

CHAPITRE II

INTERMEDIAIRES ET MECANISMES D'OXYDATION

I. Introduction :	109
II. Formation d'intermédiaires d'oxydation :	109
II.A. Cas des composés monoaromatiques :	109
II.A.1. Cas des n-alkyl- et polyméthyl- benzènes :	109
II.A.2. Cas des alkylbenzènes encombrés :	112
II.B. Cas des composés polycycliques :	113
II.B.1. Cas du 9,10 dihydrophénanthrène :	113
II.B.2. Cas de l'acénaphène :	114
II.B.3. Cas du fluorène :	114
II.B.4. Cas de la tétraline :	116
II.C. Interprétations :	116
II.C. Cas des alcènes :	122
II.C.1. Cas du 1-nonène :	122
II.C.2. Cas du 2,3,3 triméthyl 1-butène :	124
II.C.3. Interprétation :	124
III. Conclusions :	126

I. Introduction :

Lors de l'étude décrite dans le chapitre précédent de la Partie B, l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse, a mis en évidence la présence d'intermédiaires d'oxydation et/ou de sous-produits avec certains hydrocarbures. Dans ce chapitre nous montrerons qu'à l'aide de la technique de la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie (GC-MS) il nous a été possible d'identifier certains de ces composés. Nous avons pu en tirer des enseignements sur les mécanismes *possibles* de l'oxydation totale de quelques composés représentatifs.

Notre test catalytique n'étant pas couplé en ligne avec l'appareil de GC-MS, nous avons piégé le gaz en sortie de réacteur dans des ampoules à gaz refroidies dans la carboglace. Il est possible que certains hydrocarbures très légers, issus de réactions de craquage, n'aient pas pu être piégés.

L'apport de la spectrométrie de masse n'intervient que pour l'identification des pics principaux autres que celui de l'hydrocarbure de départ (détails voir Partie B, IV.1.C). La quantification des composés formés se fait par analogie entre le chromatogramme de l'analyse en ligne et celui du couplage GC-MS.

A partir des données qualitatives de la spectrométrie de masse et quantitatives de l'analyse chromatographique en ligne, des propositions de mécanisme d'oxydation seront faites.

II. Formation d'intermédiaires d'oxydation :

II.A. Cas des composés monoaromatiques :

II.A.1. Cas des n-alkyl- et polyméthyl- benzènes :

Nous avons identifié la formation de benzène lors de l'oxydation des polyméthylbenzènes et des n-alkylbenzènes. Les figures 1 et 2 représentent les sélectivités de formation en benzène obtenues en fonction de la conversion de l'hydrocarbure de départ. La sélectivité est calculée comme étant le rapport entre le nombre de moles de benzène formées et le nombre de moles de composé de départ transformées à une température donnée.

Dans tous les cas nous n'avons pas observé d'intermédiaires autres que le benzène ou d'autres sous-produits d'oxydation (méthane, dérivés oxygénés). La sélectivité calculée est toujours inférieure à 5% et décroît lorsque la conversion du produit de départ augmente.

Il apparaît clairement que dans le cas des polyméthylbenzènes la sélectivité en benzène est plus élevée que dans le cas des n-alkylbenzènes. Le cas du toluène, commun aux deux séries fait exception, ce qui peut suggérer un comportement particulier de ce composé. Enfin dans la série des

n-alkylbenzènes, le décylbenzène semble se comporter intermédiairement entre le toluène et les autres dérivés alkylé de chaîne plus courte.

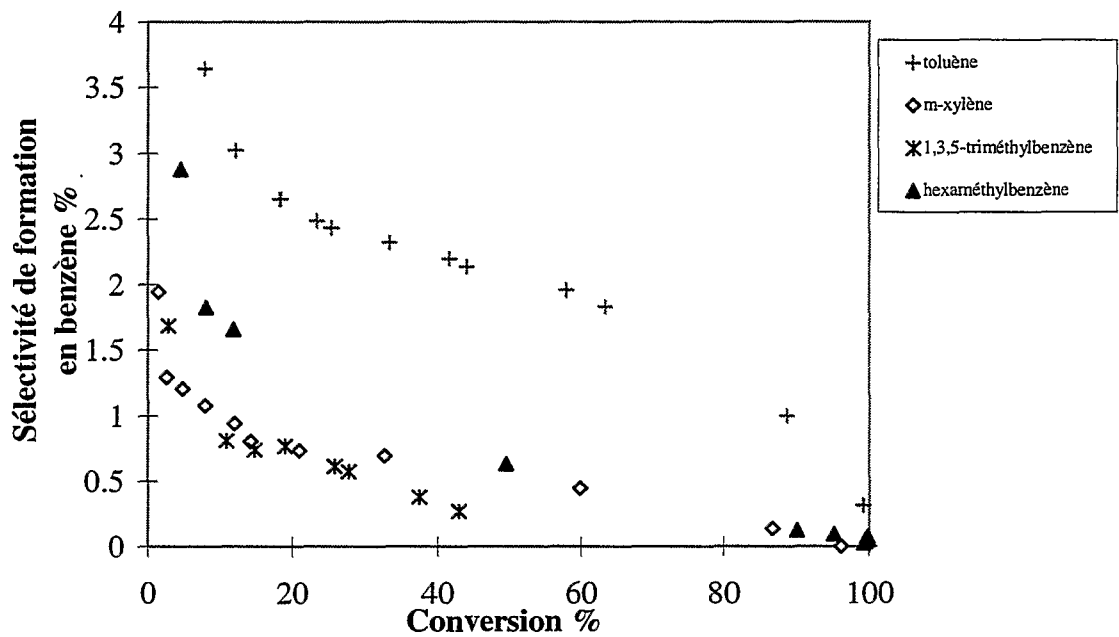


Figure 1 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des polyméthylbenzènes.

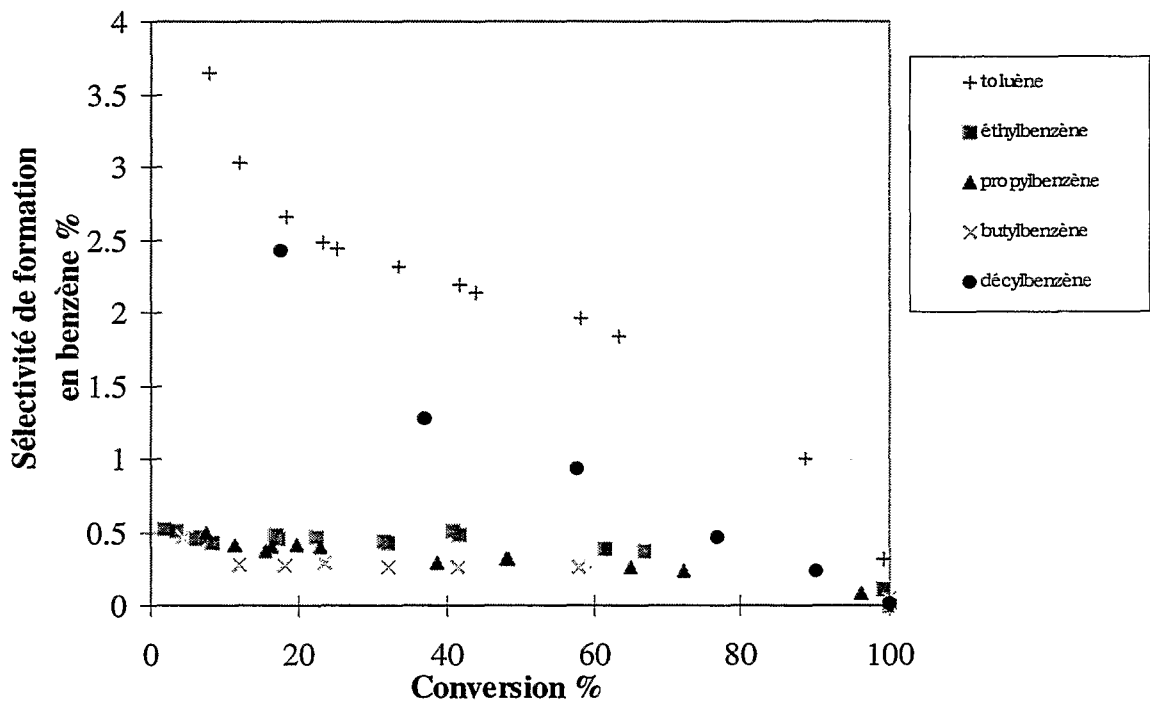


Figure 2 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des n-alkylbenzènes.

Dans le cas des n-alkylbenzènes, on constate que la sélectivité de formation en benzène est environ cinq fois plus importante avec le toluène qu'avec l'éthyl-, le propyl- et le butylbenzène (voir

figure 2) dont les sélectivités sont faibles et très voisines. Le cas du n-décylbenzène est intermédiaire.

On a vu, dans le chapitre I, que le domaine de conversion des alkylbenzènes était relativement proche (à l'exception du décylbenzène qui présente une oxydabilité équivalente à celle du benzène). Cette observation pourrait laisser supposer que le mécanisme d'oxydation de ces composés pourrait être le même, leur structure chimique étant très voisine. *La figure 2 prouve au contraire que la longueur de la chaîne alkyle est importante et oriente plus ou moins vers la formation de benzène.*

Dans le cas où la chaîne latérale possède au moins deux atomes de carbone, il y a possibilité de rupture d'au moins une liaison C-H de type secondaire, de façon analogue avec ce qui est observé avec les alcanes, ce qui peut mener à déshydrogéner partiellement la chaîne. Ceci n'est pas possible avec le toluène où seule la désalkylation oxydante peut avoir lieu (figure 3, réaction 2).

Si l'on représente le mécanisme d'oxydation des alkylbenzènes selon un schéma de type parallélo-consécutif (voir figure 3), on peut considérer que la voie d'oxydation directe (1) est favorisée dans le cas des alkylbenzènes de longueur de chaîne au moins égale à deux atomes de carbone. Dans le cas du toluène et du décylbenzène la voie (2) + (3) serait favorisée. Elle pourrait correspondre à une rupture de la liaison $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ préalable à l'oxydation du noyau aromatique pour le toluène et à un craquage rapide de la chaîne alkyle longue du décylbenzène. Ce type de schéma a été proposé par Germain [1] et Golodets [2] pour l'oxydation totale des hydrocarbures sur métaux nobles mais en faisant intervenir un intermédiaire oxygéné comme produit formé selon la voie (2).

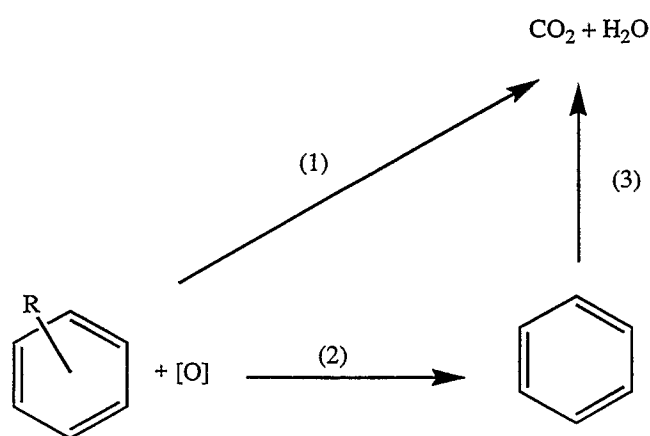


Figure 3 : Proposition de mécanisme d'oxydation des alkylbenzènes selon un schéma de type parallélo-consécutif.

Une autre possibilité est la formation intermédiaire d'un composé de type benzoate qui peut se transformer ensuite très rapidement en benzène [6].

La faible sélectivité observée (toujours inférieure à 5%) pourrait s'expliquer par la plus forte réactivité du benzène formé par rapport à ses homologues substitués entraînant sa rapide oxydation

au fur et à mesure de sa formation. Les valeurs plus élevées de sélectivité en début de conversion peuvent s'expliquer par la plus forte adsorption du composé alkylé comparativement au benzène.

Une autre explication de cette sélectivité faible serait le dégagement de chaleur créé par le craquage de la chaîne latérale lorsqu'elle est longue. L'énergie ainsi libérée pourrait ensuite faciliter l'oxydation du noyau aromatique si l'on suppose que les énergies d'activation du noyau et de la chaîne latérale sont différentes, ce qui semble tout à fait plausible quand on considère leur différence de structure.

Dans le cas des polyméthylbenzènes, la sélectivité de formation en benzène est plus élevée que celle des n-alkylbenzènes. Elle se rapproche de celle du toluène surtout à faible conversion. Il semblerait donc que le mécanisme d'oxydation de ces hydrocarbures soit plutôt orienté selon la voie (2) du mécanisme que nous proposons dans la figure 3.

II.A.2. Cas des alkylbenzènes encombrés :

Nous avons comparé dans la figure 4 les sélectivités de formation en benzène obtenues avec le tertiobutyl- et le paradi-tertobutyl-benzène ainsi que celle du toluène et du n-butylbenzène.

On constate que la présence d'un groupement tertiobutyle augmente fortement la sélectivité en benzène par rapport à un groupement n-butyle mais sans atteindre la valeur obtenue avec le toluène.

Nous interprétons ce résultat par la grande difficulté à déshydrogéner un groupement tertiobutyle (la formation d'une oléfine intermédiaire telle que l' α -méthylstyrène nécessiterait une rupture de liaison C-C beaucoup plus énergétique que la rupture qu'une liaison C-H de type secondaire ou tertiaire).

Le benzène formé serait donc obtenu par rupture directe de la liaison $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ comme dans le cas du toluène. La sélectivité plus faible calculée pourrait être attribuée à la plus grande oxydabilité des composés encombrés par rapport au benzène.

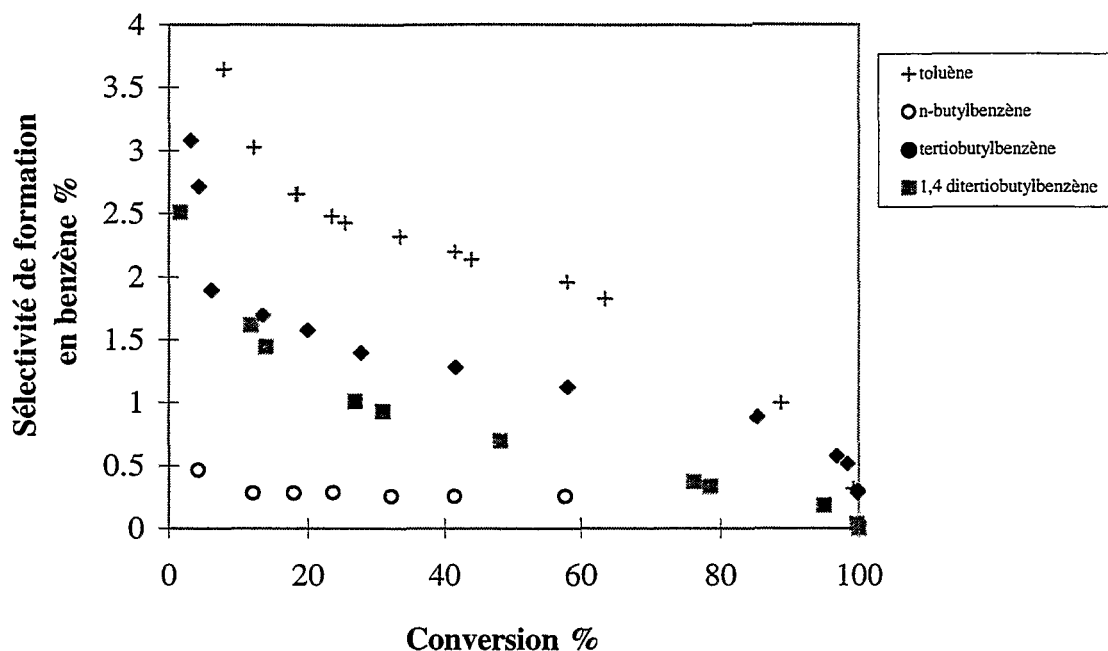


Figure 4 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des alkylbenzènes encombrés, comparaison avec le toluène et le butylbenzène.

II.B. Cas des composés polycycliques :

Nous nous sommes intéressés au comportement de quelques composés diaromatiques tels que la tétraline, le fluorène, l'acénaphène et le dihydrophénanthrène. On a vu précédemment que la plupart de ces composés semblaient plus réfractaires à l'oxydation que les composés monoaromatiques. Il nous a semblé intéressant de déterminer s'il existe un lien entre le mécanisme d'oxydation de ces composés et leur manque de réactivité et si la forte adsorption de ces molécules, de par leur structure cyclique condensée, joue également un rôle important sur la formation d'intermédiaires d'oxydation.

II.B.1. Cas du 9,10 dihydrophénanthrène :

Nous avons montré dans le chapitre I que l'oxydation de ce composé est difficile. La figure 5 montre qu'il se forme une très forte quantité de phénanthrène dès les faibles conversions. Il semble donc que le phénanthrène soit un produit primaire d'oxydation du dihydrophénanthrène. Une fois formé à la surface du catalyseur, le caractère réfractaire à l'oxydation du phénanthrène expliquerait pourquoi le composé dihydrogéné de départ, a priori plus réactif car porteur de deux atomes de carbone Sp^3 , paraît si difficile à éliminer.

II.B.2. Cas de l'acénaphène :

Comme le dihydrophénanthrène, ce composé est difficile à éliminer. La figure 6 montre qu'il se forme une très forte quantité d'acénaphylène dès les faibles niveaux de conversion. Ici aussi, à partir d'un hydrocarbure de départ plus réactif on forme un intermédiaire réfractaire à l'oxydation.

II.B.3. Cas du fluorène :

De façon identique au dihydrophénanthrène et à l'acénaphène, il se forme des quantités importantes de fluorénone. La sélectivité de formation de ce composé se trouve en figure 7. On observe également des traces de dibenzofurane, biphényle, orthobenzyltoluène et d'acide phtalique.

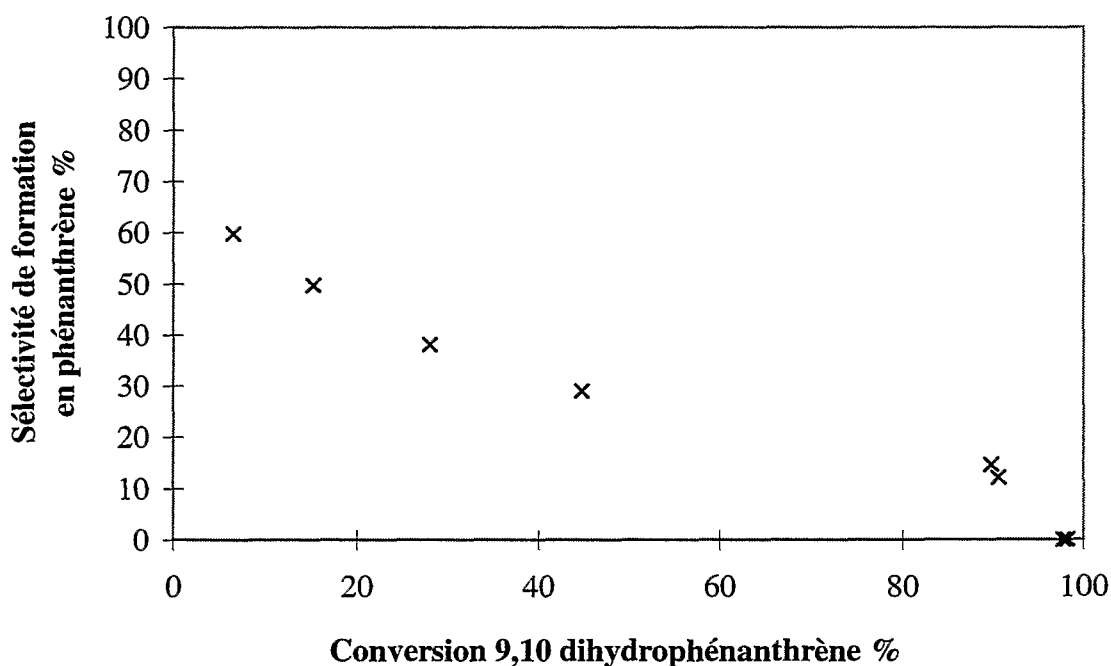


Figure 5 : Sélectivité de formation en phénanthrène dans l'oxydation du 9,10 dihydrophénanthrène.

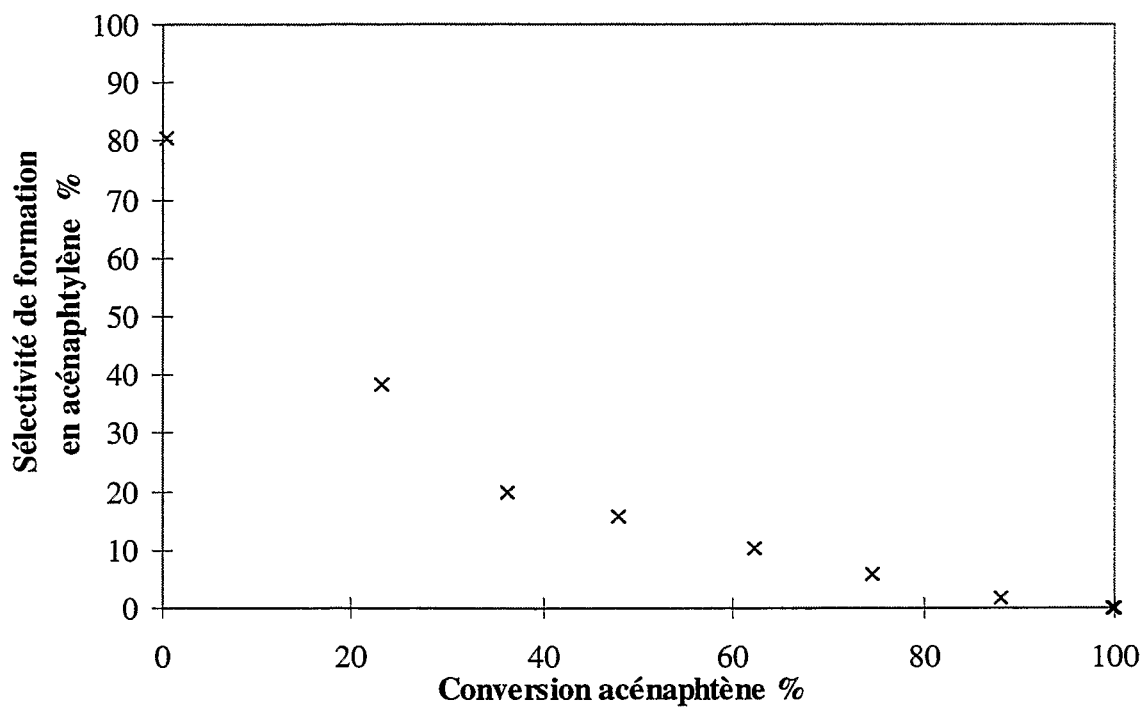


Figure 6 : Sélectivité de formation en acénaphtylène dans l'oxydation de l'acénaphène.

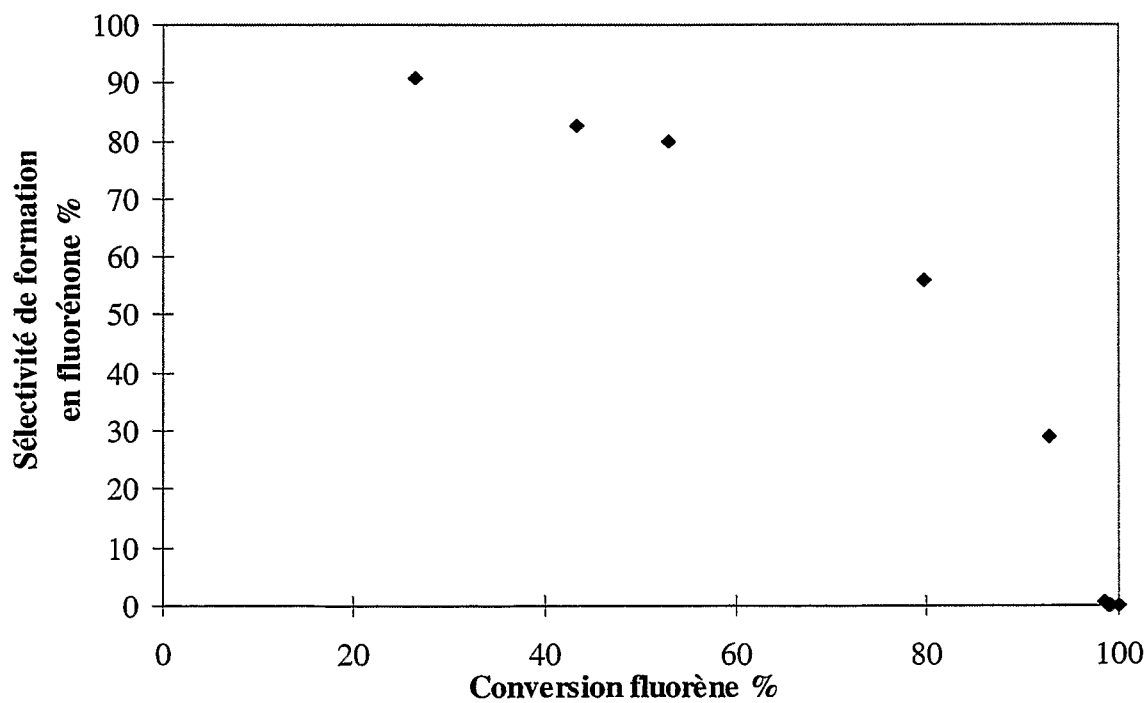


Figure 7 : Sélectivité de formation en fluorénone dans l'oxydation du fluorène

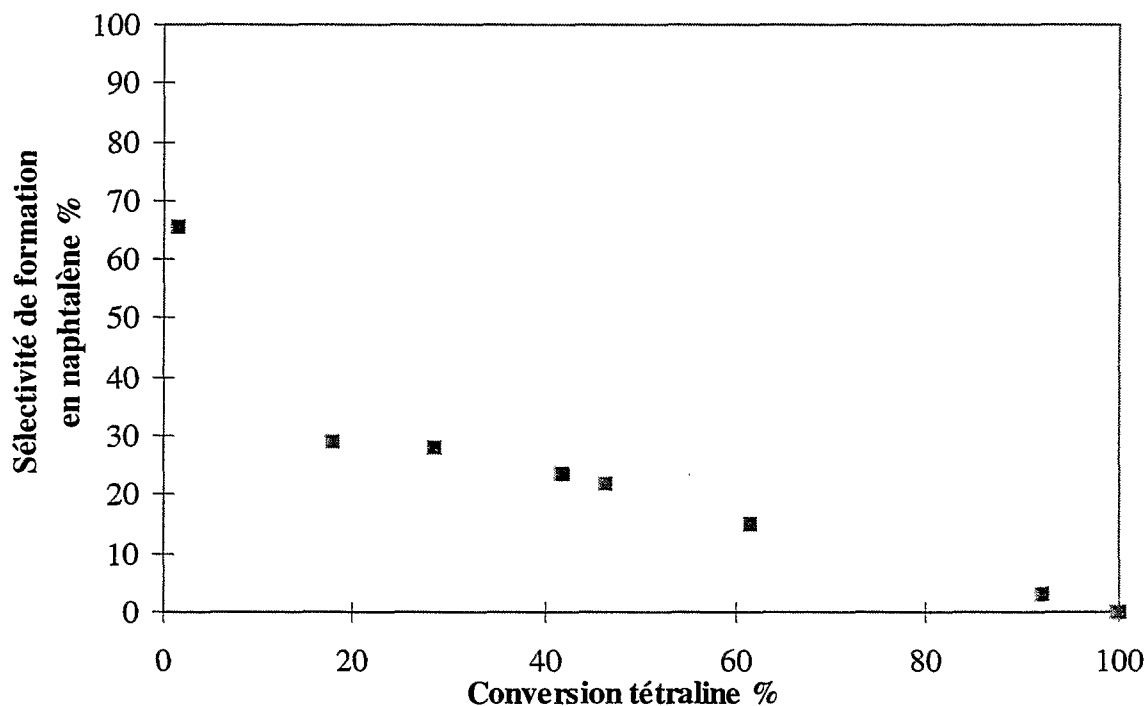


Figure 8 : Sélectivité de formation en naphthalène dans l'oxydation de la tétraline.

II.B.4. Cas de la tétraline :

La figure 8 montre la formation importante de naphthalène dans l'oxydation de la tétraline. On observe également des traces d'acide phtalique et de tétralone.

II.C. Interprétations :

Les quatre hydrocarbures polycycliques dont nous avons présenté les courbes de conversion dans le chapitre I et les courbes de sélectivité dans le paragraphe II.B. de ce chapitre présentent des caractéristiques très particulières de réactivité. La formation pour chacun d'eux d'un composé intermédiaire d'oxydation en très forte proportion, en dépit de conditions très favorables d'oxydation (faible concentration, catalyseur à base de platine supporté et à forte teneur, oxydation de l'hydrocarbure en phase gazeuse et dans l'air), est une preuve de plus de l'influence de la structure chimique d'un composé dans son oxydation totale.

Il apparaît, à travers ces quatre exemples, que l'existence de liaisons C-H non aromatiques dans une structure hydrocarbonée majoritairement aromatique semble favoriser la formation d'intermédiaires stables d'oxydation en fortes proportions.

La nature de l'intermédiaire observé (oxygéné ou non) semble dépendre de la réactivité des liaisons C-H non aromatiques de l'hydrocarbure de départ. Ainsi, dans le cas du fluorène, les deux

liaisons C-H du cycle central sont connues pour être particulièrement réactives. Baerns et al. [3-5] ont d'ailleurs mis en évidence l'oxydation préférentielle du fluorène dans la position 9 sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium. Ils mettent également en évidence la formation d'anhydride phtalique et d'anhydride 2,3 indènecarboxylique qui montre l'attaque et/ou la décomposition des cycles aromatiques sous l'action de l'oxygène.

Dans notre cas, nous n'observons que la formation secondaire d'acide phtalique et de dibenzofurane comme intermédiaires oxygénés auxquels s'ajoutent du biphényle et de l'orthométhylbiphényle issus du craquage partiel du fluorène (voir tableau 1). La fluorénone reste le produit principal formé et le seul à pouvoir être quantifié.

Les trois autres hydrocarbures étudiés, la tétraline, l'acénaphène et le dihydrophénanthrène ont conduit à la formation en fortes proportions d'un dérivé obtenu par déshydrogénation de la totalité des liaisons C-H non aromatiques (voir tableau 1).

Comme dans le cas du fluorène, il apparaît que ce sont les liaisons C-H les plus fragiles qui sont attaquées en premier. Cependant, dans ce cas, le produit d'oxydation majoritaire ne contient pas d'oxygène. Ainsi avec la tétraline et le dihydrophénanthrène on forme le composé strictement polyaromatique et isosquelettal alors que dans le cas de l'acénaphène on réalise la déshydrogénation de l'unique liaison C-C de type σ pour former de l'acénaphylène. Dans le chapitre I, on a pu vérifier que les composés de type polyaromatique étaient particulièrement difficiles à éliminer sans doute parce que leur structure chimique se rapproche de celle du graphite.

Afin d'évaluer l'influence de la formation de tels composés sur la courbe de conversion de l'hydrocarbure initial on a recalculé la conversion de ce dernier en tenant compte de la formation de l'intermédiaire. La courbe ainsi obtenue correspond donc effectivement à la conversion totale de l'hydrocarbure de départ. Les courbes corrigées correspondant aux quatre hydrocarbures étudiés sont représentées dans les figures 9 à 12. On y a fait figurer les courbes de conversion brutes du composé de départ telles que présentes dans le chapitre I (à l'exception du phénanthrène qui n'a pas pu être étudié pour des raisons pratiques - volatilité insuffisante -). Dans le cas de la tétraline on a ajouté la courbe de conversion de la décaline à titre de comparaison.

On constate alors que la courbe de la tétraline (figure 12) est plus proche de celle de la décaline que du naphthalène, ce qui semble plus conforme au comportement attendu (la tétraline peut être considérée, en première approximation, comme un dérivé benzénique disubstitué).

Avec le fluorène (figure 10), on obtient une courbe de conversion très voisine de celle de la fluorénone, de structure très proche. Dans le cas de l'acénaphène (figure 11) et du dihydrophénanthrène (figure 9), les différences entre la courbe initiale et la courbe recalculée sont assez faibles.

Il faut cependant être prudent avec ce type de comparaison dans la mesure où la concentration des réactifs, dans la courbe de conversion corrigée, n'est plus égale à celle du

composé de référence, en raison des très fortes sélectivités de formation de composés intermédiaires. Néanmoins, dans le cas où les ordres d'oxydation de ces composés sont nuls les corrections apportées aux courbes de conversion seraient valables pour toute la gamme de conversion.

Dans le cas du fluorène où différents intermédiaires autres que la fluorénone sont observés, un mécanisme d'oxydation tel que celui présenté dans la figure 13 est proposé. Il passe soit par la formation d'intermédiaires issus de la rupture des liaisons $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ (formation de diphenyle et dérivé alkylé) soit par oxydation directe du carbone central et formation de la fluorénone ou de dibenzofurane. Par oxydation de la fluorénone on peut former un composé tel que l'acide phtalique qui peut ensuite facilement s'oxyder.

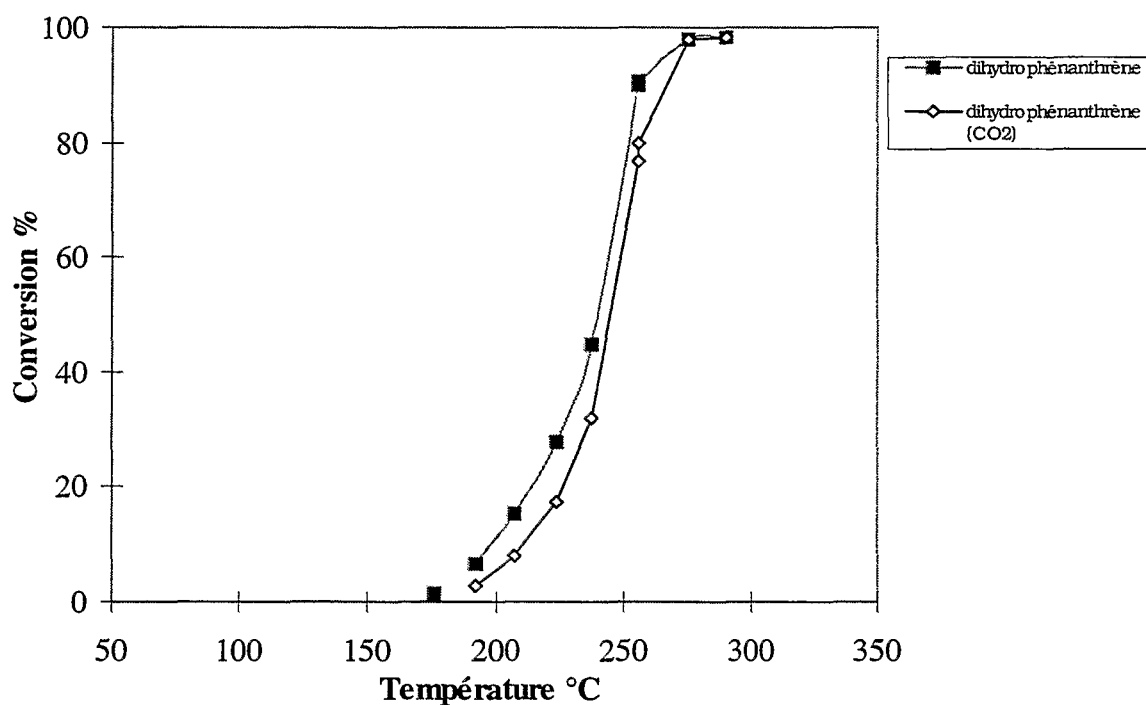


Figure 9 : Conversion du 9,10 dihydrophénanthrène brute et corrigée de la formation de phénanthrène.

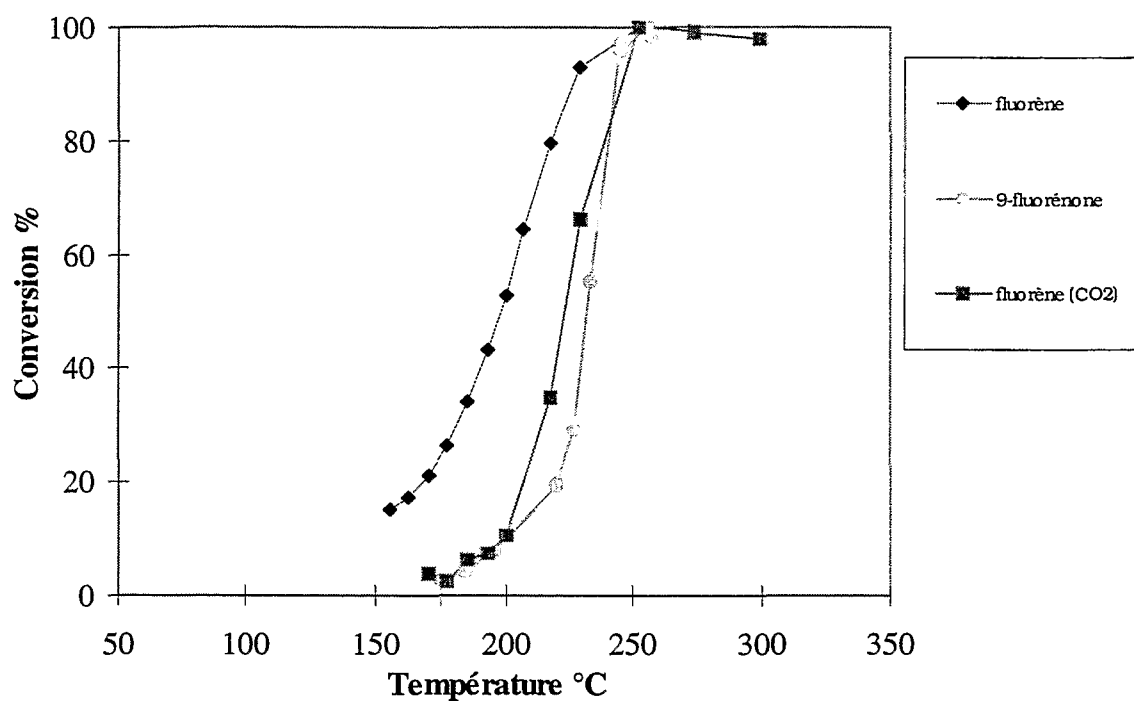


Figure 10 : Conversion du fluorène brute et conversion corrigée de la formation de fluorénone.

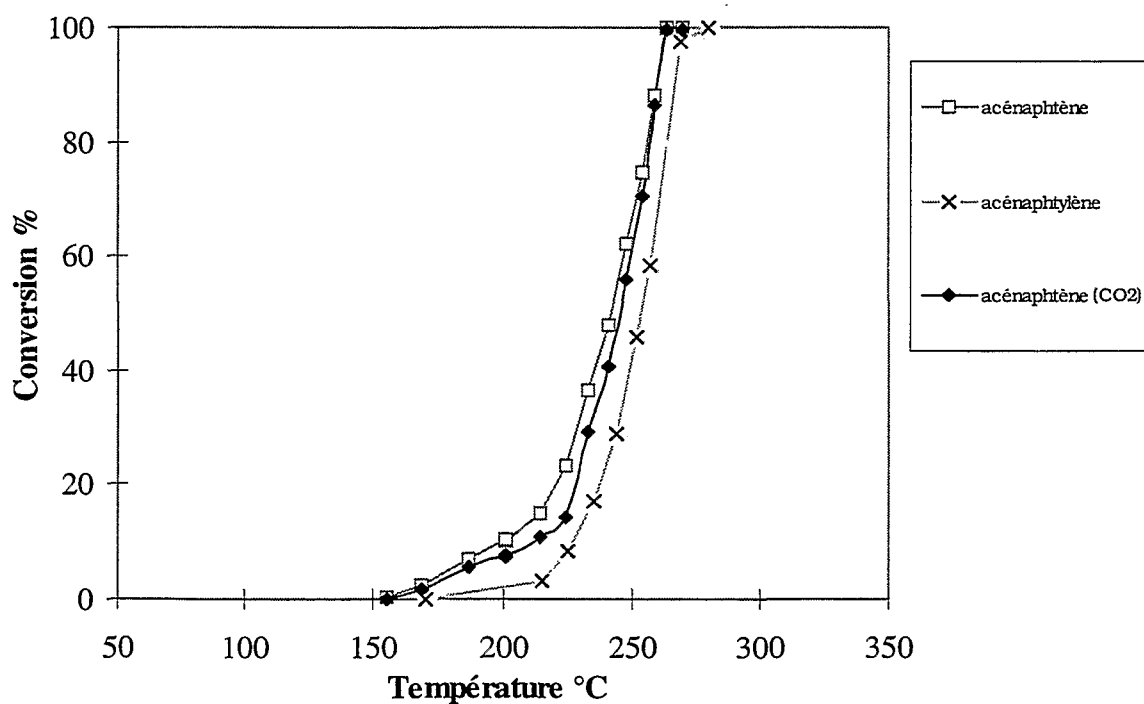


Figure 11 : Conversion de l'acénaphène brute et conversion corrigée de la formation d'acénaphtylène.

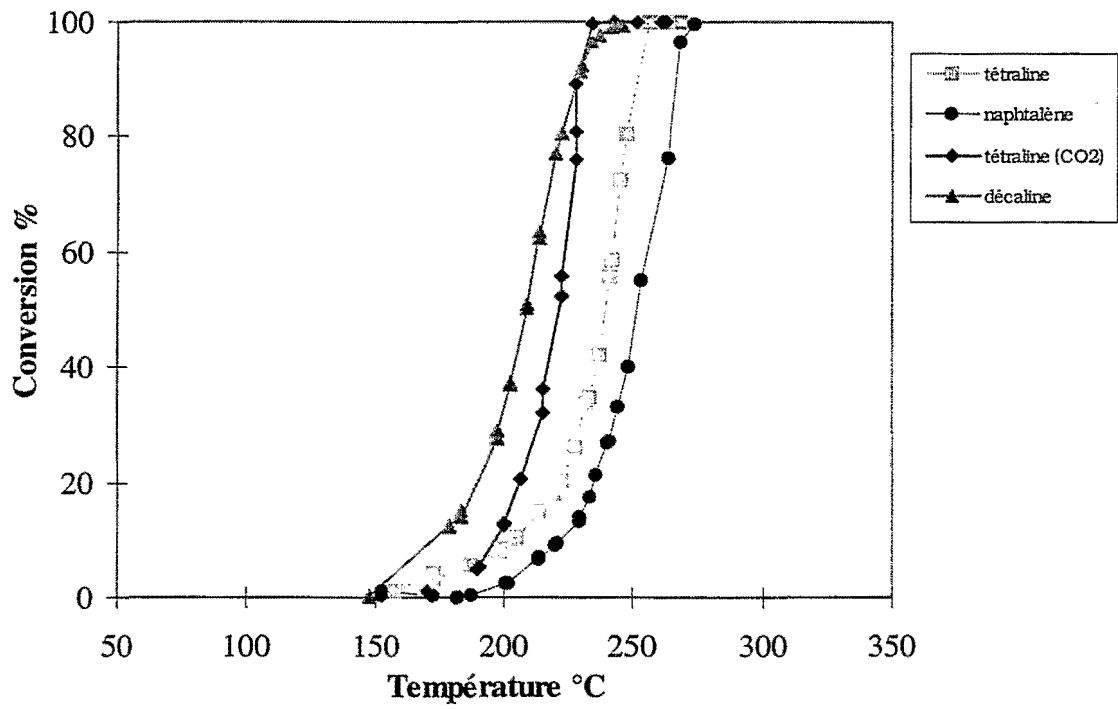
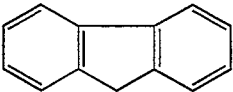
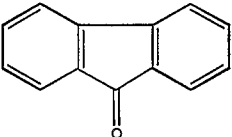
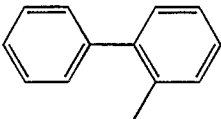
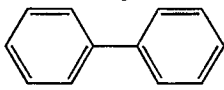
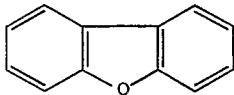
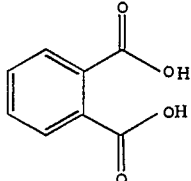
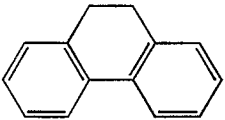
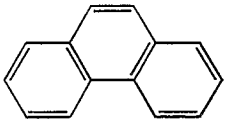
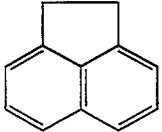
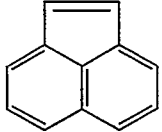
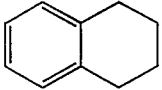
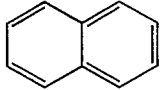
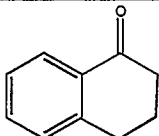
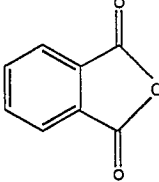


Figure 12 : Conversion de la tétraline brute et conversion corrigée de la formation de naphthalène.

Tableau 1 : Formation d'intermédiaires de réaction dans l'oxydation de composés polycycliques.

Hydrocarbure	Principal intermédiaire formé	Autres produits formés (traces)
 <p>fluorène</p>	 <p>9-fluorénone</p>	 <p>orthobenzyltoluène</p>  <p>diphényle</p>  <p>dibenzofurane</p>  <p>acide orthophtalique</p>
 <p>9,10 dihydrophénanthrène</p>	 <p>phénanthrène</p>	-
 <p>acénaphtène</p>	 <p>acénaphtylène</p>	-
 <p>tétraline (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène)</p>	 <p>naphtalène</p>	  <p>anhydride phtalique</p>

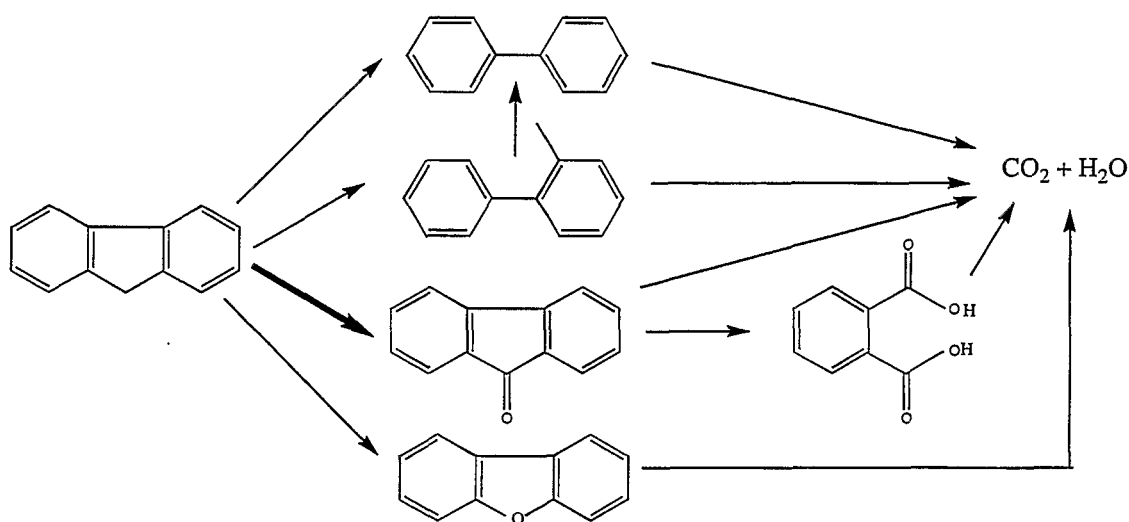


Figure 13 : Proposition de mécanisme d'oxydation totale du fluorène

II.C. Cas des alcènes :

Dans le chapitre I, il est apparu que le comportement des alcènes semblait particulièrement dépendant de leur taux de ramification. Les alcènes linéaires s'oxydant beaucoup plus difficilement que les alcènes très ramifiés. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à l'étude du comportement d'un alcène de chacun de ces deux types : le 1-nonène et le 2,3,3 triméthyl 1-butène.

II.C.1. Cas du 1-nonène :

Lors de l'oxydation du 1-nonène (voir figure 14), on constate qu'il se forme, en quantité importante, deux isomères de position de la double liaison : le 2-nonène et un autre isomère qui pourrait être le 3-nonène ou le 4-nonène (l'interprétation des spectres de masse n'a pas permis d'identifier avec certitude ce second isomère). Par ailleurs on observe aussi la formation d'une faible quantité d'un composé primaire d'oxydation : la 2-nonanone dont la sélectivité de formation est nulle à faible conversion du 1-nonène contrairement aux isomères du 1-nonène dont la sélectivité est maximale aux très faibles conversions. Ces résultats amènent à proposer un mécanisme d'oxydation tel que celui présenté dans la figure 16.

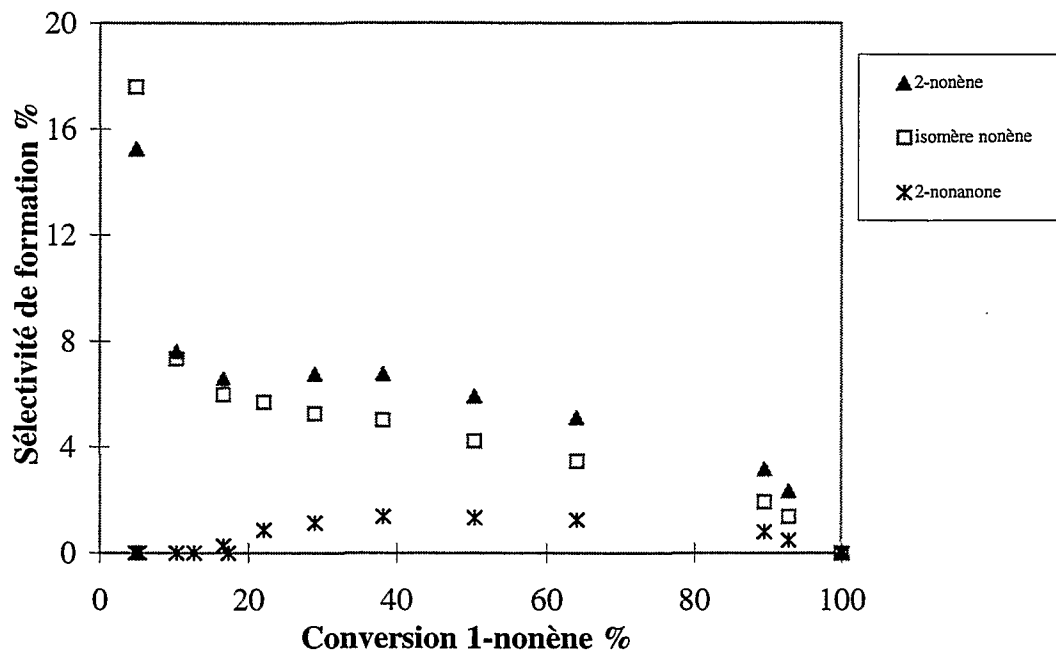


Figure 14 : Sélectivité de formation d'isomères du 1-nonène et de la 2-nonanone dans l'oxydation du 1-nonène.

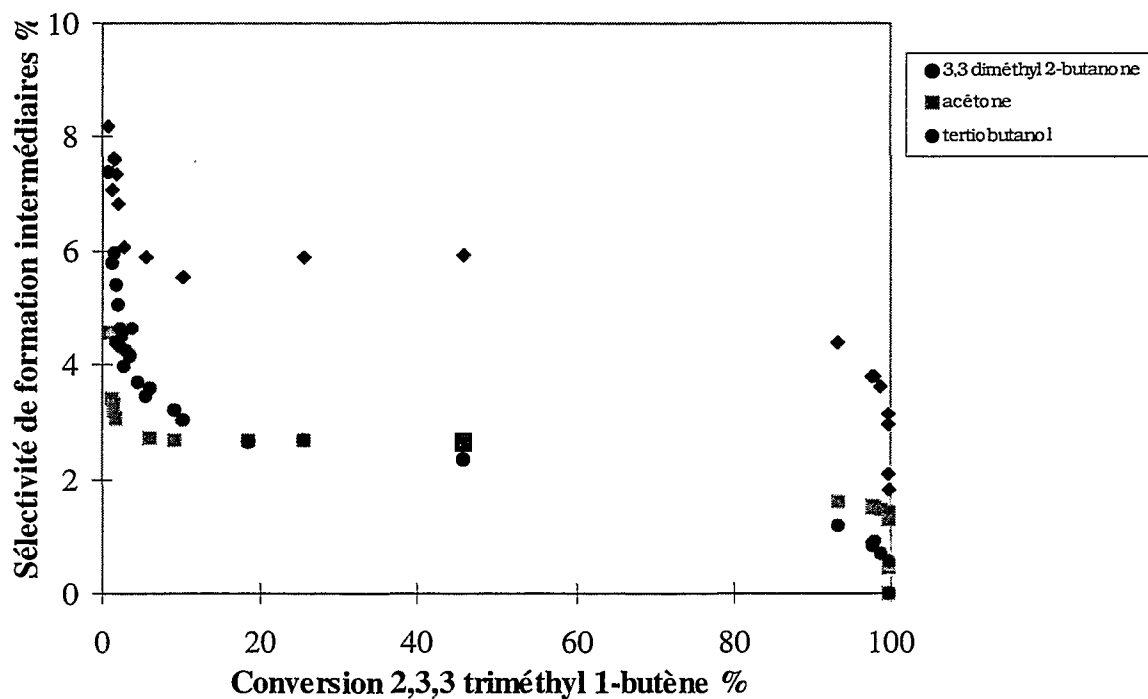


Figure 15 : Sélectivité de formation d'intermédiaires d'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène.

II.C.2. Cas du 2,3,3 triméthyl 1-butène :

Lors de l'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène (figure 15), on constate la formation de trois composés intermédiaires d'oxydation : l'acétone, le tertiobutanol et la 3,3 diméthyl 2-butanone. Il ne semble pas possible d'obtenir les deux premiers directement à partir de l'alcène initial, en revanche l'oxydation directe de l'alcène peut conduire à la formation de la butanone. Il est possible que le tertiobutanol et l'acétone soient issus du craquage partiel de cette cétone. Ce craquage pourrait être favorisé par l'acidité du support ou par l'eau formée par l'oxydation totale de l'alcène, puisque le nombre d'atomes d'hydrogène des ces deux hydrocarbures est supérieur à celui de la cétone ou de l'alcène initial.

La sélectivité de formation en 3,3 diméthyl 2-butanone est la plus élevée de ces trois intermédiaires. Elle décroît fortement lorsque la conversion du composé initial augmente pour se stabiliser ensuite à une valeur proche de 6% entre 10 et 80% de conversion.

Concernant les produits de craquage partiel, l'allure de leur courbe de sélectivité est similaire à celui de la cétone précédemment citée mais le palier observé également entre 10 et 80% de conversion correspond à une sélectivité plus faible (2,5%). On remarque également que les sélectivités des produits de craquage sont quasiment identiques.

II.C.3. Interprétation :

Comme on pouvait s'y attendre les intermédiaires d'oxydation observés avec un alcène très ramifié sont assez différents de ceux observés avec un alcène linéaire tel que le 1-nonène.

Ainsi, avec cette dernière molécule, les composés majoritaires observés ne sont pas à proprement parler des intermédiaires d'oxydation mais des produits d'isomérisation de la double liaison. Le seul produit oxygéné observé correspond à l'oxydation directe et sélective de la double liaison. Cependant la sélectivité de formation de ce composé reste particulièrement faible et est nulle à faible conversion.

Dans le cas d'un alcène très ramifié tel que le 2,3,3 triméthyl 1-butène, les produits majoritaires sont des produits de craquage qui correspondent à un craquage du squelette carboné au niveau de l'atome de carbone sp^2 disubstitué.

Les figures 16 et 17 illustrent la proposition de mécanisme que l'on peut faire à partir de la formation de ces divers intermédiaires dans le cas d'un alcène linéaire ou ramifié.

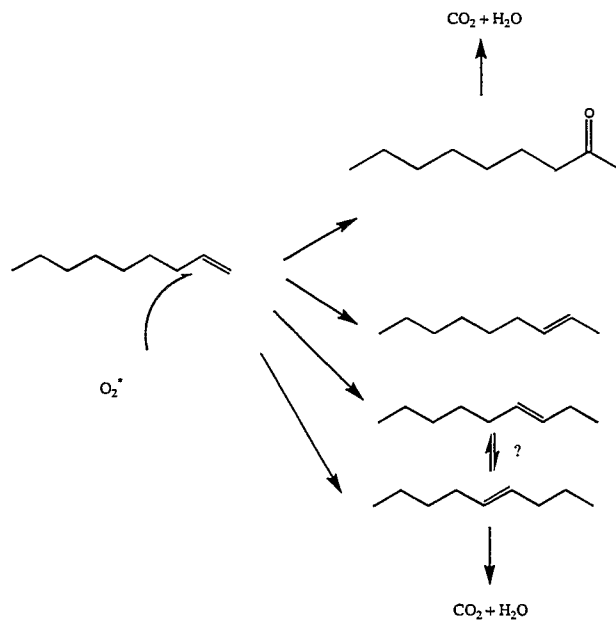


Figure 16 : Proposition de mécanisme d'oxydation du 1-nonène

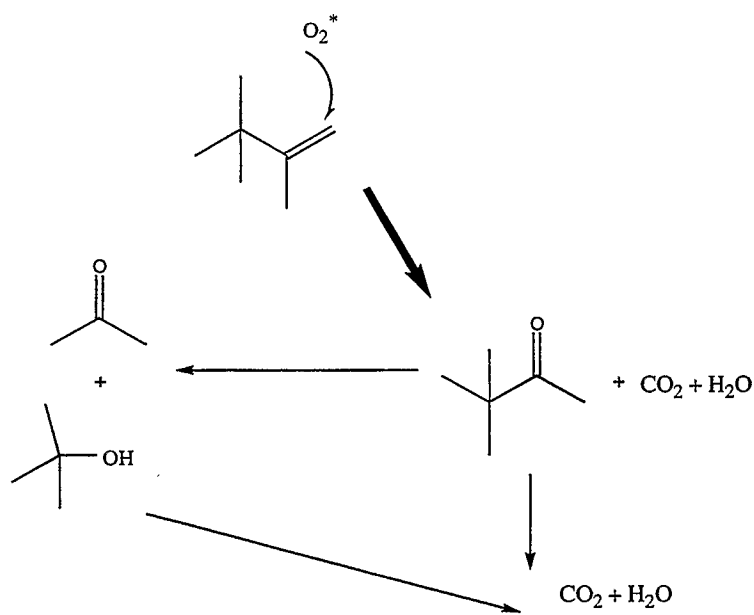


Figure 17 : Proposition de mécanisme d'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène.

III. Conclusions :

Ce chapitre a mis en évidence la formation d'intermédiaires d'oxydation dans de nombreux cas. Les intermédiaires observés sont issus de diverses réactions : craquage partiel, isomérisation, déshydrogénation oxydante, oxydation ménagée. Ils donnent un aperçu de la complexité des phénomènes mis en jeu dans les réactions d'oxydation totale.

Dans certains cas la sélectivité de formation initiale des intermédiaires observés peut être très élevée et illustre l'importance de la nature chimique de l'hydrocarbure sur son oxydation, phénomène sur lequel peu d'études bibliographiques, sur catalyseur à base de métaux nobles, font référence. Ainsi, un alcène linéaire terminal tend à s'isomériser pour former un alcène plus substitué dont on a pu vérifier dans le chapitre I qu'il est plus oxydable ou former une cétone connue également pour être très réactive. Un composé polycyclique présentant des atomes d'hydrogène substitués par des atomes de carbone non aromatiques tend à former le composé le plus déshydrogéné possible, illustrant le fait que les premières liaisons qui sont rompues sont les plus fragiles.

Les mécanismes qui sont proposés ne sont pas très détaillés car il est possible qu'ils ne reflètent qu'une partie des mécanismes mis en jeu. En effet, le mode de détermination de la présence des intermédiaires est assez indirect : piégeage, analyse par GC-MS puis quantification par l'analyse en ligne après attribution des pics de produits intermédiaires. On ne détecte donc que les intermédiaires les plus stables. Une approche par analyse infra-rouge *in situ* serait particulièrement bénéfique ainsi qu'un suivi analytique par GC-MS couplée en ligne avec le réacteur comme dans le travail de Poignant [7].

- [1] Germain J.E., in « Catalytic conversion of hydrocarbons », Academic Press, New York, (1969).
- [2] Golodets G.I., « Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen », *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **15**, (1983).
- [3] Baerns M., Borchert H., Kalthoff R., Kassner P., Majunke F., Trautman, S. and Zein A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **72**, (1992), pp. 55-70.
- [4] Baerns M., Kalthoff R., Kassner P., Zein A., (eds Kral H. And Behrens D.), Dechema Monographie **118** Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim, (1989), p.231. (en allemand).
- [5] Baerns M., Majunke F. and Trautman S., in «New developments in selective oxidation II», Elsevier, New York, (1994), pp. 749-757.
- [6] Deflin M., Eltantawy I.M. and Baverez M., *J. Catal.*, **54**, (1978), pp. 345-347.
- [7] Poignant F., *Thèse*, Poitiers, (1997).