

Le nickel de Raney

Partie II - Applications

Les catalyseurs au nickel de Raney sont utilisés dans plusieurs procédés catalytiques industriels [1-3]. Le tableau suivant donne quelques exemples et illustre la diversité des secteurs industriels intéressés.

Réaction / Fonction	Substrat	Produit	Utilisation majeure
Hydrogénation/nitro	2,4-dinitrotoluène	2,4-toluènediamine	Polyuréthanes
Hydrogénation/diène	1,5,9-cyclododécatriène	cyclododécane	Nylon-6,12, polyesters
Hydrogénation/cétone	C ₁₀ -C ₁₆ -3-cétoacide	C ₁₀ -C ₁₆ -3-hydroxyacide	Pharmaceutique
Hydrogénation/aldéhyde	2-éthylhexanal	2-éthylhexanol	Plastifiants (DPO)
Hydrogénation/nitrile	stéaronitrile	stéarylamine	Plastifiants, tensioactifs
Hydrogénation/dinitrile	adiponitrile	hexaméthylènediamine	Nylon-6,6
Hydrogénation/alcyne	1,4-butynediol	1,4-butanediol	Tétrahydrofurane THF
Hydrogénation/aromatique	Benzène	cyclohexane	Polyamides
Hydrogénation/aromatique	Phénol	cyclohexanol	Polyamides
Aminolyse/alcool	1,6-hexanediol	hexaméthylènediamine	Nylon-6,6
Alkylation/amine	Dodécylamine	Diméthyl dodécylamine	Tensioactifs

Application en chimie fine

En dehors d'un catalyseur au platine, le système nickel de Raney/acide tartrique/NaBr est le seul catalyseur hétérogène ayant fait l'objet d'applications industrielles en hydrogénation asymétrique [4]. Les énantiosélectivités obtenues dans l'hydrogénation des β-cétoesters et des β-dicétones sont bonnes (ee > 80 %) et souvent excellentes (ee > 95 %). Ce type de catalyseur serait disponible commercialement auprès de la firme Degussa. La société Hoffmann-La Roche a développé un procédé basé sur ce catalyseur, dans une étape de la fabrication de la tétrahydrolipostatine, un principe actif dans le traitement de l'obésité.

Réaction

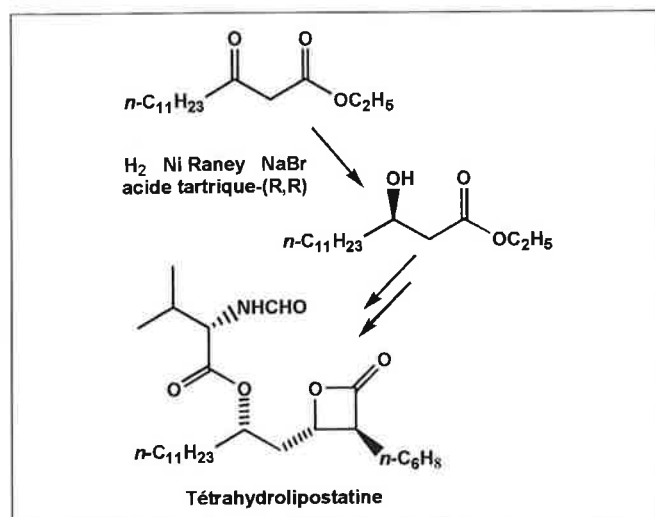


Figure 1.

Catalyseur

Il s'agit d'un Ni Raney mélangé avec une solution aqueuse d'acide tartrique. D'autres inducteurs chiraux facilement disponibles tels que les α-aminoacides ou les α-hydroxyacides donnent de moins bon résultats. Le catalyseur présente des sites stéréogéniques et des sites non sélectifs. On pense que l'ajout de NaBr permet d'empoisonner sélectivement ces derniers.

Procédé

Ce procédé utilise un réacteur fermé de type cuve agitée avec le catalyseur en suspension. Le catalyseur, relativement peu actif, est recyclé jusqu'à 16 fois mais au prix d'une perte d'énantiosélectivité. L'excès énantiomérique (ee) chute de 91 % à 84 % au cours des recyclages, mais une double recristallisation permet d'obtenir une pureté optique de 99,5 % avec un rendement global de 85%. Ce procédé a été préféré à un procédé engageant un catalyseur homogène pourtant plus sélectif et plus actif en raison de la séparation et du recyclage aisé du catalyseur solide. Des productions atteignant la tonne ont été réalisées.

Données typiques procédé.

Catalyseur	NiR/Na/Br/acide tartrique
Pression	35 bars
Température	80 °C
Concentration catalyseur	4 % en masse
Temps de séjour	6 h
Concentration	36 %
Solvant	AcOMe/MeOH 9/1

Production d'un grand intermédiaire

L'hexaméthylènediamine (HMD) est un des deux monomères utilisés pour la fabrication du nylon-6,6. Sa production mondiale supérieure à 1000 kt/an place l'HMD parmi les intermédiaires chimiques les plus importants. L'hydrogénation catalytique de l'adiponitrile est la méthode de choix pour sa fabrication [5]. Certains procédés, employés par exemple par les sociétés BASF et DuPont, fonctionnent dans des conditions dures (100-180 °C, 300-600 bars) avec des catalyseurs robustes (Fe, Co-Cu) peu actifs et donnant des sélectivités de 90-95 % en HMD. Un procédé plus performant est utilisé par d'autres industriels comme Rhodia et Monsanto. Le catalyseur au Ni Raney, très actif, permet un fonctionnement à basse pression et conduit à des sélectivités plus élevées (97-99 %) [2, 6].

Réaction

Il s'agit d'une réaction consécutive de réduction des fonctions cyano. L'intermédiaire semi-hydrogéné, l'aminocapronitrile est en lui-même intéressant pour préparer le ϵ -caprolactame, monomère de base pour le nylon-6. Les deux amines cycliques, sous-produits de la réaction, dégradent les propriétés mécaniques du nylon, même à l'état de traces.

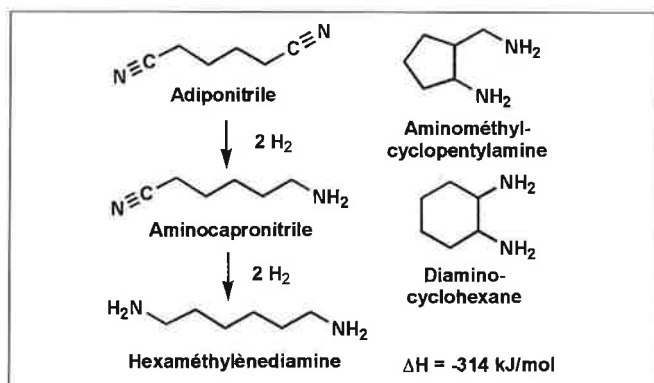


Figure 2.

Procédé

Ce procédé utilise un réacteur de type colonne à bulle et à recyclage interne avec le catalyseur en lit fluidisé (cf. schéma d'après [6]).

Données typiques procédé [2, 6].

Catalyseur	Ni Raney dopé Fe ou Cr
Pression	30 bars
Température	75 °C
Teneur en solide	2 % en masse
Consommation catalyseur	0,3 kg Ni/tonne HMD
Temps de séjour	1 à 2 h
Concentration	90 % dans NaOH / H ₂ O

Cette fiche a été préparée avec le concours de **C. de Bellefon**

Pour en savoir plus :

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp Eds., VCH, 1997.
- [2] *Industrial Organic Chemistry*, K. Weissmerl & H.-J. Arpe, VCH, 1993.
- [3] *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, R. L. Augustine, Dekker, New York, 1996.
- [4] *Asymmetric catalysis in organic synthesis*, R. Noyori, Wiley, New York, 1994.
- [5] C. De Bellefon, P. Fouilloux, Hydrogenation of nitriles in a liquid phase, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1994, 36, 459.
- [6] Sites Internet des sociétés Degussa (www.degussa.de) et Grace Davison (www.graceraney.com)

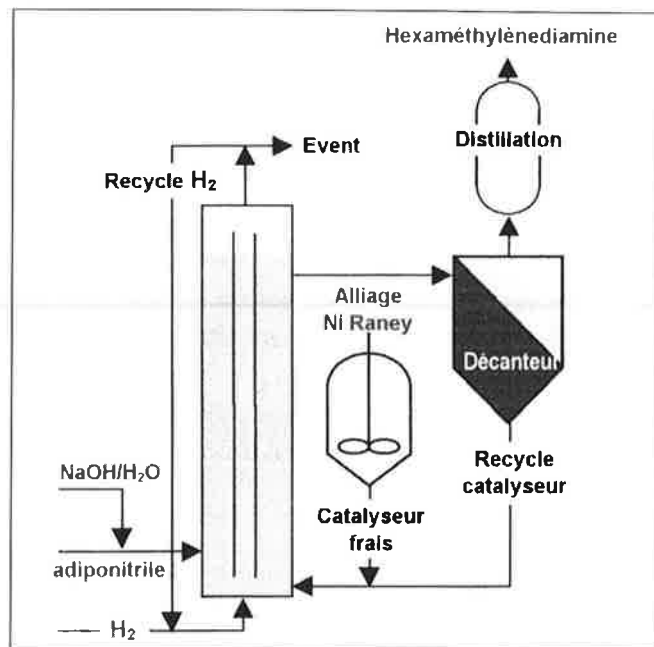


Figure 3.

La phase liquide permet une bonne évacuation de la chaleur de réaction par contact avec la paroi et assure un fonctionnement isotherme.

Développement futur du Ni Raney

Le nickel de Raney présente un désavantage majeur : c'est une poudre fine qui réclame une technologie à lit fluidisé avec les problèmes connexes à ce type de réacteur, décantation du solide, filtration des particules fines. Les possibilités d'application des catalyseurs Raney à d'autres procédés industriels majeurs s'en trouvent limitées. Pour des applications en lit fixe, une technologie souvent préférée en milieu industriel, l'utilisation de grains de dimension millimétrique d'alliage nickel de Raney attaqué à la soude *en surface*, a été proposée. Cependant, cette formulation ne possède pas une bonne résistance mécanique et pose des problèmes dus à l'attrition des grains. Aujourd'hui, de nouvelles formulations de nickel de Raney en grain basées sur un mélange d'une poudre d'alliage Ni-Al, d'un polymère et d'un agent liant, sont disponibles (Degussa, Grace) [6]. Le mélange peut être extrudé pour obtenir des solides de géométrie définie. L'agent liant est ensuite extrait puis les grains sont calcinés à haute température pour donner une matrice d'alumine (α ou γ suivant les fabricants) renfermant l'alliage Ni/Al. Le catalyseur est obtenu par une attaque à la soude. Une plus grande surface de nickel est accessible avec des préparations contenant de l'alumine γ , soluble dans la soude.