

UNIVERSITE LILLE 1 (Sciences et Technologies)

ECOLE DOCTORALE SMRE

Thèse

Doctorat en Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités

Par

GAETAN PERRUSSEL

Conception et développement de nouveaux catalyseurs pour l'amination directe des alcools

Thèse dirigée par Franck DUMEIGNIL (directeur) et Marc PERA-TITUS (co-directeur)

Soutenue le 17 Novembre 2015

Jury :

Rapporteurs :

M. Franck RATABOUL, Chargé de Recherche CNRS (HDR) à l'IRCELYON.

M. Christophe LEN, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne.

Examineurs :

M. Sébastien PAUL, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille.

M. Armin LIEBENS, Directeur du laboratoire E2P2L.

Directeurs de thèse :

M. Franck DUMEIGNIL, Professeur à l'Université de Lille 1.

M. Marc PERA-TITUS (co-directeur), Chargé de Recherche CNRS (HDR) à l'E2P2L (Shanghai).

Co-encadrant :

Benjamin KATRYNIOK, Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille.

Remerciements

Le travail décrit dans cette thèse a été le fruit d'une collaboration entre l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille (UCCS, UMR 8181, site de l'école Centrale de Lille) et l'Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L, UMI 3464) de Shanghai.

En premier lieu je voudrais remercier mon jury ainsi que mon équipe d'encadrement de thèse :

-Sébastien PAUL, que je tiens à remercier à la fois en tant que président du jury, examinateur et responsable du site UCCS de Centrale Lille.

-Franck RATABOUL et Christophe LEN pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et pour leur rapport relativement exhaustif des corrections à apporter à ce mémoire.

-Armin LIEBENS, directeur de l'E2P2L et examinateur.

-Franck DUMEIGNIL (UCCS), mon directeur, pour ses conseils et pour avoir toujours su répondre rapidement et exhaustivement à mes questions chaque fois que j'en avais malgré un emploi du temps que je sais chargé.

-Marc PERA-TITUS (E2P2L), mon co-directeur, pour la large culture scientifique dont il a su me faire profiter et pour les explications et exemples issus de la littérature qu'il savait me donner lorsque la compréhension d'un point technique me faisait défaut.

-Benjamin KATRYNIOK (UCCS), mon co-encadrant, pour les nombreux conseils et l'aide précieuse qu'il a pu m'apporter à toutes les étapes de ma thèse depuis la fabrication du bâti catalytique jusqu'à l'interprétation des résultats de caractérisation.

Il me faut aussi remercier la société Solvay pour le financement de cette thèse et pour les moyens mis à ma disposition par cette dernière.

De même je me dois aussi de remercier les équipes des deux laboratoires au sein desquels j'ai eu l'occasion de travailler :

-Lionel MONTAGNE, directeur de l'UCCS, ainsi que toute l'équipe de l'UCCS qu'ils soient doctorants que j'ai côtoyé (Samadhan LOMATE, Mengnan LU, Kang CHENG, Tong LI et tout les autres), techniciens m'ayant aidé avec certaines analyses (particulièrement Olivier GARDOLL pour les analyses thermiques et Martine TRENTESAUX pour les analyses SPX) ou chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou à qui j'ai pu emprunter du matériel (une petite pensée particulière pour l'équipe de REALCAT que je remercie de m'avoir laissé si souvent l'accès à leur chromatographe et, dans une moindre mesure, au reste de leur matériel).

-Pascal METIVIER, directeur du Centre de Recherche Technique de Shanghai (Solvay), Floryan DE CAMPO, directeur de l'E2P2L au début de ma thèse (remplacé par Armin LIEBENS), Jean-Marc CLACENS, directeur adjoint, et tous les gens avec qui j'ai pu travailler à Shanghai (particulièrement mes

collègues en amination Zhen YAN et Mohamad OUSMANE ainsi que mon aimable collègue et colocataire Guillaume MALCOURONNE (ex-thésard de l'E2P2L)).

Au-delà du cadre professionnel j'ajouterais à ces remerciements :

-toute ma famille et mes proches pour le soutien qu'ils m'ont témoigné et, pour ceux ayant eux-mêmes vécu une thèse, l'aide qu'ils m'ont apportés : mes parents Pierrick et Jacqueline PERRUSSEL, mon frère Ronan PERRUSSEL et ma sœur Maiwen PERRUSSEL, ma belle-sœur Viviane TURQ, ma fiancée Anne-Sophie CASPERS et toute sa famille.

-par extension de la précédente un remerciement spécial à feu le professeur Pierre TURQ, père de ma belle-sœur et ancien professeur de chimie à l'université Pierre et Marie Curie décédé le 20 Mai 2015, pour son soutien, ses conseils et son aide lors de la recherche de stage qui déboucha pour moi sur cette thèse.

Enfin, pour l'aide à la concentration et le soutien moral qu'ils m'ont apportés indirectement pendant la rédaction, je remercie Ludwig VAN BEETHOVEN (9^{ème} symphonie), Piotr Illitch TCHAIKOVSKI (le lac des cygnes), Wolfgang Amadeus MOZART (Requiem en D mineur), Richard WAGNER (Der Ring Des Nibelungen, prologue et première journée), Edvard GRIEG (Peer Gynt, suite n°1), Joe HISAISHI (Wizards Waltz) et surtout Antonin DVORAK (Symphonie du Nouveau Monde) pour leurs magnifiques compositions.

Abstract

The direct amination of alcohol by the « borrowing hydrogen mechanism » open new prospects for the economical and eco-friendly synthesis of numerous nitrogen-containing products by offering a synthesis path without haloalkanes intermediates and producing only water as a byproduct. This thesis aims at studying new catalysts allowing the amination of various alcohols with amines or ammonia. The main catalysts, based on Pd supported either on manganese oxide based molecular sieves (K-OMS-2) or high surface area cerium dioxide (CeO₂ Solvay HAS-5) have been tested on various reactions both in gas phase and in liquid phase to better understand their activity.

Results show that the Pd/K-OMS-2 catalyst tends to degrade during the reaction and shows little selectivity toward amination in gas phase. On the contrary Pd/CeO₂ shows efficiency in both phases and is recyclable, opening larger prospects for industrial use.

Keywords : Direct amination ; CeO₂ ; K-OMS-2 ; Heterogeneous catalysis ; Borrowing hydrogen

L'amination directe des alcools par mécanisme de « borrowing hydrogen » offre de nouvelles perspectives pour la synthèse propre et économique de nombreux composés azotés en proposant une voie de synthèse n'utilisant pas d'intermédiaires halogénés et produisant de l'eau comme seul sous-produit. Cette thèse a pour objectif l'étude de nouveaux catalyseurs pouvant permettre l'amination d'alcools par une amine ou l'ammoniac. Les principaux catalyseurs, à base de Pd supporté sur tamis moléculaires à base d'oxydes de manganèse (K-OMS-2) ou sur dioxyde de cérium à haute surface spécifique (CeO₂ HSA-5 Solvay) ont été testés sur plusieurs réactions en phase gaz et en phase liquide et caractérisés pour comprendre leur influence.

Les résultats montrent que le catalyseur Pd/K-OMS-2 tend à se dégrader au cours des réactions et se montre peu sélectif en amination en phase gaz. Au contraire le Pd/CeO₂ démontre une certaine efficacité dans les deux phases et s'avère recyclable, offrant de plus larges perspectives pour l'application dans des procédés industriels.

Mots clés : Amination directe ; CeO₂ ; K-OMS-2 ; Catalyse hétérogène ; Borrowing hydrogen

Contents

I. Introduction.....	8
II. Revue bibliographique	13
1) Etat de l'art sur les catalyseurs d'amination.....	13
a. Catalyseurs homogènes appliqués à l'amination des alcools.....	13
a) Catalyse homogène d'amination d'alcools par substitution nucléophile.....	13
b) Catalyse homogène d'amination d'alcools par mécanisme de « Borrowing Hydrogen »	13
c) Catalyseurs homogènes "hétérogénéisés"	14
b. Catalyseurs hétérogènes appliqués à l'amination des alcools.....	15
d) Métaux supportés sur des matériaux à propriétés redox	16
e) Métaux et oxydes supportés sur des matériaux aux propriétés acido-basiques.....	17
2) Catalyseurs de type K-OMS-2	20
a. Utilisation de catalyseurs OMS pour l'oxydation des alcools (première étape d'amination).	21
b. Utilisations de catalyseurs OMS pour les réactions de synthèse d'amines.....	22
3) Catalyseurs de type Pd/CeO ₂	23
a. Généralités sur l'élément cérium.	23
b. Structure de la cérine.....	23
c. Propriétés redox et mobilité de l'oxygène des systèmes catalytiques à base de cérine	24
d. Propriétés acido-basiques des systèmes catalytiques à base de cérine	24
e. Utilisation de catalyseurs supportés sur CeO ₂ pour la déshydrogénation des alcools	25
f. Hydrogénation de liaisons C≡N	28
g. Amination des alcools.....	28
III. Méthodes expérimentales	33
1) Préparation des catalyseurs	33
a. Synthèse des supports K-OMS-2	33
b. Synthèse de catalyseurs par imprégnation des supports catalytiques.....	33
2) Caractérisation des catalyseurs.....	34
a. Diffraction des rayons X.....	34
b. Etude des caractéristiques texturales par physisorption d'azote	34
c. Réduction programmée en température	34
d. Analyses thermogravimétriques (ATG et ATG-SM)	35
e. Spectroscopie de photo-électrons X (SPX).....	35

f.	Spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES).....	35
g.	Microscope électronique en transmission (MET).....	35
3)	Description des tests catalytiques.....	36
a.	Réactions en phase liquide.....	36
b.	Réactions en phase gaz + liquide.....	37
c.	Réactions en phase gaz.....	38
IV.	Résultats.....	41
1)	K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2.....	42
a.	Caractérisation de K-OMS-2 et de Pd/K-OMS-2.....	42
a)	Diffraction de rayons X.....	42
b)	Analyse thermogravimétrique (TGA et TG-MS).....	43
c)	Réduction programmée en température.....	46
d)	Spectroscopie de photoélectrons X (SPX).....	48
e)	Etude des caractéristiques texturales par physisorption d'azote.....	52
f)	Spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES).....	55
b.	Performances catalytiques de Pd/K-OMS-2.....	56
a)	Test en phase liquide.....	56
b)	Tests en phase gaz.....	56
c)	Test en phase gaz basse température.....	58
c.	Conclusion partielle sur les catalyseurs Pd/K-OMS-2.....	60
2)	CeO ₂ et Pd/CeO ₂	61
a.	Caractérisation de CeO ₂ et de Pd/CeO ₂	61
a)	Diffraction de rayons X.....	61
b)	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
c)	Réduction programmée en température.....	64
d)	Spectroscopie de photoélectrons X.....	65
e)	Etude des caractéristiques texturales par physisorption d'azote.....	68
b.	Performances catalytiques sur Pd/CeO ₂	71
a)	Résultats en phase liquide.....	71
1-	Amination en phase liquide avec l'aniline.....	71
2-	Amination d'un alcool liquide par l'ammoniac.....	77
b)	Résultats en phase gaz.....	82
1-	Influence de la température de réduction sur les performances catalytiques.....	82
2-	Recyclage et réutilisation du catalyseur PdCeO ₂	84

3-	Influence du débit de gaz porteur sur les performances de Pd/CeO ₂ en amination de l'octanol par l'ammoniac.....	86
4-	Influence du rapport octanol/ammoniac sur les performances de Pd/CeO ₂ en amination de l'octanol par l'ammoniac	86
5-	Étude du mécanisme de la réaction d'amination de l'octanol par l'ammoniac en présence de Pd/CeO ₂	87
c.	Conclusion partielle sur les catalyseurs Pd/CeO ₂	96
V.	Mécanisme réactionnel	98
1)	Pd/K-OMS-2	98
2)	Pd/CeO ₂	100
a.	Adsorption de l'alcool sur le catalyseur Pd/CeO ₂	100
b.	Amination d'alcools.....	102
c.	Déshydrogénation d'imines et formation de nitriles	104
d.	Amination des éthers.....	105
VI.	Conclusion et perspectives.	107
1)	Conclusion	107
2)	Perspectives	107

I. Introduction.

Les amines et hydrocarbures azotés proches sont des molécules indispensables aux procédés biologiques et, par extension, à l'industrie chimique qui n'a de cesse de développer des produits qui doivent reproduire, aider ou surpasser la nature et ce, dans un très grand nombre de domaines tels que les plastiques (intermédiaires pour les polyamides et polyuréthanes), les produits agricoles ou pharmaceutiques¹ et les compléments alimentaires pour ne citer qu'eux. Depuis l'apparition du procédé Haber-Bosch au début du 20^{ème} siècle la production d'ammoniac pour la synthèse de composés azotés ne cesse de croître, atteignant les 100 millions de tonnes par an et consommant 1 à 2% de l'énergie produite sur terre chaque année.²

Les composés aminés sont produits selon des méthodes d'une grande diversité :

-la réduction de composés nitrés ($R-NO_2$), largement utilisée comme dans le cas de la production d'aniline à partir de nitrobenzène^{3, 4} mais qui soulève des problèmes de sélectivité du fait du risque de réduction d'autres groupes actifs. On notera aussi que cette méthode nécessite un apport de H_2 conséquent (3 eq. H_2 / 1 eq. $R-NO_2$).

-Les nitriles peuvent aussi être réduits (à raison de 2 eq. H_2 / 1 eq. $R-CN$) mais là encore le problème réside dans la sélectivité du système qui aura tendance à former des imines (soit comme intermédiaire de réaction, soit par cross-coupling du produit amine recherché avec l'imine intermédiaire).⁵

-l'hydroamination, addition électrophile d'une amine sur la liaison insaturée $C=C$ d'un alcène présente l'avantage majeur d'être efficace au niveau atomique (deux réactifs, un produit et rien d'autre pour respecter la stœchiométrie, voir [figure 1](#)) mais malgré de nombreuses recherches sur des catalyseurs à base de métaux de transition (Ir et Rh entre autres) qui ont montrés leur efficacité sur des réactions de référence il est encore difficile d'obtenir un bon rendement sur ce type de réactions dont l'énergie de transition est très élevée⁶. Par exemple le procédé utilisé par BASF pour la synthèse de tert-butylamine présente de faibles conversions (9-17%, le réactif non converti étant séparé et recyclé dans le flux d'entrée pour compenser)⁷.

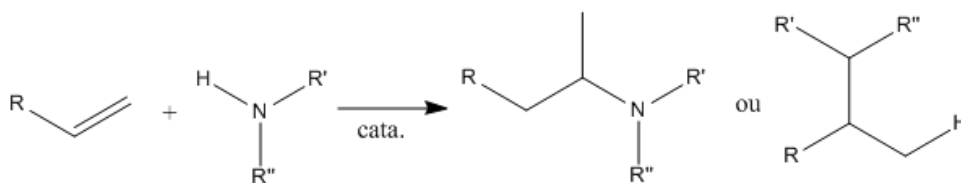


Figure 1 : exemple d'hydroamination d'un alcène (amination en sélectivité Markovnikov et anti-Markovnikov)

-à l'intersection des deux méthodes précédentes on trouve aussi des exemples de synthèse d'amines par addition électrophile de cyanure d'hydrogène sur des alcènes ([figure 2](#)). Cette méthode quoiqu'efficace comporte cependant des problèmes liés à ses réactifs : d'une part le cyanure d'hydrogène toxique et d'autre part les alcènes, principalement produits par l'industrie pétrolière. De ce fait ce type de

procédés pose un problème dans le contexte actuel du fait de l'utilisation de réactifs polluants et d'autres dont la production devient de plus en plus coûteuse.



Figure 2 : exemple de procédé de synthèse d'amine par addition électrophile (synthèse de l'HMD - 1,6-hexanediamine).

-Le procédé le plus utilisé pour la production d'amines est certainement la substitution nucléophile de NH_3 (ou d'une autre amine), sur composés halogénés par exemple. Cette méthode a cependant le défaut de générer des sous-produits nocifs (tels que HCl) (figure 3) dont la neutralisation nécessite l'utilisation de bases dans des proportions de 2 équivalents de base pour 1 équivalent d'amine produite. Un tel procédé gagnerait donc à être amélioré, à la fois du point de vue de la sécurité et du respect de l'environnement, ainsi que du point de vue économique, en épargnant d'importants coûts de traitement des sous-produits indésirables.

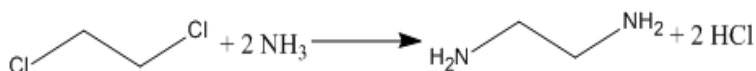


Figure 3 : exemple de procédé de synthèse d'amine par addition nucléophile (synthèse d'EN - éthylenediamine - utilisée pour la synthèse de polyuréthanes).

A ces problèmes s'ajoute un manque de sélectivité des procédés de substitution nucléophile sur un hydrocarbure halogéné qui, du fait de l'importante réactivité du produit amine primaire (souvent plus réactif que les composés initiaux à transformer), produisent généralement un mélange d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Ces dernières doivent donc être séparées et purifiées avant application en aval, nécessitant des coûts supplémentaires.

-La substitution nucléophile utilisant le groupe hydroxyle comme groupe partant évite le problème des sous-produits halogénés toxiques mais souffre d'un important manque de sélectivité dû aux déshydratations intramoléculaires catalysées par les sites acides des catalyseurs, ce qui a pour conséquence la présence d'alcènes ainsi que d'amines secondaires et tertiaires dans le mélange produit⁸.

-Quant aux méthodes de réduction d'amides, elles se heurtent, outre un manque de sélectivité (particulièrement pour les amides tertiaires), à des conditions dures et/ou à la nécessité d'utiliser de réducteurs puissants tels que LiAlH_4 qui laissent souvent derrière eux des complexes insolubles comme sous-produits de la réduction.⁹

Dans ces conditions, la méthode d'amination réductrice des alcools et aldéhydes en présence d' H_2 sur des catalyseurs métalliques supportés (figure 4) présente des avantages : des alcools/aldéhydes (dont un certain nombre pouvant être produit à partir de biomasse) et de l'ammoniac (ou des amines) comme réactifs, une activité élevée dans de nombreux cas, et la production d'eau comme unique sous-produit de réaction^{7, 10, 11}.

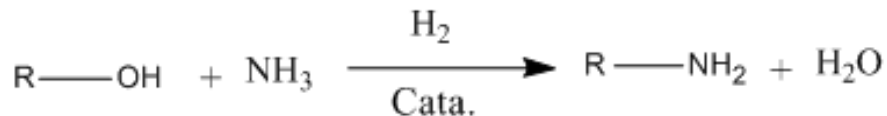


Figure 4 : équation générale d'une réaction d'amination réductrice d'alcool.

Ce type de procédé est aussi particulièrement adapté à une économie devant gérer la baisse des réserves de ressources fossiles car il utilise des réactifs oxygénés, produits courant de la biomasse, plutôt que des produits de l'industrie pétrolière/gazière dont il deviendra de plus en plus difficile et coûteux d'assurer la production¹².

Néanmoins, à l'heure actuelle, malgré les avantages exposés ci-dessus, l'amination réductrice des alcools et carbonyles (aldéhydes/cétones) présente deux problèmes majeurs auxquels il convient de remédier :

- Tout d'abord la sélectivité : comme beaucoup de méthodes d'amination par substitution, la réaction d'amination réductrice des alcools tend à produire un mélange d'amines primaires, secondaires et tertiaires qu'il faut séparer et purifier. Certains procédés s'en accommodent comme ceux utilisés pour la production d'alkylamines légères.^{7, 10} Néanmoins, ces problèmes de sélectivité doivent encore être surmontés avant d'être en mesure d'appliquer ce type de réactions à plus large échelle et pour la synthèse d'un plus large éventail de produits ;

- Le second problème est inhérent au mécanisme de la réaction :

Le mécanisme d'amination des alcools fonctionne en 4 étapes (ou 3 pour l'amination des carbonyles, variante utilisant des réactifs correspondant à la deuxième étape d'amination des alcools)^{13, 14} (figure 5).

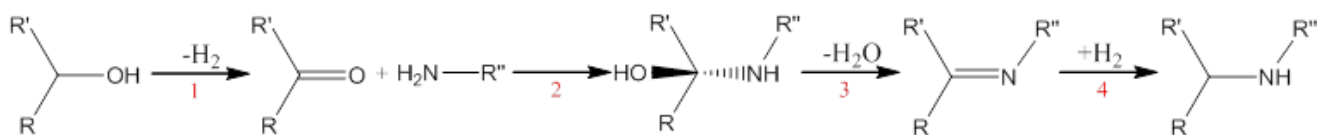


Figure 5 : figure générale d'amination réductrice des alcools (R, R', R'' = H ou alkyl).

Ces quatre étapes sont :

- 1- Oxydation/déshydrogénéation de l'alcool pour former un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) ;
- 2- Formation d'un intermédiaire hémiaminal par attaque nucléophile sur le carbone du groupe carbonyle ;
- 3- Déshydratation de l'hémiaminal pour former une imine ou une énamine ;
- 4- Réduction de l'imine vers une amine substituée.

Or, la consommation de dihydrogène pour la partie réductrice de la réaction handicape la rentabilité, engendrant des coûts supplémentaires. La solution envisagée à ce problème consiste à l'enchaînement

combiné d'une déshydrogénation (de l'alcool) et d'une hydrogénation (de l'amine) afin d'ouvrir la perspective de transférer, *via* le catalyseur, l'hydrogène généré par la première étape pour alimenter la seconde : c'est le principe du mécanisme dit de « borrowing hydrogen » (figure 6) qui est catalysé par des solides à base de métaux de transition (complexes métalliques ou métaux supportés).¹³⁻¹⁷.

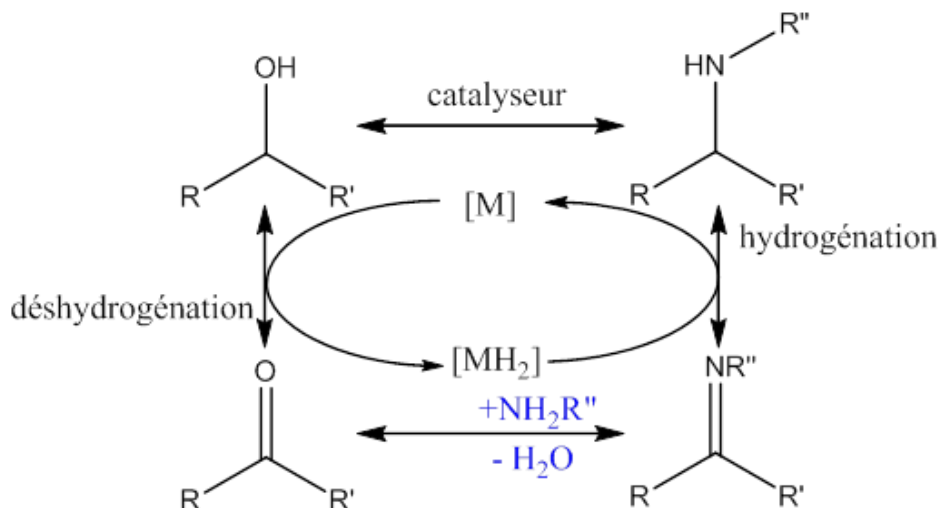


Figure 6 : schéma de réaction d'amination d'alcool selon le mécanisme "borrowing hydrogen".

Ce type de concept, appliqué dans un certain nombre de réactions autres que l'amination (entre autres, dans des réactions réclamant l'activation de fonctions alcool ou amine comme la transamination ou le cross-coupling d'amines^{18, 19}), possède par ailleurs dans ce cas précis un deuxième avantage majeur, outre l'absence de besoin d'un réducteur extérieur, qui est de ne produire théoriquement que de l'eau comme unique sous-produit de réaction.

Cette réaction est thermodynamiquement favorable puisque l'énergie perdue au cours de la conversion d'une liaison C-O en liaison C-N est contrebalancée par la conversion simultanée des liaisons O-H en liaison N-H. Par exemple, l'amination du méthanol par la méthylamine possède une enthalpie de réaction de -32 kJ/mol en phase gaz et -45.1 kJ/mol en phase liquide²⁰.

On trouve dans la littérature un certain nombre de catalyseurs efficaces pour l'amination des alcools, à la fois en catalyse homogène et hétérogène. Ces derniers systèmes seront décrits dans la suite.

- 1 H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, in *Industrial Organic Chemicals*, 2nd ed., Wiley-Intersciences,
- 2 Jake Jacobs ; *The Conversation* (Institut Universitaire de France) 2014
- 3 T. Kahl, K.-W. Schröder, F. R. Lawrence, W. J. Marshall, Hartmut Höke, Rudolf Jäckh ; "Aniline" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2007; John Wiley & Sons
- 4 U. Sharma, P. Kumar, N. Kumar, V. Kumar, B. Singha ; *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2010, 352, 1834 – 1840
- 5 R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Journal of American Chemical Society* 2010, 132, 7854 – 7855.
- 6 K. D. Hesp, M. Stradiotto ; *ChemCatChem* 2010, 2, 1192 – 1207
- 7 K.S. Hayes ; *Applied Catalysis A: General* 2001, 221, 187.
- 8 V.A. Veefkind, J.A. Lercher ; *Journal of Catalysis*, 1998, 180, 258.
- 9 B. Ravinder, S. Rajeswar Reddy, A. Panasa Reddy, R. Bandichhor; *Tetrahedron Letters* 54 (2013) 4908–4913
- 10 US Patent 2009/0177013A1.
- 11 A. Nait Ajjou ; *Catalysis Today* 247 (2015) 177–181
- 12 K. Ward, Z. Knight, N. Robins, P. Spedding, C. Singh ; *HSBC Global Economics & Climate Change* 22 March 2011
- 13 S. Imm, S. Bahn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller ; *Angewandte Chemie, International Edition* 2010, 49, 8126.
- 14 S. Gunanathan, D. Milstein ; *Angewandte Chemie, International Edition* 2008, 47, 8661
- 15 G.E. Dobereiner, R.H. Crabtree, *Chemical Reviews* 2010, 110, 681.
- 16 G. Guillena, D.J. Ramon, M. Yus ; *Chemical Reviews* 2010, 110 1611.
- 17 M. Dixit, M. Mishra, P. A. Joshi, D. O. Shah ; *Catalysis Communications*, Volume 33, March 2013, P. 80-83
- 18 K. Shimizu, K. Shimura, N. Tamagawa, M. Tamura, A. Satsuma ; *Applied Catalysis A: General* 417– 418 (2012) 37– 42
- 19 K. Shimizu, K. Shimura, K. Kato, N. Tamagawa, M. Tamura, A. Satsuma ; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353– 354 (2012) 171– 177.
- 20 Heats of formation for a wide range of compounds are available from the National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook at <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

II. Revue bibliographique

1) Etat de l'art sur les catalyseurs d'amination

a. Catalyseurs homogènes appliqués à l'amination des alcools

L'alkylation de certaines amines par des alcools ou des composés issus d'alcools est connue depuis longtemps (en 1901 l'alkylation d'aniline avec des alcoolates est par exemple rapportée par la littérature¹). Ces premières réactions sont réalisées sans métaux de transition suivant un mécanisme de réaction de type Meerwein-Ponndorf-Verley² (utilisant les bases comme catalyseur) mais du fait des températures importantes et des long temps de réactions nécessaires elles sont vite abandonnées au profit de réactions catalysées par les acides puis les métaux de transition.

a) Catalyse homogène d'amination d'alcools par substitution nucléophile

Très tôt il a été relevé que l'amination des alcools peut, dans certains cas impliquant des alcools benzylique, propargylique ou allyliques, procéder par un mécanisme de substitution nucléophile catalysé par les acides³. Certains exemples récents ont même procédé à l'amination d'alcools moins actifs à l'aide d'aniline (figure 7) et sont arrivés à des rendements élevés (85% de rendement en alkylaniline). Il est à noter que si la température de réaction indiquée sur la figure est relativement élevée (200 °C), certains alcools allyliques ne nécessitent pas une telle montée en température et réagissent autour de 100 °C.

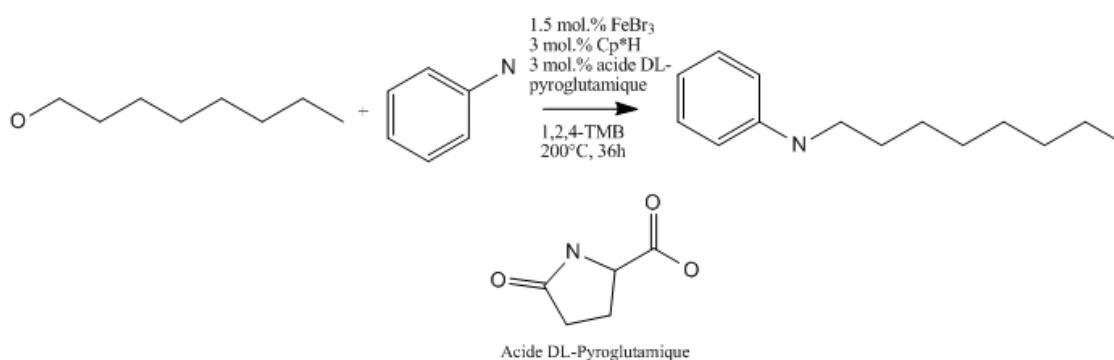


Figure 7 : amination S_N de l'octanol par l'aniline avec un catalyseur au Fe.³

b) Catalyse homogène d'amination d'alcools par mécanisme de « Borrowing Hydrogen »

Les systèmes catalytiques les plus courants pour des applications de type « Borrowing Hydrogen », et plus particulièrement concernant l'amination d'alcools d'intérêt dans les présents travaux, sont les complexes organométalliques homogènes notamment décrits dans plusieurs articles de référence⁴⁻⁸. Les premiers exemples de ce type de catalyseurs remontent au début des années 80 avec les catalyseurs au Rh de Griggs⁹ puis ceux au Ru de Watanabe¹⁰ qui connurent un succès important du fait de leur activité dans les réactions de N-alkylation par les aromatiques. Depuis cette époque, les équipes se penchent sur des complexes (entre autres complexes dits « Pincer Complex », très stables grâce à la liaison entre le métal et trois sites coplanaires adjacents au ligand ; Figure 8) à base entre autres de Ru¹¹⁻¹⁹ ([Ru(p-

cymène)Cl₂]₂^{8, 11}, Ru₃(CO)₁₂^{8, 12-15, 25-26}, RuCl₂(PPh₃)₃¹²⁻¹³, RuCl₃^{12, 16}, [(C₅Me₅)RuCl₂]₂¹², catalyseur de Shvo^{8, 18} ou « pincer complex »¹⁹) d'Ir(III)²⁰⁻²³ ([IrOMe(cod)]₂²⁰, [(C₅Me₅)IrCl₂]₂^{8, 21}, [(C₅Me₅)IrI₂]₂⁸, « Pincer Complex »²² ou IrCl(cod)₂²³) et de Cu (principalement Cu(OAc)₂^{8, 24}) qui semblent fournir d'assez bons résultats pour la production d'amines secondaires et tertiaires à partir d'une large gamme d'alcools sans apport de H₂ ou d'un réducteur externe. On peut aussi noter le fait que les catalyseurs de type « Pincer Complex » peuvent fonctionner en milieu aqueux²⁵.

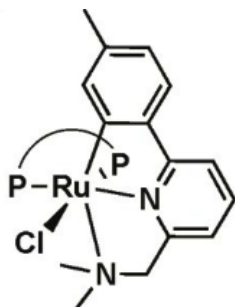


Figure 8 : exemple de « Pincer complex » à base de Ru pour l'amination des alcools (P^oP=Ph₂P(CH₂)₄PPh₂)¹⁹.

Un autre type de catalyseur homogène montrant des caractéristiques intéressantes est le dodécarbonyle de triruthénium [Ru₃(CO)₁₂] associé à des ligands phosphines qui a montré une importante activité catalytique pour la synthèse d'amines primaires à partir d'alcools secondaires²⁶ et de monoamines à partir de diols vicinaux ou d'isosorbide²⁷. Certains catalyseurs homogènes à base de Rh et de Pt ont aussi montré de manière plus anecdotique une certaine activité pour le mécanisme de « borrowing hydrogen »^{28, 29} de même que certains complexes de Zn (notamment ([CHCl][ZnCl₂]₂)) pour lequel d'importants rendements sont relevés sur des réactions d'amination d'alcools secondaires par les amines aromatiques³⁰.

c) Catalyseurs homogènes «hétérogénéisés»

La possibilité de fixer un catalyseur homogène sur un support dans l'idée de lui faire bénéficier de propriétés de catalyseur hétérogène est connue depuis longtemps³¹. Dans le cas précis de nos réactions, on remarquera, entre autres, les différents types de catalyseurs polymériques intégrant du Rh, du Re ou de l'Ir synthétisés par Cooper *et coll.*³² et utilisés pour l'alkylation d'amines aromatiques (figure 9).

Tous ces catalyseurs polymères présentent une très importante surface spécifique (de 300 à presque 750 m²/g) et surtout une importante microporosité (239-335 m²/g), et atteignent des rendements supérieurs à 90% en amine secondaire après 12 h à 80 °C.

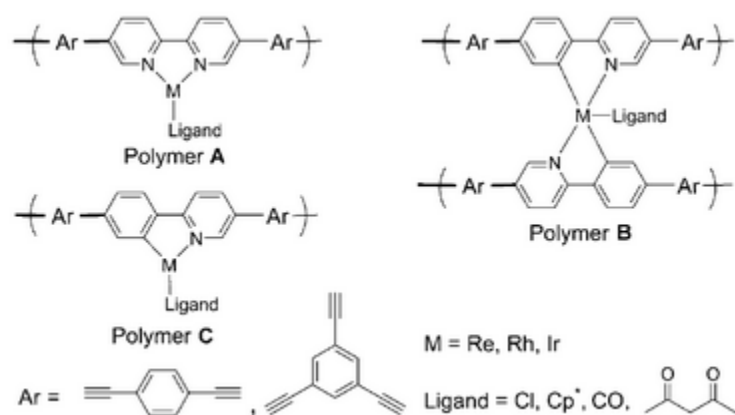


Figure 9 : structures de différents catalyseurs polymères incluant des sites métalliques utilisés par Cooper et coll.³²

Dans la même logique de complexes de métaux de transition fixés sur un support on retrouve aussi de nombreux catalyseurs hétérogènes utilisant comme phase active des hydroxydes de ruthénium ($\text{Ru}(\text{OH})_x$) ou de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_x$) similaires à ceux évoqués dans le paragraphe précédent et fixés sur des supports d'oxydes métalliques³³ (parmi lesquels entre autres Al_2O_3 ^{34, 35}, TiO_2 ^{35, 36} et Fe_3O_4 ³⁷) donnant des catalyseurs non seulement plus facile à séparer du milieu réactionnel mais aussi plus réactifs dans la réaction d'amination dans certains cas³⁶.

Enfin, on peut signaler pour terminer les catalyseurs à base de complexes d'Ir substitués par la pyrimidine et fixés sur silice mésoporeuse SBA-15, qui montrent des rendements de 50% à 99% en amines secondaires dans l'amination d'alcools primaires par des amines primaires.³⁸

b. Catalyseurs hétérogènes appliqués à l'amination des alcools

De par l'expérience historiquement acquise concernant les catalyseurs homogènes développés pour l'amination des alcools, on comprend que les premiers catalyseurs hétérogènes testés pour l'amination des alcools (amination réductrice dans un premier temps) sont des catalyseurs métalliques connus pour leurs propriétés d'hydrogénation, à commencer par les exemples de référence tels que le Ni de Raney³⁹,⁴⁰ (réutilisé par la suite pour des réactions en borrowing hydrogen³⁹) et le Co ou Ni supportés sur alumine ou silice⁴¹⁻⁴⁵. Pour ces premières réactions, l'utilisation d'une atmosphère de H_2 permet aussi de maintenir l'état de réduction et donc l'activité des catalyseurs, dont la ré-oxydation peut se produire rapidement de manière incontrôlée. Des articles ultérieurs tendent à suggérer que les catalyseurs à base de Co seraient plus actifs que ceux à base de Ni en agissant sur l'étape limitante de la déshydrogénation de l'alcool⁴⁶ et que l'activité est corrélée à la quantité de métal réduit disponible⁴⁷. Du fait de la lenteur de l'étape de déshydrogénation sur certains alcools, les premières réactions d'amination d'alcools avaient cependant (entre autres) l'inconvénient de nécessiter une haute température ($> 150\text{ }^\circ\text{C}$ et parfois jusqu'à $400\text{ }^\circ\text{C}$) et parfois à des pressions elles-mêmes élevées (18-200 bar^{40, 48}) afin d'obtenir le produit recherché.

Des résultats ont par la suite été obtenus à des températures plus raisonnables (200 °C) sur un certain nombre de catalyseurs bimétalliques (Ni ou Co + Pd supportés sur alumine, silice ou TiO₂)⁴⁹. Dans le même temps, des Y-zéolites modifiées au Co se sont montrées non seulement active dans la réaction d'amination mais de plus favorisent la formation d'amines primaires et secondaires au détriment des amines tertiaires⁵⁰. La littérature recense aussi des zéolites ZSM-5 modifiées à l'aide de Cu et Fe catalysant sélectivement des réactions d'amino-cyclisation de (α , ω)-diols sans apport d'hydrogène⁵¹. Toujours sur cette thématique de borrowing hydrogen, on peut, pour finir, signaler les résultats de Shimizu *et coll.* et leurs efficaces et versatiles catalyseurs au Ni actifs sur une large gamme de réactions d'amination^{52, 53} sur alumine et CaSiO₃ ainsi que ceux de Geukens *et coll.* avec un catalyseur à base d'Ag sur un support Al₂O₃-Ga₂O₃⁵⁴.

Globalement, on peut distinguer deux familles de catalyseurs hétérogènes prometteurs pour l'amination des alcools par mécanisme de borrowing hydrogen que nous allons décrire en détails successivement :

- Les catalyseurs supportés sur des matériaux ayant des propriétés redox, leur permettant de stocker les électrons et de faciliter les étapes d'oxydation et de réduction des composés ;
- Les catalyseurs supportés sur des matériaux ayant des propriétés acido-basiques facilitant la déprotonation de l'alcool et la déshydrogénation de la liaison C-OH (sites basiques) ainsi que l'adsorption des réactifs et intermédiaires (sites acides).

a) Métaux supportés sur des matériaux à propriétés redox

L'intérêt de ces catalyseurs réside dans la capacité de leur support à drainer les électrons des sites métalliques et de faciliter l'oxydation de l'alcool réactif qui est l'étape limitante de la réaction suivant le mécanisme de « borrowing hydrogen ».

On peut noter quelques exemples remarquables sur ce type de catalyseurs : une étude réalisée par l'équipe du Prof. Shi a démontré que les catalyseurs co-précipités à base d'hématite Fe₂O₃ sont actifs dans la réaction d'amination des alcools ; Parmi ceux-ci il semblerait que les plus efficaces soient de très loin les catalyseurs Pd/Fe₂O₃ avec plus de 90 % de conversion d'aniline et 75 % de sélectivité en amine secondaire dans la réaction d'amination de l'alcool benzylique avec l'aniline^{8, 55} (table 1).

D'après ces auteurs, les sites actifs d'oxydation/réduction correspondraient au couple Pd(II)/Pd(IV) (figure 10) dont le fonctionnement efficace est rendu possible par le biais de l'interaction entre le Pd et son support.

La même équipe a aussi développé un catalyseur Au/Fe₂O₃ efficace pour la synthèse d'amines à partir d'alcool benzylique et de nitrobenzène dans un environnement en large excès d'alcool.^{56, 57}

En conclusion, on constate que les catalyseurs à base de supports possédant des propriétés redox marquées bénéficient d'un avantage certain pour l'amination d'alcools *via* le mécanisme de « borrowing hydrogen ».

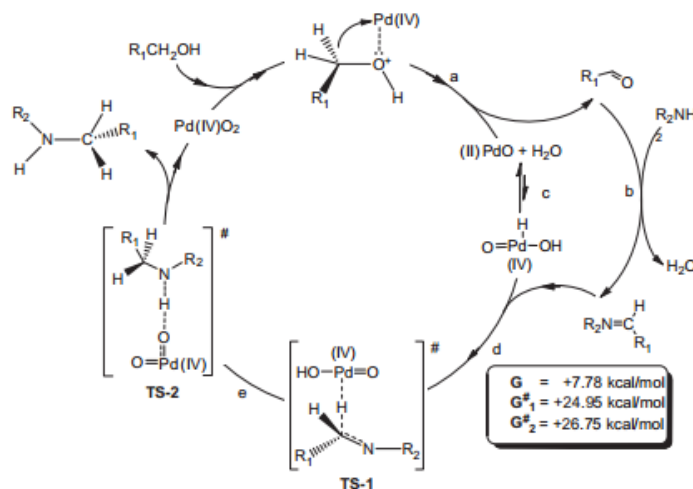


Figure 10 : proposition de mécanisme d'amination sur Pd/Fe₂O₃.⁵⁵

b) Métaux et oxydes supportés sur des matériaux aux propriétés acido-basiques.

En tout premier lieu, parmi les catalyseurs à propriétés acido-basiques, on peut signaler le Au/MgO (basique) testé à plusieurs reprises par Ishida *et coll.* qui montre une activité moyenne pour la synthèse des imines (la sélectivité en amine reste cependant assez faible) grâce à une bonne capacité d'oxydation des alcools⁵⁸⁻⁶⁰. *A contrario*, le Au/WO₃ (acide) semble offrir une sélectivité acceptable en amine secondaire (table 1).

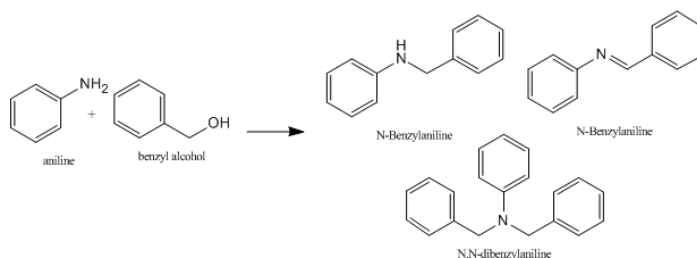
Cette plus forte activité des supports acides est aussi observée sur Au/TiO₂ et Ru(OH)_x/TiO₂, où la faible acidité du support semble favoriser la réaction en aidant l'adsorption des alcools sous forme d'alcoolates.^{58, 59, 61-63} Ces alcoolates sont ensuite déshydrogénés sur les particules métalliques avoisinantes qui captent les hydrogènes extraits avant que les alcoolates maintenant déshydrogénés se désorbent sous forme de composés carbonyles. Cette déshydrogénation implique le plus souvent les sites acides faibles et les sites basiques, par opposition à la réaction concurrente de déshydratation de l'alcool en alcène qui implique les sites acides forts⁶⁴, mais les autres conditions de réaction ayant aussi leur importance on notera tout de même des cas d'utilisation de supports acides forts dans des conditions suffisamment douces pour éviter la déshydratation trop importante du substrat alcool.⁶⁵ Ceci montre la nécessité de bien choisir le support en fonction de ses propriétés acide-base et des types de sites disponibles en plus d'assurer l'équilibre entre particules métalliques et sites acide-base⁶⁶ afin de favoriser la sélectivité en déshydrogénation dans les conditions de la réaction.

Comme exemples supplémentaires, nous pouvons citer l'application de catalyseurs de type Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ bien connus dans l'industrie pétrochimique pour les réactions d'hydrogénation et de

déshydrogénation⁶⁷, ainsi que pour l'amination de diols aliphatiques avec l'aniline⁶⁸. La même réaction a aussi été réalisée avec des catalyseurs Ni-Cu eux aussi supportés sur γ -Al₂O₃⁶⁹, donnant des résultats moyens même sans ajout de base (55 % de conversion de l'aniline, 26 % de rendement en amine secondaire). Pour finir, il semble important de citer le travail de Shimizu et de son équipe⁵³ qui ont réalisé une étude sur des catalyseurs à base de Ni supportés sur un large éventail de supports pour l'amination des alcools, amenant parfois des résultats excellents comme, par exemple, avec le Ni/ θ -Al₂O₃ (99 % de rendement en amine dans l'alkylation de l'aniline avec l'octanol).

En conclusion, on peut voir que, outre que les propriétés redox, les performances des catalyseurs à base de métaux et oxydes dépendent aussi des propriétés acides, basiques et de l'équilibre entre toutes ces propriétés. Il serait donc intéressant de se pencher sur des catalyseurs présentant à la fois un caractère rédox et acido-basique

Table 1 : résultats d'amination de l'alcool benzylique avec l'aniline en utilisant différents catalyseurs acido-basiques et redox (description des réactifs et produits ci-dessous) ^{55, 59}.



Conditions		Catalyseur	Base	Conv. aniline (%)	Sel. (%)			
					imine sec.	amine sec.	amine tert.	
Redox ⁵⁵	Redox	5 mmol aniline, 7.5 mmol benzyl alcohol, 40 mg catalyst (2.28 wt%Pd/Fe ₂ O ₃ , 0.17 mol Pd% to aniline), 140 °C, 12 h, Ar	Pd/Fe ₂ O ₃	—	95	25	74	<1
		Idem	Ru/Fe ₂ O ₃	—	13	99	—	—
		Idem	Ir/Fe ₂ O ₃	—	6	99	—	—
		Idem	Pd/Fe ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	84	35	65	<1
		Idem	Pd/Fe ₂ O ₃	KOt-Bu	94	34	66	<1
		Idem	Pd/Fe ₂ O ₃	K ₃ PO ₄	94	28	72	—
		Aniline:benzyl alcohol = 1:2, 160 °C, 2 h.	Pd/Fe ₂ O ₃	—	97	16	83	<1
		Aniline:benzyl alcohol = 1:3, 160 °C, 2 h.	Pd/Fe ₂ O ₃	—	100	2	94	4
Acide-base ⁵⁹	Base	0.5 mmol aniline, 0.5 mmol benzyl alcohol, 300 mg catalyst (1 wt%Au/Me _x O _y , 1.5 mol Au% to aniline), 110 °C, 22 h, N ₂	Au/MgO	—	44	89	9	0
		Idem	Au/NiO	—	29	52	45	0
		Idem	Au/CeO ₂	—	33	52	30	52
		Idem	Au/Al ₂ O ₃	—	59	86	14	0
	Neutre	Au 5 mol%	Au/Co ₃ O ₄	—	90	98	0	0
		0.5 mmol aniline, 0.5 mmol benzyl alcohol, 300 mg catalyst (1 wt%Au/Me _x O _y , 1.5 mol Au% to aniline), 110 °C, 22 h, N ₂	Au/ZrO ₂	—	79	39	58	0
		Au 5 mol%	Au/Fe ₂ O ₃	—	42	95	0	0
		0.5 mmol aniline, 0.5 mmol benzyl alcohol, 300 mg catalyst (1 wt%Au/Me _x O _y , 1.5 mol Au% to aniline), 110 °C, 22 h, N ₂	Au/TiO ₂	—	81	89	11	0
Acide	Idem	Au/WO ₃	—	39	38	49	0	

2) Catalyseurs de type K-OMS-2

Les OMS (octahedral molecular sieves) sont un type de matériaux à base d'oxydes de manganèse présentant une structure microporeuse avec un réseau interne de micropores de diamètre $< 5 \text{ \AA}$. Leur surface spécifique est de l'ordre de 50 à 100 m^2/g et leur structure dépend essentiellement des degrés d'oxydation du manganèse et des cations utilisés pour structurer l'ensemble (Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+)⁷⁰. Quelques exemples sont montrés en [figure 11](#)

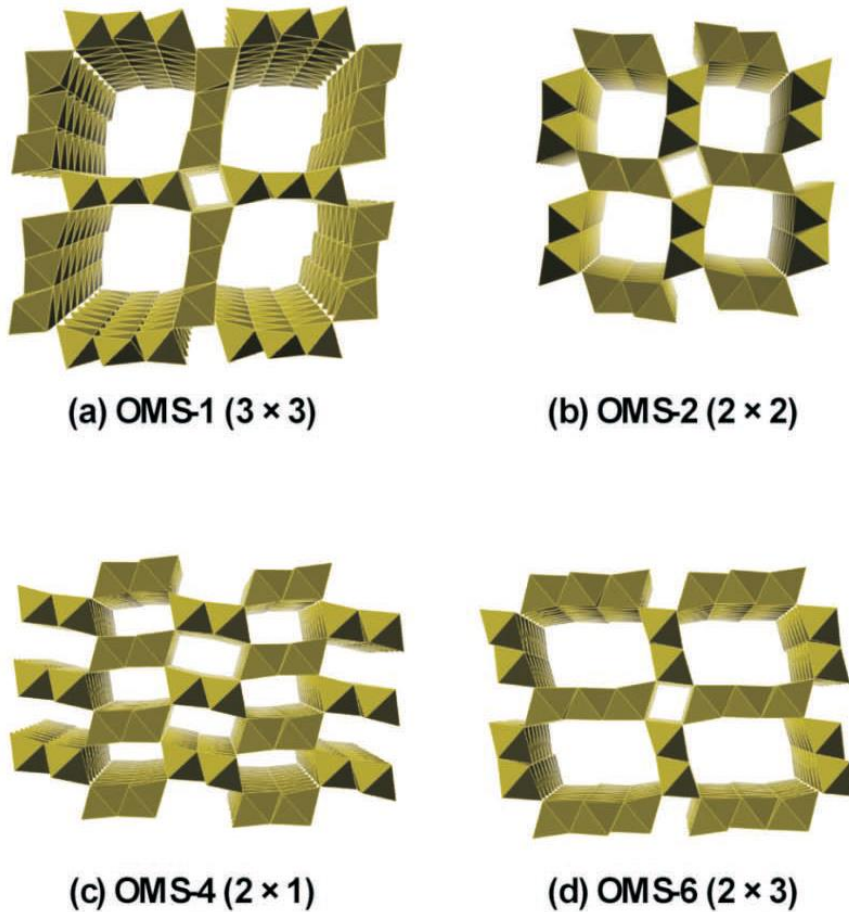


Figure 11 : différents types de structures d'OMS⁷⁰.

Les OMS peuvent être synthétisés selon différentes méthodes (hydrothermale, préparation à haute température, à reflux,...) qui possèdent une influence sur leurs propriétés (structure observée en MEB, surface spécifique de 10 m^2/g (préparation à haute température) à plus de 150 m^2/g (préparation sans solvant)) comme l'ont montré certaines études⁷¹. Les méthodes de synthèse les plus utilisées dans la littérature sont la méthode hydrothermale^{71, 72} et la méthode à reflux^{71, 73, 74} qui met en jeu une réaction redox entre deux types d'ions manganèse : Mn^{7+} (généralement du permanganate de potassium) et Mn^{2+} (acétate de manganèse ou sulfate de manganèse). Cette réaction de synthèse peut par ailleurs être réalisée dans des conditions particulières pour améliorer l'efficacité de la synthèse (activation de la

synthèse par micro-ondes⁷⁵) ou une propriété structurale donnée du tamis moléculaire (augmentation de la porosité et de la surface spécifique par traitement ultrason⁷³, par exemple).

a. Propriétés rédox et acido-basiques de K-OMS-2.

Le manganèse est un métal de transition de numéro atomique $Z = 25$ possédant cinq degrés d'oxydation différents couramment observés (+VII ; +VI ; +IV ; +III ; +II). Etant donné ce nombre important de degrés d'oxydation stable il n'est pas étonnant de constater que les systèmes K-OMS-2 (majoritairement Mn^{4+}) présentent un caractère oxydant du fait de leur grande réductibilité vers les degrés d'oxydation III et surtout II suivant l'équation (1).⁷⁶



Ce caractère oxydant explique les performances des catalyseurs à base de K-OMS-2 sur des réactions d'oxydation de CO ⁷⁶ ou de formaldéhyde⁷⁷.

En parallèle de ce caractère redox la littérature souligne aussi le comportement d'acide de Lewis faible des K-OMS-2 avec des acidités relevées de l'ordre de 0.6 à 1 mmol/g de NH_3 adsorbé au cours de tests⁷¹ préliminaires à des expériences d'ouvertures d'époxydes ou d'élimination de fuschine pour le traitement de l'eau⁷⁸.

Ces propriétés ont donc attiré l'attention des chercheurs pour des réactions telles que l'oxydation des alcools, première étape de notre synthèse d'amines.

b. Utilisation de catalyseurs OMS pour l'oxydation des alcools (première étape d'amination).

Certaines des premières expériences d'oxydation des alcools sur des catalyseurs OMS sont recensées par Suib et coll. en 2002⁷⁴. Leurs résultats montrent une importante activité des catalyseurs OMS dans la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique (et plusieurs alcools cycliques ou aliphatiques) vers le benzaldéhyde (respectivement les composés carbonyles correspondant) sous air. Le mécanisme de la réaction fonctionne grâce à un cycle basé sur le couple $Mn(IV)$ - $Mn(II)$ où le substrat est oxydé en contact avec $Mn(IV)$ qui est lui-même par la suite ré-oxydé par échange entre l'oxygène de surface du catalyseur et l'air suivant un mécanisme de Mars-van-Krevelen⁷⁹⁻⁸⁰ (mécanisme redox décrit en [figure 12](#)).

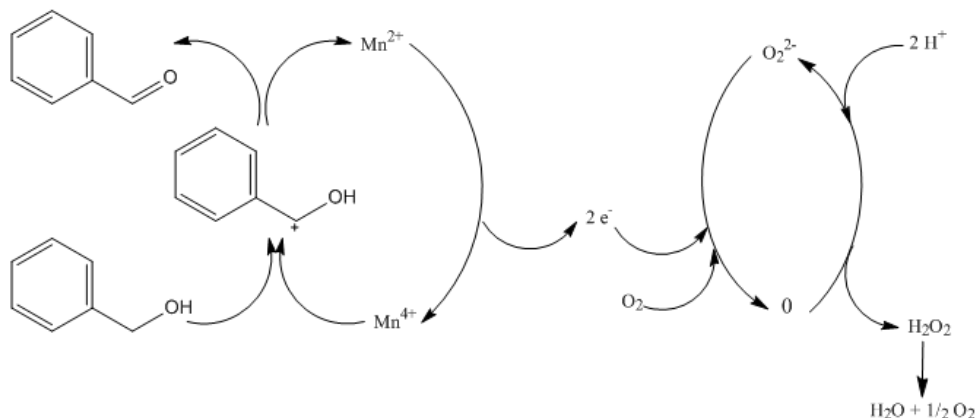


Figure 12 : mécanisme d'oxydation des alcools sur catalyseurs OMS-2 proposé par Suib et coll.⁷⁴

L'importance du choix du contre-cation ressort aussi lorsque l'on constate l'efficacité supérieure du H-K-OMS-2, version partiellement substituée par H⁺ du K-OMS-2 de base.

Outre ces expériences avec les OMS seuls, plusieurs articles ont aussi été publiés sur l'utilisation d'OMS dopés par différents métaux de transition (Ni, Cu, Co, Fe, Zr, Ar) pour l'oxydation des alcools⁸¹⁻⁸³. Les plus anciennes de ces expériences⁸² démontrent qu'aussi actifs que soient les OMS de type 1 et 2 dans l'oxydation d'éthanol vers l'acétaldéhyde, le dopage par des métaux de transition légers (Co, Fe, Ni, Cu, Zn) augmente nettement la conversion et la sélectivité en acétaldéhyde. Les expériences avec le zirconium⁸³ et l'argent⁸⁴ montrent une augmentation similaire de l'activité des catalyseurs : la conversion est multipliée par deux à trois dans le cas du dopage au zirconium sur les réactions d'oxydation du cyclohexanol et de l'alcool benzylique et la synergie entre l'Ag et les OMS fait monter la conversion de 45 à 85% dans la réaction d'oxydation du phényléthanol.

Cette activité des catalyseurs OMS, à la fois purs et dopés, dans l'oxydation des alcools ouvre des perspectives dans l'utilisation de ces derniers pour la synthèse d'imines ou d'amines à partir d'alcools.

c. Utilisations de catalyseurs OMS pour les réactions de synthèse d'amines

Des expériences de synthèse d'imine utilisant les OMS comme catalyseur ont été réalisées par Suib *et coll.*⁸⁵ et montrent un excellent rendement en imine (jusqu'à 99 % au bout de 12 h) avec certains substrats alcools aromatiques et aliphatiques. Les conditions de réaction sont assez douces : température 110-140 °C, sous air afin de régénérer *in situ* les capacités d'oxydation du catalyseur (sous atmosphère inerte l'activité est bien moindre). Le mécanisme de formation de l'imine est décrit en [figure 13](#).

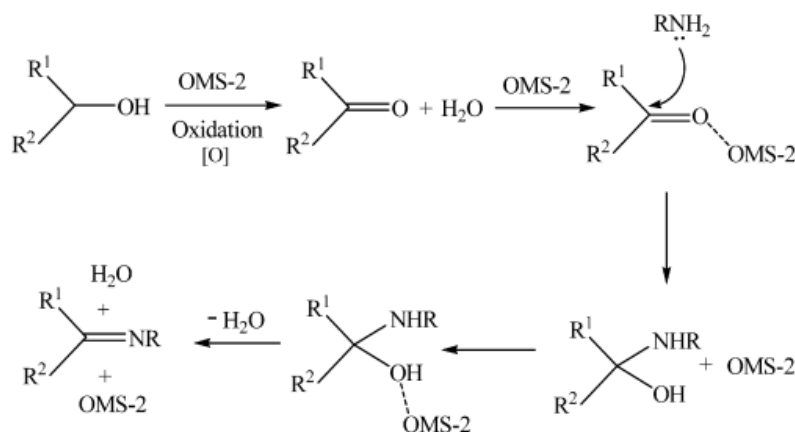


Figure 13 : Schéma réactionnel de la synthèse d'imines sur un catalyseur K-OMS-2⁸⁵

Il a par ailleurs été rapporté qu'un excès d'oxygène favorisait la formation non pas de l'imine mais de l'amide par oxydation de l'imine sous forme de nitrile puis hydratation de ce nitrile⁸⁶.

Il est donc démontré que les propriétés redox des OMS les rendent très prometteurs pour une étude en amination des alcools. De plus, il semblerait que leurs propriétés structurales représentent un avantage au niveau de la sélectivité en composés peu substitués avec une structure microporeuse inhibant la formation de molécules trop volumineuses.

3) Catalyseurs de type Pd/CeO₂

Les catalyseurs à base de terres rares, et plus particulièrement à base de cérium, sont sans doute parmi les catalyseurs les plus étudiés à l'heure actuelle de par leur activité dans un large nombre de réactions (oxydation, hydrogénation, déshydrogénation, conversion des NO_x), ce qui implique aussi des études propriétés/réactivité⁸⁷. La cérine est en effet un support qui possède d'intéressantes propriétés à la fois redox et acide base mais, de plus, est aussi connu pour développer une forte interaction métal-support (Strong Metal-Support Interaction effect) avec plusieurs métaux du groupe du platine.

a. Généralités sur l'élément cérium.

De numéro atomique $Z = 58$, le cérium est un métal faisant partie du groupe des lanthanides (terres rares). La structure électronique du cérium est $[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$. Il possède deux degrés d'oxydation stables : + III et + IV et peut donc former les deux oxydes stœchiométriques CeO₂ (Ce⁴⁺) et Ce₂O₃ (Ce³⁺).⁸⁸

b. Structure de la cérine.

Le dioxyde de cérium, également appelé cérine, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (CaF₂) (cf figure 14). Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées dans laquelle la totalité des sites tétraédriques est occupée par des anions O²⁻. Chaque sommet ainsi que chaque face de la maille cubique sont occupés par un cation Ce⁴⁺, tandis que chaque site tétraédrique est occupé par un anion O²⁻. Chaque cation Ce⁴⁺ est lié à 8 anions O²⁻ et chaque anion O²⁻ est lié à 4 cations Ce⁴⁺. Le paramètre de maille du CeO₂ est $a = 0,541 \text{ nm}$.⁸⁸

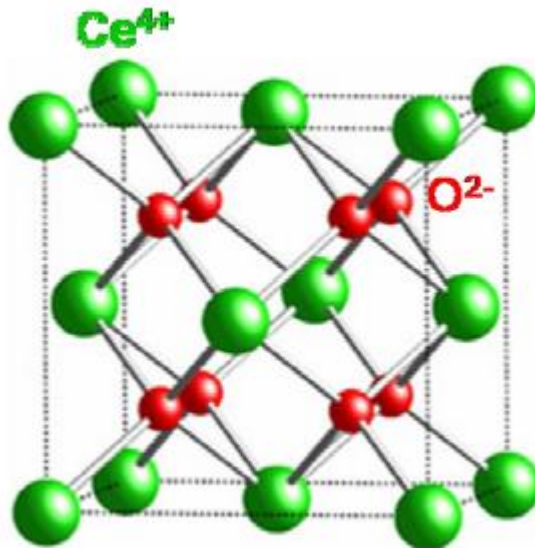
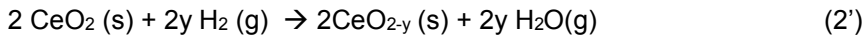
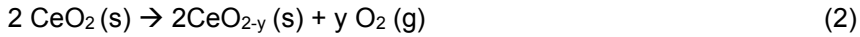


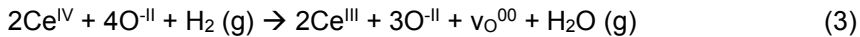
Figure 14 : Schéma de la structure cristalline de CeO₂ (cubique à face centrée)

c. Propriétés redox et mobilité de l'oxygène des systèmes catalytiques à base de cérine

En premier lieu il est important de noter que la cérine est un oxyde semi-conducteur négatif, c'est-à-dire que des valences d'oxygène peuvent apparaître, soit à haute température sous atmosphère inerte (équation 2), soit à température plus modérée si l'atmosphère est réductrice (H₂, CO, différents hydrocarbures) ; L'équation 2' illustre ceci avec H₂^{89, 90}.



La phase non stœchiométrique CeO_{2-y} ainsi créée devrait donc ne plus être décrite comme une structure de Ce(IV) et de O(-II) mais comme [Ce(IV)_{1-2y}.Ce(III)_{2y}][O_{2-y}.(v_o⁰⁰)_y], avec v_o⁰⁰ représentant les valences d'oxygène du système⁹¹. Dès lors, l'équation 2' devrait être réécrite de manière plus stœchiométrique et rigoureuse en montrant qu'un oxygène sur quatre est localement impliqué dans une réduction Ce(IV)/Ce(III) :



Ces propriétés de cycles d'oxydation-réduction du cérium permettent à la cérine de stocker ou relarguer de l'oxygène en fonction de la disponibilité d'O₂ dans l'atmosphère (propriété utilisée entre autres dans les catalyseurs dé-NO_x).

Outre cette réduction irréversible avec formation de valences en oxygène on note aussi l'existence sur certains catalyseurs à base de métal supporté sur CeO₂ d'une réduction réversible du support liée à la formation d'espèces Ce-OH par spilling-over d'hydrogène depuis les particules métalliques vers la cérine suivant l'équation 4.⁹²



Ces types de réduction (réversible et irréversible) de la cérine et de formation de valences d'oxygène sont par ailleurs aussi présent et même favorisé au sein d'oxydes mixtes impliquant la cérine (en particulier ZrO₂-CeO₂) ou dans le cas de métaux nobles supportés sur CeO₂ pour lesquels le spillover de H₂ depuis les particules métalliques vers CeO₂ favorise grandement la réduction partielle du support à des températures inférieures à 700° C⁹²⁻⁹⁴.

Cette propriété de donner ou accepter l'oxygène en fonction de son environnement donne par ailleurs aussi à la cérine la faculté selon les cas de faciliter la réduction des particules métalliques (ex : Ag₂O/CeO₂^{95, 96}) ou au contraire de stabiliser les formes oxydées⁹⁶.

d. Propriétés acido-basiques des systèmes catalytiques à base de cérine

Outre ces propriétés redox, la cérine présente aussi des capacités acido-basiques versatiles en fonction du prétraitement qu'elle subit. Elle peut aussi bien chimisorber un donneur de protons comme le pyrrole qu'un accepteur d'électrons comme le CO₂, révélant des sites base de Lewis de force élevé. Ces propriétés basiques sont indépendantes de l'état d'oxydation de la cérine, même si la réduction

préemptive du support peut modifier la distribution des différentes espèces carbonates (monodentate, bidentate, polydentate) qui peuvent se former à sa surface. En se basant sur des études de chimisorption de CO₂ à température ambiante, Martin et Duprez ont établi l'échelle de densité en sites basiques suivante (exprimée en mmol de CO₂/m²) : CeO₂ (3.23) > MgO (1.77) > ZrO₂ (1.45) > 10% CeO₂-Al₂O₃ (0.44) > Al₂O₃ (0.18) > SiO₂ (0.02)⁹⁷.

Le même type de comparaison a été effectué à plus haute température (100 °C) par Li *et coll.* qui montrent qu'à cette température la tendance s'inverse sur certains points puisque la quantité de CO₂ restant chimisorbée est deux fois supérieure (1.40 mmolCO₂/m² > 0.67 mmol CO₂/m²) sur ZrO₂ que sur CeO₂⁹⁸. Ceci tend à prouver que la cérine possède aussi (et même possède majoritairement) des sites basiques de force faible ou intermédiaire et que la quantité de sites basiques est plus faible. La chimisorption de la pyridine réalisée par Binet *et coll.* montre quant à elle que l'acidité de Lewis de la cérine est bien moindre que celle de la zircone ou de l'oxyde de titane⁹⁹. Il est aussi important de noter que, contrairement à la basicité qui était indépendante de l'état de la cérine, l'acidité de Lewis diminue avec le degré de réduction de CeO₂.

e. Utilisation de catalyseurs supportés sur CeO₂ pour la déshydrogénation des alcools

Les catalyseurs de type CeO₂ et M/CeO₂ sont largement utilisés dans les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation de nombreux substrats. La déshydrogénation des alcools vers les composés carbonyles ne fait pas exception et la littérature en fournit de nombreux exemples.

La transformation du 2-propanol en phase gaz en présence de catalyseurs CeO₂ est, par exemple, le sujet d'une étude par spectroscopie infrarouge des produits adsorbés et des produits en phase gaz réalisée par Zaki *et coll.*¹⁰⁰ On observe une activité de déshydrogénation de ce composé vers l'acétone à partir de 150 °C. L'acétone réagit cependant presque immédiatement pour former de l'isobutène et du méthane à des températures supérieures à 250 °C. A cela s'ajoute l'augmentation de la sélectivité en produits de déshydratation du substrat dans le même domaine de température. On constate que l'augmentation de la température de calcination du catalyseur de 400 à 800 °C engendre une augmentation de la sélectivité en déshydratation au détriment de la déshydrogénation. Ceci semble être lié à une augmentation en force de l'acidité de Brønsted des sites du CeO₂, à l'augmentation du nombre de sites acides de Lewis et à une mobilité électronique décriée au sein du support du fait de la multiplication des valences d'oxygène. A une température de calcination de 1000 °C, on constate un effondrement général de l'activité du catalyseur probablement dû à un phénomène de frittage et de chute de la surface spécifique. Parmi les produits de réaction, on note par ailleurs la présence de produits de la condensation d'aldols.

L'éthanol réagissant sur Cu-Mg₅CeO_x en phase gaz¹⁰¹ tend à former de l'acétaldéhyde, du *n*-butyraldéhyde et de l'acétone comme produits principaux. La vitesse initiale de déshydrogénation de l'éthanol augmente linéairement en fonction de la surface de Cu disponible, mais les concentrations en

acétaldéhyde atteignent rapidement un niveau d'équilibre indépendant de la teneur en Cu de $\text{Cu-Mg}_5\text{CeO}_x$ tandis que les autres produits voient leur concentration augmenter au fil du temps. Etant donnée la faible diffusion de surface des espèces éthanolates et l'indépendance manifeste entre la concentration d'acétaldéhyde (équilibre) et celle des autres produits, il semble probable que les réactions de déshydrogénation et de condensation ont lieu sur des sites actifs proches, donc probablement sur des couples de sites acide-base auxquels l'éthanol se serait lié. L'effet du Cu semble être relié à une interaction de celui-ci avec les sites basiques qui permet d'éliminer les hydrogènes issus de la déshydrogénation de la surface, ceci permettant de faire pencher l'équilibre alcool-aldéhyde en faveur de l'aldéhyde¹⁰¹. D'autres exemples de réactions de déshydrogénation du cyclohexanol^{97, 102-103} ou du 2-propanol précédemment évoqué^{100, 104-109} ont aussi été réalisés et ont servi de référence pour la caractérisation des propriétés acido-basiques de la surface des oxydes. En effet, la déshydratation intramoléculaire des alcools conduisant aux alcènes est uniquement catalysée par des sites acides, contrairement à la déshydrogénation qui est catalysée par les sites acides et basiques. Par conséquent, la cinétique de déshydratation des alcools permet de caractériser l'acidité d'un oxyde et le rapport entre l'activité de déshydrogénation et l'activité de déshydratation (A-ONE/A-ENE) sa basicité. Dans l'exemple qui nous intéresse, CeO_2 présente à la fois des propriétés acides et basiques à des températures entre 200 et 300 °C. Ceci fait que l'addition de CeO_2 dans les oxydes (12 % $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) utilisés dans l'oxydation de l'octanol (200 °C) les rend moins acides que les alumines pures, amenant à un rapport A-ONE/A-ENE qui augmente de 0,2 à 0,8⁹⁷. Un autre article¹⁰³ portant sur la même réaction souligne par ailleurs qu'avec l'augmentation de la température, la sélectivité en alcène augmente. L'addition de CeO_2 à d'autres systèmes catalytiques peut aussi améliorer leur activité. Par exemple l'addition de CeO_2 à ZnO ^{102, 103} (jusqu'à 40% de CeO_2) améliore la conversion dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol (de 13% à 30%) avec une sélectivité en cyclohexanone de 90%. Dans ce cas particulier du CeO_2 - ZnO , les ions Ce^{4+} de différentes coordinations se comportent en sites acide de Lewis pour la déshydrogénation du fait que l'extraction des hydrures (étape limitante de la déshydrogénation oxydante) se fait plus facilement sur les sites Ce^{4+} que sur les sites Zn^{2+} . Dans le cas de la déshydrogénation du 2-propanol à 300 °C sous atmosphère d'hélium et de dihydrogène avec CeO_2 comme catalyseur, le produit principal observé est le propène. En effet la température favorise la déshydratation qui a lieu au niveau des couples acide-base composés de Ce^{4+} et O^{2-} et implique des espèces alcools coordonnées avec la cérine. A plus basse température (150 °C), le 2-propanol va plutôt se déshydrogéner pour donner de l'acétone, là encore en réagissant au niveau des couples acide-base Ce^{4+} - O^{2-} quoiqu'il semble que le site acide impliqué soit différent de celui de la réaction de déshydratation et que les espèces réactives soient les alcools adsorbés sous forme d'alcoolates. Lorsque la température est augmentée (jusqu'à 300 °C), l'acétone synthétisée *in situ* réagit presque immédiatement *via* des réactions bimoléculaires pour donner de l'isobutène, du méthane et des espèces acétates en surface. Ces réactions bimoléculaires sont quant à elles associées aux paires Ce^{4+} - OH^- . L'addition de Na^+ dans le système montre une amélioration de la sélectivité en déshydrogénation aux températures étudiées au détriment de la déshydratation et des réactions bimoléculaires. Ceci suggère que le site acide impliqué dans les réactions bimoléculaires de

l'acétone est le même que celui impliqué dans la réaction de déshydratation¹⁰⁴. Sous air, la cérine est plus active et la sélectivité en acétone est plus importante que sous un mélange d'hélium et de H₂ à basse température (à T > 200 °C, la sélectivité est quasi uniquement orientée vers les produits secondaires) (i.e. principalement des hydrocarbures C₆ divers insaturés), ce qui suggère un mécanisme redox¹⁰⁵. Les expériences de Kvande *et coll.* montrent aussi que sur des catalyseurs Cu/CeO₂/CNF (CNF: carbon nanofiber), la sélectivité est dépendante de la fraction de CeO₂ dans le système ainsi que de la température. Le plus haut rendement en acétone à 150°C de tous les systèmes testés est atteint avec un système comprenant 17% de Cu et 17% de CeO₂ (75% de sélectivité contre 100% pour la référence Cu/CNF mais seize fois plus d'activité en mole de substrat converti par gramme de catalyseur) tandis qu'à 200°C il s'agit de celui comprenant 12% de Cu et 5% de CeO₂ (dix fois plus de rendement que la référence Cu/CNF). Cependant, un excès de CeO₂ peut aussi être contre-productif et favoriser la déshydratation au détriment de la sélectivité en acétone. Il semblerait que le principal rôle de CeO₂ ici est de favoriser la dispersion de Cu¹⁰⁷.

En résumé, il semblerait que la réaction de déshydrogénation ait plus besoin de sites redox que de sites basiques. On notera d'autre part que les réactions de l'alcool ne peuvent être utilisées comme un simple test des propriétés acide-base du système. En effet les propriétés redox et la capacité à stocker l'oxygène de la cérine jouent un rôle majeur dans la formation des produits par l'intermédiaire des valences en oxygène.

Plusieurs catalyseurs de type M/CeO₂ avec M un métal tel que le Cu, Ir ou Pd ont par ailleurs montré une importante activité pour la déshydrogénation en phase liquide d'alcools par transfert d'hydrogène vers un accepteur (mécanisme assez similaire au « borrowing hydrogen »)¹¹⁰ : Pour les réactions avec des alcools primaires tels que le 1-octanol ou l'alcool benzylique la conversion en alcool est assez faible, allant de 12% (déshydrogénation de 1-octanol sur Cu/CeO₂) à 45% (déshydrogénation de 1-octanol sur Ir/CeO₂ et de l'alcool benzylique sur Cu/CeO₂) contre 70% (cyclohexanol avec Pd/CeO₂ comme catalyseur) à 100% (toutes les réactions impliquant 2-octanol) pour les alcools secondaires mais dans tous les cas la sélectivité en aldéhyde est presque toujours de 100%. Les catalyseurs à base de Pd et de Cu montrent une activité plus importante sur CeO₂ que sur Al₂O₃ (TOF deux fois plus élevés sur les alcools secondaires), et Ir/CeO₂, en particulier, montre une activité importante en déshydrogénation du 2-octanol avec un TOF dix fois supérieur à la référence sur Al₂O₃.

Il semble que le prétraitement des catalyseurs par H₂ provoque une réduction partielle de la cérine (par spilling over) entraînant l'apparition de sites Ce³⁺ à la surface du catalyseur. Ces espèces améliorent l'adsorption des alcools par interaction du cation Ce³⁺ et du groupe hydroxyle, favorisant la déshydrogénation. L'élimination de l'hydrogène se fait ensuite au niveau des sites métalliques voisins *via* l'hydrogénation de styrène, utilisé comme accepteur d'hydrogène.

On retiendra donc que les catalyseurs à base de cérine, de par leurs capacités rédox et acido-basiques, sont des catalyseurs efficaces de déshydrogénation oxydante des alcools et donc ouvrent d'intéressantes perspectives pour les réactions d'amination des alcools, y compris selon un mécanisme de borrowing hydrogen.

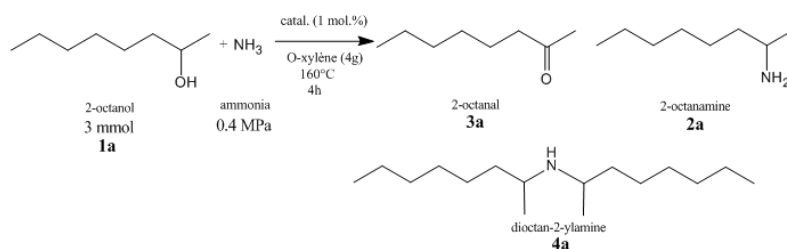
f. Hydrogénation de liaisons $C\equiv N$

Du fait de l'importance déjà soulignée auparavant des amines primaires comme intermédiaires, l'hydrogénation de nitriles primaires est une méthode de synthèse elle aussi largement étudiée. L'une des études les plus complètes sur le sujet a été effectuée par Iwasa *et coll.*¹¹¹ sur l'hydrogénation d'acétonitrile sur plusieurs catalyseurs Pd supportés (dont CeO_2), réaction donnant comme principaux produits l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine. Dans le cas de certains catalyseurs (Pd/ZnO , Pd/Ga_2O_3 and Pd/In_2O_3), la conversion reste faible (5-45%) mais la sélectivité en amine primaire et secondaire est importante. Ceci peut s'expliquer par la formation de particules d'alliages Pd-M sélectives mais peu dispersées sur la surface. On constate aussi, qu'à l'inverse, sur les autres supports (ZrO_2 , CeO_2 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3) la conversion est plus élevée (plus de 90%) mais que des produits plus lourds (tel que l'amine tertiaire) sont formés en grande quantité (plus de 35% de sélectivité). Il est donc intéressant de noter que la préparation de systèmes catalytiques d'alliages Pd-Zn et Pd-Ga supportés sur cérine permet d'améliorer significativement la conversion par rapport à Pd/ZnO et Pd/Ga_2O_3 (multiplication par 8 et 5, respectivement) tout en conservant une excellente sélectivité en éthylamine (par exemple, une sélectivité en amine primaire de 97% est maintenue à 170 °C sur $Pd/ZnO/CeO_2$). Dans ce cas, la cérine interagit avec les particules d'oxydes en facilitant leur réduction (par exemple de ZnO vers Zn) ce qui a pour conséquence de promouvoir leur alliage avec Pd tout en améliorant la dispersion des espèces actives.

g. Amination des alcools

Les propriétés acide-base et redox de la cérine ainsi que l'activité de certains catalyseurs l'utilisant comme support sur des réactions apparentées aux étapes de l'amination des alcools (déshydrogénation d'alcool, hydrogénation de liaisons multiples carbone-azote) semble indiquer que ces catalyseurs mériteraient d'être testés pour l'amination.

Cette interprétation est confirmée par les résultats observés sur des catalyseurs Ni supportés testés par Shimizu *et coll.*^{52, 112} dont certains utilisent CeO_2 comme support. D'après les résultats décrits dans l'article (voir [figure 15](#)) il ne s'agit pas des meilleurs catalyseurs testés, mais le caractère amphotère et redox de CeO_2 permet néanmoins à Ni/CeO_2 de montrer une activité visible en amination de plusieurs alcools (74% de conversion et 92% de sélectivité en amination du 2-octanol⁵²), soulignant le potentiel des catalyseurs à base de cérine pour l'amination des alcools.



entry	catalyst	conv (%)	yield (%)		
			2a	3a	4a
1	NiO/ θ -Al ₂ O ₃	0	0	0	0
2	Ni/ θ -Al ₂ O ₃	83	80	3	0
3	Ni/ α -Al ₂ O ₃	0	0	0	0
4	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	83	81	0	2
22	Ni/CeO ₂	74	68	1	3
23	Ni/ZrO ₂	71	54	1	6
24	Ni/TiO ₂	1	0	0	0
25	Ni/Nb ₂ O ₅	0	0	0	0
26	Ni/SnO ₂	0	0	0	0
27 ^e	Ni/ θ -Al ₂ O ₃ -air	0	0	0	0

^aConversion of **1a** and yields of **2a**, **3a**, and **4a** were determined by GC based on **1a**. ^bT_{H₂} = 300 °C ^cAl₂O₃ = 0.1 g. ^dNi = 10 mol %
^ePre-reduced Ni/ θ -Al₂O₃ was exposed to air at room temperature for 0.5 h.

Figure 15 : résultats d'amination de 2-octanol avec l'ammoniac sur différents catalyseurs Ni/MO_x⁵² incluant Ni/CeO₂

4) Conclusion de la bibliographie

Nous avons pu voir que les catalyseurs hétérogènes adaptés pour les réactions d'amination des alcools sont typiquement constitués de particules métalliques des groupes VIII (groupe du Pt, Ni et Co) ou Ib (Cu, Ag, Au) supportés sur un matériau présentant les propriétés suivantes :

- Un matériau ayant des propriétés redox, permettant de stocker les électrons et de favoriser les étapes d'oxydation de l'alcool et/ou de réduction de l'imine ;
- Un matériau ayant des propriétés acido-basiques facilitant la déprotonation de l'alcool et la déshydrogénation de la liaison C-OH (sites basiques) ou l'adsorption des réactifs et intermédiaires (sites acides).

Au vu de ce constat deux types de supports remarquables et pouvant offrir des performances intéressantes ont été retenus pour les formulations catalytiques à venir :

-Les supports K-OMS-2, qui présentent une importante activité redox observée dans le cadre de réactions d'amination des alcools ainsi qu'une acidité de Lewis attestée par la littérature.

-Le dioxyde de cérium CeO₂ qui combine une activité d'oxydo-réduction pouvant être réversible ou irréversible selon le traitement et une activité acide-base pouvant être modulée par le traitement thermique et une réduction à température adaptée.

Le métal utilisé dans nos catalyseurs sera le Pd, plus facilement oxydable que Pt et plus facilement réductible et stable sous sa forme réduite que le Ni, qui pose en outre un problème de toxicité.

-
- 1 J. U. Nef ; *Liebigs Annalen der Chemie* 1901, 318, 137 – 230.
 - 2 R. Martinez, D. J. Ramon, M. Yus ; *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2009, 7, 2176 – 2181.
 - 3 E. Emer, R. Sinisi, M. G. Capdevila, D. Petruzzello, F. De Vincentiis, P. G. Cozzi ; *European Journal of Organic Chemistry* 2011, 647 – 666.
 - 4 Y. Zhao, S. Wan Foo, S. Saito ; *Angewandte Chemie* 2011, 123, 3062 – 3065 ; *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50, 3006 – 3009.
 - 5 G.E. Dobreiner, R.H. Crabtree, *Chemical Reviews* 2010, 110, 681.
 - 6 G. Guillena, D.J. Ramon, M. Yus ; *Chemical Reviews* 2010, 110 1611.
 - 7 R. Yamaguchi, K. Fujita, M. Zhu, *Heterocycles* 2010, 81, 1093.
 - 8 S. Bahn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller ; *ChemCatChem* 2011, 3, 1853 – 1864
 - 9 R. Grigg, T.R.B. Mitchell, S. Suthivaiyakit, N. Tongpenyai, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1981, 611.
 - 10 Y. Watanabe, Y. Tsuji, H. Ige, Y. Ohsugi, T. Ohta, *Journal of Organic Chemistry* 1984, 49, 3359.
 - 11 S. Gunanathan, D. Milstein ; *Angewandte Chemie, International Edition* 2008, 47, 8661.
 - 12 Y. Watanabe, Y. Morisaki, T. Kondo, T. Mitsudo, *Journal of Organic Chemistry* 1996, 61, 4214.
 - 13 A. Tillack, D. Hollmann, D. Michalik, M. Beller ; *Tetrahedron Letters* 2006, 47, 8881.
 - 14 A. Tillack, D. Hollmann, K. Mevius, D. Michalik, S. Bähn, M. Beller ; *European Journal of Organic Chemistry* 2008, 4745.
 - 15 S. Bähn, A. Tillack, S. Imm, K. Mevius, D. Michalik, M. Beller ; *ChemSusChem* 2009, 2, 551.
 - 16 J. Luo, M. Wu, F. Xiao, G. Deng ; *Tetrahedron Letters* 2011, 52, 2706.
 - 17 F. Klasovsky, J.C., Pfeffer, T., Tacke, T., Haas, A., Martin, J., Deutsch, A. Köckritz, WO Patent 2,012,031,884 (2012).
 - 18 Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo ; *Organometallics* 1985, 4, 1459 – 1461.
 - 19 S. Agrawal, M. Lenormand, B. Martín-Matute ; *Organic Letters*, 2012, 14 (6), pp 1456–1459
 - 20 B. Blank, S. Michlik, R. Kempe ; *Advanced Synthesis and Catalysis* 2009, 351, 903.
 - 21 O. Saidi, A.J. Blacker, M.M. Farah, S.P. Marsden, J.M.J. Williams ; *Angewandte Chemie, International Edition* 2009, 48, 7375.
 - 22 N. Andrushko, V. Andrushko, P. Roose, K. Moonen, A. Börner ; *ChemCatChem*. 2010, 2, 640.
 - 23 B. Blank, R. Kempe ; *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 924
 - 24 A. Martinez-Asencio, D. J. Ramon, M. Yus ; *Tetrahedron Letters* 2010, 51, 325 – 327
 - 25 R. Kawahara, K-I. Fujita, R. Yamaguchi ; *Advanced Synthesis and Catalysis* 2011, 353, 1161.
 - 26 S. Imm, S. Bahn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller ; *Angewandte Chemie, International Edition* 2010, 49, 8126.
 - 27 D. Pinggen, O. Diebolt, D. Vogt ; *ChemCatChem* 2013, 5, 2905.
 - 28 N. Tanaka, M. Hatanka, Y. Watanabe ; *Chemistry Letters* 1992, 575.
 - 29 Y. Tsuji, R. Takeuchi, H. Ogawa, Y. Watanabe ; *Chemistry Letters* 1986, 293.
 - 30 A. Zhu, L. Li, J. Wang, K. Zhuo ; *Green Chemistry* 2011, 13, 1244.
 - 31 J. Sobczak, J.J. Ziolkowski ; *Journal of Molecular Catalysis, Volume 3, Issues 1–3, November–December 1977, Pages 165-172*
 - 32 J.-X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper ; *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50, 1072 –1075.
 - 33 Q. Yang, Q. Wang, Z. Yu ; *Chemical Society Review*, 2015, 44, 2305
 - 34 J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Journal of Catalysis*., 2009, 263, 205–208.
 - 35 J. He, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chemistry Letters*, 2010, 39, 1182–1183.
 - 36 K. Yamaguchi, J. L. He, T. Oishi, N. Mizuno ; *Chemistry-a European Journal*, 2010, 16, 7199–7207.
 - 37 R. Cano, D. J. Ramon, M. Yus ; *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 5547–5557.
 - 38 D. Wang, X.-Q. Guo, C.-X. Wang, Y.-N. Wang, R. Zhong, X.-H. Zhu, L.-H. Cai, Z.-W. Gao, X.-F. Hou ; *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2013, 355, 1117–1125.
 - 39 A. Mehta, A. Thaker, V. Londhe, S. R. Nandan ; *Applied Catalysis A: General*, 2014, 478, 241-251
 - 40 C. Winans, H. Adkins ; *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54, 306-312.
 - 41 D.A. Gardner, R.T. Clark, US Patent 4,255,357 to Pennwalt Corporation, 1981.

- 42 J.V. Martinez de Pinillos, R.L. Fowlkes, US Patent 4,314,084 to Air Products and Chemicals Inc., 1982.
- 43 T.L. Renken, H.P. Klein, WO Patent 2009/114438 A2 to Huntsman Petrochemical Corporation.
- 44 A.K. Rausch, E. van Steen, F. Roessner ; *Journal of Catalysis*, 2008, 253, 111.
- 45 G.A. Vedage, L.A. Emig, H-X. Li, J.N. Armor, US patent 5,917,092 to Air Products and Chemicals Inc, 1998.
- 46 G.S. Sewell, C.T. O'Connor, E. van Steen ; *Appl. Catal. A* 1995, 125, 99.
- 47 G.S. Sewell, C.T. O'Connor, E. van Steen ; *Journal of Catalysis*. 1997, 167, 513.
- 48 A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker ; *Journal of Catalysis*. 1999, 182, 289.
- 49 G.A. Vedage, K.S. Hayes, M. Leeaphon, J.N. Armor, US Patent 5,932,769 to Air Products and Chem. Inc., 1999.
- 50 M. Deeba, US Patent 4,913,234 to Air Products and Chemicals Inc, 1990.
- 51 V.R. Rani, N. Srinivas, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan ; *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 2002, 187, 237.
- 52 K.-I. Shimizu, S. Kanno, K. Kon, S.M.A. Hakim Siddiki, H. Tanaka, Y. Sakata ; *Catalysis Today*, 2014, 232, 134-138
- 53 K.-I. Shimizu, K. Kon, W. Onodera, H. Yamazaki, J. N. Kondo ; *ACS Catalysis*, 2013, 3, 112–117
- 54 I. Geukens, F. Vermoortele, M. Meledina, S. Turner, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos ; *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469, 373-379
- 55 Y. Zhang, X. Qi, X. Cui, F. Shi, Y. Deng ; *Tetrahedron Letters* 2011, 52, 1334.
- 56 Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng ; *Chemical Reviews*, 2012, 112 (4), pp 2467–2505
- 57 F. Shi, Q. L. Peng, Y. Zhang, Y. Den ; *Chemical Communications* 2011, 47, 6476
- 58 T. Ishida, H. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, *Gold Bulletin*, 2009, 42, 267.
- 59 T. Ishida, R. Takamura, T. Takei, T. Akita, M. Haruta ; *Applied Catalysis A: General*, 2012, 413, 261.
- 60 T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta ; *Advances in Catalysis*, 2012, 55, 1-126
- 61 S. Yin Liu, S. Ming Yang ; *Applied Catalysis A: General* 2008, 334, 92.
- 62 N. Zotova, F.J. Roberts, G.H. Kelsall, A.S. Jessiman, K. Hellgardt, K.K. Hii, *Green Chemistry*, 2012, 14, 226
- 63 J. He, J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno ; *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, 9888-9891
- 64 M.E. Manriquez, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete ; *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 2004, 220, 229.
- 65 I. Geukens, F. Vermoortele, M. Meledina , S. Turner, G. Van Tendeloo, D. E. De Vos ; *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 373–379
- 66 A. Peeters, L. Claes, I. Geukens, I. Stassen, D. De Vos ; *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 191–197
- 67 D. A.G. Aranda, F. B. Noronha, M. Schmal, F. B. Passos ; *Applied Catalysis A: General*, 100 (1993) 77-84
- 68 L. Wang, W. He, K. Wu, S. He, C. Sun, Z. Yu ; *Tetrahedron Letters*, 2011, 52, 7103.
- 69 J. Sun, X. Jin, F. Zhang, W. Hu, J. Liu, R. Li ; *Catalysis Communications* 24 (2012) 30–33
- 70 C.-H. Chen, S. L. Suib ; *Journal of the Chinese Chemical Society* 2012, 59,
- 71 S. Sithambaram, L. Xu, C-H. Chen, Y. Ding, R. Kumar, C. Calvert, S. L. Suib ; *Catalysis Today* 140 (2009) 162–168.
- 72 W-N. Li, J. Yuan, X-F. Shen, S. Gomez-Mower, L-P. Xu, S. Sithambaram, M. Aindow, S. L. Suib ; *Advanced Functional Materials*, 2006, 16, 1247–1253.
- 73 S. Dharmarathna, C. K. King'ondou, W. Pedrick, L. Pahalagedara, S.L. Suib; *Chemistry of Materials*, 2012, 24, 705–712.
- 74 Vinit D. Makwana, Young-Chan Son, Amy R. Howell, Steven L. Suib ; *Journal of Catalysis*, Volume 210, Issue 1, 15 August 2002, Pages 46-52
- 75 N. N. Opembe, C. K. King'ondou, A. E. Espinal, C.-H. Chen, E. K. Nyutu, V. M. Crisostomo, S. L. Suib ; *Advanced Functional Materials*, 2006, 16, 1247–1253.
- 76 L.M. Martínez T., F. Romero-Sarria, W.Y. Hernández, M.A. Centeno, J.A. Odriozola ; *Applied Catalysis A: General*, Volumes 423–424(2012), 137-145.
- 77 X. Yu, J. He, D. Wang, Y. Hu, H. Tian, Z. He ; *Journal of Physical Chemistry, C* 2012, 116, 851–860.
- 78 W. Xu, Z. Deng, G. Li ; *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2012, 51, 16188–16195
- 79 V.D. Makwana, L.J. Garces, J. Liu, J. Cai, Y.-C. Son, S. L. Suib ; *Catalysis Today* , 85 (2003) 225–233
- 80 T. Mallat, A. Baiker ; *Chemical Reviews*, 2004, Vol. 104, No. 6

- 81 X. Chen, Y.-F. Shen, S. L. Suib, C. L. O'Young ; *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 940-948
- 82 H. Zhou, J.Y. Wang, X. Chen, C.-L. O'Young, S. L. Suib ; *Microporous and Mesoporous Materials* 21 (1998) 315- 324
- 83 R. Jothiramalingam, B. Viswanathan , T.K. Varadarajan ; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (2006) 49–55
- 84 G. D. Yadav, A. R. Yadav ; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 380 (2013) 70–77
- 85 S. Sithambaram, R. Kumar, Y-C. Son, S.L. Suib ; *Journal of Catalysis*. 2008, 253, 269.
- 86 K. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Oishi, N. Mizuno ; *Angewandte Chemie International Edition* Volume 51, Issue 2, pages 544–547, January 9, 2012
- 87 L. Vivier and D. Duprez ; *ChemSusChem* 2010, 3, 654 – 678
- 88 L. Truffault ; *Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires; université d'Orléans*, 2010
- 89 A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London 2002.
- 90 H. C. Yao, Y. F. Yu Yao, *Journal of Catalysis*. 1984, 86, 254.
- 91 S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, *Journal of Material Chemistry*, 2001, 11, 2587.
- 92 A. Norman, V. Perrichon ; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5, 3557–3564
- 93 F. C. Gennari, C. Neyertz, G. Meyer, T. Montini, P. Fornasiero ; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8, 2385–2395
- 94 A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, V. Perrichon ; *Journal of the Chemical Society Faraday Trans.*, 1995, 91(14), 2185-2189
- 95 S. Imamura, H. Yamada, K. Utani ; *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 221.
- 96 S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura ; *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 115–120
- 97 D. Martin, D. Duprez, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 1997, 118, 113– 128.
- 98 Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, *Journal of Catalysis*. 2004, 221, 584 –593.
- 99 C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* 1999, 50, 207 –225.
- 100 M. Zaki, N. Sheppard, *Journal of Catalysis*. 1983, 80, 114–122.
- 101 E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today* 1997, 38, 339– 360.
- 102 B. Gopal Mishra, G. Ranga Rao, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 2006, 243, 204 –213.
- 103 B. Gopal Mishra, G. Ranga Rao, *Bulletin of Material Sciences*, 2002, 25, 155– 162.
- 104 M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, H. A. El-Ammawy, S. A. A. Mansour, J. Polz, H. Knçzinger, *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, 57, 367– 378.
- 105 D. Haffad, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 2001, 168, 153– 164.
- 106 M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, H. Ura, H. Inomata, K. Arai, *Green Chemistry* 2003, 5, 539– 544.
- 107 I. Kvande, D. Chen, M. Rønning, H. J. Venvik, A. Holmen, *Catal. Today* 2005, 100, 391– 395.
- 108 N. R. E. Radwan, H. G. El-Shobaky, S. A. El-Molla, *Appl. Catal. A: Gen.* 2006, 297, 31–39.
- 109 J. R. Sohn, D. C. Shin, *Bulletin of Korean Chemical Society* ; 2007, 28, 1265 – 1272.
- 110 S. Wei, S. Ruijuan, L. Junlong, Z. Ensheng, L. Zhanshuang, X. Yide, S. Wenjie, *Chinese Journal of Catalysis*. 2007, 28, 106– 108.
- 111 N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai, *Physical Chemistry Chemical Physics* ; 2002, 4, 5414 –5420.
- 112 K. Shimizu, N. Imaiida, K. Kon, S. M. A. Hakim Siddiki, A. Satsuma ; *ACS Catalysis*, 2013, 3, 998–1005

III. Méthodes expérimentales

1) Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés au cours des travaux décrits dans ce manuscrit ont été synthétisés par imprégnation de nitrate de palladium Pd(NO₃)₂, soit sur des supports commerciaux, soit sur des supports synthétisés précédemment dans le cas des supports K-OMS. Seront donc décrites ici la méthode de synthèse des supports K-OMS-2 puis la méthode d'imprégnation appliquée pour supporter la phase active à base de palladium.

a. Synthèse des supports K-OMS-2

Les supports K-OMS-2 ont été synthétisés suivant la méthode à reflux décrite par Suib et son équipe¹ qui se déroule selon la réaction (1) suivante :



Le procédé détaillé est le suivant : 225 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium **KMnO₄** (concentration 0,4 M) sont ajoutés goutte à goutte dans une solution aqueuse de sulfate de manganèse hydraté **MnSO₄.x H₂O** (67,5 mL ; 1,75 M) et d'acide nitrique concentré (6,8 mL) à température ambiante jusqu'à atteindre une composition molaire de 11 eq. KMnO₄ / 14 eq. MnSO₄.

La solution obtenue est ensuite chauffée et maintenue à reflux sous agitation (800 tours/min) pendant 24 h. Le solide brun foncé obtenu est filtré et lavé à l'eau déionisée tiède (35 °C) jusqu'à obtention d'un pH neutre. Cette étape nécessitant de larges quantités d'eau (3 L pour 8 g de catalyseur selon la littérature¹) et beaucoup de temps pour les filtrations successives, elle est généralement réalisée à l'aide d'un Soxhlet permettant de recycler un certain volume d'eau et de réaliser plusieurs cycles de filtration sans intervention de l'opérateur. Le solide est ensuite séché pendant 12 h avant usage. On obtient ainsi un solide brun/noir prêt à être imprégné.

b. Synthèse de catalyseurs par imprégnation des supports catalytiques

Les catalyseurs M/M'_xO_y [où M = métal actif (Pd ou Ni dans la majeure partie des cas qui suivent)] et M'_xO_y = oxyde métallique [*par ex*, CeO₂ ou K-OMS-2 (MnO₂)] sont préparés par imprégnation d'une solution aqueuse de nitrate du métal M (voir [table 2](#) pour plus de détails). La solution de nitrate de métal est ajoutée goutte à goutte au support sous agitation magnétique et chauffage à 80 °C pendant deux heures. Le mélange réactionnel est ensuite séché à l'aide d'un évaporateur rotatif puis à l'étuve à 120 °C pendant 12 h avant d'être calciné sous air. Cette calcination est effectuée pendant 2 h à une température de 350 °C pour les supports K-OMS-2 ou 400 °C pour CeO₂, ces températures étant atteintes après une rampe de montée en température de 5 °C/min.

Table 2 : exemples de préparation de catalyseurs.

2 wt.% Pd/K-OMS-2	Support	2,94 g K-OMS-2
	Nitrate de Pd (sec) utilisé	129,9 mg Pd(NO ₃) ₂ (60 mg Pd)
	Température de calcination	350 °C
2 wt.% Pd/CeO ₂	Support	2,94 g CeO ₂
	Nitrate de Pd (sec) utilisé	129,9 mg Pd(NO ₃) ₂ (60 mg Pd)
	Température de calcination	400 °C

2) Caractérisation des catalyseurs

La structure des catalyseurs et des supports a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX), leurs paramètres texturaux ont été évalués grâce à la physisorption d'azote, et la réduction programmée en température (TPR) nous a permis de caractériser leurs propriétés redox. La composition surfacique et le degré d'oxydation des éléments ont été déterminés à l'aide de la spectroscopie de photo-électrons X (SPX) et par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES) pour la composition globale.

a. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des supports et des catalyseurs sous forme de poudre ont été enregistrés sur un diffractomètre D8 Discover Bruker équipé d'une source de rayons X de type radiation CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 80° avec un pas de 0.015° et un temps d'intégration de 20 s. L'identification des phases a été réalisée par comparaison avec la base de données JCPDS.

b. Etude des caractéristiques texturales par physisorption d'azote

Un appareil MICROMERITICS ASAP 2000 a été utilisé pour la mesure de la surface spécifique, du volume poreux ainsi que de la distribution des diamètres de pores par adsorption-désorption de N₂. Les isothermes ont été enregistrées à -196 °C. La surface spécifique S_{BET} a été calculée en utilisant la partie linéaire de la droite BET. La distribution de la taille des pores a été obtenue par l'utilisation des équations de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) à partir des branches de désorption des isothermes. Le volume poreux total a été estimé à partir du volume de N₂ stocké à une valeur de P/P_0 de 0,995.

c. Réduction programmée en température

Les propriétés redox et la température optimale de réduction des catalyseurs à base de Pd supporté sur K-OMS-2 et CeO₂ ont été déduites d'expériences de réduction programmée en température sur un appareil Micromeritics Autochem II 2920. Les échantillons de 50 mg de catalyseur ont été placés dans des réacteurs de quartz et prétraités sous un flux d'hélium à température ambiante jusqu'à stabilisation du signal de sortie avant d'être ensuite placés sous un flux de 50 mL/min de 5%H₂ dans de l'hélium et d'être

traités thermiquement à l'aide d'une rampe de montée en température de 10 °C/min, les amenant de la température ambiante (20 °C) à une température de 800 °C. L'effluent gazeux est analysé à l'aide d'un détecteur de conductibilité thermique des gaz (TCD) afin d'effectuer un suivi de la consommation de H₂ et d'ainsi déterminer le comportement du catalyseur dans ces conditions, en fonction de la température.

d. Analyses thermogravimétriques (ATG et ATG-SM)

L'analyse thermogravimétrique sous air des échantillons utilisés pour la catalyse en phase gaz, réalisée sur une thermobalance TA Instruments SDT2960, a été utilisée pour caractériser le cokage des catalyseurs au cours de la réaction et déterminer la température nécessaire pour une régénération sous air.

Le suivi de l'analyse thermogravimétrique a majoritairement été effectué par observation de la variation de masse de solide. La spectroscopie de masse a aussi été utilisée pour déterminer la nature des molécules présentes dans les effluents gazeux et ainsi confirmer la corrélation entre les pertes de masse et la présence de coke.

e. Spectroscopie de photo-électrons X (SPX)

L'étude des degrés d'oxydation du palladium et des éléments constitutifs des supports des catalyseurs, à la fois frais et après test, a été réalisée par SPX sur un Kratos Ultra DLD, équipé d'une source monochromatique AlK α (1486,6 eV). L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Casa SPX. Les pics ont été référencés en énergie par rapport au pic du C1s fixé à 285 eV.

Dans le cas de l'étude de l'influence de la température de réduction sur les échantillons de Pd/CeO₂, ces derniers ont été au préalable réduits sous atmosphère de H₂ à des températures de 130 °C et 350 °C avant d'être transférés directement dans le spectromètre sans remise à l'air (utilisation d'une chambre de prétraitement couplée au spectromètre).

f. Spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES).

Afin de pouvoir caractériser la composition élémentaire globale des catalyseurs (par opposition à la composition de surface obtenue par SPX) ces derniers sont analysés par spectrométrie par torche à plasma sur un appareil Agilent 720-ES ICP-OES équipé d'un capteur CCD optique après minéralisation par voie humide (dissolution dans l'acide) à l'aide d'eau régale.

g. Microscope électronique en transmission (MET).

Afin de caractériser la taille et la distribution des particules de Pd sur le support CeO₂ des micrographes de 2% Pd/CeO₂ et 4%Pd/CeO₂ ont été réalisés sur un microscope électronique en transmission FEI Tecnai G2-20 twin usant d'une tension d'accélération de 200 kV.

3) Description des tests catalytiques

a. Réactions en phase liquide

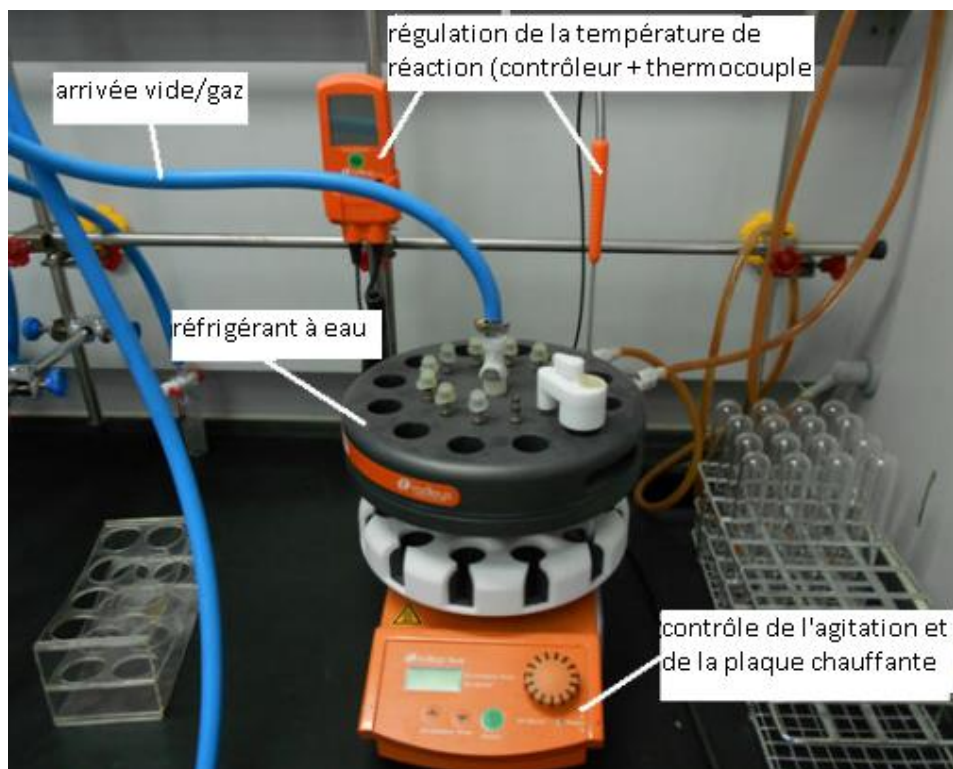


Figure 16 : photo du carrousel Radley utilisé pour les réactions en phase liquide avec l'aniline.

Les tests de catalyse d'amination en phase liquide avec l'aniline ont été réalisés au moyen d'un carrousel Radley (figure 16) équipé de douze réacteurs en verre soumis à un chauffage et une agitation magnétique identiques grâce à une plaque chauffante commune équipée d'agitateurs magnétiques parallèles, et munis d'un réfrigérant à eau commun pour placer le système en reflux. La température de réaction est maintenue constante grâce à la sonde thermocouple fournissant le retour nécessaire à la boucle de contrôle.

Les réacteurs hermétiquement fermés sont dégazés/purgés à l'aide d'azote plusieurs fois avant d'être mis sous atmosphère inerte par l'intermédiaire des buses de distribution de gaz.

Sauf indication contraire, les réactions ont été réalisées dans les conditions suivantes :

Température de réaction	160 °C-180 °C
Quantités de réactif	2 mmol aniline, 6 mmol alcool
Pression	P_{atmo} sous N_2
Masse de catalyseur	15-60 mg
Temps de réaction	3 h
Vitesse d'agitation	400 tr/min

b. Réactions en phase gaz + liquide

Les réactions impliquant la mise en contact des alcools liquides avec l'ammoniac sous forme gazeuse ont été effectuées dans des autoclaves en acier inox hermétiquement scellés de 30 mL (figure 17).



Figure 17 : Autoclave utilisé pour les réactions en milieu fermé avec l'ammoniac.

Le protocole de préparation des réactions suivi est le suivant :

- Introduction dans l'autoclave d'une quantité pesée et standardisée de solution d'alcool réactif dilué dans un solvant ;
- Remplissage du réacteur avec un flux d'argon pour son inertation ;
- Ajout du catalyseur ;
- Scellement de l'autoclave après purge des tubes d'entrée et de sortie de gaz par un flux d'azote ;

- Lancement de trois cycles de mise sous vide/purge à l'ammoniac du réacteur afin de s'assurer de l'élimination de toute trace de gaz tiers dans le système ;

- Remplissage du réacteur d'ammoniac. Dans la plupart des réactions, nous avons placé le réacteur sous pression de vapeur saturante d'ammoniac. Dans le cas où il a été nécessaire d'augmenter la quantité d'ammoniac, le réacteur a alors été préalablement refroidi dans un bain d'eau et de glace afin d'entraîner une liquéfaction lente de l'ammoniac. La

quantité d'ammoniac dans ce cas est suivie par pesée du réacteur.

Sauf indication contraire, les réactions ont été réalisées dans les conditions suivantes :

Température de réaction	180 °C-220 °C
Quantités de réactif	2,4 g de solution d'octanol dans du 2-methyl-2-butanol (concentration : 70 mg/g)
Pression	P de NH_3 de 8,5 bar a 20 °C
Masse de catalyseur	60 mg
Temps de réaction	4 h

Après réaction, le mélange obtenu est analysé par chromatographie en phase gaz à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme sur un chromatographe Agilent 7890A utilisant une colonne Agilent HP-5 (longueur 30 m ; 320 μm de diamètre ; 0,25 μm d'épaisseur de film).

c. Réactions en phase gaz

Les performances des catalyseurs ont été déterminées en phase gaz à l'aide d'un bâti de test format micro-pilote utilisant 200 mg de catalyseur dans un réacteur à lit fixe à flux descendant. Le bâti dans ses deux versions est représenté en figures 18 et 19.

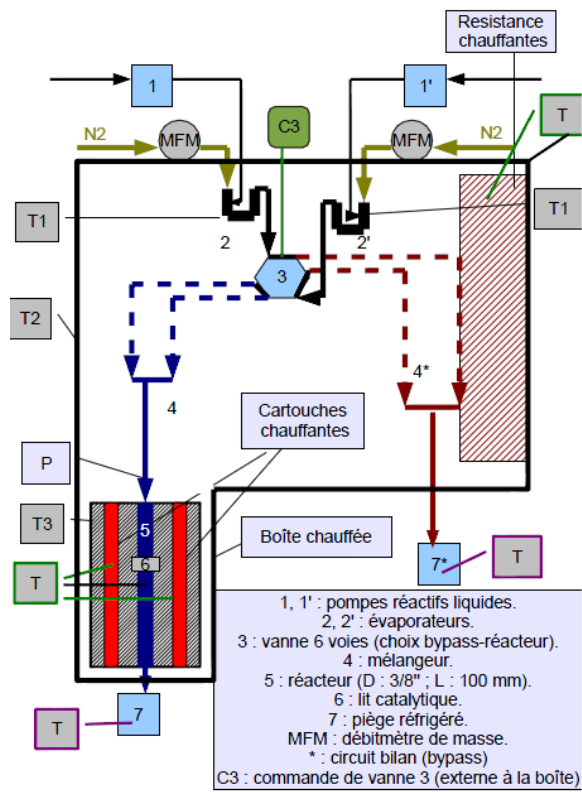


Figure 18 : bâti catalytique en configuration "réactifs liquides"

La première version du bâti est conçue pour la réaction d'amination de l'alcool benzylique avec l'aniline (réaction avec deux réactifs liquides à température ambiante), d'où la présence des deux pompes à seringue 1 et 1' (World Precision Instrument) qui injectent *via* des tubes 1/16" les réactifs dans les évaporateurs 2 et 2' composés de tubes 1/4" en U balayés par un flux d'azote contrôlé par un débitmètre de masse, et servant à diluer les réactifs. Les évaporateurs sont maintenus à des températures supérieures aux températures d'ébullition des composés par la résistance chauffante de la boîte, laquelle est régulée grâce à un thermostat Tempatron. Le même circuit d'azote peut aussi être utilisé pour alimenter le système avec de l'air afin de décoker les catalyseurs ou avec un mélange 5% H_2 / N_2 afin de les réduire.

La vanne 3 permet de diriger les flux de gaz vers le bypass (circuit *) ou, une fois le régime permanent établi, vers le réacteur (tube de 3/8" rempli de carborundum dont la taille diminue avec la proximité au lit catalytique et de catalyseur, voir figure 20). Le mélange post-réactionnel est récupéré au moyen d'un piège au xylène réfrigéré afin de condenser les produits.

Le bloc contenant le réacteur est chauffé à l'aide de deux cartouches chauffantes de 250 W réglées par un thermostat (OMRON E5CSV) connecté à un thermocouple de type K dans le bloc chauffant.

La solution obtenue dans le piège en sortie de réacteur est ensuite analysée hors ligne par chromatographie en phase gaz sur une GC Alpha M.O.S PR-2100 équipé d'une colonne ZB-5-MS (longueur 30 m ; 250 µm de diamètre intérieur ; 0,25 µm d'épaisseur de film) et d'un détecteur FID.

Les réactions dans cette première configuration ont lieu, sauf indications contraires, dans les conditions suivantes :

Température de réaction	270 °C
Température de la boîte	240 °C
débits de réactif	0.7 mL/h aniline et 0.7 mL/h alcool benzylique
Masse de catalyseur	200 mg Pd/K-OMS-2
Temps de réaction	20 h

Pour les réactions utilisant d'ammoniac comme agent aminant (octanol + NH₃), le bâti a été adapté pour intégrer une ligne d'introduction d'ammoniac en lieu et place de celle utilisée pour l'introduction d'aniline.

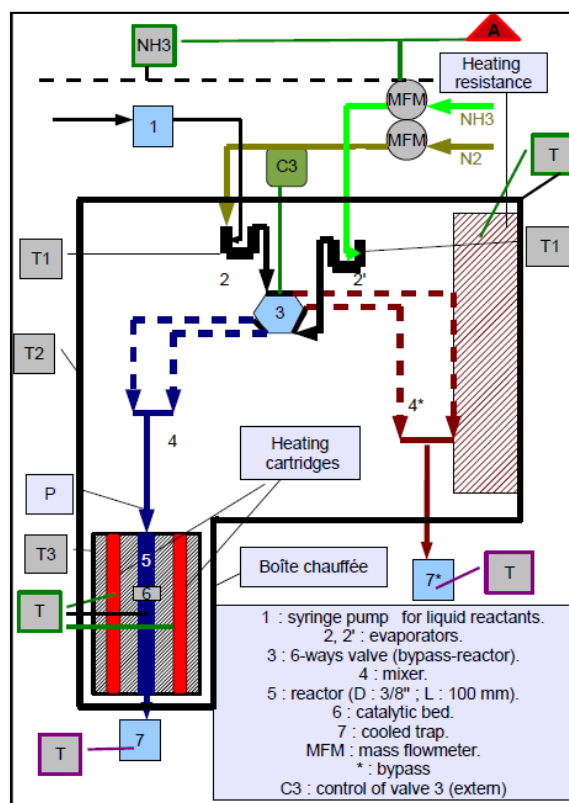


Figure 19 : bâti catalytique en configuration "ammoniac"

En pratique, la ligne 1/16" reliée à une pompe à seringue a été supprimée et une ligne d'ammoniac de dimension 1/8" équipée d'un débitmètre de masse dédié a remplacé l'ancienne ligne d'azote de l'alimentation en réactif 2. Ce débitmètre de masse est par ailleurs couplé à une alarme qui le coupe et déclenche un signal lumineux et sonore en cas d'une élévation anormale de la quantité d'ammoniac dans l'air sous la hotte du bâti.

L'analyse des produits piégés est réalisée hors ligne sur un chromatographe en phase gaz Shimadzu 2010-Plus équipé d'une colonne ZB-5-MS (longueur 30 m ; 250 µm de diamètre intérieur ; 0,25 µm d'épaisseur de film) et d'un détecteur FID.

Les conditions de réaction utilisées pour cette configuration sont, sauf indication contraires, les suivantes :

Température de réaction	240 °C
Température de la boîte	220 °C
Débit d'octanol	0.5 mL/h alcool (liquide)
Débit d'ammoniac	3.6 mL/min NH ₃
Débit de gaz inerte	3 mL/min N ₂
Masse de catalyseur	200 mg Pd/CeO ₂
Temps de réaction	5 h

Le réacteur, comme évoqué précédemment, consiste en un tube Swagelok en acier inox 3/8" de 13 cm de long dont le remplissage par du carborundum de granulométrie étagée permet le maintien du lit catalytique au milieu de la zone isotherme du réacteur ([figure 20](#)).

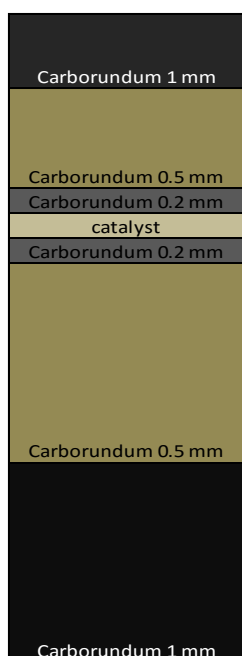


Figure 20 : structure interne du réacteur montrant l'emplacement et l'épaisseur des différentes couches de carborundum et de catalyseur (format 2/3)

Les conversions des différents réactifs et les sélectivités des différents produits présentés par la suite sont calculés comme suit :

$$\text{Conversion} = \frac{n(\text{réactif injecté}) - n(\text{réactif en sortie})}{n(\text{réactif injecté})}$$

$$\text{Sélectivité} = \frac{n(\text{produit en sortie})}{n(\text{réactif injecté}) - n(\text{réactif en sortie})}$$

Les bilans carbones sont calculés comme suit :

$$\text{Bilan C} = \frac{\sum_{i=1}^n (n(\text{produit } i \text{ en sortie}) * \text{nombre de C (produit } i)) + \sum_{i=1}^2 (n(\text{réactif } i \text{ en sortie}) * \text{nombre de C (réactif } i))}{\sum_{i=1}^2 (n(\text{réactif } i \text{ injecté}) * \text{nombre de C (réactif } i))}$$

IV. Résultats

1) K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2

a. Caractérisation de K-OMS-2 et de Pd/K-OMS-2

a) Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 après vingt heures de réaction d'amination de l'alcool benzylique en phase gaz sont présentés sur les figures 21 et 22. Ces résultats seront comparés à ceux issus de l'article de Ousmane *et Coll.*¹ (NB : collaboration antérieure à ma thèse) concernant l'amination en phase liquide sur Pd/K-OMS-2 (K-OMS-2 synthétisés selon la même méthode, la différence avec nos échantillons résidant dans la méthode de lavage).

On constate une importante similarité entre les diffractogrammes de K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2 (figure 1) avec des réflexions à des angles 2θ de $12,7^\circ$, 18° , 22° , $28,7^\circ$, $37,4^\circ$, 42° , $49,8^\circ$, $56,1^\circ$, 60° , $65,3^\circ$, $69,3^\circ$, $73,1^\circ$, $77,5^\circ$ et $78,7^\circ$ mettant en évidence une structure de type cryptomélané ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, structure tétragonale $I4/m$) apparemment dépourvue d'impuretés cristallisées telles que d'autres types d'oxydes de manganèse. On constate par ailleurs que le diffractogramme de Pd/K-OMS-2 ne présente aucune réflexion correspondant à du Pd ou à un oxyde associé (pas d'apparition, entre autres, du pic intense de PdO pouvant être attendu à $2\theta = 33,5^\circ$), ceci laissant supposer que le Pd présent sur le catalyseur est soit trop finement dispersé pour être décelable, soit que des atomes de Pd se sont substitués à certains atomes au sein de la structure (ce qui a été par ailleurs effectivement observé par Ousmane *et coll.*¹). Ces diffractogrammes permettent aussi, *via* l'équation de Debye-Scherrer appliquée à la réflexion la plus intense ($2\theta = 37,4^\circ$), d'évaluer la taille moyenne des cristallites à 14 nm à la fois dans K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2. On constate donc qu'à part des cristallites plus petites, dont la présence est sans doute liée à un lavage plus intensif du catalyseur, nos échantillons de K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2 sont similaires à celui de la référence de la littérature.¹

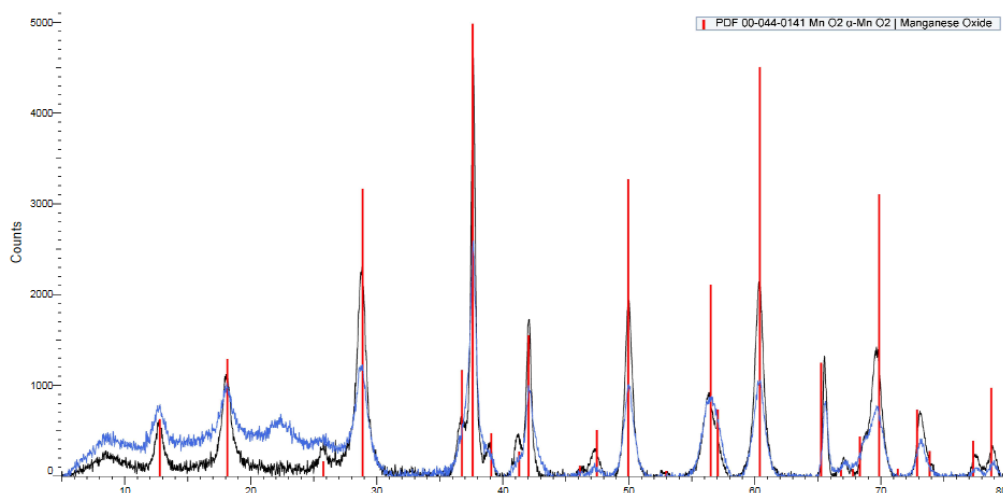


Figure 21 : diffractogrammes de K-OMS-2 (en bleu) et Pd/K-OMS-2 (en noir). Les pics caractéristiques de la cryptomélané sont indiqués en rouge.

Après vingt heures de réaction entre l'aniline et l'alcool benzylique, le diffractogramme du solide ainsi utilisé (figure 22) montre la transformation de la phase de cryptomélan en une phase identifiée comme étant de la manganosite ($Mn_{0,95}O$, structure de type cubique $Fm\bar{3}m$). La structure caractéristique est ici identifiable par les réflexions à des angles 2θ de 35° , $40,7^\circ$, $58,8^\circ$, $70,2^\circ$ et $74,9^\circ$. Là encore, on ne trouve aucun pic trahissant la présence de particules d'oxyde de Pd ou de K_2O/KOH cristallisés, ce qui suggère le maintien d'une forte dispersion ou l'incorporation partielle des éléments en question dans la structure de la manganosite. La taille estimée des cristallites suivant l'équation de Debye-Scherrer appliquée au pic de $2\theta = 40,7^\circ$ est d'environ 29 nm, soit une taille de cristallites supérieure à celle observée pour le support K-OMS-2 seul ou pour le catalyseur frais Pd/K-OMS-2. Ceci est probablement dû à un frittage des particules engendré par les conditions de réaction. Nous constatons donc ici deux différences avec les expériences en phase liquide : tout d'abord, l'apparente réduction du support catalytique vers un degré d'oxydation nettement plus faible que dans les expériences de Ousmane *et coll.*¹ (diffractogramme associé à de l'hausmanite Mn_3O_4). Le deuxième point de divergence concerne le frittage du catalyseur qui n'avait pas été mis en évidence en phase liquide. Ces deux résultats peuvent s'expliquer par les conditions plus sévères appliquées en phase gaz, et, en particulier, par une température plus élevée qui promeut à la fois le frittage tout en facilitant le passage d'une barrière énergétique importante, rendant ainsi possible la réduction massive de Mn^{3+} vers Mn^{2+} .

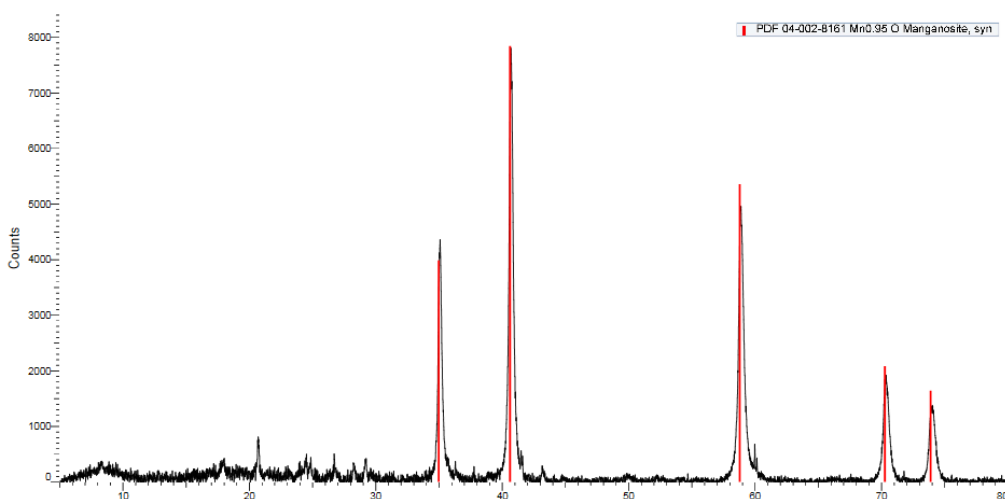


Figure 22 : diffractogramme du Pd/K-OMS-2 après 20 h de réaction d'amination de l'alcool benzylique en phase gaz. Les pics caractéristiques de la manganosite sont indiqués en rouge.

b) Analyse thermogravimétrique (TGA et TG-MS)

Le catalyseur Pd/K-OMS a été soumis à une analyse thermogravimétrique avant et après une réaction d'amination de l'alcool benzylique par l'aniline sur une durée de 20 h (figure 23).

On constate que le catalyseur supporté frais ainsi que son support seul subissent une perte très lente de masse au cours de l'élévation de température depuis l'ambiante jusqu'à $600^\circ C$ avec une rampe de

montée en température de 3 °C/min, sans doute à cause de la désorption d'espèces adsorbées (eau liée à l'humidité de l'air ou à la préparation en milieu aqueux entre autres).

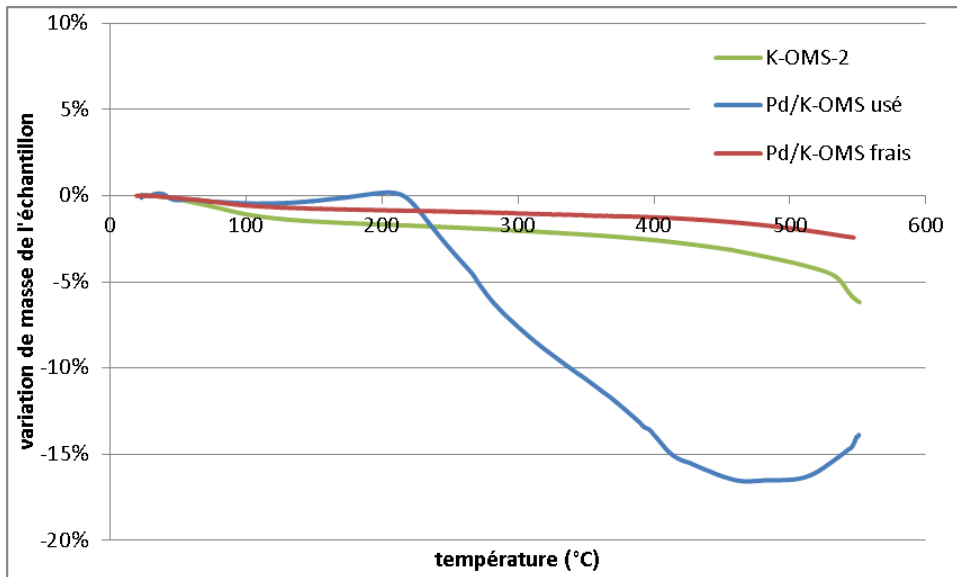


Figure 23 : analyse thermogravimétrique de K-OMS-2 et de Pd/K-OMS frais et après réaction.

Sur le catalyseur usagé, on observe globalement la même tendance entre 20 °C et 220 °C, puis une décroissance importante de masse entre 220 °C et 450 °C, suggérant la présence d'une couche de coke se formant à la surface du catalyseur correspondant à 15% de sa masse. Au-delà de 500 °C, on constate une légère reprise de masse qui, d'après un article de Han *et coll.*², correspondrait à un pic de consommation d'oxygène lié à la réoxydation du support réduit au cours de notre réaction selon l'équation $2 \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$, ce qui semble cohérent avec la réduction partielle du support au cours de la réaction observée par plusieurs méthodes de caractérisation (XRD, SPX, TPR...).

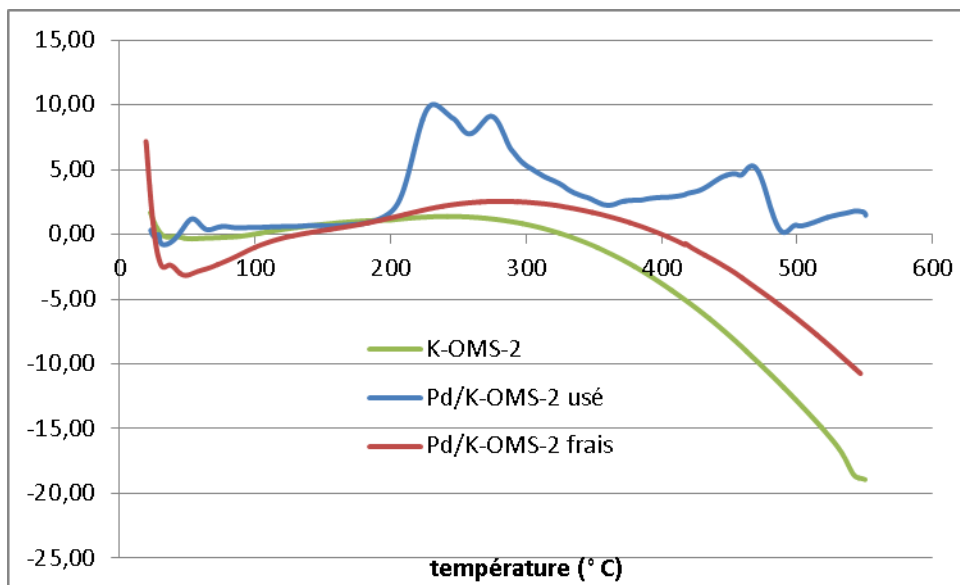


Figure 24 : Flux thermique au cours de la TGA de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et de Pd/K-OMS-2 usagé.

La comparaison des flux thermiques (figure 24) lors des analyses thermogravimétriques du support, du catalyseur frais et du catalyseur après réaction montre, là encore, d'importantes différences de comportement. Dans le cas du support seul, on observe essentiellement une légère exothermicité entre 100 et 320 °C. Pour ce qui est de Pd/K-OMS-2 frais (et ici non calciné), on observe un flux thermique partiellement similaire mais avec un pic exothermique plus important et situé entre 120 °C et 400 °C. Ce shift en intensité et en température étant probablement le résultat de la décomposition des espèces nitrates amenées au sein du catalyseur au cours de l'imprégnation du métal. Ceci confirme par ailleurs la pertinence de la température de calcination de 350 °C utilisée pour le catalyseur.

Sur le catalyseur après réaction, trois pics d'exothermicité sont observés dont le plus important se situe entre 200 °C et 350 °C. Ce premier pic et le deuxième, plus petit et situé entre 350 et 490 °C, correspondent à deux phases de l'importante perte de masse du catalyseur après réaction (d'abord le départ de cokes facilement oxydables puis celui d'autres cokes plus résistants qui nécessitent plus d'énergie). Le dernier, qui semblerait culminer à 550 °C devrait correspondre à la ré-oxydation du support de MnO vers Mn₂O₃ évoquée précédemment.

La TG-MS de Pd/K-OMS après réaction a aussi été réalisée pour caractériser la composition du coke en surface du catalyseur (figure 25).

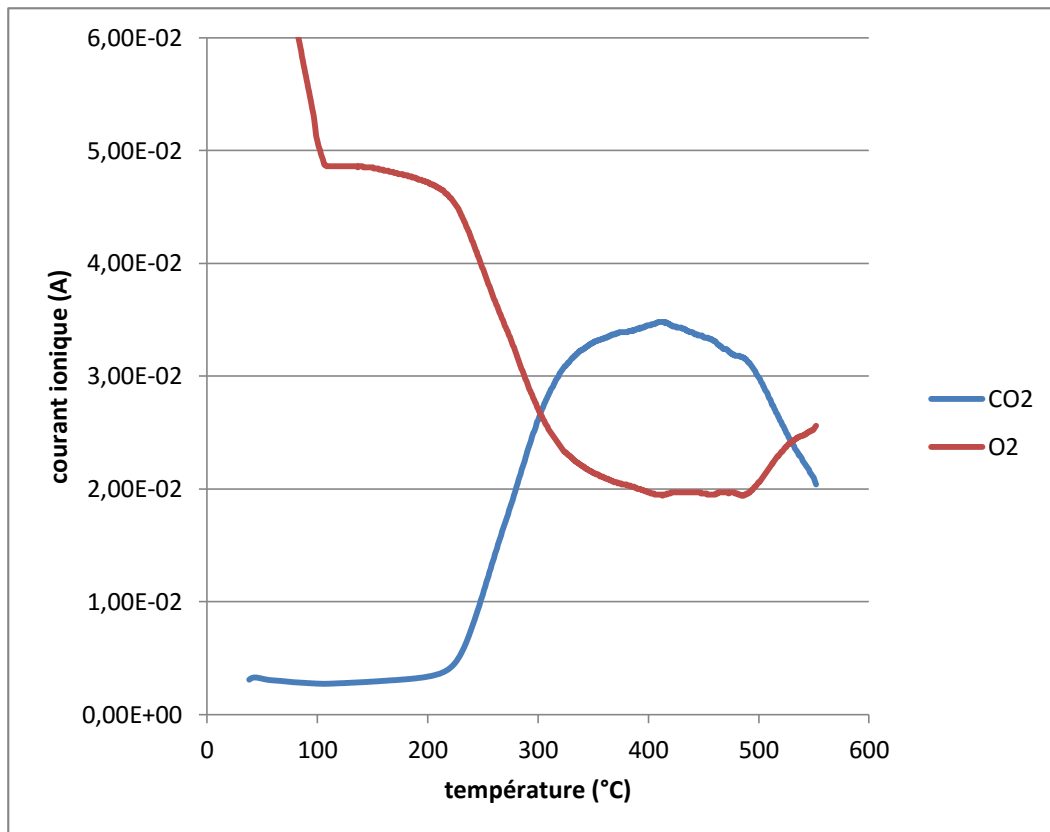


Figure 25 : Graphes TG-MS oxygène et CO₂ du catalyseur Pd/K-OMS-2 après réaction.

On constate – sur toute la fourchette de températures de perte de masse (200 à 490 °C) - une diminution brutale du signal de l'oxygène et une augmentation concomitante de celui du CO₂, ce qui

indique que notre perte de masse est bien liée à la combustion successive au fur et à mesure de la montée en température d'au moins deux types distincts de coke.

c) Réduction programmée en température

Les profils TPR du support K-OMS-2 brut, du catalyseur Pd/K-OMS-2 frais et du catalyseur usagé sont montrés sur la [figure 26](#). La consommation d'H₂ par unité de masse de catalyseur pour chacun d'entre eux est reportée dans le tableau 1.

Le support K-OMS-2 présente deux pics caractéristiques dans une fourchette comprise entre 320 et 380 °C qui sont attribués aux réactions successives de réduction de K-OMS-2 vers Mn₃O₄ dans un premier temps, et de Mn₃O₄ vers MnO dans un second temps. La consommation de H₂ (9.4 mmol/g), bien que ne pouvant donner une information complètement fiable concernant le degré d'oxydation de Mn, semble indiquer une difficulté à réduire la masse du support avec une consommation d'H₂ un peu plus faible que la quantité de H₂ théorique nécessaire à la réduction totale de MnO₂ (11,5 mmol/g). Ce profil subit une modification drastique lié à l'imprégnation de Pd qui provoque un déplacement des pics caractéristiques de réduction de 320-380 °C à 90-150 °C tout en maintenant une consommation de H₂ du même ordre de grandeur. Ce type de comportement est généralement lié à la formation rapide d'hydrures au niveau des particules métalliques (ici Pd) qui facilitent la réduction de MnO_x en se répandant par spill-over². Il est cependant à noter que la fourchette de température des pics de réduction est variable, comme on peut le constater en comparant les profils TPR de nos catalyseurs et supports avec ceux de Ousmane *et coll.*¹ (45-120 °C pour un catalyseur 2% Pd/K-OMS-2) ou aux résultats de Liu *et Coll.*³ (110-190 °C pour un catalyseur 2,5% Pd/K-OMS-2). Ceci est peut être dû à une différence de dispersion ou de taille de particules de Pd sur le support engendrée par le lavage plus intense de notre support mais nous manquons de données pour confirmer ou infirmer cette interprétation. On ne voit pas de pics directement dus à Pd, ce qui laisse supposer que cette contribution est incluse dans le premier pic (90 °C) du profil.

Après la réaction d'amination, le catalyseur présente un profil très différent de celui obtenu précédemment avec l'échantillon de Pd/K-OMS-2 frais. En effet on constate une paire de pics minuscules à 167 et 230°C avec une consommation de H₂ de 2.5 mmol du fait d'une réduction du catalyseur vers la manganosite ou un solide suffisamment proche pour être identifié comme tel par la diffraction de rayons X [d'après la SPX la composition est de 2/3 de Mn(II) et 1/3 de Mn(III) soit Mn_{0.85}O, légèrement différent du Mn_{0.95}O identifié par XRD]. La faiblesse de la consommation de H₂ de Pd/K-OMS-2 usagé (quatre fois moindre que le frais) peut sans doute être mise sur le compte de coke n'ayant pas été éliminé par le nettoyage à l'aide d'un mélange (acétone + eau) du catalyseur.

Cette réduction du support est par ailleurs cohérente avec le profil de réduction programmée en température du catalyseur frais. En effet, puisque la réaction d'amination par borrowing hydrogen génère des hydrures sur les sites métalliques Pd (par déshydrogénation de l'alcool), et que la température de réaction en phase gaz est supérieure à celle des deux pics de réduction de Pd/K-OMS-2 observés ici, il en résulte la réduction - au moins à un niveau local - de K-OMS-2 vers MnO (ou vers des oxydes intermédiaires si l'apport d'hydrures n'est pas suffisant).

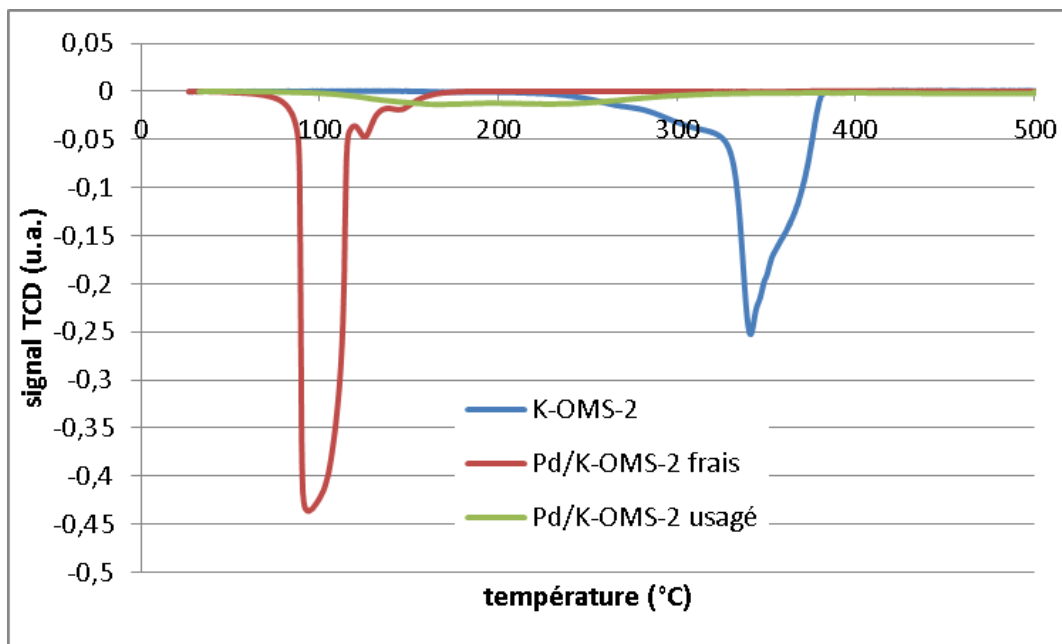


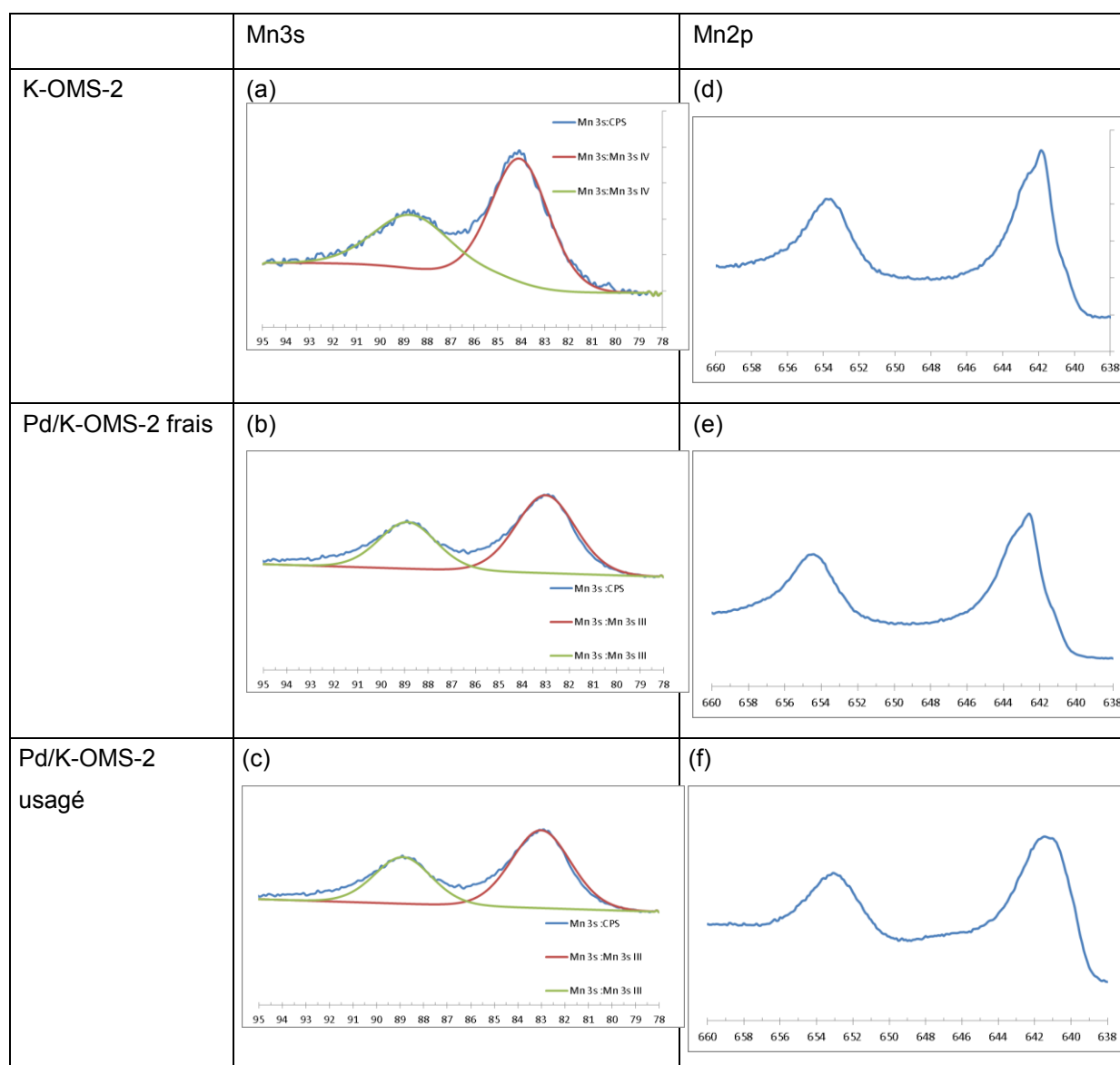
Figure 26 : diagramme TPR de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et après réaction en phase gaz.

Tableau 1 : consommation d'H₂ de chaque échantillon au cours de la TPR.

Catalyseur	K-OMS-2	Pd/K-OMS-2 frais	Pd/K-OMS-2 usagé
Consommation d'H ₂ (mmol/g)	9,4	10,8	2,5

d) Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

Une étude SPX a été réalisée afin de caractériser la composition de surface des catalyseurs, les états d'oxydation des espèces présentes et l'environnement atomique des espèces Mn et Pd présentes dans les échantillons de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 après 20 h de réaction d'amination de l'alcool benzylique par l'aniline. La [figure 27](#) montre les spectres enregistrés ainsi que les spectres simulés pour déconvolution des données expérimentales pour les niveaux d'énergie Mn3s, Mn2p, Pd3d et O1s, tandis que les tableaux 2 et 3 rassemblent respectivement les énergies de liaison des différents pics et la composition des échantillons que ce soit au niveau chimique ou au niveau des degrés d'oxydation.



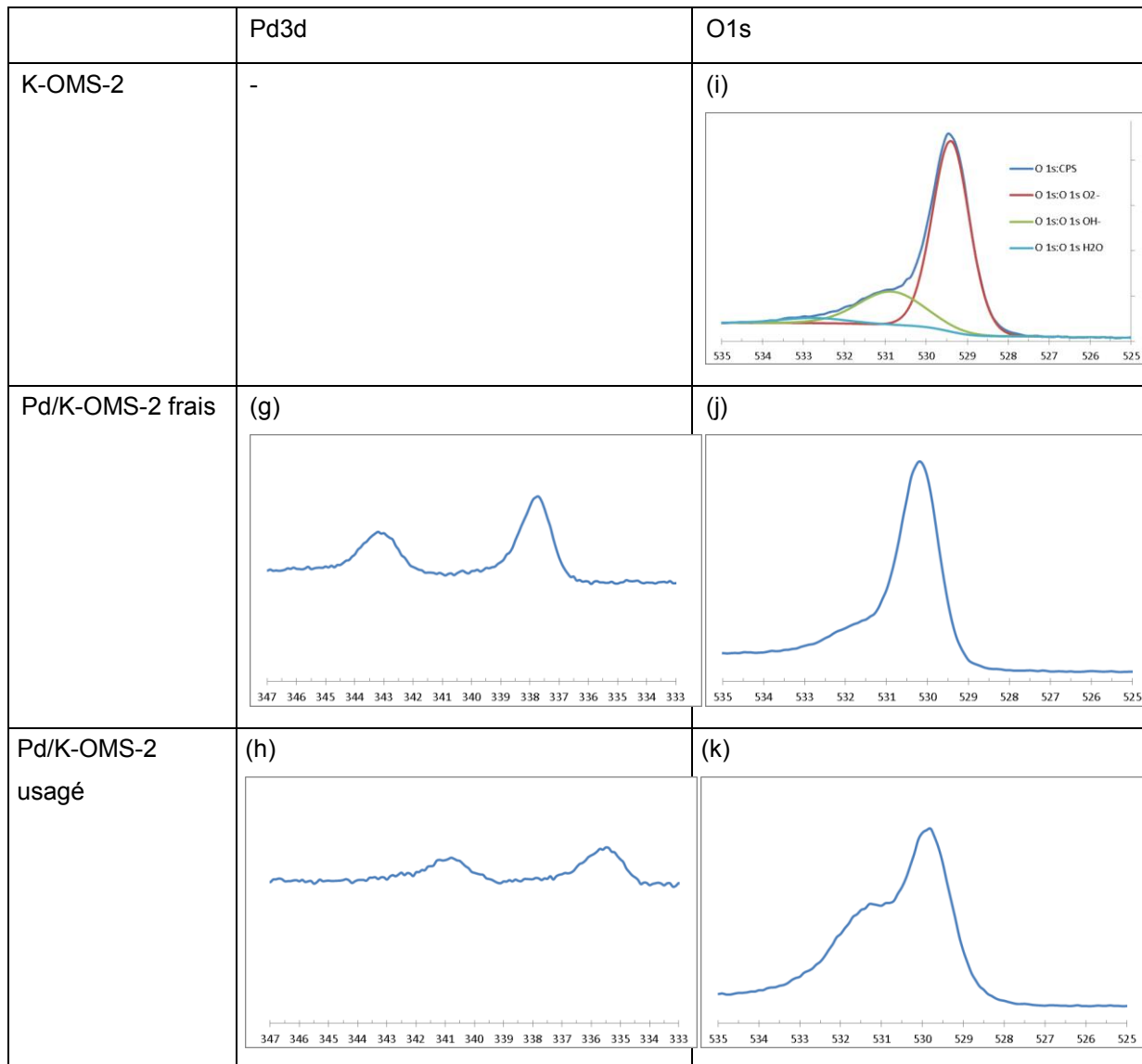


Figure 27 : spectres SPX de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 usagé. (a-c) pic Mn3s ; (d-f) pic Mn2p ; (g-h) pic Pd3d ; (i-k) pic O1s

Tableau 2 : énergie de liaison et Δ des bandes Mn2p, Mn3s et Pd3d de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 usagé.

Catalyseurs	Mn3s			Mn2p			Pd3d		
	B.E Mn3s ₁ *	B.E Mn3s ₂ *	Δ B.E Mn3s	B.E Mn2p _{1/2}	B.E Mn2p _{3/2}	Δ B.E Mn2p	B.E Pd3d _{3/2}	B.E Pd3d _{5/2}	Δ B.E Pd3d
K-OMS-2	88,7	84	4,7	653,9	641,9	12			
Pd/K-OMS-2 frais	89,5	85	4,5	654,5	642,6	11,9	343,2	337,7	5,5
Pd/K-OMS-2 usagé	88,9	83	5,9	653,1	641,4	11,7	340,8	335,5	5,3

*Mn3s₁ et Mn3s₂ sont les noms donnés arbitrairement, respectivement au premier et au second pic de Mn3s

Tableau 3 : composition de surface, abondance relative des états d'oxydation de Mn et Pd et état d'oxydation moyen de Mn dans K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 usagé.

Catalyseurs	Fractions molaires			Rapports molaires		
	Mn	K	Pd	R _{K/Mn}	R _{Pd/Mn}	R _{Pd/K}
K-OMS-2 ¹	91,30%	8,66%	-	0,0948	-	-
Pd/K-OMS-2 frais ¹	89,20%	8,70%	2,12%	0,0976	0,024	0,245
Pd/K-OMS-2 usagé ¹	89,10%	9,74%	1,20%	0,109	0,013	0,122
K-OMS-2	93%	7,0%	-	0,076	-	-
Pd/K-OMS-2 frais	91,60%	7,10%	1,20%	0,078	0,014	0,175
Pd/K-OMS-2 usagé	86,50%	12,80%	0,70%	0,148	0,008	0,051
Catalyseurs	espèces de Mn observées			espèces de Pd observées		état d'oxydation moyen
	Mn IV	Mn III	Mn II	Pd red	Pd ox	
K-OMS-2 ¹	100%	ND	-	-	-	3,97
Pd/K-OMS-2 frais ¹	100%	ND	-	-	100	3,96
Pd/K-OMS-2 usagé ¹	0	67%	33%	50	50	2,70**
K-OMS-2	100%	ND	-			3,92*
Pd/K-OMS-2 frais	100%	ND	-	-	100%	3,92*
Pd/K-OMS-2 usagé	-	33%	67%	100%	-	2,3**
*calculé suivant l'expression $AOS = 4 - R_{K/(Mn+Pd)}$ où $1/R_{K/(Mn+Pd)} = 1/R_{K/Mn} + R_{Pd/K}$						
**Calculé d'après l'abondance relative des différents degrés d'oxydation de Mn.						

On note que, pour tous les échantillons, les niveaux Mn3s (figure 27 (a-c)) et Mn2p (figure 27 (d-f)) se présentent sous la forme de deux pics séparés ('Mn3s₁' et 'Mn3s₂' d'une part, Mn2p_{1/2} et Mn2p_{3/2} d'autre part). Pour le niveau Mn2p, ceci est bien entendu dû à deux types de corrélations de spin (symétrique et antisymétrique) des électrons non appariés des couches 2p et 3s avec les électrons de valence de la couche 5d (l'énergie de liaison des pics variant en fonction du degré d'oxydation de Mn et donc du nombre d'électrons en 5d). On voit aussi un petit pic apparaître à des énergies de liaison plus élevées qui semblerait correspondre à un pic satellite de Mn2p_{1/2}.³

Du fait d'un état d'oxydation moyen proche de IV, seul le Mn(IV) peut être distingué sans ambiguïté à la fois dans les échantillons de K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2 frais, et ceci grâce aux énergies de liaison des doublets de Mn3s à 88,7/84 eV (donnant un ΔB.E de 4.7 eV, caractéristique de Mn(IV)) et de Mn2p à 654/641,9 eV avec des intensités relatives respectives de 1,8/1 et 1,4/1. Ceci n'élimine toutefois pas la possibilité de la présence de Mn(III) en quantités indécélables en l'état au sein de la structure de cryptomélane. Les différences d'énergie de liaison entre, respectivement, les niveaux Mn2p_{1/2} et Mn2p_{3/2}

et les deux pics du doublet de Mn3s reste relativement similaire (respectivement à 12 eV et 4,6 eV) entre l'échantillon K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2 montrant une absence de modification repérable du degré d'oxydation moyen de Mn après incorporation du Pd. La proportion de surface en Mn des échantillons diminue légèrement après imprégnation du Pd alors que celle en K ne bouge pas. La comparaison avec les données issues d'une autre expérience sur Pd/K-OMS-2¹ nous montre aussi une part nettement moins importante de K et de Pd en surface. La différence réside sans doute au moins partiellement dans un lavage plus long dans notre cas que dans celui de Ousmane *et coll.*¹ qui semble avoir pour conséquence d'avoir lessivé les ions K⁺.

Après vingt heures d'amination en phase gaz, on observe sur le Pd/K-OMS-2 usagé une décroissance des énergies de liaison de Mn2p et Mn3s avec des valeurs respectives de 88,9/83 eV et 653,1/641,3 eV pour les doublets. Dans le même temps, la différence d'énergie entre les pics augmente dans le cas de Mn2p de 4,5 à 5,9 eV et diminue de 11,9 à 11,7 eV pour Mn3s. Les intensités relatives des pics de Mn3s et de Mn2p restent aussi relativement stables à 1,8/1 et 1,5/1, respectivement. Ces différentes observations sont cohérentes avec la baisse du degré d'oxydation moyen de Mn observé par l'étude de déconvolution des pics (baisse de 3,96 à 2,3, voir le tableau 3). Les spectres SPX de chaque niveau peuvent en effet être déconvolués en deux bandes primaires distinctes correspondant à Mn(III) et Mn(II) dotés d'une intensité relative de 1/2, amenant à une répartition des espèces Mn assez proche de la stœchiométrie attendue pour la manganosite Mn_{0,96}O détectée par XRD (stœchiométrie calculée = Mn_{0,85}O). Ces résultats peuvent être mis en parallèle avec ceux issus d'une étude similaire réalisée sur des catalyseurs Pd/K-OMS-2 utilisés en amination des alcools en phase liquide, où une réduction du support avait aussi été observée, dans des proportions différentes (degré d'oxydation moyen du catalyseur usagé = 2,7), ce qui peut être imputé à une importante différence de température de réaction (160 °C en phase liquide, 270 °C en phase gaz).

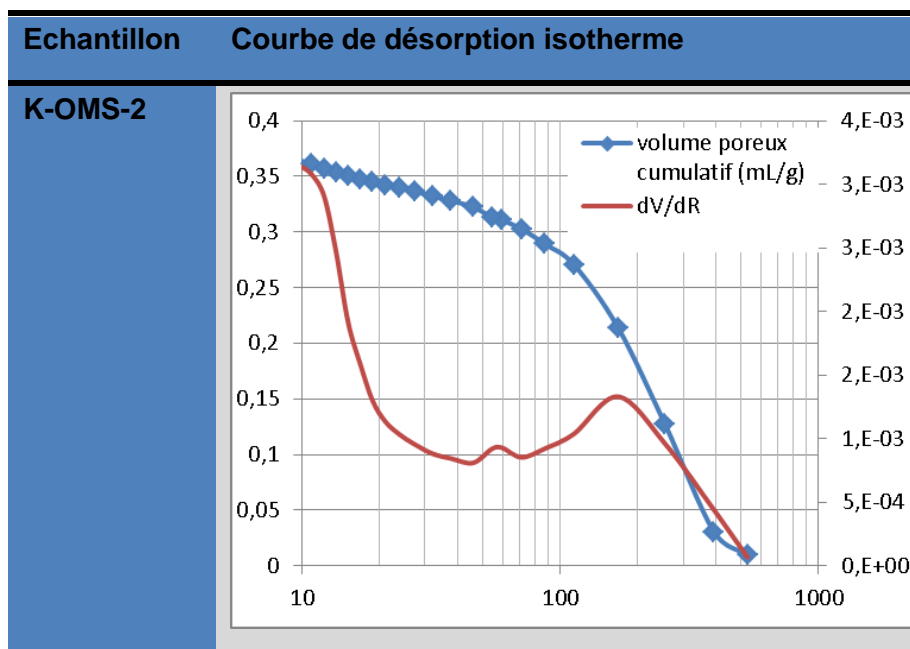
Le spectre de Pd3d de l'échantillon de catalyseur frais (**figure 27(g)**) montre un doublet caractéristique de pics attribués aux niveaux d'énergie Pd3d_{3/2} et Pd3d_{5/2}. Les énergies de liaison correspondantes possèdent des valeurs plus hautes que prévues à 343,2 et 337,7 eV (table 2) avec un delta de 5,5 eV et une intensité relative de 1/1,7. Après réaction, on observe toujours clairement un doublet de pics sur le spectre de Pd3d du Pd/K-OMS-2 usagé (**figure 27(h)**) avec des bandes apparaissant à des énergies de liaison plus basses (340,8 et 335,5 eV). Ce résultat suggère une réduction complète du Pd et l'apparition conséquente d'espèces de degré d'oxydation différent. Là encore, la comparaison avec les résultats en phase liquide de Ousmane *et coll.*¹ permet d'observer une réduction du catalyseur déjà entamée en phase liquide mais beaucoup plus avancée ici du fait des conditions de réaction plus dures de la réaction en phase gaz. En dernier lieu on peut noter que la comparaison du pic d'énergie Pd3d_{5/2} du catalyseur frais avec la base de données du National Institute of Standards and Technology⁴ suggère que le Pd du catalyseur frais est au degré d'oxydation IV (337.7 eV étant au-delà du point le plus haut de la fourchette relevée pour PdO (335.2-337.1 eV) et proche de l'unique référence de PdO₂ à 337.9 eV). On ne peut en revanche pas se prononcer de manière définitive sur le cas du catalyseur usagé dont le pic Pd3d_{5/2} se

trouve dans la zone d'intersection des valeurs répertoriées pour PdO (335.2-337.1 eV) et pour Pd (334.1-336.4).

Pour finir, nous pouvons noter les importants changements opérés par le spectre O1s entre, d'une part, les graphes de K-OMS-2 et de Pd/K-OMS-2 frais (figures 27 (i-j)) et, d'autre part, du Pd/K-OMS-2 usagé (figure 27 (k)). Dans les trois cas, on remarque deux bandes caractéristiques associées, après déconvolution, respectivement aux espèces O²⁻ de la structure (O_{II}) et aux espèces O²⁻ de surface, aux O⁻, OH et valences d'oxygène (O_I). Une troisième bande correspondant à H₂O apparaît aussi sur la déconvolution mais elle représente si peu de surface (< 2%) que l'on peut la considérer comme négligeable. On constate dans le cas de ces deux bandes O_I et O_{II}, une baisse importante de l'énergie de liaison provoquée par les modifications du système liées à la réaction (baisse respective de 531,9 à 531,3 eV et de 530,2 à 529,8 eV). On remarque aussi que l'introduction de Pd affecte l'intensité relative des pics dus à O_{II} et O_I en entraînant une baisse de la quantité relative des espèces de type O_I (34% de la surface pour K-OMS-2 contre 28% pour Pd/K-OMS-2). Au contraire, la réaction semble avoir pour conséquence d'enrichir la surface en espèces de type O_I (28% de la surface pour Pd/K-OMS-2 frais contre 56% pour Pd/K-OMS-2 usagé). Ces résultats suggèrent une importante augmentation de défauts de surface (surface defects) après réaction, ce qui est probablement lié aux propriétés expliquant l'activité et la sélectivité de Pd/K-OMS-2 pour l'amination.

e) Étude des caractéristiques texturales par physiorption d'azote

Une étude des caractéristiques texturales (volume et surface poreuse, taille des pores) de K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2 avant et après réaction (échantillon post-réaction lavé plusieurs fois avec un mélange 50/50 eau-acétone puis séché à 120°C pour éliminer le coke au maximum) a été réalisée, nous permettant de constater les répercussions de l'imprégnation de Pd sur les propriétés texturales du support K-OMS-2. Les résultats sont reportés dans le tableau 4 et la figure 28.



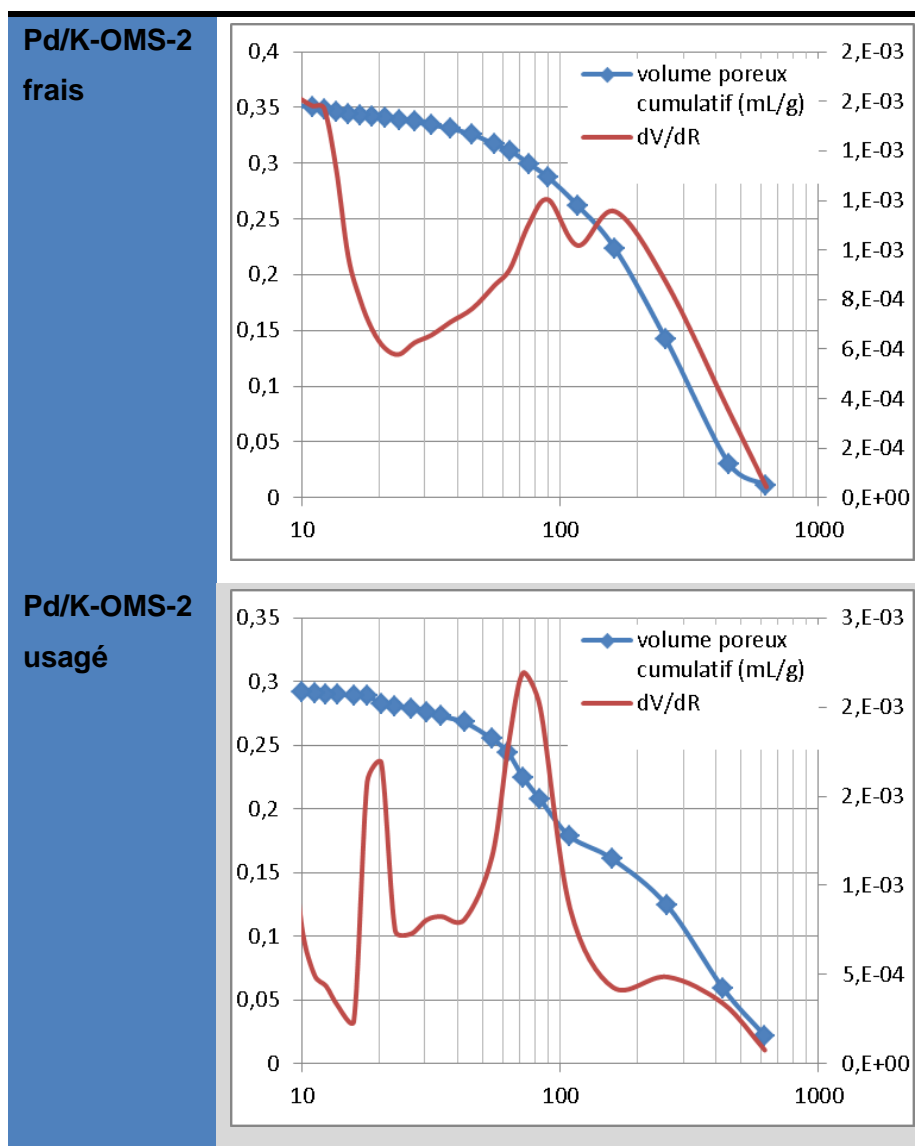


Figure 28 : courbes du volume poreux de K-OMS-2 (a), Pd/K-OMS-2 frais (b) et Pd/K-OMS-2 après réaction (c) selon la methode BJH. (isotherme : 77,35 K)

Les courbes de désorption nous permettent de constater une variation de la distribution des tailles de pores au sein de K-OMS-2 après imprégnation. En effet, la courbe (a) nous permet de voir que K-OMS-2 présente de nombreux pores de petite taille ($10 \text{ \AA} < r < 60 \text{ \AA}$) ainsi qu'une population de pores de 60 \AA de rayon en moyenne et une autre population marquée à 110 \AA de rayon moyen.

Dans le cas de Pd/K-OMS-2, ce sont des pores dans une gamme de tailles plus restreinte qui contribuent majoritairement au volume poreux : le volume représenté par les pores de très petit rayon ($r < 20 \text{ \AA}$) est moins importante et l'essentiel du volume se concentre autour des mésopores de rayon compris entre $30 \text{ et } 90 \text{ \AA}$ et, dans une moindre mesure, sur les pores de 110 \AA de rayon moyen déjà évoqués. Ce phénomène de resserrement de la gamme des rayons de pore doit être lié à l'imprégnation de Pd.

Enfin, on constate après réaction une distribution de taille de pores significativement modifiée avec, entre autres, un important volume microporeux. En rapprochant ce résultat des analyses précédentes, on en arrive à la conclusion que le changement de phase de la cryptomélane vers la manganosite a engendré le développement d'une structure poreuse complètement différente au sein du catalyseur usagé comparée à celle du catalyseur frais.

Ce phénomène se répercute bien évidemment sur les propriétés texturales du matériau : comme on peut le voir dans le tableau 4, la contraction de la distribution des rayons de pore lors de l'imprégnation de Pd engendre une diminution notable de la surface spécifique de l'échantillon de Pd/K-OMS-2 par rapport au support seul et une augmentation concomitante du rayon moyen des pores. On note aussi que le volume poreux n'évolue, lui, pratiquement pas. Ceci s'explique par le fait que la perte de surface spécifique et l'augmentation du rayon moyen des pores est principalement liée à la disparition des micropores et mésopores de petite taille qui contribuaient substantiellement à la surface spécifique mais peu au volume. De la même façon, la diminution du rayon de pore moyen au cours du changement de phase explique que le volume poreux et la surface spécifique diminuent de concert entre le catalyseur frais et le catalyseur usagé.

En dernier lieu, une comparaison peut être effectuée avec les catalyseurs de l'équipe de l'E2P2L qui a, elle aussi, travaillé sur des catalyseurs Pd/K-OMS-2 préparés par imprégnation de supports synthétisés sous reflux.

Après comparaison des conditions de réaction, il s'avère que les différences de structure sont liées à une phase de lavage du support plus intensive de notre côté (lavage sur Soxhlet plusieurs heures) qui, après corrélation avec les résultats de SPX et d'analyse élémentaire, semble en définitive avoir lessivé partiellement les ions K^+ qui participent à la structure de K-OMS-2, donnant un support de qualité inférieure.

NB : le réseau microporeux (<5 nm) de K-OMS-2 évoqué précédemment n'apparaît pas dans ce calcul de la surface spécifique car la taille et l'encombrement (par K^+) de ces pores empêche N_2 d'y pénétrer.

Tableau 4 : surface spécifique, volume poreux et rayon moyen des pores des échantillons de K-OMS-2 et Pd/K-OMS-2.

Echantillon	Surface spécifique (BET) en m^2/g	Volume poreux (BJH) en cm^3/g	Rayon moyen des pores (BJH) en Å
K-OMS-2	87	0,37	77
Pd/K-OMS-2	71,5	0,35	96
Pd/K-OMS-2 usagé	56,8	0,29	85
K-OMS-2 ¹	96	0,52	60
Pd/K-OMS-2 ¹	93	0,35	60

f) Spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES)

Une étude en spectrométrie d'émission optique par torche à plasma a été réalisée sur K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 usagé (lavé avec un mélange eau-acétone) pour en caractériser la composition atomique. Les résultats sont visibles dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition atomique en Mn, K et Pd de K-OMS-2, Pd/K-OMS-2 frais et Pd/K-OMS-2 après réaction.

Catalyseur	Fraction molaire			Rapport molaire			Etat d'oxydation moyen de Mn
	Mn	K	Pd	$R_{K/Mn}$	$R_{Pd/Mn}$	$R_{Pd/K}$	
K-OMS-2	93%	7.0%	-	0.075	-	-	3.92*
Pd/K-OMS-2 frais	91,6%	7,1%	1,2%	0,078	0,014	0,175	3,92*
Pd/K-OMS-2 usagé	97.6%	1.1%	1.3%	0,011	0,014	1.27	2,3**
*calculé suivant l'expression $AOS = 4 - R_{K/(Mn+Pd)}$ où $1/R_{K/(Mn+Pd)} = 1/R_{K/Mn} + R_{Pd/K}$							
**Calculé d'après l'abondance relative des différents degrés d'oxydation de Mn.							

De la même manière qu'en SPX, on constate qu'après imprégnation du Pd, la fraction molaire de K ne bouge pratiquement pas, au contraire de celle de Mn. Le maintien sous flux réactionnel et la réduction associée du système catalytique fait en revanche drastiquement chuter la fraction molaire en K du catalyseur massif (de 7.1% à 1.1%), probablement du fait du changement de phase qui réduit la nécessité du contre-cation structurant la cryptomélane au sein du système.

De façon intéressante on peut s'appuyer sur ces résultats et ceux obtenus en SPX et XRD pour étudier la localisation du Pd dans le système. Etant donné la faible charge de Pd présente et l'absence de traces de structures de Pd ou d'oxydes associés sur la XRD nous en déduisons que soit nous avons affaire à de très petites particules de Pd, soit le Pd se substitue à K dans la structure de cryptomélane, soit il se substitue à Mn. La seconde hypothèse est écartée par la variation de la fraction molaire en K au cours de l'imprégnation, beaucoup plus faible que la fraction de Pd ajoutée ($0,1\% \ll 1,2\%$) et ne pouvant donc être liée à une substitution de K par Pd. La première semble elle aussi peu probable étant donné que la comparaison des résultats SPX et ICP montre une répartition homogène de Pd à la surface (SPX) et en profondeur du solide (ICP) rarement observée dans le cas de particules oxydes déposées. Ceci nous amène à ne considérer que l'hypothèse de la substitution de Mn, qui semble de plus être corrélée par une baisse de la fraction molaire en Mn dans les mêmes proportions que la fraction de Pd ajoutée lors de l'imprégnation.

b. Performances catalytiques de Pd/K-OMS-2

a) Test en phase liquide

D'après les résultats de Ousmane *et coll.*¹, le système catalytique Pd/K-OMS-2 se montre très efficace en amination en phase liquide sur la réaction de référence de la littérature : l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline. La première étape des présents travaux sur Pd/K-OMS-2 a donc consisté en la vérification de ces performances.

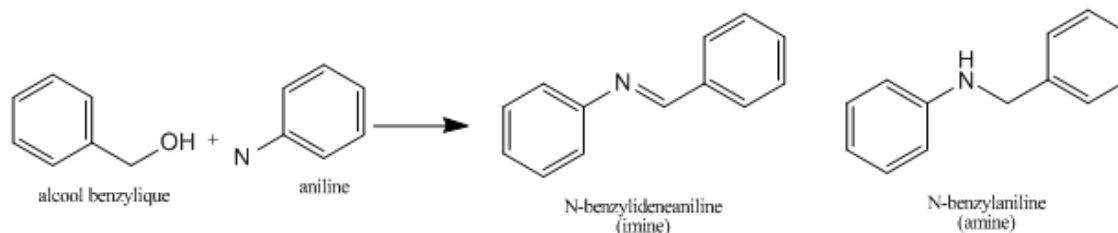


Schéma 1 : produits amines et imine attendus suite à l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline.

Les résultats d'amination de l'alcool benzylique par l'aniline en phase liquide réalisée dans les conditions données en partie expérimentale (15 g catalyseur Pd/K-OMS-2, 160 °C) sont indiqués dans le tableau 6.

Tableau 6 : comparaison de l'activité et de la sélectivité de deux catalyseurs Pd/K-OMS-2 lors de la réaction d'amination de l'alcool benzylique avec l'aniline (160 °C, 6 mmol alcool benzylique, 2 mmol aniline, 15 mg Pd/K-OMS-2, 3 h).

Catalyseur	Conversion	Sélectivité amine	Sélectivité imine
Pd/K-OMS-2 (UCCS)	98%	69%	31%
Pd/K-OMS-2 (E2P2L)	96%	85%	10%

On observe une différence nette d'activité qui peut être mise sur le compte des différences entre les deux catalyseurs mises précédemment en évidence dans la partie caractérisation (TPR, SPX...).

Quoi qu'il en soit, ces résultats nous prouvent que le catalyseur Pd/K-OMS-2 est actif dans la réaction d'amination en phase liquide de l'alcool benzylique par l'aniline. Nous devons maintenant vérifier s'il en est de même pour les réactions en phase gaz, qui offrent plus de souplesse au niveau des conditions de réaction (en température notamment) et donc peuvent ouvrir plus de perspectives.

b) Tests en phase gaz

Les tests en phase gaz sont réalisés sur le bâti catalytique en configuration « réactifs en phase liquide » (bâti conçu avec deux évaporateurs pour utiliser en phase gaz des réactifs liquides à température ambiante, voir « méthodes expérimentales »).

Les principaux résultats d'amination à différents temps de contact sont indiqués dans la [figure 29](#).

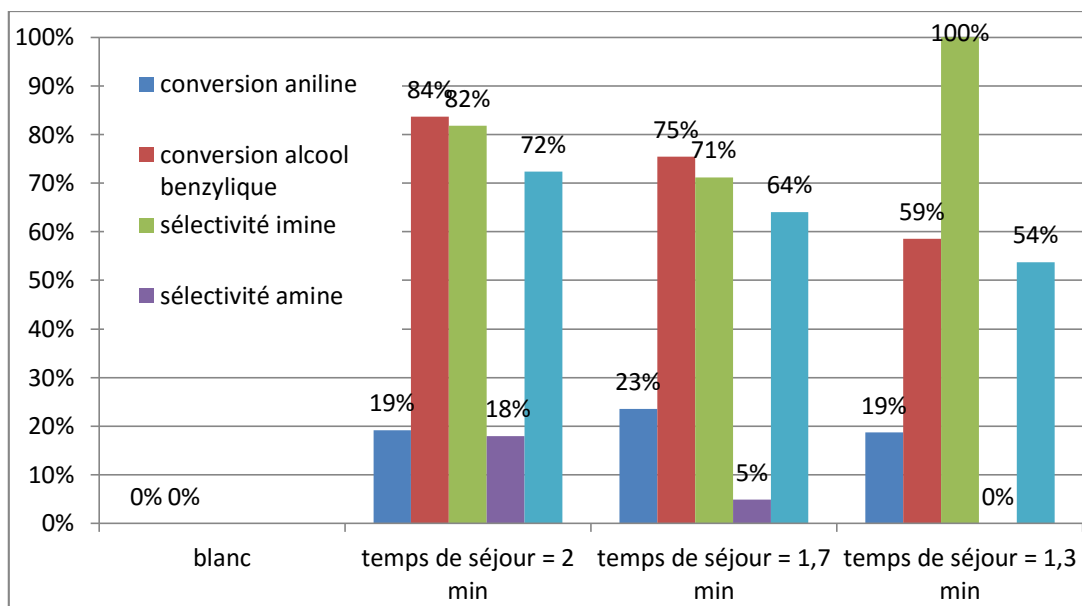


Figure 29 : résultats de tests d'amination (270°C, rapport massique 1/1 entre réactifs) d'alcool benzylique par l'aniline en phase gaz selon le temps de contact (* : sélectivité en imine et amine par rapport à la conversion d'aniline, sélectivité en benzène par rapport à la conversion d'alcool benzylique).

On constate que, dans la fourchette de temps de séjour étudiée, la conversion d'aniline est relativement stable aux alentours de 20 %. La sélectivité en amine secondaire augmente (de 0 à 18 %) aux dépens de la sélectivité en imine avec l'augmentation du temps de contact, mais celle-ci va aussi de pair avec une augmentation du rendement en sous-produits issus de l'alcool benzylique, et en particulier le benzène, issu de l'hydrogénolyse de l'alcool benzylique ou du benzaldéhyde, qui est toujours le produit majoritaire de la réaction aux températures et dans les conditions étudiées.

La comparaison de l'activité catalytique au cours du temps (figure 30) permet de constater une évolution intéressante au cours du temps de réaction avec une conversion d'aniline décroissant avec le temps (d'après les caractérisations probablement du fait du cokage du catalyseur et peut être d'une désactivation de ce dernier au fur et à mesure de sa réduction). On note aussi en parallèle une forte augmentation de la sélectivité en amine au détriment de celle en imine due à l'augmentation du pouvoir réducteur du catalyseur allant de pair avec la baisse de son degré d'oxydation et une lente progression du rendement en benzène, due à l'augmentation de la conversion d'alcool benzylique et, là encore, à une augmentation des propriétés d'hydrogénation du catalyseur au fur et à mesure de sa réduction.

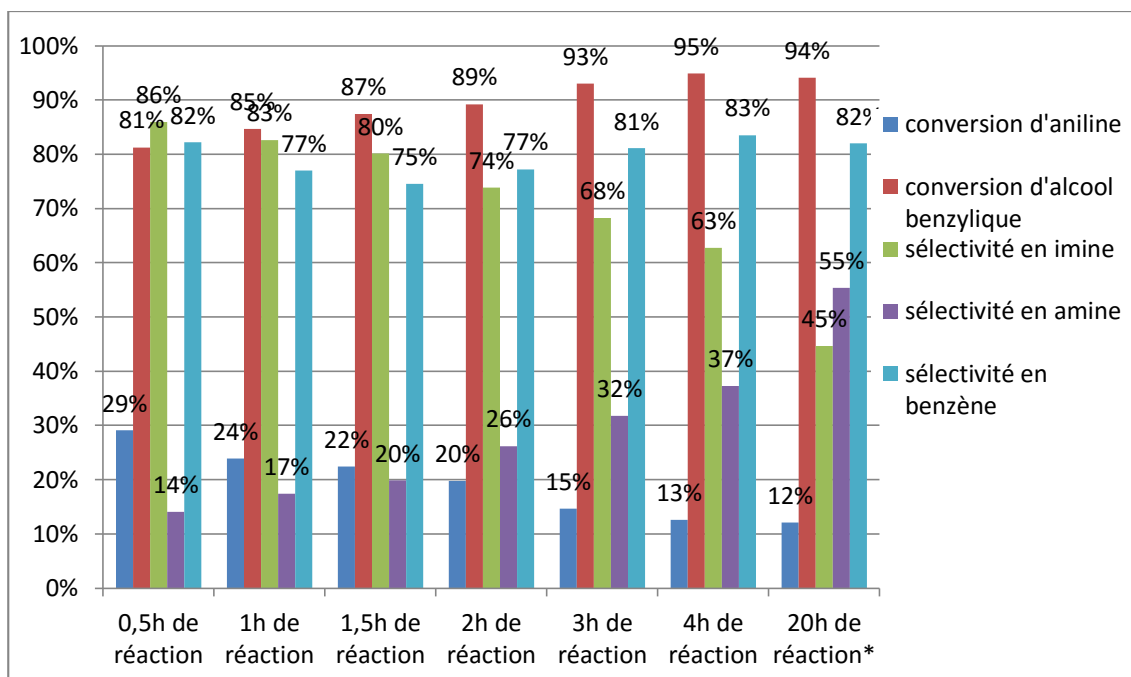


Figure 30 : comparaison de l'activité du catalyseur en fonction du temps de réaction d'amination de l'alcool benzylique par l'aniline (270 °C, 2.5 mL/min N₂, 0.7 mL/h de chaque réactif) (* : sélectivité en imine et amine par rapport à la conversion d'aniline, sélectivité en benzène par rapport à la conversion d'alcool benzylique).

c) Test en phase gaz basse température

Etant donné que la réaction majoritaire catalysée aux températures étudiées est l'hydrogénolyse de l'alcool benzylique en benzène, les performances catalytiques ont aussi été étudiées à 160 °C (soit la température des réactions en phase liquide, inférieure aux températures d'ébullition de l'alcool benzylique et de l'aniline). À cette température les conditions de réaction ont dû être adaptées pour s'accommoder de l'évaporation beaucoup plus modérée des réactifs.

Ce test et sa comparaison avec d'autres expériences proches est reportée sur la [figure 31](#), les conditions sont indiquées dans le [tableau 7](#).

Tableau 7 : conditions de la réaction d'amination en phase gaz à basse température et des réactions annexes (temps de réaction : 20h)

test	Masse de catalyseur (mg)	Masse de réactifs (g)	Débit de gaz porteur (mL/min)	T (°C)
160 °C liquide (carroussel)	20 mg	169 mg d'alcool benzylique, 163.2 mg d'aniline	- (3.75g xylène pour une dilution équivalente à la phase gaz)	160°C
160 °C gaz	200 mg	1.47 g d'alcool benzylique, 1.42 g d'aniline	10 mL/min	
160 °C liquide sans dilution (carroussel)	20 mg	1.47 g d'alcool benzylique, 1.42 g d'aniline	-	
270 °C gaz	200 mg	14.7 g d'alcool benzylique, 14.2 g d'aniline	10 mL/min	270°C

On constate, par rapport aux résultats obtenus à plus haute température, une conversion plus faible de l'alcool benzylique (11 % à comparer à 75 %) et beaucoup moins de sélectivité en benzène liée à l'hydrogénolyse ainsi qu'une drastique augmentation (15 % → 25 %) de la sélectivité en amine secondaire grâce à une température de réaction inférieure qui défavorise l'hydrogénolyse (endothermique) et laisse par conséquent disponible plus d'hydrogène pour la réduction de l'imine, bien qu'une certaine influence de la concentration en réactif moins importante dans le mélange réactif de la réaction à 160 °C (du fait de la difficulté à vaporiser les réactifs) soit possible.

On notera aussi que cette réaction en phase gaz à basse température donne des résultats supérieurs à ceux d'une réaction en phase liquide réalisée avec une dilution de réactifs comparable (10% → 25% pour la sélectivité en amine secondaire, moins de benzène produit (sélectivité en benzène plus importante mais moindre conversion d'alcool benzylique)) mais que ces résultats sont cependant nettement plus faibles que ceux de la réaction sans dilution (sélectivité en amine trois fois plus importante et pas de benzène) qui utilisait pourtant dix fois moins de catalyseur, montrant que les réactions en phase gaz à basse température, du fait du degré de dilution de réactifs qu'elle nécessitent, ne sont pas une méthode efficace comparativement à la phase liquide.

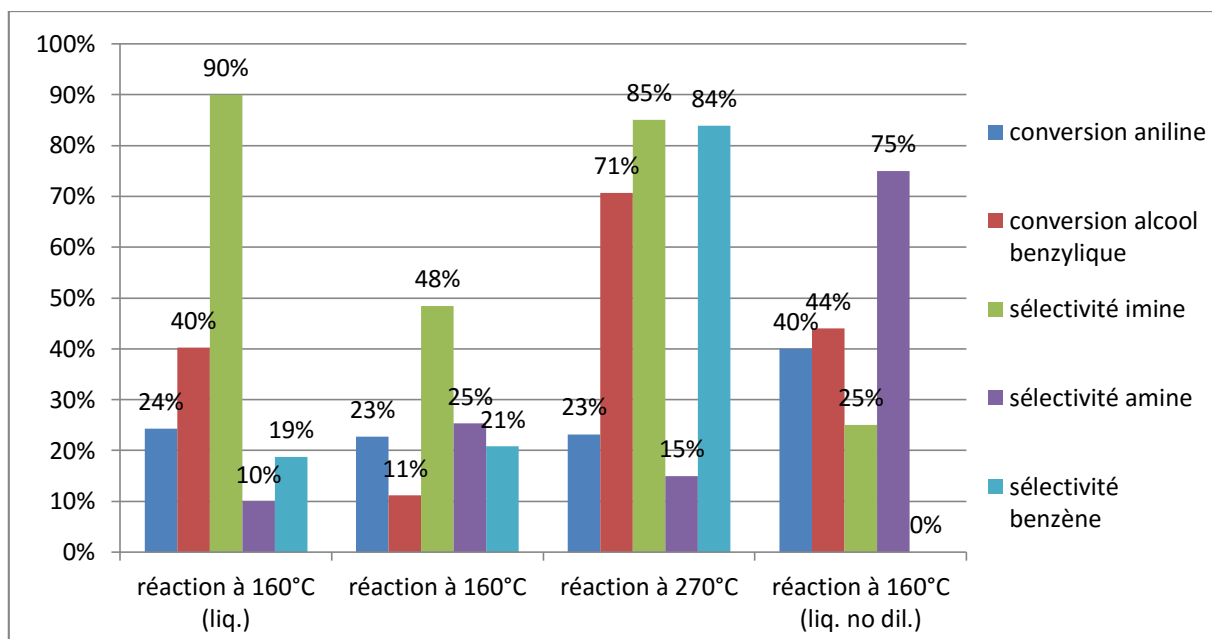


Figure 31 : Activité et sélectivité en amination de l'alcool benzylique par l'aniline sur Pd/K-OMS-2 à différentes températures et en phase gaz et liquide.

c. Conclusion partielle sur les catalyseurs Pd/K-OMS-2

Si les catalyseurs Pd/K-OMS-2 ont démontré une certaine efficacité en amination en phase liquide il semblerait toutefois que leur application en phase gaz soit plus problématique. En effet, à haute température ils tendent à favoriser des réactions parasites telles que l'hydrogénolyse de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde au dépens de l'amination, engendrant des conversions d'aniline faibles et conséquemment des rendements en amine bas.

D'autre part, on constate aussi une dégradation rapide du catalyseur au cours de la réaction avec :

- le cokage progressif et visiblement rapide (15% de masse du catalyseur en 20h de réaction) du catalyseur avec présence de cokes aromatiques nécessitant des températures importantes pour être éliminés.

- un complet changement de phase du support et une perte de surface spécifique dont l'impact n'est pas précisément connu (l'influence comparée du changement de phase et du cokage sur la désactivation du catalyseur n'ayant pas été étudiée) mais qui est irréversible.

On en arrive donc à la conclusion que ce catalyseur Pd/K-OMS-2, bien que possédant des propriétés intéressantes (importante dispersion de Pd et bon catalyseur d'oxydo-réduction globalement) n'est pas adapté à l'usage dans des procédés d'amination d'alcools car pouvant se révéler trop peu sélectif en amination lorsque la température augmente (en favorisant des réactions parasites) et surtout car il est sujet à une désactivation partiellement irréversible.

2) CeO₂ et Pd/CeO₂

a. Caractérisation de CeO₂ et de Pd/CeO₂

a) Diffraction de rayons X

L'analyse du support CeO₂ et du catalyseur Pd/CeO₂ avant et après cinq heures de réaction d'amination de l'octanol à 240°C (voir « méthodes expérimentales » section 3), sous-section c.) a été réalisée afin de caractériser les structures et de se faire une première idée de l'état de dispersion du Pd sur le support.

On constate (figure 32) que le support et le catalyseur frais donnent des diffractogrammes identiques suggérant la présence d'une structure de type cérianite CeO₂ (réseau cubique de groupe d'espace Fm3m) avec des pics caractéristiques à $2\theta = 28,7^\circ, 33,1^\circ, 47,5^\circ, 56,2^\circ, 59,1^\circ, 69,5^\circ, 76,9^\circ$ et $79,2^\circ$. L'application de l'équation de Debye-Scherrer au pic le plus intense du diffractogramme ($2\theta = 28,7^\circ$) nous permet de calculer une taille de cristallite de 6 nm, à la fois pour le support CeO₂ nu et pour le catalyseur Pd/CeO₂.

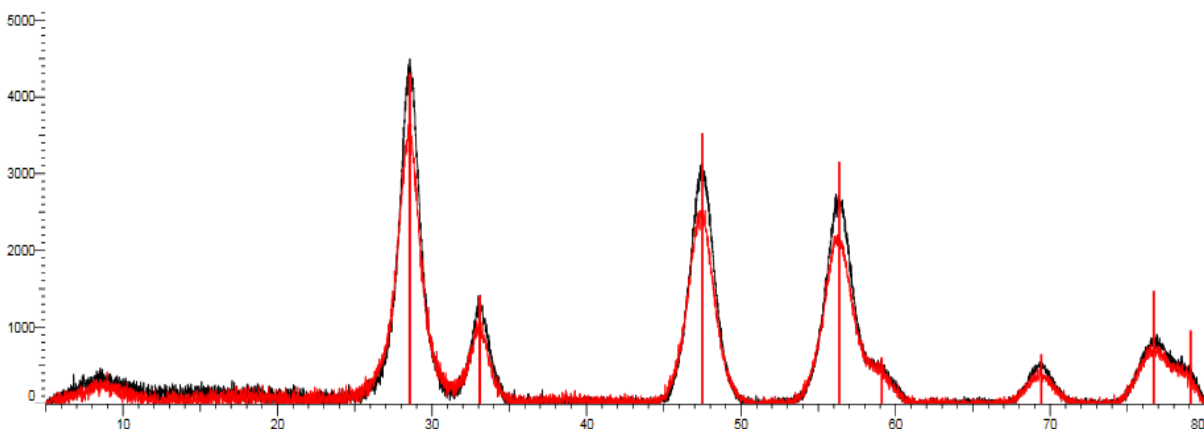


Figure 32 : Diffractogramme de rayons X de Pd/CeO₂ (en noir) et CeO₂ (en rouge). Les pics caractéristiques de la cérianite sont indiqués en rouge

Les diffractogrammes du catalyseur frais et du catalyseur usagé (lavé à l'acétone) sont quasi-identiques, montrant toujours la présence d'une structure cérianite avec une taille de cristallites de 6 nm (figure 33). On remarque cependant 3 nouveaux pics sur le diffractogramme du catalyseur usagé (à $2\theta = 35,8^\circ; 60$ et $66,9^\circ$): les deux premiers ne correspondent à aucun composé de Pd ou de Ce répertorié dans la base de données et sont attribuables à la présence d'une pollution de l'échantillon par le carborundum utilisé dans le réacteur. Le pic apparaissant à $2\theta = 66,9^\circ$, quant à lui, reste non-identifié (la base de données l'associe principalement à du Pd métallique, mais l'absence d'un autre pic à $2\theta = 39,8^\circ$ semble permettre d'écarter cette hypothèse).

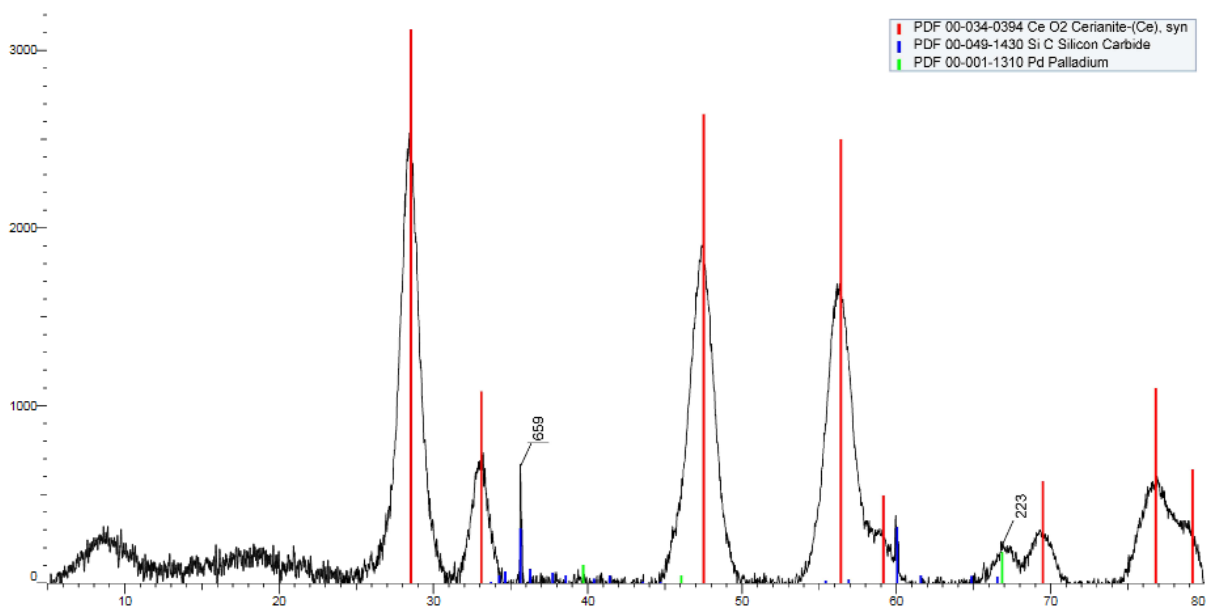


Figure 33 : Diffractogramme de rayon X de catalyseur Pd/CeO₂ usagé. Les pics caractéristiques de la cérianite sont indiqués en rouge, en bleu ceux du carborundum et en vert ceux de Pd(0) pour indication

De la même manière, sur le catalyseur réduit à plus haute température (figure 34), on observe sur le diffractogramme, outre la présence de pics attribués à de la cérianite présentant des tailles de cristallites de 6 nm, un pic non identifié malgré une corrélation partielle - mais néanmoins improbable - de la base de données JCPDS avec de l'hydrure de Pd.

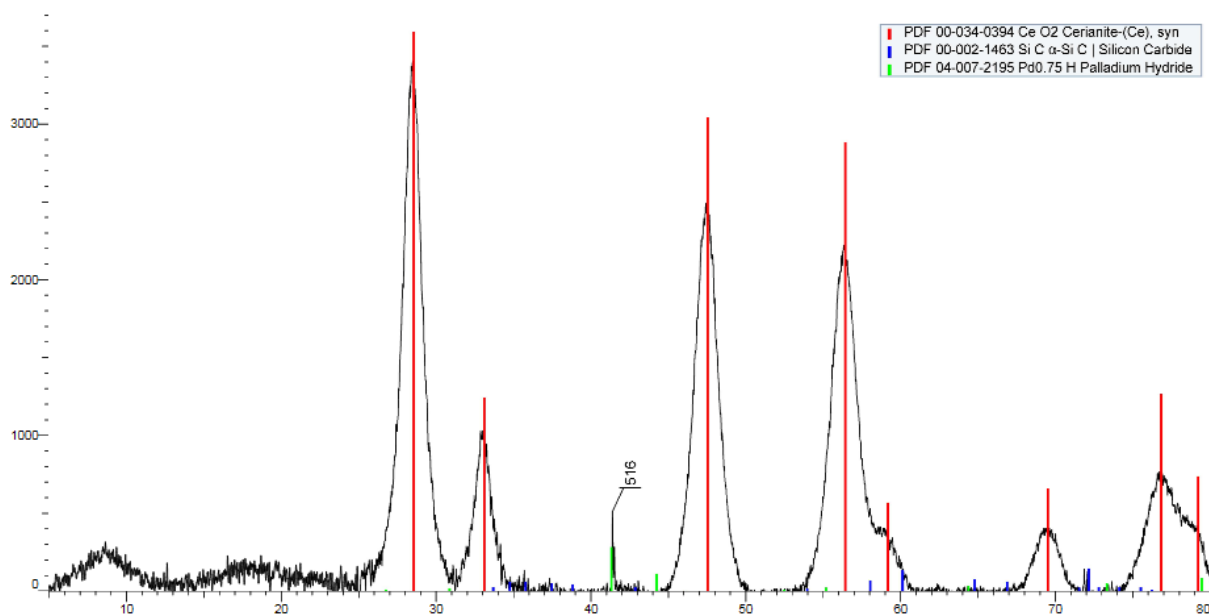


Figure 34 : diffractogramme de rayons X de Pd/CeO₂ réduit à 350°C. Les pics caractéristiques de la cérianite sont indiqués en rouge, en bleu ceux du carborundum et en vert ceux de l'hydrure de palladium pour indication

b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique du support, du catalyseur frais (échantillon issu d'un batch préalablement calciné à 400 °C) et du catalyseur après usage ont été réalisés. Les résultats sont donnés sur les figures 35 et 36.

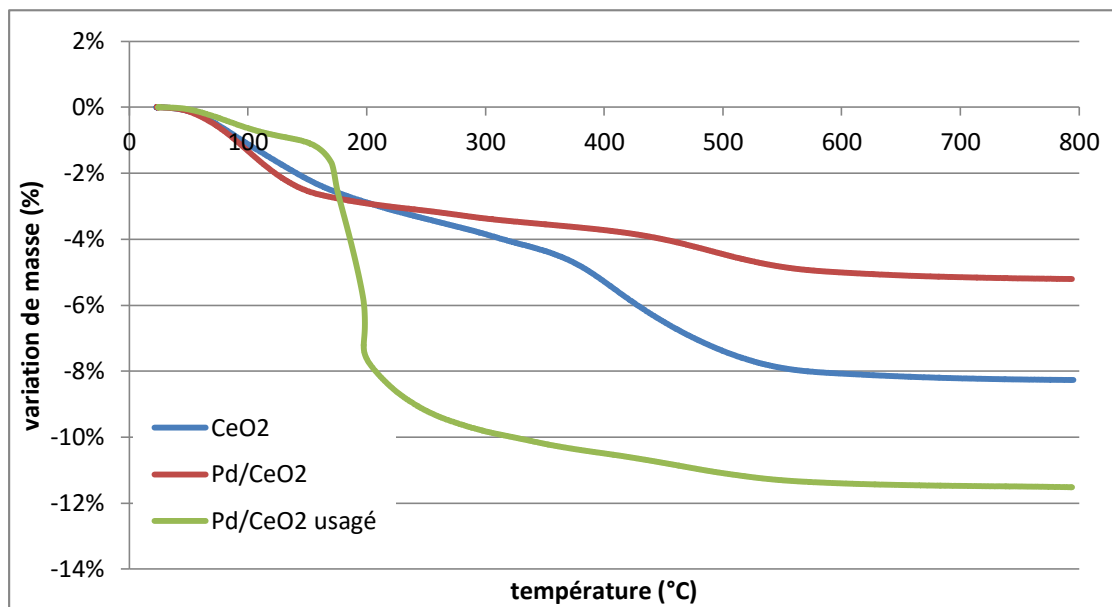


Figure 35 : analyse thermogravimétrique de CeO₂, Pd/CeO₂ frais et après réaction.

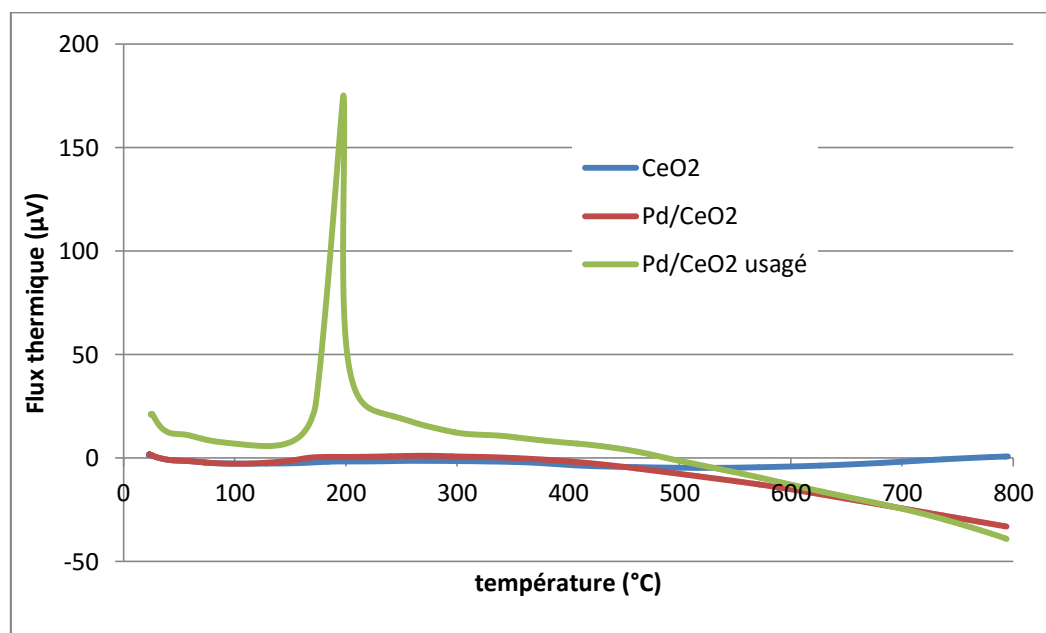


Figure 36 : flux thermique au cours de l'ATG de CeO₂, Pd/ CeO₂ frais et de Pd/CeO₂ usagé.

On note tout d'abord une différence de perte de masse entre le support seul et le catalyseur frais. Ceci est dû au fait que, comme souligné précédemment, l'échantillon de catalyseur est issu d'un batch déjà calciné, d'où une perte de masse moins importante du fait qu'une part des composés correspondant

à la perte de masse de CeO_2 a déjà été éliminée par la calcination de Pd/CeO_2 . Une fois ce détail pris en compte, on constate l'importante similarité entre les profils de perte de masse de CeO_2 et de Pd/CeO_2 .

Le catalyseur usagé perd, quant à lui, énormément de masse à partir des basses températures, et, plus particulièrement, entre 170 et 250 °C (température correspondant à un coke aliphatique, très logique après une réaction impliquant de l'octanol) du fait de l'oxydation totale de la couche de coke le recouvrant comme on peut le voir sur la [figure 35](#) et plus encore sur la [figure 36](#) où l'oxydation du coke fait apparaître un important pic exothermique. Une fois cette couche de coke éliminée, il se comporte alors comme le catalyseur frais avec une masse stable et un flux thermique légèrement endothermique. Ceci montre un fort maintien des propriétés du catalyseur au cours de la réaction s'accordant avec le maintien de la structure de cérianite observée dans la section précédente.

c) Réduction programmée en température

Une réduction programmée en température de CeO_2 et de Pd/CeO_2 a été effectuée pour caractériser la réductibilité de Pd et de CeO_2 ([figures 37 et 38](#)).

La figure 37 nous permet de constater l'existence d'un pic de réduction de CeO_2 situé vers 380 °C. D'après la littérature,⁵ ce pic correspond à la formation d'oxydes de cérium non stœchiométriques. On observe aussi un second pic à 800 °C correspondant quant à lui à la réduction des oxydes non-stœchiométriques formés précédemment en Ce_2O_3 , toujours selon la même référence.

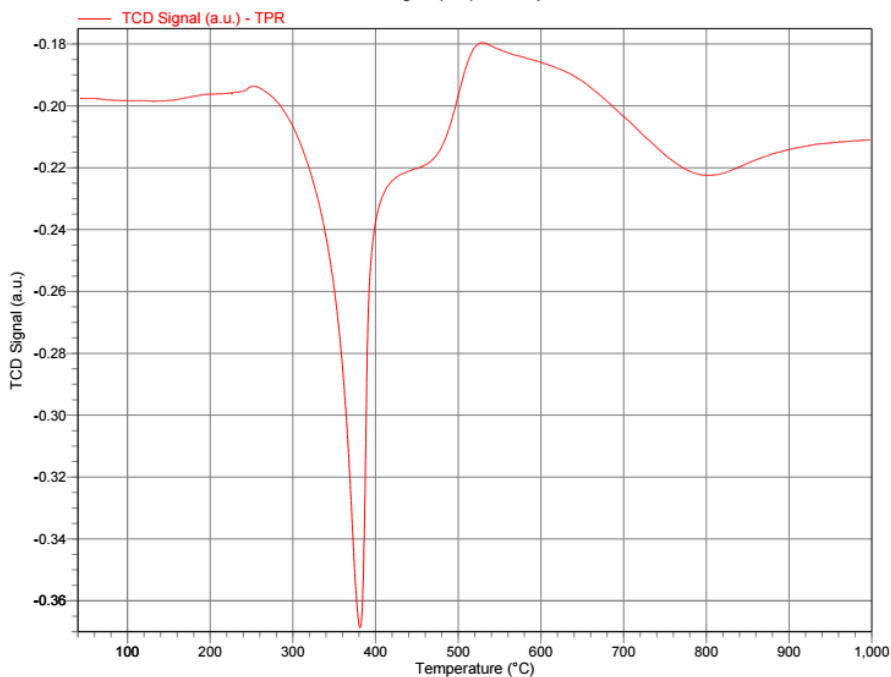


Figure 37 : courbe de réduction programmée en température de CeO_2 .

Sur la figure 38, concernant cette fois la réduction du catalyseur au Pd, nous pouvons observer trois pics de réduction : le premier, plus important et non observé précédemment, correspond à la réduction de PdO en Pd métal. Les deux autres correspondent aux pics de réduction de CeO_2 déjà observés et ne semblent pas avoir subis d'évolution notable si ce n'est une importante réduction de la

taille du pic à 350 °C. La littérature mentionne l'existence d'une réduction partielle de surface du support (pas de la masse) favorisée par un spilling over de H₂ depuis Pd même à température ambiante⁶ qui pourrait expliquer ce phénomène, la réduction partielle du support par spilling-over dans la fourchette de température du premier pic laissant beaucoup moins de CeO₂ à réduire à plus haute température.

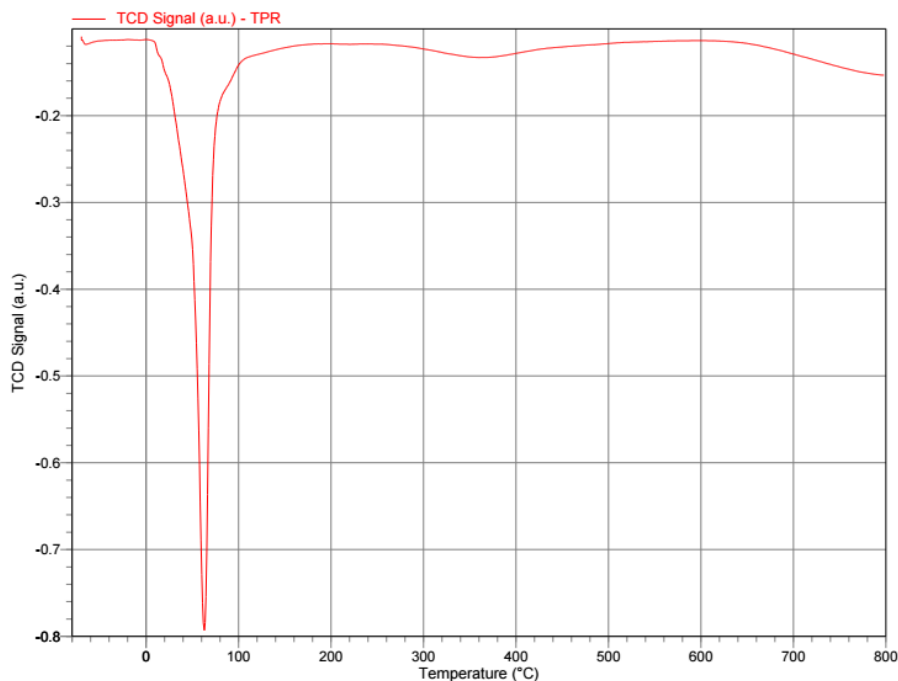


Figure 38 : courbe de réduction programmée en température de Pd/CeO₂.

d) Spectroscopie de photoélectrons X

Une étude SPX a été réalisée afin de caractériser la composition de surface des catalyseurs après réduction à 130°C et à 350°C, les états d'oxydation des espèces présentes et l'environnement atomique des espèces Ce et Pd présentes. La figure 39 montre les spectres enregistrés ainsi que les spectres simulés pour déconvolution des données expérimentales pour les niveaux d'énergie Ce3d, Pd3d et O1s, tandis que les tableaux 8 et 9 rassemblent respectivement les énergies de liaison des différents pics et la composition des échantillons au niveau des degrés d'oxydation.

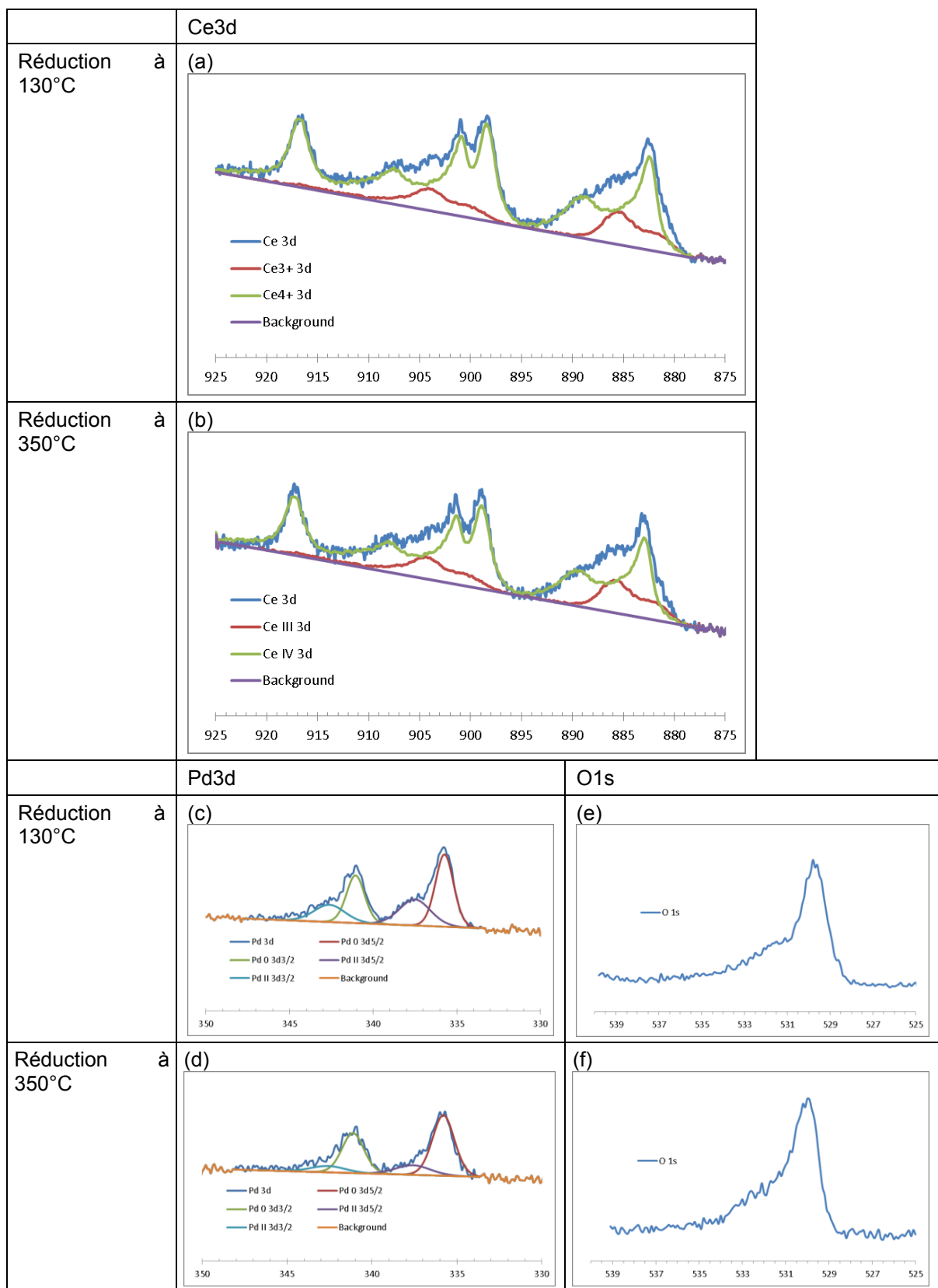


Figure 39 : spectres SPX de Pd/CeO₂ frais réduit à 130°C et 350°C. (a-b) pic Ce3d ; (c-d) pic Pd3d ; (e-f) pic O1s

Tableau 8 : énergie de liaison et Δ des bandes Ce3d et Pd3d de Pd/CeO₂ frais réduit à 130°C et 350°C.

Catalyseurs	Ce3d			Pd3d		
	B.E Ce3d _{3/2}	B.E Ce3d _{5/2}	Δ B.E Pd3d	B.E Pd3d _{3/2}	B.E Pd3d _{5/2}	Δ B.E Pd3d
Réduction à 130°C	904.1 / 916.8	885.2 / 898.5	18.9 / 18.3	341.1 / 342.6	335.7 / 337.5	5.4 / 5.1
Réduction à 350°C	904.5 / 917.3	885.4 / 899	19.1 / 18.3	341.1 / 342.6	335.8 / 337.6	5.3 / 5.0

Tableau 9 : Abondance relative des états d'oxydation de Ce et Pd et état d'oxydation moyen de Ce et Pd dans Pd/CeO₂ frais réduit à 130°C et 350°C.

Catalyseurs	Espèces de Ce observées		Espèces de Pd observées		État d'oxydation moyen Ce	État d'oxydation moyen Pd
	Ce IV	Ce III	Pd II	Pd 0		
Réduction à 130°C	80.2% ^a	19.8% ^a	38.2%	61.8%	3.80 ^{a, b}	0.76 ^c
Réduction à 350°C	77.8% ^a	22.2% ^a	20%	80%	3.78 ^{a, b}	0.4 ^c

^a à traiter avec du recul du fait d'une réduction partielle de Ce sous flux RX
^{b, c} Calculé d'après l'abondance relative des différents degrés d'oxydation des éléments concernés.

On note que, pour les deux échantillons, les niveaux Ce3d (**figure 39 (a-b)**) se présentent sous la forme de deux triplets de pics séparés (pour Ce(IV)) ou de deux doublets (pour Ce(III), bien que la seconde partie des doublets soit peu visible) notés comme Ce3d_{3/2} et Ce3d_{5/2}. Ceci est bien entendu dû à deux types de corrélations de spin (symétrique et antisymétrique) des électrons non appariés des couches 3d avec les électrons de valence.

On observe sans ambiguïté la présence simultanée de Ce(III) et de Ce(IV) grâce aux énergies de liaison caractéristiques de leurs pics à 885.2 eV et 899 eV respectivement. Ceci s'accorde à ce que l'on pouvait attendre étant donné les propriétés rédox et la capacité de stockage / relargage d'oxygène de CeO₂ évoquée précédemment. Les intensités relatives des pics semblent révéler un rapport de 80.2% de Ce(IV) pour 19.8% de Ce(III) pour une réduction à 130°C évoluant peu pour arriver à 77.8% de Ce(IV) et 22.2% de Ce(III) pour la réduction à 350°C.

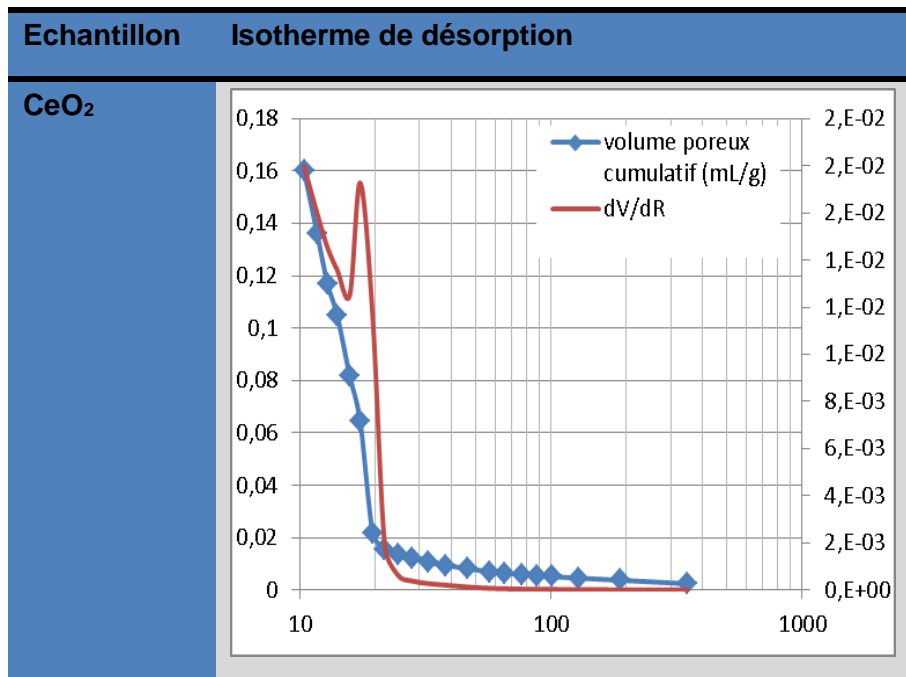
Les spectres de Pd3d pour les deux échantillons traités à des températures différentes (**figure 39 c-d**) présentent tous deux les doublets caractéristiques de deux degrés d'oxydation de Pd (à savoir Pd(0) à 335.7 eV et Pd(II) à 337.5 eV) malgré un traitement sous hydrogène à des températures supérieures à la température de réduction de PdO dans Pd/CeO₂ observée lors de la TPR. Ceci peut, d'après la littérature¹² être imputé au support CeO₂ qui effectue un transfert d'électrons depuis le Pd, l'oxydant partiellement, au cours de sa propre réduction et le maintient donc à un degré d'oxydation moyen non nul. Les énergies de liaisons et les deltas ne changent pratiquement pas entre les deux températures de traitement mais on constate que le passage de 130°C à 350°C a d'importantes répercussions sur la répartition des espèces de Pd et le degré d'oxydation moyen baisse de 0.76 à 0.4. Ceci suggère un transfert d'électrons moindre de Pd vers les Ce environnants sans doute du fait que la réduction de CeO₂ peut avoir lieu de façon directe (sans intervention de Pd) par réaction entre H₂ et CeO₂ à 350°C alors qu'à

130°C elle ne peut avoir lieu que par spilling over de H₂ depuis les particules de Pd et par transfert d'électrons de Pd vers Ce.

Pour finir, nous pouvons noter les changements opérés par le spectre O1s entre les deux températures de réduction. Dans les deux cas on retrouve les deux bandes caractéristiques associées respectivement aux espèces O²⁻ de la structure (O_{II}) et aux espèces O²⁻ de surface, aux O⁻, OH et valences d'oxygène (O_I). On constate dans le cas de la bande O_{II} (la bande O_I étant peu visible il est difficile de confirmer qu'il en est de même) une augmentation de l'énergie de liaison avec la température (de 530 à 529,7 eV). On remarque aussi que l'élévation de température diminue drastiquement l'intensité de la bande O_{II} (et dans une moindre mesure celle de O_I), probablement du fait de la baisse tout aussi drastique du degré d'oxydation moyen de Pd qui élimine une partie des O²⁻ de PdO ainsi que par l'élimination d'eau au cours du passage d'une réduction réversible à une réduction irréversible du support.

e) Étude des caractéristiques texturales par physiorption d'azote

Une étude des caractéristiques texturales (volume, surface et taille des pores) de CeO₂, Pd/CeO₂ frais et Pd/CeO₂ usagé (après réaction d'amination de l'octanol) a été réalisée, nous permettant de constater les répercussions de l'imprégnation de Pd et de la réaction sur le support CeO₂ sur les propriétés texturales. Les résultats sont reportés dans le tableau 10 et la [figure 40](#).



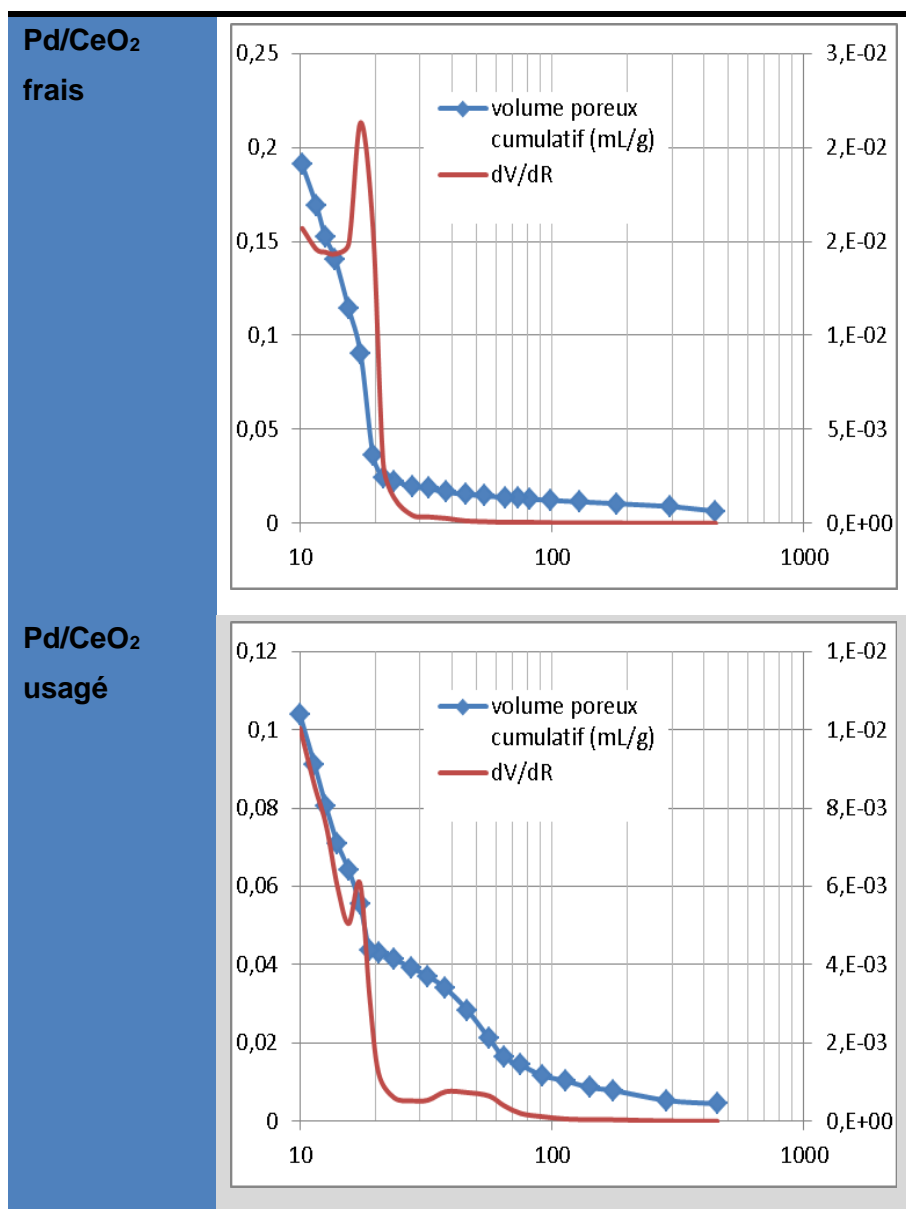


Figure 40 : Isothermes de désorption d'azote de CeO₂, Pd/CeO₂ frais et Pd/CeO₂ après réaction (non décoké) selon la méthode BJH. (isotherme : 77,35 K)

On constate une certaine stabilité de la distribution de tailles des pores sur les deux premiers échantillons. En effet, la courbe (a) nous permet de voir que CeO₂ présente presque uniquement des micropores ($10 \text{ \AA} < r < 20 \text{ \AA}$), ce qui est aussi le cas de Pd/CeO₂ frais dont la distribution de tailles de pores est relativement similaire malgré tout de même une nette diminution de la population des plus petits micropores (environ 10 \AA) probablement due à un encombrement généré par les particules de Pd. Le Pd/CeO₂ usagé est un petit peu différent du fait probablement de la présence de coke encombrant certains pores de petite taille en augmentant ainsi la part des mésopores ($30\text{-}50 \text{ \AA}$) dans la distribution.

Cette 'redistribution' de taille des pores se répercute bien évidemment sur les propriétés texturales du matériaux : comme on peut le voir dans le tableau 10, là où CeO₂ et Pd/CeO₂ présentent des propriétés assez similaires avec une surface spécifique élevée associée à des pores de moins de 16 \AA de rayon en

moyenne (avec tout de même une légère baisse de surface spécifique en parallèle d'une augmentation du diamètre moyen des pores après imprégnation de Pd), le Pd/CeO₂ usagé présente du fait de son cokage une surface spécifique deux fois moindre ainsi qu'un rayon moyen de pores plus élevé du fait du bouchage de pores de petite dimension, augmentant la part de pores plus larges dans la distribution globale. On constate par ailleurs que, du fait d'un caractère très régulier du rayon des pores dans CeO₂, le volume spécifique diminue pratiquement de pair avec la surface spécifique contrairement à un cas comme celui de Pd/K-OMS-2 évoqué plus haut où le bouchage des pores de petit rayon sur un support offrant un large spectre de tailles de pores a donné lieu à une perte massive de surface mais avec un volume cependant pratiquement stable.

Tableau 10 : surface spécifique, volume poreux et rayon moyen de pore des échantillons de CeO₂, Pd/CeO₂ frais et Pd/CeO₂ usagé.

Echantillon	Surface spécifique (BET) en m ² /g	Volume poreux (BJH) en Cm ³ /g	Rayon moyen des pores (BJH) en Å
CeO ₂	243	0,16	14,9
Pd/CeO ₂ frais	209,9	0,19	15,8
Pd/CeO ₂ usagé	106,1	0,10	18,6

b. Performances catalytiques sur Pd/CeO₂

a) Résultats en phase liquide

1- Amination en phase liquide avec l'aniline

Du fait de sa faible basicité et de l'effet mésomérique stabilisant qu'elle confère aux intermédiaires de réaction, l'aniline est souvent un agent d'amination de premier choix pour l'étude de l'amination des alcools.

i. Amination d'octanol par l'aniline

Nous avons ainsi tout d'abord étudié la réaction d'amination de l'octanol par l'aniline, réaction conduisant à la production de *N*-octylaniline et de *N*-phényloctylimine et mettant en jeu un alcool aliphatique modèle (l'octanol) permettant de premières observations avant de passer à des substrats d'importance économique et une amine aromatique plus facilement utilisable que l'ammoniac. Parmi les produits attendus, la *N*-octylaniline a été observée dans un certain nombre de cas, mais la 4-octylaniline (issue d'une substitution électrophile aromatique en para) n'est en revanche pas aperçue.

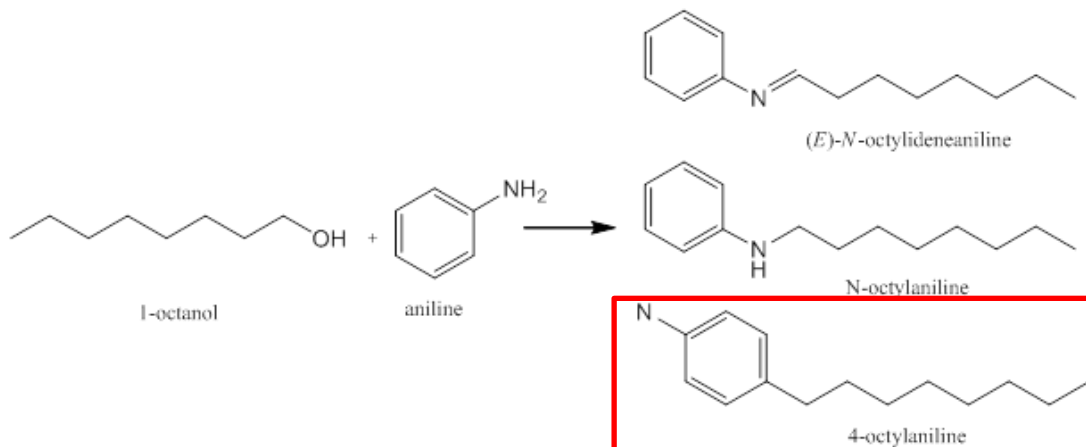
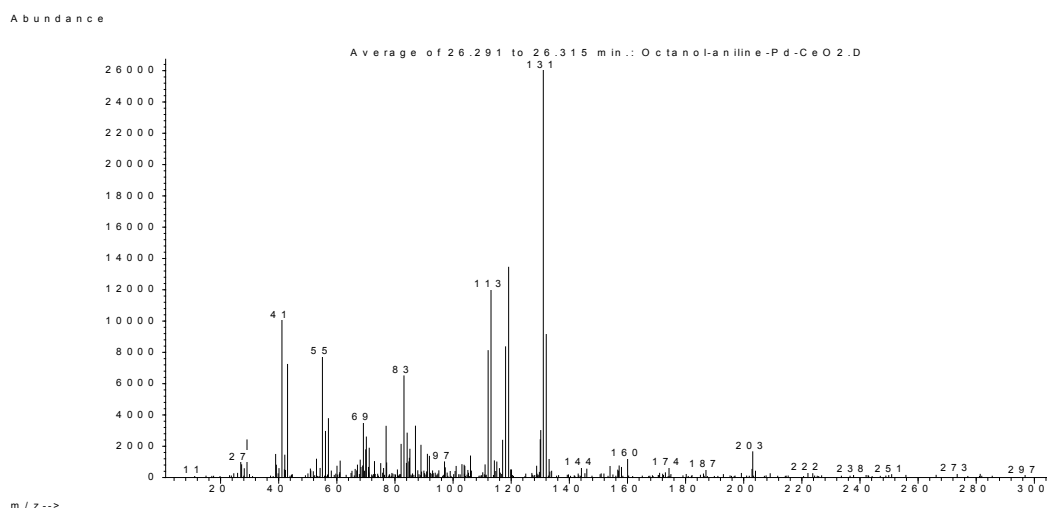


Schéma 2 : Amines et imine attendus par amination de l'octanol à l'aide d'aniline (encadré en rouge, la 4-octylaniline, produit parasite envisagé mais non observée).

La *N*-octylidèneaniline n'a pas été clairement identifiée faute de référence de calibration, mais un pic récurrent observé concomitamment à celui de l'amine, avec un temps de rétention différent peu de l'amine dont le spectre de masse indique une masse molaire globale (203 g/mol) et des *m/z* de fragments cohérents respectivement avec l'imine et avec des fragments possibles de l'imine (voir [figure 41](#)) et qui se trouve en plus grande quantité dans les expériences réalisées avec des catalyseurs non réduits a été identifié comme étant très probablement la *N*-phényloctylimine.



m/z	Fragment associé	m/z	Fragment associé	m/z	Fragment associé
27	C ₂ H ₅ (extrémité octyl)	83	C ₆ H ₁₃ (extrémité octyl)	144	N-butylidèneaniline C ₁₀ H ₁₂ N
41	C ₃ H ₇ (extrémité octyl)	97	C ₇ H ₁₅ (extrémité octyl)	160	N-pentylidèneaniline C ₁₁ H ₁₄ N
55	C ₄ H ₉ (extrémité octyl)	113	C ₈ H ₁₆ (extrémité octyl)	174	N-hexylidèneaniline C ₁₂ H ₁₆ N
69	C ₅ H ₁₁ (extrémité octyl)	119	N-éthylidèneaniline C ₈ H ₈ N	187	N-heptylidèneaniline C ₁₃ H ₁₈ N
77	C ₆ H ₅ (cycle benzène)	131	N-propylidèneaniline C ₉ H ₁₀ N	203	N-octylidèneaniline C ₁₄ H ₂₁ N

Figure 41 : spectre de masse du composé identifié comme *probablement* N-octylidèneaniline

a. Criblage catalytique avec des catalyseurs non réduits

Un criblage catalytique a été réalisé sur cette réaction en utilisant en premier lieu un certain nombre de catalyseurs de référence (2% wt. Pd/SiO₂, 2% wt. Pd/Al₂O₃, 2% wt. Pd/CeO₂, 5% wt. Pd/C) utilisés sous une forme non réduite. La réaction a été effectuée dans les conditions d'utilisation du carrousel Radley décrites en partie expérimentale (60 mg de catalyseur, 160 °C).

Les résultats sont représentés sur la [figure 42](#) (sélectivités exprimées par rapport à l'aniline).

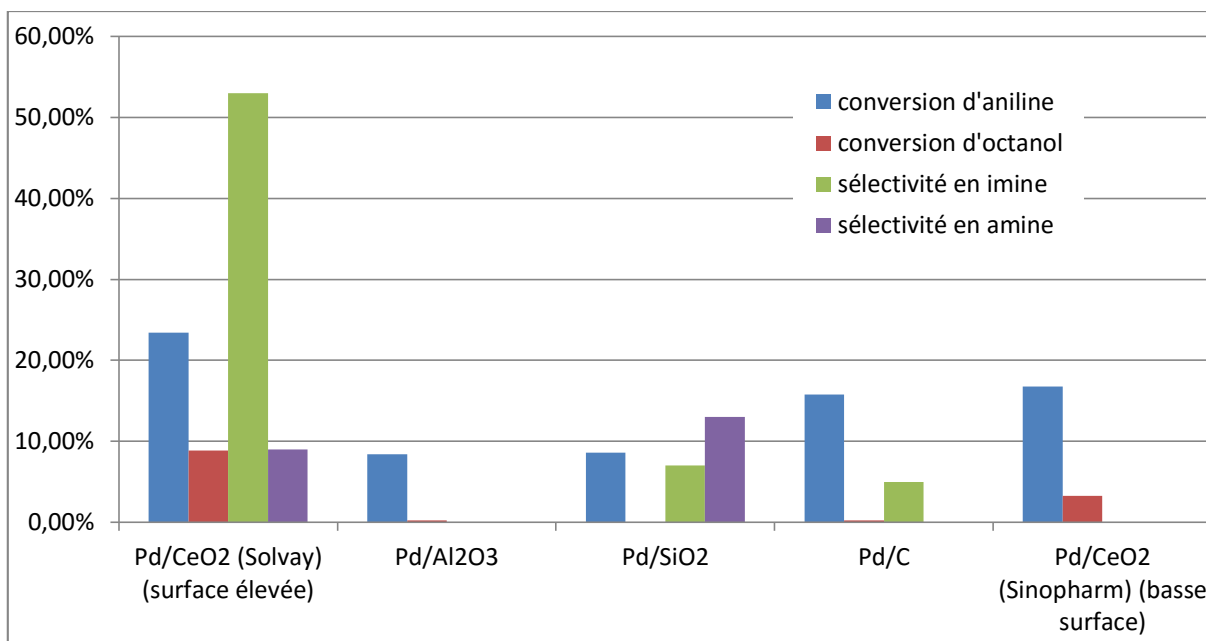


Figure 42 : conversion des réactifs et sélectivité en produits identifiés (*N*-octylaniline et *N*-octylidèneaniline) dans l'amination de l'octanol par l'aniline sur deux types de 2% wt. Pd/CeO₂ (différents au niveau de la surface spécifique), Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ et 5% wt. Pd/C.

Conditions : 160 °C, 3 h, 2 mmol d'aniline, 6 mmol d'octanol, 60 mg de catalyseur.

Ces résultats permettent de constater l'activité de Pd/CeO₂ en amination de l'octanol par l'aniline, contrairement aux autres catalyseurs dont la conversion est faible et qui produisent majoritairement des produits non identifiés (octène,...), et ce même sans réduction préalable. Il est par ailleurs intéressant de noter la conversion de 23% de l'aniline sur ce catalyseur (contre 8 à 17% pour les autres catalyseurs) et surtout la sélectivité en imine (53%) et en amine (9%) nettement plus importantes de la cérine à haute surface spécifique (Solvay, > 200 m²/g) par rapport à celle à basse surface spécifique (Sinopharm, < 10 m²/g).

b. Criblage avec des catalyseurs pré-réduits

Dans la continuité des premiers résultats montrant une sélectivité importante en imine mais très peu d'amine formée, un nouveau criblage a été réalisé avec des catalyseurs réduits sous flux de 5% H₂/N₂ à 130°C. Dans le but d'obtenir des résultats plus faciles à comparer à la fois entre eux et avec les conditions de réaction ont été un peu modifiées.

Par rapport aux précédentes conditions (simplement basées sur celles utilisées pour l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline), celles utilisées ici présentent plusieurs différences majeures :

- quantités de matière d'aniline et d'octanol similaires pour se placer dans des conditions stoechiométriques et pouvoir observer plus facilement si l'un ou l'autre des réactifs s'engage dans des réactions parallèles.

- températures plus élevées (180°C) et temps de réaction plus long pour favoriser des conversions assez élevées pour permettre une étude.

Température	180 °C
Temps de réaction	24 h
Réactifs	1 mmol aniline, 1 mmol octanol, 2 mL xylène
Catalyseur	60 mg

Les résultats sont reportés sur la [figure 43](#).

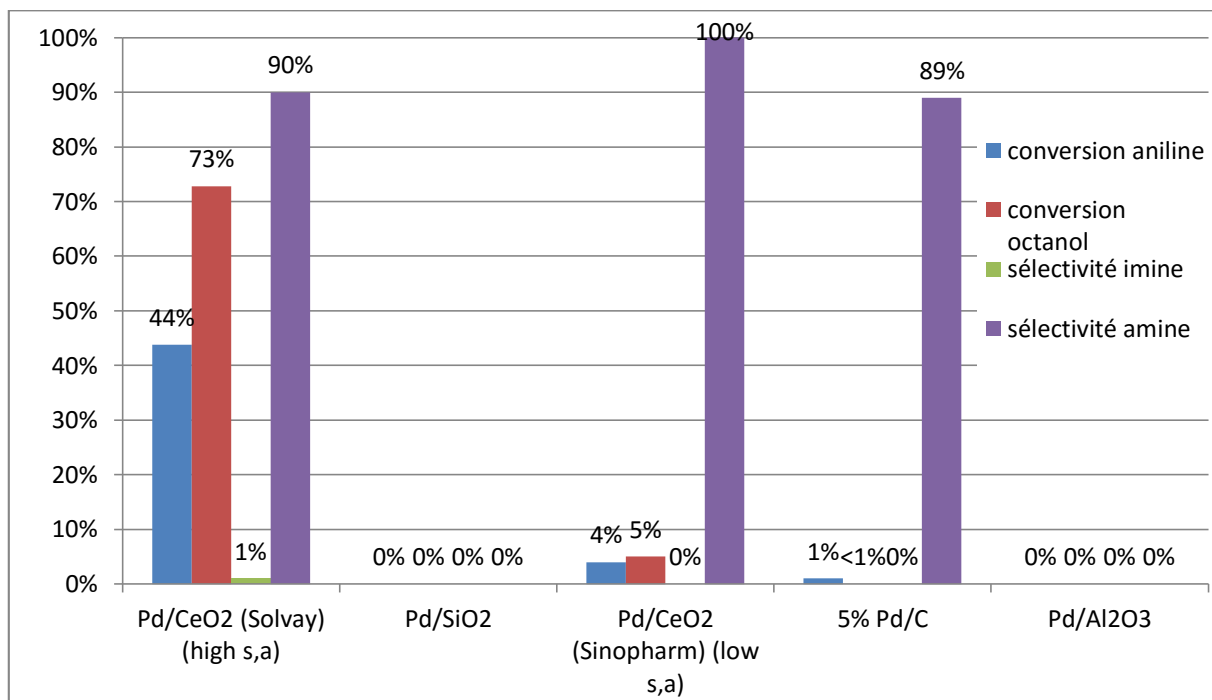


Figure 43 : conversion des réactifs et sélectivité en produits identifiés dans l'amination de l'octanol par l'aniline dans les conditions décrites sur deux types de Pd/CeO₂ (différents au niveau de la surface spécifique), Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ et Pd/C (catalyseurs réduits à 120 °C sous 5% H₂).

On constate une faible activité du catalyseur Pd/C qui montre une activité d'amination très faible mais digne d'être notée (comparativement à Pd/SiO₂ et Pd/Al₂O₃ qui restent inactifs) mais surtout, là encore, on observe une activité d'amination élevée des catalyseurs de type Pd/CeO₂, avec des sélectivités en amine de 90%. Par comparaison avec les résultats du catalyseur non réduit, on notera aussi une différence importante de réactivité en fonction de l'état d'oxydation du catalyseur (catalyseur réduit → amine comme produit principal ; catalyseur oxydé → imine). Il semble donc judicieux de continuer à étudier l'influence des paramètres de réaction de l'octanol avec l'aniline sur le catalyseur Pd/CeO₂ dans son état réduit. On peut par ailleurs aussi remarquer que si la sélectivité en amine par rapport à l'aniline convertie est toujours très élevée, une part non négligeable d'octanol semble être consommée par des réactions parallèles (déshydratation entre autres) comme on le remarque sur Pd/CeO₂ (particulièrement sur celui à surface spécifique élevée dont les fortes conversions permettent de voir les choses plus clairement).

c. Influence du rapport molaire octanol/aniline

L'influence sur les performances catalytiques du rapport molaire des réactifs a été étudiée pour des temps de réaction de 24 h. Les conditions sont les mêmes que celles utilisées dans les précédents tests sur les catalyseurs réduits, et nous avons fait varier le rapport molaire de 3/1 à 1/3 (tableau 11).

Tableau 11 : Performances du catalyseur Pd/CeO₂ (haute surface spécifique) réduit en amination de l'octanol avec l'aniline pour différents rapports octanol/aniline. (24h de réaction)

Rapport molaire	Mélange réactionnel	conversion aniline	conversion octanol	Sélectivité imine*	sélectivité amine*	Défaut de bilan carbone
(3/1)	645 mg octanol + 155 mg aniline + 49 mg cata	100%	47%	0%	93%	13,63%**
(1/1)	524 mg octanol + 383 mg aniline + 52,2 mg cata	66%	68%	3%	98%	0,15%
(1/3)	265 mg octanol + 569 mg aniline + 49,7 mg cata	16%	31%	12%	47%	5,26%**
				* : basé sur l'aniline		** : Présence de produits non calibrés (octène, amine tertiaire)

Il semble que le réactif limitant à privilégier soit l'aniline, qui semble n'être impliquée dans aucune réaction parallèle offre souvent des sélectivités en produits précises (du fait d'une condensation rapide avec les aldéhydes) contrairement à l'octanol dont la quantité de matière convertie tend à se répartir entre les réactions d'amination et de déshydratation. La configuration optimale semble donc, pour l'amination d'alcools aliphatiques, d'avoir l'aniline comme réactif limitant et de prévoir l'alcool en excès.

d. Influence du temps de réaction

Une étude sur l'influence du temps de réaction a été réalisée. Les réactions ont lieu dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'étude sur catalyseur réduit, mais avec des temps de réaction variant de 1 h à 24 h. La solution réactive utilisée possède un rapport molaire aniline/octanol de 1/3 suivant les recommandations du paragraphe précédent.

Les résultats sont reportés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Performances du catalyseur Pd/CeO₂ (haute surface spécifique) réduit en amination de l'octanol avec l'aniline pour différents temps de réaction.

	rapport molaire octanol / aniline	Rapport molaire octanol / Pd	conversion aniline	conversion octanol	Sélectivité imine*	sélectivité amine*	Défaut de bilan carbone
1 h	3	625	14%	6%	10%	34%	4,73%
2 h	3	625	22%	5%	3%	55%	2,19%
3 h	3	625	52%	21%	1%	99%	2,72%
24 h	3	527 ^a	100%	47%	0%	93%	13,63%
		^a issu de la série d'expérience précédente.			* : basé sur l'aniline		

On peut observer une augmentation de la conversion et de la sélectivité en amine avec l'augmentation de la durée de réaction. On constate de fait, à faible temps de réaction une sélectivité plus

forte en imine, produit intermédiaire de réaction étant subséquemment réduit pour donner l'amine. Ainsi, la sélectivité en imine diminue jusqu'à 0% alors que celle en amine secondaire ne cesse d'augmenter avec le temps de réaction. Après 24 h, la présence d'amine tertiaire non calibrée (environ 7% du bilan en aniline à priori) et de produits de déshydratation d'octanol explique la baisse de sélectivité apparente et le mauvais bilan carbone.

ii. Synthèse de phénylbenzylimine à partir d'alcool benzylique et d'aniline à température modérée (proche de la température ambiante)

L'expérience de Tomishige *et coll.* décrite dans *Angewandte international edition*⁷ sur la synthèse de phénylbenzylimine (imine intermédiaire de l'amination d'alcool benzylique avec l'aniline) à des températures proches de la température ambiante sur cérine nue a été reproduite avec notre propre cérine de haute surface spécifique (HSA-5 Solvay).

Les conditions de réaction sont :

Température	30 °C/ 60 °C
Temps de réaction	72 h / 24 h
Contenu de réacteur	2 mmol aniline, 1 mmol alcool benzylique, 50 mg CeO ₂

Tableau 13 : comparaison des résultats de Tomishige *et coll.* avec ceux obtenus à l'E2P2L

Tomishige <i>et coll.</i>⁵	48 h, 30 °C	24 h, 60 °C
Catalyseur	CeO ₂ (84 m ² /g)	CeO ₂ (84 m ² /g)
Pré-traitement	Calcination à 600° C	Calcination à 600 °C
Résultats	Rendement en imine de 75%	Rendement en imine de 96%
E2P2L	72 h, 30 °C	24 h, 60 °C
Catalyseur	CeO ₂ (240 m ² /g)	CeO ₂ (240 m ² /g)
Pré-traitement	Pas de calcination	Calcination à 500°C
Résultats	Rendement en imine de 9%	Rendement en imine de 100%

D'après les résultats (tableau 13), l'imine étudiée peut être synthétisée à des températures assez faibles sur la cérine, probablement grâce à la présence même à température ambiante d'une population de valence d'oxygène et de sites OH (i.e. des sites Ce³⁺ interagissant facilement avec les alcools pour former des alcoolates et favoriser la déshydrogénation⁸) sur CeO₂.⁶ Ceci montre l'importance des propriétés rédox du support dans la première étape (oxydante) de la réaction d'amination.

Il est toutefois nécessaire de procéder à une calcination de la cérine avant réaction afin d'éliminer les traces d'eau ou de CO₂ qui pourraient polluer les sites actifs.

2- Amination d'un alcool liquide par l'ammoniac

Etant donné l'importance des amines primaires pour de nombreuses applications en chimie, l'amination catalytique d'alcools avec l'ammoniac est une réaction de première importance. C'est pourquoi nous avons entrepris une série d'études d'amination à l'aide de l'ammoniac en autoclave.

i. Amination catalytique de l'alcool benzylique par l'ammoniac

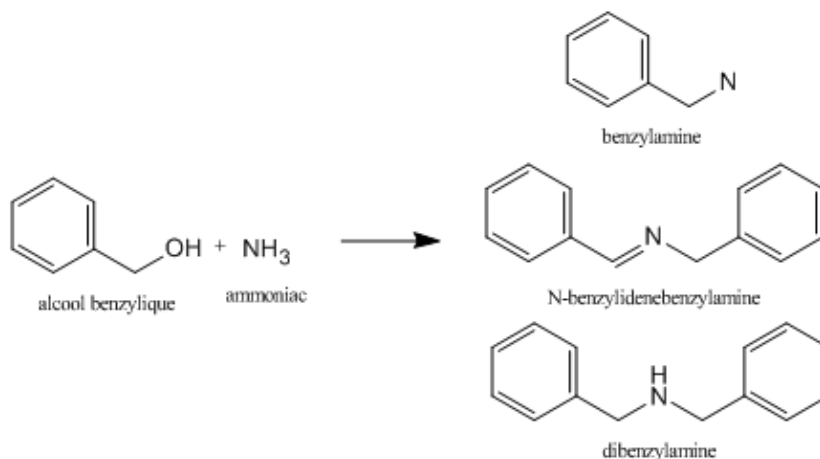


Schéma 3: Produits amines et imine attendus par amination de l'alcool benzylique à l'aide d'ammoniac.

Les premiers essais présentés ci-après ont été effectués avec l'alcool benzylique, souvent utilisé comme alcool de référence car son cycle aromatique stabilise par effet mésomère l'aldéhyde intermédiaire de réaction, le benzaldéhyde.

Les réactions ont été réalisées selon les conditions suivantes :

Température	160 °C
Temps de réaction	24 h
Masse d'ammoniac	≈ 1 g
Masse de solution d'alcool benzylique	1,8 g (concentration : 110 mg alcool/g solution)
Rapport molaire alcool/ammoniac	1/30
Catalyseur	60 mg de catalyseur (non réduit)

Les résultats sont reportés sur la [figure 44](#).

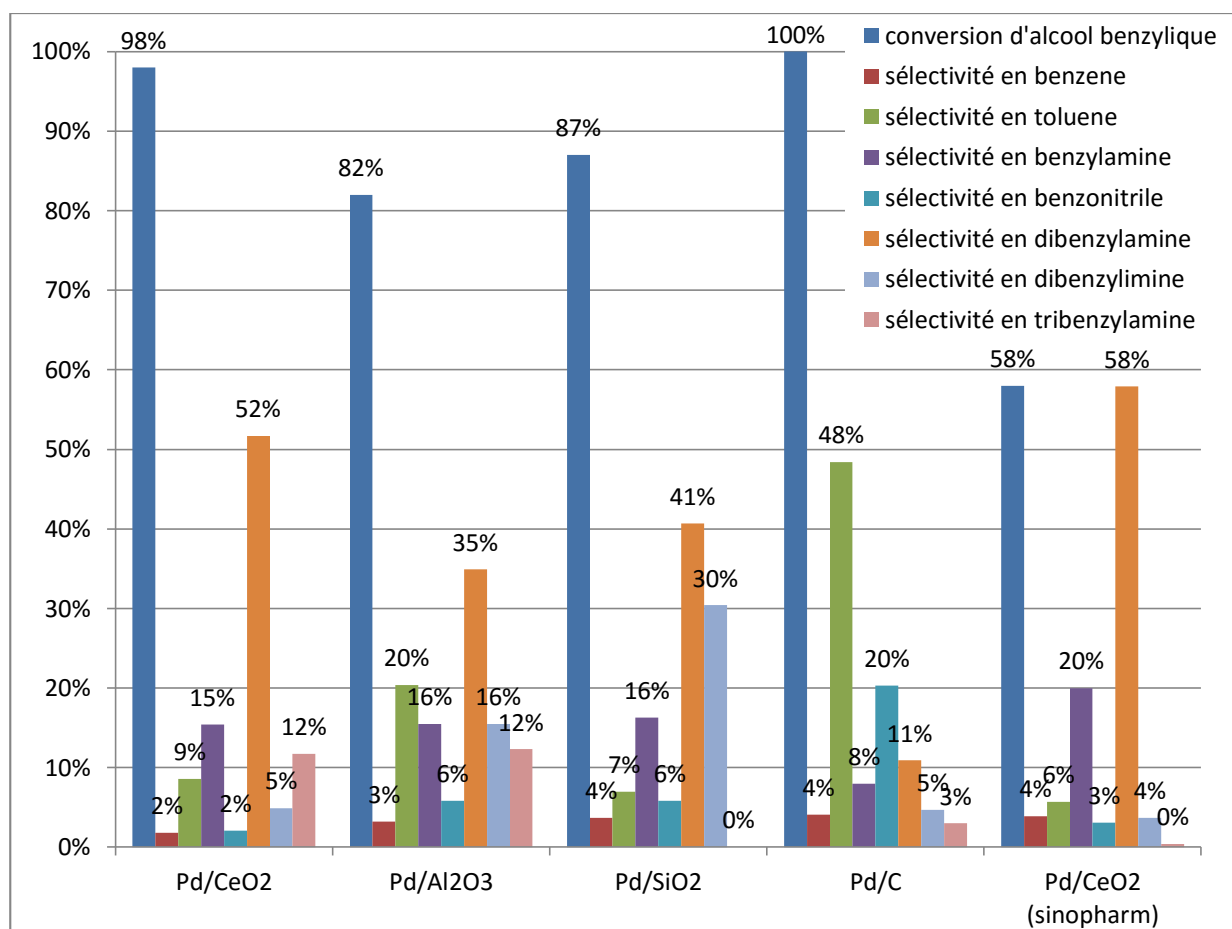


Figure 44 : Performances catalytiques en amination de l'alcool benzylique par l'ammoniac en présence de différents solides.

On observe une conversion à *minima* de presque 60% de l'alcool benzylique sur tous les catalyseurs testés, avec la formation significative d'amines. On distingue toutefois particulièrement le Pd/CeO₂ préparé à partir de la cérine Solvay qui présente une conversion de 98% avec une sélectivité importante en amine secondaire (52-58%) et non négligeable en amine tertiaire (12%). On constate par ailleurs que le Pd/CeO₂ Sinopharm semble présenter une sélectivité du même ordre en amination mais catalyser les réactions moins efficacement (peut être du fait de sa plus faible surface spécifique (10 m²/g << 200 m²/g)) avec une conversion plus faible et une sélectivité plus orientée vers les amines primaires que l'échantillon préparé à partir de la cérine Solvay. Ceci probablement dû au fait que, ce dernier catalysant les premières réactions moins efficacement la réalisation des réactions subséquentes se trouve entravée par des quantités de réactifs (d'amine primaires pour l'amination secondaire puis d'amines secondaires pour l'amination tertiaire) qui augmentent plus difficilement.

Deux résultats supplémentaires méritent aussi d'être soulignés :

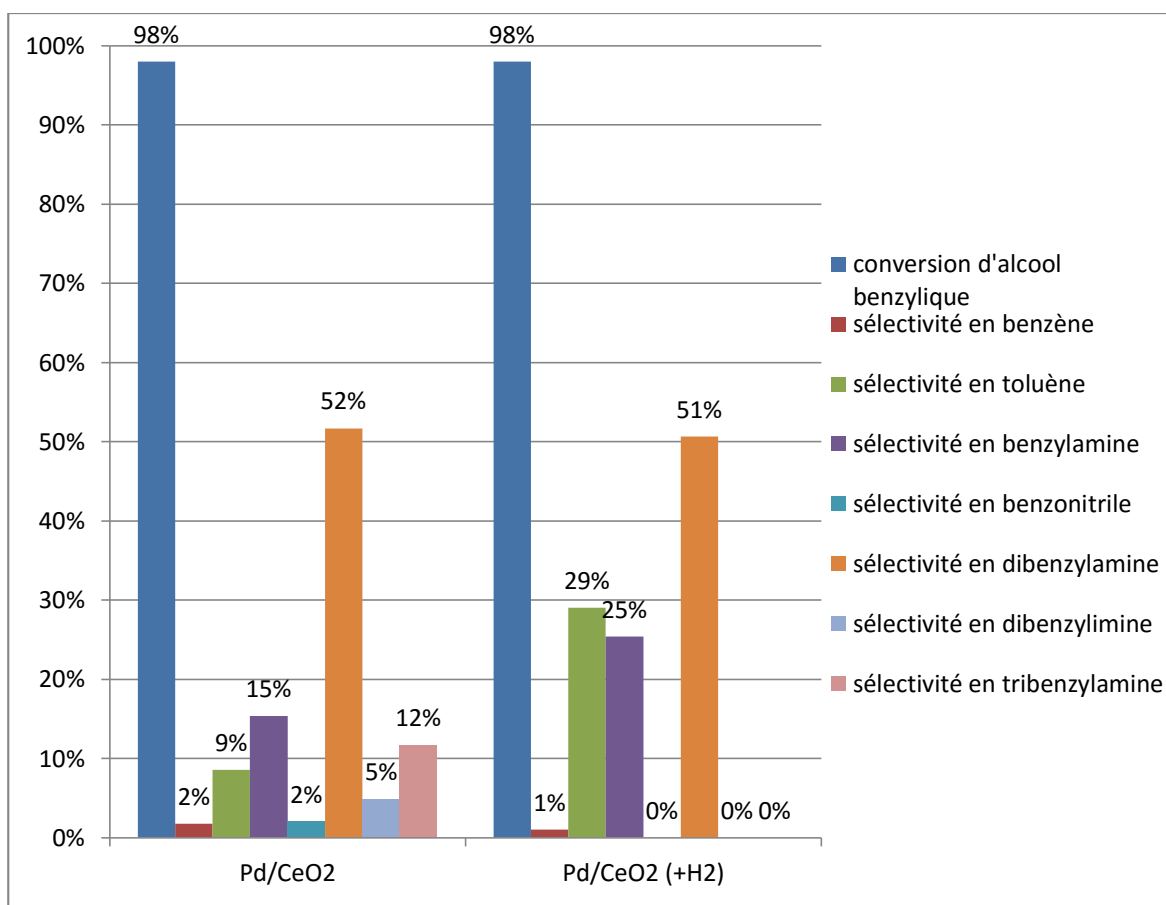
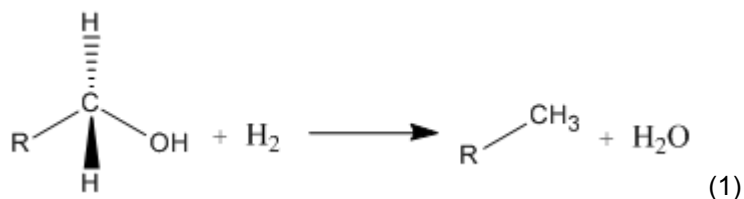


Figure 45 : Performances en amination de l'alcool benzylique par l'ammoniac en présence/absence d'H₂ sur le catalyseur Pd/CeO₂ à base de cérine Solvay.

Comme on peut le voir sur la [figure 45](#), l'addition de 1 bar de H₂ n'a pas réellement eu d'influence sur la réactivité du système. En revanche, on remarque quelques changements de sélectivité : tout d'abord, les produits insaturés (imines et nitriles) ont disparu, sans doute hydrogénés vers leurs équivalents saturés respectifs (amine primaire ou secondaire). Le véritable changement observé est cependant plutôt la multiplication par trois de la sélectivité du système en toluène, issu de la déshydratation hydrogénolysante (voir équation 1) de l'alcool benzylique sur les catalyseurs métalliques qui est évidemment favorisée en présence de H₂.



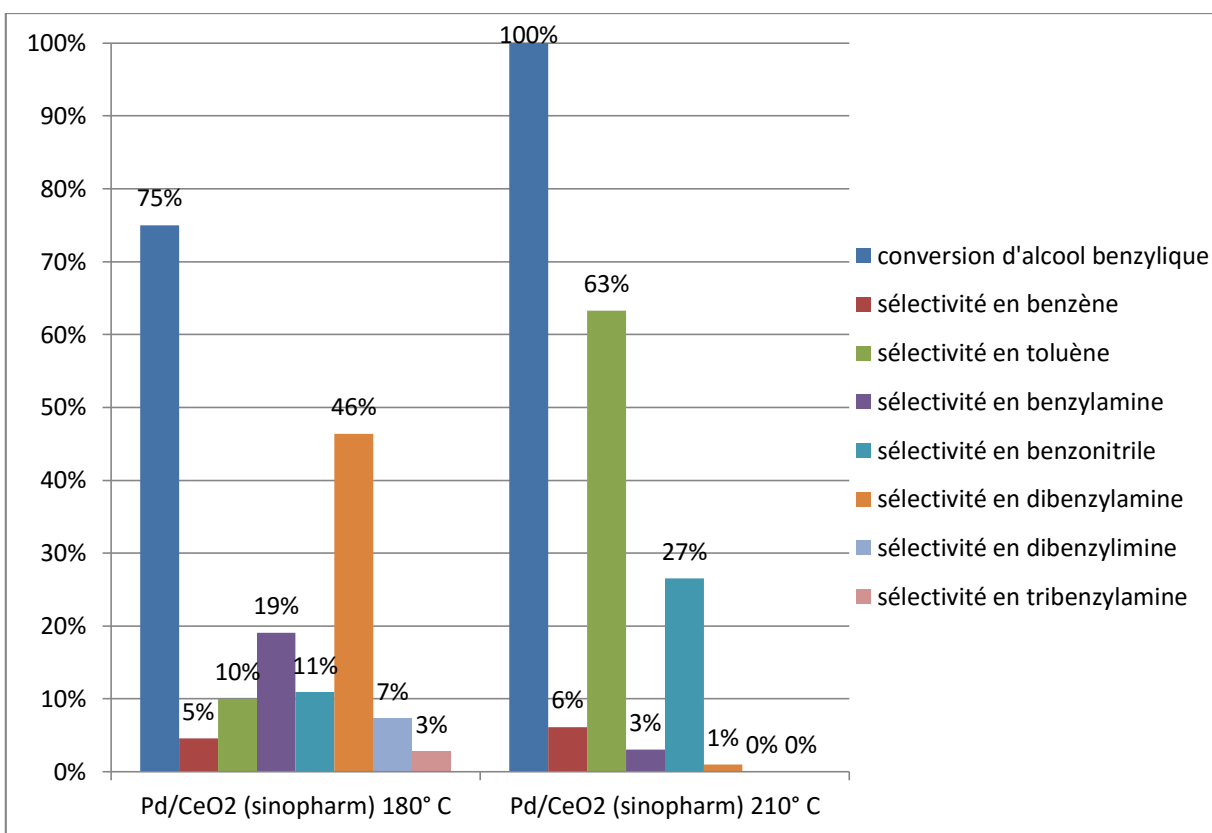


Figure 46 : Performances en amination de l'alcool benzylique par l'ammoniac à 180 °C et 210 °C sur le catalyseur Pd/CeO₂ à base de cérine Sinopharm.

Le deuxième résultat remarquable concerne les conséquences d'une température plus élevée sur les sélectivités de la réaction, observées ici sur le catalyseur à base de cérine Sinopharm (Figure 46).

On constate qu'une température plus élevée favorise la réaction de déshydratation par hydrogénolyse de l'alcool benzylique, faisant du toluène le produit majoritaire avec une sélectivité bondissant de 11% à 62%. Cette réaction, consommatrice de H₂, semble être alimentée par la formation massive de benzonitrile très insaturé (2 H₂ libérés au cours de la synthèse depuis l'alcool) dont la sélectivité est multipliée par deux (12% → 24%) au dépens des amines (bilan en H₂ théorique nul au cours de la synthèse depuis l'alcool) qui sont pratiquement absentes à hautes températures.

ii. Amination catalytique d'octanol par l'ammoniac gazeux

Après ces premiers tests avec un alcool aromatique, l'étude a été poursuivie avec un alcool aliphatique lui aussi largement connu et pouvant servir de modèle pour les réactions d'amination d'alcools aliphatiques : l'octanol.^{9,10}

a. Criblage avec les catalyseurs réduits

Les tests ont été réalisés en utilisant des catalyseurs Pd/CeO₂ et Pd/(oxydes mixtes) pré-réduits sous 5% H₂/N₂ à 120 °C.

Les conditions de réaction sont celles décrites précédemment dans les « méthodes expérimentales » (température de 180 °C).

Les résultats peuvent être consultés dans le tableau 14.

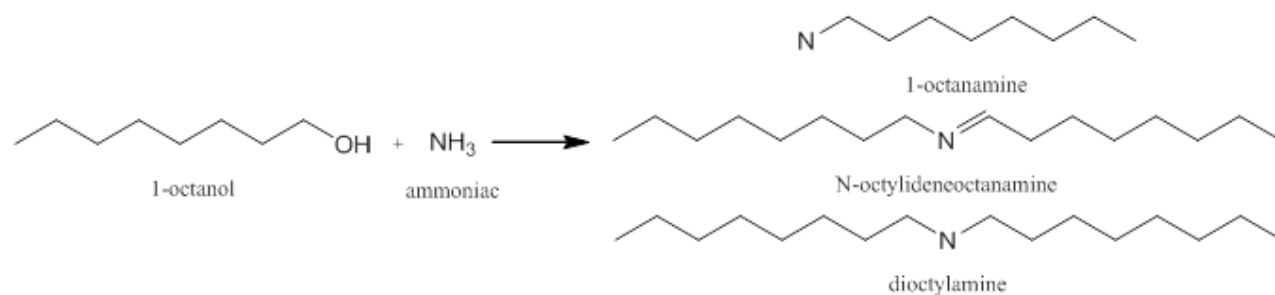


Schéma 4: Produits amines et imine attendus dans la réaction d'amination de l'octanol à l'aide d'ammoniac.

Tableau 14 : Performances en amination de l'octanol à l'aide d'ammoniac sur différents catalyseurs Pd supportés sur oxydes mixtes réduits (en rouge : résultats de référence de l'E2P2L sur un catalyseur non testé dans cette série (Pd/Ce-Pr) et avec une masse plus importante (70 mg) de Pd/CeO₂ pour comparaison).

Catalyseur	Pd/CeO ₂ red	Pd/Ce-Pr (70-30) red	Pd/Ce-La (75-25) red	Pd/Ce-Zr (58-42) red	Pd/Ce-Zr (20-80) red	Pd/Ce-Zr-La (86-10-4) red	Pd/CeO ₂ red
Masse de catalyseur	43 mg	≈70 mg	57 mg	63 mg	67 mg	66 mg	≈70 mg
conversion d'octanol	35%	49%	30%	6%	1%	43%	48%
Sélectivité en octylamine	17,8%	13%	20%	16%	0%	24,3%	14%
Sélectivité en dioctylamine	57,2%	52%	50%	10%	0%	61,7%	51%
Sélectivité en dioctylimine	0,4%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Sélectivité en trioctylamine	20,6%	16%	13,3%	0%	0%	3,63	18%
Sélectivité en octanenitrile	9%	19%	7%	26,3%	27%	6,4%	17%
Défaut de bilan carbone	-1,7%		3%	2,9%	0,8%	1,7%	

On constate que l'utilisation d'oxydes mixtes modifie l'activité catalytique dans des proportions variables. On peut classer les performances de la manière suivante : CeO₂ (rendement amination global - primaire + secondaire + tertiaire - = 40%) ≈ Ce-Pr > Ce-Zr-La (39%) > Ce-La (25%) > Ce-Zr (< 5%). La cérine semble être un support particulièrement efficace et l'associer à d'autres oxydes peut soit permettre

d'obtenir un catalyseur sensiblement aussi efficace (Ce-Pr, à suivre de près de même que l'oxyde de Pr), légèrement moins efficace (Pr-La) ou notablement moins efficace (la série des Ce-Zr). Ceci semble même être confirmé par le fait que l'on ait une activité décroissante avec l'augmentation de la proportion en oxyde tiers au sein de l'oxyde mixte dans certains cas.

En dernier lieu, on notera que la plupart de ces catalyseurs ne semble pas particulièrement privilégier la formation des amines primaires. Plus le catalyseur offre une conversion élevée et plus, comme on peut le voir sur la [figure 47](#), la proportion d'amines supérieures (secondaires et tertiaires) est importante. La seule exception à cette règle est le catalyseur Pd/Ce-La-Zr (seul à apparemment favoriser un peu plus la formation d'amine primaire).

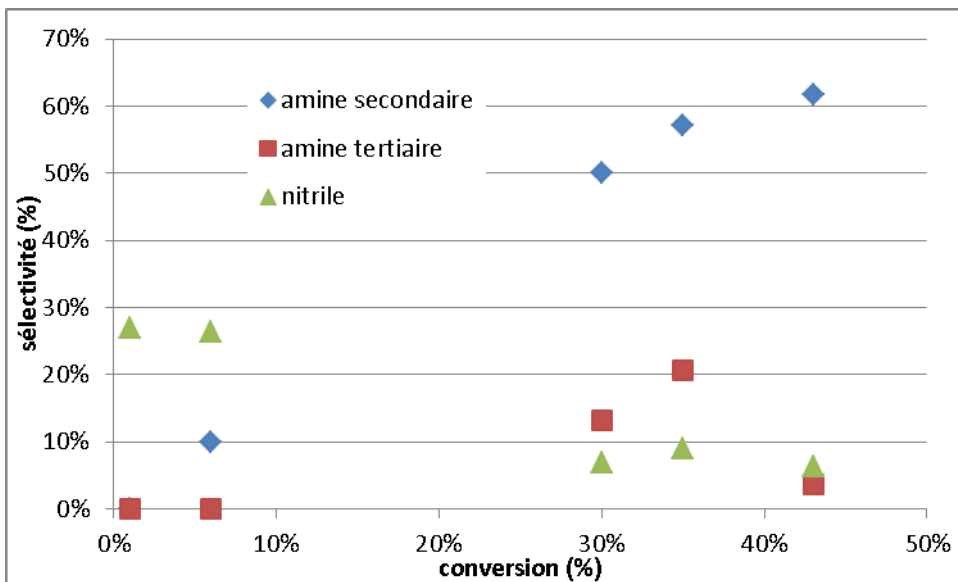


Figure 47 : Sélectivités en fonction de la conversion pour les catalyseurs évoqués dans le Tableau 12.

b) Résultats en phase gaz

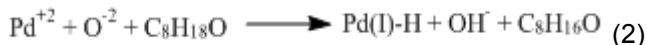
Suite aux résultats observés en phase liquide, le catalyseur Pd/CeO₂ préparé à partir de la cérine Solvay a aussi été utilisé en amination d'alcool (octanol) en phase gaz. Les tests en phase gaz ont été réalisés sur le bâti catalytique en configuration « ammoniac ». Sauf indication contraire, les conditions de réaction sont celles décrites dans le chapitre « méthodes expérimentales ».

1- Influence de la température de réduction sur les performances catalytiques

L'amination en phase gaz de l'octanol par l'ammoniac a été réalisée sur des catalyseurs Pd/CeO₂ réduits *in situ* sous 5%H₂/N₂ à différentes températures sélectionnées à partir des résultats de TPR, soit à 75 °C (au niveau de la température de réduction de PdO et de CeO₂ par spilling-over), à 130 °C (au-dessus de la température de réduction de PdO mais en dessous de celle de réduction de CeO₂ par interaction directe avec H₂), et à 350 °C (début de réduction de CeO₂ par interaction directe avec H₂).

Les résultats sont montrés sur la [figure 49](#).

On constate en premier lieu une conversion nettement inférieure lors du test avec les catalyseurs réduits à 75 °C et 350 °C. Pour le catalyseur réduit à 350 °C ceci peut s'expliquer, à la vue des résultats SPX vus précédemment, par un degré d'oxydation moyen du Pd plus faible et une plus faible population de sites Pd²⁺ à même de réaliser la réaction de déshydrogénation suivant l'équation (2).



Pour le catalyseur réduit à 75 °C la raison n'est probablement pas à chercher de ce côté, le Pd ayant peu de chances d'être mieux réduit à plus basse température, mais sans doute plutôt du côté d'une réduction moindre du support CeO₂. En effet la littérature souligne que l'adsorption d'alcools sur un catalyseur à base de Pd a souvent lieu au niveau des valences d'oxygène ou des groupes OH soit par le biais de liaisons hydrogène avec les sites hydroxydes formés au cours de la réduction soit par formation d'un alcoolate avec le site acide de Lewis formé au cours de la réaction ([figure 48](#)). Si la population de ces sites d'adsorption est faible du fait d'une moindre réduction du support, l'adsorption de l'alcool est moindre et le catalyseur est donc moins actif.

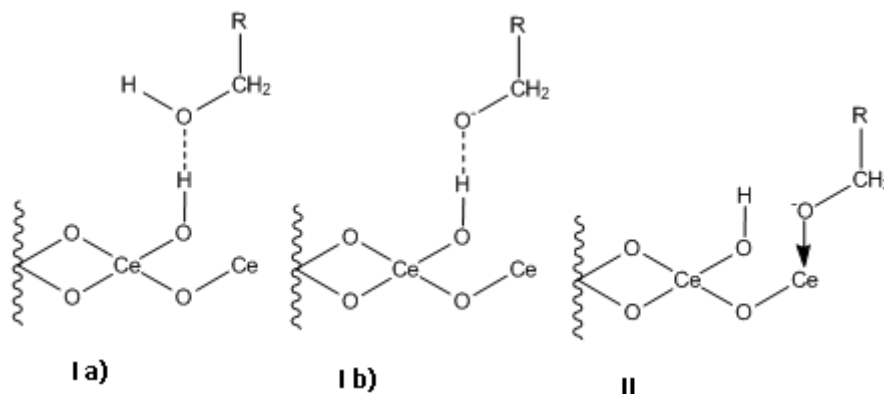


Figure 48 : différents cas de figures d'adsorption d'alcool sur un catalyseur à base de CeO₂ : I (a et b) : liaison hydrogène ; II : interaction acide-base de Lewis entre Ce et O.¹¹

Par ailleurs on observe une importante différence de comportement entre les catalyseurs réduits à différentes températures. On notera en premier lieu que seul le catalyseur réduit à 130 °C est sélectif en amine primaire (qui est même le produit majoritaire) alors que les deux autres températures de réduction tirent la sélectivité vers l'amine secondaire et le nitrile. La sélectivité en amine primaire du catalyseur réduit à 130 °C n'a pas à l'heure actuelle d'explication prouvée (et représente même une étrangeté vu que les catalyseurs au Pd favorisent généralement les amines secondaires) nous laissant au stade de proposer une hypothèse de présence importante de sites particuliers (sites d'arête ou de coin) sur la particule de Pd. La sélectivité en nitrile quant à elle est inversement proportionnelle à la conversion car une conversion plus importante d'octanol engendre une quantité plus importante d'hydrogène sur le catalyseur et donc une baisse de la sélectivité en produits de déshydrogénation comme le nitrile.

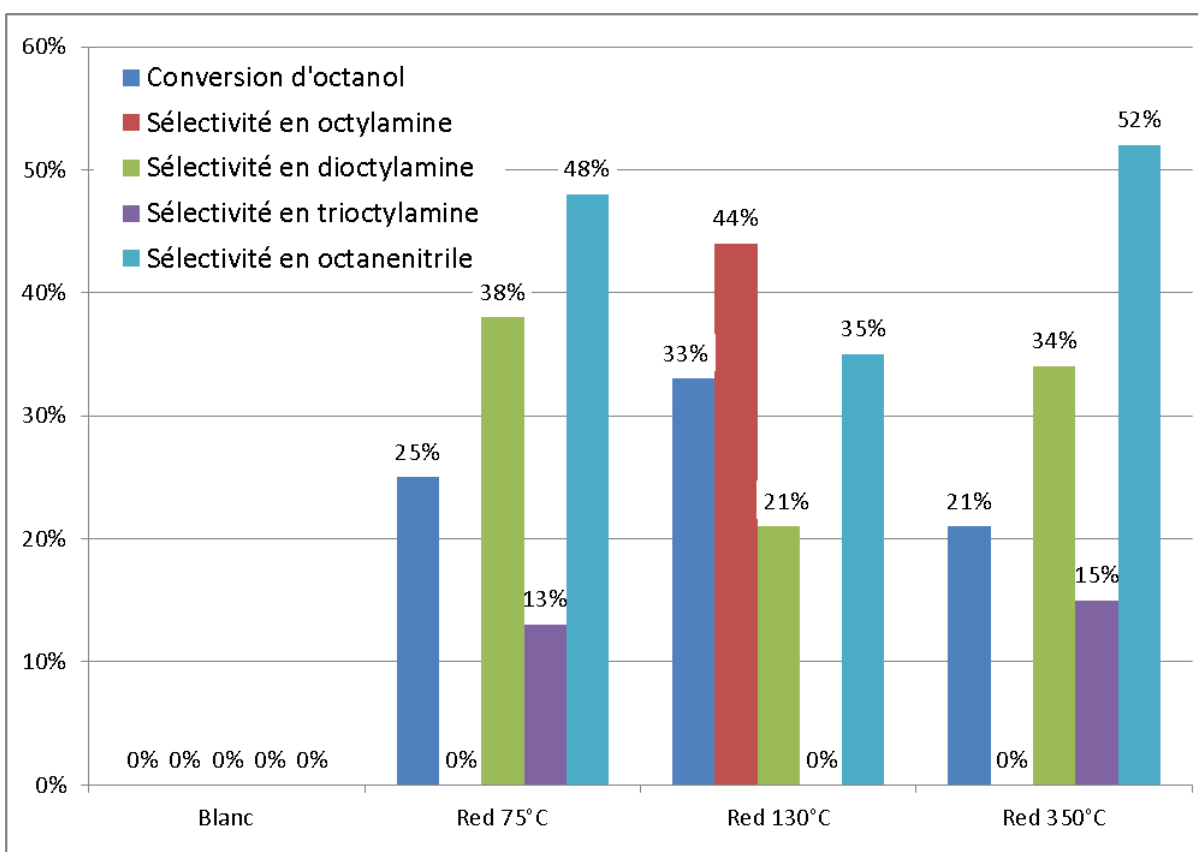


Figure 49 : Performances en amination phase gaz de l'octanol à l'aide d'ammoniac sur des catalyseurs pré-traités sous hydrogène à 75 °C, 130 °C et 350 °C.

Conditions : 240 °C, 5 h, 0.5 mL/h d'octanol, 3.6 mL/min de NH₃, 3 mL/min de N₂.

2- Recyclage et réutilisation du catalyseur PdCeO₂

Le profil ATG de Pd/CeO₂ après réaction ayant suggéré un cokage de la surface, une expérience de décokage suivie d'une réduction du catalyseur *in situ* après réaction a été effectuée afin de vérifier sa stabilité thermique et sa régénéralité.

Pour ce faire, le réacteur contenant le catalyseur désactivé a d'abord été placé sous flux d'air (50 mL/min) pendant 2 h à 240 °C, puis le catalyseur a été re-réduit *in situ* sous 5% H₂/N₂ dans les mêmes conditions que celles utilisées avant sa première utilisation.

Les résultats sont donnés sur le graphe de la [figure 50](#).

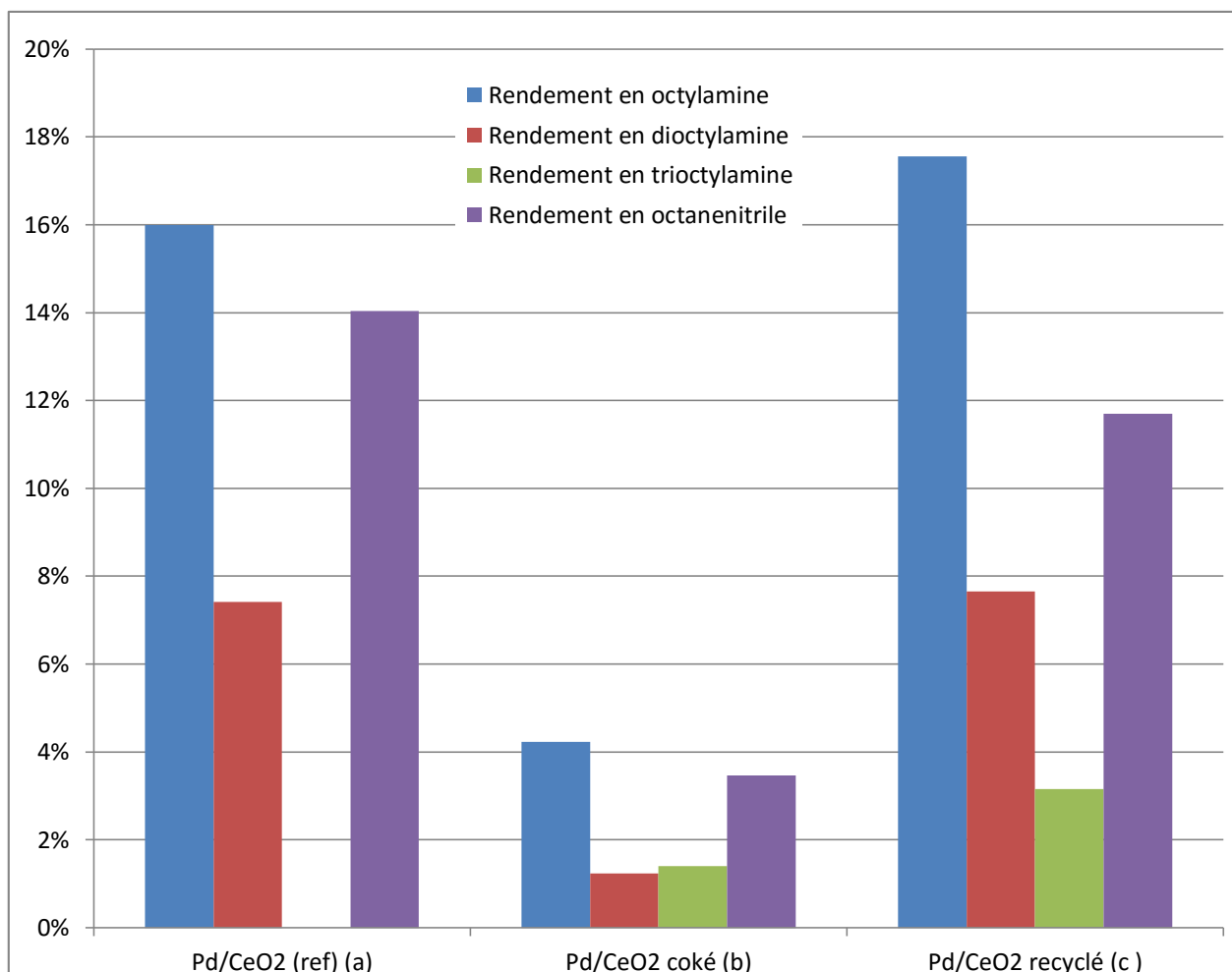


Figure 50 : rendements de la réaction d'amination de l'octanol par l'ammoniac sur la même charge catalytique fraîche (a), cokée (b) et après recyclage (c).

Conditions : 240 °C, 5 h, 0.5 mL/h d'octanol, 3.6 mL/min de NH₃, 3 mL/min de N₂.

On peut constater qu'à l'exception de la formation d'une petite quantité de trioctylamine (3% de rendement sur le catalyseur recyclé) les rendements en différents produits de la réaction sont similaires lors de la première et de la seconde utilisation (à 1 ou 2% près). En revanche, sans le cycle d'élimination du coke, les rendements en produits recherchés sont sensiblement dégradés (inférieurs à 5%). Ceci démontre la stabilité et la recyclabilité du catalyseur Pd/CeO₂ dans la réaction d'amination de l'octanol par l'ammoniac.

3- Influence du débit de gaz porteur sur les performances de Pd/CeO₂ en amination de l'octanol par l'ammoniac

L'influence du débit de gaz porteur sur le rendement en amines et imines a été étudiée par l'intermédiaire d'une série d'expériences d'amination de l'octanol avec un flux de gaz porteur variant de 0 à 12 mL/min. Les résultats sont reportés dans le tableau 15.

Tableau 15 : influence du temps de contact sur l'amination en phase gaz de l'octanol par l'ammoniac en présence de Pd/CeO₂.

Flux d'azote	conversion	Sélectivité amine primaire	Sélectivité imine secondaire	Sélectivité amine secondaire	Sélectivité amine tertiaire	Sélectivité nitrile	Défaut de bilan carbone*
N ₂ = 12 mL/min	23%	0%	6%	18%	2,7%	18%	13%
N ₂ = 6 mL/min	36%	0%	9%	10%	2,1%	14%	24%
N ₂ = 3 mL/min (ref)	38%	13%	10%	8%	2,5%	15%	23%
N ₂ = 0 mL/min	36%	16%	19%	6%	5,7%	15%	14%

* : lié à des produits non calibrés (diocylether) ou non identifiés, le bilan massique excluant les fuites.

On constate que l'augmentation du temps de contact associée à la baisse du flux de gaz porteur entraîne une augmentation du rendement en amines primaire. Dans le même temps, on constate aussi une baisse de sélectivité en amine secondaire (divisée par trois au cours de la baisse du flux de gaz porteur) qui pourrait montrer une certaine instabilité de ce produit.

4- Influence du rapport octanol/ammoniac sur les performances de Pd/CeO₂ en amination de l'octanol par l'ammoniac

L'influence du rapport octanol/ammoniac dans le flux réactif sur le rendement en amines et imines a été étudiée. En application des résultats du paragraphe précédent, les réactions ont été effectués sans gaz porteur tierce. Les résultats sont reportés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Influence du rapport NH₃/octanol sur les performances en amination phase gaz de l'octanol par l'ammoniac en présence de Pd/CeO₂.

Case	Conversion	Sélectivité amine primaire	Sélectivité imine secondaire	Sélectivité amine secondaire	Sélectivité amine tertiaire	Sélectivité nitrile	Défaut de bilan carbone*
NH ₃ /octanol = 3 (ref)	36%	16%	19%	6%	5,7%	15%	14%
NH ₃ /octanol = 2,14	35%	14%	17%	5%	4,7%	13%	16%
NH ₃ /octanol = 1,42	35%	10%	21%	4%	10%	9%	16%

* : lié à des produits non calibrés (diocylether) ou non identifiés, le bilan massique excluant les fuites.

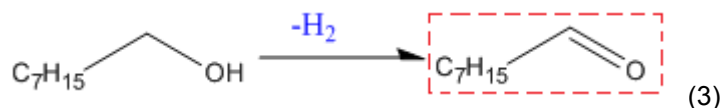
On observe une conversion apparemment constante de l'octanol mais avec une baisse de la sélectivité en amines primaires et secondaires à la faveur de celle en amine tertiaires et en imine secondaire quand le rapport diminue, ce qui fait sens étant donné qu'une moindre disponibilité d'ammoniac rend l'octanal généré par la déshydrogénation de l'octanol plus susceptible de réagir avec une autre amine.

5- Étude du mécanisme de la réaction d'amination de l'octanol par l'ammoniac en présence de Pd/CeO₂

Après avoir observé l'activité de Pd/CeO₂ sur plusieurs réactions d'amination, nous nous sommes attachés à la compréhension du mécanisme de ces réactions et notamment à trouver une explication concernant l'activité particulièrement remarquable du catalyseur Pd/CeO₂. Pour cela, nous avons entrepris de réaliser de manière découplée les étapes de la réaction d'amination de l'octanol suivant le mécanisme dit de « Borrowing hydrogen » ainsi que différentes réactions parasites envisagées et d'étudier l'influence des composants du catalyseur (Pd et CeO₂ indépendamment l'un de l'autre) ainsi que celle de leur interaction dans ces réactions-étapes.

i. Expérience de déshydrogénation de l'octanol sur Pd/CeO₂

Notre hypothèse de départ est que l'amination de l'octanol sur Pd/CeO₂ fonctionne suivant un mécanisme dit de « Borrowing hydrogen ». Néanmoins, en l'absence d'observations de certains intermédiaires de réaction (notamment l'octanal et l'octylimine), il est difficile de se prononcer directement sur le sujet, d'où la nécessité de vérifier en premier lieu la capacité de Pd/CeO₂ à déshydrogéner l'octanol, ce qui constitue la première étape d'un mécanisme de borrowing hydrogen [réaction (3)].



Cette réaction a été effectuée dans des conditions correspondant aux conditions standards d'utilisation du bâti en configuration « ammoniac » (voir partie expérimentale). La seule différence réside en l'absence d'ammoniac afin d'éviter de faire réagir l'octanal. On observe une conversion de 5% de l'octanol, l'octanal étant le produit majoritaire avec 60% de la sélectivité (les 40% restants sont principalement devenu du dioctyléther). Pour rappel, le blanc (visible en figure 49) ne montrait aucune activité quelle qu'elle soit.

On constate donc une certaine activité de Pd/CeO₂ dans la réaction de déshydrogénation de l'octanol. La faible conversion peut quant à elle s'expliquer, étant donné la capacité déjà démontrée de Pd/CeO₂ à catalyser aussi l'hydrogénation des alcools¹²⁻¹³, au travers d'un équilibre entre déshydrogénation de l'octanol vers l'octanal et ré-hydrogénation de l'octanal ainsi formé en utilisant les hydrogènes encore adsorbés sur le catalyseur. Dans le cas des expériences d'amination, cet équilibre est déplacé en faveur de la déshydrogénation du fait de réactions rapides avec l'ammoniac présent en excès et consommant l'octanal ainsi formé (voir paragraphes suivant), ce qui explique l'importante différence de conversion en octanol entre ce test de déshydrogénation et les tests d'amination menés dans des conditions similaires.

Au vu du précédent résultat nous pouvons postuler que la réaction majoritaire de l'octanol sur notre catalyseur dans les conditions présentes est la déshydrogénéation (première étape d'une amination par « borrowing hydrogen »). Ceci associé au fait que le mélange réactionnel issu de nos réactions d'amination présente une composition cohérente avec le mécanisme dit de « borrowing hydrogen », nous pouvons commencer à établir une première ébauche de schéma réactionnel (figure 51).

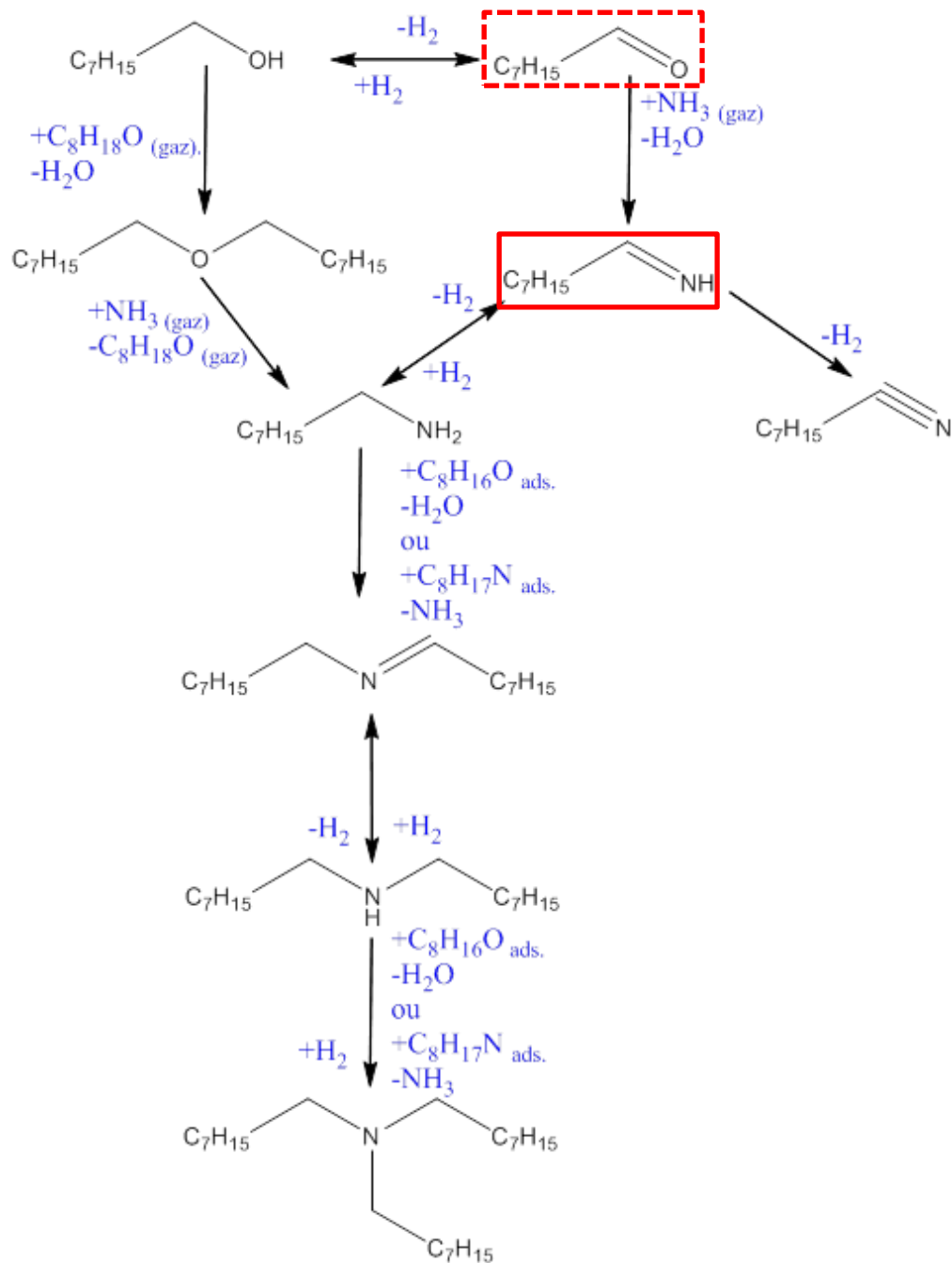


Figure 51 : Proposition de schéma réactionnel pour la réaction d'amination de l'octanol par NH_3 sur le catalyseur Pd/CeO₂ (cadre rouge : intermédiaire non isolé ; cadre pointillé : intermédiaire isolé lors d'expériences annexes).

ii. Expérience de condensation de l'octanal avec l'ammoniac

Afin de vérifier le schéma réactionnel proposé étape par étape et de comprendre le rôle du catalyseur sur chacune d'entre elles, des expériences de condensation de l'octanal ont été réalisées sur Pd/CeO₂, CeO₂ (support seul) et Pd/SiO₂ (phase métallique sur support inerte).

Sauf indication contraire, les réactions ont été effectuées dans les mêmes conditions que les réactions d'amination d'octanol en remplaçant simplement l'octanol par l'octanal.

Les résultats sont présentés dans le tableau 17.

Les faibles sélectivités en produits identifiés limitent la portée des conclusions qui peuvent être tirées de ces expériences, mais quelques points méritent cependant d'être soulignés. Tout d'abord, on constate que, même à blanc et à des températures nettement inférieures à celles utilisées pour l'amination (200 °C << 240 °C), la conversion d'octanal est presque totale, montrant la grande réactivité du substrat et confirmant que la différence de réactivité entre la déshydrogénation de l'octanol et son amination est liée à une réaction rapide de l'octanal en présence de NH₃ et donc à une modification de l'équilibre hydrogénation/déshydrogénation. La très grande réactivité de l'octanal se constate aussi dans les résultats du tableau 19 par l'absence d'octylamine, qui semble avoir intégralement réagi pour donner de l'octanenitrile ou des produits plus lourds en réagissant très rapidement avec l'octanal passant à sa portée.

Les détails de l'influence du catalyseur sont difficiles à identifier sur cette étape du schéma réactionnel cependant vu la réactivité démontrée par l'octanal il est probable que le rôle du catalyseur soit ici limité à favoriser la circulation du H₂ et la sélectivité en produits recherchés et que les causes de son efficacité sur le système global sont à chercher du côté des étapes d'hydrogénation / déshydrogénation.

Tableau 17 : résultats de condensation d'octanal avec NH₃ dans différents milieux catalytiques.

Catalyseur	Conversion	Sélectivité octylamine	Sélectivité octanol	Sélectivité octanenitrile	Sélectivité dioctylamine	Sélectivité dioctylimine	Rapport molaire amine /imine/ produits secondaires
CeO ₂ 240 °C	99%	0%	11%	11%	3%	4,6%	95/140/437 (R ₂ NH/R ₂ N = 0,67)
CeO ₂ 200 °C	95%	0%	12%	8%	4,6%	3,8%	87/71/223 (R ₂ NH/R ₂ N = 1,23)
Blank 240 °C	99%	0%	9%	0%	3,7%	4,6%	113/140/365 (R ₂ NH/R ₂ N = 0,8)
Blank 200 °C	98%	0%	8%	7%	3,7%	2,5%	76/51/358 (R ₂ NH/R ₂ N = 1,49)
Pd/CeO ₂ 240 °C	99%	0%	9%	14%	6,3%	3,9%	158/98/154 (R ₂ NH/R ₂ N = 1,62)
Pd/SiO ₂ 240 °C	99%	0%	8%	11%	0%	4,3%	0/90/330 (R ₂ NH/R ₂ N=0)

iii. Caractérisation des sites actifs d'hydrogénation/déshydrogénation dans la réaction d'amination de l'octanol par NH_3 sur Pd/CeO_2

Afin de définir le rôle des différents constituants du catalyseur (phase métallique Pd et support CeO_2) et d'essayer de comprendre plus précisément les mécanismes d'hydrogénation/déshydrogénation de la réaction d'amination, plusieurs séries de tests ont ensuite été réalisées.

a. Réactions d'amination de l'octanol par NH_3 sur CeO_2 seul et Pd/SiO_2 .

En premier lieu, une réaction d'amination a été envisagée en présence du support seul et de la phase métallique placée sur un support inerte d'un point de vue rédox (SiO_2). La composition du lit catalytique (et la température de réduction plus élevée de CeO_2) mise à part, ces réactions ont été effectuées dans les conditions habituelles d'amination utilisées jusque-là (réacteur à $240\text{ }^\circ\text{C}$, 3 mL/min N_2 , $0,5\text{ mL/h}$ d'octanol (liquide), $3,6\text{ mL/min}$ de NH_3).

La réaction n'a pas lieu sur CeO_2 sans phase métallique, la présence de sites métalliques semble donc indispensable aux réactions d'hydrogénation/déshydrogénation nécessaires à l'amination de l'octanol. Dans le même temps, une légère conversion (6%) d'octanol est détectée sur Pd/SiO_2 mais donne lieu exclusivement à l'apparition de nitriles, le Pd/SiO_2 semblant apparemment incapable de réhydrogéner l'imine primaire. Montrant donc la nécessité de la présence concomitante de Pd et de CeO_2 pour une efficacité optimale en déshydrogénation d'alcool et simplement pour une quelconque activité d'hydrogénation d'imine.

Pour reprendre les explications déjà proposées plus tôt l'efficacité en déshydrogénation de Pd/CeO_2 s'explique probablement par une combinaison de :

- la capacité d'hydrogénation des sites Pd^{2+} , maintenue au cours de la réduction du catalyseur, comme on a pu le voir en SPX, par la réduction du CeO_2 qui contribue à maintenir le degré d'oxydation moyen de Pd non nul en drainant des électrons de Pd(0).

- la capacité d'adsorption d'alcool du CeO_2 partiellement réduit à proximité des particules de Pd par liaison hydrogène formation d'alcoolates par liaison entre O et Ce.

- la capacité de stockage réversible de H_2 du système grâce à un mécanisme de réduction réversible de CeO_2 . Le H_2 pouvant être stocké par formation de sites Ce-OH par spilling over de H_2 depuis Pd et réutilisé par rétro-spilling-over des hydrogènes depuis Ce-OH vers les sites de réduction Pd.

b. Réactions d'amination de l'octanol par NH_3 sur Pd/CeO_2 selon la charge de Pd

Dans l'optique de mieux comprendre l'influence de l'interaction entre le Pd et le support CeO_2 sur les propriétés catalytiques de Pd/CeO_2 , des expériences d'amination ont été réalisées avec des catalyseurs Pd/CeO_2 possédant des teneurs massiques de Pd de 1%, 2% et 4% (tableau 18).

Tableau 18 : influence de la charge métallique des catalyseurs Pd/CeO₂ sur leurs performances en amination en phase gaz d'octanol par l'ammoniac.

Catalyseur	Conversion	Sélectivité amine primaire	Sélectivité imine secondaire	Sélectivité amine secondaire	Sélectivité amine tertiaire	Sélectivité nitrile	Défaut de bilan carbone*
1%Pd/CeO ₂	37%	15.5%	10,0%	2,0%	2,3%	12,0%	23,0%
2%Pd/CeO ₂ (ref)	36%	15.9%	19,0%	6,0%	5,7%	15,0%	14,0%
4%Pd/CeO ₂	40%	14.5%	12,5%	1,5%	2,1%	13,6%	24,0%

• : lié à des produits non calibrés (diocylether) ou non identifiés

On note en premier lieu la stabilité de la conversion d'octanol qui ne varie que de quelques pourcents malgré la multiplication par quatre de la quantité de palladium présente. On voit aussi qu'à faible charge en palladium (1-2%) la sélectivité en amines primaires varie peu mais qu'une augmentation de la charge semble provoquer une perte de sélectivité. Une première hypothèse est que ces résultats montrent une activité d'amination primaire principalement centrée au niveau de l'interface des particules de Pd avec la cérine sur un catalyseur dont les particules de Pd augmentent en taille avec la charge métallique : augmentation lente de la conversion avec la charge métallique car la surface de palladium augmente plus lentement que le volume des particules (directement lié à la charge) et diminution de la sélectivité en amine primaire dans le même temps car l'augmentation du nombre des sites de Pd liés à d'autres Pd (corrélée à la surface des particules) est plus rapide que celle des sites frontières Pd-O-Ce (corrélée au diamètre de particules) provoquant une diminution de la prévalence des produits formés à l'interface par rapport à d'autres pouvant être formés sur d'autres sites.

Cette interprétation a été testée en observant la taille et la distribution des particules de Pd sur les catalyseurs 2% Pd/CeO₂ et 4% Pd/CeO₂. Les résultats les plus représentatifs sont visibles en [Figure 52](#).

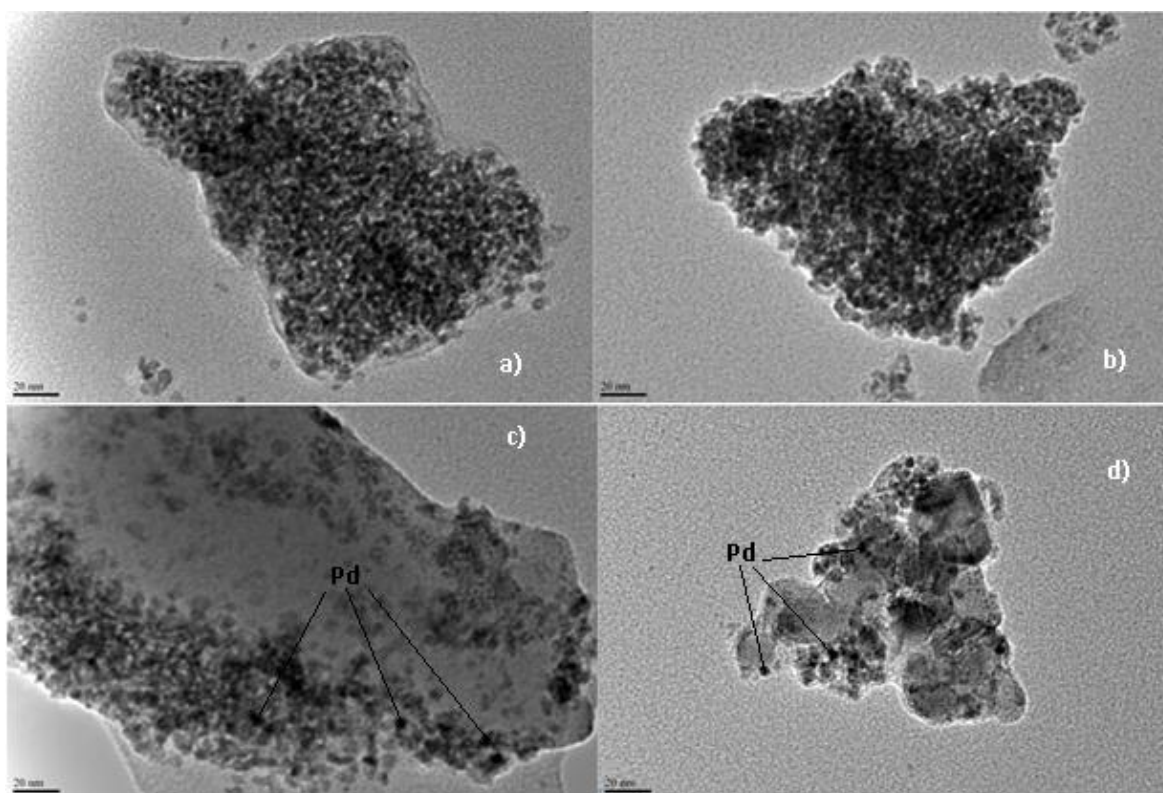


Figure 52 : Images TEM de 2% Pd/CeO₂ (a) et c)) et 4% Pd/CeO₂ (b) et d)).

L'analyse des micrographes de la figure 52, au niveau du contraste pour les figures a) et b) et au niveau de la taille des particules visibles (environ 2 nm) sur les figures c) et d), semble infirmer la première hypothèse, en effet on y observe un Pd très bien dispersé en petites particules et l'augmentation de la charge métallique augmente préférentiellement la densité en particules de Pd que leur taille. Si cela infirme notre hypothèse on peut toutefois tirer de cette expérience un autre aspect du catalyseur Pd/CeO₂ favorisant son activité : une bonne dispersion du Pd sous forme de particules de petite taille (≈ 2 nm).

Une autre hypothèse peut être proposée à la lecture des travaux de Bhogeswararao et *coll.*¹⁴ : d'après leurs conclusions, la sélectivité de Pd/CeO₂ en hydrogénation des doubles liaisons polarisées telles que C=O et C=N est liée à la réduction de CeO₂ qui entraîne une oxydation partielle du Pd voisin, créant un Pd porteur d'un degré d'oxydation moyen non nul le rendant plus susceptible d'agir sur les liaisons polarisées. Si le catalyseur a une charge métallique plus élevée, le degré d'oxydation moyen risque d'être plus faible (car le rapport Pd/Ce est plus élevé) donnant des sites Pd moins susceptibles de réduire les imines. Ceci pouvant être vérifié par comparaison des résultats SPX des deux catalyseurs après réduction à 130°C.

c. Tests effectués sur octylamine et octanenitrile en présence de Pd/CeO₂

Dans l'optique de vérifier l'existence d'un éventuel équilibre entre amine et nitrile au cours de la réaction, des tests d'hydrogénation de l'octanenitrile et de déshydrogénation de l'octylamine ont été réalisés.

Les conditions de ces réactions sont indiquées ci-après.

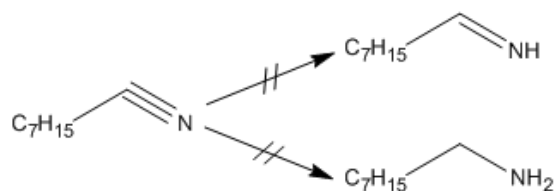
Pour l'hydrogénation de l'octanenitrile :

Température de réaction	240 °C
Débit d'octanenitrile	0,25 mL/h de nitrile (liquide)
Débit de gaz réducteur	3 mL/min de 5% H ₂ /N ₂
Masse de catalyseur	200 mg de Pd/CeO ₂ (réduit <i>in situ</i> sous 5% H ₂ /N ₂ à 130°C)
Temps de réaction	5 h

Pour la déshydrogénation de l'octylamine : test avec et sans catalyseur (200 mg Pd/ réduit *in situ* sous 5% H₂/N₂ à 130°C), test avec et sans NH₃ (3,6 mL/min).

Température de réaction	240 °C
Débit d'octylamine	0,25 mL/h d'amine (liquide)
Débit d'ammoniac	Sans ou 3,6 mL/min de NH ₃
Débit de gaz inerte	3 mL/min N ₂
Masse de catalyseur	Sans ou 200 mg de Pd/CeO ₂
Temps de réaction	5 h

Aucune conversion de nitrile vers quel que produit que ce soit n'a été observée. On en déduit donc que Pd/CeO₂ n'est pas un catalyseur adéquat pour l'hydrogénation au moins du nitrile considéré dans nos conditions de réaction et donc que la formation de nitrile lors de notre réaction d'amination de l'octanol est une impasse.



Les résultats pour la déshydrogénation d'octylamine sont quant à eux donnés dans le tableau 19.

Tableau 19 : résultats de déshydrogénation de l'octylamine à 240 °C dans différentes conditions.

Catalyseur	Conversion	Sélectivité amine secondaire	Sélectivité imine secondaire	Sélectivité amine tertiaire	Sélectivité nitrile
Sans catalyseur, sans NH ₃	5,4%	25%	35%	24%	16%
Pd/CeO ₂ , sans NH ₃	68%	0%	61%	6%	33%
Pd/CeO ₂ , 3,6 mL/min de NH ₃	71%	34%	8%	4%	54%
CeO ₂ , 3,6 mL/min de NH ₃	27%	37%	33%	18%	12%

On constate que, même sans catalyseur, la seule activation thermique engendre déjà 5% de conversion avec comme produits des amines supérieures et des nitriles. Ceci est déjà une information d'importance puisque, outre montrer que l'on peut déshydrogéner l'amine primaire vers le nitrile, cela prouve aussi que l'on peut induire des cross-couplings donnant lieu à la formation d'amines supérieures. Ces deux informations réunies, la formation de nitrile (double insaturation) et d'amines secondaires par cross-coupling (alors que NH₂ est encore plus mauvais groupe partant qu'OH) dans un système à la température de nos expériences d'amination pointe du doigt la présence d'octylimine (insaturation simple) au cours de la réaction qui réagit probablement instantanément. Tous les composés et intermédiaires attendus d'une réaction par « borrowing hydrogen » sont donc bien présents dans nos réactions d'amination.

Les expériences avec utilisation de catalyseur Pd/CeO₂ quant à elles montrent l'importante activité du catalyseur dans les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation déjà observées dans le blanc avec une conversion bondissant de 5% à 68% de l'octylamine. Ces propriétés sont par ailleurs liées à la fois à Pd et à CeO₂ puisqu'on constate une conversion moins importante (27% contre 71%) et une sélectivité complètement différente entre la réaction avec Pd/CeO₂ (forte sélectivité en nitrile et en amine secondaire) et celle avec CeO₂ (forte sélectivité en amine et imine secondaire).

Enfin on constate que la présence d'ammoniac dans le système favorise la formation de nitrile et (sans doute par conséquence de la libération d'hydrogène qui en découle) d'une quantité importante d'amine secondaire par opposition à leur absence au profit de l'imine correspondante dans le cas de la réaction sans NH₃.

iv. Tests d'amination du dioctyléther.

Dans l'optique de vérifier l'hypothèse d'une possibilité d'amination du sous-produit éther de la réaction un test a été réalisé dans les conditions suivantes.

Pour la déshydrogénation de l'octylamine : test avec et sans catalyseur (200 mg Pd/ réduit *in situ* sous 5% H₂/N₂ à 130°C), test avec et sans NH₃ (3,6 mL/min).

Température de réaction	240 °C
Débit de dioctyléther	0,25 mL/h d'éther (liquide)
Débit d'ammoniac	3,6 mL/min de NH ₃
Débit de gaz inerte	3 mL/min N ₂
Masse de catalyseur	200 mg de Pd/CeO ₂
Temps de réaction	5 h

Les résultats de réaction montrent une faible conversion ($\approx 2\%$) avec comme produits l'octylamine (60% de la sélectivité en produits identifiés) et la dioctylamine (40%). Ceci montre que l'amination de l'éther est une voie possible mais très peu efficace de réaction.

c. Conclusion partielle sur les catalyseurs Pd/CeO₂.

Les catalyseurs Pd/CeO₂ semblent offrir une meilleure base de travail pour le développement de catalyseurs pour procédés industriels d'amination des alcools. En effet ils présentent une très bonne stabilité en température et au cours de la réaction et sont facilement réutilisables après une simple oxydation des résidus de coke sous air.

Une étude plus approfondie sur le mécanisme nous a permis de montrer que son efficacité tient au fait d'être à la fois un bon catalyseur de déshydrogénation d'alcool et de réhydrogénation d'imines (quoique pas assez efficace pour pouvoir recycler les nitriles produit au cours de la réaction) permettant l'établissement d'un mécanisme de « borrowing hydrogen ». Cette efficacité est démontrée à plusieurs niveaux comme étant due à une forte interaction de Pd et du support (voir entre autres tableaux 40 et 41) agissant probablement à plusieurs niveaux dont certains que nous ne pouvons que supposer en nous basant sur la littérature :

- Une excellente dispersion de particules de Pd de petite taille qui peut être observée en figure 31 et est régulièrement attestée dans de nombreux articles traitant de l'addition de CeO₂ sur des types de catalyseurs préexistants tels que ceux utilisés dans le traitement des NO_x.^{15, 16}

- La présence de sites Ce réduits en surface de CeO₂, grandement favorisée par la présence des particules de Pd *via* spilling-over au cours de la réduction du catalyseur⁶ (visible en SPX) et qui laisse apparaître des sites Ce sur lesquels les alcools vont s'adsorber sous forme d'alcoolates, favorisant leur déshydrogénation sur les particules métalliques voisines.¹¹

- Enfin, la réduction des ions Ce(IV) voisins des particules de Pd qui tend à oxyder partiellement ces dernières, leur donnant un degré d'oxydation moyen δ^+ non nul (voir SPX) qui améliore leur activité de déshydrogénation de OH¹⁷ et d'hydrogénation des liaisons insaturées polarisées telles que C=O ou C=N.¹⁴

Certaines des dernières propriétés doivent toutefois être vérifiées par les méthodes appropriées (l'adsorption d'alcoolates par FTIR).

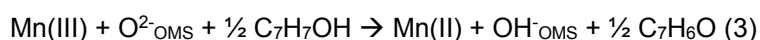
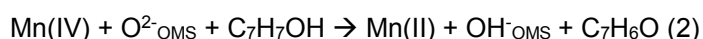
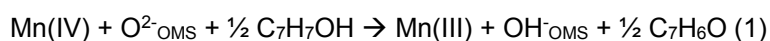
- 1 M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan, J.-M. Clacens, F. De Campo, M. Pera-Titus; *Journal of Catalysis* 309 (2014) 439–452
- 2 K. Ramesh, L. Chen, F. Chen, Y. Liu, Z. Wang, Y.-F. Han; *Catalysis Today* 131 (2008) 477-482
- 3 M. Oku, K. Hirokawa, S. Ikeda ; *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena*. 7 (1975) 465–473.
- 4 A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, <<http://srdata.nist.gov/SPX/selectEnergyType.aspx>> (retrieved 13.06.13).
- 5 L.S.F. Feio, C.E. Hori, S. Damyanova, F.B. Noronha, W.H. Cassinelli, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno; *Applied Catalysis A: General* 316 (2007) 107–116
- 6 A. Norman, V. Perrichon; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5, 3557–3564
- 7 M. Tamura, K. Tomishige; *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53
- 8 S. Wei, S. Ruijuan, L. Junlong, Z. Ensheng, L. Zhanshuang, X. Yide, S. Wenjie, *Chinese Journal of Catalysis*. 2007, 28, 106– 108.
- 9 K.-I. Shimizu, K. Kon, W. Onodera, H. Yamazaki, J. N. Kondo; *ACS Catalysis*, 2013, 3, 112–117
- 10 C. Dume, W.F. Hölderich; *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 167±176
- 11 M. Zaki, N. Sheppard ; *Journal Of Catalysis* 80, 114-122 (1983)
- 12 W. Wattanathana , A. Lakkham , A. Kaewvilai , N. Koonsaeng , A. Laobuthee, C. Veranitisagul ; *Energy Procedia* 9 (2011) 568 – 574
- 13 N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, 5414 –5420.
- 14 S. Bhogeswararao, D. Srinivas ; *Catalysis Letters*, 2010, 140, 55–64
- 15 M.S. Hegde, Parthasarathi Bera ; *Catalysis Today* 253 (2015) 40–50
- 16 T. Zheng, J. He, Y. Zhao, W. Xia, J. He ; *Journal Of Rare Earths*, Vol. 32, No. 2, Feb. 2014, P. 97
- 17 Y. Zhang, X. Qi, X. Cui, F. Shi, Y. Deng ; *Tetrahedron Letters* 2011, 52, 1334.

V. Mécanisme réactionnel

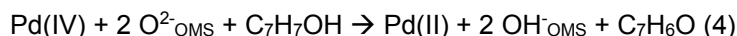
En nous basant sur les résultats des différentes expériences et des diverses caractérisations, nous sommes en mesure d'établir des propositions de mécanismes d'amination mis en jeu sur les sites présents à la surface des catalyseurs.

1) Pd/K-OMS-2

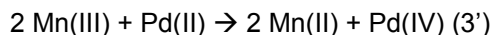
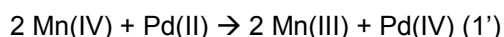
Comme suggéré par les résultats exposés précédemment, le mécanisme réactionnel d'amination de l'alcool benzylique par l'aniline sur le catalyseur Pd/K-OMS-2 doit impliquer à la fois sites basiques et sites métalliques. La DRX, la TPR et - dans une moindre mesure la TGA (*via* la présence d'un pic d'oxydation à 500 °C) - montrent clairement le changement de phase de K-OMS-2 et la transformation rapide au cours de la réaction de la structure initiale du catalyseur Pd/K-OMS-2 en Pd/manganosite. La formation de ce support réduit peut être décrite par les réactions suivantes en présence d'alcool benzylique qui servirait ici d'agent réducteur.



La création de cette phase de manganosite va aussi de pair avec la réduction du Pd comme en témoigne la diminution des énergies de liaison observées sur les pics SPX de Pd 3d (figures 27-g et 27-h du chapitre « résultats », pics se déplaçant de 343.2 eV à 340.8 eV et de 337.7 à 335.5 eV). La formation des nouveaux centres de Pd réduits peut être décrite par la réaction :



Par ailleurs, le Pd étant plus réductible (énergie de dissociation Pd-O = 234 kJ.mol⁻¹ < énergie de dissociation Mn-O = 402 kJ.mol⁻¹), un mécanisme d'oxydo-réduction impliquant ces deux métaux est aussi probable suivant les équations 1' à 3', facilitant la réduction de MnO₂ jusqu'aux degrés observés sur notre catalyseur après réaction.



Partant de ces constats, un schéma représentant le processus d'amination associé à un changement de nature du système catalytique lors de la réaction peut être proposé (**Figure 53**).

Ce schéma appelle quelques commentaires :

- Comme exprimé dans les réactions notées (1) à (3) ci-dessus, la réaction de déshydrogénation de l'alcool benzylique peut avoir lieu au niveau de sites Mn; En revanche, étant donnée la complète absence d'amine secondaire (réhydrogénée) lors des expériences en phase liquide réalisées avec K-OMS-2 brut réalisées par Ousmane *et coll.*,¹ on peut raisonnablement supposer que la réhydrogénation au niveau des sites Mn^{x+} est largement défavorisée par rapport à celle ayant lieu sur les sites Pd ;

- L'étape de condensation de l'intermédiaire benzaldéhyde avec l'aniline est une réaction très favorisée thermodynamiquement et cinétiquement et ne nécessite pas d'acte catalytique. Par conséquent, l'imine peut se former loin d'un site actif avant d'être ré-hydrogénée sur un site Pd. Etant données les sélectivités respectives en imine et en amine observées dans les différentes conditions de réaction, cette formation d'imine loin des sites Pd est probablement rare en phase liquide dans les conditions standard utilisées (160 °C, 3 eq. Alcool benzylique / 1 eq. Aniline, sans solvant) où l'amine est très majoritaire mais beaucoup plus probable en phase gaz (plus haute température et dilution par le gaz porteur) où l'on observe de larges quantités d'imines non réhydrogénées.

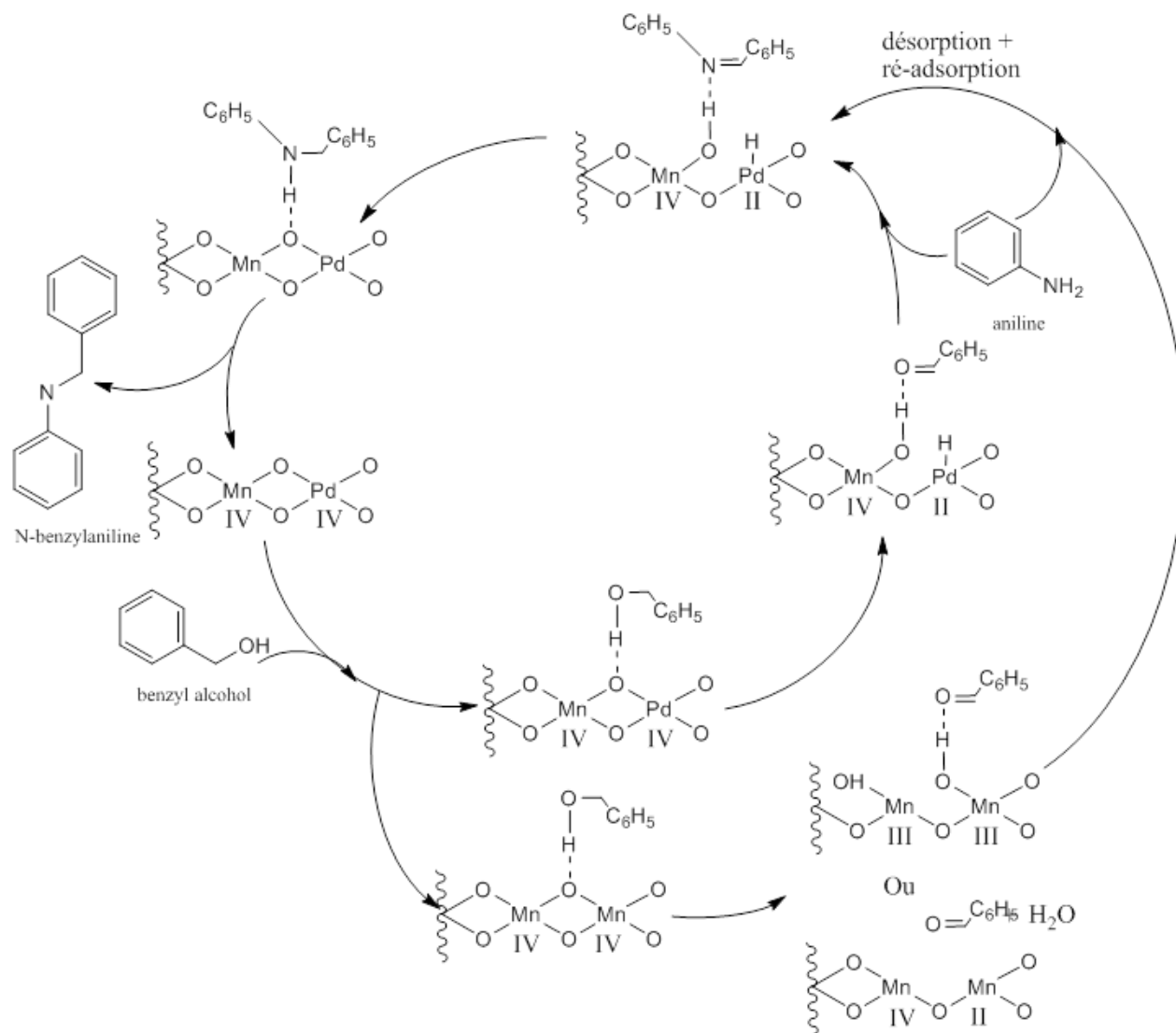


Figure 53 : Schéma réactionnel d'amination sur Pd/K-OMS-2 (C₆H₅ = cycle aromatique).

A ce schéma réactionnel d'amination, il nous faut par ailleurs ajouter la réaction d'hydrogénolyse de l'alcool benzylique pour donner le benzène, réaction non désirée qui représente cependant la réaction majoritaire pour les essais en phase gaz. Le mécanisme de cette réaction parallèle est proposé dans la [Figure 54](#).

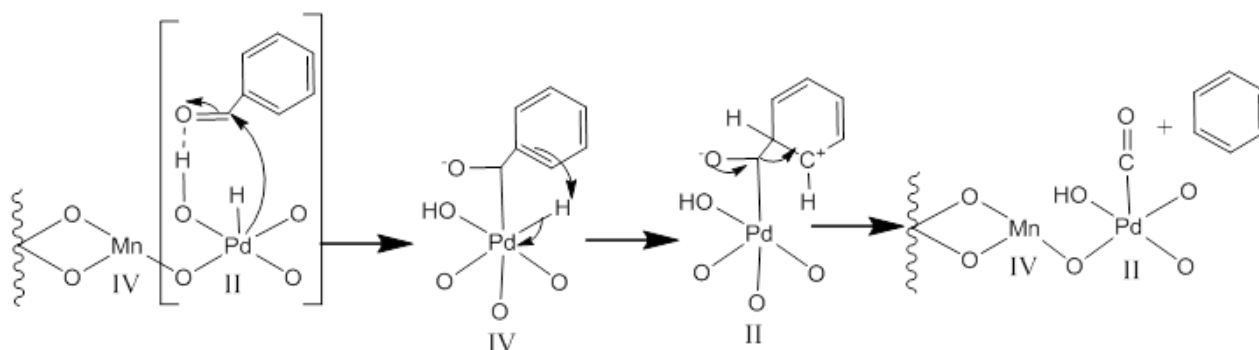


Figure 54 : Proposition de mécanisme de la réaction d'hydrogénolyse du benzaldéhyde (et par extension de l'alcool benzylique).

Comme nous le proposons sur le schéma précédent, cette réaction devrait fonctionner suivant un mécanisme de décarbonylation de Friedel-Craft après déshydrogénation de l'alcool benzylique. Ce mécanisme détaillé est basé sur le mécanisme d'hydrogénolyse de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde sur Pd proposé par Pang *et coll.*²

2) Pd/CeO₂

Comme cela a été dit dans une partie précédente (première sous partie des résultats d'amination en phase gaz sur Pd/CeO₂), d'après la littérature et nos résultats de réaction et de caractérisation, les mécanismes des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation sur Pd/CeO₂ reposent sur les capacités de CeO₂ à adsorber des molécules qui sont ensuite transformées *via* coopération avec les sites Pd. Nous allons ensuite préciser le rôle du CeO₂ en tant que pompe d'hydrogène réversible et l'influence de cette pompe sur l'activité catalytique. A partir de ces hypothèses de base, le mécanisme des différentes réactions se produisant sur notre système sera discuté.

a. Adsorption de l'alcool sur le catalyseur Pd/CeO₂

Plusieurs groupes ont souligné que l'adsorption d'alcools sur catalyseurs à base de CeO₂ (non réduits) passe soit par des liaisons hydrogène, soit par la formation d'alcoolates (Figure 55).^{3,4,5}

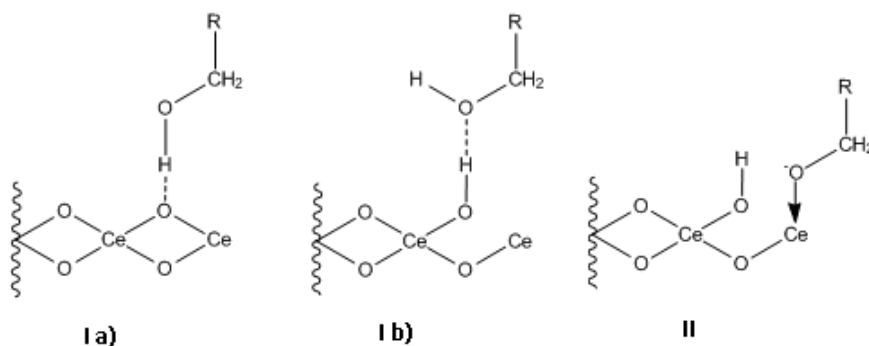


Figure 55 : Adsorption d'alcool sur cériane par : I (a et b) liaison hydrogène ; II formation d'alcoolate.

Zaki *et coll.* ont d'ailleurs proposé un modèle d'adsorption du propanol sous forme d'alcoolate sur la cériane qui nous servira de base (figure 56).⁵

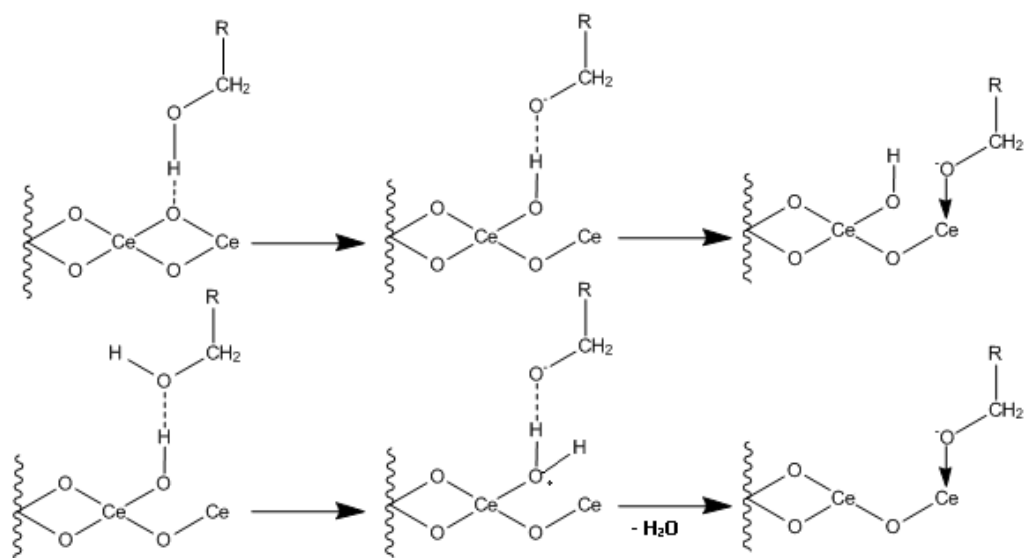
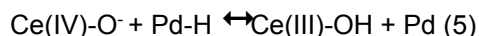


Figure 56 : mécanisme de formation d'alcoolates sur CeO₂ d'après Zaki *et coll.*⁵

Notre système est toutefois différent de celui de Zaki *et coll.* concernant au moins trois points qu'il nous faut donc intégrer :

- Tout d'abord, nous avons travaillé avec un catalyseur Pd/CeO₂ et non avec du CeO₂ seul. Ceci implique bien entendu la présence d'espèces PdO (observées par SPX) qui possèdent une liaison Pd-O plus de trois fois plus faible que celle de la liaison Ce-O⁶ (énergie de dissociation Pd-O = 234 kJ.mol⁻¹ << énergie de dissociation Ce-O = 790 kJ.mol⁻¹) rendant la capture du proton de l'alcool par un O lié au Pd du catalyseur plus probable que ne l'était sa capture par un O de CeO₂ dans le mécanisme précédent ;

- Ensuite notre catalyseur a été réduit à température modérée (200 °C pendant 2 h) afin d'en promouvoir le stockage d'hydrogène réversible moyennant le « spillover d'hydrogène ». D'après la littérature,⁷ sur 20% des espèces Ce(III) de surface détectées par susceptibilité magnétique après réduction, seuls environ 4% correspondent à une réduction irréversible entraînant la formation de lacunes d'oxygène, le reste étant composé d'espèces réversibles de type Ce(III)-OH. La genèse / disparition des espèces Ce(III)-OH est catalysée réversiblement par le Pd selon la réaction (5)⁸



- Finalement, malgré la réduction partielle de la surface du catalyseur Pd/CeO₂, des espèces oxydées de surface de type Ce(IV) peuvent être encore présentes par le biais de la conductivité électronique et protonique entre la surface et la masse non réduite de la CeO₂ (mécanisme de type Grotthus⁹). Par ailleurs, la genèse d'espèces de type Pd(I) a été proposée sur des catalyseurs Pd/CeO₂.⁸

On aboutit ainsi au modèle suivant de formation d'alcoolates sur la surface du catalyseur (Figure 57).

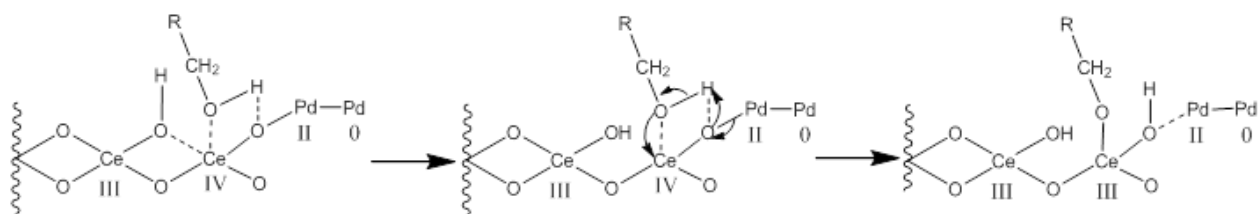


Figure 57 : proposition de mécanisme de formation d'alcoolates (adsorption d'alcool) sur Pd/CeO₂.

b. Amination d'alcools

Une fois le réactif adsorbé, les réactions de déshydrogénation et de condensation (formation d'imine ou d'éther) peuvent avoir lieu. L'adsorption à proximité d'une espèce Pd(II) suivant le mécanisme précédemment proposé facilite la déshydrogénation, mais laisse une ambiguïté sur le caractère plutôt S_N1 ou S_N2 de la condensation.

Les deux mécanismes de déshydrogénation-condensation proposés sont présentés dans la **Figure 58**. Dans les deux cas, les atomes de Pd en contact direct avec le CeO₂ seraient responsables de la déshydrogénation de l'alcool moyennant la formation d'une espèce hydruure (Pd-H, les deux atomes ayant une électronégativité similaire les électrons de la liaison sont partagés d'où formation de Pd(I)). L'hydruure formé pourrait ensuite être transféré vers le support par spillover.

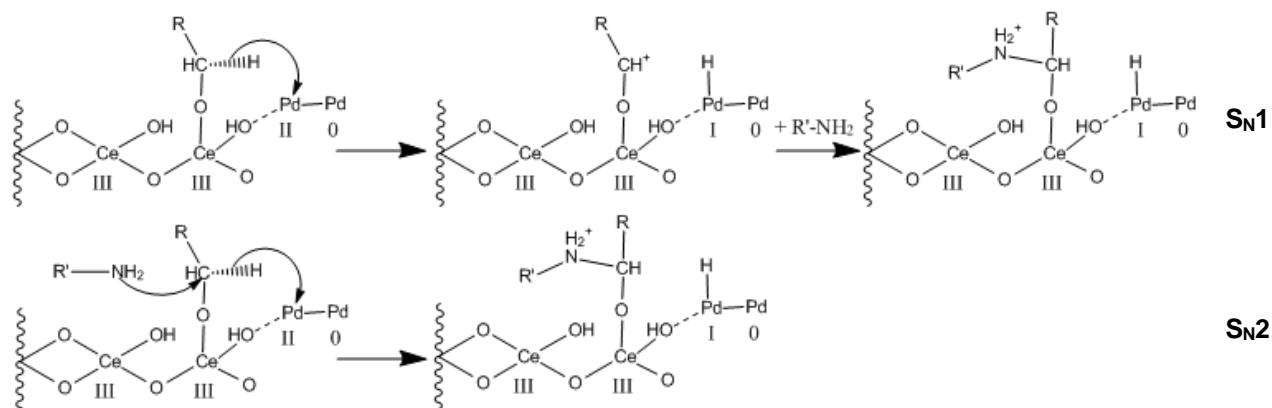


Figure 58 : Propositions de mécanisme de déshydrogénation de l'alcool et début de formation des produits. (R = C₇H₁₃ ou C₆H₅ ; R' = H, C₈H₁₅ ou C₆H₅).

Après formation du complexe amino-alcoolate, ce dernier va ensuite se décomposer en imine ou en amine selon les mécanismes suivants (**Figure 59**). Nous suggérons que la décomposition a lieu au niveau de la liaison C-O du fait que l'énergie de dissociation de la liaison Ce-O (790 kJ.mol⁻¹) est beaucoup plus élevée que celle de (R)(R')HC-O (estimée inférieure à 310 kJ.mol⁻¹ = énergie de dissociation de (CH₃)₂(NH₂)C-O) en tenant compte du fait que R est une chaîne carbonée longue ou un cycle benzénique et qu'un alcool tertiaire a une énergie de dissociation légèrement plus élevée que celle d'un secondaire).

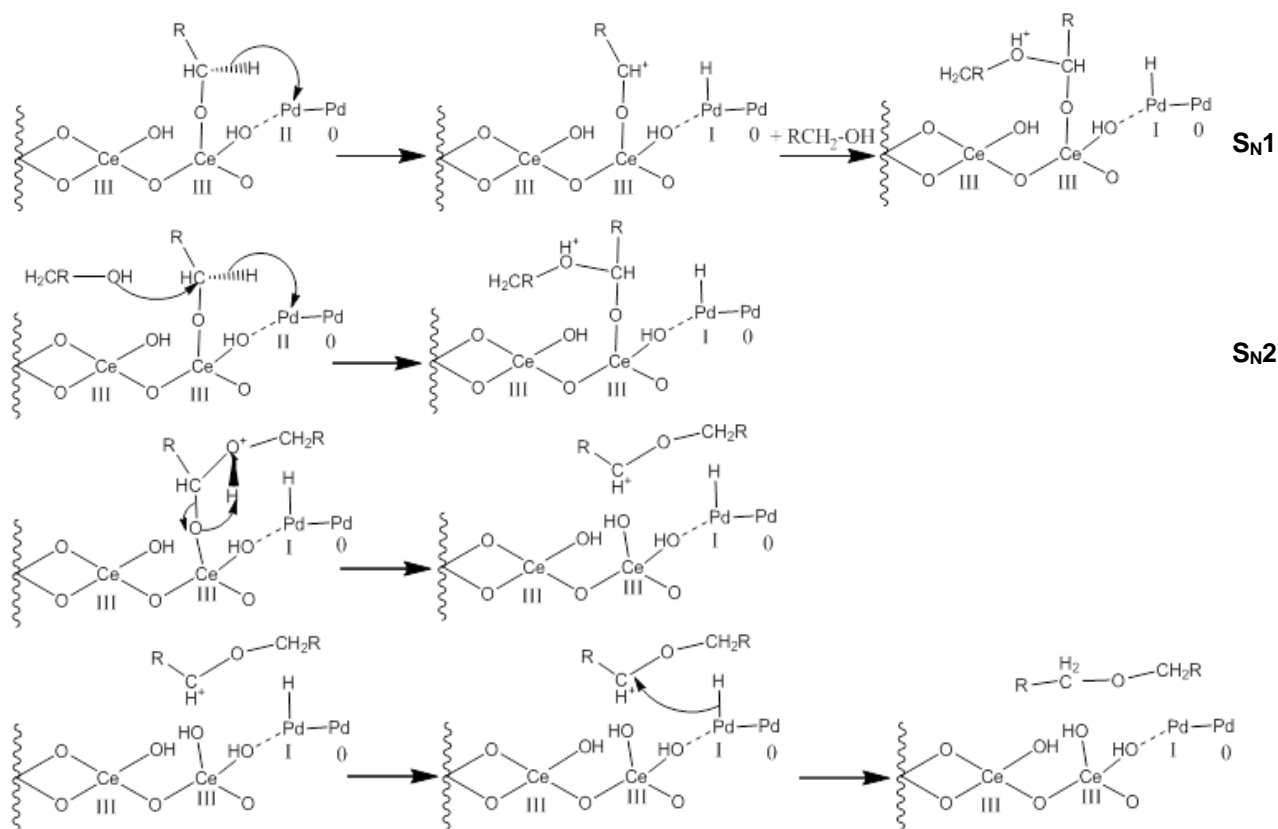


Figure 60 : proposition de mécanisme de formation des éthers basés sur le mécanisme d'amination précédent. ($R = C_7H_{13}$).

c. Déshydrogénation d'imines et formation de nitriles

La présence d'une quantité non négligeable de nitriles dans les produits de réaction suggère une déshydrogénation d'une partie des amines (démontrée au cours des réactions avec octylamine décrites dans la partie résultats) et imines primaires formées au cours de la réaction.

Etant donnée la présence d'un doublet non liant sur l'azote des groupes amine et imine, le rendant susceptible de former une liaison avec un atome de Ce(IV) de la même façon que l'oxygène d'un alcool, on peut raisonnablement penser que l'imine formellement générée lors de la déshydrogénation de l'alcool peut se déshydrogéner ensuite suivant un mécanisme similaire à celui montré dans la Figure 5. Ainsi, la meilleure explication pour la formation de nitriles semble être le départ d'un H du carbone lié à N sous forme d'hydrure et une élimination de la charge de la molécule par formation d'une triple liaison entre C et N puis récupération par N du doublet le liant au Ce(IV), donnant un nitrile désorbé et un site Ce(IV) (voir Figure 61). Le catalyseur ne semblant pas subir de réduction irréversible, on en déduit que l'hydrure, de son côté, sera utilisé dans des réactions d'hydrogénation ultérieures (formation d'amines ou déshydratation hydrogénéolysante comme cela a été vu pour les réactions utilisant l'alcool benzylique comme réactif).

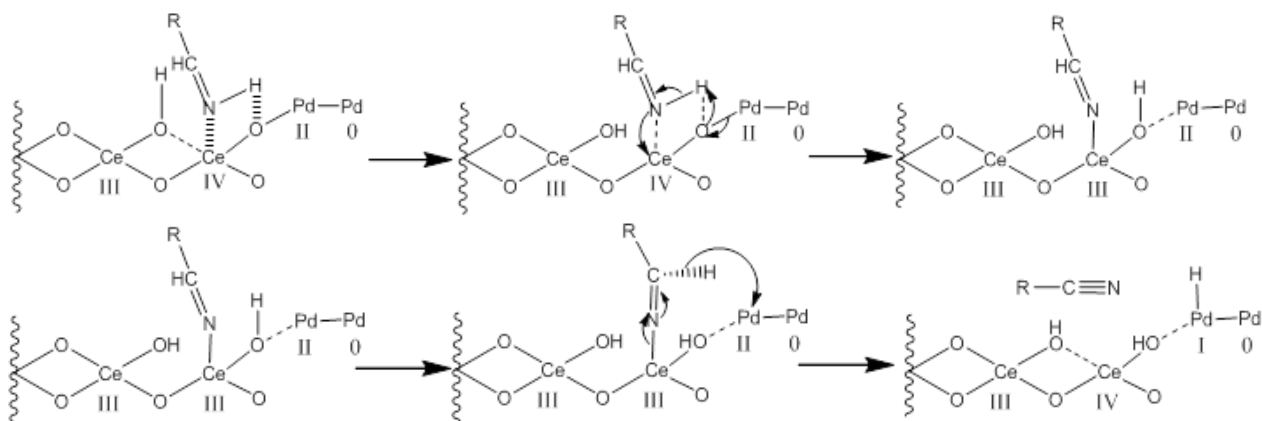


Figure 61 : Proposition de mécanisme de formation des nitriles à partir des imines (R = C₇H₁₃ ou C₆H₅).

d. Amination des éthers.

Des expériences complémentaires avec le dioctyléther dans les conditions standard de réaction d'amination de l'octanol par l'ammoniac suggèrent que ce dernier peut lui aussi être aminé pour donner de l'octylamine (et potentiellement les produits qui peuvent en découler) comme on peut le voir en [figure 62](#).

Le dioctyléther ne possédant pas de proton à échanger pour former une liaison Ce-O, son adsorption sur le catalyseur se fait uniquement par liaison hydrogène. L'agent aminant réalise une attaque nucléophile sur l'un des carbones liés à O (chargés δ⁺) et, après un échange de proton au niveau de N et O, la liaison C-O est rompue pour donner une amine et une molécule d'octanol (figure 11).

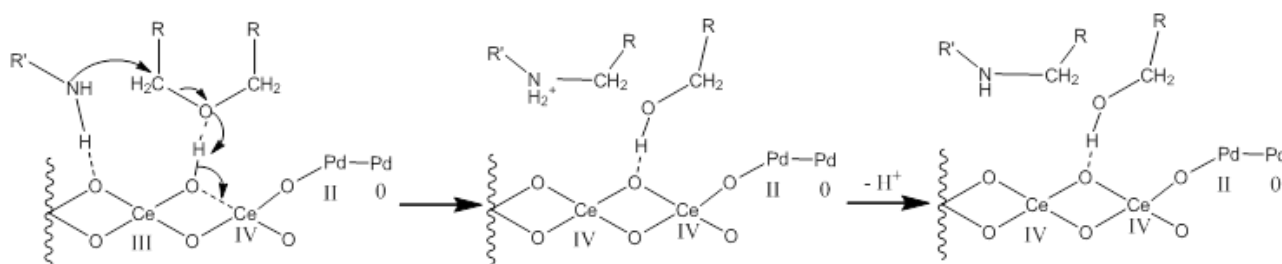


Figure 62 : proposition de mécanisme d'amination des éthers (basé sur amination du dioctyléther).

- 1 M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan, J.-M. Clacens, F. De Campo, M. Pera-Titus, *Journal of Catalysis.*, 2014, 309, 439-452.
- 2 S. H. Pang, A. M. Roman, J. W. Medlin, *Journal of Physical Chemistry, C* 2012, 116, 13654–13660.
- 3 E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catalysis Today*, 1997, 38, 339-360.
- 4 M. Zaki, N. Sheppard ; *Journal of Catalysis*, 1983, 80, 114-122.
- 5 M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, H. A. El-Ammawy, S. A. A. Mansour, J. Polz, H. Knozinger, *J. Mol. Catal.* 1990, 57, 367-378.
- 6 T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworth, London, 1958; B. deB. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, NationalBureau of Standards, no. 31, Washington, 1970; S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* 42:502 (1965); and J. A. Kerr, *Chemical Reviews* 66:465 (1966).
- 7 A. Norman, V. Perrichon ; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5, 3557-3564.
8. A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, V. Perrichon, *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.*, 1995, 91, 2185-2189.
9. H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, 9-15.

VI. Conclusion et perspectives.

1) Conclusion

La catalyse de l'amination d'alcools suivant le mécanisme de « Borrowing hydrogen » a été réalisée à la fois en phase liquide et en phase gaz sur nos deux types de catalyseurs au Pd supporté : Pd/K-OMS-2 et Pd/CeO₂. Cependant une démarcation peut être faite entre les deux concernant leurs performances dans les réactions mentionnées.

Grâce à la dispersion de Pd dans la structure de K-OMS-2 et à une excellente interaction entre Pd et Mn, Pd/K-OMS-2 démontre une activité importante en phase liquide comme cela peut être vu à la fois dans mes résultats et ceux de la littérature (respectivement 68% et 83% de rendement en amine secondaire dans l'amination de l'alcool benzylique par l'aniline à 160°C en 3h). Cependant si le catalyseur réalise bien une amination partielle en phase gaz celle-ci reste toutefois relativement marginale et le Pd/K-OMS-2 semble favoriser considérablement l'hydrogénolyse de l'alcool benzylique à la réduction des imines à haute température. De plus la comparaison des résultats de caractérisation du Pd/K-OMS-2 avant et après réaction montre clairement un changement de phase du support accompagné d'une détérioration de ses propriétés structurales (baisse de surface spécifique et baisse de la fraction de Pd en surface), ce qui pose un problème supplémentaire lié à la réutilisabilité du catalyseur.

A l'opposé Pd/CeO₂ se distingue par le maintien de sa structure au cours de la réaction même après réduction à des températures élevées (350 °C) et par une activité d'amination visible à la fois en phase liquide et en phase gaz. Cette activité est liée à la forte interaction entre le support CeO₂ et sa charge métallique de Pd qui permet une excellente dispersion de nombreux sites métalliques sur le support (particules d'environ 2 nm) et garantit la présence d'une quantité suffisante de sites Pd²⁺ pour la déshydrogénation de l'alcool grâce au drainage d'électrons provoqué par la réduction de CeO₂ et la formation de vacances d'oxygène et de sites OH de surface qui favorisent l'adsorption des alcools sous forme d'alcoolates à proximité des sites actifs¹⁻³. Pd/CeO₂ semble donc un point de départ solide pour le développement de catalyseurs d'amination pour l'usage industriel.

2) Perspectives

L'étude des propriétés de Pd/CeO₂ nécessite toutefois encore d'être approfondie avant de permettre le développement de procédés industriels d'amination. En effet la compréhension du mécanisme et de l'activité du catalyseur reste incomplète et si Pd/CeO₂ est actif en amination et semble thermiquement assez stable il souffre cependant pour l'heure d'un manque de sélectivité bien défini, produisant simultanément de larges quantités de produits très différents (amines primaires et secondaires, nitriles, éthers)

Dans un premier temps il semble indispensable de continuer l'étude de l'interaction des réactifs et intermédiaires de la réaction d'amination des alcools selon le mécanisme de « borrowing hydrogen » avec le catalyseur Pd/CeO₂ car, si nos résultats actuels et les données de la littérature nous permettent de réaliser des propositions sur le mécanisme de la catalyse, la confirmation de nos hypothèses par FTIR est

indispensable à une bonne étude de mécanisme. De plus nos résultats montrent une importante sélectivité en amines primaires assez inattendue sur un catalyseur utilisant le Pd (qui favorise généralement plutôt les amines secondaires) et il faudrait donc essayer de comprendre l'origine de cette sélectivité. Une première hypothèse pouvant être faite sur le sujet est la présence d'une majorité de sites d'arêtes ou de coins sur les particules de Pd qui mériterait d'être investiguée.

Une fois le lien entre les propriétés du catalyseur et son activité catalytique confirmé, l'étude de l'utilisation d'oxydes mixtes à base de cérium (Ce-Zr, Ce-Pr, Ce-La,...) et de leurs propriétés permettrait d'optimiser les propriétés les plus recherchées du système afin d'améliorer la conversion et la sélectivité en un ou des produits précis (amine primaire ou amine secondaire) et d'obtenir un catalyseur valorisable à plus grande échelle.

Enfin, de façon générale, l'affinement des conditions de température et de composition du mélange réactionnel débutée avec l'étude sur l'influence du rapport alcool/ammoniac et du débit de gaz porteur sur la sélectivité permettrait là encore d'améliorer les performances de la réaction et de cheminer vers des procédés industriels usant de l'amination directe des alcools par « borrowing hydrogen » pour la synthèse d'amines et de composés azotés.

.....

1 S. Bhogeswararao, D. Srinivas ; Catalysis Letters (2010) 140:55–64

2 S. Wei, S. Ruijuan, L. Junlong, Z. Ensheng, L. Zhanshuang, X. Yide, S. Wenjie, Chinese Journal of Catalysis. 2007, 28, 106– 108.