

Hydrogénéation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique en présence de catalyseurs ruthénium-étain supportés

Antoine Piccirilli, Yannick Pouilloux, Stéphane Pronier, Joël Barrault*

Laboratoire de catalyse en chimie organique, URA CNRS 350, ESIP,
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France

(reçu le 20 mars 1995, accepté le 8 septembre 1995)

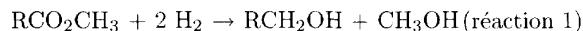
Summary – Selective hydrogenation of methyl oleate into oleyl alcohol in the presence of ruthenium-tin-supported catalysts. The hydrogenation of methyl oleate (methyl 9Z-octadecenoate) into oleyl alcohol (9Z-octadecen-1-ol) is carried out in an autoclave at 8.0 MPa and 543 K with Ru-Sn catalysts. The activity and the selectivity of this catalytic system are linked to the preparation method, the nature of the support (alumina, silica, active carbon and zinc oxide) and to the tin content. Selectivities of 50 and 55% to unsaturated alcohol respectively were obtained with a Ru-Sn-B/alumina catalyst resulting from the co-reduction of metallic salts by sodium borohydride and a Ru-Sn/alumina catalyst prepared by a sol-gel method. Our work also showed that a previously unreported transesterification reaction between methyl oleate and oleyl alcohol occurred rapidly and led to a 'higher' ester (oleyl oleate). This side-reaction significantly decreases the selectivity to unsaturated alcohol. Nevertheless, at higher conversion the oleyl oleate is gradually hydrogenated into oleyl alcohol.

ruthenium / tin / boron / methyl oleate hydrogenation / oleyl alcohol / transesterification

Introduction

La réduction par l'hydrogène d'esters gras en alcools est un des procédés mis en œuvre lors de la transformation par voie chimique des huiles végétales. Par opposition aux procédés pétrochimiques tels que l'hydroformylation et l'oligomérisation des oléfines (procédés oxo et Ziegler) [1], la voie naturelle permet l'obtention d'alcools gras insaturés (alcool oléique), composés à haute valeur ajoutée dont les applications s'étendent à des domaines aussi variés que l'industrie des tensio-actifs ou des polymères[2, 3].

Ces composés ont pendant longtemps été préparés par réduction des esters méthyliques à l'aide de sodium métallique (réaction de Bouveault et Blanc) ou de réducteurs puissants tels que les hydrures (LiAlH_4 , NaBH_4). Actuellement, les alcools gras insaturés sont obtenus par hydrogénéation catalytique d'esters méthyliques d'acides gras (réaction 1) en présence de systèmes de type chromite de zinc [4]. Cependant la faible activité intrinsèque de ces solides impose la mise en œuvre de la réaction dans des conditions sévères de température et de pression (250-300°C, 20-35 MPa).



D'un point de vue fondamental, l'hydrogénéation sélective des composés carbonylés en alcools insaturés demeure un défi important de la catalyse hétérogène car elle nécessite de contrôler la régiosélectivité de la réaction. En outre, l'hydrogénéation d'une liaison $\text{C}=\text{C}$

est thermodynamiquement plus favorisée que celle de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Par ailleurs, l'ensemble des travaux réalisés dans le domaine concernent pour l'essentiel l'hydrogénéation des aldéhydes α,β -insaturés. Or il s'avère que la fonction carbonyle des esters est moins réactive que ses homologues de type cétone ou aldéhyde. Cette différence de réactivité provient du caractère faiblement polarisable de la liaison $\text{C}=\text{O}$ des esters et de l'encombrement stérique propre à cette fonction.

Lors de cette étude, nous avons choisi comme réaction modèle l'hydrogénéation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique (réaction 2). La première étape du processus est déterminante car elle gouverne directement la sélectivité en alcool insaturé. En effet, le stéarate de méthyle (ester saturé) et l'alcool oléique sont les produits primaires de la réaction. Par ailleurs, ces deux composés peuvent à nouveau réagir avec l'hydrogène pour conduire à l'alcool stéarique (alcool saturé). Par ailleurs, la rupture par l'hydrogène des liaisons C-C et C-O des différents substrats présents dans le milieu réactionnel entraîne la formation d'hydrocarbures (réactions d'hydrogénolyse).

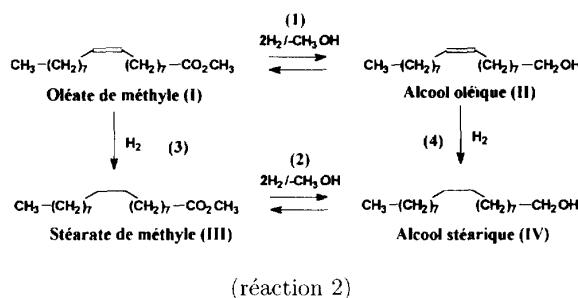
Le but de cette étude est de concevoir un système catalytique capable de réaliser la réaction dans des conditions de température et de pression plus douces que celles requises pour les catalyseurs de type chromite de zinc.

Des études récentes ont pu montrer que les systèmes bimétalliques ou pseudo-métalliques associant un métal noble (Rh, Ru, Pd...) et un promoteur (Sn, Zn...) sont actifs dans la réduction des esters en alcools [6-8]. Ainsi,

* Correspondance et tirés à part

Basset *et coll* ont étudié l'hydrogénéation de l'acétate d'éthyle en éthanol en présence de systèmes Rh-Sn, Ni-Sn et Ru-Sn, préparés par action du tétrabutylétain sur les monométalliques correspondants [6]. Ces solides s'avèrent très sélectifs dans la transformation de l'acétate d'éthyle en éthanol. Toutefois, aucun de ces catalyseurs n'est sélectif en alcool oléique, puisque l'hydrogénéation de l'oléate de méthyle mise en œuvre à 50 bar et 270°C produit exclusivement de l'alcool stérique [9-11].

En revanche, Narasimhan *et coll* revendiquent un système Ru-Sn-B supporté par l'alumine pour la réduction d'esters gras insaturés [7]. Ces auteurs revendentiquent une sélectivité de 80% en alcool oléique à forte conversion de réactif (80%) et pour un rapport atomique Sn/Ru égal à 2. Dans ce cas, l'hydrogénéation de l'oléate de méthyle est réalisée en autoclave à 270°C et 45 bar. Ce catalyseur est préparé par imprégnation préalable de l'alumine par les chlorures métalliques (RuCl_3 et SnCl_2). Le bore est introduit dans le solide lors de la réduction des sels métalliques déposés sur le support, par le borohydrure de sodium. Les auteurs proposent comme centre actif des atomes de ruthénium métallique en interaction avec des oxydes d'étain, où ces derniers jouent le rôle d'acides de Lewis capables d'activer la fonction carbonyle [7]. En outre, l'hydrogénéation de la liaison C=C est défavorisée par une élévation de la densité électronique locale du ruthénium, provenant d'un transfert d'électrons de l'étain vers le métal de transition. Les auteurs suggèrent enfin que le bore en interaction avec le ruthénium (borure de ruthénium Ru_3B), faciliterait l'activation de l'hydrogène sous forme hydrure. Cependant, le rôle du bore est remis en cause par les travaux de Mizukami *et coll* qui revendentiquent une sélectivité de 80% en alcool oléique, obtenu par hydrogénéation de l'acide oléique en présence de catalyseurs Ru-Sn supportés par l'alumine [12]. Ces systèmes sont préparés par une méthode sol-gel et sont donc dépourvus de bore.



Nous présentons dans cet article les résultats obtenus lors de l'hydrogénéation de l'oléate de méthyle en alcool oléique en présence du système Ru-Sn-B revendiqué par Narasimhan *et coll*, en vue de mettre en évidence l'influence 1) de la teneur en étain, 2) de la nature du support, 3) de la méthode de préparation et 4) de la préréduction du catalyseur. Enfin, les solides présentés dans cette étude ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques et spectroscopiques (RTP, chimisorption, ESCA). Cependant, nous avons choisi de présenter dans cet article les faits les plus marquants pour la discussion des tests catalytiques.

Partie expérimentale

Tests catalytiques

La réaction d'hydrogénéation est effectuée dans un réacteur de type autoclave (300 mL). Le mélange réactionnel, constitué du catalyseur en suspension dans l'ester, est mis sous agitation et purgé quatre fois par de l'azote sous pression (50 bar). La température est alors progressivement augmentée (sous azote à 50 bar) jusqu'à 270°C. On procède ensuite au remplacement de l'azote par l'hydrogène (80 bar). La pression est maintenue constante par ajout d'hydrogène en continu.

Analyses

Des prises d'échantillons sont effectuées à intervalles de temps réguliers. Les produits de la réaction sont dissous dans le dodécane puis analysés par deux systèmes chromatographiques en phase gazeuse (détecteurs FID). Le premier analyseur quantifie les teneurs respectives en esters légers et en alcools ainsi que les produits secondaires de la réaction tels que les acides gras et les hydrocarbures (colonne SGE BP 20). Le second chromatographe dose les composés lourds (> à 18 atomes de carbone) susceptibles de se former par des réactions de condensation (colonne CP Sil 5). L'identification des produits est effectuée par comparaison avec des produits purs et par couplage CPG-MS.

Préparation des catalyseurs

• Coimprégnation et réduction par NaBH_4

Les catalyseurs sont préparés par coimprégnation du support par les précurseurs métalliques (RuCl_3 et SnCl_2) selon le protocole décrit par Narasimhan *et coll* [13]. Cette méthode consiste à réduire par le borohydrure de sodium (en solution dans l'eau) les sels métalliques préalablement déposés sur le support. Les supports utilisés sont l'alumine GFSC Rhône-Poulenc (200 m^2/g), le charbon actif L2S CECA (1200 m^2/g), la silice FK320 Degussa (300 m^2/g) et l'oxyde de zinc La Grande Paroisse (10 m^2/g). En dernier lieu, les solides sont réduits avant réaction, sous hydrogène à 400°C, puis passivés par l'oxygène lors de leur remise à l'air.

• Imprégnation à sec

Le support est mis en contact avec les solutions aqueuses de sels métalliques (chlorures) de concentrations appropriées. L'eau est évaporée par chauffage au bain de sable à 80°C pendant 4 h en maintenant une agitation permanente. Le solide ainsi obtenu est soumis aux opérations unitaires de séchage, identiques à celles du protocole décrit précédemment.

• Méthode sol-gel

Cette méthode particulière de préparation des catalyseurs a été décrite par Mizukami *et coll* [14]. La solution constituée par les sels métalliques dissous dans l'éthanol et l'hexylène glycol (2-méthylpentane-2,4-diol), est préalablement chauffée à 90°C. On procède ensuite à l'addition de l'isopropanolate d'aluminium et on porte le mélange ainsi obtenu à reflux (90°C) pendant 3 h. La polymérisation est alors amorcée par l'ajout d'une faible quantité d'eau. Après 3 h sous agitation, le gel obtenu est mis sous vide à 120°C (2 h). Il est enfin séché sous azote à 170°C pendant 5 h. Les précurseurs carbonés seront toutefois totalement éliminés par réduction sous hydrogène à 400°C (12 h).

Caractérisation des catalyseurs

• Réduction en température programmée (RTP)

Ce test est mis en œuvre à l'aide d'un montage classique de chromatographie pulsée. L'échantillon de catalyseur, placé dans une cellule en verre, est préalablement dégazé sous argon à 300°C pendant 2 h. Après refroidissement, le solide est soumis à une montée en température de 4°C/min jusqu'à 450°C, alors que des pulses d'hydrogène sont régulièrement injectés. La consommation d'hydrogène est suivie par un détecteur à conductibilité thermique couplé à un enregistreur.

• Chimisorption de molécules sondes (H_2 , CO)

Après avoir effectué la réduction du catalyseur par l'hydrogène à 300°C (12 h), le solide est dégazé sous argon à la même température pendant 2 h. L'échantillon est alors refroidi à 25°C puis soumis à des pulses d'hydrogène jusqu'à saturation. Le même protocole est mis en œuvre pour la chimisorption du monoxyde de carbone en utilisant l'hélium comme gaz vecteur.

• Analyse des solides par spectroscopie ESCA

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil ISA Riber MAC 2. La source de rayons X est une anode d'aluminium ($AlK\alpha$) fonctionnant sous une puissance de 300 W. Les valeurs des énergies de liaison des électrons émis sont rapportées au pic C 1s à 284,6 eV, pic dû à du carbone organique de pollution.

Résultats

Caractérisation des catalyseurs

• Influence du bore sur les catalyseurs au ruthénium

Afin d'étudier l'influence du bore et/ou de la réduction des sels métalliques par le borohydruro de sodium, nous avons entrepris la caractérisation de solides à base de ruthénium (2% en poids) en faisant varier la quantité de réducteur mise en jeu lors de leur préparation.

■ Réduction en température programmée (RTP)

Il apparaît que les solides réduits par le borohydruro de sodium sont plus facilement réductibles que le monométallique, puisque la température du maximum de réduction diminue lorsque la quantité de réducteur engagée augmente (fig 1). Par ailleurs, les systèmes Ru-B présentent des rapports atomiques H/Ru supérieurs à celui du monométallique non réduit par $NaBH_4$ (fig 1). Ce résultat indique bien une plus grande réductibilité de ces systèmes. De plus, l'allure des pics montre qu'il y a homogénéisation de la taille des particules sur le support puisque ces pics sont beaucoup plus fins (largeur de pic à mi-hauteur plus faible).

La plus grande réductibilité des systèmes Ru-B, peut s'expliquer :

1) Par une plus grande surface de ruthénium oxydé, c'est-à-dire une meilleure dispersion sur le support. En effet, seul le ruthénium de surface est oxydé par l'air à la température ambiante selon la réaction [15, 16] :

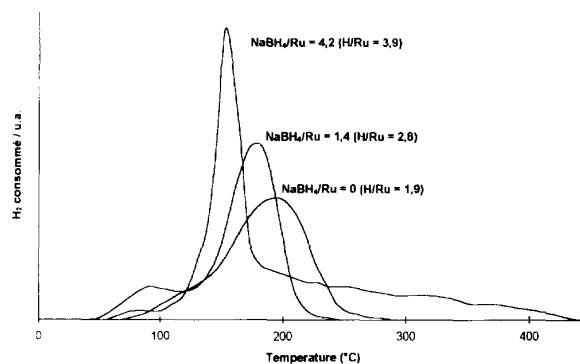
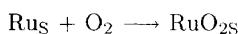


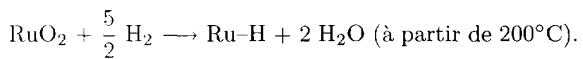
Fig 1. Profils de réduction en température programmée des catalyseurs au ruthénium supportés par l'alumine – Influence de la quantité de réducteur ($NaBH_4$).

L'équation de réduction peut alors s'écrire :



$$\text{rapport H/Ru} = 4.$$

2) Par la formation à haute température d'hydrures stables [17] :



La trainée de pic observée pour les solides réduits par $NaBH_4$ et pour des températures supérieures à 200°C pourrait être attribuée à ces hydrures (fig 1).

D'autre part, la littérature relative aux systèmes Ru-Sn-B signale que le bore est majoritairement sous la forme oxydée ($Na_2B_4O_7$) [7]. Or si nous ne possédons pas actuellement d'informations précises sur la réduction de ces oxydes de bore, leur transformation en bore métallique semble toutefois peu envisageable. En effet, l'obtention de B^0 fait appel à des procédés de pyrolyse ou à la réduction par l'hydrogène à haute température ($> 1200^\circ\text{C}$) des halogénures de bore [18]. On peut donc exclure une éventuelle consommation de l'hydrogène par les oxydes de bore lors de la réduction en température programmée des systèmes Ru-B.

La faible réductibilité du solide non traité par $NaBH_4$ peut s'expliquer par la présence probable de grosses particules offrant globalement moins de surface oxydable, ce qui justifie que le rapport atomique H/Ru soit proche de 2. En outre, le caractère difficilement réductible de ce système peut être lié à la teneur en chlore dans le catalyseur (1.5% en poids). En effet, lorsqu'on réduit par l'hydrogène le chlorure de ruthénium préalablement déposé sur l'alumine par imprégnation, les anions du sel précurseur ne sont que partiellement éliminés [19] :



D'autre part, le chlorure de ruthénium s'oxyde facilement à l'air en présence d'eau pour former des oxychlorures ou des hydroxychlorures [20] :

Tableau I. Influence de l'étain sur les propriétés de réduction et d'adsorption des catalyseurs au ruthénium supportés par l'alumine (2% Ru en poids).

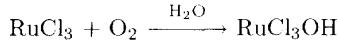
Sn/Ru atomique	teneur en bore (% massique)	T max de réduction (°C)	H/Ru + Sn RTP	H/Ru chimisorbé	CO/Ru chimisorbé
0	0,7	175	4,1	0,3	1,0
1,1	1,0	190	2,3	—	0,7
2,7	1,1	220	1,5	—	0,36
(1)	0,8	> 400	0,4	—	—

(1) système Sn-B/alumine (4,5% en poids).

Tableau II. Analyse ESCA des systèmes Ru-B et Ru-Sn-B supportés par l'alumine.

Solide	Ru surf	B surf	Sn surf	Energie de liaison (eV)		
	Ru mass	B mass	Ru surf	Ru 3d _{5/2}	B 1s	Sn 3d _{5/2}
Ru _{1,4} B _{0,4}	1,2	1,0	—	280,6	191,3	—
Ru _{2,3} Sn _{5,5} B _{0,1}	0,1	4,5	7,7	279,3	191,2	486,2

(1) pourcentage en surface/pourcentage massique en volume; (2) rapport des pourcentages atomiques de surface.



Ces espèces superficielles sont alors plus difficilement réductibles que l'oxyde métallique [19]. Inversement, la présence d'oxychlorures dans les systèmes Ru-B est peu envisageable car la teneur en chlore dans ces solides n'excède pas 500 ppm.

■ Chimisorptions

La figure 2 représente l'évolution des rapports molaires d'adsorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone par atome de ruthénium (H ads/Ru et CO ads/Ru) en fonction de la quantité de réducteur engagée.

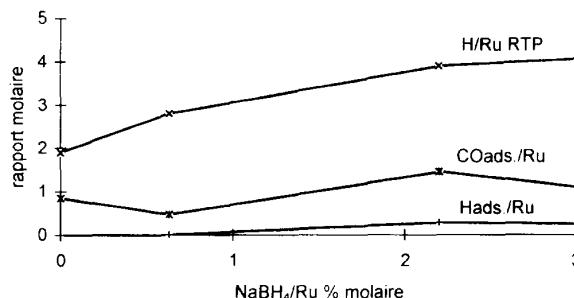


Fig 2. Influence de la quantité de réducteur (NaBH₄) sur la réductibilité et les propriétés d'adsorption des catalyseurs au ruthénium supportés par l'alumine.

Cette figure montre d'une part que les quantités d'hydrogène adsorbées sont très faibles (H ads/Ru < 0,4) et d'autre part, qu'elles augmentent lorsque la quantité de réducteur est plus élevée. Par contre, le rapport CO/Ru passe par un maximum pour un rapport molaire NaBH₄/Ru égal à 5. Il apparaît donc que le bore inhibe l'adsorption du CO sur le ruthénium.

Par conséquent, il existerait un rapport NaBH₄/Ru pour lequel le catalyseur est totalement réduit et

présente des propriétés optimales d'adsorption de molécules sondes.

- *Influence de l'étain sur les catalyseurs au ruthénium*

- *Evolution des propriétés de réduction et d'adsorption des systèmes Ru-Sn-B/alumine*

Les résultats rassemblés dans le tableau I indiquent que l'augmentation de la teneur en étain rend la réduction plus difficile puisque la température du maximum de réduction est déplacée vers des valeurs élevées. De façon identique, la réductibilité des systèmes Ru-Sn-B (H/Ru + Sn) est fortement altérée par l'ajout d'étain.

Par ailleurs, l'étain inhibe totalement l'adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur, alors que la quantité de monoxyde de carbone diminue lorsque la teneur en étain augmente. Ces résultats indiquent que l'accessibilité ou que les propriétés électroniques du ruthénium sont fortement modifiées par l'étain. Enfin et conformément à la littérature, l'étain ne chimisorbe pas l'hydrogène ou le monoxyde de carbone à température ambiante [21].

- *Analyses ESCA des solides Ru-B et Ru-Sn-B supportés par l'alumine*

Nous avons effectué l'analyse ESCA des systèmes Ru-B et Ru-Sn-B supportés par l'alumine. De prime abord, la comparaison des valeurs des énergies de liaisons (Ru 3d_{5/2}) semble indiquer que le ruthénium est à l'état métallique dans le système ternaire et plutôt sous la forme oxydée dans le solide Ru-B (énergie > 280 eV) (tableau II).

Sur un plan qualitatif, le bore dans les deux solides se trouve à l'état d'oxydation + III, probablement sous la forme B₂O₃ ($E_{B\ 1s} = 191,2$ eV). De plus, on note la présence de sodium en quantité non négligeable (0,8% atomique) dans le système ternaire (vraisemblablement sous la forme Na₂B₄O₇).

Tableau III. Hydrogénéation de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs Ru et Ru-B supportés par l'alumine.

catalyseur (% mass)	temps (h)	Conversion (%)	alcools	Sélectivité (%)	
				ester saturé	hydrogénolyse
Ru _{2,0} /Al ₂ O ₃	1	9	-	85,5	-
	2	98,5	-	73	5,5
Ru ₂ B _{0,7} /Al ₂ O ₃	1	87,5	-	100	-
	2	99,5	-	89	10
					acides (1)
					14,5
					21,5
					10,5

$T = 270^\circ\text{C}$, $P = 80$ bar, $m_{\text{catal}} = 2,2$ g, rapport molaire H₂/ester = 1,5; (1) majoritairement de l'acide stéarique.

Parallèlement, l'étain est majoritairement sous la forme oxydée (énergie > 485,5 eV). Cependant une composante du pic Sn 3d_{5/2} à 485 eV pourrait révéler la présence d'étain métallique. Cette espèce serait alors en interaction avec du ruthénium sous la forme d'un intermétallique (Ru_xSn_y). En effet, l'étain et le ruthénium pratiquement insolubles l'un dans l'autre peuvent toutefois former des composés définis du type RuSn₃, RuSn₂, et Ru₃Sn₇ [22].

Sur un plan quantitatif, le ruthénium est nettement mieux dispersé dans le système Ru-B (Ru surf/Ru mass = 1,2) que dans le solide Ru-Sn-B, où dans ce cas le métal de transition est probablement recouvert par l'étain. Par ailleurs, la valeur élevée du rapport atomique de surface Sn/Ru (= 7,7) laisse supposer la présence en surface d'une forte teneur en oxyde d'étain isolé, sans interaction avec le ruthénium.

Hydrogénéation de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs Ru et Ru-B supportés par l'alumine

Dans la perspective de l'étude approfondie du système Ru-Sn-B, nous avons souhaité observer le comportement d'un catalyseur Ru-B préparé selon le protocole décrit par Narasimhan *et coll.* (réduction par NaBH₄). Par ailleurs, nous avons appliqué le même mode d'imprégnation en vue de préparer un système Ru/alumine non réduit par le borohydrure de sodium. Nous pensons ainsi, mettre en évidence l'effet du bore et/ou de la réduction des sels métalliques par NaBH₄.

Les résultats rassemblés dans le tableau III montrent que la réduction par NaBH₄ supprime la période d'induction du catalyseur (réduction *in situ*) puisque le système non réduit par le borohydrure de sodium présente après une heure de fonctionnement, une faible conversion de réactif (9%). La plus grande réductibilité des solides Ru-B observée en RTP se traduit donc sur le plan réactionnel, par un accroissement de l'activité initiale en hydrogénéation de l'oléate de méthyle.

En revanche, il apparaît que les deux solides sont très sélectifs en hydrogénéation de la liaison éthylénique et ne produisent pas d'alcools. La sélectivité en ester saturé est généralement supérieure à 70%. Par ailleurs, nous constatons de façon générale que le ruthénium s'avère très hydrogénolysant dans les conditions de la réaction. En effet, la sélectivité en hydrocarbures, en esters «légers» (colonne hydrogénolyse) et en acides gras est de l'ordre de 20% ($t = 2$ h). Ces composés sont issus de processus secondaires de dégradation qui impliquent la rupture par l'hydrogène de liaisons C-C et C-O des différents substrats présents dans le milieu

réactionnel. En outre les acides, produits primaires de la réaction, sont formés par hydrogénolyse de la liaison O-CH₃ de l'oléate de méthyle (réaction 3). Cette observation est en accord avec celles de Basset [23] et Zdravil [24] qui ont observé la formation d'acide acétique pendant l'hydrogénéation des acétates et en présence respectivement, de catalyseurs ruthénium-étain/silice (Sn/Ru atomique = 0,1) et rhodium/charbon actif.



En outre, les réactions d'hydrogénolyse sont généralement favorisées par la présence de grosses particules métalliques. Or, il s'avère que le système simple Ru/alumine est sensiblement plus hydrogénolysant (hydrocarbures + acides = 27%) que son homologue Ru-B. Ce résultat semble donc confirmer, en accord avec les caractérisations par RTP (affinement des pics), que le traitement par NaBH₄ tend à modifier la morphologie des particules métalliques (homogénéisation).

Hydrogénéation de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs Ru-Sn-B supportés

• *Effet de l'étain sur les propriétés des catalyseurs au ruthénium*

Dans le cadre de l'étude du catalyseur Ru-Sn-B/alumine, nous avons examiné l'influence de la teneur en étain sur les propriétés catalytiques. C'est pourquoi, nous avons préparé selon le protocole décrit par Narasimhan *et coll.*, différents solides présentant des rapports atomiques Sn/Ru variables.

De façon générale, il s'avère que l'activité des systèmes bimétalliques Ru-Sn-B est inférieure à celle du système simple Ru-B (tableau IV). Par ailleurs, l'ajout d'étain entraîne la formation d'alcool insaturé en quantité croissante avec la teneur en étain pour un rapport Sn/Ru compris entre 0 et 2 (fig 3). Inversement, la production d'ester saturé et d'acides (oléique et stéarique) est fortement diminuée en présence de ces catalyseurs bimétalliques (tableau IV).

De prime abord et en accord avec la littérature, l'étain contribue donc d'une part à inhiber l'adsorption de la liaison C=C et participe d'autre part, à l'activation de la fonction carbonyle. En outre, la chute de l'activité hydrogénante dans le cas des systèmes bimétalliques s'explique par une diminution de la capacité d'adsorption de l'hydrogène par le catalyseur. Ce phénomène est lié à l'empoisonnement partiel et en

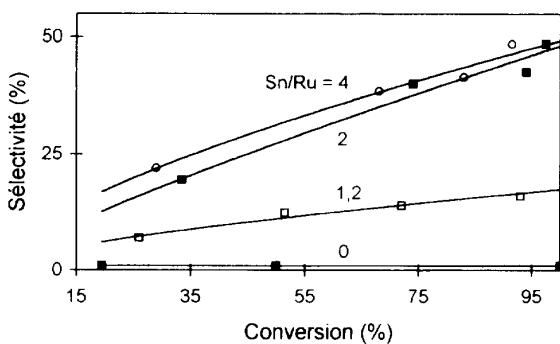


Fig 3. Evolution de la sélectivité en alcool oléique en fonction de la conversion – Influence de la teneur en étain.

Tableau IV. Effet de la teneur en étain sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Ru-Sn-B supportés par l'alumine.

Sn/Ru (atomique) (1)	0	1,2	2	3,9
Activité (mol/h × g _{Ru})	2,4	0,7	1,1	1,4
Sélectivité (%) (2)				
Alcool insaturé	—	14	40	38,5
Alcool saturé	1	13,5	4	5
Ester saturé	86	11	—	1
Esters lourds	—	58,5	55	52,5
Hydrogénolyse	1,5	3	—	3
Acides	11,5	—	1	—

$T = 270^\circ\text{C}$, $P = 80$ bar, masse catalyseur = 2,2 g, rapport molaire $\text{H}_2/\text{ester} = 1,5$. (1) Teneur en Ru = 2% (en poids), teneur en bore = 0,2-0,4% (en poids). (2) isoconversion $\sim 70\%$.

surface des atomes de ruthénium par l'étain, mis en évidence lors de la chimisorption de molécules sondes (H_2 et CO) sur les systèmes Ru-Sn-B/alumine. Aussi, pour un rapport atomique Sn/Ru égal à 1,2 la chute de l'activité hydrogénante est plus marquée par rapport aux solides enrichis en étain ($\text{Sn/Ru} > 1,2$). Ce résultat, en accord avec des travaux de la littérature [25], pourrait provenir d'un changement de la nature des centres réactionnels. En raison de la toxicité de l'étain on observe une diminution d'activité lorsque la teneur en étain est faible ($\text{Sn/Ru} \leq 1,2$). Pour des teneurs plus importantes en étain ($\text{Sn/Ru} > 1,2$), nous pensons qu'il y a formation d'un nouveau centre actif responsable de l'hydrogénéation de la fonction ester en alcool, comme en témoigne l'accroissement de la sélectivité en alcool insaturé.

En outre, la dilution du métal de transition par le promoteur et/ou le recouvrement partiel de ce métal contribuent à limiter l'activation conjointe de l'hydrogène et de la liaison C=C. De ce fait, la formation d'ester saturé est fortement compromise au même titre que la production d'acides issus de processus secondaires d'hydrogénolyse.

Une sélectivité maximale de 50% en alcool insaturé a été obtenue à conversion quasi totale du réactif et en présence de systèmes bimétalliques pour lesquels le rapport atomique Sn/Ru est compris entre 2 et 4 (fig 3). Cependant, Narasimhan et coll revendentiquent une sélectivité de 75% en alcool oléique pour une conversion de 86% ($\text{Sn/Ru} = 2$). Or ces auteurs ne mentionnent pas la formation d'esters lourds, issus

de la condensation des esters méthyliques et des alcools gras présents dans le milieu réactionnel (réaction 4). De plus, l'analyse de ces composés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse a montré que le produit majoritaire est ici l'oléate d'oléyle ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{35}$). En outre, la forte sélectivité initiale en produits de transestérification témoigne de la rapidité de ces réactions quelle que soit la teneur en étain (tableau IV). En chimie organique classique, ce type de réaction requiert l'emploi de catalyseurs homogènes acides (acide *p*-toluènesulfonique) ou basiques (potasse). Par conséquent, ces processus de transestérification sont probablement activés par le système catalytique.

Enfin, la sélectivité en esters lourds tend à décroître lentement au cours du temps puisque l'oléate d'oléyle réagit avec l'hydrogène pour conduire à l'alcool oléique (fig 4) :

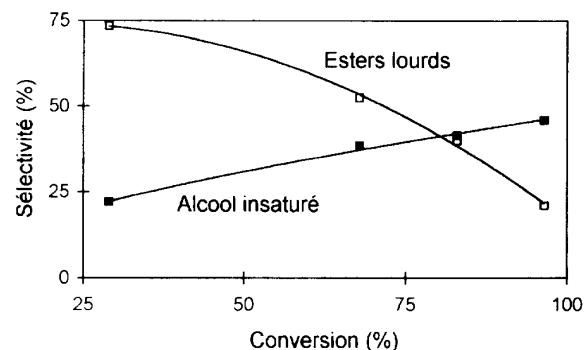
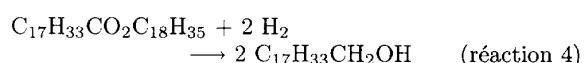


Fig 4. Evolution des sélectivités en alcool oléique et en esters lourds au cours de la réaction (catalyseur Ru-Sn-B/alumine, Sn/Ru atomique = 4).

- *• Influence de la méthode de préparation sur les propriétés du système Ru-Sn*

Dans le but d'étudier l'incidence de la méthode de préparation sur les propriétés catalytiques du système Ru-Sn, nous avons mis en œuvre différentes techniques préparatives :

- Préparation du système Ru-Sn-B selon le protocole décrit par Narasimhan et coll (réduction au borohydrure de sodium) [13].

- Protocole de Narasimhan sans réduction des sels métalliques par le borohydrure de sodium.

- Imprégnation à sec.

- Méthode sol-gel (protocole décrit par Mizukami et coll [12]).

L'alumine est le support commun à tous les solides.

La figure 5 représentant l'évolution de la conversion de l'oléate de méthyle en fonction du temps pour chaque solide préparé, indique que l'activité des catalyseurs Ru-Sn est très sensible au mode de préparation. Ainsi les solides préparés selon une méthode «sol-gel» et par imprégnation à sec ont la particularité de présenter une période de mise en régime (réduction *in situ*).

Tableau V. Hydrogénéation de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs Ru-Sn/alumine – Influence de la méthode de préparation.

Méthode de préparation	Coimprégnation réduction par NaBH_4	Coimprégnation sans réduction par NaBH_4	imprégnation à sec	sol-gel
Activité mol/g Ru \times h	1,1	0,8	0,4	0,9
Sélectivité (%) (1)				
alcool insaturé	40	36	30,5	49,5
alcool saturé	4	5	10	11,5
ester saturé	–	4	3	1
esters lourds	55	50	55	34
hydrogénolyse	–	5	1,5	4
acides	1	–	–	–

$T = 270^\circ\text{C}$, $P = 80$ bar, $m_{\text{catal}} = 2,2$ g, rapport molaire $\text{H}_2/\text{ester} = 1,5$. Teneur en Ru = 2% (en poids), rapport atomique Sn/Ru = 2. (1) conversion = 70%.

Il apparaît donc que l'activité dépend de la méthode de préparation du solide. En effet, le catalyseur préparé par imprégnation à sec est nettement moins actif que le système Ru-Sn non réduit par le borohydrure de sodium. Dans le protocole Narasimhan, l'imprégnation de l'alumine par les chlorures métalliques est effectuée avec une quantité minimale de solvant (eau) et sans évaporation de ce dernier. Par ailleurs, la diffusion des cations dans la porosité de l'alumine est lente et progressive (12 h) et pourrait faire intervenir des phénomènes d'échange entre les protons de l'alumine et les ions métalliques présents dans la solution mère. On peut donc raisonnablement penser que le mode de mouillage du support mis en œuvre dans le protocole Narasimhan conduit à une meilleure dispersion initiale des agents actifs. Enfin, l'évaporation totale du solvant à 90°C peut contribuer à l'oxydation en surface du ruthénium et conduire à la formation d'oxychlorures difficilement réductibles [20].

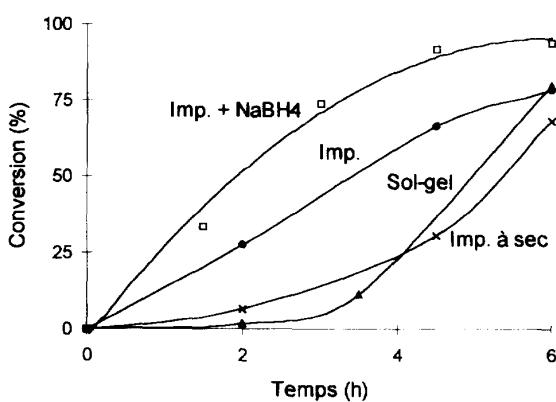


Fig. 5. Evolution de la conversion de l'oléate de méthyle au cours du temps – Influence de la méthode de préparation sur l'activité du système Ru-Sn/alumine.

Par ailleurs, il apparaît que l'étape de réduction des sels métalliques par le borohydrure de sodium améliore l'activité initiale du système Ru-Sn (fig 5). Sa réducti-

bilité semble en effet supérieure à celle des catalyseurs non réduits par NaBH_4 .

En outre il apparaît au vu du tableau V que les systèmes de type Narasimhan réduit et non réduit par NaBH_4 , ont des activités qui ramenées au gramme de ruthénium (déterminées à isocconversion de réactif égale à 70%), sont du même ordre de grandeur. De façon identique, la sélectivité en alcool insaturé est sensiblement la même sur les deux solides (tableau V). On peut alors penser que le bore n'intervient pas dans le centre actif. De plus, la forte sélectivité en alcool oléique obtenue en présence du catalyseur sol-gel, dépourvu de bore, est en accord avec cette observation (fig 6). Enfin, ce système produit également moins d'esters lourds que ses homologues (tableau V). Il favorise donc moins les processus de condensation entre les alcools gras et les esters méthyliques.

• Influence de la nature du support sur les propriétés du système Ru-Sn-B

Des résultats antérieurs ont pu montrer l'importance de la nature du support en hydrogénéation sélective [26, 27]. Dans cette étude nous avons également montré l'importance de ce paramètre. En effet, le système supporté par

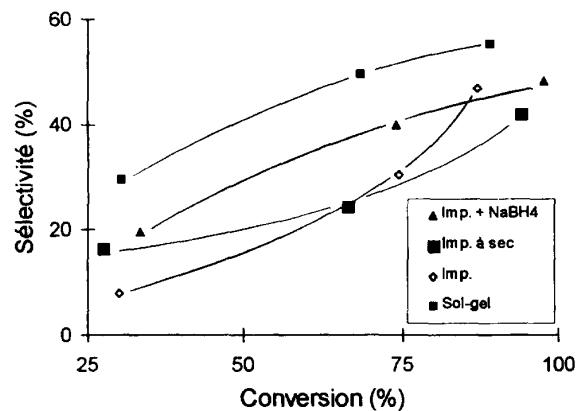


Fig. 6. Evolution de la sélectivité en alcool oléique en fonction de la conversion – Influence de la méthode de préparation sur la sélectivité du système Ru-Sn/alumine.

l'alumine est nettement plus actif que ceux déposés sur silice ou sur charbon actif (tableau VI). Ce résultat est surprenant car l'activité n'est pas augmentée par l'emploi de matériaux de grandes surfaces spécifiques. On peut alors penser que l'interaction entre le ruthénium et l'étain est d'autant plus faible que la dispersion de ces métaux est importante. Cependant les faibles activités observées avec les supports microporeux pourraient être dues également à des limitations diffusionnelles.

Tableau VI. Hydrogénéation de l'oléate de méthyle en présence de catalyseurs Ru-Sn-B supportés. Influence du support.

Support	alumine	silice	charbon actif	oxyde de zinc
Activité mol/g Ru × h	1,1	0,3	0,7	0,6
Sélectivité (%) (1)				
alcool insaturé	40	31,5	28,5	55
alcool saturé	4	5	12	8,5
ester saturé		1,5	6	-
esters lourds	55	61,5	53	36,5
hydrogénolyse	-	-	0,5	-
acides	1	0,5	-	-

$T = 270^\circ\text{C}$, $P = 80$ bar, $m_{\text{catal}} = 2,2$ g, rapport molaire $\text{H}_2/\text{ester} = 1,5$. Ru 2% en poids, rapport atomique Sn/Ru = 2. (1) conversion = 70%.

Par ailleurs, la faible activité du système supporté par la silice peut être liée à la présence de silicates de ruthénium difficilement réductibles. De plus, dans le cas des catalyseurs préparés par réduction directe de RuCl_3 déposé sur silice, le ruthénium de surface s'oxyde facilement à l'air. Ces oxydes superficiels sont alors relativement stables et sont généralement responsables de la période d'induction souvent observée dans les procédés d'hydrogénéation en phase liquide [28].

La sélectivité du système Ru-Sn-B est également modifiée par le changement de support. Ainsi, la sélectivité en alcool insaturé est maximale lorsque le support est l'oxyde de zinc (tableau VI). Ce résultat semble indiquer une participation du support au niveau du centre actif. ZnO pourrait en effet participer à l'activation du groupement carbonyle par analogie aux travaux de Jacquot *et coll* qui revendentiquent une sélectivité de 70% en aldéhyde, lors de l'hydrogénéation du benzoate de méthyle sur ZnO à 350°C (pression atmosphérique) [29]. De même, l'oxyde de zinc pourrait contribuer à l'activation de l'hydrogène sous forme hydrure en accord avec les travaux de Eischens [30].

En conclusion, l'alumine et l'oxyde de zinc offrent donc le meilleur compromis entre l'activité et la sélectivité en alcool insaturé. En revanche, la faible activité hydrogénante du catalyseur déposé sur silice se traduit par une sélectivité élevée en esters lourds (32% après 23 h de réaction). De même, le charbon actif conduit quant à lui à un solide peu sélectif en alcool insaturé. Une plus grande dispersion du ruthénium ainsi qu'une faible interaction Ru-Sn peuvent expliquer l'aptitude de ce système à hydrogénérer la liaison C=C des substrats insaturés (somme des sélectivités en alcool et en ester saturés = 18%).

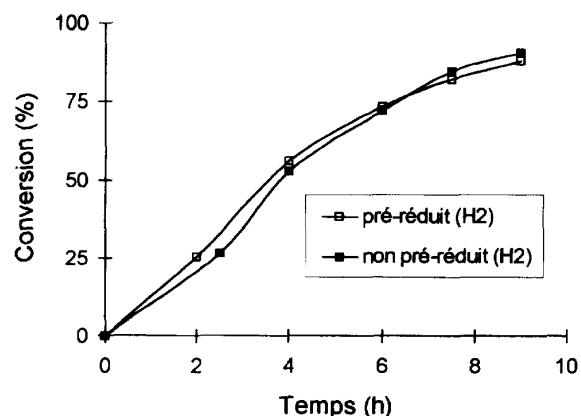


Fig. 7. Evolution de la conversion au cours du temps – Influence de la préréduction du catalyseur par l'hydrogène ($\text{Ru}_{1,5}\text{Sn}_{2,9}\text{-B}/\text{alumine}$).

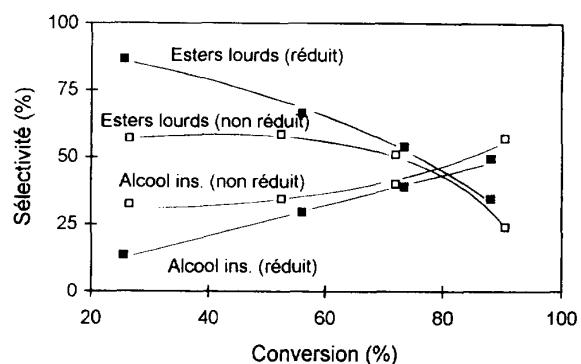


Fig. 8. Influence de la préréduction du catalyseur par l'hydrogène sur les sélectivités en alcool oléique et en esters lourds.

• Influence de la préréduction du catalyseur sur les propriétés du système Ru-Sn-B

Les systèmes Ru-Sn-B subissent un traitement par l'hydrogène avant d'être testés en hydrogénéation de l'oléate de méthyle. Ils sont en effet préréduits à 400°C pendant 12 h puis passivés par l'oxygène, lors de leur remise à l'air. Ainsi, afin de mettre en évidence l'influence de ce prétraitements sur les propriétés des catalyseurs Ru-Sn-B, nous avons effectué la réaction en présence d'un système réduit et non réduit par l'hydrogène.

D'après la figure 7, le prétraitements par l'hydrogène ne modifie pas l'activité du système. Toutefois les sélectivités en esters lourds et en alcool insaturé sont modifiées (fig 8). En effet, la préréduction du catalyseur tend à favoriser la réaction de transestérification. On peut alors penser que le centre actif de cette réaction est sensible à la réduction par l'hydrogène.

Conclusion

Lors de cette étude, l'hydrogénéation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique a été mise en œuvre en présence de catalyseurs bimétalliques Ru-Sn. Ces systèmes s'avèrent sélectifs en alcool insaturé (sélectivité = 55%, conversion = 97%, Sn/Ru atomique = 2),

contrairement au système simple Ru/alumine conduisant à la production quasi exclusive d'ester saturé et de composés issus de processus d'hydrogénolyse (hydrocarbures, esters «légers», acides gras). Cependant, la sélectivité en alcool insaturé est nettement inférieure à celle annoncée dans la littérature (70%). En réalité, les auteurs de ce travail semblent avoir négligé la réaction de transestérification entre l'oléate de méthyle et l'alcool oléique. Ce processus entraîne la formation d'esters lourds dont la vitesse de formation est supérieure à la vitesse d'hydrogénéation de l'ester méthylique. La forte sélectivité initiale en esters lourds ainsi que leur hydrogénéation ultérieure en alcool insaturé, indiquent que ces composés sont des intermédiaires importants dans la formation de l'alcool oléique.

Les propriétés catalytiques des formulations Ru-Sn sont étroitement liées à la nature du support de la phase active ainsi qu'à leur technique préparative. En effet, les solides supportés sur alumine et préparés soit par méthode sol-gel ou par réduction des sels métalliques par le borohydrure de sodium présentent le meilleur compromis entre l'activité et la sélectivité.

L'ensemble de ces résultats ainsi que les caractérisations physico-chimiques des solides étudiés (RTP, chimisorptions et ESCA), semblent indiquer que le centre actif responsable de l'hydrogénéation de la fonction ester en alcool est constitué d'oxydes d'étain (activation du carbonyle) en interaction avec des atomes de ruthénium à l'état métallique (activation de l'hydrogène).

Remerciements

Les auteurs remercient le Ministère de l'Agriculture, le Ministère de la Recherche et la Région Poitou-Charentes pour leur aide significative.

References

- 1 Reuben B, Wiheoff H, *J Chem Educ* (1988) 65, 7, 605-607
- 2 Lower ES, *Spectr Chem* (1982) 2, 30-38
- 3 Höffer R, Daute P, Grützmacher R, Westfechtel A, *Informations Chimie*, n°362, oct 1994
- 4 Sauer J, Adkins H, *J Am Chem Soc* (1937) 59, 1-7
- 5 Boerma H, *Preparation of Catalysts*, Delmon B, Jacobs PA, Poncelet G Eds, Elsevier, Amsterdam, 1976, pp 105-115
- 6 Candy JP, Didillon B, Smith EL, Shay TB, Basset JM, *J Mol Catal* (1994) 86, 179-204
- 7 Desphande VM, Ramnarayan K, Narasimhan CS, *J Catal* (1990) 121, 174-182
- 8 (1989), WO 89/0086, Eastman Kodak
- 9 EP N°095408, (1983), IFP
- 10 EP N°172091, (1985), IFP
- 11 EP N°282409, (1988), IFP
- 12 Cheah KY, Tang TS, Misukami F, Niwa S, Toba M, Choo YM, *J Am Oil Chem Soc* (1992) 69, 5, 410-416
- 13 Narasimhan CS, Desphande VM, Ramnarayan K, *Appl Catal* (1989) 48, L₁-L₆
- 14 Mizukami F, Niwa S, Toba M, Tsuchiya T, Shimizu K, Imai S, Imamura J, *Preparation of Catalysts IV*, Delmon B, Grange P, Jacobs PA, Poncelet G Eds, Elsevier, Amsterdam, 1987, pp 45-54
- 15 Godwin J Jr, *J Catal* (1981) 68, 227-232
- 16 Duprez D, Pereira P, Miloudi A, Maurel R, *J Catal* (1982) 75, 151-163
- 17 Wade RC, Holah DG, Hugues AN, Hui BC, *Catal Rev Sci Eng* (1982) 14 (2), 211-246
- 18 Cotton FA, Wilkinson G, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, 1972, p 223-260
- 19 Hoang LC, Thèse, Université de Poitiers, 1990
- 20 Pascal P, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris, 1958. T19
- 21 G.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic, London, 1976
- 22 Hansen PM, Anderko K, *Constitution of Binary Alloys - Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, McGraw-Hill, New York, 1958
- 23 Basset JM, Candy JP, Choplin A, Dufour P, Louessard P, Santini C, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Guisnet M et al Eds, Elsevier, Amsterdam, 1988, p 1-18
- 24 Zdražil H, *Coll Czech Chem Commun* (1974) 39, 1488-1493
- 25 Ferretti OA, Thèse, Université Paris VI, 1986
- 26 Gallezot P, Giroir-Fendler A, Richard D, Pascoe W Eds, *Catalysis of Organic Reactions*, Dekker, New York, 1991, p 1-17
- 27 Wismeijer AA, Kieboom APG, Van Bekkum H, *Appl Catal* (1986) 25, 181-189
- 28 Koopman GJ, Kieboom APG, Van Bekkum H, *J Catal* (1981) 69, 172-179
- 29 Aboulayt A, Chambellan A, Martin MA, Saussey J, Mauge F, Lavalley JC, Mercier C, Jacquot R, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Guisnet M et al Eds, Elsevier, Amsterdam, 1993, pp 463-466
- 30 Gates BC, *Catalytic Chemistry*, 1992, Wiley, pp 373-375