



Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

642 868

⑯1 Numéro de la demande: 9768/79

⑯3 Titulaire(s):
Yardney Electric Corporation, Pawcatuck/CT
(US)

⑯2 Date de dépôt: 31.10.1979

⑯2 Inventeur(s):
Aldo S. Berchielli, Westerly/RI (US)
Roland F. Chireau, Quaker Hills/CT (US)

⑯4 Brevet délivré le: 15.05.1984

⑯4 Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑯5 Fascicule du brevet
publié le: 15.05.1984

⑯6 Procédé de production d'un catalyseur d'hydrogénéation.

⑯7 On décrit un procédé de production d'un catalyseur destiné notamment à l'hydrogénéation de composés organiques.

Le procédé consiste à mélanger un support réfractaire poreux en particules avec un liant polymérique hydrophobe pour former un mélange poreux homogène et à catalyser ce mélange par introduction dans les pores du support d'un sel de métal du Groupe VIII du Tableau Périodique dans un solvant non polaire dans lequel le sel est ionisable, la concentration du sel étant suffisante pour qu'il y ait au moins 0,1 mg de catalyseur métallique par cm², puis réduction du sel en métal catalytique dans les pores du support par contact avec un réducteur convenablement choisi.

Application, entre autres, à la catalyse de l'hydrogénéation de l'acétone et de la méthyléthylcétone en leurs alcools correspondants.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur pour réactions d'hydrogénéation, caractérisé en ce qu'il consiste:

a) à mélanger une matière de support réfractaire poreuse en particules avec un liant polymérique hydrophobe pour former un mélange poreux pratiquement homogène, et

b) à catalyser ce mélange par:

i) introduction dans les pores de la matière de support d'un sel d'un métal du huitième groupe du tableau périodique dans un solvant non polaire dans lequel ce sel est ionisable, la concentration du sel étant suffisante pour qu'il y ait une concentration en catalyseur métallique d'au moins $0,1 \text{ mg/cm}^2$, et

ii) réduction du sel en ledit métal catalytique dans les pores du support par contact de ce sel dans les pores avec un agent réducteur convenablement choisi pour le sel en question.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange est transformé en un corps de structure poreuse cohérente.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la structure est frittée après que le mélange a été catalysé.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la matière de support consiste en carbone activé.

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la matière de support est sous la forme de particules dont le diamètre moyen a une valeur de $0,01$ à $0,3 \mu\text{m}$ et les pores du mélange ont un diamètre moyen de 30 à 300 \AA .

6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le carbone activé a une distribution trimodale de volume des pores avec des pics dans les plages de rayons des pores de 20 , 100 et 3000 \AA et une surface spécifique de 500 à $600 \text{ m}^2/\text{g}$, la structure ayant un diamètre moyen des pores de 5 à $10 \mu\text{m}$.

7. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le liant polymérique hydrophobe consiste en polytétrafluoroéthylène.

8. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le sel consiste en nitrate de palladium et le solvant non polaire est l'acétone, la réduction du nitrate de palladium en palladium étant effectuée sous l'action d'hydrazine en solution.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la structure contenant du palladium est lavée et séchée puis frittée.

10. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le sel consiste en nitrate de rhodium et le solvant non polaire est l'acétone, la réduction de ce sel étant effectuée au moyen d'hydrure de sodiumbis(2-méthoxyéthoxy)aluminium en solution.

11. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le sel consiste en hexachloroplatinate de potassium.

12. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le polytétrafluoroéthylène et les particules de carbone sont cisaillés et réunis pendant l'opération de mélange jusqu'à ce que le polytétrafluoroéthylène forme une structure fibreuse ressemblant à des filaments et jusqu'à ce que ledit mélange soit uniforme et spongieux et dépourvu de particules libres de carbone ou de tétrafluoroéthylène en quantité notable.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le mélange est tamisé après le cisaillement et la réunion des particules, puis pressé à froid en une feuille qui est stratifiée à un support de métal conducteur, puis frittée.

La présente invention a trait dans son ensemble à des catalyseurs, et elle concerne plus particulièrement un procédé de production d'un catalyseur d'hydrogénéation, utilisant une très faible concentration en métal choisi.

Divers types d'électrodes à hydrogène pour des piles électrochimiques métal/hydrogène ont été initialement mis au point par des piles à combustible alcalin et sont disponibles dans le commerce. Ces

électrodes pour piles à combustible sont invariablement formées d'une matière catalytique active qui est soit le platine, soit le palladium déposé avec un liant sur une mince toile métallique conductrice. Ordinairement, la matière catalytique est présente à une concentration notable; par exemple, lorsque le catalyseur est l'oxyde platinique, il peut contenir 9 mg de platine par centimètre carré et, dans de nombreux cas, il renferme une proportion de platine sensiblement supérieure. Une électrode classique de ce type, pour pile à combustible, renferme du noir de platine à une concentration d'environ $9,71 \text{ mg/cm}^2$ dans un liant du type polytétrafluoroéthylène, le catalyseur étant supporté par une toile de nickel à mailles de $0,210 \text{ mm}$ d'ouverture. De telles électrodes sont décrites dans les procédés des Etats-Unis d'Amérique Nos 3990910, 3444004, 3533851, 3553022 et 3432355.

15 Des électrodes à hydrogène qui sont principalement conçues pour être utilisées dans des piles à combustible du mode anodique, c'est-à-dire conçues uniquement pour la décharge, comparativement au système nickel/hydrogène pour lequel l'électrode doit être utilisée aussi bien pour la charge que pour la décharge, présentent de graves 20 inconvénients lorsqu'on les fait fonctionner selon un mode cyclique à long terme. Il serait par conséquent désirable de réaliser une pile électrochimique métal/hydrogène perfectionnée, rechargeable et plus efficace.

Divers types de catalyseurs ont été utilisés pour l'hydrogénéation 25 de composés organiques tels que l'acétone et la méthyléthylcétone en alcools correspondants. D'autres catalyseurs ont été utilisés dans l'hydrogénéation d'aldéhydes, de composés nitrés aliphatiques et aromatiques et de doubles liaisons carbone à carbone. On a utilisé encore d'autres catalyseurs dans l'oxydation du formaldéhyde et de 30 l'acide formique. Il serait désirable de trouver un catalyseur perfectionné qui puisse fonctionner de façon rentable pour plusieurs réactions de ce genre, tout en déployant une très haute activité dans une pile électrochimique métal/hydrogène.

Le procédé de la présente invention permet d'obtenir un catalyseur perfectionné qui satisfait aux besoins indiqués ci-dessus. Ainsi, ce catalyseur est utile pour divers types d'activités, comprenant des réactions de l'hydrogène avec divers composés organiques, de même qu'il est utile en tant que catalyseur extrêmement actif pour une pile électrochimique métal/hydrogène rechargeable. Le procédé de l'invention consiste à mélanger un support réfractaire en particules poreuses avec un liant polymérique hydrophobe pour former un mélange essentiellement homogène, puis à catalyser ce mélange par introduction dans ses pores d'un sel d'un métal du huitième groupe du tableau périodique dans un solvant non polaire dans lequel le sel est ionisable. La concentration du sel est suffisante pour représenter une concentration catalytique du métal du sel d'au moins $0,1 \text{ mg/cm}^2$. Suivant une autre particularité du procédé de l'invention, le sel est réduit à l'état de métal catalytique dans les pores du mélange, plus particulièrement dans les pores de la matière de support, par 40 contact avec un agent réducteur choisi, par exemple l'hydrazine ou l'hydrure de sodiumbis(2-méthoxyéthoxy)aluminium, de préférence en solution. Lorsque la réduction est terminée, le mélange est débarrassé par lavage des produits réactionnels, excepté le métal catalytique. Une structure poreuse est formée à partir du mélange soit 45 avant, soit après la catalyse. De préférence, la structure est frittée dans une étape finale. La structure peut affecter la forme d'une feuille plate ou de toute autre configuration désirée, par exemple une forme tubulaire, avec ou sans renforcement du support. La matière de support dans le mélange consiste de préférence en carbone activé 50 en particules de diamètre moyen allant de $0,01$ à $0,3 \mu\text{m}$, et la structure présente de préférence des pores de diamètre moyen compris entre 30 et 300 \AA . Le liant est notamment le polytétrafluoroéthylène. Au cours de l'opération de mélange, le mélange formé est cisaillé en 55 une fine structure fibreuse semblable à des filaments, de nature spongieuse uniforme, sans que des particules libres de carbone ou de polytétrafluoroéthylène puissent être détectées dans la masse.

Le type de carbone activé que l'on choisit a de préférence une surface spécifique de 500 à $600 \text{ m}^2/\text{g}$, une distribution trimodale du

volume des pores et un diamètre moyen des pores de 5 à 10 µm. Le catalyseur, qui est durable, efficace, facile et peu coûteux à préparer, est caractérisé en partie par le fait qu'il est doué d'une grande activité d'hydrogénéation tout en renfermant une très faible concentration en métal catalytique.

Le procédé de l'invention implique plus particulièrement le mélange d'un support réfractaire poreux en particules, de préférence du carbone activé en particules de grosseur limitée, avec un liant polymérique hydrophobe tel que le polytétrafluoréthylène pour former un mélange poreux essentiellement homogène, qui est ensuite catalysé. On effectue la catalyse en introduisant tout d'abord dans les pores du mélange un sel d'un métal du huitième groupe du tableau périodique dans un solvant non polaire dans lequel le sel est ionisable. La concentration du sel ainsi introduit est calculée de manière que, lorsque le métal du sel est produit à partir du sel *in situ*, la concentration de ce métal qui servira de catalyseur soit au moins à peu près égale à 0,1 mg/cm² du mélange. Conformément au procédé, la catalyse est achevée par réduction du sel *in situ* par mise en contact de ce sel avec de l'hydrazine ou un autre agent réducteur du sel. Avant ou après la catalyse, le mélange est de préférence transformé en une structure poreuse cohérente qui peut être renforcée par un support métallique convenable et qui peut être fritté, etc. Cette structure est une anode très efficace dans une pile électrochimique métal/hydrogène.

Le catalyseur a aussi été utilisé avec succès dans la catalyse de l'hydrogénéation de l'acétone en de la méthyléthylcétone et en leurs alcools correspondants. Il est également efficace dans l'hydrogénéation de certains aldéhydes, de composés aromatiques et aliphatiques nitrés et de diverses doubles liaisons carbone-carbone. D'autres particularités de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre.

Conformément au procédé de l'invention, un support réfractaire poreux en particules est mélange avec un liant polymérique hydrophobe pour former un mélange poreux essentiellement homogène.

La matière réfractaire de support peut être l'une quelconque de diverses matières en particules telles que des zéolites, l'alumine, l'oxyde de beryllium, des matières céramiques comprenant un mélange de divers oxydes réfractaires, etc., mais il s'agit de préférence de carbone activé. On a constaté que, pour obtenir les effets recherchés, le diamètre moyen des particules de la matière de support doit se situer entre 0,01 et 0,3 µm et la surface spécifique de la matière doit être de l'ordre de 500 à 600 m²/g dans le cas de carbone activé, tandis qu'elle doit avoir une valeur proportionnée, par gramme, lorsqu'on utilise une autre matière réfractaire de support à la place du carbone activé. Par exemple, lorsqu'on a utilisé comme matière de support conformément au procédé de l'invention divers carbones activés de surface spécifique variant de 500 à 1000 m²/g, seuls les carbones activés ayant une surface spécifique de 500 à 600 m²/g ont donné satisfaction, les autres donnant des résultats médiocres ou plus mauvais en ce qui concerne l'activité du catalyseur préparé à partir d'eux par le procédé de la présente invention.

Le carbone activé qui s'est révélé jusqu'à présent le plus avantageux à utiliser dans le procédé de l'invention est un carbone activé à distribution trimodale du volume des pores avec des pics, dans les plages des rayons des pores, de 20, 100 et 3000 Å et avec un volume des pores de 0,95 ml/g. Quelle que soit la matière réfractaire de support que l'on utilise en particulier, les pores de cette matière doivent avoir un diamètre moyen de 30 à 300 Å.

Le liant polymérique hydrophobe qui est utilisé avec la matière réfractaire de support en particules poreuses pour former le mélange désiré est, de préférence, le polytétrafluoréthylène qui est initialement sous la forme d'une poudre s'écoulant librement, dont les particules ont des diamètres moyens de 30 à 40 µm mais qui, au cours du mélange et du cisaillement sous agitation, forment une structure fibreuse filamentaire qui emprisonne le support réfractaire en particules, en sorte que, lorsque le mélange passe dans un micropulvérisateur, il acquiert une consistance homogène et spongieuse sans traces visibles de support réfractaire ou de liant libre. A la place du polyté-

trafluoréthylène, on pourrait utiliser, entre autres, divers polymères d'éthylène fluoré sous la forme d'une dispersion, d'une émulsion, etc.

Toute concentration convenable du liant par rapport au support réfractaire peut être utilisée. Par exemple, le liant peut être présent à une concentration de 10 à 40% en poids du mélange de support et de liant, selon le liant particulier et le support particulier. La concentration du liant est choisie de manière que sa quantité soit suffisante pour emprisonner essentiellement la totalité des particules de support. Habituellement, lorsque le liant est le tétrafluoréthylène et que les particules consistent en carbone activé, la concentration du liant se situe entre 25 et 35% en poids du mélange.

L'étape de formation du mélange dans le procédé de la présente invention peut être conduite de toute manière convenable. Par exemple, le liant en particules et la matière réfractaire peuvent être mélangés physiquement ensemble pour former un mélange sensiblement uniforme, après quoi ce mélange peut être soumis à l'action d'une pression, c'est-à-dire cisaillé par passage par exemple dans un mélanger à contre-courant et un micropulvérisateur, de manière à obtenir un mélange poreux essentiellement homogène. De préférence, comme on l'a indiqué ci-dessus, le liant est un polytétrafluoréthylène à structure spongieuse fibreuse ressemblant à de fins filaments au cours des opérations de mélange, de malaxage et de cisaillement, de manière qu'il emprisonne totalement les particules de carbone et que du carbone ou du polytétrafluoréthylène libre ne soit plus visible dans la matière entièrement mélangée. Ce mélange en particules peut ensuite être tamisé à l'aide d'un tamis convenable, par exemple un tamis de 0,297 mm d'ouverture de maille.

En outre, conformément au procédé de la présente invention, le mélange poreux essentiellement homogène préparé de la manière décrite ci-dessus est catalysé par introduction dans les pores du support d'un sel du métal qui doit jouer le rôle de catalyseur. On utilise donc un sel d'un métal du huitième groupe du tableau périodique. Les métaux constituant le huitième groupe du tableau périodique sont le fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le ruthénium, le palladium et le platine. On préfère utiliser comme catalyseur les métaux nobles de ce groupe, c'est-à-dire le rhodium, le ruthénium, le palladium et le platine. Des exemples de sels comprennent le nitrate de palladium, le nitrate de rhodium, l'hexachloroplatinate de potassium, le sulfate de rhodium et le chlorure de ruthénium.

Il est nécessaire d'introduire le sel dans la matière de support contenue dans le mélange, dans un solvant non polaire tel que le diméthylformamide ou un solvant similaire dans lequel le sel est ionisable. Par exemple, on peut utiliser l'acétone avec le nitrate de palladium et on peut utiliser le 1,3-dioxane et le chloroforme avec le tétrachlorure de platine-(IV). Il est également nécessaire de prévoir une concentration suffisante en sel dans les pores de la matière de support afin que le catalyseur métallique, lorsqu'il est formé à partir du sel dans la matière de support se trouvant dans le mélange, ait une concentration efficace d'au moins 0,1 mg/cm² du mélange. Cette concentration extrêmement faible du catalyseur métallique est néanmoins souvent plus active que des catalyseurs classiques à concentration beaucoup plus haute.

La catalyse est achevée par réduction du sel ainsi introduit au moyen d'un agent réducteur correspondant. L'hydrazine est un agent réducteur apprécié. On apprécie également l'hydrure de sodium bis-(2-méthoxyéthoxy)aluminium. L'introduction de l'agent réducteur nécessite normalement l'utilisation d'un certain support pour cet agent. Par exemple, une solution aqueuse alcaline (pH 9-10) contenant environ 10% en poids d'hydrazine peut être introduite avec succès dans les pores du carbone ou d'une autre matière de support dans le mélange, afin de réduire efficacement le sel *in situ* en le catalyseur métallique désiré. La quantité d'agent réducteur que l'on utilise doit être suffisante pour réduire complètement le sel se trouvant dans les pores de la matière de support. Lorsque la réduction du sel est achevée, les produits réactionnels autres que le métal catalytique formé *in situ* dans les pores du mélange sont éliminés par exemple par lavage du mélange avec de l'eau ou par extraction, de

préférence avec un solvant miscible à l'eau tel que l'acétone. Lorsque l'opération de lavage est achevée et que la matière alcaline, l'eau, l'hydrazine ou autres substances réductrice n'ayant pas réagi, etc., ont été éliminées, le mélange est de préférence séché, par exemple à environ 100°C pendant 30 min, puis il peut être fritté, par exemple à une température d'environ 360°C dans le cas du polytétrafluoréthylène, ou à une autre température convenable de frittage pour le liant, par exemple pendant environ 30 min.

Le mélange poreux, avant ou après la catalyse, peut être transformé en un corps de structure convenable, selon son application finale. Par exemple, le mélange peut être pressé à froid, sous la forme convenable d'une feuille ayant une épaisseur moyenne d'environ 0,4 mm et pesant environ 180 mg/cm². On peut ensuite l'appliquer en couche sur une toile métallique conductrice aplatie, par exemple sur du nickel déployé que l'on a préalablement enduit de polymère de fluoréthylène ou d'un polymère similaire. Cette stratification peut être effectuée à température et sous pression élevée, par exemple à environ 350°C et sous pression de 157,5 kg/cm² pendant 2 min pour former l'anode (électrode à hydrogène) d'une pile métal/hydrogène perfectionnée, comme décrit en détail dans le brevet français N° 2430102. Cette anode peut, par exemple, être réalisée par le

procédé de l'invention à partir d'un mélange de polytétrafluoréthylène (25 à 35% en poids du mélange) et de carbone activé. L'anode peut renfermer une charge de catalyseur d'environ 0,1 mg de palladium par centimètre carré (formée à partir de nitrate de palladium), elle peut avoir un diamètre moyen des pores, pour sa couche de carbone, de 5 à 10 µm et une surface spécifique, pour cette même couche de carbone, de 500 à 600 m²/g. Le carbone appartient au type trimodal indiqué ci-dessus, avec des pics dans les plages de rayons des pores de 20, 100 et 3000 Å et un volume des pores d'environ 0,95 ml/g. L'activité de l'électrode comme absorbeur d'hydrogène est environ quatre fois plus grande que ne l'est celle d'une électrode catalysée à l'oxyde platinique renfermant 9 mg de Pt par centimètre carré.

D'autres détails du procédé perfectionné de l'invention ressortent 10 des exemples particuliers qui suivent.

Exemple I :

On prépare une série d'électrodes à hydrogène conformément au 20 procédé de l'invention en utilisant les ingrédients indiqués sur le tableau I :

Tableau I

Numéro d'échantillon	Liant	Matière de support	Sel	Agent réducteur	Concentration du catalyseur (mg/cm ²)
1	Polytétrafluoréthylène (PTFE), 30% en poids du mélange	Carbone A activé, surface spécifique de 500 m ² /g	Sulfate de rhodium dans l'acétone	Hydrazine en solution aqueuse alcaline (pH 9)	0,2
2	Ethylènepropylène fluoré (FEP), 25% en poids du mélange	Carbone B activé, surface spécifique de 600 m ² /g	Hexachloroplatinate de potassium dans le 1,3-dioxane	Hydrure de sodium bis-(2-méthoxyéthoxy)aluminium	0,3
3	Polytétrafluoréthylène, 10% en poids du mélange	Alumine en poudre, surface spécifique de 200 m ² /g	Tétrachlorure de ruthénium dans la méthyléthylcétone	Hydrazine dans l'eau alcalinisée à pH 10	0,3
4	Fluorure de polyvinylidène, 17% en poids du mélange	Zéolite (alumino-silicate cristallin), surface spécifique de 300 m ² /g	Nitrate de nickel dans le diméthylformamide	Hydrure de sodium bis-(2-méthoxyéthoxy)-aluminium	0,5

On prépare chacun des échantillons 1, 2, 3 et 4 en mélangeant le liant et la matière de support, puis en faisant passer le mélange obtenu dans un mélangeur à contre-courant et un micropulvérisateur pour obtenir un produit poreux sensiblement homogène, mélangé intimement. Le mélange ainsi obtenu est, dans le cas de l'échantillon 1, catalysé avant sa transformation en un corps à structure cohérente tandis que, dans le cas des échantillons 2, 3 et 4, la structure cohérente est réalisée préalablement, à partir du mélange, avant la catalyse. La catalyse est conduite par introduction du sel dissous dans le solvant non polaire dans le mélange, en l'occurrence dans les pores de la matière cohérente, l'opération étant suivie du contact du sel et de sa transformation *in situ* en le catalyseur désiré, par l'agent réducteur se trouvant dans les pores. Dans chaque cas, la catalyse est suivie d'un lavage à l'eau et d'un séchage du mélange à 100°C.

Le mélange catalysé ou non catalysé est ensuite pressé à froid en une feuille plate d'environ 0,5 mm d'épaisseur et appliquée en couche sur du nickel déployé disposé à plat, qui a été préalablement enduit d'un copolymère de fluoréthylène. Dans chaque cas, la stratification est effectuée à environ 350°C et sous pression d'environ 157,5 kg/cm² pendant 2 min. On ajuste éventuellement la température de frittage du liant pour produire le frittage nécessaire. La catalyse du

mélange est conduite pendant le refroidissement, si elle n'a pas déjà eu lieu. L'électrode à hydrogène à l'état final est testée dans une pile électrochimique, dans laquelle on utilise dans chaque cas une 50 cathode formée d'une plaque d'argent fritté. L'électrolyte est une solution à 35% en poids d'hydroxyde de potassium. Les performances de chacun des quatre échantillons sont indiquées sur le tableau II.

Tableau II

Numéro d'échantillon	Pression d'hydrogène (bar)	Valeur finale de la pression de charge (V)	Tension de palier de la pile au cours de la décharge (V)
1	7	1,76	1,10
2	7	1,74	1,15
3	7	1,80	1,05
4	7	1,82	0,95

Remarques :

^a La densité du courant de charge est de 15 mA/cm².

^b La densité du courant de décharge est de 100 mA/cm².

Comme le font apparaître les résultats reproduits ci-dessus, chacun des échantillons 1 à 4 se comporte de manière satisfaisante en tant qu'électrode à hydrogène dans une pile électrochimique métal/hydrogène. La concentration du catalyseur dans chaque électrode à hydrogène est bien inférieure à celle qui est utilisée dans des électrodes à hydrogène classiques. De plus, les électrodes à hydrogène produites par le procédé de l'invention ont une activité électrique et une longévité élevée par rapport à des électrodes à hydrogène classiques réalisées en utilisant des métaux nobles comme catalyseur.

Exemple 2:

Chacun des échantillons 1 à 4 préparés de la manière indiquée dans l'exemple 1 peut aussi être utilisé comme catalyseur dans l'hydrogénéation de certains composés organiques. Ainsi, l'acétone et la méthyléthylcétone ont été converties en leurs alcools correspondants, tandis que l'hydrogénéation de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde ont donné l'alcool éthylique et l'alcool benzylique, en utilisant

les catalyseurs de l'exemple 1. Des essais de réduction de l'alcool allylique et de l'acide maléique ont montré que certains des échantillons de catalyseur ont été très actifs dans l'hydrogénéation des doubles liaisons carbone-carbone. L'échantillon 4 s'est montré particulièrement actif en ce sens. L'échantillon 2 s'est montré extrêmement actif dans l'hydrogénéation de groupes nitro liés à des noyaux aromatiques (c'est-à-dire la réduction de composés aliphatiques nitrés). Chaque hydrogénéation (ou réduction) a été conduite d'après le mode opératoire général suivant.

On a déterminé l'efficacité catalytique des divers échantillons en éprouvant leur pouvoir réducteur par mise en contact des composés organiques avec les échantillons de catalyseur en présence de quantités stoechiométriques d'hydrogène. Les réactions ont été conduites dans un autoclave.

Les résultats de l'hydrogénéation pour chacun des échantillons de catalyseur 1 à 4 sont reproduits sur le tableau III, qui indique les conditions utilisées pour la réaction d'hydrogénéation, les produits réactionnels et leurs rendements estimés.

Tableau III

Composé (g)	Numéro du catalyseur	Numéro d'échantillon	Température (°C)	Durée de réaction (min)	Produit	Rendement (%)
1 Acétone	(29)	2	100	85	376 Isopropanol	79
2 Méthyléthylcétone	(36)	1	100	85	207 sec.-Butanol	89
3 Acétaldéhyde	(22)	3	100	50	450 Ethanol	90
4 Alcool allylique	(29)	3	100	100	255 n-Propanol	70
5 Acide maléique	(12)	4	20	165	106 Acide succinique	81
6 Nitrométhane	(12)	2	60	45	196 Méthylacétamide	90
7 Benzaldéhyde	(27)	1	100	50	310 Alcool benzylique, toluène	96

Les résultats reproduits ci-dessus démontrent clairement que des catalyseurs préparés conformément au procédé de l'invention sont utiles non seulement dans des électrodes à hydrogène pour piles électrochimiques, mais aussi dans une grande variété de réactions d'hydrogénéation, telles que celles qui impliquent des cétones, des

aldéhydes et certains composés aromatiques et aliphatiques nitrés.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.