

Relation structure et sélectivité dans la réaction d'hydrogénation de molécules insaturées

Yves Berthier*, Claire-Marie Pradier

Laboratoire de physico-chimie des surfaces, CNRS Via 425, École nationale supérieure de chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75005 Paris, France

(Reçu 13 juin 1997; accepté 15 septembre 1997)

Summary — Structure selectivity relation in the hydrogenation reaction of unsaturated compounds. In order to better understand the factors governing the selectivity, the gas phase hydrogenation of butadiene, isoprene and prenal (3-methylbut-2-enal) was performed at atmospheric pressure, on the low index planes and on a stepped surface of platinum. The investigation of the catalytic activity correlated to a UHV characterization of the surfaces before and after the test led us to the following conclusions. (1) When the molecule is symmetric, as buta-1,3-diene, no significant influence of the surface structure upon the selectivity is observed. Substituting a H atom with a CH₃ group, i.e. going to isoprene, promotes the hydrogenation of the more 'open' double bond. This induced selectivity is smoothed when passing from close-packed (111) to rough surfaces at the atomic scale (110). (2) When the molecule is asymmetric and bearing unsaturations of different types (C=C and C=O double bond), a marked structure sensitivity is evidenced. The C=O bond is preferentially activated on the (111) plane whereas the (110) plane promotes the hydrogenation of the C=C bond. An intermediary behaviour was made clear for the stepped surface which exhibits (111)-type terraces and (110)-type steps. Controlled poisoning of the stepped platinum by tin, 0 to 1 monolayer, confirmed our results.

hydrogenation / selectivity / structure effect / metallic additive

Résumé — Afin de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent la sélectivité, l'hydrogénation de dioléfines et du prénil (3-méthylbut-2-énal) a été étudiée, en phase gazeuse sous pression atmosphérique, sur différentes faces simples et faces marches du platine. L'étude de l'activité catalytique corrélée à la caractérisation des surfaces sous ultra-vide, avant et après test catalytique, a permis de dégager les conclusions suivantes : quand la molécule est symétrique comme le buta-1,3-diène, on n'observe pas d'influence de la structure de la surface sur la sélectivité; en revanche, en substituant un atome d'hydrogène par un groupe méthyle, on rend moins accessible la double liaison à l'hydrogène, entraînant une variation de la sélectivité quand on passe de la face (111) la plus lisse, à la face (110) la plus rugueuse à l'échelle atomique; quand la molécule est asymétrique par suite de la présence d'insaturations différentes, C=C et C=O, on observe une sensibilité très importante à la structure superficielle. La liaison C=O est préférentiellement activée sur la face (111), alors que la face (110) favorise l'hydrogénation de la liaison C=C. On observe un comportement intermédiaire pour la surface à marches qui présente des terrasses de type (111) et des marches de type (110). L'empoisonnement contrôlé de la surface à marches par une fraction de couche d'étain confirme nos conclusions.

hydrogénation / sélectivité / effet de structure / ajout métallique

Introduction

Lors d'une réaction catalytique, la sélectivité est un critère déterminant pour qualifier un matériau ou un procédé catalytique. L'enjeu est, par exemple, de convertir les hydrocarbures en produits utiles, plutôt que de les brûler ou d'orienter la sélectivité d'une réaction vers un produit de plus grande valeur ajoutée. L'amélioration de la sélectivité passe par la connaissance d'un certain nombre de paramètres tels que la structure du site actif, le mode d'adsorption de la molécule, l'effet électronique d'un ajout donneur ou accepteur d'électrons.

Notre approche a donc consisté à combiner les techniques de surface sous ultra-vide, diffraction d'électrons

lents (LEED), spectroscopie Auger (AES), thermique désorption (TDS) à un réacteur catalytique moyenne pression, dont le mélange gazeux est analysé en continu par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Grâce à l'utilisation, soit d'une vanne sas, soit d'un système de transfert de l'échantillon métallique, nous avons pu utiliser comme catalyseurs des surfaces bien définies (monocristallines) et de composition en ajouts uniforme et contrôlée.

Nous présentons ici : d'une part, une revue sur la réaction d'hydrogénation (i) d'hydrocarbures comportant deux insaturations (dioléfines), (ii) d'une molécule fonctionnalisée comptant deux insaturations différentes (aldéhyde α,β -insaturé) sur diverses orientations cristallines du platine; et d'autre part, l'effet d'un ajout

* Correspondance et tirés à part

me alléger l'étain sur la sélectivité de la réaction précédente en relation avec la rugosité de l'orientation cristalline considérée.

L'observation du changement de sélectivité quand on passe du butadiène à l'isoprène, en ajoutant un CH_3 sur la face (111) du platine permettra de mieux comprendre l'importance du facteur stérique sur l'hydrogénation du prénil dont la double liaison $\text{C}=\text{C}$ porte deux groupements méthyle.

Toutes les réactions sont réalisées sous pression d'hydrogène de l'ordre de 1-2 atm dans un réacteur fonctionnant en recirculation, relié au système ultra-vide. La surface métallique ($\approx 1 \text{ cm}^2$) est préparée suivant une procédure standard alternant des bombardements par des ions argon et des recuits à haute température sous ultravide pour régénérer la cristallinité de la surface. La structure et la composition de la surface sont caractérisées sous vide avant et après chaque test catalytique par diffraction d'électrons lents et par spectroscopie Auger. Le mélange gazeux est entraîné par une pompe à circulation et sa composition est analysée périodiquement par chromatographie. De plus, le gaz hydrogénant est constitué d'une égale quantité d'hydrogène et de deutérium, nous permettant ainsi de suivre simultanément, grâce à une très légère fuite, la vitesse d'échange H/D à l'aide d'un spectromètre de masse. La réaction d'échange est utilisée ici comme sonde pour mesurer la vitesse de dissociation de l'hydrogène au cours du processus catalytique.

Hydrogénation d'hydrocarbures, C_2H_4 , C_4H_6 , C_5H_8 , C_6H_{10} sur Pt. Influence de la structure de la surface et de la géométrie de la molécule

L'hydrogénation du butadiène sur les trois faces simples du platine et l'hydrogénation de l'éthylène, du butadiène et de l'isoprène et du 2,3-diméthylbutadiène sur Pt(111) ont déjà fait l'objet d'une synthèse dans un article de référence [1].

Les principales conclusions de cette étude sont représentées sur la figure 1.

La vitesse d'hydrogénation du butadiène est, par atome de platine de surface, environ quatre fois élevée sur la face la plus rugueuse à l'échelle atomique Pt(110), que sur la face lisse, Pt(111).

La vitesse d'hydrogénation décroît progressivement lorsque, sur une même face (Pt(111)), on passe de l'éthylène au butadiène, puis à l'isoprène, et au 2,3-diméthylbutadiène, c'est-à-dire lorsqu'on augmente la taille de la molécule à hydrogéner.

La substitution sur le carbone non terminal de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle, rend cette double liaison moins accessible à l'hydrogène, d'où l'apparition d'une sélectivité particulière en 2-méthylbut-2-ène.

La sélectivité de l'hydrogénation du butadiène en butènes et butane est insensible à la structure.

Hydrogénation du prénil sur Pt(111), Pt(110), Pt(553). Sensibilité de la sélectivité à la structure

L'étude de l'hydrogénation d'une molécule asymétrique sur des faces de rugosité croissante a pour but de mieux comprendre la relation structure-sélectivité.

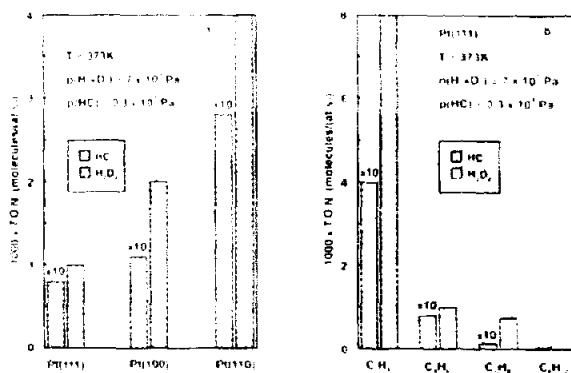


Fig 1. Influence de l'orientation cristalline (a) et de la taille de la molécule d'hydrocarbure sur l'activité du platine (b).

Le prénil est une molécule fonctionnalisée comportant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ et une double liaison $\text{C}=\text{O}$; son hydrogénation donne les différents produits représentés sur le schéma 1.

Les trois orientations étudiées Pt(111), Pt(110) et Pt(553) présentent la caractéristique d'avoir une direction cristallographique commune. La face (553) est une surface à marches comportant des terrasses de type (111) et des marches préfigurant des éléments de la face (110).

Toutes les expériences d'hydrogénation ont été faites dans des conditions opératoires identiques : pression d'hydrogène de l'ordre de 7×10^4 Pa et pression de prénil de l'ordre de 0.7×10^4 Pa [2]. Ces conditions correspondent à un régime cinétique où la surface est saturée en molécules organiques et seule la valeur de la sélectivité initiale est considérée.

Les résultats de sélectivité (fig. 2) montrent une influence marquée de la structure de la surface. Le produit important est l'alcool saturé sur la face (111) et l'aldéhyde saturé sur la face (110). On a pu corréler ces différences de sélectivité au mode d'adsorption de la molécule de prénil. Sur la face la plus lisse, (111), l'encombrement stérique des deux groupements méthyle qui sont repulsifs vis-à-vis de la surface, défavorise l'adsorption par la double liaison $\text{C}=\text{C}$; en conséquence, la liaison $\text{C}=\text{O}$ se trouve préférentiellement hydrogénée.

Cet encombrement stérique n'existe plus sur la face (110), dont la rugosité à l'échelle atomique permet une activation des deux doubles liaisons. Dans cette compétition, on sait que la liaison $\text{C}=\text{C}$ est plus réactive, ce qui explique la formation préférentielle de l'aldéhyde sur cette face.

Le comportement de la face (553) est intermédiaire entre ceux des deux faces précédentes, en accord avec ses caractéristiques structurales. La face (553) est constituée de trois rangées de type (111) (coordination des atomes = 9) pour une rangée de type (110) (coordination = 7). En admettant que la sélectivité ne dépende que de la proportion relative des deux types de rangées, elle peut être déduite de celles des faces (111) et (110) par la relation : $S_{(553)} = (4S_{(111)} + S_{(110)})/5$. $S_{(553)}$ étant la sélectivité relative à chaque produit, observée sur le plan *bulk*.

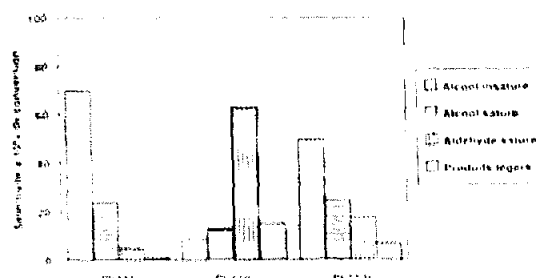
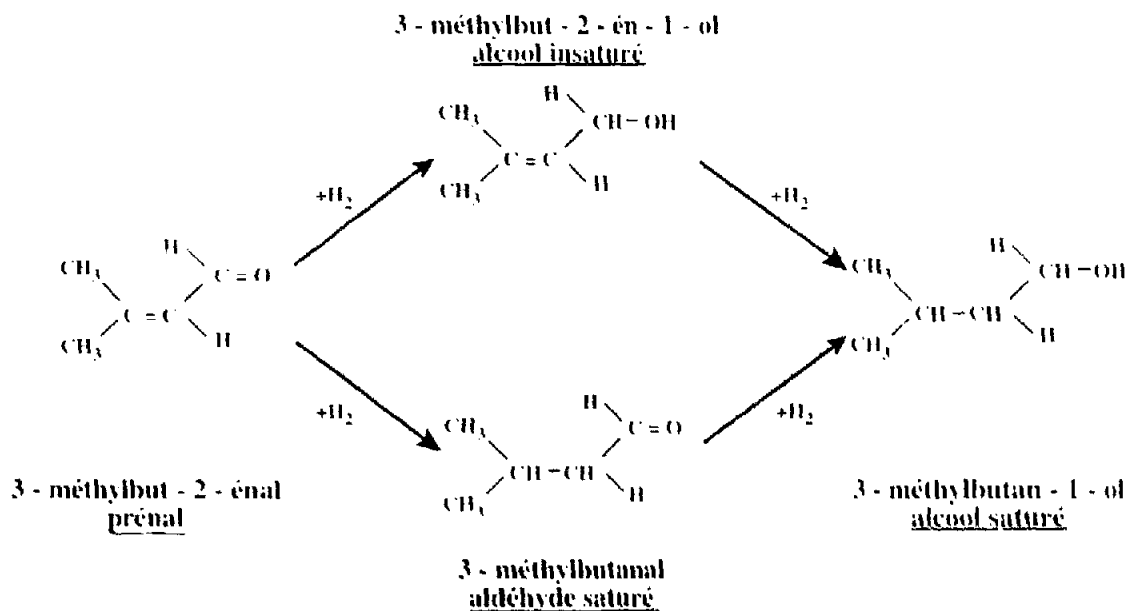


Fig. 2. Sélectivité à 10 % de conversion en fonction de l'orientation cristalline du platine.

On constate que la sélectivité, calculée au moyen de cette formule, et celle mesurée expérimentalement sur la face (553) sont identiques dans la limite des erreurs expérimentales.

C'est, à notre connaissance, la première fois qu'on montre de façon aussi directe l'influence déterminante de la structure de la surface sur la sélectivité. Ces résultats et leur interprétation sont confortés par des études théoriques récentes de F. Delbecq et de P. Sautet [3], qui ont calculé les modes préférentiels d'adsorption du prénal sur les trois faces simples du platine.

La face (100) se distingue des autres faces par un craquage important de la molécule qui entraîne un empoisonnement rapide de la surface. En conséquence, cette orientation n'a pas fait l'objet d'une étude systématique.

Effet de l'étain sur l'hydrogénation du prénal sur Pt(111) et Pt(553)

L'effet de la structure de la surface sur la sélectivité étant démontré, nous avons étudié cette même

réaction sur la face (553) du platine recouverte de quantités croissantes d'étain. L'addition d'étain sur des catalyseurs au platine a pour effet d'améliorer leurs propriétés catalytiques lors des réactions d'hydrogénation des aldéhydes insaturés [4].

Les dépôts d'étain ont été réalisés *in situ* par évaporation, et contrôlés par spectroscopie Auger. Nous nous sommes toujours placés dans des conditions où il n'y a pas formation d'alliage Pt-Sn. Dans un premier temps, nous avons comparé l'activité et la sélectivité de la réaction d'hydrogénation du prénal sur les faces (111) et (553) du platine en présence de 0,5 monocouche d'étain, soit $\theta_{\text{Sn}} = 0,3$ d'après M.T. Paffett et al [5]. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'activité de la face (553), recouverte de plus forts taux de recouvrement, une et «deux» monocouches d'étain («deux» signifiant un rapport des pics Auger Sn/Pt, correspondant à deux monocouches, sans préjuger du mode de croissance de l'étain).

Les principaux résultats sont les suivants :

Sur la face (553), la présence de 0,5 monocouche d'étain entraîne une diminution de l'ordre de 30 % de l'activité, et l'on observe également un changement important de la sélectivité, l'alcool saturé devenant le produit majoritaire dès le début de la réaction, au détriment de l'alcool insaturé (fig. 3).

Quelques expériences tests, réalisées sur la face (111) recouverte de 0,5 monocouche d'étain ont mis en évidence une influence de l'étain totalement différente : amélioration de la sélectivité en alcool insaturé par effet électronique de l'étain. Cela nous a conduits à éliminer l'hypothèse d'une localisation des atomes d'étain sur les terrasses de la face (553).

À plus fort taux de recouvrement en étain, une et «deux» monocouches, l'activité décroît puis devient stationnaire, égale à 60 % de la valeur sur la surface

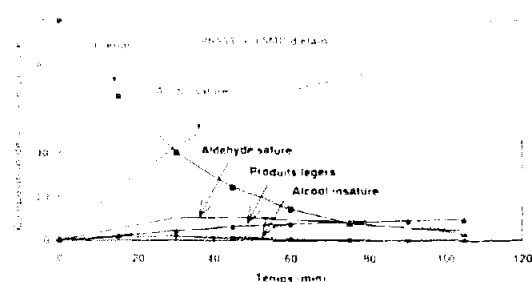


Fig. 3. Hydrogénation du pinène sur la face (553) du platine recouvert d'une demi-monocouche d'étain.

propre. À noter que la sélectivité en alcool insaturé croît à nouveau pour devenir supérieure à celle de la surface propre (Fig. 1).

Ces variations d'activité et de sélectivité ont pu, à encore, être interprétées sur la face (553) en considérant les modes d'adsorption préférentiels de la molécule de pinène d'une part, et l'effet électronique de l'étain sous la forme Sn^{2+} d'autre part. Sur la face (111), et sur les terrasses de la face (553), un effet purement géométrique suffit à expliquer pourquoi un recouvrement d'étain égal à 0,3, soit 0,5 monocouche, réduit la surface libre de platine en rendant plus difficile l'accommodation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ au profit de la liaison $\text{C}=\text{O}$, qui est la seule hydrogénée.

L'effet d'une demi-monocouche d'étain, très différent sur les faces (111) et (553), nous a amenés à conclure que l'étain est majoritairement adsorbé, non pas sur les

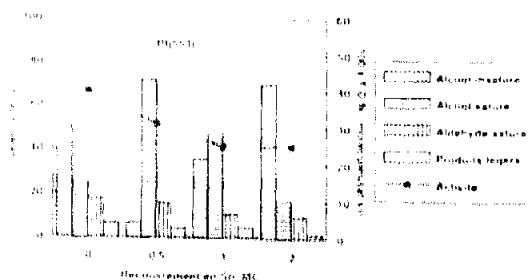


Fig. 4. Variation de l'activité et de la sélectivité avec le recouvrement en étain sur la face (553) du platine.

terrasses (111) mais sur les bords des marches, c'est-à-dire sur les atomes de platine de plus faible coordination (≈ 7). Cette localisation favorise l'accommodation de l'ensemble du système conjugué de la molécule conduisant à une hydrogénation des deux doubles liaisons simultanément.

Sur la face (553), l'effet de l'étain s'inverse à plus forts taux de recouvrement en étain, cela à cause de la combinaison des effets stérique et électronique. En effet, à taux de recouvrement supérieur à 0,5, les bords de marches étant saturés en étain, ce dernier commence à occuper les terrasses. L'étain est alors plus probablement adsorbé sous forme d'îlots qui favorisent l'activation préférentielle de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Ce mode de croissance quand le taux de recouvrement augmente, explique aussi la stabilisation de l'activité quand on passe de une à deux monocouches d'étain.

L'étude de plusieurs taux de recouvrement en étain sur la face (553) a permis de distinguer des effets stériques ou structuraux prédominants à bas taux de recouvrement et des effets électroniques déterminants à plus forts taux de recouvrement. La combinaison des tests catalytiques et de la caractérisation de la surface a permis de mieux comprendre les effets observés.

En conclusion de ces études d'hydrogénation de molécules variées sur diverses orientations cristallines du platine, nous avons pu montrer, tout d'abord, que la sensibilité à la structure d'une réaction, et par suite la sélectivité, dépendent essentiellement de la nature de la molécule : si celle-ci met en jeu des insaturations différentes, la sélectivité varie en relation avec la rugosité de la face (effet stérique). Enfin, nous avons montré clairement que l'influence d'un ajout peut dépendre fortement de la structure du substrat (effet stérique), mais également de l'arrangement local de l'ajout à l'échelle atomique (effets géométrique et électronique).

Références

1. Berthier Y., Pradier C.M., *J. Catal.* (1991), 129, 356.
2. Pradier C.M., Buchem F., Berthier Y., Cordier G., *Catal. Lett.* (1991), 29, 371.
3. Delbesq F., Sauter P., *J. Catal.* (1993), 152, 257.
4. Polkowsky Z., Galvagno S., Potopowicz R., Stank P., *J. Catal.* (1986), 103, 2, 190.
5. Callet M., Woudhuysen R.G., *Surf. Sci.* (1989), 208, 41.