessibilité métallique et taille des | | | | |
|----------------------|--|--------|-------------|--------|--|
| | I | | | | |
| | Chimisorption d'H ₂ | | Microscopie | | |
| | - | _ | électro | onique | |
| Catalyseur à base de | D% | đ (nm) | đ (nm) | D% | |
| Pt | 35 | 2.6 | 3.2 | 30 | |
| Pt1/8Ge | 20 | 4.6 | - | - | |
| Pt1/4Ge | 10 | 9.5 | 2.15 | 43 | |
| Pt1/2Ge | 10 | 9.5 | - | - | |
| PtGe | 10 | 9.5 | - | - | |
| Pt1/8Sn | 10 | 9.5 | 2.12 | 44 | |
| Pt1/4Sn | 10 | 9.5 | - | - | |
| Pt1/2Sn | 10 | 9.5 | - | - | |
| PtSn | 10 | 9.5 | - | - | |

Tableau IV-6 : Mesures d'accessibilité métallique obtenues par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique pour les différents catalyseurs préparés

Pour le catalyseur monométallique, nous obtenons une bonne corrélation entre les deux méthodes d'analyse. Il n'en va pas de même pour les catalyseurs modifiés. Cela a déjà été observé lors de travaux précédents au laboratoire [13, 14]. En effet, l'ajout de composés à la surface du platine influe très vite sur la capacité du catalyseur à réaliser la chimisorption dissociative de l'hydrogène en raison de la raréfaction de sites actifs

adjacents. Une chute très rapide de l'accessibilité métallique est alors observée dès l'ajout de faible quantité de germanium ou d'étain [11, 14, 15]. En revanche, les analyses par microscopie montrent toujours que soit l'ajout ne modifie pas la taille de la particule, soit la taille diminue, ce que l'on observe ici. L'ajout est toujours présent sous forme adatome à la surface et la formation d'alliage n'a lieu que pour des quantités greffées importantes (supérieures à une demi-monocouche) [11, 14, 15].

4.3. Résultats des tests catalytiques

4.3.1 Activité des catalyseurs

La Figure IV.9 compare l'activité initiale des catalyseurs. Cette activité a été calculée en utilisant le nombre de sites déterminés par la chimisorption. En effet, on estime que cette donnée est plus représentative de l'accessibilité à la surface du catalyseur que la valeur que l'on pourrait déduire de la taille des particules mesurées en microscopie électronique.

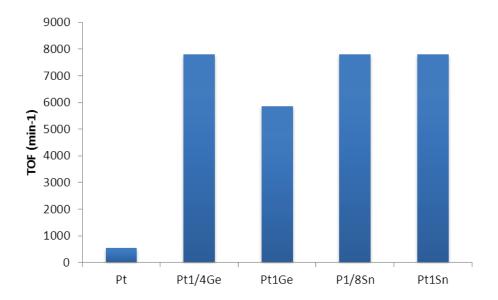


Figure IV.9 : Activité initiale des catalyseurs monométalliques ou modifiés pour une température de réaction de 70 °C. Le nombre de sites accessibles est déterminé à partir de la valeur obtenue en chimisorption.

L'ajout de germanium ou d'étain, multiplie par 8 l'activité du catalyseur par rapport au catalyseur parent. A l'exception du Pt1Ge, les catalyseurs modifiés ont la même activité. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter plus de 1/8 de monocouche d'étain et 1/4 de monocouche de germanium pour accroître l'activité catalytique. Toutefois, il est surprenant que l'ajout de germanium, composé électroaccepteur [6], et l'ajout d'étain, composé électrodonneur [7, 8], conduisent aux mêmes évolutions catalytiques. Il n'y a donc aucun effet apparent de l'ajout d'un électro-donneur ou d'un électro-accepteur Il semblerait donc que l'action de l'ajout soit plus un effet géométrique qu'électronique.

4.3.2 Stabilité des catalyseurs

La Figure IV.10 présente l'évolution de l'activité relative des catalyseurs au cours de la réaction à 70 °C. L'activité relative a été définie comme le rapport de l'activité à l'instant t et l'activité initiale.

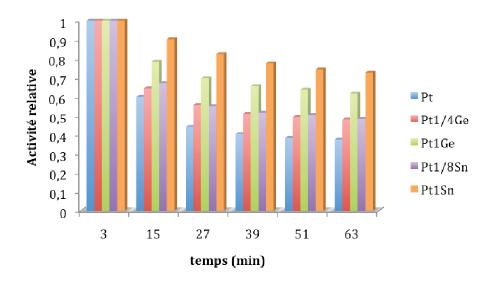


Figure IV.10 : Activité relative des catalyseurs à base de Pt modifié par ajout de germanium ou d'étain à 70 °C

On constate donc que l'ajout d'un promoteur diminue la désactivation du catalyseur à base de Pt. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en ajout est importante.

4.3.3 Sélectivité des catalyseurs

Nous avons testé l'influence de l'ajout sur la sélectivité des catalyseurs. La Figure IV.11 montre les sélectivités obtenues.

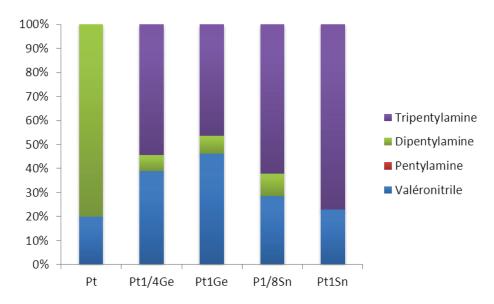


Figure IV.11 : Sélectivité des catalyseurs modifiés par ajout de germanium ou d'étain à $70\,^{\circ}\mathrm{C}$

Quel que soit l'ajout (germanium ou étain), la sélectivité en valéronitrile augmente et donc celle en amines diminue. De plus, ces ajouts modifient la sélectivité en amines. En effet, la production d'amine secondaire est très fortement diminuée et la production d'amine tertiaire est favorisée. Les catalyseurs étant en présence d'air après le greffage, il est possible qu'une partie du germanium ou de l'étain se soit oxydée. Dans ce cas, les oxydes formés pourraient se comporter comme des acides de Lewis. La présence de ces sites acides favoriserait alors les réactions de condensation conduisant à la formation d'amines tertiaires.

Que ce soit en activité ou en sélectivité, l'ajout de germanium ou d'étain influe de la même manière sur les performances du catalyseur. Il semble donc qu'un effet géométrique ou acide de ces ajouts soit plus important qu'un effet électronique éventuel.

Afin de comprendre le rôle de ces ajouts sur le métal de base, nous avons réalisé un suivi par spectroscopie FTIR de l'adsorption de la molécule sonde CO pour mettre en évidence un éventuel effet électronique.

4.3.4 Etude en CO FTIR

Le catalyseur est pressé afin d'obtenir une pastille d'environ 20 mg. Elle est ensuite introduite dans la cellule de mesure. Nous faisons, ensuite, une réactivation de l'échantillon sous 60 ml/min d'H₂ à la dernière température de traitement subi par le catalyseur. Puis nous effectuons les mesures d'adsorption sous flux de CO (1 % de CO dans He). Enfin, nous suivons la désorption de CO sous flux d'He pour observer le CO fortement lié au catalyseur.

Nous avons ainsi obtenu les spectres suivants en Figure IV.12 et Figure IV.13 :

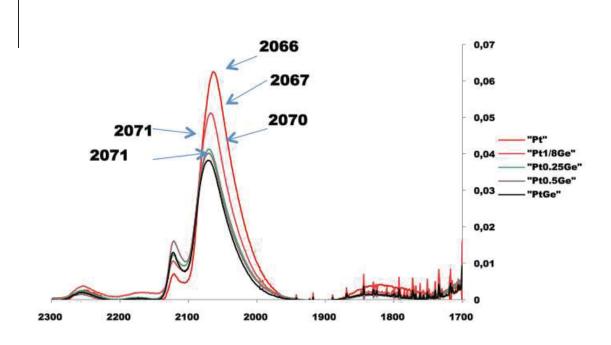


Figure IV.12 : Spectres du CO fortement adsorbé sur les catalyseurs PtxGe

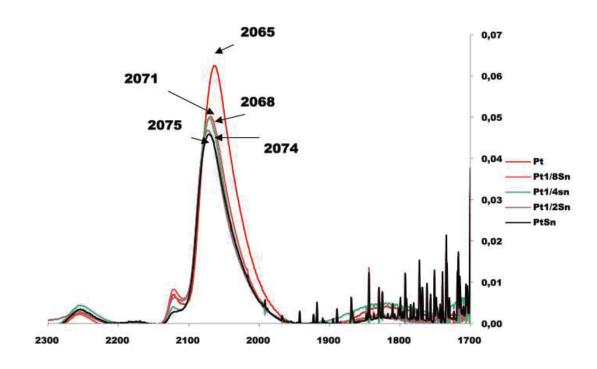


Figure IV.13 : Spectres du CO fortement adsorbés sur les catalyseurs PtxSn

Afin de déterminer si les modifications structurales sont associées à un effet géométrique ou/et à un effet électronique entre l'ajout et le platine, la fréquence de vibration du singleton CO a été déterminée pour tous les catalyseurs. A partir des spectres obtenus en désorption de CO, nous pouvons tracer des courbes de longueurs d'onde en fonction du taux de recouvrement (θ_{CO}). Par extrapolation, nous pouvons obtenir les valeurs théoriques de longueur d'onde à θ_{CO} =0, comme le montre la Figure IV.14.

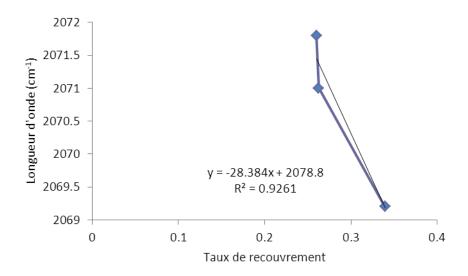


Figure IV.14: Calcul du singleton de CO sur le Pt1/8Sn

Tous les résultats sont présentés dans le Tableau IV-7 suivant :

| | Pt | Pt1/8M | Pt1/4M | Pt1/2M | PtM |
|------|------|--------|--------|--------|------|
| M=Ge | 2065 | 2061 | 2077 | 2075 | 2072 |
| M=Sn | 2065 | 2079 | 2074 | 2087 | 2079 |

Tableau IV-7 : Fréquence du singleton CO pour chaque catalyseur

Lors de l'ajout de germanium, nous pouvons remarquer que l'introduction de moins d'1/4 de monocouche, n'induit pas ou très peu de modification sur la longueur d'onde. Mais si l'on augmente la teneur en germanium au-dessus de cette valeur, un léger accroissement de la longueur d'onde apparaît, accroissement qui semble stable quelle que soit la quantité de Ge ajoutée par la suite.

L'ajout d'étain provoque une augmentation de la longueur d'onde dès l'introduction d'1/8 de monocouche. Pour des teneurs en étain plus élevées, aucun accroissement supplémentaire de la longueur d'onde n'est observé.

Dans les deux cas, la modification engendrée représente une augmentation de la longueur d'onde de plus de 10 cm⁻¹ ce qui selon une publication de Michel Primet signifie qu'il y a un effet électronique. De surcroît, une augmentation de la longueur d'onde

implique que l'effet électronique induit par le Ge ou Sn est un effet attracteur. Les publications relatent bien cet effet pour le Ge, alors que pour Sn, l'effet généralement indiqué est un effet électro-donneur. Borgna et coll. [7] ont mis en évidence l'effet électronique du germanium sur des alliages Pt-Ge préparés par co-imprégnation puis réduction à 500 °C. Ces auteurs ont montré que la formation de l'alliage avec le germanium électroaccepteur augmente le caractère électrophile du platine. Ce résultat a été établi à partir de l'hydrogénation compétitive du benzène et du toluène. Le toluène est meilleur électrodonneur que le benzène et forme donc avec le platine des liaisons π plus fortes. Or, l'adsorption du toluène, déjà favorisée par rapport au benzène sur le platine, l'est encore plus sur l'alliage. Ceci confirme que le caractère électrophile du platine a été renforcé par un effet électronique du germanium. Ce qui confirme nos résultats.

L'effet électrodonneur de l'étain a été discuté par Candy et coll. [8] lors de leur étude de catalyseurs Rh/SiO₂ modifiés par ajout d'étain par greffage organométallique. La caractérisation de ces échantillons par chimisorption de monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge révèle d'importantes différences. En effet, la bande d'absorption relative aux espèces CO pontées sur le rhodium disparaît avec l'introduction d'étain sur le catalyseur. Ces auteurs attribuent ce résultat à un phénomène d'isolement des atomes de rhodium les uns des autres. De plus, la fréquence de la bande d'absorption relative au CO adsorbé linéairement est de 2000 cm⁻¹ sur le catalyseur modifié par l'étain alors qu'elle était de 2055 cm⁻¹ sur le catalyseur parent. Toutefois, il ne semble pas que ces auteurs se soient assurés de l'absence d'interaction dipôle-dipôle entre molécules CO adsorbées. Or, de tels phénomènes conduisent à perturber considérablement les fréquences de vibrations. Cependant, Siri et coll. [8] ont confirmé l'effet électrodonneur de l'étain sur des catalyseurs à base de platine supportés sur alumine ou sur silice modifiés par greffage organométallique. En effet, tous leurs catalyseurs modifiés par l'étain présentent en XPS une baisse d'environ 1 eV de l'énergie de liaison du platine, attribuée à un transfert de charge de l'étain vers le platine. Mais ces résultats ont été obtenus pour une très forte teneur en étain de l'ordre de 2% pour une teneur en platine de 1%. Dans ces conditions, il serait surprenant que le platine ne subisse pas l'effet d'une telle teneur en étain. Nos résultats concernent un catalyseur sur lequel l'ajout se trouve à l'état d'adatome à la surface de la particule et pour des teneurs en modifiants très limitées. Il est donc tout à fait possible que dans nos conditions, très différentes des catalyseurs étudiés dans la littérature, nous n'obtenions pas le même résultat.

5. Evaluation des performances des catalyseurs supportés sur différents oxydes

Les performances en hydrogénation du pentènenitrile de catalyseurs à base de platine ou rhodium supportés sur alumine ont montré que ces catalyseurs étaient les plus actifs mais pas les plus sélectifs. Or les études sur l'hydrogénation de l'acétonitrile ont mis en évidence un rôle important du support pour orienter la sélectivité vers les amines primaires. Nous avons donc voulu évaluer les catalyseurs à base de platine ou de rhodium déposés sur d'autres supports. Différents supports ont été étudiés : TiO₂ pour la forte interaction qu'il crée avec les métaux (SMSI), CeO₂ pour ses propriétés d'oxydoréduction, SiO₂ pour ses propriétés neutres et MgO pour sa basicité. Nous avons alors préparé un certain nombre d'échantillons à base de platine ou de rhodium déposés sur ces supports. Après détermination de leur accessibilité métallique, ces catalyseurs ont été évalués en hydrogénation du pentènenitrile à 70 °C et comparés aux échantillons supportés sur alumine.

5.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation en excès de solvant. Les supports commerciaux se présentent sous forme de poudres très fines, ce qui impose un traitement préalable. Ce traitement permet d'obtenir des particules de supports de diamètre compris entre 0,1 mm et 0,25 mm puis de les purifier par calcination. Une fois ces étapes effectuées, les supports ont été caractérisés avant l'imprégnation des précurseurs métalliques.

5.1.1 Caractéristiques des supports

Les supports ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par mesure de leur surface spécifique et de leur volume poreux.

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X nous ont permis d'identifier les phases présentes dans les supports TiO₂, CeO₂ et MgO. Le diffractogramme obtenu pour le support TiO₂ est reproduit dans la Figure IV.15.

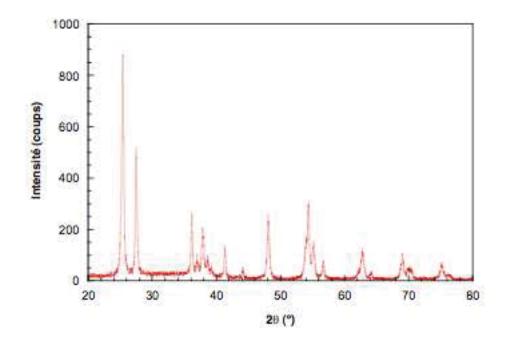


Figure IV.15: Diffractogramme du support TiO₂

Deux phases cristallines différentes de TiO₂ ont été mises en évidence sur ce diffractogramme : l'anatase et le rutile. Les caractéristiques de ces structures cristallines sont présentées dans le Tableau IV-8.

| | Fiche PDF | Structure cristalline | Paramètres de la |
|------------------|-----------|-----------------------|------------------|
| | (qualité) | Structure cristanine | maille (Å) |
| TiO ₂ | 21-1272 | Quadratique centrée | a = 3,785 |
| Anatase | (haute) | Quadratique centree | c = 9,514 |
| TiO ₂ | 21-1276 | Ove desti ave | a = 4,593 |
| Rutile | (haute) | Quadratique | c = 2,959 |

Tableau IV-8 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur TiO2

La caractérisation par diffraction des rayons X du support CeO₂ nous a permis d'obtenir le diffractogramme reproduit dans la Figure IV.16.

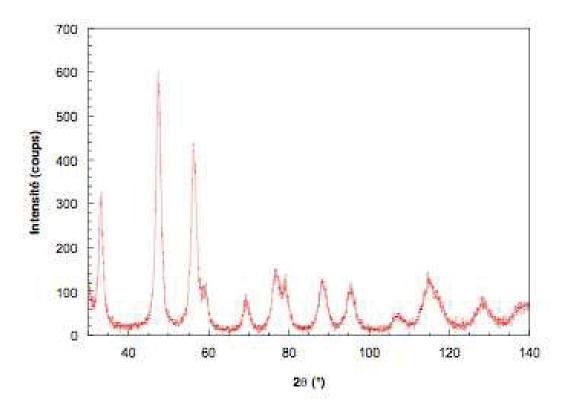


Figure IV.16: Diffractogramme du support CeO₂

A partir de ce diffractogramme, nous avons pu mettre en évidence la structure cristalline du support CeO₂. Ses caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau IV-9.

| | Fiche PDF | Ctmactana ariatallina | Paramètres de la |
|------------------|--------------------|--------------------------|------------------|
| | (qualité) | Structure cristalline | maille (Å) |
| CeO ₂ | 34-0394 (haute) | Cubique à faces centrées | a = 5,411 |

Tableau IV-9 : Caractéristiques de la structure cristalline mise en évidence sur CeO2

Enfin, nous avons déterminé la structure cristalline du support MgO. Le diffractogramme obtenu est reproduit dans la Figure IV.17.

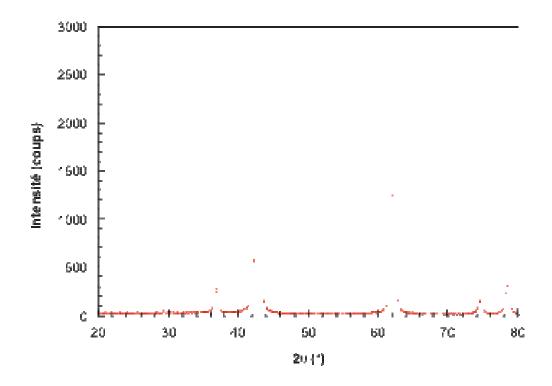


Figure IV.17 : Diffractogramme du support MgO

La structure cristalline mise en évidence sur le support MgO est présentée dans le Tableau IV-10.

| | Fiche PDF | Ctmvetvme emistelline | Paramètres de la |
|-----------|-----------|--------------------------|------------------|
| | (qualité) | Structure cristalline | maille (Å) |
| MgO | 45-0946 | Cubique à faces centrées | a = 4,211 |
| Périclase | (haute) | Cabique a faces contrees | u 1,211 |

Tableau IV-10 : Caractéristiques de la structure cristalline mise en évidence sur MgO

Nous avons ensuite déterminé la surface spécifique de ces différents supports ainsi que les caractéristiques de leur porosité.

Surface spécifique et volume poreux

Les résultats de la caractérisation des différents supports par adsorption d'azote sont présentés dans le *Tableau IV-11*. Ces résultats ont été obtenus à l'aide des méthodes BET et BJH.

| | Surface spécifique | Volume poreux | Taille moyenne des pores |
|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| TiO ₂ | 42 m ² .g ⁻¹ | 0,28 cm ³ .g ⁻¹ | 26 nm |
| CeO ₂ | 65 m ² .g ⁻¹ | 0,25 cm ³ .g ⁻¹ | 15 nm |
| MgO | 35 m ² .g ⁻¹ | 0,14 cm ³ .g ⁻¹ | 15 nm |
| SiO ₂ | 300 m ² .g ⁻¹ | 0.37 cm ³ .g ⁻¹ | 50 nm |
| Al ₂ O ₃ | 97 m ² .g ⁻¹ | 0,74 cm ³ .g ⁻¹ | 31 nm |

Tableau IV-11 : Surface spécifique et caractéristiques de la porosité des supports

Les supports étudiés présentent des surfaces spécifiques variées et inférieures à celle du support Al₂O₃ excepté la silice. Ces paramètres différents pourront éventuellement avoir un impact sur les performances des catalyseurs en hydrogénation du pentènenitrile. Toutefois, ces supports présentent également des propriétés très différentes. Le support TiO₂ conduit à une forte interaction avec les métaux (SMSI), le support CeO₂ présente des propriétés d'oxydoréduction, le support MgO est basique et la silice est neutre alors que l'alumine est acide. Nous pouvons alors supposer que ces propriétés particulières auront une influence prédominante sur les performances des catalyseurs par rapport aux différences observées dans leurs propriétés texturales.

5.1.2 Conditions expérimentales utilisées lors de la préparation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation de Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ ou de Rh(NO₃)₃. Les détails de la préparation des catalyseurs sont présentés dans le Chapitre V. Toutefois, les conditions de certaines étapes sont détaillées dans le Tableau IV-12. Ces précisions concernent la température du bain de sable pour l'évaporation de l'excès de solvant ainsi que les conditions de calcination et de réduction.

| Catalyseur | Température d'évaporation | Calcination | Réduction |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| Pt/TiO ₂ | 70 °C | sous air à 500 °C | sous H ₂ pur |
| Rh/TiO ₂ | 70 °C | durant 4 h à 500 °C durant 4 | |
| Pt/CeO ₂ | 60 °C | sous air à 500 °C | sous H ₂ dilué à 50 % dans Ar |
| Rh/CeO ₂ | 50 °C | durant 4 h | à 500 °C durant 4 h |
| Pt/MgO | 70 °C | sous air à 500 °C | sous H ₂ pur |
| Rh/MgO | 70 °C | durant 4 h | à 500 °C durant 4 h |
| Pt/SiO ₂ | 70 °C | sous air à 500 °C | sous H ₂ pur |
| Rh/SiO ₂ | 70 °C | durant 4 h | à 500 °C durant 4 h |

Tableau IV-12: Conditions de préparation des catalyseurs supportés sur TiO₂, CeO₂, MgO et SiO₂

Les catalyseurs ainsi préparés ont ensuite été caractérisés afin de déterminer leur accessibilité métallique.

5.1.3 Caractérisation des catalyseurs préparés

Selon les catalyseurs, les techniques employées pour déterminer l'accessibilité métallique sont la chimisorption d'hydrogène et/ou la microscopie électronique en transmission.

Chimisorption d'hydrogène

Le détail des protocoles expérimentaux relatifs à cette technique a été décrit dans le Chapitre V. L'accessibilité métallique des catalyseurs déposés sur TiO₂ a été déterminée par volumétrie à température ambiante. Pour les catalyseurs supportés sur CeO₂, nous avons procédé par adsorption de pulses d'hydrogène à une température de -85 °C. Les phénomènes de spillover sont en effet très importants sur cet oxyde et il est préconisé d'effectuer l'adsorption à basse température [1, 2]. Enfin, les mesures réalisées

par volumétrie sur les catalyseurs déposés sur MgO n'ont pas permis d'obtenir des isothermes d'adsorption convenables. La recherche de meilleures conditions pour réaliser la chimisorption d'hydrogène n'a pas été entreprise faute de temps. Toutefois, ces catalyseurs ont pu être caractérisés efficacement par microscopie électronique en transmission.

Le

| | Pt/TiO ₂ | Pt/SiO ₂ | Pt/CeO ₂ | Pt/Al ₂ O ₃ | Rh/TiO ₂ | Rh/SiO ₂ | Rh/CeO ₂ | Rh/Al ₂ O ₃ |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Accessibilité métallique (%) | 35 | 42 | 40 | 35 | 23 | 20 | 45 | 35 |

Tableau IV-13 présente les résultats de la chimisorption d'hydrogène sur les catalyseurs supportés sur différents supports.

| | Pt/TiO ₂ | Pt/SiO ₂ | Pt/CeO ₂ | Pt/Al ₂ O ₃ | Rh/TiO ₂ | Rh/SiO ₂ | Rh/CeO ₂ | Rh/Al ₂ O ₃ |
|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Accessibilité métallique (%) | 35 | 42 | 40 | 35 | 23 | 20 | 45 | 35 |

Tableau IV-13 : Accessibilité métallique des catalyseurs supportés sur différents supports déterminée par chimisorption d'hydrogène

Les accessibilités métalliques mesurées sur les catalyseurs à base de platine sont relativement homogènes quel que soit le support (entre 35 et 42 %). En revanche, les résultats obtenus sur les catalyseurs à base de rhodium sont plus hétérogènes : Rh/CeO_2 et Rh/Al_2O_3 présentent une accessibilité autour de 40% tandis que celle de Rh/TiO_2 et Rh/SiO_2 voisinent les 20 %.

Microscopie électronique en transmission

L'ensemble des catalyseurs supportés sur SiO₂, TiO₂, CeO₂ et MgO ont été étudiés sur le microscope électronique en transmission du Service de Mesures Physiques de l'UMR 6503 (Philips CM 120). Les clichés pris sur ces échantillons nous ont permis de mesurer les particules métalliques et de construire les histogrammes de répartition en

taille des particules. La taille moyenne a ensuite été calculée à l'aide de la relation $d = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ où d est le diamètre équivalent à celui déduit des mesures de chimisorption d'hydrogène [3].

Toutefois, l'examen des catalyseurs déposés sur CeO₂ n'a pas permis de mesurer les particules. En effet, l'insuffisance de contraste due au support a rendu impossible l'observation des particules métalliques. La préparation de coupes de ces échantillons n'a pas donné de meilleurs résultats. L'absence de ces données est assez gênante dans la mesure où la chimisorption d'hydrogène a été effectuée selon un protocole particulier. L'analyse par microscopie électronique en transmission aurait alors permis de valider les résultats obtenus.

Les histogrammes de répartition en taille des particules obtenus sur les échantillons supportés sur TiO₂, MgO et SiO₂ sont reproduits dans la Figure IV.18.

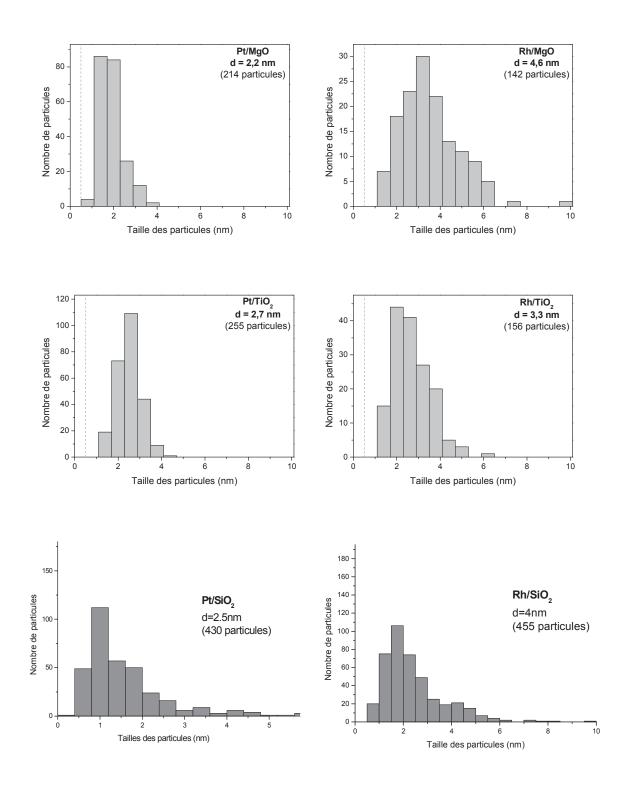


Figure IV.18 : Histogrammes de répartition en taille des particules des catalyseurs supportés sur SiO₂, TiO₂ et MgO

L'histogramme relatif au catalyseur Rh/MgO présente une gamme assez large de tailles de particules. Cet échantillon ne semble donc pas très homogène, contrairement aux catalyseurs Pt/TiO₂, Rh/TiO₂ et Pt/MgO.

| | | Chimisorption | | Micros électron | |
|------------------|-------|---------------|--------|--------------------|-------|
| | | d'hydı | rogène | transm | |
| Support | Métal | d (nm) | D (%) | d (nm) | D (%) |
| Al_2O_3 | Pt | 2,6 | 35 | 3,2 | 30 |
| A12O3 | Rh | 2,3 | 35 | 2,8 | 32 |
| TiO ₂ | Pt | 2,7 | 35 | 2,7 | 35 |
| 1102 | Rh | 3,9 | 23 | 3,3 | 28 |
| CeO ₂ | Pt | 2,3 | 40 | - | - |
| | Rh | 2,0 | 45 | - | - |
| MgO | Pt | - | - | 2,2 | 43 |
| | Rh | - | - | 4,6 | 20 |
| SiO ₂ | Pt | 2,4 | 39 | 2,5 | 38 |
| 2 | Rh | 5 | 18 | 4 | 23 |

Tableau IV-14: Récapitulatif des résultats de la caractérisation des catalyseurs déposés sur différents supports

Les résultats, résumés dans le Tableau IV-14, obtenus par les deux méthodes pour les catalyseurs déposés sur différents supports sont relativement concordants.

Nous avons alors évalué les performances catalytiques de ces échantillons en hydrogénation du 3-pentènenitrile. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des catalyseurs déposés sur Al₂O₃ présentés dans le paragraphe 3.

5.2. Evaluation des performances en hydrogénation du pentènenitrile

Les catalyseurs préparés à base de platine ou rhodium supportés sur TiO₂, CeO₂, SiO₂ et MgO ont été étudiés en hydrogénation du pentènenitrile. Nous nous sommes intéressés à l'activité, la sélectivité et la stabilité de ces catalyseurs. Les performances observées ont alors été comparées aux résultats des catalyseurs supportés sur Al₂O₃. Pour que cette étude soit plus pertinente, nous avons comparé les échantillons d'accessibilités métalliques semblables.

5.2.1 Catalyseurs à base de platine

Les catalyseurs à base de platine supportés sur TiO₂, CeO₂, SiO₂ et MgO présentent des accessibilités métalliques proches de 40 %. Nous avons donc pu comparer les performances de ces échantillons à celles du catalyseur Pt/Al₂O₃.

<u>Activité</u>

La Figure IV.19 compare l'activité initiale des différents catalyseurs à base de platine.

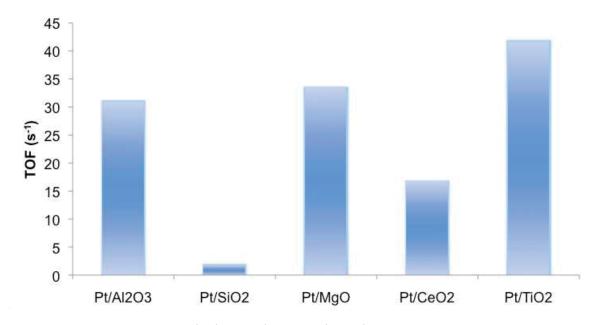


Figure IV.19 : Activité initiale des catalyseurs à base de Pt à 70 °C

Les performances des catalyseurs en hydrogénation du pentènenitrile semblent donc varier en fonction du support. Les échantillons déposés sur un support de type ${\rm TiO_2}$ ou MgO sont les plus actifs.

<u>Stabilité</u>

La Figure IV.20 présente l'évolution de l'activité relative des catalyseurs au cours de la réaction à 70 °C. L'activité relative a été définie comme le rapport de l'activité à l'instant t et l'activité initiale.

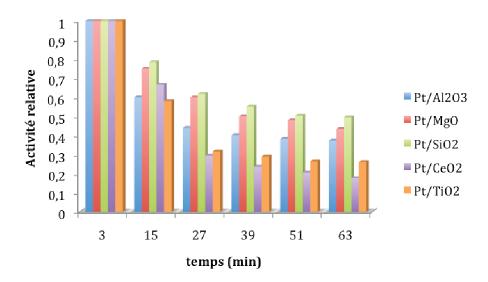


Figure IV.20 : Activité relative des catalyseurs à base de Pt supportés sur différents oxydes à 70 °C

La désactivation du catalyseur semble moins importante lorsque nous sommes en présence d'un catalyseur supporté sur silice ou oxyde de magnésium.

Sélectivité

La Figure IV.21 compare les sélectivités obtenues sur les différents catalyseurs à base de platine à isoconversion de 20 %.

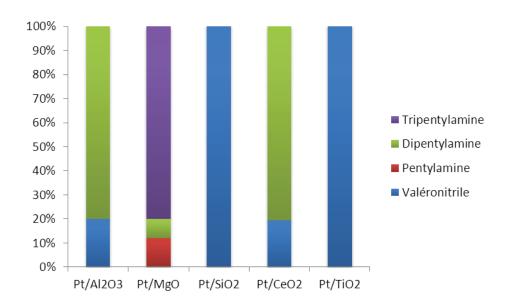


Figure IV.21 : Sélectivité des catalyseurs à base de Pt supportés sur oxydes à 70 °C

Une meilleure activité est observée avec le catalyseur supporté sur TiO₂ et sur MgO, mais la sélectivité est complètement différente. En effet le catalyseur supporté sur TiO₂ ne produit que du valéronitrile, il ne sera donc pas intéressant de poursuivre les études avec ce genre de catalyseurs. L'oxyde de magnésium est quand à lui sélectif uniquement envers les amines. De plus sa sélectivité est complètement changée par rapport au catalyseur supporté sur alumine, contrairement à nos attentes au lieu de changer la production d'amine secondaire en amine primaire, nous avons augmenté la production de produits de condensation avec 80 % d'amine tertiaire et seulement 10 % d'amine primaire produites.

5.2.2 Catalyseurs à base de Rhodium

Les catalyseurs à base de rhodium supportés sur TiO₂, SiO₂ et MgO présentent des accessibilités métalliques d'environ 20 %, celui supporté sur CeO₂ possède une accessibilité plus grande : 40 % alors que l'échantillon déposé sur Al₂O₃ a une accessibilité intermédiaire de 30 %. Nous avons cependant comparé les performances de ces échantillons à celles du catalyseur Pt/Al₂O₃ en hydrogénation du 3-pentènenitrile.

<u>Activité</u>

La Figure IV.22 compare l'activité initiale des différents catalyseurs à base de rhodium.

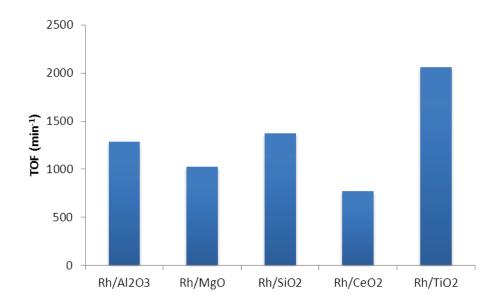


Figure IV.22 : Activité initiale des catalyseurs à base de Rh à 70 °C

Contrairement au Pt, les catalyseurs à base de Rh sur différents supports ont quasiment la même activité sauf le catalyseur supporté sur TiO₂ qui est plus actif que les autres. L'activité des catalyseurs à base de rhodium semble beaucoup moins affectée par la nature du support que pour les échantillons à base de platine.

<u>Stabilité</u>

La Figure IV.23 présente l'évolution de l'activité relative des catalyseurs au cours de la réaction à 70 °C. L'activité relative a été définie comme le rapport de l'activité à l'instant t et l'activité initiale.

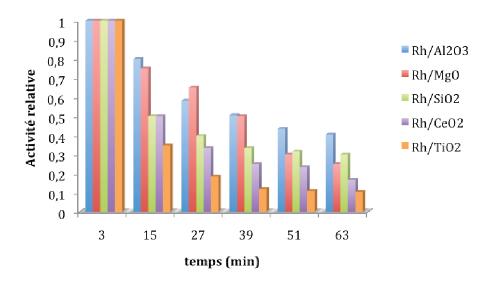


Figure IV.23 : Activité relative des catalyseurs à base de Rh supportés sur différents oxydes à 70 °C

Contrairement aux catalyseurs à base de Pt, les catalyseurs à base de Rh présentent tous une forte désactivation. Cependant, l'échantillon supporté sur alumine résiste le mieux.

<u>Sélectivité</u>

La Figure IV.24 compare les sélectivités obtenues sur les différents catalyseurs à base de rhodium à isoconversion de 20 %.

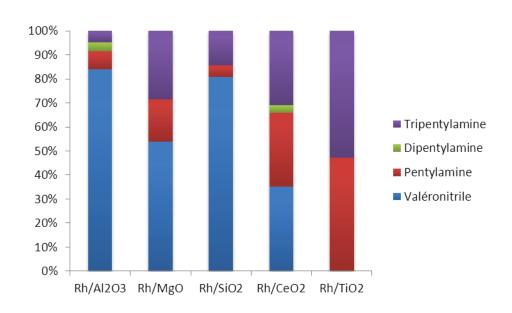


Figure IV.24 : Sélectivité des catalyseurs à base de Rh supportés sur oxydes à 70 °C

La sélectivité sur les catalyseurs à base de Rh est complètement différente par rapport à celle des catalyseurs à base de Pt. En effet, sur un support acide Al₂O₃ et neutre SiO₂ nous avons une production majoritaire de valéronitrile. Le support basique produit un peu plus d'amines mais un catalyseur supporté sur TiO₂ est le plus sélectif envers les amines. De plus, quel que soit le support utilisé, l'amine majoritaire produite est l'amine tertiaire : la tripentylamine.

Le support a donc une influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, mais les modifications sont différentes en fonction du métal.

5.2.3 Catalyseurs Pt/MgO et Rh/MgO avec ajout de germanium ou d'étain

Les résultats obtenus précédemment montrent que les catalyseurs à base de platine ou de rhodium ont une activité et une sélectivité intéressantes vis-à-vis des amines primaires. Nous nous sommes demandés ce que pouvait avoir comme effet sur les performances un ajout de promoteurs tels que le germanium ou l'étain.

<u>Activité</u>

La Figure IV.225 compare l'activité initiale des différents catalyseurs bimétalliques préparés par greffage organométallique.

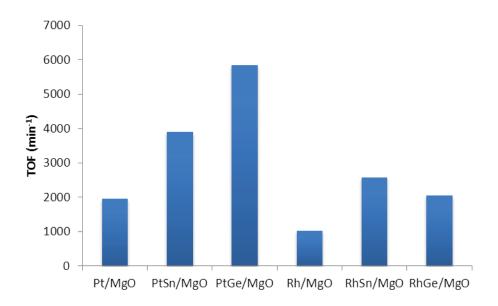


Figure IV.25 : Activité initiale des catalyseurs bimétalliques à 70 °C

On peut voir que l'ajout d'un promoteur quel qu'il soit, accroit l'activité du catalyseur en hydrogénation du pentènenitrile.

<u>Stabilité</u>

La Figure IV.26 présente l'évolution de l'activité relative des catalyseurs au cours de la réaction à 70 °C.

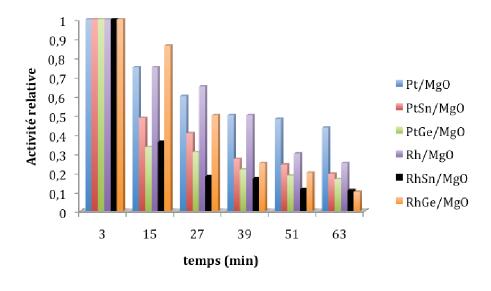


Figure IV.26 : Activités relatives des catalyseurs Pt et Rh modifiés par ajout de germanium ou d'étain supportés sur MgO à 70 °C

L'ajout d'un dopant sur les catalyseurs supportés sur MgO ne ralentit pas la désactivation des catalyseurs.

<u>Sélectivité</u>

La Figure IV.27 compare les sélectivités obtenues sur les différents catalyseurs à base de platine à isoconversion de 20 %.

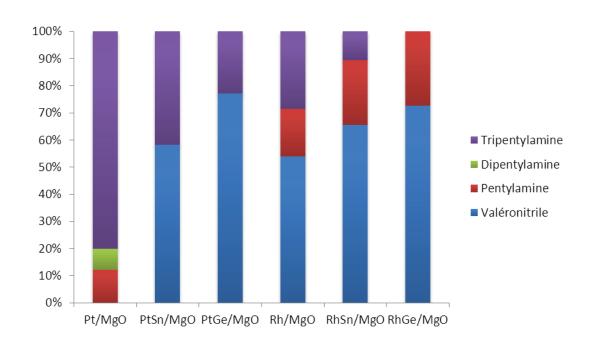


Figure IV.27 : Sélectivité globale des catalyseurs bimétalliques à 70 °C

L'ajout de promoteur sur les catalyseurs à base de Pt ou de Rh a un effet néfaste sur la production totale d'amines et une nette augmentation de la production de valéronitrile peut être notée. Quant à la sélectivité en amines, le Pt modifié ne produit que de l'amine tertiaire. L'effet escompté à savoir une production d'amine primaire n'est pas atteint. Pour le Rh, la sélectivité en amine primaire est augmentée au détriment de l'amine tertiaire. Le catalyseur RhGe/MgO produit même sélectivement l'amine primaire.

L'ajout de ce type de promoteur n'est donc pas conseillé pour les catalyseurs à base de Pt car même s'il permet une augmentation considérable de l'activité il ne permet pas d'obtenir la pentylamine. Au contraire, sur des catalyseurs à base de Rh, l'évolution

de l'activité est moins nette que pour le Pt mais permet de produire plus d'amines et notamment plus d'amine primaire.

6. CONCLUSION

Malgré un problème pour l'étalonnage en amines insaturées, nous avons pu observer différents comportements pour les catalyseurs en fonction du métal, du support ou de l'ajout.

En effet, pour les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine nous avons constaté une meilleure activité lorsque nos catalyseurs contenaient des métaux nobles comme le platine et le rhodium. Cependant, la sélectivité envers l'amine primaire reste la plus élevée si on utilise le nickel.

L'ajout de dopant tel que le germanium ou l'étain au catalyseur platine supporté sur alumine a permis d'augmenter l'activité du catalyseur et a orienté la sélectivité vers la production d'amine tertiaire. L'étude infrarouge d'adsorption de CO sur ces catalyseurs nous a permis de conclure que l'ajout de germanium ou d'étain engendrait dans les deux cas un effet electro-attracteur contrairement à ce que mentionne la littérature. Cet effet électro-attracteur diminue la densité électronique du métal. Les propriétés d'adsorption et désorption sont ainsi modifiées. Selon nos résultats, ce transfert de charge augmenterait la force de l'interaction entre le métal et les imines ou les amines (composés électro-donneurs). Le temps de séjour des amines serait plus long à la surface du catalyseur ce qui expliquerait l'augmentation des réactions de condensation et donc l'accroissement de la formation d'amines tertiaires.

L'étude de l'hydrogénation du pentènenitrile sur les catalyseurs supportés sur différents oxydes a montré que le support a une influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, mais les modifications sont différentes en fonction du métal. Sur des catalyseurs à base de Pt, les activités augmentent pour les échantillons supportés sur MgO ou TiO₂ par rapport à l'activité mesurée avec un support alumine. Pour les catalyseurs à base de rhodium, les activités sont globalement semblables avec cependant un accroissement pour l'échantillon supporté sur oxyde de titane. En ce qui concerne la stabilité, le catalyseur à base de rhodium sur alumine résiste le mieux à la désactivation

alors que celle-ci semble moins importante lorsque nous sommes en présence d'un catalyseur Pt supporté sur silice ou oxyde de magnésium.

Pour la sélectivité, le catalyseur Pt/MgO est le seul à produire un peu d'amine primaire. Au contraire, tous les échantillons à base de rhodium produisent l'amine primaire quelque soit le support, Rh/TiO₂ formant le plus de pentylamine.

L'ajout de promoteur, germanium ou étain, sur les catalyseurs à base de Pt ou de Rh supportés sur oxyde de magnésium a un effet néfaste sur la production d'amines et une nette augmentation de la production de valéronitrile peut être notée. Aucune amélioration de la résistance à la désactivation n'a été mise en évidence. Quant à la sélectivité en amines, le Pt produit de l'amine tertiaire alors que pour le Rh la sélectivité en amines primaires est augmentée.

Comme dans le cas de l'acétonitrile, nous pouvons constater que le platine et le rhodium ont des comportements très différents à tel point que l'on peut se demander si le mécanisme réactionnel est le même sur ces deux métaux.

Références bibliographiques

- [1] M.T. Musser, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2005).
- [2] B. Coq, F. Figueras, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, Catalysis Letters. 22 (1993) 189-195.
- [3] H. Li, Y. Xu, H. Li, J.F. Deng, Applied Catalysis A: General. 216 (2001) 51-58.
- [4] H. Praliaud, M. Primet, G.-A. Martin, Applications of Surface Science. 17 (1983) 107-123.
- [5] A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, B. Moraweck, Applied Catalysis, A: General. 182 (1999) 189-197.
- [6] J.P. Candy, O.A. Ferretti, G. Mabilon, J.P. Bournonville, A. El Mansour, J.M. Basset, G. Martino, Journal of Catalysis. 112 (1988) 210-220.
- [7] G.J. Siri, J.M. Ramallo-Lopez, M.L. Casella, J.L.G. Fierro, F.G. Requejo, O.A. Ferretti, Applied Catalysis, A: General. 278 (2005) 239-249.
- [8] L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paal, M. Guerin, Applied Catalysis, A: General. 245 (2003) 15-31.
- [9] A. Wootsch, Z. Paal, N. Gyorffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy, Journal of Catalysis. 238 (2006) 67-78.
- [10] G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot, Applied Catalysis A: General. 257 (2004) 107-117.
 - [11] I. Boghian, Chimie, Université de Poitiers, Poitiers, 2005.
- [12] M. Chamam, K. Lazar, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paal, A. Wootsch, Applied Catalysis A: General. 332 (2007) 27-36.

CHAPITRE V.

Partie expérimentale

L'objectif de ce travail de recherche est de préparer et de caractériser des catalyseurs supportés monométalliques M/S (M = Pt, Rh, Pd, Ni, Ru et S= Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, SiO₂, MgO) et d'évaluer leurs performances catalytiques en hydrogénation de nitriles (acétonitrile, acrylonitrile, pentènenitrile). Dans le but d'améliorer les résultats obtenus, des catalyseurs à base de Pt ou Rh ont été modifiés par ajout de Ge ou Sn par réactions organométalliques de surface. Enfin, de nouveaux catalyseurs monométalliques à base de Pt, Rh supportés sur des oxydes simples ou binaires allant d'un support acide Al₂O₃ à un support basique MgO ont été préparés pour évaluer l'influence de la basicité de l'oxyde de magnésium sur la sélectivité en hydrogénation des nitriles. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation et les conditions d'évaluation catalytique sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1. Traitement des supports

1.1. Supports commerciaux

Les supports utilisés pour préparer les catalyseurs présentent des propriétés différentes. En effet, nous avons choisi d'évaluer des supports avec des propriétés : acide (Al₂O₃) ou basique (MgO), réductible (CeO₂), amorphe (SiO₂) et enfin un support conduisant à de fortes interactions avec le métal (TiO₂).

Ces supports (Tableau V-1) se présentent sous forme de poudres très fines ce qui impose des traitements préalables avant l'imprégnation des précurseurs métalliques.

| Support | Origine |
|---|-----------------|
| Al ₂ O ₃ (Oxid C) | Degussa |
| CeO ₂ nanopowder | Aldrich |
| TiO ₂ (P25) | Degussa |
| SiO ₂ nanopowder | Degussa |
| MgO 325 mesh | Strem Chemicals |

Tableau V-1 : Origine commerciale des supports utilisés

Les supports sont ainsi mis en présence d'eau (200 mL d'eau pour 100 g de support) afin de former une pâte. Cette pâte est ensuite séchée pendant une nuit à l'étuve à 120 °C, broyée puis tamisée pour ne retenir que les particules ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 0,25 mm. Le support tamisé subit enfin un traitement thermique de façon à le purifier. Ce traitement consiste en une calcination sous air (20 % O₂, 80 % N₂) à 500 °C pendant 4 h. Pour l'alumine, une étape supplémentaire de réduction sous H₂ pur à 500 °C pendant 4 h est effectuée pour éliminer le maximum d'impuretés.

1.2. Supports préparés par voie sol-gel

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'influence de la basicité, nous avons préparé une série de supports allant de l'alumine à l'oxyde de magnésium avec différents rapports molaires Al₂O₃ /MgO à savoir 3 (0.75 Al), 1 (0.5 Al), 1/3 (0.25 Al). Pour cela nous avons utilisé une préparation par voie sol-gel [1, 2].

Tout d'abord, l'éthoxyde de magnésium Mg(OC₂H₅)₂ (Aldrich; 98 %) est dissous dans de l'éthanol (Aldrich ≥ 99.8 %) à raison de 1 mole de précurseur dans 17 moles de solvant. Pour contrôler l'hydrogénolyse et la vitesse de condensation, de l'acide acétique est ajouté. Le mélange est maintenu sous reflux à 70°C avec une vitesse d'agitation de 750 rpm durant 2h30. Le butylate d'aluminium Al(OBuS)₃ (Aldrich; 97 %) est alors ajouté. Après quelques minutes d'agitation, l'eau ultra-pure est ajoutée lentement. La quantité utilisée correspond à 100 moles d'eau pour 1 mole de précurseur Al(OBuS)₃. Après 15 minutes, la gélification est achevée. Le gel est séché à 80 °C au bain de sable durant une nuit puis le séchage se poursuit dans une étuve à 120 °C pendant 24h. La poudre obtenue est alors calcinée dans un four à moufle soit à 200 °C, soit à 600 °C selon les analyses ou l'utilisation souhaitée.

L'imprégnation des métaux a lieu sur les échantillons calcinés à 600 °C.

Pour comparer, les oxydes simples MgO et Al₂O₃ sont préparés selon une procédure semblable.

- pour MgO: l'éthoxyde de magnésium est dissous dans de l'éthanol (Aldrich ≥ 99.8 %). Une solution d'acide oxalique (1g dans très peu d'eau) est ajoutée pour obtenir un pH égal à 5 et promouvoir l'étape d'hydrogénolyse. Après agitation et chauffage à reflux dans les mêmes conditions que précédemment, de l'eau ultra-pure est ajoutée

goutte à goutte et la vitesse d'agitation est réduite à 350 rpm. Le séchage et les traitements thermiques sont identiques à ceux effectués pour les oxydes binaires.

- pour Al₂O₃ : le butylate d'aluminium est dissous dans l'éthanol, une solution d'acide oxalique est ajoutée. La solution est ensuite chauffée à 70 °C, agitée à 750 rpm durant 2h30 puis l'eau est ajoutée goutte à goutte. Le gel obtenu est séché et calciné selon la même procédure que précédemment.

Le **Le rapport molaire expérimental est calculé à l'aide des résultats des analyses en Mg et Al des échantillons, réalisées par le service central d'analyses du CNRS, Vernaison, France.

Tableau V-2, indique la composition molaire utilisée pour la préparation des supports.

| Supports | Ratio molaire | Ratio molaire | Code |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|
| Supports | théorique | expérimental** | |
| | Al ₂ O ₃ /MgO | Al ₂ O ₃ /MgO | |
| Al_2O_3 | - | - | Al |
| MgO-Al ₂ O ₃ | 3 | 2,5 | 0,75 Al |
| 111203 | 1 | 0,86 | 0,5 Al |
| | 1/3 | 0,33 | 0,25 Al |
| MgO | - | - | Mg |

^{**}Le rapport molaire expérimental est calculé à l'aide des résultats des analyses en Mg et Al des échantillons, réalisées par le service central d'analyses du CNRS, Vernaison, France.

Tableau V-2 : Composition des supports.

2. Préparation des catalyseurs monométalliques

Les catalyseurs préparés sont constitués d'un métal (Pt, Rh, Pd, Ru et Ni) supporté sur un oxyde. La teneur métallique est de 1 % en masse sauf pour l'échantillon à base de nickel où la teneur est de 5 % en raison de la faible activité de ce métal comparativement aux autres. En effet, les premiers essais ont montré qu'une teneur de 1 % était suffisante

pour que les catalyseurs à base de Pt, Rh, Pd ou Ru présentent une activité en hydrogénation de l'acétonitrile.

La préparation des catalyseurs consiste tout d'abord à imprégner le sel précurseur sur le support en présence d'un excès de solvant, puis à l'activer c'est-à-dire à obtenir à la surface du catalyseur le métal au degré d'oxydation zéro. Des précurseurs non chlorés ont été choisis afin d'éviter la présence de chlore sur le catalyseur. En effet, le chlore s'élimine difficilement et forme, lors des calcinations, des oxychlorures métalliques stables jusqu'à 500 °C. En revanche, les nitrates ou certains composés organométalliques (tels que le 2,4-pentanedionate ou acétylacétonate) se décomposent facilement à basse température (inférieure à 300 °C) lors des calcinations. De plus, la présence de chlore peut acidifier les supports et perturber nos études sur l'influence de la basicité de l'oxyde.

2.1. Préparation par échange ionique

La préparation de catalyseurs par échange ionique consiste à échanger des complexes métalliques anioniques ou cationiques avec le support. En effet, le support en suspension dans l'eau a tendance à se polariser et à se charger électriquement. Cependant, la plupart des oxydes utilisés comme supports sont amphotères et se chargent donc différemment selon le pH. Les particules de ces supports sont alors chargées positivement en milieu acide et s'entourent d'anions. Au contraire, elles sont chargées négativement en milieu basique et s'entourent de cations. A une valeur donnée du pH, les particules de support sont neutres : il n'y a ni adsorption de cations ni adsorption d'anions. Ce pH définit le point isoélectrique du support. Selon le support et le pH de la solution, il est possible d'adsorber des complexes métalliques anioniques ou bien cationiques [3].

2.1.1 Catalyseurs à base de platine

Ces catalyseurs sont préparés à partir de dinitrodiammine platine (II), $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$. Les catalyseurs sont préparés par échange en solution ammoniacale (pH = 12). Ce composé est en effet peu soluble dans l'eau à température ambiante, mais sa solubilité augmente nettement en présence d'ammoniaque grâce à la formation du complexe cationique suivant :

$$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2] + NH_3 \implies [Pt(NH_3)_3NO_2]^+ + NO_2^-(aq)$$

Le cation ainsi formé peut s'échanger à la surface du support polarisé négativement. Ainsi, un pH fortement basique favorisera l'échange du complexe chargé positivement.

2.1.2 Catalyseurs à base de rhodium et de Ni

Le précurseur utilisé pour préparer les catalyseurs à base de rhodium est le nitrate de rhodium dihydraté $Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$. Le dépôt se fait par échange anionique en milieu acide. En effet, l'ion Rh^{3+} s'hydrate en solution aqueuse et forme avec l'eau le complexe suivant :

$$[Rh(H_2O)_x]^{3+} + y H_2O \iff [Rh(H_2O)_{x-y}(OH^-)_y]^{3-y} + y H_3O^+$$

Les ions H_3O^+ libérés permettent d'acidifier le milieu et de polariser la surface du support. Dès que y > 3, le complexe formé est sous forme anionique et il peut donc se déposer à la surface du support par échange en milieu acide (quelques gouttes d'acide nitrique concentré sont ajoutées lors de l'imprégnation pour favoriser l'acidification du milieu). La même procédure est utilisée pour déposer le nickel introduit à l'aide d'une solution aqueuse de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sans ajouter d'acide nitrique.

2.2. Préparation par échange de ligands

2.2.1 Catalyseurs à base de palladium ou de ruthénium

Pour préparer ces catalyseurs, des précurseurs moléculaires sont utilisés : le 2,4-pentanedionate [ou acétylacétonate] de palladium (II), Pd(acac)₂, et le 2,4-pentanedionate de ruthénium (III), Ru(acac)₃. Le dépôt se fait par échange de ligands avec le support, en solution dans un solvant organique (acétone). Au contact de la solution de complexe organométallique, un groupement hydroxyle de la surface du support peut être substitué par une molécule de complexe :

$$\|-OH + M(C_5H_7O_2)_x \rightarrow \|-O-M(C_5H_7O_2)_{x-1} + C_5H_8O_2$$

2.3. Traitements d'activation des catalyseurs

Le Tableau V-3 et le Tableau V-4 présentent les différentes étapes de préparation des catalyseurs monométalliques. Pour activer les catalyseurs, deux étapes sont généralement nécessaires : une calcination et une réduction. La calcination permet de transformer les sels métalliques précurseurs en oxydes métalliques. La réduction permet enfin d'obtenir le métal au degré d'oxydation zéro. Toutefois, dans le cas des catalyseurs à base de ruthénium, le sel précurseur utilisé nous a permis de n'effectuer qu'une étape de réduction de façon à éviter la formation d'oxydes de ruthénium volatils. Les étapes de calcination et de réduction sont effectuées sous un flux gazeux total de 60 cm³.min⁻¹. La calcination est effectuée sous O₂ dilué par 80 % de gaz inerte (N₂ ou Ar). Les conditions de réduction sont précisées dans les tableuax suivants.

| Métal | Pt | Rh | Ni |
|-----------------|---|---|--|
| Précurseur | $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ | Rh(NO ₃) ₃ ·2H ₂ O | Ni(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O |
| Imprégnation | m g support + V mL solution platine* + V' mL solution ammoniacale | m g support + V mL solution rhodium* + V' mL H ₂ O + qq. gouttes HNO ₃ 65 % | m g support + V mL solution nickel* |
| Mise en contact | 12 h sur banc automatique | 12 h sur banc automatique | 12 h sur banc automatique |
| Evaporation | bain de sable entre 45 °C et 80 °C** | bain de sable entre 65 °C et 80 °C** | sous pression réduite dans un rotavap à 50 °C |
| Séchage | 1 nuit à 120 °C | 1 nuit à 120 °C | 1 nuit à 120 °C |
| Calcination | sous air à 500 °C durant 30 min à 4 h** | sous air à 500 °C durant 4 h | sous air à 400 °C durant 4 h |
| Réduction | sous H ₂ pur à 500 °C durant 8 h | sous H ₂ pur ou dilué à 20 % dans Ar** à 500 °C durant 4 h | sous H ₂ pur à 600 °C durant 4 h |

Tableau V-3 : Etapes de préparation des catalyseurs monométalliques par échange ionique

^{*} Le volume V correspond au volume de solution métallique nécessaire pour obtenir la teneur désirée en métal.

^{**} Variable en fonction des échantillons préparés pour obtenir une gamme d'accessibilités métalliques.

| Métal | Pd | Ru |
|-----------------|--|---|
| Précurseur | Pd(acac) ₂ | Ru(acac) ₃ |
| | m g support | m g support |
| Imprágnation | + V mL solution | + V mL solution |
| Imprégnation | palladium [*] | ruthénium* |
| | + V' mL acétone | + V' mL acétone |
| Mise en contact | 12 h sur banc automatique | 12 h sur banc automatique |
| Evaporation | bain de sable à 40 °C | bain de sable à 45 °C |
| Séchage | 1 nuit à 120 °C | 36 h à 45 °C |
| Calcination | sous air à 400 °C durant 4 h | - |
| Réduction | sous H ₂ pur ou dilué à 5 % dans Ar** à 400 °C durant 3 h | sous H ₂ pur à 350°C durant 4 h |

Tableau V-4 : Etapes de préparation des catalyseurs monométalliques par échange de ligands

3. Préparation des catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques étudiés ont été préparés par greffage d'un composé organométallique afin d'obtenir une interaction particulière entre les deux éléments. Deux composés organométalliques ont été utilisés en fonction de l'ajout réalisé : le tétrabutylétain Sn(n-C₄H₉)₄ (de pureté égale à 94 % et de masse volumique 1,057 g.cm⁻³)

^{*} Le volume V correspond au volume de solution métallique nécessaire pour obtenir la teneur désirée en métal.

^{**} Variable en fonction des échantillons préparés.

et le tétrabutylgermanium $Ge(n-C_4H_9)_4$ (de pureté égale à 98 % et de masse volumique 0.934 g.cm^{-3}).

La préparation de catalyseurs greffés par voie organométallique nécessite l'emploi de solvants organiques. Ceux-ci doivent solubiliser parfaitement le composé organométallique mais aussi être très peu réactifs et très peu toxiques. Le *n*-heptane a été utilisé car il répond bien à l'ensemble de ces contraintes. Commercialisé avec une pureté supérieure à 99 % (Fluka), il a néanmoins été purifié pour éliminer les traces d'eau et d'oxygène susceptibles d'hydrolyser ou d'oxyder le composé organométallique. Ainsi le tamis moléculaire 4 Å, préalablement calciné sous air pendant 8 h à 500 °C, a été ajouté dans les bouteilles de *n*-heptane afin de piéger l'eau, puis l'heptane est versé dans une ampoule où il subit un dégazage par barbotage d'argon pendant 30 min avant d'être introduit dans le réacteur de greffage.

Toute la préparation est effectuée *in situ* dans un réacteur en verre (Figure V.1) sous atmosphère inerte d'argon N55 (pureté 99,9995 %). Cette préparation comporte quatre étapes détaillées ci-après.

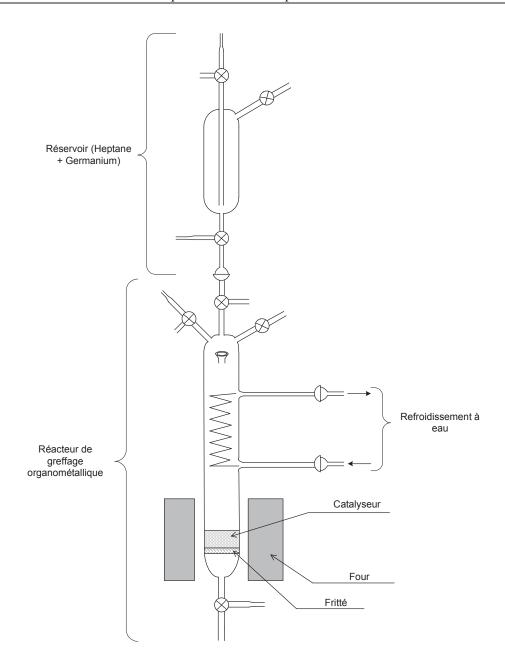


Figure V.1 : Réacteur en verre utilisé pour le greffage par voie organométallique

3.1. Réduction du catalyseur monométallique

Le catalyseur monométallique est introduit dans le réacteur de greffage. Celui-ci, ainsi que toutes les connexions, sont alors purgés à l'argon pendant 20 min. Le catalyseur monométallique est ensuite réduit *in situ* durant deux heures sous H₂ à 400 °C (5 °C.min⁻¹). Lorsque la température est redescendue à l'ambiante, l'échantillon est purgé par l'argon puis recouvert d'un volume d'environ 15 mL de *n*-heptane préalablement dégazé

dans le réservoir par barbotage d'argon. Le catalyseur est alors soumis à un barbotage d'hydrogène durant 30 min puis purgé sous argon pendant 20 min. Cette purge permet de ne conserver à la surface du catalyseur que l'hydrogène lié au métal par des interactions fortes.

3.2. Greffage du composé organométallique

La quantité désirée du composé organométallique est prélevée à l'aide d'une micro-seringue de 10 μL puis introduite dans 15 mL de *n*-heptane. Ce mélange est purgé pendant 20 min sous argon dans le réservoir, puis introduit dans le réacteur et mis en contact avec le catalyseur sous flux d'argon afin d'assurer une bonne agitation du milieu réactionnel. Le réacteur est ensuite chauffé (2 °C.min⁻¹) jusqu'à la température d'ancrage, 50 °C pour Sn(*n*-C₄H₉)₄ et 70 °C pour Ge(*n*-C₄H₉)₄, puis maintenu à cette température durant 6 h. La réaction a lieu entre l'hydrogène pré-adsorbé sur le métal et le composé organométallique selon l'équation suivante :

$$M-H_{ads} + M'(n-C_4H_9)_4 \rightarrow n-C_4H_{10} + M-M'(n-C_4H_9)_3$$

La température et la durée des greffages ont été déterminées après étude des techniques développées dans la littérature [4-9]. Une température de greffage relativement faible a été retenue comme le préconise Margitfalvi et coll. [6] pour mieux orienter l'ajout sur le métal de base plutôt que sur le support. Quant à la durée des greffages, une étude précédemment réalisée au Laboratoire a montré que la teneur en germanium ou en étain greffée n'évolue plus après 6 h de réaction [10].

3.3. Lavage et séchage du catalyseur

Après réaction, le catalyseur est lavé *in situ* deux fois par du *n*-heptane (purifié et purgé sous argon) puis séché à 120 °C pendant une heure dans le réacteur sous flux d'argon.

3.4. Hydrogénolyse du catalyseur

Le catalyseur obtenu est enfin réduit 4 h à 200 °C (2 °C.min⁻¹) afin d'achever le greffage du germanium ou de l'étain et d'hydrogénolyser les résidus organiques provenant des ligands du composé organométallique :

$$M-M'(n-C_4H_9)_{4-x} + (4-x)/2 H_2 \rightarrow M-M' + (4-x) n-C_4H_{10}$$

L'efficacité de l'hydrogénolyse a été abondamment discutée dans la littérature. Certains auteurs [4, 5] ont observé la totale hydrogénolyse des groupements butyles pour de faibles teneurs en étain greffé (Sn/Rh $_{\rm s}$ <0,3). Pour des teneurs plus élevées, l'hydrogénolyse n'était que partielle. Il est important de noter que ces auteurs procèdent en une seule étape, l'ancrage et l'hydrogénolyse étant effectués simultanément. Dans ces conditions, l'hydrogénolyse devient totale lorsque la réaction est effectuée à une température supérieure à 100 °C [5].

Margitfalvi et coll. [6, 11] procèdent quant à eux en deux étapes successives, l'ancrage puis l'hydrogénolyse. Ces auteurs ont effectué l'étape d'hydrogénolyse en température programmée afin d'étudier la décomposition des espèces organométalliques de surface. Ils ont ainsi montré que l'hydrogénolyse s'effectue à des températures inférieures à 200 °C pour des teneurs en étain introduites jusqu'à $[Sn]_0/Pt_s < 10$.

Nous avons donc choisi de nous limiter à une température de 200 °C pour effectuer notre étape d'hydrogénolyse. Toutefois, sur certains de nos catalyseurs Pt-Ge/Al₂O₃ préparés dans ces conditions, des fragments alkyls à la surface de l'échantillon ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (vibrations v(CH_x) dans la gamme 2850-3000 cm⁻¹) [10]. Une température d'hydrogénolyse de 400 °C a permis de décomposer totalement ces espèces organométalliques de surface. Cependant, une température d'hydrogénolyse élevée favorise la formation d'alliages entre le métal de base du catalyseur et l'ajout [6, 12]. Ainsi, nous avons préféré limiter la température d'hydrogénolyse à 200 °C de façon à favoriser pour nos catalyseurs bimétalliques une simple interaction de surface.

Après l'hydrogénolyse, le réacteur est enfin purgé par de l'argon à température ambiante et le catalyseur bimétallique sorti à l'air. Il est alors prêt à être caractérisé par diverses techniques physico-chimiques.

4. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs étudiés sont constitués de métaux supportés sur oxydes. Il convient donc de caractériser à la fois le support et la phase métallique. Nous avons donc étudié la structure cristalline des supports par diffraction des rayons X et mesuré leur surface spécifique ainsi que leur porosité. Nous nous sommes aussi intéressés à l'acido-basicité des supports. Pour la quantifier, nous avons procédé à une adsorption de pyridine pour l'acidité et de dioxyde de carbone pour la basicité. La thermodésorption de ces molécules sonde a été suivie par spectroscopie infrarouge Différentes méthodes complémentaires ont été utilisées pour caractériser la phase métallique des catalyseurs : la chimisorption d'hydrogène et la microscopie électronique en transmission.

4.1. Caractérisation des supports

4.1.1 <u>Diffraction des rayons X</u>

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé donné. Elle permet en outre de déterminer la taille des cristallites du composé. La méthode consiste à diriger sur l'échantillon solide un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ . Celui-ci est constitué d'une anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha l} = 1,5406$ Å) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte

échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans les échantillons sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fichiers PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

où d est la taille moyenne en volume des cristallites (Å), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident (Å), β la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage ($\beta = \sqrt{\beta_{\rm exp}^2 - \beta_{app}^2}$, rad), et θ l'angle de Bragg (rad).

4.1.2 Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

La surface spécifique des supports a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar 3000. Cette méthode repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules d'azote à 77 K. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche. Connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, on peut en déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \times N_A \times s}{V_M \times m}$$

avec S la surface spécifique (m².g⁻¹), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m³), N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), s la surface occupée par une molécule de gaz (pour N₂ $s = 16,2.10^{-20} \text{ m}^2$), V_M le volume molaire de l'azote (m³.mol⁻¹) et m la masse de l'échantillon (g).

Pour réaliser la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous un mélange d'hélium et

d'azote. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée sur le poste de mesure puis dans un Dewar d'azote liquide (77 K) pour déterminer l'isotherme d'adsorption.

Le modèle BET permet alors de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption $(0,01 < P/P_0 < 0,20)$, puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis dans les plus grands. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption-désorption.

4.1.3 Mesure de l'acidité des supports

L'acidité d'un support peut être estimée par suivi de l'adsorption de molécules sonde à la surface. Le suivi peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration d'élongation ou de vibration des molécules adsorbées. L'adsorption de la pyridine permet de différencier les sites de Bronsted (bandes pyridine PyH⁺ 1540 cm⁻¹) et les sites acides de Lewis (bandes pyridinium PyL 1455 cm⁻¹).

L'analyse infrarouge s'effectue sur une pastille de 16 mm de diamètre et de masse variant entre 20 et 30 mg. Les données seront normalisées pour une masse de 20 mg afin de faciliter les comparaisons. La pastille subit un traitement sous vide secondaire à 200 °C pendant 2 h. Le spectre de référence est alors enregistré à température ambiante. La pyridine est ensuite injectée après refroidissement de l'échantillon à 150 °C. On procède ensuite à l'élimination totale sous vide de la pyridine faiblement adsorbée pendant une heure à 150 °C. Les spectres sont enregistrés dans un premier temps à température ambiante puis à 150 °C, dans un domaine de région compris entre 1300 à 4000 cm⁻¹ avec un spectrophotomètre NICOLET 750 MAGMA IRTF à transformée de fourrier (résolution 2 cm⁻¹). Le nombre total de sites acides de Bronsted et de Lewis est déterminé à l'aide de la soustraction entre le spectre enregistré à 150 °C et le spectre de référence obtenu à l'ambiante. On peut ainsi éliminer l'absorbance intrinsèque du catalyseur. D'autre part la température de 150 °C permet d'ignorer la pyridine physisorbée. Le catalyseur subit alors une thermodésorption progressive à 250 °C, 350 °C et 450 °C afin de mesurer les forces des sites acides. Un site fort retiendra la base à haute température,

inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température. La concentration des sites de Lewis capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située à 1455 cm⁻¹.

4.1.4 Mesure de la basicité des supports

Le dioxyde de carbone (CO₂) est considéré comme une petite molécule ayant des propriétés acides et permettant ainsi d'étudier les propriétés basiques de surface de catalyseurs.

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier ThermoNicolet NEXUS 5700 (résolution 2 cm⁻¹). Le montage est constitué de deux parties : le spectromètre et un banc sous vide permettant l'activation du catalyseur et l'injection précise de quantités de CO₂.

L'échantillon est mis sous forme d'une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 cm² de surface à l'aide d'une presse hydraulique (3 à 5 tonnes par cm²), de masse comprise entre 15 et 30 mg. Les données seront normalisées pour une masse de 20 mg afin de faciliter les comparaisons. L'activation du catalyseur est effectuée à 450 °C pendant 12 h avec une montée en température de 2 °C/min sous vide secondaire. Après refroidissement de l'échantillon à température ambiante, le spectre de l'échantillon est alors réalisé : il servira de référence pour les soustractions et donc l'étude des espèces formées. Une quantité précise de CO₂ est mise au contact du catalyseur (pression mesurée dans un volume de 2 cm³). Après 2 minutes de stabilisation, un nouveau spectre est enregistré. Des doses croissantes de CO₂ sont alors introduites jusqu'à saturation de la pastille (apparition du CO₂ gazeux) et un spectre est enregistré à chaque dose. Après saturation de la pastille, le vide secondaire est effectué dans la cellule et maintenu pendant 1 h et un spectre est de nouveau enregistré.

La concentration des sites basiques à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située entre 1200 et 1700 cm⁻¹.

4.2. Caractérisation de la phase métallique

4.2.1 Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

Cette technique repose sur la capacité que possèdent certains métaux d'adsorber des molécules d'hydrogène. Ainsi, des quantités connues de gaz sont injectées sur le catalyseur, ce qui permet de déterminer l'isotherme d'adsorption. Par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de cette isotherme et connaissant la stœchiométrie d'adsorption gaz-métal, on peut calculer le nombre de molécules chimisorbées par la phase active [13].

La détermination de l'accessibilité métallique de catalyseurs supportés par adsorption d'hydrogène a été abondamment discutée dans la littérature [13-16]. Une stœchiométrie d'adsorption H/M_s = 1,0 à 1,2 est généralement observée pour de nombreux systèmes catalytiques à base de Pt, Rh, Pd, Ru et Ir. Cependant, on peut dans certains cas observer une stœchiométrie d'adsorption nettement supérieure à l'unité. Ainsi, Bartholomew [16] cite certaines études donnant des valeurs H/M_s = 2,0 sur Pt ou Rh et jusqu'à 2,7 sur des catalyseurs à base d'iridium supportés sur silice ou sur alumine. Ces résultats, obtenus notamment sur des catalyseurs finement dispersés, ont été expliqués par des adsorptions multiples d'atomes d'hydrogène sur les sites de faible coordination (coins et arêtes) [17].

Cependant, d'autres phénomènes peuvent également conduire à une stœchiométrie d'adsorption supérieure à l'unité [13, 16]. En effet, l'hydrogène adsorbé sur le métal peut diffuser vers le support (spillover) et perturber considérablement la mesure. Ce phénomène a été observé sur de nombreux supports (carbone, silice, silice-alumine, alumine) et dépend de nombreux facteurs (température, présence d'eau ou d'impuretés telles que le chlore, pression partielle en hydrogène, etc.). La présence d'espèces métalliques partiellement réduites à l'interface métal-support peut également fausser la mesure de chimisorption. L'hydrogène introduit pour réaliser la chimisorption est alors consommé par la réduction de ces espèces, conduisant ainsi à des valeurs apparentes H/M_s > 1. Enfin, certains métaux comme le palladium ont tendance à absorber l'hydrogène sous forme d'hydrures, ce qui peut conduire à surestimer la quantité adsorbée. Au contraire, dans certains cas la stœchiométrie d'adsorption d'hydrogène est inférieure à l'unité. Ce résultat est généralement obtenu lorsque de fortes interactions

métal-support (SMSI) gênent l'adsorption d'hydrogène du fait de la décoration du métal par du support partiellement réduit.

Ainsi, il est préférable de valider les valeurs d'accessibilité métallique déduites de la chimisorption d'hydrogène par d'autres méthodes d'analyse telles que la chimisorption de CO, la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique. Cependant, la diffraction des rayons X s'est avérée inappropriée compte tenu des faibles teneurs métalliques de nos catalyseurs et des interactions avec le support. Nous avons donc utilisé la microscopie électronique en transmission comme technique complémentaire de la chimisorption d'hydrogène. Par ces deux méthodes, nous avons déjà obtenu des valeurs d'accessibilité métallique concordantes pour des catalyseurs Pt/Al₂O₃ ou Rh/Al₂O₃ de dispersions variées (de 20 % à 80 %) [10, 18]. Ces résultats nous ont permis de valider les protocoles de mesure par chimisorption d'hydrogène pour ces deux métaux (température ambiante, pression d'hydrogène de 10 mbar à 70 mbar).

Pour réaliser la mesure, on place 0,5 g de catalyseur dans un réacteur (Figure V.2) et on réalise un dégazage du réacteur par une pompe primaire puis par une pompe secondaire jusqu'à l'obtention d'un vide de 10⁻⁵ à 10⁻⁶ mbar.

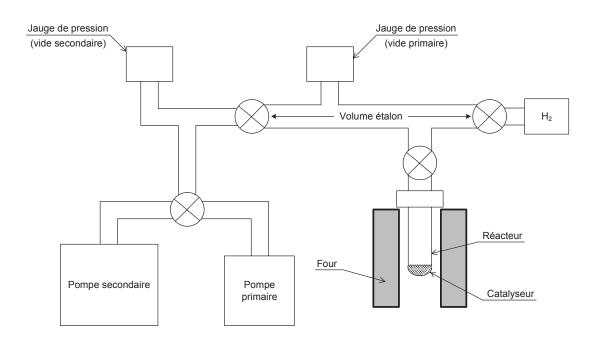


Figure V.2 : Montage de mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

L'échantillon est ensuite réduit pendant une heure sous pression statique d'hydrogène (750 mbar) à la température maximale atteinte lors de la réduction effectuée au cours de la préparation, soit généralement 400 °C pour les catalyseurs monométalliques et 200 °C pour les catalyseurs bimétalliques. Le réacteur est ensuite à nouveau dégazé à cette même température de façon à éliminer tout l'hydrogène adsorbé au cours de la réduction. Enfin, le réacteur est refroidi à la température à laquelle seront réalisées les mesures. On détend alors dans le volume total $V = V_0 + V_R$, donc sur le catalyseur, des quantités connues de gaz emmagasinées à pression P_0 dans le volume étalon V_0 . La différence de pression observée après chaque introduction de gaz a deux origines : la détente dans le volume du réacteur V_R , détente qui est quantifiable, et la fraction d'hydrogène adsorbée par le métal. On peut alors facilement déterminer cette fraction adsorbée.

Le nombre de molécules introduites N_0 est :

$$N_0 = \frac{P_0 V_0}{RT} \times N_A$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits et T la température, les grandeurs étant exprimées en unités SI.

Une partie (N'') de ce nombre N_0 de molécules s'adsorbe sur le catalyseur, l'autre (N') restant en phase gaz conduit à la pression P' dans le volume total V. On peut déterminer le nombre de molécules N' qui est :

$$N' = \frac{P'V}{RT} \times N_A .$$

Par conséquent le nombre N'' de molécules adsorbées sur le catalyseur est :

$$N'' = N_0 - N'.$$

En multipliant les introductions de gaz, on peut déterminer l'isotherme d'adsorption.

Pour les catalyseurs à base de cérine, une masse de 0,5 g d'échantillon est placée dans un réacteur. Après 60 minutes de réduction sous H₂ et 180 min de dégazage sous Ar (30 mL.min⁻¹) à la même température, le réacteur est refroidi puis plongé dans un vase Dewar pour le maintenir à -85 °C. Cette température, obtenue en mélangeant de l'azote liquide à de l'acétone, est nécessaire pour s'affranchir de la participation des supports à base de cérine à la consommation d'hydrogène (phénomène de « spillover »). Des pulses d'hydrogène sont, alors, envoyés toutes les 110 secondes jusqu'à saturation afin de mesurer l'accessibilité métallique.

4.2.2 Protocole de mesure pour les catalyseurs à base de Pt et de Ni

Pour mesurer l'accessibilité métallique des catalyseurs à base de platine et de nickel, la méthode employée est celle de la « double isotherme » (Figure V.3) [13]. Le catalyseur subit une première adsorption d'hydrogène conduisant à une isotherme extrapolable à pression nulle en (HC)_T: quantité d'hydrogène total adsorbé. Le catalyseur est alors soumis à un vide secondaire durant 30 min à température ambiante, puis subit une seconde adsorption d'hydrogène conduisant à une isotherme extrapolable en (HC)_R: quantité réversible d'hydrogène adsorbé. La différence (HC)_T - (HC)_R, appelée « hydrogène irréversible » (HC)_I, permet alors de déterminer le nombre d'atomes métalliques de surface et donc de calculer l'accessibilité métallique. Elle est comparable à l'hydrogène titré par l'oxygène lors d'un cycle OT.

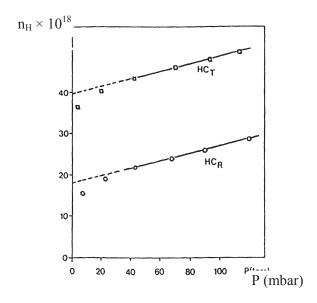


Figure V.3 : Exemple d'isothermes d'adsorption de l'hydrogène total (HC_T) et réversible (HC_R)

4.2.3 Protocole de mesure pour les catalyseurs à base de Rh, Ru et de Pd

Pour mesurer l'accessibilité métallique des catalyseurs à base de rhodium, de ruthénium et de palladium, la méthode de la simple isotherme (HC)_T a été utilisée. Une seconde isotherme (HC)_R est pourtant généralement réalisée sur les catalyseurs à base de rhodium de façon à quantifier l'hydrogène adsorbé de façon réversible. Cependant, les données issues d'une seconde isotherme nous ont conduits à des résultats incohérents. Au

contraire, la quantité (HC)_T nous donne une accessibilité métallique en accord avec celle déduite des analyses par microscopie électronique [18].

L'isotherme d'adsorption est déterminée à température ambiante pour le rhodium, à 100 °C pour le ruthénium et à 70 °C pour le palladium. En effet, la cinétique de l'adsorption d'hydrogène sur le ruthénium est très lente à température ambiante. Il est donc préférable de déterminer l'isotherme d'adsorption à une température plus élevée [16, 18]. Dans le cas des catalyseurs à base de palladium, un protocole particulier est employé afin d'éviter la formation d'hydrures de palladium [20]. Le réacteur est dégazé pendant 24 h, l'échantillon est ensuite réduit à 400 °C durant 3 h, puis le réacteur est à nouveau dégazé toute une nuit à la température de réduction. Enfin, le réacteur est refroidi à 70 °C, température à laquelle l'isotherme d'adsorption est déterminée.

4.2.4 Relation entre accessibilité métallique et taille moyenne des particules

En admettant une stechiométrie d'adsorption $H/M_s = 1$ [13-16], on peut estimer le nombre d'atomes métalliques de surface et donc calculer l'accessibilité métallique ou dispersion D (l'incertitude sur D étant estimée à \pm 5 %) :

$$D = \frac{N_S}{N_T} \times 100$$

avec N_S : nombre d'atomes de métal en surface, N_T : nombre total d'atomes de métal.

A partir de la valeur de l'accessibilité métallique, on peut déterminer la taille moyenne des particules de métal. En supposant les particules cubiques de taille d et reposant sur une face, leur surface accessible est $s = 5d^2$, leur volume $v = d^3$ et leur masse $m = \rho d^3$ (ρ étant la masse volumique du métal). Pour 1 g de catalyseur comprenant N particules métalliques de taille d, ces grandeurs deviennent :

$$S = 5Nd^{2}(1), V = Nd^{3} \text{ et } M_{0} = N\rho d^{3}.$$

De plus, la masse $\,M_0\,$ des particules métalliques dans 1 g de catalyseur est égale à :

$$M_0 = \frac{x_m}{100}.$$

où x_m est la teneur métallique massique du catalyseur x_m % M/Al₂O₃. On a alors :

$$\frac{x_m}{100} = N\rho \, d^3 \, (2).$$

En faisant le rapport des relations (1) et (2), on obtient :

$$\frac{x_m}{100 \times S} = \frac{\rho d}{5}$$
 (3).

La surface métallique S par gramme de catalyseur peut également s'exprimer :

$$S = a \times N_S = a \times \frac{D \times N_T}{100}$$
 (4)

où a est l'encombrement d'un atome de surface (par exemple 8,07 Å pour Pt). On a de plus :

$$N_T = \frac{x_m}{100 \times M} \times N_A \tag{5}$$

avec M la masse molaire du métal et N_A le nombre d'Avogadro. Alors la combinaison des relations (3), (4) et (5) donne :

$$\frac{100 \times M}{a \times D \times N_A} = \frac{\rho d}{5}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme :

$$d \times D = \frac{500 \times M}{\rho \times a \times N_A}.$$

Cette expression traduit la relation qui existe entre la taille des particules métalliques et l'accessibilité métallique du catalyseur. Elle est utilisable quelle que soit la teneur métallique du catalyseur. A partir de cette expression et connaissant les valeurs des différents paramètres pour le métal étudié, on peut calculer la valeur du produit $d \times D$. Les données et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V-5. Les valeurs de l'encombrement surfacique portées dans ce tableau correspondent aux valeurs moyennes de l'encombrement d'un atome de surface sur les différents types de faces cristallines.

| M(4-1 1-1- | Masse molaire | Masse volumique | Encombrement | $d \times D$ |
|-------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|--------------|
| Métal noble | (g.mol ⁻¹) | (g.cm ⁻³) | surfacique (Å ²) | (nm) |
| Pt | 195,08 | 21,45 | 8,07 | 93,6 |
| Rh | 102,9 | 12,41 | 7,58 | 90,8 |
| Pd | 106,42 | 12,02 | 7,93 | 95,3 |
| Ru | 101,07 | 12,30 | 6,35 | 107,4 |
| Ni | 58,69 | 8,90 | 6,51 | 84, 1 |

Tableau V-5 : Données caractéristiques des métaux étudiés (d'après [13]) et valeurs du produit $d \times D$

4.2.5 Microscopie électronique en transmission

Cette technique permet tout d'abord l'observation directe des catalyseurs à l'échelle nanométrique et renseigne sur la forme et la répartition des particules métalliques à la surface du support. Il est également possible d'évaluer la distribution de taille des particules métalliques et d'en apprécier l'homogénéité ou, le cas échéant, l'hétérogénéité. On peut en effet, après mesure d'un grand nombre de particules, tracer des histogrammes de répartition en pourcentage de particules de tailles d_i (c'est-à-dire n_i ou $100 \ n_i / \sum n_i$ en fonction de d_i). Il est ensuite possible de calculer $d = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ où d est le diamètre équivalent à celui déduit des mesures de chimisorption d'hydrogène [13]. On peut alors comparer les deux valeurs et s'assurer de leur cohérence.

Outre l'observation directe de l'échantillon, de puissants moyens microanalytiques sont disponibles pour caractériser l'échantillon, tels que la microdiffraction, l'analyse dispersive en énergie des électrons X (EDX) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Ces techniques permettent de fournir, dans des conditions expérimentales identiques, des informations complémentaires sur le matériau observé : identification des éléments présents, cartographie de la répartition de ces éléments à la surface de l'échantillon, détermination des éventuelles structures cristallines. Ces analyses sont non seulement qualitatives mais également quantitatives, ce qui permet notamment de déterminer la composition élémentaire locale de l'échantillon à plus ou moins grande

échelle, avec toutefois une précision moindre que dans le cas d'analyses élémentaires classiques.

Pour procéder à l'observation, la poudre est broyée, mise en suspension dans de l'éthanol, puis agitée par des ultrasons pour disperser les amas de particules. On dépose alors une goutte de la suspension obtenue sur la grille porte-objet et on laisse l'éthanol s'évaporer à l'air. Cette grille est constituée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin et transparent aux électrons.

Seule une faible quantité du catalyseur est utilisée (quelques milligrammes), une fraction seulement de cette quantité est effectivement déposée à la surface de la grille porte-objet, et l'observation n'est effectuée que sur quelques zones de cette grille. Ainsi il faut considérer les résultats de microscopie électronique avec réserve et ne pas oublier la dimension statistique de cette technique d'analyse : les résultats obtenus peuvent être non représentatifs de l'ensemble du catalyseur.

4.2.6 Adsorption de monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge

L'étude des vibrations d'une molécule sonde adsorbée sur un métal de transition permet d'étudier les propriétés de surface des catalyseurs afin d'obtenir des renseignements sur la nature des sites de surface. Pour caractériser la surface des catalyseurs, une des molécules sonde couramment utilisée est le monoxyde de carbone qui possède plusieurs propriétés essentielles pour la spectroscopie infrarouge :

- un caractère polaire donc une vibration observable par spectroscopie infrarouge,
- une structure simple donc un spectre relativement simple,
- une faible réactivité,
- une structure électronique permettant de créer diverses liaisons métal-CO_{ads}.

L'adsorption de CO à la surface du catalyseur peut ainsi s'effectuer selon différentes structures présentées dans la Figure V.4.

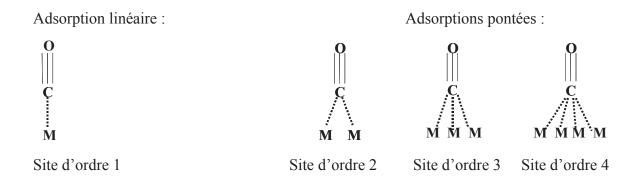


Figure V.4 : Structures d'adsorption de CO sur des sites métalliques

L'adsorption peut être linéaire sur un atome métallique ou bien pontée sur plusieurs atomes. Ces différentes structures peuvent être obtenues selon le métal et sa nature électronique et selon les sites d'adsorption (de faible ou de forte coordination). Ainsi, à faible taux de recouvrement, la molécule CO s'adsorbe principalement de manière linéaire sur le platine et de manière pontée sur le palladium. L'étude à faible taux de recouvrement nous permettra, dans le cas de catalyseurs bimétalliques, d'en déduire si l'ajout engendre un effet électronique ou non [100]. En outre, sur le palladium, les bandes d'absorption présentes sur les spectres infrarouge ont été attribuées à différentes faces cristallographiques [101]. Il est ainsi possible de caractériser les faces (111) et (100) des catalyseurs à base de palladium ainsi que les discontinuités entre les faces. Au contraire, sur le platine, l'adsorption est principalement linéaire quelle que soit la nature cristallographique des sites d'adsorption.

Méthode expérimentale

Les expérimentations ont été réalisées lors d'un stage doctoral de 4 mois aux USA à l'Université de Caroline du Sud, Columbia. Les mesures infrarouges ont été collectées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Nexus 470 équipé d'un détecteur mercure-cadmiumtellure B (MCT-B) (Figure V.5) refroidi par azote liquide. Les spectres ont été obtenus en utilisant un simple faisceau laser avec une résolution de 1 cm⁻¹.

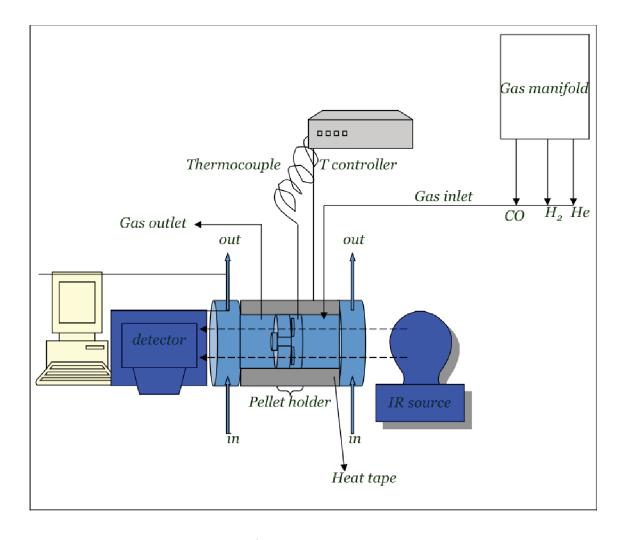


Figure V.5 : Montage de caractérisation par spectroscopie FTIR.

Les échantillons ont été mis sous la forme de pastilles d'environ 30mg d'un diamètre de 13 mm. Les données seront normalisées pour une masse de 20 mg afin de faciliter les comparaisons. Ils ont ensuite été placés dans une cellule métallique permettant d'effectuer les prétraitements nécessaires ainsi que les mesures désirées. L'avantage de cette cellule est de pouvoir soustraire rapidement les interactions dues à la molécule sonde contenue dans le gaz, ou d'effectuer des analyses sur deux échantillons simultanément.

Une fois la pastille préparée, nous l'introduisons dans la cellule. Nous faisons, ensuite, une réactivation du catalyseur sous 60 ml/min d'H₂ à la dernière température de traitement soit 400 °C pour les monométalliques et 200 °C pour les bimétalliques. Puis nous faisons les mesures d'adsorption sous flux de CO (1 % de CO dans He), jusqu'à saturation. Enfin, nous suivons la désorption, à température ambiante jusqu'à stabilisation du signal infra-rouge, de CO sous flux d'He pour observer le CO fortement lié au catalyseur.

Décomposition en bandes élémentaires

Les domaines d'absorption du CO adsorbé sur Pt, Rh et Pd sont donnés dans le Tableau V-6. L'incertitude sur les nombres d'ondes ν est estimée à \pm 5 cm⁻¹.

| Métal étudié | Domaines d'absorption (cm ⁻¹) | Espèces formées |
|--------------|---|---|
| Pt | 2050-2090 | CO linéairement adsorbé sur le platine, Pt(CO) |
| | 1830-1850 | CO ponté, Pt _x (CO) |
| | 2040-2070 | CO linéairement adsorbé sur le rhodium, Rh(CO) |
| Rh | 2030-2050 (anti-symétrique) et 2095-2100 (symétrique) | CO adsorbé sur les très petites particules, espèce gem-dicarbonyle, Rh(CO) ₂ |
| | 1845-1875 | Formation de l'espèce pontée Rh _x (CO) |
| | 2070-2100 2050-2070 | CO linéairement adsorbé sur palladium Pd(CO) |
| Pd | 1950-1990 | CO ponté, site d'ordre 2, plans (100) Pd(CO) ₂ |
| | 1910-1940 | CO ponté, site d'ordre 2, plans (111) Pd(CO) ₂ |
| | 1830-1880 | CO ponté, site d'ordre 3, plans (111) Pd(CO) ₃ |

Tableau V-6 : Domaines d'absorption du CO adsorbé sur Pt, Rh et Pd d'après [22-26]

5. Evaluation des performances catalytiques en hydrogénation de nitriles

5.1. Présentation de l'étude

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs en hydrogénation des nitriles en phase gazeuse en réacteur dynamique à lit fixe. L'acétonitrile a été choisie tout d'abord comme molécule modèle en raison de sa facilité d'utilisation et de son faible nombre de carbone ce qui simplifie l'analyse en CPG. Notre étude s'est portée plus particulièrement sur l'influence de la basicité des supports sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs. L'étude s'est orientée, par la suite, vers l'hydrogénation de nitriles plus complexes, l'acrylonitrile et le pentènenitrile, présentant plusieurs insaturations dans le but de réaliser l'hydrogénation compétitive de la liaison C≡N vis-à-vis des liaisons C=C.

5.2. Elaboration de la charge en nitrile

Dans le but d'avoir un mélange réactionnel gazeux homogène au cours du temps, la charge en nitrile est introduite au moyen d'un système de saturateurs. En effet, les nitriles sont liquides à température ambiante mais également relativement volatils, il suffit donc de faire barboter un flux gazeux dans un bain de nitrile pour en charger le gaz. La pression partielle en nitrile dans le mélange gazeux ne dépend alors que de la température du bain et peut être calculée à partir des données thermodynamiques relatives aux phases liquide et gazeuse du nitrile.

Ainsi, pour charger le flux gazeux à 3 % de nitrile, nous avons utilisé la loi d'Antoine pour connaître la température à laquelle nous allons régler les saturateurs.

La corrélation d'Antoine s'exprime de la manière suivante :

$$\ln(P_{nitrile}) = A - \frac{B}{T + C}$$

où *A*, *B* et *C* sont des coefficients spécifiques à l'espèce considérée. Nous avons utilisé pour nos calculs les valeurs résumées dans le Tableau V-7. Ces valeurs ont été soit trouvées dans la littérature, soit calculées à partir de données de pressions saturantes à différentes températures.

| Nitrile | A (sans unité) | B (K) | C (K) |
|-------------------|----------------|---------|--------|
| Acétonitrile [27] | 14,88 | 3366,49 | -26,65 |
| Acrylonitrile | 6,12 | 1288,90 | -38,74 |
| (Annexe 1) | 0,12 | 1200,70 | -30,74 |
| 3-Pentènenitrile | 7.22 | 2228 | 0.07 |
| (Annexe 2) | 7,32 | 2228 | 0,97 |

Tableau V-7 : Constantes d'Antoine utilisées pour les calculs de températures

Cela nous permet d'obtenir les courbes de pression saturante données en Figure V.6 pour le 3-pentènenitrile, en Figure V.7 pour l'acétonitrile et en Figure V.8 pour l'acrylonitrile.

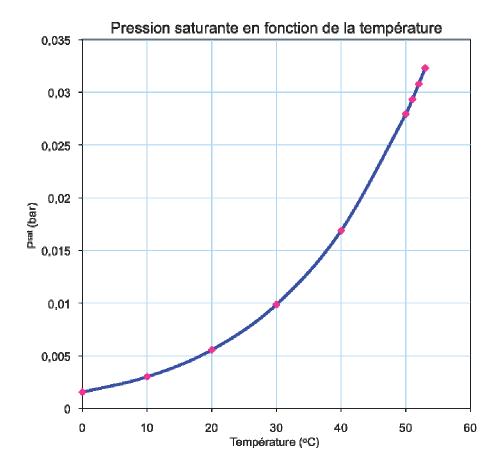


Figure V.6 : Pression saturante en pentènenitrile en fonction de la température calculée à l'aide de la corrélation d'Antoine

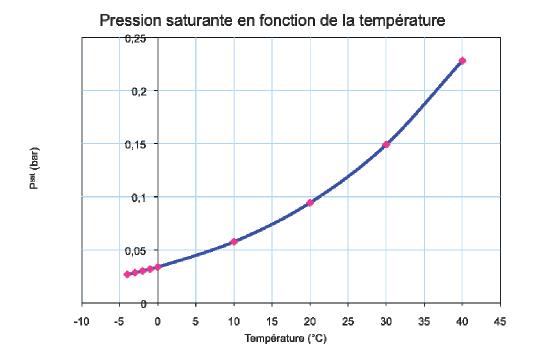


Figure V.7 : Pression saturante en acétonitrile en fonction de la température calculée à l'aide de la corrélation d'Antoine

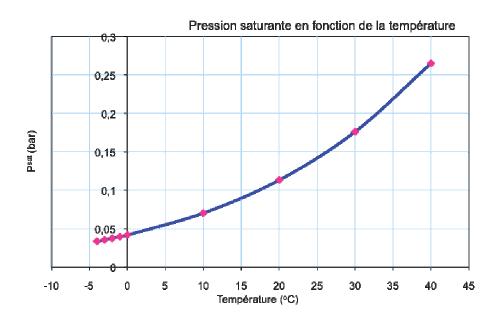


Figure V.8 : Pression saturante en acrylonitrile en fonction de la température calculée à l'aide de la corrélation d'Antoine

A l'aide de ces courbes, nous pouvons déterminer les températures à fixer aux saturateurs pour avoir 3 % de nitrile dans le flux réactionnel. Elles sont indiquées dans le Tableau V-8.

| Nitrile | Température du bain | |
|----------------|---------------------|--|
| Acétonitrile | -2°C | |
| Pentènenitrile | 52°C | |
| Acrylonitrile | -4°C | |

Tableau V-8 : Récapitulatif des températures de bain en fonction du nitrile

Pour permettre une telle régulation, on utilise un cryothermostat Lauda RE 107 rempli avec le liquide de bain Lauda Kryo 51 (polydiméthylphénylsiloxane). Ce système permet d'atteindre des températures allant de - 35 à + 120 °C. Un saturateur d'acétonitrile est donc placé dans la cuve du cryothermostat réglée à la température choisie.

Toutefois, la teneur en nitrile est plus stable si elle est obtenue en liquéfaction plutôt qu'en vaporisation. C'est pourquoi lorsque la température du cryostat est négative (donc pour l'acétonitrile et l'acrylonitrile), nous avons préféré utiliser un système combinant deux saturateurs montés en série : un premier qui va surcharger le gaz en nitrile, et un second à la température désirée dans lequel le surplus de nitrile gazeux repassera sous forme liquide. L'emploi de ces deux saturateurs montés en série permet en outre de s'affranchir de tout problème de défaut de saturation puisque le flux gazeux traverse non plus un mais deux volumes de nitrile. Ce système a permis de stabiliser la quantité injectée et de limiter l'incertitude sur la teneur en nitrile à environ 5 %. Pour le pentènenitrile, le flux traverse un premier saturateur à 60 °C puis un autre à 52 °C. De plus, afin d'éviter toute recondensation ultérieure, la ligne de gaz est chauffée à 60 °C jusqu'au réacteur.

Conditions de réaction

Pour garder une certaine flexibilité dans la constitution du mélange réactionnel, on procède à une dilution de l'hydrogène par l'azote en amont des saturateurs. Ainsi, tout en conservant un débit total gazeux constant, on peut choisir de faire varier la pression partielle en hydrogène en ajustant les proportions d'azote et d'hydrogène. De même, on

peut faire varier la pression partielle en nitrile simplement en modifiant la température du cryothermostat.

En outre, en fonction des résultats obtenus, on peut avoir besoin de modifier la masse de catalyseur employée pour la réaction. C'est pourquoi on utilise un diluant de façon à conserver un volume de lit catalytique constant tout en variant la masse de catalyseur. Ce diluant ne doit présenter aucune activité catalytique et être de granulométrie la plus proche possible de celle du catalyseur. Ainsi, le diluant choisi est l'alumine-α que l'on prépare à partir du support utilisé pour les catalyseurs en lui faisant subir un traitement thermique supplémentaire à 1400 °C durant 6 h (10 °C.min⁻¹). Ce traitement permet d'atteindre la phase α de l'alumine, mise en évidence par diffraction des rayons X, et donc d'en diminuer considérablement la porosité et la surface spécifique, ce qui en fait un diluant de choix et pour lequel nous avons vérifié l'absence de toute activité catalytique.

Ainsi, pour permettre une comparaison pertinente des performances des catalyseurs pour un nitrile donné, les tests catalytiques ont été réalisés dans des conditions similaires, c'est-à-dire à débit total de gaz constant et à volume de lit catalytique identique. Ceci assure de travailler à vitesse volumique horaire (VVH) constante, définie par la relation :

$$VVH = \frac{d\acute{e}bit\,gazeux}{volume\,du\,lit\,catalytique} \quad (h^{-1}).$$

Les conditions opératoires retenues pour la majorité des tests catalytiques effectués au cours de cette étude sont reportées dans le Tableau V-9.

| | Acétonitrile | Acrylonitrile | 3-Pentènenitrile |
|--------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| Teneur en nitrile | 3 % (-2 °C) | 3 % (-4 °C) | 3 % (52 °C) |
| Débit H ₂ | 7 cm ³ .min ⁻¹ | de 7 à 22 cm ³ .min ⁻¹ | 22 cm ³ .min ⁻¹ |
| Débit N ₂ | 23 cm ³ .min ⁻¹ | de 23 à 68 cm ³ .min ⁻¹ | 68 cm ³ .min ⁻¹ |
| Rapport molaire | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| H ₂ / nitrile | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| | x mg complétés à | x mg complétés à | x mg complétés à |
| Masse de catalyseur | 0,25 cm ³ par le | 0,25 cm ³ par le | 0,25 cm ³ par le |
| | diluant α-alumine | diluant α-alumine | diluant α-alumine |
| VVH | 7400 h ⁻¹ | 7400 h ⁻¹ | 7400 h ⁻¹ |
| Température de | 70 °C | Entre 5 et 70 °C | 70 °C |
| réaction | 70 C | Linue 5 et 70 °C | 70 C |

Tableau V-9 : Conditions opératoires des tests catalytiques en hydrogénation en fonction du nitrile

5.3. Déroulement des tests catalytiques

Préalablement au test catalytique, le catalyseur est réactivé *in situ* sous flux d'hydrogène (60 cm³/min) durant deux heures à la température maximale atteinte lors de la réduction effectuée au cours de la préparation, soit généralement 400 °C pour les catalyseurs monométalliques et 200 °C pour les catalyseurs bimétalliques. Une fois le réacteur refroidi à la température de réaction, le mélange réactionnel gazeux est réalisé en faisant barboter un flux N₂ + H₂ dans les saturateurs remplis en nitrile ; ce mélange est dans un premier temps envoyé à l'évent pour permettre son homogénéisation avant d'être dirigé vers le réacteur pour débuter la réaction. La ligne de gaz peut être chauffée par des cordons chauffants, ce qui est le cas pour le pentène nitrile où la température de saturateur est fixée à 52 °C et la ligne chauffée à 60 °C pour éviter les recondensations. Le mélange réactionnel gazeux traverse alors le lit catalytique déposé sur le fritté d'un réacteur en verre à l'intérieur d'un four. Les produits de réaction sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Varian CP 3800 GC équipé d'une

colonne CP Sil 8 CB pour l'acétonitrile ou d'une colonne CP-Wax for volatile amines & diamines pour l'acrylontrile ou une colonne CP-Volamine pour le 3-pentènenitrile et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les effluents gazeux en sortie de réacteur sont acheminés vers la chromatographie via une ligne chauffée de façon à empêcher la condensation des produits et des prélèvements réguliers sont effectués par une vanne d'injection automatique. La Figure V.9 présente le montage expérimental dans lequel ont été réalisés les tests catalytiques.

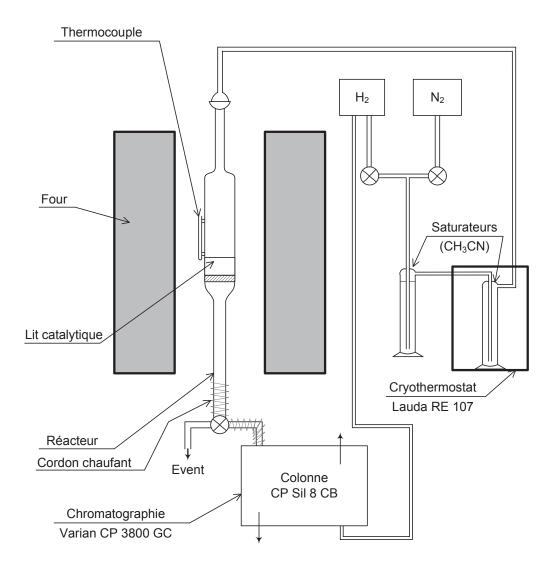


Figure V.9 : Montage expérimental de test catalytique, exemple donné pour l'acétonitrile

5.4. Conditions et exploitation des analyses

Les produits de réaction sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau V-10 détaille les conditions d'analyse.

| Appareil | Varian CP 3800 GC | | |
|-------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------|
| Nitriles | Acétonitrile | Acrylonitrile | Pentènenitrile |
| Colonne | CP Sil 8 CB | CP-Wax for volatile amines & diamines | CP-Volamine |
| Température injecteur | 200 °C | 220 °C | 220 °C |
| Température colonne | 70 °C | 120 °C | 75 à 200 °C (+15 °C/min) |
| Débit colonne | 3,0 cm ³ /min | | 9,6 cm ³ /min |
| Gaz vecteur (débit) | H ₂ (30 cm ³ /min) | | |
| Détecteur (température) | 200 °C | | 220 °C |
| Volume de boucle | $0,25 \text{ cm}^3$ | | |
| Split ratio | 100 | | |
| Durée de l'injection | 9 s | | |

Tableau V-10: Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Les temps de rétention des produits purs dans ces conditions d'analyse sont reportés dans le Tableau V-11. Le temps de rétention de l'ammoniac est donné à titre indicatif, car une quantification pertinente de ce composé n'est pas envisageable étant donné le type de détecteur utilisé (FID).

| Nitrile étudié | Composé | Formule chimique | Temps de |
|------------------|---------------------|---|-----------------|
| Triffic etaale | Compose | Formule eminique | rétention (min) |
| | Acétonitrile | CH ₃ CN | 1,22 |
| rile | Ethylamine | CH ₃ CH ₂ NH ₂ | 1,14 |
| Acétonitrile | Diéthylamine | (CH ₃ CH ₂) ₂ NH | 1,54 |
| Acél | Triéthylamine | (CH ₃ CH ₂) ₃ N | 2,36 |
| | Ammoniac | NH ₃ | 0,96 |
| | Acrylonitrile | CH ₂ =CH-CN | 3,12 |
| <u>e</u> | Allylamine | CH ₂ =CH-CH ₂ NH ₂ | 1,31 |
| Acrylonitrile | Diallylamine | (CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ NH | 3,32 |
| rylo | Triallylamine | (CH ₂ =CH-CH ₂) ₃ N | 3,91 |
| Ac | Propylamine | CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ | 1,02 |
| | Propionitrile | CH ₃ CH ₂ CN | 3,83 |
| | Allylcyanide | CH ₂ =CHCH ₂ CN | 1,48 |
| | Butylamine | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ | 1,51 |
| | Butyronitrile | C ₃ H ₇ CN | 1,60 |
| rile | 2-methylpyrrolidine | C ₅ H ₁₁ N | 2,17 |
| lenit | Pentylamine | CH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₂ | 2,26 |
| 3-Pentènenitrile | Valéronitrile | CH ₃ (CH ₂) ₃ CN | 2.41 |
| | Pentènenitrile | CH ₃ CH=CHCH ₂ CN | 2,48 |
| | Piperidine | C ₅ H ₁₁ N | 2,54 |
| | Dipentylamine | (CH ₃ (CH ₂) ₄) ₂ NH | 6,25 |
| | Tripentylamine | (CH ₃ (CH ₂) ₄) ₃ N | 9,56 |

Tableau V-11 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies dans le Tableau V-10

Une fois le test catalytique achevé, on peut exploiter les données recueillies et déterminer pour tout temps t la conversion X(t) ainsi que les sélectivités $S_i(t)$ définies par les relations suivantes :

$$X(t) = \frac{n_{Nitrile}^{0} - n_{Nitrile}(t)}{n_{Nitrile}^{0}} \times 100 \text{ et} \qquad S_{i}(t) = \frac{n_{i}(t)}{\sum_{i} n_{i}(t)} \times 100$$

où $n_{Nitrile}^0$ est la quantité de matière en nitrile injectée (c'est-à-dire celle qui serait détectée en cas de conversion nulle),

 $n_{Nitrile}(t)$ est la quantité de matière en nitrile au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),

 $n_i(t)$ est la quantité de matière de l'espèce i au temps t, i étant l'un des produits de la réaction.

Toutefois, pour que les données collectées soient pertinentes, un bilan carbone est réalisé au cours du test afin de vérifier que tous les produits formés sont identifiés et quantifiés.

Enfin, nous nous sommes assurés de façon systématique, que les conditions opératoires nous plaçaient en régime cinétique.

5.5. Suivi FTIR de l'adsorption et hydrogénation de l'acétonitrile

Ces expériences ont été effectuées lors d'un stage doctoral de 4 mois aux Etats-Unis à l'Université de Columbia en Caroline du Sud de juin à octobre 2010.

Les mesures infrarouges ont été collectées à l'aide un spectromètre Nicolet Nexus 470 équipé d'un détecteur mercure-cadmium-tellure B (MCT-B) (Figure V.10) refroidi par azote liquide. Les spectres infrarouges ont été obtenus en utilisant un simple faisceau laser avec une résolution de 4 cm⁻¹.

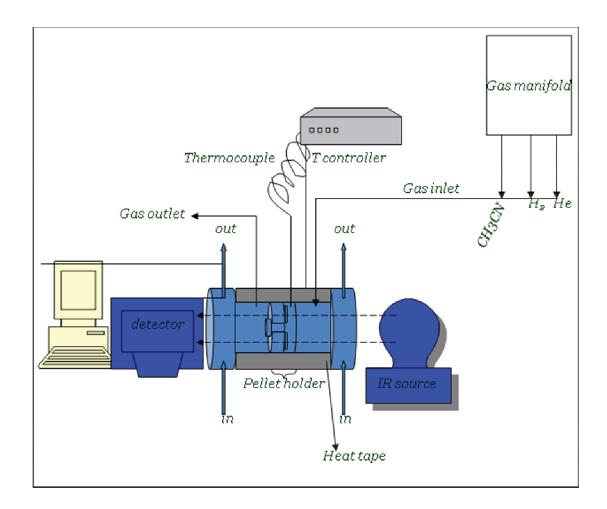


Figure V.10 : Montage de caractérisation par spectroscopie FTIR .

.

Les échantillons ont été mis sous la forme de pastilles entre 15 et 20 mg d'un diamètre de 13 mm. Par la suite les résultats sont présentés avec une masse normalisée à 20 mg. Ils ont ensuite été placés dans une cellule métallique permettant d'effectuer les prétraitements nécessaires ainsi que les mesures désirées. La pastille préparée est introduite dans la cellule. Nous faisons, ensuite, une réactivation du catalyseur sous 60 ml/min d'H₂ à la dernière température de traitement. Puis l'analyse est effectuée en trois phases :

- adsorption de l'acétonitrile : pour cela un flux d'hélium traverse un saturateur, rempli d'acétonitrile, refroidi à 0 °C ce qui induit une pression partielle en acétonitrile de 3.5%. Ainsi on se rapproche des 3% utilisés au laboratoire LACCO de Poitiers. Des spectres sont enregistrés toutes les 5 minutes jusqu'à saturation, visualisée par une stagnation de la surface de la bande de vibration CN.

- désorption : Elle est effectuée sous flux d'He afin de n'observer que l'acétonitrile fortement adsorbé sur le catalyseur. Des spectres FTIR sont réalisés à la première minute puis toutes les 5 minutes
- hydrogénation : cette étape est réalisée en utilisant un flux gazeux d'hydrogène dilué (7,5 ml/min d'H₂ et 22,5 ml/min d'He) identique au mélange effectué à Poitiers. Nous pourrons, de cette manière, corréler les résultats obtenus en suivi par FTIR et en suivi par chromatographie en phase gaz. Les spectres sont enregistrés dès la première minute puis toutes les 5 minutes jusqu'à stabilisation du signal soit après 20 minutes.

Références bibliographiques

- [1] S. Ello, Chimie, Université de Poitiers, Poitiers, 2005.
- [2] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F. Ramoa Ribeiro, M. Guisnet, Microporous and Mesoporous Materials. 60 (2003) 251-262.
- [3] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 92 (1996) 1401-1407.
- [4] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. . 115 (1995) 8706
- [5] M.A. Chamaro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Cacoin, G. Gounio, J.P. Boilot, R. Cases, Journal of Crystal Growth 159 (1996) 853.
- [6] J.P. Brunelle, Pure and Applied Chemistry. 50 (1978) 1211-1229.
- [7] O.A. Ferretti, C. Lucas, J.P. Candy, J.M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 103 (1995) 125-132.
- [8] P. Lesage, O. Clause, P. Moral, B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, Journal of Catalysis. 155 (1995) 238-248.
- [9] J.L. Margitfalvi, I. Borbath, E. Tfirst, A. Tompos, Catalysis Today. 43 (1998) 29-49.
- [10] B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras, D.R. Salahub, Journal of the American Chemical Society. 113 (1991) 1485-1492.
- [11] B. Coq, F. Figueras, Coordination Chemistry Reviews. 178-180 (1998) 1753-1783.
- [12] B. Didillon, J.P. Candy, F. Le Peletier, O.A. Ferretti, J.M. Basset, Studies in Surface Science and Catalysis. 78 (1993) 147-154.
- [13] J.L. Margitfalvi, I. Borbath, M. Hegedus, A. Tompos, Applied Catalysis A: General. 229 (2002) 35-49.
- [14] C. Vertes, E. Talas, I. Czako-Nagy, J. Ryczkowski, S. Gobolos, A. Vertes, J. Margitfalvi, Applied Catalysis. 68 (1991) 149-159.
- [15] G. Bergeret, P. Gallezot, in: H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, 1997, pp. 439-464.
- [16] J.J.F. Scholten, Studies in Surface Science and Catalysis. 3 (1979) 685-714.
- [17] J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers, A.M.L. Hustings, Catalysis Reviews Science and Engineering. 27 (1985) 151-206.
- [18] C.H. Bartholomew, Catalysis. 11 (1994) 93-126.
- [19] B.J. Kip, F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, R. Prins, Journal of Catalysis. 105 (1987) 26-38.
- [20] I. Boghian, Chimie, Université de Poitiers, Poitiers, 2005.
- [21] K.C. Taylor, Journal of Catalysis. 38 (1975) 299-306.
- [22] P.C. Aben, Journal of Catalysis. 10 (1968) 224-229.
- [23] M. Primet, Journal of Catalysis. 88 (1984) 273-282.
- [24] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. 86 (1989) 451-470.
- [25] P.J. Levy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, Journal of Catalysis. 178 (1998) 363-371.
- [26] R. Dictor, Journal of Catalysis. 109 (1988) 89-99.
- [27] C.A. Rice, S.D. Worley, C.W. Curtis, J.A. Guin, A.R. Tarrer, Journal of Chemical Physics. 74 (1981) 6487-6497.
- [28] A.C. Yang, C.W. Garland, Journal of Physical Chemistry (1957) 1504-1512.



Dans ce travail, nous avons cherché à développer puis optimiser des catalyseurs supportés à base de métaux nobles qui soient actifs et sélectifs en hydrogénation des nitriles.

L'analyse de la bibliographie nous a en effet montré que peu d'études comparatives des métaux nobles sont disponibles pour l'hydrogénation des nitriles dans les mêmes conditions, les catalyseurs les plus étudiés étant ceux à base de nickel. Pourtant, les catalyseurs à base de métaux nobles semblent prometteurs pour réaliser l'hydrogénation compétitive de nitriles insaturés, notamment après ajout d'un promoteur déposé par réaction contrôlée de surface. Enfin, le rôle du support du catalyseur dans la réaction fait encore l'objet de nombreuses controverses.

Nous avons donc étudié dans un premier temps, l'effet de l'acidité du support en utilisant des catalyseurs à base de Pt supportés sur un support acide, un support neutre et un support basique pour l'hydrogénation de l'acétonitrile. Nous avons pu constater que l'utilisation d'un support acide donnait la meilleure activité, mais que le support basique permet d'obtenir une meilleure sélectivité en amine primaire malgré une activité plus faible. Un catalyseur déposé sur support neutre ne permet d'améliorer ni l'activité ni la sélectivité.

De nombreux auteurs préconisent l'ajout d'ammoniac dans le flux gazeux pour améliorer la sélectivité en amine primaire alors que le rôle de l'ammoniac n'est pas encore bien connu. Afin d'éclaircir ce point, nous avons testé les catalyseurs précédents en présence d'un taux variable de NH₃. Nos résultats montrent que, lorsqu'un support acide est utilisé, l'ammoniac permet d'orienter la sélectivité vers une moindre production d'amine tertiaire. L'utilisation de support neutre ne présente pas d'intérêt ni en terme d'activité, ni en terme de sélectivité que ce soit en présence ou non d'ammoniac. Toutefois, nous avons pu constater une amélioration de l'activité et de la sélectivité lorsque le catalyseur est déposé sur un support basique et que la teneur en ammoniac dans le flux gazeux est modérée soit autour d'un ratio ammoniac/acétonitrile = 2. Il semble donc que l'ammoniac ait clairement un rôle sur le mécanisme de réaction indépendamment de la basicité ou de l'acidité du support. Cela n'exclut pas un rôle additionnel de « neutralisateur » des sites acides du support si nécessaire mais cela ne semble pas être l'effet prédominant au regard de l'évolution de la sélectivité observée sur

le catalyseur supporté sur oxyde de magnésium. Dès que la teneur en ammoniac dans le flux est trop importante, soit autour d'un ratio ammoniac/acétonitrile = 3, la surface active des catalyseurs est empoisonnée probablement en raison d'une trop forte adsorption de l'ammoniac.

L'utilisation d'un support basique s'avérant nécessaire, nous nous sommes interrogés sur la quantité de sites basiques nécessaires pour obtenir la plus importante production d'amine primaire. Pour cela, différents supports à base d'oxydes binaires, alumine-oxyde de magnésium, ont été synthétisés par voie sol-gel avec un ratio Al₂O₃/MgO de 1/3 à 3. Cette gamme de catalyseurs nous a apporté deux types d'informations. D'une part le support le plus actif et sélectif se trouve être le support contenant 25 % d'alumine et 75 % de magnésium. Il est donc possible d'améliorer encore les performances du catalyseur en optimisant le rapport entre sites basiques et sites acides. D'autre part, l'étude FTIR en opérando de l'hydrogénation d'acétonitrile sur ces catalyseurs a mis en évidence la formation d'un intermédiaire réactionnel, l'éthènimine. Ce résultat nous permet de confirmer le mécanisme proposé par Sachtler mettant en jeu un transfert intermoléculaire d'hydrogène avec formation d'une imine lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile plutôt que l'utilisation de l'hydrogène du flux gazeux et de le compléter.

L'hydrogénation de nitriles insaturés a ensuite été étudiée. Dans le cas de l'acrylonitrile, il n'a pas été possible de toujours se placer en régime cinétique. Toutefois, les résultats indiquent que les catalyseurs sont très actifs et ne se désactivent pas ou quasiment pas au cours du temps, quelles que soient les conditions : débit gazeux plus au moins élevé, température de réaction basse ou très basse (5 °C). Nous avons pu constater que le métal employé joue un rôle important dans la répartition des produits de réaction et que le rhodium conduirait à la formation d'allylamine (amine désirée). Un ajout de dopant, le germanium, introduit par greffage organométallique à la surface de grosses particules de rhodium, a permis de modifier la quantité d'allylamine produite. Après avoir ajouté l'équivalent de deux monocouches de germanium soit 0,8 %, nous avons une augmentation du taux d'allylamine produite jusqu'à 60 %.

Lors de l'étude de l'hydrogénation du pentènenitrile, nous n'avons pas pu étalonner tous les produits car ceux-ci n'étaient pas disponibles commercialement. Cependant, les analyses du bilan carbone montrent que tous les pics des chromatogrammes ont été identifiés et que malheureusement, nos catalyseurs ne forment

pas d'amines insaturées. Toutefois, nous avons pu observer différents comportements pour les catalyseurs en fonction du métal, du support ou de l'ajout.

Ainsi, pour les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine nous avons constaté une meilleure activité lorsque nos catalyseurs contenaient des métaux nobles comme le platine et le rhodium. Cependant, la sélectivité envers l'amine primaire reste la plus élevée si on utilise le nickel.

L'ajout de dopant tel que le germanium ou l'étain au catalyseur platine supporté sur alumine a permis d'augmenter l'activité du catalyseur et a orienté la sélectivité vers la production d'amine tertiaire. L'étude infrarouge d'adsorption de CO sur ces catalyseurs nous a permis de conclure que l'ajout de germanium ou d'étain engendrait dans les deux cas un effet electro-attracteur contrairement à ce que mentionne la littérature. Cet effet électro-attracteur diminue la densité électronique du métal. Les propriétés d'adsorption et désorption sont ainsi modifiées. Selon nos résultats, ce transfert de charge augmenterait la force de l'interaction entre le métal et les imines ou les amines (composés électro-donneurs). Le temps de séjour des amines serait plus long à la surface du catalyseur ce qui expliquerait l'augmentation des réactions de condensation et donc l'accroissement de la formation d'amines tertiaires.

L'étude de l'hydrogénation du pentènenitrile sur les catalyseurs supportés sur différents oxydes a montré que le support a une influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, mais les modifications sont différentes en fonction du métal. Sur des catalyseurs à base de Pt, les activités augmentent pour les échantillons supportés sur MgO ou TiO₂ par rapport à l'activité mesurée avec un support alumine. Pour les catalyseurs à base de rhodium, les activités sont globalement semblables avec cependant un accroissement pour l'échantillon supporté sur oxyde de titane. En ce qui concerne la stabilité, le catalyseur à base de rhodium sur alumine résiste le mieux à la désactivation alors que celle-ci semble moins importante lorsque nous sommes en présence d'un catalyseur Pt supporté sur silice ou oxyde de magnésium.

Pour la sélectivité, le catalyseur Pt/MgO est le seul à produire un peu d'amine primaire. Au contraire, tous les échantillons à base de rhodium produisent l'amine primaire quel que soit le support, Rh/TiO₂ formant le plus de pentylamine.

L'ajout de promoteur, germanium ou étain, sur les catalyseurs à base de Pt ou de Rh supportés sur oxyde de magnésium a un effet néfaste sur la production d'amines et une nette augmentation de la production de valéronitrile peut être notée. Aucune amélioration de la résistance à la désactivation n'a été mise en évidence. Quant à la sélectivité en

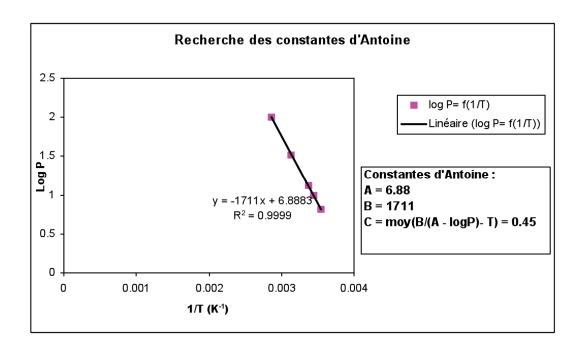
amines, le Pt produit de l'amine tertiaire alors que pour le Rh la sélectivité en amines primaires est augmentée.

Comme dans le cas de l'acétonitrile, nous pouvons constater que le platine et le rhodium ont des comportements très différents à tel point que l'on peut se demander si le mécanisme réactionnel est le même sur ces deux métaux.

Pour la suite de ce travail, il s'avère indispensable de modifier les conditions de réactions. En effet, les expériences en phase gaz sont rapidement limitées par les contraintes expérimentales notamment de température. Il apparaît plus que nécessaire de tester l'activité et la sélectivité des catalyseurs en phase liquide. Un réacteur batch pourrait être utilisé. Toutefois, la forme du catalyseur devra être adaptée : billes, poudres voire monolithes. L'étude de l'influence du solvant devra également être menée. En ce qui concerne les molécules modèles, peu d'études concernent les dinitriles. Il serait donc intéressant d'ajouter ce type de nitriles à nos recherches. Enfin, l'influence de la basicité si elle est indéniable n'est pas encore bien claire. L'absence de sites acides peut orienter la sélectivité mais une modification de l'interaction métal/support et des transferts de charges peuvent aussi être envisagés. Une étude XPS devrait permettre de répondre à cette question. Par ailleurs, une étude théorique sur le mode d'adsorption des nitriles sur les catalyseurs pourrait confirmer le mécanisme réactionnel proposé. Enfin, dans un futur plus lointain, le développement d'un micropilote d'hydrogénation en flux continu pourrait permettre une nette avancée pour la transformation industrielle des nitriles.

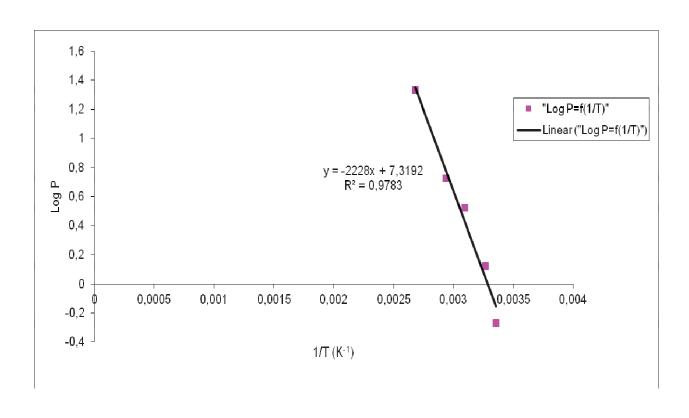
ANNEXE 1 : Calcul des constantes de la corrélation d'Antoine pour l'acrylonitrile

| Pression | | Température | | | source | |
|----------|--------|-------------|---------------|------------|-----------------------------------|--|
| kPa | Pa | K | \mathcal{C} | 1/K | Source | |
| 6.6 | 6600 | 281.85 | 8.7 | 0.00354799 | fiche CAS acrylonitrile INRS | |
| 10 | 10000 | 290.85 | 17.7 | 0.0034382 | Handbook of chemistry and Physics | |
| 13.3 | 13300 | 296.75 | 23.6 | 0.00336984 | fiche CAS acrylonitrile INRS | |
| 33.3 | 33300 | 318.65 | 45.5 | 0.00313824 | fiche CAS acrylonitrile INRS | |
| 100 | 100000 | 350.15 | 77 | 0.00285592 | Handbook of chemistry and Physics | |



ANNEXE 2 : Calcul des constantes de la corrélation d'Antoine pour le pentènenitrile

| Pression | | Température | | | Source |
|----------|---------|-------------|--------------|-------------|--|
| kPa | Pa | K | $\mathcal C$ | 1/K | Godice |
| 0,5399 | 539,9 | 298,15 | 25 | 0,003354016 | Aldrich |
| 1,3332 | 1333,2 | 306,15 | 33 | 0,003266373 | http://dytek.invista.com/doc/files/494/Dytek%/ |
| 3,3197 | 3319,7 | 323,15 | 50 | 0,003094538 | Aldrich |
| 5,3328 | 5332,8 | 340,37 | 67,22 | 0,00293796 | http://cameochemicals.noaa.go |
| 21,3315 | 21331,5 | 373,15 | 100 | 0,002679887 | http://dytek.invista.com/doc/files/494/Dytek%/ |



THESE

Pour l'obtention du Grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées) (Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006) Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac.

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle Soutenue le 30 novembre 2011 par :

Christophe POUPIN

Titre: Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique

RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANCAIS

Largement utilisées dans l'industrie sous forme de solvants, d'intermédiaires réactionnels ou bien synthétisées pour des usages pharmaceutiques, les amines sont indispensables à la société moderne. Afin d'optimiser les coûts de production, la voie catalytique consistant à hydrogéner des nitriles est de plus en plus développée.

L'objectif de ce travail a consisté à approfondir les études en hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse. Les résultats montrent qu'un catalyseur sur support acide présente une meilleure activité mais un support basique oriente plus sélectivement vers les amines primaires. L'analyse FTIR en operando de l'adsorption et de l'hydrogénation catalytique de $CH_3C\equiv N$ a permis d'identifier un intermédiaire réactionnel : l'éthènimine ($CH_2=C=NH$).

L'hydrogénation de nitriles insaturés a ensuite été étudiée. Dans le cas de l'acrylonitrile, il n'a pas été possible de toujours se placer en régime cinétique. Toutefois, quelques résultats indiquent qu'un catalyseur bimétallique permet de former l'amine insaturée (allylamine). Pour le pentènenitrile, une étude comparative de Ru, Ni, Pt et Rh déposés sur alumine a montré que le Pt et le Rh étaient les plus actifs tandis que le Ni est le plus sélectif envers la pentylamine. L'ajout d'étain ou de germanium par greffage organométallique sur les catalyseurs déposés sur alumine permet d'augmenter l'activité du Pt et oriente la sélectivité vers l'amine tertiaire quel que soit l'ajout. Enfin, l'utilisation de différents supports (Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, MgO) permet de conclure que l'absence de sites acides favorise la sélectivité en amines.

MOTS-CLÉS

| 1 | Catalyse hétérogène | 5 | Fourier, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
|---|---------------------------|---|--|
| 2 | Supports de catalyseurs | 6 | |
| 3 | Métaux précieux | 7 | |
| 4 | Composés organométallique | 8 | |

Titre: Competitive or selective hydrogenation of nitriles by catalytic route

RESUMÉ DE LA THÈSE EN ANGLAIS

Widely used in industry as solvents, reaction intermediates or synthesized for pharmaceutical uses, the amines are essential to modern society. To optimize the cost of production, consisting of catalytically hydrogenated nitrile is more developed.

The aim of this study was to further study in the hydrogenation of acetonitrile in the gas phase. The results show that acid supported catalyst exhibits better activity, but a basic support is more selective toward the primary amines. FTIR analysis operando of adsorption and catalytic hydrogenation of $CH_3C\equiv N$ has identified a reaction intermediate: the éthènimine ($CH_2=C=NH$).

The hydrogenation of unsaturated nitriles was then studied. In the case of acrylonitrile, it was not always possible to place themselves in kinetic regime. However, some results indicate that a bimetallic catalyst is used to form the unsaturated amine (allylamine). For pentenenitrile, a comparative study of Ru, Ni, Pt and Rh deposited on alumina showed that the Pt and Rh were the most active while Ni is the most selective towards pentylamine. The addition of tin or germanium by grafting organometallic catalysts deposited on alumina increases the activity of Pt and direction selectivity to the tertiary amine, regardless of the addition. Finally, the use of different materials (Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, MgO) leads to the conclusion that the absence of acid sites promotes the selectivity to amines.

MOTS-CLÉS

1 Heterogeneous catalysis 5 Fourier, Spectroscopy

2 Catalytic supports 6

3 Noble metals 7

4 Organometallic compounds 8