

Effet de la température sur la géométrie et la réactivité en hydrodésazotation (HDN) de la phénanthridine

Layachi Bekakra¹, Abdelrani Messalhi² et Rabah Chater³

¹⁾ Département de Chimie,

Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

²⁾ Laboratoire des matériaux Avancé, Département de Physique,
Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

³⁾ Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Département de Chimie,
Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

Accepté le 08/04/2009

ملخص

بوجود المحفز الاصطناعي $NiMo/Al_2O_3$ يكون تفاعل القنتنتردين أكبر كلما ازدادت حرارة الوسط. قد يكون هذا الارتباط نتيجة انقلاب شكلي للوسيط التفاعلي : برهدرفنتنتردين تحت تأثير الحرارة. دراسة بواسطة RMN الكربون 13 أثبتت أن الشكل الذي يسهل عملية الامتصاص و التفاعل هو شكل cis-cis الذي يتكون تحت حرارة $420^\circ C$.

الكلمات المفتاحية: HDN؛ فننتنتردين؛ هدرجة؛ شكل؛ $NiMo/Al_2O_3$.

Résumé

En présence du catalyseur industriel $NiMo/Al_2O_3$, l'activité en HDN de la phénanthridine est d'autant plus grande que la température de la réaction est élevée. Cette relation température-activité serait due à la variation de la conformation de son intermédiaire réactionnel saturé (perhydrophénanthridine) en fonction de la température du milieu réactionnel. Dans ce travail, nous montrons par une étude RMN du carbone 13, que la conformation la plus favorable à l'adsorption de la perhydrophénanthridine sur le catalyseur $NiMo/Al_2O_3$ et par suite à sa désazotation (HDN) est la conformation cis-cis, adoptée sous la température de $420^\circ C$.

Mots clés: HDN; phénanthridine; hydrogénation; conformation; $NiMo/Al_2O_3$.

Abstract

When the industrial catalyst $NiMo/Al_2O_3$ is used, the HDN activity of phenanthridine becomes higher as the reaction temperature is elevated. This temperature-activity relationship would be due to the variation of its reacting intermediary conformation which is saturated (perhydrophenanthridine) according to the temperature of the medium. In this work, through an NMR of carbon 13 study, we show that the cis-cis conformation is the most favorable for perhydrophenanthridine adsorption when using $NiMo/Al_2O_3$ and following an HDN reaction at $420^\circ C$.

Key words: HDN; phenanthridine; hydrogenation; conformation; $NiMo/Al_2O_3$.

1. INTRODUCTION

La combustion des hydrocarbures est souvent suivie d'émission de quantités importantes d'oxydes d'azote (NOx) et de soufre (SOx), puissants agents polluants de l'atmosphère. Leurs précurseurs sont respectivement les hétéroatomes N et S qu'ils contiennent. L'une des méthodes préconisées actuellement pour leur élimination est l'hydrotraitement catalytique; opération menée à $350-400^\circ C$, sous pression d'hydrogène et en présence de catalyseur. L'azote est alors

éliminé sous forme de NH_3 par une réaction d'hydrodésazotation (HDN) qui nécessite des conditions opératoires plus dures que celles utilisées pour la réaction d'hydrodésulfuration (HDS) où le soufre est éliminé sous forme de H_2S . Des travaux antérieurs ont été effectués sur l'HDN de la phénanthridine [1]. Les résultats ont montré qu'à $350^\circ C$ et $p_{H_2}=70$ bar, en présence du catalyseur $NiMo/Al_2O_3$, l'élimination de l'azote est très difficile à effectuer et la réaction s'arrête après

Auteur correspondant: messalhi_abdelrani@yahoo.fr (Abdelrani Messalhi)

saturation de la molécule qui conduit à la formation et à l'accumulation de la perhydrophénanthridine (PHP) dans le milieu réactionnel. Ce résultat a été expliqué par la conformation trans-trans que la PHP adopte sous ces conditions opératoires, limitant son adsorption sur le catalyseur et par suite sa désazotation [1].

Suite à ce travail et dans le but d'augmenter la réactivité en HDN de la phénanthridine, nous avons effectué la réaction à 380°C et 400°C. Sous ces deux températures, les résultats obtenus montrent une accumulation dans le milieu réactionnel de la perhydrophénanthridine qui ne subit pratiquement aucune réaction de désazotation. En effectuant la réaction à 420°C, nous avons remarqué une disparition du composé saturé, suivie de la formation d'un hydrocarbure (MDCH) et de NH₃ qui sont les produits de désazotation de la perhydrophénanthridine. Ainsi, nous avons optimisé la température d'HDN de la phénanthridine. Dans ce travail, nous avons choisi cette même température de 420°C pour étudier son effet sur la géométrie et la réactivité de la perhydrophénanthridine.

La difficulté d'éliminer l'azote des composés polyaromatiques azotés a également été rapportée par d'autres auteurs [2,3]. Elle serait due aux facteurs stériques et électroniques différents, selon la nature du composé azoté et celle du catalyseur utilisé dans la réaction. Pour Qu et col.[4], la réaction d'hydrogénolyse des liaisons C_{sp3}-N des composés azotés, a lieu sur des sites catalytiques de nature basique. Pour d'autres auteurs [5], l'énergie d'adsorption et la réactivité en HDN d'un composé aromatique azoté dépendraient de son potentiel électrostatique sur l'atome d'azote. Les sites responsables de l'hydrogénolyse des liaisons seraient de nature différente de celle des sites d'hydrogénation. Dans d'autres travaux, Lee et Col. [6,7] rapportent que la réaction d'hydrodésazotation (HDN) de l'indole

dépend de la température de la réaction. Celle-ci est d'autant plus grande que la température est élevée.

Au cours de la réaction d'HDN de la phénanthridine, la quantité d'hydrogène consommée entraîne une diminution importante de sa pression dans le réacteur. La réaction évolue alors dans le sens de la déshydrogénation des intermédiaires réactionnels azotés. Cette observation met en évidence un équilibre thermodynamique entre les différents composés azotés en présence dans le milieu réactionnel et explique leur grande stabilité au cours de la réaction.

Pour éviter toute réaction de déshydrogénation, nous avons ajouté régulièrement de l'hydrogène et maintenu constante sa pression dans le réacteur. La numérotation des carbones de la phénanthridine est donnée dans la figure 1.

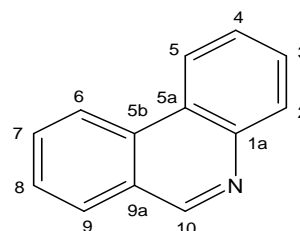


Figure 1. Phénanthridine.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Conditions opératoires

Phénanthridine : 3,58 g (20 mmoles)

Solvant : 200 mL

Etalon interne : 02 mL

Catalyseur : 01 g

Température : 420 °C

Pression d'hydrogène : 70 bar

2.2 Conditions d'analyse (CPG)

Température de l'injecteur : 350°C

Température du détecteur : 350°C

Pression du gaz vecteur (H₂) : 0,3 bar

Programmation de température d'analyse : de 80°C à 170°C (10°C/mn)

La chromatographie en phase gaz a été réalisée sur un appareil GIRDEL série 30 à ionisation de flamme, équipé d'une colonne capillaire de type OV1 (25m x 0,3 mm) et couplé avec un intégrateur calculateur HEWLETT PACKARD 3390A.

Le spectre RMN du ^{13}C a été enregistré sur un appareil BRUKER 80 à température ambiante dans CDCl_3 avec le TMS comme référence.

2.3 Catalyseur

$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 3% NiO, 11,5% MoO et 85,5% Al_2O_3

2.4 Réactifs

-Phénanthridine : produit Merck ; Eb. 349°C

-Solvant : n-décane ; produit SDS (99 %), Eb. 174 °C.

-Etalon interne : n-dodécane ; produit SDS (99 %), Eb. 216°C

-Perhydrophénanthridine : Produit obtenu au cours de la réaction D'HDN de la phénanthridine à 420 °C et $\text{pH}_2=70$ bar. Pour l'isoler du milieu réactionnel, nous avons appliqué le protocole opératoire suivant :

Après formation de la PHP par hydrogénation successive de tous les intermédiaires réactionnels azotés, la réaction est arrêtée et le mélange extrait puis additionné d'une solution HCl 1M. La perhydrophénanthridine est ainsi transformée en chlorhydrate, soluble dans l'eau et facilement séparable par extraction de la phase aqueuse. Sa régénération est réalisée par addition d'une solution NaOH 2M. Enfin, par extraction à l'éther, lavage à l'eau, séchage sur MgSO_4 et élimination du solvant sous pression réduite (sans chauffer), on récupère la perhydrophénanthridine (PHP) formée au cours de la réaction.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la température sur l'HDN de la phénanthridine. La réaction a été menée en réacteur statique à 420°C, sous une pression d'hydrogène de 70 bar, en présence du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré. Les résultats montrent que la réaction conduit à la saturation de la molécule avant toute hydrogénolyse des liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}$ de la perhydrophénanthridine (fig. 2). Les produits formés au cours de la réaction ont été analysés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), par couplage CPG / Spectroscopie de masse (CPG / SM) et par RMN du carbone 13. Ces produits sont:

-la 1,10-dihydrophénanthridine (DHP), composé azoté apparaissant dans les premières minutes de la réaction. Son identification a été effectuée par CPG/SM ($m/2 = 181$ et pic de base = 180).

-la 2, 3, 4, 5-tétrahydrophénanthridine (THP) qui apparaît également rapidement au cours de la réaction. Son identification a été effectuée par CPG/ SM ($m/2= 183$ et pic de base = 183).

-la 1, 1a, 2, 3, 4, 5, 5a, 10-octahydrophénanthridine (O_1HP), apparaissant sous un seul pic en CPG ($m/2 = 187$ et pic de base = 186).

-la 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9-octahydrophénanthridine (O_2HP) apparaissant sous forme de deux isomères en CPG ($m/2 = 187$ et pic de base = 130). Sa réactivité en hydrogénation est relativement plus grande que celle de l'isomère (O_1HP).

-la perhydrophénanthridine (PHP), composé azoté saturé, apparaissant sous forme de quatre pics, dont un prépondérant ($m/2 = 197$ et pic de base = 150). C'est ce dernier qu'on identifiera en RMN après l'avoir isolé du milieu réactionnel.

-le 2-méthylidicyclohexane (MDCH), ($m/2 = 180$ et pic de Base = 55)

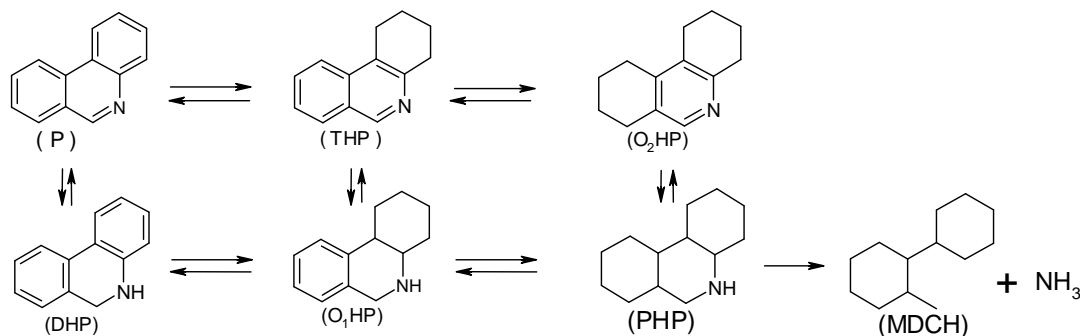


Figure 2. HDN de la phénanthridine ($T=420^{\circ}\text{C}$; $p\text{H}_2=70$ bar, catalyseur: $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Ainsi, les résultats obtenus montrent que la réaction d'élimination de l'azote (HDN) de la phénanthridine, pratiquement inexistante sous la température de 350°C [1], intervient sous la température de 420°C , après saturation de la molécule. Nous avons alors émis l'hypothèse que sous nos conditions opératoires, la PHP adopte une conformation favorable à son adsorption sur le catalyseur et par conséquent à sa désazotation.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'hydrogénation semble être endothermique. En effet, l'instabilité des intermédiaires réactionnels partiellement hydrogénés et leur tendance à se déshydrogéner, permettent de penser que ces derniers sont dans des états énergétiques relativement élevés suite à la consommation d'énergie que leur fournit la température du milieu réactionnel. Cependant, la rupture des liaisons C-N confère à la réaction d'hydrogénolyse un caractère exothermique. Toutefois, dans notre cas le montage de la réaction permet de maintenir constante la température de la réaction.

La PHP formée sous nos conditions opératoires a été isolée du milieu réactionnel selon le mode décrit dans la littérature [1] et sa conformation déterminée à l'aide de son spectre RMN du carbone 13. La méthode consiste à déterminer théoriquement toutes les configurations possibles de la perhydrophénanthridine et à calculer pour chaque cas, les déplacements chimiques des cinq carbones de son cycle central

pour enfin les comparer avec les valeurs expérimentales des déplacements chimiques lues sur son spectre RMN du carbone 13. En effet, la conformation adoptée par la PHP sous nos conditions opératoires, correspond nécessairement à l'une des neuf conformations théoriques présentées sur le tableau 1. Elle serait celle dont les valeurs des déplacements chimiques présentent une similitude avec les valeurs expérimentales du tableau 2.

Pour déterminer les conformations théoriques de la PHP (tableau 1), nous avons tenu compte du mode d'addition, axial (a) ou équatorial (e), des carbones C_2 , C_5 , C_6 et C_9 , sur les carbones de jonction: C_{1a} ; C_{5a} ; C_{5b} et C_{9a} respectivement. Le calcul des valeurs théoriques des déplacements chimiques a été effectué selon un système d'incrémentation [8-11], tenant compte des interactions gauches et permettant de construire la conformation envisagée à partir d'une molécule de référence: la pipéridine [10]. La comparaison des valeurs théoriques (tab.1) et expérimentales (tab. 2), permet enfin de déterminer quelle conformation la PHP adopterait sous nos conditions opératoires.

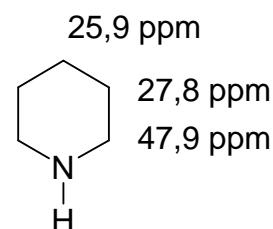
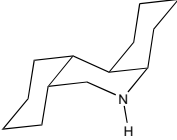
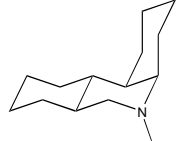
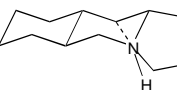
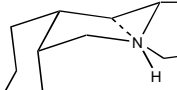
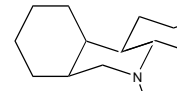
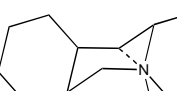
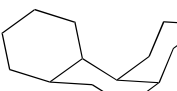
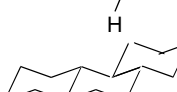



Figure 3. Valeurs des déplacements chimiques de la pipéridine [10].

Tableau 1. Valeurs théoriques des déplacements chimiques (ppm), calculées pour les neuf conformations possibles de la perhydrophénanthridine (PHP).

Conformation théorique	Notation	Valeurs calculées des déplacements chimiques (ppm)				
		C _{1a}	C _{5a}	C _{5b}	C _{9a}	C ₁₀
	ea/ea	52,7	34,6	32,7	34,5	50,0
	ee/ea	52,7	43,6	38,7	43,2	52,8
	ee/ae	57,8	49,9	44,7	38,7	57,3
	ea/ae	57,5	40,9	38,7	34,5	54,5
	ae/ee	58,8	46,6	37,1	37,2	48,3
	ae/ae	53,2	40,9	37,1	37,2	48,3
	ae/ea	52,7	40,6	37,1	37,2	43,8
	ee/ee	63,3	49,6	47,7	43,2	57,3
	ea/ee	63,3	40,6	41,7	34,5	54,5

Parmi toutes les conformations théoriques de la perhydrophénanthridine, une seule correspond à celle adoptée réellement sous nos conditions opératoires. Dans ce cas, les valeurs théoriques des déplacements chimiques présentent une similitude avec celles lues sur son spectre RMN du carbone 13 (tab. 2).

Tableau 2. Valeurs expérimentales des déplacements chimiques, lues sur le spectre RMN du carbone 13 de la perhydrophénanthridine.

Carbone	C _{1a}	C _{5a}	C _{5b}	C _{9a}	C ₁₀
Déplacements chimiques (ppm)	53,5	41,6	39,6	36,8	35,1

La comparaison des résultats théo-

riques (tab. 2) et expérimentaux (tab. 1), montre que seule, la conformation cis-cis, notée ae/ae [12], présente des valeurs de déplacements chimiques similaires aux valeurs expérimentales. Nous avons alors conclu que c'est cette conformation que la PHP adopte sous nos conditions opératoires.

Une variation de la réactivité en HDN de la phénanthridine en fonction de la température est ainsi mise en évidence. Elle est d'autant plus grande que la température du milieu réactionnel est élevée. La conformation de l'intermédiaire réactionnel azoté (PHP) sur lequel a lieu la réaction d'hydrogénolyse des liaisons C_{sp3}-N, serait le facteur gouvernant son adsorption sur le catalyseur et sa réactivité en HDN. Ainsi, à partir de 420°C, la température semble favoriser la réaction d'HDN de la PHP en favorisant la conformation cis-cis par l'apport d'énergie nécessaire à sa formation.

4. CONCLUSION

La réaction d'HDN de la perhydrophénanthridine (PHP) dépendrait de sa conformation, elle même liée aux conditions opératoires dans lesquelles le composé a été formé. Une conformation trans-trans a été observée à 350°C et p_{H2}=70 bar [1]. Dans ces conditions, la réaction d'HDN est très difficile à effectuer. Une meilleure réactivité en HDN est observée à 420°C, en raison de la conformation cis-cis que la perhydrophénanthridine (PHP) adopte sous ces conditions opératoires, facilitant ainsi son adsorption sur le catalyseur et par suite sa réaction d'HDN. Il est également possible que la température joue un rôle important dans l'amélioration des performances hydrogénolysantes du catalyseur NiMo/Al₂O₃.

Références

[1] A. Belbah, P. Geneste et A. Messalhi,

Relation géométrie-réactivité de la perhydrophénanthridine, produit de l'hydrotraitement catalytique de la phénanthridine, Rev. Roum. Chim., Vol. 45, Issue 5, 2000, pp. 45-456

[2] H. Nagashima, A. Suzuki, M. Nobata and K. Itoh, *Selective hydrogenation of aromatic hydrocarbons using a triruthenium carbonyl cluster as a template to control the hydrogenation site: First successful isolation of 4,5-dihydroacenaphthylene and 4,5-dihydroaceanthrylene*, J. Am. Chem. Soc., Vol.118, 1996, pp.687-688

[3] D. Braga, P.J. Dyson, F. Grepioni and B.F.G. Johnson, *Arene cluster*, Chem. Rev., Vol. 94, 1994, pp.1585-1620

[4] L.Qu, and R.Prins, *Different active sites in hydrogenation as determined by the influence of the support and fluorination*, Appl. Catal., Vol. 250, Issue 1, 2003, pp.105-115

[5] S.C.Kim, J.Simons and F.E.Massoth, *HDN of methyl-substituted quinolines*, J. Catal., Vol. 212, 2002, pp. 201-206

[6] S. Li, J.S. Lee, T. Hyeon and K.S. Suslick, *Catalytic hydrogenation of indole over molybdenum nitride and carbides with different structures*, Appl. Catal., Vol.184, 1999, pp.1-9

[7] S. Li, J.S. Lee, *Molybdenum nitride and carbide prepared from heteropolyacids. Hydrogenation of indole*, J. Catal., 178, Issue 1, 1998, pp.119-136

[8] H.Beierbeck et J.K.Saunders, *β-Carbon shielding effects in carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Can. J. Chem., Vol.53, 1975, pp.1307-1313

[9] J.B. Stothers, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Academic press, New York, 1972, p710

[10] H. Booth et D.V. Griffiths, *Carbon-13 magnetic resonance studies of cyclic compounds. Piperidines and decahydroquinolines*, J. Chem.Soc., Perkin II, Vol.6, 1973, pp.842-844

[11] E.L. Eliel et F.W. Vierhapper, *Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of saturated heterocycles*

IV. Trans-decahydroquinolines, J. Org. Chem., Vol.41, Issue 2, 1976, pp.199-208

[12] E.L. Eliel., S.H. Wilen, et L.N. Mander, *Configuration and conformation of cyclic molecules. Stereochemistry of chemical compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1994, pp. 665-834.