



HAL
open science

Catalyseurs hétérogènes mettant en oeuvre des atomes isolés et des nanoparticules métalliques : Applications aux réactions d'hydrogénations triphasiques et transposition en réacteur continu intensifié

Vincent Bernardin

► **To cite this version:**

Vincent Bernardin. Catalyseurs hétérogènes mettant en oeuvre des atomes isolés et des nanoparticules métalliques : Applications aux réactions d'hydrogénations triphasiques et transposition en réacteur continu intensifié. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10056 . tel-04559328

HAL Id: tel-04559328

<https://theses.hal.science/tel-04559328>

Submitted on 25 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 05/04/2023 par :
Vincent BERNARDIN

Catalyseurs hétérogènes mettant en œuvre des atomes isolés et des nanoparticules métalliques : Applications aux réactions d'hydrogénations triphasiques et transposition en réacteur continu intensifié

Devant le jury composé de :

BILLET, Anne-Marie	Professeure des Universités, INP Toulouse	Rapporteure
TANCHOUX, Nathalie	Directrice de Recherche, CNRS Montpellier	Rapporteure
DANIELE, Stéphane	Professeur des Universités, Université Lyon 1	Président
SERP, Philippe	Professeur des Universités, INP Toulouse	Examineur
FAVRE-REGUILLON, Alain	Maître de Conférences, CNAM Paris	Directeur de thèse
PHILIPPE, Régis	Chargé de Recherche, CNRS Lyon	Co-directeur de thèse
PICCOLO, Laurent	Directeur de Recherche, CNRS Lyon	Invité
POLAERT, Isabelle	Professeure des Universités, INSA Rouen	Invitée

Remerciements

Mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M) dirigé par Monsieur Timothy MCKENNA et Monsieur Pascal FONGARLAND, et plus précisément dans l'équipe Molécules, Matériaux Avancés, Génie des procédés, Catalyse et Coordination (M²AGIC²) dirigée par Madame Chloé THIEULEUX que je tiens à remercier pour la mise à disposition des moyens nécessaires au bon déroulé de mes travaux. Je tiens également à remercier l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour la mise à disposition des fonds nécessaires dans le cadre du projet COMET.

Je remercie mon directeur de thèse Monsieur Alain FAVRE-REGUILLON ainsi que mon co-directeur de thèse Monsieur Régis PHILIPPE pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années de thèse sous leur responsabilité et pour m'avoir apporté un encadrement de qualité. Grâce à eux j'ai pu grandir aussi personnellement que professionnellement et acquérir de nouvelles compétences dans le domaine des procédés catalytiques mais aussi affûter les compétences que je possédais déjà en modélisation de procédés.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer et d'apporter un regard complémentaire extérieur de qualité sur les travaux réalisés pendant ces trois longues années de thèse.

Je remercie les partenaires du projet ANR pour les nombreux conseils et apports scientifiques dans le cadre de cette collaboration, à savoir les laboratoires LPCNO, RAPSODEE et LCC.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des catalyseurs hétérogènes présentant des atomes isolés et des nanoparticules métalliques. Il vise à élargir les réactions pour lesquelles des effets de coopérations entre ces deux types de sites actifs ont été observés dans la littérature, notamment dans le cas du palladium pour l'hydrogénation de fonction alcène. L'état de l'art de l'étude des catalyseurs hétérogènes présentant des atomes isolés et les réactivités qui découlent de ce changement de taille par rapport à des nanoparticules plus conventionnelles est détaillé dans premier chapitre. Ensuite, la méthodologie de synthèse et de caractérisation est décrite dans un deuxième chapitre, ainsi que les réacteurs qui sont employés pour l'étude des réactivités de catalyseurs hétérogène en réactions triphasiques d'hydrogénation. Dans un troisième chapitre, une série de catalyseurs au palladium supportés sur des nanotubes de carbones mélangeant atomes isolés et nanoparticules en proportion contrôlées sont caractérisée, et l'effet de coopération entre ces deux types de sites actifs est étendu aux réactions d'hydrogénation de fonction cétone et hydrogénolyse de fonction alcool. Le quatrième chapitre présente en suivant la même méthodologie la caractérisation d'une série de catalyseurs au ruthénium présentant des atomes isolés et des nanoparticules métallique et l'étude de leur réactivité pour l'hydrogénation de fonction cétone, aromatiques et alcène, afin de vérifier si ce phénomène de coopération peut être étendu pour ce métal. Finalement, l'opération de ces systèmes catalytiques sont étudiés sous flux continu dans un réacteur intensifié par l'immobilisation de ces catalyseurs sur des internes catalytiques : les mousses métalliques à cellules ouvertes qui apportent divers avantages, tels que leurs propriétés de transfert thermique intéressantes pour l'intensification de ces réactions triphasiques et leurs capacités à agir en tant que micro-mélangeurs.

Abstract

This thesis is part of the study of heterogeneous catalysts with single atoms and metallic nanoparticles. It aims to broaden the chemical reactions for which cooperative effects between these two types of active sites have been observed in the literature, particularly in the case of palladium for alkene function hydrogenation. The state of the art in the study of heterogeneous catalysts with single atoms and the reactivities that result from this change in size compared to more conventional nanoparticles is detailed in the first chapter. Then, the synthesis and characterization methodology is described in a second chapter, as well as the reactors that are used for the study of heterogeneous catalyst reactivities in three-phase hydrogenation reactions. In a third chapter, a series of palladium catalysts supported on carbon nanotubes mixing isolated atoms and nanoparticles in a controlled proportion are characterized, and the cooperative effect between these two types of active sites is extended to the reaction of ketone function hydrogenation and alcohol function hydrogenolysis. Following the same methodology, the fourth chapter presents the characterization of a series of ruthenium catalysts presenting isolated atoms and metallic nanoparticles and the study of their reactivity for the hydrogenation of ketone, aromatic and alkene function, to see if these cooperative phenomena can be extended for this metal. Finally, the operation of these catalytic systems are studied under continuous flow in a reactor intensified by the immobilization of these catalysts on catalytic internals: metal foams with open cells that bring various advantages, such as their interesting thermal transfer properties for the intensification of these three-phase reactions and their ability to act as micro-mixers.

Table des matières

Remerciements	2
Résumé	3
Abstract	4
Table des matières	5
Introduction générale.....	9
Chapitre 1. Réactivité des atomes isolés et nanoparticules en catalyse hétérogène.....	11
1.1 Introduction.....	11
1.2 Influence de la taille des sites actifs en catalyse hétérogène.....	13
1.2.1 Atomicité et son effet sur les propriétés électroniques et géométriques des particules métalliques.....	13
1.2.2 Interactions avec le support	14
1.2.2.1 Cas des oxydes des oxydes métalliques	15
1.2.2.2 Cas des support carbonés	17
1.2.3 Interactions électronique avec les substrats	20
1.3 Réactivités en hydrogénation des catalyseurs hétérogène du groupe du platine supportés présentant des SA.....	22
1.3.1 Catalyseurs hétérogènes supportés par des oxydes.....	22
1.3.1.1 Supportés sur Alumine : oxyde irréductible.....	22
1.3.1.2 Supportés sur TiO ₂ , CeO ₂ , ZrO ₂ et Fe ₃ O ₄ : oxydes réductibles	26
1.3.2 Catalyseurs hétérogènes supportés par des supports carbonés	36
1.3.2.3 SA stabilisés par des fonctions de surfaces oxygénées	36
1.3.2.3 SA stabilisés par présence d'hétéroatomes N.....	38
1.3.2.3 Autres stratégies de stabilisation des SA.....	40
1.3.2.1 SA stabilisés par courbure du réseau carboné	41
1.3.2.2 SA stabilisés par des défauts de structure.....	43
1.4 Coopération entre SA et NP/clusters en catalyse hétérogène supporté.....	48
1.4.1 Génération in situ de SA à partir des NP/clusters.....	49
1.4.2 Catalyseurs présentant des SA et NP/clusters.....	50
1.5 Conclusion et objectifs.....	59
1.7 Références.....	60
Chapitre 2. Stratégie expérimentale pour la synthèse de catalyseurs présentant des SA et NP en ratio contrôlé, et l'étude de leur réactivité	67
2.1 Introduction.....	67
2.2 Préparation de catalyseur supportés sur nanotubes de carbone.....	67
2.2.1 Synthèse de CNT par dépôt chimique en phase vapeur.....	67
2.2.1.1 Préparation du catalyseur AlFeCoO ₄	68
2.2.1.2 Croissance des CNT par dépôt chimique en phase vapeur.....	69
2.2.1.3 Purification des CNT.....	70

2.2.1.4	Fonctionnalisation des CNT	71
2.2.1.5	Mesure de surface spécifique par la méthode BET	72
2.2.2	Imprégnation des CNT fonctionnalisés	73
2.2.2.1	Précurseurs et solvants	73
2.2.2.2	Dépôt de NP sur les CNT	74
2.2.2.3	Dépôt de SA sur les CNT	75
2.2.2.4	Dépôt d'un mélange en ratio contrôlé de SA et NP sur les CNT	77
2.2.2.5	Mesure du taux de métal par ICP	78
2.2.2.6	Identification des sites actifs par microscopie AC-STEM-HAADF et spectroscopie photo électronique par rayons X	79
2.2.2.7	Mesure de l'état de valence de Ru et Pd par analyse XPS	80
2.2.2.8	Chimie sorption H ₂	81
2.3	Enduction de catalyseurs sur des mousses métalliques à cellules ouvertes NiCr	81
2.3.1	Préparation des mousses NiCr.....	81
2.3.2	Mesure des propriétés géométriques par tomographie X	82
2.3.3	Préparation de la solution d'enduction.....	82
2.3.4	Enduction par trempage.....	82
2.3.5	Observation par microscopie optique.....	83
2.3.6	Détermination de l'épaisseur du film enduit par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EDX	83
2.4	Réacteurs d'hydrogénation pour l'étude des réactivités de catalyseurs hétérogènes	84
2.4.1	Réacteur cuve agitée opérée en semi-batch	84
2.4.1.1	Schéma et dimensionnement du procédé	84
2.4.1.2	Mode opératoire pour l'acquisition des données expérimentales.....	86
2.4.1.3	Analyses du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.....	86
2.4.1.4	Traitement des données expérimentales.....	87
2.4.1.5	Vérification du régime chimique.....	87
2.4.2	Réacteur tubulaire opéré en continu	89
2.4.2.1	Schéma et dimensionnement du procédé	89
2.4.2.2	Mode opératoire pour l'acquisition des données expérimentales.....	93
2.4.2.3	Analyses du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.....	93
2.4.2.4	Traitement des données expérimentales.....	94
2.4.2.5	Vérification du régime chimique.....	94
2.5	Conclusion	95
2.7	Références.....	96
Chapitre 3. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au palladium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation		99
3.1	Introduction.....	99
3.2	Caractérisation de la série de catalyseurs Pd/CNT et des performances de transfert du réacteur	100
3.2.1	Caractérisation de la série de catalyseurs Pd/CNT	101

3.2.2 Mesure des capacités de transfert de matière gaz-liquide et appréciation du régime chimique	104
3.2.2.1 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone.....	104
3.2.2.2 Pour la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone	107
3.3 Hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol et hydrogénolyse vers l'éthylbenzène	108
3.3.1 Observations expérimentales pour des catalyseurs commerciaux	109
3.3.1.1 Screening de catalyseurs commerciaux.....	109
3.3.1.2 Etude du mécanisme cinétique	111
3.3.3 Etude de l'influence du ratio SA/NP de palladium.....	118
3.3.3.1 Activité catalytique apparente sur la consommation d'hydrogène.....	118
3.3.3.2 Découplage par modélisation cinétique des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse.....	120
3.3.4 Etendre l'étude du ratio SA/NP pour l'hydrogénation et l'isomérisation de la (R)-(-)-Carvone	123
3.5 Conclusion	128
3.6 Références.....	128
Chapitre 4. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au ruthénium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation	131
3.1 Introduction.....	131
3.2 Caractérisation de la série de catalyseurs Ru/CNT et des performances de transfert du réacteur	132
3.2.1 Caractérisation de la série de catalyseurs Ru/CNT.....	132
3.2.2 Mesure des capacités de transfert de matière gaz-liquide et appréciation du régime chimique	138
3.2.2.1 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one	138
3.2.2.2 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone.....	140
3.3 Hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one	142
3.3.1 Observations expérimentales pour des catalyseurs commerciaux	143
3.3.1.1 Observations avec des catalyseurs commerciaux.....	143
3.3.1.2 Choix d'un modèle pour le découplage des réactions d'hydrogénation.....	147
3.3.2 Étude de l'influence du ratio SA/NP de ruthénium	148
3.3.2.1 Performances catalytiques sur la consommation d'hydrogène.....	148
3.3.2.2 Performances catalytiques pour les différentes réactions d'hydrogénation	150
3.3.2.3 Autre piste pour influencer les performances catalytique via l'emploi de SA de Ru..	152
3.4 Hydrogénation de la (R)-(-)-carvone	154
3.4.1 Observation à l'aide d'un catalyseur commercial.....	155
3.4.2 Etude de l'influence du ratio SA/NP	156
3.5 Conclusion	159
3.6 Références.....	159
Chapitre 5. Opération de catalyseurs en réacteur continu triphasique intensifié	161

5.1 Introduction.....	161
5.2 Enduction de mousses métalliques à cellules ouvertes.....	162
5.2.1 Caractérisation des mousses métalliques enduites.....	162
5.3.1.1 Caractérisation des propriétés géométriques des mousses métalliques NiCr à cellules ouvertes	162
5.2.2 Estimation des performances de transfert.....	165
5.3 Transposition de l'hydrogénation triphasique de la (R)-(-)-carvone	166
5.3.1 Optimisation en réacteur cuve agitée opérée en fonctionnement semi-batch.....	166
5.3.1.1 Pression et température de procédé.....	166
5.3.1.2 Concentration et additifs	166
5.3.2 Transposition en réacteur à flux continu intensifié.....	166
5.3.2.1 Etude de l'influence du grade de mousse	166
5.4 Application de cette méthodologie à d'autres système catalytiques (en collaboration avec J. Audevard et P. Serp, LCC Toulouse)	167
5.4.1 Hydrogénation du phénylacétylène	167
5.4.2 Hydrogénation du cinnamaldéhyde	170
5.5 Conclusion	172
5.6 Références.....	173
Conclusion générale et perspectives.....	175

Introduction générale

Les catalyseurs supportés sont un composant clé dans de nombreux secteurs industriels, tels que le raffinage pétrochimique, la réduction des émissions de gaz polluants, la purification de gaz, la production de carburants alternatifs et de produits de consommation. La recherche de nouveaux catalyseurs est stimulée par le besoin de combiner une grande activité avec une sélectivité optimale, une stabilité accrue et un coût raisonnable. L'une des approches pour améliorer l'efficacité d'un catalyseur supporté est d'augmenter sa dispersion, ce qui se traduit par un plus grand nombre d'atomes métalliques de surface par rapport au nombre total d'atomes métalliques. Lorsque les atomes métalliques sont isolés les uns des autres et stabilisés uniquement par le support, sans l'aide de ligands organiques, ils forment ce que l'on appelle des catalyseurs métalliques à atome unique sur support (SAC). Ces catalyseurs à atome unique présentent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs classiques, notamment une plus grande réactivité et une meilleure stabilité. Cependant, leur production, leur stabilité et leur caractérisation posent de nouveaux défis. Les progrès récents en matière de synthèse, de caractérisation et de modélisation ont permis de surmonter certains de ces obstacles et d'encourager l'utilisation de ces catalyseurs dans l'industrie. En fin de compte, les catalyseurs à atome unique sur support peuvent être considérés comme le sommet de la stratégie d'économie d'atomes dans la catalyse hétérogène. Ils représentent une avancée importante dans le domaine de la catalyse et pourraient avoir un impact considérable sur la production industrielle à l'avenir.

Chapitre 1. Réactivité des atomes isolés et nanoparticules en catalyse hétérogène.

1.1 Introduction

Du fait de l'avancement et de l'intensification des recherches dans les domaines des nanosciences ainsi que de l'évolution des techniques de caractérisation et des outils de modélisation, nous pouvons apporter un regard plus complet sur les nanomatériaux utilisés en catalyse hétérogène depuis le siècle dernier[1]. En effet ces catalyseurs étaient basés sur des cristallites dont la taille est de l'ordre de grandeur du nanomètre, mais aussi de tailles plus faibles pour les zéolites où les réactions catalytiques se déroulent dans des nanopores de dimension inférieure au nanomètre, impactant fortement les réactivités observées[2], [3]. Dans le cas des cristallites, les études ont mis en avant une corrélation entre la structure et la réactivité à l'aide des techniques de caractérisation disponibles, c'est-à-dire principalement la microscopie électronique en transmission (TEM) et la chimie sorption de gaz, mettant ainsi en lumière les différences de réactivité entre les faces, coins et arrêtes des cristallites et permettant de classer les réactions sur les catalyseurs métalliques selon leur sensibilité à la structure du catalyseur[4]. En conséquence de ces études, il était alors possible de rationaliser l'impact de la taille des cristallites métalliques supportées sur leur activité catalytique[5].

Il est immédiat que les techniques de caractérisation de l'époque ne permettaient pas de visualiser les particules métalliques du domaine subnanométrique, néanmoins les différences de propriétés électroniques et géométriques changent drastiquement lorsque leur taille est inférieure à 1 nm (Figure 1-1), on s'attend donc à ce que ces particules subnanométriques interagissent différemment avec les différents substrats et que des réactivités différentes soient observées par rapport aux nanoparticules[6]. Les techniques de caractérisation d'aujourd'hui, notamment la microscopie électronique en transmission corrigée en aberration (STEM-HAADF), permettent désormais d'observer ces particules du domaine subnanométrique, c'est-à-dire les atomes isolés et les clusters formés de quelques atomes métalliques[7], [8], et les techniques avancées de caractérisation par absorption de rayon X telles que l'EXAFS et le XANES qui permettent de se renseigner sur leur environnement de coordination ainsi que l'XPS qui permet d'obtenir des information sur leur état électronique[9] aident à expliquer les différences de réactivité observées.

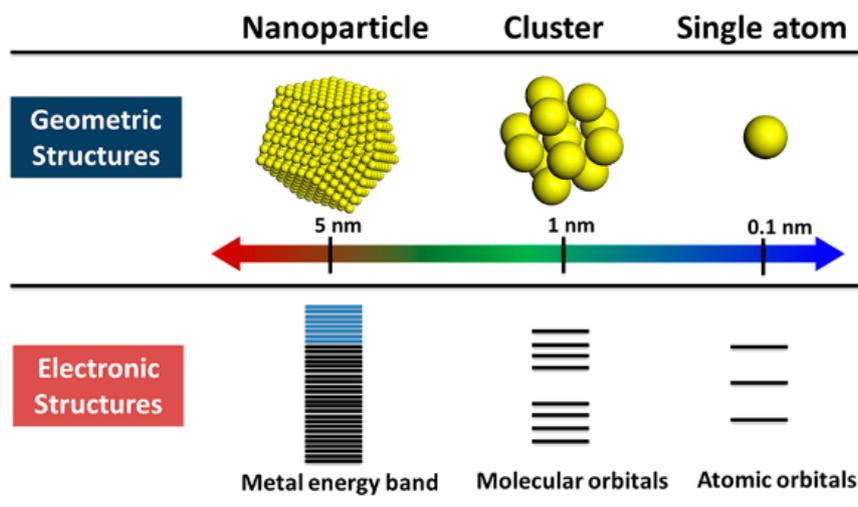


Figure 1-1 : Structure géométrique et électronique des nanoparticules, clusters et atomes isolés. Reproduit avec permission de [6].

Nous verrons dans une première section que la différence de taille entre nanoparticules (NP), cluster et atomes isolés (SA) induit des différences de propriétés géométrique et électroniques, et des interactions avec les supports, qu'ils soient oxydes de métaux de transition ou carbonés, variés permettant plus ou moins de stabiliser ces particules métalliques, notamment lorsqu'elles interagissent avec les substrats. Nous verrons ensuite l'importance de ce changement de tailles concernant les métaux du groupe du platine supportés sur leurs performances catalytiques observée en réaction d'hydrogénation. Finalement nous aborderons les stratégies de coopération se basant sur les propriétés catalytiques différentes entre les SA et NP/cluster et les synergies qui ont été observées en catalyse thermique, notamment pour des réactions d'hydrogénation.

1.2 Influence de la taille des sites actifs en catalyse hétérogène

1.2.1 Atomicité et son effet sur les propriétés électroniques et géométriques des particules métalliques

Avant d'aborder la discussion sur les réactivités différentes des SA, clusters et NP détaillées dans la littérature, il est primordial de détailler brièvement l'influence du changement de taille sur la structure électronique et géométrique des espèces métalliques, afin de comprendre ces différences de réactivité observées dues à cette taille mais également au support employé. En effet pour le cas des atomes isolés supportés, cette étude s'apparente à celles nombreuses effectuées dans le cas de la catalyse homogène où la structure électronique du complexe métallique est fortement liée à son interaction avec l'environnement présent dans sa sphère de coordination composée de différents ligands et molécules de solvant précisément définies[10]. Le cas des clusters et nanoparticules s'avère cependant plus complexe du fait de la superposition des orbitales des différents atomes métalliques les constituants.

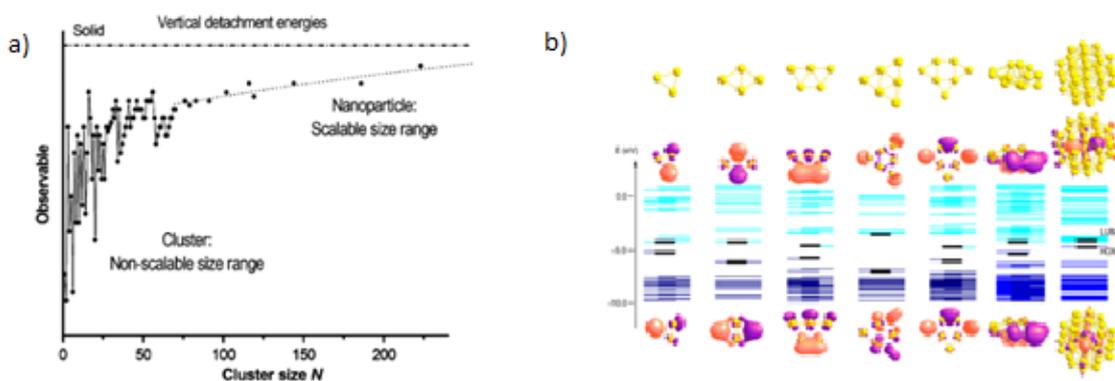


Figure 1-2 : a) Fonction de travail obtenue par spectroscopie photo électronique UV de cluster d'or de différentes atomicités. Reproduit avec permission de [11]. b) Structure électronique obtenue par modélisation par méthode DFT de cluster d'or : iso surfaces de la plus basse orbitale inoccupée (LUMO) et plus haute orbitale occupée (HOMO). Reproduit avec permission de [12].

Si l'on prend l'exemple de l'or (Au) et que l'on s'intéresse à la variation d'une observable en fonction de la taille des particules, on remarque trois zones distinctes. Pour les clusters d'or possédant moins de 30 atomes, on remarque que la fonction de travail en spectroscopie photo électronique varie grandement avec l'atomicité et n'est pas monotone par rapport celle-ci, contrairement aux nanoparticules dont l'atomicité est supérieure à 70 qui montrent une fonction de travail presque constante et qui croit légèrement avec la taille des particules[11] (Figure 1-2.a). Si l'on s'intéresse aux orbitales moléculaires des clusters d'or possédant une atomicité inférieure à 7, on remarque que leur géométrie est plane et que les orbitales frontières HOMO et LUMO sont disposées dans un environnement insaturé en coordination et entièrement

accessibles pour d'autres molécules[12] (Figure 1-2.b). Concernant les clusters dont l'atomicité est supérieure à 8, la géométrie du cluster n'est plus plane mais en trois dimensions avec une contribution plus importante des atomes à l'intérieur du cluster sur les orbitales frontières[13] (Figure 1-2.b). En conséquence la superposition de ces orbitales frontières avec des molécules sera moins efficace en contraste avec les clusters montrant des orbitales frontières complètement accessibles. Lorsque cette atomicité dépasse 40 (taille de particule >1nm), l'écart d'énergie entre la HOMO et la LUMO devient plus mince que pour les clusters subnanométriques et pour les nanoparticules de plus grande taille (>2nm) un niveau d'énergie continue sera formé[14].

Dans le cas des SA, ces derniers peuvent être stabilisés sur un support par liaison chimique notamment lorsqu'ils sont ancrés sur des oxydes de métaux de transition ou des zéolites, et on observe peu de transformation géométrique de ces SA en conditions de réaction. Cependant lorsqu'ils sont ancrés sur un support organique présentant des fonctions de surfaces les stabilisant, ils peuvent adapter leur environnement de coordination en conditions de réaction du fait de leur interaction avec les substrats. D'un autre côté, lorsque la taille des particules métalliques augmente pour atteindre la région des clusters (< 20 atomes), les structures géométriques de ces dernières sont assez flexibles et peuvent être fortement impactées par leur environnement. Un cluster métallique d'une atomicité définie peut ainsi présenter une configuration géométrique qui dépend du support, des réactifs, des conditions de réaction et potentiellement de sa charge. Tous ces paramètres vont ensuite impacter son comportement catalytique[6]. Dans le cas des nanoparticules métalliques de taille supérieure au nanomètre, leur structure géométrique est moins sensible à l'environnement dans lequel elles se trouvent et est habituellement stable, même si la configuration géométrique des atomes de surface exposés formant les faces, coins, arêtes et interface métal-support peut être modifiée par l'environnement et impacter les performances catalytiques observées[15], [16].

1.2.2 Interactions avec le support

L'interaction entre les espèces métalliques et le support (MSI) a été reconnue dès les années 1970 à travers le concept d'interaction forte métal-support (SMSI)[17]. En pratique, la complexité réelle des catalyseurs hétérogènes supportés rend difficile cette approche fondamentale afin d'élucider les mécanismes sous-jacents, c'est pourquoi cette interaction a principalement été étudiée à l'échelle atomique locale pour appréhender les structures et propriétés des espèces métalliques supportées [6].

1.2.2.1 Cas des oxydes des oxydes métalliques

Dans le cas des oxydes métalliques comme support, différents sites d'ancrage sont disponibles avec lesquels le métal à déposer peut interagir. Par exemple dans le cas du TiO₂ rutile, trois types de sites sont disponibles pour ancrer des SA de platine : les bords composés de titane, bords composés d'oxygène ainsi que les vacances oxygénées dans la structure support, les atomes de Pt interagissant avec ces dernières étant les seuls à être immobiles et donc stabilisés à température ambiante[18]. Le contact entre les atomes de Pt stabilisés dans les vacances oxygénée et le Ti donne lieu à un transfert électronique entre le Pt et le TiO₂, nécessaire à cette stabilité[18]. Certains supports plus complexes peuvent présenter différents types de vacances oxygénées permettant de stabiliser des SA : c'est le cas du Fe₃O₄ qui montre deux types de vacances oxygénées, étroite et large, les vacances oxygénées étroites étant les seules à stabiliser des SA d'or, expliqué par les différences de propriétés électroniques de ces types de vacances.

Il faut noter que pour un support donné, les particules métalliques déposées peuvent montrer des différence de comportement en fonction du métal considéré[6]. Par exemple pour le cas du TiO₂ anatase, les clusters d'or sont préférentiellement stabilisés par les bords du support, alors que les clusters de platine sont à la fois stabilisés par les bords et les faces du support[27]. Les interactions électroniques Au-TiO₂ et Pt-TiO₂ différentes peuvent ainsi montrer des différences de stabilité de ces particules à la surface de l'anatase[19]. Ces résultats indiquent que les propriété structurelles et électroniques du support ont un impact fort sur la distribution spatiale et la stabilité des particules métalliques, qui peut donc aussi être supposé sur les comportement catalytiques observé.

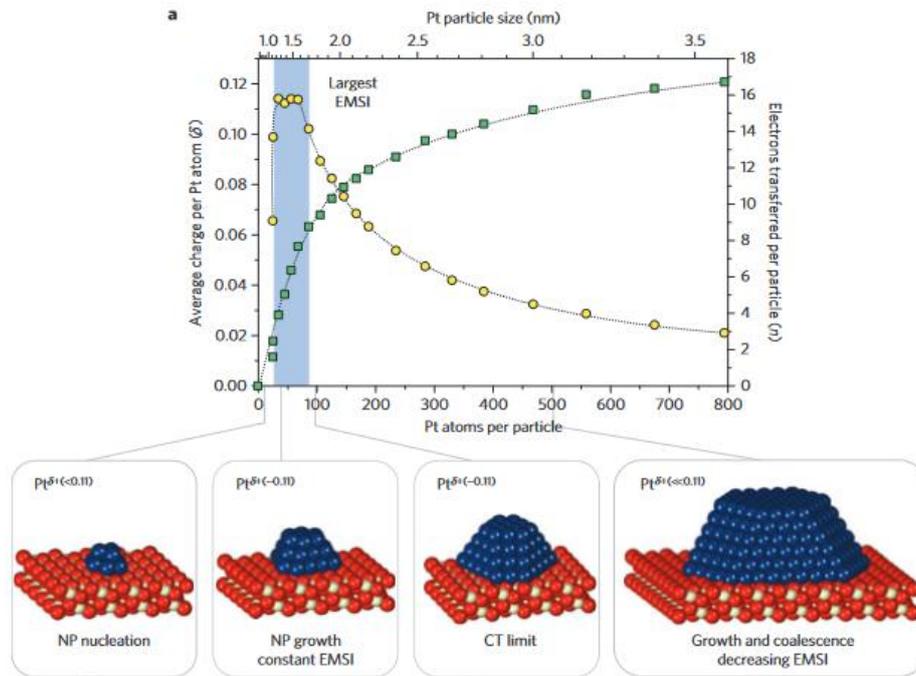


Figure 1-3 : Nombre d'électron transféré par particules de Pt vers le CeO₃ augmente avec la taille des particules (carrée vert). Charge partielle par atomes de Pt atteinte un maximum pour des particules entre 30 et 70 d'atomicité (cercle jaune) montrant une EMSI la plus forte. Représentation schématique des tailles de particules par région. Reproduit avec permission de [20].

Le transfert électronique entre le support et les particules métalliques est le résultat d'un équilibre entre les niveaux d'énergie de Fermi de ces derniers[6]. Ce transfert va affecter la densité et la distribution de charge électronique des particules métalliques, qui va ensuite impacter les propriétés catalytiques[21]. Comme nous avons vu que la structure électronique d'une particule dépend de sa taille, l'interaction entre le support et la particule métalliques va aussi dépendre de cette taille[6]. Lykhach et al.[20] ont mesuré l'effet de la taille de clusters/nanoparticules de Pt supportés sur CeO₂ sur l'interaction électronique entre le métal et le support par spectroscopie photo électronique. Les nanoparticules de Pt dont l'atomicité est entre 30 et 70 possède la plus grande charge positive par atome qui est indicateur d'une forte EMSI (Figure 1-3). Les auteurs ont montré par modélisation par méthode DFT que la taille des particules de Pt, la densité de Pt à la surface du CeO₂ ainsi que la quantité d'espèce Ce³⁺ à la surface du support sont les raisons qui peuvent expliquer les observations expérimentales précédentes. Plusieurs études mettent d'ailleurs en évidence les performances catalytiques supérieures des nanoparticules de Pt dont les tailles sont situées entre 1nm à 3nm[22]–[24] ce qui est cohérents avec l'études précédente qui montre une EMSI supérieures pour cette gamme de tailles de particules. On peut ainsi supposer que cette forte EMSI va fortement impacter les performances catalytiques observées.

1.2.2.2 Cas des support carbonés

Dans le cas des supports carbonés tels que les nano feuillets de graphène, seuls deux types d'emplacement peuvent potentiellement stabiliser des particules métalliques : les bords (surface prismatique) et les surface basales planes (Figure 1-4). D'une part les bords peuvent permettre une MSI plus forte due à la présence d'atomes de carbone possédant des électrons non appariés (carbène et carbynes) lorsqu'ils ne sont pas réduits contrairement aux surfaces planes qui présentent principalement des atomes de carbone peu réactifs [Thèse Camilla]. Kobuchey et al.[25] ont préparé une série de catalyseurs par méthode d'imprégnation par voie humide en milieu aqueux en utilisant le PdCl_2 comme précurseur et en faisant varier la quantité déposée de Palladium entre 0.04 et 0.5% massiques sur un support composé de nanofibres de carbone. Ils ont ainsi montré que pour des taux de Palladium inférieur à 0.2% massiques aucunes nanoparticules ne sont observées et ont expliqué la dispersion atomique par la pénétration de l'atome de Palladium entre les surfaces de nanofibre de carbone, avec une coordination par 6 carbones des deux surfaces (3 chacune) entre lesquelles l'atome de Palladium est intercalé (Figure 1-4.a), puis coordination sur les bords de la surface des nanofibres de carbone lorsque la charge en métal est comprise entre 0.04% et 0.2%. En augmentant le taux de Palladium au-dessus de 0.2% massiques, ils ont observé la formation de nanoparticules entre 2 et 3 nm de diamètre, du fait de l'absence d'emplacement disponible pour coordonner davantage de Palladium sur la surface du support (Figure 1-4.b).

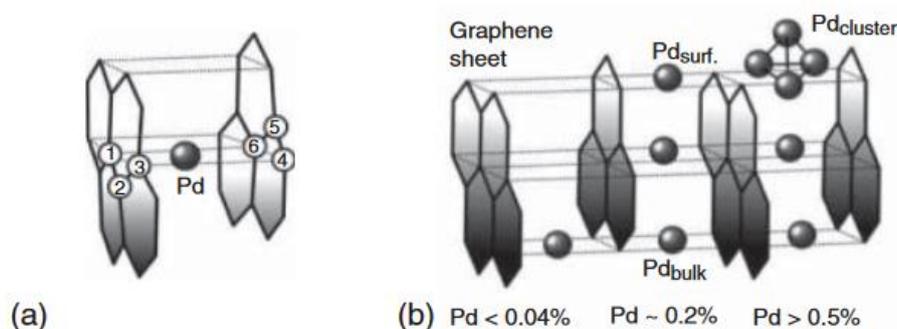


Figure 1-4 : Type de site de Palladium à la surface de nanofibre de carbone en fonction de la concentration de Palladium. Reproduit avec permission de [25].

La courbure de la structure carbonée peut induire une hybridation entre les orbitales moléculaire des différents atomes de carbone, et ainsi permettre une MSI plus forte au niveau des surface planes, c'est notamment le cas des nanotubes de carbone de faibles tailles ne présentant qu'une seule paroi (SWCNT) [Thèse Camilla]. Ces matériaux sont cependant difficiles à synthétiser, les nanotubes de carbone les plus communément employés sont de taille supérieur et constitué de plusieurs parois du fait de l'imbrication des nanotubes les uns dans les autres (MWCNT), ce

qui réduit fortement à l'échelle locale cette hybridation entre orbitales moléculaires, et ainsi la MSI pouvant être induite pour aider à la stabilisation de particules métalliques sous forme de SA. La création de davantage de site d'ancrage permettant de stabiliser les SA est donc requise pour stabiliser des charges plus importantes de SA. L'augmentation de défauts de la structure carboné, qu'ils soient des défauts de cristallinité (augmentant la quantité de bords) ou ponctuels (vacances simple ou double d'un ou deux atomes de carbone respectivement) dans la structure carbonée permet d'augmenter la densité de sites offrant une forte MSI et ainsi stabiliser davantage de charge métallique [Thèse Camilla] : des études théoriques montrent que les métaux de transition déposés sur les vacances du réseau carboné sont favorables d'un point de vue thermodynamique[26]. Expérimentalement, cette stratégie a été conduite pour déposer une charge de 1% en ruthénium sur des CNT possédant un grand nombre de ces vacances sous la forme de SA exclusivement[26].

L'utilisation de support de type nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄) est un bon candidat pour ancrer des SA, du fait de la présence de cavités à sa surface. L'adsorption de métaux de transition vont alors particulièrement s'effectuer sur les atomes pyridiniques présents au voisinage des vacances qui sont capable de retenir ces SA[27]. Cette stratégie s'est avérée efficace pour stabiliser des SA de Pd[28] et Ir[29] jusqu'à des charges de 0.5% en métal. Une autre stratégie permettant de stabiliser des SA est l'ajout de groupes fonctionnels à la surface du support carboné. Ces groupes fonctionnels peuvent être oxygénés, azotée, phosphorés ou soufrés. Des CNT thiols peuvent ainsi stabiliser une charge jusqu'à 20% en Pt sous la forme de SA exclusivement, ce qui est l'un des plus hauts reportés dans la littérature[30], [31]. Enfin, ces différentes stratégies permettant de stabiliser des SA vont induire des MSI différentes, notamment pour les SA et les clusters puisque l'environnement de coordination au niveau du site d'ancrage des atomes métallique est très différents.

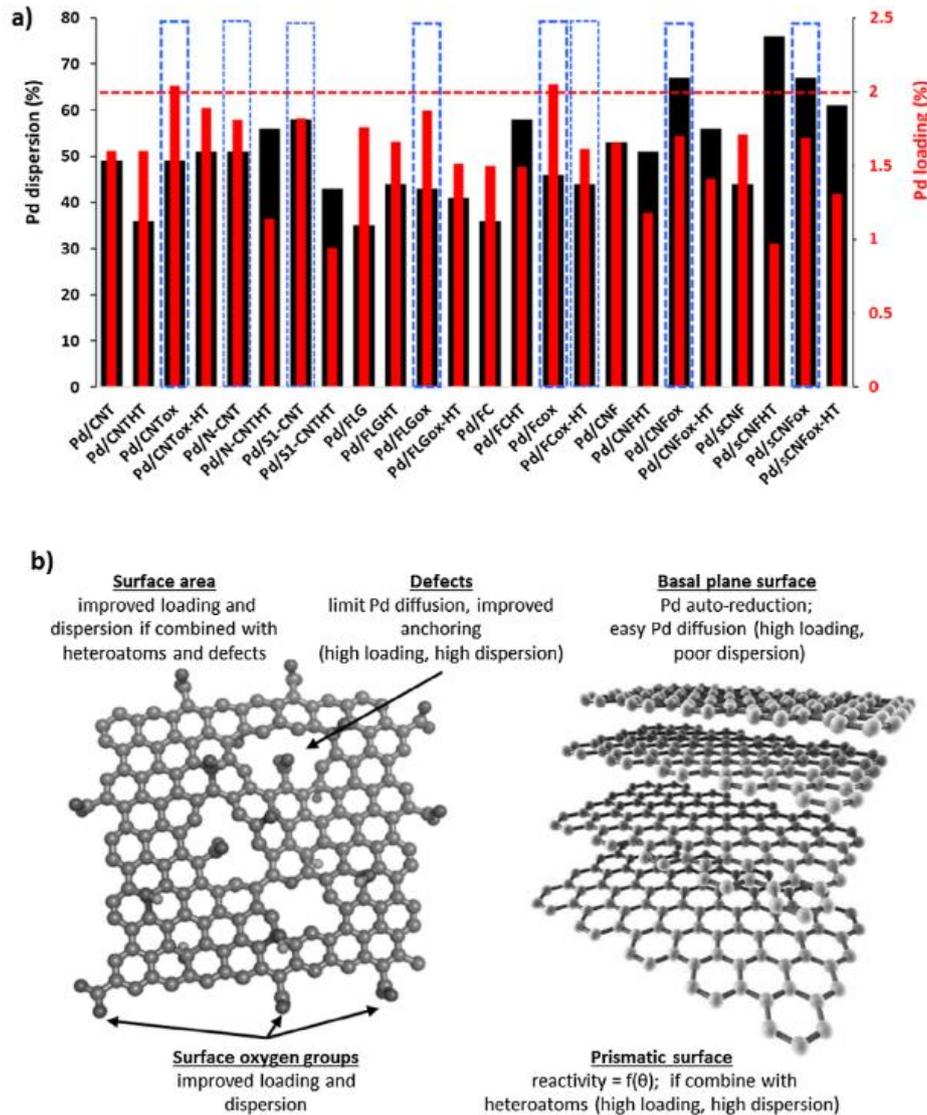


Figure 1-5 : a) Charge en Pd (barres rouges) et dispersion (barres noires) obtenues pour différents supports carbonés. Les barres bleues indiquent le meilleur compromis entre charge et dispersion; b) Influence des caractéristiques du support sur la charge en Pd et la dispersion. Reproduit avec permission de [32]

Contreras et al.[32] ont étudié l'influence de l'introduction de défauts, d'hétéroatomes ou de fonctions de surface pour différents support carbonés sur la dispersion obtenue de catalyseurs au palladium et la charge en Pd obtenue par imprégnation par voie humide en visant une charge en Pd de 2% (Figure 1-5.a). L'augmentation de la surface spécifique est intéressante puisqu'elle permet de stabiliser une meilleure charge de métal avec une meilleure dispersion lorsqu'elle présente des hétéroatomes ou des défauts. L'augmentation de surface basal plane permet certes une augmentation de la charge en en métal à déposer mais induit cependant une faible dispersion (Figure 1-5.b). Les auteurs rapportent que le meilleur compromis entre dispersion et charge est obtenue pour des support carboné fonctionnalisé par des groupements fonctionnels oxygénés, que ce soit pour des nanotubes de carbone (CNT), des feuillets de graphène (FLG),

des nanofibres de carbone (CNF) ou du carbone fibreux (FC) (Figure 1-5.a). Des performances catalytiques supérieures pour l'hydrogénation du myrcène sont obtenues pour des supports présentant davantage de surface prismatique par rapport aux surface basale plane et de fonctions de surfaces oxygénée, alors que la présence d'hétéroatomes (azote ou soufre) influence peu les performances catalytiques. Ces résultats indiquent que la MSI induite suivant la stratégie employée pour disperser les particules métalliques impacte les performances catalytiques observées.

1.2.3 Interactions électronique avec les substrats

Lorsque des molécules vont s'adsorber à la surface des particules métalliques employées en catalyse, les orbitales électroniques de ces deux types d'espèces vont interagir. Le CO est couramment employé comme molécule sonde pour étudier les propriétés géométriques et électroniques de ces espèces métalliques. Sitja et al.[33] ont mesuré l'énergie d'adsorption du CO sur des particules de Pd de différentes tailles entre 0.6 et 6nm. Ils ont ainsi montré que pour des tailles de Pd supérieures à 1.8nm, l'énergie d'adsorption du CO montre une tendance croissante avec la taille des particules contrairement à la des nanoparticules de plus petites tailles pour lesquelles des oscillations irrégulières de l'énergie d'adsorption sont observées expérimentalement, puisque les propriété électroniques et géométriques des clusters varient fortement avec leur atomicité [34].

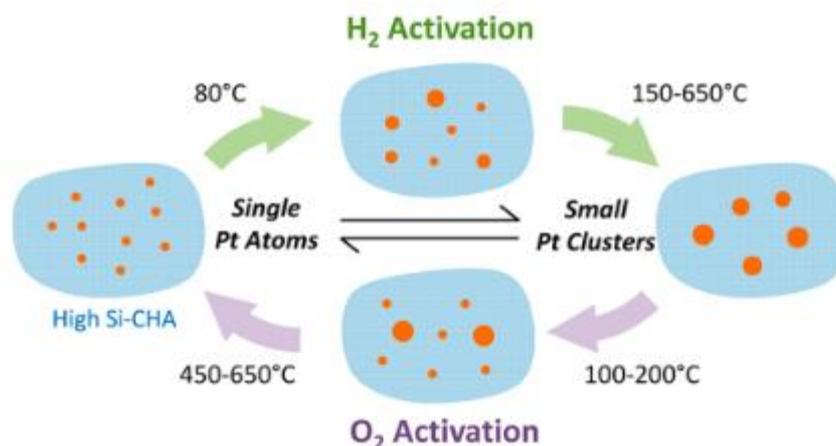


Figure 1-6 : Transformation réversible entre les SA et nanoparticules (~1nm) de Pt confiné dans des zéolites CHA sous conditions d'oxydation et de réduction. Reproduit avec permission de [35].

Du fait de cette interaction différente entre les molécules et les particules métalliques, certaines tailles de particules peuvent souffrir de transformation dynamique lorsqu'elles sont employées en catalyse, ou lors des traitements thermiques d'activation sous gaz réactif avant catalyse. Les catalyseurs présentant des particules métalliques de tailles subnanométriques peuvent être

particulièrement instables dans certaines conditions de réaction [36], [37], ce qui rends critique le choix du support permettant de les stabiliser. C'est particulièrement le cas pour les SA de métaux nobles supportés par des oxydes[38]. Dans le cas de catalyseur au platine supporté par alumine (Pt/g-Al₂O₃), les atomes isolés sont particulièrement stables sous air alors qu'ils ont une tendance à s'agglomérer en cluster de taille 0.9nm sous pression d'hydrogène[39]. En atmosphère oxydante les nanoparticules de palladium risquent ainsi de se redisperser en particules de tailles réduites, voire de tailles subnanométriques ou SA. Moliner et al.[35] ont ainsi démontré que ces phénomènes d'agglomération/redispersion sont fortement influencés par la taille des particules métalliques considérées dans le cas de clusters de Pt supportés sur des zéolites (Figure 1-6). Cependant lorsque des SA sont stabilisée dans des sites d'ancrage appropriés de support oxydes, l'influence de l'atmosphère réductrice peut être plus subtile et ne pas mener à des phénomènes d'agglomération en clusters[40]. Martin et al.[41] ont également mis en évidence un phénomène de redispersions pour des nanoparticules de Pt/C pour lesquelles les clusters se redispersent sous forme de SA, alors que les nanoparticules de plus grande taille restent inchangées. L'emploi de supports carbonés comme le graphène ou les nitrures de carbone graphitiques permettent cependant une stabilisation meilleure des SA ce qui prévient les phénomènes d'agglomération[42], [43].

Nous avons vu que le changement de taille de la NP vers le domaine subnanométrique, cluster et SA, induit des changements de structure électronique et géométrique importants, ainsi que des interactions exacerbées avec le support à travers la notion de MSI. Ces interactions pour stabiliser des SA et clusters sur des supports d'oxydes métalliques à travers l'emploi de vacances oxygénées comme sites d'ancrage, et les stratégies de synthèse permettant la création de sites d'ancrage appropriés sur les supports carbonés a été abordé. Cette notion de site d'ancrage approprié induisant une forte MSI est primordiale afin de prévenir les phénomènes d'agglomération et de redispersion qui peuvent survenir lors des traitements thermiques sous atmosphère oxydante ou réductrice, mais également en conditions de catalyse du fait de l'interaction entre ces particules métalliques et les substrats. Dans la prochaine section nous nous intéresseront à la comparaison des performances catalytique observées dans la littérature de ces différentes espèces métallique lorsqu'elles sont supportées par des oxydes ou des supports carbonés, ce qui nous permettra de comprendre comment ce changement de taille impact les performances catalytiques pour des réactions d'hydrogénation catalysées par des métaux du groupe du platine.

1.3 Réactivités en hydrogénation des catalyseurs hétérogène du groupe du platine supportés présentant des SA

Les réactions d'hydrogénation sont importantes puisqu'environ X% des synthèses industrielles présente une étape d'hydrogénation catalytique [ref]. Les performances catalytiques de catalyseurs présentant des SA, NP ou clusters supportés sur support d'oxydes métalliques ou carbonées seront discutées d'une part en d'activité catalytiques rapporté à la quantité totale de phase active employée (TOF en mol/mol_{Mtotal}/h) ou rapportée à la quantité surfacique de phase actives lorsque des caractérisations sur la dispersion de celle-ci sont disponible (TOFs en mol/mol_{Msurface}/h) et d'autre part en sélectivité pour diverses réactions d'hydrogénation. Bien que la notion de STY (et STYs) équivalente en termes de dimensions physiques (même unités dimensionnelles) au TOF (et TOFs) soit moins controversée pour comparer les activités catalytiques de catalyseurs hétérogène présentant des distributions de site actifs[44], cette nomenclature reste néanmoins peu utilisée dans la littérature de catalyse mais pourra apparaître dans la discussion qui suit.

1.3.1 Catalyseurs hétérogènes supportés par des oxydes

Comme nous l'avons vu précédemment, les SA sont habituellement stabilisées par des défauts à la surface du support. La MSI semble être un paramètre critique pour obtenir des performances catalytiques supérieures en conditions de réaction tout en empêchant l'agrégation des SA en clusters/NP au cours de cette dernière, et ainsi prévenir certains phénomènes de désactivation. Une forte MSI est directement liée à la présence de défauts électroniques qui peuvent facilement être obtenus sur des supports réductibles tels le TiO₂ et le CeO₂. Ces défauts ne sont cependant peu présents sur la *g*-Al₂O₃, un support irréductible qui est l'un des oxydes les plus employés industriellement[27].

1.3.1.1 Supportés sur Alumine : oxyde irréductible

Zhang et al.[45] ont appliqué une méthode sol-gel suivi de calcination à l'air et de réduction sous hydrogène pour la synthèse d'un catalyseur au platine chargé à 0.2% sur une alumine mésoporeuse (Pt/*m*-Al₂O₃) dont la caractérisation par STEM-HAADF et par EXAFS montre la présence prédominante de SA coexistant avec quelques clusters. Une méthode de synthèse équivalente est employée pour synthétiser un catalyseur chargé à 0.2% en platine sur alumine désordonnée (Pt/*p*-Al₂O₃) qui après calcination et réduction sous hydrogène montre par les mêmes méthodes de caractérisation la présence de clusters subnanométriques et nanoparticules de platine avec une dispersion de 82%, provenant de l'agglomération des SA lors de l'étape de

réduction sous hydrogène. Les auteurs rapportent que la présence enrichie de sites Al^{3+} dans l'alumine mésoporeuse est responsable de la stabilisation des SA résultant en une MSI supérieure contrairement à l'alumine désordonnée qui présente peu de ces sites. Ils ont ensuite employé ces catalyseurs pour l'hydrogénation sélective de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol sous une température de 50°C et une pression de 10 bars : Le catalyseur Pt/m- Al_2O_3 montre une conversion légèrement supérieure au catalyseur Pt/p- Al_2O_3 (69.3% contre 53.1%) après 12h de réaction, qui sont toutes deux inférieures à celle observée pour le catalyseur commercial de référence Pt/ Al_2O_3 , la sélectivité est néanmoins supérieure pour le catalyseur présentant des SA et est expliquée par une adsorption moins favorable du cycle aromatique sur le SA par rapport à une NP de Pt. Les auteurs rapportent des comportements similaires obtenus pour l'hydrogénation sélective du phénylacétylène vers le styrène et l'hydrogénation sélective du nitrobenzène vers l'aniline.

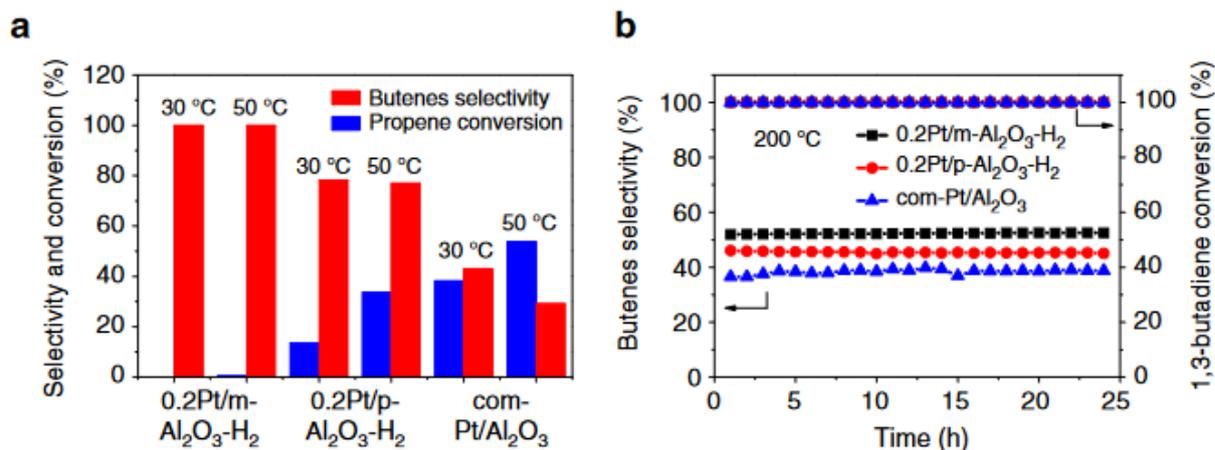


Figure 1-7 :Adapté avec permission de [45]

Concernant l'hydrogénation du 1,3-butadiène vers les butènes opérée à 30°C , les auteurs observent que le catalyseur Pt/m- Al_2O_3 riche en SA présente une activité catalytique inférieure au catalyseur Pt/p- Al_2O_3 (TOFs = 120 h^{-1} contre 200 h^{-1} respectivement) mais sa sélectivité est quantitative contrairement au catalyseur Pt/p- Al_2O_3 qui montre une sélectivité de 79% à 34% de conversion ; cette sélectivité quantitative est conservé malgré une conversion complète et stable dans le temps pour une température de réaction allant jusqu'à 200°C maintenue pendant 25h (Figure 1-7.b). Des expérimentations avec une co-alimentation de propène montre que ce dernier ne réagit pas en présence du catalyseur Pt/m- Al_2O_3 riche en SA contrairement aux catalyseurs Pt/p- Al_2O_3 et com-Pt/ Al_2O_3 riches en nanoparticules (Figure 1-7.a). De

manière similaire, Tang et al.[46] ont synthétisé une alumine riche en sites Al^{3+} permettant de disperser une charge allant jusqu'à 1% de ruthénium sous forme de SA et de cluster subnanométriques (Ru/rp- Al_2O_3). Les caractérisations par STEM-HAADF et par XPS ont mis en évidence l'absence de nanoparticules de Ru contrairement à un catalyseur commercial Ru/ Al_2O_3 de référence présentant des nanoparticules de taille moyenne 2.8nm. Ils ont ensuite étudié les performances de ce catalyseur Ru/rp- Al_2O_3 pour l'hydrogénation du benzène sous une température de 80°C et une pression en hydrogène de 30 bars : une activité 12 fois supérieure est observé pour le catalyseur présentant des SA (TOF = 5180h⁻¹) par rapport au catalyseur commercial de référence (TOF = 420h⁻¹). La dispersion modérée des nanoparticules du catalyseur commercial de référence Ru/ Al_2O_3 par rapport au catalyseur Ru/rp- Al_2O_3 ne présentant que des SA ne permet pas d'expliquer ce phénomène à elle seule, les analyses par CO-drift ont montré que la structure géométrique et électronique du Ru est fortement influencée par le SMSI résultant en cette activité catalytique accrue pour le catalyseur présentant des SA et des clusters.

Kwak et al.[47] ont préparé une série de catalyseur au ruthénium sur alumine par méthode d'imprégnation par voie humide en faisant varier la charge de ruthénium entre 0.1% et 5% afin de faire varier la dispersion de la phase active. Le catalyseur le plus faiblement chargé à 0.1% est caractérisé par STEM-HAADF et montre une population principalement sous la forme d'atomes isolé de Ru. Après calcination à 500°C et réduction sous hydrogène à cette même température, ils ont étudié les performances de ces catalyseurs pour l'hydrogénation du CO_2 en réacteur gaz-solide pour des températures allant jusqu'à 500°C. Les auteurs rapportent que le catalyseur présentant des SA de Ru est initialement le moins actif pour la conversion du CO_2 et produit exclusivement du CO, contrairement aux catalyseurs plus fortement chargés en Ru qui sont efficaces pour la production de méthane. De plus, ils ont observé que ce catalyseur présentant des SA n'est pas stable en conditions de réduction du CO_2 et forme des clusters de Ru (Figure 1-8.c). Cette formation de clusters s'accompagne d'un accroissement de l'activité catalytique pour la conversion du CO_2 et de la sélectivité vers le méthane (Figure 1-8.a-b). Au regard de ces résultats, les auteurs ont proposé des différences de mécanismes pour la production du CO sur le site actif de Ru en fonction de la taille de ce dernier et mettent en évidence que les SA de Ru ne catalysent que la conversion de CO_2 vers le CO. Cette étude montre qu'en l'absence de création de site d'ancrages approprié pour les SA sur Al_2O_3 , ces derniers vont facilement migrer et former des clusters.

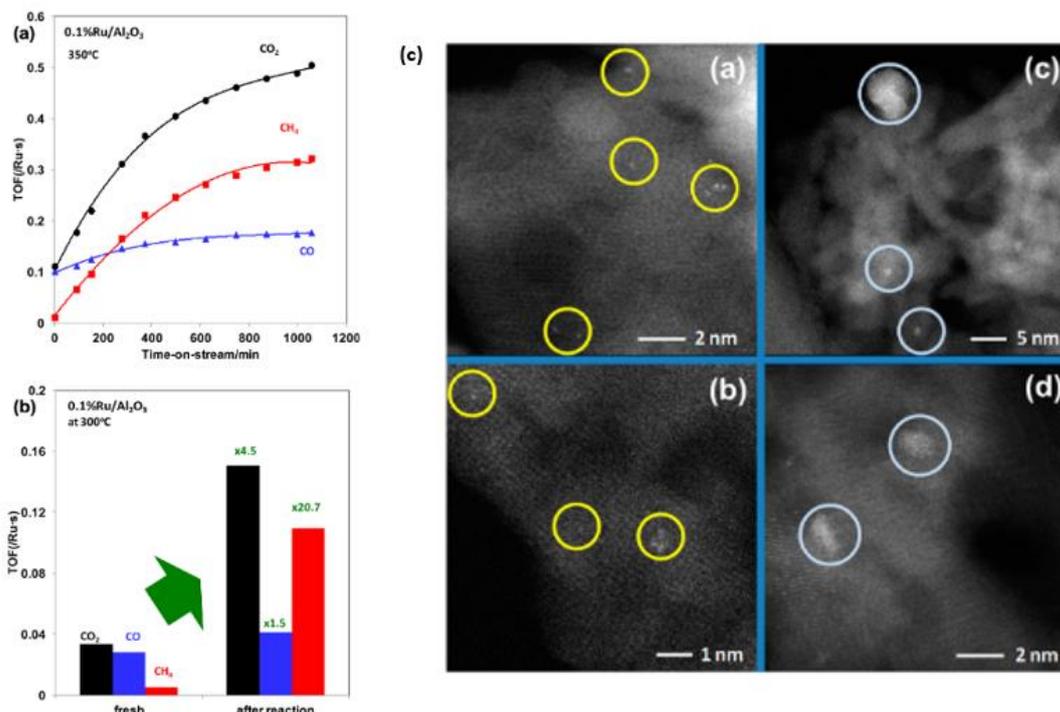


Figure 1-8 : a) TOFS pour le CO₂, CO et CH₄ en fonction du temps de fonctionnement en flux à 350°C catalysée par 0.1%Ru/Al₂O₃. b) TOFS obtenus en régime permanent pour la conversion du CO₂ et la production du CO/CH₄ sur catalyseur frais et réactivé (après réaction à 350°C) 0.1%Ru/Al₂O₃ à 300°C. c) Image STEM du catalyseur 0.1%Ru/Al₂O₃ avant (a et b) et après (c et d) réduction du CO₂ à 350°C pendant 16h. Adapté avec permission de [47].

Liu et al.[48] ont employé ce phénomène d'agglomération sous hydrogène pour synthétiser des catalyseurs présentant des SA ou NP et ainsi comparer leurs performances catalytiques pour l'hydrogénation sélective du 3-nitrostyrène vers le 3-aminostyrène ainsi que l'hydrogénation sélective du styrène vers l'éthylbenzène sous une température de 40°C et une pression en hydrogène de 3 bars. Ils ont synthétisé par méthode d'imprégnation par voie humide un catalyseur à 0.2%Pt/Al₂O₃ ne présentant que des SA, qui après réduction à 200°C sous hydrogène présente un mélange de SA et de clusters, cette proportion de SA diminue lorsque la température de réduction est augmentée à 300°C et une faible proportion de SA coexistant avec des nanoparticules pour une température de réduction de 450°C est obtenue. L'activité catalytique pour ces deux réactions est négligeable pour le catalyseur ne présentant que des SA, elle augmente lorsque la proportion de clusters augmente et est maximale pour le catalyseur présentant des nanoparticules (Figure 1-9.a-b). Les auteurs n'observent cependant pas d'amélioration de la sélectivité vers le 3-aminostyrène malgré l'emploi de SA.

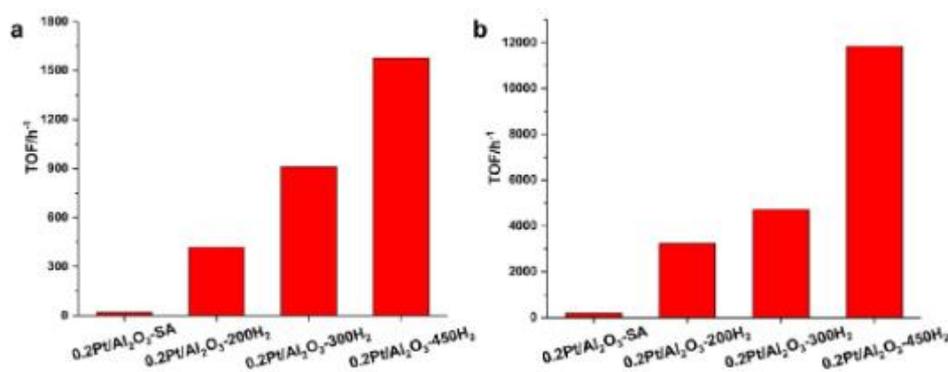


Figure 1-9 : Performances catalytiques de catalyseurs Pt/Al₂O₃ en réaction d'hydrogénation sous 3 bars d'hydrogène et 50°C : a) hydrogénation du 3-nitrostyrène, b) hydrogénation du styrène. Adapté avec permission de [48].

1.3.1.2 Supportés sur TiO₂, CeO₂, ZrO₂ et Fe₃O₄ : oxydes réductibles

Afin de comparer l'activité de ces SA, clusters et NP de platine sur d'autres supports présentant un transfert de charge plus élevé, Liu et al.[48] ont également employé un support TiO₂ riche en vacances oxygénées permettant de réduire ce phénomène d'agglomération lors de l'étape de traitement sous hydrogène et vérifier si la MSI supérieure permet un accroissement des performances catalytiques pour cette hydrogénation sélective du 3-nitrostyrène vers le 3-aminostyrène dans les mêmes conditions de température et de pression. Afin de faire varier la taille des particules métalliques, ils ont cette fois-ci synthétisé des catalyseurs au platine supporté par TiO₂ par méthode d'imprégnation par voie humide en faisant varier la charge en platine entre 0.03% et 0.5% ainsi que les conditions de réduction sous hydrogène pour obtenir des catalyseurs présentant des SA, des clusters et des NP. Après caractérisation par STEM-HAADF, le catalyseur 0.03%Pt/TiO₂ sans traitement sous hydrogène ne présente que des SA, mais après réduction sous hydrogène à 450°C, des clusters de tailles entre 0.5 et 1 nm sont principalement présents sur ce catalyseur, le même comportement est observé pour le catalyseur 0.1%Pt/TiO₂. Les catalyseurs à 0.2% et 0.5% montrent contrairement une population de nanoparticules de tailles moyennent de 1nm et 1.5nm respectivement.

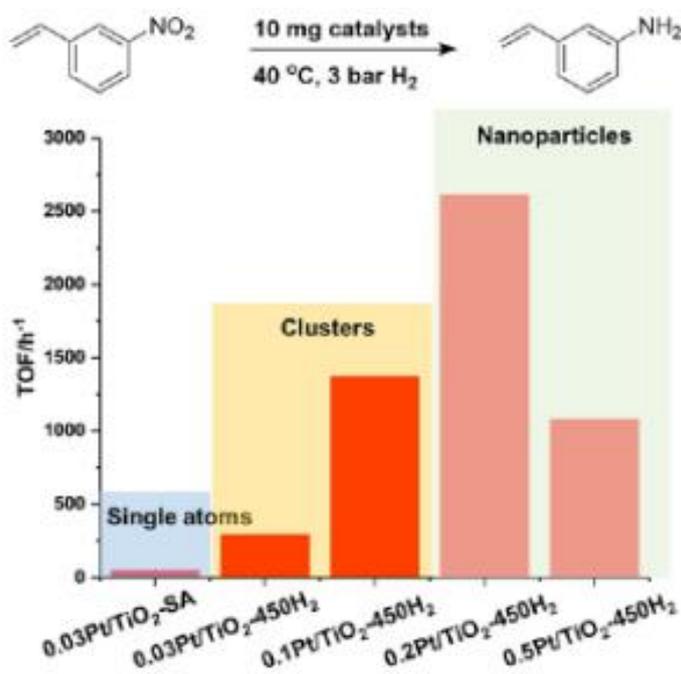


Figure 1-10 : Performances catalytiques de différentes espèces Pt supportées sur TiO₂ pour l'hydrogénation du 3-nitrostyrène (0.5mM 3-nitrostyrène, 2mL toluène, 10mg de catalyseur, 40°C, 3bars H₂). Adapté avec permission de [48].

Le catalyseur composé de SA présente toujours une activité catalytique négligeable dans ces conditions contrairement aux catalyseurs possédant une phase active sous forme de cluster qui montrent une activité catalytique plus élevée pour les clusters de 0.8nm que ceux de 0.4nm. L'activité catalytique la plus élevée de 2600h⁻¹ est obtenue avec le catalyseur présentant des NP de taille moyenne de 1nm (Figure 1-10). La baisse d'activité observée pour le catalyseur présentant des NP de 1.5nm est expliqué dans leur cas par un recouvrement d'une partie de ces NP par le support TiO₂, diminuant le nombre de sites de surface de Pt accessibles. Kuo et al.[49] ont employé la même stratégie pour étudié la différence de réactivité entre des SA, des clusters et des NP de platine supporté par du TiO₂ pour la réaction d'hydrogénation sélective de l'acétylène vers l'éthylène en réacteur gaz-solide. Ils ont également observé que le catalyseur au Pt/TiO₂ ne présentant que des SA n'a aucune activité catalytique pour cette réaction dans ces conditions, et l'activité catalytique en TOFs augmente avec la taille moyenne des particules, mais la sélectivité vers l'acétylène décroît avec cette même taille (Figure 1-11.b). Afin d'expliquer ces différences d'activité et de réactivité, ils ont mesuré l'énergie d'activation apparente pour l'hydrogénation de l'acétylène entre 50°C et 70°C. Celle-ci décroît de 80.5 kJ/mol pour le catalyseur présentant un mélange de SA et de clusters de 0.7nm vers 39.2 kJ/mol pour le catalyseur présentant les plus grosses nanoparticules (Figure 1-11.a). Ils ont expliqué cette différence d'activité par une adsorption plus faible de l'éthylène lorsque la phase active diminue en taille moyenne menant ainsi à une sélectivité plus élevée.

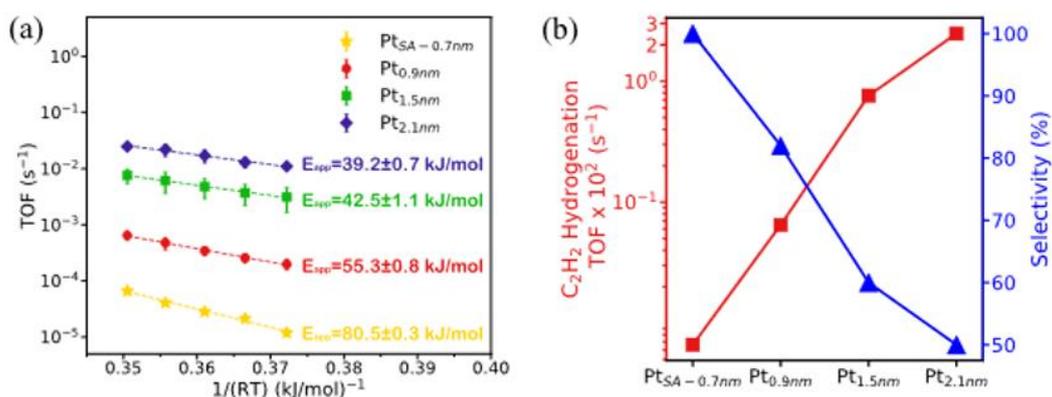


Figure 1-11 : Hydrogénation de l'acétylène catalysées par Pt/TiO₂ sous 0.5kPa C₂H₂ et 5kPa H₂ après réduction à 350°C. a) Diagramme d'Arrhenius mesuré à des températures entre 50 et 70°C. Entre 105 et 115°C pour le catalyseur 0.1%Pt/TiO₂ (PtSA-0.7nm). b) TOFs pour l'hydrogénation de de l'acétylène et sélectivité vers l'éthylène. Adapté avec permission de [49].

Resasco et al.[50] ont étendu ces observations à l'hydrogénation du cyclohexène et l'hydrogénation sélective du m-crésol vers des produits d'hydro désoxygénation en employant la même méthode de synthèse de catalyseurs Pt/TiO₂. Les auteurs ont observé une très faible activité des SA par rapport aux NP et clusters pour l'hydro désoxygénation (Figure 1-12.b). Cette même tendance est observée pour l'hydrogénation du cyclohexène vers le cyclohexane avec une activité quasi négligeable des SA en comparaison avec les NP (Figure 1-12.a). Ils ont cependant montré une grande stabilité des SA par mesure de CO-FTIR avant et après réaction. Les auteurs rapportent que la modélisation par DFT confirme les observations expérimentales du fait d'une adsorption préférentielle de l'hydrogène sur les atomes d'oxygène du TiO₂ au voisinage des SA de Pt, formant ainsi des groupement hydroxy qui sont moins actifs en hydrogénation que des molécules d'hydrogène adsorbées et dissociée sur des sites de Pt dans le cas des NP. Les auteurs soulignent également une adsorption plus stable par l'oxygène de la fonction carbonyle du m-crésol qui permet ainsi une sélectivité plus importante vers les produits d'hydro désoxygénation dans le cas des SA de Pt. Fu et al.[51] rapportent les même observations pour l'hydro désoxygénation sélective de l'alcool furfurique vers le 2-méthylfuran : le catalyseur présentant une population de SA est plus sélectif, ce qui est expliqué par l'impossibilité du cycle aromatique d'après les auteurs de s'adsorber sur ce SA contrairement au catalyseur présentant des NP et clusters qui est moins actif et moins sélectif.

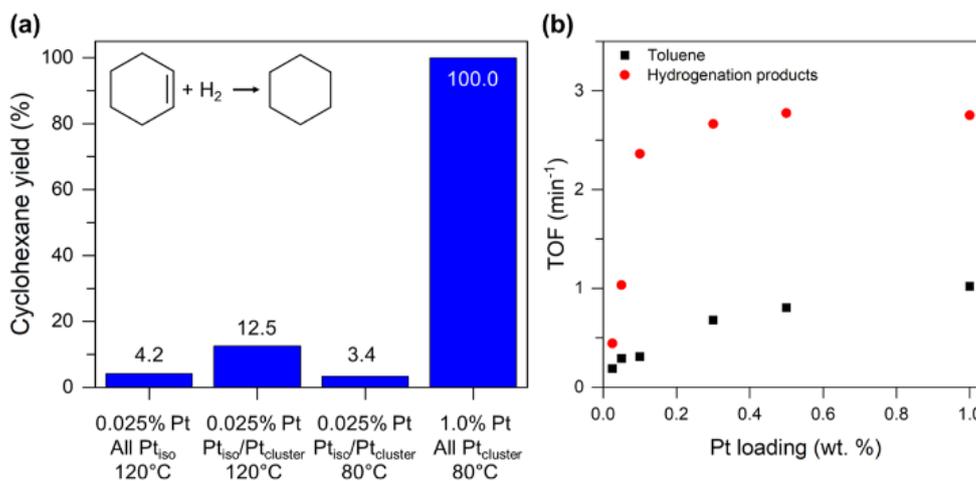


Figure 1-12 : a) Activité des catalyseurs présentant des espèces actives Pt_{iso} et Pt cluster pour l'hydrogénation du cyclohexène. (1 atm H₂, W/F=0.0007h, TOS = 3 min). b) TOF pour l'hydrogénation du cycle aromatique du m-crésol vers les produits correspondants (methylcyclohexanone, methylcyclohexanol, methylcyclohexane) à 250°C en fonction de la charge en Pt. Adapté avec permission de [50].

Des expérimentations de transfert isotopique entre D₂ et H₂ permettent d'expliquer l'activité faible des SA pour ces réaction d'hydrogénation : des activités faibles pour ce transfert sont observées pour les catalyseurs Pt/TiO₂ présentant des SA, ces activités augmentent avec la tailles moyenne des particules métalliques menant à la conclusion que ces nanoparticules activent plus facilement l'hydrogène et possèdent ainsi une activité catalytique pour ces réactions d'hydrogénation[48], [49]. Ma et al.[52] ont étudié la réactivité du Pt/TiO₂ présentant des SA ou des clusters de petite taille en utilisant une approche théorique de DFT. Les auteurs ont ainsi montré que la barrière énergétique globale de la réaction d'hydrogénation diminue lorsque l'atomicité de la particule augmente de 1 à 8 atomes de Pt et ont corrélé cette observation avec les réactivités obtenue pour l'hydrogénation de l'acétylène. Les auteurs rapportent que cette barrière énergétique peut être la conséquence d'un mode d'adsorption des substrats différent pour les SA que pour les clusters et peut expliquer les observations expérimentales montrant que la sélectivité obtenue vers l'éthylène chute à mesure que la taille de la particule métallique augmente. Ma et al.[53] ont étudié l'hydrogénation du CO₂ catalysée par le rhodium supporté sur TiO₂ par une approche DFT et ont montré que les SA de Rh permettent de réduire sélectivement le CO₂ vers le CO mais qu'une réduction du CO vers le CH₄ n'est pas favorable sur ces sites actifs, soulignant les différence de mécanismes réactionnel possibles entre les SA et NP.

Kuai et al.[54] se sont intéressés à l'hydrogénation de fonction carbonyle catalysée par des SA ou NP de Pd supportées sur du TiO₂ anatase. Ils ont employé une méthode par évaporation spray afin de déposer une charge de Pd sous forme de SA exclusivement (Pd₁/TiO₂) ou de NP

(PdNP/TiO₂). Ils ont étudié les différences d'activité de ces catalyseurs pour l'hydrogénation sélective de fonction carbonyle vers l'alcool correspondant. Les activités obtenues en termes de conversion après 1h de réaction sous 25°C et 5 bars semble montrer que le catalyseur présentant des SA est légèrement plus actif que le catalyseur présentant des NP. Cependant, du fait de la faible dispersion de ce dernier (6.2%), lorsque cette activité est comparée en termes de TOFs, l'activité des NP est 7 fois supérieur (TOFs = 4565 h⁻¹) par rapport aux SA (TOFs = 650 h⁻¹). Les auteurs observent cependant un effet de synergie lorsque les deux populations sont simultanément présentes, avec une augmentation de la conversion obtenue après 1h. Ces observations de coopération entre SA et NP seront détaillées davantage dans la section 3.

Ftouni et al.[55]

Ru/TiO₂ sous forme de NP contrairement à Ru/ZrO₂ sous forme de SA qui sont plus actif pour l'hydrogénation de l'acide lévulinique vers le gamma-valerolactone.

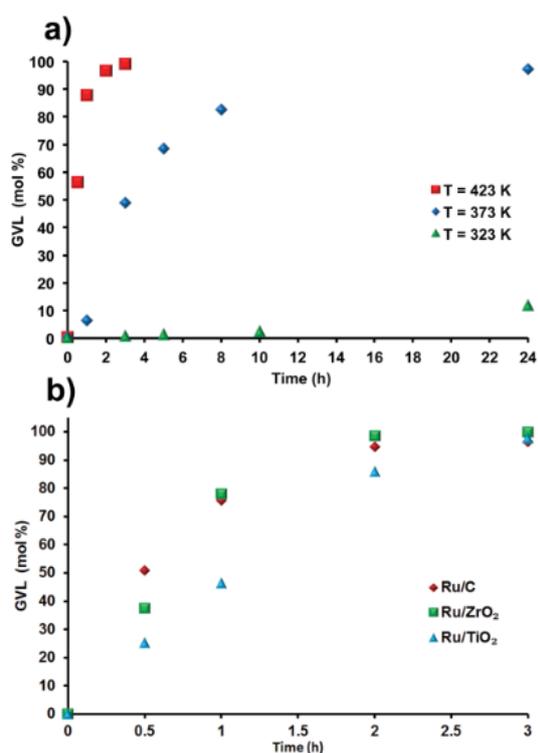


Figure 1. GVL yields (a) as a function of time and temperature using commercial Ru/C and (b) as a function of time using Ru-based catalysts supported on ZrO₂, TiO₂, and C. Experimental conditions: 10 wt % LA; LA/Ru = 1000; T = 423 K, and P_{H₂} = 30 bar.

Ftouni et al.[55]

Ru/ZrO₂ voir ref précédente

Cao et al.[56] se sont également intéressé à l'hydrogénation de l'acide lévulinique vers le gamma-valerolactone catalysée par des SA d'Ir/MOF.

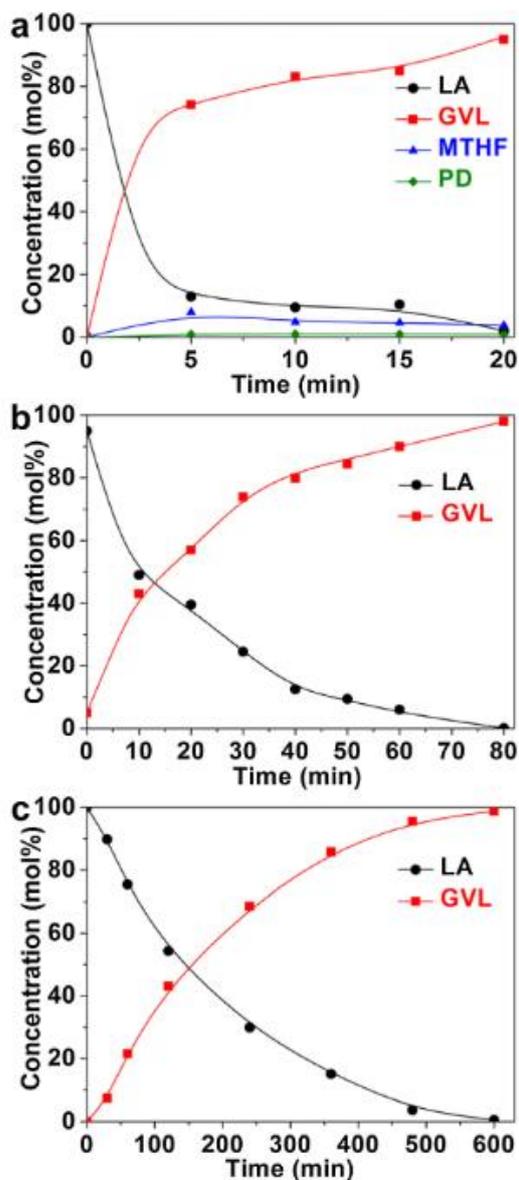


Fig. 3. Time profiles of catalytic conversion of 10 wt% levulinic acid in water using (a) 2.7 wt% Ir/C, (b) 0.6 wt% Ir/ZrO₂ and (c) 0.6 wt% Ir@ZrO₂@C as the catalysts; experimental conditions: T = 453 K, P_{H₂} = 40 bar, in an aqueous solution of 10 wt% levulinic acid.

Kim et al.[57]

Pt/MOF présentant des SA et des clusters pour l'hydrogénation de l'éthylène vers l'éthane

Shi et al.[58] ont préparé par méthode d'imprégnation par voie humide une série de catalyseurs au palladium supporté par CeO₂ en faisant varier la charge de Pd entre 1% et 5%. Les auteurs

rapportent que pour des charges allant jusqu'à 2.5%, le palladium est principalement sous forme de SA du fait de l'absence de nanoparticules visibles sur les images TEM et la présence de palladium sous forme Pd²⁺ renvoyé par la caractérisation XPS ; cependant une proportion de Pd⁰ est également renvoyée par le spectre XPS ce qui pourrait indiquer la présence de clusters. Pour les charges supérieures de 3% et 5%, l'apparition sur le spectre RAMAN d'une bande vibratoire caractéristique de la liaison Pd-O pourrait indiquer que des nanoparticules sont également présentes pour ces catalyseurs.

Les auteurs ont étudié l'activité catalytique de ces catalyseurs pour l'hydrogénation sélective du nitrobenzène vers l'aniline pour une température de 40°C et une pression en hydrogène de 60 bars sans solvant ni additifs et observent une activité similaire pour les catalyseurs chargés en Pd jusqu'à 2.5%. Ils ont ensuite fait varier les conditions de réduction sous hydrogène du catalyseur chargé à 2.5% en Pd afin de faire varier la proportion de Pd²⁺ observée par la caractérisation XPS et ont essayé de montrer que l'activité catalytique était constante avec la proportion de Pd²⁺, suggérant que les SA de Pd sont les sites actifs pour cette hydrogénation.

Wang et al.[59]

Pt/CeO₂ pour l'hydrogénation du CO₂

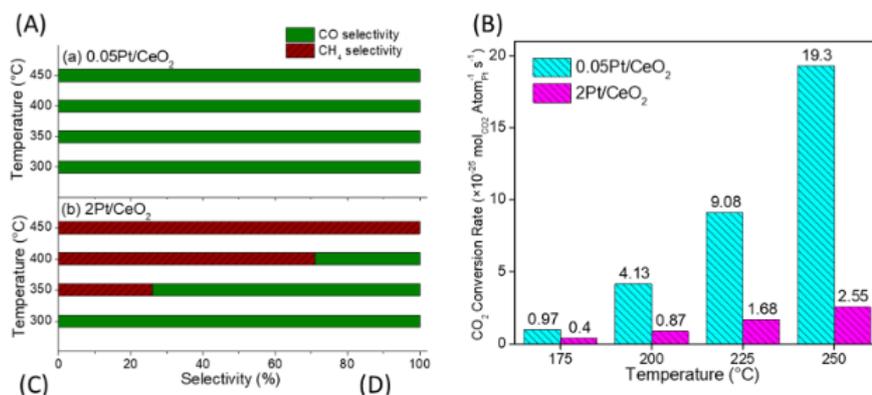


Figure 1-13 : Performances catalytiques de catalyseurs Pt/CeO₂ pour l'hydrogénation du CO₂ : a) sélectivité vers le CO et le CH₄, b) TOFs sur la conversion du CO₂. Adapté avec permission de [59].

Rosell et al.[60] ont étudié la différence d'activité entre des atomes isolés, des clusters et des nanoparticules de palladium supportés par des nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄) pour la réaction d'hydrogénation du styrène. Pour ce faire, des nanoparticules de magnétite sont imprégnés de dopPPh₂ en utilisant la fonction catéchol de cette dernière qui s'ancre sur la nanoparticule de magnétite. Ils ont ensuite procédé à une imprégnation par voie humide dans l'eau de la nanoparticule résultante par le précurseur K₂[PdCl₄] suivie d'une réduction au NaBH₄. En faisant varier la quantité de précurseur employée, une série de catalyseur Pd/Fe₃O₄

présentant des taux massique en Pd mesurés par ICP de 0.18%, 0.38%, 0.63%, 0.90% et 3.48% sont obtenus, la caractérisation par STEM-HAADF révèle que le catalyseur chargé à 0.18% ne présente que des atomes isolés de Pd, celui chargé à 0.38% présente quelques atomes isolés mais principalement des particules de faible taille entre 0.9 et 1.5nm mélangeant clusters et nanoparticules, ceux de charge supérieures ne présentant que des nanoparticules de tailles croissantes avec la charge en Pd (2.4, 2.5 et 4.3 nm). La caractérisation par XPS leur a permis de montrer que le ratio de Pd/Fe normalisé par la charge en Pd décroît avec la charge pour les échantillons ne présentant que des nanoparticules, confirmant la présence de particules de tailles plus grande lorsque la charge en Pd augmente.

IMAGE

Ils ont ensuite comparé l'activité catalytique de ces catalyseurs en termes de TOF moyen obtenu après une heure sur l'hydrogénation du styrène pour une température de réaction de 20°C et sous une pression en hydrogène de 3 bars. Le catalyseur faiblement chargé ne présentant que des SA montre une activité nulle pour cette réaction, et ce malgré l'opération de cette réaction en conditions plus dures (10 bars et 75°C), et pour d'autres substrats (1-octène et cyclohexène). Le catalyseur présentant un mélange de SA et de particules montre une activité optimale de 5890 h⁻¹ en comparaison avec les catalyseurs possédant une population de nanoparticules de Pd qui présentent une activité décroissante de 4861h⁻¹, 3687h⁻¹ et 2605h⁻¹ lorsque la taille des nanoparticules croît. La prise en compte des différences de taille des particules afin de rapporter l'activité catalytique observée au nombre d'atomes de Pd de surface montre cependant une activité optimale pour les catalyseurs présentant des nanoparticules avec des activités comprises entre 7854h⁻¹ et 10567h⁻¹ et ne permet pas de conclure sur une activité plus grande des clusters face au nanoparticules de Pd. Ils ont expliqué l'absence d'activité catalytique des SA par leur état électronique positivement chargé qui les empêche de s'oxyder davantage et ainsi former d'espèce hydrides nécessaires pour réaliser cette hydrogénation.

Comme le résume le Tableau 1-1, de nombreuses observations de la littérature rapportent que les SA du groupe du platine supportés sur des oxydes sont souvent moins actifs que les NP mais plus sélectifs. Cette sélectivité est souvent expliquée par des adsorptions peu favorisées de certaines molécules par gêne stérique ou par effet électronique résultant de forte EMSI. Certains cas sont cependant contradictoires, mais la présence de quelques clusters qui ne sont parfois pas pris en compte peut expliquer ces activités catalytiques supérieures attribuées aux SA, également par des phénomènes de coopération entre SA et cluster comme mis en lumière par

Kuai et al. [54], nous aborderons cette problématique de manière plus détaillé à la dernière section de ce chapitre. La stabilisation des SA sur des oxydes non réductible doit s'accompagner de la création de sites d'ancrages appropriés permettant leur stabilisation, ces sites sont davantage présents sur les supports réductibles.

.

Tableau 1-1 : Aperçu des réactivités des catalyseurs présentant des SA supportés sur oxydes métalliques en hydrogénation.

Support	Métal	Méthode de synthèse	Réaction	Performances catalytiques	Référence
Al ₂ O ₃	Pt	sol-gel	Hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol	SA moins actifs que NP mais sélectivité accrue	[45]
			Hydrogénation du phénylacétylène vers le styrène		
	Ru	imprégnation	Hydrogénation du nitrobenzène vers l'aniline		
			Hydrogénation du 1,3-butadiène vers les butènes	SA moins actifs que NP, SA ne convertit pas le propène	
			Hydrogénation du benzène vers le cyclohexane	SA+clusters plus actifs que NP	[46]
Ru	imprégnation	Hydrogénation du CO ₂	SA sélectifs vers CO uniquement, moins actifs que clusters	[47]	
Pt	imprégnation	Hydrogénation du styrène vers le	Activité de SA négligeable	[48]	
		Hydrogénation du 3-nitrostyrène vers le 3-aminostyrène	Activité de SA négligeable		
Pt	imprégnation	Hydrogénation du 3-nitrostyrène vers le 3-aminostyrène	Activité de SA négligeable	[48]	
Pt	imprégnation	Hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène	Activité de SA négligeable, sélectivité de clusters supérieure à NP	[49]	
Pt		Hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène	SA moins actifs et plus sélectif que clusters	[52]	
TiO ₂	Pt	imprégnation	Hydro désoxygénation de l'alcool furfurique vers le 2-méthylfuran	SA moins actifs mais plus sélectif que NP+clusters	[51]
	Pt	imprégnation	Hydro désoxygénation du m-crésol vers le toluène	SA moins actifs mais plus sélectifs que clusters	[50]
			hydrogénation du cyclohexène vers le cyclohexane		
	Pd	imprégnation	Hydrogénation de fonction carbonyle vers alcool	SA moins actifs que NP	[54]
	Rh	imprégnation	Hydrogénation du CO ₂	SA sélectif vers CO uniquement	[53]
Ru	imprégnation	Hydrogénation de l'acide lévulinique vers le γ -valerolactone	Activité moyenne des NP et bonne sélectivité	[55]	
ZrO ₂	Ru	imprégnation	Hydrogénation de l'acide lévulinique vers le γ -valerolactone	Forte activité et sélectivité des SA	[55]
	Ir	imprégnation	Hydrogénation de l'acide lévulinique vers le γ -valerolactone	SA moins actifs que SA+clusters	[56]
	Pt	imprégnation	Hydrogénation de l'éthylène vers l'éthane	SA+clusters actifs	[57]
CeO ₂	Pd	imprégnation	Hydrogénation du nitrobenzène vers l'aniline	Activité forte de SA et constante avec la proportion de SA	[58]
	Pt	imprégnation	Hydrogénation du CO ₂	SA sélectifs vers CO uniquement, plus actifs que NP	[59]
Fe ₃ O ₄	Pd	imprégnation	Hydrogénation du styrène	SA moins actifs que clusters, moins actifs que NP	[60]

1.3.2 Catalyseurs hétérogènes supportés par des supports carbonés

Les supports carbonés sont une vaste famille de matériaux qui ont été de plus en plus utilisés comme support du fait de leurs propriétés physicochimiques comme leur stabilité mécanique et chimique, leur porosité et leur surface spécifique importantes, leur bonne conductivité thermique et électrique, ainsi que la possibilité de varier leur structure et morphologie. Ces propriétés les rendent attractifs pour les utiliser comme support afin d'immobiliser facilement des SA et ainsi synthétiser des catalyseurs intéressants pour les réactions d'hydrogénation entre autres. Contrairement au cas des supports sous forme d'oxyde métallique, la stabilisation de métaux de transition sous forme d'atomes isolés sur des supports carbonés de type graphitique est bien plus difficile par l'absence d'interactions fortes entre le support et le métal, ce qui limite fortement la quantité de métal pouvant être déposée sous forme d'atomes isolés. De manière générale, les supports appropriés pour immobiliser des SA sont principalement limités aux supports carbonés fonctionnalisés pour lesquelles la densité de fonctions oxygénées de surface peut être contrôlée, ou un dopage par des hétéroatomes notamment à l'azote peut facilement être mené. De plus, la présence de défauts dans la structure carbonée, qu'ils soient des défauts ponctuels ou de cristallinité permet également d'augmenter l'adsorption d'atomes métalliques sur ces derniers. Afin de prévenir les phénomènes d'agglomération, des efforts ont été faits afin de développer des stratégies de synthèse afin d'augmenter la MSI ou de créer des sites d'ancrage appropriés sur ces matériaux[27], ce que nous allons détailler par la suite.

1.3.2.3 SA stabilisés par des fonctions de surfaces oxygénées

Yan et al.[61] ont synthétisé par ALD un catalyseur au palladium sur des nano-feuillets de graphène préalablement oxydés et traités thermiquement. En traitant thermiquement à 1050°C ces derniers pour ne laisser que des fonctions phénoliques de surface, ils ont ainsi synthétisé un catalyseur faiblement chargé à 0.25% en Pd, qui après caractérisation par STEM-HAADF ne présente que des SA de Pd. Sans traitement thermique, la phase active de Pd est présente majoritairement sous la forme de NP mais également de SA, et après traitement thermique sous Ar à 500°C, la quantité de SA diminue fortement comme le montre la caractérisation STEM-HAADF. Les auteurs ont également caractérisé leurs objets catalytiques par XANES et EXAFS qui confirment les observations de microscopie, en notant cependant la présence de quelques clusters subnanométriques de Pd pour le catalyseur Pd1/graphène. La caractérisation XPS de ce dernier montre que l'état de valence des SA est 2+, que les auteurs expliquent par leur coordination avec les atomes d'oxygène des fonctions de surface des nano-feuillets de graphène qui les entourent.

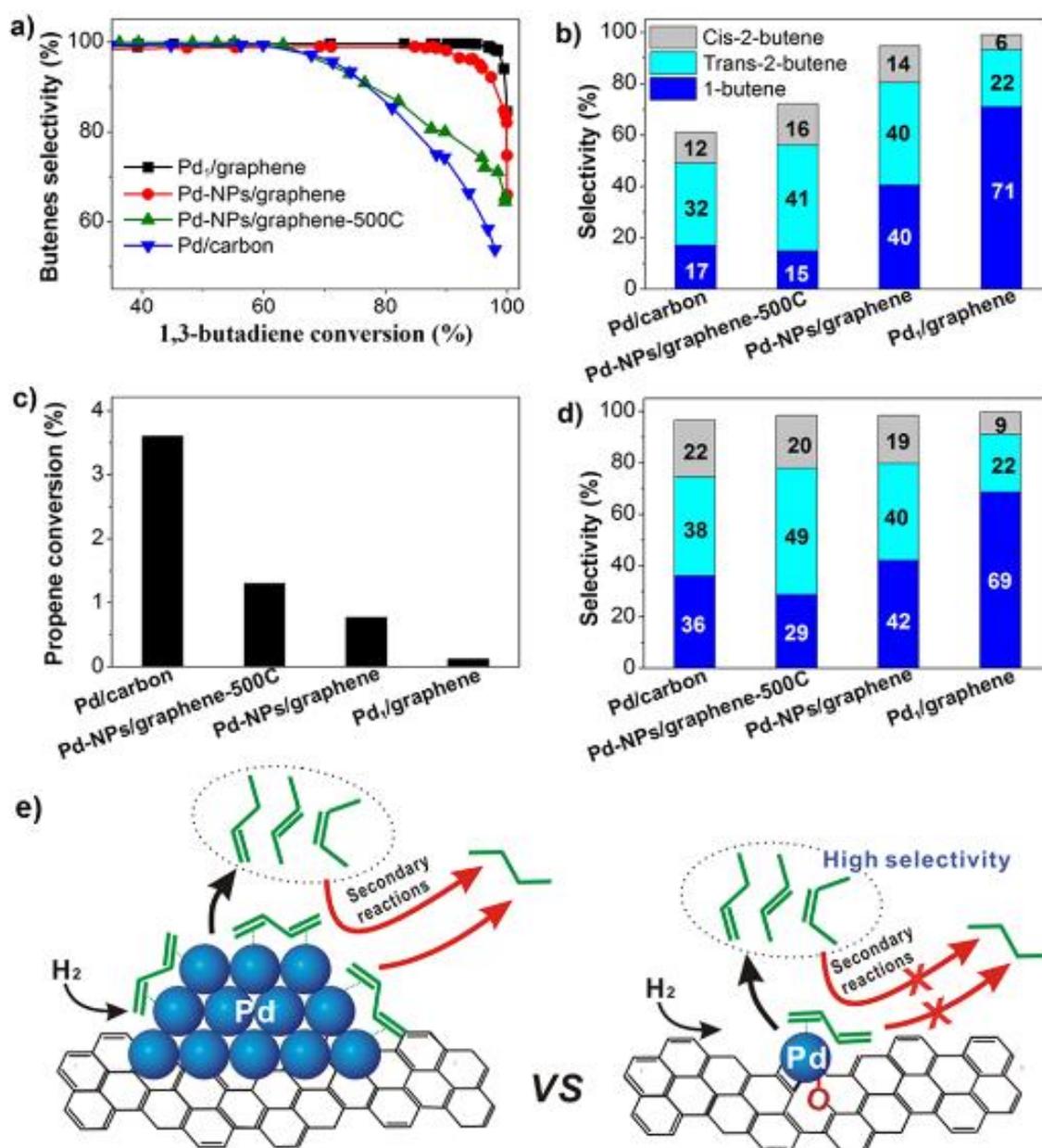


Figure 1-14 : Performances catalytiques de Pd₁/graphène, PdNP/graphène, PdNP/graphène500 et Pd/charbon pour l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène : a) sélectivité en butènes en fonction de la conversion, b) Distribution des butènes à 95% de conversion, c) Conversion du propène, d) Distribution des butènes lors de l'hydrogénation du 1,3-butadiène en présence de propène à 98% conversion et e) Schéma de l'amélioration de la sélectivité vers les butènes sur le catalyseur Pd₁/graphène. Reproduit avec permission de [61].

Ils ont ensuite comparé les performances catalytiques de ces catalyseurs ainsi que d'un catalyseur commercial de référence Pd/C pour l'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène vers les butènes. Le catalyseur Pd₁/graphène montre une activité catalytique plus faible mais une sélectivité quantitative vers les produits semi hydrogénés jusqu'à 90% de conversion par rapport au catalyseur ne présentant que des NP dont la sélectivité décroît à partir de 70% de conversion et qui se rapproche du catalyseur commercial de référence. Le catalyseur non traité

thermiquement et présentant des NP coexistant avec des SA se retrouve entre les catalyseurs ne présentant que des NP ou que des SA en termes d'activité catalytique et de sélectivité (Figure 1-14a-b). Ce catalyseur n'a montré aucune perte d'activité ou de changement d'activité pour une durée de réaction de 100h en flux montrant que cette stratégie de synthèse s'avère efficace pour stabiliser les SA sur support carboné. De plus, le catalyseurs Pd1/graphène ne montre presque aucune activité pour la conversion du propène, ce qui résulte en des sélectivités vers les butènes élevés malgré l'ajout de propène (Figure 1-14.c-d). Les auteurs supposent des différences du mode d'adsorption par effet d'encombrement stérique entre les SA et les NP ayant pour conséquence une sélectivité accrue des SA (Figure 1-14.e).

1.3.2.3 SA stabilisés par présence d'hétéroatomes N

Vilé et al.[28] ont immobilisé des SA de Pd sur un polymère de nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄) et observent des activités catalytiques ainsi que des sélectivité supérieures pour l'hydrogénation sélective du 1-hexyne vers le 1-hexène en comparaison avec un catalyseur commercial présentant des NP. Il faut toutefois noter que ce catalyseur de référence possède des propriétés bien différentes de leur catalyseur, qui devraient être investiguées davantage pour critiquer les performances catalytiques supérieures des SA observées dans leur cas. En ce qui concerne l'activation du dihydrogène, les SA métalliques sont généralement chargées positivement et agissent donc comme un acide de Lewis, tandis que les atomes d'azote voisins du carbone dopé par N peuvent agir comme une base de Lewis, la combinaison des deux facilite la dissociation de l'hydrogène par voie hétérolytique[62] d'où des performances catalytiques accrues. Huang et al.[63] ont également utilisé le g-C₃N₄ pour stabiliser des SA de Pd et ont montré une activité catalytique plus faible pour l'hydrogénation de l'acétylène par rapport aux NP sur ce même support, mais une sélectivité accrue à haute conversion et une résistance aux phénomènes de cokage plus importantes dans le cas des SA. Feng et al.[64] ont employé la même stratégie pour synthétiser des catalyseurs au palladium supporté par des nano sphères de carbone dopées à l'azote. Ils ont ainsi montré que les SA de Pd étaient bien moins actives par rapport aux NP mais leur sélectivité est supérieure pour cette même réaction. A noter cependant que les sélectivités comparées pour ces deux catalyseurs sont données pour des conversions en acétylène très différentes (35% vs 99%). On peut cependant noter l'absence de perte d'activité catalytique ou de variation de sélectivité pour un fonctionnement en conditions de réaction sous flux pendant 20h, montrant encore l'efficacité de cette stratégie du dopage à l'azote pour stabiliser les SA.

He et al.[65] ont préparé un catalyseur au platine supporté sur support carboné dopé azote pour obtenir un catalyseur Pt₁/N-C ne présentant que des SA chargé à 0.5% en Pt et un catalyseur Pt_{NP}/N-C présentant des NP de taille moyenne 6.9nm. Les caractérisations par STEM-HAADF mais également par EXAFS et XPS montrent l'absence de NP pour le catalyseur Pt₁/N-C, cette caractérisation XPS montre également que ces SA sont des espèces Pt²⁺ expliqué par la présence de liaisons Pt-N. Ils ont comparé les performances catalytiques de ces deux catalyseurs pour l'hydrogénation sélective d'alcynes terminaux (Figure 1-15). Malgré les activités catalytiques plus faible des SA, ces derniers sont quantitativement sélectifs vers l'hydrogénation de la fonction alcyne terminale vers l'alcène correspondant contrairement aux NP qui montrent des sélectivités <70%. Dans le cas des SA, ces sélectivités restent supérieures à 97% pour des conversions totales en substrat. Les auteurs rapportent que les atomes Pt²⁺ constituant le catalyseur Pt₁/N-C ne peuvent probablement induire qu'un mécanisme réactionnel nécessitant une première étape de déprotonation de l'hydrogène terminal de ces alcynes pour activer la liaison C≡C par encombrement stérique, en contraste avec les NP qui peuvent activer cette fonction sans nécessairement de déprotonation préalable et expliquant que celles-ci peuvent également hydrogéner les fonctions nitro, alcène et alcynes non terminales, menant ainsi à des sélectivité plus faibles.

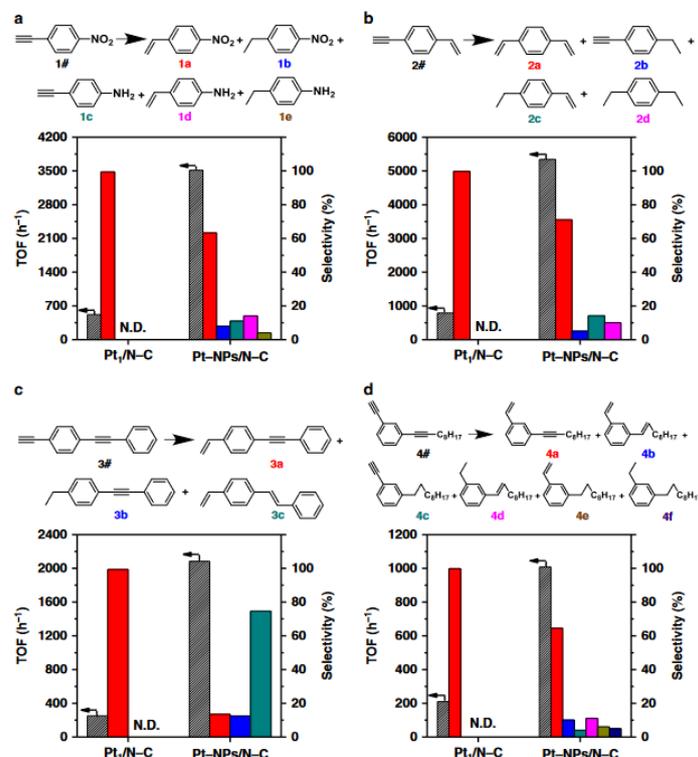


Figure 1-15 : Performances catalytiques (TOFs) de Pt₁/NC et Pt_{NP}/NC pour l'hydrogénation de : a) 1-nitro-4-éthynylbenzène, b) 1-éthynyl-4-vinylbenzène, c) 1-éthynyl-4-(phényléthynyl)benzène et d) 1-(déc-1-yn-1-yl)-3-éthynylbenzène sous 10 bars d'hydrogène et 50°C (a,b) ou 80°C (c,d). Reproduit avec autorisation de [65].

1.3.2.3 Autres stratégies de stabilisation des SA

Bien que ces stratégies de dopage à l'azote ou de l'emploi de fonctions oxygénées à la surface du support carboné se montrent facile du point de vue de la synthèse des matériaux pour stabiliser les SA et améliorer leur performance catalytique, d'autres hétéroatomes peuvent également être employés comme le montre Han et al.[66] avec le Zinc. Ils ont étudié les performances catalytiques d'un catalyseur présentant des SA de Pt déposés sur nanotubes de carbone dopés azote présentant des défauts (Pt/HNCNT), d'un catalyseur présentant des NP de Pt déposées sur manosphères de carbone (Pt/NC) et d'un alliage bimétallique Pt-Zn sous forme de nanoparticules déposées sur le support HNCNT dans lesquelles les atomes de Pt sont isolés les uns des autres (PtZn/HNCNT). Ils ont ainsi mis en évidence activité supérieure en termes de conversion (99%) de ce dernier catalyseur pour l'hydrogénation sélective du 4-nitrophenylacétylène vers le 4-aminophénylacétylène par rapport au Pt sous forme de SA (30%) ou de NP (50%) (Figure 1-16). De plus, le catalyseur bimétallique Pt-Zn montre une sélectivité quantitative contrairement aux SA et NP de Pt qui ne forment pas le produit voulu. Les auteurs montrent par méthode DFT que le catalyseurs Pt-Zn promeut l'hydrogénation de la fonction nitro grâce à la présence d'espèces Zn positivement chargées qui favorisent l'adsorption de cette fonction sur le site actif.

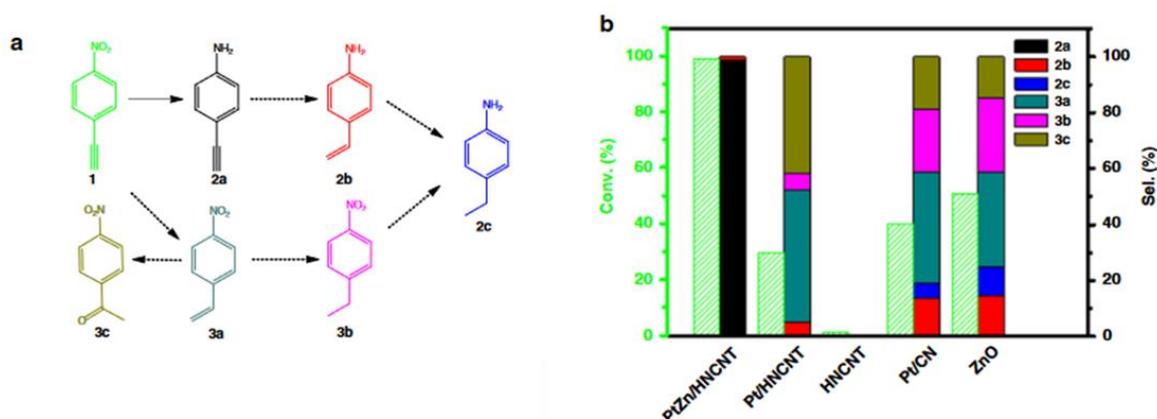


Figure 1-16 : Performances catalytiques de catalyseur au platine pour l'hydrogénation du 4-phénylacétylène. Adapté avec permission de [66].

Zhang et al.[67] ont utilisé un charbon actif imprégné d'acide phosphomolybdique (PMA) pour stabiliser des SA de platine pour une charge de 1% en Pt et ainsi obtenir un catalyseur Pt/PMA-AC, la caractérisation par TEM montre l'absence NP et ne permet pas d'observer les SA directement, mais la caractérisation par EXAFS confirme la présence prédominante de ces derniers par la présence de liaisons Pt-O entre les atomes d'oxygène de PMA et les SA de Pt, on peut tout de même suspecter la présence d'une faible quantité de clusters subnanométriques. Ils

ont employé la même méthode d'imprégnation pour synthétiser un catalyseur ne présentant que des NP de taille moyenne 3.8nm sur charbon actif (Pt/AC) et ont comparé les performances de ces deux catalyseurs pour l'hydrogénation de diverses fonctions organiques (Figure 1-17).

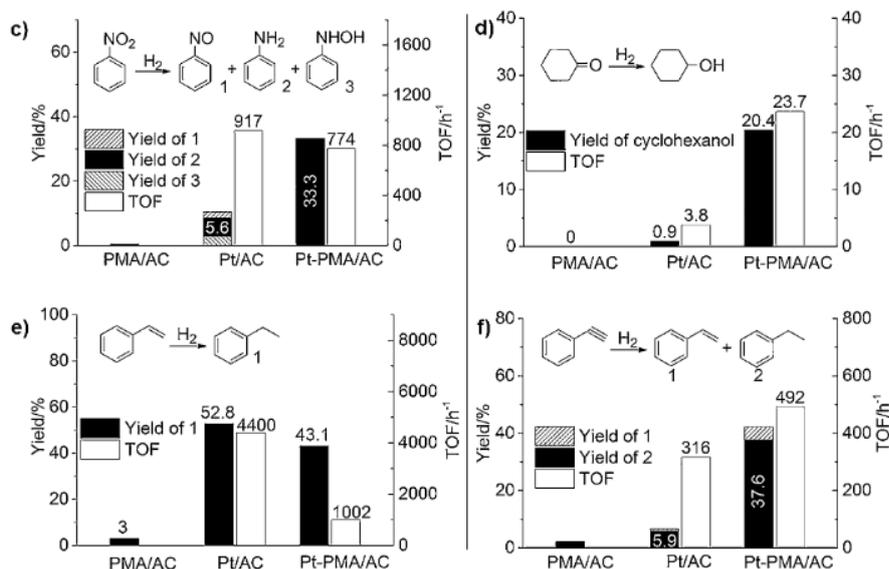


Figure 1-17 : Performances catalytiques de PMA/AC, Pt/AC et Pt-PMA/AC en réaction d'hydrogénation. Reproduit avec autorisation de [67].

Concernant l'hydrogénation sélective du nitrobenzène vers l'aniline, une activité légèrement inférieure des SA par rapport aux NP (TOFs = 800 h⁻¹ contre 900 h⁻¹ respectivement), ce qui est également observée de manière plus contrastée pour l'hydrogénation du styrène vers l'éthylbenzène (TOFs = 1000 h⁻¹ contre 4400 h⁻¹ respectivement). En contraste avec les observations précédentes, les SA se sont montrées plus actives que les NP pour l'hydrogénation du cyclohexanone vers le cyclohexanol (TOFs = 24 h⁻¹ contre 4 h⁻¹) ainsi que pour l'hydrogénation du phénylacétylène vers le styrène et l'éthylbenzène (TOFs = 492 h⁻¹ contre 316 h⁻¹). Les auteurs rapportent que ces différences peuvent être expliquées par une différence du mode d'adsorption des fonctions organiques à hydrogéner, avec une activation plus efficace de la fonction carbonyle et alcyne par les SA expliquant des activités catalytiques supérieures. Il est difficile de conclure sur les différences de sélectivité puisqu'elles sont données à des niveaux de conversion différents.

1.3.2.1 SA stabilisés par courbure du réseau carboné

Une stratégie intéressante rapportée par Rivera-Cárcamo et al.[68] est l'emploi d'un support de fullerène C60 pour augmenter la charge en ruthénium pouvant être déposée sur ce support sous la forme de SA. En effet les auteurs rapportent que la courbure du réseau carboné des fullerènes permet une forte interaction électronique entre le support et les atomes métalliques

de Ru, permettant leur stabilisation sous forme de SA. Les auteurs ont ainsi synthétisé des polymères de Ru@C60 présentant uniquement des SA de Ru avec une charge jusqu'à 20% massique en faisant varier les conditions opératoires, notamment le type de solvant pour cette synthèse par méthode d'imprégnation. Ils ont également synthétisé des catalyseurs présentant des NP de taille moyenne de 1.2nm mais distribuée de manière hétérogène dans le matériau (sur la surface des grains de polymère) ainsi que des catalyseurs avec une charge plus élevée pour lesquelles la présence de clusters subnanométriques est suspectée après caractérisation par WAXS et EXAFS qui montre la présence de liaisons Ru-Ru, malgré leur absence à travers la caractérisation par STEM-HAADF.

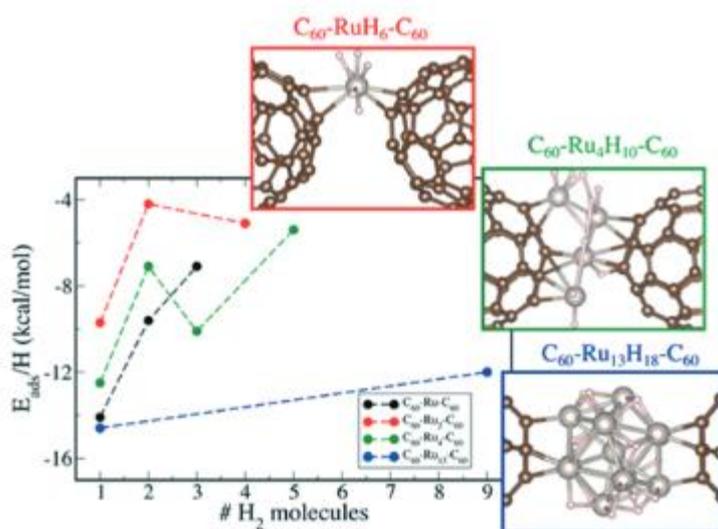


Figure 1-18 : Energie de l'adsorption dissociative (en kcal/mol) par H adsorbée sur structure subnanométriques de $Ru_n@C60$ ($n = 1, 2, 4, 13$). Reproduit avec permission de [68].

Ils ont étudié les performances catalytiques de ces derniers pour l'hydrogénation sélective du nitrobenzène vers l'aniline sous une pression en hydrogène de 30 bars et une température de 80°C. Les auteurs observent que les catalyseurs présentant des SA de Ru sont très peu actifs ($TOF = 15 \text{ h}^{-1}$) et moyennement sélectifs (80%) malgré une conversion faible de 20% par rapport au catalyseur présentant des clusters qui montre une activité presque 10 fois supérieure ($TOF = 136 \text{ h}^{-1}$) et une sélectivité quantitative pour cette conversion. Le catalyseur présentant des NP se trouve également moins actif ($TOF = 18 \text{ h}^{-1}$) et présente une sélectivité plus faible de 67%. Les auteurs ont conduit la modélisation par méthode DFT de la chimie de sorption de l'hydrogène sur ces SA mais également pour des clusters de quelques atomes (2 et 4) et d'atomicité supérieure (13) (Figure 1-18) : ils expliquent à travers ces résultats que le caractère électro déficient des SA et clusters constitués de quelques atomes les rends peu efficaces pour activer le dihydrogène contrairement au plus grand cluster. Les mêmes comportements

concernant les activités catalytiques ont été observées pour l'hydrogénation 2,3-diméthyl-2-butène avec des SA moins actifs que les clusters, indiquant la faible activité des SA pour ces réaction d'hydrogénation.

1.3.2.2 SA stabilisés par des défauts de structure

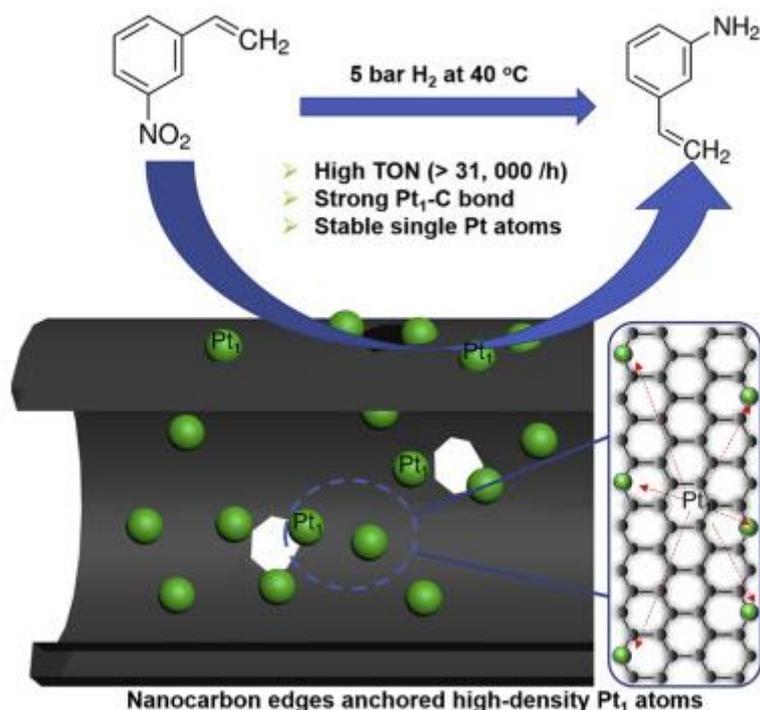


Figure 1-19 : Schématisation du catalyseur Pt/h-NC présentant des défauts de cristallinité pour l'hydrogénation du 3-nitrostyrène vers la 3-vinylanniline. Reproduit avec permission de [69].

Lou et al.[69] ont étudié les différences de réactivité des SA et NP de platine supportés par un support nano carboné dont la synthèse permet d'augmenter le nombre de défauts de cristallinité du support (h-NC, Figure 1-19) pour l'hydrogénation du 3-nitrostyrène vers la 3-vinylanniline. Ils ont utilisé une méthode d'adsorption électrostatique pour déposer une charge de 1% en Pt d'une part sous forme de SA uniquement (Pt₁/h-NC) et d'autre part sous forme de NP de taille moyenne 2.3nm (Pt_{NP}/h-NC) caractérisé par STEM-HAADF. La caractérisation par XPS confirme les observations précédentes mais on note cependant la présence non négligeable de Pt₂₊ probablement lié à des fonctions de surface oxygénées pour ces deux catalyseurs. Les auteurs rapportent que les atomes isolés sont préférentiellement ancrés sur les bords des couches de graphène et forment des liaisons Pd-C induisant une interaction forte entre le support carboné et le métal. Ce transfert électronique a pour conséquence la présence d'espèces Ptd⁺ qui se retrouve fortement actives pour cette réaction, avec une activité catalytique du catalyseur Pt₁/h-NC 15 fois supérieure par rapport au catalyseur Pt_{NP}/h-NC pour cette réaction (31000 contre

2000 h⁻¹ respectivement) et une sélectivité vers le 3-vinylaniline accrue (78% contre 47% respectivement). Cet état partiellement oxydé des SA change de manière significative la structure électronique de ces derniers et de ce fait leur propriété catalytique pour l'activation de l'hydrogène : les auteurs supposent qu'une activation dissociative hétérolytique de H₂ à l'interface Pt-C explique l'activité supérieure des SA. Un catalyseur chargé à 0.25% en Pt sur noir de charbon ayant la même densité de SA par unité de surface spécifique que le catalyseur Pt1/h-NC montre cependant une activité et une sélectivité plus faible de 1200h⁻¹ et 41% : les auteurs expliquent que les propriétés physicochimiques du support jouent ainsi un rôle important via la MSI induite sur la modification des propriétés catalytiques des SA. Huang et al.[70] ont également mis en évidence une sélectivité supérieure obtenue par des SA de Pd ancrée entre des nano feuillets de graphène présentant des défauts pour l'hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène en présence d'un excès d'éthylène. Les auteurs rapportent dans ce cas que la sélectivité vers le produit semi hydrogéné est accrue par la désorption de l'éthylène plus favorable contrairement à sa réaction à la surface du SA pour donner l'éthane.

Rivera-Cárcamo et al.[71] ont stabilisé une charge de 1% en ruthénium en créant des défauts ponctuels dans la structure du réseau carboné de CNT : une oxydation à l'acide nitrique permet l'oxydation du support et par l'introduction de fonctions oxygénées de surface puis une décomposition de celle-ci sous atmosphère inerte à 400°C permet d'induire ces défauts qui sont ensuite utilisés comme point d'ancrage pour déposer des SA de Ru (Figure 1-20). La caractérisation par STEM-HAADF montre l'absence de NP, ce qui est confirmé par XPS via la présence exclusive d'espèces positivement chargées Ru^{d+}. Cette stratégie de synthèse s'avère efficace pour stabiliser des SA de Ru puisque que les caractérisations montrent toujours l'absence de NP malgré des traitements thermiques sous hydrogène jusqu'à 300°C. Ce catalyseur montre des performances moyenne pour l'hydrogénation du CO₂ à une température de 340°C ainsi qu'une sélectivité moyenne vers le CO (56%) à faible conversion (8%). Les auteurs ont également appliqué cette stratégie de synthèse mais en dopant le support au Na, ce qui a pour effet par caractérisation XPS d'accentuer le caractère positivement chargé des SA, et de doubler l'activité catalytique mais également la sélectivité vers le CO (80%) malgré un niveau de conversion plus élevé (20%). Sredojević et al.[72] ont étudié par méthode DFT des SA de Ru stabilisées dans des vacances ponctuels de graphène et ont montré que ces dernier étaient exclusivement sélectifs vers le CO, confirmant partiellement les observation expérimentales précédente, on peut cependant suspecter la présence de quelques clusters de Ru pour le catalyseurs 1%Ru/CNT puisque ce dernier produit également du CH₄. Cette stratégie

de stabilisation dans des défauts ponctuels de CNT a été employée par Rivera-Cárcamo et al.[73] pour stabiliser des SA de palladium sur CNT avec une charge en Pd de 1.2% principalement sous forme de SA mais coexistant avec quelques clusters subnanométrique de taille 0.5nm (1.2%Pd/CNT), cette proportion de clusters devient quasi négligeable lorsque la charge en Pd est réduite à 0.1%. En appliquant la même méthode de synthèse mais sans création de défaut ponctuels et en augmentant la charge en Pd à 2% , ils obtiennent un catalyseur présentant des NP de tailles moyenne de 2.2nm coexistant avec des SA. Les auteurs montrent que pour l'hydrogénation du b-myrcène, le catalyseur faiblement chargé est peu actif par rapport au catalyseur chargé à 1% présentant quelques clusters, qui est lui-même moins actifs que le catalyseur présentant des NP. De manière intéressante, les auteurs ont également synthétisé des catalyseurs chargés à 1.2% présentant des proportions variées de SA/NP dont les tailles moyennes de NP se trouvent aux alentours de 1nm : ces derniers se sont montrés plus actifs que le catalyseurs 2%Pd/CNT que les auteurs expliquent par un effet de synergie entre SA et NP. Nous reviendrons plus en détails sur ce phénomène dans la section suivante.

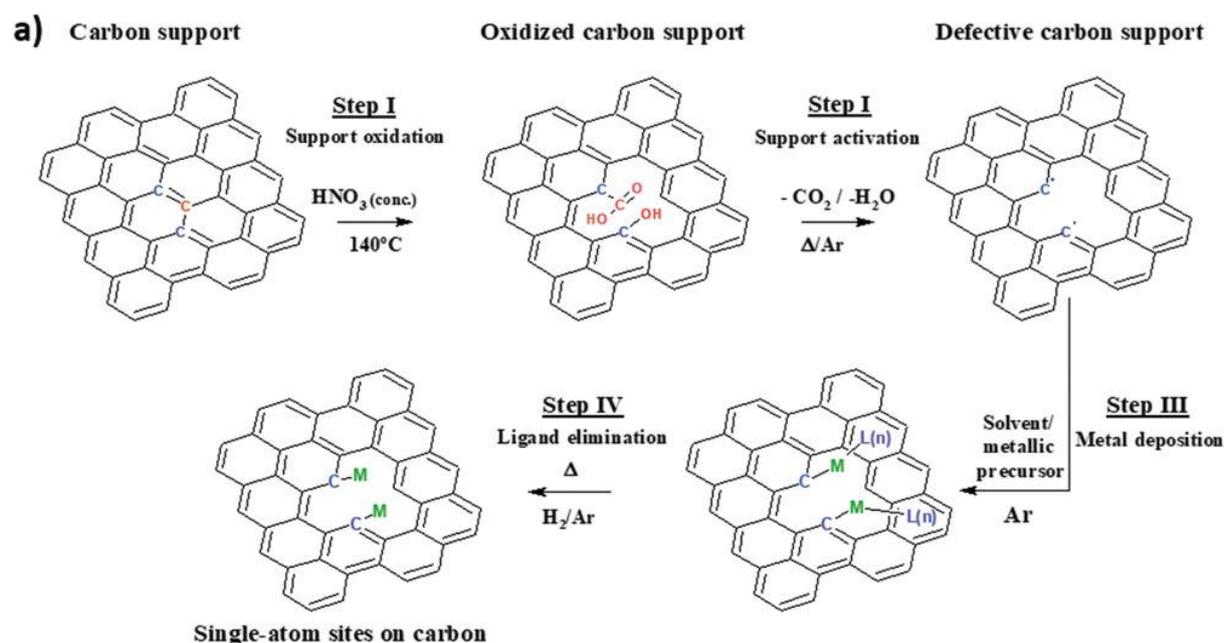


Figure 1-20 : Procédure pour la stabilisation de SA sur CNT. Reproduit avec autorisation de [71].

Le Tableau 1-2 résume les réactivités des SA de métaux du groupe du platine supportés sur des support carbonés pour des réactions d'hydrogénation. Ces types de supports permettent de stabiliser efficacement des SA avec des charge relativement élevées en métal par l'emploi de site d'ancrage induisant une forte MSI : des fonctions oxygénées de surface, des hétéroatomes ou des défaut ponctuels ou de cristallinité du réseau du support carboné. On remarque dans de

nombreux cas que les SA se retrouvent moins actifs mais aussi plus sélectifs vers certains produits d'hydrogénation, par leur caractère électro déficient mais aussi par des phénomènes de gênes stériques.

Tableau 1-2 : Aperçu des réactivités des catalyseurs présentant des SA supportés support carbonés en hydrogénation.

Support	Métal	Méthode de synthèse	Réaction	Performances catalytiques	Référence
Graphène	Pd	imprégnation	Hydrogénation du 1,3-butadiène vers les butènes	SA moins actifs mais plus sélectifs que NP	61
g-C ₃ N ₄	Pd	imprégnation	Hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène	SA moins actifs mais plus sélectifs que NP	63
mpg-C ₃ N ₄	Pd	polymérisation	Hydrogénation du 1-hexyne vers le 1-hexène	Activité et sélectivité supérieure de SA	28
N-C	Pd	imprégnation	Hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène	SA moins actifs mais plus sélectifs que NP	64
N-C	Pt	imprégnation	Hydrogénation sélective d'alcynes terminaux	SA moins actifs mais plus sélectifs que NP	65
HNCNT	PtZn	imprégnation	Hydrogénation sélective du 4-nitrophénylacétylène	PtZn plus actif que SA et NP et plus sélectif même activité entre SA et NP, SA plus sélectif	66
PMA/AC	Pt	imprégnation	Hydrogénation sélective du phénylacétylène	SA plus actifs que NP	67
			Hydrogénation du styrène	SA plus actifs que NP	
			Hydrogénation du cyclohexanone	SA plus actifs que NP	
C ₆₀	Ru	imprégnation	Hydrogénation du nitrobenzène vers l'aniline	SA très peu actifs mais plus sélectif que cluster	68
h-NC	Pt	adsorption électrostatique	Hydrogénation du 3-nitrostyrène	SA plus actifs et plus sélectifs que NP	69
FLG	Pd	imprégnation	Hydrogénation de l'acétylène vers l'éthylène	SA plus sélectifs	70
CNT	Ru	imprégnation	Hydrogénation du CO ₂	SA moins actifs mais plus sélectifs vers CO	71 72
CNT	Pd	imprégnation	Hydrogénation du myrcène	SA moins actifs que NP	73

1.4 Coopération entre SA et NP/clusters en catalyse hétérogène supporté

Nous avons vu dans la section précédente l'importance du changement de taille des particules métalliques et la présence de forte MSI permet à la fois de stabiliser les SA mais impacte leurs performances catalytiques, de tels SA sont souvent rapportés comme peu voire non actif pour certaines réactions d'hydrogénation mais très sélectifs en contraste avec les NP, cependant les principales études se contente souvent de distinguer les performances catalytiques entre SA et NP/clusters. Une stratégie intéressante rapportée par Thompson et al.[74] est l'emploi un mélange macroscopique de ces deux types de catalyseurs afin de mettre en valeur les performances cinétiques propres aux SA et aux NP pour l'oxydation du CO catalysés par l'iridium en réacteur gaz-solide. Une première stratégie est l'emploi de mélange macroscopique de ces deux types de sites actifs permettant de réduire la température nécessaire pour obtenir une conversion complète en CO. Cette stratégie est d'autant plus intéressante lorsqu'elle est appliquée pour des réaction en flux, puisque la séparation spatiale des deux types de sites actifs permet un gain supplémentaire sur la coopération cinétique entre le catalyseur présentant des SA et celui présentant des NP (Figure 1-21). Cette stratégie permet également d'optimiser la masse d'iridium nécessaire puisque l'emploi de NP faiblement dispersées est réduit.

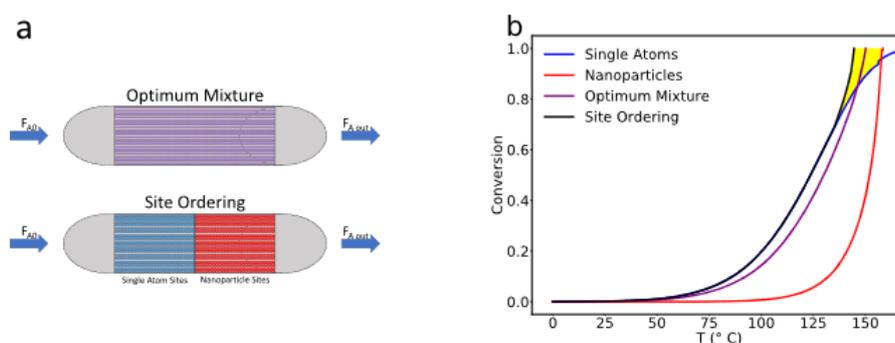


Figure 1-21 : a) représentation schématique de mélange macroscopique désordonné ou ordonné de catalyseurs présentant des SA ou des NP, b) courbe de light off pour l'oxydation du CO obtenue pour les catalyseurs Ir SA, NP, mélangés ou spatialement distribués. Reproduit avec autorisation de [74].

Une autre manière d'appliquer cette stratégie est de considérer un catalyseur présentant une double population de sites actifs sous la forme de SA et de NP en proportions contrôlés sur le même support. Des effets de coopération en catalyse thermique ont ainsi été observés sur ces types de catalyseurs que nous allons détailler par la suite. Cette coopération ne se réduit pas à la catalyse thermique puisque des synergies ont été observées en électro catalyse pour la

réaction d'évolution d'oxygène [REF] et d'évolution d'hydrogène [REF] ainsi qu'en photocatalyse [75] qui ne seront cependant pas abordés dans cette section.

1.4.1 Génération in situ de SA à partir des NP/clusters

Si les SA et les NP peuvent coexister sur les catalyseurs fraîchement synthétisés, cette coexistence peut également être le fruit de la catalyse en elle-même [76], ainsi des phénomènes dynamiques peuvent avoir lieu pendant la catalyse et mener à une coopération entre les SA et les NP/clusters.

Wang et al. [77] et Liu et al. [78] ont mis en évidence par modélisation par méthode DFT que le site actif pour l'oxydation du CO en catalyse par l'or supporté sur CeO_3 est un SA se détachant de la NP lors de l'adsorption du CO. Ce SA chargé positivement montre ensuite des performances catalytiques accrues pour l'oxydation du CO en transférant un oxygène du support. Une fois la réaction de surface effectuée, ce dernier est réintégré à la NP (Figure 1-22).

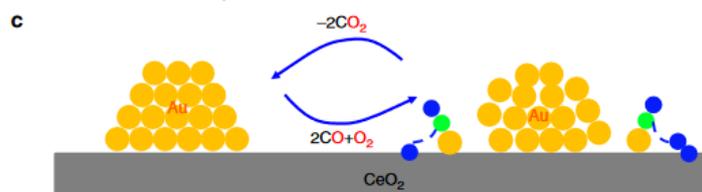


Figure 1-22 : Schéma du mécanisme de génération de SA lors de l'oxydation du CO.

Ce même phénomène de coopération a été observé lors de la réaction d'hydrochlorination de l'acétylène catalysée par l'or supporté sur support carboné par Lan et al. [79] : la présence de chlore permet la diffusion d'espèce Au-Cl à la surface du support, qui vont permettre d'apporter une quantité de chlore activé vers les NP qui activent l'acétylène (Figure 1-23).

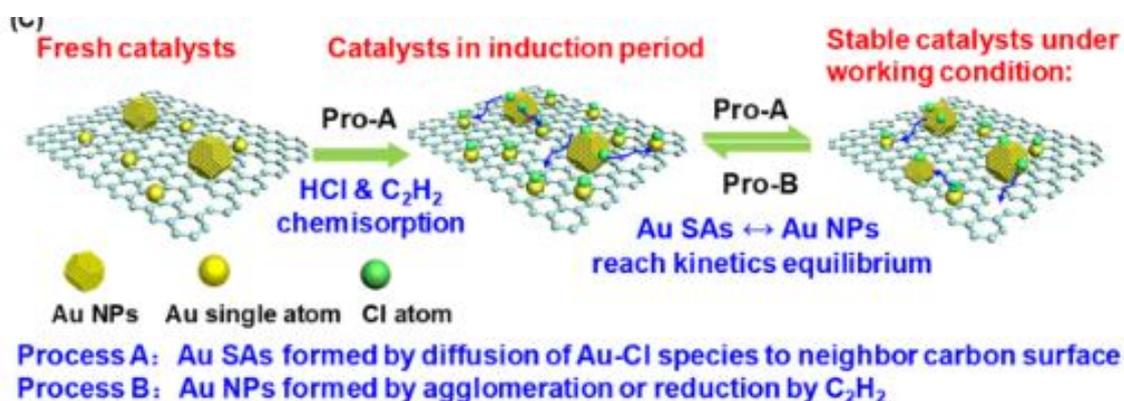


Figure 1-23 : Mécanisme de génération de SA lors de la réaction d'hydrochlorination de l'acétylène catalysée par Au/C

D'autres métaux comme le palladium ont également montré cette propriété de réservoir à SA pour la réaction de Suzuki-Miyaura : Costal et al.[80] ont montré qu'une migration du Pd sous forme de SA se trouvaient être les sites actifs pour ce couplage C-C. Tinnis et al.[81] ont ainsi mis en évidence qu'en l'absence de substrat, ce lessivage n'a pas lieu puisque l'activité catalytique est conservée après filtration lorsque la conversion quasi-totale est atteinte, alors qu'une chute d'activité est observée lorsque cette filtration est effectuée avant d'avoir atteint la conversion maximale (Figure 1-23).

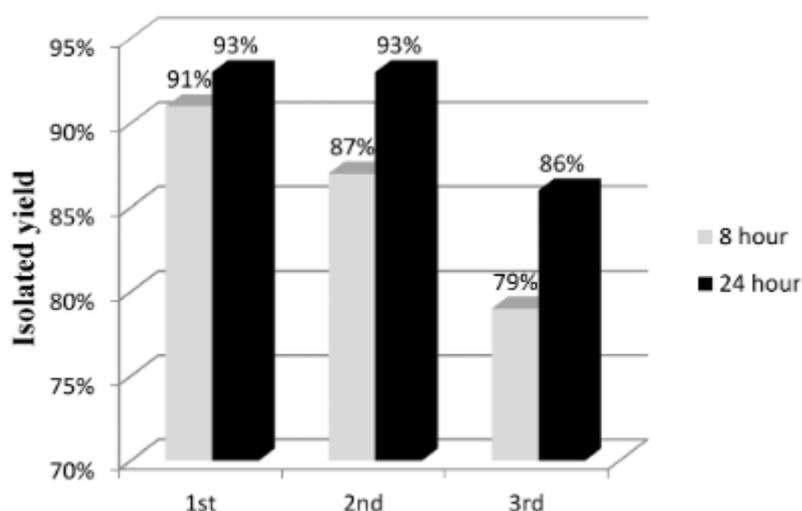


Figure 1. Comparative recycling study at 8/24 h respectively.

Figure 1-24 : Comparaison des chutes de rendement pour la réaction de Suzuki-Miyaura en fonction du temps au temps de réaction avant filtration du catalyseur. Reproduit avec autorisation de [81].

1.4.2 Catalyseurs présentant des SA et NP/clusters

Kuai et al.[54] ont synthétisé un catalyseur au palladium supporté par TiO_2 présentant une population de Pd sous forme de SA mais également une population sous forme de NP chargé à 4.8% en Pd ($\text{Pd}_{1+\text{NP}}/\text{TiO}_2$). Ils ont étudié les performances de ce catalyseur pour l'hydrogénation sélective de dérivés carbonyle (cétone et aldéhyde) en comparaison avec un catalyseur ne présentant que des SA (Pd_1/TiO_2) et que des NP ($\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{TiO}_2$). Ils observent ainsi des performances supérieures concernant la conversion obtenue après une heure de réaction pour le catalyseur présentant les deux populations de sites actifs (Figure 1-26). Afin d'expliquer ce phénomène, ils ont modélisé par méthode DFT l'adsorption de la fonction carbonyle et la dissociation de l'hydrogène : les résultats montrent que le H_2 se dissocie préférentiellement sur les NP de Pd alors que les cétones/aldéhydes s'adsorbent préférentiellement sur les SA de Pd. Les auteurs proposent alors un mécanisme tandem (Figure 1-25) : les molécules de H_2 sont dissociées sur

les NP de Pd avec une cinétique rapide, puis un mécanisme de diffusion de surface fait migrer les espèce H activées vers SA sur lesquelles la fonction carbonyle est adsorbée et activée, l'hydrogénation est finalement complétée sur ces SA.

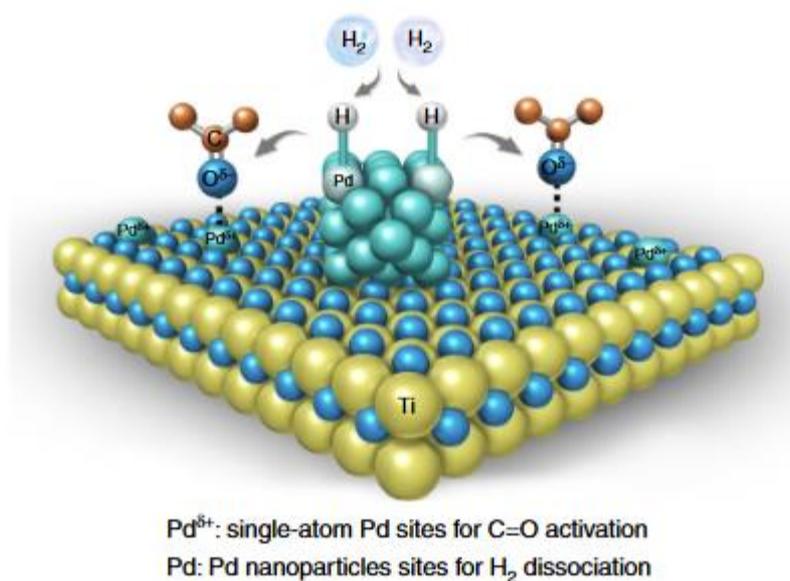


Figure 1-25 : Mécanisme synergique entre SA et NP proposé pour le catalyseur $\text{Pd}_{1+\text{NP}}/\text{TiO}_2$ pour l'hydrogénation de fonction carbonyle. Reproduit avec autorisation de [54].

On note cependant que les catalyseurs présentant les différents types de population ne sont pas obtenus par la même méthode de synthèse, ce qui induit des tailles de NP différentes pour les catalyseurs $\text{Pd}_{1+\text{NP}}/\text{TiO}_2$ et $\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{TiO}_2$ et donc des différences de dispersion (17.7% contre 6.2% respectivement). Lorsque les activités sont comparées en TOFs, cette différence de dispersion remet en cause les observations précédentes avec une activité du catalyseur $\text{Pd}_{1+\text{NP}}/\text{TiO}_2$ (TOFs = 4360 h^{-1}) intermédiaire entre celle du catalyseur Pd_1/TiO_2 (TOFs = 650 h^{-1}) et du catalyseur $\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{TiO}_2$ (TOFs = 4570 h^{-1}) pour l'hydrogénation du 4-méthylacétophénone. La comparaison en TOFs s'appuyant sur une unique valeur de dispersion s'avère tout de même critiquable pour un catalyseur présentant ainsi deux types de sites actifs. Ce mécanisme de coopération entre SA et NP de Pd a été étendue par Yang et al.[82] pour l'hydrogénation du nitrobenzène et d'autres dérivés nitrés pour lesquelles les performances catalytiques sont supérieures pour un catalyseur au palladium supporté par carbone dopé azote (h-NC) ratio en $\text{Pd}^{\delta+}/\text{Pd}^0$ de 2.5. De plus les auteurs rapportent des observations similaires même si moins marquées en catalyse par Pt et Rh pour ces hydrogénations. Zhu et al.[83] ont montré un effet de synergie exacerbé pour cette hydrogénation de nitroarène en déposant une charge en platine sous forme de cluster et de SA sur des nanoparticules de $(\text{Ni},\text{Co})(\text{OH})_2$ supportées sur support carboné : la présence d'un

second type de nanoparticules métallique au voisinage des SA de Pt permet de favoriser davantage l'adsorption de la fonction nitro à hydrogéner.

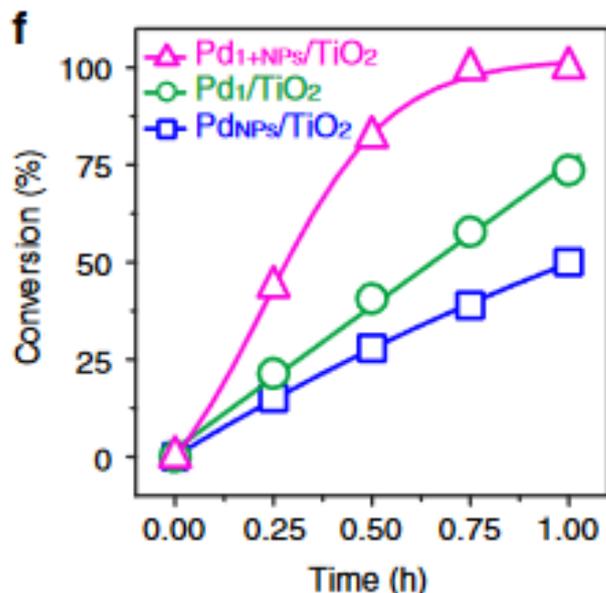


Figure 1-26 : Conversion pour l'hydrogénation du méthyl acétophénone catalysée par Pd₁/TiO₂ (cercles verts), Pd_{NP}/TiO₂ (carrés bleus) et Pd_{1+NP}/TiO₂ (triangles magentas) à 25°C sous une pression en hydrogène de 1 atm. Reproduit avec autorisation de [54].

Shao et al.[84] ont développé une méthode de synthèse avancée pour obtenir des catalyseurs structurés au cobalt sur support carboné dopé azote (Co_{NP/SA-NC/h-NC}) dont la proportion de SA et de NP peut être finement contrôlé. Ils ont ainsi étudié les performances catalytiques pour l'hydrogénation de l'acide lévulinique (LA) vers le γ -valerolactone (GVL) en fonction de cette proportion de SA et NP. Les auteurs rapportent qu'une proportion équivalente de NP/SA (ratio de 1 molaire) permet une activité catalytique supérieure (TOF = 731 h⁻¹) par rapport des proportions plus faible de 0.2 et 0.5 ou plus élevées de 2 et 5 (Figure 1-27.a). De plus, cette proportion optimale NP/SA permet d'obtenir un rendement quantitatif vers le GVL alors que les rendements maximaux des autres catalyseurs ne dépassent pas 60% (Figure 1-27.b). Cette synergie s'accompagne d'une énergie d'activation plus faible (21 kJ/mol) lorsque la proportion NP/SA optimale de 1 est employée, par rapport à des proportions plus élevée (30-54 kJ/mol) ou plus faible (34-40 kJ/mol) (Figure 1-27.c). Les auteurs ont montré que les SA de Co ne sont pas capables d'activer l'hydrogène, et proposent un mécanisme de coopération similaire à Kuai et al. : Les NP de Co permettent l'activation de l'hydrogène, les SA de Co permettent l'activation de la fonction carbonyle, la diffusion de surface la migration de l'hydrogène activé

vers les SA permettant l'hydrogénation du LA vers l'acide 4-hydroxypentanoïque (4-HPA), ce dernier étant instable et se lactonise vers le GVL (Figure 1-27.d).

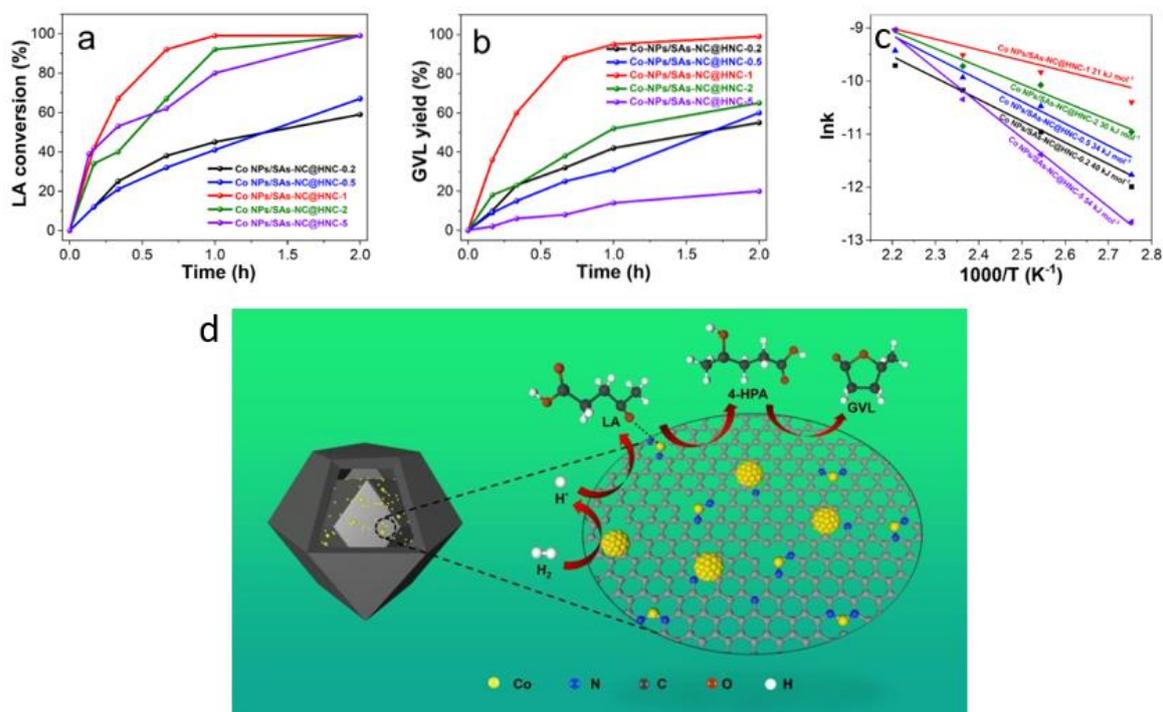


Figure 1-27 : Performances catalytiques observées pour l'hydrogénation du LA vers le GVL à 180°C et sous 45 bars d'hydrogène pour différentes proportions Co NP/SA : a) conversion de LA, b) rendement en GVL, c) Diagramme d'Arrhenius; d) mécanisme de l'hydrogénation du LA vers le GVL catalysé par Co NP/SA-NC/h-NC. Adapté avec permission de [84].

Cette coopération est également observée pour l'hydrogénation de liaisons C=C : Rivera-Cárcamo et al.[73] ont utilisé une méthode de synthèse permettant de faire varier la proportion de SA et NP au sein d'un catalyseur présentant ces deux types de population. Ils ont ainsi synthétisé une série de catalyseur au Pd supportés par des nanotubes de carbones préalablement oxydés et traités thermiquement pour induire des défauts ponctuels afin de stabiliser des SA, puis une méthode d'imprégnation par voie humide réalisée en plusieurs étapes permet de déposer une charge de 1.2% de Pd en faisant varier la proportion de SA et de NP. Les auteurs obtiennent ainsi une série de catalyseur Pd_X SA/NP/CNT imprégnés (X ratio en nombre entre SA et NP : 2, 10, 40, 200 et 1000) et ont étudiée les performances catalytiques de ces derniers pour l'hydrogénation totale du myrcène. Les auteurs observent ainsi un ratio optimal de 10 pour lequel l'activité catalytique en STY est maximale et de 979.10³ h⁻¹ : celle-ci est 44 fois supérieur au catalyseur présentant davantage de NP (ratio de 2) qui présente un STY de 158.10³ h⁻¹, le catalyseur présentant une quantité négligeable de NP (ratio de 1000) est relativement très peu actif avec un STY de 5.10³ h⁻¹ (Figure 1-28). Ces activités sont données au même

niveau d'avancement de réaction (2^{ème} hydrogénation) pour lequel le régime chimique est vérifié assurant que les performances de transfert de matière ne perturbent pas la mesure de l'activité catalytiques intrinsèques. Pour un avancement de réaction supérieur (2.5 équivalents d'hydrogène consommés), l'effet synergique est toujours observé mais de manière atténuée (Figure 1-28). Cette synergie entre SA et NP de Pd déposés sur nanotubes de carbone pour l'hydrogénation de liaisons C=C a également permis d'obtenir des performances catalytiques supérieures pour l'hydrogénation total de squalène vers le squalane, composé d'intérêt industriel à haute valeur ajoutée[85], [86].

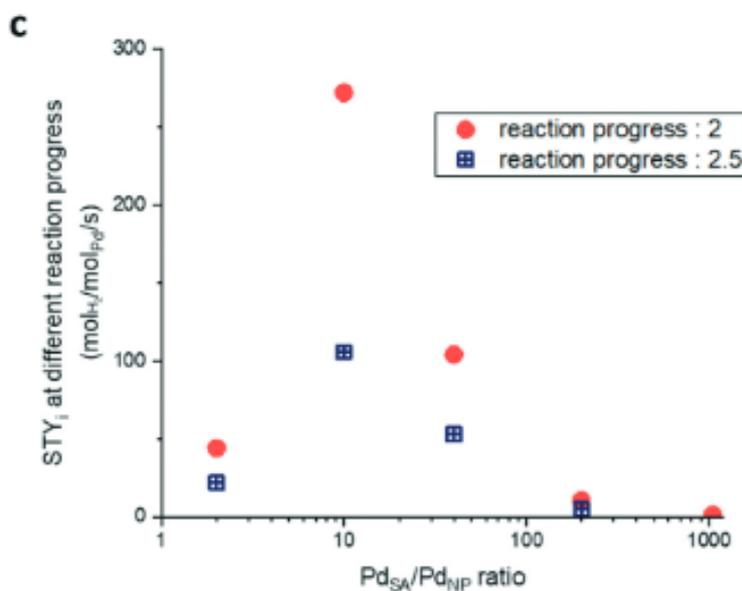


Figure 1-28 : Activité catalytique lors de l'hydrogénation du *b*-myrcène pour différents ratio SA/NP (en nombre) : STY calculés pour un avancement de réaction de 2 et 2.5 équivalents d'hydrogène consommés. Reproduit avec permission de [73].

Les auteurs ont également modélisé par méthode DFT et postulent le même mécanisme tandem pour lequel les NP activent l'hydrogène de manière plus favorable, et un mécanisme par diffusion de surface permet la migration de l'hydrogène activé vers les SA sur lesquels l'étape finale d'hydrogénation avec le substrat adsorbé s'effectue. De plus, les auteurs ont mis en évidence l'impact de la proportion de fonctions à la surface du support sur le mécanisme de diffusion de surface : un traitement thermique permettant d'éliminer ces fonctions et a pour conséquence une forte réduction de l'activité du catalyseur présentant un ratio de 2 (Figure 1-29), cette activité devient alors comparable à celle du catalyseur commercial de référence Pd/Alumine ne présentant que des NP.

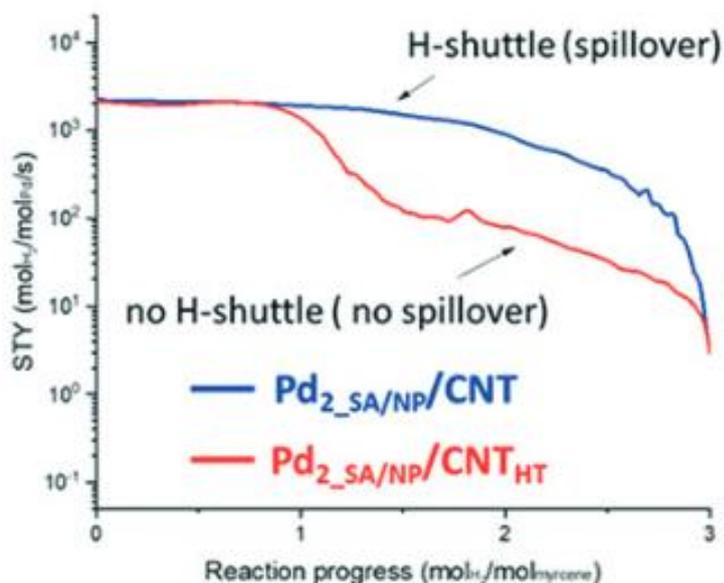


Figure 1-29 : STY de l'hydrogénation du *b*-myrcène en fonction de l'avancement de réaction pour le catalyseur Pd₂_SA/NP/CNT (bleu) et Pd₂_SA/NP/CNT_{HT} (rouge) présentant moins de fonctions oxygénées de surface. Reproduit avec permission de [73].

Shen et al.[87] ont synthétisé un catalyseur à l'iridium présentant des SA et des NP sur CMK et observent cette même synergie entre les deux types de population pour l'hydrogénation de la quinoléine : Une activité du catalyseur Ir_{1+NP}/CMK supérieure (TOF = 7800h⁻¹) par rapport au catalyseur Ir_{NP}/CMK et Ir₁/CMK est observée, qui est 20 000 fois supérieure à un catalyseur Ir/C commercial de référence. Les auteurs rapportent que ce même mécanisme de diffusion de surface de l'hydrogène dissocié plus efficacement par les NP vers les SA qui activent davantage le substrat à hydrogéner confirmé par méthode DFT explique l'effet synergique observé. Ning et al.[88] ont proposé un mécanisme de coopération similaire employant la diffusion de surface de l'hydrogène plus favorablement activé par des Ni_{NP} de nickel vers des Ni_{SA} suivi de l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde vers le l'hydrocinnamaldéhyde sur les SA. Ils ont ainsi observé un gain d'activité ainsi qu'un gain en sélectivité en employant un catalyseur présentant des SA et NP de Ni par rapport à chaque population seule ou à un mélange équivalent de deux catalyseurs présentant chaque population supportée par CNS.

Fernandes et al.[89] ont employé une méthode de synthèse similaire à Rivera-Cárcamo et al.[73] afin de préparer un catalyseur Ru/CNT présentant un mélange de SA et NP avec un ratio de 20. Les auteurs rapportent des activités catalytiques supérieures pour l'hydrogénation de nitrophénol en utilisant NaBH₄ comme source d'hydrogène par rapport à l'état de l'art. Cependant le mécanisme de coopération entre les SA et les NP diffère aussi selon la source d'hydrogène utilisée : Audevard et al.[90] ont étudié les performances de catalyseurs présentant

des SA et NP de Pd supporté sur CNT dopés à l'azote (Pd/N-CNT) ou à l'oxygène (Pd/O-CNT). Les auteurs rapportent que le Pd/O-CNT est optimal lorsque NaBH_4 est utilisé comme source d'hydrogène alors que Pd/N-CNT est optimal pour H_2 . Cette différence de catalyseur optimal en fonction de la source d'hydrogène est expliquée par la présence de mécanisme de diffusion de surface assisté par la présence d'eau lorsque H_2 est utilisé comme source d'hydrogène, alors que celle-ci est absente pour le cas de NaBH_4 (Figure 1-30). Pour des catalyseurs au fer supporté sur nitrure de graphène pour l'hydrogénation du nitrobenzène mais en utilisant l'hydrazine comme source d'hydrogène, un mécanisme rapporté par Yun et al.[91] montre que la décomposition de cette dernière sur le Fe_{SA} pour fournir l'hydrogène actif puis la réduction du nitrobenzène vers l'aniline sur des $\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{NP}}$ explique la synergie entre SA et NP : l'activité catalytique obtenue pour le catalyseur $\text{Fe}_{\text{SA}}+\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{NP}}/\text{N-C}$ est supérieure ($\text{TOF} = 1920 \text{ h}^{-1}$) par rapport aux Fe_{NP} ($\text{TOF} = 75 \text{ h}^{-1}$) et aux Fe_{SA} ($\text{TOF} = 750 \text{ h}^{-1}$).

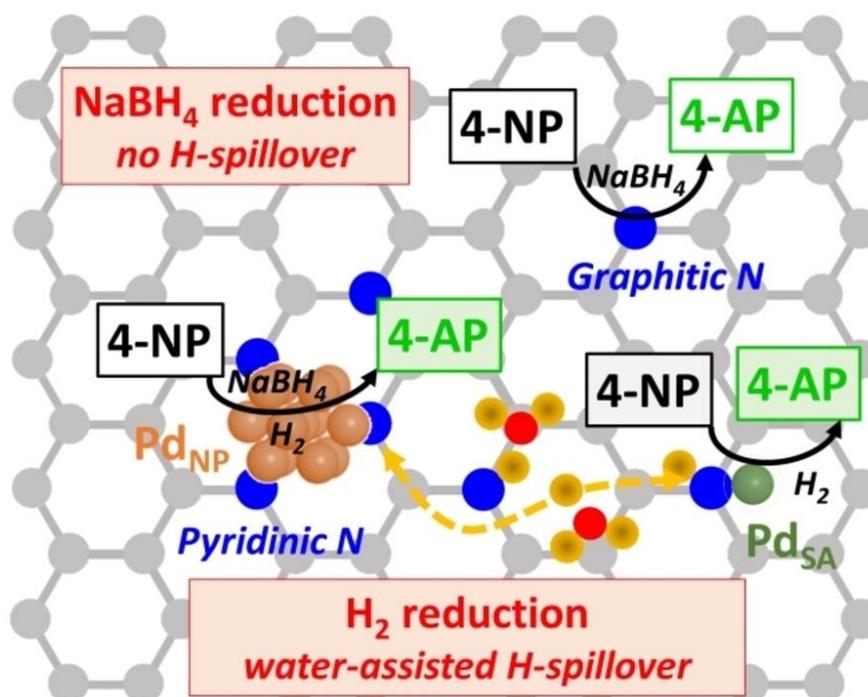


Figure 1-30 : Différence de mécanisme de coopération lorsque la source d'hydrogène est H_2 ou NaBH_4 . Reproduit avec autorisation de [90].

Un autre type de coopérativité est rapporté par Wang et al.[92] pour l'hydrogénation de nitroarène catalysée par des catalyseur bimétalliques présentant des Sn_{SA} et des M_{NP} de métaux du groupe du platine (Au, Ru, Pt mais aussi Ni) supportés sur TiO_2 : les auteurs postulent une activation homolytique de H_2 sur les M_{NP} en contraste avec une activation hétérolytique sur les Sn_{SA} puis la création d'une vacance oxygénée proche des Sn_{SA} dans laquelle la fonction nitro du substrat à hydrogéné s'adsorbe menant à une étape de désoxygénation du nitrobenzène vers

l'intermédiaire nitrosobenzène ; finalement l'hydrogénation de ce dernier sur les M_{NP} permet d'obtenir sélectivement l'aniline.

La coopérativité entre SA et NP ne se limite pas qu'aux réaction d'hydrogénation : Meunier et al.[93] ont démontré une synergie entre des espèce métallique et oxydée de platine pour l'oxydation du CO catalysé par Pt/CeO₃. La nature exacte des espèce Pt^{d+} n'a pas été déterminée (SA ou clusters subnanométriques) mais les auteurs ont démontré que le rôle de ces espèces est de fournir l'oxygène activé vers les Pt_{NP} qui adsorbent plus efficacement le CO. Ce CO activé va ainsi pouvoir réagir avec l'oxygène présent sur le support ou activé par les Pt^{d+} pour produire le CO₂.

Pour conclure, la coopération entre SA et NP/cluster peut être due à une génération in-situ de SA très actifs pendant la catalyse où les NP servent alors de réservoir, mais peut également survenir à travers une synergie entre les deux populations stabilisées sur le même support. Dans ce second cas, le mécanisme de diffusion de surface d'espèces activées par l'un ou l'autre type population de sites actifs permet d'observer des effets de synergie. La proportion de chaque type de site actif peut alors être modulée pour intensifier les performances catalytiques (activité et/ou sélectivité). Les espèces qui diffusent en surface dépendent de la réaction considérée mais également de la source d'hydrogène pour les réactions d'hydrogénations. Ces différents mécanismes sont récapitulés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Aperçu des coopérations entre SA et NP/clusters en catalyse hétérogène.

Support	Métal SA	Métal cluster/NP	Réaction	Coopération	Référence
TiO ₂	Pd	Pd	Hydrogénation sélective de fonction carbonyle	SA active C=O, NP dissocie H ₂ , diffusion de surface de H* vers SA-C=O	53
h-NC	Pd Pt Rh	Pd Pt Rh	Hydrogénation de nitrobenzène	SA active NO ₂ , NP dissocie H ₂ , diffusion de H* vers SA, ratio Pd ⁺ /Pd ⁰ = 2,5 optimal	81
NiCO _{NP} /C	Pt	Pt	Hydrogénation de nitrobenzène	SA active NO ₂ , cluster dissocie H ₂ , diffusion de H* vers SA, adsorption assistée par NiCO _{NP}	82
N-C	Co	Co	Hydrogénation de l'acide lévulinique vers le γ -valerolactone	SA active C=O, NP dissocie H ₂ , diffusion de surface de H* vers SA-C=O, ratio SA/NP = 1 molaire optimal	83
CNT	Pd	Pd	Hydrogénation totale d'alcènes	SA active C=C, NP dissocie H ₂ , diffusion de surface de H* vers SA assisté par fonction de surface, ratio SA/NP = 10 optimal	72
CMK	Ir	Ir	Hydrogénation de quinoléine	SA active C=N, NP dissocie H ₂ , diffusion de H* vers SA	86
CNS	Ni	Ni	Hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde	SA active C=C, NP dissocie H ₂ , diffusion de surface de H* vers SA	87
CNT	Ru	Ru	réduction du 4-nitrophénol par NaBH ₄	SA active NO ₂ , NP dissocie H ₂ , diffusion de H* vers SA assisté	88
O-CNT ou N-CNT	Pd	Pd	réduction du 4-nitrophénol par NaBH ₄ ou H ₂	par H ₂ O dans le cas de H ₂ , pas de diffusion pour NaBH ₄	89
N-C	Fe	Fe	Hydrogénation du nitrobenzène vers l'aniline par hydrazine	Hydrazine décomposée sur SA, NP active NO ₂	90
TiO ₂	Sn Sn Sn Sn	Au Ru Pt Ni	Hydrogénation du nitrobenzène vers l'aniline Hydrogénation du 3-nitrostyrène vers le 3-aminostyrène	SA induit O*, O* désoxygène NO ₂ , NP active H ₂ , diffusion de H* vers O*-NO	91
CeO ₃	Pd	Pd	Oxydation du CO	Pd _{NP} active CO, CO* diffuse vers Pd ^{d+} -Osupport, Pd ^{d+} active O ₂	92

1.5 Conclusion et objectifs

Nous avons abordé dans ce premier chapitre l'influence de tailles entre des particules métalliques conventionnelles, NP, et des particules du domaine subnanométrique, SA et cluster, ainsi que souligné les effets importants de ce changement de taille sur leurs propriétés physiques mais aussi leurs comportements catalytiques et leurs stabilités. Nous avons remarqué que la stabilisation des SA doit être accompagné d'un choix de support permettant des sites d'ancrage appropriés permettant d'assurer leur stabilité en condition de réaction. Nous avons vu qu'en hydrogénation catalysés par les métaux du groupe du platine, les SA sont souvent moins actives mais permettent des sélectivités accrues par rapport aux NP/cluster, des stratégies de coopération via des phénomènes de diffusion de surface permettent cependant de prendre avantage des propriétés catalytiques de chaque type de site actifs. Le choix du support permettant d'étudier ces coopérativités est primordial puisque c'est par ce dernier que la stabilité des particules métalliques, la modulation de leur propriété catalytique et la diffusion de surface est induite.

L'emploi du support carboné présentant des défauts se trouve intéressant pour stabiliser efficacement une charge importante de métal dont la proportion de SA et NP/cluster peut être modulé pour permettre d'étudier les performances catalytiques et observer des phénomènes de synergie, c'est pourquoi nous la retenons pour synthétiser des objets catalytiques de métaux du groupe du platine supportés, notamment au palladium et au ruthénium, accompagnées de la caractérisation des matériaux, notamment par des observations de microscopie STEM-HAADF permettant de quantifier chaque type de population, complétée par l'XPS permettant également de se renseigner sur leur état de charge électronique (Chapitre 2). Dans le cas du palladium, cette synergie permet d'accroître les activités catalytiques observées pour l'hydrogénation de liaisons C=C et C=O, et dans certains cas leur sélectivité. Nous nous proposons d'approfondir l'étude de cette catalyse coopérative au palladium et son impact sur la sélectivité observée pour l'hydrogénation de fonctions carbonyles dans le cas de l'hydrogénation et l'hydrogénolyse de l'acétophénone (Chapitre 3) et nous étudierons si cette catalyse coopérative peut être élargie pour le cas du ruthénium et pour des hydrogénations de composés aromatiques (Chapitre 4). Nous prendrons ensuite un cas d'intérêt industriel, l'hydrogénation de la (R)-(-)-Carvone qui présente différentes fonctions à hydrogéner (C=C et C=O) pour lesquelles des problématiques de sélectivités sont posées et nous aborderons l'intensification des procédés qui doit s'accompagner de l'intensification des performances catalytiques obtenues par cette synergie, à travers la transposition en flux continue de ces hydrogénations catalytiques (chapitre 5).

1.7 Références

- [1] M. Boudart, « Catalysis by Supported Metals », in *Advances in Catalysis*, vol. 20, Elsevier, 1969, p. 153-166. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60271-0.
- [2] J. Čejka, A. Corma, et S. Zones, Éd., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, 1^{re} éd. Wiley, 2010. doi: 10.1002/9783527630295.
- [3] J. Čejka, R. E. Morris, et P. Nachtigall, Éd., *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017. doi: 10.1039/9781788010610.
- [4] G. A. Somorjai et J. Carrazza, « Structure sensitivity of catalytic reactions », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, n° 1, p. 63-69, 1986, doi: 10.1021/i100021a009.
- [5] M. Che et C. O. Bennett, « The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals », in *Advances in Catalysis*, vol. 36, Elsevier, 1989, p. 55-172. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60017-6.
- [6] L. Liu et A. Corma, « Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles », *Chem. Rev.*, vol. 118, n° 10, p. 4981-5079, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [7] J. M. Thomas et P. A. Midgley, « The Merits of Static and Dynamic High-Resolution Electron Microscopy (HREM) for the Study of Solid Catalysts », *ChemCatChem*, vol. 2, n° 7, p. 783-798, 2010, doi: 10.1002/cctc.201000059.
- [8] J. C. Yang, M. W. Small, R. V. Grieshaber, et R. G. Nuzzo, « Recent developments and applications of electron microscopy to heterogeneous catalysis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 24, p. 8179, 2012, doi: 10.1039/c2cs35371g.
- [9] B. Roldan Cuenya et F. Behafarid, « Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, n° 2, p. 135-187, 2015, doi: 10.1016/j.surfrep.2015.01.001.
- [10] A. Corma, « Attempts to Fill the Gap Between Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis », *Catal. Rev.*, vol. 46, n° 3-4, p. 369-417, 2004, doi: 10.1081/CR-200036732.
- [11] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, et R. E. Smalley, « Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters », *J. Chem. Phys.*, vol. 96, n° 4, p. 3319-3329, 1992, doi: 10.1063/1.461927.
- [12] M. Boronat, T. López-Ausens, et A. Corma, « Making C–C Bonds with Gold Catalysts: A Theoretical Study of the Influence of Gold Particle Size on the Dissociation of the C–X Bond in Aryl Halides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 17, p. 9018-9029, 2014, doi: 10.1021/jp500806w.
- [13] J. Wang, G. Wang, et J. Zhao, « Density-functional study of Au n ($n = 2 - 20$) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 3, p. 035418, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.035418.
- [14] D. Buceta, Y. Piñeiro, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, et M. López-Quintela, « Metallic Clusters: Theoretical Background, Properties and Synthesis in Microemulsions », *Catalysts*, vol. 4, n° 4, p. 356-374, 2014, doi: 10.3390/catal4040356.
- [15] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, et H.-J. Freund, « Catalytic Activity and Poisoning of Specific Sites on Supported Metal Nanoparticles », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, n° 14, p. 2532-2535, 2002, doi: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2532::AID-ANIE2532>3.0.CO;2-3.
- [16] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, et J. K. Nørskov, « Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments », *Top. Catal.*, vol. 44, n° 1-2, p. 15-26, 2007, doi: 10.1007/s11244-007-0335-3.

- [17] S. J. Tauster, « Strong metal-support interactions », *Acc. Chem. Res.*, vol. 20, n° 11, p. 389-394, 1987, doi: 10.1021/ar00143a001.
- [18] A. Sasahara, C. L. Pang, et H. Onishi, « Probe Microscope Observation of Platinum Atoms Deposited on the TiO₂ (110)-(1 × 1) Surface », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 27, p. 13453-13457, 2006, doi: 10.1021/jp062000c.
- [19] X.-Q. Gong, A. Selloni, O. Dulub, P. Jacobson, et U. Diebold, « Small Au and Pt Clusters at the Anatase TiO₂ (101) Surface: Behavior at Terraces, Steps, and Surface Oxygen Vacancies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 1, p. 370-381, 2008, doi: 10.1021/ja0773148.
- [20] Y. Lykhach, S. M. Kozlov, T. Skála, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolín, K. M. Neyman, et J. Libuda, « Counting electrons on supported nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 3, p. 284-288, 2016, doi: 10.1038/nmat4500.
- [21] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, V. Matolín, K. M. Neyman, et J. Libuda, « Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 10, n° 4, p. 310-315, 2011, doi: 10.1038/nmat2976.
- [22] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, et M. Haruta, « The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation », *Catal. Lett.*, vol. 44, n° 1/2, p. 83-87, 1997, doi: 10.1023/A:1018925008633.
- [23] P. Serna et A. Corma, « Transforming Nano Metal Nonselective Particulates into Chemoselective Catalysts for Hydrogenation of Substituted Nitrobenzenes », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 12, p. 7114-7121, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01846.
- [24] B. Sun, A. V. Vorontsov, et P. G. Smirniotis, « Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Phenol Photocatalytic Oxidation », *Langmuir*, vol. 19, n° 8, p. 3151-3156, 2003, doi: 10.1021/la0264670.
- [25] D. I. Kochubey, V. V. Chesnokov, et S. E. Malykhin, « Evidence for atomically dispersed Pd in catalysts supported on carbon nanofibers », *Carbon*, vol. 50, n° 8, p. 2782-2787, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.040.
- [26] A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, C. Majumder, et G. P. Das, « Transition-Metal Decoration Enhanced Room-Temperature Hydrogen Storage in a Defect-Modulated Graphene Sheet », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 22, p. 10297-10301, 2010, doi: 10.1021/jp100230c.
- [27] P. Serp et D. P. Minh, Éd., *Supported Metal Single Atom Catalysis*, 1^{re} éd. Wiley, 2022. doi: 10.1002/9783527830169.
- [28] G. Vilé, D. Albani, M. Nachtegaal, Z. Chen, D. Dontsova, M. Antonietti, N. López, et J. Pérez-Ramírez, « A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 38, p. 11265-11269, 2015, doi: 10.1002/anie.201505073.
- [29] Z. Chen, S. Mitchell, E. Vorobyeva, R. K. Leary, R. Hauert, T. Furnival, Q. M. Ramasse, J. M. Thomas, P. A. Midgley, D. Dontsova, M. Antonietti, S. Pogodin, N. López, et J. Pérez-Ramírez, « Stabilization of Single Metal Atoms on Graphitic Carbon Nitride », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, n° 8, p. 1605785, 2017, doi: 10.1002/adfm.201605785.
- [30] H. Woo, E.-K. Lee, S.-W. Yun, S.-A. Park, K. H. Park, et Y.-T. Kim, « Platinum Single Atoms on Carbon Nanotubes as Efficient Catalyst for Hydroalkoxylation: Platinum Single Atoms on Carbon Nanotubes », *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 38, n° 10, p. 1221-1225, 2017, doi: 10.1002/bkcs.11252.
- [31] Y.-T. Kim, K. Ohshima, K. Higashimine, T. Uruga, M. Takata, H. Suematsu, et T. Mitani, « Fine Size Control of Platinum on Carbon Nanotubes: From Single Atoms to Clusters », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, n° 3, p. 407-411, 2006, doi: 10.1002/anie.200501792.

- [32] R. C. Contreras, B. Guicheret, B. F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M. A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Ruttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe, et P. Serp, « Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene », *J. Catal.*, vol. 372, p. 226-244, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.02.034.
- [33] G. Sitja, S. Le Moal, M. Marsault, G. Hamm, F. Leroy, et C. R. Henry, « Transition from Molecule to Solid State: Reactivity of Supported Metal Clusters », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 5, p. 1977-1982, 2013, doi: 10.1021/nl304741t.
- [34] I. V. Yudanov, A. Genest, S. Schauer mann, H.-J. Freund, et N. Rösch, « Size Dependence of the Adsorption Energy of CO on Metal Nanoparticles: A DFT Search for the Minimum Value », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 4, p. 2134-2139, 2012, doi: 10.1021/nl300515z.
- [35] M. Moliner, J. E. Gabay, C. E. Kliever, R. T. Carr, J. Guzman, G. L. Casty, P. Serna, et A. Corma, « Reversible Transformation of Pt Nanoparticles into Single Atoms inside High-Silica Chabazite Zeolite », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 48, p. 15743-15750, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b10169.
- [36] W. Sinkler, S. I. Sanchez, S. A. Bradley, J. Wen, B. Mishra, S. D. Kelly, et S. R. Bare, « Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy and In Situ XAFS Structural Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ Nanoparticles », *ChemCatChem*, vol. 7, n° 22, p. 3779-3787, 2015, doi: 10.1002/cctc.201500784.
- [37] L. Liu, D. N. Zakharov, R. Arenal, P. Concepcion, E. A. Stach, et A. Corma, « Evolution and stabilization of subnanometric metal species in confined space by in situ TEM », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 574, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03012-6.
- [38] L. Piccolo, « Restructuring effects of the chemical environment in metal nanocatalysis and single-atom catalysis », *Catal. Today*, vol. 373, p. 80-97, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.052.
- [39] C. Dessal, A. Sangnier, C. Chizallet, C. Dujardin, F. Morfin, J.-L. Rousset, M. Aouine, M. Bugnet, P. Afanasiev, et L. Piccolo, « Atmosphere-dependent stability and mobility of catalytic Pt single atoms and clusters on γ -Al₂O₃ », *Nanoscale*, vol. 11, n° 14, p. 6897-6904, 2019, doi: 10.1039/C9NR01641D.
- [40] L. DeRita, J. Resasco, S. Dai, A. Boubnov, H. V. Thang, A. S. Hoffman, I. Ro, G. W. Graham, S. R. Bare, G. Pacchioni, X. Pan, et P. Christopher, « Structural evolution of atomically dispersed Pt catalysts dictates reactivity », *Nat. Mater.*, vol. 18, n° 7, p. 746-751, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0349-9.
- [41] T. E. Martin, R. W. Mitchell, E. D. Boyes, et P. L. Gai, « Atom-by-atom analysis of sintering dynamics and stability of Pt nanoparticle catalysts in chemical reactions », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 378, n° 2186, p. 20190597, 2020, doi: 10.1098/rsta.2019.0597.
- [42] A. Wang, J. Li, et T. Zhang, « Heterogeneous single-atom catalysis », *Nat. Rev. Chem.*, vol. 2, n° 6, p. 65-81, 2018, doi: 10.1038/s41570-018-0010-1.
- [43] S. Mitchell, E. Vorobyeva, et J. Pérez-Ramírez, « The Multifaceted Reactivity of Single-Atom Heterogeneous Catalysts », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 57, n° 47, p. 15316-15329, 2018, doi: 10.1002/anie.201806936.
- [44] S. Kozuch et J. M. L. Martin, « “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles », *ACS Catal.*, vol. 2, n° 12, p. 2787-2794, 2012, doi: 10.1021/cs3005264.
- [45] Z. Zhang, Y. Zhu, H. Asakura, B. Zhang, J. Zhang, M. Zhou, Y. Han, T. Tanaka, A. Wang, T. Zhang, et N. Yan, « Thermally stable single atom Pt/m-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation », *Nat. Commun.*, vol. 8, n° 1, p. 16100, 2017, doi: 10.1038/ncomms16100.

- [46] N. Tang, Y. Cong, Q. Shang, C. Wu, G. Xu, et X. Wang, « Coordinatively Unsaturated Al³⁺ Sites Anchored Subnanometric Ruthenium Catalyst for Hydrogenation of Aromatics », *ACS Catal.*, vol. 7, n° 9, p. 5987-5991, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b01816.
- [47] J. H. Kwak, L. Kovarik, et J. Szanyi, « CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity », *ACS Catal.*, vol. 3, n° 11, p. 2449-2455, 2013, doi: 10.1021/cs400381f.
- [48] L. Liu, D. M. Meira, R. Arenal, P. Concepcion, A. V. Puga, et A. Corma, « Determination of the Evolution of Heterogeneous Single Metal Atoms and Nanoclusters under Reaction Conditions: Which Are the Working Catalytic Sites? », *ACS Catal.*, vol. 9, n° 12, p. 10626-10639, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b04214.
- [49] C.-T. Kuo, Y. Lu, L. Kovarik, M. Engelhard, et A. M. Karim, « Structure Sensitivity of Acetylene Semi-Hydrogenation on Pt Single Atoms and Subnanometer Clusters », *ACS Catal.*, vol. 9, n° 12, p. 11030-11041, 2019, doi: 10.1021/acscatal.9b02840.
- [50] J. Resasco, F. Yang, T. Mou, B. Wang, P. Christopher, et D. E. Resasco, « Relationship between Atomic Scale Structure and Reactivity of Pt Catalysts: Hydrodeoxygenation of *m*-Cresol over Isolated Pt Cations and Clusters », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 1, p. 595-603, 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04330.
- [51] J. Fu, J. Lym, W. Zheng, K. Alexopoulos, A. V. Mironenko, N. Li, J. A. Boscoboinik, D. Su, R. T. Weber, et D. G. Vlachos, « C–O bond activation using ultralow loading of noble metal catalysts on moderately reducible oxides », *Nat. Catal.*, vol. 3, n° 5, p. 446-453, 2020, doi: 10.1038/s41929-020-0445-x.
- [52] H.-Y. Ma et G.-C. Wang, « Selective Hydrogenation of Acetylene on Pt_{*n*}/TiO₂ (*n* = 1, 2, 4, 8) Surfaces: Structure Sensitivity Analysis », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 9, p. 4922-4928, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00190.
- [53] S. Ma, W. Song, B. Liu, H. Zheng, J. Deng, W. Zhong, J. Liu, X.-Q. Gong, et Z. Zhao, « Elucidation of the high CO₂ reduction selectivity of isolated Rh supported on TiO₂: a DFT study », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 15, p. 6128-6136, 2016, doi: 10.1039/C5CY02158H.
- [54] L. Kuai, Z. Chen, S. Liu, E. Kan, N. Yu, Y. Ren, C. Fang, X. Li, Y. Li, et B. Geng, « Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 48, 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13941-5.
- [55] J. Ftouni, A. Muñoz-Murillo, A. Goryachev, J. P. Hofmann, E. J. M. Hensen, L. Lu, C. J. Kiely, P. C. A. Bruijninx, et B. M. Weckhuysen, « ZrO₂ Is Preferred over TiO₂ as Support for the Ru-Catalyzed Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 8, p. 5462-5472, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00730.
- [56] W. Cao, L. Lin, H. Qi, Q. He, Z. Wu, A. Wang, W. Luo, et T. Zhang, « In-situ synthesis of single-atom Ir by utilizing metal-organic frameworks: An acid-resistant catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone », *J. Catal.*, vol. 373, p. 161-172, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.03.035.
- [57] I. S. Kim, Z. Li, J. Zheng, A. E. Platero-Prats, A. Mavrandonakis, S. Pellizzeri, M. Ferrandon, A. Vjunov, L. C. Gallington, T. E. Webber, N. A. Vermeulen, R. L. Penn, R. B. Getman, C. J. Cramer, K. W. Chapman, D. M. Camaioni, J. L. Fulton, J. A. Lercher, O. K. Farha, J. T. Hupp, et A. B. F. Martinson, « Sinter-Resistant Platinum Catalyst Supported by Metal–Organic Framework », *Angew. Chem.*, vol. 130, n° 4, p. 921-925, 2018, doi: 10.1002/ange.201708092.
- [58] X. Shi, X. Wang, X. Shang, X. Zou, W. Ding, et X. Lu, « High Performance and Active Sites of a Ceria-Supported Palladium Catalyst for Solvent-Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes », *ChemCatChem*, vol. 9, n° 19, p. 3743-3751, 2017, doi: 10.1002/cctc.201700631.

- [59] Y. Wang, H. Arandiyán, J. Scott, K.-F. Aguey-Zinsou, et R. Amal, « Single Atom and Nanoclustered Pt Catalysts for Selective CO₂ Reduction », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, n° 12, p. 6781-6789, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00817.
- [60] M. D. Rossell, F. J. Caparrós, I. Angurell, G. Muller, J. Llorca, M. Seco, et O. Rossell, « Magnetite-supported palladium single-atoms do not catalyse the hydrogenation of alkenes but small clusters do », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 12, p. 4081-4085, 2016, doi: 10.1039/C6CY00596A.
- [61] H. Yan, H. Cheng, H. Yi, Y. Lin, T. Yao, C. Wang, J. Li, S. Wei, et J. Lu, « Single-Atom Pd₁/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 33, p. 10484-10487, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b06485.
- [62] I. C. Gerber et P. Serp, « A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts », *Chem. Rev.*, vol. 120, n° 2, p. 1250-1349, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00209.
- [63] X. Huang, Y. Xia, Y. Cao, X. Zheng, H. Pan, J. Zhu, C. Ma, H. Wang, J. Li, R. You, S. Wei, W. Huang, et J. Lu, « Enhancing both selectivity and coking-resistance of a single-atom Pd₁/C₃N₄ catalyst for acetylene hydrogenation », *Nano Res.*, vol. 10, n° 4, p. 1302-1312, 2017, doi: 10.1007/s12274-016-1416-z.
- [64] Q. Feng, S. Zhao, Q. Xu, W. Chen, S. Tian, Y. Wang, W. Yan, J. Luo, D. Wang, et Y. Li, « Mesoporous Nitrogen-Doped Carbon-Nanosphere-Supported Isolated Single-Atom Pd Catalyst for Highly Efficient Semihydrogenation of Acetylene », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 36, p. 1901024, 2019, doi: 10.1002/adma.201901024.
- [65] X. He, Q. He, Y. Deng, M. Peng, H. Chen, Y. Zhang, S. Yao, M. Zhang, D. Xiao, D. Ma, B. Ge, et H. Ji, « A versatile route to fabricate single atom catalysts with high chemoselectivity and regioselectivity in hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 3663, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11619-6.
- [66] A. Han, J. Zhang, W. Sun, W. Chen, S. Zhang, Y. Han, Q. Feng, L. Zheng, L. Gu, C. Chen, Q. Peng, D. Wang, et Y. Li, « Isolating contiguous Pt atoms and forming Pt-Zn intermetallic nanoparticles to regulate selectivity in 4-nitrophenylacetylene hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, p. 3787, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11794-6.
- [67] B. Zhang, H. Asakura, J. Zhang, J. Zhang, S. De, et N. Yan, « Stabilizing a Platinum₁ Single-Atom Catalyst on Supported Phosphomolybdic Acid without Compromising Hydrogenation Activity », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 29, p. 8319-8323, 2016, doi: 10.1002/anie.201602801.
- [68] C. Rivera-Cárcamo, F. Leng, I. C. Gerber, I. del Rosal, R. Poteau, V. Collière, P. Lecante, D. Nechiyil, W. Bacsa, A. Corrias, M. R. Axet, et P. Serp, « Catalysis to discriminate single atoms from subnanometric ruthenium particles in ultra-high loading catalysts », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, n° 14, p. 4673-4683, 2020, doi: 10.1039/D0CY00540A.
- [69] Y. Lou, H. Wu, et J. Liu, « Nanocarbon-Edge-Anchored High-Density Pt Atoms for 3-nitrostyrene Hydrogenation: Strong Metal-Carbon Interaction », *iScience*, vol. 13, p. 190-198, 2019, doi: 10.1016/j.isci.2019.02.016.
- [70] F. Huang, Y. Deng, Y. Chen, X. Cai, M. Peng, Z. Jia, P. Ren, D. Xiao, X. Wen, N. Wang, H. Liu, et D. Ma, « Atomically Dispersed Pd on Nanodiamond/Graphene Hybrid for Selective Hydrogenation of Acetylene », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 41, p. 13142-13146, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b07476.
- [71] C. Rivera-Cárcamo, C. Scarfiello, A. B. García, Y. Tison, H. Martínez, W. Baaziz, O. Ersen, C. Le Berre, et P. Serp, « Stabilization of Metal Single Atoms on Carbon and TiO₂ Supports for CO₂ Hydrogenation: The Importance of Regulating Charge Transfer », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 8, p. 2001777, 2021, doi: 10.1002/admi.202001777.

- [72] D. N. Sredojević, Ž. Šljivančanin, E. N. Brothers, et M. R. Belić, « Formic Acid Synthesis by CO₂ Hydrogenation over Single-Atom Catalysts Based on Ru and Cu Embedded in Graphene », *ChemistrySelect*, vol. 3, n° 9, p. 2631-2637, 2018, doi: 10.1002/slct.201702836.
- [73] C. Rivera-Cárcamo, I. C. Gerber, I. del Rosal, B. Guicheret, R. Castro Contreras, L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, B. F. Machado, J. Audevard, C. de Bellefon, R. Philippe, et P. Serp, « Control of the single atom/nanoparticle ratio in Pd/C catalysts to optimize the cooperative hydrogenation of alkenes », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 3, p. 984-999, 2021, doi: 10.1039/D0CY01938K.
- [74] C. B. Thompson, Y. Lu, et A. M. Karim, « Kinetic Synergy between Supported Ir Single Atoms and Nanoparticles during CO Oxidation Light-Off », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, n° 44, p. 15960-15971, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02806.
- [75] T. Wang, X. Tao, X. Li, K. Zhang, S. Liu, et B. Li, « Synergistic Pd Single Atoms, Clusters, and Oxygen Vacancies on TiO₂ for Photocatalytic Hydrogen Evolution Coupled with Selective Organic Oxidation », *Small*, vol. 17, n° 2, p. 2006255, 2021, doi: 10.1002/sml.202006255.
- [76] P. Serp, « Cooperativity in supported metal single atom catalysis », *Nanoscale*, vol. 13, n° 12, p. 5985-6004, 2021, doi: 10.1039/D1NR00465D.
- [77] Y.-G. Wang, D. Mei, V.-A. Glezakou, J. Li, et R. Rousseau, « Dynamic formation of single-atom catalytic active sites on ceria-supported gold nanoparticles », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 6511, 2015, doi: 10.1038/ncomms7511.
- [78] J.-C. Liu, Y.-G. Wang, et J. Li, « Toward Rational Design of Oxide-Supported Single-Atom Catalysts: Atomic Dispersion of Gold on Ceria », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n° 17, p. 6190-6199, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b01602.
- [79] G. Lan, Q. Ye, Y. Zhu, H. Tang, W. Han, et Y. Li, « Single-Site Au/Carbon Catalysts with Single-Atom and Au Nanoparticles for Acetylene Hydrochlorination », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, n° 3, p. 3004-3010, 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00295.
- [80] P. Costa, D. Sandrin, et J. C. Scaiano, « Real-time fluorescence imaging of a heterogeneously catalysed Suzuki–Miyaura reaction », *Nat. Catal.*, vol. 3, n° 5, p. 427-437, 2020, doi: 10.1038/s41929-020-0442-0.
- [81] F. Tinnis, O. Verho, K. P. J. Gustafson, C.-W. Tai, J.-E. Bäckvall, et H. Adolfsson, « Efficient Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Iodides Using Palladium Nanoparticles Dispersed on Siliceous Mesocellular Foam », *Chem. - Eur. J.*, vol. 20, n° 20, p. 5885-5889, 2014, doi: 10.1002/chem.201402029.
- [82] J. Yang, L. Yang, L. Zhang, T. Yu, D. Zhai, H. Wang, W. Zhou, Y. Li, G. Ren, L. Sun, et W. Deng, « Hydrogenation Reactions with Synergistic Catalysis of Pd single atoms and nanoparticles under Near-Ambient Conditions », *Chem. – Eur. J.*, 2023, doi: 10.1002/chem.202203108.
- [83] L. Zhu, Y. Sun, H. Zhu, G. Chai, Z. Yang, C. Shang, H. Ye, B. H. Chen, A. Kroner, et Z. Guo, « Effective Ensemble of Pt Single Atoms and Clusters over the (Ni,Co)(OH)₂ Substrate Catalyzes Highly Selective, Efficient, and Stable Hydrogenation Reactions », *ACS Catal.*, vol. 12, n° 13, p. 8104-8115, 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c01901.
- [84] S. Shao, Z. Ding, C. Shang, S. Zhang, Y. Ke, G. Zhu, et Y. Yang, « Yolk-shell Co catalysts with controlled nanoparticle/single-atom ratio for aqueous levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone », *Chem. Eng. J.*, vol. 450, p. 138153, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.138153.
- [85] B. Guicheret, L. Vanoye, C. Rivera-Cárcamo, C. de Bellefon, P. Serp, R. Philippe, et A. Favre-Réguillon, « Solvent-Free Hydrogenation of Squalene Using Parts per Million Levels of Palladium Supported on Carbon Nanotubes: Shift from Batch Reactor to

- Continuous-Flow System », *ChemSusChem*, vol. 15, n° 19, 2022, doi: 10.1002/cssc.202200916.
- [86] L. Vanoye, B. Guicheret, C. Rivera-Cárcamo, R. Castro Contreras, C. de Bellefon, V. Meille, P. Serp, R. Philippe, et A. Favre-Réguillon, « Process intensification of the catalytic hydrogenation of squalene using a Pd/CNT catalyst combining nanoparticles and single atoms in a continuous flow reactor », *Chem. Eng. J.*, vol. 441, p. 135951, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135951.
- [87] Q. Shen, H. Jin, P. Li, X. Yu, L. Zheng, W. Song, et C. Cao, « Breaking the activity limitation of iridium single-atom catalyst in hydrogenation of quinoline with synergistic nanoparticles catalysis », *Nano Res.*, vol. 15, n° 6, p. 5024-5031, 2022, doi: 10.1007/s12274-022-4235-4.
- [88] L. Ning, S. Liao, H. Li, R. Tong, C. Dong, M. Zhang, W. Gu, et X. Liu, « Carbon-based materials with tunable morphology confined Ni (0) and Ni-N_x active sites: Highly efficient selective hydrogenation catalysts », *Carbon*, vol. 154, p. 48-57, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.07.099.
- [89] D. M. Fernandes, M. Rocha, C. Rivera-Cárcamo, P. Serp, et C. Freire, « Ru single atoms and nanoparticles on carbon nanotubes as multifunctional catalysts », *Dalton Trans.*, vol. 49, n° 29, p. 10250-10260, 2020, doi: 10.1039/D0DT02096F.
- [90] J. Audevard, A. Benyounes, R. Castro Contreras, H. Abou Oualid, M. Kacimi, et P. Serp, « Multifunctional Catalytic Properties of Pd/CNT Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction », *ChemCatChem*, vol. 14, n° 4, 2022, doi: 10.1002/cctc.202101783.
- [91] R. Yun, F. Zhan, N. Li, B. Zhang, W. Ma, L. Hong, T. Sheng, L. Du, B. Zheng, et S. Liu, « Fe Single Atoms and Fe₂O₃ Clusters Liberated from N-Doped Polyhedral Carbon for Chemoselective Hydrogenation under Mild Conditions », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 30, p. 34122-34129, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c09124.
- [92] L. Wang, E. Guan, J. Zhang, J. Yang, Y. Zhu, Y. Han, M. Yang, C. Cen, G. Fu, B. C. Gates, et F.-S. Xiao, « Single-site catalyst promoters accelerate metal-catalyzed nitroarene hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, p. 1362, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03810-y.
- [93] F. C. Meunier, L. Cardenas, H. Kaper, B. Šmíd, M. Vorokhta, R. Grosjean, D. Aubert, K. Dembélé, et T. Lunkenbein, « Synergy between Metallic and Oxidized Pt Sites Unravelling during Room Temperature CO Oxidation on Pt/Ceria », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, n° 7, p. 3799-3805, 2021, doi: 10.1002/anie.202013223.

Chapitre 2. Stratégie expérimentale pour la synthèse de catalyseurs présentant des SA et NP en ratio contrôlé, et l'étude de leur réactivité

2.1 Introduction

A la suite de l'analyse de la littérature, la stratégie expérimentale permettant l'étude de l'influence du ratio SA/NP sur les performances catalytiques obtenues pour des réaction d'hydrogénation catalysées par le palladium et le ruthénium sera développée dans ce chapitre. Tout d'abord nous aborderons la méthode de synthèse du support retenu pour cette étude : les nanotubes de carbone (CNT). Cette synthèse catalysée par une spinelle AlFeCoO_4 en réacteur fluidisée par dépôt chimique en phase vapeur sera détaillée. Nous nous intéresserons ensuite à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone permettant la stabilisation par méthode d'imprégnation d'atomes isolés, de nanoparticules ou de mélanges en ratio contrôlé de ces populations sur les nanotubes de carbone, afin de préparer une série de catalyseurs au palladium et une au ruthénium. Enfin, nous détaillerons les équipements qui ont servi à l'étude des réactivités de ces séries de catalyseurs : la cuve agitée pressurisée opérée en fonctionnement semi-batch ainsi que le réacteur tubulaire opéré en flux continu.

2.2 Préparation de catalyseur supportés sur nanotubes de carbone

Divers procédés permettent la synthèse de nanotubes de carbone mais les procédés de dépôt chimique en phase vapeur permettent d'obtenir des nanotubes de carbone (CNT) de pureté supérieure à l'aide d'un montage expérimental relativement simple. Nous avons donc choisi ce procédé pour cette raison mais aussi puisqu'il fait partie du domaine d'expertise du LCC, partenaire du projet où s'est déroulé la synthèse des séries de catalyseurs au palladium et au ruthénium.

2.2.1 Synthèse de CNT par dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse des CNT se déroule en quatre étapes : tout d'abord un catalyseur spinelle est synthétisé, puis ce dernier est employé dans un réacteur à lit fluidisé pour permettre la synthèse des CNT par dépôt chimique en phase vapeur. Une fois la synthèse des CNT effectuée, ces derniers sont purifiés puis fonctionnalisés par des fonctions de surfaces oxygénées, ces dernières permettant la stabilisation de ruthénium ou palladium sous forme de nanoparticules.

Ces fonctions de surfaces sont également employées pour introduire des vacances dans la structure carbonée des CNT par décomposition thermique, permettant de stabiliser des SA de palladium ou de ruthénium. Enfin, nous verrons comment ces populations de sites actifs peuvent être introduites en ratio contrôlé par imprégnations successives après avoir stabilisé des atomes isolés de palladium ou de ruthénium sur les CNT.

2.2.1.1 Préparation du catalyseur AlFeCoO_4

La première étape permettant la synthèse de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur est la préparation d'un catalyseur spinelle d'oxyde d'Aluminium, de Fer et de Cobalt AlFeCoO_4 par combustion d'un gel de citrates de ces métaux [1]. 11,8g de nitrate de Fer(III) nonahydraté (ACS reagent >98%), 11.0g de nitrate d'Aluminium(III) nonahydraté (ACS reagent >98%) et 7,3g d'acétate de Cobalt(II) tetrahydraté (ACS reagent >98%) sont dissous en présence de 18g d'acide citrique (ACS reagent >99.5%) dans un cristalliseur de 1 L par 200mL d'eau permutée pour obtenir une solution à 0,15 mol/L en chaque composé métallique. Une solution de couleur orange est obtenue, puis de l'ammoniaque en solution aqueuse à 28% massique (VWR NormaPur®) est ajoutée goutte à goutte afin d'augmenter le pH jusqu'à 6.5, soit environ 30mL, faisant virer la couleur de la solution au bordeaux foncé due à la formation de citrates des différents métaux. La solution est évaporée lentement sous air en étuve pendant 12h à 80°C pour obtenir un gel. Finalement ce gel est calciné sous air à 200°C pendant 1h30 (après une rampe de chauffe de 10°C/min) dans un four à moufles (Nabertherm). Le solide ainsi obtenu sous forme de bâtonnets solides poreux et très friables est ensuite broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate pour obtenir une poudre de couleur grise (Figure 2.1).

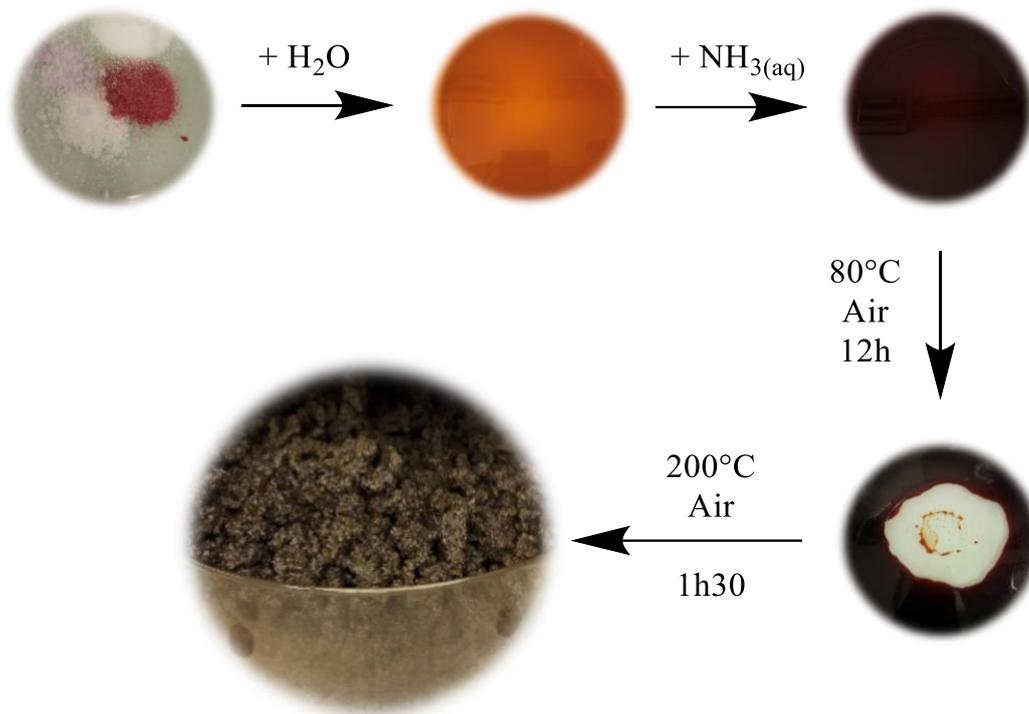


Figure 2.1 : Observation expérimentale de la synthèse du catalyseur $AlFeCoO_4$

2.2.1.2 Croissance des CNT par dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone est effectuée par dépôt chimique en phase vapeur d'éthylène et d'hydrogène en lit fluidisé sur le catalyseur $AlFeCoO_4$ [2]. 250mg de catalyseur $AlFeCoO_4$ sont dispersés sur le fritté situé à mi-hauteur d'un réacteur tubulaire en quartz (diamètre interne de 5.3cm) et placé dans un four tubulaire vertical (Nabertherm). Le catalyseur est réduit sous un flux de 375 NmL/min d'un mélange H_2/N_2 en proportion volumique 40/60 à une température de 650°C (après une rampe de chauffe de 10°C/min) pendant 1h. Le réacteur est ensuite alimenté par un flux de 600 NmL/min d'un mélange $N_2/H_2/C_2H_4$ en proportion volumique 37,5/25/37,5 pendant 30min, soit une quantité totale de 8.44g d'éthylène et de 0.40g d'hydrogène. Lors de cette étape a lieu le dépôt en phase vapeur qui permet la croissance de nanotubes de carbone sur les sites actifs du catalyseur $AlFeCoO_4$ (Figure 2.2). Finalement le réacteur est refroidi par convection naturelle jusqu'à température ambiante sous un flux de 150 NmL/min d'azote. Environ 8g de solide noir sont obtenus et broyés à l'aide d'un broyeur à bille en agate.

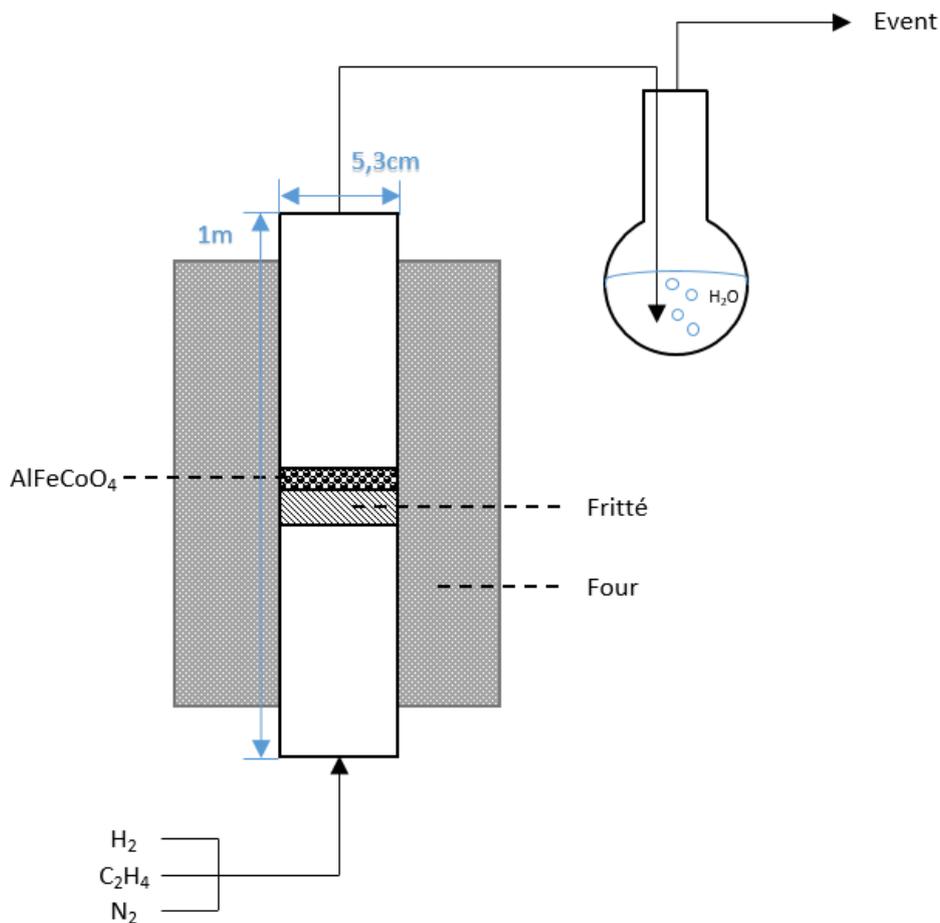


Figure 2.2 : Schéma de principe du dépôt en phase vapeur en réacteur à lit fluidisé.

2.2.1.3 Purification des CNT

Dans une préparation typique, 15 g de nanotubes de carbone sont dispersés dans 500 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 50% volumique (VWR 95-97% diluée par de l'eau permutée) maintenue à reflux (environ 140°C) pendant 4h afin de dissoudre les impuretés métalliques. La suspension est ensuite filtrée sur verre fritté et lavée à l'eau chaude (90°C) afin de limiter la précipitation des métaux dissouts, puis lavée à l'eau froide (20°C) pour éliminer toute trace d'acide jusqu'à obtenir un filtrat de pH neutre. Le gâteau obtenu est finalement séché à 80°C sous air en étuve pendant 12h. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des CNT de pureté relativement élevée (carbone >92% par ICP et résidus <7% par ATG [2]), possédant un diamètre externe moyen de 15nm, un diamètre interne moyen de 7nm et composés de 5 à 10 parois de graphène (Figure 2.3).

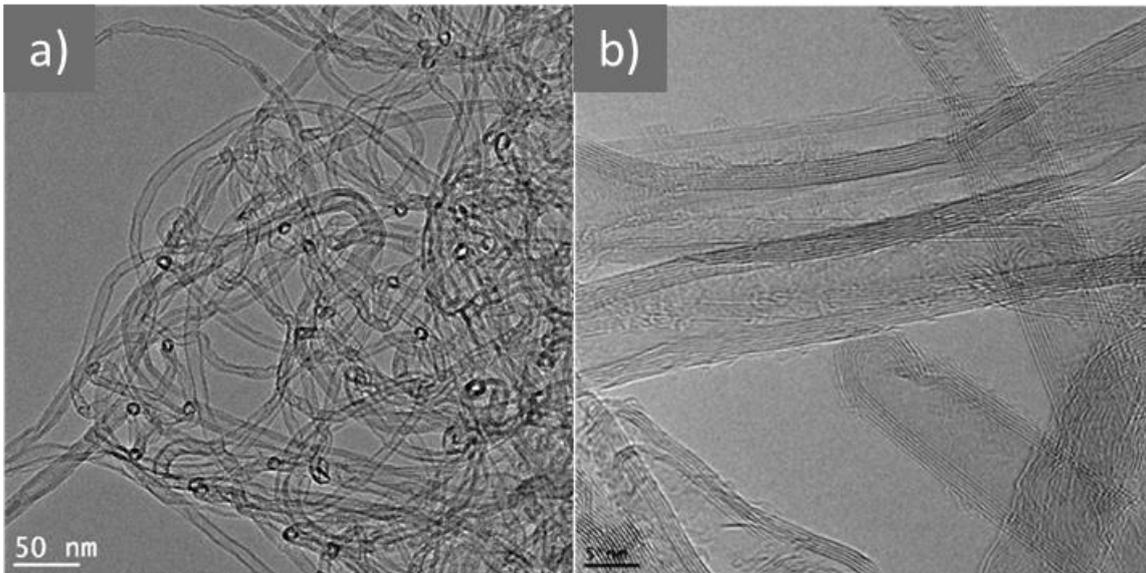


Figure 2.3 : a) Micrographie TEM de CNT, échelle 50nm;b) Micrographie HRTEM de CNT, échelle 5nm. Reproduit avec autorisation de [2].

2.2.1.4 Fonctionnalisation des CNT

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est réalisée par oxydation à l'acide nitrique [3]. Dans une préparation typique, 15g de nanotubes de carbone précédemment purifiés sont dispersés dans une solution de 300mL d'acide nitrique à 65% volumique (VWR 65%) maintenue à reflux (environ 140°C) pendant 3h. La suspension est ensuite filtrée sur verre fritté puis lavée à l'eau froide (20°C) pour éliminer toute trace d'acide jusqu'à l'obtention d'un filtrat de pH neutre. Le gâteau obtenu est finalement séché à 80°C sous air en étuve pendant 12h. Cette méthode de fonctionnalisation permet d'introduire principalement des fonctions oxygénées sur la surface des CNT : acide carboxyliques, anhydrides carboxyliques, lactones, aldéhydes et phénoliques (Figure 2.4).

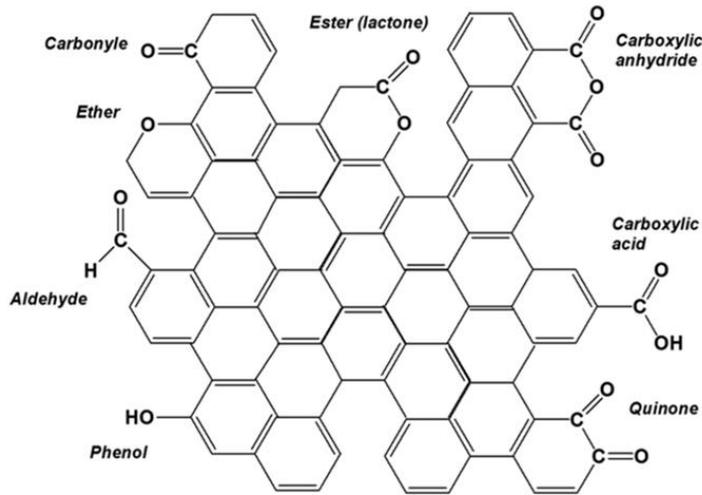


Figure 2.4 : Fonctions de surface introduites sur les CNT par oxydation à l'acide nitrique. Reproduit avec autorisation de [3]

2.2.1.5 Mesure de surface spécifique par la méthode BET

La mesure de surface spécifique, de volume poreux et de taille de pores a été effectuée par physisorption d'azote à une température de 77K. 50mg de CNT oxydés sont placés dans une cellule d'analyse, puis un vide de 10 mmHg est appliqué et le gaz de la cellule est évacué à une température de 150°C (après une rampe de chauffe de 10°C/min) pendant 10 minutes. L'échantillon est ensuite dégazé sous un vide de 0,1 mmHg à une température de 200°C (après une rampe de chauffe de 10°C/min) pendant 2h. Après refroidissement dans de l'azote liquide, la quantité physisorbée d'azote lors d'un cycle d'adsorption est mesuré pour des pressions variant entre 0.05 bar et 1 bar à l'aide d'un appareillage Micromeritics ASAP2020, puis pendant un cycle de désorption entre 1 bar et 0.05 bar cette quantité est mesurée à l'aide du même appareillage. La méthode BET [4] permet de déterminer la surface spécifique et le volume poreux, puis la méthode BJH [5] permet avec ces données d'adsorption et de désorption de déterminer la distribution et le diamètre moyen des pores. Le profil de physisorption ainsi obtenu (Figure 2.5) montre une forme d'isotherme de sorption de type IV, avec une première adsorption monocouche dans le réseau poreux puis la condensation dans les pores pour une pression $P/P^0 > 0.8$ et présentant un phénomène d'hystérésis lors de la désorption. Ces observations sont caractéristiques de supports pourvus de mésopores entre 2 et 50 nm comme les nanotubes de carbone, une surface spécifique d'environ 200 m²/g est cohérente avec les données de la littérature pour des nanotubes de carbone constitués de 10 parois de graphène et dont le diamètre interne moyen est de 7nm [6].

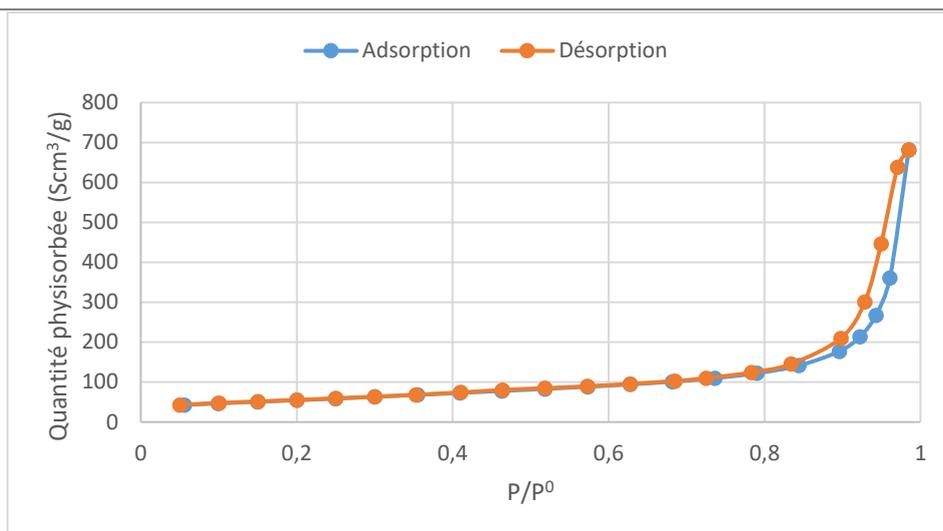


Figure 2.5 Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote pour le support CNT oxydés.

2.2.2 Imprégnation des CNT fonctionnalisés

La stratégie expérimentale permettant la synthèse d'une série de catalyseurs au palladium supporté par des nanotubes de carbone comporte 3 modes opératoires pour obtenir des catalyseurs chargés à 1.5% massique en Pd : sous forme de NP (1.5%Pd_{NP}/CNT), sous forme de SA (1.5%Pd_{SA}/CNT), et sous forme de mélanges de SA et NP en ratios contrôlés (1.5%Pd_{SANP-A}/CNT, 1.5%Pd_{SANP-B}/CNT et 1.5%Pd_{SANP-C}/CNT). La même stratégie expérimentale est employée pour synthétiser des catalyseurs au ruthénium chargé à 1.5% massique en Ru : sous forme de NP (1.5%Ru_{NP}/CNT), sous forme de SA (1.5%Ru_{SA}/CNT), et sous forme de mélanges de SA et NP en ratios contrôlés (1.5%Ru_{SANP-A}/CNT, 1.5%Ru_{SANP-B}/CNT et 1.5%Ru_{SANP-C}/CNT).

2.2.2.1 Précurseurs et solvants

La synthèse de catalyseurs au Ruthénium et au Palladium sur CNT est réalisée par imprégnation par voie humide. Les précurseurs organométalliques (Figure 2.6) [Ru(COD)(COT)] et [Pd(2-méthylallyl)₂] (Nanomeps) employés étant de degré d'oxydation nul et sensibles à l'air, ils sont stockés en boîte à gants sous atmosphère inerte et sèche, et maintenus sous atmosphère inerte d'argon sec (Air Liquide, 99.999%) en flacon Schlenk lors de leur imprégnation sur des CNT. Les solvants employés ont été préalablement séchés par un purificateur de solvant, l'oxygène dissout est dégazé : par un bullage d'argon pendant 3h pour l'acétone, et solidification à l'azote liquide suivie d'une fusion sous vide pour le pentane, ce changement de phase est réalisé 5 fois afin d'assurer le dégazage total de l'oxygène dissout.

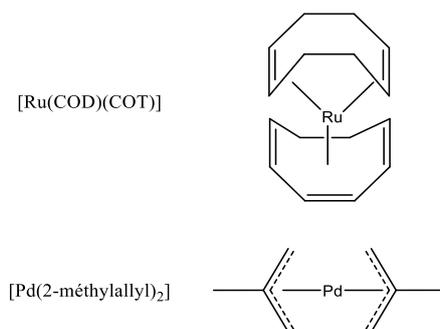


Figure 2.6 : Précurseurs employés pour l'imprégnation des CNT.

2.2.2.2 Dépôt de NP sur les CNT

75 mg de précurseur [Ru(COD)(COT)] ou 120 mg de précurseur [Pd(2-méthylallyl)₂] sont placés dans un flacon Schlenk sous argon puis 100 mL d'acétone sont ajoutés à l'aide d'une canule et le mélange est agité jusqu'à dissolution complète afin d'obtenir une charge en métal de 1.5% massique. 2,5g de CNT fonctionnalisés sont placés dans un deuxième flacon Schlenk purgé 3 fois sous argon, puis la solution précédente y est ajoutée à l'aide d'une canule. Le milieu est mélangé par sonication pendant 1h puis laisser sous agitation pendant 12h sous une atmosphère d'argon à température ambiante pendant la phase d'imprégnation : un transfert de ligand permet de stabiliser le précurseur Ru ou Pd sur les fonctions oxygénées de surface du CNT (Figure 2.7). Finalement, le milieu est placé sous vide jusqu'à évaporation complète du solvant puis séché en étuve à 80°C pendant 12h. Le solide obtenu est enfin réduit sous un flux de 100NmL/min de mélange H₂/Ar en proportions volumiques 20/80 à 300°C (après une rampe de chauffe de 5°C/min) pendant 1h dans un réacteur horizontal en quartz (diamètre 5cm). Ce traitement permet de former les nanoparticules par décomposition des fonctions de surface liées au métal (Figure 2.7) [3].

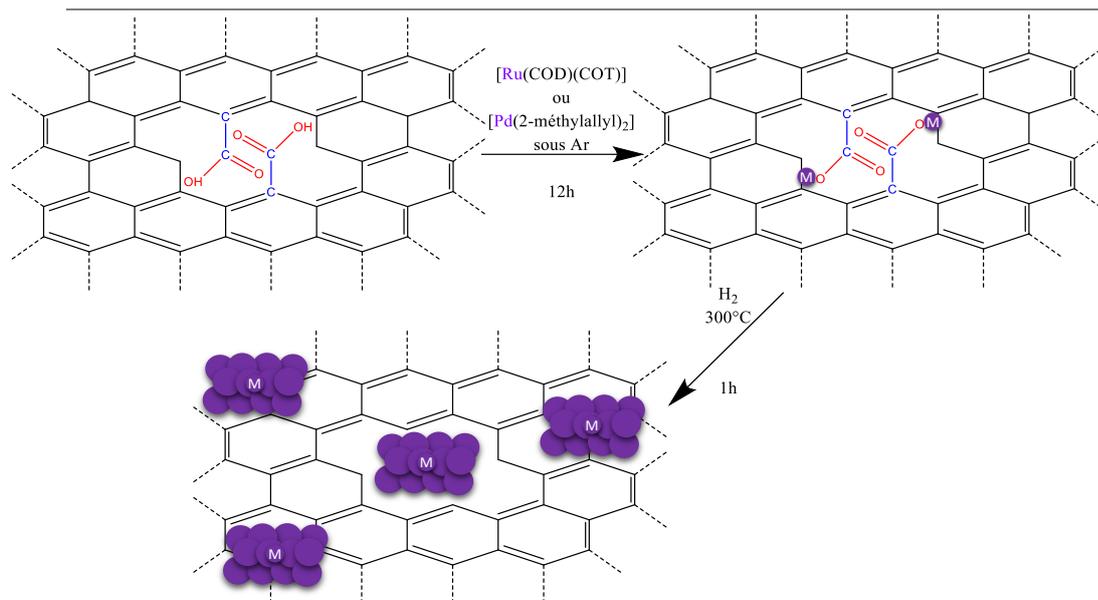


Figure 2.7 : Préparation de catalyseur présentant des nanoparticules supportées sur CNT.

2.2.2.3 Dépôt de SA sur les CNT

2.5g de CNT fonctionnalisés sont placés dans un réacteur horizontal en quartz (diamètre 5cm) qui est chauffé sous un flux d'argon de 100 NmL/min à 400°C pendant 1h (après une rampe de 5°C/min), puis le réacteur est laissé à refroidir par convection naturelle jusqu'à 50°C. Ce traitement permet la formation de vacances dans le réseau carboné du support CNT (Figure 2.8) [3]. Les CNT obtenus sont transvasés sous flux d'argon dans un flacon Schlenk préalablement chauffé à environ 50°C et purgé 4 fois à l'argon.

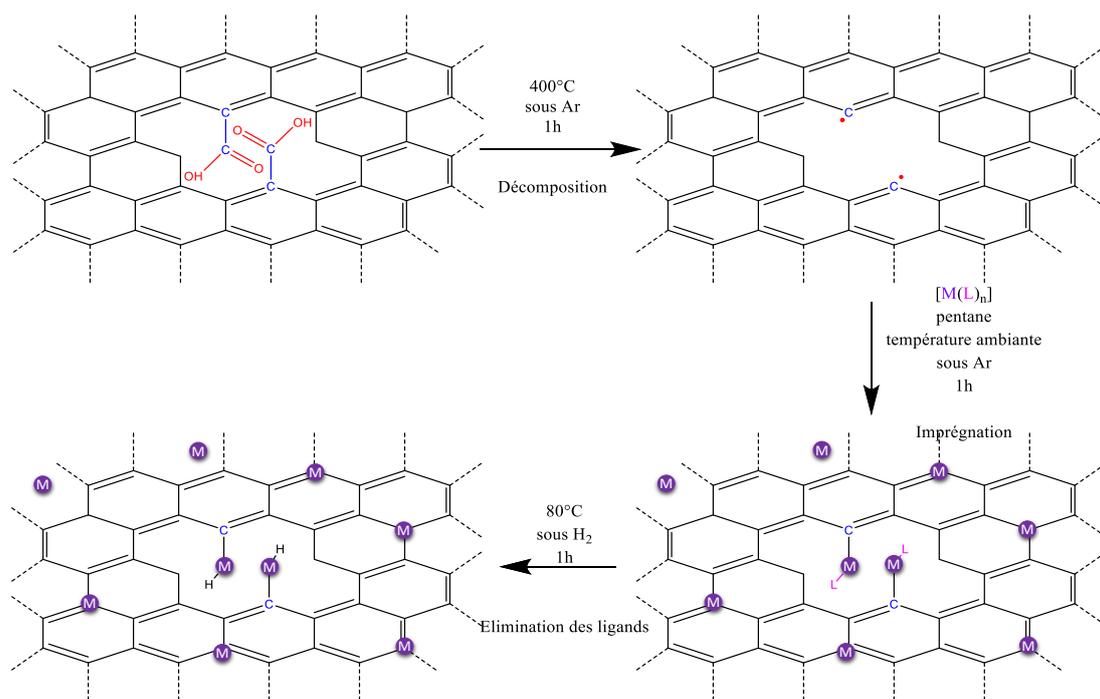


Figure 2.8 : Voie de synthèse de catalyseur présentant des SA supportés sur nanotubes de carbone.

Pour obtenir une charge en métal de 1.5% massique, 120mg de précurseur $[Ru(COD)(COT)]$ ou 75mg de précurseur $[Pd(2\text{-méthylallyl})_2]$ sont placés dans un flacon Schlenk sous argon puis 50 mL de pentane sont ajoutés à l'aide d'une canule, le milieu est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète du précurseur. La solution est ensuite transférée dans le flacon Schlenk contenant les 2.5g de CNT (oxydés et traités thermiquement) à l'aide d'une canule et laissée sous agitation sous une atmosphère d'argon pendant 1h à température ambiante. La solution devient rapidement transparente, montrant la réaction du précurseur coloré avec le support CNT présentant des vacances (Figure 2.9). L'agitation du mélange est arrêtée de manière à laisser décanter le milieu, puis le surnageant est retiré à l'aide d'une canule. Le milieu est lavé par 4 fois 20 mL de pentane afin d'éliminer toute trace résiduelle éventuelle de précurseur puis évaporée sous vide pendant 12h. Le solide obtenu est finalement séché en étuve à 80°C sous air pendant 12h.

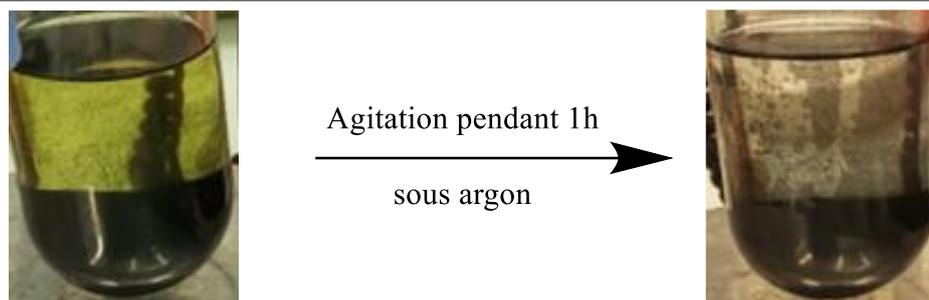


Figure 2.9 : Changement de couleur du milieu lors de l'imprégnation du ruthénium sur le support CNT présentant des vacances.

2.2.2.4 Dépôt d'un mélange en ratio contrôlé de SA et NP sur les CNT

Afin de déposer du ruthénium ou du palladium sous forme d'atomes isolés et de nanoparticules en ratio contrôlé, une stratégie d'imprégnation successive est employée [3]. La quantité totale de précurseur métallique (120mg pour Ru et 75mg pour Pd) est séparée en 2, 3 ou 4 portions équivalentes. La première portion est imprégnée en suivant le mode opératoire du dépôt de SA sur CNT, puis le solide obtenu est successivement imprégné (1, 2 ou 3 fois) de manière à déposer de la charge métallique sous forme de nanoparticules (Figure 2.10) après réduction sous un flux de 100NmL/min de mélange H_2/Ar à $80^\circ C$ (après une rampe de chauffe de $5^\circ C/min$) pendant 1h dans un four horizontal en quartz (diamètre 5cm). Le solide est finalement lavé puis séché en étuve sous air à $80^\circ C$ pendant 12h. Plus le nombre d'étape d'imprégnation est élevé, plus le ratio entre SA/NP en nombre attendu est faible, puisque davantage de NP sont attendues.

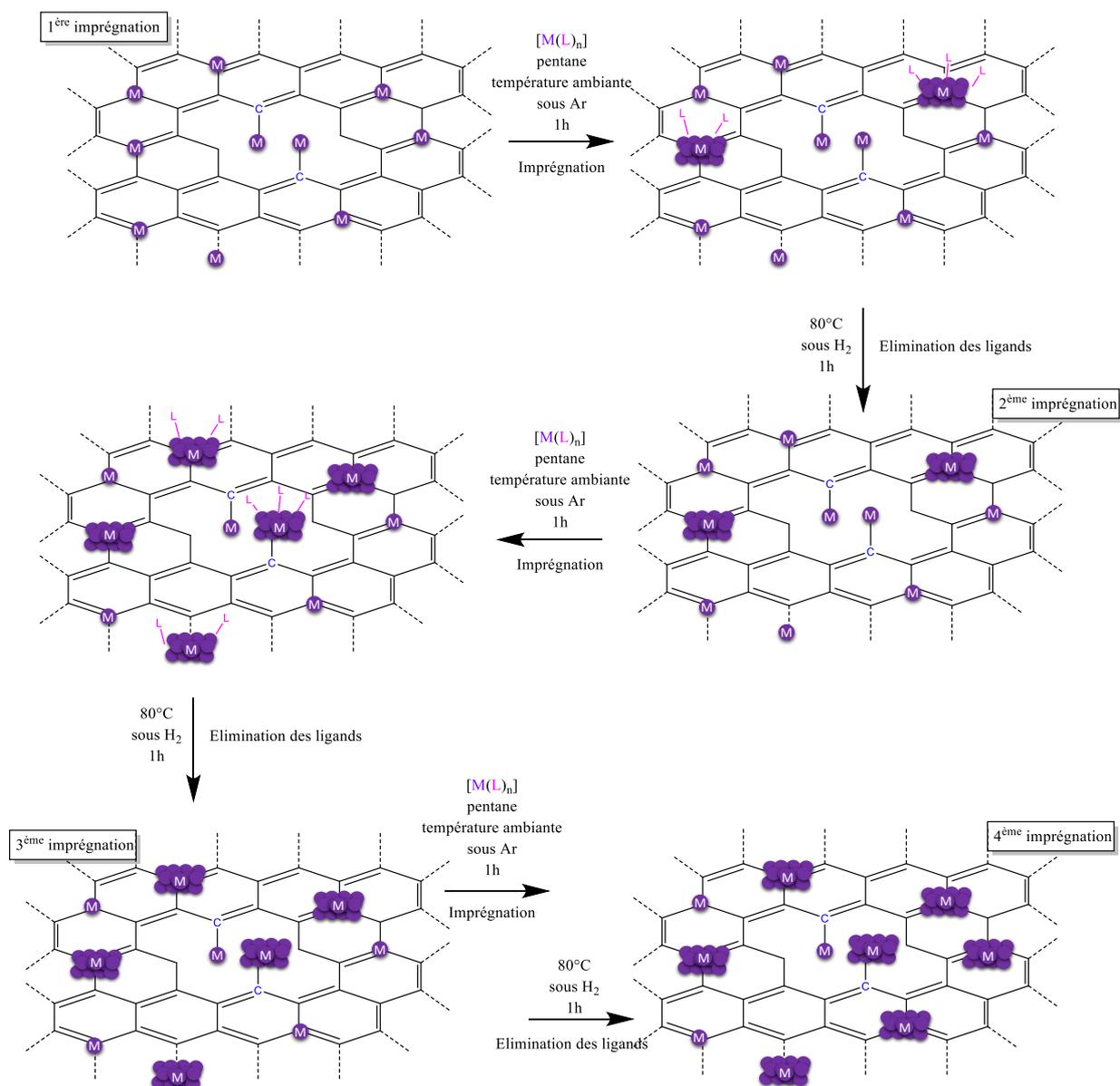


Figure 2.10 : Procédure d'imprégnation successive pour faire coexister SA et NP sur CNT, ici le cas pour 4 imprégnations successives.

2.2.2.5 Mesure du taux de métal par ICP

La concentration massique de Ruthénium et de Palladium a été mesurée par ICP sur deux fois 50 mg d'échantillon préalablement séché en étuve à 80°C pendant 12h. Dans une préparation typique d'un échantillon, 50 mg de catalyseur sont mis en solution avec 1mL d'acide nitrique (Rotipuran Supra 69%) et 3mL d'acide chlorhydrique (Rotipuran Supra 35%). La solution est chauffée en réacteur fermé à 80°C en 1h, puis agitée par sonication pendant 5 minutes. La solution est ensuite maintenue à 80°C pendant 20h puis refroidie à température ambiante. Ensuite, le volume de solution est augmenté à 50mL par dilution avec de l'eau déionisée et la solution est filtrée. Le filtrat obtenu est injecté dans le plasma d'un appareillage ICAP 6300

Thermo Générateur RF par un nébuliseur en quartz associé à une chambre cyclonique à spray et une torche en quartz.

2.2.2.6 Identification des sites actifs par microscopie AC-STEM-HAADF et spectroscopie photo électronique par rayons X

Quelques milligrammes de catalyseur sont dispersés dans environ 1mL d'éthanol absolu (VWR) et homogénéisé par sonication pendant 15 minutes. Après décantation, le surnageant est prélevé à l'aide d'une seringue, puis une goutte de celui-ci est déposée sur une grille de microscopie TEM (Ted Pella 400 mesh en cuivre avec film de carbone nid d'abeille). Les analyses haute résolution sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique en transmission à émission de champ corrigé sonde et couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre en perte d'énergie (EELS) MET JEOL-ARM200F Cold FEG opérant à 200kV permettant une résolution de 0,78 Å suffisante pour observer les atomes isolés (Figure 2.11). D'autres observations ont été faites par microscopie électronique en transmission à balayage avec correcteur d'aberrations à l'aide d'un appareillage FEI TITAN G2 opérant à 300kV avec une résolution de 0,136nm pour la série de catalyseurs au ruthénium.

La mesure de la taille des particules pour en obtenir la distribution statistique a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ, 200 éléments sont mesurés pour chaque catalyseur afin d'assurer une distribution statistiquement représentative.

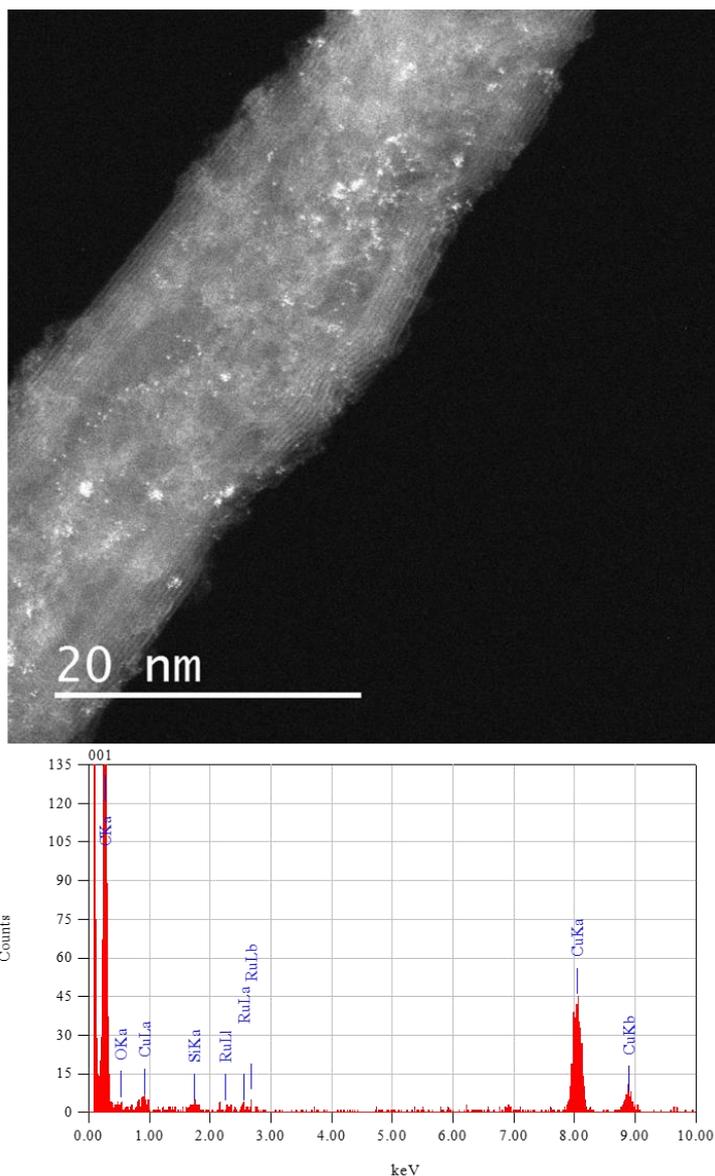


Figure 2.11 : Observation par microscopie haute résolution STEM-HAADF du catalyseur 1.1%Ru_{SA}/CNT et spectre EDX

2.2.2.7 Mesure de l'état de valence de Ru et Pd par analyse XPS

Les analyses par spectroscopie photo électronique X (XPS) sont réalisées sur 100 mg d'échantillon en atmosphère inerte à l'aide d'un spectrophotomètre VG Escalab MKII opéré avec une source monochromatique Mg K ($h\nu = 1253.6$ eV). Pour le palladium, la déconvolution du spectre caractéristique de l'orbitale 3d (situé aux alentours de 335.3 eV pour Pd⁰ [7]) est exploitée, le spectre caractéristique de l'orbitale 3p est exploité pour le ruthénium (situé aux alentours de 461.0 eV pour Ru⁰ [8]). La déconvolution des spectres est effectuée à l'aide du logiciel XPSpeak 4.1 et permet de quantifier la proportion relative de Pd ou Ru métallique (présent dans les NP) par rapport au Pd ou Ru partiellement oxydé par le transfert de charge entre le métal et le support.

2.2.2.8 Chimie sorption H₂

La quantité d'hydrogène pouvant être chimisorbée sur les catalyseurs de la série Ru/CNT est mesurée de la manière suivante : environ 100mg de catalyseur sont réduits sous un flux d'environ 100 SmL/min d'hydrogène (mesuré par un bulleur) dans un réacteur en quartz (diamètre interne 5cm) à une température de 200°C (après une rampe de chauffe de 5°C/min) pendant 2h. Le réacteur est ensuite placé sous vide à cette même température jusqu'à observer un vide de 10⁻⁵ bar. Finalement la quantité d'hydrogène pouvant être chimisorbée est mesurée à l'aide d'un appareillage BEL-JAPAN BELSORP-max à la température de 75°C. La quantité de ruthénium de surface chimisorbant l'hydrogène est calculée à l'aide de ces données en considérant une stœchiométrie H :Ru de 2 [9].

2.3 Enduction de catalyseurs sur des mousses métalliques à cellules ouvertes NiCr

Afin d'opérer en flux continu ces catalyseurs supportés sur CNT de manière intensifiée, ces catalyseurs sont enduits sur des mousses métalliques de manière à obtenir un interne catalytique. Cette stratégie permet, par rapport à l'opération en lit fixe plus classique de ces poudres micrométriques, de limiter la consommation énergétique du procédé tout en assurant l'homogénéisation des flux (mousses métalliques actant comme mélangeur statique) avec une bonne conduction thermique [10]. Cette immobilisation sur des mousses métalliques est effectuée par enduction du catalyseur sur ces dernières préalablement lavées puis oxydées par traitement thermique (Figure 2.12).

a) Mousse nue b) Mousse oxydée c) Mousse enduite

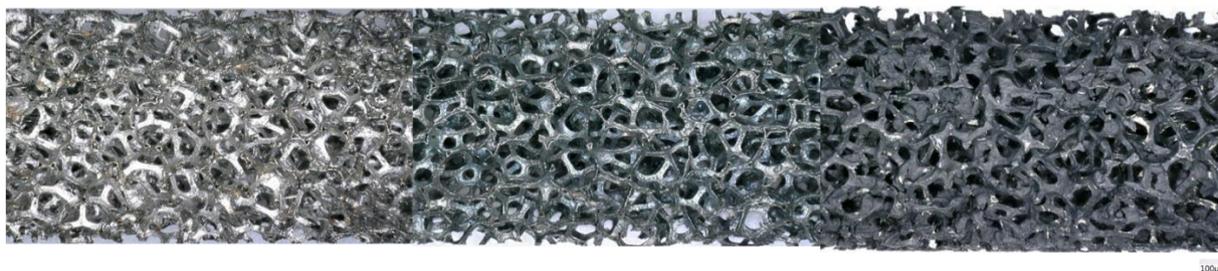


Figure 2.12 :Aspect des mousses métalliques NiCr NC2733 a) nues; b) après traitement thermique sous air; c) après enduction de catalyseur supporté sur CNT.

2.3.1 Préparation des mousses NiCr

Les mousses métalliques NiCr (Recemat BV, grade NC1723, NC2733 et NC4753) découpées en cylindres (l x d = 25mm x 4.3 mm) par électroérosion sont dégraissées par sonication dans

de l'acétone pendant 15 minutes. Elles sont ensuite traitées thermiquement dans un four à mouffles (Nabertherm) à une température de 600°C (après une rampe de chauffe de 5°C/min) sous flux d'air pendant 4h. Le four est ensuite laissé à refroidir par convection naturelle jusqu'à température ambiante. Ce traitement thermique d'oxydation de la surface des mousses métalliques permet d'augmenter la rugosité de celle-ci afin d'améliorer l'accroche d'un film catalytique.

2.3.2 Mesure des propriétés géométriques par tomographie X

L'imagerie par tomographie X des mousses métalliques NiCr a été effectuée avec un appareillage GE Phoenix V|tome|s équipé d'un tube RX à 160kV à point focal jusqu'à 1µm, et une résolution spatiale de 20µm. Les données tomographiques de l'échantillon de dimensions 4.0x4.0x4.0 mm³ sont exploitées à l'aide du logiciel iMorph® afin de reconstruire l'image 3D de cet échantillon avec une résolution en voxel de 8µm. Cette reconstruction en 3D permet de remonter à la surface spécifique, la porosité des mousses métalliques et la distribution des diamètres de cellule des mousses[11].

2.3.3 Préparation de la solution d'enduction

La solution d'enduction est préparée à l'aide d'un broyeur planétaire (Retsch PM100) équipé d'un bol en agate de 200mL et de 10 billes de 10mm en agate. Dans une préparation typique, 50 mL d'eau déionisée et 1g de dextrine (de maïs, Sigma-Aldrich) sont homogénéisés sous une vitesse d'agitation de 300 tr/min, puis 1g de Triton 100-X (Sigma-Aldrich) est ajouté à cette solution pour obtenir une concentration de 20 g/L. Après une deuxième étape d'homogénéisation à une vitesse de 300 tr/min pendant 5 min, 3g du catalyseur à enduire est ajouté à la solution pour obtenir une concentration de 60 g/L, cette dernière est finalement homogénéisée sous une vitesse d'agitation de 500 tr/min pendant 45 minutes. Lors de cette dernière étape d'homogénéisation, un arrêt de l'agitation pendant 5 minutes et une inversion du sens d'agitation sont effectués toutes les 15 minutes pour éviter la surchauffe de la solution due à la friction des billes. Une suspension mousseuse de couleur noire est obtenue après cette dernière étape.

2.3.4 Enduction par trempage

Les mousses métalliques NiCr traitées thermiquement sont plongées dans la solution d'enduction jusqu'à pénétration complète de cette solution au cœur de la mousse. Après avoir été égouttées par gravité quelques secondes, elles sont ensuite séchées sous flux d'air comprimé dans un tube (diamètre interne 4.5mm et longueur 4 cm), puis séchées en étuve sous air à 80°C

pendant 12h. Les mousses métalliques sont pesées avant et après la procédure d'enduction afin de mesurer la quantité déposée de film catalytique, et remonter à une épaisseur de film moyen en utilisant les propriétés géométriques des mousses acquises par tomographie X. Une partie de la solution d'enduction est disposée dans un creuset en aluminium et subit les mêmes traitements thermiques que les mousses enduites. Ceci permet par caractérisation par physisorption d'azote et par microscopie STEM-HAADF d'observer si les propriétés structurales du réseau poreux ou des sites actifs métalliques sont impactés par la procédure d'enduction.

2.3.5 Observation par microscopie optique

L'observation des mousses métalliques nues (avant et après oxydation) et revêtues est réalisée par microscopie optique à l'aide d'un microscope numérique Keyence VHX-6000 équipé d'un objectif permettant un grossissement entre 20 et 200 fois (Keyence VH-Z20R). Cette observation permet une première appréciation de l'aspect globale des mousses et de l'homogénéité du film catalytique déposé (Figure 2.12).

2.3.6 Détermination de l'épaisseur du film enduit par microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EDX

L'observation des mousses métalliques à cellules ouvertes NiCr enduites du catalyseur est effectuée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareillage ZEISS Merlin Compact VP, équipé d'une sonde d'analyse en EDX Oxford 50 mm². Cette observation permet d'apporter une appréciation de l'homogénéité du film enduit à une échelle locale, ainsi que la mesure locale de l'épaisseur de ce film en recherchant une zone où le film est légèrement détaché du squelette NiCr de la mousse métallique (Figure 2.13). La cartographie en EDX permet de différencier les compositions chimiques des différentes surfaces observées.

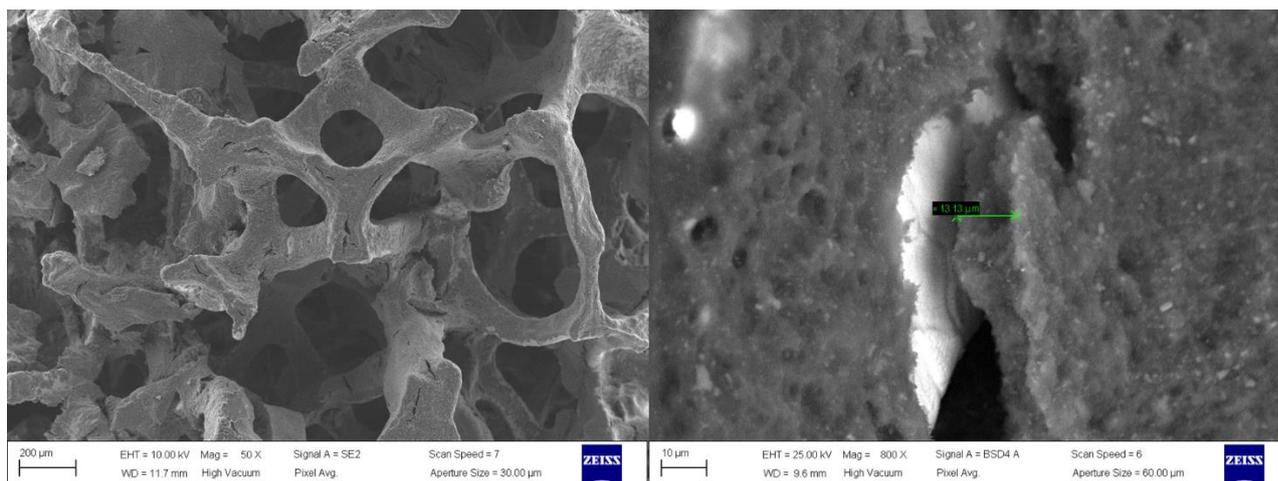


Figure 2.13 : observation MEB-EDX des mousses NiCr NC2733 enduites de catalyseur Ru/CNT.

2.4 Réacteurs d'hydrogénation pour l'étude des réactivités de catalyseurs hétérogènes

Les réactivités des séries de catalyseurs Pd/CNT et Ru/CNT sont étudiées d'une part en réacteur cuve agitée opérée en semi-batch afin de comparer les performances observée au sein d'une série de ces catalyseurs, et d'autre part en réacteur tubulaire en employant les mousses métalliques enduites de ces catalyseurs afin d'étudier la transposition en flux continu de manière intensifiée et la stabilité des catalyseurs.

2.4.1 Réacteur cuve agitée opérée en semi-batch

Le réacteur cuve agitée pressurisée est un des outils les plus flexible pour étudier la réactivité de catalyseurs hétérogène en conditions d'hydrogénation gaz-liquide-solide. L'opération de ce réacteur en semi-batch, c'est-à-dire ouvert sur l'hydrogène, permet de garder la pression du réacteur constante lors des tests catalytique, permettant une comparaison des performances plus aisée. Nous verrons dans cette partie la description de ce procédé ainsi que la méthodologie de travail pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales

2.4.1.1 Schéma et dimensionnement du procédé

Les réactions catalytiques de substrats organiques en conditions d'hydrogénation sont mises en œuvre dans un réacteur autoclave TopIndustrie équipé d'une cuve de 196 mL ($d \times l = 50\text{mm} \times 100\text{mm}$). Un agitateur turbine Rushton à 6 pales droites ($d \times h = 20\text{ mm} \times 8\text{ mm}$) situé à 20 mm de hauteur et 4 contre pales droites ($l \times h = 5\text{ mm} \times 90\text{ mm}$) sont distribuées de manière homogène sur la paroi de la cuve. Un moteur électrique (couple \times puissance = 0.30 Nm \times 50 W) permet l'agitation du réacteur entre 0 et 2000 tr/min. La température du réacteur est régulée

Chapitre 2. Stratégie expérimentale pour la synthèse de catalyseurs présentant des SA et NP en ratio contrôlé, et l'étude de leur réactivité

par un collier chauffant d'une puissance maximale de 400 W et d'un système vortex d'une puissance maximal frigorifique de 440 W alimenté par un flux d'air comprimé (7 bars absolus) filtré de débit maximal de 700 NL/min. Cette température de réacteur est mesurée par une sonde thermocouple de type K (Erciat). La pression maximale d'alimentation en azote du procédé est de 7 bars (azote réseau), celle en hydrogène de 50 bars (Air liquide 99.999%), la pression du réacteur est régulée par un détendeur à membrane entre 0 et 35 bars relatifs (Swagelok, KPR Cv = 0.02) et mesurée par un manomètre à cadran (0-100 bars relatifs) mais également par un capteur de pression électronique (Keller 0-100 bars absolus). Un ballaste de 300 mL équipé d'une sonde thermocouple type K (Erciat), d'un manomètre à cadran (0-100 bars relatifs) et d'un manomètre électronique (Keller 0-100 bars absolus) sert de réserve d'hydrogène. Le suivi de la pression du ballaste permet de suivre la consommation d'hydrogène et ainsi de connaître l'avancement de la réaction en temps réel lors de réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, la réaction d'isomérisation ne consommant pas d'hydrogène. Un coffret de commande permet la régulation PID de la température, de la vitesse d'agitation ainsi que l'acquisition des données de pressions et de températures du procédé à une fréquence de 1 Hz. Il est contrôlé grâce à une interface de commande développée sous Labview.

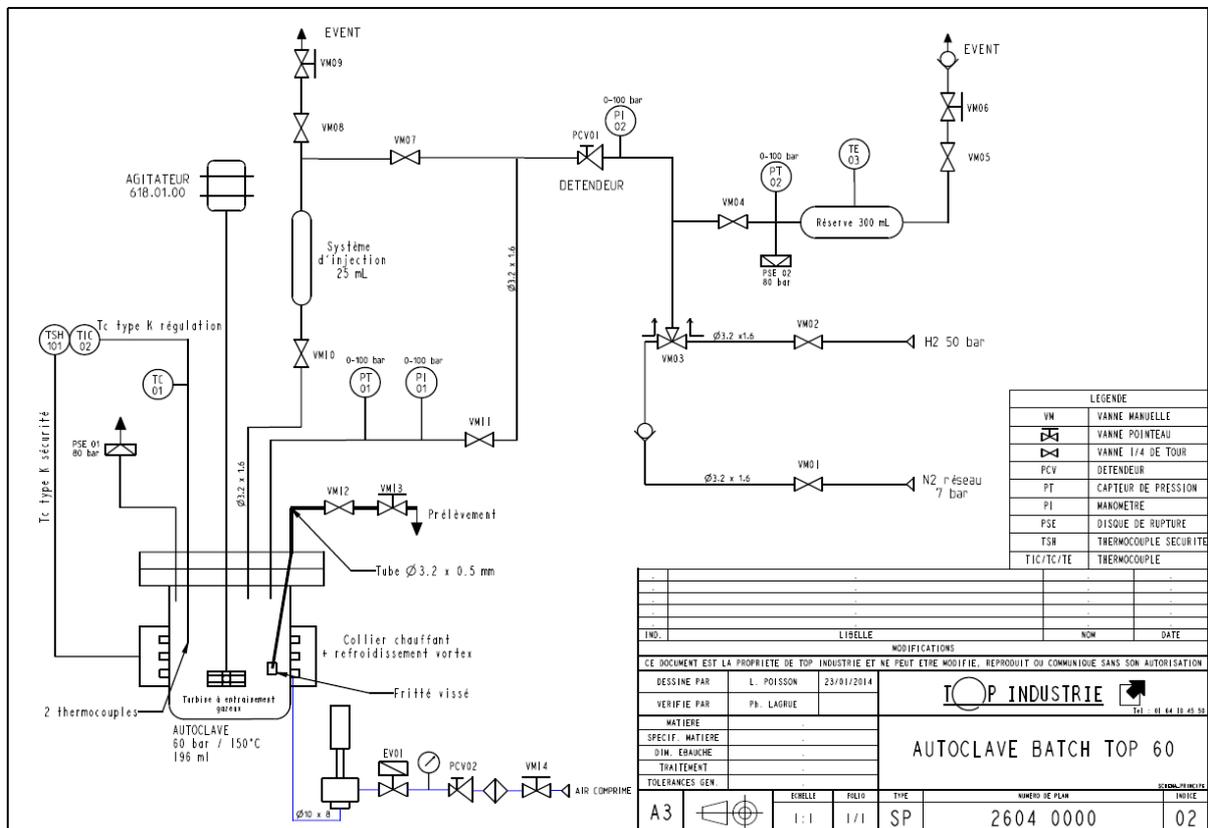


Figure 2.14: Schéma P&ID de l'installation d'hydrogénation en réacteur autoclave de 200mL

2.4.1.2 Mode opératoire pour l'acquisition des données expérimentales

Le substrat organique, le solvant ainsi que le catalyseur d'intérêt sont placés dans la cuve du réacteur pour obtenir un volume réactionnel de 120 mL, puis le réacteur est purgé 4 fois sous pression d'azote à 7 bars avec une vitesse d'agitation de 1200 tr/min. Une fois purgé, il est chauffé à la température de réaction souhaitée sous 7 bars d'azote avec une vitesse d'agitation de 1200 tr/min. Une fois la température stabilisée à la valeur cible, il est dépressurisé à pression atmosphérique puis l'agitation est arrêtée pour ajouter au nuage gazeux une atmosphère d'hydrogène à la pression de réaction souhaitée. Une vitesse d'agitation de 1200 tr/min est finalement appliquée et a pour effet de démarrer la réaction d'hydrogénation, l'alimentation en gaz hydrogène depuis la réserve reste ouverte pendant la réaction permettant ainsi de garder une pression constante d'hydrogène gazeux dans le réacteur et de suivre la consommation d'hydrogène par l'évolution de la pression de la réserve. Après rinçage de la canne de prélèvement par deux fois 1 mL de mélange réactionnel, des échantillons de 1 mL sont prélevés de manière à obtenir une analyse du milieu réactionnel.

2.4.1.3 Analyses du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

Les échantillons de la phase liquide sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sous flux d'hydrogène à l'aide d'un appareillage Shimadzu GC-2030 équipé de deux colonnes chromatographiques de polarités différentes, soient une colonne apolaire DB-1 et polaire DB-HeavyWAX (1 x d.i. x e = 10 m x 0.1 mm x 10 μ m, Agilent) permettant une séparation des composés chimiques par ordre de points d'ébullitions croissants sur la première, et par polarités croissantes sur la deuxième, puis deux détecteurs chauffés à 280°C et alimentés par un flux de 250 mL/min d'un mélange H₂/N₂/O₂/He en proportions volumiques 12/62/16/10 permettent la quantification des composés par ionisation de flamme. Pour chaque échantillon, un volume de 0.5 μ L est injecté à l'aide d'un passeur d'échantillon AOC-20i dans une chambre d'évaporation équipée d'un insert en quartz (SGE, d.i. x l = 3 mm x 92 mm) chauffée à 280°C permettant la gazéification du milieu réactionnel dans un flux d'hydrogène de 300 mL/min, puis 1/1000 de ce flux est injecté dans les colonnes chromatographiques afin d'obtenir une vitesse de gaz de 50 cm/s pour la séparation. Après injection, le four contenant les colonnes chromatographiques est maintenu à la température de plateau en fonction des types de composés à séparer pendant 0.5 min, puis chauffé pour atteindre la température de 280°C (en appliquant une rampe de chauffe de 30°C/min), cette dernière est ensuite maintenue pendant 1 minute. L'identification et la mesure des facteurs de réponse de chaque composé est effectué par étalonnage externe lorsqu'ils sont disponibles commercialement (acétophénone, 1-phényléthanol et éthylbenzène),

ou identifiés par analyse en spectroscopie de masse à l'aide d'un appareillage Shimadzu GCMS-QP2010 SE dont la chambre d'injection et les colonnes sont identiques à l'appareillage précédent, mais équipée d'un détecteur TIC et d'un détecteur MS quadripôles fonctionnant par ionisation électronique, les facteurs de réponse de ces composés sont ensuite calculés en appliquant la méthode décrite dans la littérature [12].

2.4.1.4 Traitement des données expérimentales

Les données expérimentales acquises sont traitées par deux méthodes : d'une part la consommation d'hydrogène est calculée à partir des données expérimentales acquises de pression et de température de la réserve en appliquant la loi des gaz parfaits. D'autre part l'évolution des concentrations dans la phase liquide permet de calculer cette même consommation d'hydrogène et vérifier la cohérence de ces deux types de données expérimentales. Ensuite, la vitesse initiale de consommation d'hydrogène apparente est obtenue par régression linéaire de la consommation d'hydrogène pour des conversions maximales en substrat organique de 10% (2-1). Celle-ci est rapportée à la masse de catalyseur employée (2-2) ou rapportée à la quantité molaire totale de catalyseur métallique (Pd ou Ru) employée (2-3), aussi appelée *site time yield* (STY).

$$r_{H_2}^{ini,app} = \frac{1}{V_L} \cdot \left. \frac{\delta n_{H_2}^{res}(t)}{\delta t} \right|_{X \leq 10\%} = \frac{V_{res}}{V_L \cdot R \cdot T_{res}} \cdot \left. \frac{\delta P_{res}(t)}{\delta t} \right|_{X \leq 10\%} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot m_L^{-3}) \quad (2-1)$$

$$r_{H_2,m}^{ini,app} = r_{H_2}^{ini,app} \cdot \frac{V_L}{m_{cata}} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot g_{cata}^{-1}) \quad (2-2)$$

$$STY^{ini} = r_{H_2,m}^{ini,app} \cdot \frac{M_{m\acute{e}tal}}{W\%_{m\acute{e}tal}} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot mol_{m\acute{e}tal}^{-1}) \quad (2-3)$$

2.4.1.5 Vérification du régime chimique

Les capacités de transferts de matière entre les phases liquide et gaz dans ces conditions d'hydrogénation sont usuellement considérées côté liquide uniquement puisque le nuage gazeux constitué d'hydrogène pur présente une diffusivité moléculaire et une concentration très supérieure à celles de la phase liquide. Le coefficient de transfert gaz-liquide de matière côté liquide $k_{L,a}$ a été déterminé pour ce réacteur par méthode d'adsorption en suivant la variation de pression de la réserve lorsque l'agitation du réacteur de 1200tr/min est appliquée pour une solution réactionnelle sans catalyseur et préalablement dégazée à l'azote. Cette variation de pression de la réserve permet d'estimer le coefficient de transfert de matière gaz liquide par

optimisation des paramètres $k_L \cdot a_{G-L}$ et $C_{H_2}^{sat}$ afin de résoudre la forme intégrée du bilan matière sur l'hydrogène (2-6) entre le démarrage de l'agitation, début de la dissolution d'hydrogène dans la phase liquide, et la saturation de la phase liquide en hydrogène.

$$dn_{H_2}^L(t) = -dn_{H_2}^{réservée}(t) = -dP_{res}(t) \cdot \frac{V_{res}}{R \cdot T_{res}} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1}) \quad (2-4)$$

$$\text{avec } dn_{H_2}^L(t) = \frac{\delta n_{H_2}^L(t)}{\delta t} = V_L \cdot \frac{\delta C_{H_2}^L(t)}{\delta t} = k_L \cdot a_{G-L} \cdot V_R \cdot (C_{H_2}^{sat} - C_{H_2}^L(t)) \quad (2-5)$$

$$\int_{C_{H_2}^L=0}^{C_{H_2}^L=C_{H_2}^{sat}} \longrightarrow P_{res}(t) - \frac{R \cdot T_{res}}{V_{res}} \cdot C_{H_2}^{sat} \cdot V_L \left(1 - e^{-\frac{k_L \cdot a_{G-L} \cdot t}{\varepsilon_L}}\right) = 0 \quad \text{avec } \varepsilon_L = \frac{V_L}{V_R} \quad (2-6)$$

Ce coefficient de transfert permet ensuite d'estimer un flux de transfert maximal d'hydrogène de la phase gazeuse vers la phase liquide F_{max}^{G-L} (2-7) puis de déterminer une vitesse maximale de consommation d'hydrogène (2-8). La fraction de résistance au transfert gaz liquide f_{ex}^{G-L} est estimée en comparant cette dernière à la vitesse de consommation d'hydrogène apparente (2-9), la résistance au transfert de matière gaz-liquide externe est négligeable lorsqu'inférieure à 5%.

$$F_{max}^{G-L} = k_L \cdot a_{G-L} \cdot V_R \cdot C_{H_2}^{sat} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1}) \quad (2-7)$$

$$r_{H_2}^{max,G-L} = \frac{F_{max}^{G-L}}{V_L} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot m_L^3) \quad (2-8)$$

$$f_{ex}^{G-L} = \frac{r_{H_2}^{ini,app}}{r_{H_2}^{max,G-L}} \quad (2-9)$$

Les capacités de transfert de matière de la phase liquide à la phase solide externe ont été estimée en utilisant la corrélation de Armenante & Kirwan [13] pour le coefficient de transfert de matière liquide-solide k_s . Celui-ci permet ensuite d'estimer le STY maximal permis par les capacités de transfert de matière liquide-solide externes (2-11) et ainsi d'estimer la fraction de résistance au transfert de matière liquide-solide pour le composé limitant (2-10). Lorsque l'hydrogène est l'espèce limitante et en l'absence de limitation de transfert de matière gaz-liquide énoncée précédemment, cette fraction de résistance et le STY maximal associé sont estimés en utilisant la concentration de saturation de l'hydrogène dans la phase liquide $C_{H_2}^{sat}$. La résistance au transfert de matière liquide-solide est considérée comme négligeable lorsque la fraction de résistance est inférieure à 5%.

$$f_{ex}^{L-S} = \frac{r_{i,p}^{app} \cdot L}{k_s \cdot C_i^L} = \frac{r_{i,p}^{app}}{r_{i,p}^{max,L-S}} = \frac{STY_i^{app}}{STY_i^{max,L-S}} \quad \text{avec } L = \frac{d_p}{6} \quad (2-10)$$

$$STY_i^{max,L-S} = \frac{M_{m\u00e9tal} \cdot k_s \cdot C_i^L}{\rho_p \cdot w\%_{m\u00e9tal} \cdot L} \quad (mol_i \cdot h^{-1} \cdot mol_{m\u00e9tal}^{-1}) \quad (2-11)$$

Les capacit\u00e9s de transfert de mati\u00e8re interne au grain de catalyseur sont estim\u00e9es en appliquant le crit\u00e8re de Weisz-Prater φ' (2-12) [14]. Un crit\u00e8re inf\u00e9rieur \u00e0 1 induit une efficacit\u00e9 de surface η_{su} \u00e9gale \u00e0 1, c'est-\u00e0-dire que la concentration \u00e0 l'int\u00e9rieur du grain est uniforme et \u00e9gale \u00e0 la concentration de surface du grain du fait de l'absence de limitation de transfert de mati\u00e8re interne (2-13). Pour un crit\u00e8re sup\u00e9rieur \u00e0 1, l'efficacit\u00e9 de surface est environ \u00e9gale \u00e0 $1/\varphi'$, c'est-\u00e0-dire que les limitations de transfert de mati\u00e8re sont r\u00e9percut\u00e9es par une pond\u00e9ration des concentrations moyennes consid\u00e9r\u00e9es dans le grain de catalyseur qui sont inf\u00e9rieures aux concentrations \u00e0 la surface du grain de catalyseur (2-13). Lorsque l'hydrog\u00e8ne est l'esp\u00e8ce limitante, et en l'absence de limitations de transfert de mati\u00e8re gaz-liquide et liquide-solide externe \u00e9nonc\u00e9es pr\u00e9c\u00e9demment, le crit\u00e8re de Weisz-Prater est calcul\u00e9 en utilisant la concentration de saturation de l'hydrog\u00e8ne dans la phase liquide $C_{H_2}^{sat}$.

$$\varphi' = \frac{r_{i,p}^{app} \cdot L^2}{D_i^{eff} \cdot C_i^{su}} \quad \text{avec } D_i^{eff} = \frac{\beta_p}{\tau_p} \cdot D_i^m \quad (2-12)$$

$$\begin{cases} \eta_{su} = 1 & \text{lorsque } \varphi' \leq 1 \\ \eta_{su} \approx \frac{1}{\varphi'} & \text{lorsque } \varphi' > 1 \end{cases} \quad (2-13)$$

2.4.2 R\u00e9acteur tubulaire op\u00e9r\u00e9 en continu

Afin d'op\u00e9rer ces catalyseurs en flux continu de mani\u00e8re intensifi\u00e9, nous employons un r\u00e9acteur tubulaire dans lequel les mousses m\u00e9talliques enduites de catalyseur sont plac\u00e9es. Nous verrons dans cette partie la description de ce proc\u00e9d\u00e9 ainsi que la m\u00e9thodologie de travail pour l'acquisition et le traitement des donn\u00e9es exp\u00e9rimentales.

2.4.2.1 Sch\u00e9ma et dimensionnement du proc\u00e9d\u00e9

La transposition en flux de l'hydrog\u00e9nation catalytiques de substrats organiques est effectu\u00e9e dans un r\u00e9acteur tubulaire de 4.8 mL ($d \times l = 4.5 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$) pouvant \u00eatre rempli d'un interne catalytique et situ\u00e9 dans un four cylindrique ($d \times l = 60 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, 800W) demi-coquille vertical permettant la chauffe du r\u00e9acteur et \u00e9quip\u00e9 de deux thermocouples de type K (Erciat). Afin d'am\u00e9liorer les performances de transfert de chaleur entre le four et la paroi du

réacteur tout en limitant l'inertie thermique du système, l'interstice entre ces derniers est rempli d'une mousse métallique à cellule ouverte de cuivre (Fraunhofer IFAM, 20 ppi) sur 200 mm. Les parties supérieure et inférieure du four sont remplies d'un isolant (Monolux) sur 50 mm de part et d'autre afin d'améliorer son homogénéité thermique en réduisant les pertes thermiques avec l'air ambiant (Figure 2.15). La pression maximale d'alimentation du procédé est de 50 bars en azote (Air liquide 99.999%), de 50 bars en hydrogène (Air liquide 99.999%), et de 7 bars en air comprimé (réseau). Ces pressions sont régulées par trois détendeurs à piston entre 0 et 45 bars absolus (Swagelok gamme KPP) afin d'alimenter les trois régulateurs de débit massique (Bonkhorst, gamme El-Flow Prestige), ces derniers permettant d'alimenter le réacteur tubulaire avec chacun un débit compris entre 0 et 3 NL/min. Une vanne trois voies permet ensuite soit d'alimenter le réacteur en air comprimé, soit en hydrogène ou azote ou mélange de ces deux gaz. L'alimentation en débit liquide est effectuée par une pompe (Knauer P4.1S) dont la gamme de fonctionnement est de 0 à 50 mL/min. Les flux gazeux et liquide sont mélangés dans un Té puis une boucle de préchauffage de 5 mL placée dans un bain d'huile thermostaté permet de chauffer le mélange à la température de réaction souhaitée. Le réacteur est alimenté par le bas pour un fonctionnement en *up-flow*. Deux thermocouples de type K (Erciat) sont en contact avec le mélange réactionnel et permettent la mesure de la température en entrée et en sortie du réacteur tubulaire. Un régulateur de contre pression à membrane (Equilibar, Cv maximal = 0.05) situé en sortie du réacteur et alimenté en azote à une pression comprise entre 0 et 45 bars relatif par le biais d'un détendeur à piston (Swagelok, gamme KPP auto-purge) permet le contrôle de la pression de fonctionnement du réacteur. Une balance (OHAUS Adventurer Pro) permet de mesurer la masse cumulée de liquide sortant du réacteur après séparation du gaz.

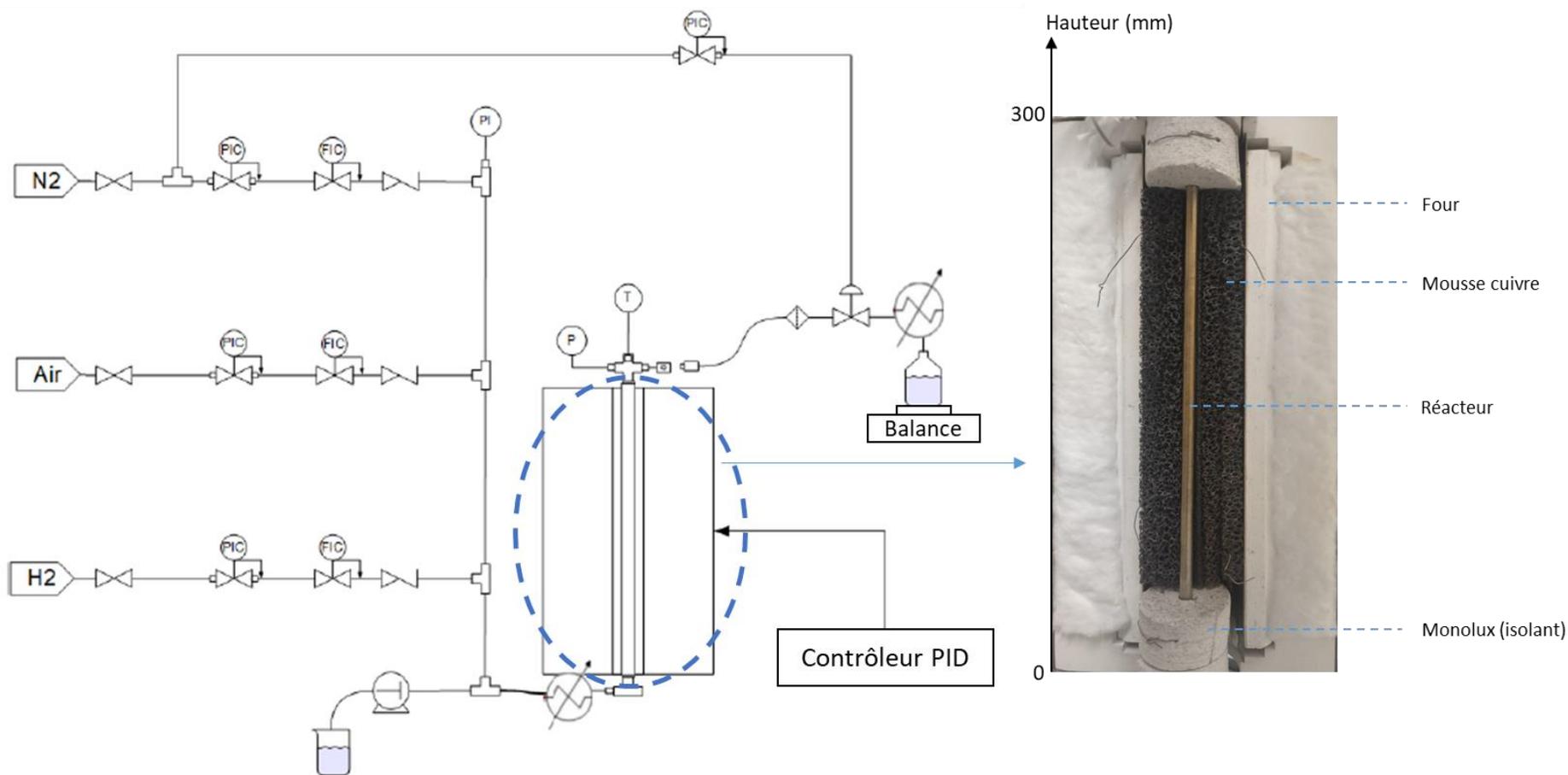


Figure 2.15 : Schéma PI&D du procédé d'hydrogénation gaz-liquide-solide en réacteur tubulaire.

2.4.2.2 Mode opératoire pour l'acquisition des données expérimentales

Les mousses métalliques enduites de catalyseur sont placées dans la zone isotherme du réacteur tubulaire, c'est-à-dire à une hauteur comprise entre 125 et 225 mm, le restant du volume du réacteur est rempli de mousses métalliques non enduites. Le réacteur est purgé sous un flux de 500 NmL/min d'azote à pression atmosphérique pendant 15 minutes, puis pressurisé à l'aide du régulateur de contre pression à 3 bars d'azote. Il est chauffé sous ce même flux d'azote à la température de réduction souhaitée : 80°C pour les mousses enduites de Pd/CNT ou 200°C pour celles enduites de Ru/CNT (après une rampe de chauffe de 5°C/min). Une fois la température de réduction atteinte et stable, le flux gazeux d'alimentation du réacteur est diminué à 100NmL/min d'un mélange H₂/N₂ en proportions volumiques 20/80, et la réduction est effectuée pendant 2 heures. L'alimentation du réacteur est ensuite basculée à un flux de 100 NmL/min d'azote et le réacteur est refroidit à la température de réaction souhaitée, cependant la vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée puisqu'aucun organe de refroidissement n'est présent sur le procédé (chauffage par four, refroidissement par convection naturelle). Dans le même temps, le bain d'huile permettant le préchauffage du flux d'alimentation du réacteur est chauffé à la température de réaction souhaitée (en appliquant une rampe de chauffe de 10°C/min). Une fois celle-ci atteinte et stable, le réacteur est purgé par un flux d'hydrogène de 100 NmL/min pendant 15 minutes, puis ce débit est diminué de manière à alimenter le réacteur avec 2 équivalents d'hydrogène par rapport à l'alimentation en substrat organique liquide prévue. Lorsque le débit d'hydrogène gazeux, la pression de fonctionnement du procédé ainsi que les températures d'alimentation du réacteur et du four chauffant le réacteur sont stables, l'alimentation en débit liquide est appliquée à l'aide d'une pompe Knauer P4.1S. Le temps nécessaire pour observer la première goutte de liquide en sortie du réacteur permet d'estimer le temps de séjour totale de la phase liquide dans le procédé pour ce débit. Des échantillons de la phase liquide sont prélevés après séparation des phases gaz et liquide en sortie du réacteur après 3 temps de séjour. Pour chaque condition opératoire, 3 échantillons sont prélevés à minima, chacun espacé de 3 temps de séjour estimés en considérant ce dernier comme proportionnel au débit de phase liquide uniquement.

2.4.2.3 Analyses du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse de la phase liquide en sortie du réacteur est effectuée de la même manière que pour l'étude des réactivités des catalyseurs employant le réacteur cuve agitée opérée en fonctionnement semi-batch (2.4.1.3 Analyses du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.).

2.4.2.4 Traitement des données expérimentales

L'évolution de la masse en sortie du réacteur relevée au cours du temps permet le calcul du débit réel et l'analyse de la phase liquide par chromatographie en phase gazeuse permet d'obtenir la conversion en substrat (X) organique liquide et les rendements en produits d'hydrogénation (Y_i). Ces données expérimentales permettent de calculer la vitesse de consommation d'hydrogène moyenne entre l'entrée et la sortie du réacteur rapportée à la quantité molaire de métal (Pd ou Ru) employée (2-14). Lorsque la conversion en substrat organique liquide observée est inférieure à 10%, ces vitesses s'apparentent aux vitesses initiales obtenues lors de l'étude en réacteur cuve agitée opérée en semi-batch (2-15).

$$\overline{STY} = \frac{Q_L \cdot C_{substrat} \cdot M_{Pd \text{ ou } Ru}}{m_{cata} \cdot W\%_{cata}} \cdot \sum_i v_{H_2,i} \cdot Y_i \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot mol_{m\acute{e}tal}^{-1}) \quad (2-14)$$

$$STY^{ini} = \overline{STY}|_{X \leq 10\%} \quad (2-15)$$

2.4.2.5 Vérification du régime chimique

Les performances de transfert de matière gaz-liquide pour l'hydrogène sont estimées en employant la corrélation de Tourvieille et al. [10]. Cette corrélation permet d'estimer le coefficient de transfert de matière $k_{G-L} \cdot a_{G-L}$ (2-16) en fonction des nombres adimensionnels de Schmidt et Reynolds (2-17), dépendant des conditions opératoire de fonctionnement du procédé et des propriétés géométrique de la mousse métallique enduite employée (diamètre de cellule). De manière analogue à l'étude en réacteur cuve agitée opérée en fonctionnement semi-batch, ce coefficient de transfert de matière permet de calculer la vitesse maximale de consommation d'hydrogène permises par les capacité de transfert de matière (2-18), puis de calculer une résistance au transfert de matière gaz-liquide externe (2-19). Lorsque cette résistance au transfert de matière est inférieure à 5%, les limitations au transfert gaz-liquide sont considérées comme négligeables.

$$\frac{k_{G-L} \cdot a_{G-L} \cdot d_{cell}^2}{D_m^{H_2,L}} = 58 \cdot Re_l^{-0.27} \cdot Re_g^{0.71} \cdot Sc_l^{1/3} \cdot \left(\frac{d_{cell}}{d_R}\right)^{1.14} \quad (2-16)$$

$$Re_L = \frac{\rho_L \cdot u_L \cdot d_{cell}}{\mu_L}; Re_g = \frac{\rho_G \cdot u_G \cdot d_{cell}}{\mu_G}; Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_m^{H_2,L}} \quad (2-17)$$

$$F_{max}^{G-L} = k_{G-L} \cdot a_{G-L} \cdot V_R \cdot C_{H_2}^{sat} \quad (mol_{H_2} \cdot h^{-1}) \quad (2-18)$$

$$f_{ex}^{G-L} = \frac{F_{max}^{G-L}}{F_{réaction}} = \frac{F_{max}^{G-L}}{Q_L \cdot C_{substrat} \cdot \sum_i v_{H_2,i} \cdot Y_i} \quad (2-19)$$

Concernant les performances de transfert de matière liquide-solide, la corrélation de Tourvieille et al. [10] est employée pour estimer le coefficient de transfert de matière k_s en fonction des nombres adimensionnels de Schmidt et Reynolds (2-20). Celui-ci permet ensuite d'estimer le STY maximal permis par les capacités de transfert de matière liquide-solide externes (2-21) et ainsi d'estimer la fraction de résistance au transfert de matière liquide-solide pour le composé limitant (2-22). Lorsque l'hydrogène est l'espèce limitante et en l'absence de limitation de transfert de matière gaz-liquide énoncée précédemment, cette fraction de résistance et le STY maximal associé sont estimés en utilisant la concentration de saturation de l'hydrogène dans la phase liquide $C_{H_2}^{sat}$. La résistance au transfert de matière liquide-solide est considérée comme négligeable lorsque la fraction de résistance est inférieure à 5%.

$$\frac{k_s \cdot d_{cell}}{D_m^{H_2,L}} = 15 \cdot Re_L^{1,4} \cdot Sc_L^{1/3} \cdot \left(\frac{d_{cell}}{d_R}\right)^{1,14} \quad (2-20)$$

$$f_{ex}^{L-S} = \frac{r_{i,p}^{app} \cdot d_{cell}}{k_s \cdot C_i^L} = \frac{r_{i,p}^{app}}{r_{i,p}^{max,L-S}} = \frac{STY_i^{app}}{STY_i^{max,L-S}} \quad (2-21)$$

$$STY_i^{max,L-S} = \frac{M_{m\acute{e}tal} \cdot k_s \cdot C_i^L}{\rho_p \cdot W\%_{m\acute{e}tal} \cdot d_{cell}} \quad (mol_i \cdot h^{-1} \cdot mol_{m\acute{e}tal}^{-1}) \quad (2-22)$$

De manière analogue au réacteur cuve agitée opérée en semi-batch, le critère de Weisz Prater [14] est employé pour vérifier l'absence de limitation de transfert de matière interne (voir 2.4.1.5 Vérification du régime chimique). Ce critère est estimé en utilisant l'épaisseur de film mesurée par MEB comme longueur caractéristique.

2.5 Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre les stratégies expérimentales de synthèse de séries de catalyseurs hétérogènes supportés sur nanotubes de carbone au ruthénium (Ru/CNT) et palladium (Pd/CNT) permettant de faire varier le ratio SA/NP, ainsi que leurs caractérisations. Les technologies de réacteurs permettant l'études des performances de ces séries de catalyseurs en cuve agitée mais aussi en réacteur tubulaire associé à l'immobilisation du catalyseur sur des mousses métalliques à cellules ouvertes, les modes opératoires d'acquisition et de traitement des données expérimentales ont été décrites.

Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresserons à l'application de ces stratégies pour l'hydrogénation de fonction carbonyle et C=C en employant la série de catalyseurs Pd/CNT

afin d'étendre les observations de la littérature de l'influence du ratio SA/NP et la synergie associée entre ces deux types de sites actifs. Ensuite, nous étudierons si cette synergie peut être observée dans le cas du ruthénium à l'aide de la série Ru/CNT pour l'hydrogénation de fonctions C=C, carbonyle et de cycle aromatique. Finalement nous nous intéresserons dans un dernier chapitre à l'opération en flux continu de ces catalyseurs immobilisés sur des mousses métalliques à cellules ouvertes pour l'intensification de réaction d'hydrogénation.

2.7 Références

- [1] B. F. Machado, R. R. Bacsá, C. Rivera-Cárcamo, et P. Serp, « Preparation of Few-Layer Graphene/Carbon Nanotube Hybrids Using Oxide Spinel Catalysts », *C*, vol. 5, n° 2, p. 28, 2019, doi: 10.3390/c5020028.
- [2] R. C. Contreras, B. Guicheret, B. F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M. A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Rutttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe, et P. Serp, « Effect of mesoporous carbon support nature and pretreatments on palladium loading, dispersion and apparent catalytic activity in hydrogenation of myrcene », *J. Catal.*, vol. 372, p. 226-244, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.02.034.
- [3] C. Rivera-cárcamo, « Single atoms supported on carbon materials for hydrogenation reactions ».
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [5] E. P. Barrett, L. G. Joyner, et P. P. Halenda, « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n° 1, p. 373-380, 1951, doi: 10.1021/ja01145a126.
- [6] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, et A. Rousset, « Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 39, n° 4, p. 507-514, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00155-X.
- [7] A. L. Dantas Ramos, P. da S. Alves, D. A. G. Aranda, et M. Schmal, « Characterization of carbon supported palladium catalysts: inference of electronic and particle size effects using reaction probes », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 277, n° 1-2, p. 71-81, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.08.033.
- [8] C. Liu, K. S. Kim, J. Baek, Y. Cho, S. Han, S.-W. Kim, N.-K. Min, Y. Choi, J.-U. Kim, et C. J. Lee, « Improved field emission properties of double-walled carbon nanotubes decorated with Ru nanoparticles », *Carbon*, vol. 47, n° 4, p. 1158-1164, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.12.054.
- [9] R. Berthoud, P. Délichère, D. Gajan, W. Lukens, K. Pelzer, J.-M. Basset, J.-P. Candy, et C. Copéret, « Hydrogen and oxygen adsorption stoichiometries on silica supported ruthenium nanoparticles », *J. Catal.*, vol. 260, n° 2, p. 387-391, 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.10.010.
- [10] J.-N. Tourvieille, R. Philippe, et C. de Bellefon, « Milli-channel with metal foams under an applied gas-liquid periodic flow: External mass transfer performance and pressure drop », *Chem. Eng. J.*, vol. 267, p. 332-346, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.084.
- [11] J. Vicente, F. Topin, et J.-V. Daurelle, « Open Celled Material Structural Properties Measurement: From Morphology To Transport Properties », *Mater. Trans.*, vol. 47, n° 9, p. 2195-2202, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.2195.
- [12] J. de Saint Laumer, S. Leocata, E. Tissot, L. Baroux, D. M. Kampf, P. Merle, A. Boschung, M. Seyfried, et A. Chaintreau, « Prediction of response factors for gas

- chromatography with flame ionization detection: Algorithm improvement, extension to silylated compounds, and application to the quantification of metabolites », *J. Sep. Sci.*, vol. 38, n° 18, p. 3209-3217, 2015, doi: 10.1002/jssc.201500106.
- [13] P. M. Armenante et D. J. Kirwan, « Mass transfer to microparticles in agitated systems », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 44, n° 12, p. 2781-2796, 1989, doi: 10.1016/0009-2509(89)85088-2.
- [14] P. B. Weisz et C. D. Prater, « Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis », in *Advances in Catalysis*, vol. 6, Elsevier, 1954, p. 143-196. doi: 10.1016/S0360-0564(08)60390-9.

Chapitre 3. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au palladium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation

3.1 Introduction

Dans ce chapitre seront détaillés la caractérisation ainsi que l'étude des réactivités de la série de catalyseurs au palladium supportés par nanotubes de carbone Pd/CNT présentant des SA et des NP en ratios contrôlés. Dans un premier temps nous nous intéresserons à la caractérisation de ces catalyseurs, afin de déterminer leurs ratios en nombre entre SA et NP et l'état d'oxydation de la phase active résultant de l'interaction métal-support par XPS. Nous verrons également la caractérisation des performances de transfert de matière du réacteur cuve agitée opéré en semi-batch. Dans un second temps nous nous intéresserons à l'études des performances catalytiques de la série Pd/CNT en condition de réaction d'hydrogénation de l'acétophénone. Le comportement de cette réaction sera d'abord exploré à l'aide d'un catalyseur commercial de référence afin de déterminer un modèle permettant d'exploiter les données de réaction d'hydrogénation et d'hydrogénolyse rencontrées. L'influence du ratio entre SA et NP sur les performances catalytiques observées pour ces deux réactions sera étudié en employant la série de catalyseur Pd/CNT. Un effet synergique entre les SA et les NP de palladium supportés par des CNT a déjà été observé pour les réactions d'hydrogénation de fonctions alcènes [1], [2]. Afin d'élargir cette synergie entre SA et NP pour d'autres composés organiques présentant des fonctions alcène intéressantes à hydrogéner, nous nous intéresserons à l'hydrogénation sélective de la (R)-(-)-carvone vers le (R)-carvotanacétone à l'aide la série de catalyseur Pd/CNT. Chaque étude de réactivité sera accompagnée de l'hygiène de génie des procédés, c'est-à-dire de la caractérisation des performances de transfert gaz-liquide pour les conditions de réactions rencontrées, ainsi que de l'estimation des performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne. La modélisation du réacteur couplé à un mécanisme cinétique afin de comparer les performances des catalyseurs en termes de constantes cinétiques sera employée lorsque judicieuse.

3.2 Caractérisation de la série de catalyseurs Pd/CNT et des performances de transfert du réacteur

La série de catalyseur employée est analogue à celle employée lors d'une précédente étude du laboratoire [1]. Nous allons ici reprendre les caractérisations déjà effectuées sur cette série de catalyseurs, qui ont également été appliquées à un catalyseur commercial de référence. Ensuite, l'évaluation des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions de l'hydrogénation de l'acétophénone et de l'hydrogénation de la (R)-(-)-Carvone seront mesurées.

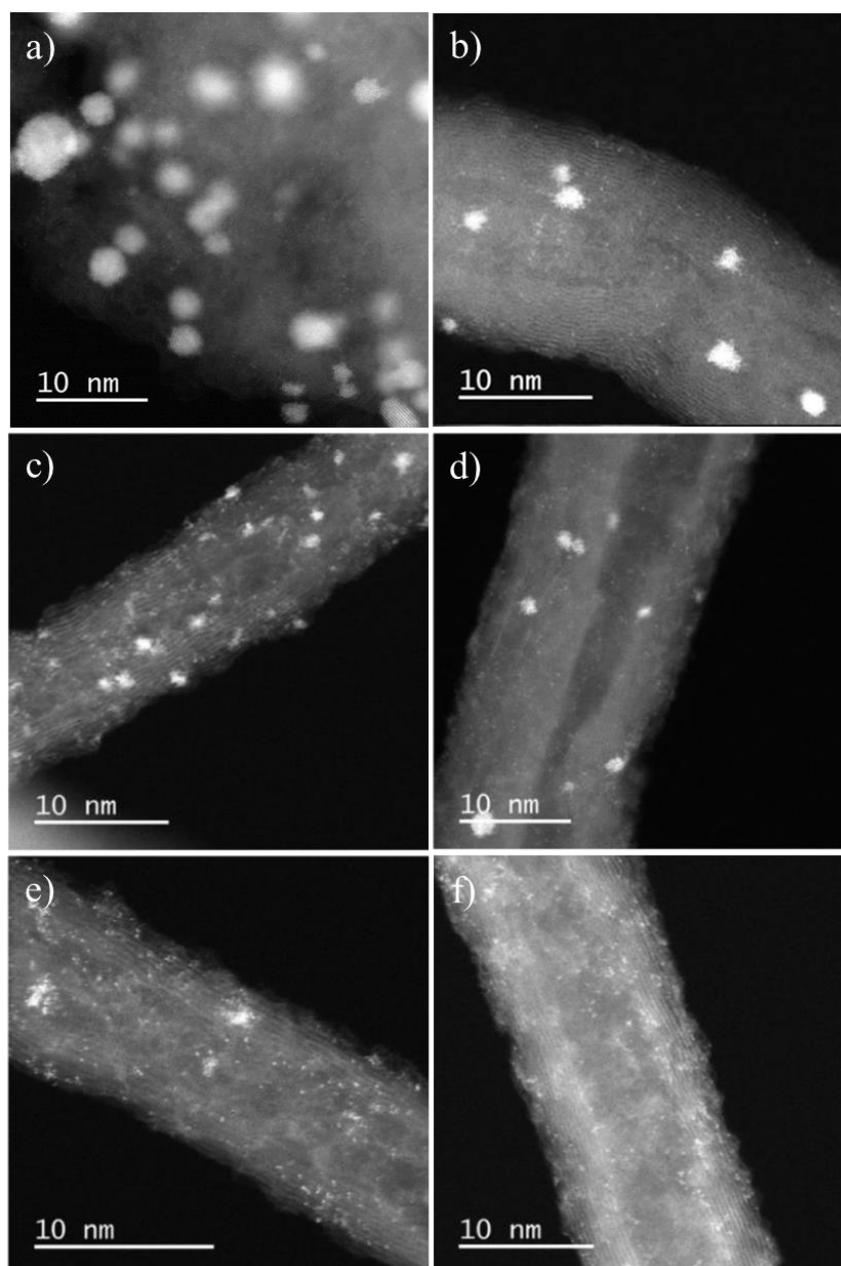


Figure 3-1 : micrographie par STEM-HAADF des catalyseurs au palladium : a) Pd/AC Escat; b) Pd_{SA/NP 2}/CNT; c) Pd_{SA/NP 10}/CNT; d) Pd_{SA/NP 40}/CNT; e) Pd_{SA/NP 60}/CNT; et f) Pd_{SA/NP 200}/CNT. Echelle de 10 nm.

3.2.1 Caractérisation de la série de catalyseurs Pd/CNT

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2, la série de catalyseurs Pd/CNT est effectuée en employant deux méthodes de synthèse. D'abord une synthèse d'un catalyseur Pd_{SA/NP 2}/CNT riche en NP en visant une charge de 2% sans traitement préalable du support CNT oxydées qui après réduction sous hydrogène à 300°C présente un taux de métal mesuré de 2,0% qui est cohérent (Tableau 3.1). Cette méthode de synthèse ne permet cependant pas de déposer une charge en palladium sous forme de NP exclusivement mais aussi sous forme de SA comme le montre l'analyse par STEM-HAADF (Figure 3-1.b), le ratio en nombre entre SA et NP mesuré pour cette méthode de synthèse est de 2 (Tableau 3.1). Les NP ainsi obtenues présentent une distribution de tailles de particules relativement étroite (Figure 3-2.b) avec une taille de particule moyenne de 2,2 nm, menant à une dispersion modérée de celles-ci de 49%. Ensuite la synthèse des catalyseurs Pd_{SA/NP 200}/CNT, Pd_{SA/NP 60}/CNT, Pd_{SA/NP 40}/CNT et Pd_{SA/NP 10}/CNT réalisée en 1, 2, 3 ou 4 imprégnations et en visant une charge de 1,5% massique en palladium présentent après réduction sous hydrogène à 80°C des taux de palladium mesurés par ICP entre 1,3% et 1,4% massique (Tableau 3.1). Le catalyseur Pd_{SA/NP 200}/CNT montre par analyse STEM-HAADF la présence quasi-exclusive de palladium sous forme de SA avec quelques clusters (Figure 3-1.f), le ratio en nombre mesurée par cette méthode est de 200 (Tableau 3.1). Plus le nombre d'imprégnations augmente, plus ce ratio en nombre entre SA et NP diminue, passant de 200 à 60, puis 40 et enfin 10 (Tableau 3.1). Les nanoparticules obtenues par cette méthode de synthèse sont cependant très dispersées, montrant des distributions de tailles de particules étroites (Figure 3-2.c-f) associées à des tailles moyennes de NP comprises entre 0,5 et 1,1 nm et qui augmente avec le nombre d'imprégnations (Tableau 3.1). Un catalyseur commercial de référence Pd/AC Escat a également été caractérisé et montre une distribution de tailles de particules également relativement resserrée (Figure 3-2.a) mais présentant une plus grande taille moyenne de 2,7nm (Tableau 3.1). Ce catalyseur commercial présente également des SA de palladium (Figure 3-1.a) dont le ratio en nombre est mesurée à 7,5 (Tableau 3.1). La caractérisation par XPS permet de déterminer la proportion relative de palladium sous forme métallique Pd⁰ et oxydée Pd^{δ+} pour la série de catalyseurs Pd/CNT. Cette caractérisation a été effectuée lors d'une précédente étude [3]. Les pourcentages de palladium oxydée obtenus dépendent à la fois de la présence de SA, mais aussi de nanoparticules de petites tailles pour lesquelles l'interaction métal-support est importante. La déconvolution du spectre de l'orbital 3d du palladium mène à deux pics caractéristiques : un pic situé à 335,3eV caractéristique de Pd métallique et un pic à 337,3eV caractéristique de Pd oxydé dont la proportion relative

augmente lorsque le ratio SA/NP augmente. On remarque que les catalyseurs Pd_{SA/NP 200}/CNT et Pd_{SA/NP 60}/CNT présentent une proportion relative entre palladium métallique et oxydé assez similaire avec 85% de Pd^{δ+} (Tableau 3.1). Cette similitude peut être due à la présence de cluster de faible tailles principalement et qui subissent un transfert de charge avec le métal important comparable à celui subi par les SA. Pour les catalyseurs Pd_{SA/NP 40}/CNT et Pd_{SA/NP 10}/CNT présentant des tailles particules plus grosse et une proportion de SA plus faible, cette proportion de palladium oxydé diminue pour atteindre 78% et 58% respectivement (Tableau 3.1).

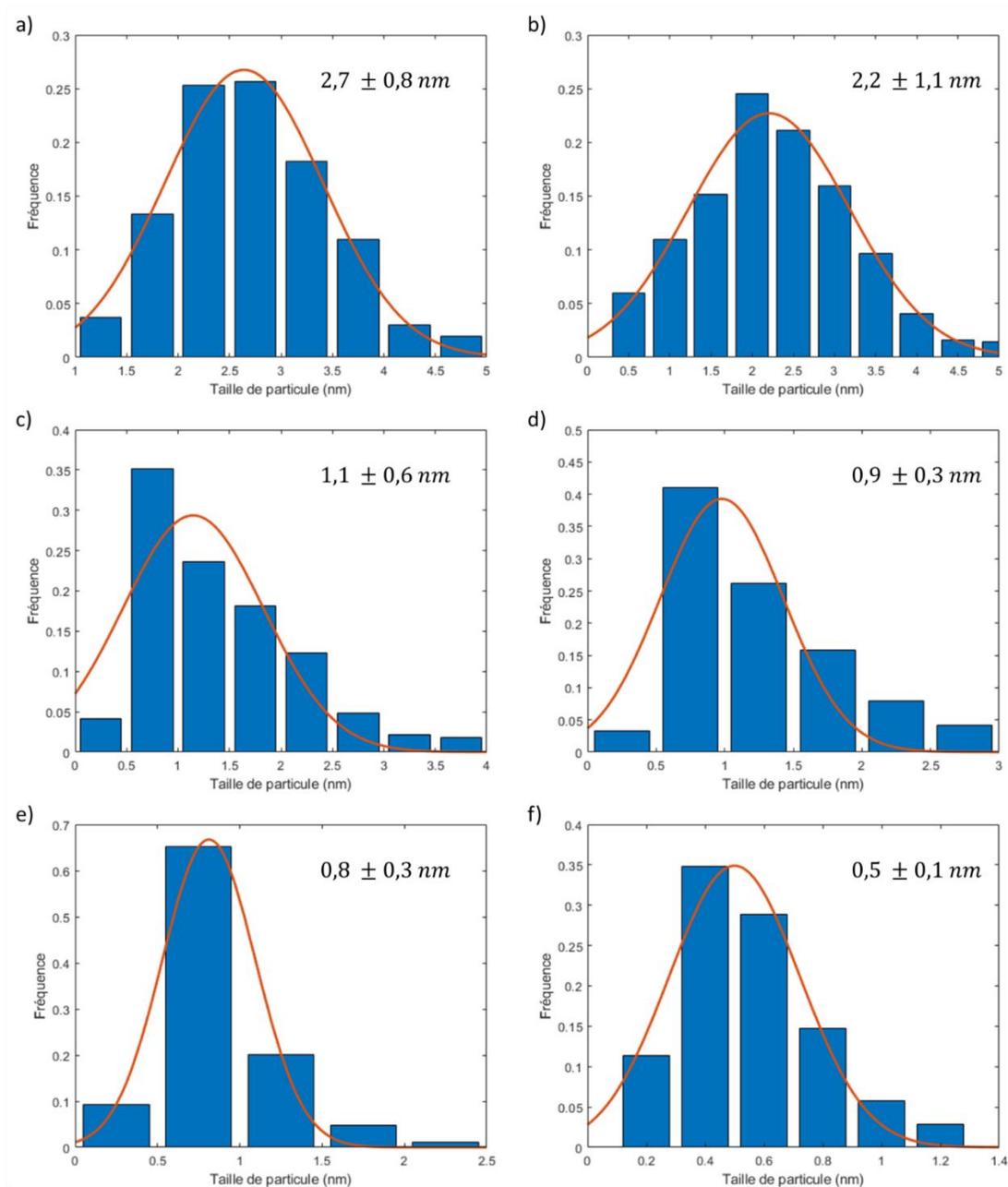


Figure 3-2 : Distribution de tailles de particules pour le catalyseur : a) Pd/AC Escat; b) Pd₂ SA/NP/CNT; c) Pd₁₀ SA/NP/CNT; d) Pd₄₀ SA/NP/CNT; e) Pd₆₀ SA/NP/CNT; and f) Pd₂₀₀ SA/NP/CNT. La ligne orange est distribution gaussienne obtenue.

Chapitre 3. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au palladium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation

Tableau 3.1 : Propriétés des catalyseurs au palladium : charge massique mesurée par ICP, ratio SA/NP et taille de particule moyenne mesurée par STEM-HAADF et état d'oxydation mesurée par XPS.

Catalyseur	ICP	STEM-HAADF haute résolution				XPS		
	%Pd massique	Taille moyenne de particules	% atomique de SA	Ratio SA/NP	Dispersion des NP	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	ratio Pd ^{δ+} /Pd ⁰
Pd/AC Escat	5,0%	2,8 ± 0,8	1%	7,5	41%	-	-	-
Pd _{SANP 2} /CNT	2,0%	2,2 ± 1,1	2%	2	49%	-	-	-
Pd _{SANP 10} /CNT	1,3%	1,1 ± 0,6	17%	10	89%	42%	58%	1,40
Pd _{SANP 40} /CNT	1,4%	0,9 ± 0,3	58%	40	-	22%	78%	3,55
Pd _{SANP 60} /CNT	1,4%	0,8 ± 0,3	78%	60	-	15%	85%	5,56
Pd _{SANP 200} /CNT	1,3%	0,5 ± 0,1	97%	200	-	14%	86%	6,04

3.2.2 Mesure des capacités de transfert de matière gaz-liquide et appréciation du régime chimique

La mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide du réacteur est nécessaire afin d'assurer l'absence de limitations de transfert sur l'hydrogène provenant du nuage gazeux. Les performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne au solide catalytique nécessitent également d'être estimées afin de vérifier que les mesures de vitesse de réaction sont effectuées en régime chimique. Tout d'abord les capacités de transfert de matière gaz-liquide sont mesurées dans les conditions de réaction de l'hydrogénation de l'acétophénone, puis d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone. La principale différence entre les conditions de ces réactions est le solvant employé (éthanol contre n-heptane) qui ont des solubilités d'hydrogène très différentes ainsi que des propriétés physicochimiques différentes (renvoie annexe 3.A).

3.2.2.1 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone

La capacité maximale de transfert de matière entre le nuage gazeux et la phase liquide est estimée dans les conditions où la vitesse la plus élevée a été observée expérimentalement ($r_{H_2}^{ini,app} = 6,70 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}_{liq}^{-1}$ à 60°C, 5 bars H_2 , 250mg de Pd/AC Escat et 0,2M en acétophénone dans l'éthanol). Ces conditions sont reproduites sans catalyseur et le suivi de la consommation de pression dans la réserve permet de régresser le coefficient de transfert de matière $k_L a$ ainsi que la concentration de saturation en hydrogène $C_{H_2}^{sat}$ (Figure 3-4). Une valeur du coefficient $k_L a = 1100 \text{ h}^{-1}$ caractéristique des performances du réacteur est obtenu et la concentration de saturation de l'hydrogène à 60 degrés sous 5 bars d'hydrogène dans la solution à 0,2M en acétophénone dans l'éthanol est estimée $14,6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}_L$. Ces données permettent d'obtenir la vitesse maximale de transfert entre ces deux phases de $F_{max}^{G-L} 1.9 \text{ mol/h}$, soit une vitesse maximale de consommation d'hydrogène de $16 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{L}_{liq}^{-1}$. Cette vitesse maximale permet d'estimer une fraction de résistance au transfert gaz-liquide de 42%. Loin d'être inférieure à 5% et donc négligeable. Cette estimation est complétée par la vérification de la proportionnalité entre vitesse de réaction et quantité de catalyseur employé. Une vitesse de consommation d'hydrogène proportionnelle à la quantité de catalyseur employé est obtenue, permettant de valider l'absence de limitation de transfert de matière gaz-liquide (Figure 3-4). La concentration de saturation de l'hydrogène est cohérente avec celle rapportée ($16,4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$) par l'application d'un modèle thermodynamique usuel pour ces conditions de température et de pression en employant le logiciel Aspen.

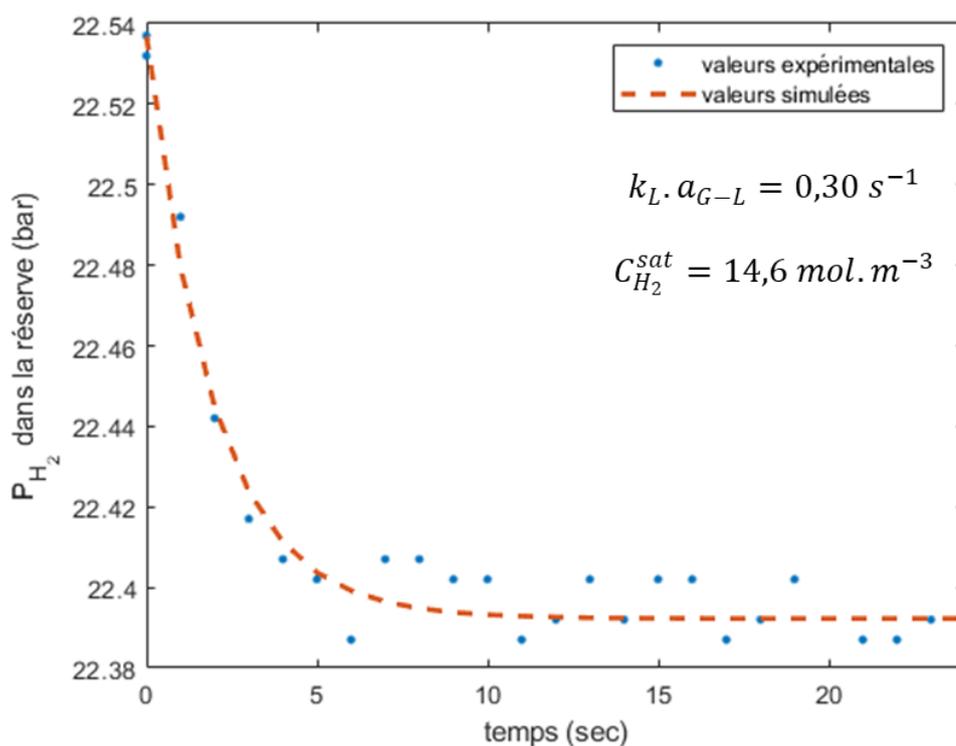


Figure 3-3 : Mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions d'hydrogénation de l'acétophénone (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂).

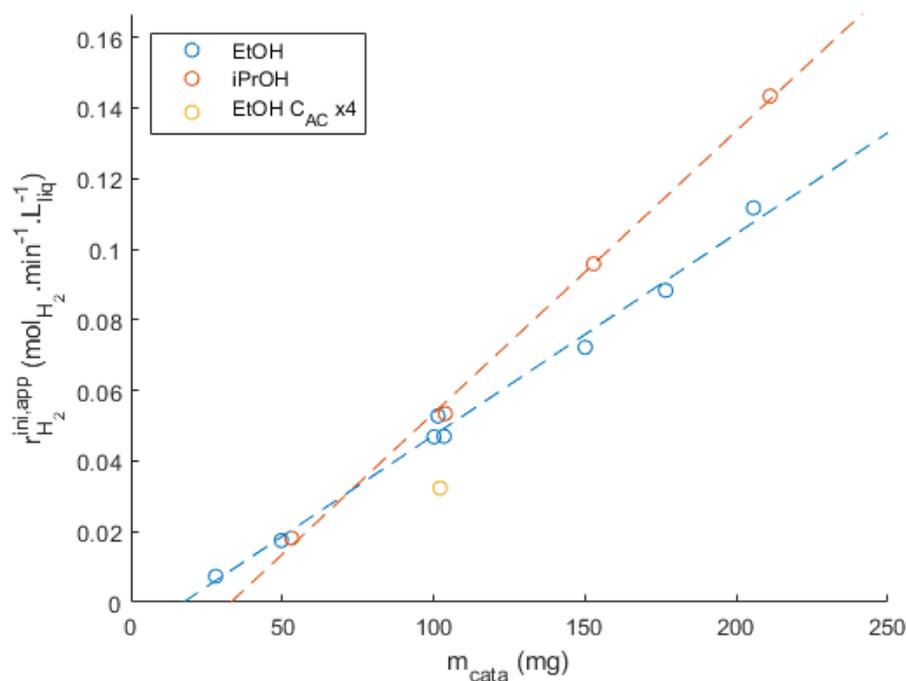


Figure 3-4 : Évolution de la vitesse de consommation d'hydrogène en fonction de la quantité de catalyseur : l'intersection de la droite pour une quantité de catalyseur >0 indique qu'une partie du catalyseur est inactive (0,2M acétophénone dans éthanol (en bleu et jaune) ou l'isopropanol (en rouge), 60°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata entre 250 et 3000).

On observe que cette linéarité coupe l'axe des abscisses pour une quantité de catalyseur non nulle de 17 mg de catalyseur Pd/AC Escat (Figure 3-4), soit environ 9ppm de Pd : ceci est indicatif qu'une partie du catalyseur n'est pas actif, potentiellement du fait d'un empoisonnement par une impureté de la charge. Cet effet est aussi bien observé en utilisant l'éthanol ou l'isopropanol comme solvant, et augmenter la concentration initiale en acétophénone, qui théoriquement ne change pas la vitesse de réaction puisqu'un ordre 0 en acétophénone est observée, diminue la vitesse de consommation d'hydrogène observée : l'hypothèse d'une impureté présente dans l'acétophénone et responsable de l'empoisonnement a été retenue. Après vérification de l'absence d'activité catalytique en employant les CNT pour l'hydrogénation de l'acétophénone, ceux-ci sont ajoutés pour les essais à faible quantité de catalyseur Pd/AC Escat et on observe une augmentation de l'activité catalytique jusqu'à atteindre la même activité que pour les essais à plus haute quantité de catalyseur (Figure 3-5) : l'hypothèse de l'adsorption de l'impureté responsable de l'empoisonnement par le support CNT a été retenue. Cette adsorption est irréversible puisque cet effet est également observé lorsque les CNT ayant adsorbé l'impureté sont retirés de la charge avant réaction par filtration sur verre fritté (Figure 3-5). Afin d'assurer un impact négligeable de l'impureté sur les activités catalytiques mesurées peu importe la quantité de catalyseur employée, la charge en acétophénone a été traitée par des CNT puis filtrée avant chaque test catalytique.

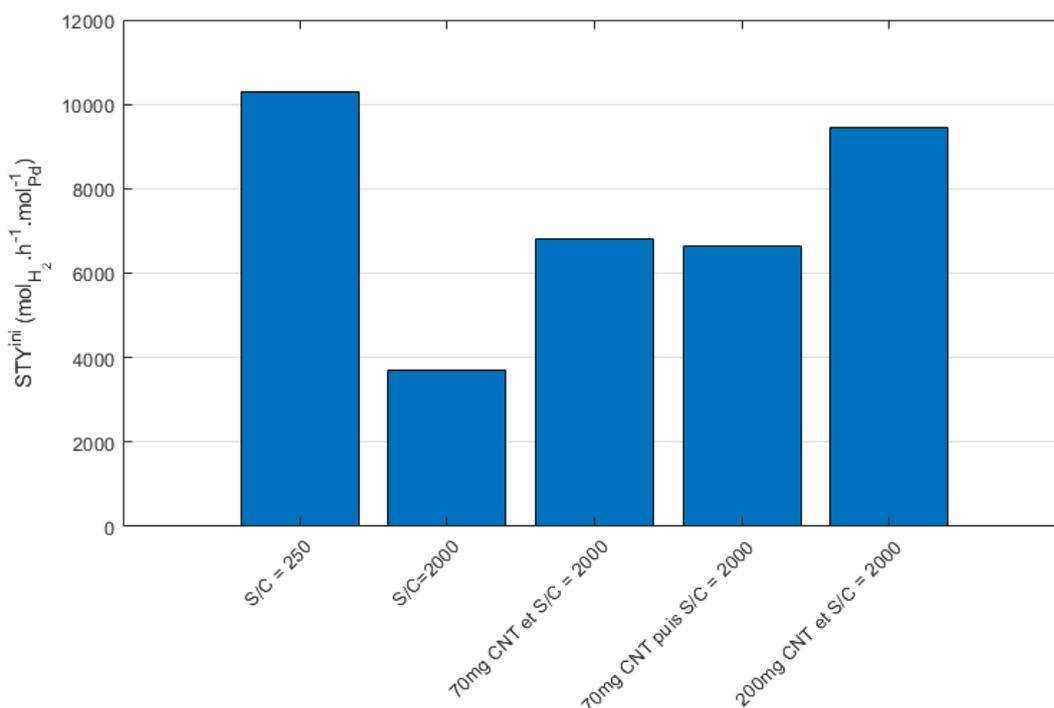


Figure 3-5 : Comparaison des activités catalytiques observées avec ajout de CNT-v au milieu réactionnel (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 2000 et 500).

L'estimation des performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne est effectuée à posteriori et montre que ces transferts de matière ne sont pas limitant, avec des fractions de résistances externes f_{ex}^{L-S} inférieures à 5 % dans tous les cas (Tableau 3.2). Le critère de Weisz-Prater ϕ' est toujours inférieur à 1 dans cette étude, résultant en un facteur d'efficacité surfacique η_{su} de 1 et donc de l'absence de limitation de transfert de matière interne au grain de catalyseur (Tableau 3.3). Les performances catalytiques mesurées sont donc dues au régime chimique uniquement.

Tableau 3.2 : Estimation de la fraction de résistance externe au transfert de matière liquide-solide pour l'hydrogénation de l'acétophénone (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂).

Catalyseur	STY ^{max,L-S} (mol.h ⁻¹ .mol _{Pd} ⁻¹)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Pd} ⁻¹)	f_{ex}^{L-S}
Pd _{SA/NP 2} /CNT	3,45E+08	2930	0,001%
Pd _{SA/NP 10} /CNT	3,45E+08	10330	0,003%
Pd _{SA/NP 40} /CNT	3,45E+08	10000	0,003%
Pd _{SA/NP 60} /CNT	3,45E+08	5370	0,002%
Pd _{SA/NP 200} /CNT	3,45E+08	1690	0,000%
Pd/AC Escat	4,55E+06	9439	0,207%

Tableau 3.3 : Estimation du critère de Weisz-Prater afin d'apprécier les potentielles limitations de transfert de matière interne au solide pour l'hydrogénation de l'acétophénone 0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂).

Catalyseur	D _{eff} (m ² /h)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Pd} ⁻¹)	ϕ'	η_{su}
Pd _{SA/NP 2} /CNT	1,40E-06	2930	5E-06	1
Pd _{SA/NP 10} /CNT	1,40E-06	10330	2E-05	1
Pd _{SA/NP 40} /CNT	1,40E-06	10000	2E-05	1
Pd _{SA/NP 60} /CNT	1,40E-06	5370	9E-06	1
Pd _{SA/NP 200} /CNT	1,40E-06	1690	3E-06	1
Pd/AC Escat	4,00E-07	9439	4E-03	1

3.2.2.2 Pour la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone

De manière analogue, la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone est effectuée dans les mêmes conditions que le tests catalytique montrant la plus haute vitesse de réaction mais sans catalyseur : 0,2M carvone dans n-heptane, 50°C et sous 10 bars d'hydrogène. Le coefficient mesuré dans ces conditions est supérieur et a pour valeur 3000 h⁻¹, cet écart peut être expliqué par le manque de point transitoire lors de la mesure. La concentration de saturation d'hydrogène a pour valeur 45 mol.m⁻³ qui est plus élevée dans ces conditions (Figure 3-6) que pour l'hydrogénation de l'acétophénone. Les vitesse de consommations d'hydrogène observée lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone sont du même ordre de grandeur que pour

l'hydrogénation de l'acétophénone, les performances de transfert de matière gaz-liquide dans ces conditions sont supérieures ce qui permet de conclure sur l'absence de limitation de transfert depuis le nuage gazeux. Afin d'évaluer les performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne au solide, il est cette fois-ci nécessaire de considérer le substrat organique comme réactif limitant pour effectuer ces estimations. L'estimation des coefficients de diffusion de substrat organique dans des solvants est cependant plus difficile que pour l'hydrogène. A la vue des activités catalytiques similaires au cas de l'hydrogénation de l'acétophénone, des très faibles fractions de résistance au transfert qui en résultent (Tableau 3.2 et Tableau 3.3), nous supposons ici l'absence de limitation de transfert liquide-solide externe et interne au solide.

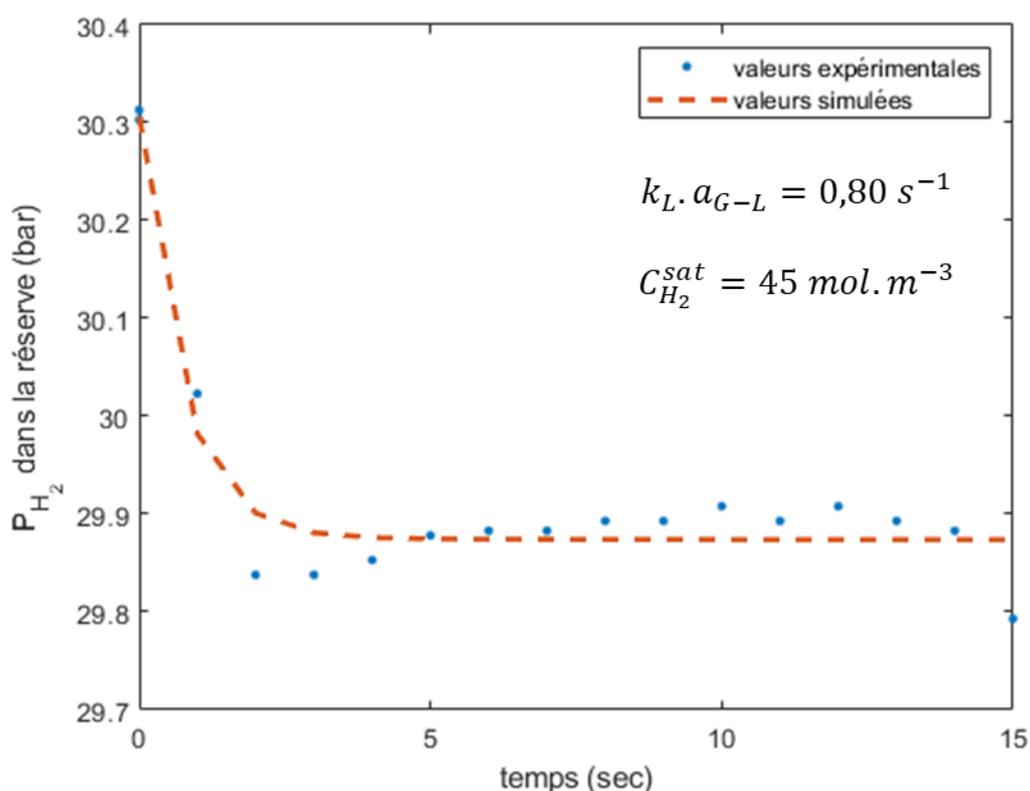


Figure 3-6 : Mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone (0,2M (R)-(-)-carvone dans n-heptane, 50°C, 10 bars H₂).

3.3 Hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol et hydrogénolyse vers l'éthylbenzène

La réduction de fonction carbonyle par des SA et NP de palladium supportés sur TiO₂ a déjà été étudiée par Kuai *et al.* [4] : les auteurs ont montré un gain d'activité lorsque ces deux populations de sites actifs coexistent pour l'hydrogénation de l'acétophénone et de ses dérivés.

Cette coopération implique un mécanisme de diffusion de surface d'hydrogène activé plus efficacement par les NP vers les SA qui activent préférentiellement les fonctions des substrats organiques à hydrogéner. Afin d'apporter plus de compréhension sur cette coopération, nous proposons ici d'étudier cette réaction à l'aide de la série de catalyseurs Pd/CNT dont le ratio en nombre entre SA et NP est contrôlé. Cette série de catalyseur Pd/CNT a également montré une coopération suivant le même schéma de diffusion d'hydrogène depuis les NP vers les SA dans le cas de l'hydrogénation de fonctions alcènes [1], [2]. Nous verrons à travers l'étude de l'hydrogénation de la (R)-(-)-Carvone, substrat organique bio disponible présentant des fonctions alcène et carbonyles, si cette coopération peut être élargie à cet autre substrat d'intérêt.

3.3.1 Observations expérimentales pour des catalyseurs commerciaux

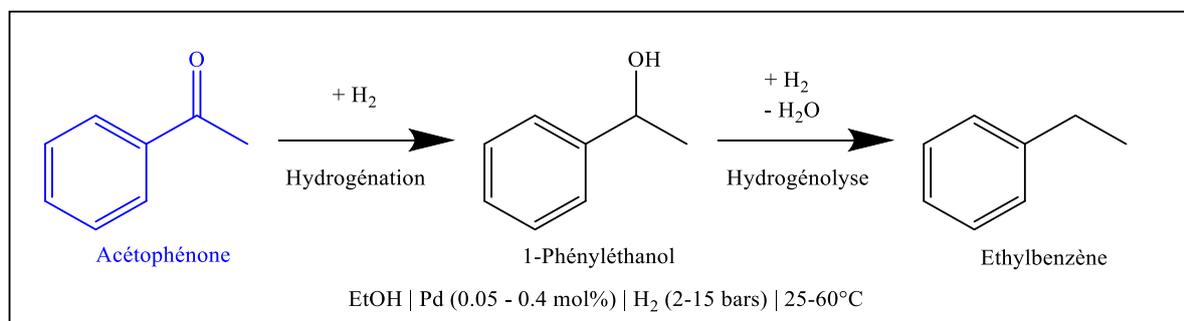


Figure 3-7 : Schéma de réaction de l'acétophénone catalysée par Pd en conditions d'hydrogénation.

Après un screening de catalyseurs commerciaux, la réactivité de l'acétophénone catalysée par le palladium en conditions d'hydrogénation a été étudiée en employant le catalyseur commercial 5,0%Pd/AC Escat retenu comme le plus actif. La réaction est étudiée pour une concentration de 0,2M en acétophénone, pour des températures comprises entre 25°C et 60°C, des quantités de catalyseur entre 0,05 et 0,4 mol% en palladium par rapport au substrat, avec pour solvant l'éthanol et l'isopropanol et sous une pression d'hydrogène jusqu'à 15 bars absolus. L'influence des conditions opératoires sur les performances catalytiques obtenues pour cette réaction est étudiée puis le mécanisme cinétique est élucidé à l'aide du catalyseur commercial Pd/AC Escat. La série Pd/CNT est employée pour mener cette réaction afin d'étudier l'influence du ratio SA/NP sur les performances catalytiques observées.

3.3.1.1 Screening de catalyseurs commerciaux

On observe expérimentalement une première étape d'hydrogénation de la fonction cétone avec formation de 1-phényléthanol suivit de l'hydrogénolyse de ce dernier pour donner l'éthylbenzène (Figure 3-7). On remarque que les catalyseurs Pd/SiO₂ et Pd/Al₂O₃ présente très

peu d'activité en comparaison avec les catalyseurs supportés sur charbon actif Pd/AC JM et Escat (Tableau 3.4). On remarque également que les deux catalyseurs supportés sur charbon actif présentent des activités différentes, cette différence peut s'expliquer par une dispersion différente de la phase active de palladium ou par des types de phases actives différentes, c'est-à-dire la présence de SA et NP de différentes tailles et en différents ratios. Le catalyseur le plus actif Pd/AC Escat a été retenu pour la suite de l'étude comme catalyseur commercial de référence.

Tableau 3.4 : Comparaison de la conversion en acétophénone obtenue après 1h de réaction pour les 4 catalyseurs commerciaux (0,2M acétophénone dans éthanol, 25°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 500).

Catalyseur	Conversion
Pd/SiO ₂	<1%
Pd/Al ₂ O ₃	2%
Pd/AC JM	32%
Pd/AC Escat	>99%

La conversion de l'acétophénone montre un ordre partiel apparent sur l'acétophénone nul : la vitesse apparente de réaction est linéaire jusqu'à la conversion totale de l'acétophénone (Figure 3-8). Un tel comportement peut être expliqué par la forte adsorption de l'acétophénone sur le site actif et qui empêche le 1-phényléthanol formé de rester adsorbé et de réagir pour former l'éthylbenzène. Cet effet peut aussi résulter de la présence de limitation de transfert de matière, mais cette hypothèse est écartée puisque les l'absence de limitations de transfert de matière a été vérifiée précédemment. On observe successivement l'hydrogénolyse de 1-phényléthanol qui montre un ordre partiel apparent sur le 1-phényléthanol proche de 1, expliqué par une adsorption plus faible de ce composé sur les sites actifs de palladium. Le suivit de la consommation d'hydrogène dans la réserve montre ainsi deux comportements : une première consommation avec une vitesse linéaire jusqu'à la consommation de 1 équivalent d'hydrogène par rapport à l'acétophénone, puis un ordre 1 avec une forme exponentielle décroissante séparée par une rupture de pente (Figure 3-8). La consommation d'hydrogène calculé en prenant compte de la composition de la phase liquide ou par l'évolution de la pression de la réserve sont cohérentes, avec 1 équivalent d'hydrogène consommé atteint pour 19 minutes de temps de réaction dans ces conditions.

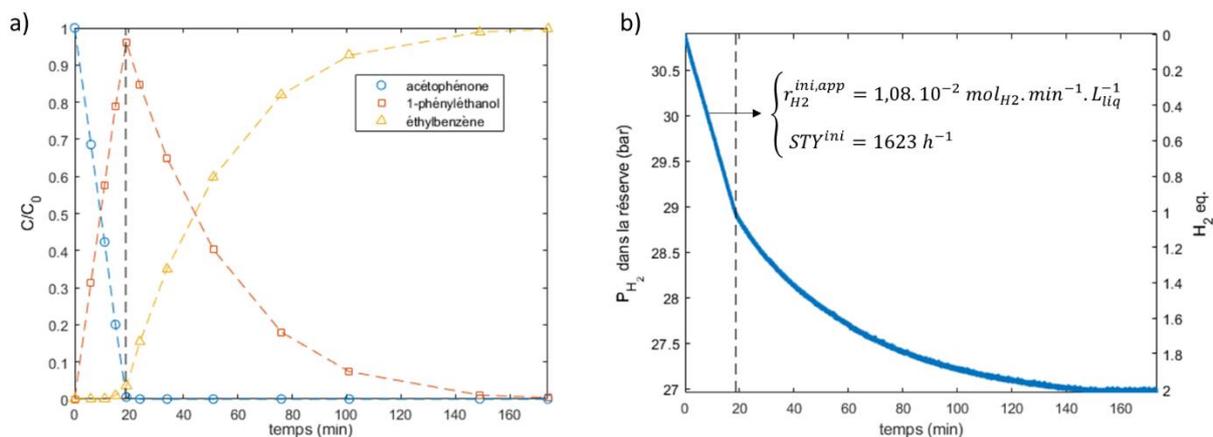


Figure 3-8 : a) Profil de composition de la phase liquide et b) profil de consommation d'hydrogène dans la réserve lors de l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par Pd/AC Escat (0,2M acétophénone dans éthanol, 25°C, 5 bars H_2 , ratio substrat/cata = 500). La barre verticale noire indique 1 équivalent d'hydrogène consommé par la réaction

3.3.1.2 Etude du mécanisme cinétique

L'étude de l'influence de la température permet de calculer une énergie d'activation apparente (Figure 3-9) E_{app} pour la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol et pour la réaction d'hydrogénolyse de ce dernier vers l'éthylbenzène. Afin d'obtenir les vitesses de réaction apparentes, la première approche employée est la régression de lois cinétiques d'ordres 0 et 1 pour les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse respectivement (équations (3) et (4)). On prend soin de limiter la régression de la loi d'ordre 0 pour une conversion en acétophénone inférieure à 90% et la loi d'ordre 1 pour des conversions totales puisque la forte adsorption de l'acétophénone va venir perturber la réaction d'hydrogénolyse (équations (1) et (2)). On remarque que la valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'hydrogénation ($E_{app} = 32,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est plus faible que celle de la réaction d'hydrogénolyse ($E_{app} = 41,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces différences d'énergies d'activation résultent en une sélectivité maximale vers le 1-phényléthanol (96%) plus élevée à 25°C par rapport aux températures plus élevées (88% et 80% à 43,5°C et 60°C). Ces valeurs d'énergie d'activation sont typiques de réactions catalysées, donnant des valeurs relativement basses ($<50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$dC_{AC}^L(t)|_{X < 90\%} = -r_{hydrogénation}(t) \quad (1)$$

$$dC_{PE}^L(t)|_{X > 99\%} = -r_{hydrogénolyse}(t) \quad (2)$$

$$r_{hydrogenation}(t) = k_{hydrogénation}^{app} \quad (\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot L_{liq}^{-1}) \quad (3)$$

$$r_{hydrogenolysis}(t) = k_{hydrogénolyse}^{app} \cdot C_{PE}^L(t) \quad (\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot L_{liq}^{-1}) \quad (4)$$

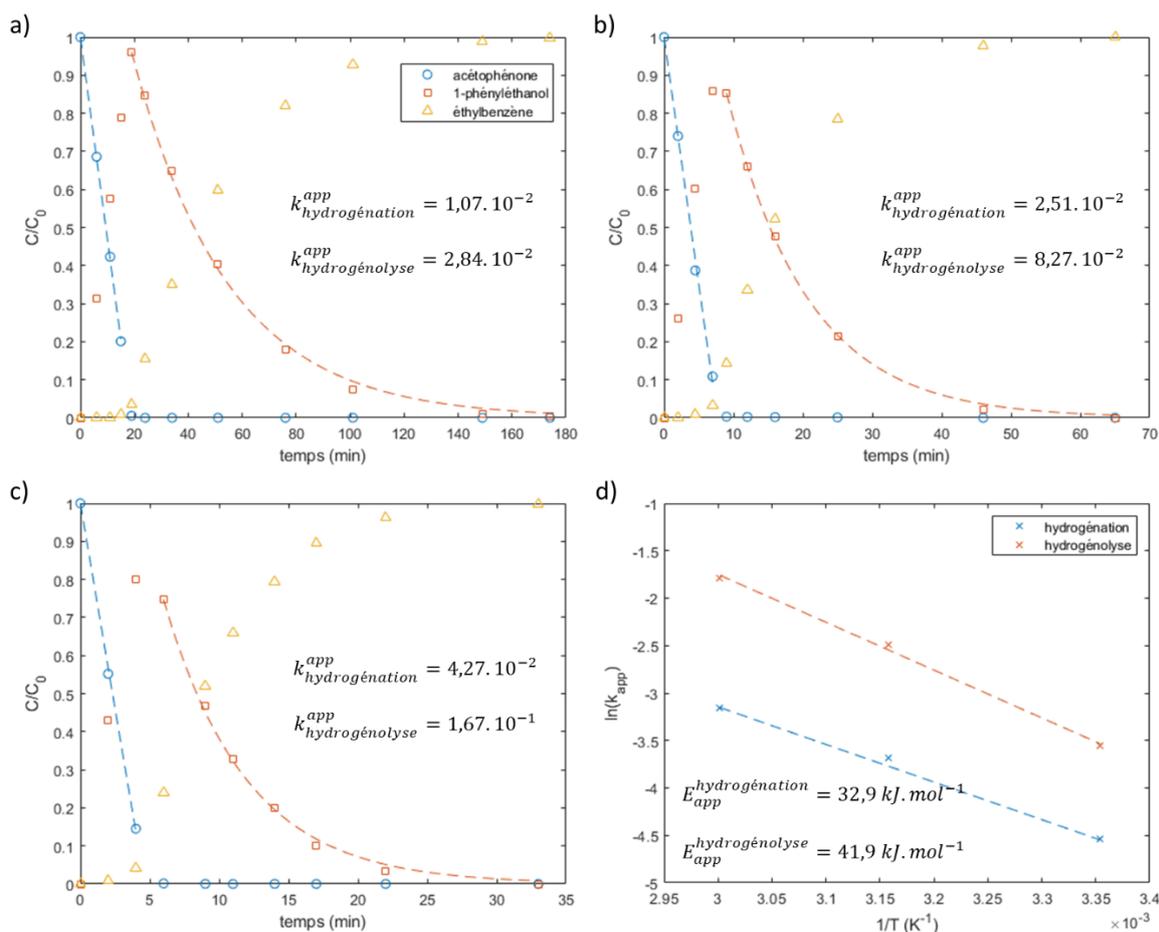
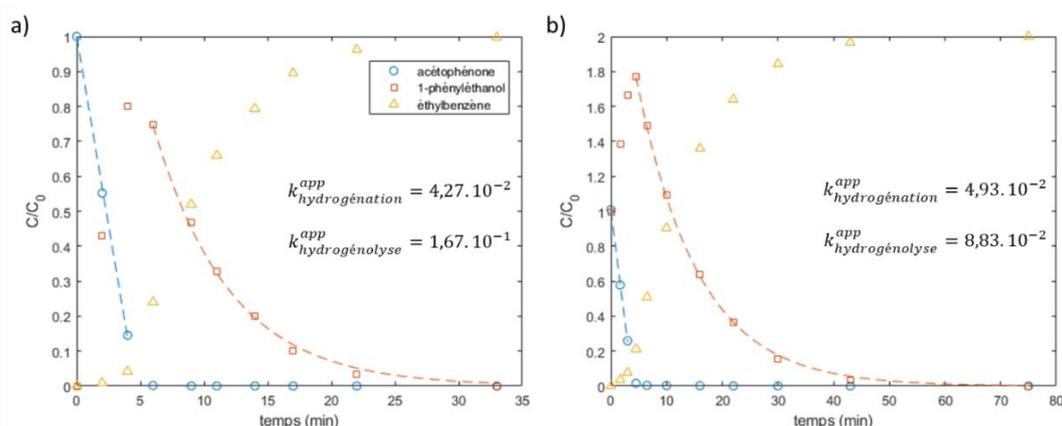


Figure 3-9 : Profil de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par Pd/AC Escat : a) 25°C; b) 43,5°C et c) 60°C (en pointillés les valeurs simulées pour un ordre 0 en mol.min⁻¹.L_{liq}⁻¹ et 1 en min⁻¹, 0,2M acétophénone dans éthanol, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 500). d) diagramme d'Arrhenius.

Afin d'évaluer l'impact de l'adsorption du 1-phényléthanol sur la vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone, ce composé est ajouté en concentration équivalente en début de réaction. On observe une légère amélioration de la vitesse de réaction d'hydrogénation de l'acétophénone (4,27.10⁻² contre 4,93.10⁻² mol.min⁻¹.L_{liq}⁻¹ avec ajout de 1-phényléthanol), ce qui est inattendu et peut résulter d'erreurs expérimentales (ces deux test catalytiques ayant été réalisés d'une année sur l'autre). On note cependant une diminution de 53% de la constante régressée pour la réaction d'hydrogénolyse du 1-phényléthanol vers l'éthylbenzène par rapport aux conditions précédentes (1,67.10⁻¹ contre 8,83.10⁻² min⁻¹ respectivement). Un tel phénomène souligne la limite d'appliquer ce modèle simplifié de lois de vitesse et la nécessité de prendre en compte les adsorptions potentiellement compétitives des différents substrats pour remonter à des performances catalytiques indépendante des conditions de composition du milieu réactionnel. Ces compétitions d'adsorption sont principalement bien décrites par un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour les réactions d'hydrogénation en catalyse hétérogène. Bejblova *et al.* [5] ont montré qu'un tel modèle est adapté pour l'hydrogénation de

l'acétophénone et l'hydrogénolyse du 1-phényléthanol catalysée par Pd/C, mais n'ont pas pris en compte l'influence de l'adsorption de l'hydrogène. Leur étude diffère grandement en termes de conditions opératoire (haute température et haute pression), la vérification de compétition d'adsorption des différents substrats doit alors être vérifiée dans nos conditions. On remarque d'abord une forte compétition entre l'adsorption de l'acétophénone et du 1-phényléthanol puisque la réaction d'hydrogénolyse du 1-phényléthanol est fortement limitée à basse conversion en acétophénone, et ce malgré l'ajout de concentration égale en 1-phényléthanol au début du test catalytique (Figure 3-10). Afin d'étudier l'influence de la présence de l'éthylbenzène ou l'eau, produits formés par la réaction d'hydrogénolyse, deux tests catalytiques sont effectués. Un premier test en ajoutant une concentration de 0,2M d'éthylbenzène en début de réaction, l'autre en ajoutant une concentration d'eau de 2M. L'influence de la présence d'eau ou d'éthylbenzène est négligeable sur la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone puisque la première partie linéaire du profil de consommation d'hydrogène reste inchangée (Figure 3-11). Ces ajouts diminuent cependant la vitesse de réaction d'hydrogénolyse. Ces observations permettent de conclure que l'éthylbenzène et l'eau formés pendant la réaction d'hydrogénolyse s'adsorbent de manière compétitive avec le 1-phényléthanol mais leur compétition avec l'acétophénone est négligeable. Concernant l'eau, l'effet est moindre malgré une concentration d'eau 10 fois supérieure à celle en substrat organique. Dans les traitements cinétiques suivants, les deux constantes d'adsorption de l'éthylbenzène et de l'eau seront regroupée en une seule afin de limiter le nombre de paramètres du modèle. Cette simplification est possible puisqu'en dehors des deux tests précédents, ces espèces sont formées en quantités stœchiométriques pendant la réaction d'hydrogénolyse.



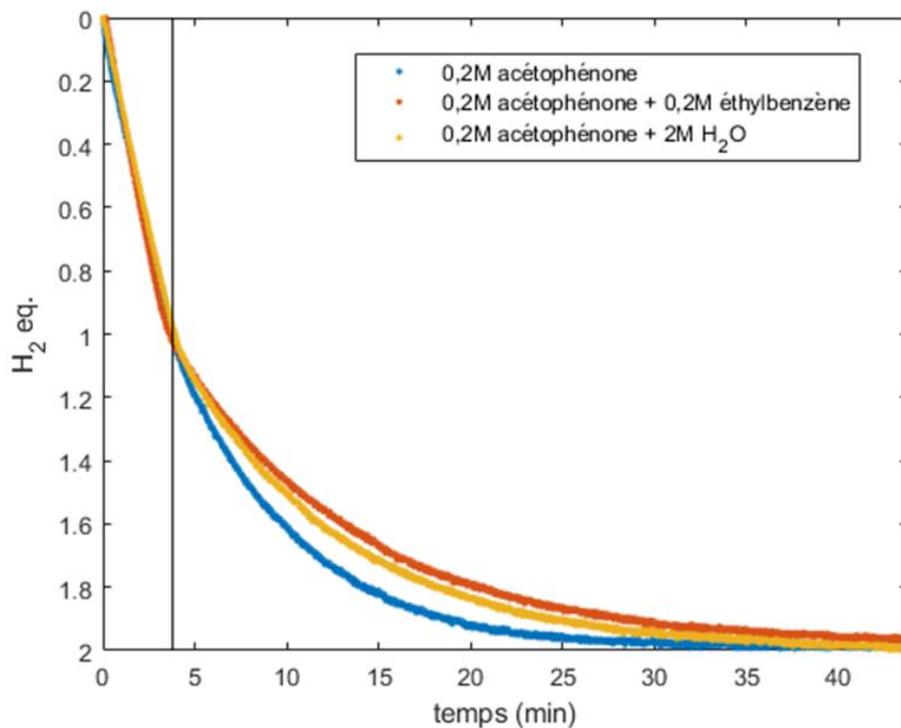


Figure 3-11 : Profil de consommation d'hydrogène dans la réserve lors de l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par Pd/AC Escat (éthanol comme solvant, 60°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 500). La barre verticale noire indique 1 équivalent d'hydrogène consommé.

Afin d'étudier l'influence de la pression d'hydrogène sur les vitesses de réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse, l'hydrogénation a été menée à une pression plus faible de 1 bar en hydrogène (Figure 3-12). La comparaison des profils de composition de la phase liquide en résultant montre d'abord un rendement maximal en 1-phényléthanol légèrement plus faible à 1 bar (90% contre 98% à 5 bars). De plus, cette pression plus faible permet à la réaction d'hydrogénolyse d'être observée à partir de 20% de conversion en acétophénone, mais la réaction d'hydrogénation montre toujours un ordre apparent nul en acétophénone, permettant de supposer que l'hydrogène ne s'adsorbe pas de manière compétitive avec l'acétophénone. La compétition entre l'adsorption de l'hydrogène et du 1-phényléthanol permet au contraire d'expliquer pourquoi cette réaction est plus facile à basse pression malgré une conversion en acétophénone incomplète. Elle diminue par 1,8 fois la constante de vitesse apparente pour la réaction d'hydrogénation et de 1,4 fois pour la réaction d'hydrogénolyse. Ces premières observations permettent de mettre en lumière des effets de l'adsorption d'hydrogène différents entre les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse.

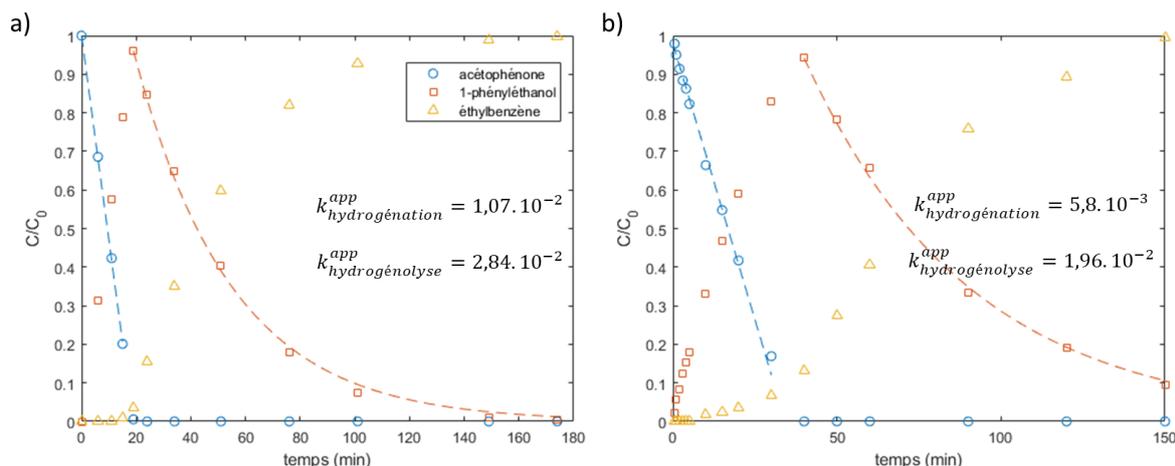


Figure 3-12 : Profil de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par Pd/AC Escat : a) 5 bars H₂; b) 1 bar H₂ (valeurs simulées pour un ordre 0 et 1 en pointillés, 0,2M acétophénone dans éthanol, 25°C, ratio substrat/cata = 500).

Lors de réactions catalytiques impliquant l'activation d'hydrogène, cette activation peut être modélisée par deux type de mécanisme [6]. Tout d'abord un mécanisme non dissociatif (α et $\beta = 1$ dans les équations (5) et (6)) pour lequel la molécule d'hydrogène est activée avec élongation de la liaison moléculaire H-H, le rendant plus réactif mais sans coupure de celle-ci, puis addition de l'hydrogène activé H—H sur le substrat organique à hydrogéner. Au contraire, le mécanisme peut être dissociatif (α et $\beta = 0,5$ dans les équations (5) et (6)) avec rupture de cette liaison et addition de deux hydrures H· sur le substrat organique à hydrogéner. Cette dernière peut être homolytique (coupure symétrique, souvent à la surface de NP) ou hétérolytique notamment lors de l'activation par un SA et le support environnant de ce SA [7]. Afin d'élucider le mécanisme représentant le mieux les réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse rencontrées, des tests catalytiques à basses pressions sont nécessaires. Pour ce faire, le réacteur est opéré en fonctionnement batch, soit fermé sur la réserve d'hydrogène. Les conditions de réactions sont adaptées pour opérer la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone : à une pression partielle de 1 bar en hydrogène afin de limiter la conversion obtenue et simplifier la loi de vitesse (équation (5)) Pour la réaction d'hydrogénolyse, du fait de la compétition entre l'adsorption de l'hydrogène et du substrat, une pression inférieure à 0,3 bar est employée afin de négliger l'impact de cette pression sur le terme d'inhibition et simplifier la loi de vitesse (équation (6)).

$$r_{AP}(t) = k_{hydrogénation} \cdot \frac{K_{AC} \cdot C_{AC}(t)}{1 + K_{AC} \cdot C_{AC}(t) + K_{PE} \cdot C_{PE}(t)} \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^\alpha}{1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^\alpha} \approx k_{app} \cdot \frac{(K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^\alpha}{1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^\alpha} \quad (5)$$

$$r_{PE}(t) = k_{hydrogenolyse} \cdot \frac{K_{PE} \cdot C_{PE}(t) \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^\beta}{(K_{AC} \cdot C_{AC}(t) + K_{PE} \cdot C_{PE}(t) + (K_{EB} + K_{H_2O}) \cdot C_{EB}(t) + (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^{\beta+1})^2} \approx k'_{app} \cdot (P_{H_2}(t))^\beta \quad (6)$$

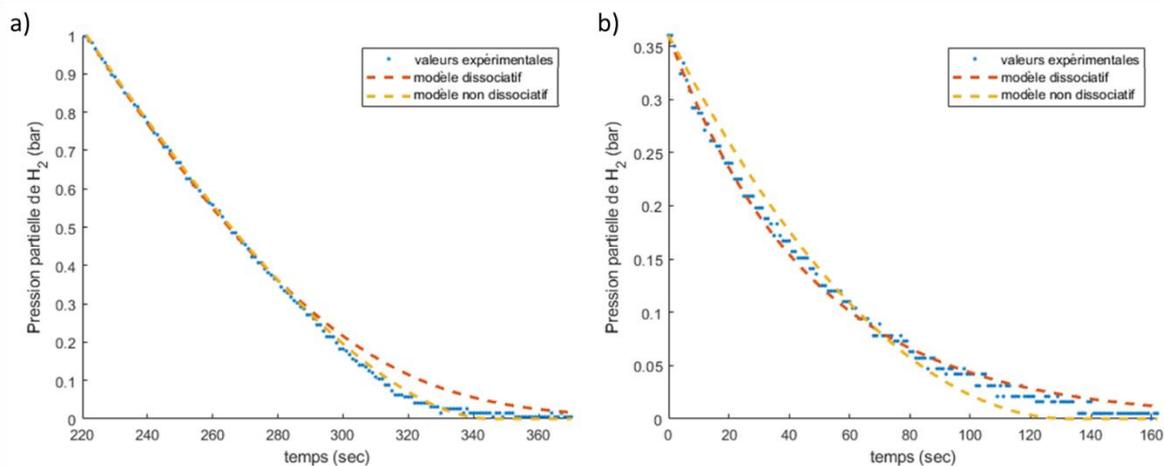


Figure 3-13 : Profils de la pression partielle d'hydrogène dans le réacteur en fonctionnement fermé sur la réserve lors de : a) l'hydrogénation de l'acétophénone (0,2M acétophénone dans éthanol); b) l'hydrogénolyse du 1-phényléthanol (0,2M 1-phényléthanol dans éthanol); catalysées par Pd/AC Escat (60°C, ratio substrat/cata = 500, pression partielle d'azote de 3 bars).

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood ainsi retenu pour les réaction d'hydrogénation de l'acétophénone et d'hydrogénolyse du 1-phényléthanol associé au modèle du réacteur cuve agitée opérée en semi-batch sans limitation de transfert de matière (équation (7) à (10)) est détaillé ci-dessous. Concernant la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone, une compétition entre l'adsorption de l'acétophénone et du 1-phényléthanol est considérée associée à une adsorption non-compétitive et non dissociative de l'hydrogène (équation (11)). La compétition d'adsorption entre tous les substrats organiques mais aussi avec l'hydrogène activé de manière dissociative pour la réaction d'hydrogénolyse est considérée (équation (12)). Ce modèle retenu est cohérent avec celui déterminé par Bergault *et al.* [6] pour l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par Rh/C.

$$dP^{res}(t) = \frac{R \cdot T_{res} \cdot V_L}{V_{res}} \cdot (-r_{hydrogenation}(t) - r_{hydrogenolysis}(t)) \quad (7)$$

$$dC_{AC}^L(t) = -r_{hydrogenation}(t) \quad (8)$$

$$dC_{PE}^L(t) = +r_{hydrogenation}(t) - r_{hydrogenolysis}(t) \quad (9)$$

$$dC_{EB}^L(t) = \quad \quad \quad + r_{hydrogenolysis}(t) \quad (10)$$

$$r_{hydrogenation}(t) = k_{hydrogenation} \cdot \frac{K_{AC} \cdot C_{AC}(t)}{1 + K_{AC} \cdot C_{AC}(t) + K_{PE} \cdot C_{PE}(t)} \cdot \frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t)}{1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t)} \quad (11)$$

$$r_{hydrogenolysis}(t) = k_{hydrogenolysis} \cdot \frac{K_{PE} \cdot C_{PE}(t) \cdot (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^{0.5}}{(K_{AC} \cdot C_{AC}(t) + K_{PE} \cdot C_{PE}(t) + (K_{EB} + K_{H_2O}) \cdot C_{EB}(t) + (K_{H_2} \cdot P_{H_2}(t))^{0.5} + 1)^2} \quad (12)$$

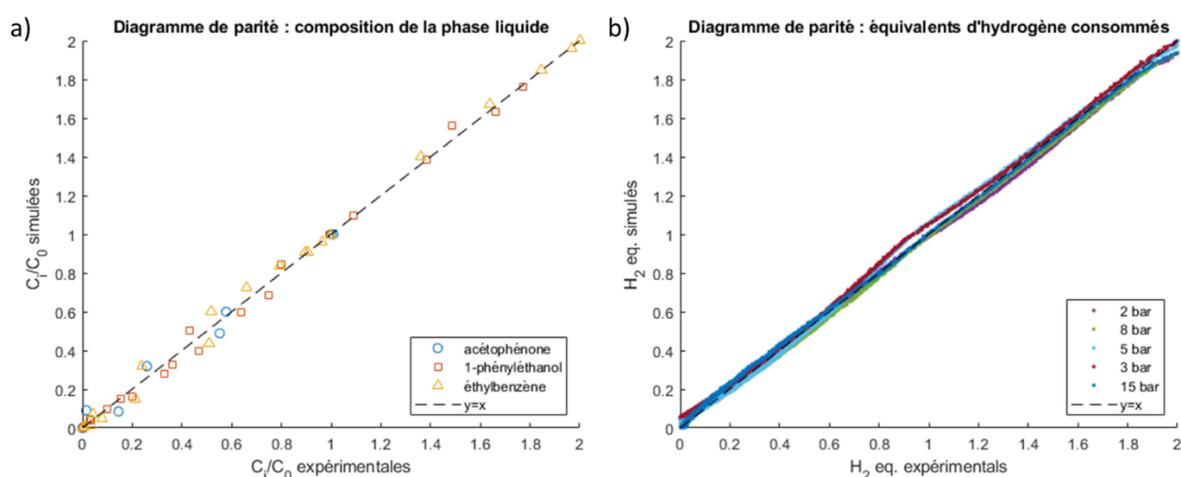


Figure 3-14 : Diagrammes de parité entre valeurs expérimentales et simulées à l'aide du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood retenu de : a) la composition de la phase liquide et b) la consommation d'équivalents d'hydrogène dans la réserve lors de l'hydrogénation de l'acétophénone et l'hydrogénolysse du 1-phényléthanol catalysées par Pd/AC (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 1-15 bars H₂, ratio substrat/cata = 500).

Les tests catalytiques précédents complétés par davantage de test en faisant varier la pression d'hydrogène entre 2 et 15 bars sont traités en appliquant ce modèle. Les diagrammes de parités obtenus pour la composition de la phase liquide et la consommation d'hydrogène dans la réserve démontrent que ce modèle est adaptés pour représenter de manière adéquate ces réactions (Figure 3-14). De plus, la matrice de corrélation obtenue en prenant un intervalle de confiance de 95% pour les différents paramètres montre l'absence de paramètres fortement corrélés, c'est-à-dire dont le coefficient est supérieur à 0,95. Ceci permet de conclure sur l'absence de paramètre non significatif, même si ces derniers restent relativement corrélés. Les paramètres d'adsorption sont souvent difficiles à décorrélés les uns des autres, et des expériences de chromatographie inverse pourrait permettre d'affiner cette étude. Ces expériences supplémentaires n'ont malheureusement pas été possibles au laboratoire dans le temps imparti.

Tableau 3.5 : Matrice de corrélations des paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood retenu pour la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone et l'hydrogénolyse du 1-phényléthanol.

	K_{AC} (L.mol ⁻¹)	K_{PE} (L.mol ⁻¹)	$K_{EB+K_{H2O}}$ (L.mol ⁻¹)	K_{H2} (bar ⁻¹)	$k_{hydrogénation}$ (mol.h ⁻¹ .molPd ⁻¹)	$k_{hydrogénolyse}$ (mol.h ⁻¹ .molPd ⁻¹)
Valeurs	1,39E+02	9,0E+00	9,6E+00	5,4E-01	1,33E+04	3,45E+04
+/-	9E+00	5E-01	6E-01	2E-02	2E+02	8E+02
Matrice de corrélations	1,000					
	0,532	1,000				
	0,656	0,738	1,000			
	0,595	0,884	0,840	1,000		
	-0,788	-0,628	-0,830	-0,818	1,000	
	-0,102	-0,749	-0,140	-0,518	0,090	1,000

3.3.3 Etude de l'influence du ratio SA/NP de palladium

Par suite de l'investigation du comportement de la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone et d'hydrogénolyse du 1-phényléthanol à l'aide du catalyseur commercial Pd/AC Escat, la série aux ratios entre SA et NP contrôlés est employée pour catalyser ces réaction d'hydrogénolyse et d'hydrogénation. D'abord les performances des catalyseurs seront comparées en termes d'activités initiales apparentes de consommation d'hydrogène, puis en termes de constantes cinétiques par l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood retenu.

3.3.3.1 Activité catalytique apparente sur la consommation d'hydrogène

Les profils de composition de la phase liquide observés lors de l'hydrogénation de l'acétophénone montrent des comportements similaires pour les catalyseurs Pd/CNT présentant des ratios SA/NP différents avec une première étape d'hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol suivie de l'hydrogénolyse de ce dernier pour donner l'éthylbenzène (Figure 3-16). Comme précédemment avec le Pd/AC Escat on observe un ordre proche de 0 en acétophénone lors de l'étape d'hydrogénation qui est plus marqué sur le profil de consommation d'hydrogène puis un ordre global proche de 1 en 1-phényléthanol lors de l'étape d'hydrogénolyse. Les profils de consommation de l'hydrogène dans la réserve sont ainsi linéaires pour un nombre d'équivalent d'hydrogène consommé inférieur à 1 comme le montre la Figure 3-15.

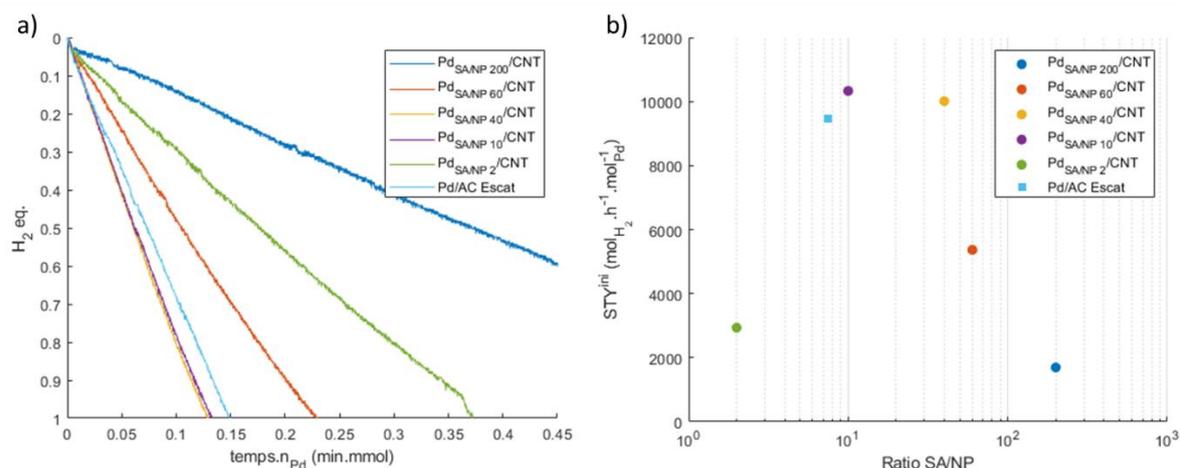


Figure 3-15 : Profils de consommation de l'hydrogène dans la réserve lors de l'hydrogénation de l'acétophénone (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 3000, ajout de CNT pour prévenir l'empoisonnement des phases actives)

Les activités catalytiques initiales en hydrogénation calculées sur les consommations d'hydrogène observées pour la série de catalyseurs Pd/CNT sont présentées dans la Figure 3-15 et montrent un comportement non linéaire en fonction du ratio SA/NP : on observe deux optimums d'activités catalytiques de 10320 h⁻¹ et 9990 h⁻¹ pour les catalyseurs Pd_{SA/NP 40}/CNT et Pd_{SA/NP 10}/CNT qui présentent des ratios SA/NP de 10 et 40 respectivement, et qui sont 3 fois supérieures à l'activité catalytique observée pour le catalyseur Pd_{SA/NP 2}/CNT riche en NP (2930 h⁻¹), et 5 fois supérieures à celle du catalyseur Pd_{SA/NP 200}/CNT riche en SA (1690 h⁻¹). Le catalyseur Pd_{SA/NP 60}/CNT présentant un ratio SA/NP de 60 montre une activité catalytique intermédiaire de 5370 h⁻¹. Ceux deux optimums présentent cependant des états d'oxydation de la phase active de palladium différents qui ne peuvent expliquer seul ce gain d'activité catalytique. On remarque également que le catalyseur commercial Pd/AC Escat dont le ratio SA/NP égal à 7,5 caractérisé par HRSTEM montre une activité catalytique de 9440 h⁻¹ proche de celle des catalyseurs Pd_{SA/NP 40}/CNT et Pd_{SA/NP 10}/CNT. Le catalyseur Pd_{SA/NP 2}/CNT montre cependant une dispersion (49%) plus faible que les autres catalyseurs Pd/CNT aux ratios entre SA et NP supérieurs du fait de sa taille de particules moyenne de Pd bien plus grande. La prise en compte de cette dispersion pour rapporter cette activité catalytique au nombre de sites actifs de surface (5980 h⁻¹) qui reste inférieure aux optimums observés pour les catalyseurs Pd_{SA/NP 40}/CNT et Pd_{SA/NP 10}/CNT ne permet pas non plus d'expliquer cette différence d'activité. Un ratio entre SA et NP situé entre 7,5 et 40 semble donc meilleur pour optimiser la coopération entre SA et NP de palladium pour cette réaction avec un apport équilibré d'hydrogène activé par les NP vers les SA qui activent davantage la fonction carbonyle à hydrogéner. En comparaison avec les travaux de Kuai *et al.* [8], les auteurs ont observé un gain d'activité pour un mélange SA/NP

avec une activité catalytique 3 fois supérieur à celle de NP seules et 2 fois par rapport à des SA seuls de palladium supporté par TiO_2 . Ces comparaisons d'activité catalytique sont calculées par rapport à la conversion obtenue au bout d'une heure de réaction. Dans leur cas, la prise en compte de la dispersion des nanoparticules pour les catalyseurs $\text{Pd}_{\text{SA+NP}}/\text{TiO}_2$ et $\text{Pd}_{\text{NP}}/\text{TiO}_2$ rapport les activités catalytiques de ces deux catalyseurs à un niveau semblable de 4500 h^{-1} . Cette approche qui consiste à appliquer une dispersion de NP pour rapporter l'activité catalytique résultant de la coopération entre SA et NP reste néanmoins discutable.

3.3.3.2 Découplage par modélisation cinétique des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse

Le découplage par modélisation du réacteur couplé au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood retenu pour la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone et la réaction d'hydrogénolyse du 1-phényléthanol permet d'observer l'influence du ratio SA/NP sur chacune des réactions indépendamment, en faisant l'hypothèse d'une activation de l'hydrogène identique à celle caractérisée avec le catalyseur commercial Pd/AC Escat. L'hypothèse du même comportement d'adsorptions des substrats organiques entre les différents catalyseurs Pd/CNT est également considéré pour limiter le nombre de paramètres à optimiser. Les profils de composition de la phase liquide expérimentaux et simulés en faisant ces hypothèses sont présentés dans la Figure 3-16 et montrent que ce modèle cinétique représente de manière adéquate les données expérimentales.

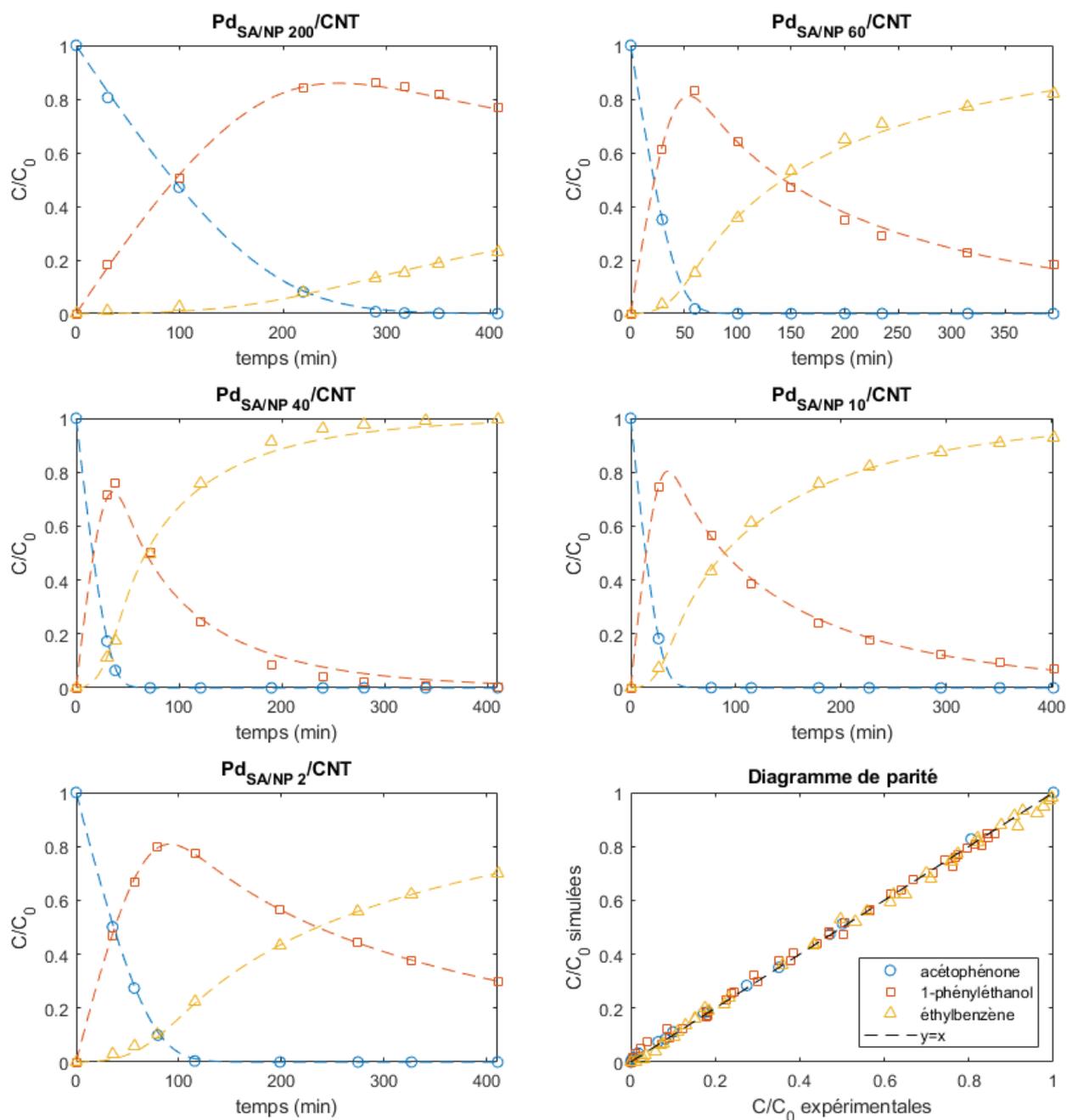


Figure 3-16 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de l'acétophénone catalysée par la série Pd/CNT (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H_2 , ratio substrat/cata = 3000).

La Figure 3-17 montre l'évolution de ces constantes cinétique obtenue pour le modèle de Langmuir-Hinshelwood retenu en fonction du ratio SA/NP : on observe que l'optimal de ce ratio pour maximiser l'activité catalytique est différent pour ces deux types de réaction avec un optimal en hydrogénation observé pour le catalyseur $Pd_{SA/NP\ 10}/CNT$ ($13100\ h^{-1}$) contre un optimal en hydrogénolyse observé pour le catalyseur $Pd_{SA/NP\ 40}/CNT$ ($28100\ h^{-1}$). Le ratio optimal de 10 pour l'étape d'hydrogénation montre une activité catalytique 4 fois supérieure à

celle observée pour le catalyseur Pd_{SA/NP 2}/CNT riche en NP (3260 h⁻¹) et 7 fois supérieure à celle observée pour le catalyseur Pd_{SA/NP 200}/CNT riche en SA (1940 h⁻¹). Cet effet est d'autant plus marqué pour l'étape d'hydrogénolyse avec un ratio optimal de 40 qui montre une activité catalytique 6 fois supérieur à celui observé pour le Pd_{SA/NP 2}/CNT (4510 h⁻¹) et 18 fois supérieur à celui observé pour le catalyseur Pd_{SA/NP 200}/CNT (1600 h⁻¹). Un mécanisme d'activation de l'hydrogène par les NP associé à une activation du substrat organique par les SA et une diffusion de surface de l'hydrogène activé depuis les NP vers les SA qui activent davantage les liaisons C=O et C-OH semble expliquer cette coopération entre SA et NP. Cette différence de ratio optimal pourrait s'expliquer par les vitesses de réactions observées plus faibles pour l'étape d'hydrogénolyse, nécessitant un apport plus lent d'hydrogène activé depuis les NP et donc un ratio SA/NP plus haut pour assurer cet apport suffisant.

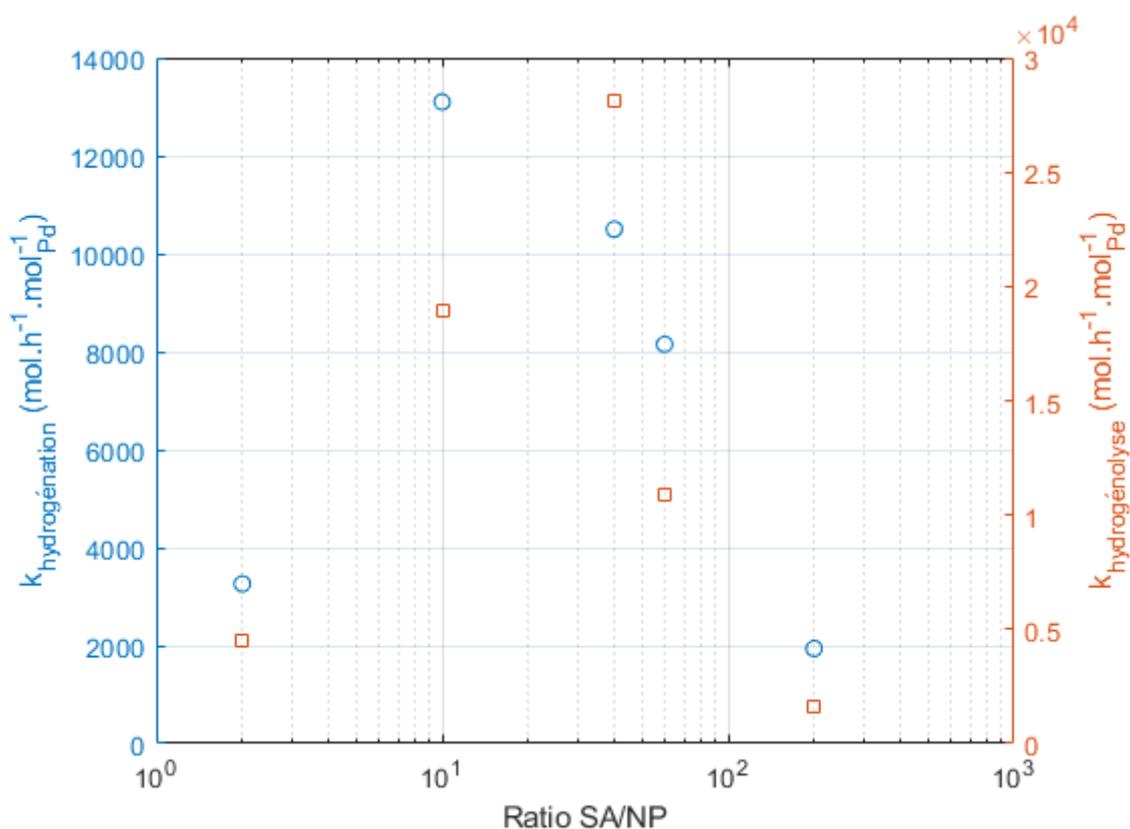


Figure 3-17 : Evolution des constantes cinétiques de l'hydrogénation de l'acétophénone vers le 1-phényléthanol et l'hydrogénolyse du 1-phényléthanol vers l'éthylbenzène en fonction du ratio SA/NP pour la série Pd/CNT (0,2M acétophénone dans éthanol, 60°C, 5 bars H₂, ratio substrat/cata = 3000 avec ajout de 200mg de CNT).

3.3.4 Etendre l'étude du ratio SA/NP pour l'hydrogénation et l'isomérisation de la (R)-(-)-Carvone

La (R)-(-)-carvone est un composé chiral bio disponible qui est intéressant pour la synthèse de l' α -phellandrène [9], [10]. Dans cette voie de synthèse multi étape, la première étape est l'hydrogénation de la fonction alcène terminale menant au carvotanacétone (Figure 3-18). Cette réaction est très sélective en catalyse par le platine dans des conditions douces [10]. Nous allons étudier les performances des catalyseurs au palladium pour cette réaction afin de voir si le palladium permet d'obtenir de bonnes performances catalytiques pour cette réaction et étudier si le ratio entre SA et NP influence également cette réaction d'hydrogénation. La réactivité de la (R)-(-)-carvone en conditions d'hydrogénation catalysée par le palladium est réalisée pour une concentration en substrat initial de 0,2M en utilisant le n-heptane comme solvant. Les températures et les pressions de l'étude sont de 50 °C et de 10 bars respectivement. On s'attend à observer principalement des réactions d'hydrogénation des liaisons C=C mais également de l'isomérisation avec formation de composé aromatique, souvent observé en catalyse par le palladium. La liaison C=O étant peu activée contrairement au cas de l'acétophénone (conjuguée avec un cycle aromatique), on ne s'attend pas à observer d'hydrogénation de cette dernière (Figure 3-18).

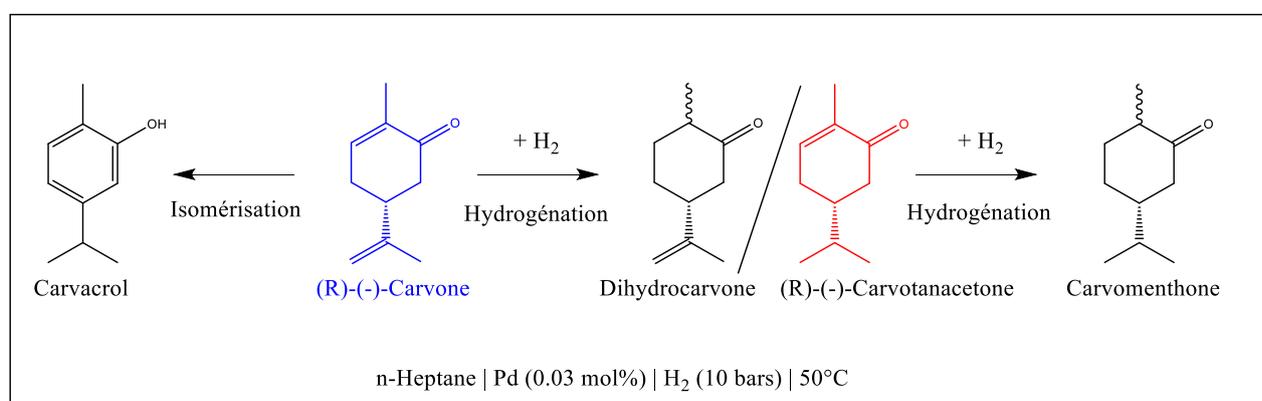


Figure 3-18 : Schéma de réactions de la (R)-(-)-Carvone catalysée par Pd en conditions d'hydrogénation

Le même catalyseur commercial de références Pd/AC Escat est employé pour opérer cette hydrogénation. On observe expérimentalement des réactions d'hydrogénation de liaisons C=C menant aux intermédiaires semi-hydrogénés (cis/trans)-dihydrocarvone et (R)-(-)-carvotanacétone en compétition avec une réaction d'isomérisation menant au carvacrol. Les intermédiaires partiellement hydrogénés sont ensuite de nouveau hydrogénés pour donner la (cis/trans)-carvomenthone, mais aucune hydrogénation de liaison C=O n'a été observée (Figure 3-19).

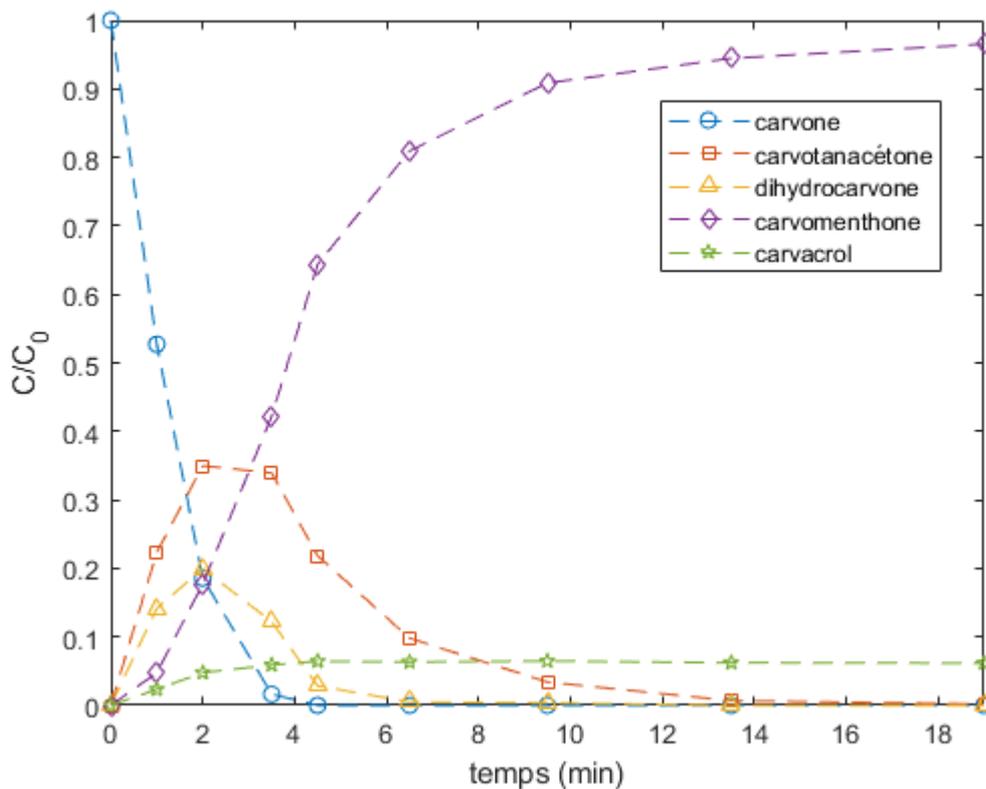


Figure 3-19 : Profil de composition lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-Carvone catalysée par Pd/AC Escat (0,2M (R)-(-)-Carvone, 50°C, 10 bars H₂, ratio substrat/Pd = 1000 mol/mol)

Le profil de consommation d'hydrogène dans la réserve permet de calculer la somme des vitesses des réactions d'hydrogénation initiales. Cette vitesse n'est pas linéaire en fonction du ratio SA/NP comme le montre la Figure 3-20. De manière analogue à l'étude de l'hydrogénation de l'acétophénone, on remarque deux optimums d'activité catalytique en hydrogénation pour les catalyseurs Pd_{SA/NP 10}/CNT et Pd_{SA/NP 40}/CNT qui montrent des activités catalytiques de 9770 h⁻¹ et 10510 h⁻¹ respectivement. Ces activités sont 4 fois supérieures à celle obtenue pour le catalyseur riche en NP Pd_{SA/NP 2}/CNT (2590 h⁻¹) et 35 fois supérieures à celle obtenue le catalyseur riche en SA Pd_{SA/NP 200}/CNT (290 h⁻¹). Un mécanisme analogue d'activation de l'hydrogène par les NP qui diffuse vers les SA activant la fonction à hydrogéner semble également être la raison de ce phénomène. Un tel effet de coopération a déjà été observé pour ces mêmes catalyseurs Pd/CNT au ratio SA/NP contrôlé pour l'hydrogénation du myrcène, un composé insaturé présenter plusieurs liaisons alcènes à hydrogéner [1]. Dans cette étude de l'hydrogénation du myrcène, les auteurs rapportent une activité optimale pour le catalyseur présentant un ratio entre SA et NP de 10. Cette activité est 5 fois supérieure à celle du catalyseur riche en NP et 24 fois par rapport à celle du catalyseur riche en SA, ce qui est cohérents avec nos résultats.

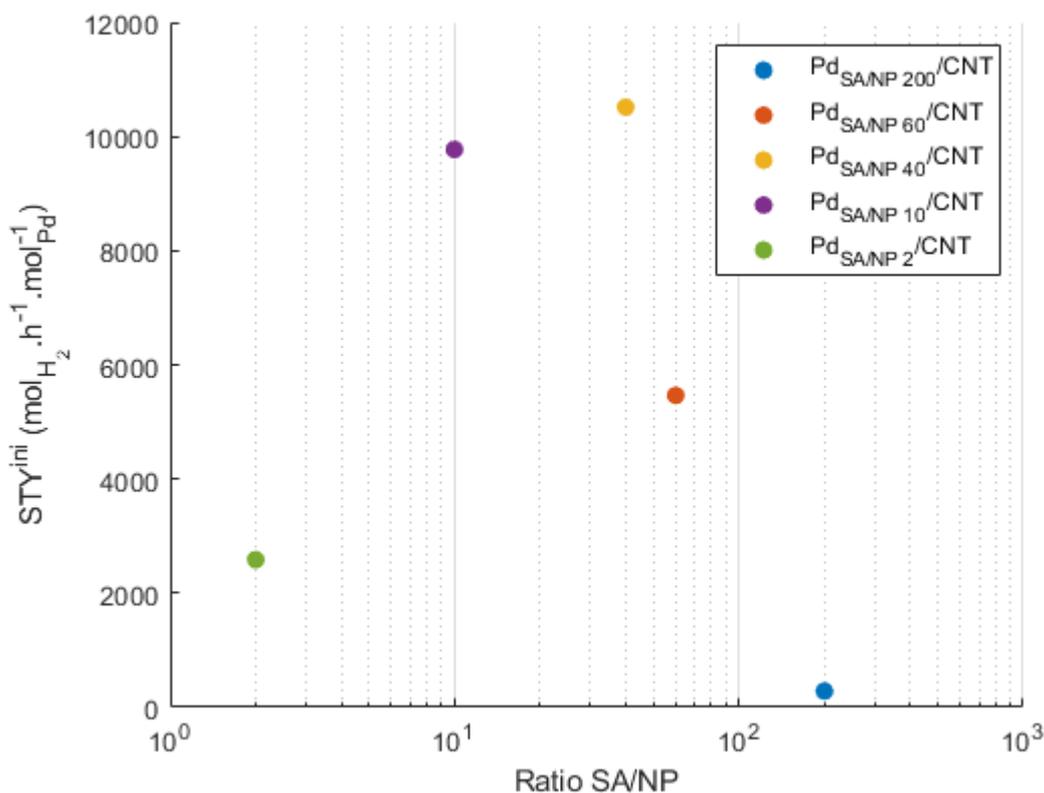


Figure 3-20 : Evolution de la vitesse de consommation d'hydrogène en fonction du ratio SA/NP lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone (0,2M (R)-(-)-Carvone, 50°C, 10 bars H₂, ratio substrat/Pd = 1000 mol/mol).

Lors de l'emploi de la série Pd/CNT, on remarque un comportement différent par rapport au catalyseur commercial de référence Pd/AC Escat : très peu de dihydrocarvone n'est détectée pendant la réaction mais les sélectivités vers le carvotanacétone restent relativement faibles (40%) du fait d'une réaction d'isomérisation pour donner le carvacrol plus importante (Figure 3-22). La comparaison du profil de consommation du substrat et de production de carvacrol permet de déterminer la vitesse de réaction pour ces deux types de réaction. Les profils de composition de la phase liquide montrent que la réaction d'isomérisation de la (R)-(-)-Carvone en carvacrol s'effectuent uniquement lorsque du réactif est présent. Le calcul pour des niveaux inférieurs à 20% de conversion permet d'obtenir l'activité catalytique initiale de la réaction d'isomérisation. Comme le montre la Figure 3-21, on observe deux optimums d'activités catalytiques pour les catalyseurs présentant les ratios SA/NP de 10 et 40, que ce soit pour la réaction d'hydrogénation ou d'isomérisation. On observe dans le cas de la réaction d'isomérisation une activité catalytique 5 fois supérieure pour les catalyseurs présentant un ratio entre SA et NP de 10 et 40 par rapport au catalyseur riche en NP, et 31 fois supérieure par rapport au catalyseur riche en SA. Une étude cinétique plus approfondie pour découpler les différentes réactions d'hydrogénation successive semble nécessaire mais n'a pas été effectuée

puisque les sélectivités vers le carvotanacétone, produit d'intérêt, sont faibles. Nous reviendrons sur cette réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone au chapitre suivant, afin de vérifier si les catalyseurs au ruthénium permettent de meilleures performances catalytiques et/ou de sélectivité vers le produit d'intérêt.

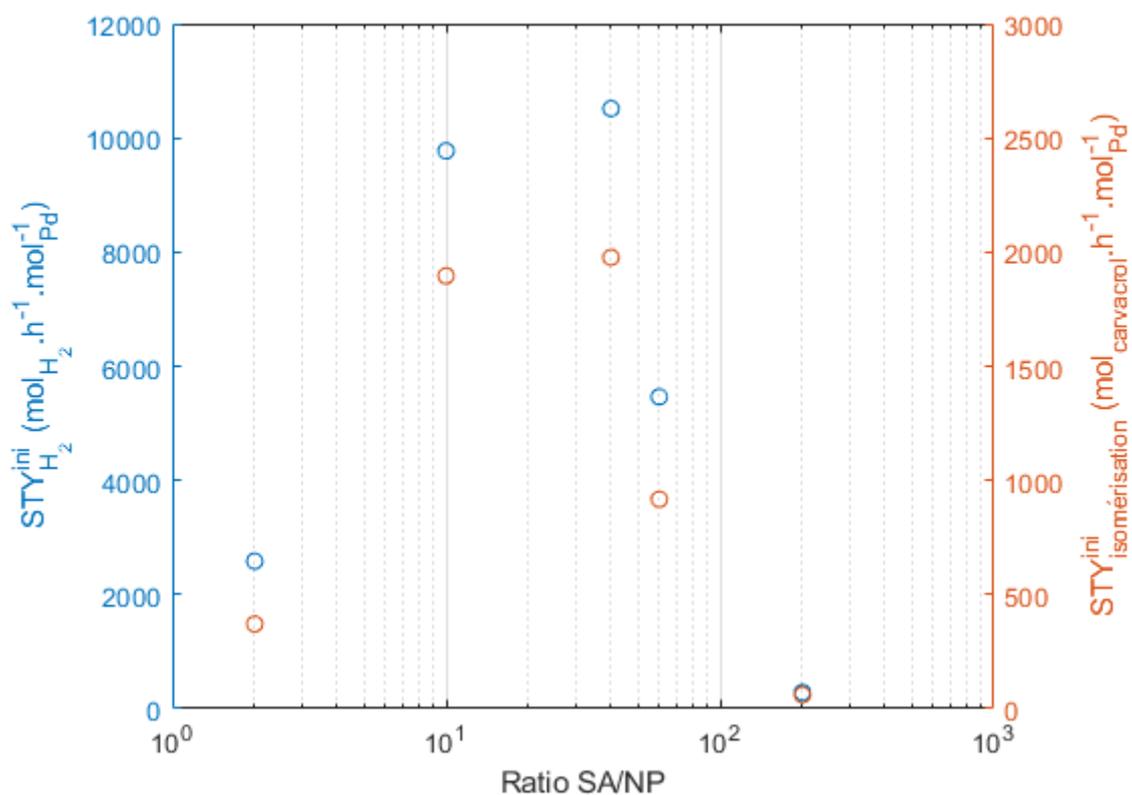


Figure 3-21 : Évolution de l'activité catalytiques pour les réaction d'hydrogénation et d'isomérisation de la (R)-(-)-carvone catalysées par la série Pd/CNT en fonction du ratio SA/NP (0,2M (R)-(-)-carvone dans n-heptane, 50°C, 10 bars H₂ et ratio substrat/cata = 3000).

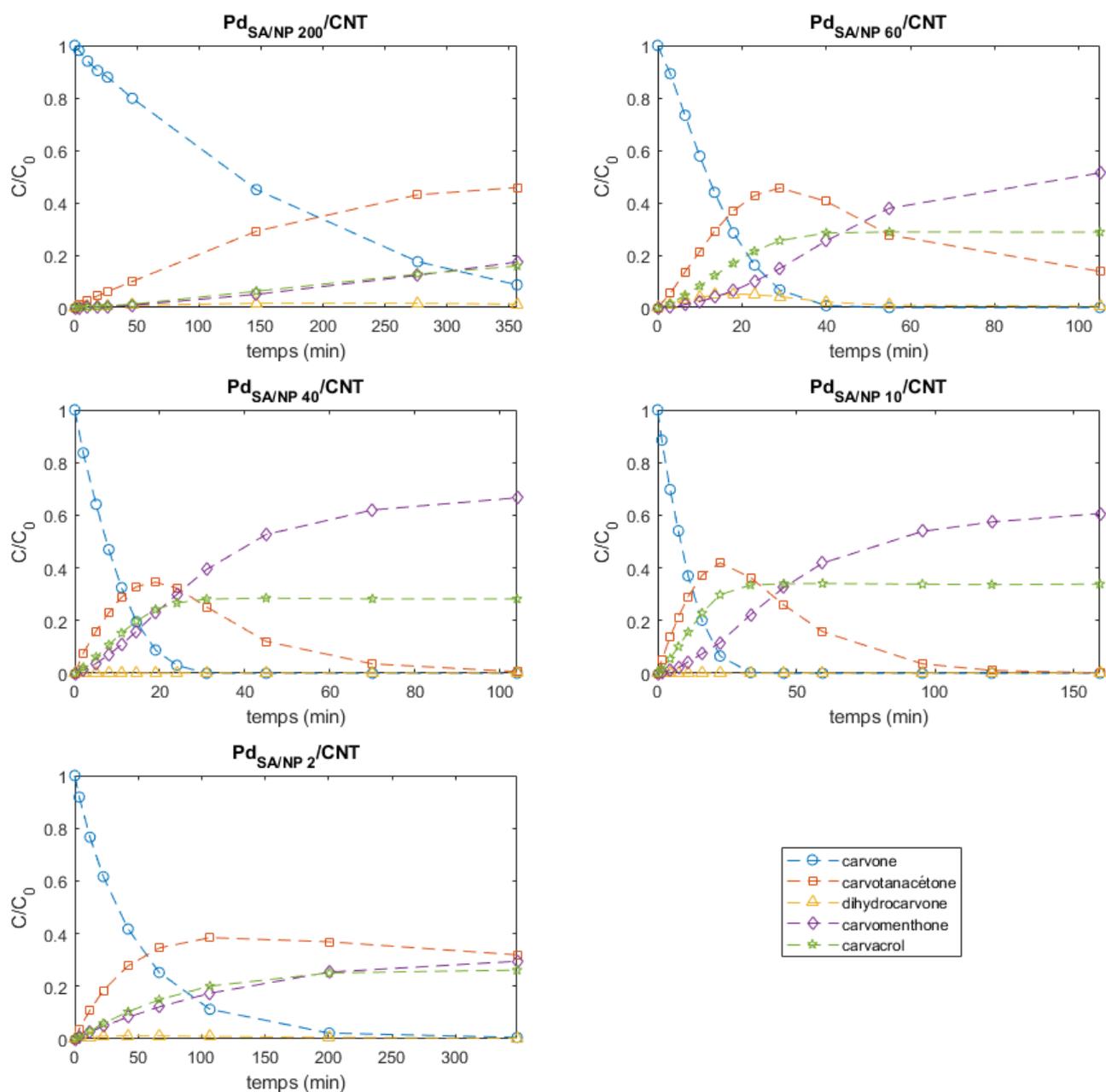


Figure 3-22 : Profil de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone catalysée par la série Pd/CNT (0,2M (R)-(-)-Carvone, 50°C, 10 bars H₂, ratio substrat/Pd = 1000 mol/mol).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élargi la synergie entre SA et NP de palladium supporté sur des nanotubes de carbone. Nous avons d'abord étudié la réactivité rencontrée pour l'hydrogénation de l'acétophénone et l'hydrogénolyse du 1-phényléthanol. Lorsque l'on s'intéresse à l'activité catalytique mesurée sur la consommation initiale en hydrogène, deux optimum d'activités pour des ratios SA/NP de 10 et 40 sont obtenus. L'étude de cette réaction par un catalyseur commercial a permis d'élucider la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood la plus adaptée pour modéliser le comportement de ces réactions, et montre un mécanisme différent de compétition et d'activation de l'hydrogène pour les deux réactions. En utilisant ce modèle, le découplage cinétique de chacune des réactions d'hydrogénation et d'hydrogénolyse montre que le ratio SA/NP de 10 est l'optimum en termes d'activité catalytique pour la réaction d'hydrogénation alors que le ratio SA/NP de 40 est un optimum pour la réaction d'hydrogénolyse. Ces observations sur ces optimum de ratio SA/NP ont également été rencontrés pour l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone, où les ratios SA/NP de 10 et 40 montrent des optimums d'activités catalytiques pour la réaction d'hydrogénation mais aussi pour la réaction d'isomérisation. Malheureusement les sélectivités vers le carvotanacétone restent faibles en catalyse par le palladium sur cette réaction d'intérêt qu'est l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone. Nous verrons alors dans le chapitre suivant si cette synergie entre SA et NP peut être élargie en catalyse par le ruthénium à l'aide de la série de catalyseurs Ru/CNT. Nous étudierons également leur réactivité pour l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone et vérifier si de meilleures sélectivités vers le carvotanacétone sont obtenus en catalyse par le ruthénium.

3.6 Références

- [1] C. Rivera-Cárcamo, I. C. Gerber, I. del Rosal, B. Guicheret, R. Castro Contreras, L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, B. F. Machado, J. Audevard, C. de Bellefon, R. Philippe, et P. Serp, « Control of the single atom/nanoparticle ratio in Pd/C catalysts to optimize the cooperative hydrogenation of alkenes », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 3, p. 984-999, 2021, doi: 10.1039/D0CY01938K.
- [2] L. Vanoye, B. Guicheret, C. Rivera-Cárcamo, R. Castro Contreras, C. de Bellefon, V. Meille, P. Serp, R. Philippe, et A. Favre-Réguillon, « Process intensification of the catalytic hydrogenation of squalene using a Pd/CNT catalyst combining nanoparticles and single atoms in a continuous flow reactor », *Chem. Eng. J.*, vol. 441, p. 135951, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135951.
- [3] C. Rivera-Cárcamo, I. C. Gerber, I. del Rosal, B. Guicheret, R. Castro Contreras, L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, B. F. Machado, J. Audevard, C. de Bellefon, R. Philippe, et P. Serp, « Control of the single atom/nanoparticle ratio in Pd/C catalysts to optimize the cooperative hydrogenation of alkenes », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 3, p. 984-999, 2021, doi: 10.1039/D0CY01938K.

-
- [4] L. Kuai, Z. Chen, S. Liu, E. Kan, N. Yu, Y. Ren, C. Fang, X. Li, Y. Li, et B. Geng, « Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 48, 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13941-5.
- [5] M. Bejblová, P. Zámotný, L. Červený, et J. Čejka, « Hydrogenation and Hydrogenolysis of Acetophenone », *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 68, n° 10, p. 1969-1984, 2003, doi: 10.1135/cccc20031969.
- [6] I. Bergault, M. V. Rajashekharam, R. V. Chaudhari, D. Schweich, et H. Delmas, « Modeling and comparison of acetophenone hydrogenation in trickle-bed and slurry airlift reactors », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, n° 21-22, p. 4033-4043, 1997, doi: 10.1016/S0009-2509(97)00246-7.
- [7] D. R. Aireddy et K. Ding, « Heterolytic Dissociation of H₂ in Heterogeneous Catalysis », *ACS Catal.*, vol. 12, n° 8, p. 4707-4723, 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c00584.
- [8] L. Kuai, Z. Chen, S. Liu, E. Kan, N. Yu, Y. Ren, C. Fang, X. Li, Y. Li, et B. Geng, « Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 48, 2020, doi: 10.1038/s41467-019-13941-5.
- [9] A. Sen et W. Grosch, « The synthesis of enantiomerically pure (S)(+)- α -phellandrene from (R)(-)-carvone », *Flavour Fragr. J.*, vol. 5, n° 4, p. 233-234, 1990, doi: 10.1002/ffj.2730050409.
- [10] S. J. Miller, H. Ishitani, Y. Furiya, et S. Kobayashi, « High-Throughput Synthesis of (S)- α -Phellandrene through Three-Step Sequential Continuous-Flow Reactions », *Org. Process Res. Dev.*, vol. 25, n° 2, p. 192-198, 2021, doi: 10.1021/acs.oprd.0c00391.

Chapitre 4. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au ruthénium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation

3.1 Introduction

Dans ce chapitre sera présenté la caractérisation ainsi que l'étude des réactivités de la série de catalyseurs au ruthénium supportés par nanotubes de carbone Ru/CNT présentant des SA et des NP en ratio contrôlés. Dans un premier temps nous nous intéresserons à la caractérisation de ces catalyseurs, afin de déterminer leurs ratios en nombre entre SA et NP et l'état de valence des espèces métalliques résultant de l'interaction métal-support par XPS. Des essais de chimie sorption d'hydrogène ont été menée afin d'essayer de quantifier les sites actifs qui permettent d'activer l'hydrogène. Nous verrons également la caractérisation des performances de transfert de matière du réacteur cuve agitée opéré en semi-batch. Dans un second temps nous nous intéresserons à l'études des performances catalytiques de la série Ru/CNT en conditions de réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one afin d'évaluer si la coopération entre SA et NP observée dans le cas du palladium pour l'hydrogénation de fonction cétone peut être étendue au cas du ruthénium. Le comportement de cette réaction sera d'abord exploré à l'aide d'un catalyseur commercial de référence afin d'étudier l'influence des conditions opératoires sur les performances de la réaction d'hydrogénation. Ensuite, un modèle en accord avec ces observations sera choisi afin de pouvoir découpler les activités catalytiques des différentes réactions d'hydrogénation rencontrées. L'influence du ratio entre SA et NP sur les performances catalytiques observées pour cette réaction sera finalement discuté. Nous verrons que cette discussion semble indiquer que la coopération entre SA et NP pour l'hydrogénation de fonctions aromatique et cétone en catalyse par le ruthénium n'est pas observée dans nos conditions, alors nous aborderons brièvement les autres pistes d'influence de cette réaction par l'emploi de SA. Enfin et pour donner suite aux faibles performances des catalyseurs au palladium obtenues pour l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone, nous évaluerons les performances des catalyseurs de la série Ru/CNT pour cette hydrogénation, et vérifierons si la coopération entre SA et NP de ruthénium est observée pour l'hydrogénation de fonction alcène. Chaque étude de réactivité sera accompagnée de l'hygiène de génie des procédés, c'est-à-dire de la caractérisation des performances de transfert gaz-liquide pour les conditions de réactions

rencontrées, ainsi que de l'estimation des performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne.

3.2 Caractérisation de la série de catalyseurs Ru/CNT et des performances de transfert du réacteur

La série de catalyseur Ru/CNT est composée de 5 catalyseurs employant deux schémas de synthèse dont la charge massique en ruthénium cible les composant est de 1,5% . Le premier schéma de synthèse concerne les 4 catalyseurs Ru_{SA/NP 80}/CNT, Ru_{SA/NP 60}/CNT, Ru_{SA/NP 40}/CNT et Ru_{SA/NP 20}/CNT et emploie la création de vacances dans le réseau carboné des nanotubes afin de stabiliser des SA qui coexistent avec des NP par imprégnation successives. Le deuxième schéma est plus classique et concerne le catalyseur Ru_{SA/NP 10}/CNT , il n'utilise pas cette création de vacances afin de déposer principalement des NP. Nous allons aborder dans cette partie la caractérisation de ces 5 catalyseurs de la série Ru/CNT ainsi que d'un catalyseur commercial de référence Ru/AC chargé à 5% massique en ruthénium. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la caractérisation des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions de réaction d'hydrogénation où les performances de ces catalyseurs sont évaluées.

3.2.1 Caractérisation de la série de catalyseurs Ru/CNT

Les charges en ruthénium des catalyseurs de la série Ru/CNT ont été mesurées par ICP : des charges entre 1,2% et 1,5% sont obtenues (Tableau 4-1). La charge la plus faible de 1,2% est obtenue pour le catalyseur Ru_{SA/NP 80}/CNT réalisé en une unique imprégnation de ruthénium dans les vacances du réseau carboné. Cette charge légèrement plus faible peut être expliquée par un nombre insuffisant de vacances dans la structure carbonée pour ancrer la totalité de la charge cible sous forme de SA. Concernant les autres catalyseurs de la série Ru/CNT, les charges obtenues entre 1,3% et 1,5% sont plus proches de la valeur cible de 1,5%, la différence pouvant être due à l'erreur expérimentales de pesée des précurseurs en boîte à gants. Ensuite, la caractérisation par STEM-HAADF des catalyseurs de la série Ru/CNT dont un exemple d'image de microscopie est présenté dans la Figure 4-1 permet la mesure des tailles de particules pour en effectuer la distribution (Figure 4-2) ainsi que la mesure du ratio en nombre entre SA et NP (Tableau 4-1). Cette imagerie par STEM-HAADF a été effectuée après réduction sous un flux d'hydrogène pendant 2h à une température de 200°C. Concernant les catalyseurs Ru_{SA/NP 80}/CNT, Ru_{SA/NP 60}/CNT, Ru_{SA/NP 40}/CNT et Ru_{SA/NP 20}/CNT, on observe que les ratios entre SA et NP augmentent lorsque le nombre d'imprégnations augmente, passant de

80 pour 1 imprégnation à 20 pour 4 imprégnations. Contrairement au cas du palladium abordé au chapitre 3, l'appareillage de microscopie employé possède une résolution plus faible ce qui pourrait expliquer les ratios SA/NP plus faibles mesurés dans le cas du ruthénium. La température de réduction de 200°C diffère également de celle employée dans le cas du palladium (80°C), ce qui pourrait également expliquer les ratios plus faibles obtenus dans le cas du ruthénium. Cette température a été fixée par les observations expérimentales lors de l'opération de ces catalyseurs en conditions d'hydrogénation (renvoi section). Le catalyseur Ru_{SA/NP 10}/CNT montre un ratio SA/NP plus élevé que dans le cas du palladium ou celui-ci était de 2. Cette différence peut également être expliquée par la température de réduction qui diffère (300°C dans le cas de Pd_{SA/NP 2}/CNT), mais également par la charge plus faible en ruthénium de 1,5% massique contre 2,0% massique dans le cas du catalyseur Pd_{SA/NP 2}/CNT. Les distributions de tailles de particules obtenues après caractérisation par STEM-HAADF montre des distributions assez étroite pour les catalyseurs Ru_{SA/NP 80}/CNT à Ru_{SA/NP 20}/CNT, avec une taille de particule moyenne entre 1.0 et 1,2 nm, bien plus proche entre elles que dans le cas de la série Pd/CNT où elles se situaient entre 0,5 et 1,1 nm. Les différences de tailles moyennes obtenues peuvent également être dues à la température de réduction plus élevée qui pourrait faire migrer une partie de SA vers les NP, augmentant la taille de celles-ci. Ces tailles moyennes de particules permettent de déterminer une dispersion des NP qui varie légèrement entre 92% pour le catalyseur Ru_{SA/NP 80}/CNT et 79% pour le catalyseur Ru_{SA/NP 20}/CNT (Tableau 4-1). Pour le catalyseurs Ru_{SA/NP 10}/CNT, une distribution moins étroite avec une tailles moyenne de particules de 1,6 nm est obtenue résultant en une dispersion plus faible de 61%, ce qui est cohérent avec le cas du palladium. Le ratio SA/NP et la taille moyenne de particules pour chaque catalyseur permet de déterminer la fraction atomique (en nombre d'atome) présent sous forme de SA qui se situe entre 70% pour le catalyseur Ru_{SA/NP 80}/CNT le plus riche en SA et 6% pour le catalyseur Ru_{SA/NP 10}/CNT le plus riche en NP (Tableau 4-1).

La mesure du ratio entre SA et NP réalisée par caractérisation STEM-HAADF n'est cependant qu'une mesure locale, une caractérisation par XPS a donc été menée afin d'appréhender de manière plus globale le type de phase active (SA ou NP) pour la série de catalyseur Ru/CNT. La déconvolution du spectre de l'orbitale X de Ru permet de mesurer la proportion relative entre les espèces partiellement oxydées Ru^{δ+} donc le pic caractéristique se situe à XeV et les espèce Ru⁰ métallique dont le pic caractéristique se situe à XeV. La proportion de SA va davantage contribuer dans la proportion relative de Ru^{δ+}, résultant de l'interaction métal-

support forte pour ces SA. Au contraire la présence de NP pour laquelle cette interaction métal-support est plus faible va davantage contribuer dans la proportion relative de Ru^0 .

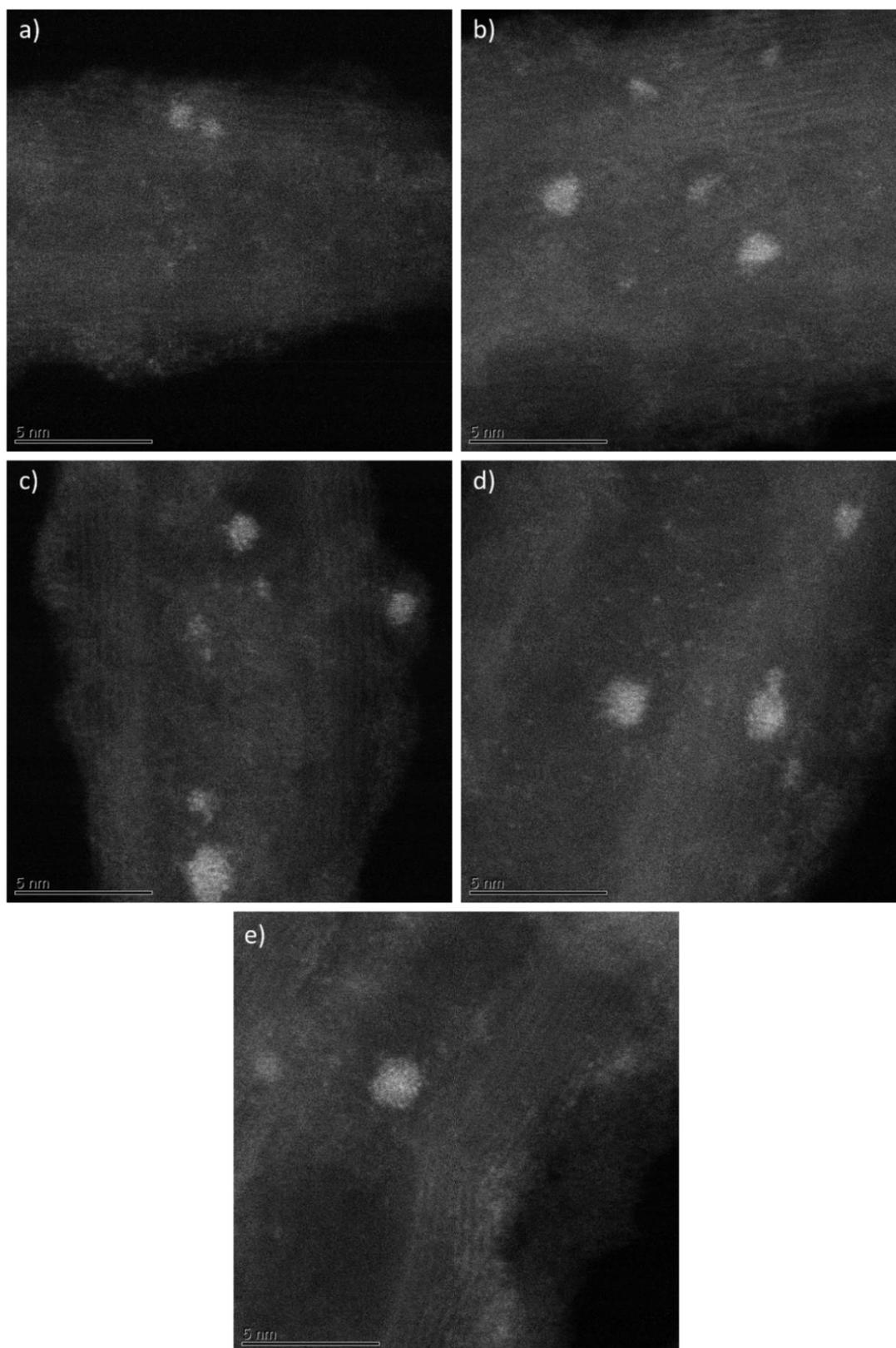


Figure 4-1 : Micrographe STEM-HAADF des catalyseurs Ru/CNT : a) $Ru_{SANP\ 80}/CNT$; b) $Ru_{SANP\ 60}/CNT$; c) $Ru_{SANP\ 40}/CNT$; d) $Ru_{SANP\ 20}/CNT$ et e) $Ru_{SANP\ 10}/CNT$. Echelle 5 nm.

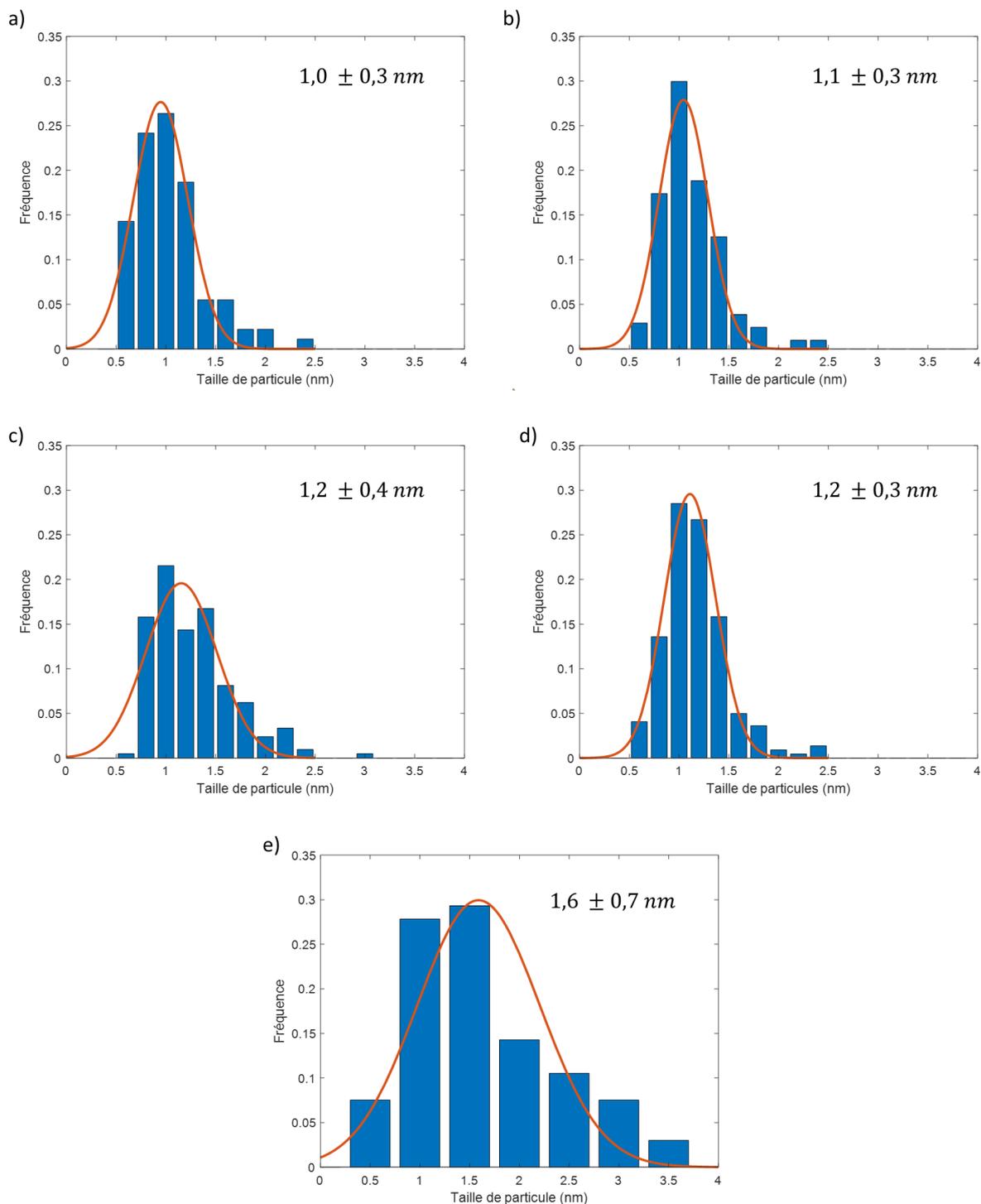


Figure 4-2 : Distribution de taille de particules des catalyseurs Ru/CNT : a) $Ru_{SA/NP\ 80}/CNT$; b) $Ru_{SA/NP\ 60}/CNT$; c) $Ru_{SA/NP\ 40}/CNT$; d) $Ru_{SA/NP\ 20}/CNT$ et e) $Ru_{SA/NP\ 10}/CNT$.

Afin de tenter d'évaluer l'influences de la présence de SA en plus ou moins grande quantité sur la capacité des catalyseurs à interagir avec l'hydrogène gazeux, des mesure de chimie sorption d'hydrogène ont été menées sur les catalyseurs $Ru_{SA/NP\ 80}/CNT$, $Ru_{SA/NP\ 20}/CNT$ et $Ru_{SA/NP\ 10}/CNT$. Cette mesure est effectuée après un tirage sous vide à une température de 200°C pour

éliminer l'hydrogène présent en surface du ruthénium due à la réduction des catalyseur sont flux d'hydrogène, puis une première isotherme à 75°C de chimie sorption est effectuée, permettant de quantifier la totalité de l'hydrogène pouvant être adsorbée $Q_{H_2}^{tot}$. La Figure 4-3 montre que les catalyseurs $Ru_{SA/NP\ 80}/CNT$ et $Ru_{SA/NP\ 20}/CNT$ possèdent une isotherme de chimie sorption similaire malgré leur différences de ratio SA/NP. Au contraire et de manière étonnante, le catalyseur $Ru_{SA/NP\ 10}/CNT$ montre une capacité à chimisorber l'hydrogène bien plus faible malgré la présence d'une plus grande proportion de NP (Figure 4-3), cette quantité étant plus faible d'un facteur 6,6. Cette différence pourrait être expliquée par une température de réduction trop faible, résultant en la présence de RuO au sein des NP. Ensuite, après une étape de tirage sous vide à cette même température de 75°C, une isotherme de chimie sorption est de nouveau mesurée afin de mesurer la quantité réversible d'hydrogène chimisorbée à cette température. Dans ce cas les catalyseurs $Ru_{SA/NP\ 80}/CNT$ et $Ru_{SA/NP\ 20}/CNT$ montrent des isothermes différentes avec une quantité chimisorbée d'hydrogène plus faible pour un ratio SA/NP de 20 par rapport au ratio SA/NP de 80 et le catalyseur $Ru_{SA/NP\ 10}/CNT$ montre une quantité réversible d'hydrogène chimisorbée très faible et proche de la limite de détection. Cette différence de comportement pour ce catalyseur sera à prendre en compte lors de la discussion sur les différences de réactivité observées pour les catalyseurs de la série Ru/CNT.

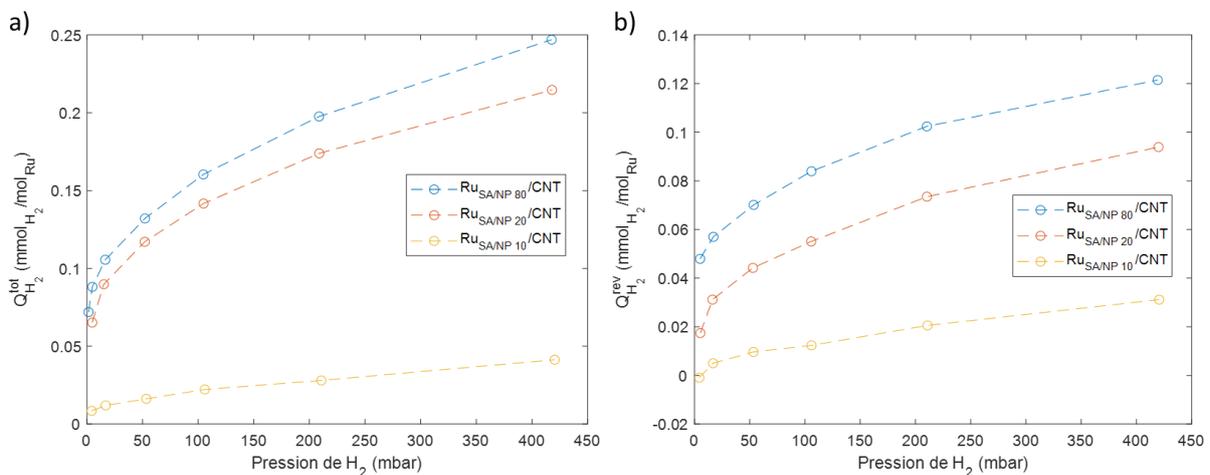


Figure 4-3 : Isothermes de chimie sorption d'hydrogène pour les catalyseurs Ru/CNT : a) Quantité total de sorption d'hydrogène et b) quantité réversible d'adsorption d'hydrogène. (75°C)

Chapitre 4. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au ruthénium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation

Tableau 4-1 : Propriétés des catalyseurs au ruthénium : charge massique mesurée par ICP, surface spécifique du support mesurée par BET, ratio SA/NP et taille de particules moyenne mesurée par STEM-HAADF.

Catalyseur	ICP	BET	STEM-HAADF			
	%Pd massique	Surface spécifique (m ² /g)	Taille moyenne de particules	% atomique de SA	Ratio SA/NP	Dispersion des NP
Ru/AC	5,0%	850	1,3 ± 0,3	-	-	73%
Ru _{SA/NP 10} /CNT	1,3%	210	1,6 ± 0,7	6%	10	61%
Ru _{SA/NP 20} /CNT	1,5%		1,2 ± 0,3	25%	20	79%
Ru _{SA/NP 40} /CNT	1,5%		1,2 ± 0,4	39%	40	79%
Ru _{SA/NP 60} /CNT	1,4%		1,1 ± 0,3	56%	60	85%
Ru _{SA/NP 80} /CNT	1,2%		1,0 ± 0,1	70%	80	92%

3.2.2 Mesure des capacités de transfert de matière gaz-liquide et appréciation du régime chimique

La mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide du réacteur est nécessaire afin d'assurer l'absence de limitations de transfert de l'hydrogène provenant du nuage gazeux. Les performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne au solide catalytique nécessitent également d'être estimées afin de vérifier que les mesures de vitesse de réaction sont effectuées en régime chimique. Tout d'abord les capacités de transfert de matière gaz-liquide sont mesurées dans les conditions de réaction de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one, puis d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone.

3.2.2.1 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one

Les performances du transfert de matière gaz-liquide sont mesurée dans les conditions de la réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one où la série de catalyseur Ru/CNT a été employée : à 180°C sous 30 bars d'hydrogène pour une solution de 4-phénylbutan-2-one de 0,2M dans le n-heptane. Dans ces conditions, le réacteur cuve agitée opérée en semi-batch possédant une contenance de 200 mL est rempli de 120mL de phase liquide et l'agitation appliquée est de 1200 tr/min. La vitesse de consommation la plus élevée de 7,1 mol.h⁻¹.L_{liq}⁻¹ est obtenue lors du test catalytique en employant le catalyseur Ru/AC avec une charge de 0,2mol% de Ru. Ces conditions sont reproduites sans catalyseur et le suivi de la consommation de pression dans la réserve permet de régresser le coefficient de transfert de matière $k_L a$ ainsi que la concentration de saturation en hydrogène $C_{H_2}^{sat}$ (Figure 4-4). Une valeur du coefficient $k_L a = 1500 \text{ h}^{-1}$ caractéristique des performances du réacteur est obtenu et la concentration de saturation de l'hydrogène à 180°C sous 30 bars d'hydrogène dans la solution à 0,2M en 4-phénylbutan-2-one dans le n-heptane est estimée 270 mol.m⁻³.L. Ces données permettent d'obtenir la vitesse maximale de transfert entre ces deux phases de $F_{max}^{G-L} 48,6 \text{ mol.h}^{-1}$, soit une vitesse maximale de consommation d'hydrogène de 405 mol.h⁻¹.L_{liq}⁻¹. Cette vitesse maximale permet d'estimer une fraction de résistance au transfert gaz-liquide de 1,7% soit bien inférieure aux 5% permettant d'assurer l'absence de limitation de transfert de matière gaz-liquide.

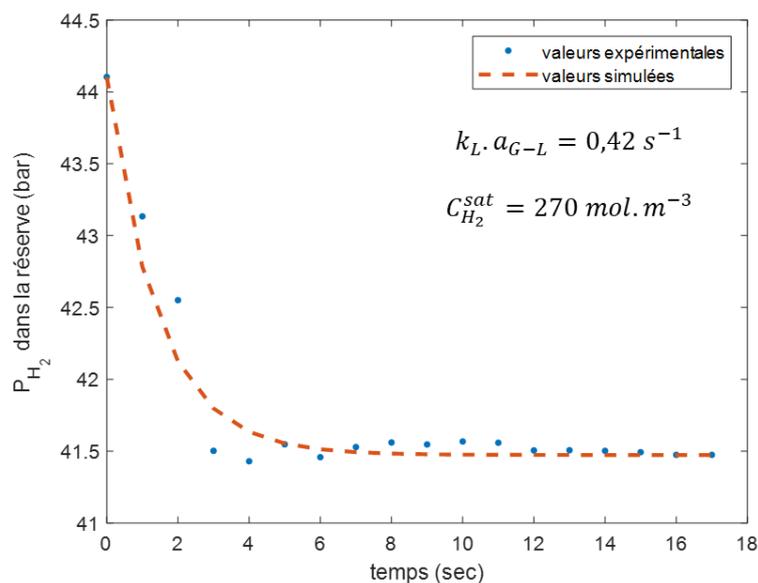


Figure 4-4 : Mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one (0,2M 4P2B dans n-heptane, 180°C, 30 bars H₂).

L'estimation des performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne est effectuée à posteriori et montre que ces transferts de matière ne sont pas limitant, avec des fractions de résistances externes f_{ex}^{L-S} inférieures à 5 % dans tous les cas (Tableau 4-2). Le critère de Weisz-Prater ϕ' est toujours inférieur à 1 dans cette étude, résultant en un facteur d'efficacité surfacique η_{su} de 1 et donc de l'absence de limitation de transfert de matière interne au grain de catalyseur (Tableau 4-3). Les performances catalytiques mesurées sont donc dues au régime chimique uniquement. Il faut cependant noter que la concentration de saturation de l'hydrogène et la concentration en substrat organique sont proches, il serait donc nécessaire de répéter ces calculs en considérant les propriétés de diffusion du 4-phénylbutan-2-one qui sont plus faibles que celle de l'hydrogène. L'estimation de telles propriété n'est pas triviale, et au vue des fractions fraction de résistance au transfert liquide-solide externe et des critères de Weisz-Prater qui sont très faibles, la conclusion serait inchangée.

Tableau 4-2 : Estimation de la fraction de résistance externe au transfert de matière liquide-solide pour l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 180°C, 30 bars H₂).

Catalyseur	STY ^{max,L-S} (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	f _{ex} ^{L-S}
Ru _{SA/NP 10} /CNT	6,39E+09	380	0,00001%
Ru _{SA/NP 20} /CNT	6,39E+09	2400	0,00004%
Ru _{SA/NP 40} /CNT	6,39E+09	2247	0,00004%
Ru _{SA/NP 60} /CNT	6,39E+09	1863	0,00003%
Ru _{SA/NP 80} /CNT	6,39E+09	1410	0,00002%
Ru/AC	8,42E+07	17835	0,02%

Tableau 4-3 : Estimation du critère de Weisz-Prater afin d'apprécier les potentielles limitations de transfert de matière interne au solide pour l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 180°C, 30 bars H₂).

Catalyseur	D _{eff} (m ² /h)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	φ'	η _{su}
Ru _{SA/NP 10} /CNT	1,40E-06	380	5E-08	1
Ru _{SA/NP 20} /CNT	1,40E-06	2400	3E-07	1
Ru _{SA/NP 40} /CNT	1,40E-06	2247	3E-07	1
Ru _{SA/NP 60} /CNT	1,40E-06	1863	2E-07	1
Ru _{SA/NP 80} /CNT	1,40E-06	1410	2E-07	1
Ru/AC	4,00E-07	17835	5E-04	1

3.2.2.2 Dans les conditions de la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone

De manière analogue, les performances de transfert de matière gaz-liquide ont été mesurée dans les conditions de réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone où la série de catalyseur Ru/CNT a été employée : à 120°C sous 10 bars d'hydrogène pour une solution de (R)-(-)-carvone de 0,5M dans le n-heptane. Une valeur du coefficient $k_L \cdot a = 4000 \text{ h}^{-1}$ caractéristique des performances du réacteur est obtenu et la concentration de saturation de l'hydrogène à 120°C sous 10 bars d'hydrogène dans la solution à 0,5M en (R)-(-)-carvone dans le n-heptane est estimée $55,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}_L$ (Figure 4-5). En suivant le même raisonnement que précédemment, la vitesse maximale de transfert entre ces deux phases de $F_{\text{max}}^{G-L} 221 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$, soit une vitesse maximale de consommation d'hydrogène de $1800 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}_{\text{liq}}^{-1}$ soit une fraction de résistance au transfert de 0,05% obtenue en considérant la vitesse de consommation d'hydrogène la plus élevée de obtenue pour le catalyseur Ru/AC dans ces conditions ($0,95 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$). La fraction de résistance au transfert de matière externe est alors négligeable.

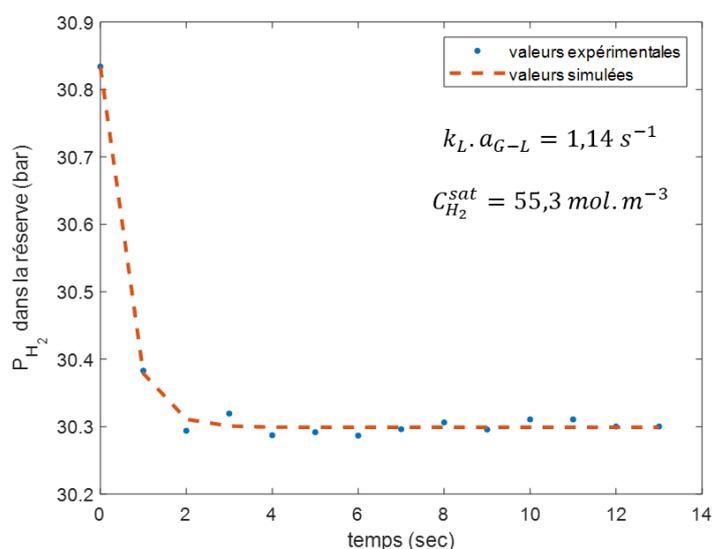


Figure 4-5 : Mesure des performances de transfert de matière gaz-liquide dans les conditions d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone (0,5M carvone dans n-heptane, 120°C, 10 bars H₂).

Chapitre 4. Étude de l'influence du ratio SA/NP pour les catalyseurs au ruthénium sur la réactivité en conditions d'hydrogénation

L'estimation des performances de transfert de matière liquide-solide externe et interne est effectuée à posteriori et montre que ces transferts de matière ne sont pas limitant, avec des fractions de résistances externes f_{ex}^{L-S} inférieures à 5 % dans tous les cas (Tableau 4-4). Le critère de Weisz-Prater ϕ' est toujours inférieur à 1 dans cette étude, résultant en un facteur d'efficacité surfacique η_{su} de 1 et donc de l'absence de limitation de transfert de matière interne au grain de catalyseur (Tableau 4-5).

Tableau 4-4 : Estimation de la fraction de résistance externe au transfert de matière liquide-solide pour l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone (0,5M carvone dans n-heptane, 120°C, 10 bars H₂).

Catalyseur	STY ^{max,L-S} (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	f _{ex} ^{L-S}
Ru _{SA/NP 10} /CNT	1,31E+09	1500	0,0001%
Ru _{SA/NP 20} /CNT	1,31E+09	6830	0,0005%
Ru _{SA/NP 40} /CNT	1,31E+09	2419	0,0002%
Ru _{SA/NP 60} /CNT	1,31E+09	1470	0,0001%
Ru _{SA/NP 80} /CNT	1,31E+09	820	0,00006%
Ru/AC	1,72E+07	7610	0,04%

Tableau 4-5 : Estimation du critère de Weisz-Prater afin d'apprécier les potentielles limitations de transfert de matière interne au solide pour l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone (0,5M carvone dans n-heptane, 120°C, 10 bars H₂).

Catalyseur	D _{eff} (m ² /h)	STY ⁱⁿⁱ (mol.h ⁻¹ .mol _{Ru} ⁻¹)	ϕ'	η_{su}
Ru _{SA/NP 10} /CNT	1,40E-06	1500	9E-07	1
Ru _{SA/NP 20} /CNT	1,40E-06	6830	4E-06	1
Ru _{SA/NP 40} /CNT	1,40E-06	2419	1E-06	1
Ru _{SA/NP 60} /CNT	1,40E-06	1470	9E-07	1
Ru _{SA/NP 80} /CNT	1,40E-06	820	5E-07	1
Ru/AC	4,00E-07	7610	1E-03	1

3.3 Hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one

Le 4-phénylbutan-2-one est un composé volatil odorant bio disponible. Ce composé peut être hydrogéné vers le 4-cyclohexan-2-ol qui possède des propriétés odorantes caractéristiques des fragrances aux notes de muguet très fortes tout en étant bien tolérée par le corps humain, ce qui le rend intéressant pour l'industrie cosmétique et de parfumerie. En effet il permet de substituer en quantités plus faibles des molécules moins bien tolérées par le corps humain et possédant des propriétés odorantes similaires mais moins marquées [1]. Ce substrat présente l'avantage de posséder une fonction carbonyle et une fonction aromatique qui sont non conjuguées, et donc utile pour l'étude de catalyseurs capables d'hydrogéner ces deux types de fonctions organiques tels que le platine [2]–[4], le rhodium [2], [5]–[7] et le ruthénium [6]–[10]. Nous allons ici étudier l'hydrogénation de ce substrat afin de déterminer si la coopération entre SA et NP de palladium peut être étendue au cas du ruthénium pour l'hydrogénation de ces fonctions. Dans un premier temps, nous explorerons la réactivité du ruthénium pour l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one à l'aide de catalyseurs commerciaux de référence Ru/AC et Ru/Al₂O₃ afin d'étudier l'influence des conditions opératoires de température et de concentration. Ensuite, nous détaillerons le choix d'un modèle cinétique adapté en accord avec les observations expérimentales précédentes afin d'être en mesure de découpler les activités catalytiques de chaque réaction d'hydrogénation parallèles et successives observées. Dans un second temps, nous emploierons la série de catalyseurs Ru/CNT présentant des SA et des NP en ratio contrôlés pour opérer cette réaction d'hydrogénation afin de déterminer si un effet de coopération analogue au cas du palladium est observable, d'abord en considérant les activités catalytiques initiales sur la consommation d'hydrogène, puis en considérant chaque réaction d'hydrogénation indépendamment par application du modèle cinétique retenu.

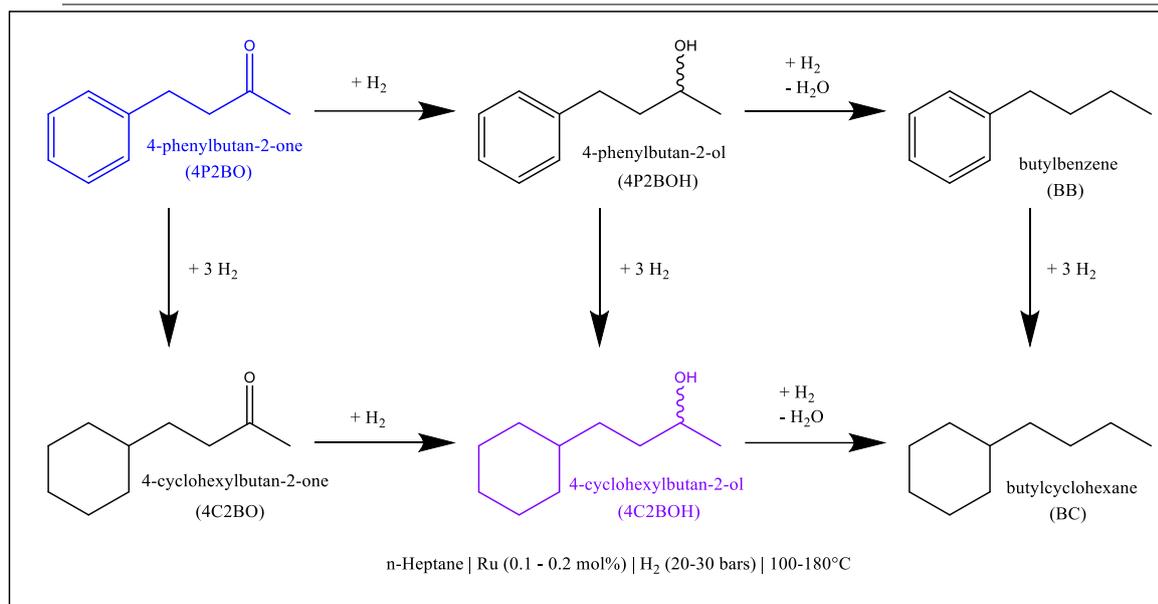


Figure 4-6 : Schéma de réaction de la 4-phénylbutan-2-one catalysée par Ru en conditions d'hydrogénation.

3.3.1 Observations expérimentales pour des catalyseurs commerciaux

La réactivité de la 4-phénylbutan-2-one en conditions d'hydrogénation catalysée par les métaux nobles se déroule d'abord en deux hydrogénations en parallèle des fonctions carbonyle et aromatique menant aux composés 4-phénylbutan-2-ol (4P2BOH) et 4-cyclohexylbutan-2-one (4C2BO). Ces deux produits semi-hydrogénés sont ensuite de nouveaux hydrogénés pour donner le 4-cyclohexylbutan-2-ol (4C2BOH), produit majoritaire obtenu en fin de réaction en catalyse par Ru [6]–[9] (Figure 3-7). On peut observer également la formation de composés résultant de réactions d'hydrogénolyse de 4P2BOH et 4C2BOH donnant le butylbenzène (BB) et le butylcyclohexane (BC) respectivement, le BB pouvant être hydrogéné vers le butylcyclohexane (CC). Les réactions d'hydrogénolyse sont habituellement observées en catalyse par le palladium plutôt que par le ruthénium, mais ces réactions sont assez favorisées à haute température [5]. L'hydrogénation des cycles aromatiques en catalyses par le ruthénium est souvent favorisée lors de la présence de NP, du fait de la nécessité d'une surface de quelques atomes nécessaire à l'activation du cycle aromatique [7].

3.3.1.1 Observations avec des catalyseurs commerciaux

Afin d'évaluer brièvement l'influence du support sur les performances de réaction rencontrées, l'hydrogénation de la 4-phénylbutan-2-one (98%, Sigma Aldrich) est d'abord explorée à l'aide de deux catalyseurs commerciaux au ruthénium : un ruthénium supporté sur alumine chargé à 5% massique en Ru (Ru/Al₂O₃, Alfa Aesar), et un ruthénium supporté sur charbon actif également chargé à 5% massique en Ru (Ru/AC, Alfa Aesar). Les profils de composition de la phase

liquide montrent que le catalyseur Ru/AC est plus actif que Ru/Al₂O₃ avec une activité initiale rapportée à la quantité totale de ruthénium 3 fois supérieure ($STY_{H_2}^{ini} = 3020 \text{ h}^{-1}$ pour Ru/AC contre 950 h^{-1} pour Ru/Al₂O₃). L'hydrogénation de la fonction aromatique du 4P2BO pour donner le 4C2BO est plus rapide que celle de la fonction cétone pour donner le 4P2BOH, ce qui résulte en une sélectivité vers l'intermédiaire 4C2BO plus élevée que celle du 4P2BOH au cours de la réaction (Figure 4-7).

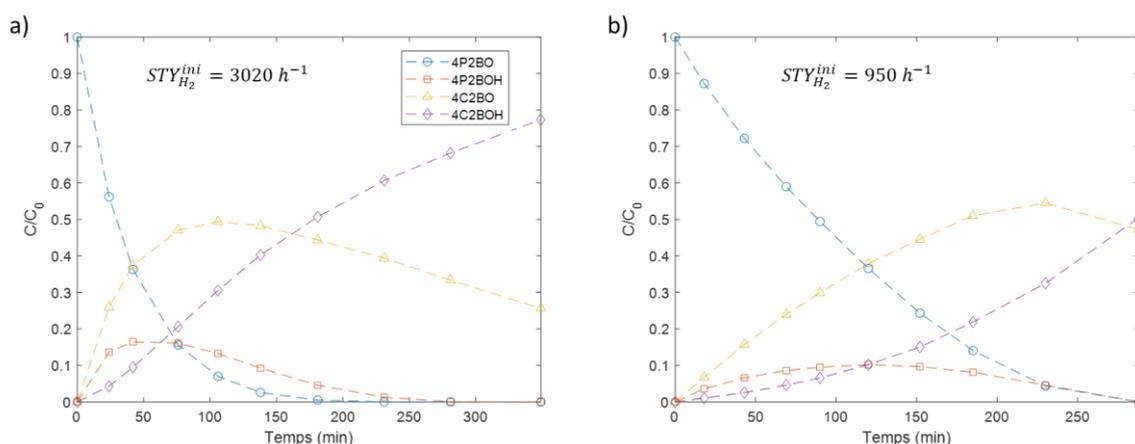


Figure 4-7 : Profil de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one catalysée par : a) Ru/AC et b) Ru/Al₂O₃ (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 130°C, 30 bars H₂ et ratio S/C = 500).

Le catalyseur Ru/AC est donc retenu comme référence pour la suite de l'étude. L'étude de l'influence de la température montre que cette dernière influence grandement la sélectivité vers les intermédiaires semi-hydrogénés (Figure 4-8) : la sélectivité vers l'intermédiaire 4P2BOH est plus importante à 100°C qu'à 130°C, probablement due à une énergie d'activation pour l'hydrogénation de la fonction aromatique plus élevée par rapport à l'hydrogénation de la fonction cétone, ce qui est observé dans la littérature dans le cas de la catalyse par le rhodium [11]. Pour une température bien supérieure de 180°C, cette tendance n'est pas respectée avec une sélectivité maximale vers l'intermédiaire 4C2BO qui chute de 56% à 40% entre 130°C et 180°C. Ce changement de comportement s'accompagne de l'observation de réaction d'hydrogénolyse avec formation de BC. Ce changement de tendance pourrait être le résultat de l'effet des enthalpies d'adsorption des composés organiques qui sont certes faibles, mais peuvent devenir prédominant à haute température [3]. De plus, lorsque le BC est produit, on observe une forte chute de l'hydrogénation du 4P2BOH vers le 4C2BOH, l'adsorption forte de la fonction hydroxyle sur les sites catalytiques pourrait également perturber l'adsorption des autres composés à hydrogéner. Les activités initiales calculées sur la consommation d'hydrogène initiale et rapportées à la quantité totale de ruthénium ($STY_{H_2}^{ini}$) pour ces températures permet

de déterminer une énergie d'activation apparente de 55,9 kJ/mol, ce qui est cohérents pour des réactions catalysées.

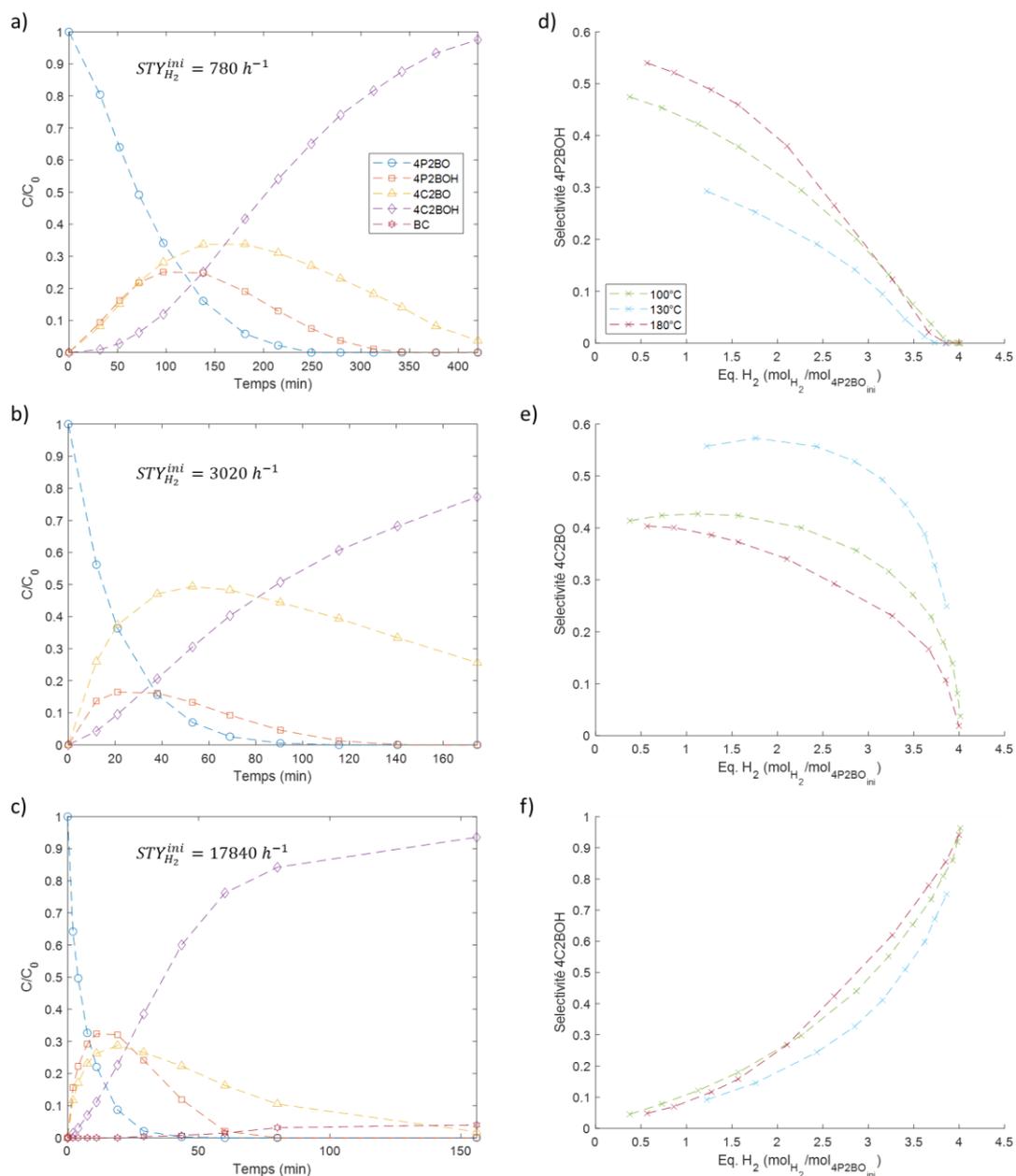


Figure 4-8 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one catalysée par Ru/AC pour des température de : a) 100°C ; b) 130°C et c) 180°C (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 30 bars H₂ et ratio S/C = 500).

La réaction catalytique d'hydrogénation du 4P2BO a été menée sans solvant dans les conditions de la littérature industrielle [1] avec le catalyseur Ru/AC (Figure 4-9). On remarque un rendement total vers le 4C2BOh après 6 heures de réaction pour une charge catalytique en Ru de 0,1mol%, similaires aux résultats de la littérature. De manière intéressante, la sélectivité vers les deux intermédiaires semi-hydrogénés est grandement affectée par la présence ou non de solvant : la sélectivité maximale vers intermédiaire 4P2BOH augmente de 30% à 80% lorsque

l'on passe d'un milieu réactionnel concentré de 0,2M dans l'heptane vers les conditions sans solvant, au contraire la sélectivité maximale vers le 4CBO chute de 58% à 12%. Ce phénomène est expliqué par l'adsorption de la fonction aromatique moins favorisée sur le site catalytique dans des solvant organiques apolaires [3], [4]. Cette adsorption plus faible se traduit par une vitesse de réaction d'hydrogénation du cycle aromatique plus faible par rapport à la vitesse d'hydrogénation de la fonction cétone.

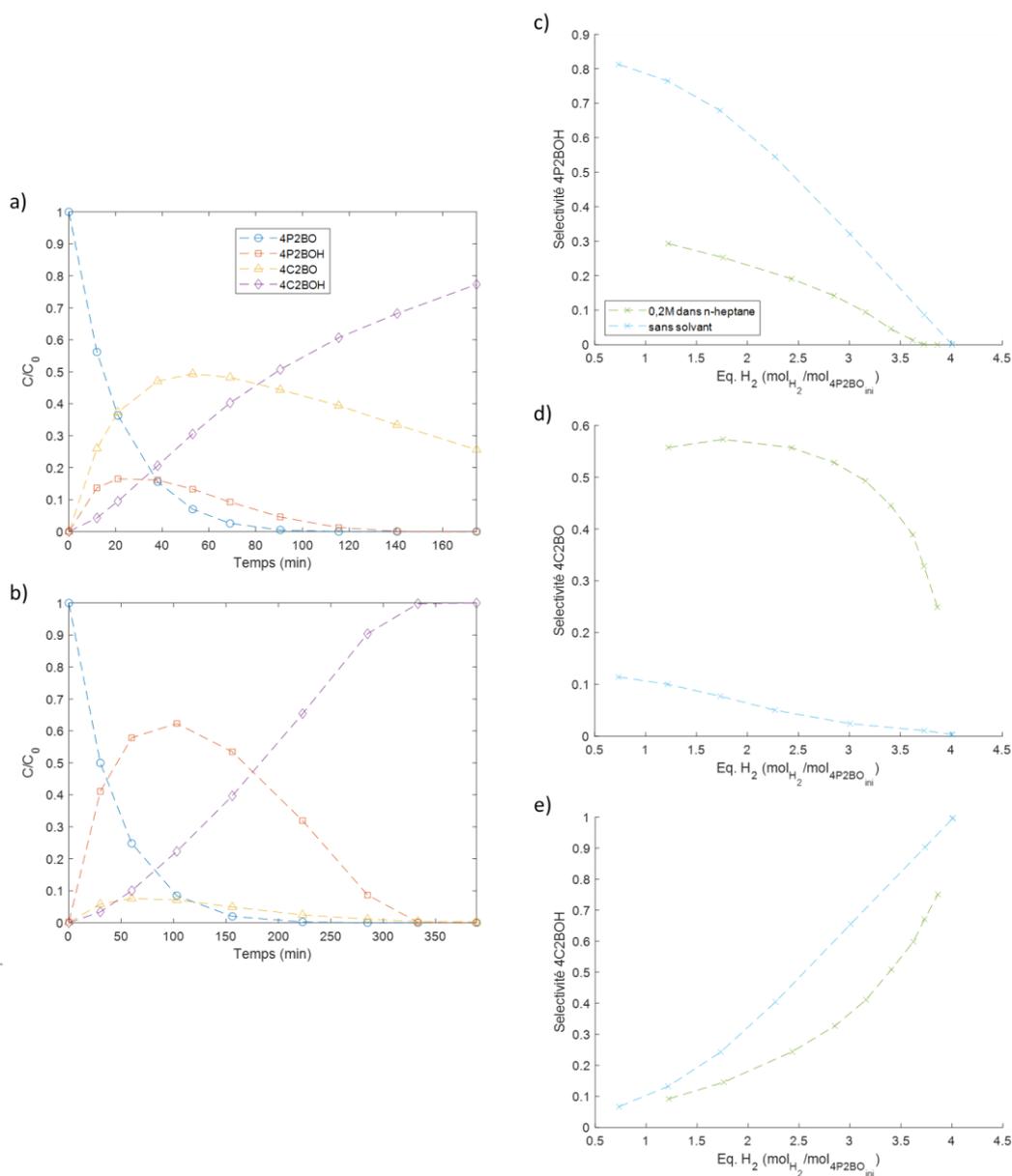


Figure 4-9 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one a) en conditions diluées à 0,2M dans le n-heptane ; b) sans solvant. Sélectivité vers les intermédiaires c) 4P2BOH et d) 4C2BO. e) Sélectivité vers le produit totalement hydrogéné 4C2BOH. (130°C, 30 bar H_2 et ratio S/C = 1000).

3.3.1.2 Choix d'un modèle pour le découplage des réactions d'hydrogénation

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire les réactions d'hydrogénation en catalyse hétérogène [3]. Le choix de ce type de modèle est associé à l'utilisation de constantes d'adsorption pour chaque composé organique qui sont nombreux dans le cas de l'hydrogénation du 4P2BO (Figure 3-7), ainsi que pour l'hydrogène. Le nombre d'expériences nécessaires pour optimiser avec précision ce type de modèle dans ce cas devient très important ce qui peut être un problème. Il serait donc judicieux de simplifier le modèle en éliminant les paramètres non significatifs en accord avec la littérature et nos observations expérimentales. Wilkinson *et al* [3] ont employé cette méthodologie intéressante pour la modélisation de cette hydrogénation du 4P2BO catalysée par du Pt/TiO₂. Dans leur cas les auteurs rapportent un modèle à deux sites d'adsorption en catalyse par Pt, avec l'adsorption prédominante des fonctions aromatiques composant le 4P2BO et le 4P2BOH sur les NP de Pt, et l'adsorption de fonctions cétone composant le 4P2BO et le 4C2BO à l'interface NP-TiO₂, ces deux modes d'adsorption n'étant pas en compétition. Un mécanisme similaire pour Rh est observée, mais pour le cas de Ru, la fonction cétone peut également s'adsorber sur les NP [7]. Il est donc difficile dans notre cas de simplifier un tel modèle, et nous choisissons comme première approche d'appliquer un modèle simplifié de loi cinétique d'ordre 1 par rapport à chaque composé qui pourrait bien représenter les différentes réactions d'hydrogénation rencontrées. Comme le montre la Figure 4-10, ce modèle semble bien représenter les profils de réaction rencontrés pour des températures de 130°C et 180°C, mais pas pour une température plus faible de 100°C. Cette difficulté à plus basse température peut venir de phénomènes d'adsorption inhibant les vitesses de réaction en fonction de la composition du milieu réactionnel. Il est donc choisi de conserver ce modèle simplifié et d'effectuer la suite de l'étude à la température de 180°C. De plus cette température permet d'observer des compositions en intermédiaires semi-hydrogénés similaires, et ainsi d'obtenir des données robustes sur chaque réaction indépendamment. Ces conditions (0,2M 4-phénylbutan-2-one dans n-heptane, 180°C et 30 bars H₂) sont retenues pour l'étude des catalyseurs Ru/CNT sur cette réaction d'hydrogénation présentée à la section suivante.

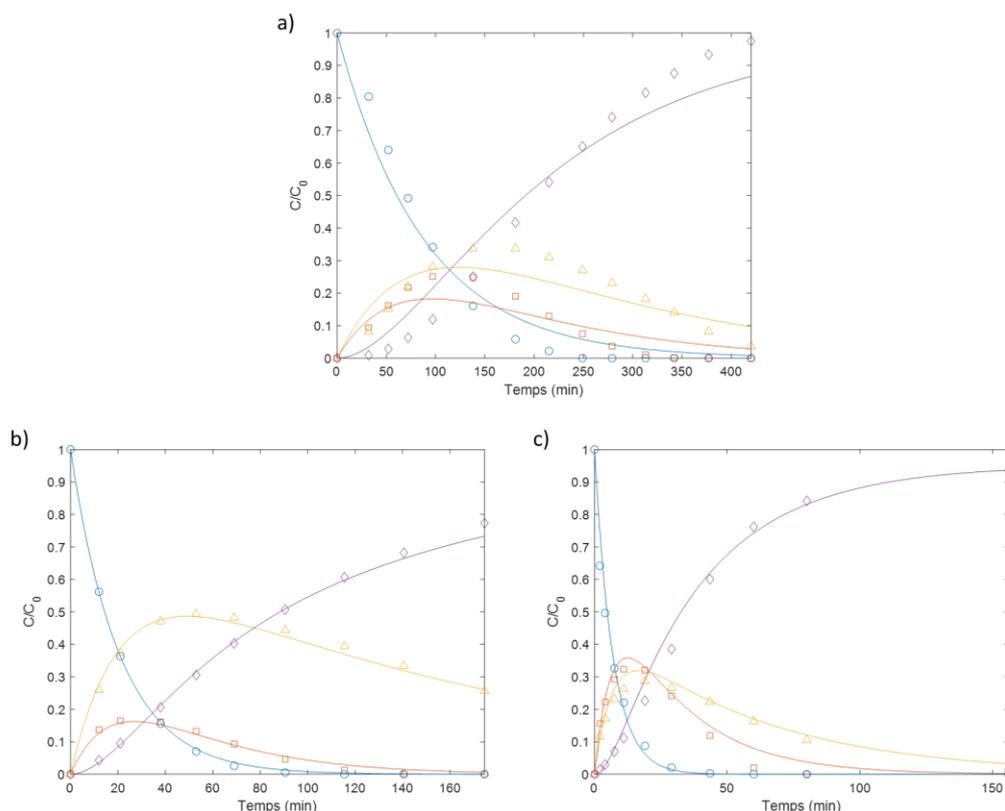


Figure 4-10 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one catalysée par Ru/AC pour des température de : a) 100°C ; b) 130°C et c) 180°C (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 30 bars H₂ et ratio S/C = 500). Les lignes continues représentent la prédiction des profils de compositions pour un modèle cinétique d'ordre 1.

3.3.2 Étude de l'influence du ratio SA/NP de ruthénium

Nous avons vu au chapitre 3 que la coopération entre SA et NP de palladium pour l'hydrogénation de fonctions cétone permet d'obtenir des activités catalytiques supérieures lorsque le ratio en nombre entre SA et NP est optimisé. Dans cette partie nous verrons si cette coopération peut être étendue au cas du ruthénium pour l'hydrogénation de fonction cétone et aromatique. D'abord nous évaluerons les activités catalytiques de ces catalyseurs sur la consommation d'hydrogène initiale obtenue lors de la réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one en fonction du ratio entre SA et NP, puis nous appliquerons le modèle cinétique simplifié précédemment choisi pour découpler les différentes réactions d'hydrogénation. Ce découplage permet d'évaluer de manière indépendante l'influence du ratio entre SA et NP sur les activités catalytiques observées pour les différentes réactions d'hydrogénation de cycle aromatique et de fonction cétone.

3.3.2.1 Performances catalytiques sur la consommation d'hydrogène

Afin de déterminer si la température de réduction de 80°C employée pour la synthèse des catalyseurs Pd/CNT (chapitre 3) est suffisante malgré les température de réaction supérieures

employée pour la réaction d'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one, le catalyseur $Ru_{SA/NP40}/CNT$ réduit à $80^{\circ}C$ ou $200^{\circ}C$ est employé (Figure 4-11). Les profils de compositions de la phase liquide obtenus montrent que la température de réduction de $200^{\circ}C$ permet une activité catalytique mesurée sur la consommation d'hydrogène initiale 2,5 fois plus élevée que pour une température de réduction de $80^{\circ}C$ qui semblait suffisante dans le cas du palladium. Cette température de réduction supérieure est employée pour les catalyseurs Ru/CNT , afin d'éviter des transformations structurales de ces derniers (ratio SA/NP, tailles de particules) qui pourraient survenir pendant la catalyse sous hydrogène à la haute température de $180^{\circ}C$.

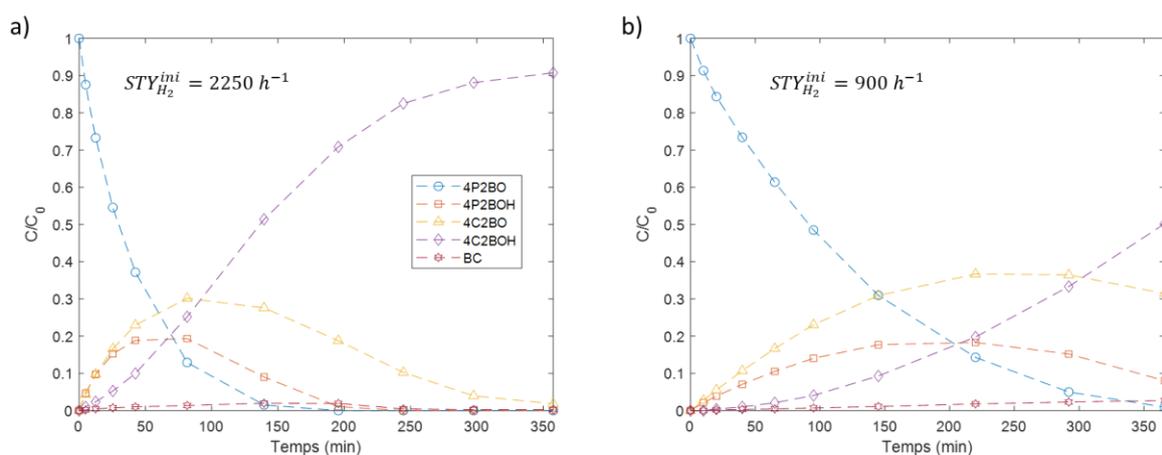


Figure 4-11 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one catalysée par : a) $Ru_{SA/NP40}/CNT$ réduit à $200^{\circ}C$ et b) $Ru_{SA/NP40}/CNT$ réduit à $80^{\circ}C$ (0,2M 4-phénylbutan-2-one dans n-heptane, $180^{\circ}C$, 30 bars H_2 et ratio S/C = 1000).

La série de catalyseur Ru/CNT dont le ratio entre SA et NP est contrôlé est employée pour étudier l'influence de ce dernier sur les performances catalytiques observées lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one. On observe que l'activité initiale calculée sur la consommation d'hydrogène montre un comportement linéaire pour la série de catalyseur Ru/CNT , indiquant une faible activité des SA pour ces réactions d'hydrogénation et semblant indiquer l'absence de coopération entre SA et NP puisque cette activité est linéairement croissante, avec un optimal observé pour le catalyseur Ru/CNT (Figure 4-12). Le catalyseur $Ru_{SA/NP10}/CNT$ le plus riche en NP montre une activité catalytique bien plus faible qui est cependant à pondérer par sa dispersion plus faible due à la méthode de synthèse, il montre d'ailleurs une capacité à chimisorber l'hydrogène plus faible que les autres catalyseurs de la série Ru/CNT . Lorsque son activité est pondérée par cette capacité à chimisorber l'hydrogène en comparaison avec $Ru_{SA/NP20}/CNT$, on observe que ces activités catalytiques rapportées par ce qui semble être les sites actifs accessibles par l'hydrogène mesurés en chimie sorption sont similaires. Il semblerait donc que les SA de ruthénium soient moins actifs que les NP pour

l'hydrogénation de fonctions cétones et aromatiques, et le mélange en différents ratio de SA et NP permet d'obtenir des activités intermédiaire sans effet clair de coopération.

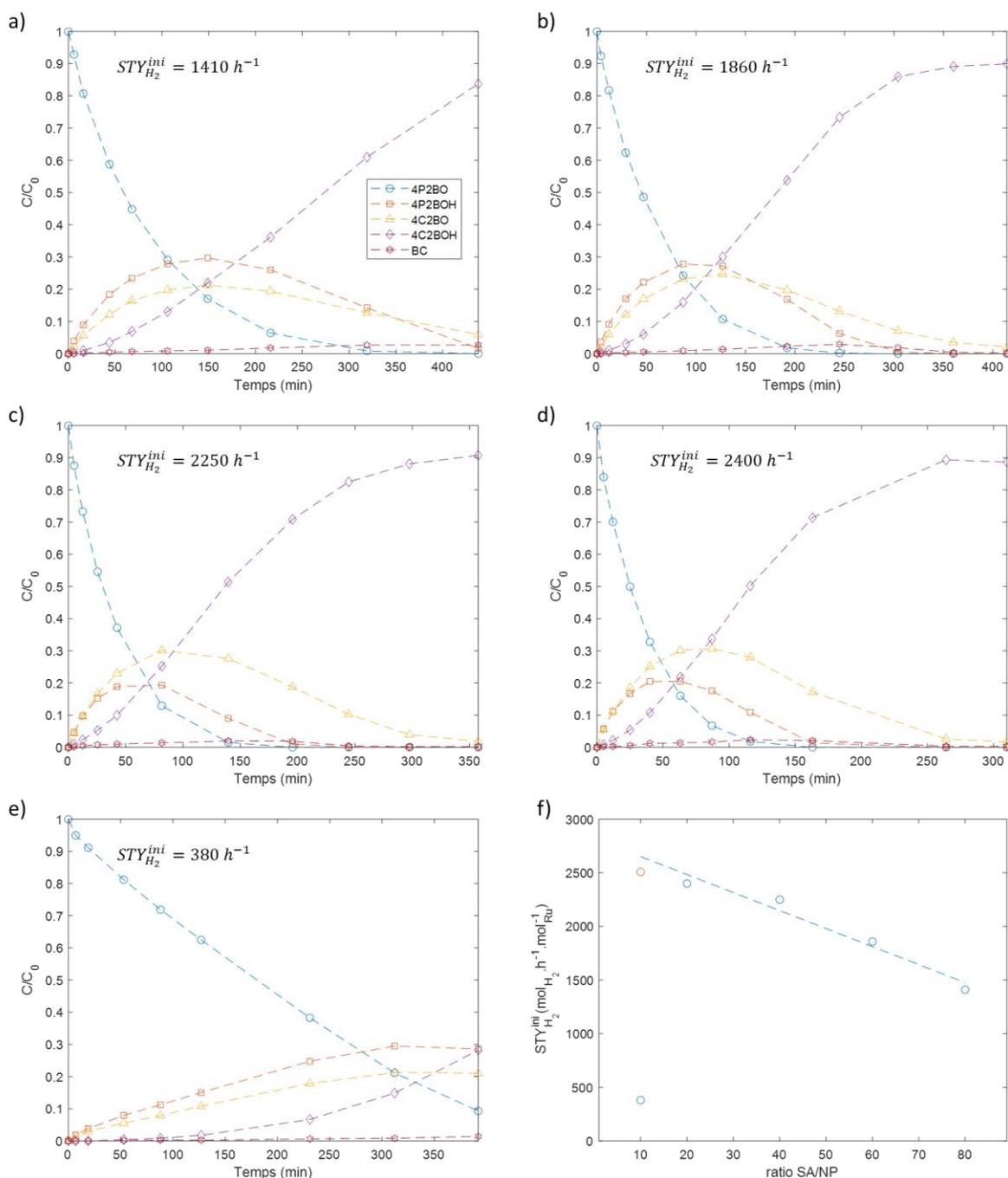


Figure 4-12 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one catalysée par : a) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; b) $Ru_{SA/NP} 60/CNT$; c) $Ru_{SA/NP} 40/CNT$; d) $Ru_{SA/NP} 20/CNT$ et e) $Ru_{SA/NP} 10/CNT$. f) Activité catalytique mesurée sur la consommation initiale d'hydrogène rapportée à la quantité totale de ruthénium (en bleu) en fonction du ratio SA/NP, le cercle rouge indique l'activité pour le ratio de 10 pondéré par la capacité plus faible à chimisorber l'hydrogène (0,2M 4P2BO dans n-heptane, 180°C, 30 bars H_2 et ratio S/C = 1000).

3.3.2.2 Performances catalytiques pour les différentes réactions d'hydrogénation

L'application d'un modèle de réacteur cuve agitée opérée en semi-batch associé à un modèle cinétique simplifié d'ordre 1 précédemment défini à l'aide du catalyseurs commercial de

référence Ru/AC permet de découpler les activités catalytiques de chaque réaction d'hydrogénation. La comparaisons des activités catalytiques mesurées sur en fonction du ratio SA/NP entre 80 et 20 montre le même comportement pour chaque réaction : une activité quantifiée par la constante cinétique est croissante avec la proportion de NP (Figure 4-13). Ces observations supportent qu'aucun effet coopératif n'est observé entre SA et NP pour les réactions d'hydrogénation de fonction cétone et aromatique en catalyse par le ruthénium dans ces condition. De manière intéressante, les sélectivité maximales observées vers les intermédiaires semi-hydrogénés 4P2BOH et 4C2BO sont différentes en fonction du ratio SA/NP, avec une sélectivité plus importante vers le 4P2BOH lorsque le ratio SA/NP augmente. Ce changement de sélectivité peut s'expliquer par une adsorption plus favorable du cycle aromatique lorsque le site catalytique est composé de plusieurs atomes de surface de ruthénium, et donc plus favorablement sur les NP par rapport aux SA. Ce phénomène explique la sélectivité vers l'intermédiaire 4P2BOH plus forte pour le catalyseur Pd_{SA/NP 80}/CNT que pour le Pd_{SA/NP 20}/CNT, avec un ordre de sélectivité maximale vers cet intermédiaire qui suit l'ordre Pd_{SA/NP 80}/CNT > Pd_{SA/NP 60}/CNT > Pd_{SA/NP 84}/CNT. Le catalyseurs Pd_{SA/NP 10}/CNT montre une sélectivité intermédiaire aux catalyseurs Pd_{SA/NP 80}/CNT et Pd_{SA/NP 60}/CNT vers cet intermédiaire 4P2BOH : on peut supposer que la température de réduction pour cette synthèse de catalyseurs n'est pas assez élevée, résultant en une partie de nanoparticules partiellement oxydées qui sont moins actives pour l'étape d'hydrogénation du cycle aromatique malgré la plus grande proportion de NP. La caractérisation par chimie sorption d'hydrogène montre également une capacité à chimisorber l'hydrogène 6,6 fois plus faible pour ce catalyseur Pd_{SA/NP 10}/CNT par rapport aux catalyseurs Pd_{SA/NP 80}/CNT et Pd_{SA/NP 20}/CNT, qui montrent une capacité à chimisorber l'hydrogène équivalente entre eux. Cet observation est aussi indicatif d'une mauvaise réduction du catalyseur Pd_{SA/NP 10}/CNT.

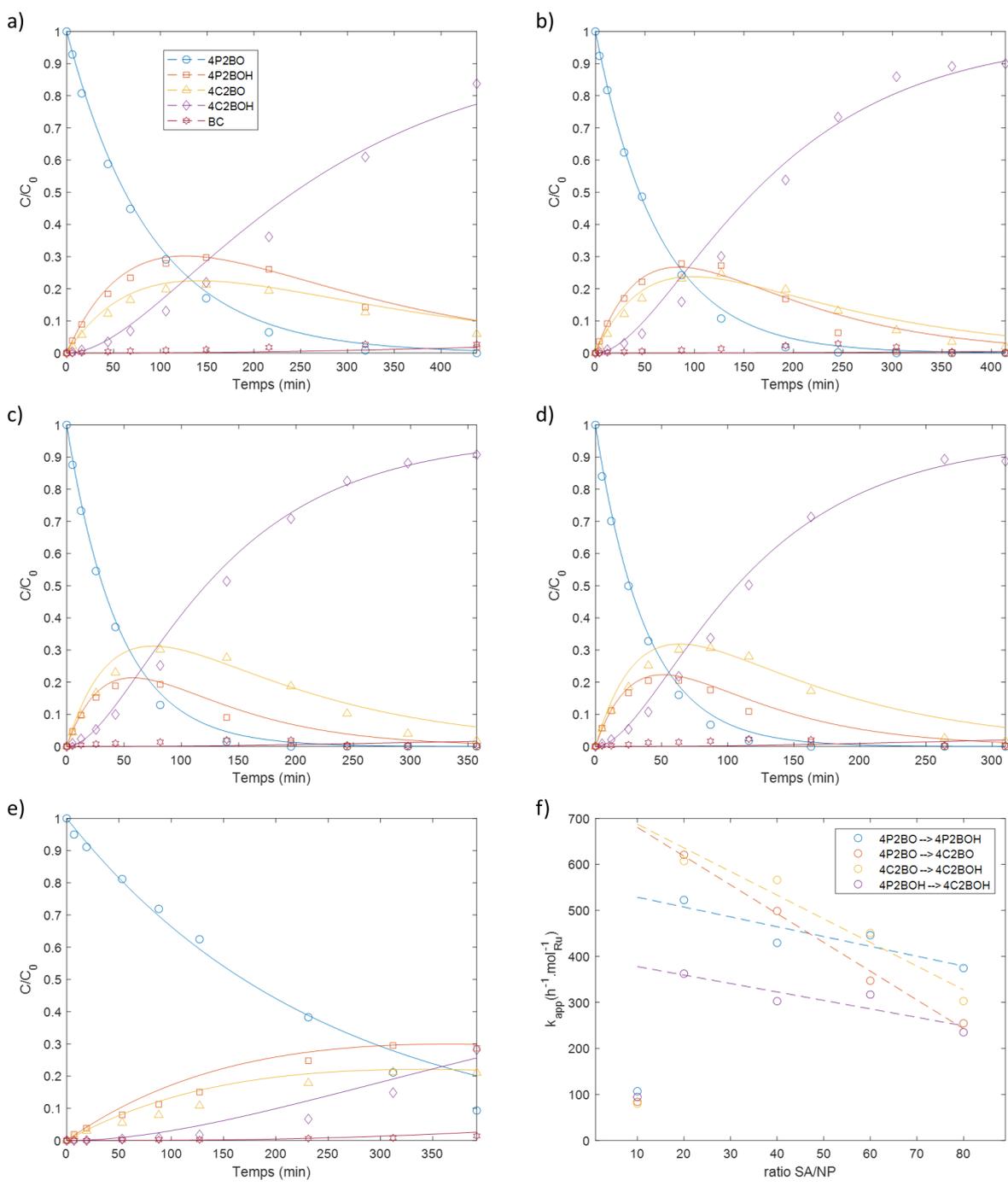


Figure 4-13 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one par : a) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; b) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; c) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; d) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$ et e) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$ (Les lignes continues sont les prédictions des profils de composition en considérant un modèle d'ordre 1). f) Constante cinétique apparente optimisée pour les réactions d'hydrogénation en fonction du ratio SA/NP. (0,2M 4-phénylbutan-2-one dans n-heptane, 180°C, 30 bars H_2 et ratio S/C = 1000).

3.3.2.3 Autre piste pour influencer les performances catalytique via l'emploi de SA de Ru

Nous avons vu que l'utilisation de SA de ruthénium coexistant avec des NP de ruthénium ne permettait pas d'observer de coopération pour l'hydrogénation de fonctions cétone et aromatiques. On remarque cependant qu'une forte proportion de SA semble favoriser

l'hydrogénation de cétone par rapport à l'hydrogénation de cycle aromatique. Une manière judicieuse profiter de cet effet serait de mélanger ces SA de ruthénium avec des NP d'autres métaux qui sont peu actifs en hydrogénation de fonction aromatique, permettant d'augmenter la sélectivité vers le produit semi-hydrogéné 4P2BOH. Une telle stratégie a montré des sélectivité accrue dans le cas de NP d'alliage FeRu ou CoRu [8], [9], mais au détriment de l'activité catalytique. Le nickel paraît également être un bon candidat pour appliquer cette stratégie, une sélectivité supérieure a été observée dans le cas de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde vers le produit semi-hydrogéné l'alcool cinnamique [Ref Jeremy]. En partenariat avec les auteurs de cette étude, les performances de ce catalyseurs $Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT$ sont étudiée pour l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one. Ce catalyseur permet d'obtenir une sélectivité bien plus élevée vers le 4P2BOH en comparaison avec les catalyseurs de la série Ru/CNT (Figure 4-14). L'activité catalytique rapportée à la quantité totale de métal se trouve certes plus faibles, mais la quantité de ruthénium employée est plus faible. Pour aller plus loin, il serait intéressant de changer les conditions, en baissant la température ou plus judicieusement en effectuant la réaction sans solvant, puisque nous avons vu que l'absence de solvant permet une sélectivité accrue vers l'intermédiaire semi-hydrogéné 4C2BOH. La quantité disponible de catalyseur au laboratoire n'était cependant pas suffisante pour poursuivre cette étude.

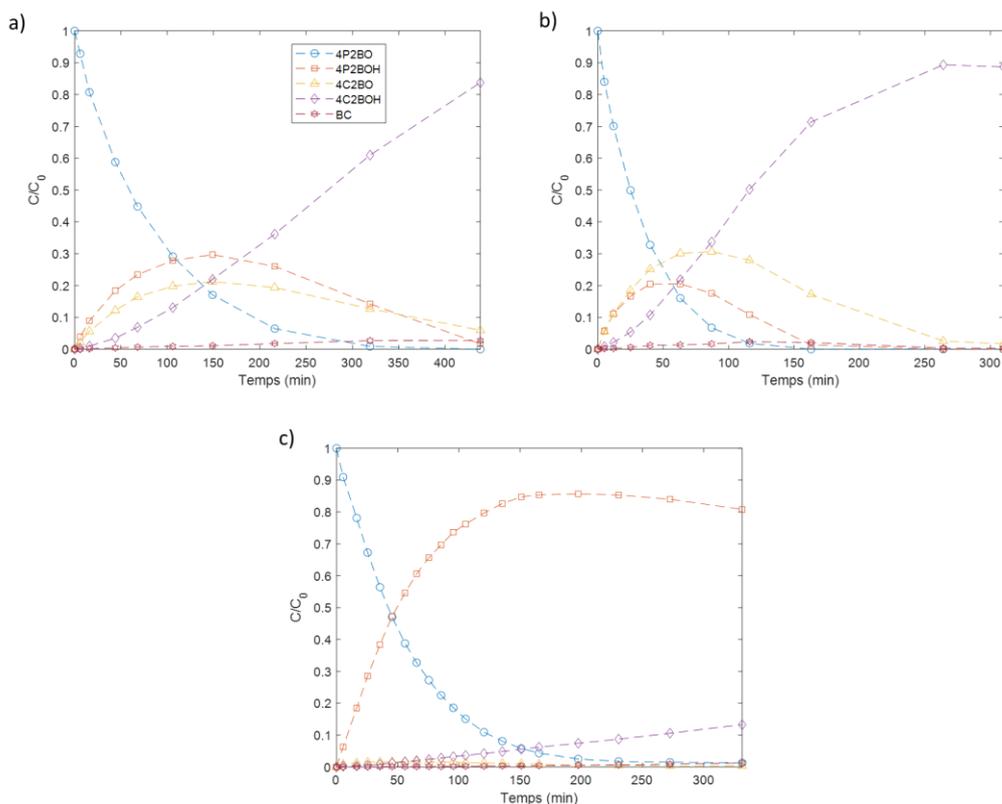


Figure 4-14 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone catalysée par : a) $Ru_{SA/NP\ 80}/CNT$; b) $Ru_{SA/NP\ 20}/CNT$ et c) $Ru_{SA/NiNP}/CNT$ (0,5M carvone dans n-heptane, 120°C, 10 bars H_2 et ratio $S/C =$).

3.4 Hydrogénation de la (R)-(-)-carvone

Bien que nous n'ayons pas observé d'effet de coopération entre les SA et les NP de ruthénium pour l'hydrogénation de fonctions cétone et aromatiques, nous allons vérifier si c'est également le cas pour l'hydrogénation de fonctions alcène en considérant le substrat bio disponible (R)-(-)-carvone. Cet étude permettra également d'évaluer si le ruthénium permet d'obtenir de bonnes performances en termes de sélectivité vers le (R)-(-)-carvotanacétone en contraste avec les faibles performances observées en catalyse par le palladium (chapitre 3). En effet cette hydrogénation sélective est intéressante pour la voie de synthèse de l'alpha-phellandrène, composé d'intérêt industriel qui est obtenu sélectivement en catalyse par le rhodium [12] et le platine [13]. De manière analogue à l'hydrogénation du 4P2BO, nous commencerons par étudier l'influence des conditions opératoires sur les performances de réaction observées à l'aide d'un catalyseur de référence Ru/AC , puis nous étudierons les performances de la série de catalyseurs Ru/CNT .

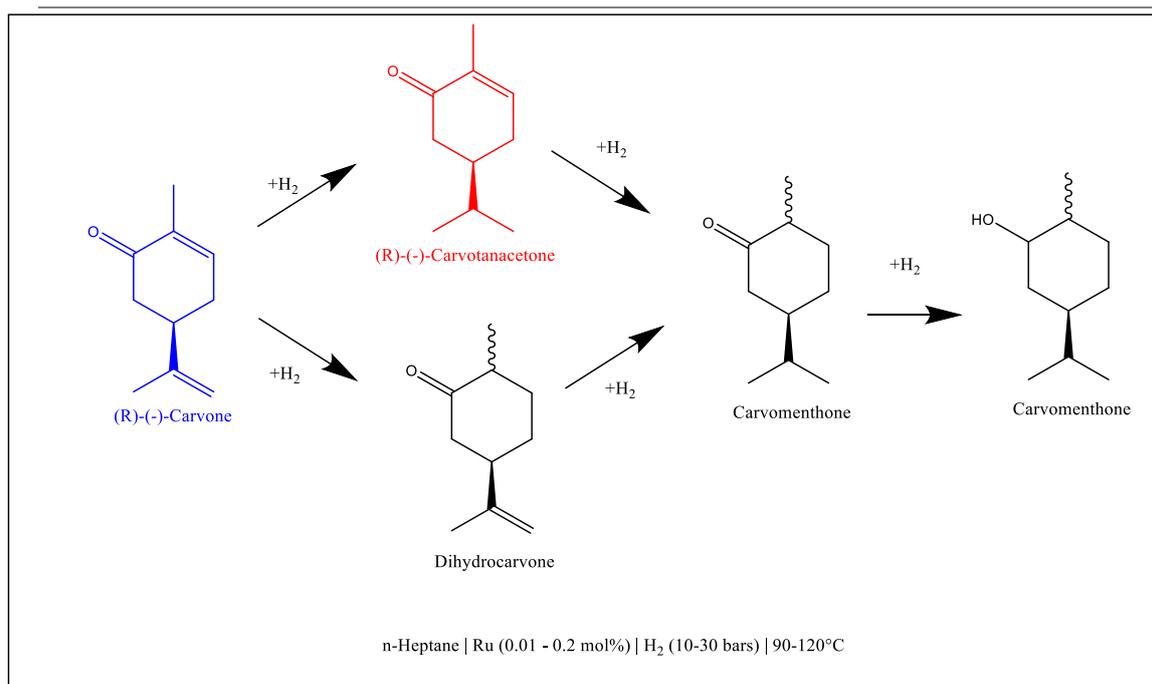


Figure 4-15 : Schéma de réaction de la (R)-(-)-carvone catalysée par Ru en conditions d'hydrogénation.

3.4.1 Observation à l'aide d'un catalyseur commercial

L'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone permet d'obtenir deux intermédiaires semi-hydrogénés par hydrogénation de chacune des liaisons C=C : le (R)-(-)-carvotanacétone et dihydrocarvone qui sont ensuite hydrogénés pour donner le carvomenthone (Figure 4-15). La fonction cétone de ce dernier est finalement hydrogénée vers le carvomenthol, produit final de la réaction. En parallèle de ces hydrogénations, l'isomérisation de la (R)-(-)-carvone pour donner le carvacrol qui est observée dans le cas palladium (chapitre 3) n'est pas observée en catalyse par le ruthénium, ce dernier étant beaucoup moins actif pour les réactions d'isomérisation. La réaction opérée en condition moyennement douces à 120°C sous 10 bars d'hydrogène montre que le (R)-(-)-carvotanacétone est l'intermédiaire majoritairement obtenu en début de réaction avec

une quantité très faible de dihydrocarvone, mais celui-ci s'hydrogène relativement rapidement pour donner le carvomenthone puis le carvomenthol (Figure 4-16).

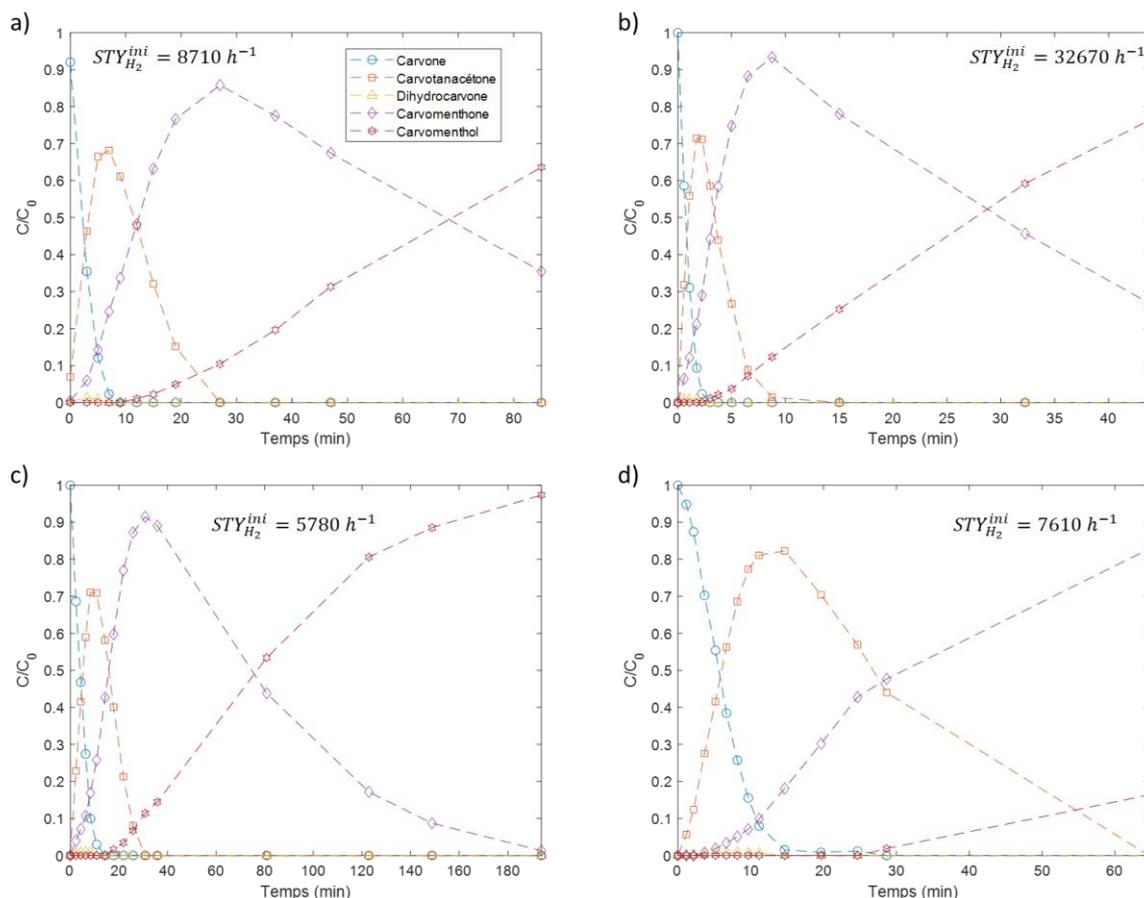


Figure 4-16 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone catalysée par Ru/AC : a) 0,2M, 120°C, 10 bars H_2 et ratio S/C = 1000; b) 0,2M, 120°C, 30 bars H_2 et ratio S/C = 2000; c) 0,2M, 90°C, 30 bars H_2 et ratio S/C = 1000 et d) 0,5M, 120°C, 10 bars H_2 et ratio S/C = 3000 (concentration en (R)-(-)-carvone dans le n-heptane).

L'étude de l'influence de la pression et de la température montre que ces deux paramètres opératoire n'influencent pas la sélectivité observée au cours de la réaction. Cependant, l'augmentation de la pression et de la température induit une augmentation de l'activité catalytique mesurée sur la consommation initiale en hydrogène. En contraste, l'augmentation de la concentration initiale de 0,2M à 0,5M permet d'augmenter le rendement maximal en intermédiaire semi-hydrogéné (R)-(-)-carvotanacétone de 70% à 82%, mais n'exerce qu'une influence négligeable sur l'activité catalytique mesurée sur la consommation d'hydrogène initiale.

3.4.2 Etude de l'influence du ratio SA/NP

Les performances catalytiques de la série de catalyseurs Ru/CNT sont étudiées pour cette hydrogénation sélective de fonction alcène pour une température de 120°C, sous une pression

de 10 bars et une concentration initiale en (R)-(-)-carvone de 0,5M (Figure 4-17). Dans ces conditions de réaction avec les catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 20}/\text{CNT}$, $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 40}/\text{CNT}$, $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 60}/\text{CNT}$ et $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 80}/\text{CNT}$, aucune influence du ratio SA/NP sur le rendement maximal en (R)-(-)-carvotanacétone n'est observé : celui plafonne à la même valeur de 82% obtenue dans le cas du Ru/AC. On note cependant une légère augmentation de ce rendement maximal pour le catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 10}/\text{CNT}$, qui atteint 88%. Les activité catalytique mesurée sur la consommation initiale d'hydrogène sont cependant très dépendante de ce ratio SA/NP : une augmentation linéairement de 820 h^{-1} à 2420 h^{-1} est observée pour une diminution du ratio entre 80 et 40. Le catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 20}/\text{CNT}$ montre cependant une activité bien supérieur de 6830 h^{-1} , qui est 3 fois supérieure que celle observée pour le catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 40}/\text{CNT}$. Pour un ratio SA/NP plus bas de 10, cette activité chute finalement à 1500 h^{-1} . Si on corrige de manière analogue au cas du 4-phénylbutan-2-one cette activité observée en prenant en compte les capacités de chimie sorption bien plus faible du catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 10}/\text{CNT}$, cette activité catalytique se retrouve supérieure à celle du catalyseurs $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 20}/\text{CNT}$ (9900 h^{-1} contre 6830 h^{-1}). Il est ainsi difficile de conclure sur un éventuelle effet de coopération entre SA et NP, mais l'augmentation très forte observée pour le ratio SA/NP de 20 pourrait être due à cette coopération. Des essai supplémentaire en réduisant à plus haute température le catalyseur $\text{Ru}_{\text{SA/NP } 20}/\text{CNT}$ associé à de nouvelle mesures de chimie sorption d'hydrogène, ou des mesure de réductions sous hydrogène programmées en température seraient nécessaire pour vérifier que ce catalyseur est correctement réduit et exprime sa correct activité catalytique en réaction d'hydrogénation.

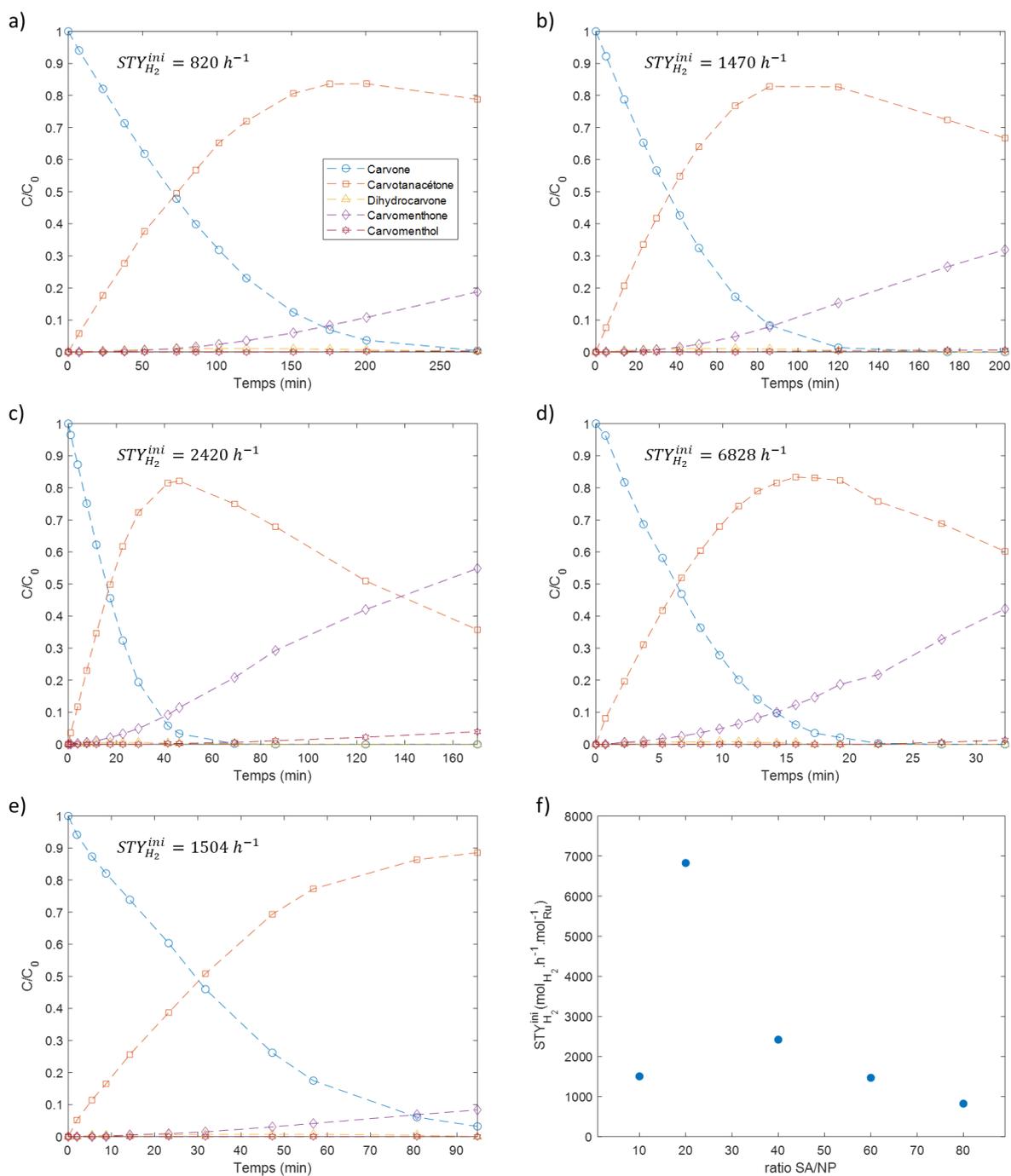


Figure 4-17 : Profils de composition de la phase liquide lors de l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone catalysée par : a) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; b) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; c) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$; d) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$ et e) $Ru_{SA/NP} 80/CNT$. f) Activité catalytique initiale sur la consommation d'hydrogène en fonction du ratio SA/NP. (0,5M carvone dans n-heptane, 120°C, 10 bars H_2 et ratio S/C = 3000).

3.5 Conclusion

En conclusion, la coopération entre SA et NP observée dans le cas du palladium pour l'hydrogénation de fonction cétone (chapitre 3) n'a pas pu être étendue au cas du ruthénium. Cette coopération n'a pas non plus été observée pour l'hydrogénation de fonction aromatique catalysée par le ruthénium, mais dans le cas de l'hydrogénation du 4-phénylbutan-2-one, la différence d'activité des SA et NP pour les deux type de fonction à hydrogéner (aromatique ou cétone) permet d'observer un changement de sélectivité vers l'intermédiaire réactionnel le plus favorisé, avec une sélectivité en produit résultant de l'hydrogénation de la fonction cétone plus important lorsque le ratio SA/NP est élevé. Pour profiter de cette différences d'activité catalytique des SA entre l'hydrogénation de fonction cétone et aromatique, nous avons employé un catalyseur mélangeant des NP de nickel avec des SA de ruthénium et celui-ci s'est trouvée très sélectif pour l'hydrogénation de cette fonction cétone. Enfin, il est difficile de conclure si la coopération entre SA et NP du ruthénium peut être existante dans le cas de l'hydrogénation de fonctions alcène, mais les catalyseurs de la série Ru/CNT se sont montrés bien plus sélectifs dans le cas de la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone vers le (R)-(-)-carvotanacétone en comparaison avec les catalyseurs de la série Pd/CNT abordée au chapitre 3. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons davantage à cette hydrogénation de la (R)-(-)-carvone afin d'optimiser davantage le rendement en (R)-(-)-carvotanacétone et transposer cette réaction d'intérêt industriel en réacteur continu intensifié.

3.6 Références

- [1] W. Kuhn, K.-H. Bork, et H. Surburg, « 4-Cyclohexyl-2-butanol as an odiferous substance », US20060135400A1, 22 juin 2006 Consulté le: 25 janvier 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US20060135400A1/en>
- [2] J. Llop Castelbou, K. C. Szeto, W. Barakat, N. Merle, C. Godard, M. Taoufik, et C. Claver, « A new approach for the preparation of well-defined Rh and Pt nanoparticles stabilized by phosphine-functionalized silica for selective hydrogenation reactions », *Chem. Commun.*, vol. 53, n° 22, p. 3261-3264, 2017, doi: 10.1039/C6CC10338C.
- [3] S. K. Wilkinson, I. McManus, H. Daly, J. M. Thompson, C. Hardacre, N. Sedaie Bonab, J. ten Dam, M. J. H. Simmons, C. D'Agostino, J. McGregor, L. F. Gladden, et E. H. Stitt, « A kinetic analysis methodology to elucidate the roles of metal, support and solvent for the hydrogenation of 4-phenyl-2-butanone over Pt/TiO₂ », *J. Catal.*, vol. 330, p. 362-373, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.06.007.
- [4] I. McManus, H. Daly, J. M. Thompson, E. Connor, C. Hardacre, S. K. Wilkinson, N. Sedaie Bonab, J. ten Dam, M. J. H. Simmons, E. H. Stitt, C. D'Agostino, J. McGregor, L. F. Gladden, et J. J. Delgado, « Effect of solvent on the hydrogenation of 4-phenyl-2-butanone over Pt based catalysts », *J. Catal.*, vol. 330, p. 344-353, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.06.008.

- [5] G. Moos, M. Emondts, A. Bordet, et W. Leitner, « Selective Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of Aromatic Ketones to Cyclohexane Derivatives Using a Rh@SILP Catalyst », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, n° 29, p. 11977-11983, 2020, doi: 10.1002/anie.201916385.
- [6] A. Bordet et W. Leitner, « Metal Nanoparticles Immobilized on Molecularly Modified Surfaces: Versatile Catalytic Systems for Controlled Hydrogenation and Hydrogenolysis », *Acc. Chem. Res.*, vol. 54, n° 9, p. 2144-2157, 2021, doi: 10.1021/acs.accounts.1c00013.
- [7] J. Llop Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castellón, C. Claver, et C. Godard, « Tuning the Selectivity in the Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Similar Ruthenium and Rhodium Nanoparticles », *ChemCatChem*, vol. 6, n° 11, p. 3160-3168, 2014, doi: 10.1002/cctc.201402524.
- [8] S. Sisodiya-Amrute, C. Van Stappen, S. Rengshausen, C. Han, A. Sodreau, C. Weidenthaler, S. Tricard, S. DeBeer, B. Chaudret, A. Bordet, et W. Leitner, « Bimetallic MxRu100-x nanoparticles (M = Fe, Co) on supported ionic liquid phases (MxRu100-x@SILP) as hydrogenation catalysts: Influence of M and M:Ru ratio on activity and selectivity », *J. Catal.*, vol. 407, p. 141-148, 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2022.01.030.
- [9] K. L. Luska, A. Bordet, S. Tricard, I. Sinev, W. Grünert, B. Chaudret, et W. Leitner, « Enhancing the Catalytic Properties of Ruthenium Nanoparticle-SILP Catalysts by Dilution with Iron », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 6, p. 3719-3726, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00796.
- [10] L. Gao, K. Kojima, et H. Nagashima, « Transition metal nanoparticles stabilized by ammonium salts of hyperbranched polystyrene: effect of metals on catalysis of the biphasic hydrogenation of alkenes and arenes », *Tetrahedron*, vol. 71, n° 37, p. 6414-6423, 2015, doi: 10.1016/j.tet.2015.04.081.
- [11] I. Bergault, P. Fouilloux, C. Joly-Vuillemin, et H. Delmas, « Kinetics and Intraparticle Diffusion Modelling of a Complex Multistep Reaction: Hydrogenation of Acetophenone over a Rhodium Catalyst », *J. Catal.*, vol. 175, n° 2, p. 328-337, 1998, doi: 10.1006/jcat.1998.2019.
- [12] A. Sen et W. Grosch, « The synthesis of enantiomerically pure (S)(+)- α -phellandrene from (R)(-)-carvone », *Flavour Fragr. J.*, vol. 5, n° 4, p. 233-234, 1990, doi: 10.1002/ffj.2730050409.
- [13] S. J. Miller, H. Ishitani, Y. Furiya, et S. Kobayashi, « High-Throughput Synthesis of (S)- α -Phellandrene through Three-Step Sequential Continuous-Flow Reactions », *Org. Process Res. Dev.*, vol. 25, n° 2, p. 192-198, 2021, doi: 10.1021/acs.oprd.0c00391.

Chapitre 5. Opération de catalyseurs en réacteur continu triphasique intensifié

5.1 Introduction

L'opération de réaction d'hydrogénation triphasique en flux est intéressante d'un point de vue industrielle. De plus, opérer ces catalyseurs en flux permet d'étudier la stabilité du catalyseurs en fonctions des performances catalytiques obtenues (activité catalytique et sélectivité) en fonction de la charge de travail du catalyseur, c'est-à-dire le TON. Opérer de tels catalyseurs micrométrique en flux continu peut être effectué par différentes technologie dont les plus usuellement employée en hydrogénation triphasique sont le lit-fixe où le système slurry. Dans le premier cas, l'opération de tels catalyseurs en lit-fixe peut mener à des problématiques de pertes de charges importantes. Dans le second cas, le slurry, c'est-à-dire l'alimentation d'une suspension de milieu réactionnel et du gaz associé pose d'autres problématiques. Tout d'abord la mise en flux d'une telle suspension limite les technologie de pompe pouvant être employées, et ainsi la fenêtre opératoire accessible compatible avec la technologie de pompe employée. De plus, l'opération en slurry nécessite une étape de séparation liquide-solide en sortie de réacteur pour pouvoir réutiliser le catalyseur hétérogène employé. Afin de pallier ces inconvénients, nous nous sommes dirigés vers l'emploi d'un interne catalytique structuré afin d'immobiliser le catalyseur hétérogène : les mousse métalliques à cellules ouvertes. L'emploi d'un tel interne permet de limiter les pertes de charges par rapport à l'opération en lit fixe tout en assurant des performances radiale de mélange et de transfert thermique élevées [REF].

Dans ce chapitre, nous aborderons tout d'abord la caractérisation de ces mousses métalliques à cellules ouvertes avant et après enduction du catalyseur au ruthénium Ru/CNT, ainsi que l'estimation des performances de transfert de matière offertes par l'emploi de telles mousses enduites pour les réactions d'hydrogénation triphasique en flux continu. Ensuite, nous verrons d'abord l'optimisation en batch des conditions opératoires de l'hydrogénation sélective de la carvone vers le carvotanacétone qui a permis de dimensionner le pilote permettant la transposition en flux. Le grade de mousse métallique sera ensuite optimisés sur ce pilote. Enfin, cette méthodologie d'emploi des mousses métalliques à cellule ouvertes enduites de catalyseur pour l'opération de réaction d'hydrogénation triphasique sera étendu à d'autres système catalytique : l'hydrogénation sélective du phénylacétylène vers le styrène catalysée par le palladium et l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde l'alcool cinamyl catalysée par un

catalyseur Ru_{SA}Ni_{NP}/CNT. Ces deux dernières réaction ont été étudiées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse.

5.2 Enduction de mousses métalliques à cellules ouvertes

5.2.1 Caractérisation des mousses métalliques enduites

5.3.1.1 Caractérisation des propriétés géométriques des mousses métalliques NiCr à cellules ouvertes

Les propriétés géométriques des mousses métalliques à cellules ouvertes ont été caractérisées par tomographie-X. Afin d'étudier l'influence de la taille des cellules sur l'épaisseur du film enduit, mais également de récupérer les données nécessaires permettant de caractériser l'écoulement et les performances de transfert lorsqu'elles sont opérées dans un réacteur tubulaire sous un flux gaz-liquide. Pour ce faire, des échantillons de mousses métallique ont été analysés par tomographie-X afin d'obtenir un modèle numérique en 3 dimensions de celles-ci. Trois grades de mousses ont été sélectionnées présentant un nombre de pore par pouce variant entre 20 et 50 (Tableau 5-1). Le modèle de chacune des mousses permet de mesurer la surface spécifique sur la totalité, cette dernière augmentant de 2170 à 4060 m²/m³. Cette différence de surface spécifique va impacter la quantité déposée de film catalytique par unité de surface pour chaque grade de mousse. Concernant le diamètre moyen de cellule et la taille de fenêtre, la mesure ne peut pas être directement effectuée sur le modèle en 3 dimensions mais nécessite un algorithme d'analyse d'image. Deux algorithmes sont possibles pour calculer le diamètre de cellule : soit le volume de chaque cellule est converti en une sphère de même volume et le diamètre de cette sphère est retenue comme le diamètre de la cellule, soit la boule la plus grande pouvant être incluse dans chaque cellule est déterminée et son diamètre est retenu comme celui de la cellule. Cette dernière donne des résultats naturellement inférieurs. Concernant la taille de fenêtre moyenne des cellules, celle-ci est retenue comme étant égale au diamètre du disque ayant la même surface que la fenêtre (renvoi schéma).

SCHEMA

Tableau 5-1 : propriétés géométriques des mousses métalliques NiCr obtenues en caractérisation par tomographie X

Propriété géométrique	Méthode de mesure	NC1723	NC2733	NC4753
-----------------------	-------------------	--------	--------	--------

Pore par pouce	Donnée constructeur	20	30	50
Surface spécifique (m ² /m ³)	Mesure directe	2170 ± 40	3010 ± 50	4060 ± 70
Diamètre de cellule (µm)	Boule maximale incluse	1160 ± 280	790 ± 120	600 ± 120
	Sphère de même volume	1500 ± 250	1030 ± 100	740 ± 140
Taille de fenêtre (µm)	Disque de même surface	720 ± 290	210 ± 140	170 ± 50

L'observation par microscopie MEB d'un emplacement où le film enduit se décroche partiellement de la mousse métallique permet de mesurer l'épaisseur du film enduit, et la cartographie EDX permet d'identifier la composition chimique à cet endroit (Figure 5-1). La cartographie permet d'identifier clairement le squelette de la mousse enduite composée de nickel et de chrome en contraste avec la cartographie de carbone. La résolution de cette technique ne permet pas d'effectuer la cartographie du ruthénium mais le spectre en EDX obtenu après une exposition prolongée permet d'identifier la présence de ruthénium. On note également la présence sur ce spectre de carbone, nickel et chrome mais aussi de silice et d'oxygène qui sont une pollution. Cette pollution peut survenir lors de l'étape d'homogénéisation de la suspension qui nécessite l'emploi d'un bol en agate.

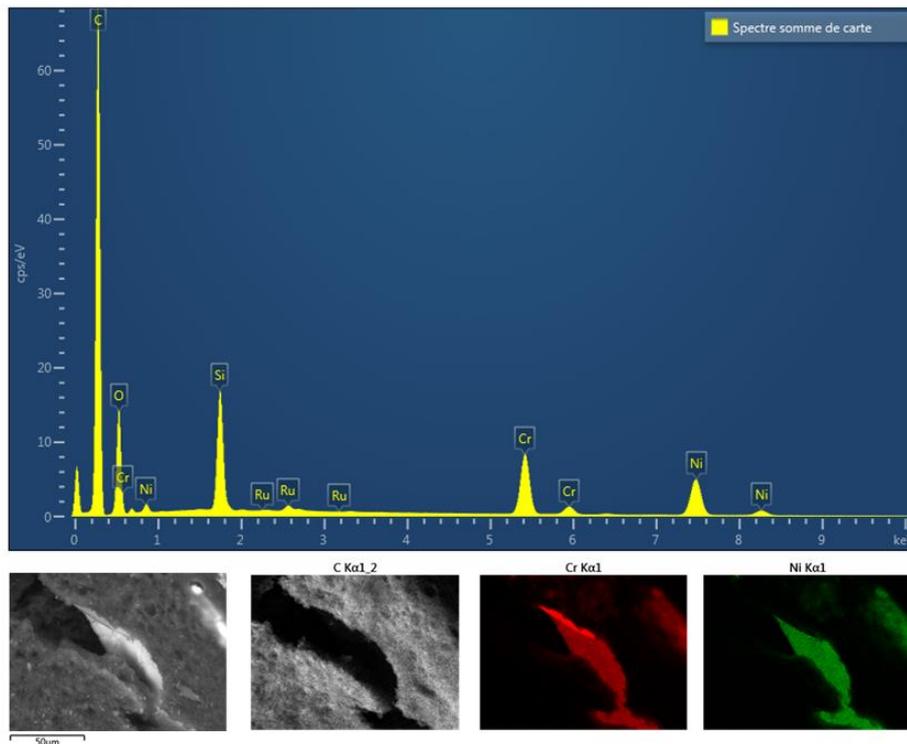


Figure 5-1 : Cartographie des éléments chimiques C, Cr et Ni présents à la surface de la mousse NiCr de grade NC2733 enduite du catalyseur Ru/CNT obtenue par observation en microscopie MEB-EDX

Lorsqu'une seule étape d'enduction est effectuée, la quantité enduite de catalyseur par volume de mousse métallique augmente avec la surface spécifique mais reste assez proche lorsque rapportée par unité de surface : 10,8 g/m² pour la mousse NC1723, légèrement plus faible que

pour les mousses NC2733 et NC4753 qui montrent des quantités surfaciques respectivement de 14,1 et 15,0 g/m², l'épaisseur moyenne du film suit la même tendance puisqu'il est calculé avec cette quantité. On note cependant lors de l'observation par microscopie optique que la mousse NC4753 présente une mauvaise homogénéité du film avec très peu de surface recouverte et la présence de nombreux agglomérats à l'intérieur des cellules (Figure 5-2). Ce phénomène peut être expliqué par un mauvais séchage de la mousse due à la méthodologie employée, puisque le séchage par application d'un flux d'air dans un tube contenant la mousse peut ne pas être homogène et prendre des chemins préférentiels, laissant le cœur de la mousse humide et favorisant la formation d'agglomérat par effet de tension de surface dans ces cellules de plus faible taille. Afin d'augmenter la quantité enduite de catalyseur en conservant une surface spécifique intermédiaire, puisque nous observons que la mousse présentant la plus grande surface spécifique n'est pas enduite de manière homogène, la procédure d'enduction est réalisée une deuxième fois sur la mousse NC2733. La quantité déposée par unité de surface augmente de manière proportionnelle en atteignant 26,2 g/m² mais au détriment de l'homogénéité du film enduit qui présente une épaisseur de film mesurée localement 4 fois supérieure de 54.8 μm (Tableau 5-2).

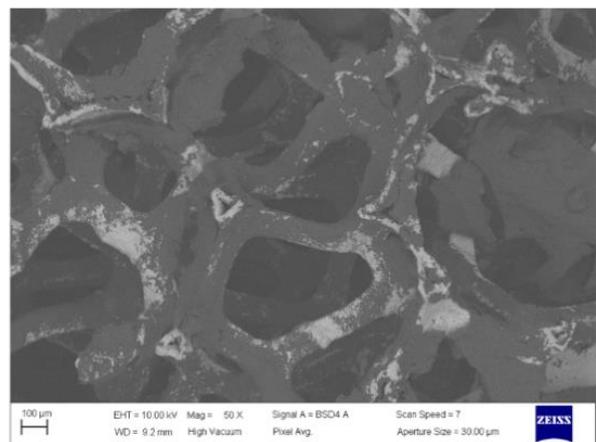
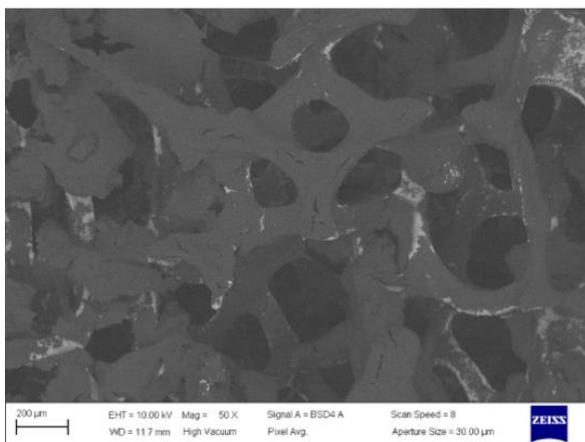
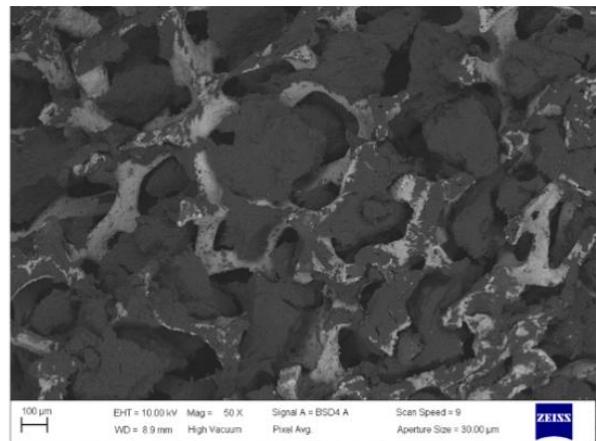
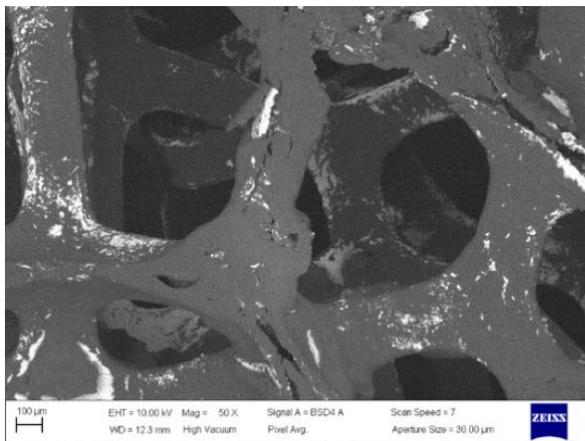


Figure 5-2 : Observation par microscopie MEB en contraste chimique des mousses NiCr enduite de Ru/CNT : en haut : gauche NC1723, droite NC4753. En bas : gauche NC2733 enduite x2, droite NC2733 enduite x1

Tableau 5-2 : Influence du grade de la mousse NiCr et du nombre de procédures d'enduction sur l'homogénéité et l'épaisseur du film catalytique de Ru/CNT déposé.

	NC1723	NC2733		NC4753
Nombre d'enduction	1	1	2	1
Quantité enduite de catalyseur (mg/mL)	23,4 ± 7,6	42,3 ± 9,2	78,8 ± 9,2	60,8 ± 11,1
Quantité surfacique de catalyseur (g/m ²)	10,8 ± 3,5	14,1 ± 3,1	26,2 ± 3,1	15 ± 2,7
Épaisseur moyenne du film (µm) ¹	18	23,4	43,7	24,9
Épaisseur locale du film (µm) ²	11,15	13,13	54,8 ± 22,5	-
Homogénéité macroscopique	Oui	Oui	Moyen	Non

Une partie de la solution d'enduction a été déposée sur un creuset et a subi les mêmes traitements thermiques et de réduction sous flux d'hydrogène que les mousses métalliques enduites. Cet échantillon a ensuite été caractérisé par physisorption d'azote (Tableau 5-3). On observe que la surface spécifique calculée par application de la méthode BET montre une chute de X% lors de la procédure d'enduction mais le volume poreux est inchangé. Ceci montre qu'une partie des pores ont pu être bouchée lors de cette procédure d'enduction. La taille de pores moyenne obtenue par application de la méthode BJH montre une augmentation qui nous permet de supposer que ce sont principalement les pores les plus petite qui sont bouchées

Tableau 5-3 : Caractérisation par physisorption d'azote de la surface spécifique et du volume poreux (BET) ainsi que de la taille moyenne des pores (BJH) avant et après procédure d'enduction.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (g/cm ³)	Taille de pores (nm)
1,5%Ru/CNT	211,8	0,9	17,5
1,5%Ru/CNT enduit	155,5	0,9	22,6

5.2.2 Estimation des performances de transfert

5.3 Transposition de l'hydrogénation triphasique de la (R)-(-)-carvone

5.3.1 Optimisation en réacteur cuve agitée opérée en fonctionnement semi-batch

5.3.1.1 Pression et température de procédé

Bien qu'exerçant une influence importante sur l'activité catalytiques mesurée en début de réaction (STYini), une élévation de la température ou de la pression ne permet pas d'observer une modification significative de la sélectivité maximale en carvotanacétone. Les conditions de 120°C et de 10 bars d'hydrogène sont retenue comme conditions opératoires de référence.

5.3.1.2 Concentration et additifs

L'élévation de la concentration entre 0,2M et 0,5M ne permet pas d'observer une augmentation de l'activité catalytique mais influence légèrement la sélectivité maximale vers le carvotanacétone. Augmenter davantage la concentration pour atteindre 30% volumique de carvone mène à une augmentation de l'activité catalytique mais aussi du rendement maximal, et l'opération de cette réaction sans solvant permet d'observer le rendement le plus élevé.

Effet procédure d'enduction

5.3.2 Transposition en réacteur à flux continu intensifié

5.3.2.1 Etude de l'influence du grade de mousse

De manière étonnante, le grade de mousse intermédiaire

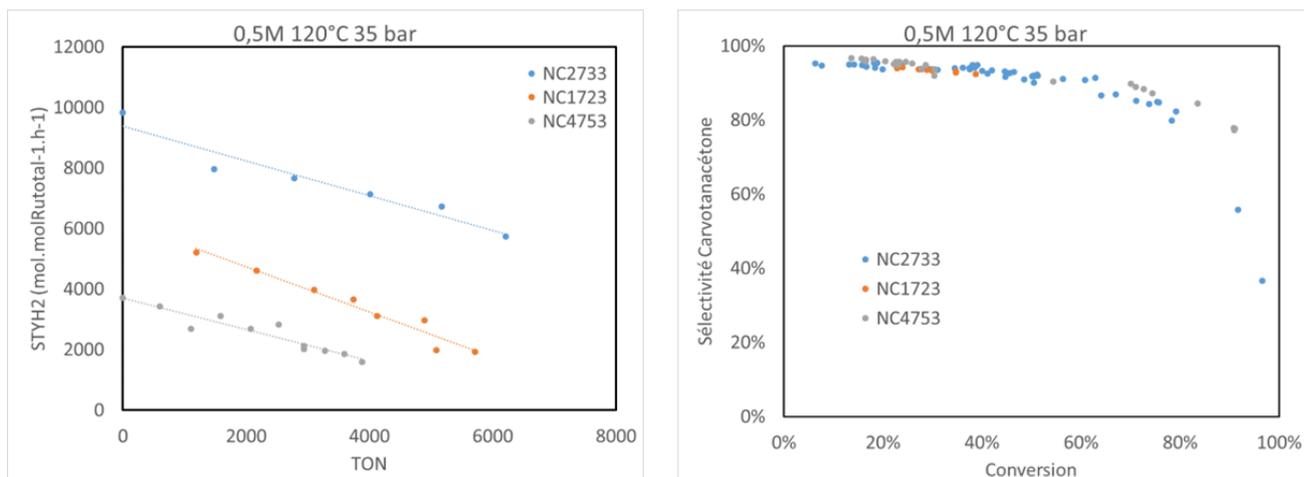


Figure 5-3 : Activité catalytique et sélectivité vers le carvotanacétone observée en fonction du grade de mousse enduite de catalyseur Ru/CNT

5.4 Application de cette méthodologie à d'autres système catalytiques (en collaboration avec J. Audevard et P. Serp, LCC Toulouse)

5.4.1 Hydrogénation du phénylacétylène

Audevard et al. ont étudié l'influence du ratio SA/NP de Pd pour l'hydrogénation du phénylacétylène. Cette étude a permis de relever deux catalyseurs Pd/CNT dont le ratio entre SA et NP permet d'obtenir un optimum d'activité catalytique ou un optimum de sélectivité vers le styrène () lors de l'hydrogénation du phénylacétylène opérée en réacteur cuve agitée.

Schémas PHA

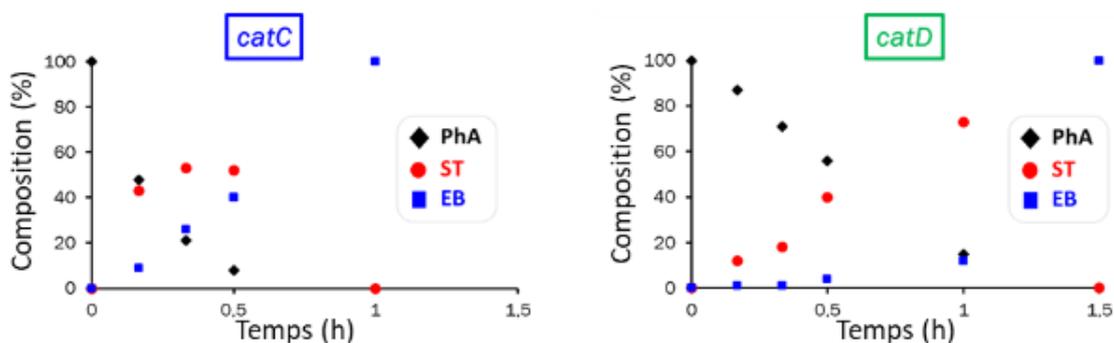


Figure 5-4 : Profils de composition lors de l'hydrogénation du phénylacétylène catalysé par : a) Pd/CNT et b) Pd/CNT. (Conditions)

L'étude de deux expériences de catalyse en flux a été menée en comparant le niveau de conversion et de sélectivité des catalyseurs similaires. Le catalyseur "catC" a montré une conversion plus élevée que "catD" pour un débit identique, suggérant une activité plus forte. Cela concorde avec les résultats antérieurs obtenus en mode batch. En examinant les profils de sélectivité par rapport à la conversion, "catD" a maintenu une sélectivité élevée à des niveaux de conversion relativement élevés, tandis que la sélectivité de "catC" a diminué pour des conversions comparables. Ce comportement similaire laisse à penser que la procédure de recouvrement par lavage n'altère pas significativement la nature et les performances du catalyseur. Les deux catalyseurs déposés sur mousse présentent une bonne stabilité pour tous les débits de liquide, comme en témoignent les expériences de contrôle effectuées à la fin de la séquence.

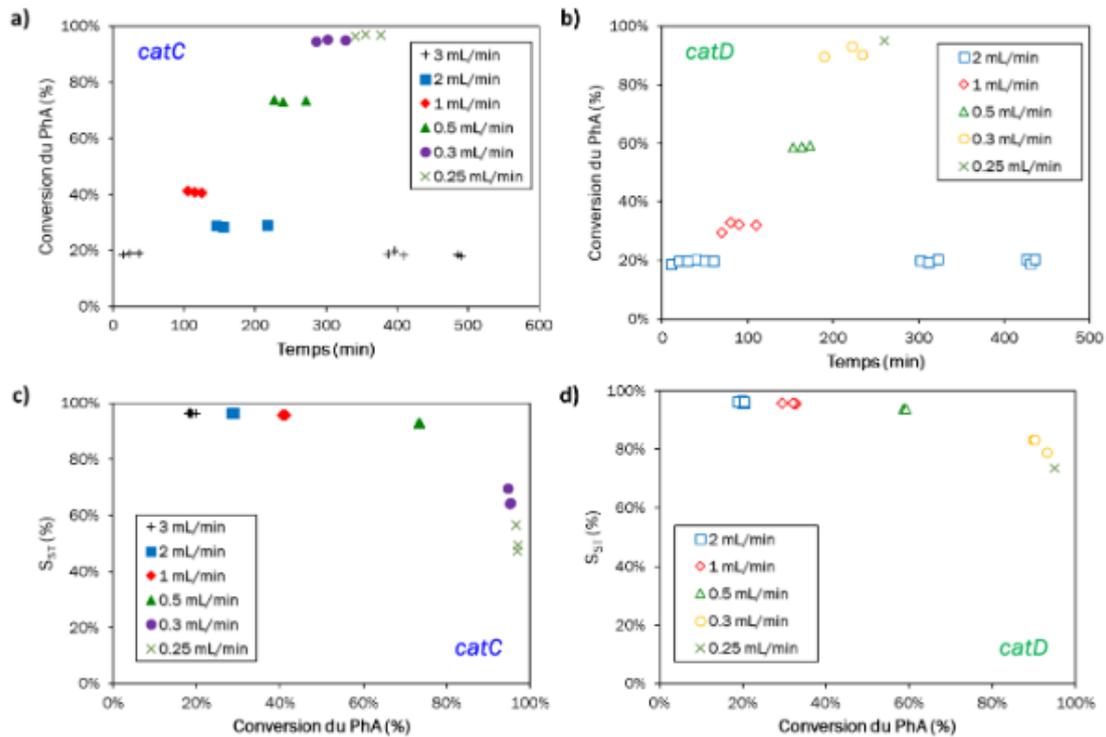


Figure 33 : Experiences d'hydrogenation partielle du PhA en flux continu (30 °C, 5 bar, 20 NmL.min H_2^{-1}). (a-b) Evolution en temps reel de la conversion du PhA pour *catC* et *catD* ;(c-d) Profils de selectivite par rapport a la conversion pour *cat C* et *catD*.

Figure 5-5 : Hydrogenation du phenylacetylene

Pour mesurer la performance des catalyseurs, des nombres de cycles de conversion (TON) ont été calculés pour chaque expérience en flux. Les catalyseurs "catC" et "catD" ont atteint des TON relativement élevés, respectivement 13500 et 8800, sans aucune détérioration notable. Les évolutions de la conversion du PhA et du rendement en ST ont été suivies en fonction du temps de contact pour les deux catalyseurs. La FIGURE montre clairement un comportement cinétique d'ordre pseudo-zéro pour les deux catalyseurs pour des conversions de PhA inférieures à 90%. En ce qui concerne les rendements en ST, "catD", qui présente le rapport le plus élevé entre surface active et nanoparticules, permet d'atteindre un rendement maximal de 75% tandis que celui de "catC", plus actif mais avec un rapport plus faible entre PdSA et PdNP, reste autour de 68%. Cela concorde avec les résultats obtenus précédemment en réacteur batch.

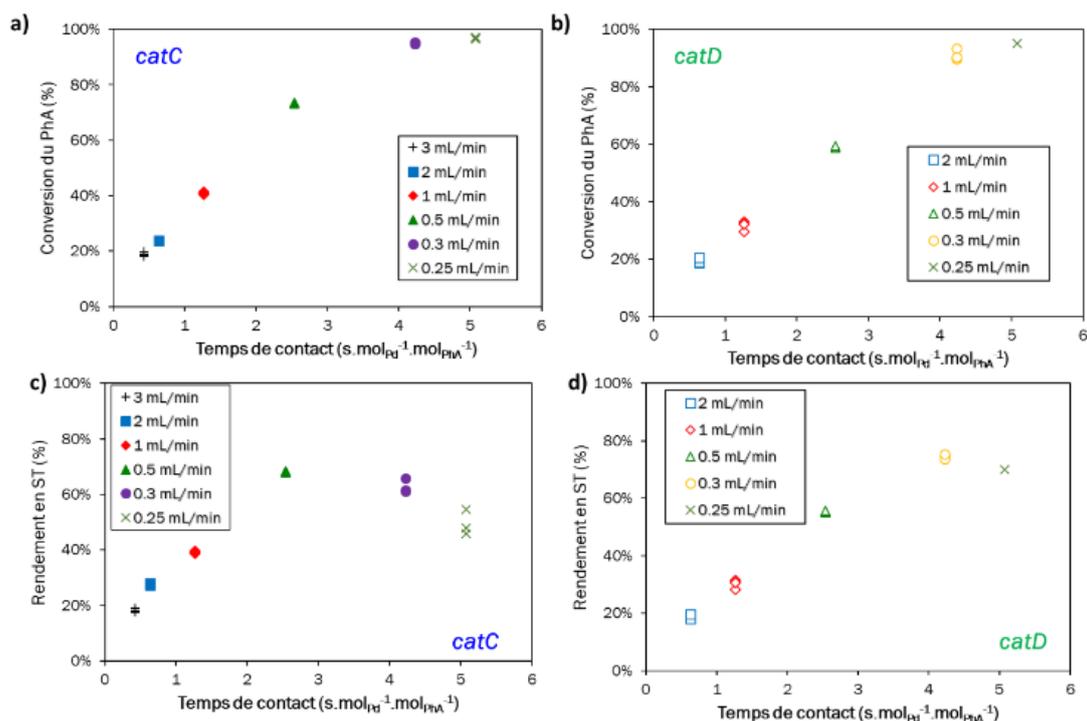


Figure 34 : Expériences d'hydrogénation partielle du PhA en flux continu. Conversions (a-b) et rendements en ST (c-d) en fonction des profils de temps de contact pour le catC (a, c) et le catD (b, d).

5.4.2 Hydrogénation du cinnamaldéhyde

Audevart et al. [REF] ont mis en avant les performances supérieures d'un catalyseur Ru_{SANiNP}/CNT pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde (CAL). L'hydrogénation sélective du CAL a été réalisée à 100 °C sous 20 bars d'hydrogène dans du dioxane pour une concentration initiale de XM. Outre les produits principaux semi-hydrogénés alcool cinnamique (COL) et hydrocinnamaldéhyde (HCAL), une hydrogénation supplémentaire conduit à la formation d'alcool hydro cinnamique (HCOL) comme présenté dans la Figure 5-6.

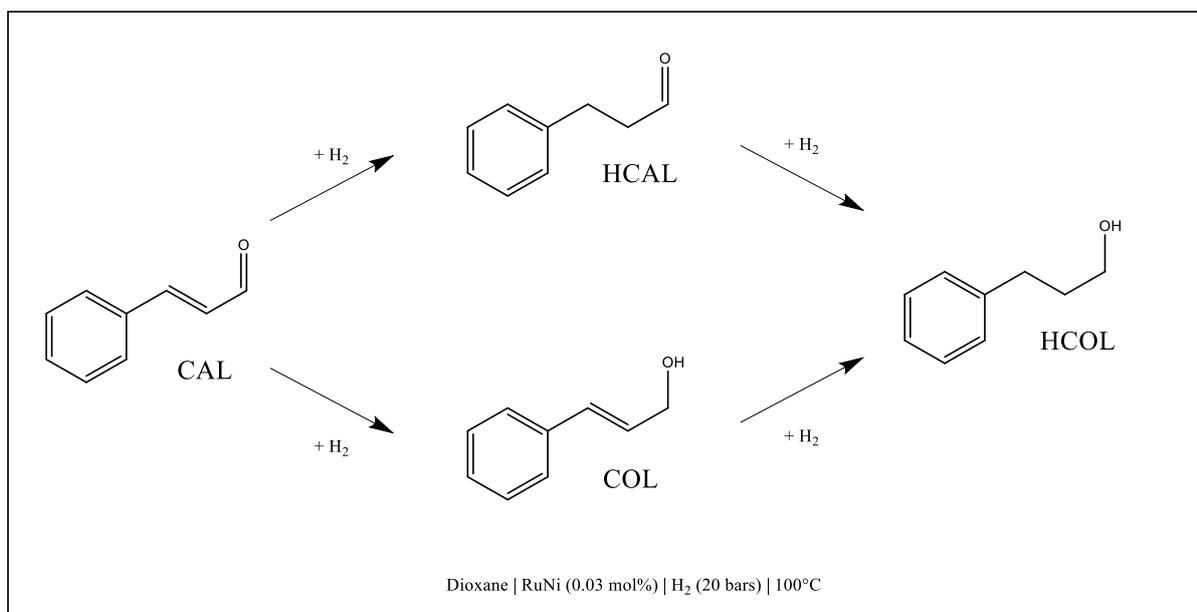


Figure 5-6 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde.

Ce catalyseur RuSANiNP/CNT a été enduit sur des mousses à cellules ouvertes NiCr du grade optimal retenue (NC2733) afin d'opérer cette réaction en flux continu et de mesurer la stabilité du catalyseur avec un accès facile à un nombre de rotation (TON, Turn Over Number) élevé. Les analyses SEM et HAADF-STEM ont confirmé que le catalyseur a conservé son intégrité. Toutefois, il a été constaté une légère augmentation de la taille moyenne des particules de nickel et une diminution du rapport SA/NP après le revêtement. Des expériences d'écoulement continu ont été réalisées avec différents débits de liquide à température et pression constantes avec un excès d'hydrogène. La Figure 32 présente les résultats obtenus. Les Figure 32a-b montrent comment la conversion du CAL évolue avec le temps et son profil de sélectivité-conversion correspondant. On peut voir que la conversion augmente et la sélectivité en HCAL diminue légèrement lorsque le débit de liquide diminue. La conversion est stable pour chaque débit de liquide et retourner au débit initial conduit à une conversion identique proche de 30 %. Les résultats peuvent être représentés en fonction du temps de contact, typique du fonctionnement d'un réacteur catalytique continu, ce qui montre clairement un comportement linéaire typique d'un ordre pseudo-zéro pour le CAL pour des conversions inférieures à 90 % et un comportement se rapprochant du premier ordre pour les conversions les plus élevées (> 90 %). Le rendement espace-temps (STY) observé dans les expériences en continu est tracé en fonction de l'indice de rotation (TON). Pour les conversions les plus faibles, en raison de l'ordre pseudo-zéro, l'activité moyenne semble indépendante de la concentration et représentative de l'activité locale constante. Un profil STY stable est obtenu jusqu'à un TON relativement important, indiquant une bonne stabilité du catalyseur. Le STY plus faible observé à un débit de liquide

de 0,2 mL.min⁻¹ n'est pas à relier à une désactivation du catalyseur mais à un changement d'ordre apparent avec la conversion élevée obtenue. Ce qui est confirmé avec une expérience de contrôle répétée à 1,0 mL.min⁻¹ à la fin de la séquence où un STY similaire est à nouveau atteint. En comparaison avec les résultats obtenus en batch, une chute d'activité est obtenue et peut être expliqué d'abord par l'accroissement de la taille moyenne des nanoparticule NiNP mais aussi par le solvant différents employé (éthanol contre méthanol).

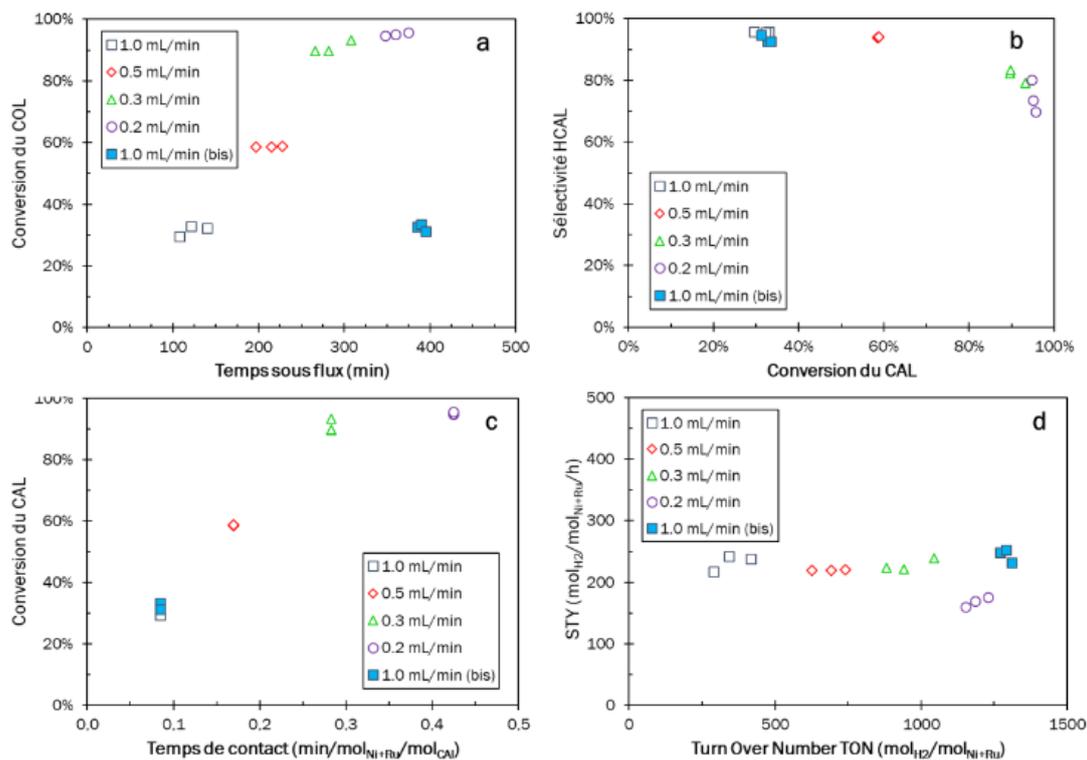


Figure 5-7 :

5.5 Conclusion

La transposition en flux continu de réaction d'hydrogénation triphasique dans un réacteur continu a été menée par l'immobilisation de catalyseurs hétérogène sur des mousses métalliques à cellules ouvertes. Tout d'abord la caractérisation de mousses métalliques de différents grades enduites de Ru/CNT a permis de mesurer les différentes épaisseurs de film enduits ainsi que leur homogénéité en fonction du grade de mousse. L'hydrogénation sélective de la carvone vers le carvotanacétone a été optimisée en réacteur batch et a permis de dimensionner le réacteur continu d'hydrogénation. La transposition a été effectuée à l'aide du catalyseur optimal Ru/CNT en conditions diluées dans l'heptane. Cette transposition a permis de mettre en évidence deux phénomènes : tout d'abord une désactivation relativement rapide du catalyseur

en fonction du TON qui peut être expliquée par la présence d'une impureté dans la charge, mais également des performances catalytiques très faibles par rapport aux résultats obtenus en réacteur batch. Une étape de purification de la charge est nécessaire pour prévenir cette désactivation et ainsi permettre l'étude des performances de ces catalyseurs pour cette hydrogénation en milieu concentré dans les conditions optimales (sans solvant avec ajout de quantité catalytique d'acide acétique).

Cette méthodologie de transposition par l'emploi de mousse métalliques enduites a également été appliquée en considérant le grade optimal retenu pour d'autres systèmes catalytiques. L'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par des catalyseurs Pd/CNT présentant différents ratios SA/NP et des performances en termes d'activités catalytiques et de sélectivité différentes et l'hydrogénation sélective du cinnamaldéhyde par un catalyseur RuNi/CNT retenu comme optimal en terme de sélectivité. Dans ces deux derniers cas, de bonnes performances sont obtenues sans désactivation notable.

5.6 Références

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de catalyseurs hétérogènes présentant des atomes isolés et des nanoparticules métallique et l'évaluation de leurs performances pour les réactions d'hydrogénations triphasiques.

Dans un premier temps, nous avons préparé et caractérisé une série de catalyseurs au palladium présentant des atomes isolés et des nanoparticules en ratio contrôlé afin d'évaluer si les effets de coopérations entre ces deux types de populations observés lors de l'hydrogénation de fonction alcènes peuvent être observé pour d'autres réactions. En étudiant leurs performances catalytiques pour la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone, nous avons mis en évidence un effet coopératif pour la réaction d'hydrogénation de fonction carbonyle mais également pour la réaction d'hydrogénolyse de fonction alcool, avec un shift du ratio SA/NP optimal entre ces deux réactions. L'emploi d'un mécanisme cinétique de Langmuir-Hinshelwood a permis de dissocier ces deux réactions afin de remonter aux activités propres de chacune.

Par la suite, nous avons préparé et caractérisé une série de catalyseurs au ruthénium afin présentant aussi des atomes isolés et des nanoparticules métalliques, afin d'évaluer si cette coopération observée dans le cas du palladium peut être étendu à ce métal. Nous avons considéré l'hydrogénation du 4-phényl-2-butanone pour évaluer les performances catalytiques de cette série de catalyseurs et avons montré que l'hydrogénation de fonctions cétone et aromatiques ne permettent pas d'observer de coopération entre ces deux types de sites actifs. Ensuite, nous avons considéré l'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone et avons montré qu'une coopération pour l'hydrogénation de fonction alcène peut être suspectée en catalyse par le ruthénium.

Enfin, Nous avons étudié la transposition en réacteur continu triphasique intensifié de l'opération de ces catalyseurs innovant en employant des mousses métalliques à cellules ouvertes pour immobiliser ces catalyseurs. L'étude de cette transposition a été menée sur un catalyseur Ru/CNT précédemment préparé et caractériser associé à la réaction d'hydrogénation de la (R)-(-)-carvone, puis cette transposition a été élargie à d'autres systèmes catalytiques en partenariat avec nos partenaires du projet : l'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par le

palladium et l'hydrogénation du cinnamaldéhyde catalysée par un catalyseur cocktail RuNi/CNT.

Les travaux décrits dans cette thèse ont fourni quelques inspiration et perspective pour les recherche à venir :

- L'étude de coopérativité entre atomes isolés et nanoparticules métalliques semble pouvoir être élargie à d'autres métaux, tels que l'Au, le Rh, le Co ou encore le Ni sur support CNT en hydrogénation sélective des liaisons C=O ou C=C, ou encore en synthèse Fischer-Tropsch ou pour l'hydrogénation du CO₂.
- L'étude de l'effet du support sur cette coopérativité en utilisant d'autres supports carbonés (graphène, CNF) ou des supports oxydes réductibles (TiO₂, CeO₂, etc.) sur des réactions d'hydrogénation ou d'hydroformylation pourrait aussi être intéressante.
- Des caractérisations plus poussées et si possible in situ ou operando par spectroscopie RPE, ou encore EXAFS/XANES seraient nécessaires pour mieux comprendre la chimie de surface mise en œuvre lors du spillover d'hydrogène.
- La transposition en réacteur continu intensifié pourrait être approfondi pour d'autres réactions d'intérêt industrielles.