

50376
1984
199

50376
1984
199

THESE

présentée à

l'Université des Sciences et Techniques
de LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Michel SIMON

Ingénieur E.N.S.C.L



**Synthèse sélective d' α oléfines légères par
hydrocondensation en phase liquide du monoxyde de carbone
sur catalyseurs à base de cobalt**

Soutenu le 27 Juin 1984 devant la commission d'examen

MM A.DELUZARCHE

Président

F.PETIT

Rapporteur

M.BLANCHARD

J.A.CORDIER

S.DELAVARENNE

A.MORTREUX

Examineurs

A ma femme,

*pour sa patience et son soutien ainsi que
pour sa contribution en réalisant la frappe
de ce mémoire.*

A Charles-Alban

A ma famille

En hommage à

Monsieur le Professeur Francis PETIT

de l'Université de LILLE I

qui a inspiré et dirigé ce travail

Je tiens à exprimer à Monsieur F.PETIT Professeur à l'Université de LILLE I qui a dirigé ce travail, ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur A.DELUZARCHE, Professeur à l'Université de STRASBOURG et lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu accepter d'en assurer la présidence.

Je remercie Monsieur M.BLANCHARD, Professeur à l'Université de POITIERS, Directeur de l'Institut des Sciences et Techniques de POITIERS qui a bien voulu accepter de juger ce mémoire en représentant ici les Ecoles d'Ingénieurs.

Messieurs J.A.CORDIER, Directeur à la D.R.S.T -USINOR et S.DELAVARENNE Chef de secteur à la Direction des recherches CDF Chimie SA représentent ici le monde économique, je les remercie vivement de juger ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A.MORTREUX, Professeur à l'Université de LILLE I, pour m'avoir initié à la recherche et d'avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de son expérience.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de Laboratoire pour leur collaboration. Qu'ils soient assurés de mon amitié.

Le personnel du Service Documentation CDF Chimie du Centre de Recherche Nord de Mazingarbe pour la réalisation matérielle de cette thèse.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Organique Appliquée ERA C.N.R.S 070458 , dirigé par le Professeur Francis PETIT à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE .

Ces recherches ont été effectuées dans le cadre des activités du GRECO Monoxyde de carbone.

A ce jour, il a donné lieu au dépôt de 3 brevets :

- Fr demande 8406923 4 mai 1984
- Fr demande 8408124 24 mai 1984
- Fr demande 8409946 25 juin 1984

Je tiens à remercier la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son aide sous la forme d'une allocation de recherche.

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
1-1 Rappel Historique	4
1-2 Types de réactions	6
1-3 Mise au point sur les mécanismes proposés	7
1-3-1 Mécanisme de FISCHER-TROPSCH	
1-3-2 Mécanisme d'EIDUS	
1-3-3 Mécanisme d'ANDERSON-STORCH	
1-3-4 Mécanisme de PICHLER-SCHULZ	
1-3-5 Mécanisme de VAN BARNEVELD-PONEC	
1-3-6 Contribution de la chimie organométallique	
1-3-7 Conclusion	
<u>CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
2-1 Essais en système statique	17
2-1-1 Rampe	
2-1-2 Réacteur	
2-1-3 Dispositif expérimental	
2-1-4 Sécurité	
2-1-5 Mise en oeuvre d'un essai	
2-2 Essais en système dynamique	25
2-2-1 Dispositif expérimental	
2-2-2 Préparation du catalyseur	
2-2-3 Essai CO + H ₂	
2-3 Réactifs et solvants	28
2-3-1 Solvants	
2-3-2 Diènes	
2-3-3 Acétylacétonate de cobalt	
2-4 Analyses	28
2-4-1 Analyses chromatographiques	
2-4-2 Autres analyses	
2-5 Expression des résultats	36
2-5-1 Taux de transformation globale du CO (TTG CO)	
2-5-2 Vitesse d'un cycle (Turnover Rate)	
2-5-3 Taux de transformation utile (TTU)	
2-5-4 Sélectivités	
2-5-5 Distribution massique interne (Rmi)	
2-5-6 Bilan matière	
2-6 Lois de répartition des produits	38
<u>CHAPITRE 3 : HYDROCONDENSATION DE CO INFLUENCE DES PARAMETRES REACTIONNELS</u>	
3-1 Etat d'avancement des travaux	42
3-2 Préparation du catalyseur	43
3-3 Influence de la température	43
3-4 Influence du temps de réaction	49
3-4-1 Activité	
3-4-2 Sélectivités	
3-4-3 Répartition des hydrocarbures	
3-4-4 Répartition des produits oxygénés	

3-5 Influence de la pression	55
3-6 Influence du rapport H_2/CO	57
3-7 Evaluation de la stabilité du catalyseur	61
3-8 Influence des produits de synthèse	65
3-8-1 Le dioxyde de carbone	
3-8-2 Le propène	
3-8-3 Le méthanol	
3-9 Conclusion	76
 <u>CHAPITRE 4 : ETUDE DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR</u>	
4-1 Mise au point sur le système " $Co(acac)_2-AlEt_3$ "	78
4-2 Comparaison des systèmes	78
4-3 Influence du réducteur	83
4-3-1 Réduction par les hydrures	
4-3-2 Réduction électrochimique	
4-3-3 Résultats	
4-4 Influence du Ligand	93
4-4-1 Effet du diène	
4-4-2 Triphénylphosphine	
4-5 Décomposition du cobalt carbonyle	97
 <u>CHAPITRE 5 : HYDROCONDENSATION DU CO EN PHASE GAZ</u>	
5-1 Mise en conditions des catalyseurs	100
5-1-1 Catalyseurs au cobalt	
5-1-2 Catalyseur "Cu-Cr"	
5-1-3 Catalyseur "I.C.I"	
5-2 Résultats et commentaires	101
5-2-1 Catalyseur Co_1	
5-2-2 Catalyseur Co_2	
5-2-3 Catalyseur "Cu-Cr"	
5-2-4 Catalyseur "Cu-Zn-Al"	
5-3 Comparaison avec la phase liquide	103
5-4 Conclusion	105
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	 106
<u>RESUME</u>	108
<u>SUMMARY</u>	109
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	110

INTRODUCTION

Dans les prochaines décennies, le monoxyde de carbone provenant de l'oxydation de la houille, sera probablement appelé à jouer un rôle important, en tant que nouvelle matière première carbonée (1). Il remplacera alors partiellement le pétrole dont les ressources ne pourront plus répondre aux besoins énergétiques de la planète.

De fait, la chimie industrielle de l'oxyde de carbone peut se subdiviser en deux parties (2). A savoir les synthèses :

- où il est la seule source de carbone (figure 1).
- le faisant intervenir en présence d'un ou plusieurs substrats organiques en plus.

Le travail que nous avons entrepris se rapporte à la première partie puisqu'il a porté sur la mise au point d'une nouvelle synthèse catalytique sélective d'hydrocarbures et de composés oxygénés à partir du mélange " $\text{CO} + \text{H}_2$ ", dit de synthèse.

Actuellement, les systèmes catalytiques utilisés conduisent pour la plupart à une grande variété de produits ; l'hydrogénation du monoxyde de carbone par le procédé FISCHER-TROPSCH (F.T) ou ses variantes donne par exemple une large gamme d'hydrocarbures ($\text{C}_1 - \text{C}_{30}$).

Ce procédé F.T quoique peu sélectif et par la même difficilement rentable a d'abord été exploité industriellement durant la fin de la dernière guerre mondiale par l'Allemagne dont les besoins en carburant n'étaient plus assurés. Il l'est actuellement par l'Afrique du Sud (Sasol II et III) d'une part parce que ce pays possède des mines de charbon exploitables à ciel ouvert et d'autre part parce que son approvisionnement en pétrole par les autres nations productrices reste alléatoire suite à sa politique d'apartheid (3).

Par ailleurs, il reste encore d'actualité dans l'éventualité d'un grave conflit dans la région du golfe persique.

Dans ce contexte de crise, la synthèse sélective d'hydrocarbures ou d'alcools reste l'un des paramètres visés puisque ses produits sont des matières premières de base pour l'industrie chimique organique.

A cet égard, des résultats encourageants ont déjà été obtenus dans le domaine de la production sélective d'oléfines (4), d'alcools légers (5), (6), (7) de polyols (8), d'hydrocarbures aromatiques (9), (10) ou de carburants (10).

A la suite d'un effort de recherches dans la conception des réacteurs (11), de nouveaux procédés tels que des réacteurs fonctionnant en phase liquide (12) ont ainsi été mis au point.

Cette technologie nouvelle, mettant souvent en jeu de fines particules métalliques en suspension dans un solvant, permet de travailler dans des conditions plus douces que celles de la synthèse F.T.

L'emploi de la phase liquide permet en outre :

- (i) l'évacuation des calories dûes à l'exothermicité de la réaction et de ce fait limite le nombre de points chauds générateurs de méthane.
- (ii) d'orienter la synthèse vers un type de réaction plus sélective.

Sur la base de travaux antérieurs obtenus avec des catalyseurs à base de cobalt supporté (13), (14), (15), actifs en phase gaz et liquide (16) une nouvelle combinaison catalytique à base de cobalt transformant sélectivement en phase liquide le gaz de synthèse en hydrocarbures (17), (18) a été expérimentée.

Ayant pour objectif, l'hydrocondensation sélective du monoxyde de carbone, nous avons par suite étudié ce système à base de cobalt en réacteur sous pression, en essayant de déterminer les paramètres d'influence susceptibles d'agir sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

Après un bref rappel bibliographique, nous exposerons les résultats relatifs à sa mise en oeuvre dans le cadre de la synthèse d'oléfines légères en phase liquide.

Nous étudierons enfin l'influence des différents réactifs intervenant lors de la préparation du catalyseur avant de le tester en phase gazeuse.

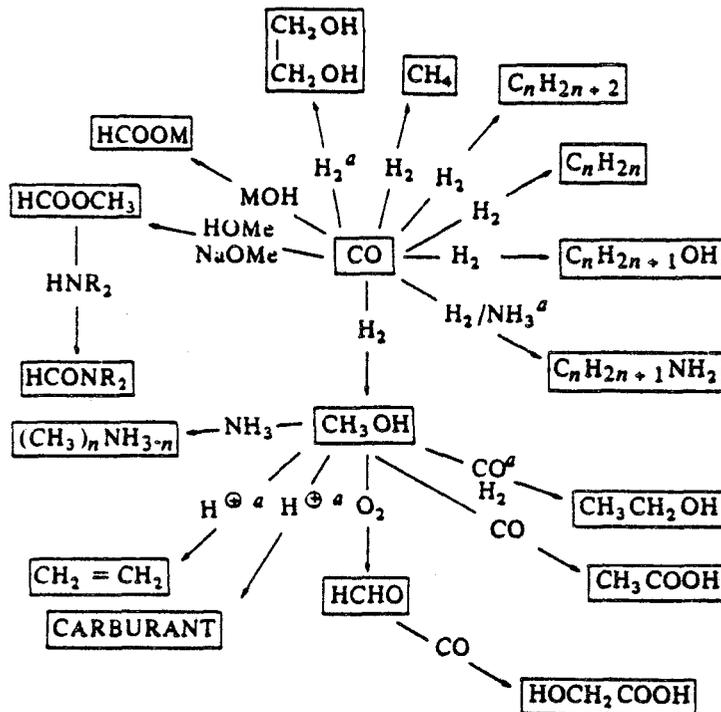


Figure 1 : Chimie du CO (2)

a : réaction réalisée au stade du laboratoire

CHAPITRE 1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1-1 RAPPEL HISTORIQUE

L'historique de la synthèse FISCHER-TROPSCH a déjà été décrit par un bon nombre d'auteurs (19), aussi me contenterais-je d'en faire un bref résumé.

-1900 à 1920

L'hydrogénation du monoxyde de carbone est connue depuis 1902 quand SABATIER et SENDERENS (20) ont annoncé la synthèse catalytique du méthane sur un système hétérogène à base de nickel et de cobalt.

En 1908 ORLOV (21) à son tour découvre la synthèse d'éthylène à partir d'un mélange "CO + H₂" sur un catalyseur "Ni-Pd". Cinq années plus tard la B.A.S.F déposa plusieurs brevets (22) relatifs à la synthèse d'hydrocarbures, d'alcools, d'aldéhydes et d'acides sur un catalyseur à base d'oxyde de cobalt et d'osmium (300 à 400°C ; 100 à 200 bar).

-1920 à 1945

De nombreux travaux notamment ceux de F.FISCHER et H.TROPSCH ont porté sur la synthèse de produits hydrocarbonés liquides (23) sur des catalyseurs à base de cobalt et de fer. Ces travaux associés à ceux de MEYER (24) et PICHLER (25) permirent en 1934 à la Ruhrchemie, AG (26) de rendre industrielle la synthèse F.T.

En 1944, quinze usines réparties en Allemagne [9 installations] au Japon [4], en Manchourie [1], et en France [1 ; Kuhlmann-Harnes] produisirent annuellement près de 1 million de tonnes d'hydrocarbures (19b,27). Toutes ces usines utilisaient des catalyseurs à base de cobalt (28) en raison des bons rendements obtenus en hydrocarbures et de la grande stabilité du catalyseur (29).

-1945 à 1960

Suite à l'essor de l'industrie pétrolière, les applications industrielles du procédé F.T se sont ensuite rarefiées et seules quelques unités restèrent en activité : pilote de Brownsville (U.S.A, 1950-1957) (27a), l'usine de Kuhlmann-Harnes (France) (30).

De fait, seule l'Afrique du Sud procède à la mise en route d'une nouvelle usine à Sasolburg en 1956.

-1960 à 1973

Durant cette période, l'intérêt pour la synthèse F.T est redevenu important suite à la prise de conscience d'une possible pénurie en produits pétroliers.

-1973 à nos jours

Après la crise pétrolière de 1973, on assiste à une importante recrudescence des recherches sur l'hydrogénation du monoxyde de carbone. En effet, le développement de nouvelles synthèses de composés organiques à partir d'éléments naturels aussi abondants que le charbon sera :

- (i) l'un des moyens d'assurer l'indépendance énergétique des pays dépourvus de pétrole.
- (ii) de mise pour faire face à la demande croissante de l'industrie pétrochimique.

Ce procédé comportera nécessairement deux étapes :

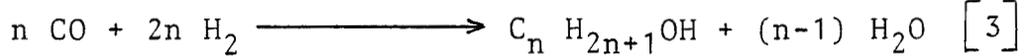
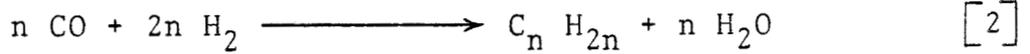
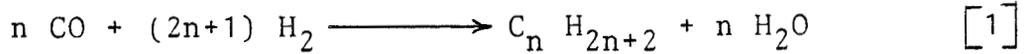
- la première en amont sera la fabrication du gaz de synthèse par le biais des techniques de gazéification du charbon (31) ou des schistes bitumineux ou encore le réformage du gaz naturel.

- la deuxième en aval sera l'hydrocondensation sélective du monoxyde de carbone.

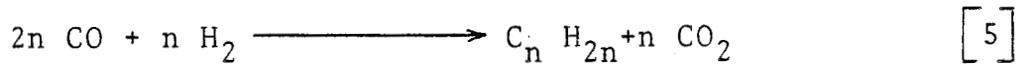
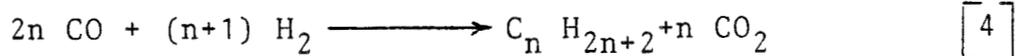
1-2 TYPES DE REACTIONS

Les différentes équations stoechiométriques suivantes peuvent schématiser la synthèse des hydrocarbures saturés et insaturés ainsi que la formation des composés oxygénés. Elles sont de deux types, à savoir celles donnant lieu à production d'eau ou de gaz carbonique :

- avec production d'H₂O

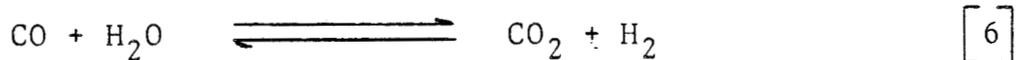


- avec production de CO₂

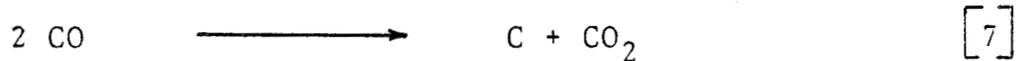


Des réactions secondaires jouant parfois un rôle important peuvent intervenir. Dans cette optique, on peut citer :

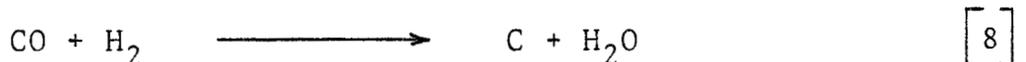
- la réaction du gaz à l'eau qui est influencée par la température, les propriétés du catalyseur et la quantité d'eau issue des réactions [1], [2] et [3].



- la réaction parallèle la plus ennuyeuse est le dépôt de carbone selon la réaction de Boudouard.



- la réduction directe du monoxyde de carbone par l'hydrogène



1-3 MISE AU POINT SUR LES MECANISMES PROPOSES

La synthèse d'hydrocarbures par le procédé F.T est, sur le plan mécanistique très discutée (32). On admet, quelque soit le mécanisme (figure 2), plusieurs étapes par analogie à celle de la polymérisation :

- l'initiation consiste en une étape d'adsorption des réactifs et de formation des différentes entités à un atome de carbone, générées par voie dissociative et non dissociative du monoxyde de carbone (HCOH, HCO, CO, C_{surface}...).

- la propagation donne lieu à une croissance de chaîne par formation des liaisons "C-C", à partir des intermédiaires générés lors de l'initiation.

- la formation des produits par désorption ou hydrogénation des espèces constitue l'étape de terminaison.

Etant donné la complexité des réactions mises en jeu ainsi que les différents types de catalyseurs utilisés pour la transformation du gaz de synthèse, il n'y a pas actuellement de mécanisme universel permettant d'expliquer la formation des produits organiques obtenus.

1-3-1 Mécanisme de FISCHER-TROPSCH

Le premier mécanisme, avancé par F.FISCHER et H.TROPSCH (23c) "Polimerisation von methylen-gruppen", fait intervenir un carbure instable formé par réduction dissociative du monoxyde de carbone. Depuis, ce carbone adsorbé a été mis en évidence par CRAXFORD (33) avec des catalyseurs à base de cobalt (figure 3). Faute d'argument ce mécanisme est abandonné pendant quelques années, d'autant qu'il n'explique pas la formation de dérivés oxygénés.

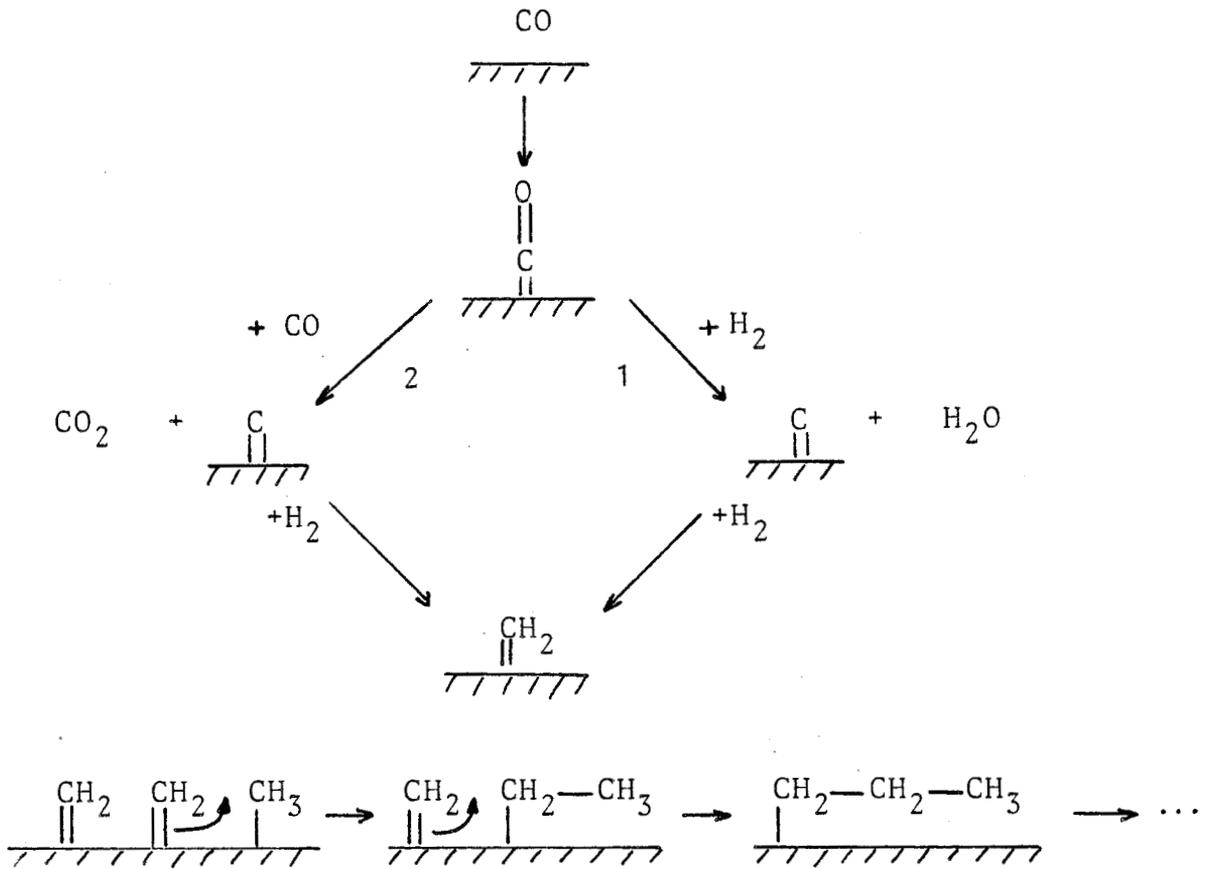
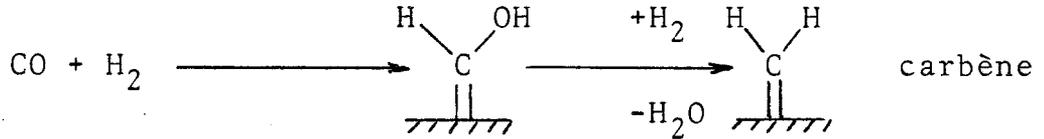


Figure 3 : Mécanisme du carbure de surface de CRAXFORD et RIDEAL (33)

1 plus rapide que 2

1-3-2 Mécanisme d'EIDUS

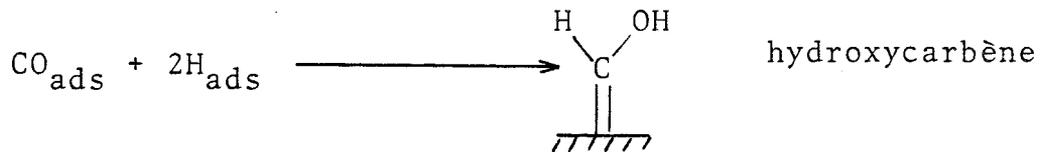
EIDUS en 1943 propose la même croissance de chaîne mais avec une étape d'initiation différente (34).



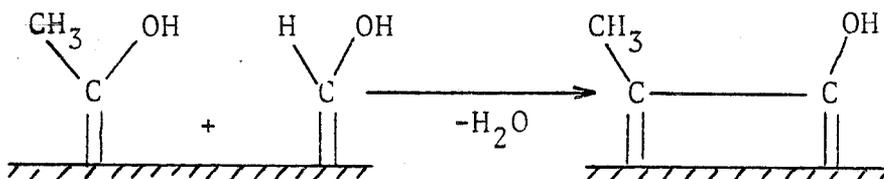
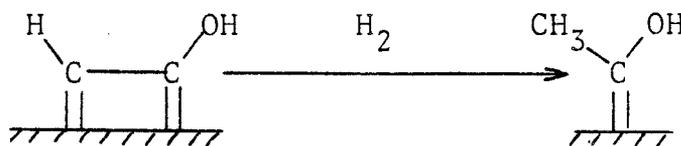
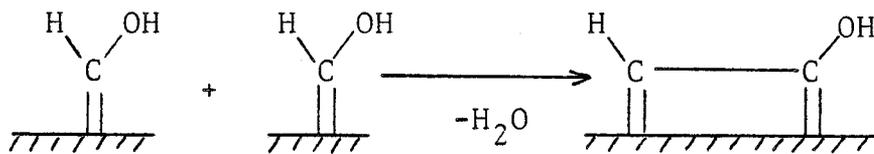
1-3-3 Mécanisme d'ANDERSON-STORCH

Sur la base des travaux d'EIDUS, ANDERSON et STORCH (19b) proposent une autre théorie axée sur la transformation du monoxyde de carbone adsorbé en hydroxycarbène (35,36) ; la croissance de chaîne étant réalisée par déshydrocondensation des espèces adsorbées.

- initiation

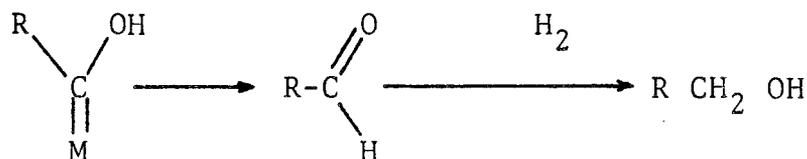


- propagation

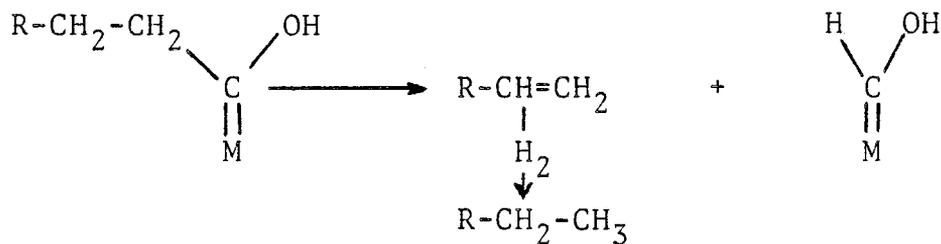


- terminaison

*formation de produits oxygénés

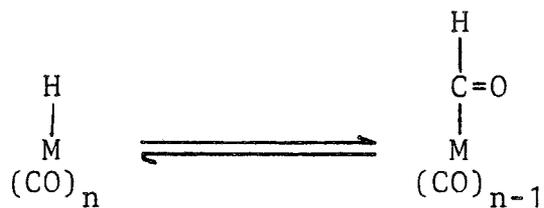


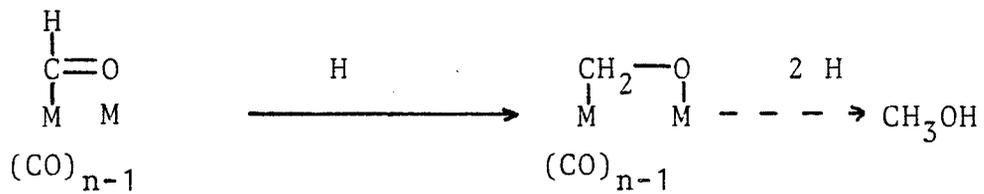
*formation d'hydrocarbures

1-3-4 Mécanisme de PICHLER-SCHULZ

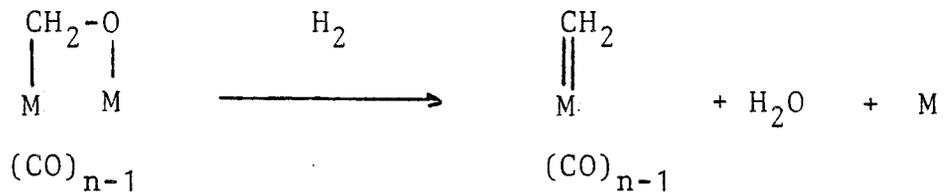
PICHLER et SCHULZ (37) proposent quant à eux un mécanisme où le premier intermédiaire est un formyle carbonylé métal ; dont le mécanisme de formation est analogue à celui proposé dans les oxosynthèses.

*insertion de CO

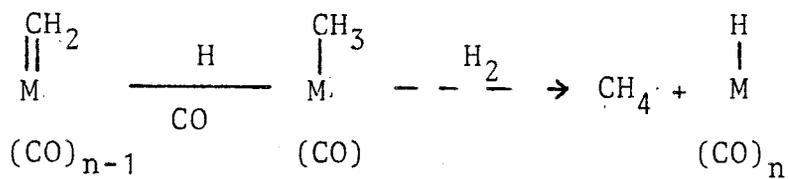




*réduction



*régénération de la sphère de coordination du métal



*insertion de CO dans la liaison métal-carbone(38)

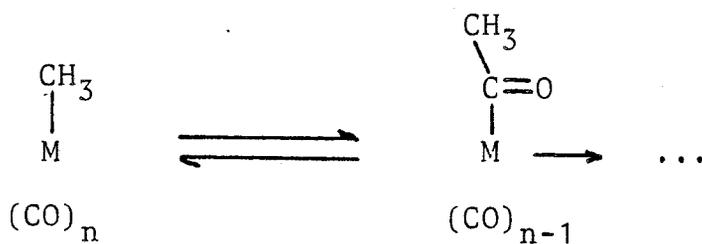
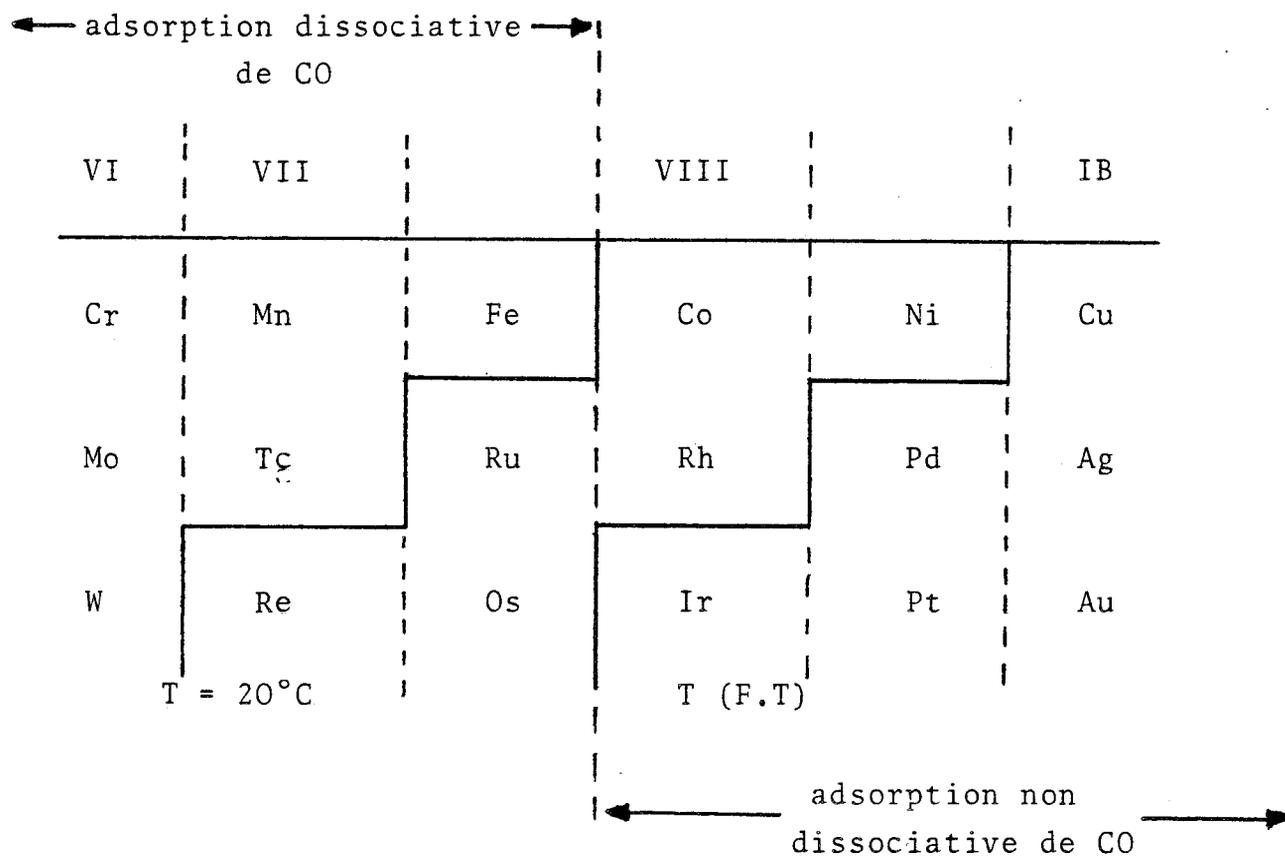


Tableau 1 : Chimisorption de CO sur métaux de transition (45)



Les métaux à gauche de la ligne, dissocient le monoxyde de carbone adsorbé dès la température ambiante, ceux à droite adsorbent le CO non dissociativement. A la température de la synthèse F.T cette ligne se déplace vers la droite.

* terminaison

A chaque étape nous pouvons imaginer une réaction d'arrêt, donnant les produits oxygénés et les hydrocarbures.

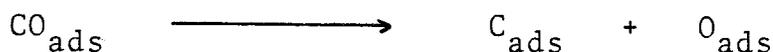
Récemment, le développement des techniques physiques de détermination des états de surfaces a montré que la chimisorption du monoxyde de carbone était généralement dissociative (39-44). La plupart des métaux (Co, Fe, Ni, Ru...) dans les conditions de température et de pression relevant du domaine classique de la réaction F.T conduisent alors à la formation d'hydrocarbures (45), (tableau 1).

1-3-5 Mécanisme de VAN BARNEVELD-PONEC

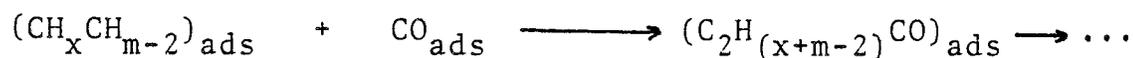
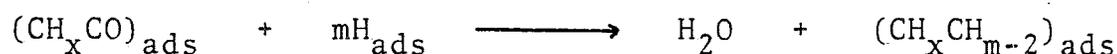
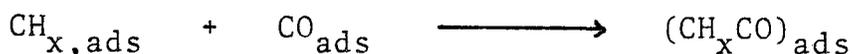
Les auteurs proposent un nouveau mécanisme (46) qui est de fait une combinaison des diverses étapes de ceux précédemment proposés :

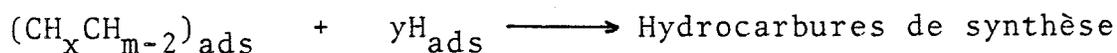
- initiation

* dissociation de CO



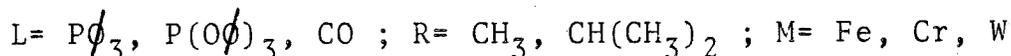
* hydrogénation partielle

- propagation par insertion

- terminaison par hydrogénation1-3-6 Contribution de la chimie organométallique

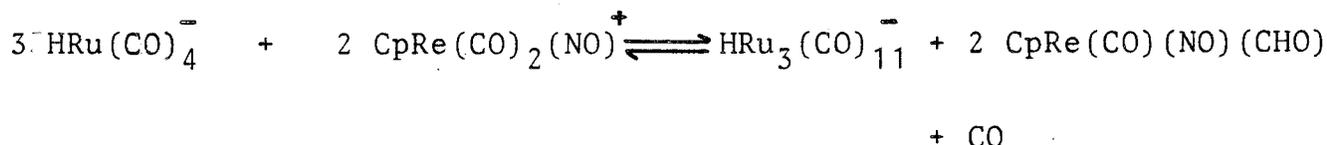
Les méthodes physicochimiques actuelles ne permettent pas de nous renseigner suffisamment sur la formation des espèces actives. Cette lacune concernant leurs divers modes de génération et leurs activités vis à vis des liaisons C-O, C-H, C-C, est en train de se combler par le biais des molécules modèles relevant de la catalyse de coordination (47), (60). De nombreuses revues traitent de l'apport des molécules modèles dans la connaissance des mécanismes (48), (49), (50).

Le premier exemple est le complexe formyle (51) à base de fer : $[\text{Fe}(\text{CHO})(\text{CO})_4]^-$ qui se décompose lentement en $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$. Plus tard d'autres complexes "métalloformyle" obtenus par des voies différentes ont été proposés (52), (53).



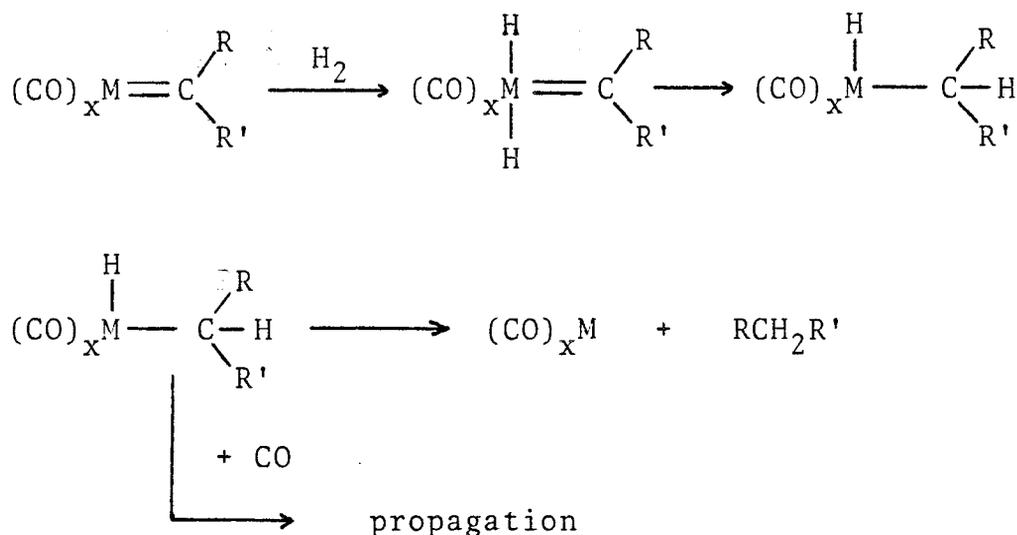
Ces complexes formyles des métaux de transition servent de modèles (54) pour l'étape d'initiation de la réduction catalytique de CO par H₂. WAYLAND et coll (55), (56) font aussi état d'un tel intermédiaire généré par insertion de CO dans la liaison Rh-H du complexe précurseur rhodié.

Récemment, DOMBEK et coll (57) présente la possibilité de former un complexe métalloformyle par transfert d'hydrogène intermoléculaire à partir de $\text{HRu}(\text{CO})_4^-$ sur $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$.



En ce qui concerne la propagation de chaîne, nous avons comme modèle la réaction d'insertion de CO dans la liaison métal-CH₃ (58), communément rencontrée en catalyse homogène (réaction d'hydroformylation).

Enfin pour la terminaison de chaîne, une réaction modèle est proposée par CASEY (59) sur la base d'une réaction d'hydrogénation d'un complexe carbénique à base de tungstène.



1-3-7 Conclusion

Finalement, il s'avère que selon les conditions de réaction et le type de catalyseur utilisé, l'un ou plusieurs mécanismes précédemment décrits où les espèces CH_x (0 ≤ x ≤ 3) seraient impliquées, interviennent.

Il est par ailleurs possible de concevoir une compétition entre les espèces contenant de l'oxygène issues d'une adsorption non dissociative de CO et les espèces CH_x pour les réactions de terminaisons de chaînes, expliquant la présence des produits oxygénés.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2-1 ESSAIS EN SYSTEME STATIQUE

2-1-1 Rampe

Toutes les synthèses des catalyseurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et à azote (azote U - Air Liquide) (figure 4).

2-1-2 Réacteur

Les essais d'hydrogénation du monoxyde de carbone sont réalisés sous pression dans un autoclave en acier inoxydable SOTELEM (figure 5 en coupe), de 100 ml de capacité, pouvant supporter une pression maximale de 200 bar, muni d'une soupape de sécurité (150 bar), d'un manomètre (0 - 200 b), d'une tubulure susceptible d'être obturée par un bouchon type swagelok, de vannes d'entrées et de sorties des gaz, d'une prise d'échantillon liquide, d'un doigt de gant pour le capteur de température. L'agitation est assurée magnétiquement, le chauffage est quant à lui assuré par un four électrique.

2-1-3 Dispositif expérimental

L'installation comprend (figure 6) :

- un ballast (SOTELEM) pouvant supporter une pression interne de 300 bar, d'une capacité de 1 litre, munie d'un manomètre (0 - 400 b), d'une pastille de sécurité (200 b) de vannes d'entrée et de sortie des gaz (régulatrice - détentrice de pression) et d'un clapet antiretour.
- une série de pièges à eau, refroidis dans la glace.
- un stockage avec mesure du volume du gaz dans un vase de Mariotte rempli d'eau sur-saturée en chlorure de calcium.

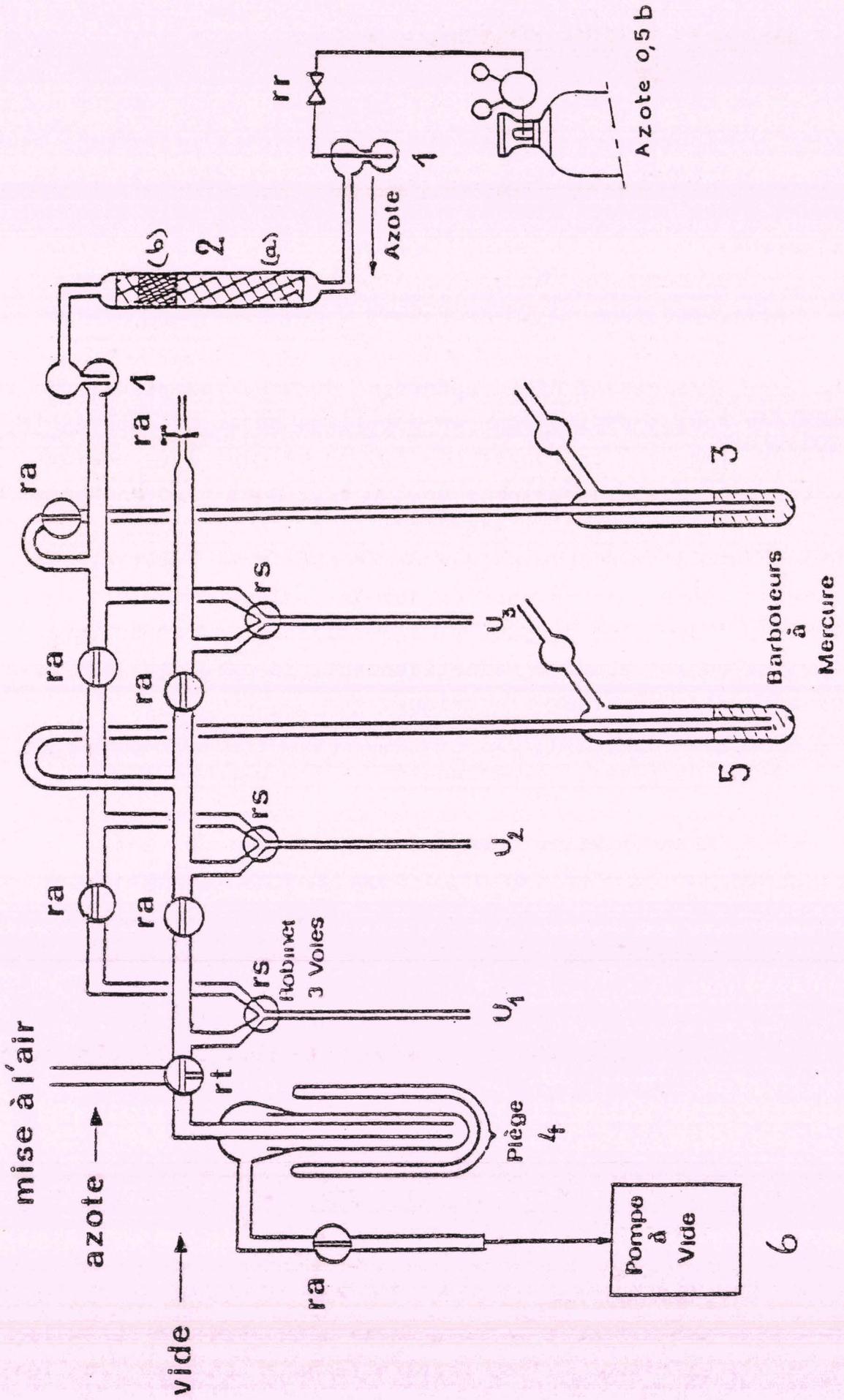


Figure 4 : Rampe mixte azote-vide

Figure 4 : Légende

- 1 - Bulleur (huile de vaseline)
- 2 - Colonne désséchante^o
 - (a) tamis moléculaire 4 A (Merck)
 - (b) gel de silice avec indicateur de saturation (Prolabo)
- 3 - Surpresseur à Mercure (assure une pression de 10 cm de Hg)
- 4 - Piège de protection de la pompe (à l'azote liquide)
- 5 - Manomètre (mesure du vide)
- 6 - Pompe à vide (à palettes - Beaudouin type 1099)
- U - Utilisations flexibles
- RR - Vanne pointeau (type millimite pour le réglage du gaz inerte)
- RA - Robinet d'arrêt (utilisé pour la localisation des fuites éventuelles)
- RS - Robinet de sélection de la ligne vide ou de la ligne azote pour l'utilisation (3 voies en Y ou 2 obliques)
- RT - Robinet de mise à l'air (3 voies en T)

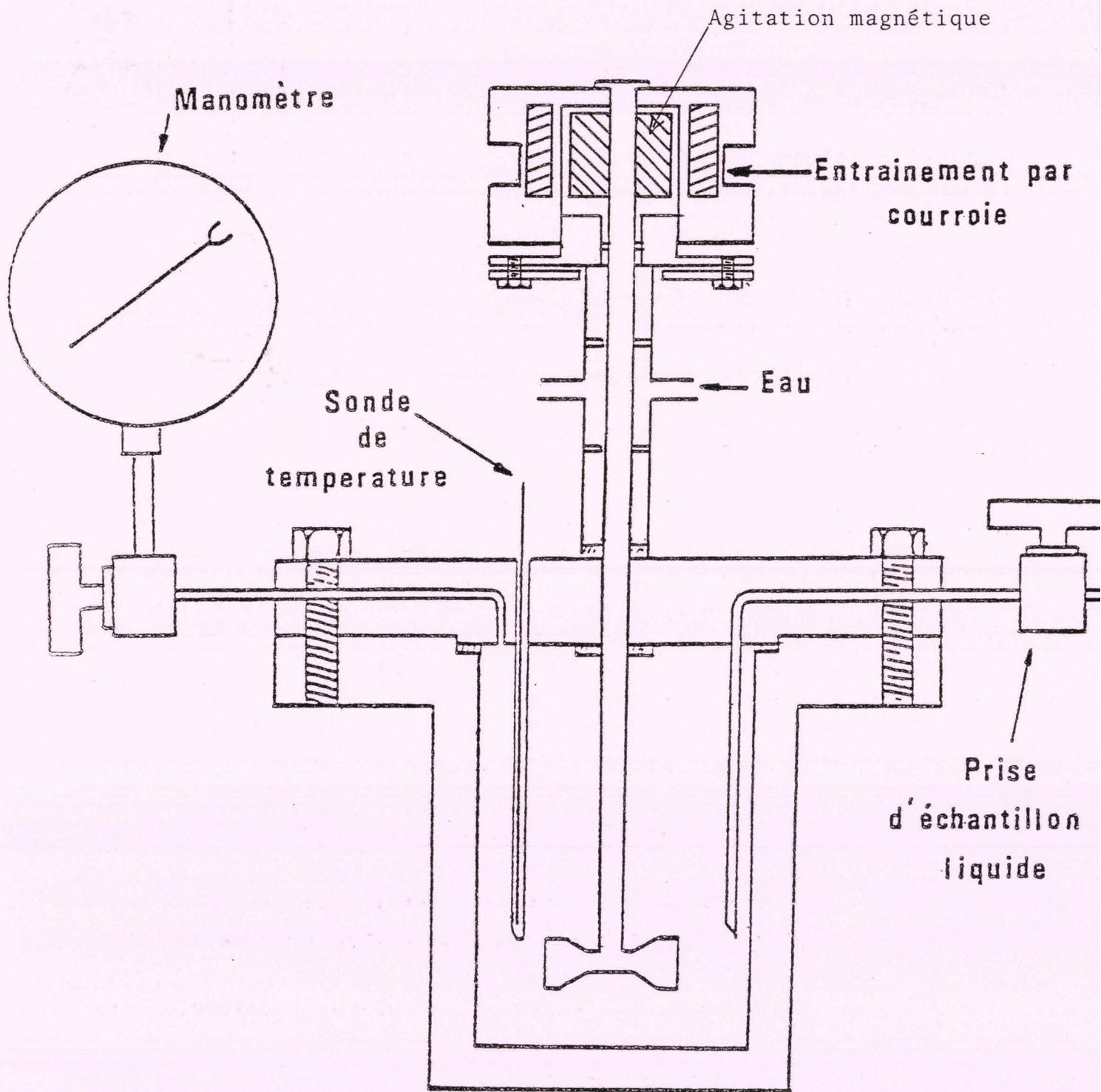
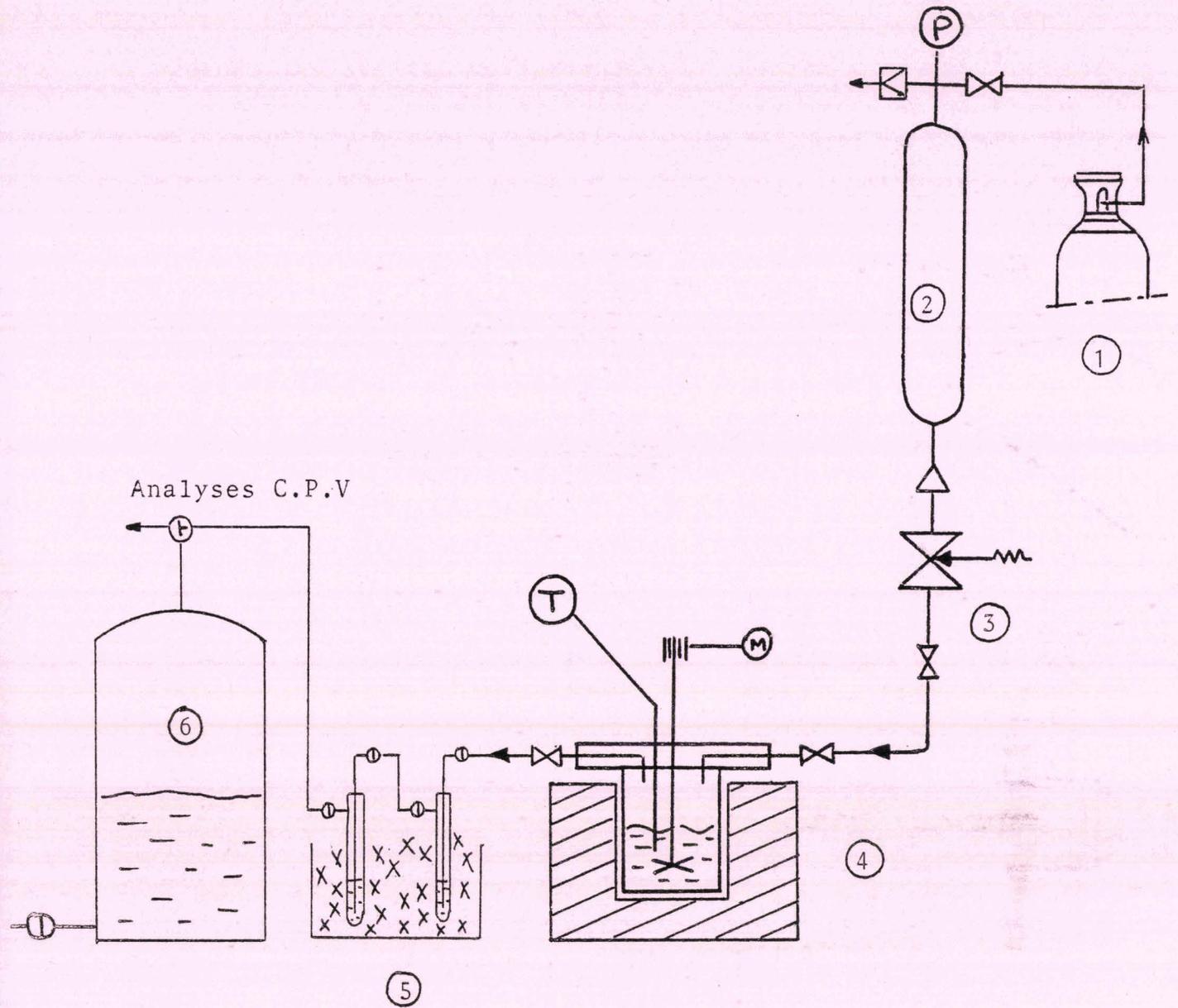


Figure 5 : Réacteur sous pression
en coupe



- 1 Mélange $\text{CO}+\text{H}_2$ (Air Liquide)
- 2 Ballast de 1 litre
- 3 Vanne régulatrice-détentrice de pression
- 4 Réacteur 0,1 litre phase liquide à agitation magnétique et son four électrique
- 5 Système de piégeage des produits oxygénés dans l'eau à 0°C
- 6 Vase de Mariotte

Figure 6 : Dispositif expérimental système statique

Cette méthode de récupération des gaz est choisie en raison de la mauvaise homogénéité des gaz en sortie du réacteur probablement due au système statique lui-même et à la quantité d'eau de synthèse. Dans un deuxième temps on procède aux analyses.

2-1-4 Sécurité

La forte toxicité du monoxyde de carbone et les conditions de travail sous pression avec récupération des gaz dans un gazomètre ont nécessité plusieurs mesures de protection :

- mise complète du dispositif sous hotte.
- port de plaquettes d'exposition détectrices de CO (FENZY).
- mise en place d'un système de sécurité (DRAEGER-CO.MESSER.AK2) avec déclenchement d'une alarme, réglée à 20 ppm.
- utilisation de détecteurs de fuites. DRAEGER et TIF Instruments Inc.

2-1-5 Mise en oeuvre d'un essai

Quelle que soit la manipulation effectuée, le protocole expérimental adopté est le suivant :

2-1-5-1 Préparation du catalyseur

Le catalyseur est préparé dans un tube de Schlenck à fond plat sous agitation magnétique. Sous flux de gaz inerte les réactifs ci-dessous sont introduits dans l'ordre suivant :

- 1) le catalyseur ou précurseur catalytique préalablement dégazé.
- 2) le benzène anhydre, solvant de préparation.

- 3) le réducteur (s'il y a lieu), l'azote est alors remplacé par de l'hydrogène S.
- 4) le diène ou ligand éventuellement dissous dans du benzène anhydre, 5 minutes après la réduction.
- 5) 50 gr d'O.terphényl, le solvant de la réaction, 20 minutes après la réduction.
- 6) le catalyseur ainsi préparé est finalement laissé sous agitation 1 à 2 heures, sous atmosphère d'hydrogène.

2-1-5-2 Distillation du benzène

- le benzène, solvant de préparation, est éliminé par distillation lors de l'introduction du catalyseur en solution dans l'autoclave. Pour effectuer cette distillation, un réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est reliée à un barboteur, est adapté sur la tubulure du réacteur. Son alimentation en solution benzénique est discontinuée, le benzène étant éliminé par distillation sous un courant constant de gaz de synthèse (montée en température lente 8 heures de 80 à 200°C pour la mise en condition du catalyseur).
- la tubulure du réacteur est refermée sous un faible courant de gaz de synthèse.
- le réacteur ainsi chargé est prêt pour les essais d'hydrocondensation.

2-1-5-3 Essai CO + H₂

La montée en pression du mélange "CO + H₂" 1/1 (Air Liquide) dans le réacteur est effectuée quand la température du catalyseur est à la température désirée T (pendant ce temps, environ 10 mn, un léger flux de CO + H₂ est assuré.

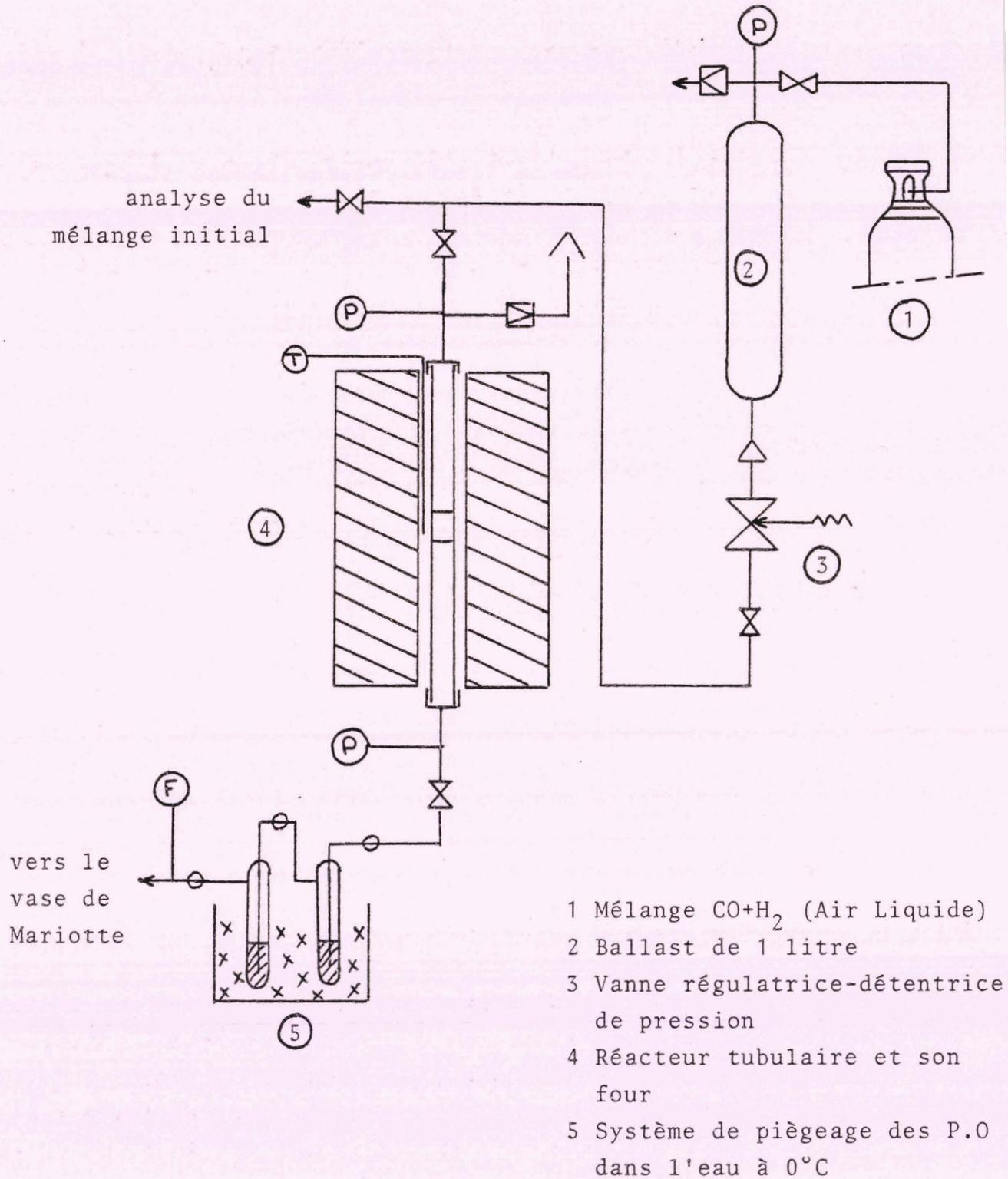


Figure 7 : Dispositif expérimental système dynamique

La quantité de $\text{CO} + \text{H}_2$ introduite initialement est déterminée comme suit :

- à T ($^{\circ}\text{C}$), charge sans agitation de $\text{CO} + \text{H}_2$ jusqu'à la pression désirée (P_i).
- détente rapide dans le gazomètre pour la mesure du volume.

On accède ainsi après analyse du CO au nombre de moles initiales de CO introduites.

Après barbottage dans de l'eau à 0°C , le gaz réactionnel est finalement récupéré dans le vase de Mariotte pour analyses.

2-2 ESSAIS EN SYSTEME DYNAMIQUE

Les essais en système dynamique sont effectués en phase gaz dans un réacteur.

2-2-1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental schématisé figure 7 comprend :

- 1 ballast (identique 2-1-3)
- 1 réacteur du type tubulaire à lit fixe, constitué d'un tube inox (longueur 50 cm, diamètre intérieur 4 mm) pouvant supporter une pression interne de 100 bar à une température de 300°C . Le chauffage isotherme est assuré par un four électrique. Un thermocouple placé dans l'axe du tube permet de mesurer la température du lit catalytique. Ce réacteur est équipé dans sa partie supérieure d'une pastille d'éclatement (50b), d'un manomètre (25b), d'une vanne permettant l'analyse du gaz entrant et dans sa partie inférieure d'un manomètre (25b) et d'une vanne micro-métrique permettant de régler le débit de gaz de sortie. Les parties extérieures au four sont chauffées à l'aide de cordons chauffants à 120°C .

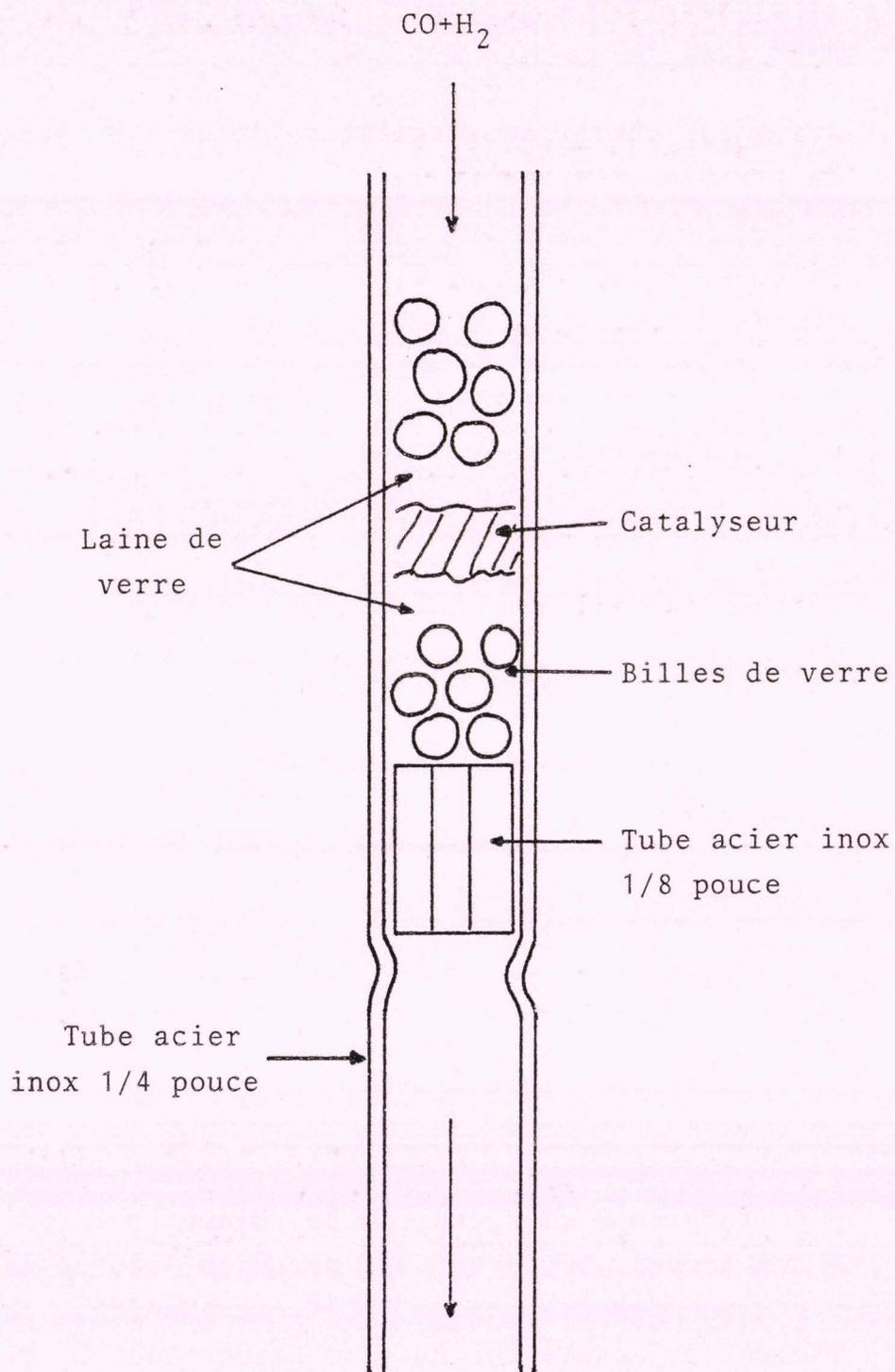


Figure 8 : Réacteur tubulaire en coupe

- le système de récupération des gaz est le même que précédemment (2-1-3)

2-2-2 Préparation du catalyseur

Le catalyseur est constitué de fines particules générées en phase liquide dans l'o.terphényle. Leur récupération est effectuée selon le protocole suivant :

- l'o.terphényle contenant le catalyseur est mis, sous atmosphère inerte, en solution dans du benzène anhydre (60 ml).
- après décantation (1 à 2 jours), le benzène contenant l'o.terphényle est prélevé à la seringue. Cette opération de lavage est renouvelée 4 fois.
- le catalyseur est finalement séché sous vide, il a l'aspect d'une poudre noire très pulvérulante qui est conservée à l'abri de l'air.
- le catalyseur ainsi préparé est introduit dans le réacteur sous N_2 (figure 8), le lit catalytique repose sur un tube inox 1/8 de pouce.

Ce mode opératoire est appliqué pour les catalyseurs à base de cobalt générés soit par réduction puis stabilisation soit par décomposition thermique dans l'o.terphényle du cobalt carbonyle.

2-2-3 Essai CO + H₂

Le catalyseur d'abord balayé par du gaz de synthèse est amené à température, la pression est alors réglée à l'aide de la vanne régulatrice située en amont du réacteur.

Après mesure de débits, les gaz à l'entrée et à la sortie sont analysés.

2-3 REACTIFS ET SOLVANTS

2-3-1 Solvants

Après déperoxydation par passage sur alumine basique Woelm superactivée, les solvants (benzène, T.H.F, acétonitrile, carbonate de propylène...) sont distillés à reflux plusieurs heures sur sodium ou Ca H_2 puis conservés sous N_2 . L'ortho-terphényle (Merck) d'une pureté (isomère) de 98% est utilisé après un dégazage sous vide et une mise sous azote.

2-3-2 Diènes

2-3-2-1 Utilisation du butadiène

Le butadiène (Air Liquide) est solubilisé à 5°C dans du benzène anhydre par simple barbotage dans un tube de Schlenck; une double pesée permettant de connaître la quantité de substrat introduite.

2-3-2-2 Autres substrats

Les autres diènes (norbornadiène ; isoprène) sont déperoxydés puis distillés sur colonne Vigreux, dégazés sous vide puis stockés sous N_2 .

2-3-3 Acétylacétonate de cobalt

L'acétylacétonate de cobalt II (Merck et Siccanor) est pur à 97%, il est utilisé sans aucune purification particulière.

2-4 ANALYSES

2-4-1 Analyses chromatographiques

Les échantillons gazeux issus du vase de Mariotte sont analysés par C.P.G tout comme les solutions aqueuses (alcools).

2-4-1-1 Dosages de CO et CO₂

Le dosage du CO ainsi que celui du CO₂ (figure 9) est effectué dans un chromatographe Intersmat I.G.C 10 M équipé de 3 colonnes en série, muni d'un détecteur à catharomètre dans les conditions d'analyses suivantes :

- gaz vecteur hélium P = 2,5 b
- température du four : 20°C
- intensité 400 mA (200 mA par détecteur)
- 1 colonne 3 m, 1/8 pouce, inox H.M.P.A à 10% sur chromosorb 80-100 Mesh, permet le dosage du CO₂ par rapport aux autres gaz.
- 1 colonne de 2 m, 1/8 pouce, inox remplie de laine de verre, retarde la séparation des autres gaz dans la 3^{eme} colonne afin d'enregistrer le signal du CO₂
- 1 colonne de 2,5 m, 1/8 pouce, inox tamis moléculaire 13 x, permet le dosage de CH₄ et CO.

* Détermination des facteurs de réponse

La réponse fournie par un détecteur à catharomètre est fonction du produit analysé et du gaz vecteur ou plus précisément de la différence de conductibilité thermique entre le produit et le gaz vecteur.

Les facteurs de réponse ont été déterminés puis vérifiés quotidiennement par l'injection de mélanges (Air Liquide) de compositions connues (tableau 2), ils sont fortement influencés par la concentration des produits (saturation du détecteur) et par les conditions d'analyses (intensité, déséquilibre du pont...)

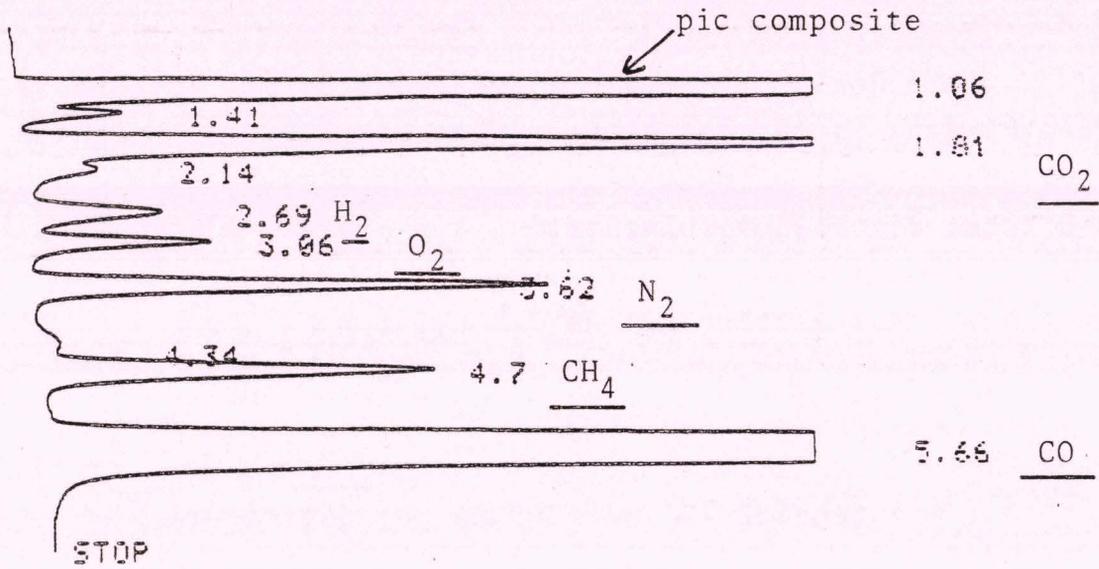


Figure 9 : Chromatogramme de l'analyse du CO et du CO₂

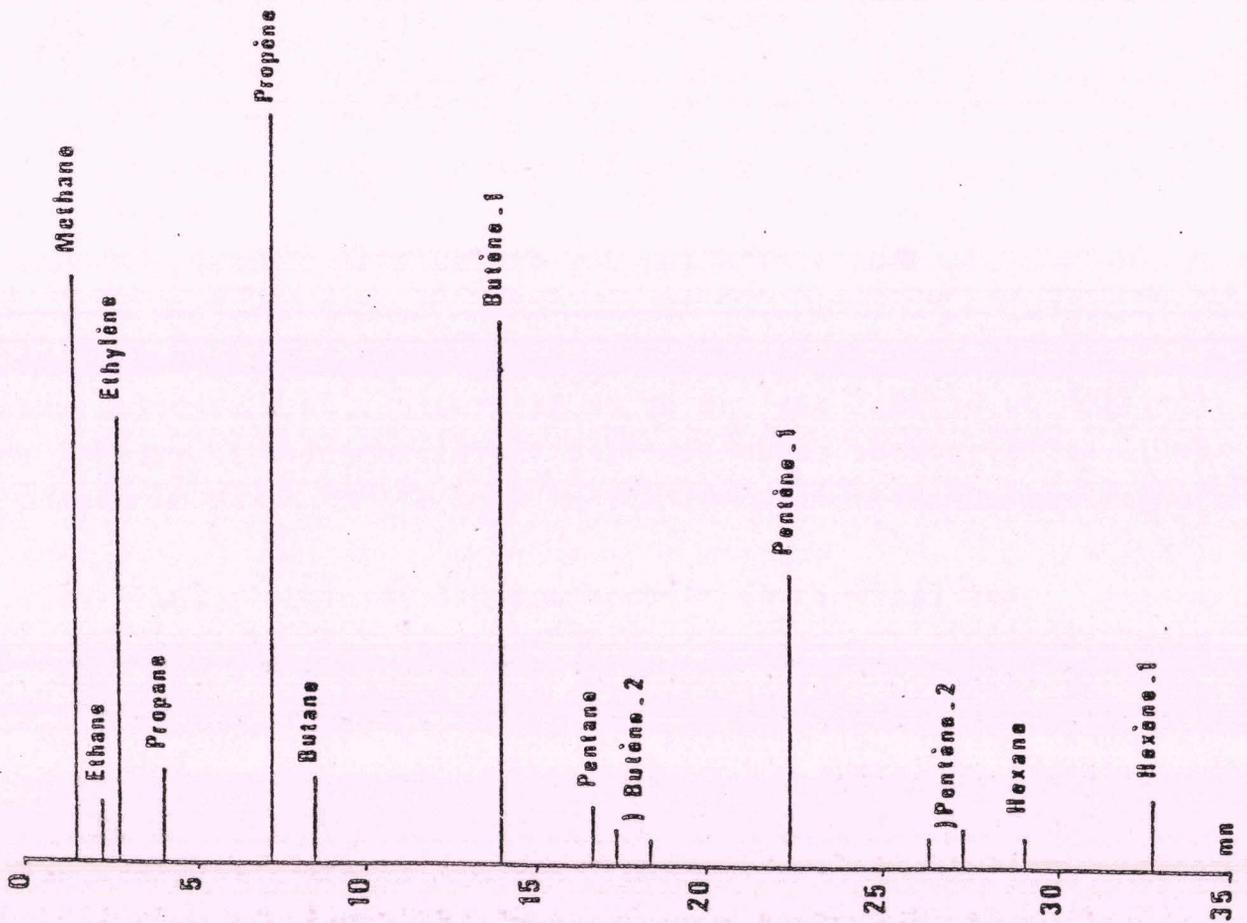


Figure 10 : Chromatogramme type de l'analyse des hydrocarbures

Tableau 2 : Composition des mélanges étalons

gaz % volumiques	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
mélange 1	10	20	0	45,3	24,7
mélange 2	24,6	20,2	9,8	45,4	0

C'est pourquoi, nous avons établi des courbes d'étalonnages pour chaque constituant, réponse = f (nombre de moles) qui sont vérifiées périodiquement.

2-4-1-2 Dosage des hydrocarbures

Le dosage des hydrocarbures (figure 10) est effectué par injection de l'échantillon gazeux dans un chromatographe en phase gazeuse de type Girdel série 30, dans les conditions suivantes :

- colonne : Squalane sur porasil C 100-120 mesh, 10% d'imprégnation 2,5 m, 1/8 pouce inox.
- température injecteur 150°C
détecteur 150°C
four 20°C à 120°C ; 1,5°C/mn.
- détection par ionisation de flamme.
- gaz vecteur : azote 10 ml/mn.

L'identification des hydrocarbures est réalisée grâce à un spectromètre de masse puis par injection de produits purs et en mélanges ainsi que par l'établissement de courbes : temps de rétention = f (nombre de Carbone) pour les alcanes et les oléfines linéaires.

La quantification des hydrocarbures est effectuée par rapport à la réponse du méthane (dosé également par injection de quantité connue).

On admet en général qu'en détection par ionisation de flamme, la réponse de chaque constituant d'un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire et à son nombre d'atomes de carbone. Dans une série homologue, le facteur de réponse molaire relatif est donc directement proportionnel à la masse molaire. De fait on le convertit en un facteur relatif de correction spécifique permettant d'obtenir les pourcentages en poids.

$$\% \text{ massique } i = \frac{A_i \times f_i \times 100}{\sum A_i \times f_i}$$

Ces facteurs déterminés par injection des produits purs sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Facteurs relatifs de correction spécifique molaire des hydrocarbures.

	Expérimentaux	Calculés d'après KAISER (67)
méthane	1	1
éthane	1,03	1,06
propane	1,07	1,09
isobutane	1,08	1,10
butane	1,04	1,10
pentane	1,08	1,11
hexane	1,09	1,11
heptane	1,09	1,12
octane	1,10	1,12
éthylène	1,22	1,14
propène	1,57	1,14
butène-1	1,26	1,14
butène-2	1,21	1,14
isobutène	2,57	1,14
pentène	1,35	1,14
hexène	1,53	1,14
heptène	1,66	1,14
octène	1,79	1,14

détermination expérimentale : H₂=30ml/mn ; Air=250ml/mn ;
N₂=10ml/mn

2-4-1-3 Dosage des produits oxygénés

Les produits oxygénés sont analysés par injection d'un échantillon liquide ($1\mu\text{l}$) dans un chromatographe en phase gazeuse de type Girdel série 30, équipé d'une colonne Porapak.Q dans les conditions suivantes :

- colonne : 3m, 1/8 pouce, inox,
- $T_c = 180^\circ\text{C}$; $T_i = T_d = 250^\circ\text{C}$,
- détecteur : F.I.D.

L'analyse s'effectue par la méthode de l'étalon interne (tertiobutanol) ; les facteurs relatifs de correction spécifique étant regroupés dans le tableau 4.

D'autres techniques d'analyses ont été utilisées pour identifier les différents composés organiques notamment l'I.R et l'U.V sur les fractions obtenues par la chromatographie préparative.

Tableau 4 : Facteurs relatifs de correction spécifique molaire des produits oxygénés.

Produit	temps de rétention mn	F
méthanol	4,38	1,251
éthanal	5,32	2,045
éthanol	7,59	1,396
acétone	11,45	1,316
i propanol	12,30	1,294
propanol-1	16,25	1,190
butanol-2	24,41	1,270
butanol-1	36,60	1,313
t.butanol	19,72	1,000

2-4-2 Autres analyses

2-4-2-1 Analyses thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques du $\text{Co}(\text{acac})_2$ et de $\text{Al}(\text{acac})_3$ (tableau 5), ont été effectuées au laboratoire d'analyses physiques de C.D.F chimie Mazingarbe sur une thermobalance METTLER sous courant d'azote, avec une montée de température linéaire de 15°C par minute.

Tableau 5 : Analyses thermogravimétriques de $\text{Co}(\text{acac})_2$ et $\text{Al}(\text{acac})_3$

	$\text{Co}(\text{acac})_2$	$\text{Al}(\text{acac})_3$
T°C 1 ^{ère} perte	190	160
T°C 2 ^{ème} perte	260	190
T°C 3 ^{ème} perte	/	225

2-4-2-2 Détermination de la taille des particules

La détermination de la taille des particules a été effectuée à L'E.N.S.C.I. LYON par le Professeur D.VANHOVE en utilisant une méthode magnétique.

L'aimantation spécifique σ est mesurée par la technique de l'extraction axiale (62).

Les mesures magnétiques effectuées donnent des informations sur le degré de réduction du cobalt ainsi que sur la taille des particules.

La teneur en cobalt métallique est obtenue en divisant l'aimantation à saturation par l'aimantation spécifique à saturation du cobalt à la température de mesure.

L'aimantation à saturation σ_s peut-être obtenue par extrapolation, on mesure en effet l'aimantation pour des champs décroissants à partir du champ maximal. Après correction des effets d'image magnétique, le tracé σ en fonction de $1/H$ est une droite, dont l'extrapolation à l'origine fournit la valeur de

l'aimantation à saturation σ_s .

Connaissant l'aimantation spécifique à saturation du cobalt $M_s = 161 \mu.e.m C G S$ on déduit la masse de cobalt métallique.

$$m(g) = 0,515 \cdot 10^{-3} \quad \times \quad \frac{\sigma_s}{M_s}$$

- la détermination du diamètre moyen aux champs faibles ne peut se faire que s'il n'y a pas de rémanance ($\sigma = f(H)$ passe par 0), la pente à l'origine de cette courbe donne $[\sigma/H]_0$ qui permet de calculer D_H :

$$D_H = 446,3 \quad \left[\frac{T}{M_s} \times \frac{1}{\sigma_s} \times \frac{\sigma}{H} \right]_{H=0}^{1/3}$$

- la détermination du diamètre moyen aux champs forts.

$$D_{1/H} = 14,36 \quad \left[\frac{T}{M_s} \times \frac{\sigma_s}{\sigma_s - \sigma_{1000}} \right]^{1/3}$$

- la fraction de grosses particules $> 120 \text{ \AA}$ est déterminée de la manière suivante :

$$GP(\%) = \frac{2\sigma_r}{\sigma_s} \quad \times \quad 100$$

L'existence d'une rémanance voulant dire qu'il existe de grosses particules de cobalt.

2-5 EXPRESSION DES RESULTATS

A partir des résultats d'analyses et des mesures des volumes initiaux et finaux, les calculs du taux de transformation globale du monoxyde de carbone (TTG CO) et des sélectivités sont effectués comme suit :

2-5-1 Taux de transformation globale du CO (TTG CO)

soient :

- V_i : volume initial CO + H₂
- V_f : volume final (CO + H₂ + HC + CO₂...)
- $[CO]_i$: concentration en CO dans V_i
- $[CO]_f$: concentration en CO dans V_f

on en déduit :

$$\text{TTG CO (\%)} = \frac{V_i \times [CO]_i - V_f \times [CO]_f}{V_i \times [CO]_i} \times 100$$

2-5-2 Vitesse d'un cycle (Turnover Rate)

$$\text{TR} = \frac{\text{Nombre de moles de CO consommées}}{\text{Nombre de mole de cobalt x unité de temps}}$$

il sera exprimé en h⁻¹

2-5-3 Taux de transformation utile (TTU)

soient :

- N_x nombre de mole de CO ayant servie à la formation du produit X.
- N_i nombre de mole de CO initiale.

$$\text{Le TTU } X = \frac{N_X}{N_i} \times 100 \quad (X = \text{CO}_2, \text{HC}, \text{PO}, \text{CO} \dots)$$

il est exprimé en %

2-5-4 Sélectivités

La sélectivité S en un produit X est le rapport du nombre de mole de CO consommée pour la formation du produit X au nombre total de moles de CO récupérées N_r sous la forme des produits.

$$S_X = \frac{N_X}{N_r} \times 100$$

c'est aussi

$$S_X = \frac{\text{TTU}_X}{\sum \text{TTU}} \times 100$$

2-5-5 Distribution massique interne (Rmi)

Cette répartition représente la sélectivité interne à une famille de produits soit les hydrocarbures soit les produits oxygénés.

si X est un hydrocarbure

$$\text{Rmi } X(\%) = \frac{S_X}{100 - (S_{\text{CO}_2} \text{ ou } S_{\text{CO}}) - S_{\text{PO}}} \times 100$$

si X est un produit oxygéné

$$\text{Rmi } X(\%) = \frac{S_X}{100 - (S_{\text{CO}_2} \text{ ou } S_{\text{CO}}) - S_{\text{HC}}} \times 100$$

2-5-6 Bilan matière

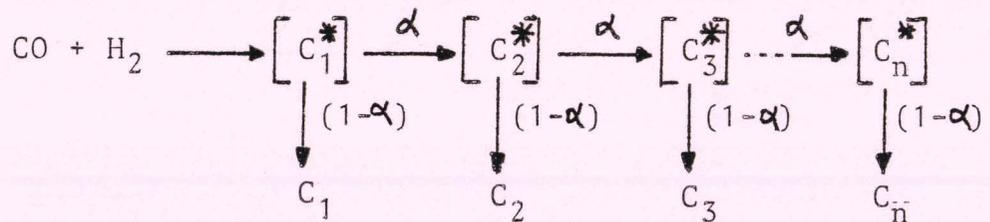
Le calcul du bilan matière s'effectue comme suit :

$$B = \frac{N_r}{N_c} \times 100 = \frac{\sum \text{TTU}}{\text{TTG}} \times 100$$

avec N_c = nombre de moles de CO consommées.

2-6 LOIS DE REPARTITION DES PRODUITS

La synthèse F.T généralement comparée à un processus de polymérisation du CO peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



où α est la probabilité de croissance de chaîne ; $(1-\alpha)$ étant celle de désorption des hydrocarbures.

La distribution des produits est décrite par la loi de répartition classique de G.V SCHULZ (47) :

$$m_p = (\ln^2 \alpha) P \alpha^P \quad [2-1]$$

avec m_p : fraction massique de l'oligomère ayant P degré de polymérisation (ici le nombre d'atomes de carbone).

Cette équation peut être exprimée sous la forme logarithmique :

$$\text{Log} \frac{m_p}{P} = \text{Log} (\ln^2 \alpha) + P \text{Log} \alpha \quad [2-2]$$

Si la distribution suit la loi, le tracé $\text{Log} \frac{mp}{p}$ en fonction de P est une droite de pente $\text{Log} \alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} (\text{Ln}^2 \alpha)$.

P.J. FLORY (63) proposa l'équation suivante, avec la nomenclature adaptée :

$$W_n = n (1-\alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad [2-3]$$

avec W_n = pourcentage massique des produits à n atomes de carbone.

Cette équation transformée sous la forme logarithmique est :

$$\text{Log} \frac{W_n}{n} = n \text{Log} \alpha + \text{Log} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \quad [2-4]$$

La courbe $\text{Log} \frac{W_n}{n}$ en fonction de n est une droite si la loi de répartition massique s'applique à la distribution des produits, de pente $\text{Log} \alpha$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}$. Généralement, les résultats obtenus en synthèse F.T sont en accord avec ce type de répartition.

L'équation [2-2] est souvent utilisée pour décrire la distribution des produits en polymérisation. Bien que les équations [2-2] et [2-4] donnent la même relation entre la fraction massique et le nombre d'atomes de carbone, nous présenterons les résultats selon l'équation [2-4] en traçant $\frac{W_n}{n}$ en (%) sur échelle logarithmique en fonction de n .

La figure 11 nous montre une distribution typique d'hydrocarbures obtenus avec un catalyseur au cobalt (64).

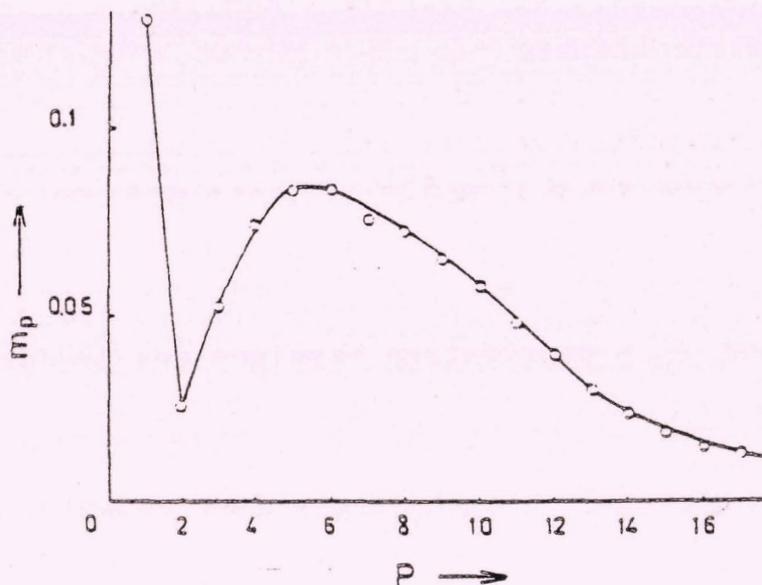


Figure 11 : Distribution des longueurs de chaînes des hydrocarbures

m_p = fraction massique des oligomères ayant un degré de polymérisation P (=nombre d'atomes de carbone)

Dans ce cas, il n'y a pas une répartition vérifiant la loi sur toute la gamme des hydrocarbures puisque nous observons des déviations dans les coupes $C_1 - C_4$ et C_{13}^+ .

Cette apparente anomalie peut s'expliquer par (47) :

- une proportion de CH_4 supérieure à celle prévue ; le méthane se formant d'une manière indépendante des autres hydrocarbures qui peuvent par ailleurs le générer par hydrogénéolyse.
- les oléfines légères peuvent dans certains cas être sensibles aux réactions d'initiation de chaîne.

- l'obtention par défaut des hydrocarbures lourds.

Les synthèses F.T peuvent en outre produire des composés oxygénés (alcools), OLIVE et COLL (47) montrent que ces produits peuvent également suivre cette loi.

Ainsi nous pouvons connaître grâce à l'équation [2-4] les limites maximales des sélectivités pour les différentes coupes choisies d'hydrocarbures pour une probabilité α de croissance de chaîne.

CHAPITRE 3
HYDROCONDENSATION DE CO
INFLUENCE DES
PARAMETRES REACTIONNELS

3-1 ETAT D'AVANCEMENT DES TRAVAUX

Les études réalisées en phase liquide avec le nouveau système catalytique à base de cobalt Ziegler transforment sélectivement le gaz de synthèse en hydrocarbures (16-18).

Dans des conditions réactionnelles assez douces, il s'avère que :

- la teneur en oléfines dans la coupe C_2^+ est importante (75%).
- l'activité est stable dans le temps mais peu élevée ($\approx 5.10^{-4} h^{-1}$).

Tableau 6 : Activité et sélectivité du catalyseur à base de cobalt (17).

H_2/CO	Activités hydrocarbures	Rendement (%)					Alcènes C_2^+ (%)
		C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	
1	$4,4.10^{-4}$	3,2	16,1	13,2	8,6	4,3	74,7
2	$5,6.10^{-4}$	1,9	13,6	9,9	6,5	2,6	63,4

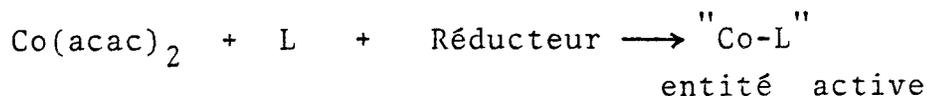
Activités exprimées en atome g.C/(h).(g.Co)

T = 199°C ; P = 1 atm ; masse de cobalt = 0,5 gr ; tps = 1h.

Afin d'améliorer les performances précitées, une partie du travail a été consacrée à l'étude des paramètres d'influence (P, T, tps, ...) lorsque l'on opère en système statique.

3-2 PREPARATION DU CATALYSEUR

La préparation du catalyseur est du type Ziegler :



L'acétylacétonate de cobalt ($8,5 \cdot 10^{-3}$ mole) est réduit par 0,834 g de triéthylaluminium (65) dans le benzène anhydre sous H_2 .

Cinq minutes après, le ligand L (butadiène ; 1,9 g dissous dans C_6H_6) est finalement ajouté ainsi que le solvant réactionnel (orthoterphényle) préalablement dégazé.

Le benzène ainsi que les produits de réduction sont ensuite lentement évacués sous courant de " $\text{CO} + \text{H}_2$ ", 8 heures de purge sont en général nécessaires pour conditionner le catalyseur.

3-3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'effet de la température sur l'activité et la répartition des produits a été déterminé en maintenant tous les autres paramètres cinétiques constants.

Tableau 7 : Influence de la température sur l'activité et les sélectivités

T(°C)	180	190	200	210	220	230	240	250
TTG CO (%)	6,6	12,4	24,2	36,9	51,4	62,6	71,6	88,3
TR (h ⁻¹)	0,12	0,29	0,55	0,82	1,09	1,30	1,45	1,76
S _{HC} (%)	100	90,70	98,45	95,56	73,69	57,90	44,65	39,50
S _{PO} (%)	0	9,30	1,55	1,13	5,90	4,54	1,63	0,50
S _{CO₂} (%)	0	0	0	3,31	20,41	37,56	53,72	60,00

Pi = 50 b, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, tps = 4 h, système statique

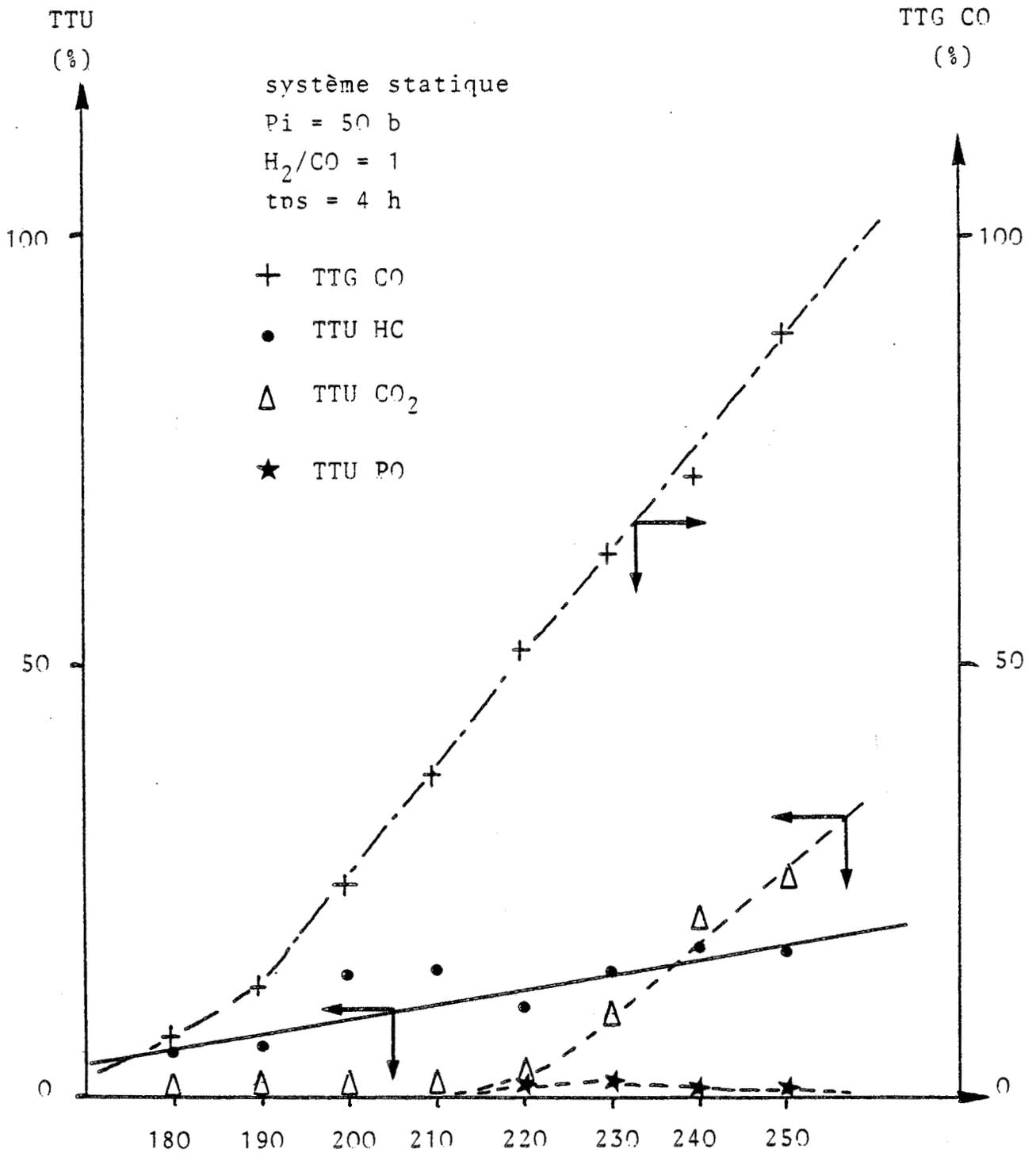
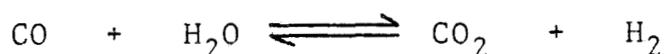


Figure 12 : Influence de la température sur le TTG CO et les TTU_{HC, PO, CO_2}

Des résultats consignés dans le tableau 7 il ressort que :

- le taux de transformation globale du monoxyde de carbone croit linéairement en fonction de la température de réaction (figure 12).
- la formation des hydrocarbures est défavorisée par une augmentation de la conversion du monoxyde de carbone suite à la formation de CO₂.
- le gaz carbonique apparait dès 210°C, température à laquelle la quantité d'eau formée devient suffisamment importante pour qu'apparaisse la réaction du gaz à l'eau :



- la formation des produits oxygénés reste faible (de l'ordre de 1% à 230°C).

Tableau 8 : Répartition massique interne aux hydrocarbures

T(°C)	180	190	200	210	220	230	240	250
Méthane	66,6	66,5	46,7	48,5	38,1	44,7	42,4	47,0
Alcènes C ₂ -C ₆	25,7	22,3	29,4	24,5	27,9	26,9	32,0	49,0
Alcènes C ₂ -C ₆	7,7	11,2	23,9	27,0	34,0	28,4	25,6	4,0
Alcènes dans C ₂	23,0	33,4	44,8	52,4	54,9	51,3	44,5	7,5

mêmes conditions expérimentales.

- la distribution des hydrocarbures (tableau 8) reste quant à elle limitée à la gamme C₁-C₆ quelle que soit la température. S'il est vrai que la probabilité de croissance de chaîne α augmente avec la température

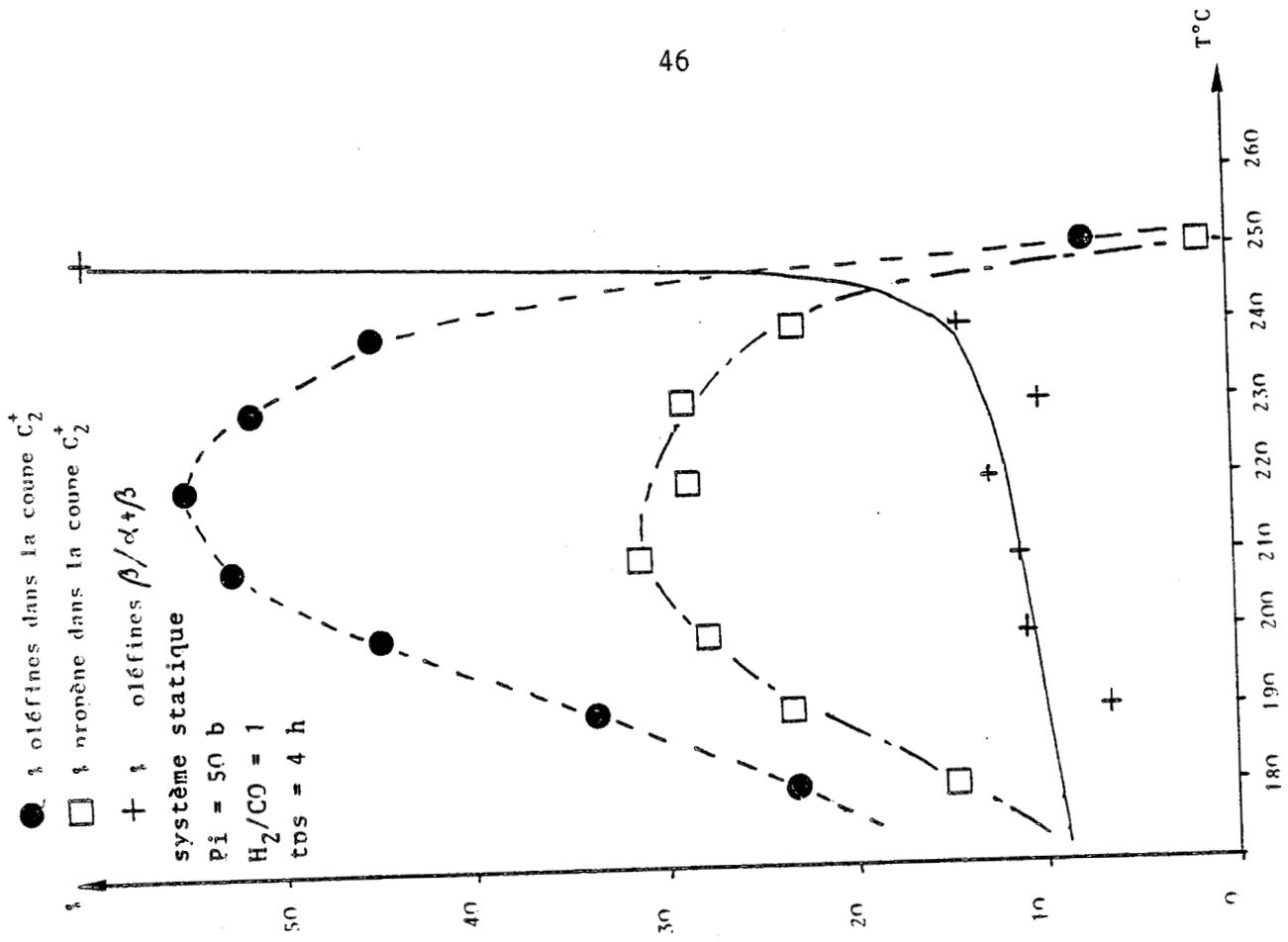


Figure 14 : Evolution de la teneur en alcènes dans la coupe C₂⁺ = f (T°C)

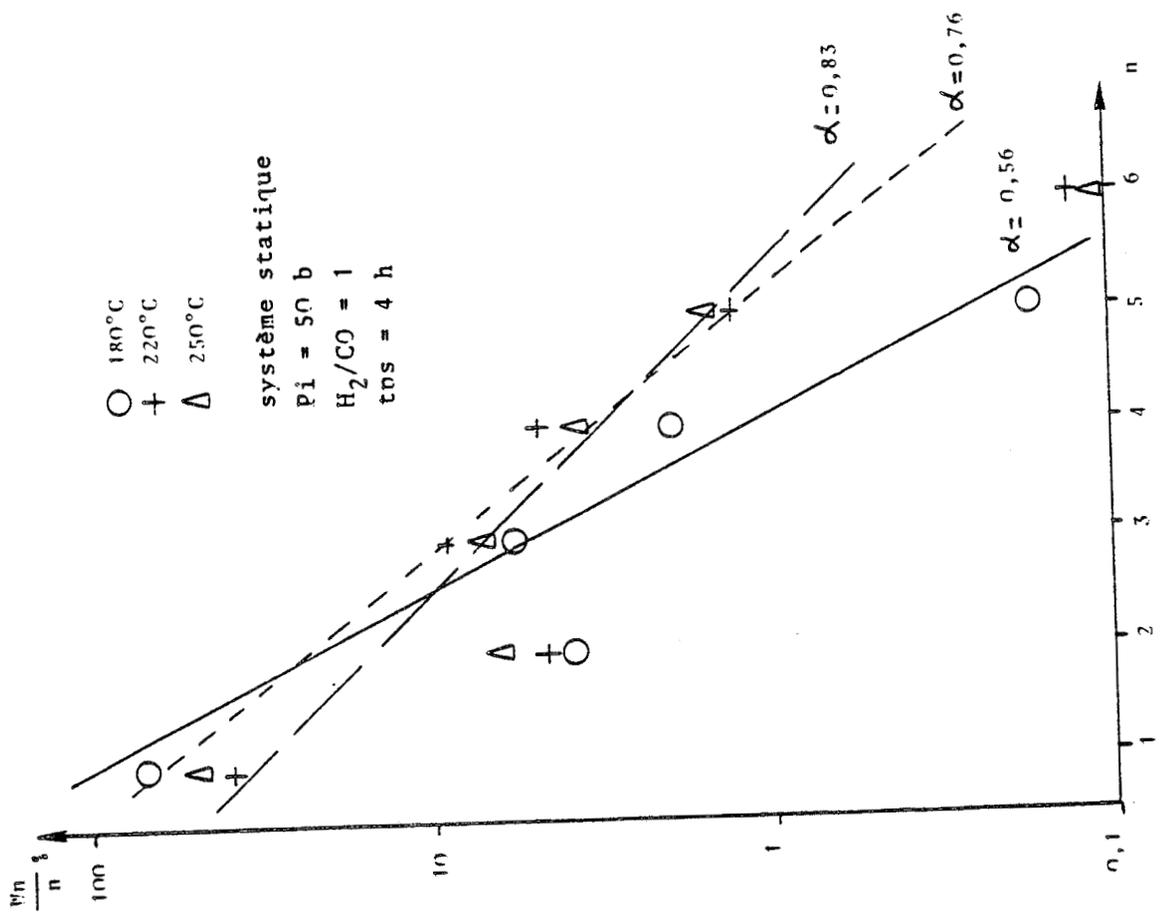


Figure 13 : Répartition des hydrocarbures selon SCHULZ-FLORY en fonction de la température

(figure 13), il apparait toutefois que la répartition des hydrocarbures ne suit pas la loi SCHULZ-FLORY, puisqu'à 220°C pour une probabilité de 76% ($\alpha = 0,76$) la fraction massique maximale en hydrocarbures de la coupe C₂-C₆ devrait être théoriquement égale à 47,2% alors qu'elle se révèle être en pratique égale à 61,9%.

- la teneur en alcènes dans la coupe C₂⁺ passe par un maximum à 220°C (figure 14) ; le propène étant majoritaire. A 250°C nous observons l'apparition de β oléfines suite à des réactions d'isomérisation.

De l'analyse détaillée des données expérimentales, il apparait que :

- la vitesse de formation du méthane est importante et varie linéairement en fonction de la température.
- par hydrogénation, la formation des alcanes de la coupe C₂-C₆ s'effectue au détriment des oléfines et est fortement influencée par la température ($T > 200^\circ\text{C}$).

Les autres produits de synthèse sont les composés oxygénés dont la répartition relative est donnée dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Répartition relative des produits oxygénés

T(°C)	180	190	200	210	220	230	240	250
méthanol	-	8,7	26,1	23,1	17,2	10,9	19,4	14,1
éthanol	-	33,6	45,2	48,2	45,3	45,1	36,0	27,7
propanol-1	-	8,6	25,5	20,3	13,5	15,8	13,6	7,8
butanol-1	-	-	-	6,3	5,9	8,7	5,6	-
acétone	-	34,2	1,9	0,6	9,0	9,7	15,8	46,7
butanol-2	-	0,9	-	-	1,0	1,1	0,9	-
éthanal	-	14,0	1,3	1,5	8,1	8,7	8,7	3,7

mêmes conditions expérimentales.

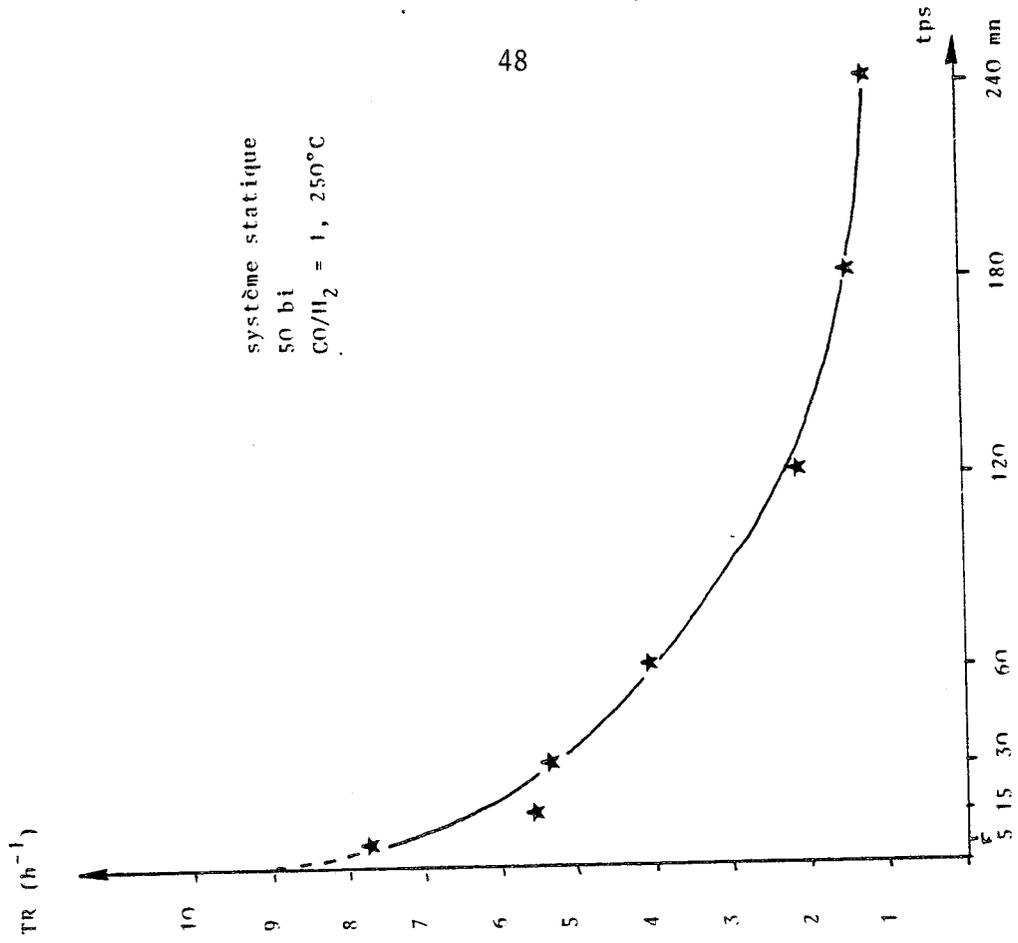


Figure 15 : Activité en fonction du temps de réaction

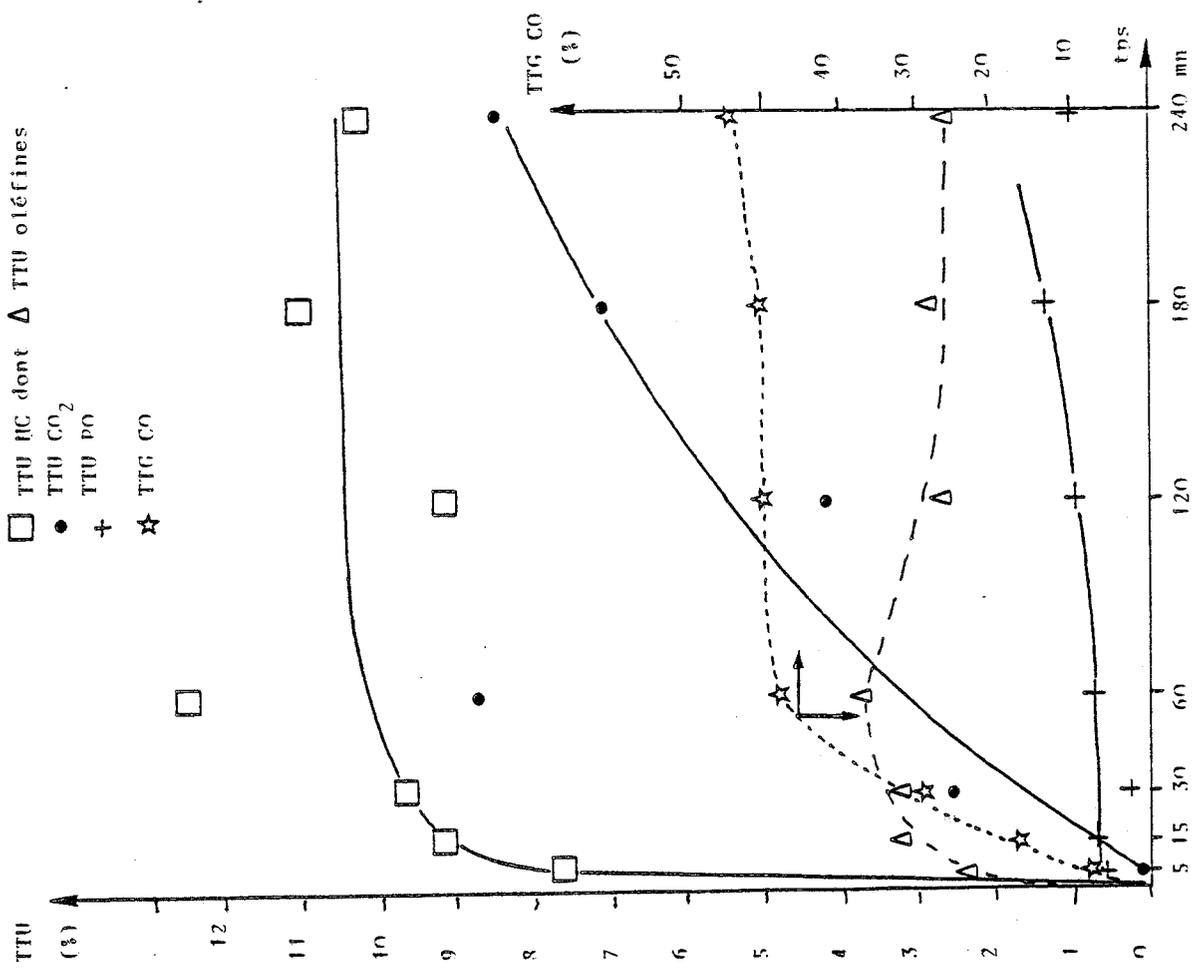


Figure 16 : Variation des TTU en fonction du temps de réaction

Les catalyseurs à base de cobalt sont connus pour être peu sélectifs en produits oxygénés dans la réaction F.T (66).

Il semble que dans notre cas, le système Ziegler soit plus favorable à leur formation (tableau 7).

D'une manière générale, nous constatons ainsi que :

- les composés oxygénés sont essentiellement des n.alcools de la gamme C_1 - C_4 ; l'éthanol étant le produit majoritaire entre 200 et 240°C.

3-4 INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION

3-4-1 Activité

Son influence sur l'activité est mise en évidence sur la figure 15 dont l'allure peut s'expliquer par un appauvrissement en hydrogène en fonction du temps entraînant l'arrêt de la réaction ou une accumulation des produits de synthèse (H_2O , C ...), bloquant les sites actifs.

Nous constatons cependant qu'à des temps de réaction très courts correspondent des activités initiales élevées, de l'ordre de 10 h^{-1} .

3-4-2 Sélectivités

Sur les figures 16 et 17 sont représentées respectivement les variations des TTU en fonction du temps de réaction et les sélectivités en fonction du TTG CO .

Les évolutions obtenues en phase liquide mettent en évidence en régime statique que :

- après 1 heure de réaction, la transformation du monoxyde de carbone est arrêtée.
- la production des hydrocarbures se stabilise en fonction du temps (cf figure 16).

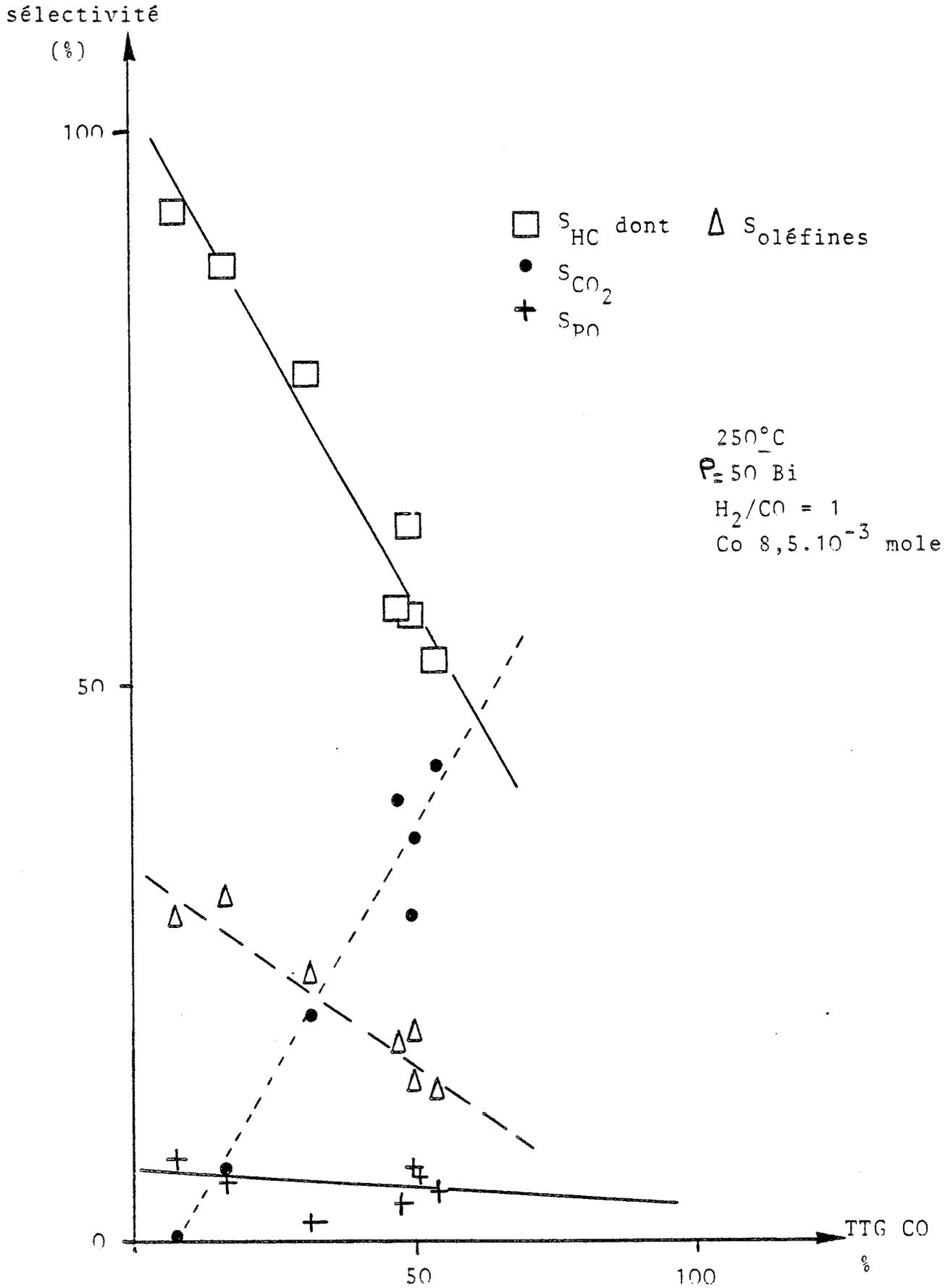
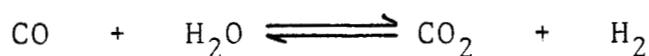


Figure 17 : Sélectivités des produits en fonction de la conversion

- les oléfines sont des produits primaires de la réaction d'hydrogénation du CO (37) (84) ; la sélectivité étant maximale pour les faibles conversions.
- les hydrocarbures saturés seraient formés soit par hydrogénation des oléfines soit directement par hydrogénation des espèces de surface.
- la teneur en gaz carbonique augmente avec le TTG CO. Ce produit secondaire généré par la réaction du gaz à l'eau devrait être minoritaire en régime dynamique.

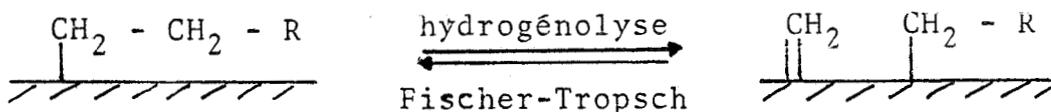


- l'eau quant à elle, est produite dans une première étape tout comme les oléfines.
- il semble que la formation des produits oxygénés augmente légèrement avec le temps de réaction (cf figure 16). Les composés contenant de l'oxygène pourraient donc être des produits secondaires formés soit par hydroformylation ou hydratation des oléfines. Quant à la formation d'une partie des produits oxygénés par synthèse directe (66), elle n'a pas encore été prouvée dans notre cas.

3-4-3 Répartition des hydrocarbures

Dans le tableau 10 où la répartition relative des hydrocarbures est fonction du temps il se dégage que :

- la teneur en méthane augmente en fonction du temps de réaction, suite aux probables réactions d'hydrogénolyse des hydrocarbures supérieurs (67) :



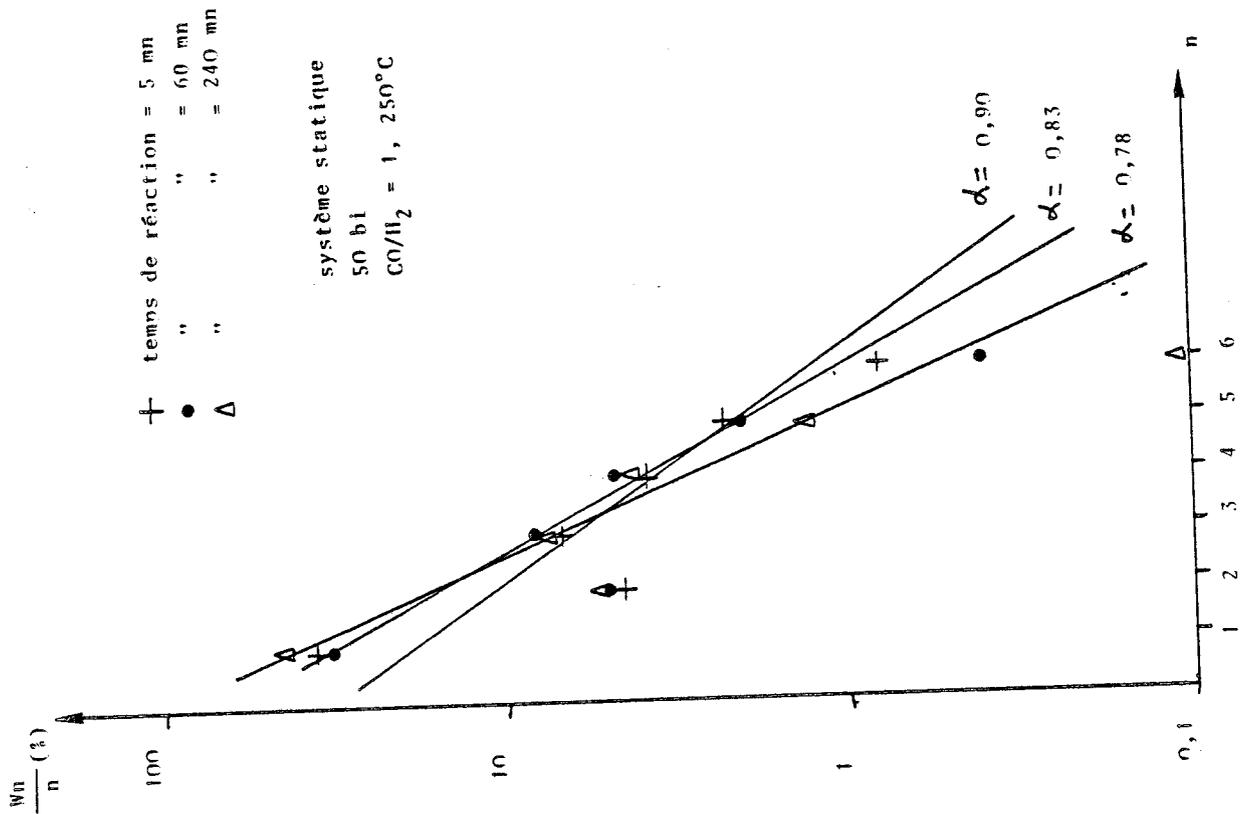


Figure 18 : Répartition des hydrocarbures selon SCHUIZ-FIORY en fonction du temps de réaction

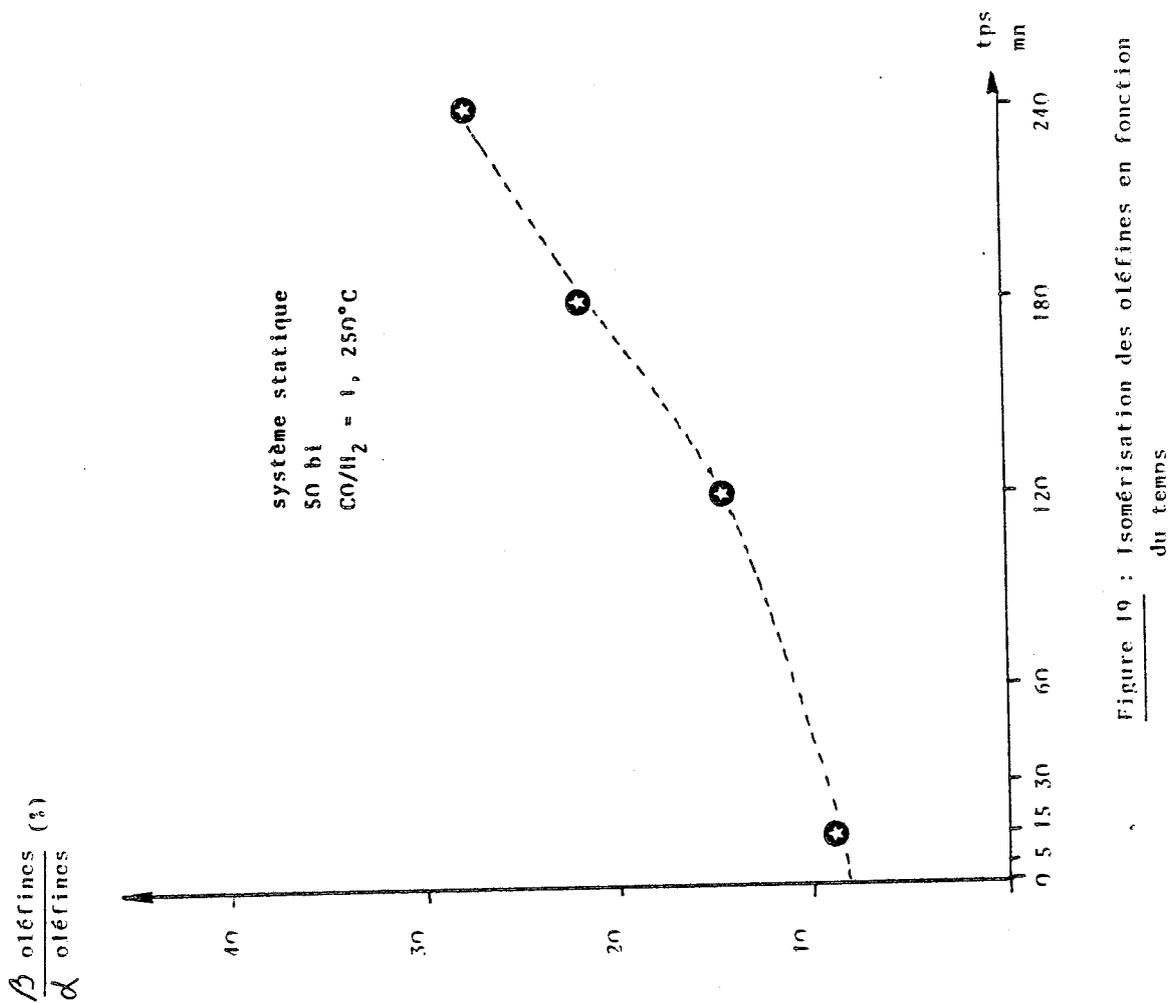


Figure 19 : Isomérisation des oléfines en fonction du temps

Puisque plus le temps de réaction augmente plus la probabilité de croissance de chaîne diminue (cf figure 18). Le fait que les réactions soient effectuées en système statique favorise donc les réactions d'hydrogénolyse des hydrocarbures de synthèse.

Tableau 10 : Répartition massique relative des hydrocarbures

tps mn	5	15	30	60	120	180	240
C ₁	36,0	32,7	39,3	34,8	38,6	45,1	43,1
alcènes C ₂ -C ₇	32,7	31,9	30,1	35,7	32,8	29,7	30,9
alcènes C ₂ -C ₇	31,3	35,4	30,6	29,5	28,6	25,2	26,0
alcènes dans C ₂ ⁺	48,9	52,0	50,4	45,2	46,6	45,9	45,7

T = 250°C ; P_i = 50 b ; H₂/CO = 1 ; système statique

- les hydrocarbures saturés et insaturés sont à 1% près tous linéaires pour des faibles temps de réaction.
- les α oléfines sont majoritaires quoique susceptibles de se transformer de façon non négligeable en β oléfines par réaction d'isomérisation (figure 19).
- quoique moins élevée que dans les essais à pression atmosphérique (cf 3-1) force est de constater que la teneur en oléfines dans la coupe C₂⁺ se maintient à 45% après 4 heures de réaction en système statique.

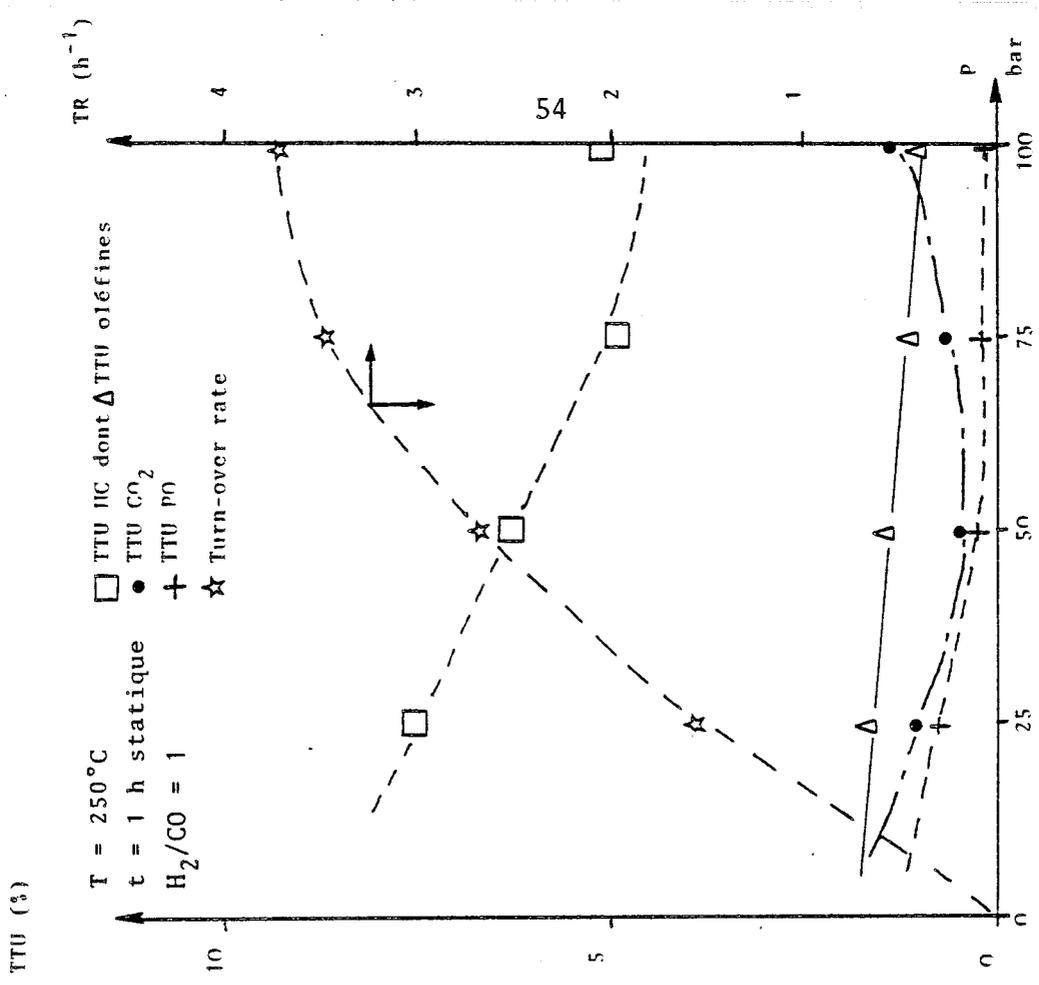


Figure 20 : Evolution des TTU en fonction de la pression

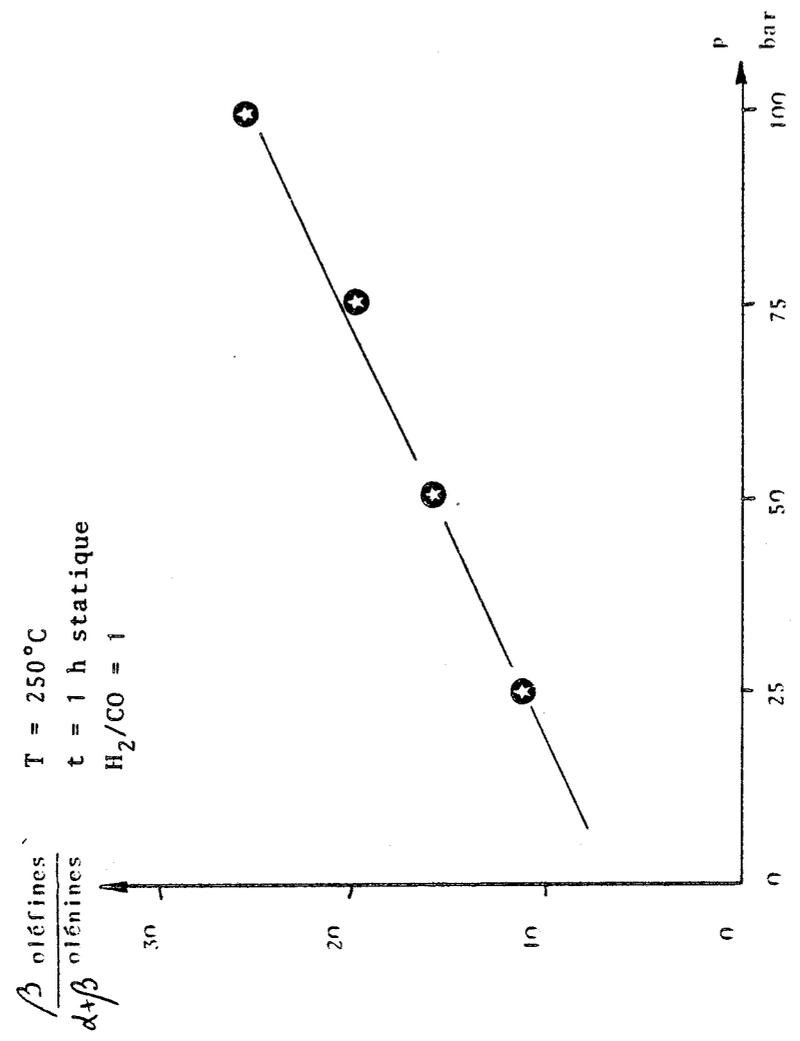


Figure 21 : Isomérisation des oléfines en fonction de la pression

3-4-4 Répartition des produits oxygénés

Tableau 11 : Répartition massique relative des produits oxygénés en fonction du temps de réaction.

temps mn	5	15	30	120	240
CH ₃ OH	37,2	37,7	45,6	29,7	29,7
C ₂ H ₅ OH	37,8	36,3	35,8	37,2	37,3
C ₃ H ₇ OH	12,2	13,5	17,3	14,1	14,8
C ₄ H ₉ OH	3,1	7,7	-	7,7	7,1
CH ₃ CHO	5,9	2,8	-	6,1	5,2
CH ₃ COCH ₃	3,8	2,0	1,3	5,2	6,0

T = 250°C ; P_i = 50 b ; H₂/CO = 1 ; système statique

- les principaux produits oxygénés formés sont des alcools allant jusqu'au butanol ; la répartition semble constante quelque soit le temps de réaction.

3-5 INFLUENCE DE LA PRESSION

La gamme de pression (1-100 bar) a été explorée. Les résultats schématisés sur la figure 20 nous montrent que l'augmentation de pression entraîne les variations suivantes à savoir qu'avec la pression :

- l'activité globale augmente puisque le turnover rate atteint 3,7 h⁻¹ à 100 b.
- le TTU oléfines est défavorisé par les réactions d'hydrogénation ; le % d'oléfines dans la coupe C₂⁺ est quant à lui stable (≈ 40%), le propène étant toujours l'oléfine majoritaire ; le rapport ($\beta/\alpha + \beta$) oléfines augmente (figure 21).
- la gamme des hydrocarbures augmente, tout comme la probabilité de croissance de chaîne α (figure 22). Les

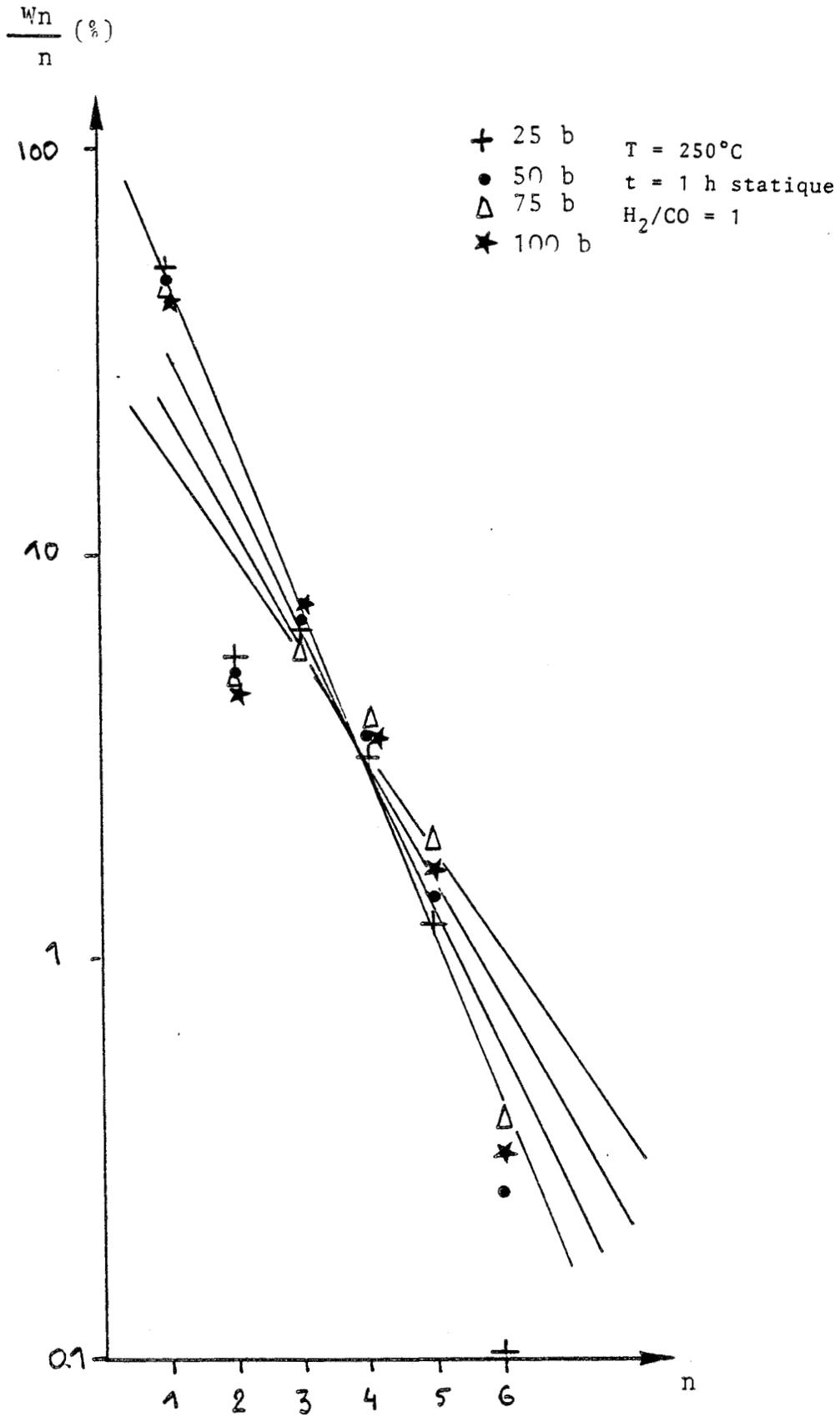


Figure 22 : Répartition des hydrocarbures
 selon SCHULZ-FLORY en fonction
 de la pression

hydrocarbures en C_8 représentent 1% de la sélectivité relative des hydrocarbures.

- la formation des composés oxygénés est également défavorisée, en corrélation avec celle des oléfines ; les alcools C_1 à C_3 représentent 80 à 90% des produits oxygénés formés, il n'y a pas d'influence de la pression sur la sélectivité interne aux produits oxygénés.
- la formation du CO_2 est relativement constante.

3-6 INFLUENCE DU RAPPORT H_2/CO

Les résultats présentés dans le tableau 12 relatifs à une variation du rapport $r = H_2/CO$ montrent que :

Tableau 12 : Influence du rapport $r = H_2/CO$ sur l'activité et les sélectivités des produits

$r = \frac{H_2}{CO}$	0,5	1	2	3
TTG CO (%)	14,5	30,7	66,9	78,6
TR (h^{-1})	1,66	2,64	3,83	3,37
S_{HC} (%)	87,2	87,9	89,8	98,4
S_{PO} (%)	9,1	5,3	3,1	0,9
S_{CO_2} (%)	3,7	6,8	7,1	0,7

conditions réactionnelles : $T = 250^\circ C$; $P_i = 50$ b ; tps = 1 h
système statique

- la conversion du CO augmente de même que la formation des hydrocarbures.
- en revanche, la sélectivité en produits oxygénés diminue.

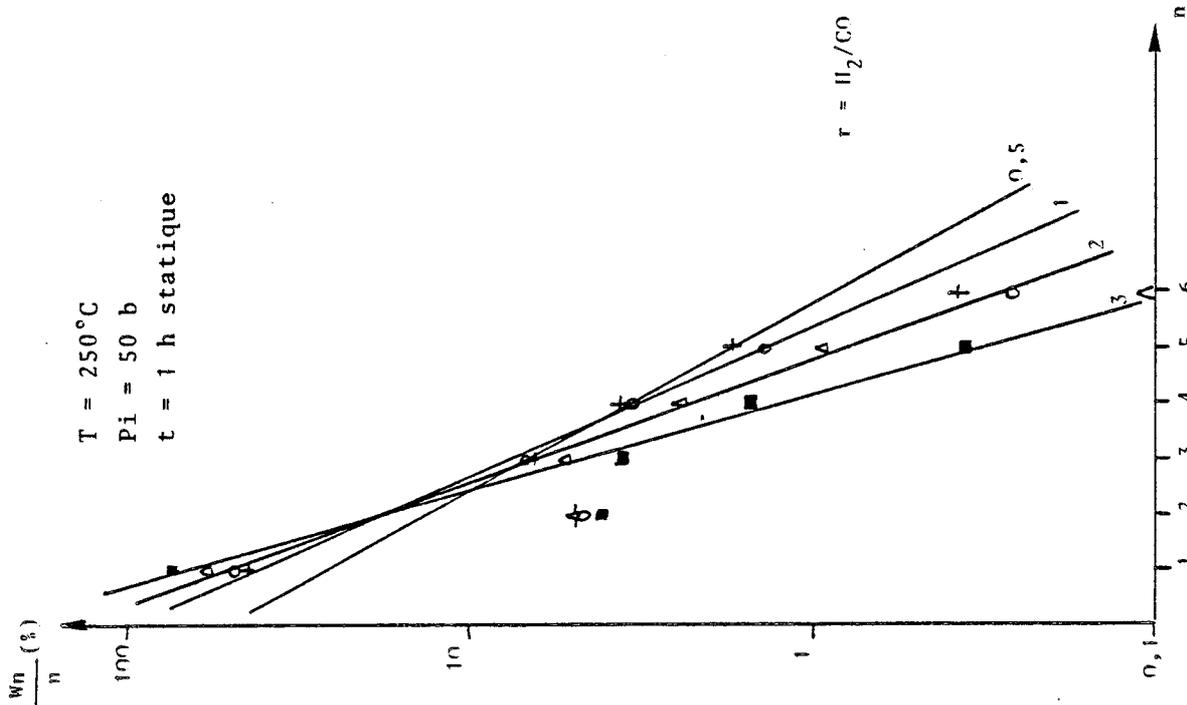


Figure 24 : Répartition des hydrocarbures selon SCHUIZ-FLORY en fonction du rapport r

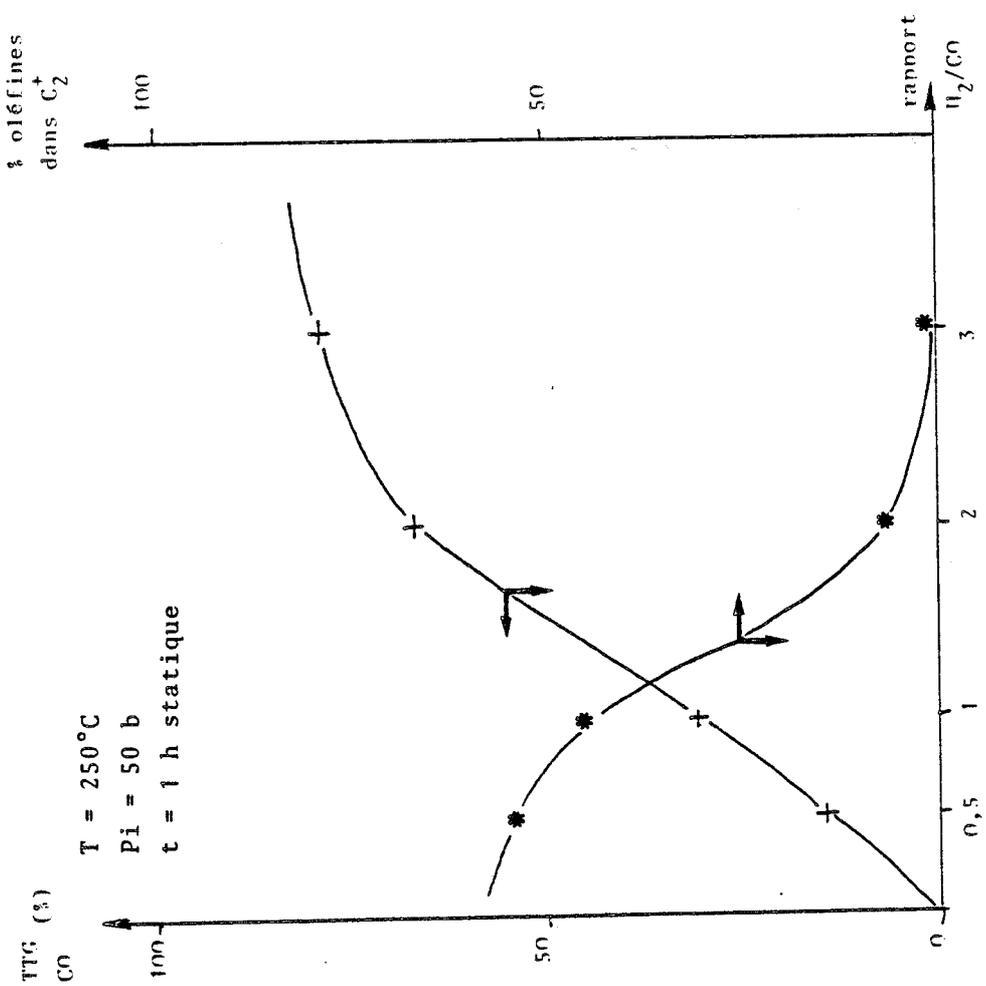


Figure 23 : Sélectivité en oléfines et conversion du monoxyde de carbone en fonction du rapport H_2/CO

- la réaction du gaz à l'eau est défavorisée par la teneur en H_2 pour un rapport r élevé ; pour $r \leq 2$ l'augmentation de la sélectivité en CO_2 est liée à l'augmentation de la conversion.

La répartition relative des hydrocarbures en fonction du rapport r est donnée dans le tableau 13, nous observons que :

- la teneur en méthane augmente avec la teneur en hydrogène.
- le % en oléfines diminue suite à des réactions d'hydrogénolyse et des réactions certainement importantes d'hydrogénation conduisant aux hydrocarbures saturés (figure 23).
- la croissance de chaîne α diminue lorsque $r = H_2/CO$ \nearrow (68) comme le montre la figure 24.

Tableau 13 : Répartition relative des hydrocarbures en fonction du rapport $r = H_2/CO$

$\frac{H_2}{CO}$	0,5	1	2	3
C_1	45,1	47,9	59,4	72,8
alcanes C_2-C_6	25,3	28,6	38,2	27,1
alcènes C_2-C_6	29,6	23,5	2,4	0,1
alcènes dans C_2	53,9	45,1	5,9	0,5

Quant à la distribution relative des produits oxygénés (figure 25), nous pouvons en dire que :

- les n alcools sont les principaux produits oxygénés formés avec une forte prépondérance de méthanol mais

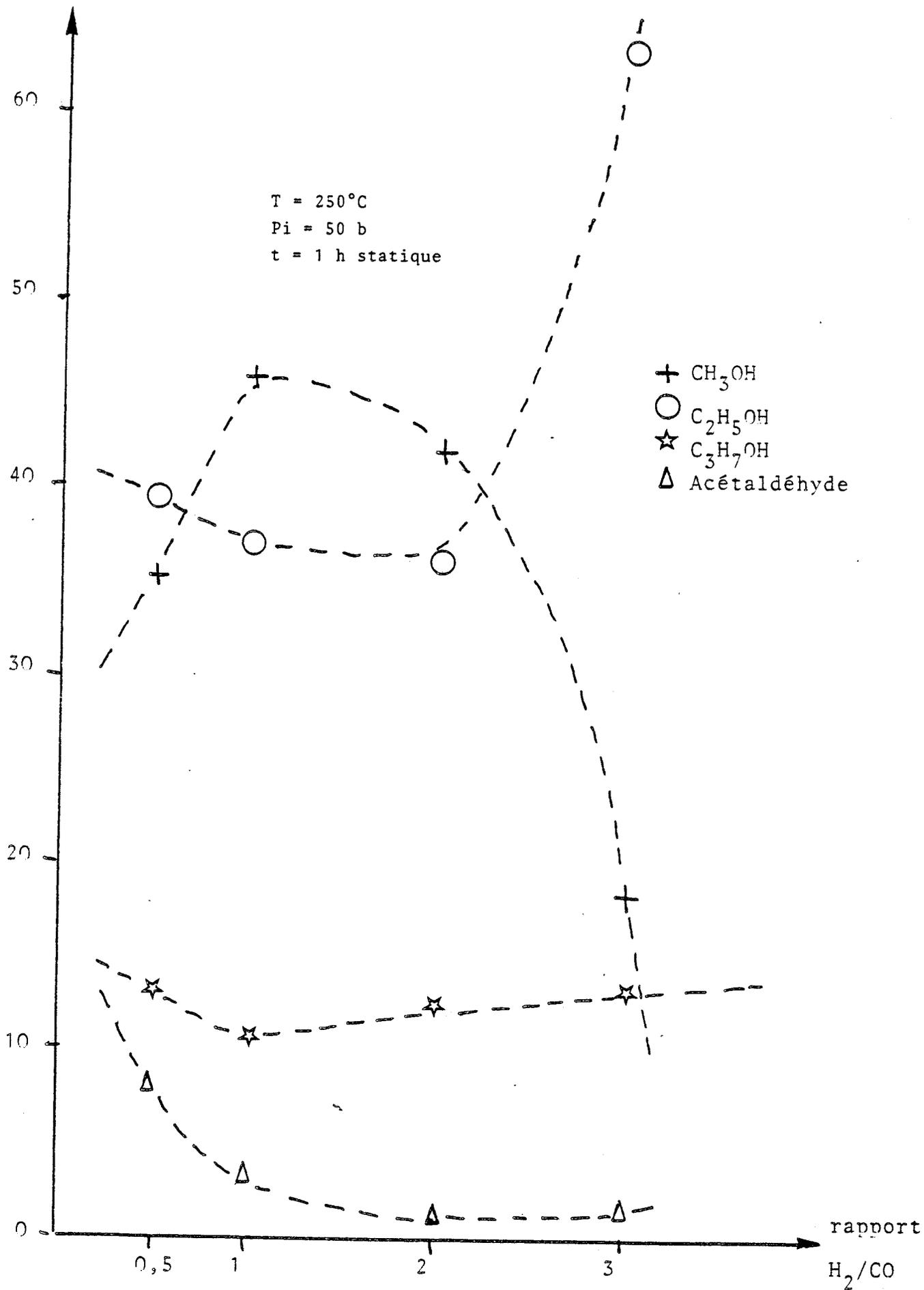
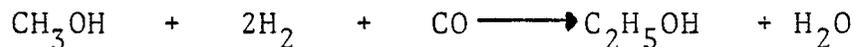


Figure 25 : Sélectivité relative des produits oxygénés en fonction du rapport H_2/CO

aussi d'éthanol pour un rapport $r = H_2/CO$ élevé. L'hypothèse d'une réaction parallèle d'homologation du méthanol formé lorsque la teneur en hydrogène le permet, peut être émise sachant que le cobalt catalyse cette réaction (69).



- pour une teneur en CO élevée, la formation d'acétaldéhyde est plus importante.

3-7 EVALUATION DE LA STABILITE DU CATALYSEUR

Bien que ce catalyseur fasse preuve d'une activité stable durant de nombreuses heures à pression atmosphérique (16-18), sa mise à l'épreuve dans des mises en oeuvre plus drastiques a été étudiée.

Pour ce faire, une manipulation test a été effectuée à plusieurs reprises au cours de son utilisation en régime statique dans les conditions ci-après :

- température = 250°C ; pression initiale = 50 b.
- temps de réaction = 1 h ; rapport $H_2/CO = 1$.

Les différents résultats obtenus (tableau 14) sont fonctions de la "marche" du catalyseur, c'est à dire, du nombre de mole de CO effectivement transformée au moment des tests CO_{trf} .

Le dépouillement des données correspondantes nous montrent clairement que :

- la conversion du CO diminue en fonction du nombre de moles de CO transformées.
- les sélectivités en produits (hydrocarbures, alcools,...) augmentent au détriment de la sélectivité en dioxyde de carbone.

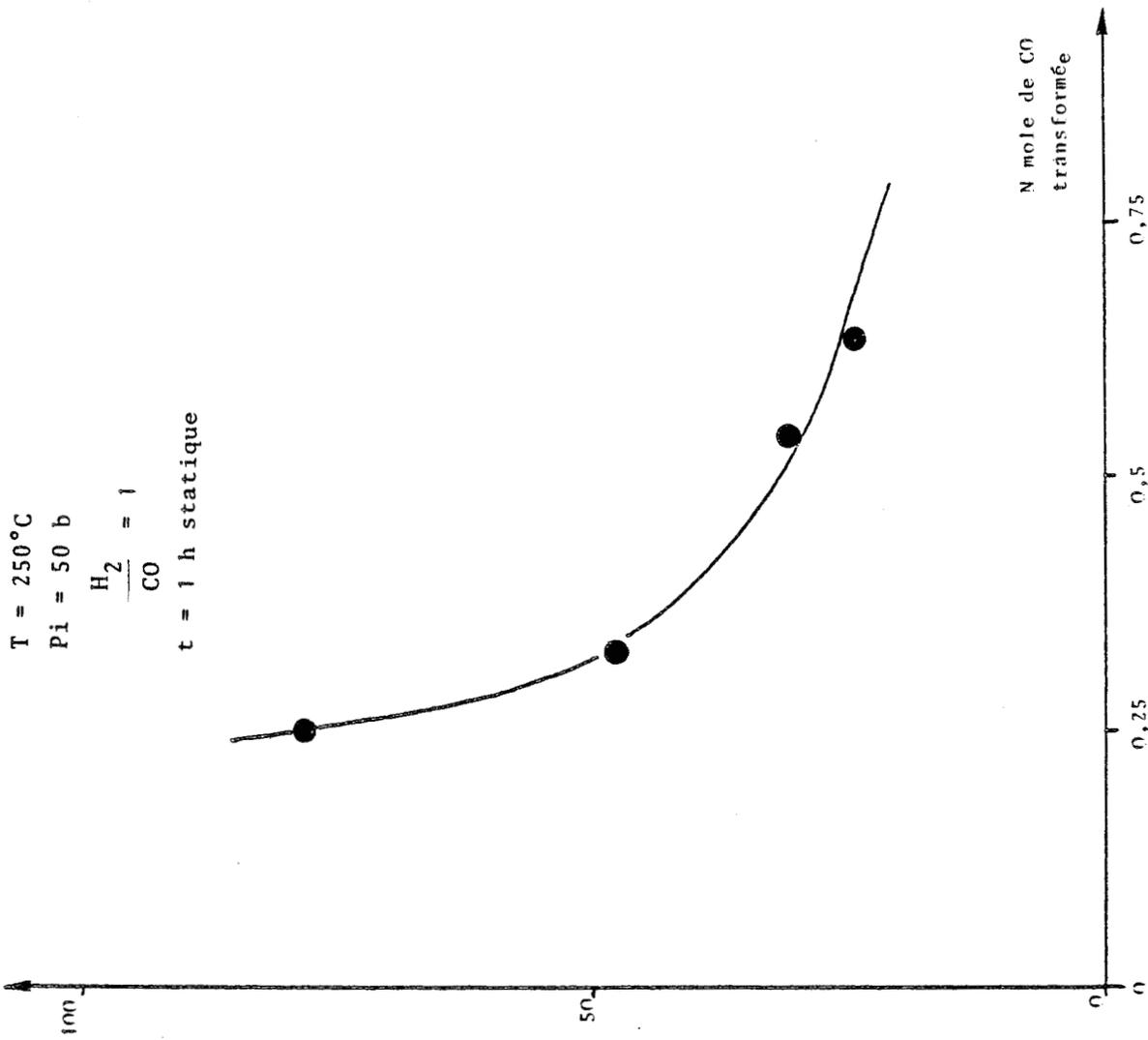


Figure 27 : TTG CO en fonction du nombre de moles de CO transformées

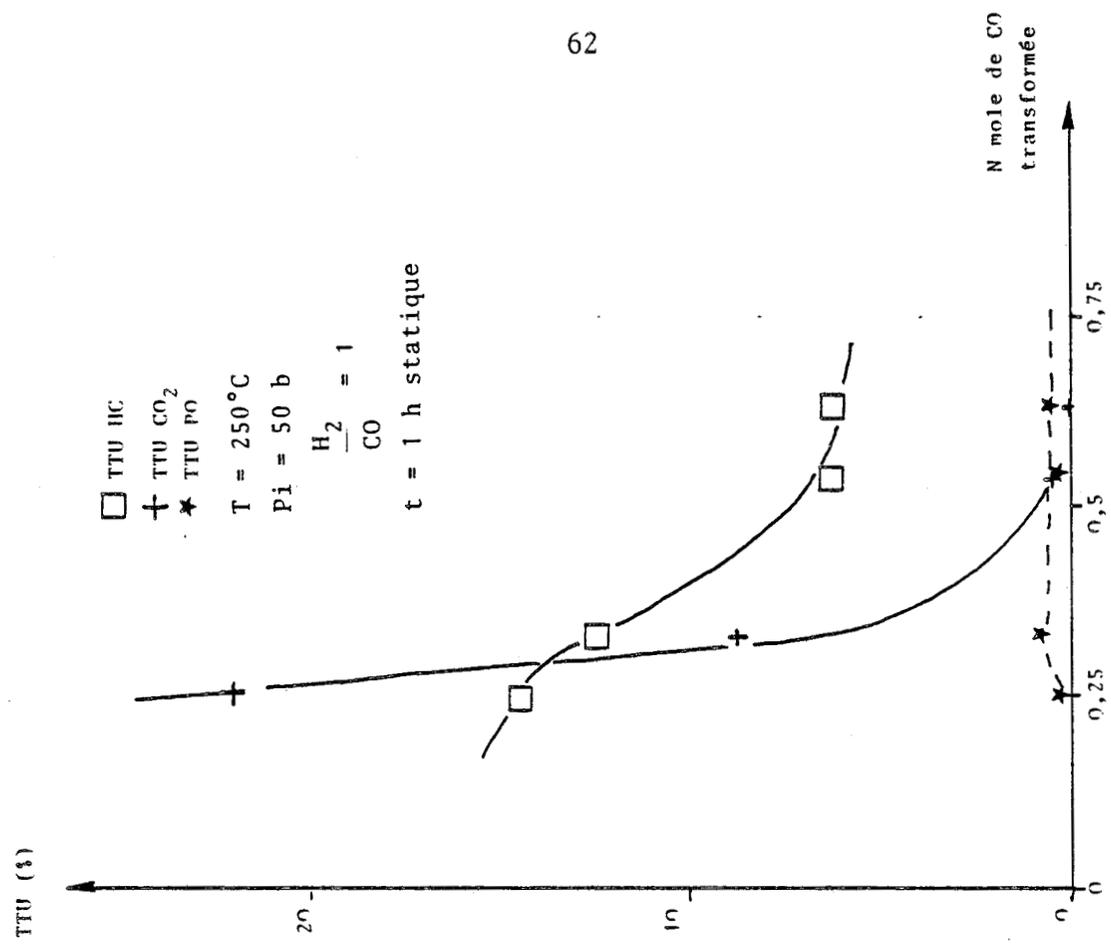


Figure 26 : TTU des produits de synthèse en fonction du nombre de moles de CO transformées

Tableau 14 : Etude de la stabilité du catalyseur en fonction du son utilisation

CO _{trf} (mole)	0,253	0,327	0,535	0,628
TTG CO (%)	77,9	47,6	30,7	24,1
TR (h ⁻¹)	6,20	4,04	2,64	2,06
S _{HC} (%)	39,6	56,9	87,9	92,6
S _{PO} (%)	0,4	3,3	5,4	7,4
S _{CO₂} (%)	60,0	39,7	6,8	0,0

T = 250°C ; P_i = 50 b ; r = H₂/CO = 1 ; tps = 1 h
système statique

Au fur et à mesure de son utilisation, le catalyseur devient donc plus sélectif en hydrocarbures et en produits oxygénés (figure 26).

Actuellement un turnover global de 74 moles de CO converties par mole de cobalt a été atteint, le TG pouvant devenir égal à 120 moles de CO transformées par mole de cobalt en cas de désactivation linéaire (figure 27). De fait l'activité semble se stabiliser à 2h⁻¹ après 51 heures d'utilisation.

Cette désactivation pouvant être dûe à la cokéfaction en phase liquide des particules actives ; le dépôt se réalisant d'autant plus facilement que les produits de synthèse ne sont pas éliminés au fur et à mesure de leurs formations.

La distribution relative des hydrocarbures évolue en fonction de l'augmentation du nombre de mole de CO transformée (figure 28) à savoir :

- la sélectivité en méthane augmente pour atteindre 51% des hydrocarbures après un TG de 74.

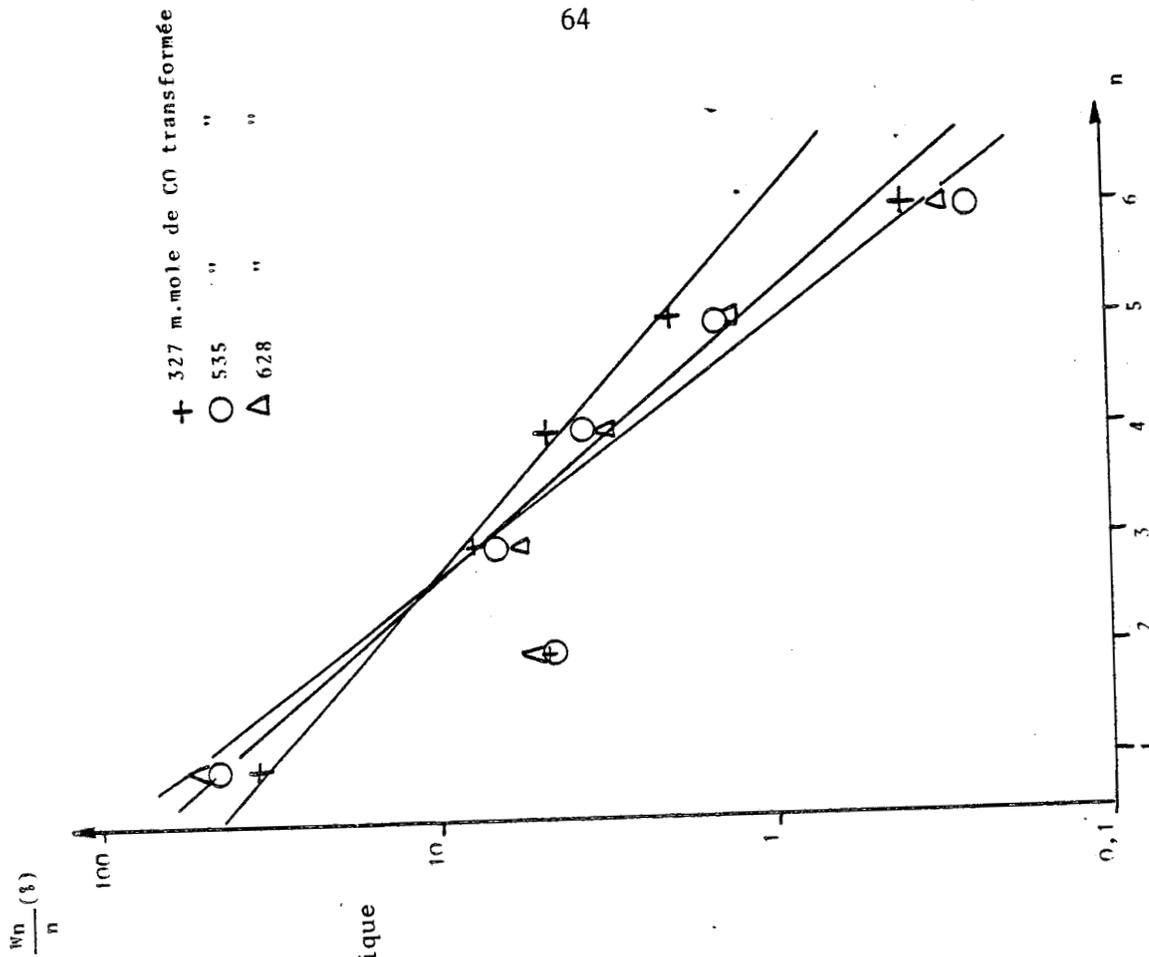


Figure 29 : Répartition des hydrocarbures selon SCHULZ-FLORY en fonction du nombre de moles de CO transformées

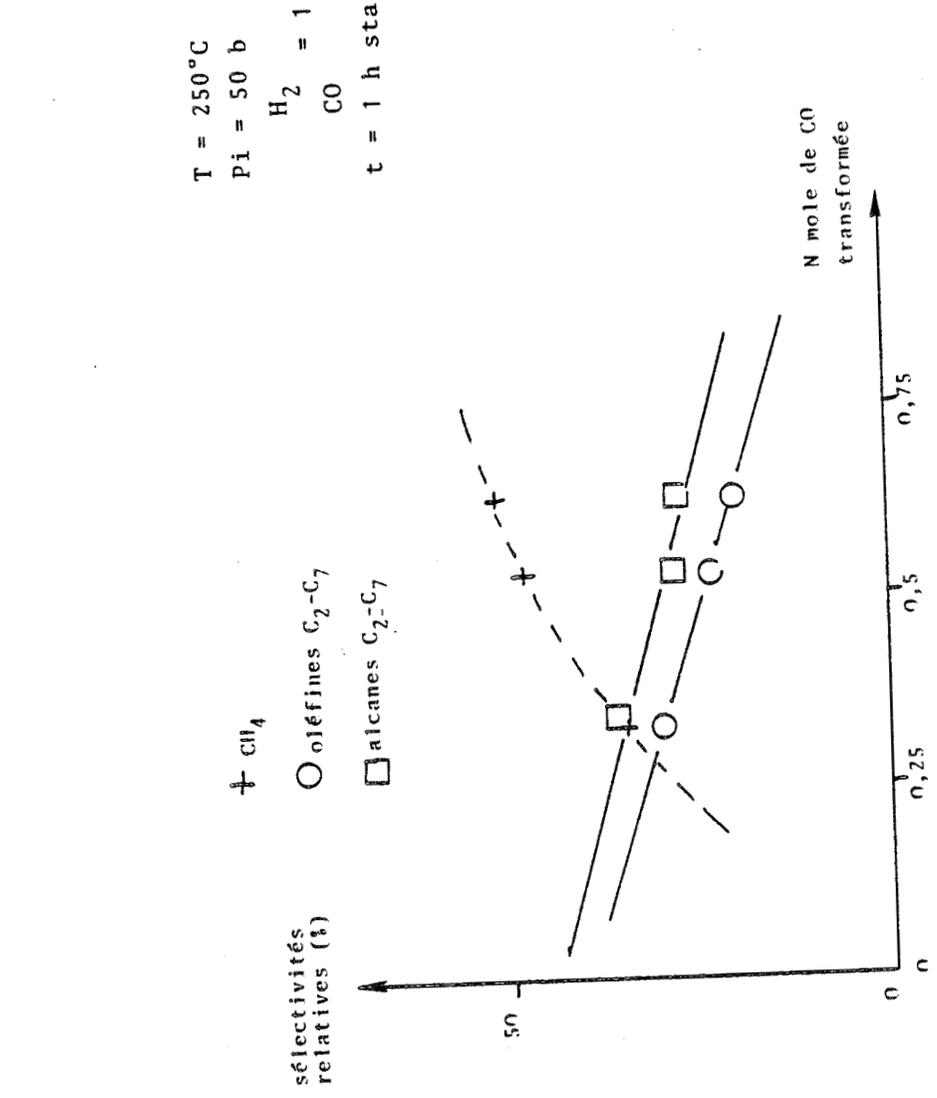


Figure 28 : Sélectivité relative des hydrocarbures en fonction du nombre de moles de CO transformées

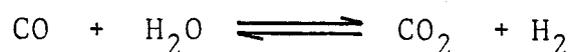
- la teneur en oléfines dans la coupe C_2^+ décroît légèrement tout comme la probabilité de croissance de chaîne α (figure 29).

Hormis la présence d'acétone provenant de l'hydrogè-nolyse de l'acétylacétonate au début de l'utilisation du cata-lyseur, les produits oxygénés restent essentiellement composés d'alcools C_1-C_3 après un TG de 74.

3-8 INFLUENCE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE

3-8-1 Le dioxyde de carbone

Comme le dioxyde de carbone est pratiquement toujours présent dans les réactions d'hydrogénation de CO en tant que produit secondaire issu de la réaction du gaz à l'eau :



il nous est apparu intéressant de comparer sa réactivi-té avec celle de CO.

3-8-1-1 Mélange CO_2-H_2

Les essais correspondants ont été réalisés avec un cata-lyseur stabilisé et ont donné lieu à l'ensemble des résultats suivants :

* Influence de la température

Tableau 15 : Influence de la température sur la conversion du CO_2

T(°C)	200	225	250
TTG CO_2 (%)	23,4	32,1	39,9
TR(h^{-1})	1,15	1,66	2,18
S_{HC} (%)	96,3	98,5	99,7
S_{PO} (%)	3,7	1,4	0,3

$P_i = 50 \text{ b}$; $H_2/CO_2 = 4$; tps = 1 h système statique

- parmi les produits oxygénés (alcools, dérivés carbonylés, CO...) seul le méthanol a été détecté.
- quant à la distribution relative des hydrocarbures elle se résume à une sélectivité en méthane supérieure à 98%.

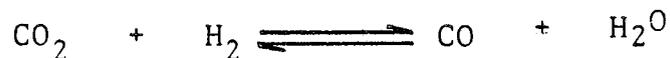
* Influence du temps de réaction

Tableau 16 : Etude de l'activité du catalyseur en fonction du temps de réaction

tps mn	30	60	120
TTG CO ₂ (%)	18,3	28,1	33,5
TR (h ⁻¹)	3,1	3,8	2,3
S _{HC} (%)	81,8	98,5	99,9
S _{PO} (%)	0,4	0,2	0,1
S _{CO} (%)	17,8	1,3	

T = 250°C ; P_i = 50 b ; H₂/CO₂ = 1 système statique

Ces essais effectués avec un rapport H₂/CO₂ = 1 montrent qu'en début de réaction il y a formation de CO et par suite possibilité de déplacer l'équilibre de la réaction du gaz à l'eau :

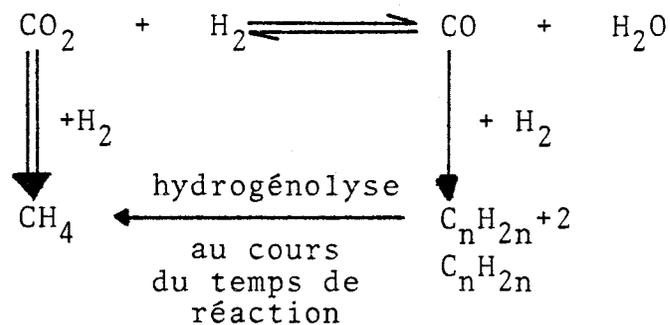


Le mécanisme de la méthanation du CO₂ proposé par KESTER (70) fait état de la formation de CO en tant que produit primaire de la réaction.

L'analyse des produits de synthèse met en évidence que :

- la gamme des hydrocarbures est plus large au temps court ; la teneur en oléfine (le propène étant la seule formée) y est plus importante (4%) ; par contre la teneur en méthane augmente avec le temps de réaction.
- le méthanol est l'unique alcool synthétisé.

De ces résultats nous proposons le schéma suivant :



* influence du rapport H_2/CO_2

Tableau 17 : Activité et sélectivité en fonction du rapport $r = \text{H}_2/\text{CO}_2$

$r = \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2}$	1	2	3	4
TTG CO_2 (%)	28,1	35,1	35,5	39,9
TR(n^{-1})	3,84	3,17	2,43	2,18
S_{HC} (%)	98,5	99,2	99,8	99,7
S_{PO} (%)	0,2	0,5	0,2	0,3
S_{CO} (%)	1,3	0,3	0	0

$T = 250^\circ\text{C}$; $P_i = 50 \text{ b}$; $\text{tps} = 1 \text{ h}$; système statique

A l'inverse du turnover rate (*), le TG croit avec l'augmentation du rapport H_2/CO_2 .

- la sélectivité en méthane varie de 90% à 99% des hydrocarbures ; la teneur en propène quant à elle décroît avec l'augmentation du rapport.
- le méthanol est toujours l'unique produit oxygéné quelque soit le rapport.

(*) Le fait que le turnover rate décroît est dû au procédé lui-même puisqu'en système statique la quantité de CO_2 introduite est plus importante à une pression initiale identique pour une valeur de $H_2/CO_2 = 1$ que pour un rapport égal à 4.

3-8-1-2 Mélange CO_2 -CO- H_2 .

En remplaçant une partie du mélange réactionnel $CO + H_2$ (1/1) par du CO_2 nous observons les résultats suivants (tableau 18):

Tableau 18 : Comparaison des réactivités des mélanges $CO + H_2$ (1/1) et $CO + CO_2 + H_2$ (1/1/1)

Mélange	$CO + H_2$	$CO + CO_2 + H_2$
TTG CO (%)	31,6	24,6
TTG CO_2 (%)	-	19,5
S_{HC} (%)	77,9	96,5
S_{PO} (%)	1,7	3,5
S_{CO_2} (%)	20,4	-

T = 250°C ; $P_i = 50b$; tps = 30 mn

- le TTG CO diminue avec l'augmentation de la pression partielle du CO_2 .
- la répartition en hydrocarbures est fortement influencée par la présence de CO_2 (tableau 19).

Tableau 19 : Distribution des hydrocarbures

Mélange	$\text{CO} + \text{H}_2$	$\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$
C_1	39,3	59,3
alcane $\text{C}_2\text{-C}_7$	30,1	37,3
alcène $\text{C}_2\text{-C}_7$	30,6	3,4

En conclusion, il s'avère que le gaz carbonique se transforme essentiellement en méthane ; son hydrogénation étant au demeurant plus difficile que celle du monoxyde de carbone.

3-8-2 Le propène

Le propène étant l'alcène majoritairement formé, nous avons par suite réalisé à 250°C une série de manipulations en présence du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ (1/1) et des produits de synthèse (CO_2 , H_2O) dans le but de mieux connaître son comportement face aux réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation. Les résultats correspondants sont présentés dans le tableau 20, ils montrent que :

- la réaction d'hydrogénation du propène est fortement influencée par l'introduction de CO ou de CO_2 ; sous atmosphère d'anhydride carbonique, la vitesse de formation du propane se révèle être nettement supérieure à celle mesurée en présence de monoxyde de carbone.

Tableau 20 : Influence des réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation sur les oléfines

Mélange initial	CO+H ₂ ^(b)	 +CO+H ₂	 +CO ₂ +H ₂	 +CO +CO ₂ +H ₂	 +CO+H ₂ O	 +CO ₂ +H ₂ O
Propane Propène _i (%)	47,8	8,8	50,8	21,7	5,2	4,5
TTU PO (%)	0,73	0,54	0,12	1	0,49	0,12
^(a) Méthanol	21,8	27,4	71,9	10,9	21,6	66,9
Ethanol	28,4	9,6	15,6	9,3	9,2	8,1
Propanol-1	9,3	4,5	-	4,3	5,5	-
Butanol-1	4,9	28,4	-	48,3	30,3	-
Butanol-2	-	16,6	-	7,8	23,7	-
Ethanal	5,3	1,3	3,2	1,5	3,5	9,9
Acétone	30,3	1,6	9,3	0,9	-	15,1
Non ident /acétone	0	10,6	0	17	6,2	0

T = 250°C ; tps = 1 h ; [Co] = 0,2 M, système statique

^(a) Répartition massique interne aux produits oxygénés

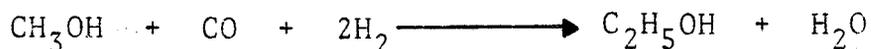
^(b) Résultat de l'essai CO + H₂, le rapport propane/propène est ici le rapport des produits de synthèse

- la réaction d'hydroformylation du propène est mise en évidence puisqu'une augmentation de la teneur en butanol est constatée lors des essais mettant en présence le propène avec le monoxyde de carbone.
- le méthanol est formé plus sélectivement lors des essais avec le CO₂.

En conclusion, les réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation des oléfines existent, elles confirment la formation d'une partie des hydrocarbures saturés et d'une partie des produits oxygénés par transformation des oléfines initialement formées.

3-8-3 Le méthanol

Parmi les produits oxygénés formés, il s'avère que le méthanol est souvent le plus abondant. Son homologation en éthanol (69), (71), (72), (73), (74) :



ainsi que sa transformation en hydrocarbures par l'emploi de catalyseurs à base de cobalt (75) (76) (77) ont déjà fait l'objet de bon nombre de travaux. Aussi notre contribution s'est bornée à comparer sa réactivité avec celle du "syn-gas". Dans les tableaux 21 et 22 sont consignés les essais comparatifs précités lors de catalyses essentiellement génératrices d'hydrocarbures.

- la présence de CO en assez grande quantité mène à penser que le méthanol se transforme d'abord en un mélange "CO + 2H₂" avant de donner lieu aux réactions d'hydrocondensation et de "Water Gas Shift".

Tableau 21 : Transformation du méthanol en hydrocarbures sur un catalyseur au cobalt comparée à celle de CO

Produit de départ	CH ₃ OH	CO + 2H ₂
TTG(%)	73,5	66,9
S _{HC} (%)	49,8	89,8
S _{PO} (%)	0,4	3,1
S _{CO₂} (%)	18,7	7,1
S _{CO} (%)	31,1	-

T = 250°C ; tps 1 h ; Co = 0,2 M ; système statique

Tableau 22 : Distribution des hydrocarbures obtenus après transformation du méthanol

	CH ₃ OH	CO + 2H ₂ (a)	CO + 2,5 H ₂ (b)
C ₁	66,3	59,35	66,1
alcane C ₂ -C ₆	32,7	38,25	32,7
oléfines C ₂ -C ₆	1	2,4	1,3
oléfines dans C ₂ ⁺	3	5,9	3,2

(a) Valeurs données dans le tableau 13 pour H₂/CO = 2

(b) Valeurs moyennes calculées pour H₂/CO = 2,5 entre H₂/CO = 2 et 3

- une similitude dans les résultats est constatée pour le méthanol et un gaz de synthèse où le rapport

$H_2/CO = 2,5$; ce rapport élevé s'expliquant par le fait que 31,1% du carbone issu du méthanol soit resté sous la forme CO.

- l'introduction de CO favorise une augmentation de la teneur en oléfines (figure 30) ; le rapport H_2/CO étant alors abaissé.

Ces résultats tendent à confirmer le mécanisme suivant

(78) :

- dans un premier temps, le méthanol peut se décomposer en gaz de synthèse.
- les intermédiaires réactionnels peuvent-être générés soit directement par le méthanol soit par hydrogénation du monoxyde de carbone.
- la croissance de chaîne étant assuré par insertion de CO.

% oléfines

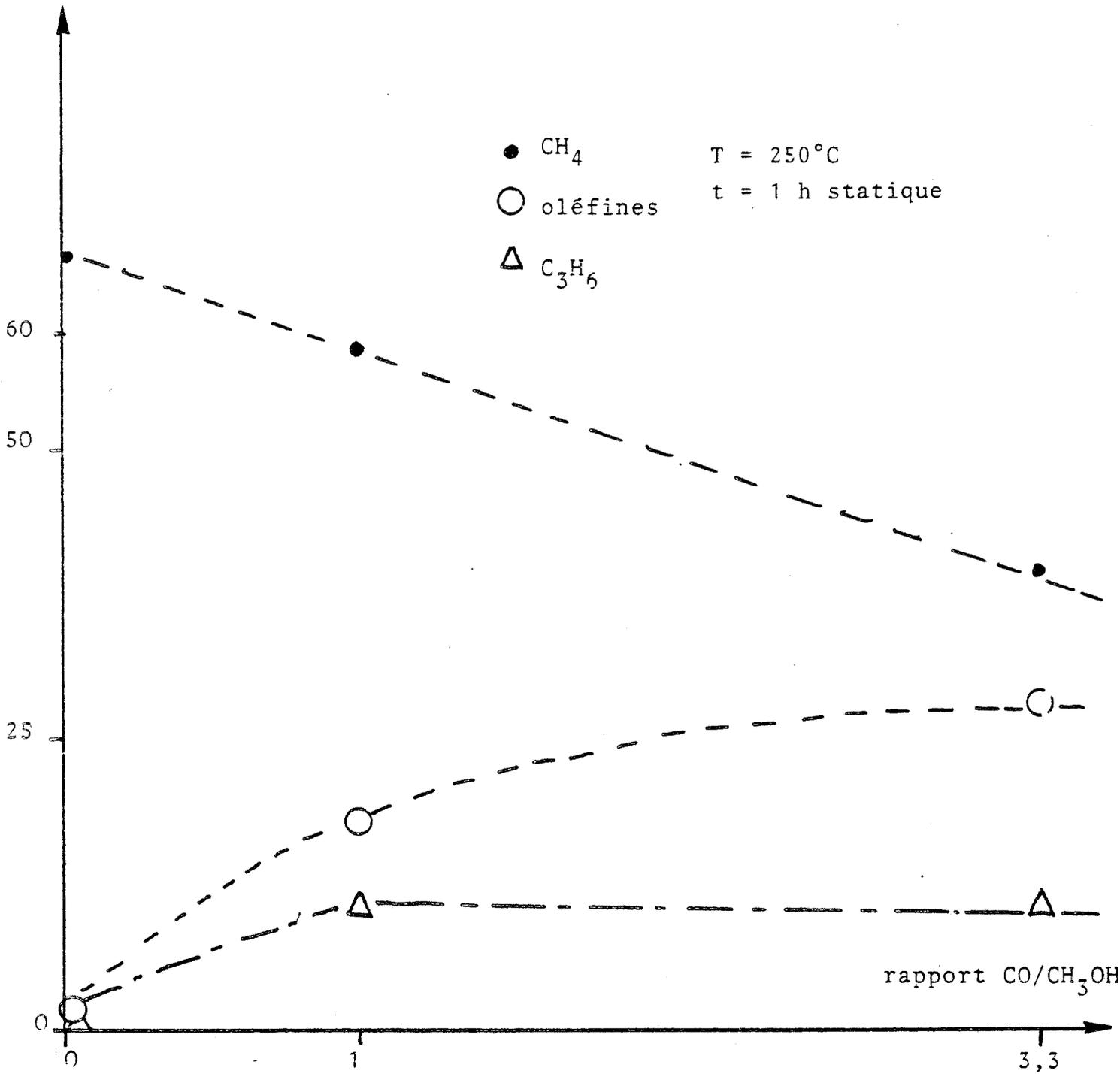
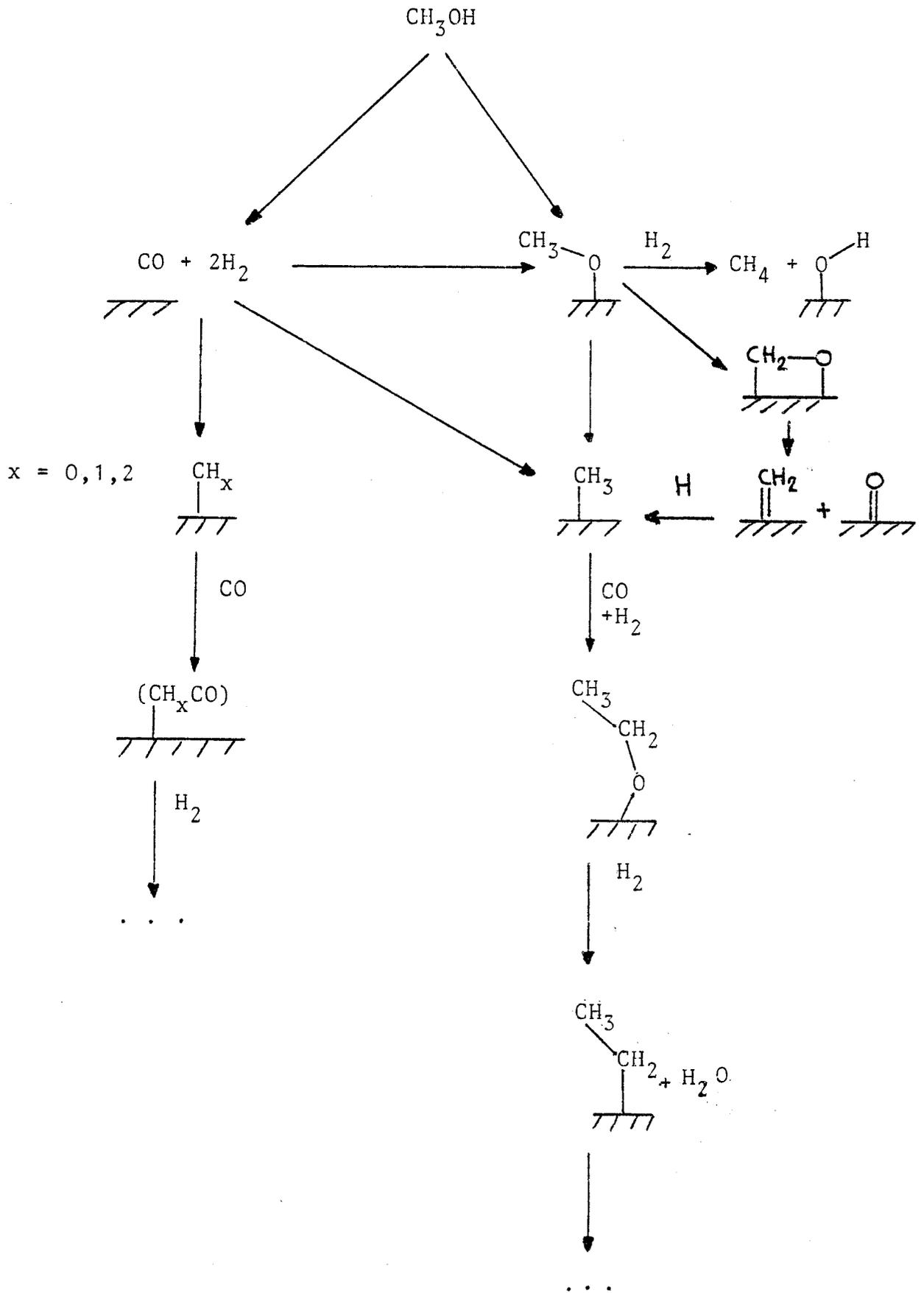


Figure 30 : % en oléfines dans les hydrocarbures en fonction du rapport $\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$



3-9 CONCLUSION

En résumé, il se confirme (à partir du gaz de synthèse) qu'en régime statique la formation catalytique d' α oléfines est favorisée par :

- des temps de réaction courts.
- le choix d'une plage de température ($T \leq 240^\circ\text{C}$) limitant les réactions d'hydrogénation.
- une augmentation raisonnable de la pression (gain d'activité, faible diminution de la sélectivité au profit des alcanes, limitant les réactions d'isomérisation).
- un rapport CO/H_2 élevé limitant les réactions d'hydrogénation des oléfines.

En ce qui concerne les produits oxygénés, leur formation augmente lorsque l'on utilise :

- un rapport CO/H_2 élevé.
- un temps de réaction plus important que pour la synthèse des oléfines.
- une température moyenne choisie de façon à éviter la réduction des oléfines.

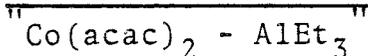
par ailleurs, il apparait qu'en régime statique le "Cobalt Ziegler" ne catalyse plus la réaction du gaz à l'eau après un certain temps d'utilisation.

CHAPITRE 4
ETUDE DE LA PREPARATION
DU CATALYSEUR

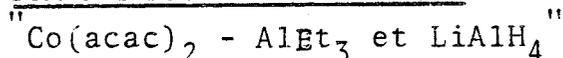
Compte tenu des résultats inhabituels obtenus en réaction d'hydrocondensation du CO, la préparation de la suspension catalytique précédemment décrite a par suite fait l'objet d'une étude particulière en vue d'optimisation.

Nous ferons donc d'abord une mise au point sur les différents modes d'obtention de ce catalyseur du type "Ziegler modifié" puisqu'issu de l'association d'un sel ou d'un complexe organométallique et d'un réducteur. Nous étudierons d'abord l'influence de la nature de ce dernier puis celle de l'ajout éventuel de ligand (butadiène, phosphine...) sur les activités mesurées en phase liquide.

Comme bon nombre de combinaisons conduisent à un "cobalt" en suspension présentant des spécificités particulières (taille des particules...), elles feront l'objet d'études comparatives quant à leurs propriétés catalytiques.

4-1 MISE AU POINT SUR LE SYSTEME

Contrairement à ce qu'affirment WATANABE et coll(79), le système catalytique que nous avons mis au point ne relève pas d'une simple réaction stoechiométrique puisque dans des conditions opérationnelles douces, il s'avère qu'après 3 mois de fonctionnement aucune baisse sensible d'activité, par ailleurs faible n'a été observée (80). Au cours de cette période, la stoechiométrie CO/H₂/sel + réducteur a été très largement dépassée et il s'en suit que le système décrit méritait une optimisation quitte à opérer dans des conditions de fonctionnement plus sévères.

4-2 COMPARAISON DES SYSTEMES

En vue d'études comparatives, le système "dit de WATANABE" a d'abord fait l'objet d'une série de tests (tableau 23) dans un appareillage en tout point analogue à celui utilisé lors des réactions d'hydrocondensation de CO catalysée par l'association "Co(acac)₂ - AlEt₃".

L'entité active a été préparée, sous argon, conformément au protocole décrit par l'auteur. A savoir :

3 m.mol de Co(acac)₂ et 6 m.mol de LiAlH₄ sont portées sous agitation dans une solution composée de 20 ml de tétraline et de 0,2 ml de tétrahydrofurane. Après 2 h d'agitation, l'ensemble est transféré dans un autoclave de 100 ml et le gaz de synthèse (CO/H₂ = 1/1) est alors introduit à 20°C sous une pression de 14 bar. Le réacteur est ensuite chauffé à 260°C pendant 30 minutes.

L'ensemble des essais représentant les évolutions d'activité en fonction du temps d'utilisation du catalyseur est consigné dans le tableau 23.

Tableau 23 : Etude de l'activité au cours de l'utilisation du catalyseur

N° essai	2	4	8	11
TTG CO (%)	81,1	65,7	38,8	27,0
CO _{trfm} .mol	31,5	25,6	15,1	10,5
TR (h ⁻¹)	21,0	17,0	10,1	7,0
S _{HC} (%)	90,4	32,7	37,0	23,1
Ⓐ CH ₄	81,4 [☆]	23,7	21,9	22,7
Ⓑ (oléfines)	(1)	(47)	(55)	(60)
S _{PO} (%)	0,3	0,3	1,8	1,3
S _{CO₂} (%)	9,3	67,0	61,2	75,6

conditions opératoires : 14 b (CO/H₂ = 1) à 20°C 260°C pendant 30 mn

- Ⓐ teneur en CH₄ dans les hydrocarbures C₁-C₉
- Ⓑ teneur en oléfines dans les hydrocarbures C₁-C₉
- ☆ teneur importante d'ue au CH₄ provenant de l'hydrogénolyse du THF

- l'activité diminue rapidement en fonction du temps d'utilisation du catalyseur en faveur de la formation de CO₂.

- la teneur en oléfines augmente au cours des essais et celle des produits oxygénés (méthanol, éthanol, n-propanol, acétaldéhyde) demeure faible.

Au cours des tests catalytiques une hydrogénolyse importante du THF a été constatée. Il n'en demeure pas moins que sa présence reste indispensable pour préparer l'entité active car il facilite la réduction en solubilisant l'hydrure.

En son absence, en effet, la réduction n'a pas lieu ce qui est confirmé par le fait que toutes les particules sont diamagnétiques. L'analyse des particules sur le catalyseur $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{LiAlH}_4 - \text{THF}$ montre que celles-ci sont différentes de celles obtenues sur le système classique $(\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3 - \text{THF})$ à savoir :

- une plus faible teneur en cobalt métallique ($\div 60$)
- un pourcentage de grosses particules ($> 120 \text{ \AA}$) relativement faible 27% contre 56%.

Une des hypothèses envisageables pour expliquer cette différence de comportement consiste en la possibilité de stabilisation du cobalt réduit par le THF qui jouerait ainsi un second rôle au moment de la préparation du catalyseur: celui de ligand.

Afin de vérifier son bien fondé, une nouvelle préparation du catalyseur a été effectuée et les tests d'hydrocondensation n'ont été réalisés qu'après élimination complète du THF par des purges de la phase gaz à 150°C de telle manière à ne pas favoriser son effet stabilisant. Les résultats sont consignés dans le tableau 24.

Il ressort des études faites sur ce dernier catalyseur que :

- l'activité est plus faible que précédemment et que la désactivation est plus rapide.
- la teneur en CO_2 est plus basse à pression plus élevée.
- la teneur en méthane est plus importante (x2).
- les produits oxygénés sont composés d'alcools linéaires.

Tableau 24 : Activité du catalyseur après élimination
du THF

N° essai	1	2	3 [☆]	4
TTG CO (%)	40,9	35,6	41,3	8,3
CO _{trfm} .mol	16	13,9	44,4	3,3
TR (h ⁻¹)	10,7	9,3	29,6	2,2
S _{HC} (%)	49,1	48,2	65,6	40,6
Ⓐ CH ₄	37,6	43,3	44,1	26,0
Ⓑ (oléfines)	(28)	(27)	(22)	(35)
S _{PO} (%)	1,1	1,7	4,4	17,4
S _{CO₂} (%)	49,8	50,1	30,0	42,0

conditions opératoires : 14 b (CO/H₂ = 1/1) à 20°C

260°C pendant 30 mn

☆40 b (CO/H₂ = 1/1) à 20°C

- Ⓐ teneur en CH₄ dans les hydrocarbures C₁-C₉
- Ⓑ teneur en oléfines dans les hydrocarbures C₁-C₉

En outre, la gamme d'hydrocarbures s'étend jusqu'au nonane, et surtout, l'analyse des particules révèle:

- (i) une teneur en cobalt métallique légèrement plus importante que précédemment (x4) mais encore très inférieure à celle du système Co(acac)₂ - AlEt₃ (÷ 15)
- (ii) une quantité élevée (84%) de grosses particules > 120 Å pouvant expliquer le doublement de la teneur en méthane.

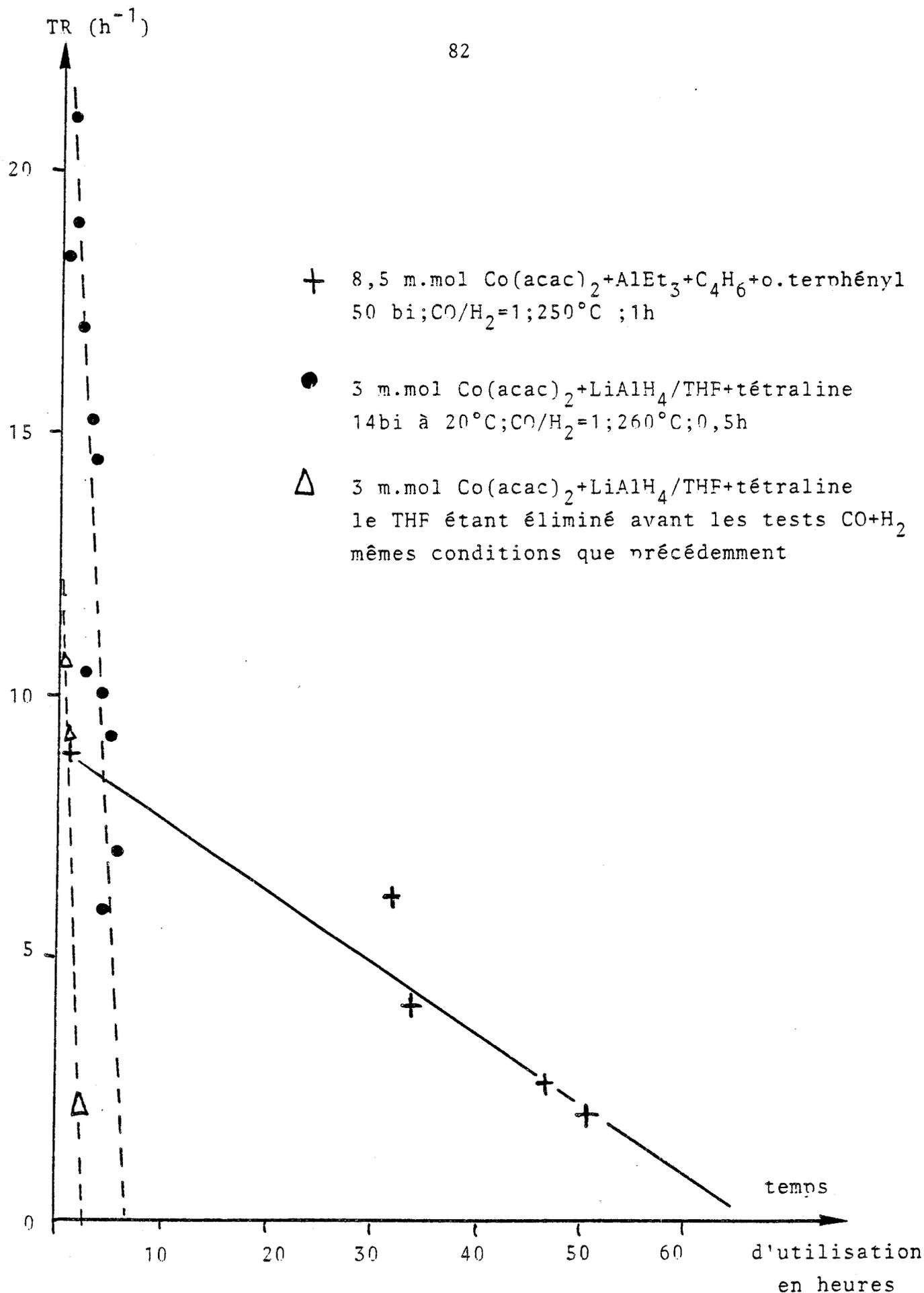


Figure 31 : Activité des différents catalyseurs en fonction du temps d'utilisation.

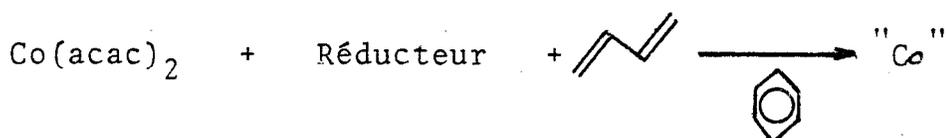
Des résultats précités, il s'avère que le THF a bien un rôle stabilisant de l'espèce réduite du cobalt empêchant son agglomération au moment de la préparation du catalyseur.

Enfin, la comparaison des deux systèmes catalytiques (A) $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3$ et (B) $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{LiAlH}_4$ est la suivante :

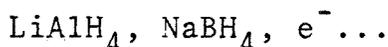
- le catalyseur (A) est moins actif mais surtout beaucoup plus stable que le catalyseur (B) (figure 31).
- la sélectivité de la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone s'oriente vers la production d'hydrocarbures et de composés oxygénés lors de l'utilisation du catalyseur (A) tandis qu'elle évolue vers la formation de CO_2 lors de l'utilisation du catalyseur (B).

4-3 INFLUENCE DU REDUCTEUR

Afin de déterminer l'influence du réducteur dans la préparation du catalyseur :



nous en avons donc utilisé d'autres tels que :



4-3-1 Réduction par les hydrures

Pour faciliter la réduction de l'acétylacétonate, les hydrures ont été utilisés en présence de THF ; le protocole expérimental étant le suivant :

A 8,5 m.mol d'acétylacétonate de cobalt II dissout dans le benzène anhydre, on ajoute sous atmosphère d'hydrogène, le réducteur finement broyé à l'abri de l'air ainsi que 0,6 ml de THF anhydre ; après un temps de réduction de 10 mn on introduit le butadiène. La suite de la préparation catalytique est identique à celle précédemment décrite (paragraphe 3-2).

4-3-2 Réduction électrochimique

Afin de générer une entité réduite active exempte de composés susceptibles d'intervenir lors de la conversion, nous avons effectué la réduction électrochimique à potentiel cathodique imposé d'une solution d'acétylacétonate de cobalt **III** (82).

4-3-2-1 Rappels d'électrochimie

Lorsque l'on plonge une électrode de platine dans un mélange "red-ox", un équilibre électrode-solution s'établit et le fil de platine prend un potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène normale donné par l'équation de Nernst.

$$\begin{array}{c}
 \text{Red} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{Ox} + ne^- \\
 E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{\boxed{\text{Ox}}}{\boxed{\text{Red}}}
 \end{array}$$

Si l'on impose à l'électrode considérée un potentiel $E_{el} < E_{eq}$, l'équilibre électrode-solution est alors rompu. Pour qu'il soit à nouveau atteint, il faut que l'équilibre évolue vers la production de la forme réduite jusqu'à ce que l'on ait à nouveau $E_{eq} = E_{el}$. Ainsi l'établissement d'un potentiel d'électrode inférieur au potentiel d'équilibre a provoqué à la surface de l'électrode une réaction électrochimique de réduction (sens 2).

Nous venons de voir une possibilité de prévision des réactions électrochimiques à condition que la vitesse de la réaction prévue soit grande. Celle-ci sera d'autant plus grande que la différence entre le potentiel imposé et le potentiel d'équilibre sera élevée. Il est donc essentiel d'étudier les variations de l'intensité en fonction du potentiel d'électrode.

4-3-2-2 Recherche des conditions d'électrolyse
et étude voltampérométrique $i = f(E_{e1})$

L'étude voltampérométrique consiste à tracer les courbes $i = f(E_{e1})$: i intensité du courant parcourant la solution, E_{e1} potentiel de l'électrode par rapport à la référence. L'étude préliminaire de la microélectrolyse de l'acétylacétonate de cobalt III a porté sur le choix du solvant et des électrodes

* choix des électrodes

Le montage utilisé est classique puisqu'il se compose de :

- l'électrode de travail où se fait la réaction étudiée ; électrode fixe constituée d'un fil de platine.
- l'électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est indépendant à la fois de cette dernière et de l'intensité traversant les deux autres électrodes. Elle permet de fixer le potentiel de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un potentiel-stat qui fournit également le courant consommé par la réaction ; l'électrode de référence Ag^+/Ag NO_3^- 0, 1M (dans le solvant utilisé) a été retenue.
- l'électrode auxiliaire qui complète le circuit ; constituée également d'un fil de platine.

* étude voltampérométrique et choix du solvant

Nous avons effectué plusieurs essais dans différents solvants (carbonate de propylène, tétrahydrofurane et acétonitrile). Compte tenu du large domaine d'électroactivité (83) du THF (+1,8 à -3,6v) ; l'acétonitrile (+2,4 à -3,5v) nous avons réalisé l'étude dans ces deux solvants respectifs.

La méthode consiste donc à faire défiler la tension à l'électrode et à enregistrer l'intensité traversant la cellule ; le courant mesuré étant essentiellement celui de diffusion lorsque l'on opère avec un sel de fond (dans notre cas LiClO_4).

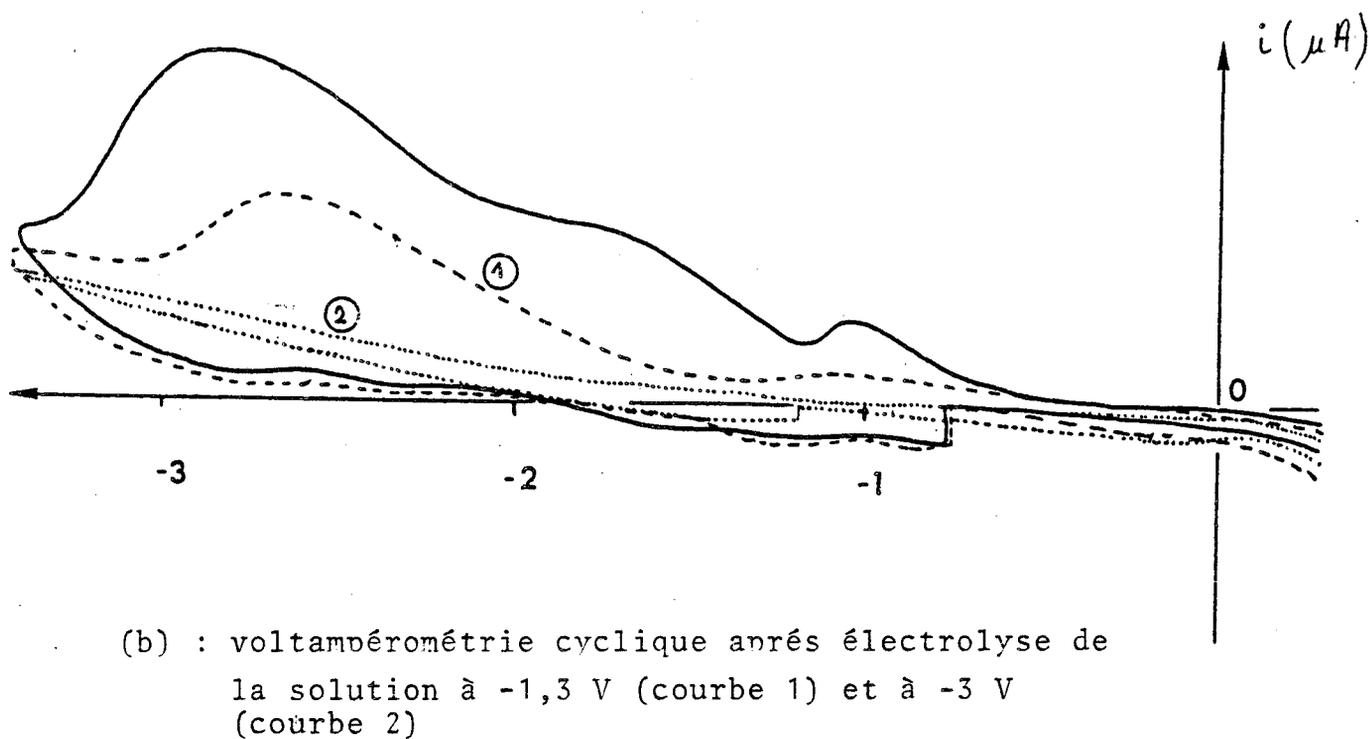
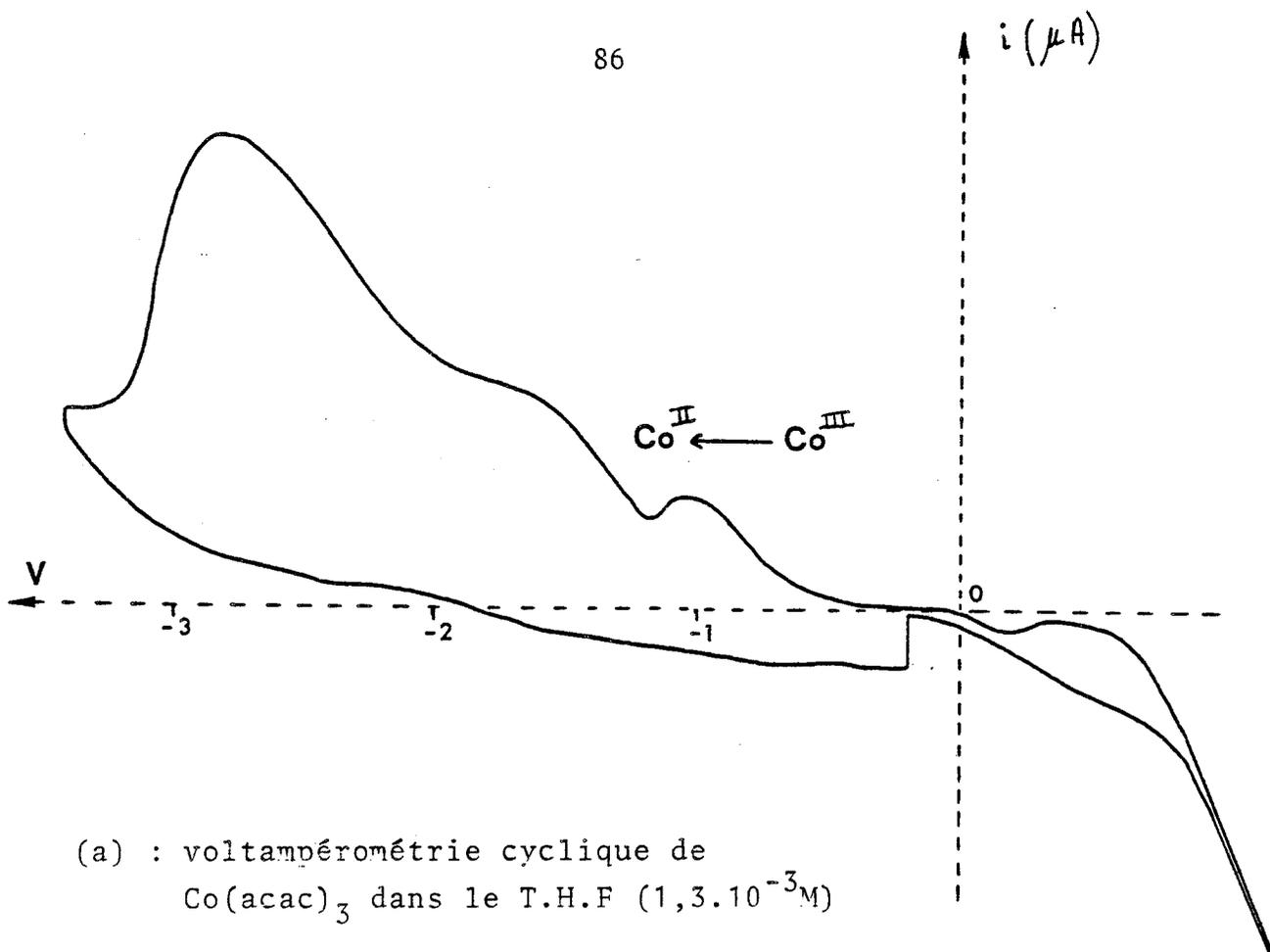


Figure 32 : Voltampérométrie cyclique d'une solution de $\text{Co}(\text{acac})_3$ dans le T.H.F

Interprétation des courbes

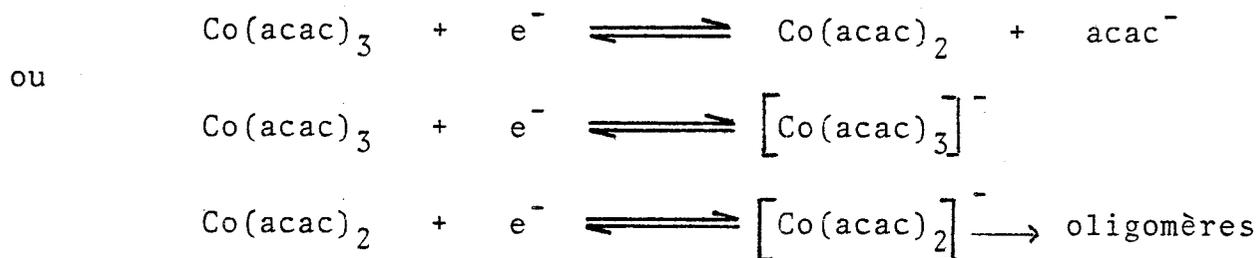
.....

Les courbes voltampérométriques tracées à une électrode de platine (fil) dans le THF (figure 32 (a) et (b)) et dans l'acétonitrile (figure 33 (a) et (b)) nous montrent la présence de 3 vagues de réduction pour $\text{Co}(\text{acac})_3$.

- dans le THF

Conditions expérimentales : $[\text{Co}(\text{acac})_3] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 $\text{LiClO}_4 = 0,2 \text{ M}$; électrode de travail : fil de platine.

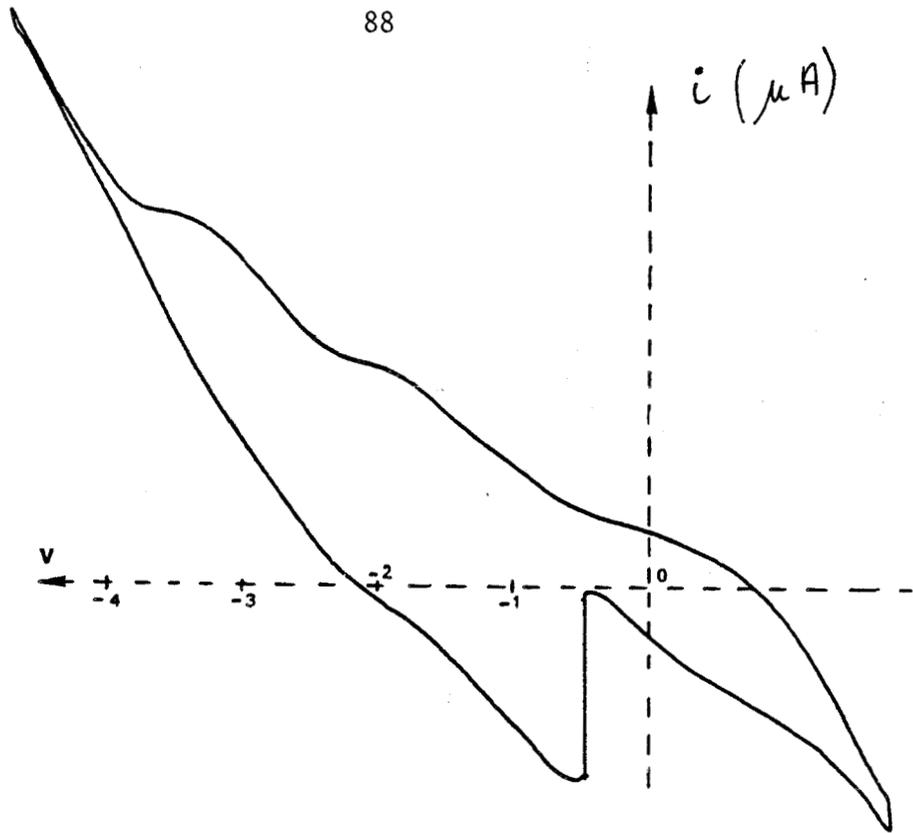
Les trois vagues sont les suivantes (fig 32 (a)) : la première $^1E_{1/2} = -800 \text{ mv}$ correspond à la réduction du Co III (solution verte) en Co II (solution rose). Quant aux deux autres vagues de réduction $^2E_{1/2} = -1450 \text{ mv}$ et $^3E_{1/2} = -2450 \text{ mv}$, nous restons prudents pour leur interprétation étant donné le peu d'information que nous avons recueilli sur les espèces générées et la complexité probable des réactions électrochimiques possibles (82), (85) à savoir :



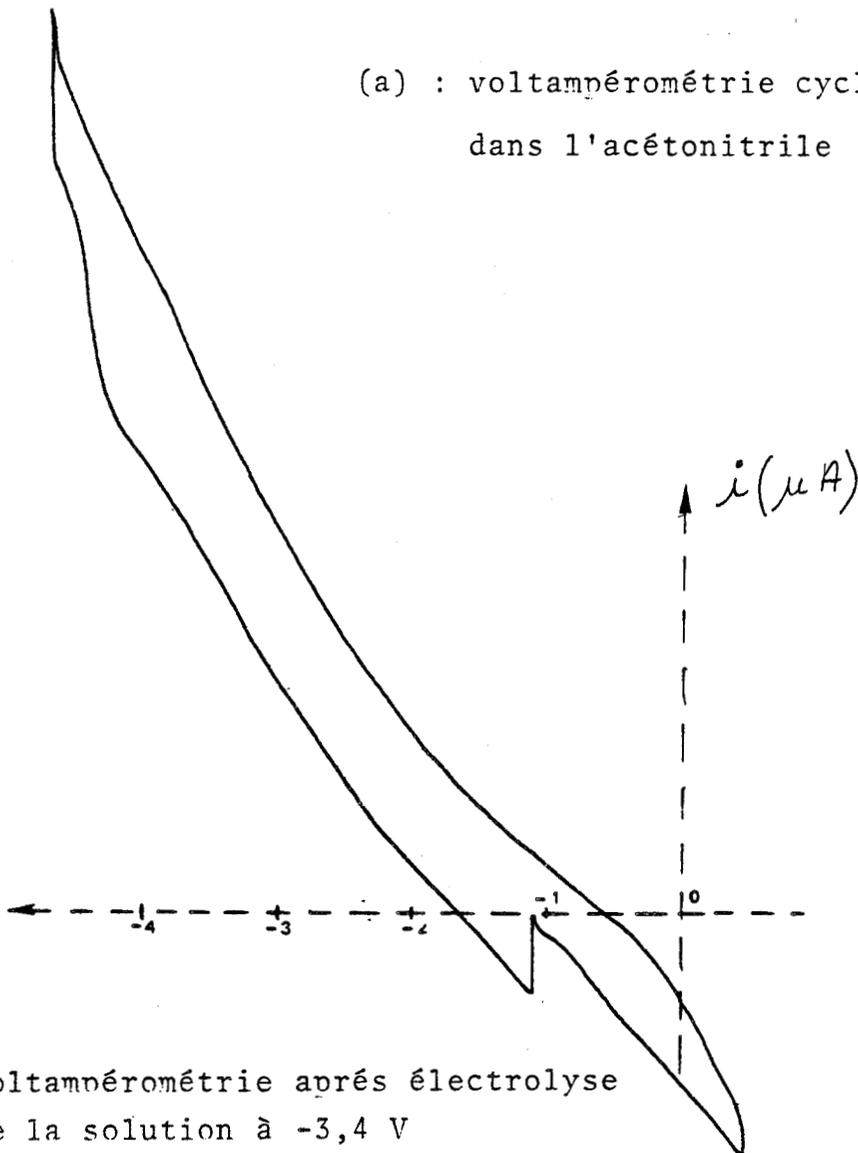
Néanmoins nous avons essayé de déterminer les états d'oxydation des éventuelles espèces réduites du cobalt pour ce faire nous avons réalisé une électroréduction à potentiel imposé de cette solution (figure 32 (b)).

La courbe 1 correspond à la voltampérométrie cyclique effectuée après avoir électrolysé la solution au potentiel imposé de $-1,3 \text{ v}$; nous constatons alors que la solution est devenue rose et que la deuxième vague a disparu ; le nombre de Coulomb passé correspondant à la réduction de Co III en Co II.

La courbe 2 quant à elle correspond à la voltampérométrie cyclique opérée sur la solution après une électrolyse au potentiel de -3 v .



(a) : voltampérométrie cyclique de $\text{Co}(\text{acac})_3$ dans l'acétonitrile



(b) : voltampérométrie après électrolyse de la solution à $-3,4 \text{ V}$

- Dans l'acétonitrile

Conditions expérimentales : $[\text{Co}(\text{acac})_3] = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $\text{LiClO}_4 = 0,2 \text{ M}$; électrode de travail : fil de platine.

Dans ce cas aussi (figure 33 (a)) nous observons trois vagues de réduction (la première étant discrète) $^1E_{1/2} = -800 \text{ mv}$ correspond probablement à la réduction du cobalt III en cobalt II, la solution devenant rose au potentiel de -1 v en coulométrie à potentiel imposé.

Quant aux deux autres vagues $^2E_{1/2} = -1,6 \text{ v}$ et $^3E_{1/2} = -2,8 \text{ v}$, elles peuvent correspondre à la réduction du $\text{Co}(\text{acac})_2$ formé ; cette hypothèse demandant à être confirmée. Toutefois nous observons que la réduction $^3E_{1/2}$ n'est pas réversible.

Lors de l'électroréduction, au potentiel imposé de $-3,4 \text{ v}$ la solution change plusieurs fois de couleur : rose à -1 v ; jaune $-2,2 \text{ v}$; marron $-3,4 \text{ v}$.

La figure 33 (b) représente la voltampérométrie cyclique effectuée sur la solution après électrolyse au potentiel imposé de $-3,4 \text{ v}$ nous constatons la disparition des vagues de réduction.

A partir de cette étude préliminaire, l'électroréduction à potentiel imposé dans un de ces solvant semble donc possible en employant une cathode en platine. Compte tenu du meilleur pouvoir dissociant ($\epsilon_r = 35,9$) de l'acétonitrile et de sa bonne polarité ($\mu = 3,92 \text{ debyes}$) nous l'avons choisi comme solvant pour la préparation électrochimique du catalyseur.

4-3-2-3 Coulométrie à potentiel imposé

L'électrolyse à potentiel imposé du $\text{Co}(\text{acac})_3$ est réalisée dans l'acétonitrile sans sel de fond en présence de butadiène. Les électrodes employées sont les suivantes :

- électrode de travail : grille cylindrique en platine constituant la cathode ; maintenue à un potentiel imposé $V_c = -3,4\text{v}$ (par rapport à l'électrode de référence).
- électrode de référence : $\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ dans CH_3CN 0,1M.
- électrode auxiliaire : constituée d'un cylindre de cobalt, jouant le rôle d'anode soluble. En effet lors du passage de l'échelle microscopique (étude voltampérométrique) à l'échelle macroscopique (coulométrie) la concentration de la solution a été multipliée par 40, ce qui entraîna la formation d'un précipité rose lors de la réduction en Co II. Afin de compenser la perte de cobalt précipité nous avons utilisé une anode soluble au cobalt ; la quantité dissoute à l'anode compensant la quantité précipitée.

Conditions expérimentales :

- 40 ml d'une solution à 46 m.mole/l de $\text{Co}(\text{acac})_3$ introduit dans la cellule d'électrolyse.
- 783 cb ont été échangés pendant 20 h.
- électrolyse sous légère pression de butadiène.

La solution initialement rose jaunit puis devient franchement marron foncé.

Une fois introduite dans le réacteur contenant l'o.terphényle, les essais de transformation du gaz de synthèse furent entrepris après distillation de l'acétonitrile sous balayage de $\text{CO} + \text{H}_2$.

4-3-3 Résultats

Les résultats attenants à ces différents systèmes (tableau 25) sont comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions réactionnelles avec le système étudié au chapitre III.

Tableau 25 : Influence du réducteur

réducteur	AlEt ₃	NaBH ₄	LiAlH ₄	e ⁻
TTG CO (%)	47,5	88,1	10,5	3,0
TR (h ⁻¹)	4,0	7,6	1,3	1,1
S _{HC} (%)	57,0	29,2	53,8	94,2
S _{PO} (%)	3,3	2,3	11,8	2,9
S _{CO₂} (%)	39,7	68,5	34,3	2,9
oléfines (%) dans les HC	29,5	5,3	39,3	31,8

Conditions opératoires : T = 250°C ; P_i = 50 b ; H₂/CO = 1 ;
tps = 1 h ; solvant o.terphényl = 50 g
système statique.

De l'examen de ce tableau, il ressort que :

- la combinaison "Co(acac)₂ - AlEt₃" donne les résultats les plus satisfaisants.
- les gammes de produits de synthèses sont identiques quelque soit le catalyseur
 - aucun hydrocarbure > C₉
 - aucun alcool > C₄

- le système " $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-NaBH}_4$ " transforme le monoxyde de carbone en CO_2 . Un essai effectué en présence d'un ajout d'acétylacétonate d'aluminium au moment de la préparation du catalyseur (tableau 26) semble affirmer que la présence d'aluminium n'a pas un rôle capital dans ce type de catalyse. De plus la réduction électrochimique du $\text{Co}(\text{acac})_2$ s'est effectuée en absence d'aluminium et le catalyseur obtenu donne d'assez bonne sélectivité en α oléfines. Toutefois cette constatation reste à vérifier par une recherche poussée du rôle de l'aluminium au cours de la formation des particules de catalyseurs.

Tableau 26 : Influence de l'aluminium sur le système catalytique $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-NaBH}_4\text{-C}_4\text{H}_6$

catalyseur	$1\text{Co}(\text{acac})_2$ NaBH_4	$0,5\text{Co}(\text{acac})_2$ $0,5\text{Al}(\text{acac})_3$ NaBH_4+
TTG CO (%)	88,1	42,0
S_{HC} (%)	29,2	41,3
S_{PO} (%)	2,3	1,2
S_{CO_2} (%)	68,5	57,5
% oléfines dans les HC	5,3	8,8

Conditions expérimentales : $T = 250^\circ\text{C}$; $P_i = 50 \text{ b}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$
tps = 1 h

Des études réalisées avec le système " $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-LiAlH}_4/\text{THF-C}_4\text{H}_6$ ", il se dégage que :

L'augmentation du temps de réaction conduit à des résultats analogues à ceux obtenus avec le système $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$ (augmentation du méthane et du CO_2 , diminution des oléfines formées, augmentation de la conversion).

- en revanche, la formation des produits oxygénés diminue avec l'augmentation du temps de réaction.
- de plus, nous avons observé qu'à une augmentation de la température correspondait : une croissance de l'activité par ailleurs fonction croissante de la pression ainsi qu'une augmentation de la teneur en hydrocarbures (le méthane devenant majoritaire au détriment des oléfines) ainsi que celle en CO_2 .

4-4 INFLUENCE DU LIGAND

4-4-1 Effet du diène

*butadiène

Dans le tableau 27 sont regroupés les différents essais effectués avec ou sans butadiène.

Tableau 27 : Influence du butadiène

	pression atm		P = 50 b	
	avec	sans	avec	sans
TTG CO (%)	5 <	5	88,3	69,4
S_{HC} (%)	100	100	39,5	51,7
CH ₄ (%)	39,2	75	47	65
Oléfines %	45,5	6,7	4	7,3
S_{PO} (%)	E	E	0,5	0,2
S_{CO_2} (%)	E	E	60	48,1

Conditions opératoires : P_{atm} ; tps = 1 h ; T = 200°C } $\text{H}_2/\text{CO} = 1$
 $P = 50\text{b}$; tps = 1 h ; T = 250°C }

Nous constatons que l'influence du butadiène intervient au niveau de la sélectivité en hydrocarbures surtout à pression atmosphérique où la désactivation du catalyseur préparé sans butadiène est très rapide (figure 34) par rapport au catalyseur classique qui a fonctionné plusieurs mois (80).

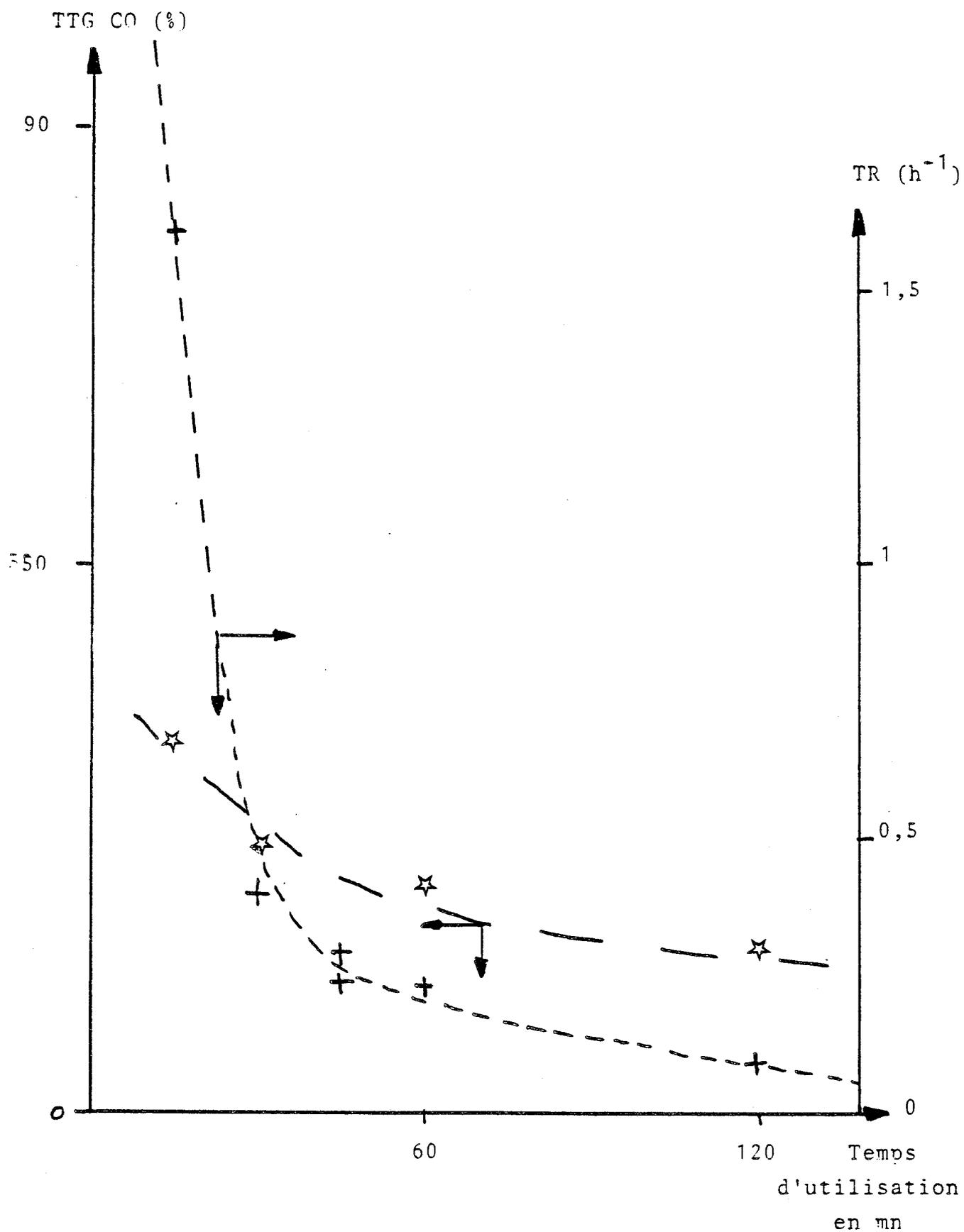


Figure 34 : Désactivation à pression atmosphérique du catalyseur préparé sans butadiène étude à 190°C

Ce fait est confirmé par l'étude de la taille des particules qui nous montrent que le cobalt préparé sans butadiène a une dimension moyenne supérieure à celui préparé en sa présence (tableau 28).

Tableau 28 : Répartition des particules

catalyseur au cobalt préparé	répartition des particules	
	petites et moyennes	grosses 120 Å
avec butadiène	43,7% (40 Å) ^o	56,3
sans butadiène	33,6% (50 Å) ^o	66,4

Nous pouvons en déduire que la taille des particules intervient sur la sélectivité des hydrocarbures (88) et surtout sur la formation du méthane ; d'une manière générale les grosses particules sont génératrices de méthane

*Isoprène

Les essais de préparation du catalyseur avec de l'isoprène n'ont pas été couronnés de succès, le diène ayant polymérisé dans le réacteur.

*Norbordaniène - 2,5

Le système $\text{Co}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3 - \text{norbordaniène}$ a donné dans les conditions réactionnelles ci-dessous :

- T = 250°C ; $P_i = 50 \text{ b}$; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; tps = 1 h,
système statique

Les résultats suivants :

- conversion 41(%) ; activité TR = 3,3 (h^{-1}).
- sélectivités : $\text{CO}_2 = 46\%$; HC = 51,4% ; PO = 2,6%.

- la teneur en oléfines dans les hydrocarbures étant de 4%, celle en méthane de 70%.

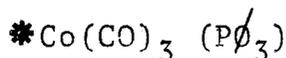
L'analyse des particules nous a montré que ce catalyseur ne présentait pas beaucoup de grosses particules (18,2% dont la taille est $> 120 \text{ \AA}$) ; les autres particules étant homogénéisées à 60 \AA . Le résultat surprenant de la sélectivité élevée en méthane est expliqué en partie par la taille moyenne qui est quand même supérieure à 60 \AA mais surtout par la teneur en cobalt métallique qui est dans ce cas supérieure (x6) à celle du catalyseur classique $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$.

Nous venons de voir une deuxième cause de la forte sélectivité en méthane ; la teneur en cobalt métallique. Il semble que le norbornadiène ne soit pas un très bon ligand pour ce type de préparation catalytique.

4-4-2 Triphénylphosphine



Nous avons essayé de générer une espèce réduite stabilisée par $\text{P}\phi_3$, les résultats négatifs obtenus lors des essais catalytiques ont été confirmés par l'analyse du catalyseur qui correspond à une espèce électriquement saturée ne contenant pas de cobalt métallique (analyse magnétique).



Les essais effectués avec le catalyseur issu de la décomposition thermique de $[\text{Co}(\text{CO})_3 \text{P}\phi_3]_2$ n'ont pas été concluants. Quoique plus actif que le précédent, il n'a pas une activité suffisante pour effectuer des bilans précis, la distribution des hydrocarbures peut néanmoins se résumer comme suit : CH_4 65% ; C_2H_6 13% ; C_3H_8 16% ; C_4H_{10} 4% ; $\text{C}_5\text{-C}_6$ 2%.

4-5 DECOMPOSITION DU COBALT CARBONYLE

Reprenant l'idée précédente, nous avons essayé de décomposer thermiquement (86,87) en phase liquide du dicobaltoctacarbonyle.

$\text{Co}_2 \text{CO}_8$ (11 m.mole) étant avec l'orthoterphényle dans l'autoclave sous gaz de synthèse la programmation de chauffe fût la suivante :

- augmentation de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ pendant 2 h.
- palier à 140°C , 1 h.
- augmentation de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 250°C .

Le catalyseur ainsi préparé ne commence à être actif qu'à partir de 225°C .

Dans le but de comparer la stabilité de ce catalyseur avec le système $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-Al}(\text{ethyl})_3$ -, nous avons travaillé dans les conditions standards.

Dans le tableau 29 sont reportés, les résultats obtenus avec le catalyseur après avoir effectué 15 fois la même réaction.

Tableau 29 : Stabilité du catalyseur en système statique

essai	1 ^{er}	15 ^{ème}
TTG CO (%)	24,3	18,4
TR (h ⁻¹)	1,48	1,12
S _{HC} (%) C ₁ -C ₈	59,2	84,3
% oléfines	(11,8)	(12,7)
% méthane	[51,2]	[52,7]
S _{CO₂} (%)	30,3	10,5
S _{PO} (%)	10,5	5,2

T = 250°C ; P_i = 50 b ; H₂/CO = 1 ; tps = 1 h

() % d'oléfines dans les hydrocarbures.

[] % de méthane dans les hydrocarbures

Nous constatons lors de la comparaison avec le système Co(acac)₂-AlEt₃ -  que :

- l'activité est plus faible (cf figure 16).
- la teneur en méthane (pratiquement invariable au cours des essais) est plus forte (cf tableau 10), ceci peut-être expliqué par la teneur en cobalt métallique plus importante (vérifié par les études magnétiques).
- la teneur en CO₂ est sensiblement similaire de même que la distribution des produits oxygénés.

Par contre lors de l'utilisation de ce catalyseur nous remarquons :

- une baisse d'activité au détriment de la production de CO_2 , phénomène identique au système étudié chapitre 3 (cf tableau 14).



CHAPITRE 5
HYDROCONDENSATION DU CO
EN PHASE GAZ

Nous avons vu dans le chapitre 4 l'importance et l'influence de la préparation du catalyseur sur l'activité et la sélectivité de la transformation en phase liquide du monoxyde de carbone en hydrocarbures.

Nous avons par suite jugé bon de tester ces catalyseurs en phase gazeuse et tenté de comparer leurs performances avec celles d'autres catalyseurs tels que le chromite de cuivre (81) et le "Cu-Zn" d'I.C.I (7).

5-1 MISE EN CONDITIONS DES CATALYSEURS

Le but de cette étude étant de vérifier les performances catalytiques des particules de cobalt extraites de la phase liquide, il nous a fallu mettre au point une méthode permettant leur récupération. Celle-ci est basée sur des lavages successifs du catalyseur à l'aide de benzène anhydre de manière à éliminer l'orthoterphényle des particules de cobalt.

5-1-1 Catalyseurs au cobalt

Nous avons effectué la plupart des tests en phase gaz sur le catalyseur issu de la réduction de $\text{Co}(\text{acac})_2$ par l'alkylaluminium puis stabilisé par le butadiène (noté Co_1) dont les performances ont été précédemment décrites (chapitre 3), ainsi que sur celui provenant de la décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en phase liquide (noté Co_2).

La mise en régime de ces deux catalyseurs a été faite sous un balayage constant (150 ml/mn) de "CO + H₂" (1/1). La montée en température (de 20°C à 200°C) s'est faite très lentement (5 h) et ce n'est qu'à 200°C que la pression a été progressivement amenée à 20 bar.

Le catalyseur a ensuite été porté à 250°C et conditionné plusieurs heures, avant usage, dans les conditions indiquées.

5-1-2 Catalyseur "Cu-Cr"

Ce chromite de cuivre (Cu/Cr = 1), préparé dans le groupe de catalyse hétérogène du P^r BONNELLE, a été maintenu à 395°C pendant 4 heures sous courant d'azote puis mis en condition selon le protocole ci-dessous :

- balayage (150 ml/mn) "CO + H₂" (1/1) de la pression atmosphérique à 10 b durant 3 heures ceci à la température de 150°C.
- palier 10 b, 150°C, 150 ml/mn, 2 h ; suivi d'une élévation progressive de la température à 220°C.

De fait, on constate que le catalyseur ne commence à être actif qu'à partir de 300°C.

5-1-3 Catalyseur "I.C.I"

Ce catalyseur constitué d'un mélange d'oxydes de cuivre zinc et aluminium (7), est préalablement traité à l'hydrogène (1 atm) de 20°C à 250°C pendant 5 heures.

5-2 RESULTATS ET COMMENTAIRES

Les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales analogues d'hydrocondensation du monoxyde de carbone sont exposés dans le tableau 30.

Dans celui-ci figurent : la conversion du monoxyde de carbone, la sélectivité globale des différents produits de synthèse ainsi que les sélectivités internes aux hydrocarbures et aux produits oxygénés.

Tableau 30: Hydrocondensation du monoxyde de carbone
en phase gaz

Catalyseur	Co ₁ (Co(acac) ₂)	Co ₂ (Co ₂ Co ₈)		Cu-Cr	Cu-Zn-Al (I.C.I)
T(°C)	250	250	250	350 ^(a)	250
H ₂ /CO	1	1	1	1	1
P (b)	20	20	20	10	10
m/F (mg.h/1)	59	27	81	38,3	37
TTG CO (%)	1,81	1,03	1,52	17,4	0,5
S _{HC} (%)	95,6	98	91,4	86,8	traces
S _{PO} (%)	4,4	2	8,6	1	traces
S _{CO₂} (%)	0	0	0	12,2	traces
CH ₄	70,5	39,0	42,0	67,2	90
alcanes C ₂ -C ₈	22,9	20,1	16,1	16,3	5
oléfines C ₂ -C ₈	6,6	40,9	41,9	16,5	5
CH ₃ OH	82,10	67,7	58,7	98,1	95
C ₂ H ₅ OH	17,90	32,3	26,9	1,9	5
C ₃ H ₇ OH	traces	-	8,0	-	-
acétaldehyde	-	-	6,4	-	-

(a) CuCr₂O₄ n'est pas actif à 250°C.

5-2-1 Catalyseur Co₁

Les particules de cobalt générées en réduisant du Co(acac)₂ par AlEt₃ en présence de butadiène sont effectivement actives vis à vis du mélange "CO + H₂" en phase gaz.

La distribution des hydrocarbures est semblable à celle obtenue en phase liquide.

Dans ces conditions non optimisées, l'absence de dioxyde de carbone confirme les hypothèses déjà formulées (chapi- tre 3) à savoir qu'en régime dynamique la réaction du "gaz à l'eau" est pratiquement inexistante.

5-2-2 Catalyseur Co₂

Ces particules activent la réaction d'hydrocondensation du gaz de synthèse. Si elle est légèrement moins importante qu'avec le catalyseur Co₁, la sélectivité en oléfines est en revanche nettement plus élevée .

Lorsque nous diminuons le débit ($m/F \uparrow$), l'activité croît ainsi que la sélectivité en produits oxygénés.

Nous constatons par ailleurs que la gamme en alcools augmente, la teneur en oléfines demeurant inchangée. Lors de ces essais, le gaz carbonique n'a pas été détecté.

5-2-3 Catalyseur "Cu-Cr"

L'activité du catalyseur est négligeable à 250°C mais devient importante à 350°C ; bien que cette température soit élevée, la sélectivité interne aux hydrocarbures est plus intéressante qu'avec l'échantillon Co₁. Le catalyseur est par ailleurs plus sélectif en méthanol mais l'est malheureusement aussi de façon non négligeable en anhydride carbonique.

5-2-4 Catalyseur "Cu-Zn-Al"

Les essais effectués sur le catalyseur I.C.I entre 200 et 250°C n'ont donné lieu qu'à de très faibles activités. Dans ces conditions expérimentales, la distribution des produits synthétisés n'a pu être appréciée.

5-3 COMPARAISON AVEC LA PHASE LIQUIDE

La comparaison est difficile puisqu'en phase liquide des essais en régime dynamique n'ont pu être effectués dans des conditions technologiques satisfaisantes. Néanmoins les résultats consignés dans le tableau 31 correspondent à un fonctionnement du catalyseur en phase liquide dans des conditions assez voisines de celles appliquées en phase gaz.

Tableau 31 : Comparaison des performances catalytiques du Co_1 en phase gaz et phase liquide

Phase	Liquide	Gaz
régime masse (mg)	statique 500	dynamique 76
P (b)	25	20
TTG CO (%)	37,03	1,81
S_{HC} (%)	80,5	95,6
S_{PO} (%)	8,5	4,4
S_{CO_2} (%)	11,0	0
CH_4	51,1	70,5
alcanes $\text{C}_2\text{-C}_8$	27,2	22,9
oléfines $\text{C}_2\text{-C}_8$	21,7	6,6
CH_3OH	32,1	82,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	38,8	17,9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	13,6	-
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	5,6	-
autres	9,9	-

$T = 250^\circ\text{C}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$

A la vue de ces résultats, il ressort assez nettement que :

- une différence d'activité existe en faveur de la phase liquide.
- en phase gaz le cobalt est plus sélectif en C_1 (méthane et méthanol) qu'il ne l'est en phase liquide où il favorise par contre la formation de CO_2 .
- en phase liquide le cobalt conduit à une gamme plus large d'hydrocarbures assez riche en oléfines ainsi qu'à un mélange d'alcools linéaires allant jusqu'au butanol-1.

5-4 CONCLUSION

Cette étude nous montre que les particules de cobalt sont actives en catalyse hétérogène à la fois en phase gaz et en phase liquide. L'emploi de celle-ci semble favoriser la synthèse des hydrocarbures ($>C_1$) et des produits oxygénés. De par son rôle de transfert de chaleur, le solvant semble donc diminuer la teneur des produits en C_1 et favorise celle des produits supérieurs (dans une certaine limite) par un processus de croissance de chaîne.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur ce catalyseur à base de cobalt en phase liquide a été réalisée sous pression dans des conditions statiques.

L'influence des différents paramètres (T° , pression, rapport H_2/CO , temps de réaction, préparation, ...) a été étudiée dans le but de favoriser la production sélective des hydrocarbures insaturés. Cette optimisation a permis d'obtenir des sélectivités de l'ordre de 50% en α oléfines dans la coupe C_2^+ .

Les résultats obtenus semblent montrer que les oléfines sont des produits primaires de la réaction, mais rien n'indique qu'il en est de même pour les produits oxygénés dans ces conditions.

Les informations obtenues au cours de ce travail préliminaire sur le nouveau catalyseur préparé par synthèse du type ZIEGLER pour la formation sélective d'hydrocarbures éthyléniques ont permis de définir les conditions réactionnelles optimales susceptibles d'être appliquées industriellement (89).

De plus un des avantages certains de ce type de catalyseur consiste à obtenir une gamme très restreinte d'hydrocarbures, de chaîne inférieure ou égale à 8 atomes de carbone, celle en produits oxygénés (alcools) se limite à 4 atomes de carbone.

Un système dynamique-phase liquide réunirait les conditions réactionnelles favorisant ces sélectivités, des études ultérieures seraient donc à envisager avec ce type de réacteur.

L'analyse des catalyseurs et notamment la détermination de la taille des particules a permis de dégager une corrélation sélectivité-taille : les meilleurs résultats sont obtenus avec des catalyseurs dont la taille moyenne des particules est de l'ordre de 40 \AA et dont la teneur en grosses particules ($> 120 \text{ \AA}$) n'est pas trop importante.

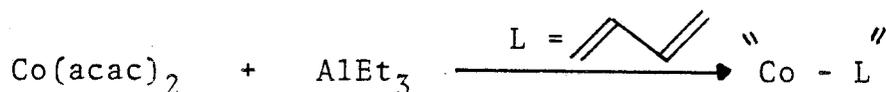
Par ailleurs une extrapolation de cette réaction en phase gaz à l'aide du catalyseur sans solvant a permis de montrer que si l'activité s'avère moins importante, la sélectivité en α oléfines est néanmoins conservée d'autant qu'en régime dynamique la formation de CO_2 est évitée. Il n'est donc pas interdit de penser qu'avec ce nouveau système catalytique la faisabilité industrielle d'un processus F.T sélectif en α oléfines légères pourrait être ainsi envisagée.

RESUME

La synthèse FISCHER-TROPSCH a connu depuis quelques années un regain d'intérêt certain, eu égard à la crise pétrolière de 1973.

Dans ce mémoire, nous relatons des travaux relatifs à la synthèse catalytique sélective d'hydrocarbures (alcanes et oléfines) et de produits oxygénés par la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de cobalt.

Cette production sélective s'accompagne d'une réduction sensible de la longueur de chaîne ($n \leq 8$) grâce à la mise au point d'un système inédit opérant en système statique en phase liquide sous pression et généré par réduction d'un sel de cobalt en présence de butadiène :



Après une mise au point poussée de l'analyse des produits issus de cette catalyse, l'influence des divers paramètres réactionnels (T° , pression, rapport H_2/CO , temps de réaction...) a été étudiée dans le but de favoriser la production sélective des hydrocarbures insaturés. Cette optimisation a permis d'obtenir des sélectivités de l'ordre de 50% en α oléfines dans la coupe C_2^+ .

Mots clés : - synthèse FISCHER-TROPSCH
 - catalyse
 - cobalt
 - hydrocondensation
 - phase liquide
 - oléfine

SUMMARY

The FISCHER-TROPSCH synthesis has found regained interest due to the 1973 oil crisis.

In this thesis, we will discuss works relating to selective catalytic synthesis of hydrocarbons (alkane and olefin) and of oxygenated products by the reaction of hydrocondensation of carbon monoxide.

This selective production is accompanied by a noticeable reduction in chain length ($n \leq 8$) made possible through the perfecting of a new system operating as a steady state in pressurized liquid phase and generated by reduction in a cobalt salt in the presence of butadiene :



After careful clarification of analysis of products resulting from this catalysis, the influence of different reactional parameters (T° , pressure, H_2/CO ratio, reaction time...) has been studied for the purpose of promoting the selective production of insaturated hydrocarbons, this optimization has made it possible to obtain selectivities of approximately 50% in α olefin in a C_2^+ cut.

Key words : - FISCHER-TROPSCH synthesis
 - catalysis
 - cobalt
 - hydrocondensation
 - liquid phase
 - olefin

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) - A.DELUZARCHE, R.KIEFFER, J-P.HINDERMANN, G.JENNER
A.KIENNEMANN, G.LEFEBVRE et A.CHAUVEL
Actualité chimique 12, 23, (1982)
- (2) - R.P.A SNEEDEN
Actualité chimique 1, 31, (1979)
2, 22, (1979)
- (3) - M.E.DRY (Sasol)
Information chimie 33, 164, (1977)
- (4) - a) C.D.FROHNING et B.CORNILS (Ruhrchemie, AG)
Hydrocarbon processing 53, 143, (1974)
- b) B.BUSSEMEIER, C.D.FROHNING et B.CORNILS (Ruhrchemie, AG)
Hydrocarbon processing 11, 105, (1976)
Erdol.u.Köhle 30-3, 137, (1977)
- c) D.COMMEREUC, Y.CHAUVIN, F.HUGUES et J.M.BASSET
J.Chem.Soc.Chem.Commun 154, (1980)
- d) C.B.MURCHISON et D.A.MURDICK (Dow chemical Co)
Hydrocarbon processing 1, 159, (1981)
- e) M.PAPADOPOULOS, R.KIEFFER et A.DELUZARCHE
Bull.Soc.Chim.Fr n° 3-4, 159, (1982)
- f) D.FRAENKEL et B.C.GATES
J.Amer.Chem.Soc 102, 2478, (1980)
- g) V.U.S.RAO et R.J. GORMLEY
Hydrocarbon processing 11, 139, (1980)
- (5) - a) A.SUGIER et E.FREUND (I.F.P)
U.S.Patent 4122110 (1978)
- b) P.COURTY, J.P.ARLIE, A.CONVERS, P.MITITENKO, A.SUGIER
Actualité chimique 11, 19, (1983)
- (6) - L.I.SHOER et J.SCHWARTZ
J.Amer.Chem.Soc 99, 5831, (1977)

- (7) - Impérial Chemical Industries ltd
brevet Fr n° 1489682 (1966)
- (8) - a) R.L.PRUETT (Union Carbide)
U.S.Patent 3957857 (1976)
- b) R.L.PRUETT et W.E.WALTER
U.S.Patent 3833634 (1974)
- (9) - R.J.ARGAVER et G.R.LANDOLT (Mobil Oil Corp)
U.S.Patent 3702886 (1972)
- (10) - a) C.D.CHANG et A.J.SILVESTRI
J.Catal 47, 249, (1977)
- b) C.D.CHANG, W.H.LANG et R.L.SMITH
J.Catal 56, 169, (1979)
- c) C.D.CHANG, W.H.LANG et A.J.SILVESTRI
J.Catal 56, 268, (1979)
- (11) - C.D.FROHNING, H.KÖLBEL, M.RALEK, W.ROTTIG, F.SCHNUR
et H.SCHULZ
in chemierohstoffe ans kohle, Ed J.Falbe, G.thieme
Verlag.STUTTGART, 219,299, (1977)
- (12) - H.KÖLBEL et M.RALEK
Catal.Rev.Sci.Eng 21(2), 225-274, (1980)
- (13) - M.BLANCHARD et R.BONNET
Bull Soc Chim Fr n°1-2, 7, (1977)
- (14) - D.VANHOVE, P.MAKAMBO et M.BLANCHARD
J.Chem.Soc.Chem.Commun 605, (1979)
- (15) - D.VANHOVE, P.MAKAMBO et M.BLANCHARD
J.Chem.Res (M) 4121-4132, (1980)

- (16) - M.BLANCHARD, D.VANHOVE et A.DEROUAVULT
J.Chem.Res (S) 404, (1979)
(M) 4756, (1979)
- (17) - M.BLANCHARD, D.VANHOVE, A.MORTREUX et F.PETIT
J.Chem.Soc.Chem.Commun 908, (1980)
- (18) - M.BLANCHARD, D.VANHOVE, A.MORTREUX et F.PETIT
Nouveau J de Chimie vol 5, n° 4, 205, (1981)
- (19) - a) H.H.STORCH
Adv Catal 1, 115, (1948)
- b) H.H.STORCH, N.GOLUMBIC et R.B.ANDERSON
"the F.T and related synthesis"
Eds J.WILEY New-York (1951)
- c) B.H.WEIL et J.C.LANE
"the technologie of the F.T process"
Constable & Co, ltd, London, (1949)
- d) H.PICHLER
Adv Catal 4, 271, (1952)
- e) 27 b page 447
- (20) - P.SABATIER et J.B.SENDERENS
C.R.Hebd.Séance.Acad.Sci 514 (1902)
- (21) - E.I.ORLOV
Zh.Russ.Khim.Ora.Chast.Khim 40, 1588, (1908)
- (22) - Badische Anilin - Soda Fabrik (BASF)
German Patents 293787 (1913)
295202 (1914)
295203 (1914)
- (23) - F.FISCHER et H.TROPSCH
Brennstoff Chem 4, 276, (1923)
5, 201, (1924)
7, 97, (1926)

(24) - K.MEYER et F.FISCHER
Brennstoff Chem 12, 225 (1931)

(25) - a) F.FISCHER et H.PICHLER
German Patent 731295 (1936)

b) H.PICHLER
Brennstoff Chem 19, 226 (1938)

PICHLER montre qu'avec le ruthénium en synthèse F.T, le gaz de synthèse peut être converti en "cires" identifiées comme étant des polymères linéaires semblables au polyéthylène de type ZIEGLER

(26) - F.MARTIN
Erdol.u.Köhle 1(1), 26, (1948)

(27) - a) H.LEMKE
"Utilisation de l'oxyde de carbone comme matière première dans la synthèse organique industrielle"
Conférence à Aussois 9 avril 1975 (G.E.CAT)

b) H.PICHLER et A.HECTOR
Kirk-Othmer Encycl-Chem-Technol 2nd ed, 4, 446, (1964)

(28) - T.E.WARREN
"Inspection of hydrogenation and F.T plants in West Germany during september 1945"
British Intelligence Objectives, Final report n° 82

(29) - A.J.V.UNDERWOOD
Ing and Eng chem Vol 32, n°4, 449, (1940)

(30) - G.QUESSON et COLL (Ets KUHLMANN-Pas de calais)
brevet Fr 1036517 8 sept 1953

(31) - a) G.RINGWALD
"Gazeification du charbon : quels choix"
Information chimie 206, 147, (1980)

b) Dans un context régional, il faut noter les résultats des essais de gazeification souterraine du charbon Nord économique 42, 17, (1977)

- (32) - a) P.BILOEN et W.M.H.SACHTLER
Adv in Catalysis 30, 165, (1981)
- b) C.K ROFER-DEPOORTER
Chem Rev 81, 447-474, (1981)
- c) P.BILOEN
Recueil of the J of Royal Neth Chem Soc 99, 33, (1980)
- d) A.DELUZARCHE, J.P.MINDERMANN, R.KIEFFER, J.CRESSELY
et KIENNEMANN
Bull Soc Chim Fr 9-10, 329, (1982)
- (33) - S.R.CRAXFOR et E.K.RIDEAL
J.Chem.Soc 1604-1614, (1939)
- (34) - Y.T.EIDUS
Bull.Acad.Sci U.R.S.S classe sci chim, 65, (1943)
- (35) - Y.T.EIDUS
Russian Chemicals reviews, 36, 338, (1967)
- (36) - M.A.VANNICE
Catal.Rev.Sci.Eng, 14(2), 153-191 (1976)
- (37) - H.PICHLER et H.SCHULZ
Chem.Ing.Tech 42, 1162-1174 (1970)
- (38) - H.STERNBERG et I.WENDER
Proc Intern Conf Coordin Chem LONDON S 53/54 (1959)
- (39) - P.R.WENTRCEK, B.J.WOOD et H.J.WISE
J.catal 43, 363, (1976)
- (40) - M.ARAKI et V.PONEC
J.catal 44, 439, (1976)
étude ^{13}CO sur catalyseur à base de nickel
- (41) - J.W.A.SACHTLER, J.M.KOOL et V.PONEC
J.catal 56, 286, (1979)
étude ^{13}CO sur catalyseurs à base de Ru et Co

- (42) - J.A.RABO, A.P.RISCH et M.L.POUTSMA
J.catal 53, 295-311, (1978)
- (43) - P.BILOEN, J.N.NELLE, W.M.H.SACHTLER
J.catal 58, 95-107 (1979)
carbone de surface incorporé dans les HC démontré par ^{13}C .
- (44) - K.KISHI et M.W.ROBERTS
J.Chem.Soc.Far.Trans I, 71, 1715, (1975)
le sulfure inhibe la dissociation de CO
- (45) - a) G.BRODEN, T.N.RHODIN, C.BRUCHNER, R.BENBUW et Z.HURYCK
Surface Sci 59, 593, (1976)
- b) J.R.KATZER, A.W.SLEIGHT, P.GAJARDO, J.B.MICHEL,
E.F.GLEASON et S.MC.MILLAN
Far disc of the Chem Comm 72, 121-133 (1981)
- (46) - W.A.A VAN BARNEVELD et V.PONEC
J.catal 51, 426-430 (1978)
- (47) - G.HENRICI-OLIVE et S.OLIVE
Angew.Chem.Int.Ed.Engl 15, 136, (1976)
- (48) - C.MASTERS
Adv in Organometallic chem 17, 61, (1979)
- (49) - R.EISENBERG et D.E.HENDRIKSEN
Adv in Catalysis 28, 79, (1979)
- (50) - W.A.HERRMANN
Angew chem Int Ed Engl 21, 117-130, (1982)
- (51) - J.P.COLLMANN et S.R.WINTER
J.Am.Chem.Soc, 95, 4089, (1973)
- (52) - C.P.CASEY et S.M.NEUMANN
J.Am.Chem.Soc 98, 5395, (1976)
- (53) - T.J.COLLINS et W.R.ROPER
J.Chem.Soc.Chem.Commun 1044, (1976)

- (54) - D.R.FAHEY
J.Am.Chem.Soc 103, 136, (1981)
- (55) - B.B.WAYLAND et B.A.WOODS
J.Chem.Soc.Chem.Commun 700, (1981)
- (56) - B.B.WAYLAND, B.A.WOODS et R.PIERCE
J.Am.Chem.Soc 104, 302, (1982)
- (57) - B.D.DOMBEK et A.M.HARRISON
J.Am.Chem.Soc 105, 2485-2486, (1983)
- (58) - F.CALDERAZZO
Angew.chem.Int.Ed.Engl 16, 299, (1977)
- (59) - C.P.CASEY et S.M.NEUMANN
J.Am.Chem.Soc 99, 1651, (1977)
- (60) - J.R.BLACKBOROW, R.J.DARODA et G.WILKINSON
Coordination Chemistry Reviews 43, 17-38 (1982)
- (61) - R.KAISER
Gas Chromatography vol 3 ed butterworths LONDON (1963)
- (62) - J.A.DALMON Thèse
Université Claude Bernard LYON (1971)
- (63) - P.J.FLORY
"Principes of Polymer Chemistry" Cornell University Press
Ithaca p 318 (1967)
- (64) - H.PICHLER, H.SCHULZ et M.ELSTNER
Bernst chem 48, 78, (1967)
- (65) - M.F.SLOAN, A.S.MATLACK et D.S.BRESLOW
J.Am.Chem.Soc 85, 4014, 1963)
- (66) - D.GALL, E.J.GIBSON et C.C.HALL
J.appl.chem p 371, 2-july (1952)

- (67) - W.T.OSTERLOH, M.E.CORNELL et R.PETTIT
J.Am.Chem.Soc, 104, 3759, (1982)
- (68) - A.T.BELL
Catal.Rev-Sci.Eng 23, 203, (1981)
- (69) - M.E.FAKLEY-R.A.HEAD
Applied Catalysis 5, 3-18 (1983)
- (70) - F.L.KESTER
Am.Chem.Soc.Div.Fuel.Chem.Preprints 19(1), 146 (1974)
- (71) - J.W.RATHKE et H.M.FEDER
J.Am.Chem.Soc, 100, 3623, (1978)
- (72) - M.J.CHEN, H.M.FEDER et J.W.RATHKE
J.Am.Chem.Soc 104, 7346, (1982)
- (73) - J.GAUTHIER-LAFAYE, R.PERRON, Y.COLLEUILLE
Actualité Chimique 11, 11, (1983)
- (74) - M.ROPER et H.LOEVENICH
"The homologation of methanol" W.Keim (ed)
Catalysis in C₁ chemistry 105-134 copyright 1983 Reidel
Publishing Co
- (75) - BUM JONG AHN, J.ARMANDO, G.PEROT et M.GUISNET
C.R.Acad.Sc, t 288, c 245 (1979)
- (76) - M.BLANCHARD, D.VANHOVE, R.M.LAINE, F.PETIT et A.MORTREUX
J.Chem.Soc.Chem.Commun 571 (1982)
- (77) - C.D.CHANG
"Hydrocarbons from methanol"
Chemical Industries V : 10, Marcel Dekker Inc N-Y
- (78) - M.BLANCHARD, D.VANHOVE, A.MORTREUX, M.SIMON, E.UCCIANI
P.CANESSON, F.PETIT
"Catalytic reactions of one carbon molecules"
International Symposium BRUGES 1-4 june 1982

- (79) - T.A.MITSUDO, Y.KOMIYA, Y.WATANABE
Chemistry Letters p 295-298, (1982)
- (80) - D.VANHOVE, M.BLANCHARD (communication personnelle)
- (81) - ce test catalytique a été effectué avec un catalyseur
Cu-Cr 1/1 préparé et étudié dans le groupe de catalyse
hétérogène du P^r BONNELLE à LILLE
- (82) - O.SOCK, P.LEMOINE et M.GROSS
Electrochimica acta 26, 99-109, (1981)
- (83) - D.de.MONTAUZON, R.POILBLANC, P.LEMOINE et M.GROSS
Electrochimica acta 23, 1247, (1978)
- (84) - A.O.O RAUTAVUOMA
"The hydrogénation of carbon monoxide on cobalt catalysts"
Ph D thesis Eindhoven 1979- p 122
- la même constatation a été faite sur un catalyseur au
cobalt en catalyse hétérogène
- (85) - R.E.DESSY, F.E.STARY, R.B.KING, M.WALDROP
J.Am.Chem.Soc 88, 471, (1966)
- (86) - A.S.LISSITSIN, V.L.KOUZNETOV, A.V.GOLOVIN et U.I.ERMAKOV
"Les catalyseurs au cobalt obtenus par pyrolyse de Co₂
(CO)₈."
Colloque Franco-Sovietique de la Catalyse
NOVOSSIBIRSK-URSS
- (87) - D.R.FAHEY
"Synthesis gaz conversion to ethanol and other alcohols.
catalyzed by cobalt carbonyl"
symposium on alternate feedstocks for petrochemicals
SAN-FRANCISCO August 24, 1980
- (88) - H.H.NIJS et P.A.JACOBS
J.catal,65, 328, (1980)



(89) - Société Chimique des Charbonnages de France

M.SIMON, F.PETIT et M.BLANCHARD

Fr Demande 8406923 4 mai 1984

J.C.CARLU, C.CASEY, M.SIMON et F.PETIT

Fr Demande 8408124 24 mai 1984

C.BECHADERGUE, P.CANESSON, M.SIMON et M.BLANCHARD

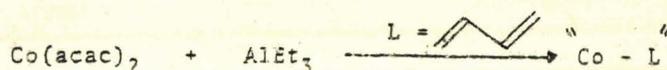
Fr Demande 8409946 25 juin 1984

RÉSUMÉ

La synthèse FISCHER-TROPSCH a connu depuis quelques années un regain d'intérêt certain, en égard à la crise pétrolière de 1973.

Dans ce mémoire, nous relatons des travaux relatifs à la synthèse catalytique sélective d'hydrocarbures (alcane et oléfines) et de produits oxygénés par la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de cobalt.

Cette production sélective s'accompagne d'une réduction sensible de la longueur de chaîne ($n \leq 8$) grâce à la mise au point d'un système inédit opérant en système statique en phase liquide sous pression et généré par réduction d'un sel de cobalt en présence de butadiène :



Après une mise au point poussée de l'analyse des produits issus de cette catalyse, l'influence des divers paramètres réactionnels (T° , pression, rapport H_2/CO , temps de réaction...) a été étudiée dans le but de favoriser la production sélective des hydrocarbures insaturés. Cette optimisation a permis d'obtenir des sélectivités de l'ordre de 50% en oléfines dans la coupe C_2^+ .

Mots clés : - synthèse FISCHER-TROPSCH
- catalyse
- cobalt
- hydrocondensation
- phase liquide
- oléfine