

N° d'ordre 366

50376  
1985  
209

50376  
1985  
209

# THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

Pour obtenir le titre de  
DOCTEUR INGENIEUR

Par

ALAIN SOYEZ  
ingénieur E.N.S.C.L



---

Hydrocondensation du monoxyde de carbone catalysée en phase  
liquide par des espèces  
à base de fer

---

Soutenue le 30 avril 1985 devant la commission d'examen

MM. C. LOUCHEUX président

F. PETIT rapporteur

A. MORTREUX  
JM. LEROY } examinateurs

M. VANDEWÆSTYNE membre invité

En hommage à

Monsieur le Professeur Francis PETIT  
de l'Université de LILLE I

qui a inspiré et dirigé ce travail

A ma femme,

A Sylvain, ...

A mes parents,  
A ma famille.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de LILLE I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour avoir inspiré et guidé mes travaux.

Je remercie Monsieur C. LOUCHEUX Professeur à l'E.N.S.C.L., d'avoir accepté de présider ce Jury ainsi que Messieurs J.M. LEROY et A. MORTREUX, Professeurs à l'E.N.S.C.L., d'avoir bien voulu y siéger afin de juger le travail présenté.

Monsieur M. VANDEWOESTYNE, Directeur de l'Agence NORD de la Société SCORI, représente ici le monde industriel. Je le remercie vivement d'avoir accepté de participer à ce Jury.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur MORTREUX qui m'a donné le goût de la recherche et fait bénéficier de ses conseils et de son expérience tout au long de ma présence dans le Laboratoire.

J'ai été très heureux de réaliser une partie de mes travaux en collaboration avec Messieurs C. CAZE et J.C. CARLU, chercheurs du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire dirigé par le Professeur C. LOUCHEUX.

Je remercie mes camarades de Laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils y font régner et pour l'aide efficace que j'ai trouvée auprès d'eux. Qu'ils soient assurés de tout mon amitié.

Mes remerciements vont également à l'A.N.R.T. et à la Société C.D.F. Chimie qui nous ont apporté leur aide sous forme d'une allocation de recherche et d'une action thématique programmée.

Je ne saurais également oublier le personnel technique de l'E.N.S.C.L., et tout particulièrement MR. MOREAU, qui ont toujours répondu efficacement à mes besoins.

Je souhaite enfin assurer de ma reconnaissance le personnel de la SCORI et son Président Directeur Général, Monsieur D. BERNARD, qui m'ont accueilli parmi eux dès la fin de mes travaux de recherche.

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,  
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,  
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,  
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,  
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. RUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. SOUCHELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, Industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire riques
M. MAIZIFRES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis  
M. WARTEL Michel  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN Justin Nicole  
M. MORTREUX André

Spectrochimie Infrarouge et Raman  
Chimie Inorganique  
Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre  
Catalyse organique et organometallique

PLAN

## A - INTRODUCTION

## B - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1. Généralités

### 2. Synthèse des "monomères" : méthane et méthanol

### 3. Synthèse Fischer - Tropsch

3.1. Mécanismes à base de composés "métal-carbures", "métal carbènes" ou "métal-hydroxycarbènes".

3.2. Mécanismes de condensation d'espèces carbènes ou hydroxy-carbènes de surface

3.2.1. Mécanisme sans prédissociation du monoxyde de carbone

3.2.2. Mécanisme avec prédissociation du monoxyde de carbone

3.3. Mécanismes d'insertion de CO mettant en jeu des composés "métal-alkyles" ou "métal-alkoxy".

3.4. Mécanismes "métal-oxydes"

### 4. Réactions simultanées à la synthèse Fischer - Tropsch

4.1. Disproportionation de CO

4.2. Equilibre du gaz à l'eau

4.3. Méthanation

4.4. Isosynthèse

4.5. Synthèse Kölbel - Engelhardt

## C - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### 1. Rampe et réaction

### 2. Solvants et réactifs

### 3. Méthode de préparation du catalyseur

3.1. Catalyseurs de type "homogène" ou en suspension

3.2. Catalyseurs supportés sur copolymère poreux

### 4. Mise en oeuvre de la réaction catalytique

4.1. Etudes réalisées en régime statique

4.2. Etudes réalisées en régime dynamique

## 5. Méthodes d'analyse

- 5.1. Dosage du méthane et des gaz permanents par C.P.V. avec détection catharométrique
- 5.2. Dosage des hydrocarbures par C.P.V. avec détection par ionisation de flammes
- 5.3. Dosage des produits oxygénés

## 6. Définitions

- 6.1. Taux de conversion : TTU, TTG
- 6.2. Sélectivité
- 6.3. Turnover global : TG
- 6.4. Turnover rate : TR

## D - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

### 1. Catalyseurs en suspension à base de métaux du Groupe VIII B

#### 1.1. Influence de la température

- 1.1.1. Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures
- 1.1.2. Comparaison de l'activité catalytique des différents métaux étudiés

#### 1.2. Influence de la pression

### 2. Catalyseurs en suspension à base de fer

#### 2.1. Etudes réalisées dans les conditions statiques

- 2.1.1. Evolution des sélectivités avec les conditions réactionnelles
- 2.1.2. Etudes cinétiques
  - 2.1.2.1. Evolution de la pression
  - 2.1.2.2. Evolution de l'activité
  - 2.1.2.3. Evolution des sélectivités

#### 2.2. Etudes réalisées dans les conditions dynamiques

- 2.2.1. Sélectivités des produits formés en fonction du temps de contact
- 2.2.2. Comparaison des performances dans les conditions statiques et dynamiques

2.2.2.1. Sélectivités

2.2.2.2. Conditions optimales d'obtention des produits

2.2.2.3. Activité

2.3. Essais à blanc - Produits issus des réactifs introduits initialement

2.3.1. Etude du catalyseur

2.3.2. Essais effectués sous H<sub>2</sub>

2.3.3. Nature catalytique de l'espèce à base de fer en suspension

3. Catalyseurs à base de fer supportés sur copolymères poreux

3.1. Méthode de préparation et conditions d'analyse des copolymères

3.1.1. Synthèse des copolymères macroporeux

3.1.2. Caractérisation

3.1.2.1. Surface spécifique

3.1.2.2. Volume poreux

3.1.2.3. Rayon maximum et rayon moyen des pores

3.2. Copolymères utilisés lors des essais catalytiques

3.2.1. Nature et caractéristiques texturales des copolymères utilisés

3.2.2. Etudes texturales des supports après les essais catalytiques

3.2.3. Stabilité thermique

3.3. Résultats obtenus

3.3.1. Activité et sélectivité

3.3.1.1. Résultats obtenus à pression faible

- Activité
- Sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures
- Répartition des hydrocarbures
- Sélectivités des produits

3.3.1.2. Influence de la pression

#### 4. Catalyseur à base d'oxyde de fer en suspension

##### 4.1 Préparation

##### 4.2 Activité

##### 4.3 Sélectivités

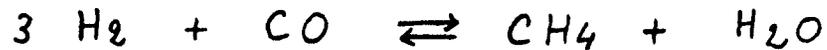
#### E. Conclusions et perspectives

#### F. Bibliographie

A\_ INTRODUCTION

Le charbon, dont les réserves mondiales sont énormes est destiné à devenir un jour ou l'autre la plus importante source d'énergie de la planète. A ce jour, il est utilisé soit à l'état fossile ou après transformation en tant que combustibles (hydrocarbures, alcools ...). L'hydrogénation du monoxyde de carbone à l'aide de catalyseurs hétérogènes permet l'obtention de ce type de produits.

- Ainsi après 80 ans le nickel, généralement supporté sur des matériaux tels que l'alumine demeure encore le métal de choix pour catalyser la réaction de méthanation :



- La synthèse catalytique du méthanol :



mise initialement au point par la B.A.S.F. qui utilisait un catalyseur  $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (3/1) dans des conditions sévères (250 - 400°C, 100 - 600 bars) est désormais réalisée avec des catalyseurs à base d'oxyde de zinc et de cuivre (1 à 5) supportés ou non sur alumine.

Ces catalyseurs plus actifs permettent l'emploi de pressions et de températures plus basses (50 - 100 bars, 230 - 250°C) mais demeurent sensibles aux composés soufrés.

- Au début des années 1920, les allemands FISCHER et TROPSCH réalisèrent la synthèse d'hydrocarbures lourds en utilisant un catalyseur à base de fer alcalinisé (6), (7). Pendant la seconde guerre mondiale, l'accent fut porté sur la conversion du charbon en fuel (8).

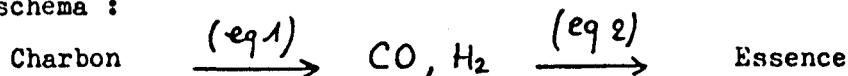
Cette réaction fut ensuite délaissée jusqu'en 1973, date du premier choc pétrolier, où elle bénéficia d'un certain regain d'intérêt en tant que source potentielle d'énergie.

A l'heure actuelle, l'Afrique du Sud joue dans ce domaine un rôle de pionnier avec ses 3 énormes complexes carbochimiques "Sasol".

L'hydrogénation du monoxyde de carbone par le procédé FISCHER - TROPSCH (F.T.) conduit à des hydrocarbures saturés et insaturés. Elle permet la synthèse d'hydrocarbures dans la gamme allant du méthane aux paraffines à haut point de fusion possédant des poids moléculaires supérieurs à 20 000 ; des produits tels que les alcools, aldéhydes, cétones, acides, esters étant généralement formés à une échelle plus petite.

De faibles quantités de composés aromatiques sont obtenues à haute température par des réactions secondaires de déhydrocyclisation à partir des hydrocarbures formés primitivement

dans un schéma :



l'oxyvaporogazéification du charbon (eq 1) représente 80 % du prix global du procédé. Les procédés de transformation de CO ne peuvent donc être envisageables que si leurs poids financiers ne sont pas trop importants.

Le procédé F.T. conduisant à un mélange complexe d'hydrocarbures de  $C_1$  &  $C > 30$  et de produits oxygénés divers est dès lors peu compétitif.

Il y a donc tout intérêt à mettre au point des procédés de transformation sélectifs de CO en produits de substitution des hydrocarbures naturels combustibles (gaz, essence) ou en produits de remplacement des composés intermédiaires industriels jusqu'à présent obtenus à partir du pétrole (oléfines légères, aromatiques, alcools légers ...).

Une recherche visant à accéder à une meilleure sélectivité en produits gazeux légers "  $C_2 - C_4$  " a conduit à la découverte de nouveaux catalyseurs hétérogènes permettant la synthèse d'hydrocarbures dans la gamme

Ces catalyseurs sont de quatre types :

- catalyseurs à base de fer modifiés par addition d'oxyde de titane, vanadium, molybdène et manganèse (9) ou de cobalt
- catalyseurs dont la surface est partiellement empoisonnée par le soufre (10)
- catalyseurs à base de fer développés par la "Sasol"
- catalyseurs au manganèse contenant 10 à 20 % en poids de fer.

Récemment une nouvelle génération de catalyseurs a été obtenue par décomposition de complexes organométalliques immobilisés sur support :

$Co_2(CO)_8$  sur alumine ;  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_9$  ou  $Fe_3(CO)_{12}$  sur zéolithes faujasites  $Na\gamma$  non acides.

La distribution des longueurs de chaîne est liée à la porosité du support (alumine ...) (11), (12) et à la nature du traitement thermique préalable des complexes déposés (zéolithes ...). Toutefois la gamme des produits obtenus est bien souvent par trop étalée ( $C_1 - C_{15}$ ).

Ainsi, malgré les progrès réalisés en faisant varier les conditions de réaction (par emploi de réacteurs à lit fixe ou fluidisé) ou de préparation des catalyseurs, une sélectivité importante en hydrocarbures légers (en particulier les oléfines) n'a pu encore être obtenue en catalyse hétérogène industrielle.

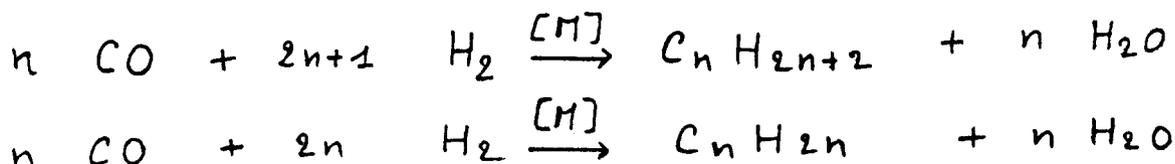
Un autre moyen d'obtenir ces hydrocarbures est de travailler en phase liquide, le solvant permettant d'une part d'évacuer les calories dues à l'exothermicité de la réaction et pouvant d'autre part orienter plus sélectivement la synthèse.

Le développement de ce type de catalyse a permis la découverte de nouveaux types de catalyseurs surtout à base de fer permettant d'obtenir de bonnes sélectivités en  $\alpha$ -oléfines dans la gamme  $C_2 - C_4$  (13). Ces derniers sont sous forme de fines particules en suspension dans un liquide.

Très récemment dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire du Professeur BLANCHARD à POITIERS, un nouveau type de catalyseurs au cobalt ou au fer a été mis au point.

Ces catalyseurs du type Ziegler permettent de transformer le gaz de synthèse ( $CO/H_2 = 1$ ) dans des conditions très douces (180 - 190°C, 1 atmosphère) en un mélange d'alcanes et d'oléfines légères dans la gamme  $C_1 - C_6$  avec une sélectivité en oléfines supérieures à 60 % (14), (15).

Les réactions entrant en jeu sont :



Par ailleurs, en utilisant un catalyseur à base de cobalt - manganèse dans des conditions semblables, l'activité a été fortement augmentée sans modification notable de la sélectivité en  $\alpha$ -oléfines.

Mon travail a d'abord consisté à reproduire les résultats obtenus sous pression atmosphérique (16), (17) à partir de catalyseurs à base de cobalt puis à établir un protocole expérimental permettant de synthétiser de façon reproductible les entités catalytiques actives avant d'aborder l'étude de l'optimisation de ces systèmes.

Nous avons ensuite testés plusieurs métaux de transition (Fe, Co, Ni, Rh, Ru) dans des conditions identiques de température et de pression et déduit que le fer était peu actif mais permettait d'obtenir une sélectivité en oléfines intéressante.

Comme nous le verrons plus loin ce métal conduit également à l'obtention de produits oxygénés (alcools primaires C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>) en quantité significative lorsque les manipulations sont réalisées dans des conditions dynamiques.

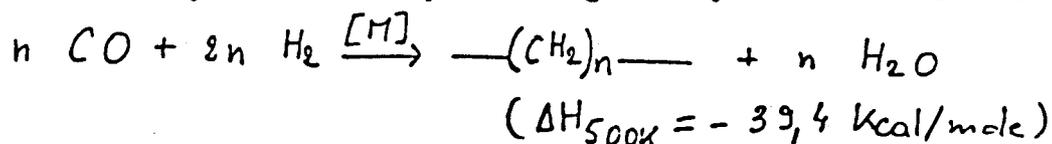
B - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A l'heure actuelle, aucune théorie générale n'explique le mécanisme de la synthèse F-T.

De nombreuses questions se posent en effet quant à son unicité puisque plusieurs réactions sont susceptibles de se dérouler en parallèle. De plus, l'initiation peut s'effectuer à partir de composés  $C_1$ ,  $C_2$  ou  $C_n$  et la croissance de chaîne par oligomérisation, dimérisation ou insertion.

En abordant les aspects organométalliques de la synthèse F-T, W.A. Herrmann a énoncé des conditions limitatives pour les mécanismes réactionnels se rapportant à cette synthèse (18)

- (1) La réaction obéit à une loi cinétique de polymérisation conduisant à une distribution des poids moléculaires des produits du type Schultz - Flory.
- (2) Les  $\alpha$ -oléfines et les alcools sont généralement les produits primaires de cette réaction.  
Des études au  $^{14}C$  ont en outre montré que des alcanes sont souvent produits à partir de l'hydrogénation des oléfines correspondantes (19) indépendamment du processus de croissance de chaîne et que les alcools, aldéhydes et alcènes participent aux processus de croissance de chaîne.
- (3) L'étape de terminaison ne désactive pas les centres catalytiques et la vitesse de croissance de chaîne reste inchangée avec le temps d'utilisation du catalyseur.
- (4) La formation d'hydrocarbures à partir du gaz de synthèse selon la réaction :



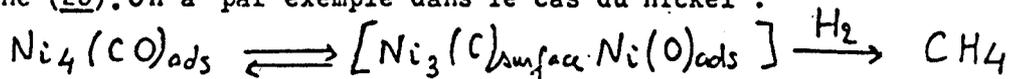
provient de la réduction du monoxyde de carbone en motifs  $-CH_2-$  avec formation d'eau.

Nous passerons donc en revue les principaux mécanismes évoqués dans la littérature relatifs à la synthèse des monomères (méthane, méthanol) et des oligomères (produits de la synthèse F-T).

Nous les distinguerons de ceux attenants aux réactions de disproportionation du monoxyde de carbone, d'équilibre du gaz à l'eau, de méthanation et d'isosynthèse.

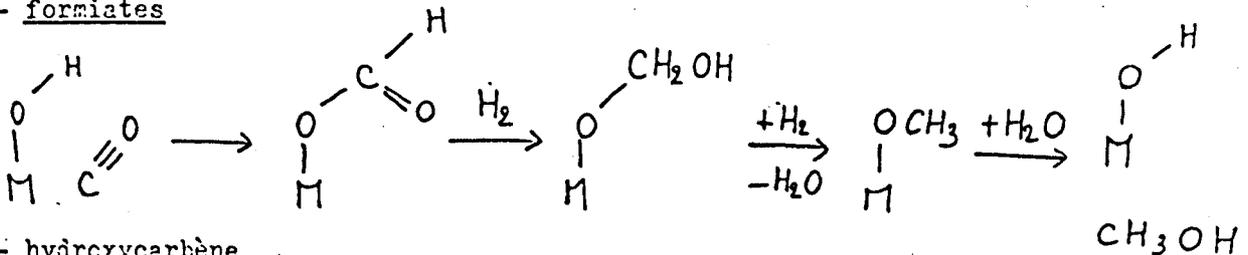
## 2 - SYNTHÈSE DES "MONOMÈRES" : METHANE ET METHANOL

Dans le cas de la méthanation, il s'avère que l'adsorption du monoxyde de carbone sur certains métaux ( $Fe, Ni, W, Mo$ ) est dissociative et que le méthane semble être formé par l'interaction du "carbone de surface" et de l'hydrogène (20). On a par exemple dans le cas du nickel :

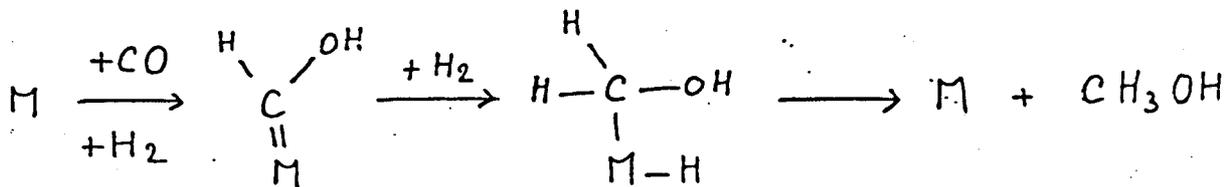


Par contre avec d'autres catalyseurs la liaison "carbone - oxygène" du monoxyde de carbone demeure retenue, la synthèse du méthanol s'explique alors en supposant l'existence d'intermédiaires tels que les formiates, hydrocarbènes et formyles.

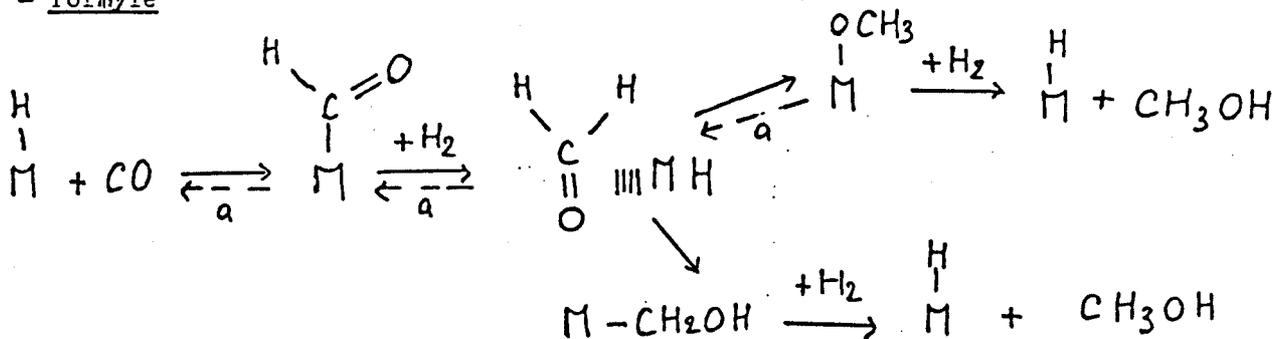
### - formiates



### - hydroxycarbène



### - formyle



Toutefois, dans le cas du ruthénium, on a observé en phase homogène la transformation d'un complexe "Ru - méthoxy" en "Ru - carbonyle" ; ce qui explique la possibilité du chemin réactionnel (a).

### 3 - SYNTHÈSE FISCHER - TROPSCH :

Les différents modèles proposés pour cette réaction peuvent être représentés selon les quatre types de mécanismes suivant :

- a) mécanismes à base de composés "métal - carbures", "métal - carbènes" ou "métal - hydroxycarbènes" ; la croissance de chaîne se faisant par polymérisation.
- b) mécanismes de condensation d'espèces carbènes ou hydroxycarbènes de surface avec ou sans prédissociation du monoxyde de carbone ; la croissance de chaîne se faisant par dimérisation.
- c) mécanismes mettant en jeu des composés "métal - alkyles" ou "métal - alkoxy". La croissance de chaîne est régulière et s'effectue sur un centre métallique par l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone suivie d'une réduction "métal - acyle" en "métal - alkyle" ou "métal - acyloxy" en "métal - alkoxy".
- d) mécanisme "métal - oxydes". Dans ce mécanisme la croissance de chaîne se produit sur des surfaces métalliques oxydées.

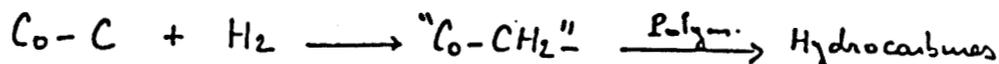
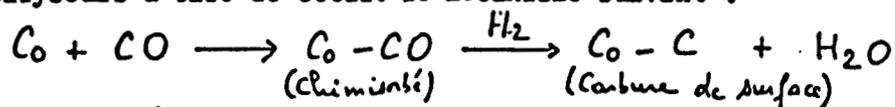
#### 3.1. Mécanismes à base de composés "métal - carbures", "métal - carbènes" ou "métal - hydroxycarbènes"

Ces réactions font intervenir des espèces carbures, carbènes ou hydroxycarbènes sur des multicentres métalliques adjacents :



En 1926, FISCHER et TROPSCH ont proposé (21) la formation à la surface du catalyseur de composés "métal - carbure", générateurs de groupements  $-\text{CH}_2-$  qui polymérisent à la surface pour donner des chaînes hydrocarbonées conduisant par désorption aux alcanes et aux alcènes.

C'est ainsi qu'en 1939 CRAXFORD et RIDEAL ont proposé (22) pour des catalyseurs à base de cobalt le mécanisme suivant :



La propagation de la chaîne se ferait suivant une insertion de  $\text{CH}_x$  :



Toutefois des études au  $^{14}\text{C}$  ont démontré que le mécanisme à base de carbures n'entre que pour une faible part dans la formation des produits obtenus et n'explique pas la synthèse des composés oxygénés.

Notons également que le ruthénium catalyse la synthèse F-T alors qu'il ne peut pas former de composés "métal - carbures".

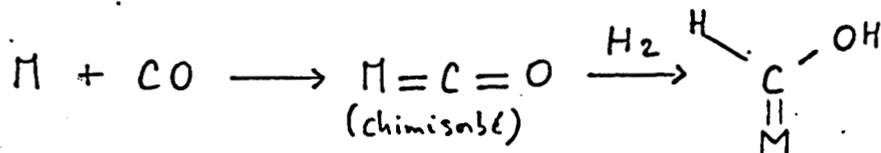
C'est pourquoi de nos jours ce schéma mécanistique est souvent rejeté.

### 3.2. Mécanismes de condensation d'espèces carbènes ou hydroxycarbènes de surface :

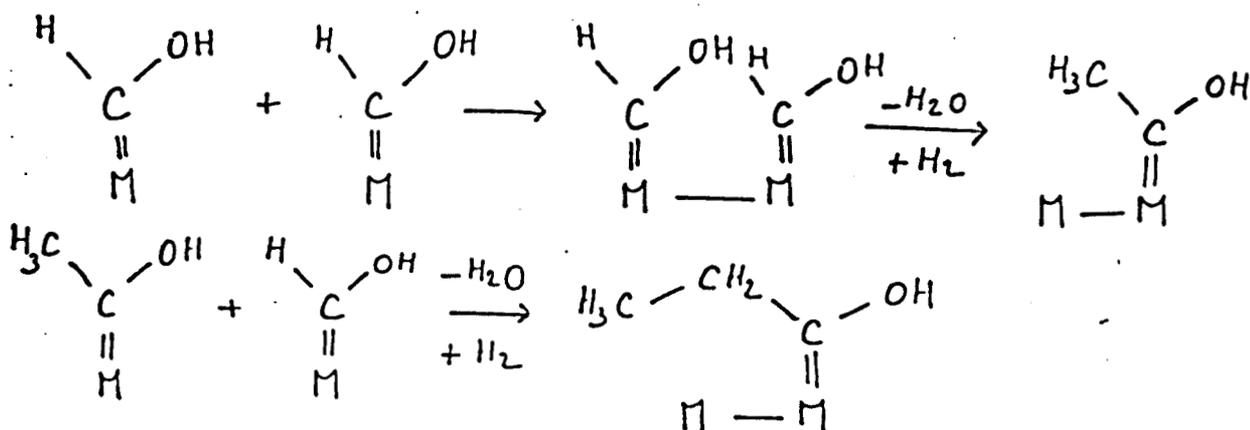
Ces réactions font intervenir les mêmes espèces associées avec un nombre limité de centres adjacents et la croissance s'effectue sans ou avec prédissociation du monoxyde de carbone. La croissance de chaîne comporte une dimérisation.

#### 3.2.1. Mécanisme sans prédissociation du monoxyde de carbone

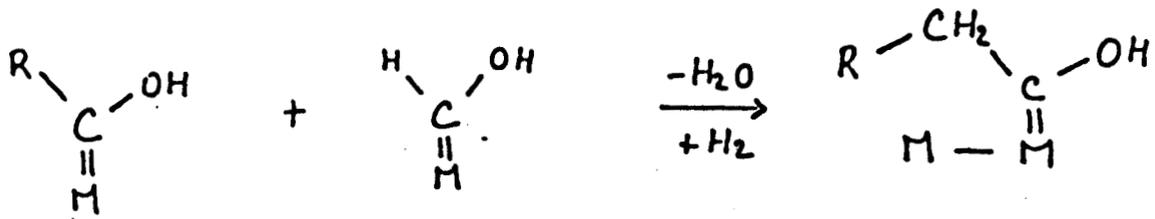
En 1951, STORCH, COLUMBIC et ANDERSON (8) ont proposé la formation de groupements hydroxycarbènes à la surface du catalyseur :



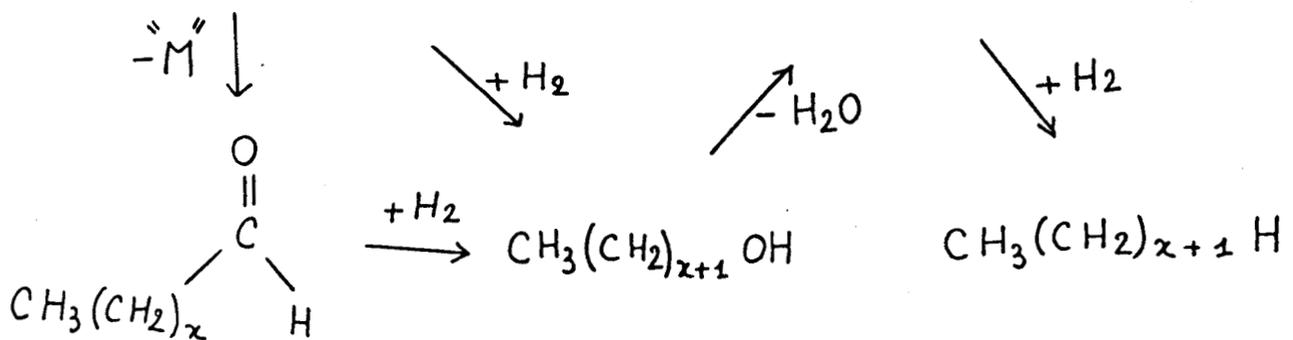
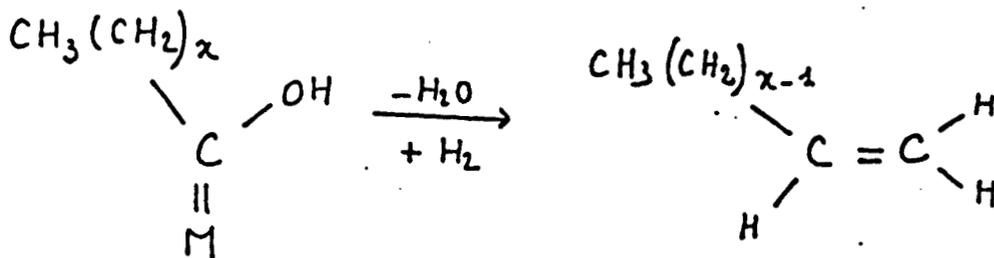
La propagation de la chaîne s'effectuant comme suit :



Une étape s'écrit donc

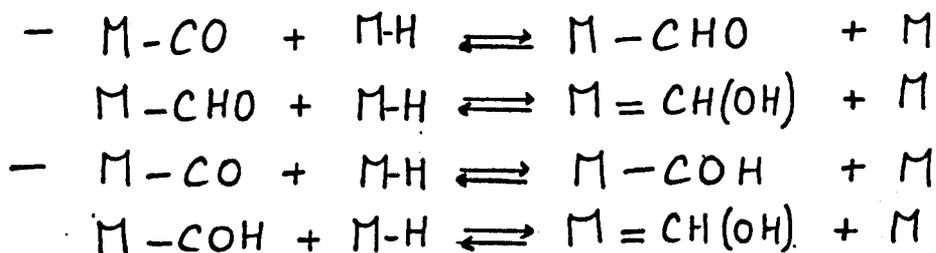


L'étape finale peut conduire aux oléfines, alcanes ou produits oxygénés



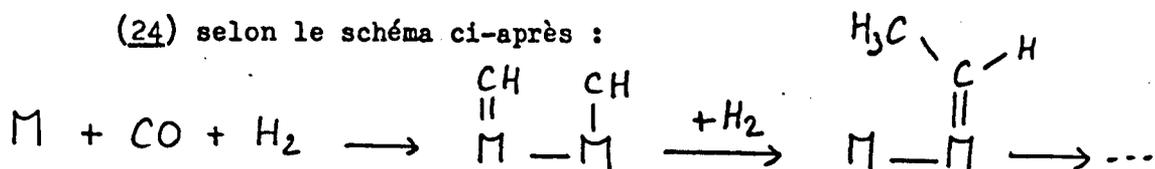
Ce mécanisme met en jeu des intermédiaires oxygénés ce qui le différencie du mécanisme à base de carbures. Il explique en outre la formation des alcools et des aldéhydes.

Notons enfin que les réactions suivantes peuvent conduire à la formation des composés "métal - hydroxycarbènes" (23) qui participent à ce mécanisme.



### 3.2.2. Mécanisme avec prédissociation du monoxyde de carbone

Dans ce cas le mécanisme met en jeu des composés "métal - carbènes" (24) selon le schéma ci-après :

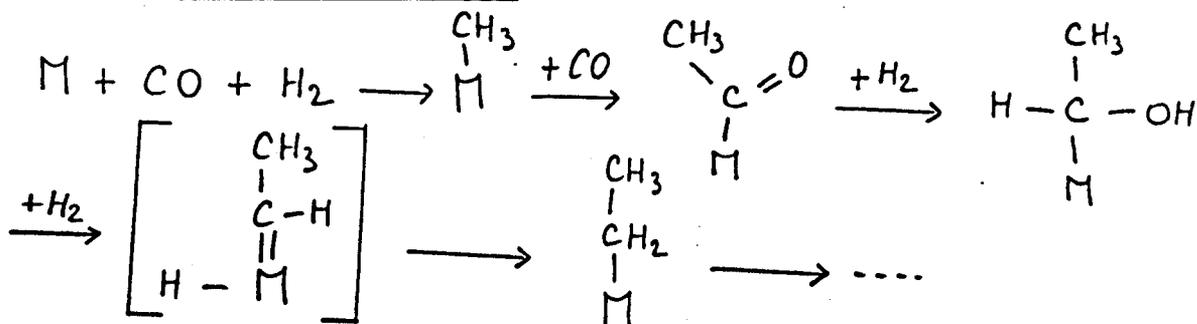


### 3.3. Mécanismes d'insertion de CO mettant en jeu des composés "métal - alkyles" ou "métal - alkoxy"

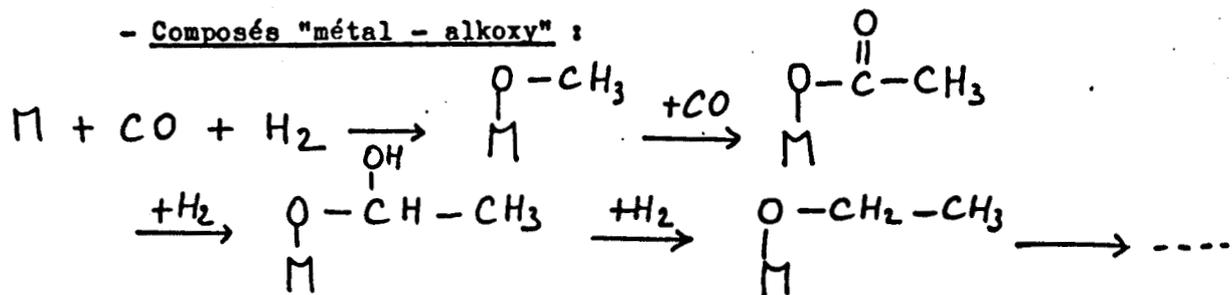
Cette hypothèse, élaborée par PICHLER et SCHULZ en 1970 (19), diffère de celle proposée par STORCH, COLUMBIC et ANDERSON de par la réaction de propagation.

Ces réactions mettent en effet en jeu un composé "métal - alkyle" ou "métal - alkoxy" et la croissance de chaîne s'effectue sur un centre métallique par l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone dans une liaison "métal - carbone" suivie par la réduction du composé "métal - acyle" en composé "métal - alkyle" ou du composé "métal - acyloxy" en composé "métal - alkoxy".

- Composés "métal - alkyles" :

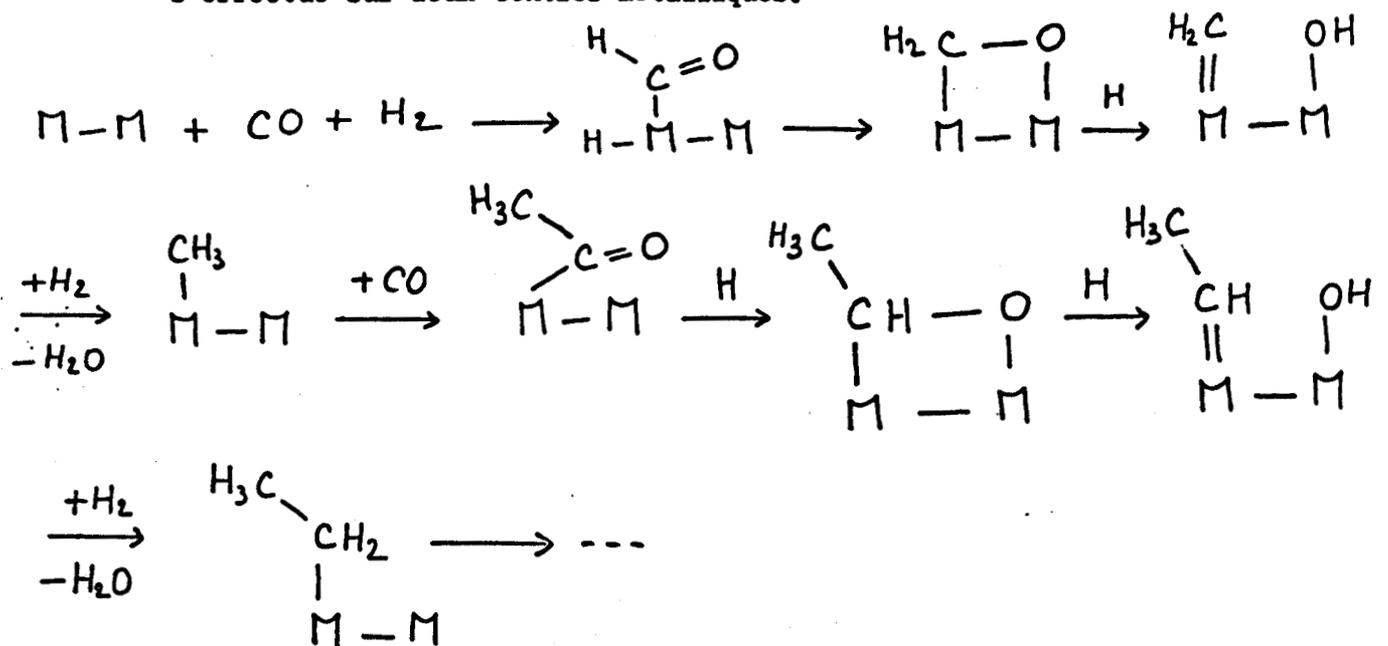


- Composés "métal - alkoxy" :



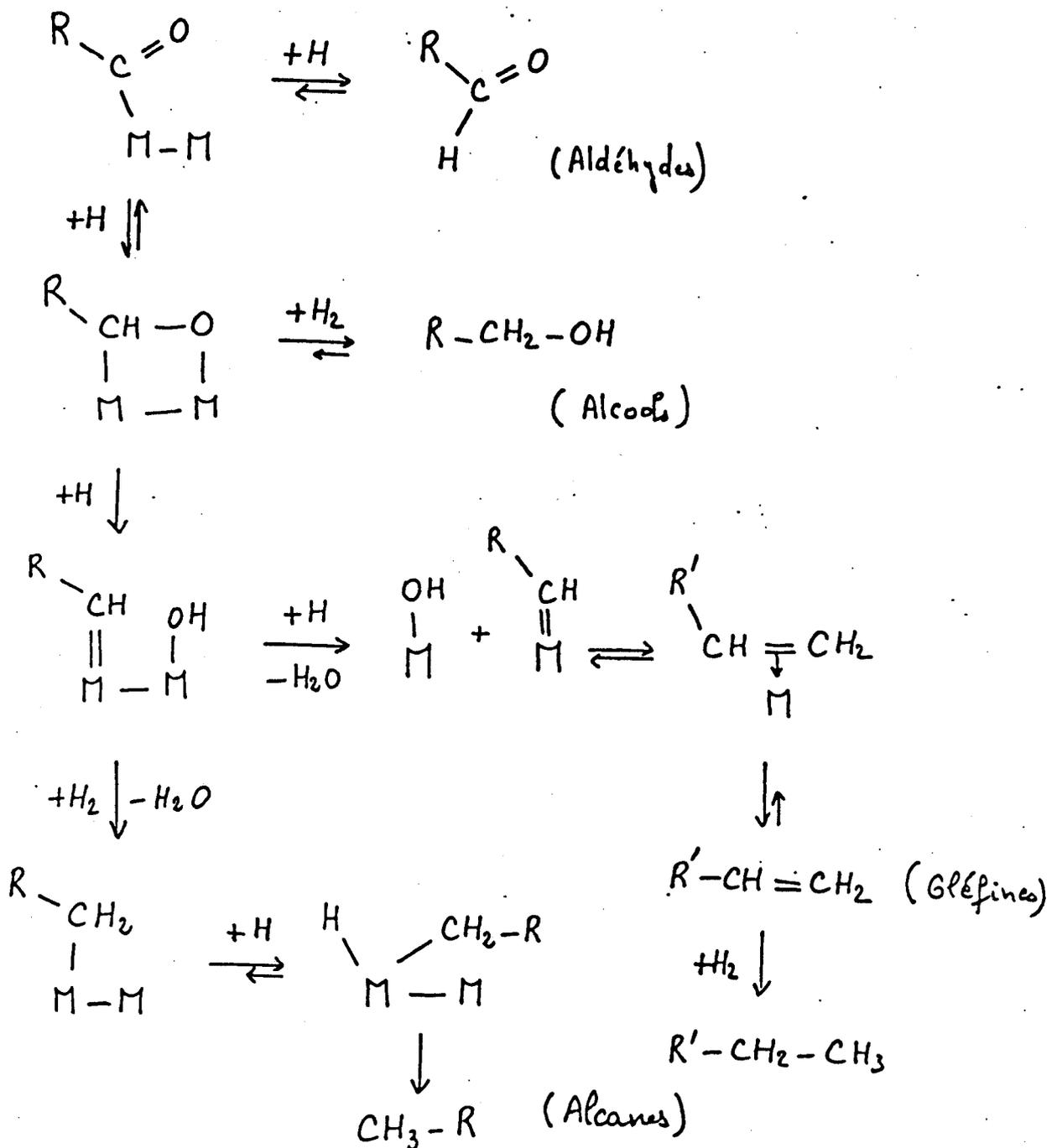
Toutefois ces réactions s'effectuant sur un seul centre métallique semblent peu probables compte tenu des mécanismes de transformation d'oléfines en alcools et d'homologation des alcools (20) relevant de la catalyse de coordination.

SCHULZ a donc proposé que la croissance de chaîne soit régulière et s'effectue sur deux centres métalliques.

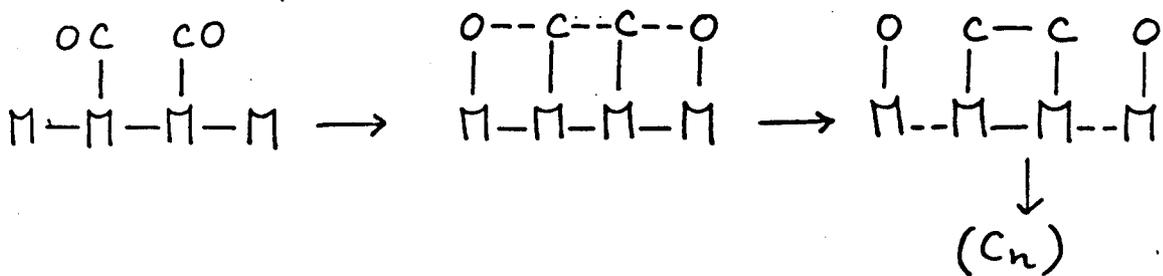


La transformation "métal - acyle" en "métal - alkyle" se fait par clivage de la liaison C-O .

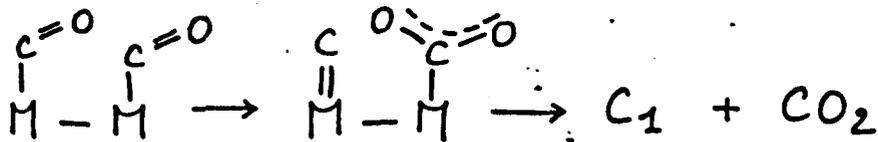
La formation d'aldéhydes, alcools, oléfines et alcanes peut ainsi s'expliquer.



Il semble donc qu'une étape clef dans la synthèse F-T soit la dimérisation réductrice de deux molécules de CO suivie de la rupture de la liaison C-O



Notons que la réaction suivante mène au méthane et au  $\text{CO}_2$  :



Dans les deux dernières réactions, l'énergie de rupture de la liaison  $\text{C}\equiv\text{O}$  serait compensée par l'énergie de formation des liaisons  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{M}-\text{O}$  et  $\text{C}-\text{O}$  de  $\text{CO}_2$ .

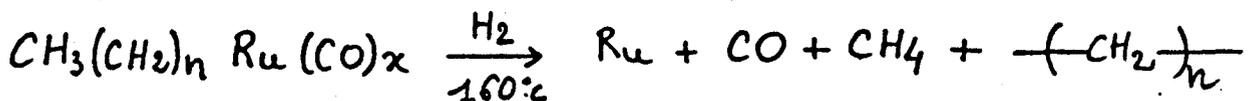
Notons enfin que la nature du dimère  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{M}-\text{M} \end{array}$  peut expliquer

l'importance relative des composés  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  parmi les produits de la synthèse F-T.

Le principal argument en faveur de cette possibilité est que dans de nombreux complexes organométalliques contenant des groupements alkyles et du monoxyde de carbone, des cis - insertion ont été observées.

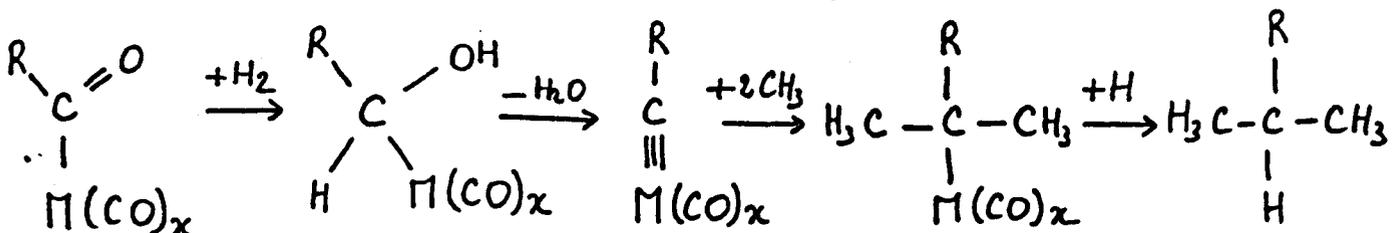
PICHLER et COLL ont isolé des espèces du type  $\text{R}-\text{M}(\text{CO})_x$  avec  $\text{M}=\text{Ru}$  (25) en faisant réagir dans des conditions relativement sévères ( $120^\circ\text{C}$ , 1 000 bars) le gaz de synthèse en présence d'un catalyseur hétérogène à base de ruthénium.

L'hydrogénation de ces espèces conduit à la réaction =



On peut donc considérer que des espèces du type  $\text{R}-\text{Ru}(\text{CO})_x$  sont des intermédiaires dans la synthèse sous forte pression du polyméthylène.

Quant aux composés branchés comportant un méthyle en position 2 sur la chaîne carbonée, ils peuvent provenir d'une hydrogénation partielle du composé acyle qui par élimination d'eau donne un intermédiaire insaturé pouvant se prêter à l'addition de deux groupes méthyles :

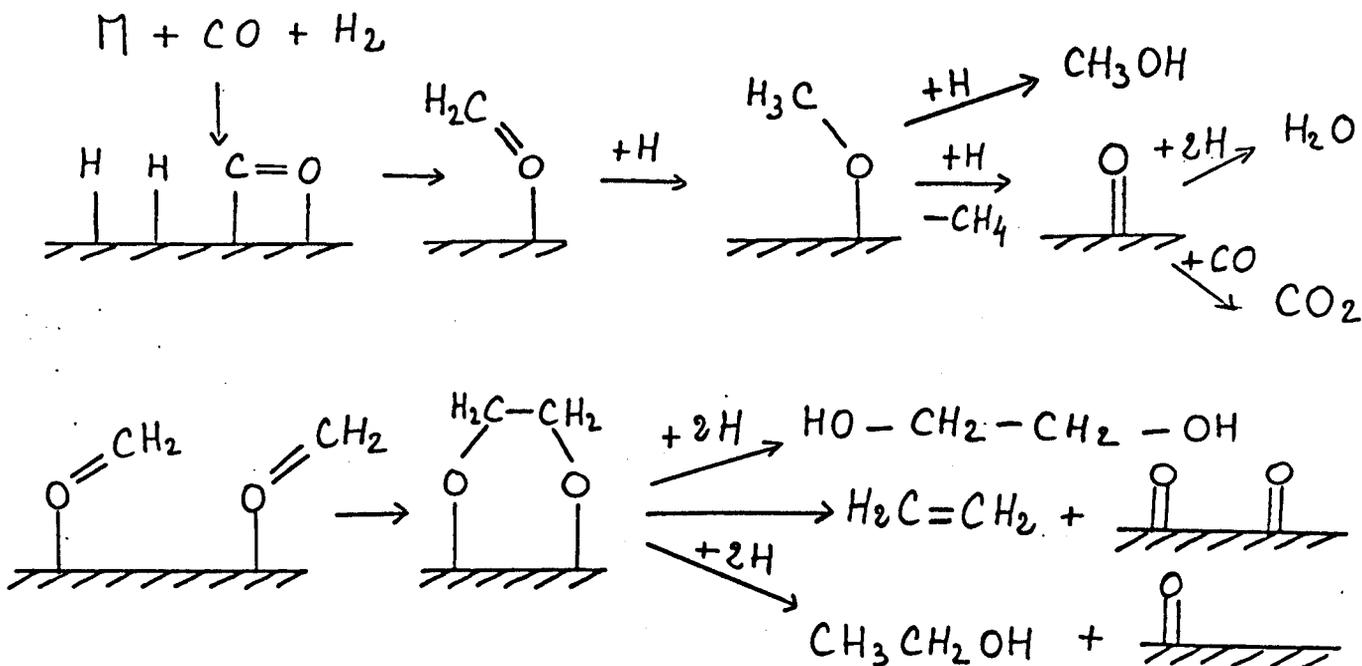


### 3.4. Mécanismes "métal - oxydes"

Le mécanisme le plus récent proposé pour le procédé F - T est le "mécanisme oxyde" qui a été proposé par R.S. Sapienza (26).

Dans ce mécanisme la croissance de chaîne se produit sur des surfaces métalliques oxydées. Les atomes de carbone ne sont pas en contact avec la surface du catalyseur.

Dans ce contexte on considère que le formaldéhyde est le produit initial et que son atome d'oxygène le relie à la surface du catalyseur.



D'après ce schéma, par ailleurs assez spéculatif, la stabilité des liaisons métal - oxygène gouverne la formation des différents produits. Les produits oxygénés sont favorisés par des liaisons "M - O" faibles alors que les hydrocarbures sont favorisés par des liaisons "M - O" fortes.

## 4 - REACTIONS SIMULTANÉES A LA SYNTHÈSE FISCHER - TROPSCH

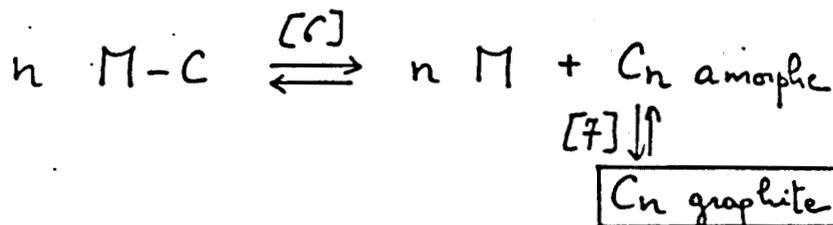
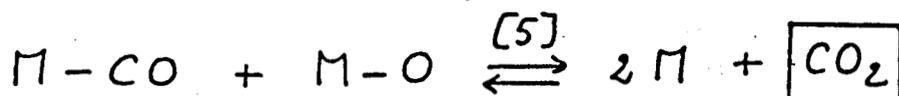
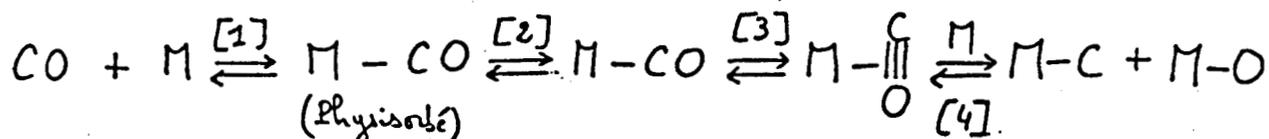
Des réactions telles que la disproportionation de CO, l'équilibre du gaz à l'eau, la méthanation, l'isosynthèse et la synthèse Kôlbel - Engelhardt peuvent concurrencer la synthèse FT.

## 4.1. Disproportionation de CO =

La disproportionation de CO, connue sous le nom de réaction de Boudouard ou Bell, répond à la stoechiométrie =

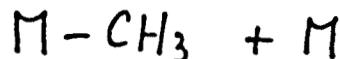
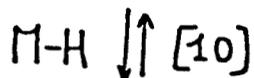
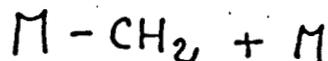
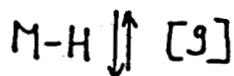


Son mécanisme est le suivant : (23)



Cette réaction conduit au dépôt de carbone ( (6), (7) ).

Toutefois, le carbone résultant de la dissociation de CO ( (3), (4) ) peut être hydrogéné en produits organiques selon les réactions suivantes =



Tous les catalyseurs de type Fischer - Tropsch catalysent cette réaction. Celle-ci est favorisée par des températures plus élevées que celles de la synthèse elle-même et a lieu dans une grande gamme de pression.

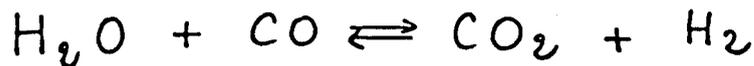
La formation de carbures et d'oxydes du métal catalytique peut aussi jouer un rôle dans la disproportionation de CO. C'est ainsi que la carburation retarde cette réaction pour un catalyseur à base de fer dans un domaine de température compris entre 240 et 370°C mais l'augmente à des températures supérieures (27).

Notons enfin que les oxydes et les carbures métalliques ne catalysent pas la réaction et la retardent même parfois (28), (29). En revanche

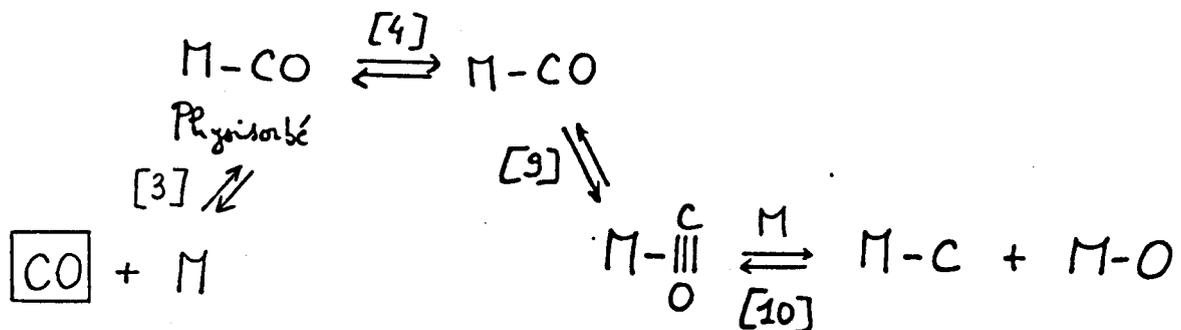
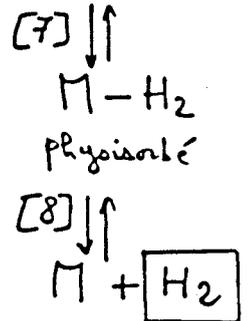
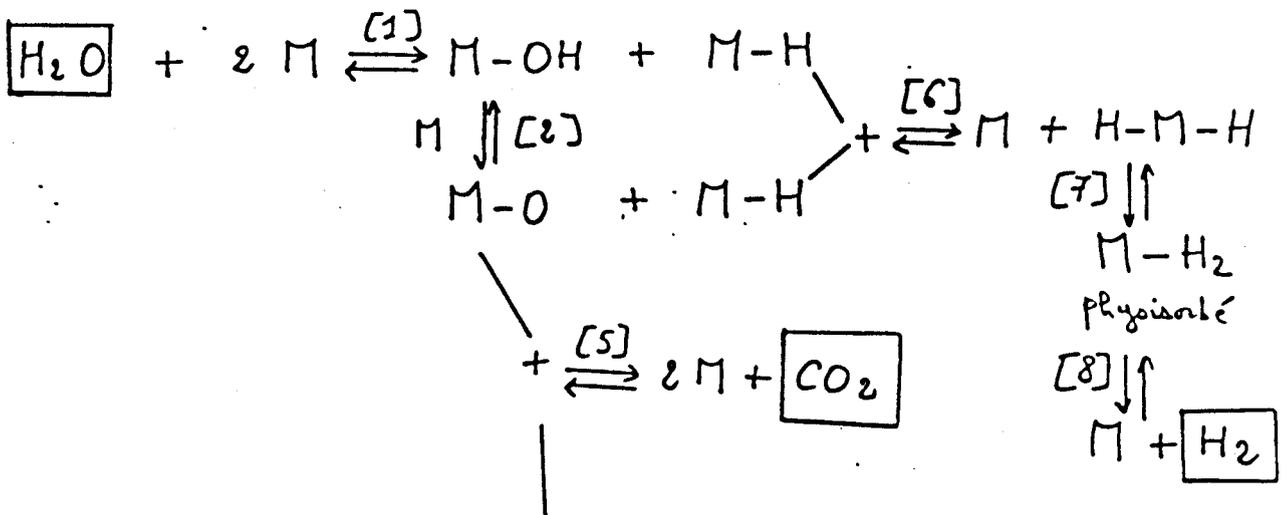
$\gamma - Fe_2O_3$  s'avère être actif (30).

#### 4.2. Equilibre du gaz à l'eau =

La réaction d'équilibre du gaz à l'eau se produit uniquement dans la phase gazeuse =



Son mécanisme est le suivant = (23)



De même que pour la réaction de disproportionation de CO, des produits organiques peuvent résulter de la dissociation de CO ( (9) , (10) ).

La réaction d'équilibre du gaz à l'eau est catalysée par de nombreux métaux dont le fer et le cobalt ainsi que par leurs oxydes (31) , (32) ; la production d'hydrogène étant favorisée à des températures peu élevées.

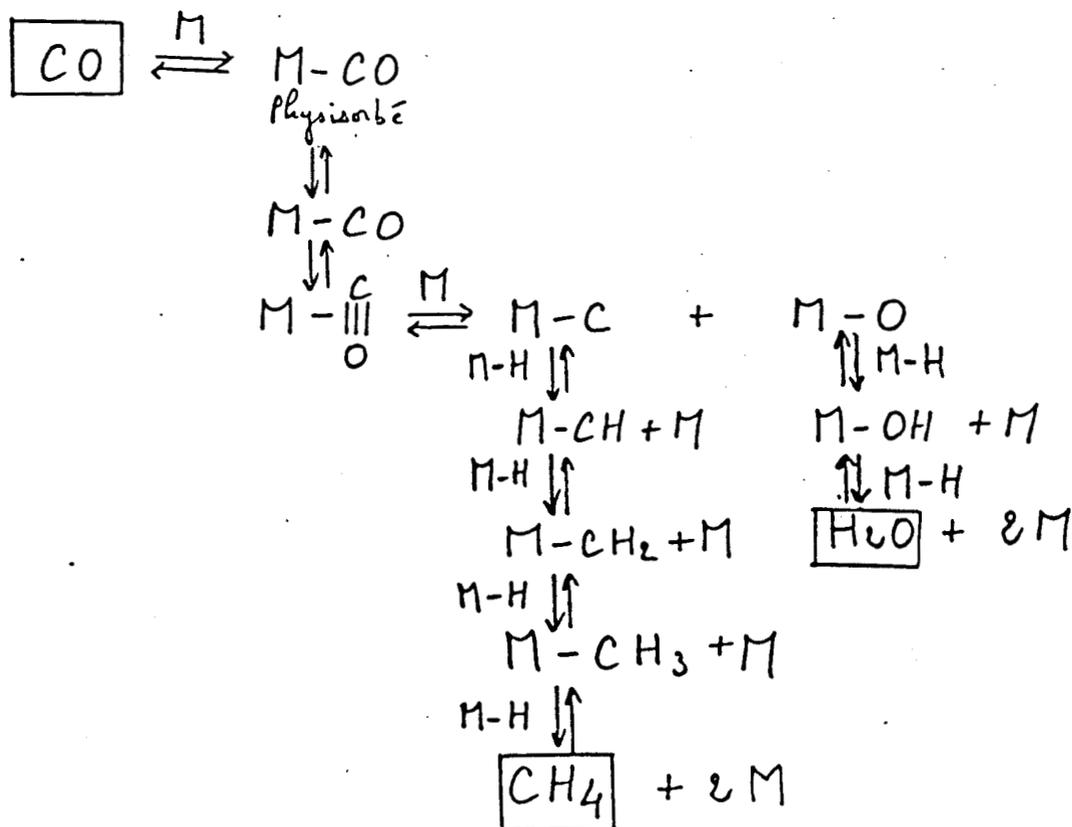
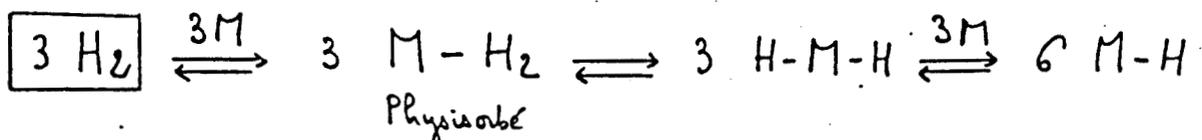
Signalons enfin que la participation d'intermédiaires formiates à la réaction du gaz à l'eau est suggérée par de nombreuses études (32), (33).

#### 4.3. Méthanation =

La méthanation a longtemps été considérée comme partie intégrante mais spécifique de la synthèse FT.

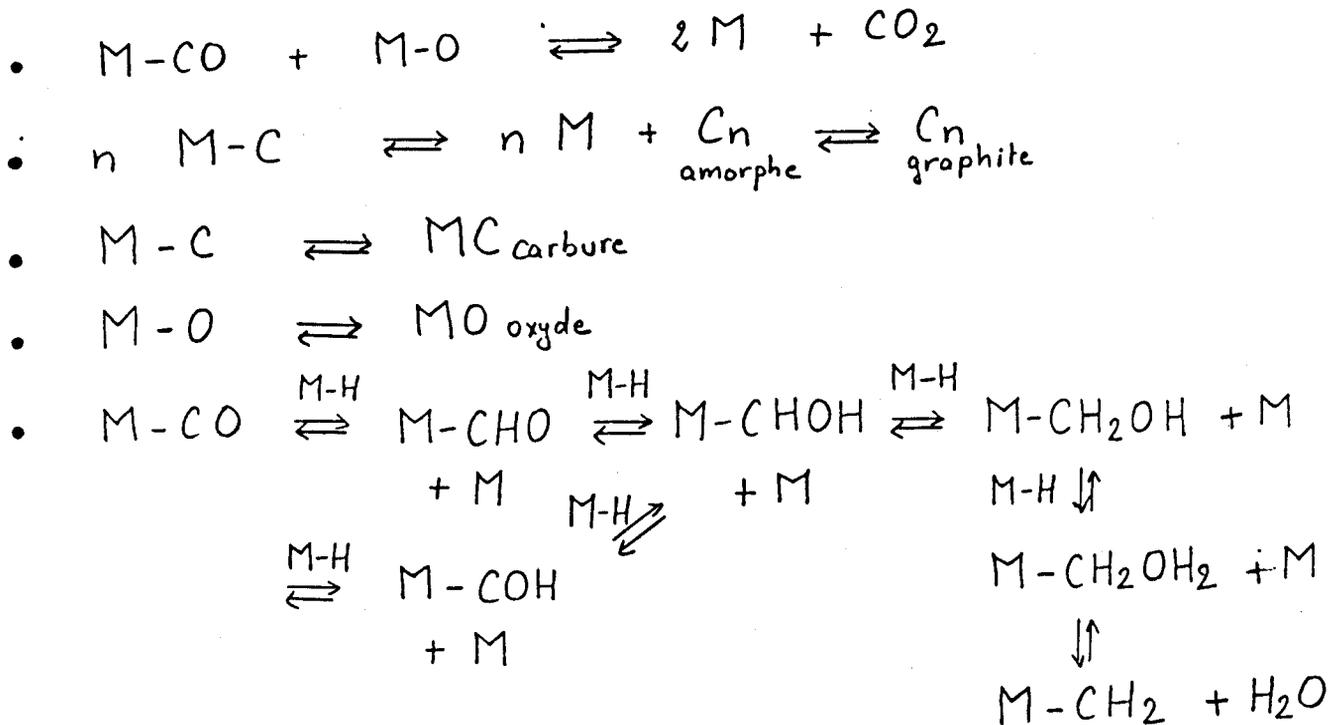
Le méthane est en effet très souvent présent en quantité importante dans cette synthèse.

Toutefois un mécanisme inhérent à la méthanation à l'exclusion de la synthèse de tout autre hydrocarbure est le suivant = (23)



Le bilan de la réaction est :  $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Remarquons que les équilibres suivants peuvent également avoir lieu :



Il est à noter que le mécanisme de la réaction de méthanation présenté ici inclut des étapes de type associatif et des étapes de type dissociatif. Ce phénomène dépend de la nature du métal de transition utilisé comme catalyseur. Un mécanisme dissociatif prédomine pour le cobalt alors qu'un mécanisme à base de composés oxygénés entre en jeu pour le ruthénium ou le fer.

Parmi les métaux de transition c'est toutefois le nickel qui possède le pouvoir méthanant le plus important.

#### 4.4. Isosynthèse =

L'isosynthèse est la synthèse à partir de  $\text{CO-H}_2$  d'hydrocarbures ramifiés, généralement des alcanes à courte chaîne pouvant être utilisés dans l'essence (8).

Elle utilise principalement des catalyseurs oxydes. La synthèse assez sélective d'isobutane a ainsi pu être réalisée en présence d'oxyde de terres rares ( $\text{La}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3$ ) et de systèmes promus au palladium ( $\text{Pd/La}_2\text{O}_3, \text{Pd/Dy}_2\text{O}_3$ ) sous haute pression (400 bars) et à des températures élevées (410°C - 475°C) (34).

D'autres produits ont été obtenus lors de ces réactions, en particulier des aromatiques, avec une distribution particulière différente d'une répartition de type Schulz - Flory.

En ce qui concerne le mécanisme, A. KIENNEMAN (et COLL) a proposé une synthèse en deux étapes :

- 1) Synthèse de méthanol
- 2) Transformation du méthanol en hydrocarbures selon un mécanisme voisin du procédé "Mobil".

La première étape a été établie en montrant qu'une diminution du temps de contact provoquait une augmentation de la sélectivité en méthanol, lequel conduit de plus aux mêmes produits que la synthèse directe.

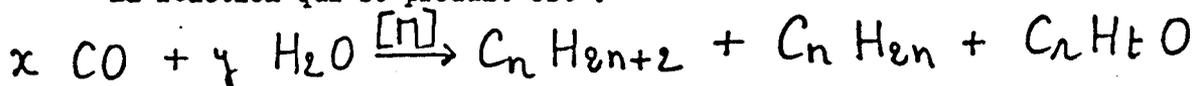
Pour la deuxième étape, l'injection d'intermédiaires réactionnels probables (acétone, éthylène, propène) a montré l'intervention possible de l'acétone et du propène dans la formation des hydrocarbures (en particulier des iso-butanes) mais l'éthylène semble se limiter à la formation d'hydrocarbures linéaires.

#### 4.5. Synthèse Kölbel - Engelhardt =

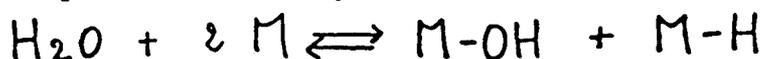
Cette synthèse nécessite l'emploi de catalyseurs et de conditions réactionnelles semblables à ceux employés pour la synthèse FT.

La différence réside dans l'emploi de l'eau en lieu et place de l'hydrogène dans le gaz de synthèse.

La réaction qui se produit est :



L'eau se dissocie sur le métal (fer, cobalt, nickel) à des températures plus faibles que celles de la synthèse FT =



L'action de CO sur les composés M-OH, M-H conduit alors à la formation d'hydrocarbures.

C \_ PROTOCOLE EXPERIMENTAL

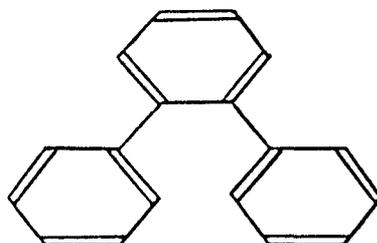
## 1. Rampe et réacteur

La préparation des catalyseurs est effectuée sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte "azote-vide" (figure 1), le vide étant assuré par l'intermédiaire d'une pompe à palettes.

Les réactions catalytiques ont lieu dans un autoclave en acier inoxydable pouvant supporter une pression maximale de 150 bars (figure 2).

## 2. Solvants et réactifs

Le benzène, solvant primaire de la réaction, déperoxydé par passage sur alumine basique Woelm superactivée, est distillé sur  $\text{CaH}_2$  puis conservé sous atmosphère inerte. De fait, l'orthoterphényle



est le véritable solvant de la réaction. Il possède en effet une faible température de fusion, un haut point d'ébullition et une faible viscosité à la température de la réaction.

Les réactifs utilisés sont des mélanges  $\text{CO-H}_2$  commercialisés par la société "Air - Liquide".

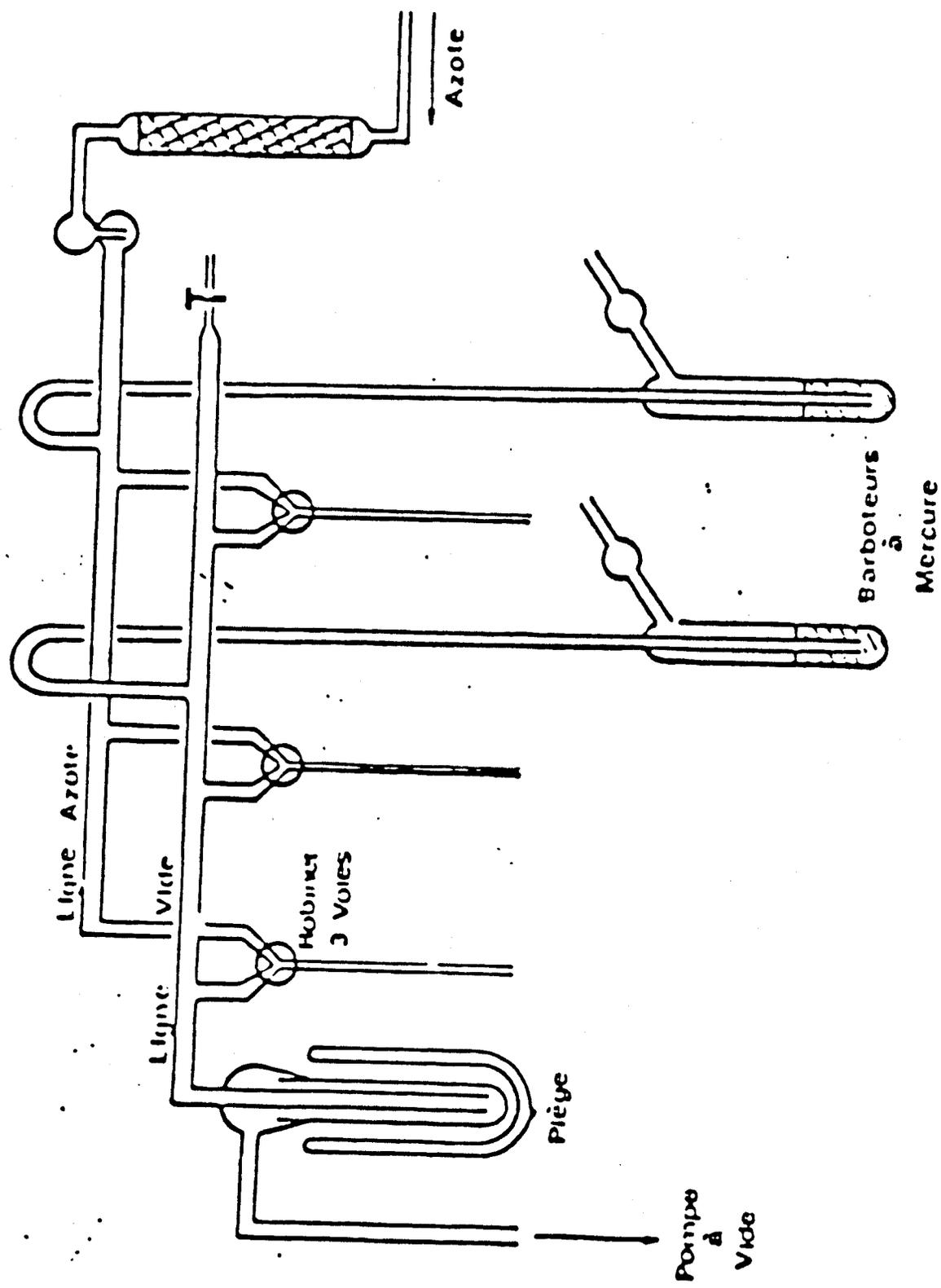


Figure 1 : rampe mixte "Azote-Vide"

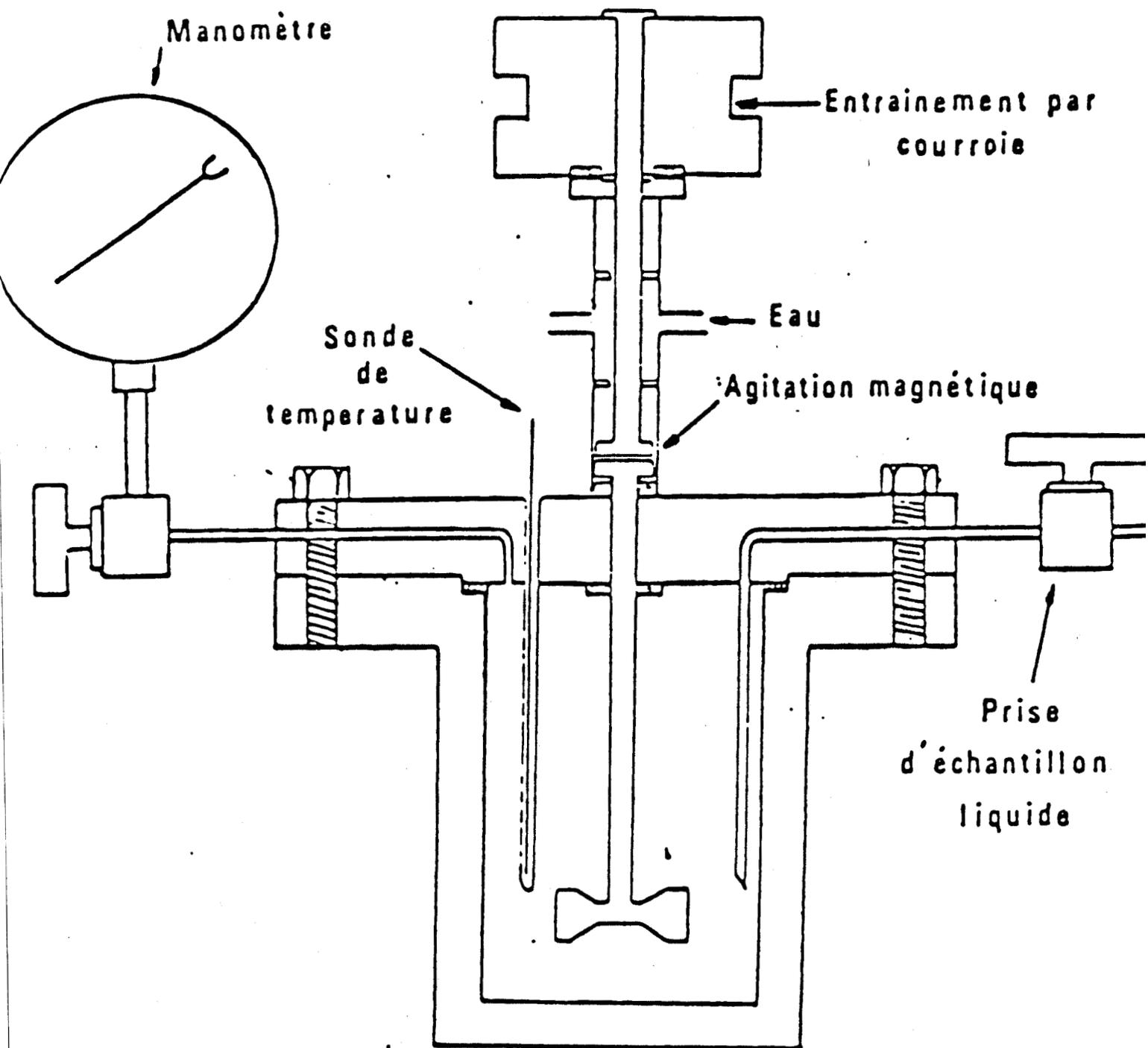


Figure 2 : Réacteur sous pression

### 3. Méthode de préparation du catalyseur :

#### 3.1. Catalyseur de type "homogène" ou en suspension

La préparation du catalyseur à base de métal de transition M s'effectue dans un tube de Schlenk sous agitation magnétique à température ambiante et pression atmosphérique.

On introduit dans le tube de Schlenk x g de  $M(C_5H_7O_2)_n$ , correspondant à 9 mmoles de sel organométallique, que l'on solubilise dans 50 ml de benzène anhydre, solvant primaire de la réaction. Le tout est maintenu en permanence sous courant d'hydrogène.

On ajoute alors 1 ml de  $Al(C_2H_5)_3$  (9 mmoles) et après réduction du sel, on introduit 2g de butadiène (36 mmoles) solubilisé dans 10 ml de benzène anhydre.

Les atomes métalliques réduits sont stabilisés par l'effet électronique donneur du butadiène.

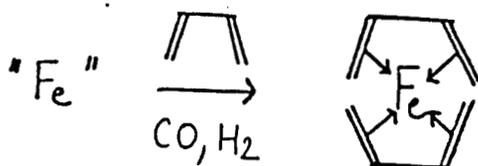
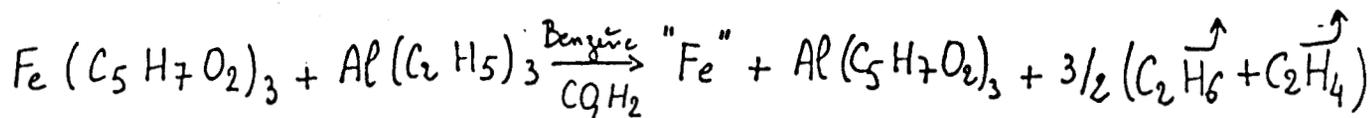
Afin d'avoir l'assurance de la réduction complète du sel et de la stabilisation de tous les atomes métalliques, nous utilisons les rapports molaires suivants :

$$\frac{Al(C_2H_5)_3}{M(C_5H_7O_2)_n} = 1 \qquad \frac{C_4H_6}{M(C_5H_7O_2)_n} = 4$$

Après stabilisation du catalyseur par le butadiène, on ajoute 30 g d'orthoterphényle dégazé, véritable solvant de la réaction.

On introduit alors le mélange dans l'autoclave que l'on purge par un courant de gaz de synthèse  $CO - H_2$  (1/1) et le benzène est finalement distillé.

Les réactions suivantes ont lieu dans le cas du fer :



### 3.2. Catalyseurs greffés sur copolymères poreux

---

Deux méthodes ont été utilisées pour la synthèse de catalyseurs supportés sur polymères organiques.

- Le copolymère poreux, sous forme de billes, est introduit dans le réacteur puis dégagé et le catalyseur préalablement préparé en tube de Schlenk est ensuite ajouté sous courant d'hydrogène.
- Le copolymère poreux est introduit dans le tube de Schlenk avant qu'on lui ajoute le sel  $M(C_5H_7O_2)_n$ .

La réduction de ce sel par  $Al(C_2H_5)_3$  et la stabilisation par le butadiène a ensuite lieu en présence de copolymère.

## 4. Mise en oeuvre de la réaction catalytique

---

### 4.1. Etudes réalisées en régime statique.

---

Le montage utilisé (figure 3) comporte le réacteur relié à un ballast par une vanne régulatrice de pression et un ensemble de vases de Mariotte permettant de récupérer le gaz contenu dans le réacteur. Le ballast constitue une réserve de gaz de synthèse. Un piège à eau refroidi à  $0^\circ C$  permet de récupérer par bullage les produits oxygénés (alcools, aldéhydes...) présents dans le gaz après réaction.

Une burette graduée placée entre le piège et les vases de Mariotte permet de mesurer le volume de gaz récupéré à pression atmosphérique.

Chaque essai en régime statique est effectué selon le protocole suivant :

- 1- Le réacteur est porté à la température  $T$  de réaction
- 2- La charge réactionnelle " $CO + H_2$ " est introduite dans le réacteur à la pression totale initiale désirée  $P_i$
- 3- L'ensemble du gaz contenu dans le réacteur est transféré dans les vases de Mariotte afin de mesurer à la pression atmosphérique le volume  $V_i$  correspondant à  $P_i$

- 4- Une série de purges est effectuée avec "CO + H<sub>2</sub>"
- 5- La charge "CO + H<sub>2</sub>" est à nouveau introduite dans le réacteur à la pression P<sub>i</sub> et à la température T
- 6- L'eau (5 ml) est introduite dans le piège refroidi à 0°C
- 7- Une agitation importante maintenue constante est lancée et la réaction démarre.
- 8- Lorsque la réaction est terminée l'agitation est arrêtée et le gaz contenu dans le réacteur est recueilli dans les vases de Mariotte. Son volume V<sub>f</sub> étant mesuré à pression atmosphérique.

#### 4.2. Etudes réalisées en régime dynamique

Dans ce cas (figure 4) le ballast est maintenu en contact permanent avec le réacteur, la vanne régulatrice de pression permettant d'assurer à l'intérieur du réacteur une pression constante.

Le piège aqueux refroidi à 0°C, dans lequel bulle le gaz à la sortie du réacteur est suivi d'un débitmètre à bulle de savon.

Le protocole d'un essai en régime dynamique est le suivant :

- 1- Le réacteur est porté à la température de réaction T
- 2- Le gaz de synthèse est introduit dans le réacteur à la pression P désirée, la vanne reliant le ballast au réacteur restant constamment ouverte
- 3- Une agitation importante maintenue constante est lancée
- 4- Le débit du gaz en sortie du réacteur est mesuré et maintenu constant
- 5- Des analyses chromatographiques du gaz sont effectuées et lorsqu'un régime d'équilibre est atteint, le piège thermostaté à 0°C est rempli de 5 ml d'eau afin de piéger les produits oxygénés
- 6- Au bout d'un temps t<sub>r</sub> correspondant au temps de réaction, le bullage dans le piège est arrêté.

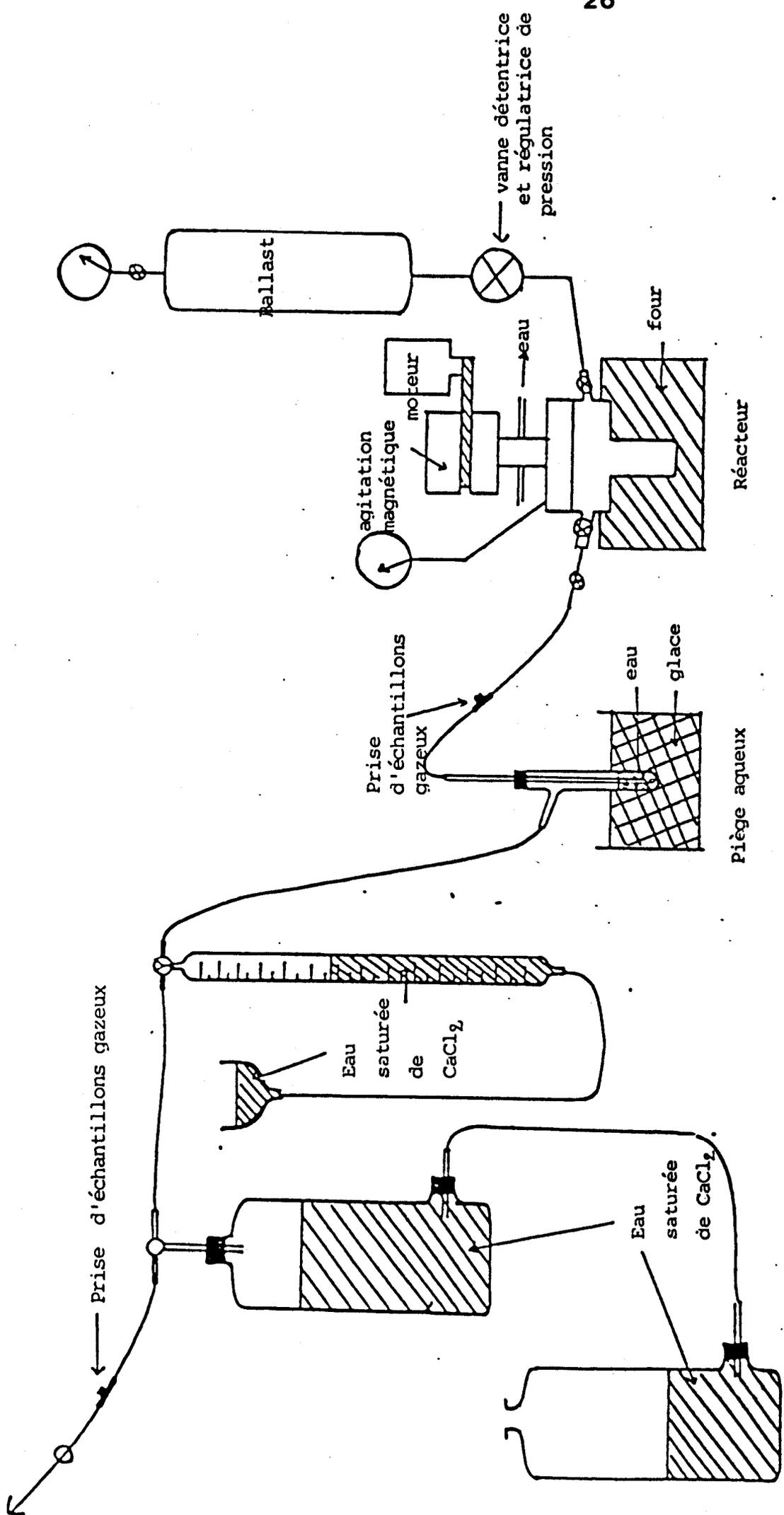


Figure 3 : Schéma de l'installation utilisée pour les études réalisées en régime statique

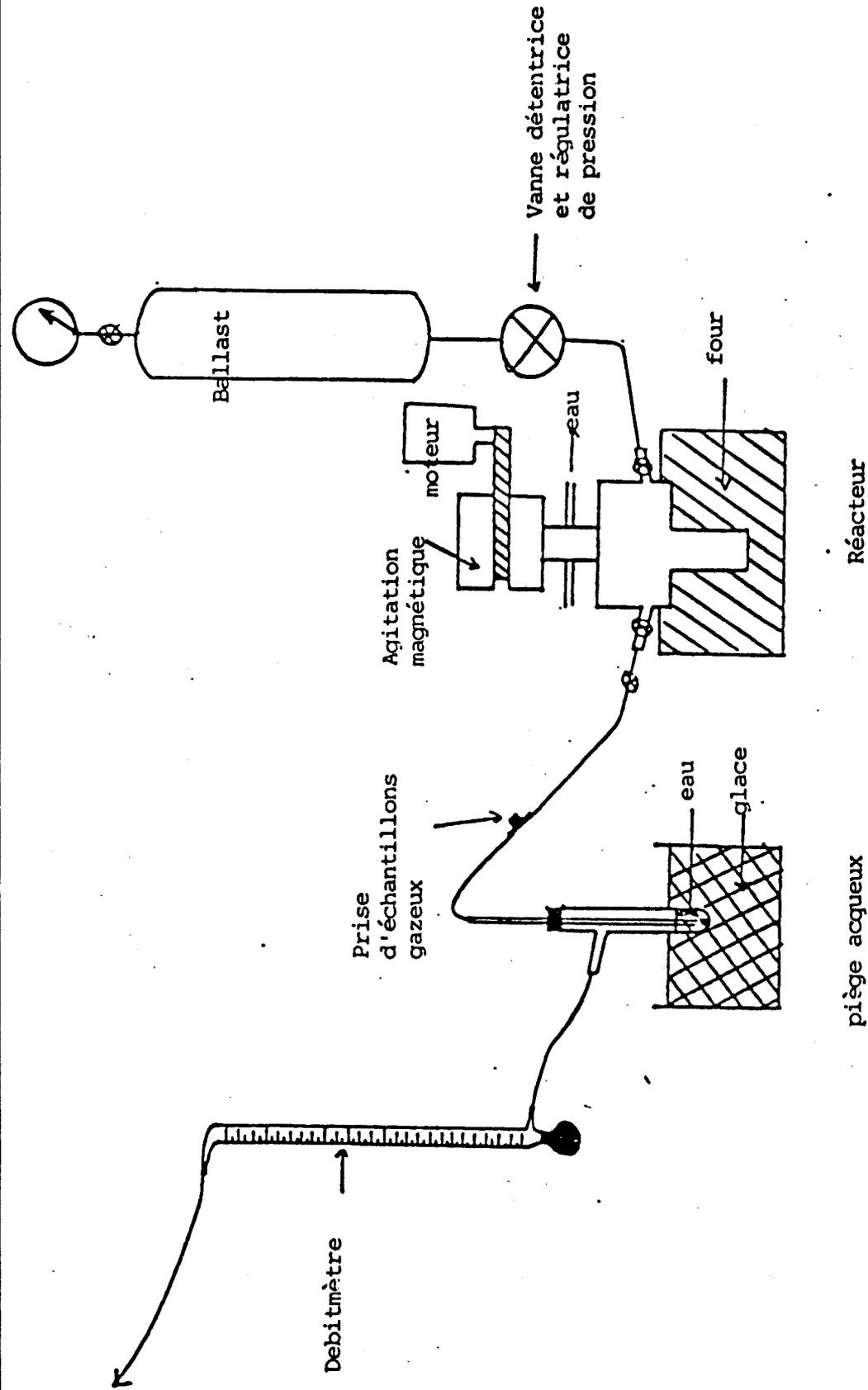


Figure 4 : Schéma de l'installation utilisée pour les études réalisées en régime dynamique

## 5. Méthodes d'analyse

### 5.1. Dosage du méthane et des gaz permanents par C.P.V. - avec

#### détection catharométrique :

Les produits  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , sont détectés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe INTERSMAT IGC 10 équipé d'une détection catharométrique (figure 5)

Deux colonnes montées en série sont utilisées :

- Colonne HMPA (hexaméthylènegosphoramide) 30% / chromosorb P NAW de porosité 60-80 mesh
- Colonne Tamis moléculaire 13 X de porosité 60-80 mesh

Le gaz vecteur (Hélium) parcourt un circuit analyse comportant la colonne HMPA et le tamis moléculaire 13 X et un circuit référence constitué de colonnes chargées de laine de verre.

Le circuit référence uniquement parcouru par l'hélium permet d'équilibrer les ponts de Wheatstone constituant les blocs catharométriques.

Le volume de gaz injecté est inférieur à  $250 \mu\text{l}$  (généralement  $50 \mu\text{l}$ )

La température est maintenue constante à  $20^\circ\text{C}$

L'intensité du courant parcourant les filaments est de 400 mA

◇ La colonne HMPA montée à l'entrée du premier bloc catharométrique sépare  $\text{CO}_2$  et les hydrocarbures (éthane, éthylène) mais pas le méthane. Le premier bloc catharométrique permet donc la détection de 3 pics :

- pic composite correspondant à  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ .
- pic correspondant à  $\text{CO}_2$
- pic correspondant à  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

◇ La colonne remplie de tamis moléculaire 13 X sépare  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$  mais absorbe  $\text{CO}_2$  et les hydrocarbures autres que le méthane. Il est donc nécessaire de la régénérer assez souvent.

Le second bloc catharométrique permet donc la détection de 5 pics correspondant à  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ .

Un exemple de chromatogramme est donné dans la figure 6.

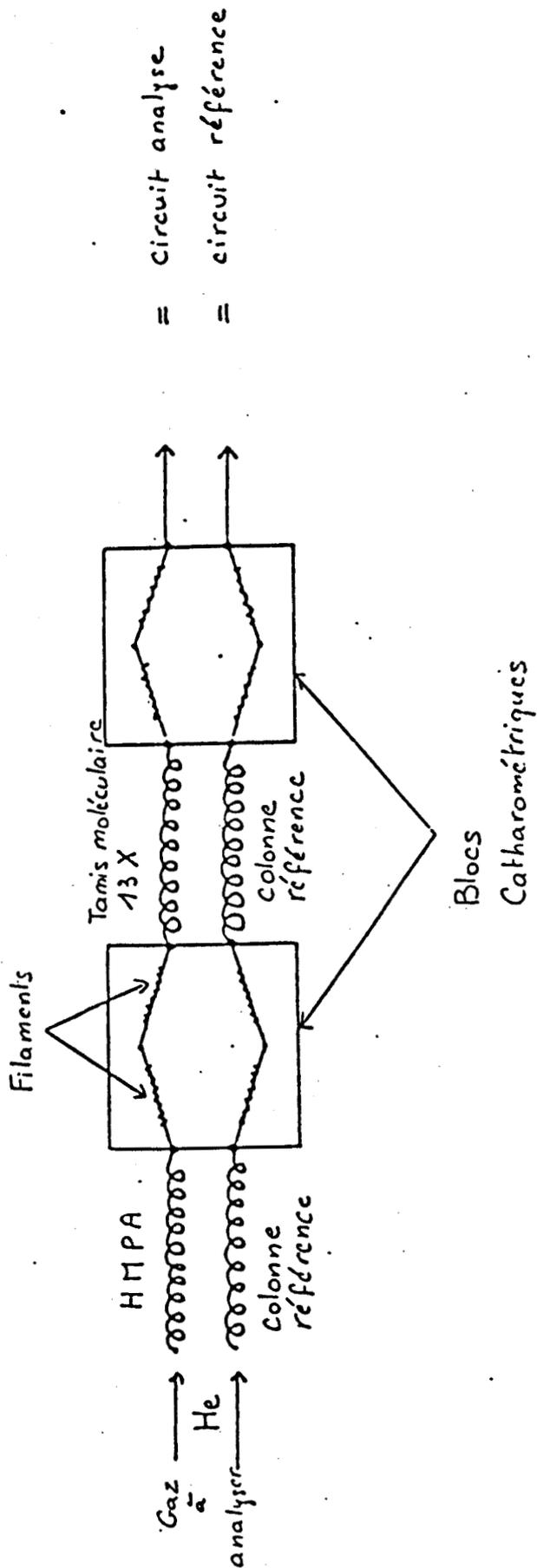


Figure 5 : Schéma de la détection catharométrique du méthane et des gaz permanents

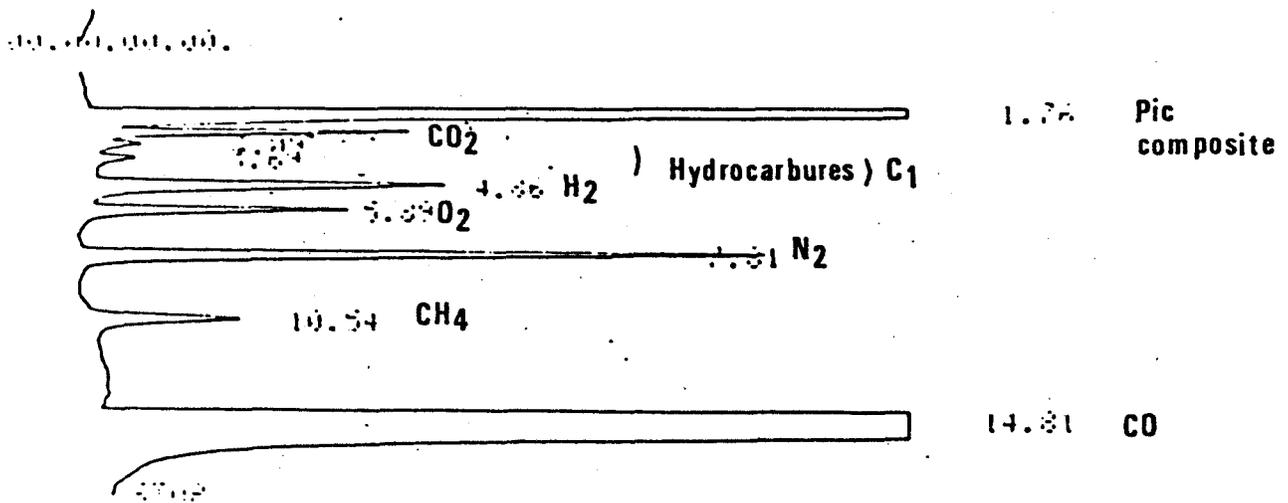


Figure 6 : chromatogramme type de l'analyse de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

#### 5.2 Dosage des hydrocarbures par CPV avec détection par ionisation de flamme :

Les hydrocarbures saturés et insaturés sont dosés par CPV à l'aide d'un chromatographe GIRDEL série 30 équipé d'une détection par ionisation de flamme.

La colonne utilisée est une squalane 10 % / Porasil C de porosité 100 - 120 mesh.

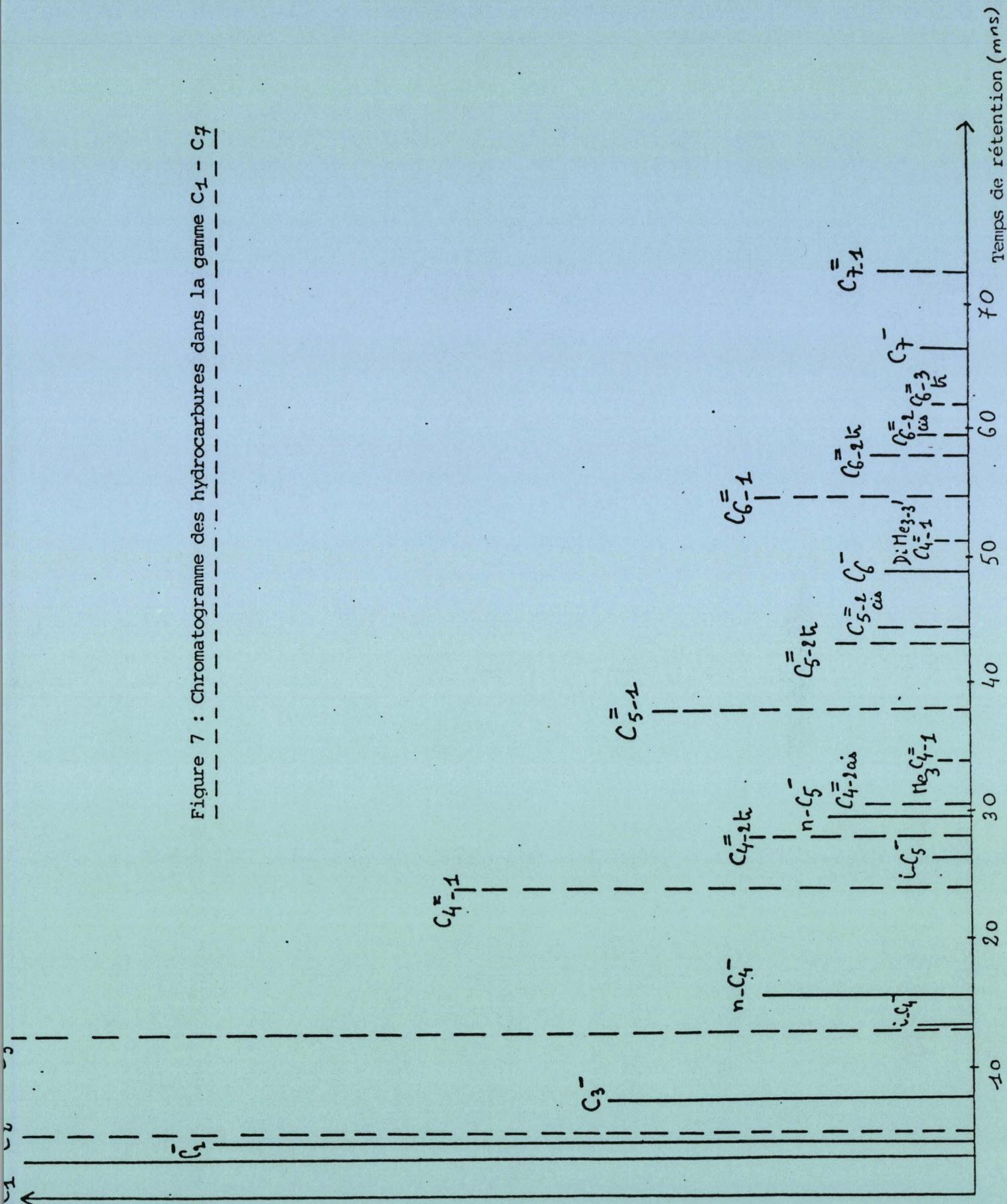
Le gaz vecteur est l'azote (débit : 10 ml/mn).

L'analyse a lieu en programmation de température de 20°C à 120°C avec une progression de 1,5 degré/minute.

Le volume de gaz injecté est de 1 ml.

Les pics présents dans le chromatogramme (figure 7) correspondent aux alcanes linéaires et ramifiés de la gamme C<sub>1</sub> - C<sub>7</sub> ainsi qu'aux oléfines correspondantes.

Figure 7 : Chromatogramme des hydrocarbures dans la gamme C<sub>1</sub> - C<sub>7</sub>



### 5.3. Dosage des produits oxygénés :

Les produits oxygénés (alcools, aldéhydes...) sont piégés dans l'eau à 0°C par bullage du gaz en sortie de réacteur. Ils sont dosés par CPV à l'aide d'un chromatographe GIRDEL série 30 équipé d'une détection par ionisation de flamme.

La méthode d'analyse est celle de l'étalonnage interne (tertiobutanol) le volume de phase aqueuse injecté est de  $1 \mu\text{l}$ .

La colonne est une Porapak Q, portée à 180°C

Le gaz vecteur est l'azote

Les pics présents dans le chromatogramme (figure 8) correspondent aux alcools de la gamme  $C_1 - C_4$  ainsi qu'à l'acétaldéhyde et à l'acétone

### 6. Définitions

#### 6.1. Taux de conversion : TTU ,TTG :

$m_o$  : masse de carbone introduit sous forme de CO

$m_x$  : masse de carbone recueillie sous forme de produit X après réaction

- Taux de transformation utile :

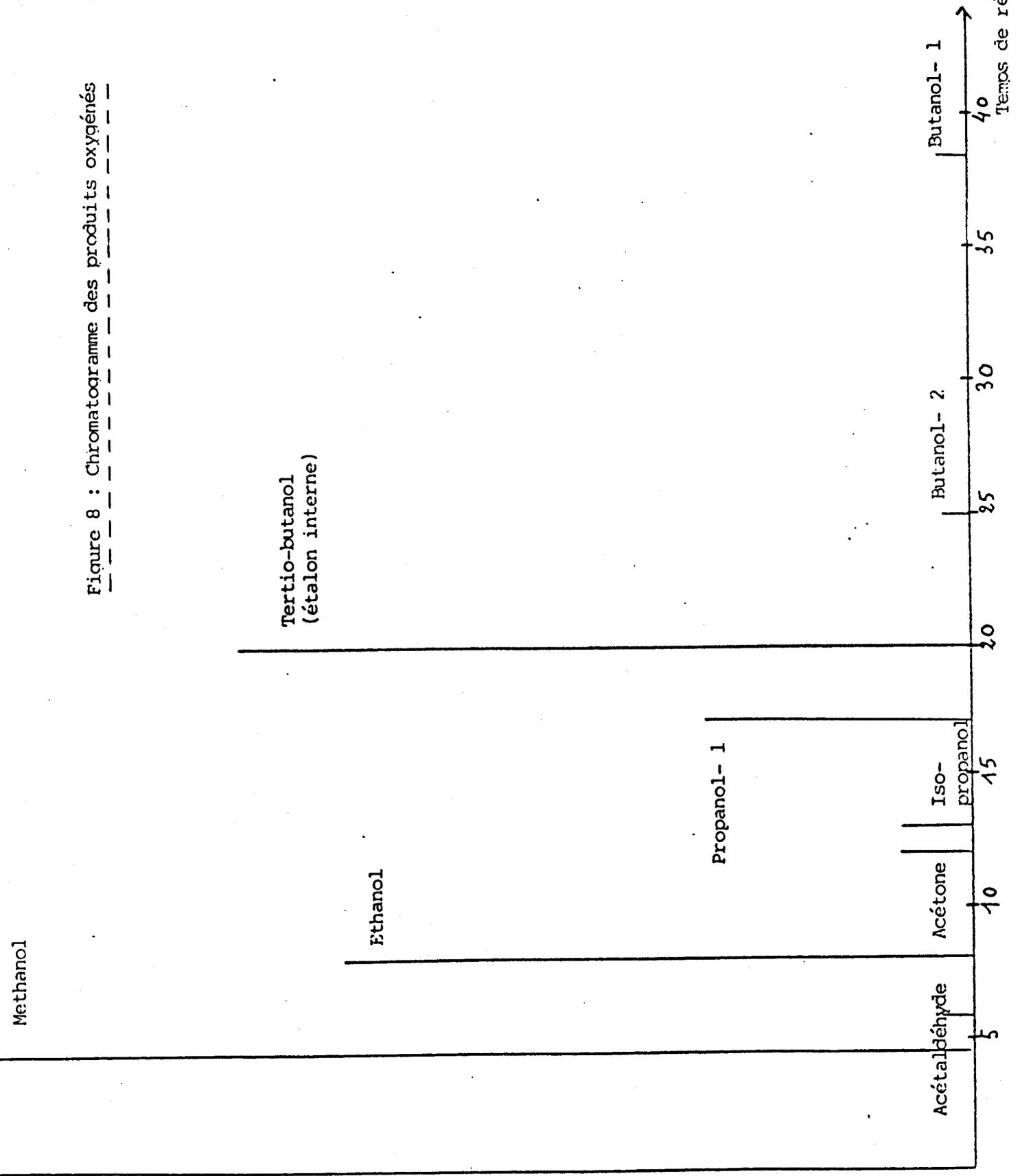
$$TTU_x = \frac{m_x}{m_o}$$

- Taux de transformation globale :

$$TTG_{CO} = \frac{m_o - m_{CO}}{m_o}$$

Un bilan matière fait sur le carbone est bouclé à 100 % si la somme des TTU en tous les produits est égale à  $TTG_{CO}$

Figure 8 : Chromatogramme des produits oxygénés



## 6.2. Sélectivité

La sélectivité S en un produit X est :  $S = \frac{m_X}{\sum m_X}$

On a également  $S = \frac{TTU_X}{\sum TTU_X}$

## 6.3. Turnover global : TG

n : nombre d'atomes - g de métal M contenu dans le catalyseur

$$TG = \frac{\text{nombre de moles de CO transformées}}{n}$$

$$= \frac{m_p - m_{CO}}{12 \times n}$$

## 6.4. Turnover rate : TR

t : temps de réaction

$$TR = \frac{\text{nombre de moles de CO transformées}}{n \times t}$$

$$= \frac{TG}{t}$$

**D\_ Résultats expérimentaux  
et interprétations**

## 1. Catalyseur en suspension à base de métaux du groupe VIII

### 1.1. Influence de la température :

#### 1.1.1. Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures :

Les catalyseurs à base de Fe, Ni, Ru, Rh ont été testés en régime statique dans les conditions réactionnelles suivantes :

$\text{CO}/\text{H}_2 = 1$  , temps de réaction  $\leq 2\text{h}$ , pression totale initiale  $\leq 20\text{ b}$ .

Il ressort de cette étude que la sélectivité relative des oléfines interne aux hydrocarbures dépend de la nature du métal employé. Le fer permet d'obtenir des sélectivités en oléfines de l'ordre de 50 % dans la gamme  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  et de 70 % dans la gamme  $\text{C}_2 - \text{C}_6$  des hydrocarbures (tableau 2, figure 9) alors que le ruthénium et le rhodium conduisent à des teneurs inférieures (de l'ordre de 60 % et 40 % dans la gamme  $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ) (tableau 3-4, figures 10-11) Le nickel est quand à lui un catalyseur essentiellement méthanant (tableau 1)

L'influence de la température de réaction sur cette sélectivité est importante.

Les figures 9, 10, 11 montrent en effet l'existence d'une température au-delà de laquelle la sélectivité en oléfines diminue très sensiblement.

Toutefois lorsque l'on fait décroître à nouveau la température, la sélectivité en oléfines réaugmente.

IL existe donc un phénomène d'hystérésis (figure 10).

Le pouvoir hydrogénant du catalyseur est également fonction du temps de réaction (figure 9) surtout à température élevée.

Tableau 1 : Sélectivités relatives des hydrocarbures entre eux

- Catalyse au nickel
- Etude en fonction de la température

T(°C)	200	230	250	280	310	320
CH <sub>4</sub>	74.0	82.1	77.2	90.5	92.8	91.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.2	7.1	6.9	5.4	4.2	4.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.8	5.7	9.6	2.9	2.1	2.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			0.8	0.3	0.3	0.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>				0.2	0.1	0.1
>C <sub>5</sub>						
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			3.2	0.1		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		5.1	2.3	0.6	0.4	0.4

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Ni} = 1$        $\frac{\text{Cyclohexène}}{Ni} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

Tableau 2 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures

- Catalyse au fer
- Etude en fonction de la température

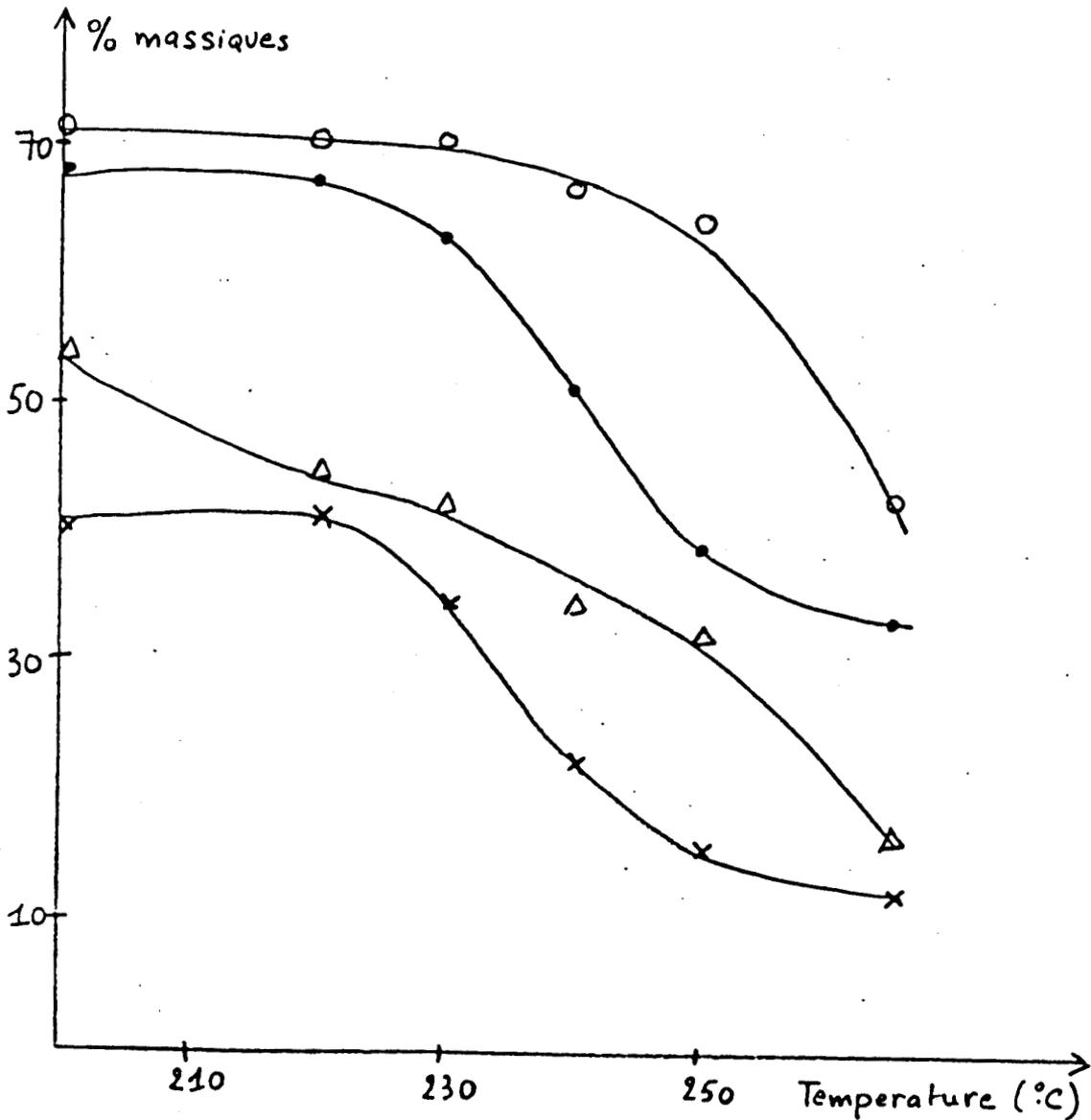
	30mn 200°	2h 200°	30mn 220°	2h 220°	30mn 230°	2h 230°	30mn 240°	2h 240°	30mn 250°	2h 250°	30mn 265°	2h 265°
CH <sub>4</sub>	24.7	39.4	36.7	38.4	39.9	44.6	47.3	55.9	50.1	60.1	61.2	62.9
CH <sub>2</sub> 6	7.0	8.3	7.2	9.5	7.6	10.8	8.7	12.8	10.3	15.0	12.2	13.5
CH <sub>3</sub> 8	8.3	7.5	6.5	7.0	6.0	6.1	5.8	6.1	4.9	6.7	6.6	7.5
CH <sub>4</sub> 10	5.7	3.4	3.3	3.3	3.3	2.6	2.5	2.2	1.9	2.2	2.9	2.7
CH <sub>5</sub> 12	0.8	0.5	1.7	0.5	0.8	1.1	0.6	0.5	0.8	0.5	0.3	1.0
CH <sub>6</sub> 14											0.3	0.1
>C <sub>6</sub>												
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	15.2	15.4	18.6	16.6	14.4	13.5	12.8	5.6	9.4	2.6	2.4	1.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	20.5	17.5	16.5	16.6	15.5	14.9	14.2	11.6	14.7	9.6	8.5	7.7
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>I</sup>	9.6	5.2	7.1	5.0	6.5	4.5	5.1	3.1	4.5	2.2	2.0	1.5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>h</sub>	3.3	0.7		1.3	2.0	0.4	0.9	0.3	0.9	0.3	2.0	0.5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>ci</sub>	0.8	0.7		0.4	0.4	0.3	0.3	0.9	0.4	0.3	0.7	0.5
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>I</sup>	4.1	1.4	2.4	1.4	3.0	1.2	1.8	0.9	1.4	0.5	0.7	0.4
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>h</sub>								0.1	0.5		0.1	0.2
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>ci</sub>									0.2		0.1	0.1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>I</sup>					0.6							0.1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>II</sup> <sub>h</sub>												0.1
oléfines C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	53.5	40.9	44.6	41.3	42.4	34.8	35.1	22.5	32.0	15.5	16.5	12.3
C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	71.0	67.5	70.5	67.0	70.5	62.8	66.6	51.0	64.1	38.8	42.5	33.2

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = ½ h, 1 h
- Régime statique

Figure 9 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures en  
 -----  
 fonction de la température  
 -----

- catalyse au fer



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

Légende:

Gamme	
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>
Δ = 1/2 h	O = 1/2 h
x = 2 h	• = 2 h

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub>(1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 1/2 h; 2 h
- Régime statique

Tableau 3 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures

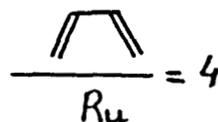
- Catalyse au ruthénium

- Etude en fonction de la température

	↗ 150°	↗ 160°	↗ 170°	↗ 180°	↗ 190°	↗ 200°	↗ 220°	↗ 240°	↘ 180°	↘ 155°
CH <sub>4</sub>	38.7	35.4	38.4	33.8	39.9	56.4	74.7	78.8	54.1	49.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10.2	8.9	8.0	7.5	8.5	9.4	11.0	10.3	8.0	5.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11.7	12.3	9.7	9.2	9.3	7.4	7.1	6.5	7.9	9.4
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.4	6.8	6.0	6.2	5.7	3.8	2.3	1.7	5.2	5.9
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	2.7	2.9	2.7	3.3	2.7	1.0	0.5	0.3	3.8	3.5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.0	1.8	1.7	2.3	1.6	0.1	0.1	0.1	2.5	2.5
>C <sub>6</sub> <sup>-</sup>										
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.5	0.6	1.6	1.0	1.2	0.9	0.1	0.1	1.4	3.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14.0	13.9	15.0	13.5	14.4	13.0	2.6	1.3	9.7	12.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>I</sup>	1.1	1.2	1.7	2.4	1.8	3.4	0.6	0.3	3.7	5.2
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>tr</sub>	4.9	5.6	4.7	6.0	4.8	1.8	0.5	0.4	0.2	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>cis</sub>	2.8	2.8	2.7	3.3	2.7	1.1	0.4	0.2	0.1	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>I</sup>	0.5	0.2	0.8	1.1	0.8	0.7	0.1		1.6	2.6
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>tr</sub>	3.2	3.4	3.1	4.5	3.0	0.6			0.1	
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>cis</sub>	1.1	1.1	1.1	1.7	1.1	0.2			0.1	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>I</sup>			0.3	0.5	0.3	0.1			0.9	0.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>II</sup> <sub>tr</sub>	1.7	2.4	1.9	2.9	1.7	0.1			0.5	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>II</sup> <sub>cis</sub>	0.4	0.7	0.6	0.8	0.5				0.2	
Oléfines C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	30.2	31.9	33.5	37.7	32.3	21.9	4.3	2.3	18.5	23.2
C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	49.3	49.4	54.4	57.0	53.7	50.2	17.0	10.8	40.3	46.2

Conditions opératoires : -

$$\frac{Al}{Ru} = 1$$



Légende =

↗ : montée en température

↘ : descente en température

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

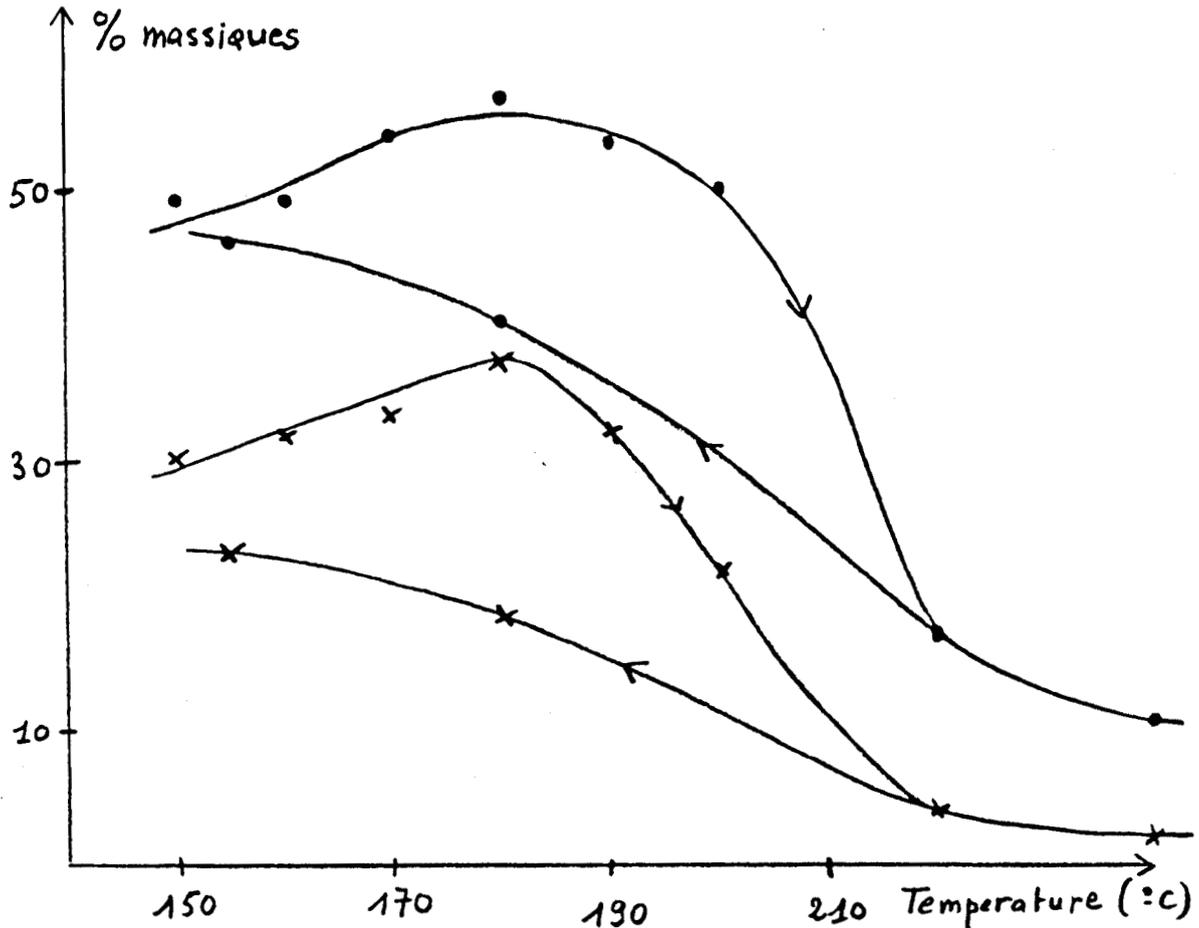
- Pression totale initiale = 10 bars

- Temps de réaction = 1 h

- Régime statique

Figure 10 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures en fonction de la température

- catalyse au Ruthénium



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Ru} = 1$   $\frac{\text{Alkene}}{Ru} = 4$

- gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 10 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

Légende : Gamme C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> = (x)  
Gamme C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> = (●)

Tableau 4 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures

- catalyse au rhodium

- Etude en fonction de la température

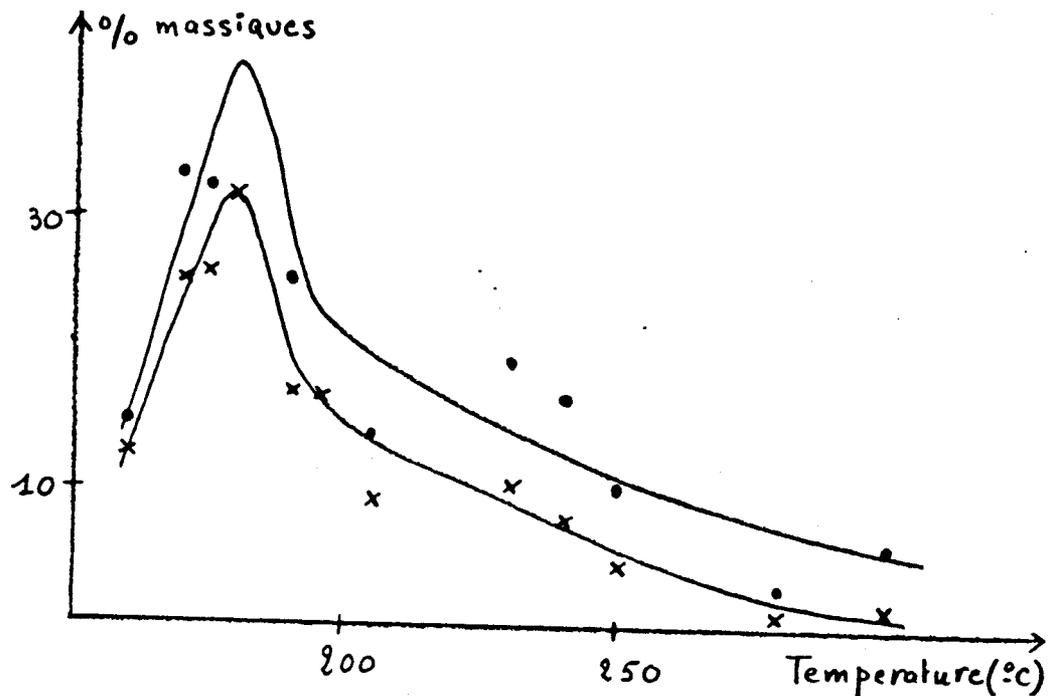
	160°C	170	175	180	190	195	205	230	240	250	280	300
CH <sub>4</sub>	15.3	23.4	19.2	23.2	31.4	28.1	33.9	45.4	51.8	54.9	57.2	77.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	66.2	20.3	18.5	18.3	18.3	16.9	16.6	13.6	12.7	12.6	12.3	12.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.9	23.6	26.0	18.8	24.8	27.3	28.3	21.3	19.7	18.9	16.3	5.9
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.3		0.1				0.1		0.1			
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.5	4.5	5.9	4.4	4.9	6.2	6.9	5.2	4.6	4.8	6.5	1.5
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			0.3	0.6				0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.5	1.9	2.8	2.0	2.3	3.3	3.7	2.5	2.0	3.1	4.3	0.7
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.5	0.7	1.1	0.8	1.0	1.2	1.1	1.2	0.8	0.9	1.9	0.2
>C <sub>6</sub>												
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.5			0.3								
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.6	14.0	12.1	16.4	7.7	5.7	2.7	3.8	2.3	1.8	0.5	0.6
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>												
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>I</sup>	0.3	1.0	1.0	1.1	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	0.3	0.1	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>ln</sub>	0.4	3.4	3.9	3.0	3.0	3.2	2.2	2.0	1.5	0.1		0.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>II</sup> <sub>ca</sub>	0.3	2.2	2.5	2.0	1.9	2.0	1.3	1.3	0.9	0.7	0.1	0.2
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>I</sup>	0.6	0.4	0.5	2.9	0.4	0.4	0.3	0.2	0.8	0.1		0.1
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>ln</sub>	4.4		5.0	2.5		3.1			1.0	0.8	0.2	0.2
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> <sup>II</sup> <sub>ca</sub>	1.3	3.9		0.9	3.4	1.2	2.1	1.9	0.4	0.3	0.1	0.1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>I</sup>	1.4	0.1		1.3				0.1	0.5			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>II</sup> <sub>ln</sub>		0.5	0.8	0.9			0.32	0.6	0.3	0.4	0.2	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>II</sup> <sub>ca</sub>		0.1	0.3	0.6	0.3	0.8	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	
>C <sub>6</sub> <sup>=</sup>												
Oléfines (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	12.8	25.6	26.1	31.9	17.3	17.0	9.4	10.7	8.2	4.7	1.3	1.4
(C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )	15.1	33.4	32.3	41.5	25.2	23.6	14.2	19.6	17.0	10.4	3.0	6.2

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Rh} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Rh} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 5 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

Figure 11 : Sélectivités relatives des oléfines dans les hydrocarbures  
en fonction de la température

- catalyse au Rhodium



Conditions opératoires : -

$$\frac{Al}{Rh} = 1 \quad \frac{\text{Cyclohexène}}{Rh} = 4$$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 5 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

Légende : Gamme C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> : (x)

Gamme C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> : (.)

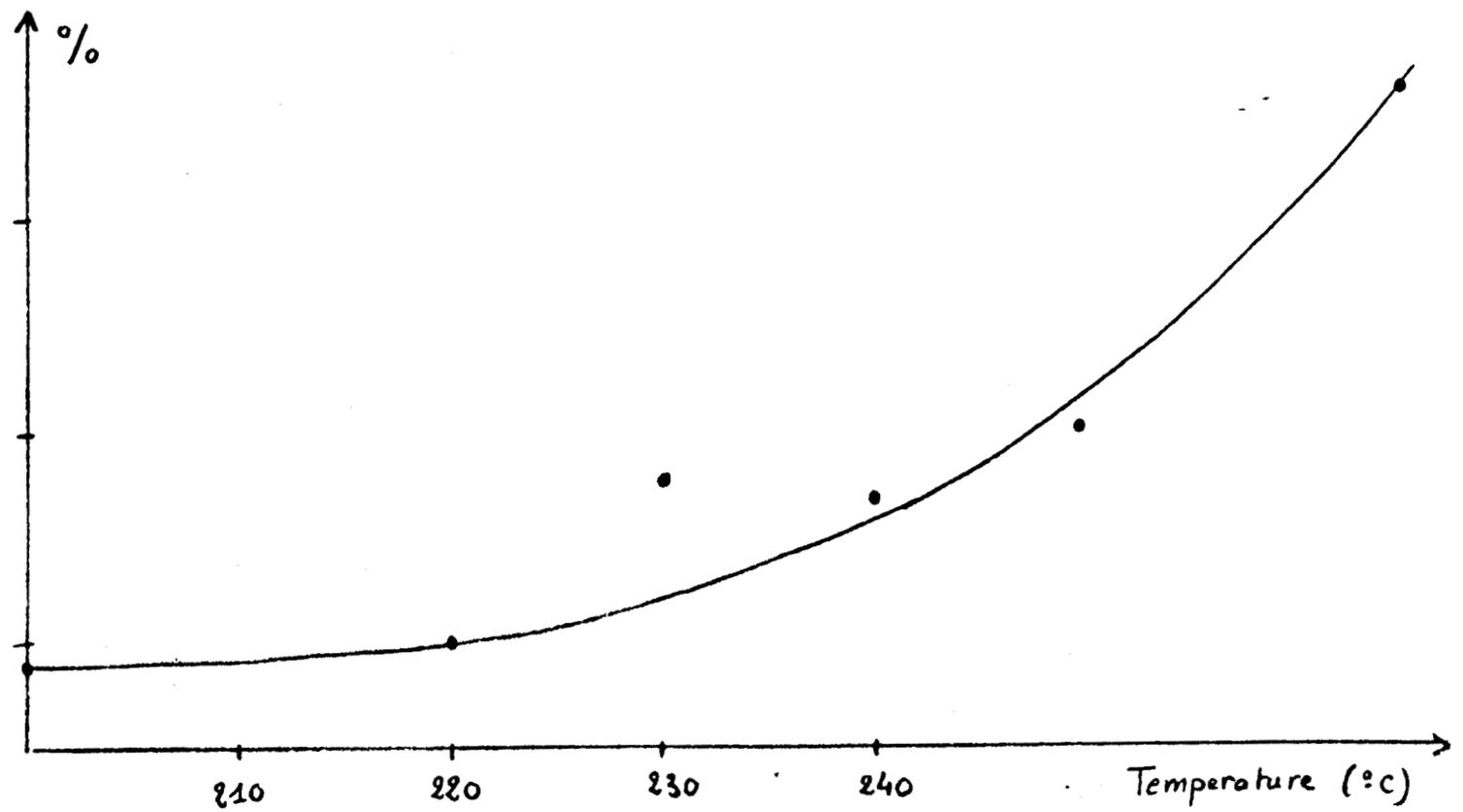
### 1.1.2. Comparaison de l'activité catalytique des différents métaux étudiés

Pour chacun des métaux étudiés nous avons constaté que la sélectivité en oléfines dans les hydrocarbures varie beaucoup avec la température.

Il en est de même pour l'activité de ces catalyseurs. On constate en effet que le taux de conversion exprimé en  $\sum$  TTU (somme des taux de transformation utiles en  $\text{CO}_2$ , alcanes, oléfines et produits oxygénés) ainsi que le TG (turnover global) et le TR (turnover rate) sont des fonctions croissantes de la température. (Figures 12, 13, 14, 15)

Figure 12 :  $\Sigma$  TIU en fonction de la température

- catalyse au fer

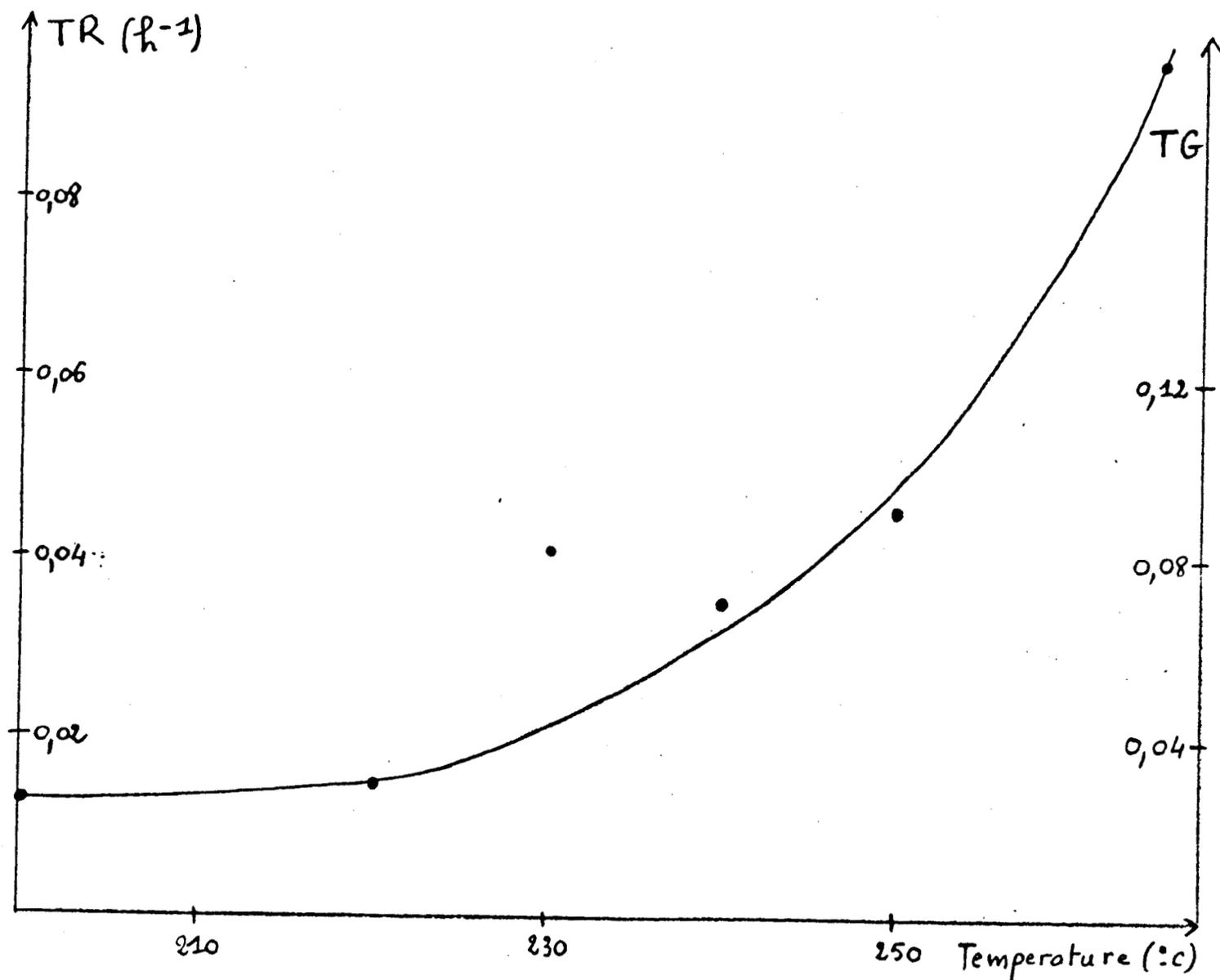


Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Benzène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 h
- Régime statique

Figure 13 : TG et TR en fonction de la température

- catalyse au fer

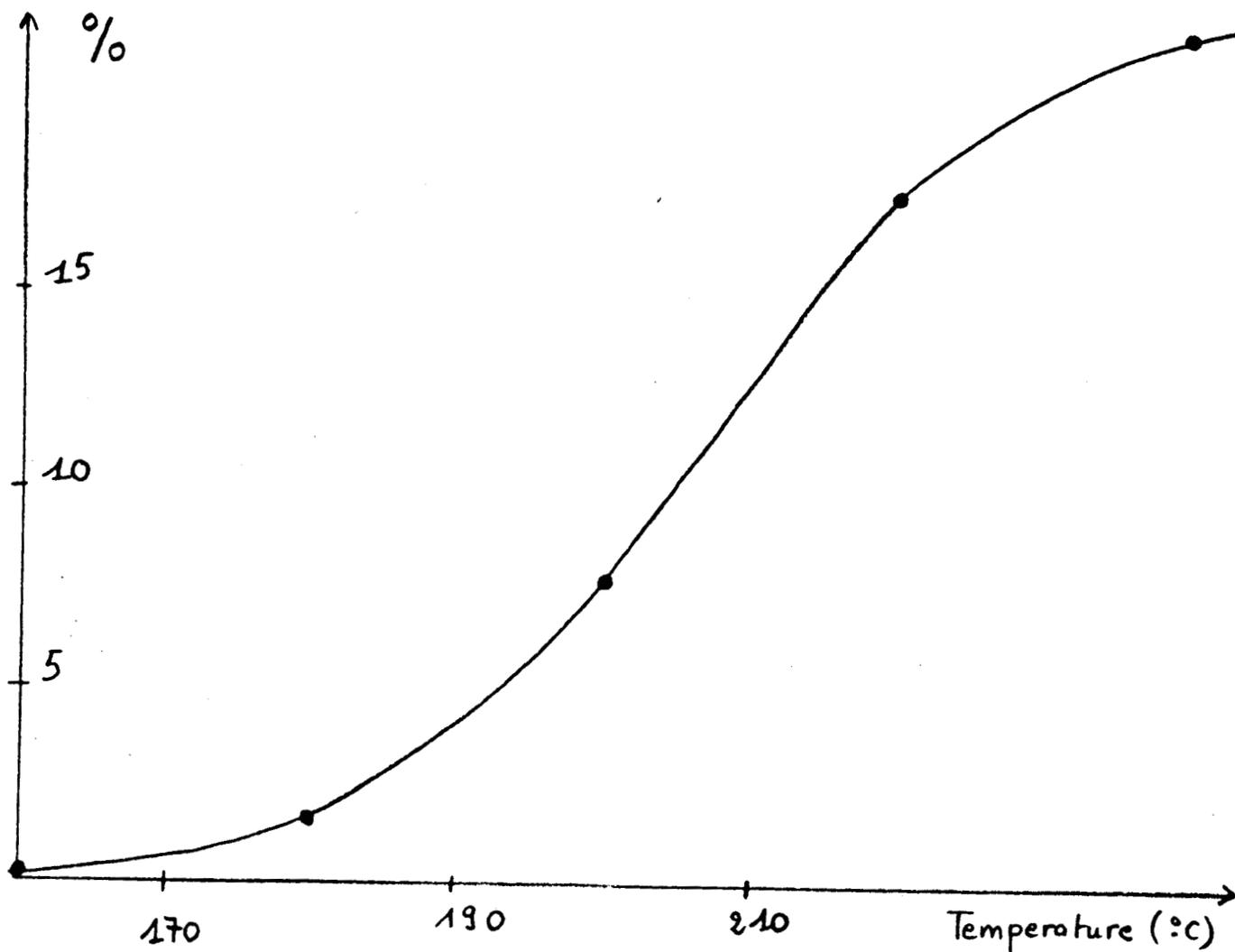


Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Benzène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2h
- Régime statique

Figure 14 :  $\Sigma$ TTU en fonction de la température

- catalyse au Ruthénium

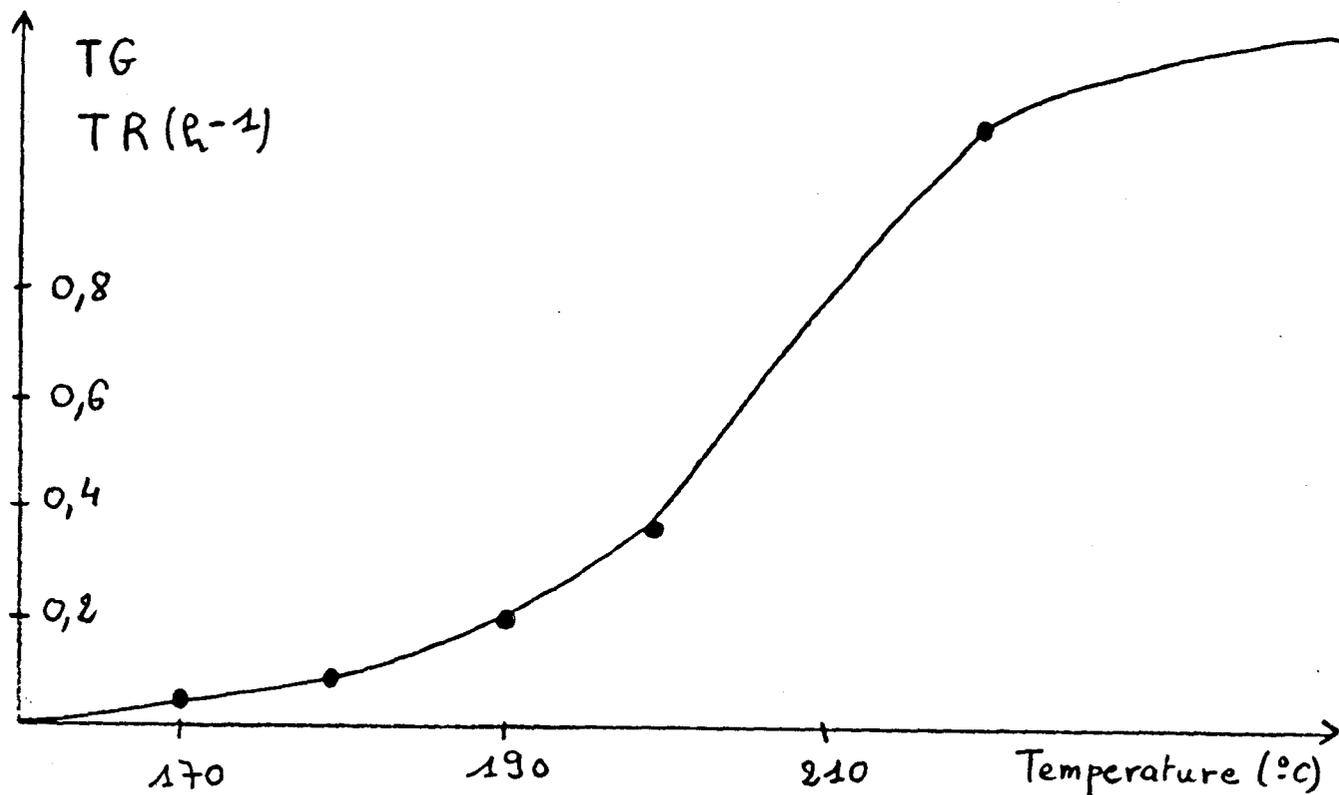


Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Ru} = 1$      $\frac{\text{Cyclohexène}}{Ru} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 10 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

Figure 15 : TG et TR en fonction de la température

-catalyse au Ruthénium



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Ru} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Ru} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 10 bars
- Temps de réaction = 1 h
- Régime statique

## 1. 2. Influence de la pression

De même que la température, la pression totale en " CO-H<sub>2</sub> " influence les sélectivités des produits formés lors de la réaction ainsi que l'activité du catalyseur étudié.

C'est ainsi que l'on peut constater (figure 16) que la synthèse de produits oxygénés, essentiellement des alcools, est favorisée lorsque l'on travaille à une pression initiale de 50 bars, le catalyseur étant à base de fer.

Toutefois cette synthèse est ensuite défavorisée à des pressions supérieures.

Il a également été observé pour un catalyseur à base de ruthénium qu'une manipulation à une pression initiale de 20 bars ne permet pas la synthèse d'alcools alors qu'une sélectivité en alcools égale à 4% est obtenue lorsque la pression initiale est de 50 bars, la température et le temps de réaction étant égaux par ailleurs (250°C, 3h)

Par contre, la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures varie peu avec la pression pour tous les métaux étudiés comme catalyseurs.

Remarquons également que l'activité catalytique augmente avec la pression.

Cela a été observé lorsque le métal employé était le fer (figure 17) ou le ruthénium. Dans ce dernier cas en effet une manipulation effectuée à 250°C avec un temps de réaction égal à 3 h a permis d'obtenir un turnover rate voisin de 1.2 h<sup>-1</sup> lorsque la pression totale initiale est de 20 bars.

Cette manipulation réalisée dans les mêmes conditions mais avec une pression initiale de 50 bars permet l'obtention d'un turnover rate proche de 2.7 h<sup>-1</sup>

Nous constatons donc une nette augmentation de l'activité avec la pression.

Figure 16 : Sélectivités en fonction de la pression totale initiale en CO-H<sub>2</sub>

- catalyse au fer

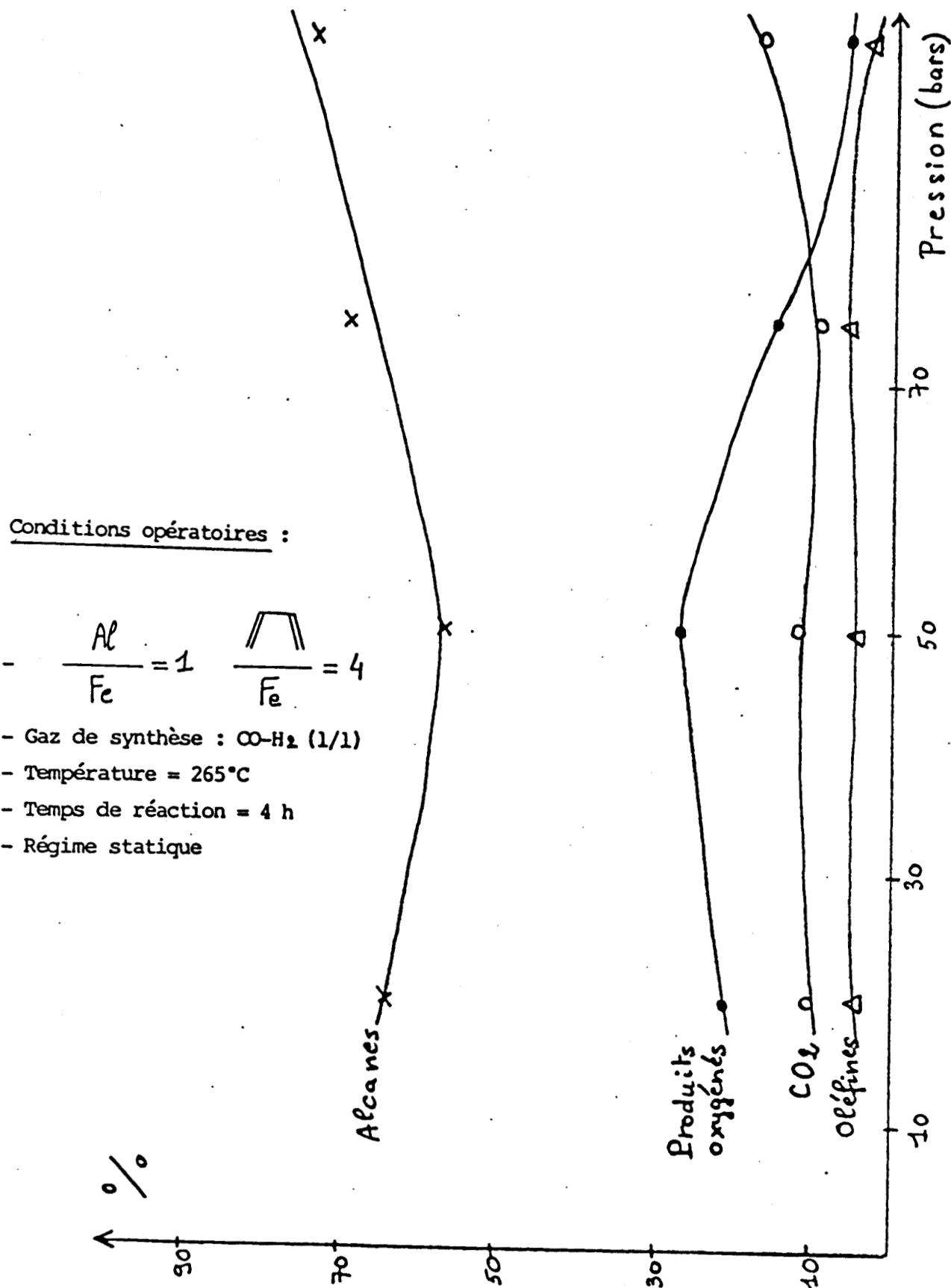
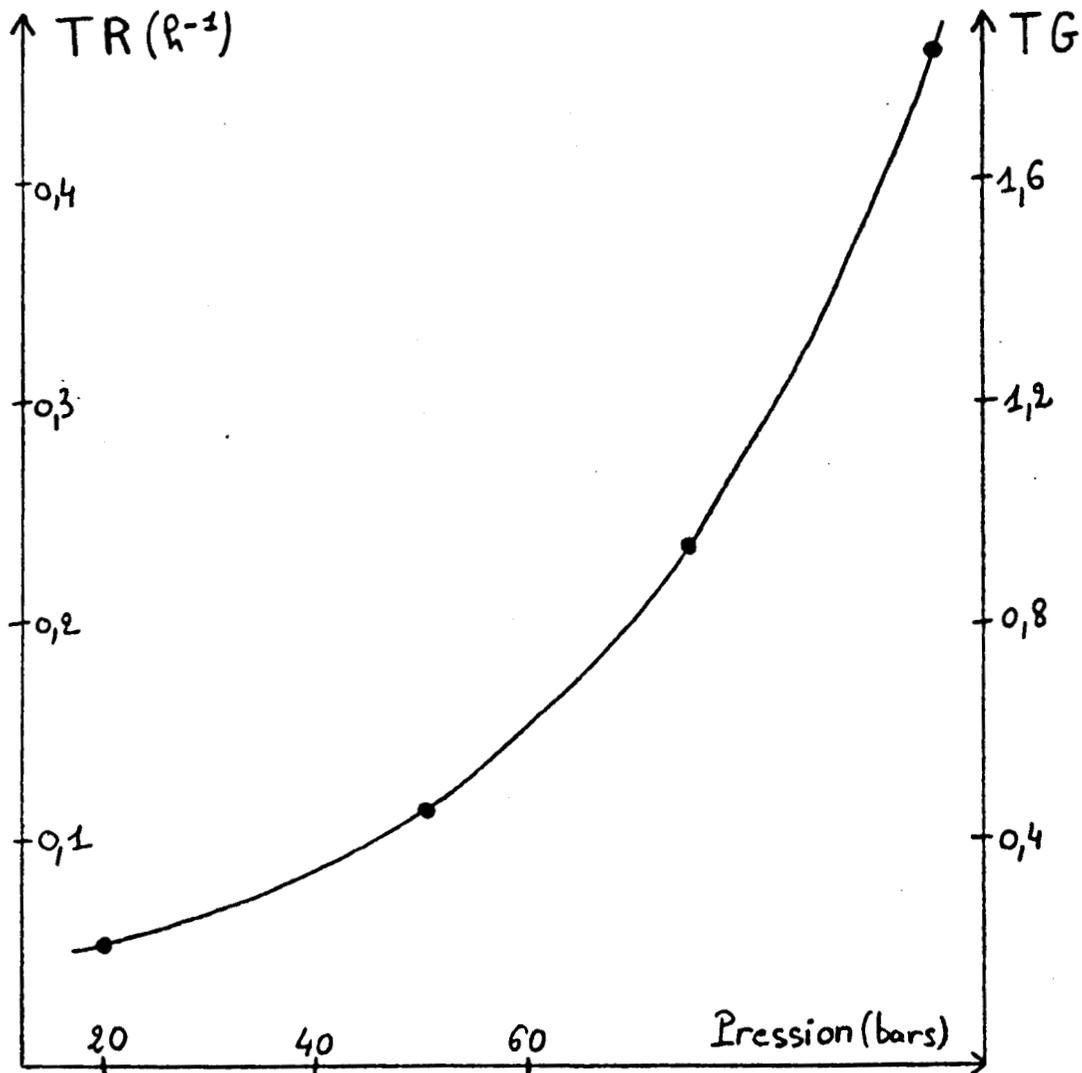


Figure 17 : TG et TR en fonction de la pression totale initiale en CO-H<sub>2</sub>

- catalyse au fer



Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- température = 265°C
- Temps de réaction = 4 h
- Régime statique

## 2. Catalyseurs en suspension à base de fer

### 2.1. Etudes réalisées dans les conditions statiques

#### 2.1.1. Evolution des sélectivités avec les conditions réactionnelles

Une étude préalable sur un catalyseur en phase liquide à base de fer a permis de mettre en évidence les principales tendances de l'évolution des sélectivités des produits avec les conditions réactionnelles.

C'est ainsi qu'il apparaît nettement (figure 18 et 19) dans des conditions réactionnelles douces (20 bars, 2 h) qu'il existe une mise en condition du catalyseur avec la température et que la diminution de sélectivité des oléfines avec la température s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité en produits oxygénés (alcools et CO<sub>2</sub>)

Pour chacun des produits une courbe d'hystérésis est difficilement traçable. On peut interpréter ce phénomène par la modification irréversible de l'espèce active qui pourrait intervenir dans le cas du fer entre 220°C et 230°C ou par l'existence d'une période transitoire correspondant à la lente apparition des entités catalytiques actives.

Sous 20 bars, pour des températures supérieures à 230°C les sélectivités des produits obtenus sont constantes.

Le phénomène inverse est observé sous 50 bars.

C'est ainsi (figure 20) que la proportion en alcanes et en CO<sub>2</sub> augmente rapidement au delà de 240°C alors que la sélectivité en oléfines et en produits oxygénés décroît parallèlement.

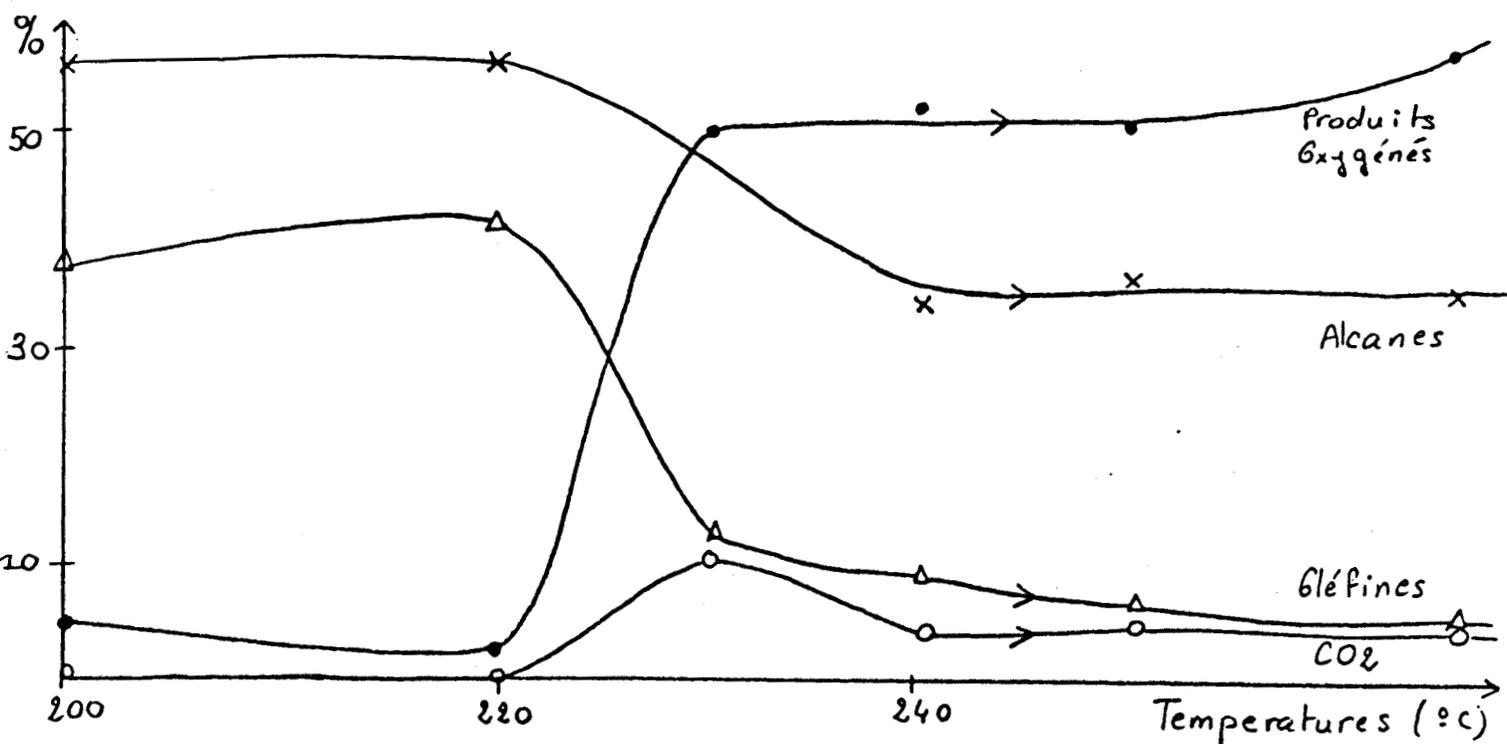
Remarquons enfin que la sélectivité en alcanes et en CO<sub>2</sub> augmente avec le temps de réaction quelle que soit la température (figures 20, 21) alors que celle en oléfines et surtout en produits oxygénés diminue.

Il est à noter que pour un temps de réaction de 0.5 h les teneurs en oléfines et en produits oxygénés sont peu différentes alors que pour un temps de réaction de 4 h celle en produits oxygénés devient nettement inférieure à celle des oléfines.

Il apparaît donc très important d'effectuer des manipulations de même type dans le cadre d'une étude cinétique afin de déterminer les meilleures conditions d'obtention de produits tels que les oléfines et les produits oxygénés.

Figure 18 : Evolution des sélectivités avec la température (températures croissantes)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



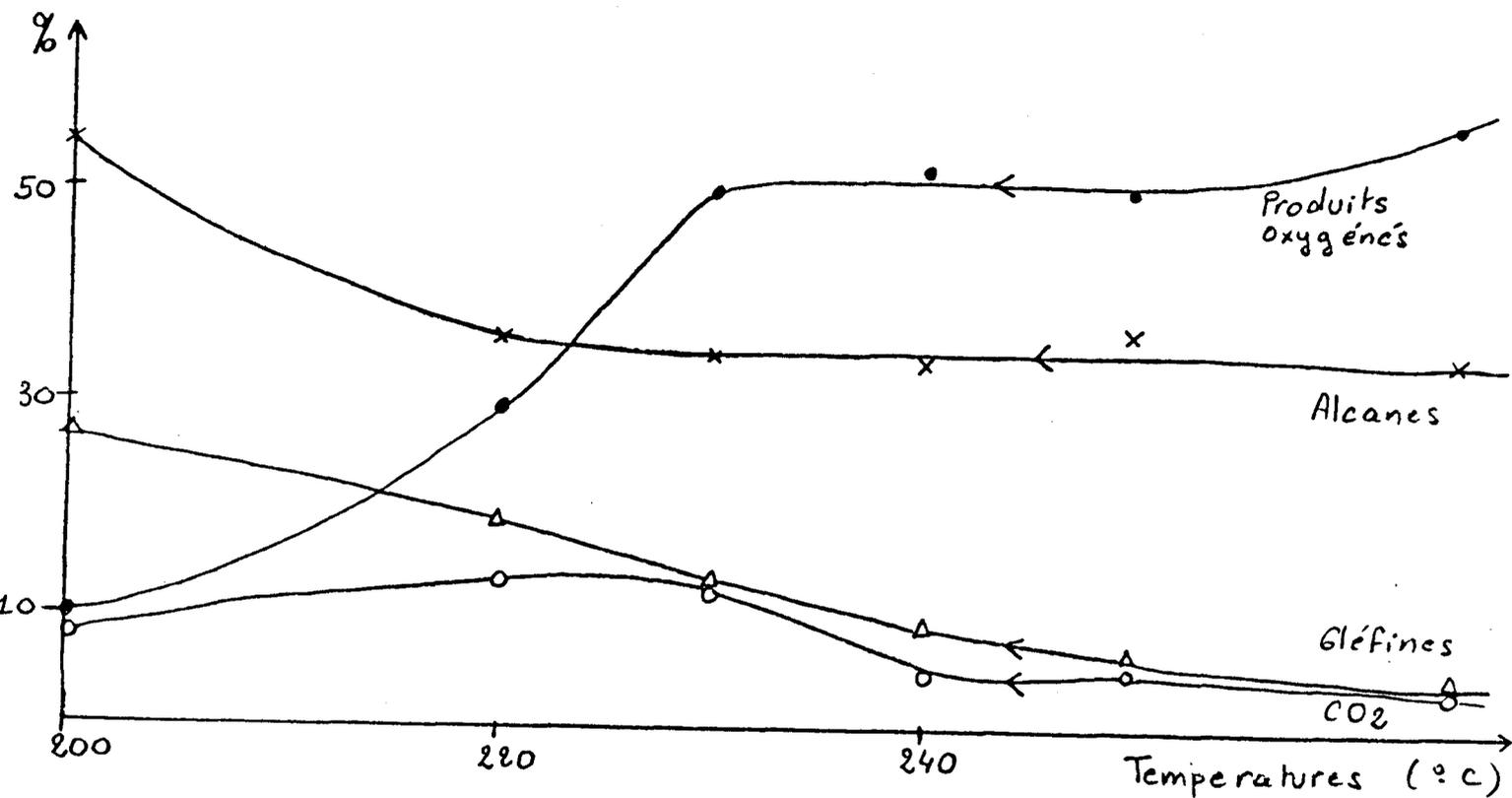
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$      $\frac{\text{Cyclopentadiène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 h
- Régime statique

Figure 19 : Evolution des sélectivités avec la température

(températures décroissantes)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 h
- Régime statique

Figure 20 : Sélectivités en fonction de la température (températures croissantes)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'ortho terphényle

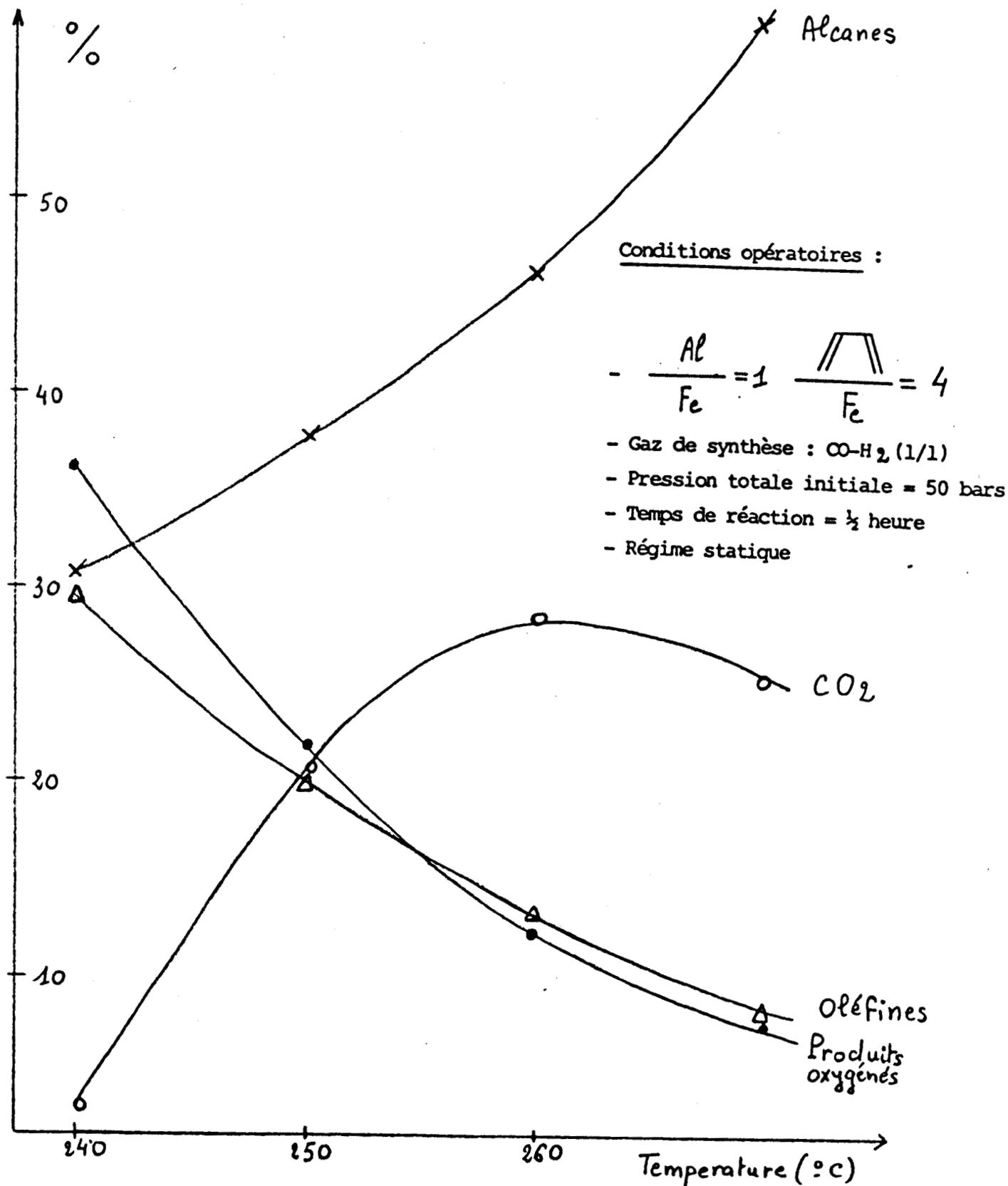
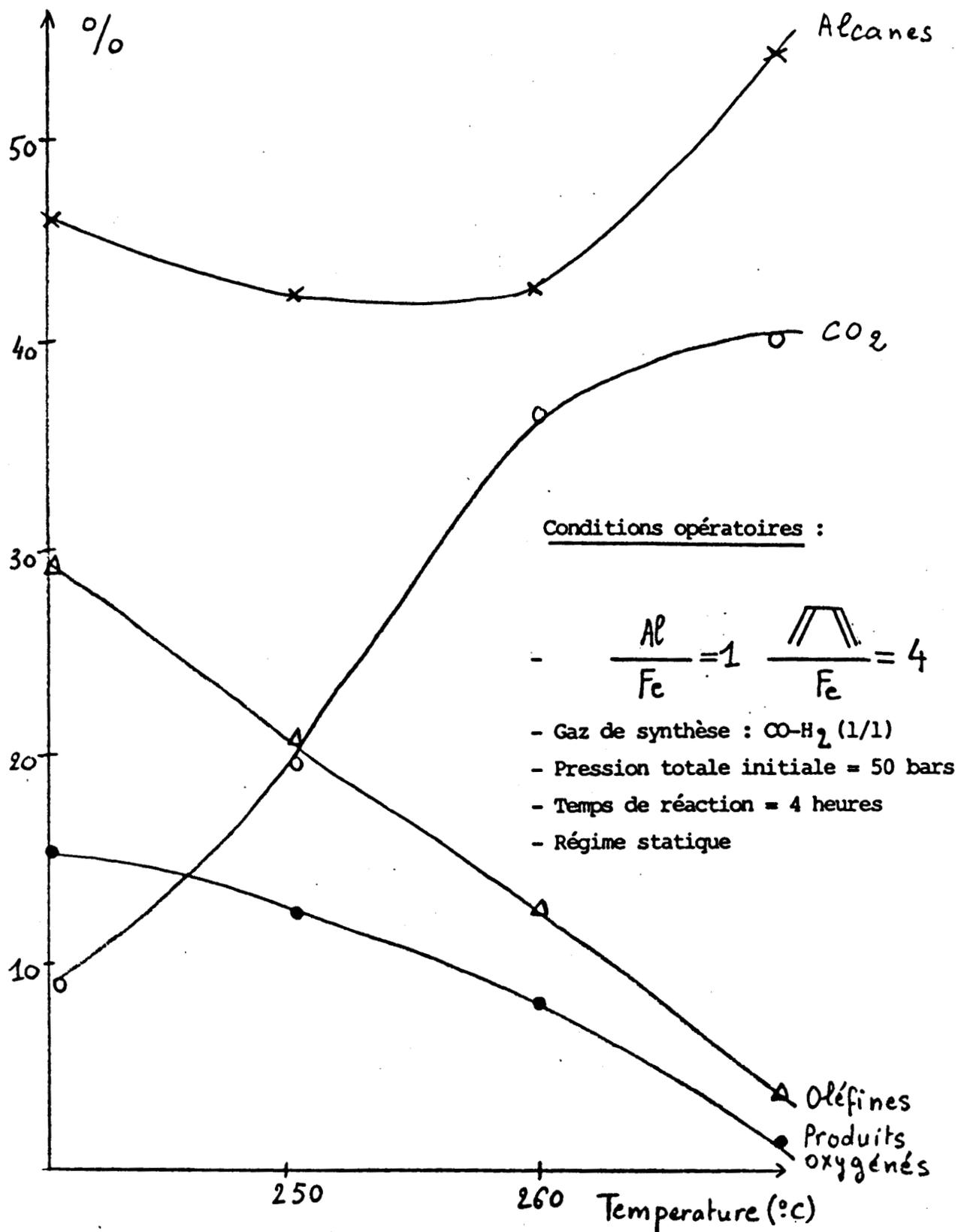


Figure 21 : Sélectivités en fonction de la température (températures croissantes)

- catalyseur au Fer en suspension dans l'orthoterphényle



### 2.1.2. Etudes cinétiques

#### 2.1.2.1. Evolution de la pression

Une étude cinétique réalisée à pression initiale faible (20 bars) ou plus élevée (50 bars) fait apparaître (figures 22, 23) une baisse rapide de la pression puis une stabilisation de celle-ci.

Nous constatons (figure 23) que la diminution de pression est plus rapide lorsque la température est élevée. Cela confirme l'activation de la réaction catalytique avec la température.

Cette diminution rapide de la pression peut faire l'objet de trois interprétations. Il pourrait s'agir en effet de :

- 1- La saturation de la phase liquide par le gaz de synthèse au moment de la mise en route de l'agitation dans le réacteur.
- 2- L'inhibition de la réaction par l'eau formée initialement en quantité importante parallèlement aux produits de réaction.
- 3- La synthèse de produits initiaux nécessitant la consommation d'une grande quantité de  $\text{CO-H}_2$ .

Ces trois hypothèses ne se contredisant pas, il est donc possible qu'elles participent toutes à l'explication du phénomène.

Toutefois, avant de nous prononcer sur ce point, il est important de considérer l'évolution des taux de transformation et des sélectivités avec le temps de réaction.

#### 2.1.2.2. Evolution de l'activité

Nous constatons lors des études réalisées à 20 bars et à 50 bars (figures 24, 25) que la somme des taux de transformation utiles en produits de la réaction est une fonction croissante du temps de réaction et de la température.

La vitesse de consommation du monoxyde de carbone (turnover rate : TR) est par contre une fonction décroissante du temps de réaction (figures 26, 27). On constate en effet que le "TR" diminue très rapidement pour tendre vers une valeur asymptotique. C'est ainsi que lors de la manipulation effectuée à 50 bars et  $270^\circ\text{C}$ , la valeur du turnover rate initial (TRo) est proche de  $20 \text{ h}^{-1}$  alors que pour un temps de réaction supérieur à 15 mns le turnover rate est inférieur à  $1 \text{ h}^{-1}$ .

La somme des taux de transformation utiles et le turnover rate sont déterminés à partir des quantités effectivement recueillies en produits de réaction et sont donc représentatifs de l'activité de cette réaction.

L'évolution du turnover rate avec le temps de réaction permet de penser que la diminution rapide de la pression n'est donc pas uniquement due à la saturation de la phase liquide par le gaz de synthèse mais qu'elle reflète une consommation réelle du monoxyde de carbone.

Il est donc essentiel d'étudier l'évolution des sélectivités lors de l'étude cinétique.

### 2.1.2.3. Evolution des sélectivités

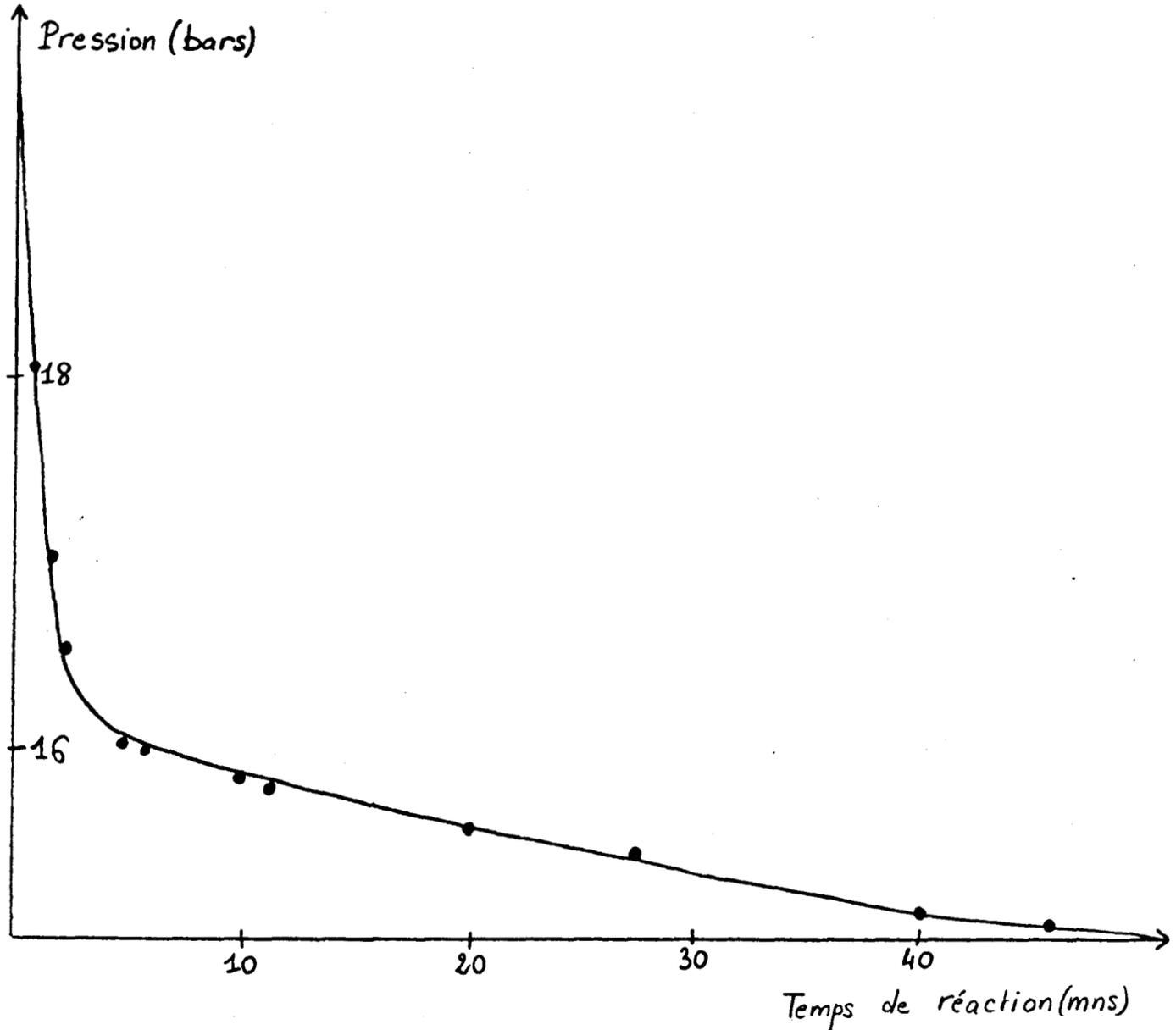
La sélectivité des produits de la réaction évolue de façon importante avec le temps de réaction. (figures 28, 29)

Des études réalisées à 20 bars et 50 bars, nous pouvons déduire que les sélectivités en alcanes et en  $\text{CO}_2$  augmentent avec le temps de réaction alors que les sélectivités en produits oxygénés et en oléfines diminuent. Remarquons la sélectivité très importante en produits oxygénés obtenue au cours de la réaction effectuée à 20 bars et  $265^\circ\text{C}$ . Cette étude sommaire réalisée en régime statique montre clairement l'importance de la cinétique sur la répartition des produits ainsi que sur l'activité de la réaction catalytique. C'est pourquoi nous avons réalisé dans des conditions réactionnelles semblables des études en régime dynamique.

Figure 22 : Evolution de la pression avec le temps de réaction

(Pression totale initiale = 20 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



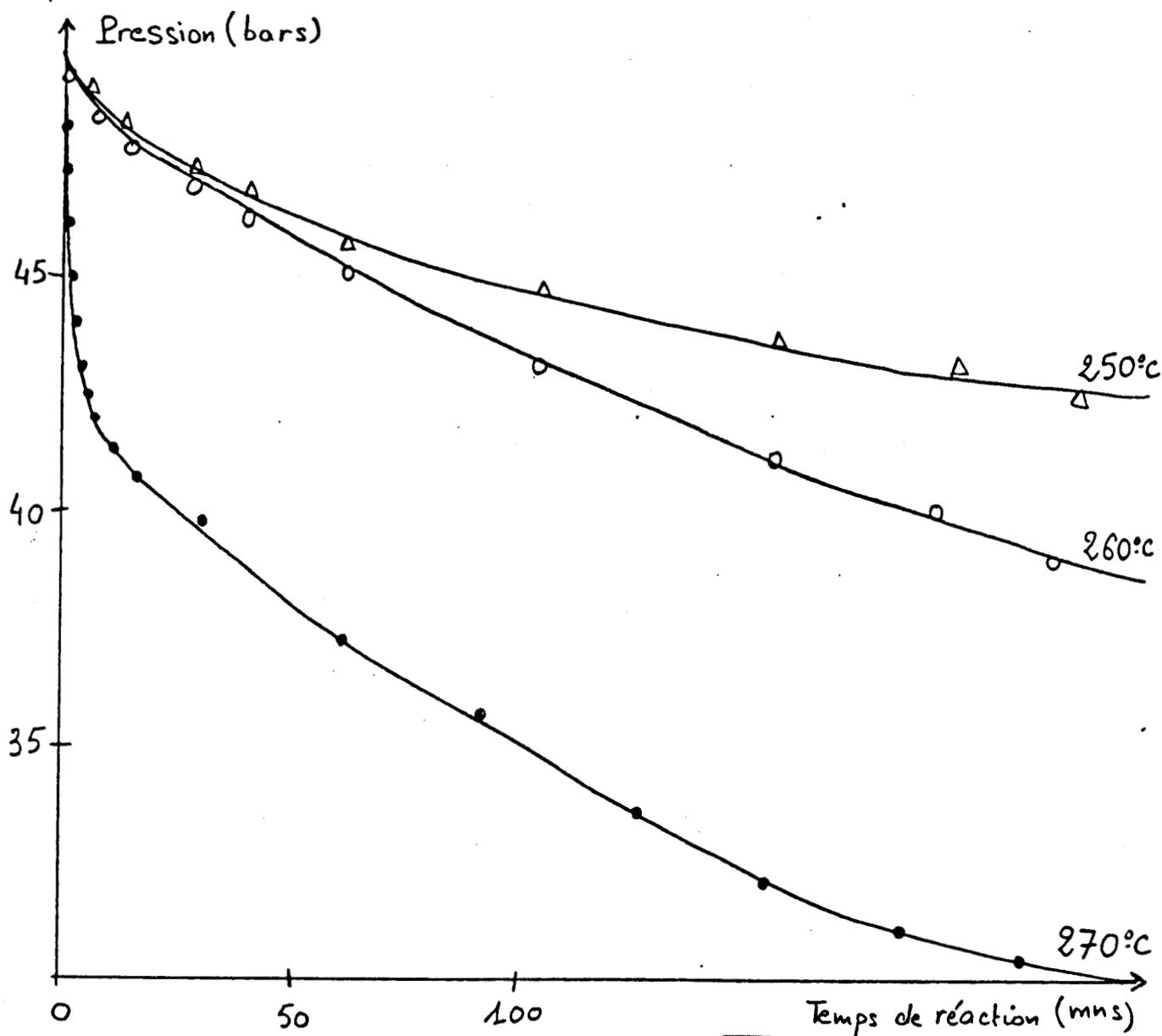
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{trapezoid}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Température = 265°C
- Régime statique

Figure 23 : Evolution de la pression avec le temps de réaction

(pression totale initiale = 50 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle.



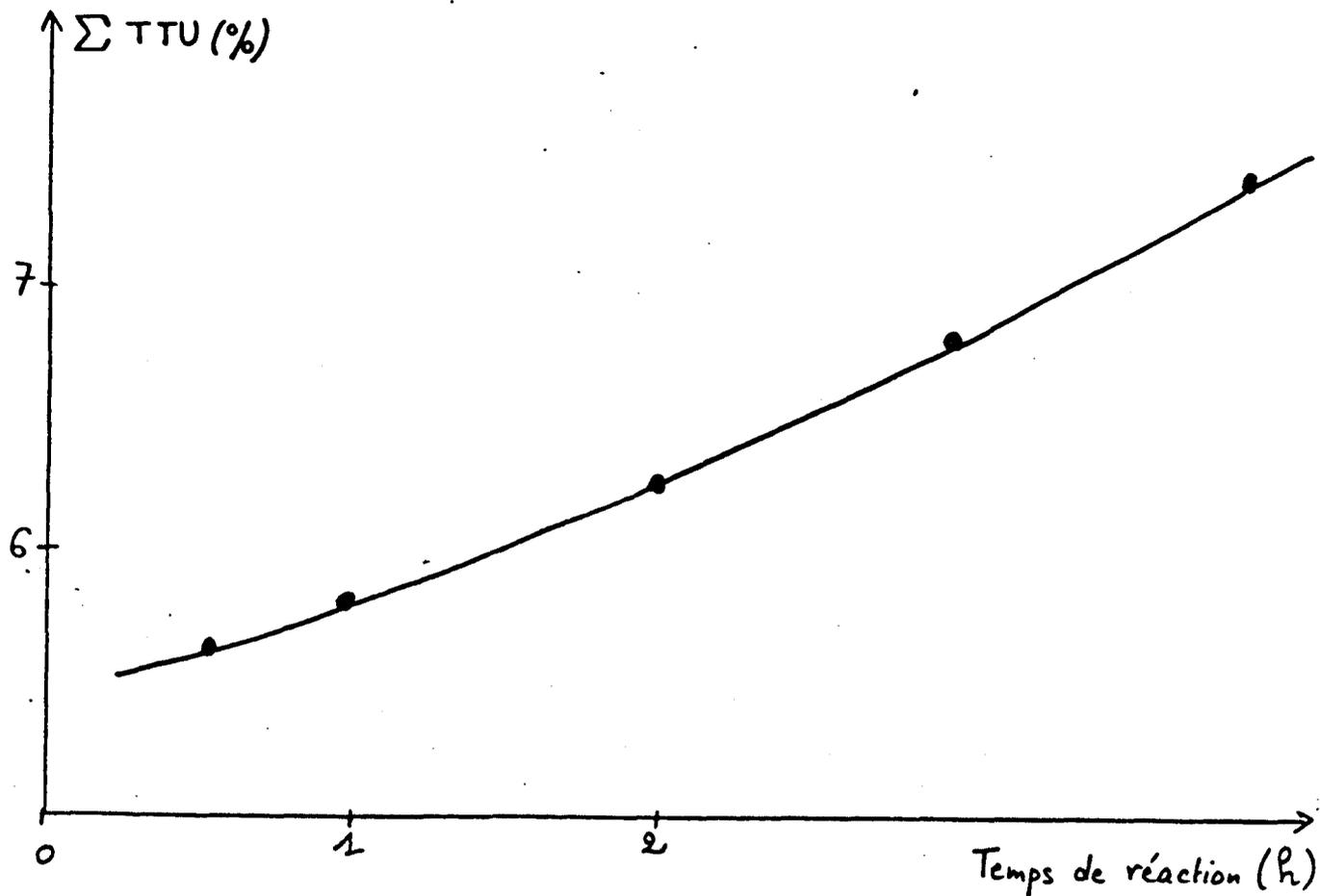
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Température = 250°C 260°C 270°C
- Régime statique

Figure 24 :  $\Sigma$  TTU en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 20 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



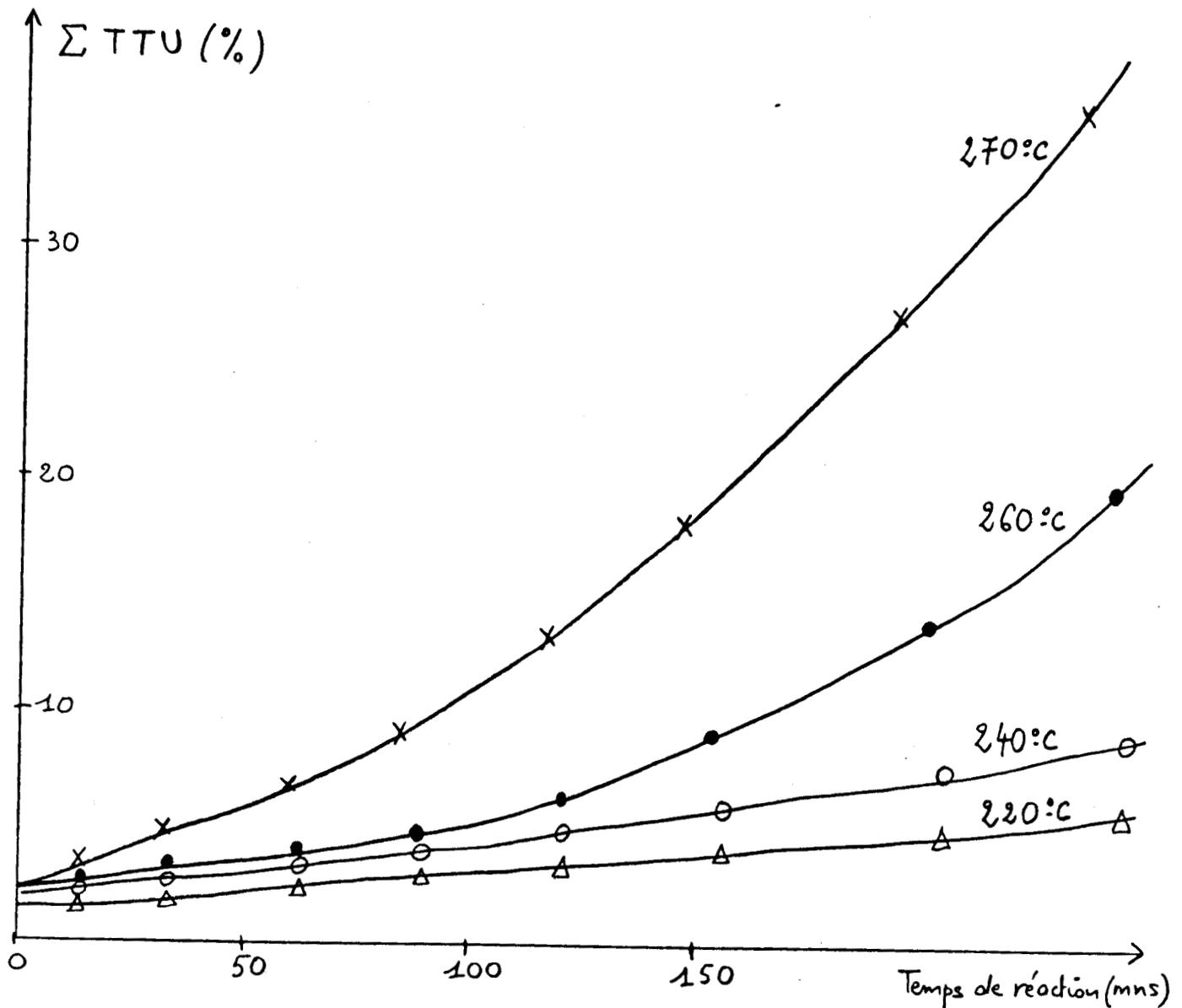
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Température = 265°C
- Régime statique

Figure 25 :  $\Sigma$  TTU en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 50 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthophényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Pression totale initiale = 50 bars

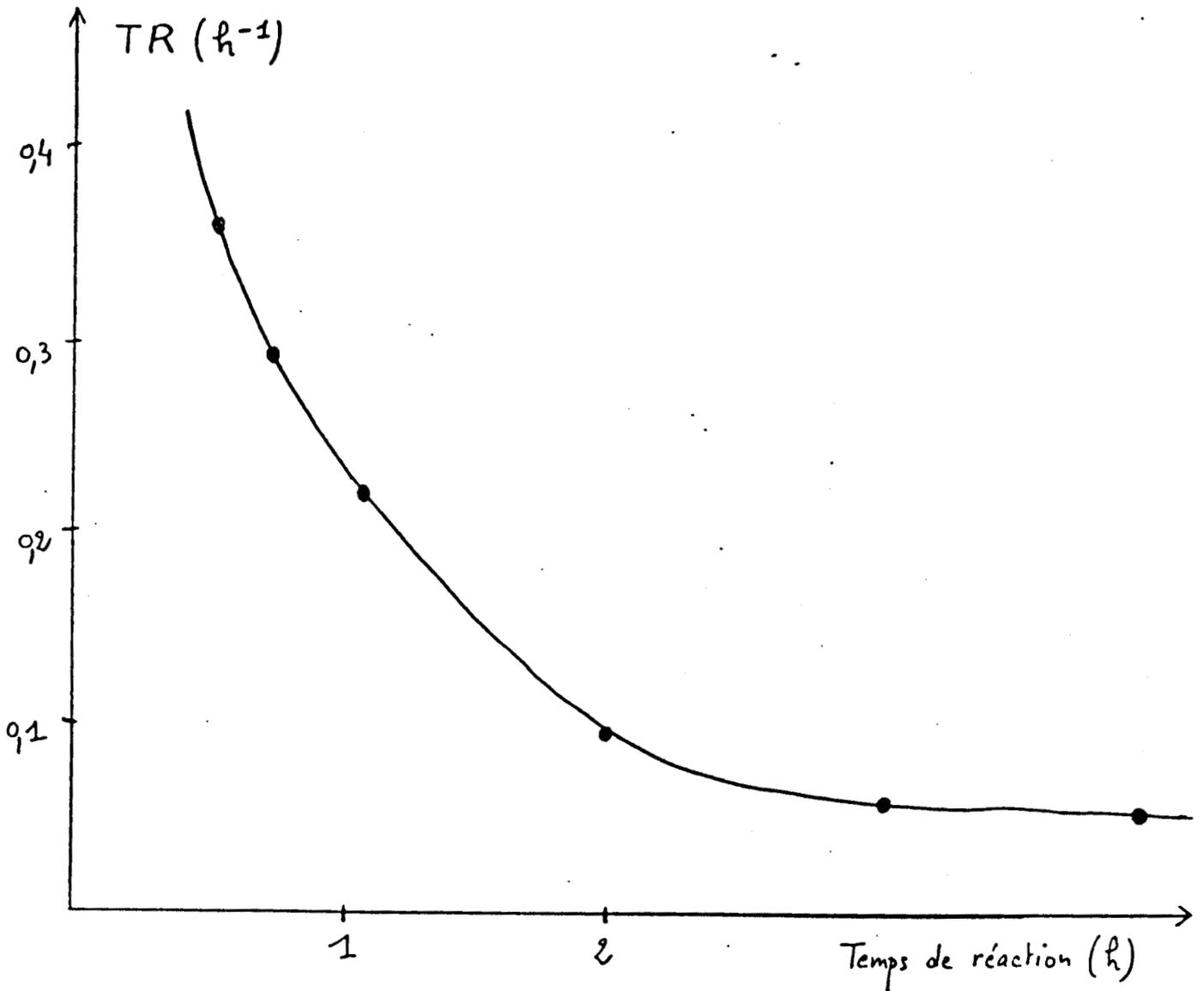
- Température = 220°C 240°C 260°C 270°C

- Régime statique

Figure 26 : TR en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 20 bars)

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthophénylène



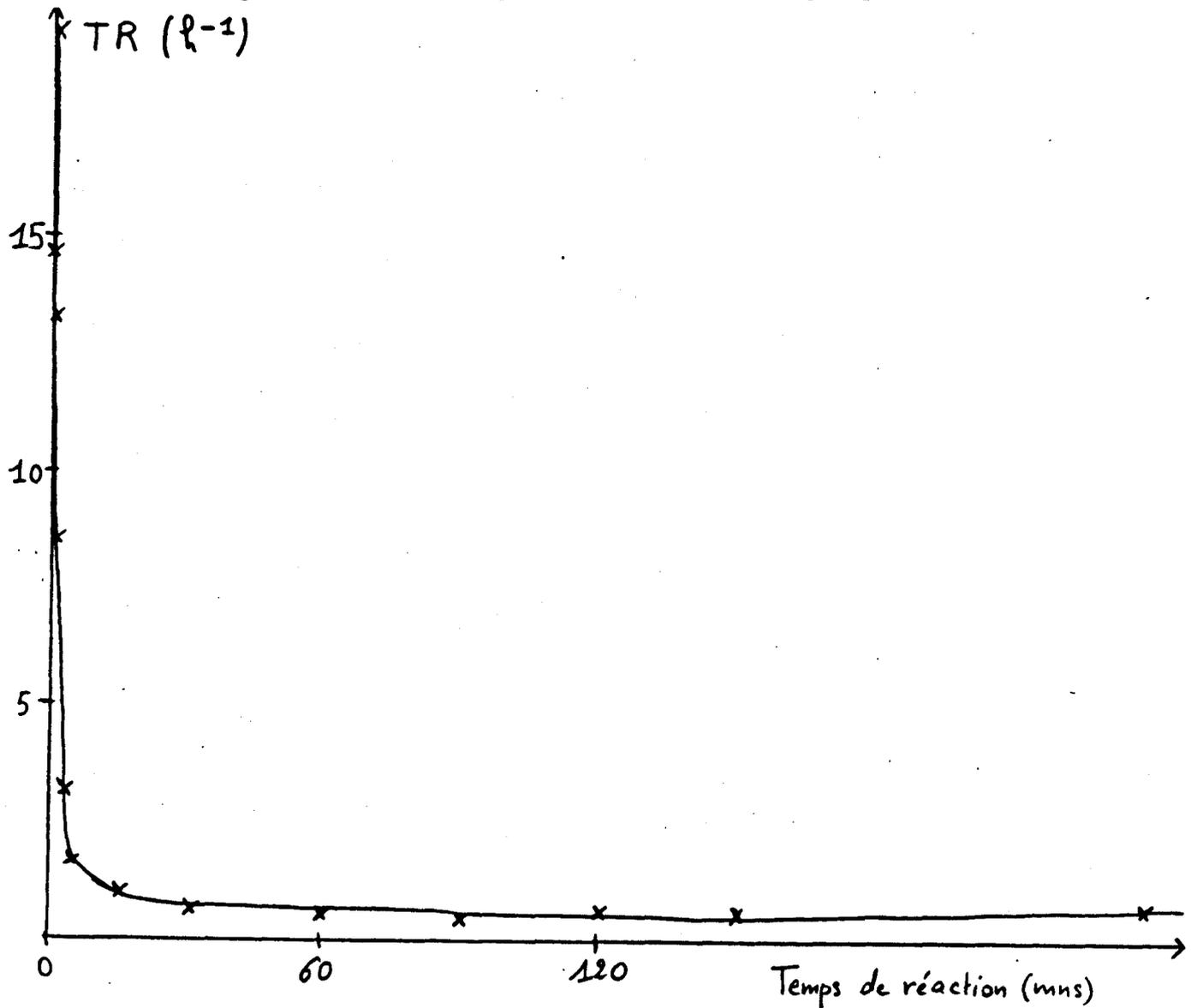
Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Température = 265°C
- Régime statique

Figure 27 : TR en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 50 bars)

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



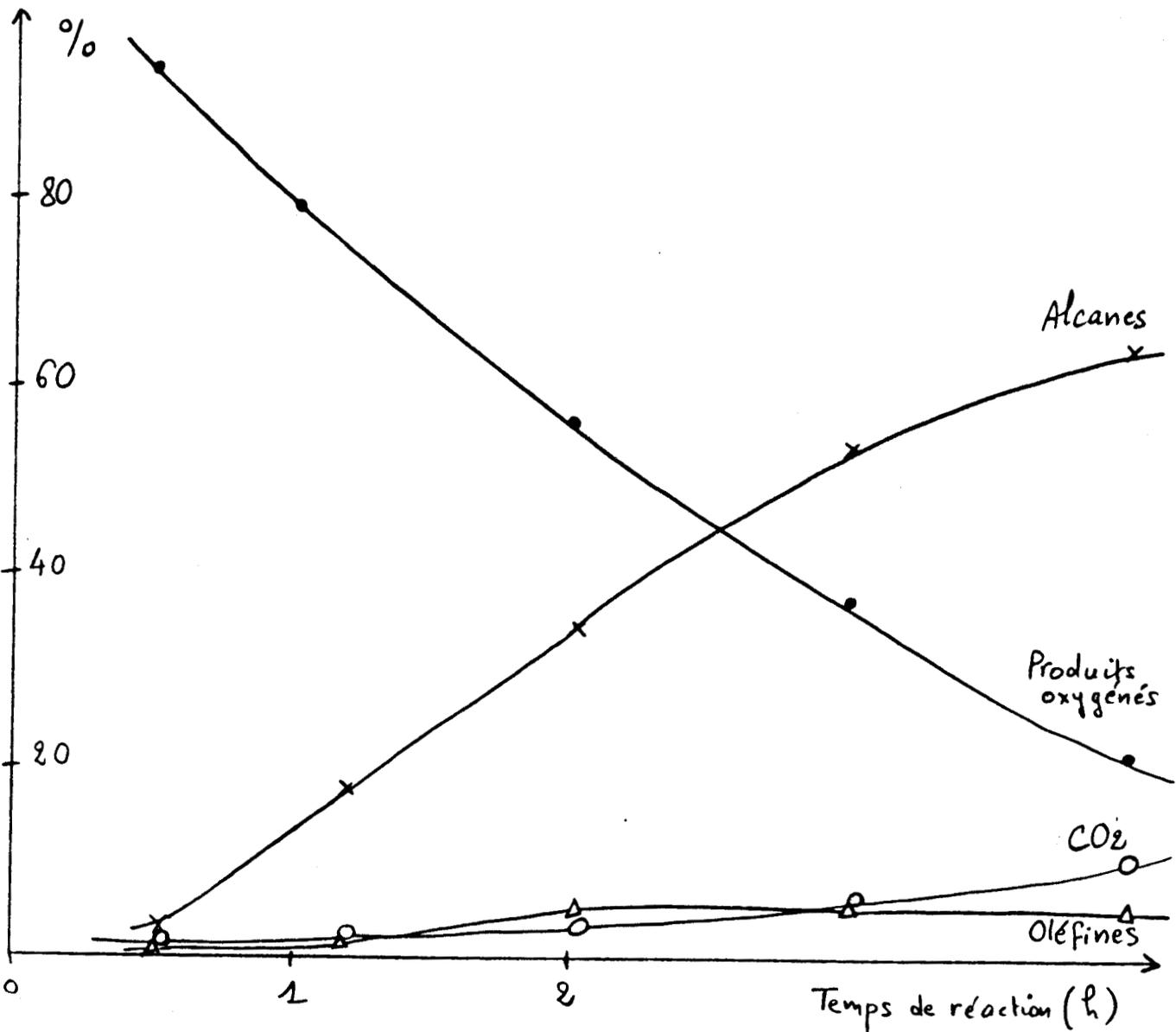
Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{trapezoid}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Température = 270°C
- Régime statique

Figure 28 : Sélectivités en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 20 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Pression totale initiale = 20 bars

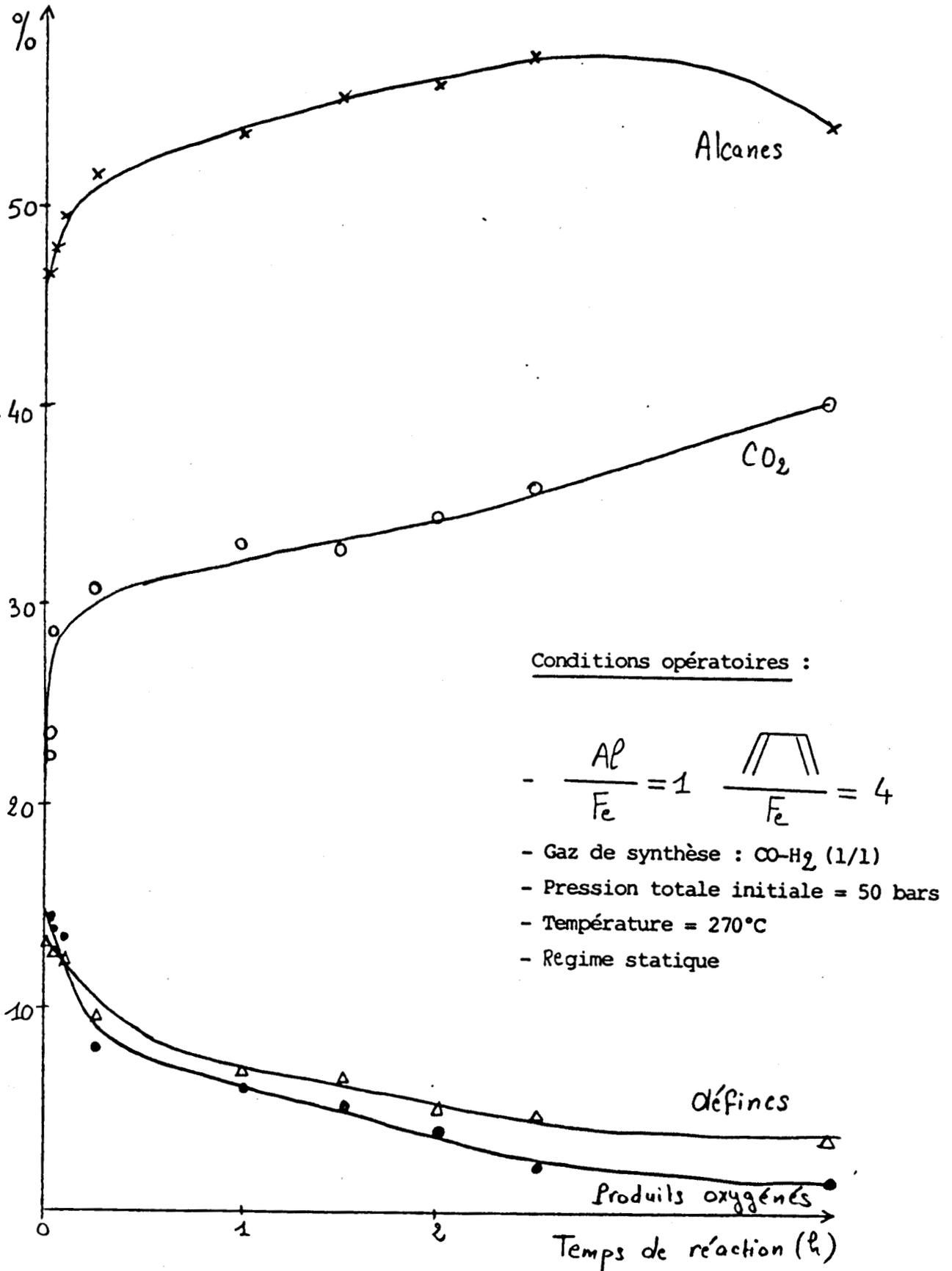
- Température = 265°C

- Régime statique

Figure 29 : Sélectivités en fonction du temps de réaction

(pression totale initiale = 50 bars)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



## 2.2. Etudes réalisées dans les conditions dynamiques :

Les manipulations conduites en régime dynamique ont été réalisées dans les conditions réactionnelles suivantes :

- $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$
- Pression totale maintenue constante (50 bars)
- Température = 220°C; 240°C; 270°C
- Temps de contact variable
- Temps de réaction = 1 h

### 2.2.1. Sélectivités des produits formés en fonction du temps de contact

La figure 30 montre clairement que les sélectivités en alcanes et en  $\text{CO}_2$  augmentent avec le temps de contact alors que les sélectivités en produits oxygénés et en oléfines diminuent très rapidement.

Cette constatation va donc dans le même sens que les observations faites en régime statique (voir 2.1.2.3.) d'où l'idée de comparer les performances du catalyseur en régime statique et dynamique.

### 2.2.2. Comparaisons des performances dans les conditions statiques et

#### dynamiques :

#### 2.2.2.1. Sélectivités :

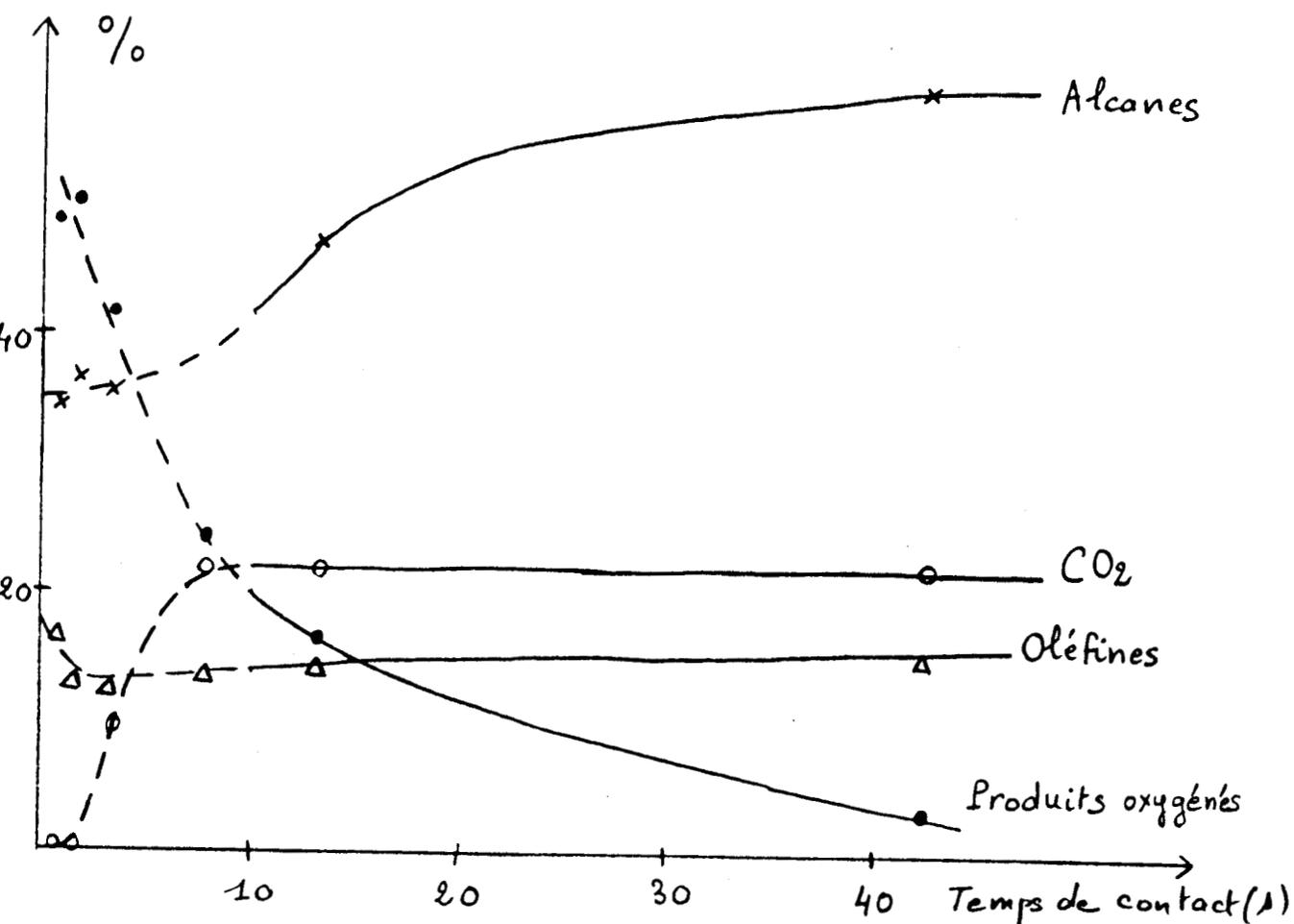
A 240°C les courbes représentant les sélectivités en fonction du temps de réaction dans les conditions statiques peuvent être considérées comme la continuation de celles obtenues dans les conditions dynamiques. (figure 32) Cependant cela n'est pas le cas à 220°C (figure 31) et à 270°C (figure 33) A 220°C en effet la sélectivité en produits oxygénés obtenue dans les conditions statiques est beaucoup plus importante que celle correspondant aux conditions dynamiques avec des temps de contact élevés.

A 270°C, par contre, cette sélectivité en produits oxygénés est beaucoup plus faible dans les conditions statiques que dans les conditions dynamiques.

Remarquons enfin que cette sélectivité atteint en régime dynamique des valeurs supérieures à 30 % lorsque le temps de contact est faible. Toutefois nous avons constaté que lorsque le débit gazeux en sortie du réacteur est important il était difficile de réaliser précisément un bilan matière. C'est pourquoi nous avons tracé en traits pointillés sur les figures 30 à 33 les courbes correspondant à des temps de contact inférieurs à 10 secondes.

Figure 30 : Sélectivités en fonction du temps de contact

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclopentadiène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale = 50 bars
- Température = 220°C (après ↗ à 270°C puis ↘ à 240°C)
- Régime dynamique

Ces constatations confirment le fait déjà observé (voir 2.1.1.) que la température de réaction influence de façon importante la répartition des produits.

#### 2.2.2.2. Conditions optimales d'obtention des produits :

##### - Produits oxygénés :

Les produits oxygénés obtenus sur catalyseur à base de fer à partir du gaz de synthèse sont principalement des alcools  $C_1-C_4$  (méthanol, éthanol, propanol-1, isopropanol, butanol-1, butanol-2)

Toutefois on note la formation de faibles quantités d'acétaldéhyde et d'acétone.

On constate que pour obtenir la sélectivité maximale en produits oxygénés il faut opérer dans des conditions dynamiques avec un temps de contact faible (figures 31, 32, 33) la température de réaction ainsi que la pression ne devant pas être trop élevées. Une sélectivité de 35 % a ainsi pu être obtenue dans les conditions suivantes : régime dynamique, ( $t_c=10s$ ),  $240^\circ C$ , 50 bars constants.

Le méthanol est le produit oxygéné prédominant. On constate en effet que sa sélectivité molaire dans les produits oxygénés est comprise entre 60 et 80 % (figures 34 et 35) à  $240^\circ C$  et 50 bars aussi bien dans les conditions statiques que dynamiques.

Les sélectivités molaires dans les produits oxygénés sont par ailleurs comprise entre 20 et 30 % pour l'éthanol et entre 3 et 10 % pour le propanol-1.

Pour ces 2 produits également on n'observe que peu de différences entre les conditions statiques et les conditions dynamiques.

##### - Oléfines :

La sélectivité en oléfines est meilleure à  $220^\circ C$  qu'à des températures supérieures. (figures 31, 32 et 33)

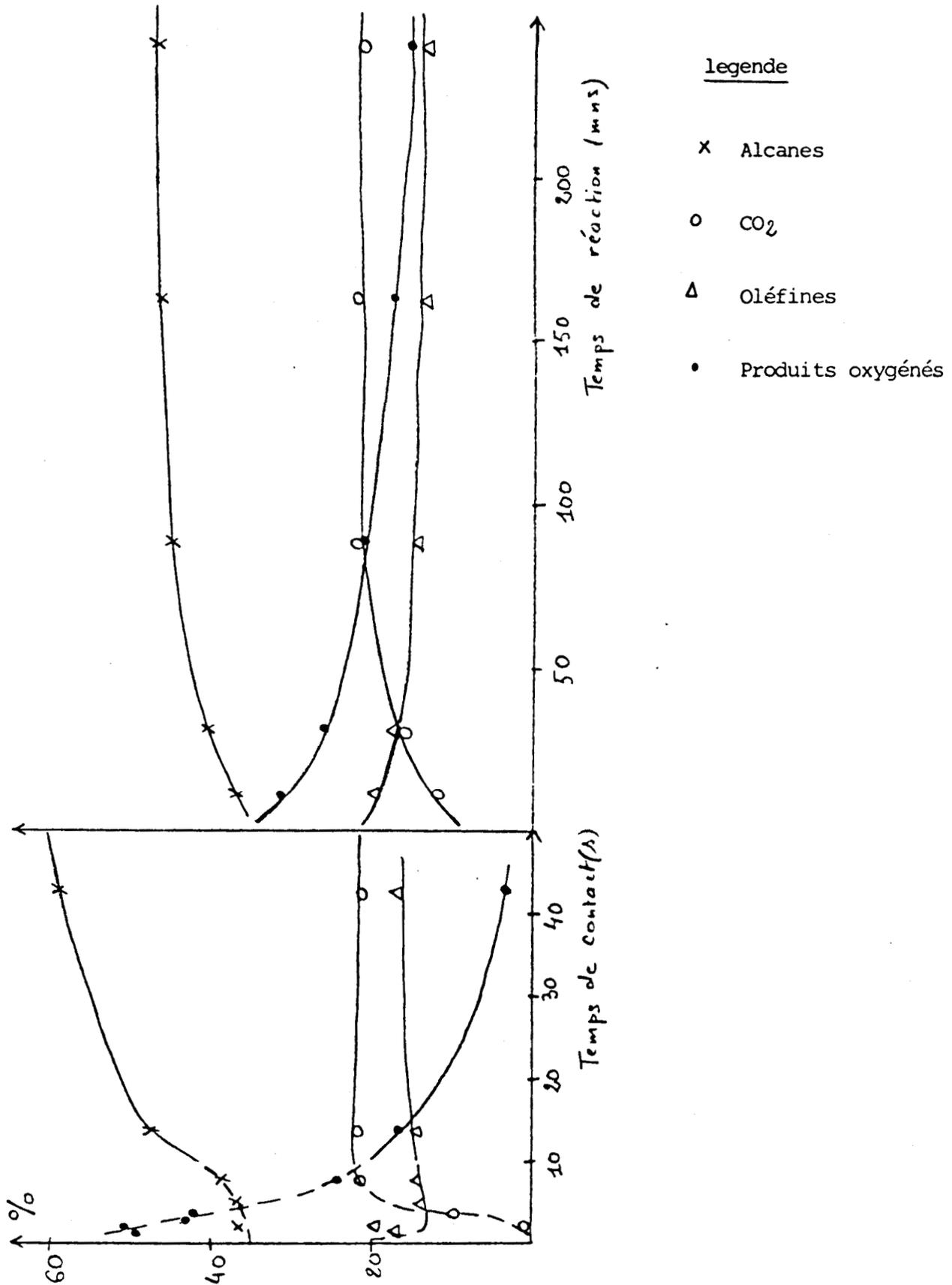
Elle atteint en effet 20 % à  $220^\circ C$  et 50 bars avec un temps de réaction (en régime statique) ou un temps de contact (en régime dynamique) faible.

On constate que le catalyseur à base de fer est faiblement hydrogènant.

La sélectivité des oléfines interne aux hydrocarbures est une fonction décroissante du temps de réaction et du temps de contact. (figure 36).

Figure 31 : sélectivités en fonction du temps dans les conditions dynamiques et statiques à 220°C

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



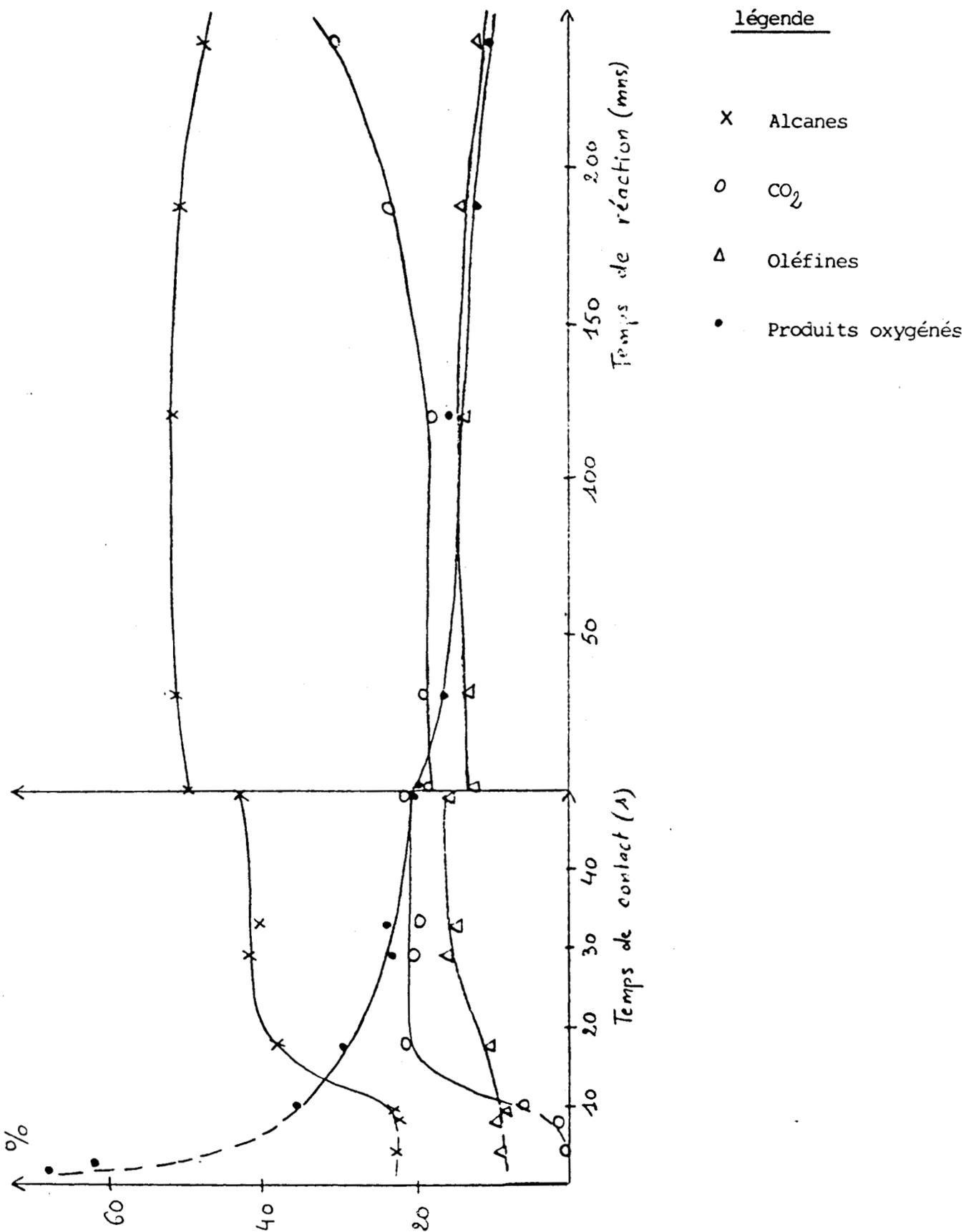
Conditions opératoires :

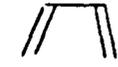
$$- \frac{Al}{Fe} = 1 \quad \frac{\text{trapezoid}}{Fe} = 4$$

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression = - conditions statiques : 50 bars initialement
  - conditions dynamiques : maintenue constamment égale à 50 bars
- Température = 220°C
- Régime statique - Régime dynamique

Figure 32 : Sélectivités en fonction du temps dans les conditions dynamiques et statiques à 240°C

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle

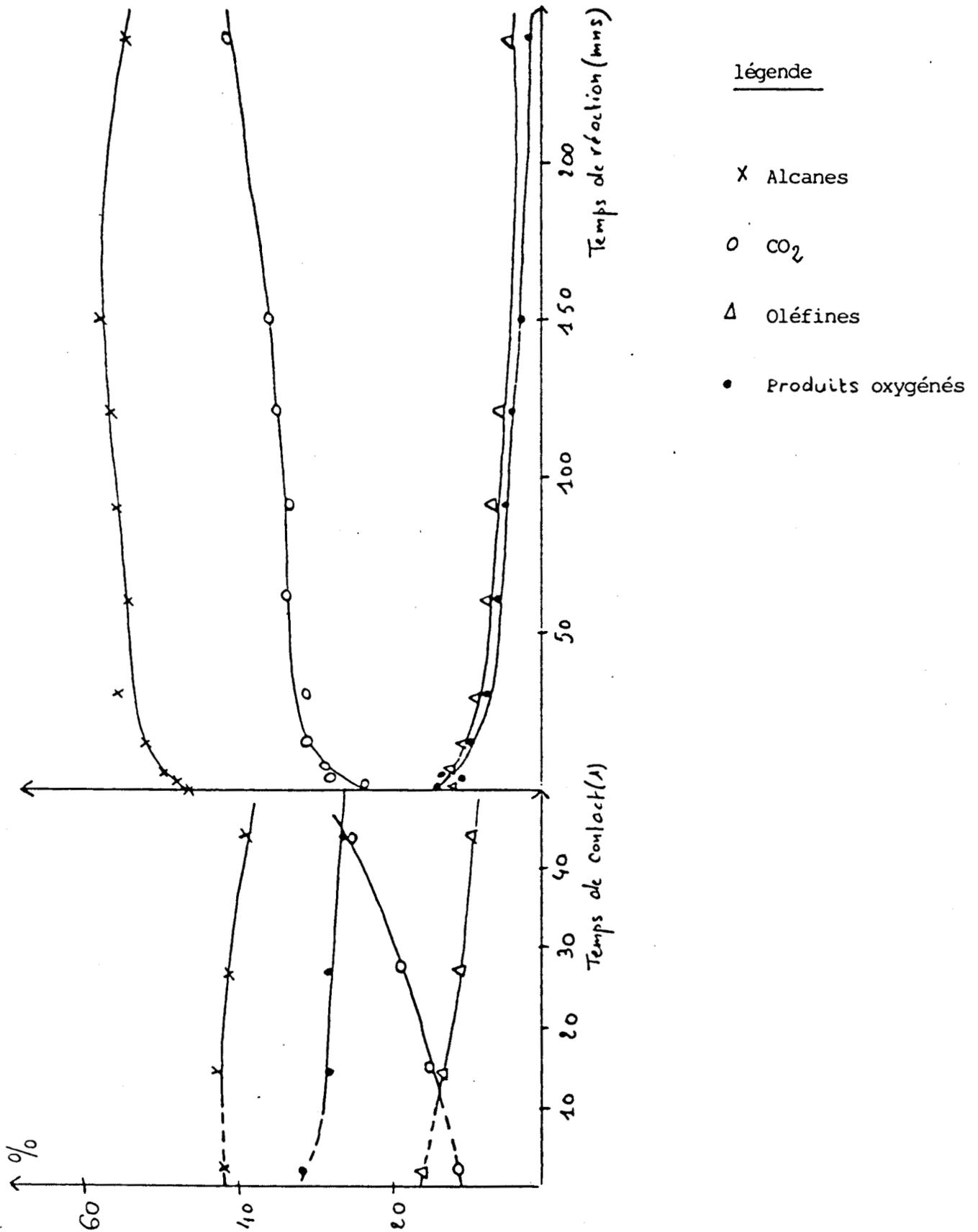


Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{F_e} = 1$    $\frac{\quad}{F_e} = 4$

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression = - conditions statiques = 50 bars initialement
  - conditions dynamiques = maintenue constamment égale à 50 bars
- Température = 240°C
- Régime statique - Régime dynamique

Figure 33 : Sélectivités en fonction du temps dans les conditions dynamiques et statiques à 270°C

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



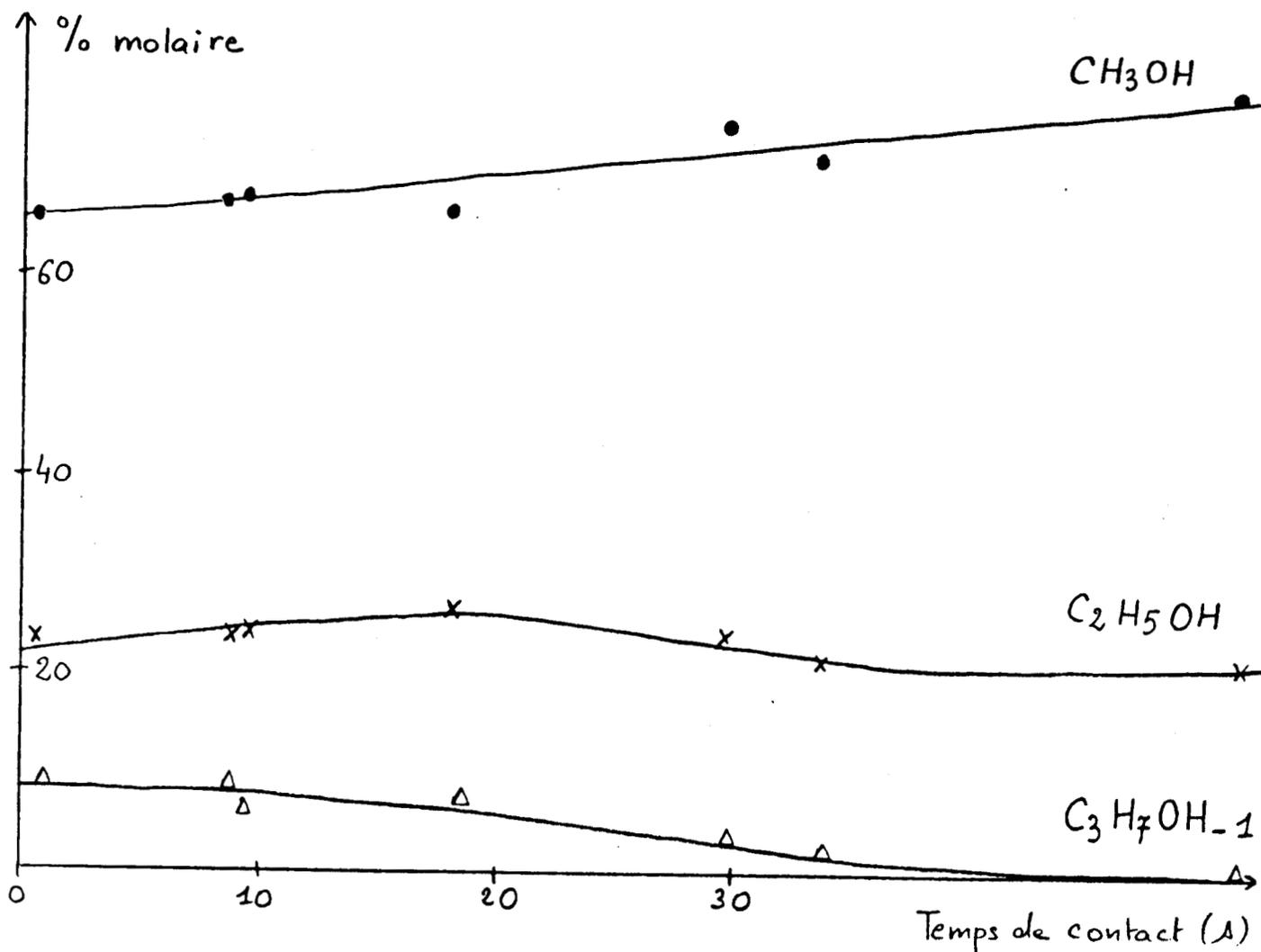
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{Fe}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression = - conditions statiques = 50 bars initialement
  - conditions dynamiques = maintenue constamment égale à 50 bars
- Température = 270°C
- Régime statique - Régime dynamique

Figure 34 : Sélectivités des alcools dans les produits oxygénés en fonction du temps de contact

(régime dynamique)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



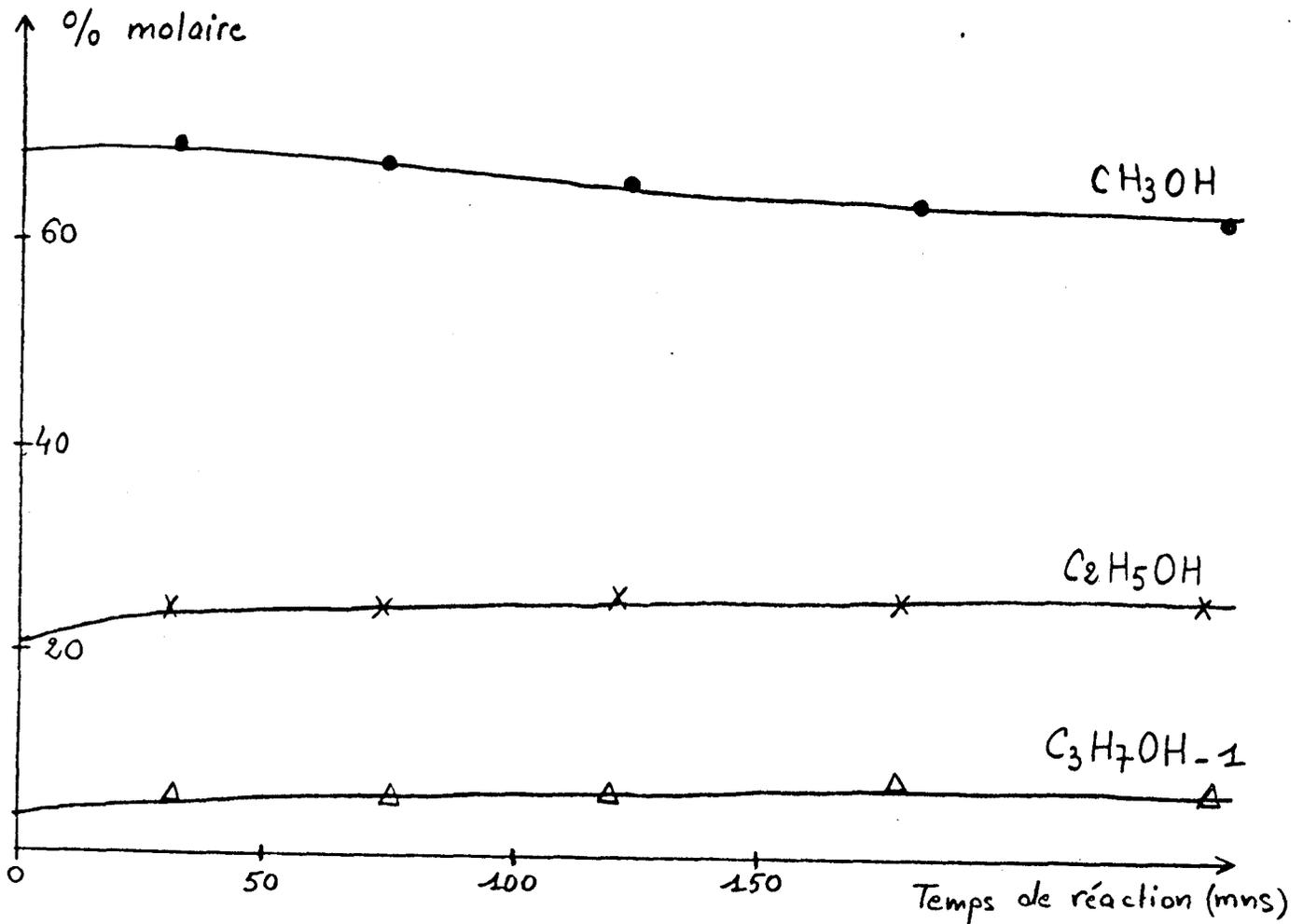
Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale maintenue constamment à 50 bars
- Température = 240°C
- Régime dynamique

Figure 35 : Sélectivités des alcools dans les produits oxygénés en fonction du temps de réaction

(Régime statique)

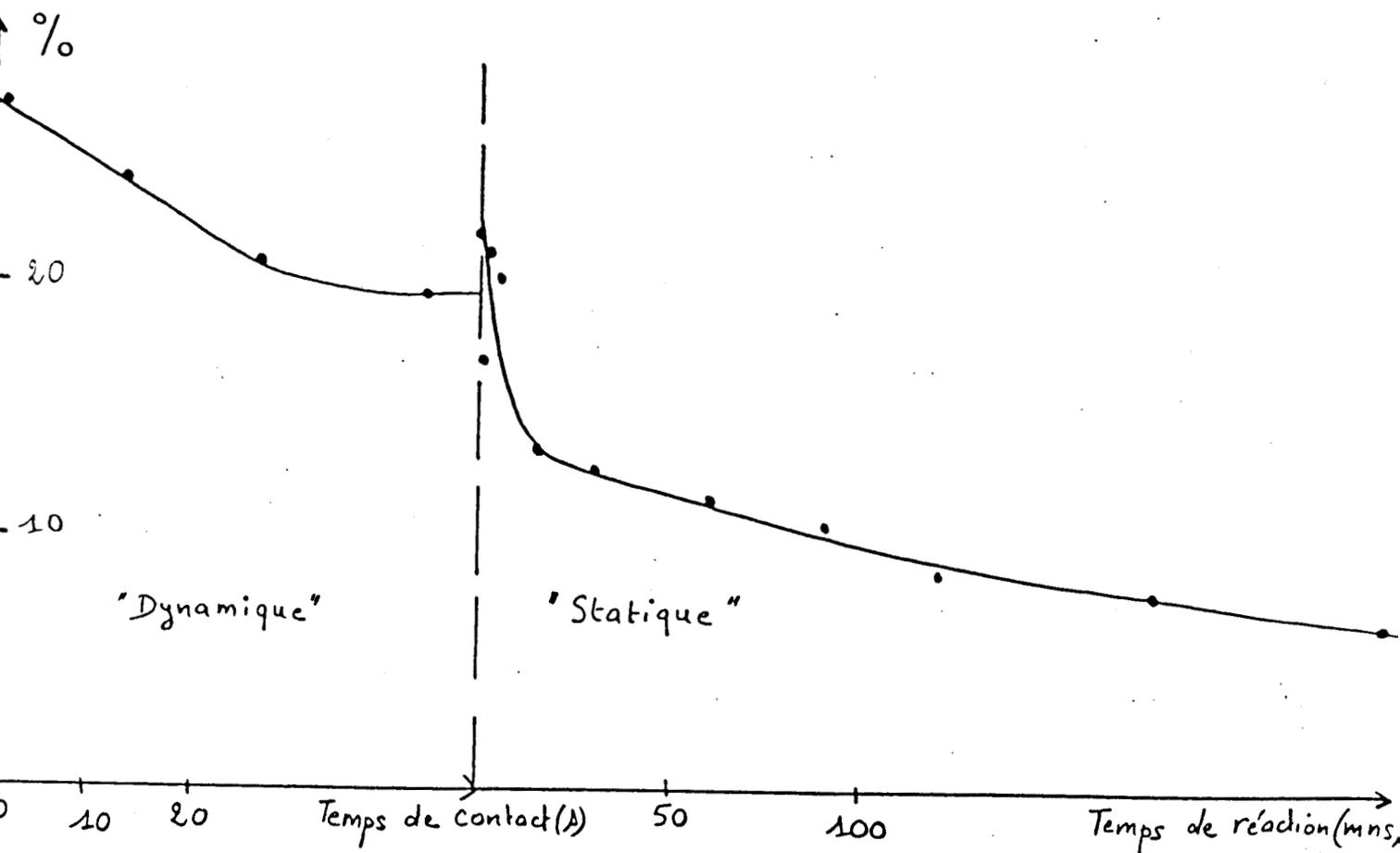
- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{trapezoid}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Température = 240°C
- Régime statique

Figure 36 : Sélectivités des oléfines interne aux hydrocarbures en  
fonction du temps  
 (comparaison entre les régimes statique et dynamique)



Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{F_e} = 1$        $\frac{\text{trapezoid}}{F_e} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 270°C

- Pression totale . Régime dynamique: maintenue  
constamment à 50 bars  
 . Régime statique : pression  
initiale : 50 bars

Ce phénomène est dû (tableaux 5, 6, 7) à la diminution des sélectivités internes aux hydrocarbures de l'éthylène, du propène et du butène-1, ces trois produits représentant en effet la majeure partie des oléfines formées.

Les oléfines prépondérantes sont les  $\alpha$ -oléfines (tableau 8) mais la proportion d'oléfines internes augmente avec le temps de réaction et celles-ci deviennent majoritaires pour un temps de réaction important en régime statique.

- Alcanes :

Contrairement aux oléfines la sélectivité en alcanes est maximale à 270°C en régime statique où elle atteint des valeurs proches de 60 %. Notons cependant qu'à 220°C en régime dynamique, la diminution rapide de la sélectivité en produits oxygénés avec le temps de contact s'accompagne d'une augmentation importante de celles des alcanes.

La synthèse du méthane peut se produire selon un mécanisme différent de celui des autres produits, il est donc important de distinguer au sein des hydrocarbures le méthane des autres alcanes. Lors des études cinétiques réalisées en régime statique (tableaux 5,6,7) il est apparu que la sélectivité interne du méthane dans les hydrocarbures était importante pour des temps de réaction faibles mais diminuait ensuite lorsque le temps de réaction augmentait, ce qui est un phénomène inverse de celui observé pour les autres alcanes. Le méthane semble donc être un des produits primaires de la réaction. Notons enfin que sa synthèse est favorisée par une élévation de la température.

Cette dernière constatation est également vraie pour les alcanes ramifiés (isobutane, isopentane).

- CO<sub>2</sub> :

La synthèse de CO<sub>2</sub> est favorisée par une augmentation de température (figures 31, 32, 33) et son évolution avec le temps de contact ou le temps de réaction est inverse de celle des produits oxygénés.

Remarquons que la sélectivité en CO<sub>2</sub> est minimale lorsque l'on opère dans les conditions dynamiques avec un faible temps de contact.

Tableau 5 : Sélectivités internes aux hydrocarbures en fonction du temps

(comparaison entre les régimes statique et dynamique)

tc, tr	régime dynamique							régime statique		
	0.7ls	1.65	2.36	3.31	7.56	13.24	42.54	10mn	30	240
Méthane	36.7%	36.7	34.4	36.6	36.2	36.6	38.8	36.9	37.2	35.7
Ethane	18.4	19.0	17.5	19.1	18.9	20.0	21.4	17.7	19.8	22.3
Propane	8.5	10.2	8.6	10.1	9.8	10.8	11.5	7.1	8.7	11.0
Isobutane										0.5
n-butane	3.6	4.0	3.5	3.9	4.0	4.2	3.9	3.0	3.4	4.0
Isopentane					0.2	0.4	0.3		0.2	0.2
n-pentane		2.9	1.1	2.9	3.1	3.1	2.5	1.1	1.1	2.9
Hexane		1.1		1.2	1.5	1.8	0.5		0.2	0.3
Ethylène	5.7	5.5	6.1	5.0	4.7	3.7	3.7	8.0	5.6	2.5
Propène	12.1	11.7	14.1	12.2	12.0	10.9	10.6	15.6	14.4	13.0
Butène-1	4.6	4.2	4.9	4.1	3.9	3.5	3.0	4.9	4.1	3.3
Butène-2t	4.1	0.5	3.8	0.5	0.6	0.5	0.5	0.7	0.5	0.7
Butène-2cis	3.7	1.1	3.3	1.1	1.2	1.1	1.1	2.3	2.1	1.4
Méthyl-3 butène-1						0.2	0.2		0.2	0.2
Pentène-1	2.5	2.1	2.6	2.0	2.0	1.5	1.1	2.2	1.5	1.1
Pentène-2t				0.3	0.4	0.5	0.4		0.3	0.5
Pentène -2cis					0.4	0.5	0.3		0.3	0.4
Pentène-3t										
Hexène-1		1.0		0.9	0.8	0.5		0.5	0.2	0.2
% oléfines dans les H.C.	32.8	26.1	34.9	26.1	26.2	23.0	21.0	34.2	29.3	23.4

Conditions opératoires : -

$$\frac{AP}{F_e} = 1 \quad \frac{\text{Diagramme}}{F_e} = 4$$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 220°C

- Pression totale : régime dynamique: maintenue constamment à 50 bars

• régime statique: pression initiale = 50 bars

Tableau 6 : Sélectivités internes aux hydrocarbures en fonction du temps (% massiques)

(comparaison entre les régimes statique et dynamique)

tc, tr	régime dynamique							régime statique			
	4.30 (S)	8.26	8.92	17.6	29.08	33.05	50.23	0.5 (mn)	30	120	240
Methane	39.7%	37.6	43.2	42.4	42.5	39.3	42.8	49.5	46.0	42.3	42.3
Ethane	18.5	18.1	20.0	19.8	18.1	19.0	18.2	19.4	19.8	19.2	20.1
Propane	9.2	9.4	10.1	9.6	7.9	9.3	8.0	7.1	9.6	11.4	12.9
Isobutane									0.2	0.2	0.2
n-butane	3.6	3.6	3.6	3.2	2.8	3.6	2.9	1.7	2.5	3.4	3.8
Isopentane				0.3		0.3		0.4	0.5	0.6	0.6
n-pentane	1.0	0.9		2.4	0.6	1.1	0.9	0.4	0.7	1.0	1.0
Hexane				0.3					0.1	0.2	0.2
Ethylène	6.4	7.1	5.7	4.9	7.6	6.0	7.3	7.1	6.1	6.2	5.4
Propène	11.9	12.7	12.1	10.4	12.5	12.4	12.0	10.6	9.0	9.2	8.0
Butène-1	4.3	4.6	3.7	3.0	3.6	3.9	3.3	2.7	2.3	2.3	1.8
Butène-2t	0.5	0.6		0.5	0.4	0.6	0.4	0.6	1.0	1.1	1.2
Butène-2cis	3.0	2.9		1.0	2.0	2.8	2.7	0.4	0.7	1.2	1.2
Méthyl-3 butène-1						0.2			0.1	0.1	0.1
Pentène-1	2.0	2.4	1.5	1.1	1.2	1.5	1.5		0.7	0.7	0.5
Pentène-2t				0.4					0.2	0.4	0.4
Pentène-2cis				0.2					0.3	0.2	0.2
Pentène-3t										0.1	0.1
Hexène-1				0.3					0.1	0.1	0.05
% oléfines dans les H.C.	28.1	30.3	23.0	21.9	27.6	27.5	27.2	21.4	20.5	21.7	18.9

Conditions opératoires : -

$$\frac{AP}{F_e} = 1 \quad \frac{\text{diagramme}}{F_e} = 4$$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 240°C

- Pression totale : régime dynamique : maintenue constamment à 50 barsrégime statique : pression initiale = 50 bars

Tableau 7 : Sélectivités internes aux hydrocarbures en fonction du temps (% massique)

(comparaison entre les régimes statique et dynamique)

tc, tr	régime dynamique				régime statique										
	1.67 s	13.83	26.70	44.33	0.5 mn	1	2.5	5	15	30	60	90	120	240	
éthane	40.9	40.7	41.8	45.0	52.5	49.3	52.8	51.3	49.9	50.4	50.3	48.6	49.7	47.3	
propane	18.5	21.5	21.6	22.1	17.6	20.0	18.0	18.9	20.3	21.8	22.3	23.3	23.3	24.9	
isobutane	7.9	10.2	9.6	9.0	5.4	9.4	5.6	6.7	10.9	10.2	11.0	12.4	12.7	15.7	
isobutane	0.1					0.3		0.2	0.6	0.7	0.6		0.4		
isobutane	2.9	3.4	3.2	2.6	1.4	2.9	1.4	1.8	3.2	2.8	3.1	3.5	3.6	4.3	
isopentane	0.3	0.6	0.2	0.6	0.1	0.5	0.1	0.6	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.4	
isopentane	1.0	1.2	2.5	1.0	1.0	0.8	1.0	0.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.5	0.5	
hexane	0.7	0.7	0.6	0.1	0.1		0.1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
éthylène	5.5	3.1	2.7	3.2	7.0	4.5	6.6	5.6	4.1	2.5	2.0	1.7	1.3	0.5	
propène	11.9	10.4	10.6	10.5	10.0	7.7	9.6	9.3	5.6	6.4	5.8	5.7	4.2	3.3	
butène-1	3.8	2.7	2.7	2.5	2.5	1.9	2.4	2.3	1.4	1.5	1.2	1.1	0.9	0.5	
butène-2t	0.6	2.5	0.6	1.0	0.6	1.0	0.6	0.8	0.4	0.4	0.6	0.4	0.6	0.6	
butène-2cis	2.3	2.5	1.2	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0	
éthyl-3 butène-1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04	
pentène-1	1.7	1.0	1.0	0.7	0.8	0.5	0.7	0.7	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	
pentène-2t	0.5	0.5	0.6	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	
pentène-2cis	0.3	0.4	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	
pentène-3t			0.2												
diméthyl-3 butène-1	0.1	0.1	0.1	0.04										0.03	
hexène-1	0.8	0.3	0.3	0.1						0.1	0.1		0.02	0.01	
oléfines sans les H.C.	27.7	23.9	20.6	19.3	21.8	16.8	21.0	20.0	13.2	12.5	11.4	10.3	8.5	6.4	

Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{F_e} = 1$   $\frac{\text{trapezoid}}{F_e} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

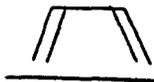
- Température = 270°C

- Pression totale : régime dynamique: maintenue constamment à 50 bars, régime statique: pression initiale = 50 bars

Tableau 8 : Evolution de la proportion en  $\alpha$ -oléfines dans les oléfines avec le temps

(comparaison entre les régimes statique et dynamique)

Rapport $\alpha$ -oléfines	régime dynamique (temps de contact en secondes)				régime statique (temps de réaction en mn)									
	1.7	13.8	26.7	44.3	0.5	1	2.5	5	15	30	60	90	120	240
$\alpha$ -oléfines + oléfines internes (% massiques)	1.7	13.8	26.7	44.3	0.5	1	2.5	5	15	30	60	90	120	240
Butène-1	56.7	47.6	60.3	59.6	68.2	55.0	67.7	60.9	56.3	57.3	48.0	51.4	40.0	23.9
Butène(1,2tr,2cis)														
Pentène-1 + méthyl-3 butène-1	69.7	56.0	50.0	68.2	79.0	60.0	79.1	64.5	56.2	51.9	46.0	50.7	40.0	32.6
Pentène(1,2tr,2cis 3tr) + méthyl3- butène1														

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{Fe}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 270°C

- Pression totale : . Régime dynamique: maintenue constamment à 50 bars  
 . Régime statique : pression initiale = 50 bars

### 2.2.2.3. Activité

Nous constatons (tableau 9, figure 37) que l'activité du catalyseur à base de fer est du même ordre de grandeur en régimes dynamique et statique.

La somme des taux de transformation utiles est dans les deux cas une fonction croissante de la température (figure 25, tableau 9) ainsi que du temps de réaction et du temps de contact (figure 37)

Le taux de transformation maximal obtenu (à 270°C) en régime statique est proche de 40 % alors qu'il est légèrement inférieur à 30 % en régime dynamique.

Toutefois il faut noter que pour ces taux de transformation importants les sélectivités en produits oxygénés et en oléfines sont beaucoup plus élevés en régime dynamique qu'en régime statique. (figures 33, 36)

Tableau 9 : Evolution de l'activité ( $\Sigma$ TTU, TR) avec le temps de contact et la température de réaction. (régime dynamique)

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle

T = 220°C	tc(s)	0.71	1.65	2.36	3.31	7.56	13.24	42.54
	$\Sigma$ TTU (%)	0.96	0.48	0.78	0.64	0.41	0.73	1.78
	TR(h <sup>-1</sup> )	0.35	0.30	0.17	0.30	0.17	0.17	0.07

T = 240°C	tc(s)	4.30	8.26	8.92	17.60	29.08	33.05	50.23
	$\Sigma$ TTU (%)	1.68	1.59	1.38	4.74	2.06	4.32	2.25
	TR(h <sup>-1</sup> )	0.29	0.14	0.11	0.20	0.05	0.10	0.03

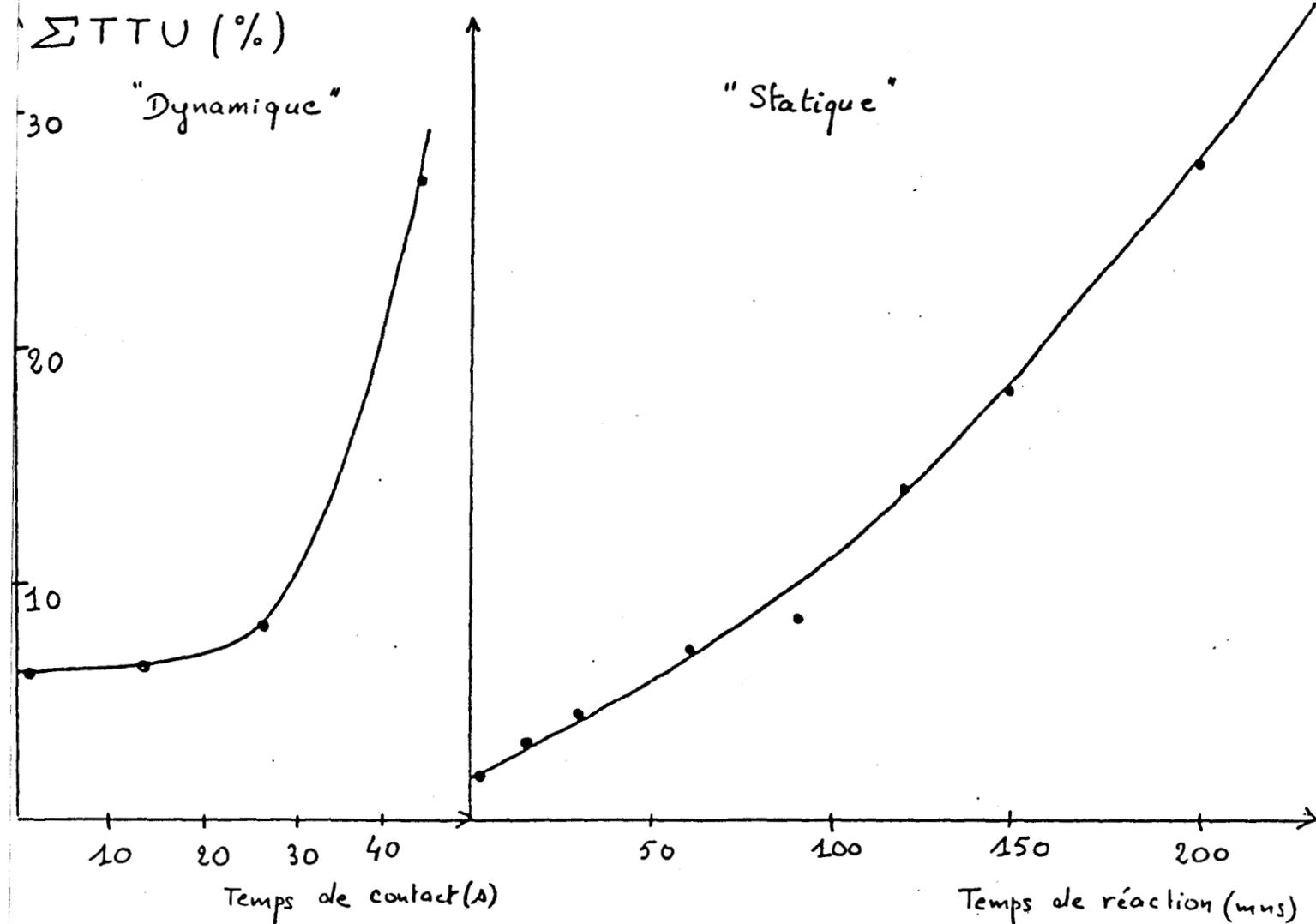
T = 270°C	tc(s)	1.67	13.83	26.70	44.33
	$\Sigma$ TTU (%)	6.19	6.45	8.17	27.20
	TR(h <sup>-1</sup> )	1.35	0.55	0.48	0.53

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{\quad}{Fe} = 4$

- 
- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale maintenue constamment à 50 bars
- Température : 220°C, 240°C, 270°C
- Régime dynamique
- Temps de réaction = 1 h

Figure 37 : Comparaison de l'activité en régime statique et dynamique

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Benzène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 270°C

- Pression totale :

régime dynamique : maintenue constamment à 50 bars

régime statique : pression initiale = 50 bars

- En régime dynamique : temps de réaction = 1 h

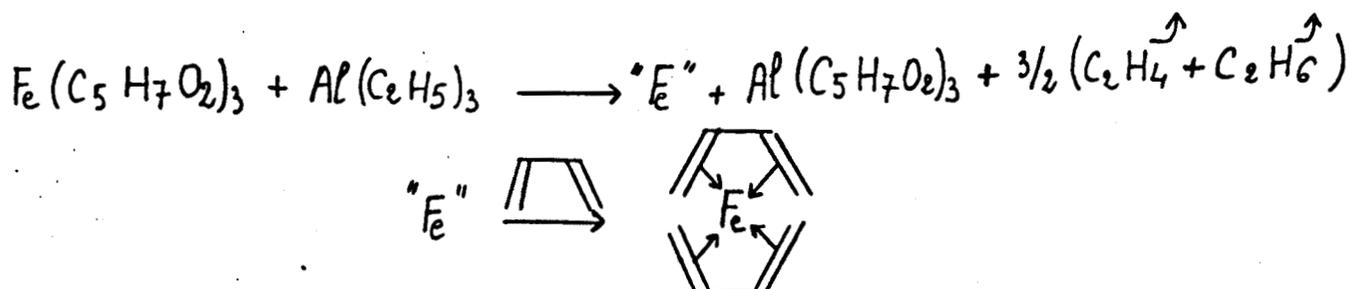
### 2.3. Essais à blanc - Produits issus des réactifs introduits initialement

#### 2.3.1. Etude du catalyseur

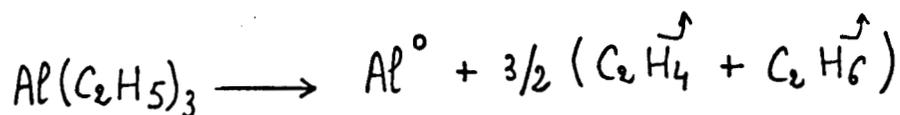
Plusieurs sources de carbone sont introduites lors de la préparation du catalyseur :

- Fe (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>
- Al (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>
- Butadiène
- Benzène
- Orthoterphényle

Lors de la réduction les réactions suivantes ont lieu :



Le carbone apporté par le triéthylaluminium est donc rapidement libéré sous forme d'éthane et d'éthylène, l'excès d'Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> se décomposant en donnant les mêmes produits selon la réaction suivante :



Le butadiène, utilisé comme ligande pour le fer, est hydrogéné en butènes et butane. Il peut également se décomposer sous l'effet de la température pour donner des produits plus légers tels que l'éthane et l'éthylène par exemple.

Ces hydrocarbures légers sont purgés lors de la distillation du benzène et ne se retrouvent plus à des températures supérieures à 160°C.

L'orthoterphényle est un produit stable que l'on retrouve en fin de manipulation. Notons qu'il se sublime partiellement au dessus de 250°C

Des études thermogravimétriques nous ont montré que les acétylacétonates décomposaient sous l'effet de la température. Le  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  se décompose en deux étapes :

vers 197°C et vers 238°C, alors que  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  se décompose en une seule étape à 200°C.

Plusieurs études ont donc été réalisées afin de déterminer quels produits proviennent de la décomposition des ces acétylacétonates lors de la préparation du catalyseur et de mettre en évidence les conditions de purges permettant de s'affranchir de ces produits pour la suite des manipulations catalytiques.

### 2.3.2. Essais effectués sous $\text{H}_2$ :

Des essais en présence d'hydrogène ont été réalisés sur un catalyseur en suspension à base de fer préparé à cet effet. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

Températures (°C)	200	220	240
Hydrocarbures saturés mg C	0.415	0.937	3.652
Hydrocarbures insaturés mg C	0.036	0.147	0.673
Acétone mg C	5.865	34.225	31.136
Produits oxygénés autre que acétone mg C	0.07	2.005	5.738

Tableau 10 : Produits formés (en mg de carbone) lors des essais sous hydrogène

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$        $\frac{\text{C}_5\text{H}_8}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars d'hydrogène .
- Temps de réaction = 2 h
- Régime statique

On constate la formation d'une importante quantité d'acétone. Les hydrocarbures sont principalement sous forme de C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>. (tableau 11)

Il faut remarquer que dans les produits oxygénés on retrouve, outre l'acétone des alcools : éthanol et butanol-2.

L'étude de l'hydrogénolyse du catalyseur a donc montré la nécessité de pratiquer des purges de la phase gaz jusqu'à ce que les produits issus de la décomposition thermique des acétylacétonates (acétone, éthanol, butanol-2, hydrocarbures) n'apparaissent plus.

Une étude à long terme a donc dû être effectuée pour d'une part déterminer le temps nécessaire à la récupération sous forme d'hydrocarbures, de produits oxygénés ou de CO<sub>2</sub> de toute la masse de carbone introduite initialement (stoechiométrie) et pour d'autre part obtenir la preuve que la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone était bien catalysée par les espèces à base de fer étudiées dans le cadre de nos recherches.

### 2.3.3. Démonstration de la nature catalytique de l'espèce à base de fer en suspension

Des essais à long terme et à des températures croissantes ont été effectués sous CO-H<sub>2</sub> sur une suspension à base de fer préparée dans les conditions habituelles. La stoechiométrie a été atteinte après plus de 70 heures de purge, la température étant alors de 240°C (figure 38)

Le tableau 12 indique pour chacun des produits la quantité, exprimée en mg de carbone, récupérée en fonction de la température lors de cette purge.

De 80 à 225°C il n'a été observé aucune consommation du monoxyde de carbone. Celle-ci n'apparaît qu'à 240°C un peu après que la stoechiométrie ait été atteinte.

Tableau 11 : Hydrocarbures formés (% massiques) lors des essais effectués sous atmosphère d'hydrogène

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle

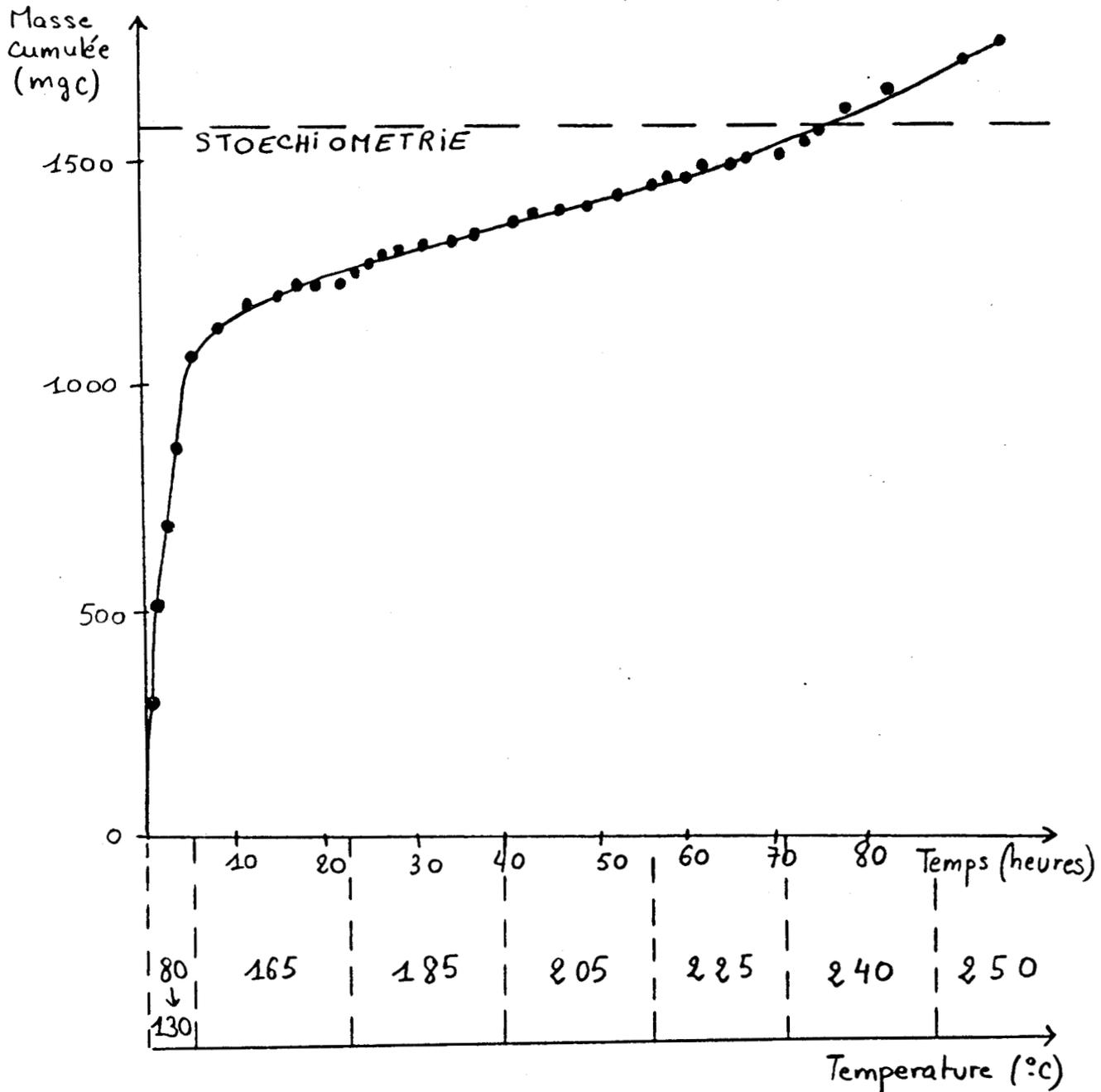
Température :	200°C	220°C	240°C
CH <sub>4</sub>	39,51	26,38	14,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,90	16,14	17,68
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	31,51	32,93	39,13
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,56	0,18	0,19
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13,48	9,15	10,82
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	0,64	0,48
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-	1,05	1,96
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	3,01	4,60
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> I	-	0,36	0,30
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> II	-	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> cis	-	-	-
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> I	-	0,41	0,67
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> II	6,19	5,75	6,46
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> cis	1,85	1,38	1,76
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> I	-	1,00	1,10
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> II	-	0,97	0,41
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> cis	-	0,64	0,27
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> I	-	-	-

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{Fe}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : H<sub>2</sub>
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 h
- Régime statique

Figure 38 : Evolution de la purge effectuée de 80 à 250°C en présence de CO-H

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Acétylacétonate}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Pression totale = 20 bars

- Stoechiométrie = 1577 mg C introduits sous forme d'acétylacétonates.

Tableau 12 : Produits récupérés lors de la purge effectuée de 80 à 250°C

- catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle

Température (°C)	80-130	165	185	205	225	240	250
Temps (h)	5	17	17	16,5	15	16,25	8
CO <sub>2</sub>	—	3,2338	4,2668	3,2847	8,4453	23,7032	20,5040
C <sub>2</sub> OH	—	0,4075	—	—	0,3084	3,7597	5,9330
C <sub>2</sub> Al	—	0,4787	9,9466	1,5671	1,6958	0,5763	0,4031
C <sub>2</sub> OH	66,4124	14,2447	0,5335	0,4853	3,3715	7,6287	4,7593
C <sub>3</sub> O	11,3264	22,9498	29,7328	60,8936	22,9520	2,9564	1,2735
i-C <sub>3</sub> OH	—	—	—	—	0,6921	1,3666	0,4433
C <sub>3</sub> OH-1	11,0916	0,0493	1,0011	—	—	1,4778	1,9147
C <sub>4</sub> OH-2	11,1956	16,1205	3,9515	1,7700	3,6511	16,8660	0,4000
C <sub>4</sub> OH-1	370,3722	—	—	—	—	0,2472	0,1200
C <sub>1</sub> -		4,9541	3,2136	3,4696	8,6690	31,2990	22,8726
C <sub>2</sub> -		1,4090	0,9017	0,6989	2,5131	16,2162	13,8225
C <sub>3</sub> -		1,9065	1,3516	0,9304	1,6475	7,0095	5,3853
i-C <sub>4</sub> -		0,0127	—	0,0199	0,0354	0,2705	0,1456
n-C <sub>4</sub> -		2,5129	0,7756	0,5104	0,8819	3,4815	2,2879
i-C <sub>5</sub> -		0,1870	—	0,0113	0,1143	1,0046	—
n-C <sub>5</sub> -		0,9975	0,1862	0,1371	0,2852	1,5477	1,1611
C <sub>6</sub> -		0,5046	0,0081	—	0,0163	0,3136	0,1456
C <sub>7</sub> -		0,8068	—	—	—	—	—
C <sub>8</sub> -		—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> =		4,6149	3,9674	3,7631	5,7924	8,6208	2,8144
C <sub>3</sub> =		6,5251	5,2262	4,2116	6,6439	20,0834	12,0694
i-C <sub>4</sub> =		—	—	—	—	—	—
C <sub>4</sub> -1 =		4,0215	2,6549	1,9055	2,8872	7,3356	3,5442
C <sub>4</sub> -2 =		0,3089	0,0626	0,1631	0,2261	0,6901	0,7303
C <sub>4</sub> -3 =		0,6460	0,1644	—	0,0346	0,8520	0,3733
n-C <sub>4</sub> =		0,1986	0,1388	0,0899	0,1508	0,4335	0,1981
C <sub>5</sub> -1 =		2,1410	1,0063	0,5703	0,8981	2,2706	0,9591
C <sub>5</sub> -2 =		0,5838	—	—	0,0292	0,1577	0,1084
C <sub>5</sub> -3 =		0,1803	—	—	—	0,1404	0,1017
R <sub>1</sub> -3-C <sub>4</sub> =		—	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> -1 =		1,1337	0,0113	—	—	0,3172	0,1371
C <sub>6</sub> -2 =		0,0687	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> -3 =		0,0573	—	—	—	—	—
C <sub>6</sub> -4 =		0,0201	—	—	—	—	—
C <sub>7</sub> -1 =		0,4067	—	—	—	—	—
C <sub>8</sub> -1 =		—	—	—	—	—	—
Masse accumulée (mg)	1069	1226	1343	1427	1493	1660	1762
CO consommé (mg)	0	0	0	0	0	48	56

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{trapezoid}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Pression totale = 20 bars

- Stoechiométrie = 1577 mg C introduits sous forme d'acétylacétones

Les purges réalisées entre 80 et 130°C correspondent à la phase de distillation du benzène. Une quantité importante d'éthanol et de butanol-1 était présente dans les produits récupérés.

Aux températures supérieures à 165°C sont apparues de grandes quantités d'acétone, de butanol-2, d'hydrocarbures et de CO<sub>2</sub> alors que l'éthanol et le butanol-1 diminuaient rapidement. A partir de 240°C on a constaté la diminution rapide de la proportion d'acétone, d'éthanol et de butanol-2 alors que des produits tels que le méthanol et le propanol-1 apparaissaient et que la transformation effective du monoxyde de carbone était effective.

Afin de nous affranchir totalement du problème de la décomposition des acétylacétonates et pour qu'il n'y ait aucun doute quant à la provenance des produits obtenus, nous n'avons réalisé les tests catalytiques qu'une fois la stoechiométrie largement dépassée, la température étant alors de 270°C.

Les bilans carbone, "bouclés" à moins de 20 % dans plus de 75 % des cas, cumulés sur l'ensemble des essais catalytiques montrent que la masse totale des produits obtenus lors des purges et de ces essais correspond à quatre fois la stoechiométrie.

L'espèce à base de fer en suspension dans l'orthoterphényle fondu est donc bien un catalyseur.

### 3. Catalyseurs à base de fer supportés sur copolymères poreux

Le catalyseur à base de fer en suspension dans l'orthoterpényle fondu permet la synthèse à partir de CO-H<sub>2</sub>, d'alcools et d'oléfines légers avec une sélectivité pouvant être importante. Il nous a dès lors semblé intéressant de tester les propriétés catalytiques des catalyseurs de même nature supportés sur des polymères macroporeux.

Nous avons utilisé pour cette étude des polymères préparés par J.C. Carlu et C. Cazet dans le laboratoire de Chimie macromoléculaire du Pr. Loucheux.

La synthèse du catalyseur supporté et les tests catalytiques ont été effectués dans le laboratoire de Chimie Organique Appliquée du Pr. Petit en collaboration avec J.C. Carlu.

#### 3.1. Méthode de préparation et conditions d'analyse des copolymères :

##### 3.1.1. Synthèse des copolymères macroporeux

Les polymères testés sont des copolymères poreux préparés par copolymérisation radicalaire en suspension et en présence d'un agent porogène de Divinyl benzène et de styrène ou de 4-Vinylpyridine (4-V.P.)

La texture des produits formés dépend essentiellement de la concentration en Divinyl Benzène (D.V.B.) et de la concentration en agent porogène.

Cet agent porogène peut être de différents types :

- Porogène précipitant : Les résines préparées en présence d'un tel porogène nous donnent des pores de taille moyenne (jusqu'à 100 Å)
- Porogène solvant : En présence d'un tel porogène on obtient des micropores (25 Å)
- Porogène macromoléculaire : Les résines obtenues ont des surfaces spécifiques pratiquement nulles et des volumes poreux assez importants. On a dans ce cas formation des macropores.

En absence de porogène, les résines ne sont plus macroporeuses, mais de type gel, c'est à dire que la porosité ne se manifeste qu'à l'état gonflé. Dans notre étude les copolymères ont été préparés avec un porogène précipitant : l'acide éthyl-2 hexanoïque-1 pur.

La concentration en D.V.B. est toujours exprimée en % de D.V.B. pur par rapport au poids du mélange de monomères.

La concentration en agent porogène est exprimée en % en poids par rapport au poids total de la phase organique (Monomères + porogène).

L'initiateur est le Peroxyde de Benzoyle (P.O.B.) utilisé à 1 % par rapport au poids des monomères.

La polymérisation s'effectue en suspension dans l'eau à température constante régulée à  $\pm 1^\circ\text{C}$  et égale à  $88^\circ\text{C}$ . Le volume d'eau nécessaire à cette polymérisation est dans le cas général égal au volume de la phase organique. Dans le cas de l'utilisation de la 4 V.P. comme monomère, ce volume est multiplié par deux. Dans le cas de l'utilisation d'un porogène macromoléculaire, ce volume est multiplié par quatre. Cette eau est introduite dans un réacteur à double enveloppe chauffante, avec la gomme arabique (agent protecteur utilisé à 2% en poids par rapport au poids d'eau) et est portée à  $88^\circ\text{C}$ . Dès que la température est devenue stable, la vitesse d'agitation est réduite au minimum et le mélange monomères-porogène-P.O.B. est introduit. Cette introduction de la phase organique dans le réacteur marque le temps zéro de la réaction. La vitesse d'agitation est alors rapidement augmentée (en une minute) jusqu'à environ 200 tours par minute (vers 180 pour la 4. V.P., vers 215 dans le cas d'utilisation de porogène macromoléculaire). Lorsque la suspension est bien établie, c'est à dire deux à trois minutes après le temps zéro, le C.S.A.M. est additionné (copolymère styrène - anhydride maléique servant d'agent dispersant utilisé à 2.5 % par rapport au poids d'eau).

Environ 35 à 40 minutes après l'introduction de la phase organique apparaît le "point de collage" à partie duquel les gouttes liquide du monomère deviennent des billes solides de polymère. Ces billes donnent des filaments gluants quand elles sont comprimées puis relâchées. On augmente alors l'agitation pour éviter l'agglomération. Quelques minutes plus tard (5 à 10 minutes) se situe le "point de gel" qui correspond à environ 20 % de conversion. Les billes ne collent plus et la vitesse d'agitation peut être réduite à sa valeur primitive.

Quatre heures après le temps zéro, la conversion atteint 90 %. Il faut encore continuer 4 heures qui correspondent à la "recuisson" pendant laquelle les billes durcissent et acquièrent leurs propriétés mécaniques définitives. Les billes sont ensuite décantées, tamisées sous courant d'eau (0.15 mm) puis filtrées sur Buchner.

Il faut ensuite extraire l'agent porogène. Cette extraction se fait au Soxhlet en présence d'un solvant (le méthanol en général, dans le cas du porogène macromoléculaire le toluène est utilisé suivi du méthanol). Les billes de copolymères sont ensuite séchées 24 heures sous vide primaire à 60°C puis tamisées entre 0.315 et 1 mm de diamètre. Le produit obtenu se présente sous forme de billes rondes, blanches de 0.5 mm de diamètre moyen.

### 3.1.2. Caractérisation :

Les caractérisations texturales d'un produit sont essentiellement constituées par la surface spécifique ( $s$ ), le Volume Poreux (V.P.), le rayon moyen ( $\bar{r}$ ) le rayon maximal des pores et enfin la distribution de ces rayons de pores.

#### 3.1.2.1. Surface spécifique :

La détermination de la surface spécifique est réalisée grâce à la méthode B.E.T. Elle est basée sur l'adsorption physique de certains gaz tels que l'Argon, le Krypton, l'Azote...

Dans notre cas, elle est déterminée par gravimétrie en présence d'azote. On travaille avec une microthermobalance Sétaram MTB 10-8. On mesure les masses de gaz adsorbées pour des pressions données et à la température de l'azote liquide.

#### - Dégazage de l'échantillon :

On place l'échantillon dans la nacelle de la balance, on fait le vide ( $10^{-4}$  mm de Hg) et on chauffe vers 60°C. Ce dégazage peut être suivi par un enregistreur, dans notre cas par un microordinateur, on observera une certaine perte de poids. Lorsque l'on arrive à un poids constant, on estime que le dégazage est terminé.

#### - Introduction du gaz :

L'échantillon est alors plongé dans l'azote liquide, on isole le système du groupe de pompage et l'on peut introduire une certaine quantité de gaz qui correspond à une pression  $P$ . On observe une certaine prise de poids en fonction du temps. Au bout de 40 à 45 mn, on obtient un palier qui correspond à une masse  $m_1$  d'azote adsorbé. On recommence l'addition plusieurs fois. Il faut toutefois noter que l'équation de B.E.T. sur la Surface Spécifique n'est valable que pour  $0.03 < P/P_0 < 0.3$

avec  $P$  : pression d'azote introduite

et  $P_0$  : pression atmosphérique

- Calcul de la surface spécifique :

La théorie d'une telle adsorption conduit à une équation générale de la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{C-1}{m_0 C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{m_0 C}$$

$m$  : masse de gaz adsorbée pour la pression  $P$

$m_0$  : masse d'une monocouche de gaz considéré

$C$  : constante

On trace la courbe  $\frac{P/P_0}{m(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$

La pente de cette droite est :  $t = \frac{C-1}{m_0 C}$

L'ordonnée à l'origine :  $a = \frac{1}{m_0 C}$

d'où  $m_0 = \frac{1}{a+t}$

Connaissant la surface occupée par une mole d'azote  $16.2 \text{ \AA}$  et sa masse moléculaire  $28 \text{ g}$ , la surface spécifique  $S$  est de :

$$S = \frac{m_0 \times 6,02 \times 10^{26} \times 16,2 \times 10^{-20}}{28 \times M} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$$

avec  $M$  : masse de l'échantillon.

## 3.1.2.2. Volume poreux :

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure. L'appareil utilisé est un porosimètre Carlo-Erba de la série 800. Il nous permet de mesurer des pores jusqu'à des rayons de 93 Å.

## - Dégazage de l'échantillon

On introduit l'échantillon dans un dilatomètre que l'on place sous vide ( $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  mbar). Dès que le dégazage est réalisé (environ 2 heures), l'on introduit le mercure dans le dilatomètre jusqu'en haut du capillaire.

## - Mesure du volume poreux : V.P.

Le dilatomètre est placé dans l'autoclave du porosimètre, on ajuste alors l'aiguille de contact au niveau du mercure, on règle le zéro de l'appareil avec le zéro de l'enregistreur, on est ainsi prêt à monter en pression. On lance la programmation de pression (0 à 800 bars) que l'on suit avec le capteur de pression. Dès que l'aiguille n'est plus en contact avec le mercure un système automatique la fait rejoindre le niveau en nous donnant la hauteur du déplacement. On peut ainsi suivre la pénétration du mercure dans les pores en fonction de la pression sachant que le mercure pénètre dans les pores de plus en plus petits suivant la loi :

$$R = f\left(\frac{1}{P}\right)$$

R : rayon des pores

P : Pression appliquée + 1 (pression atmosphérique).

On peut déduire à Pression P le Volume Poreux correspondant grâce à l'équation

$$V_P = \frac{(h-h_0) \times S}{m}$$

h : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille

$h_0$  : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul

m : masse de l'échantillon utilisé

S : surface du capillaire ( $0.15^2 \times 3.14 = 0.07065 \text{ cm}^2$ )

### 3.1.2.3. Rayon maximum et rayon moyen des pores :

Comme à P correspond un certain rayon de pores, il nous est alors facile de tracer la courbe de répartition de VP en fonction du rayon des pores. Le rayon maximum des pores est mesuré quand 95 % du volume poreux est occupé.

Connaissant la surface spécifique et le volume poreux on peut en déduire le rayon moyen des pores ( $\bar{r}$ ) grâce à l'équation  $\bar{r} = \frac{2 VP}{S}$

## 3.2. Copolymères utilisés lors des essais catalytiques

### 3.2.1. Nature et caractéristiques texturales des copolymères utilisés :

Les supports macromoléculaires utilisés sont les copolymères styrène - D.V.B. et 4 V.P. - D.V.B. (figure 39)

Ces copolymères macroporeux ont la forme de billes. Ils permettent l'inclusion dans leurs pores de particules de catalyseur. Le copolymère 4 V.P. - D.V.B. offre en outre la possibilité d'une complexation du fer sur les atomes d'azote présents dans les monomères 4 - VinylPyridine.

L'analyse structurale de ces copolymères nous a donné les résultats reportés dans les tableaux suivants :

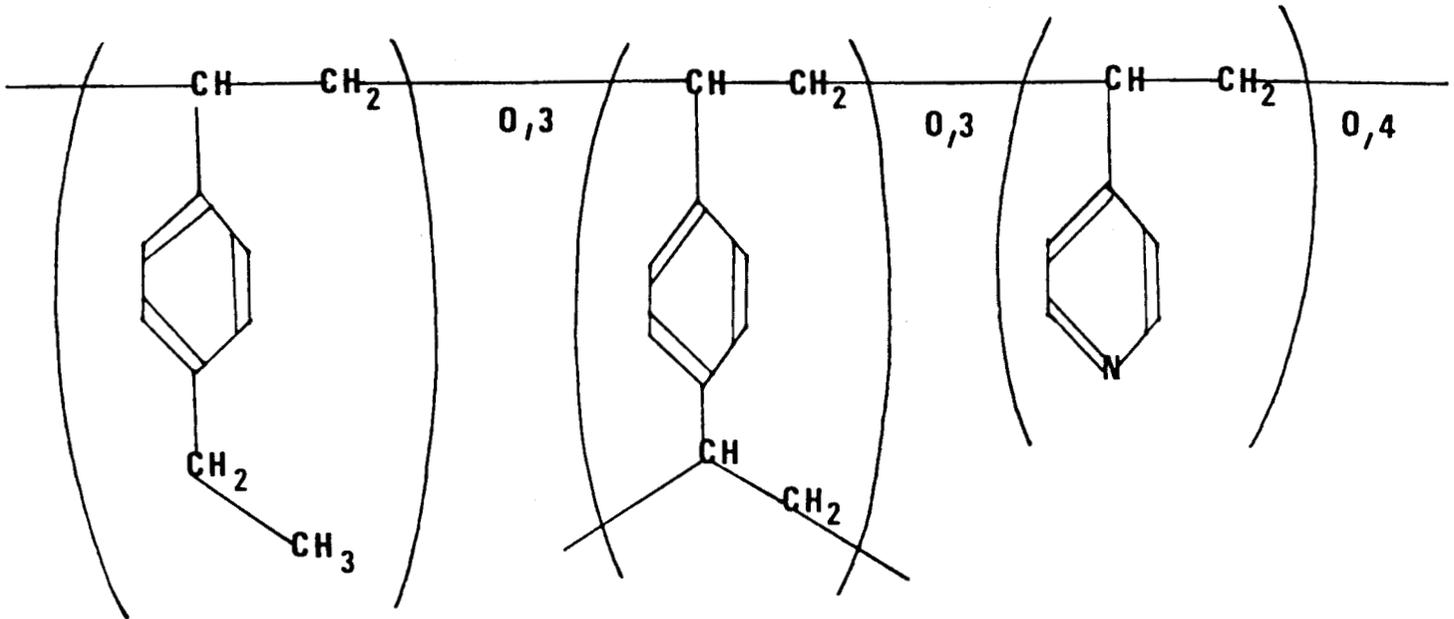
Nom	% DVB	% Porogène	S cm <sup>2</sup> /g	VP cm <sup>3</sup> /g	$\bar{r}$ (Å)	$r_{\max}$ (Å)
Styrène-DVB 20-35	20	35	112	0.226	39	1470

Tableau 13 : Caractéristiques texturales du copolymère DVB - Sty

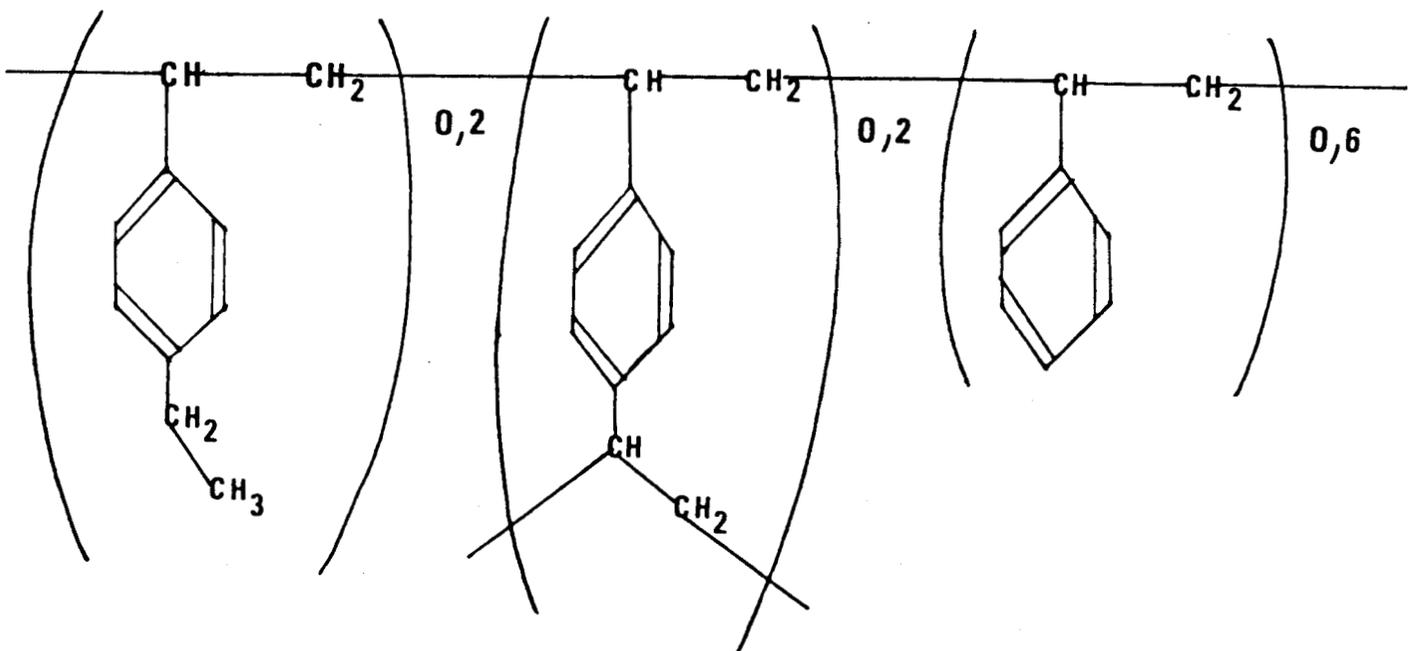
NOM	% DVB	% Porogène	S cm <sup>2</sup> /g	VP cm <sup>3</sup> /g	$\bar{r}$ (Å)	$r_{\max}$ (Å)
4 VP-DVB 30-20	30	20	84	0.132	31	1470
4 VP-DVB 30-25	30	25	94	0.622	132	1829
4 VP-DVB 30-30	30	30	74	1.00	272	25000

Tableau 14 : Caractéristiques texturales des copolymères DVB - 4VP

Figure 39 : Supports macromoléculaires utilisés



4VP - DVB (30 - 25)



Sty - DVB (20 - 35)

### 3.2.2. Etudes texturales des supports après les essais catalytiques

Le résidu recueilli après catalyse est passé au soxhlet en présence de toluène afin d'éliminer l'orthoterphényle. On effectue 30 cycles.

Les billes de polymère imprégnées de catalyseur sont ensuite mises à l'étuve à 100°C sous vide.

On détermine alors la surface spécifique, le volume poreux, le rayon moyen et le rayon maximal des pores et enfin la distribution de ces rayon de pores.

Le dosage du fer contenu dans les billes est également réalisé.

On procède de la façon suivante :

Un échantillon de produit (billes imprégnées de fer) à analyser est introduit dans un bécher après avoir été broyé. On ajoute alors HCl 6 N et l'on porte à ébullition légère pendant 30 minutes.. Le  $\text{Fe}^{3+}$  libéré est ensuite traité par  $\text{SnCl}_2$  en excès, l'excès de  $\text{Sn}^{2+}$  étant oxydé par  $\text{HgCl}_2$ . Le  $\text{Fe}^{2+}$  est finalement dosé par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en présence de diphénylamine sulfonate de baryum

### 3.2.3. Stabilité thermique :

les réactions catalytiques ayant lieu à des températures élevées (200°C - 300°C) des essais de stabilité thermique des différents copolymères ont été réalisés.

La décomposition du copolymère Styrène - D.V.B. se produit à partir de 250°C (figure 40), par contre le copolymère 4V.P. - D.V.B. ne se décompose qu'à partir de 290°C (figure 41).

Il en résulte une meilleure stabilité thermique de la résine 4V.P. - D.V.B.

### 3.3. Résultats obtenus :

#### 3.3.1. Activité et sélectivité

- Le copolymère Styrène - D.V.B. 20 -35 a été testé dans des conditions statiques à une pression initiale de 20 bars de CO-H<sub>2</sub> (1/1) pendant un temps de réaction de 2 heures à des températures croissantes (160°C à 250°C).

Le catalyseur a été introduit dans le réacteur contenant les billes préalablement dégazées.

- Le copolymère 4 V.P. - D.V.B. 30 - 20 a été testé de 2 façons différentes :
  - . Le catalyseur est préparé en l'absence du polymère
  - . Le catalyseur est préparé en présence du polymère (voir protocole expérimental 3.2.)

Figure 40 : Décomposition thermique du copolymère styrène- Divinylbenzène

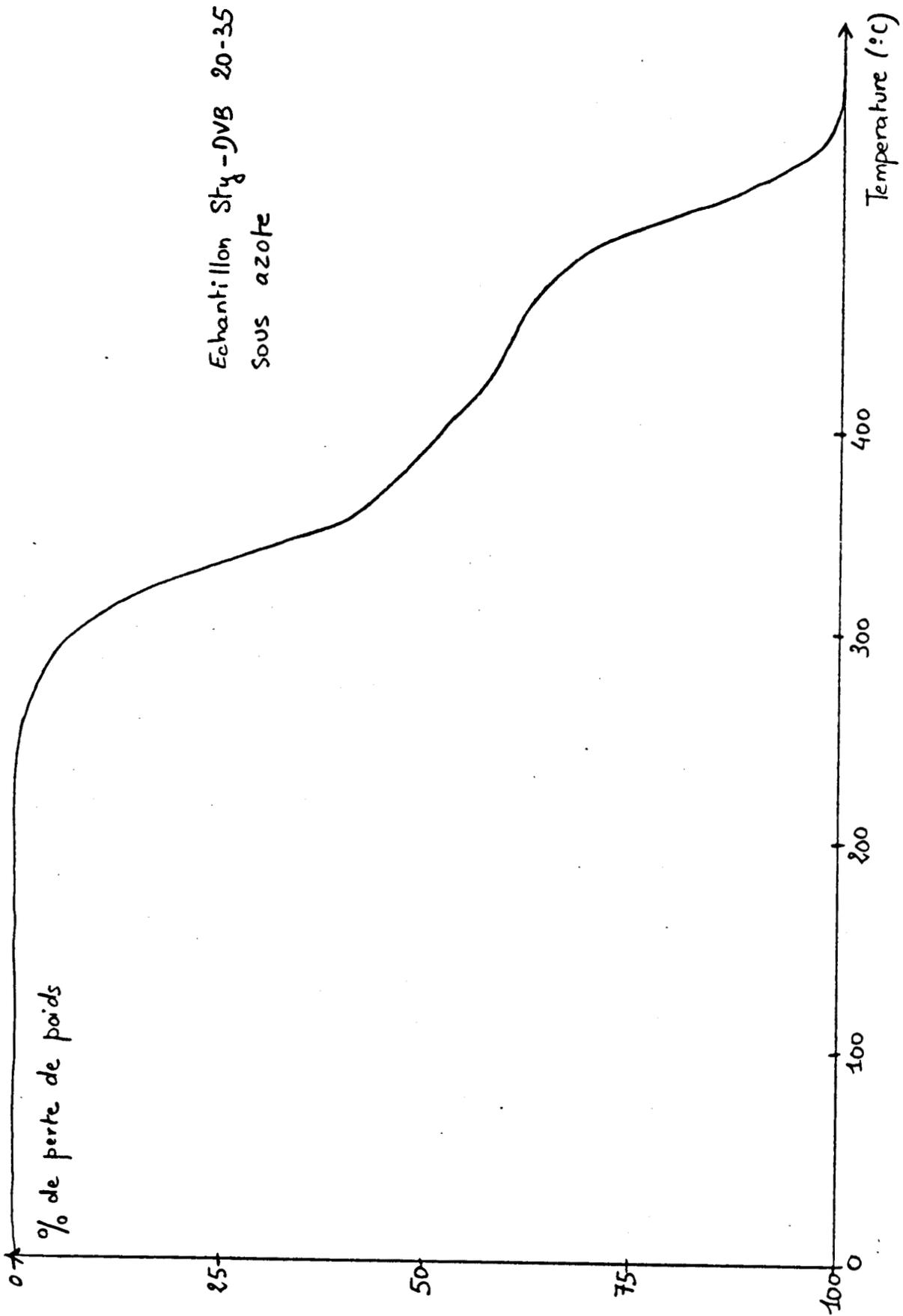
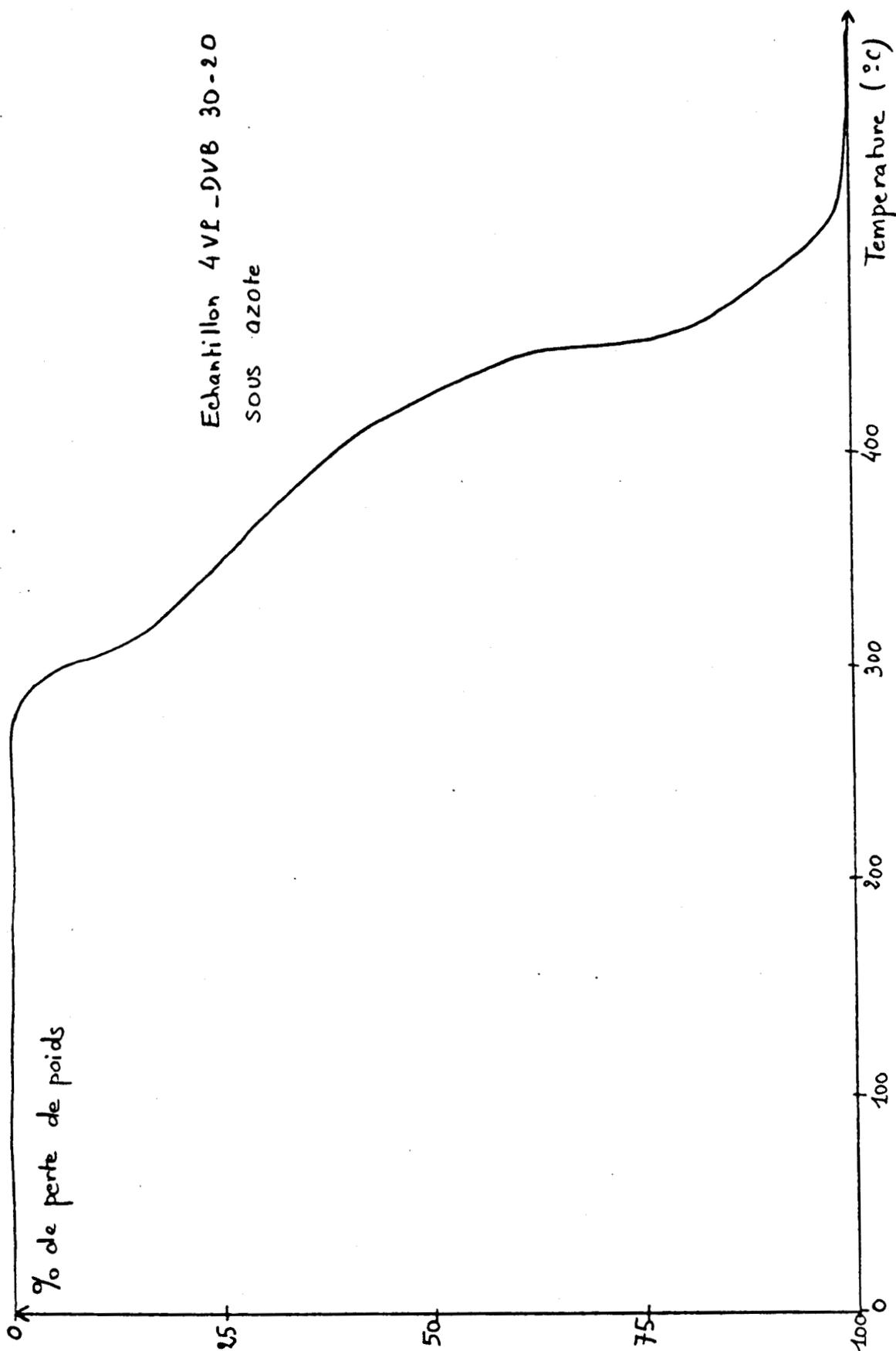


Figure 41 : Decomposition thermique du copolymère 4- Vinylpyridine - Divinylbenzène



Afin de mettre en évidence l'influence du rayon moyen des pores des copolymères sur les propriétés catalytiques, nous avons envisagé d'utiliser le copolymère 4 VP -DVB 30-30 dont le rayon moyen des pores ( $\bar{r}$ ) est très grand (tableau 4). La tenue mécanique médiocre de cette résine n'a pas permis de mener à bien cette étude, la structure des billes étant détruite sous l'effet de l'agitation. Nous avons donc mis en évidence l'influence de la taille des pores en utilisant le copolymère 4VP - DVB 30-25 qui possède une meilleure tenue mécanique que le précédent. Enfin une étude a été réalisée afin d'apprécier le rôle de la pression sur les performances du catalyseur supporté. Le copolymère utilisé était le 4VP-DVB 30-25.

### 3.3.1.1. Résultats obtenus à pression faible :

Les tableaux 15, 16, 17, 18 regroupent les résultats obtenus avec les supports cités ci-dessus à la pression initiale en gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{H}_2=1$ ) de 20 bars. Nous aborderons l'interprétation de ces résultats vis-à-vis de la nature des copolymères, de la méthode de préparation du catalyseur supporté, de la comparaison avec les performances des catalyseurs au fer en suspension dans l'orthoterphényle fondu.

#### - Activité :

L'activité peut-être évaluée par la somme des taux de transformation utiles. Cette grandeur représente le taux de transformation globale du monoxyde de carbone.

On remarque (figure 42) que la présence, la nature et les caractéristiques texturales d'un support macromoléculaire peut modifier de façon très importante l'activité du catalyseur au fer.

La présence d'un copolymère macroporeux de type styrène-DVB ou 4VP-DVB permet d'augmenter l'activité du catalyseur.

La nature des copolymères utilisés joue également un rôle. C'est ainsi qu'à des températures supérieures à 240°C l'utilisation du monomère 4-vinylpyridine à la place du styrène permet d'atteindre des taux de transformation élevés.

On peut interpréter ce résultat par la complexation du fer par les atomes d'azote présents dans la 4VP. Ce phénomène est amplifié si l'on utilise un copolymère possédant des pores de grande taille, par exemple le 4VP-DVB (30-25)

Remarquons enfin que la méthode de préparation du catalyseur supporté n'a pas modifié l'activité dans le cas du copolymère 4VP-DVB (30-20)

Tableau 15 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en oléfines avec la température

- Catalyseur au fer sur support styrène -DVB 20-35  
(catalyseur préparé en absence des billes)

Températures (°C)	160	180	200	220	230	240	250*	250**	250***
TR (h <sup>-1</sup> )	0.0062	0.031	0.032	0.055	0.042	0.0515	0.068	0.158	0.1
TTU alcanes (%)	0.146	0.51	0.61	0.95	0.77	0.92	1.54	1.938	2.33
TTU oléfines (%)	0.25	1.05	1.09	2.03	1.43	1.43	1.59	0.893	1.004
TTU CO <sub>2</sub> (%)	0	0.19	0.18	0.345	0.27	0.34	0.59	0.744	3.09
TTU oxygénés (%)	0.026	0.09	0.116	0.135	0.16	0.40	0.61	0.527	0.56
Σ TTU (%)	0.422	1.84	1.996	3.46	2.63	3.09	4.33	4.102	6.98
% oléfines C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	62.9	66.7	64.3	68	65.1	61	50.8	31.5	30
% oléfines C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	77.3	80	77.8	78.3	78.4	77.3	72	49.8	44

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{\quad}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

\* : pression = 20 bars

\*\* : manipulation à la pression de 60 bars après celle de 20 bars (\*)

\*\*\* : nouvelle manipulation à 20 bars après celle de 60 bars (\*\*)

Tableau 16 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en oléfines avec la température

- Catalyseur au fer sur support 4VP-DVB 30-20  
(catalyseur préparé en absence des billes)

Températures (°C)	200	200	220	220	240	240*	250
Temps de réaction (heures)	2	4	2	4	2	4	2
TR (h <sup>-1</sup> )	0.015	0.018	0.040	0.043	0.075	0.074	0.093
TTU alcanes (%)	0.274	0.73	0.785	1.55	1.27	3.17	2.78
TTU oléfines (%)	0.257	0.88	1.11	1.78	1.4	3.12	0.83
TTU CO <sub>2</sub> (%)	0.37	0.44	0.52	1.58	1.65	2.87	2.42
TTU oxygénés (%)		0.038	0.049	0.422	0.45	0.64	0.104
ΣTTU (%)	0.901	2.088	2.464	5.332	4.77	9.8	6.13
% oléfines C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	48.4	54.76	58.64	53.49	52.28	49.53	22.95
% oléfines C <sub>2</sub> - C <sub>8</sub>	74.8	74.02	74.92	71.03	71.75	67.5	37.79

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{[Diagramme d'un support]} }{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Régime statique

\* Des essais sous pression élevée (70 bars) ont été réalisés entre les essais à 240°C, 4 h, 20 bars et à 250°C, 2 h, 20 bars.

Tableau 17 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en oléfines avec la température

- Catalyseur au fer sur support 4VP-DVB 30-20  
(catalyseur préparé en présence des billes)

Température(°C)	200	200	220	220	240	240	260	260
Temps de réaction (heures)	4	2	2	4	2	4	2	4
TR (h <sup>-1</sup> )	0.019	0.0282	0.0357	0.0382	0.088	0.047	0.133	0.161
TTU alcanes (%)	0.94	0.51	0.805	1.725	0.959	1.587	2.817	6.219
TTU oléfines (%)	0.82	0.92	1.050	2.243	1.445	1.625	2.455	3.628
TTU CO <sub>2</sub> (%)	0.45	0.17	0.22	0.48	0.65	0.92	1.9	8.9
TTU oxygénés (%)	0.04	0.048	0.066	0.151	2.092	1.342	0.762	0.515
Σ TTU (%)	2.25	1.648	2.14	4.559	5.146	5.474	7.934	19.262
% oléfines C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	46.54	64.46	56.56	56.53	60.10	50.58	46.56	36.84
% oléfines C <sub>2</sub> -C <sub>8</sub>	73.39	77.23	76.77	74.99	72.21	68.98	65.12	50.34

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Diagramme}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Régime statique

Tableau 18 : Evolution de l'activité et de la sélectivité en oléfines  
avec la température

- Catalyseur au fer sur support 4VP-DVB 30-25  
(catalyseur préparée en présence des billes)

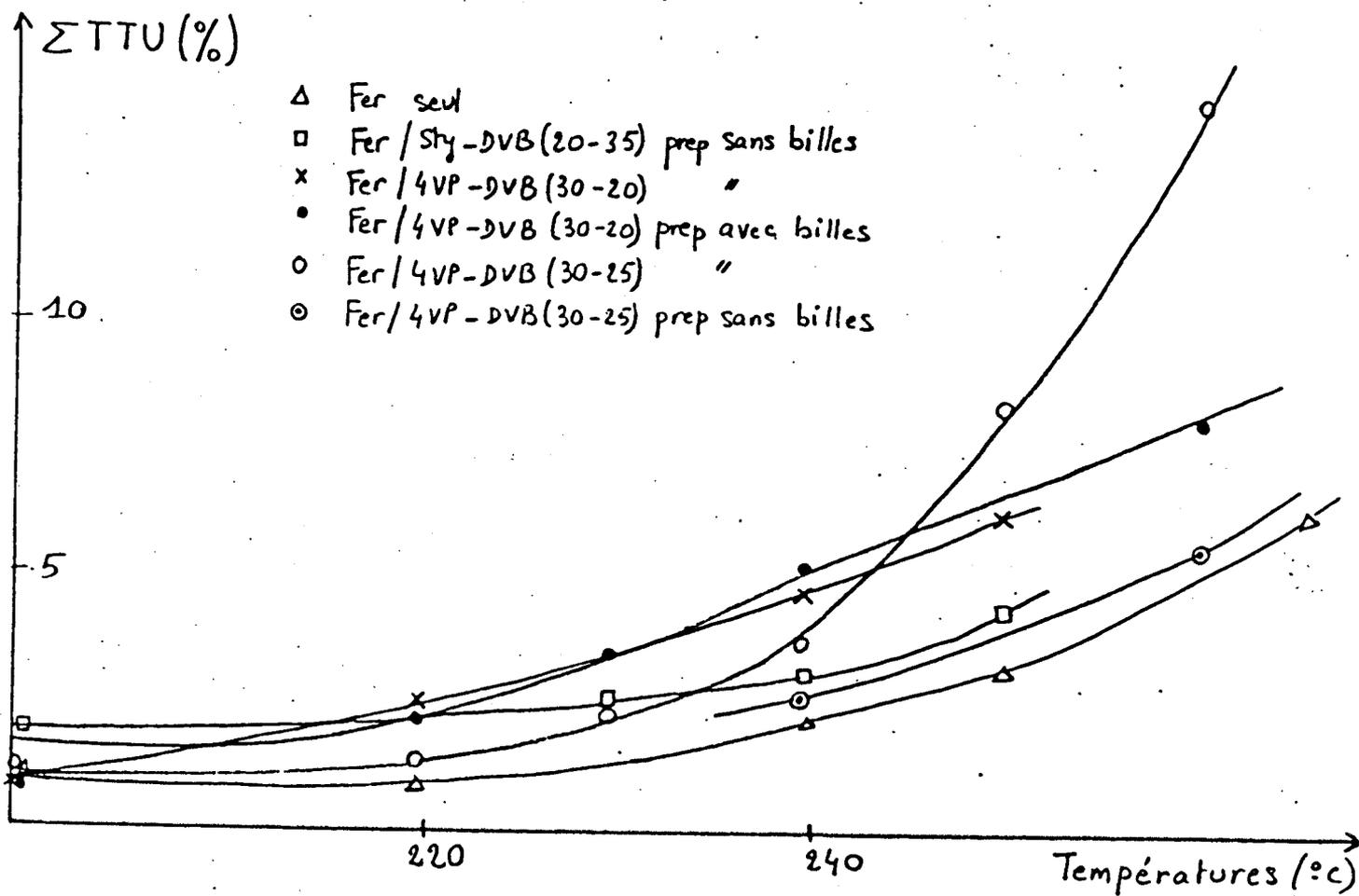
Températures (°C)	220	230	240	250	260	260
Temps de réaction (heures)	2	2	2	2	2	4
TR (h <sup>-1</sup> )	0.024	0.046	0.061	0.139	0.245	0.177
TIU alcanes (%)	0.64	1.08	1.51	3.58	5.96	7.66
TIU oléfines (%)	0.56	1.06	1.52	2.39	3.95	3.63
TIU CO <sub>2</sub> (%)	0.14	0.29	0.47	1.17	3.58	8.92
TIU oxygénés (%)	0	0.16	0.16	0.54	0.70	0.26
∑ TIU (%)	1.34	2.59	3.66	8.28	14.19	20.47
% oléfines C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	46.95	49.51	50.13	45.56	39.85	32.18
% oléfines C <sub>2</sub> - C <sub>8</sub>	65.07	69.52	69.76	64.3	56.32	46.12

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{[Diagramme d'un support à billes]}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Régime statique

Figure 42 : Evolution de la somme des taux de transformation utiles avec la température

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle
- Catalyseurs au fer sur support styrène-DVB et 4VP-DVB (préparés en présence ou en absence de billes)



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclohexène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

- Sélectivités en oléfines interne aux hydrocarbures :

Dans le cas du catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle, l'augmentation de l'activité avec la température s'accompagne d'une diminution importante de la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures. Ce phénomène n'a pas été observé pour les catalyseurs au fer supporté sur copolymères macroporeux. (figure 43)

Pour ces catalyseurs en effet la sélectivité en oléfines dépend peu de la température et atteint la valeur de 70% à une pression de 20 bars et un temps de réaction de 2 heures.

En ce qui concerne la synthèse d'oléfines il est donc intéressant d'utiliser un catalyseur au fer supporté sur copolymère.

Toutefois la gamme des hydrocarbures est plus étendue ( $C_1-C_9$ ) dans le cas de l'utilisation des supports que dans le cas du catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle ( $C_1-C_6$ )

- Répartition des hydrocarbures

On remarque que la répartition des hydrocarbures est différente dans le cas du fer en suspension et dans le cas des catalyseurs au fer supportés sur copolymères. (tableau 19)

L'utilisation des supports macromoléculaires permet en effet de diminuer la proportion de méthane de façon notable et d'obtenir une sélectivité importante en  $\alpha$ -oléfines  $C_4$ ,  $C_5$  et  $C_6$ .

Par contre l'introduction des copolymères augmente la gamme des hydrocarbures. Le pourcentage de méthane dans les hydrocarbures augmente de façon importante avec la température dans le cas du fer en suspension. On remarque (tableau 20) que pour les catalyseurs supportés sur copolymères macroporeux, la proportion de méthane évolue peu avec la température.

Ce phénomène explique principalement la bonne sélectivité en oléfines obtenue avec ces catalyseurs.

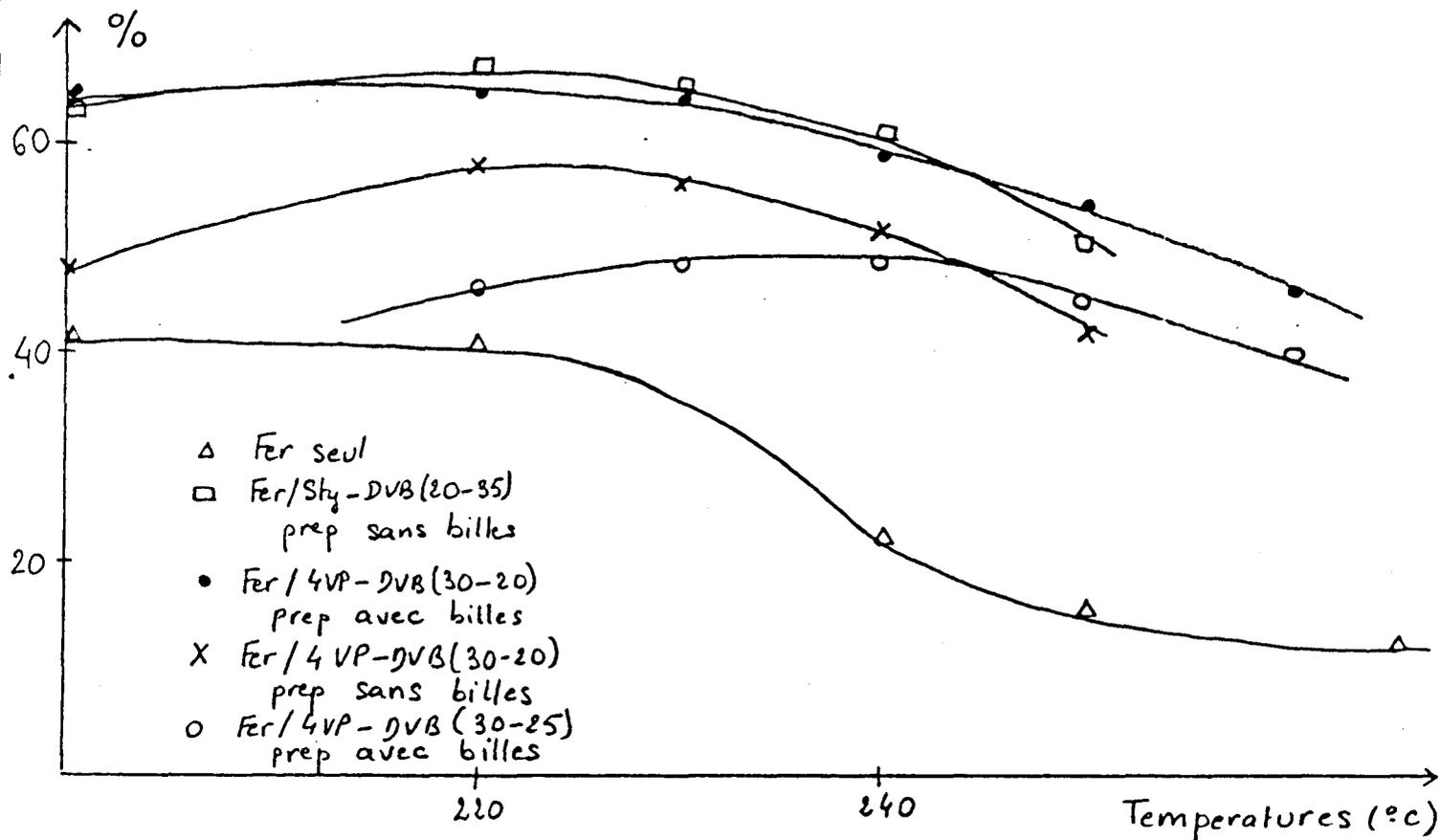
Ces résultats peuvent être interprétés comme étant dûs à une dispersion importante des particules de fer à la surface et dans les pores du support macromoléculaire.

- Sélectivités des produits :

Afin de déterminer si la meilleure activité obtenue lorsque l'on utilise un support s'accompagne d'une modification de la répartition des produits il est nécessaire de comparer les valeurs des sélectivités dans les mêmes conditions avec le catalyseur au fer en suspension et avec le catalyseur supporté.

Figure 43 : Evolution de la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures avec la température

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle
- Catalyseurs au fer sur support styrène -DVB et 4VP-DVB (préparés en présence ou en absence de billes)



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$    $\frac{Fe}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

Tableau 19 : Comparaison des sélectivités obtenues avec un catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle et des catalyseurs au fer supportés sur copolymères (% massiques)

Support	sans	styrène DVB 20-35	4VP-DVB 30-20	4VP-DVB 30-25
CH <sub>4</sub> (%)	38.4	13.0	21.5	27.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.5	4.0	7.1	8.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.0	3.8	4.2	5.6
isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>				
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.3	3.2	3.0	4.0
isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.5	0.6	0.8
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.5	2.6	2.2	2.9
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		1.7	1.7	2.3
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		1.4	0.9	1.1
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		1.4		0.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16.6	12.7	12.4	11.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	16.6	19.4	19.1	15.4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1	5.0	12.2	10.1	7.8
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 2 t <sub>r</sub>	1.3	1.5	2.5	1.3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 2 cis	0.4	0.6	0.7	0.5
Me <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1		0.9	0.8	0.4
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -1	1.4	8.8	6.1	4.5
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> - 2 t <sub>r</sub>		0.5	0.7	0.3
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> - 2 cis		0.4	0.6	0.4
3-3 di Me C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1		0.1	0.2	0.2
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -1		5.7	3.5	2.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> - 2 t <sub>r</sub>		0.3	0.2	0.2
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> - 2 cis		0.4	0.3	0.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> - 3 t <sub>r</sub>		0.3	0.2	0.4
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		4.1	1.5	1.2
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>		0.5		0.4
% Oléfines C <sub>1</sub> - C <sub>8</sub>	41.3	68.4	58.6	47.0

Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Température = 220°C
- Régime statique

Tableau 20 : Comparaison des sélectivités obtenues avec un catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle et des catalyseurs au fer supportés sur copolymères (%massiques)

Support	sans	styrène DVB 20-35	4VP-DVB 30-20	4VP-DVB 30-25
CH <sub>4</sub> (%)	55.9	21.0	27.1	28.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	12.8	4.9	9.9	8.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.1	4.5	4.3	4.6
iso C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.4		0.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.2	3.2	2.4	2.9
iso C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			0.4	0.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.5	2.3	1.8	2.1
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		1.7	1.1	1.0
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		0.9	0.7	0.5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.6	15.4	12.3	13.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	11.6	18.2	18.7	17.2
C <sub>4</sub> H <sub>8-1</sub>	3.1	9.7	8.4	8.4
C <sub>4</sub> H <sub>8-2 tr</sub>	0.3	3.1	2.1	1.7
C <sub>4</sub> H <sub>8-2 cis</sub>	0.9	0.4	0.8	0.3
Me <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8-1</sub>		0.7	0.6	0.5
C <sub>5</sub> H <sub>10-1</sub>	0.9	6.1	4.4	4.5
C <sub>5</sub> H <sub>10-2 tr</sub>	0.1	0.4	0.6	0.5
C <sub>5</sub> H <sub>10-2 cis</sub>		0.3	0.4	0.2
3-3 di Me C <sub>4</sub> H <sub>8-1</sub>	.	0.6	0.1	
C <sub>6</sub> H <sub>12-1</sub>		3.6	2.2	2.2
C <sub>6</sub> H <sub>12-2 tr</sub>		0.3	0.2	
C <sub>6</sub> H <sub>12-2 cis</sub>		0.3	0.3	
C <sub>6</sub> H <sub>12-3 tr</sub>			0.1	
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		2.1	1.4	1.0
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>				
% oléfines C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub>	22.5	61.1	52.3	50.1

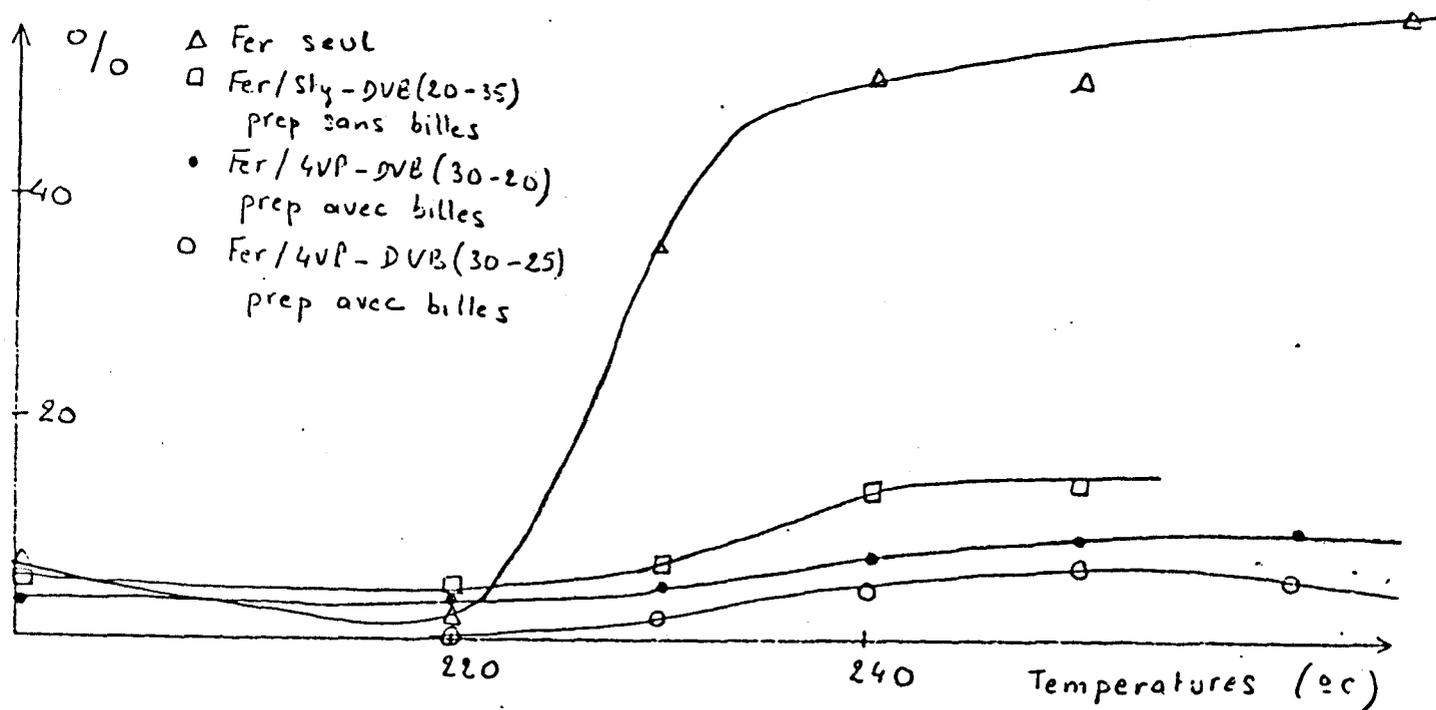
Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$    $\frac{\quad}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Température = 240°C
- Régime statique

Figure 44 : Evolution de la sélectivité en produits oxygénés avec la température

-Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle

-Catalyseurs au fer sur support styrène-DVB et 4VP-DVB (préparés en présence ou en absence des billes)



Conditions opératoires : -  $\frac{AP}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Catalyseur}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

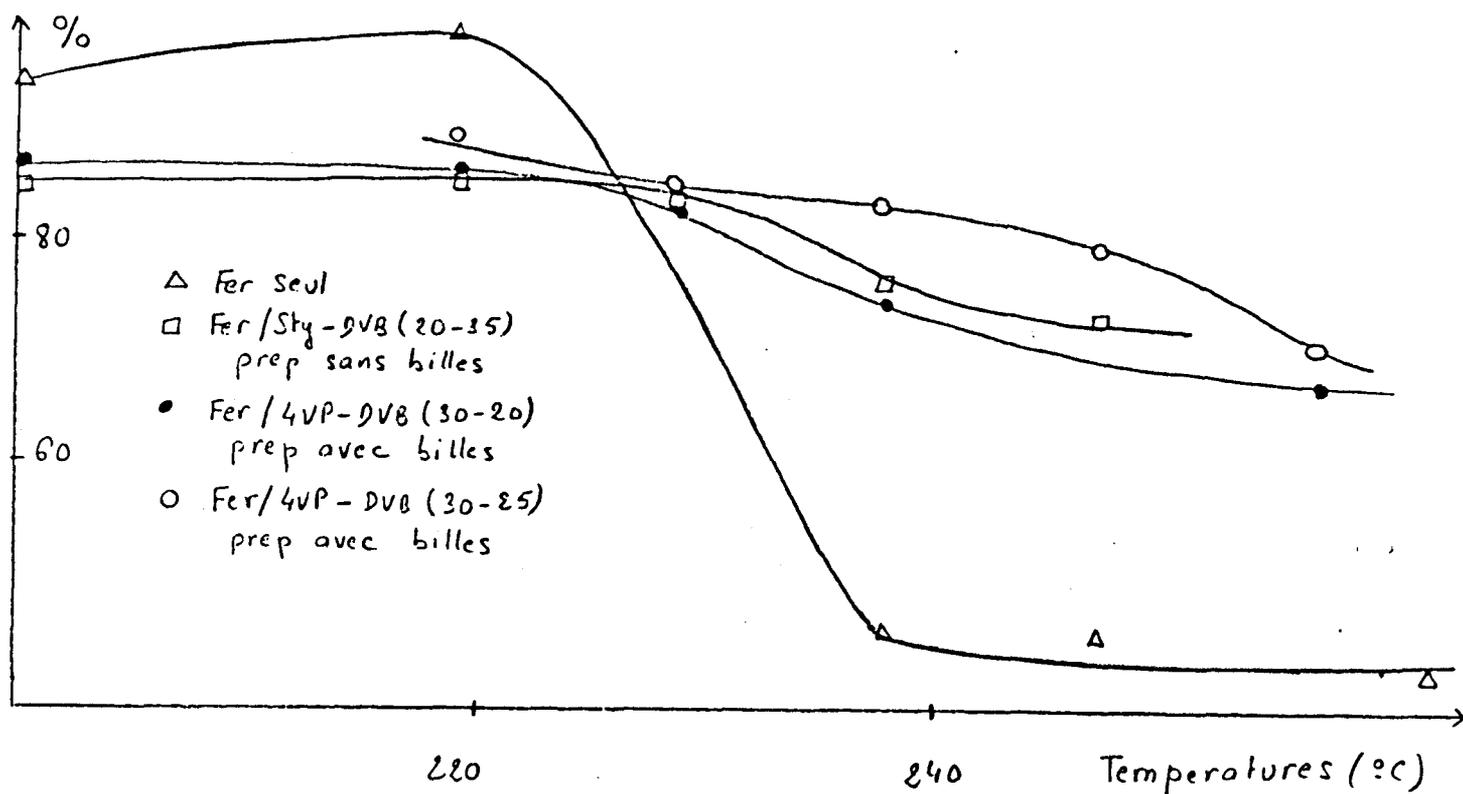
- Pression totale initiale = 20 bars

- Temps de réaction = 2 heures

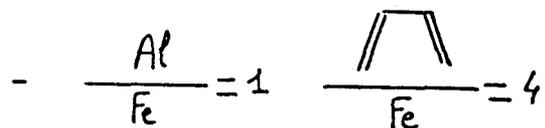
- Régime statique

Figure 45 : Evolution de la sélectivité en hydrocarbures avec la température

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle
- Catalyseurs au fer sur support styrène-DVB et 4VP-DVB (préparés en présence ou en absence des billes)



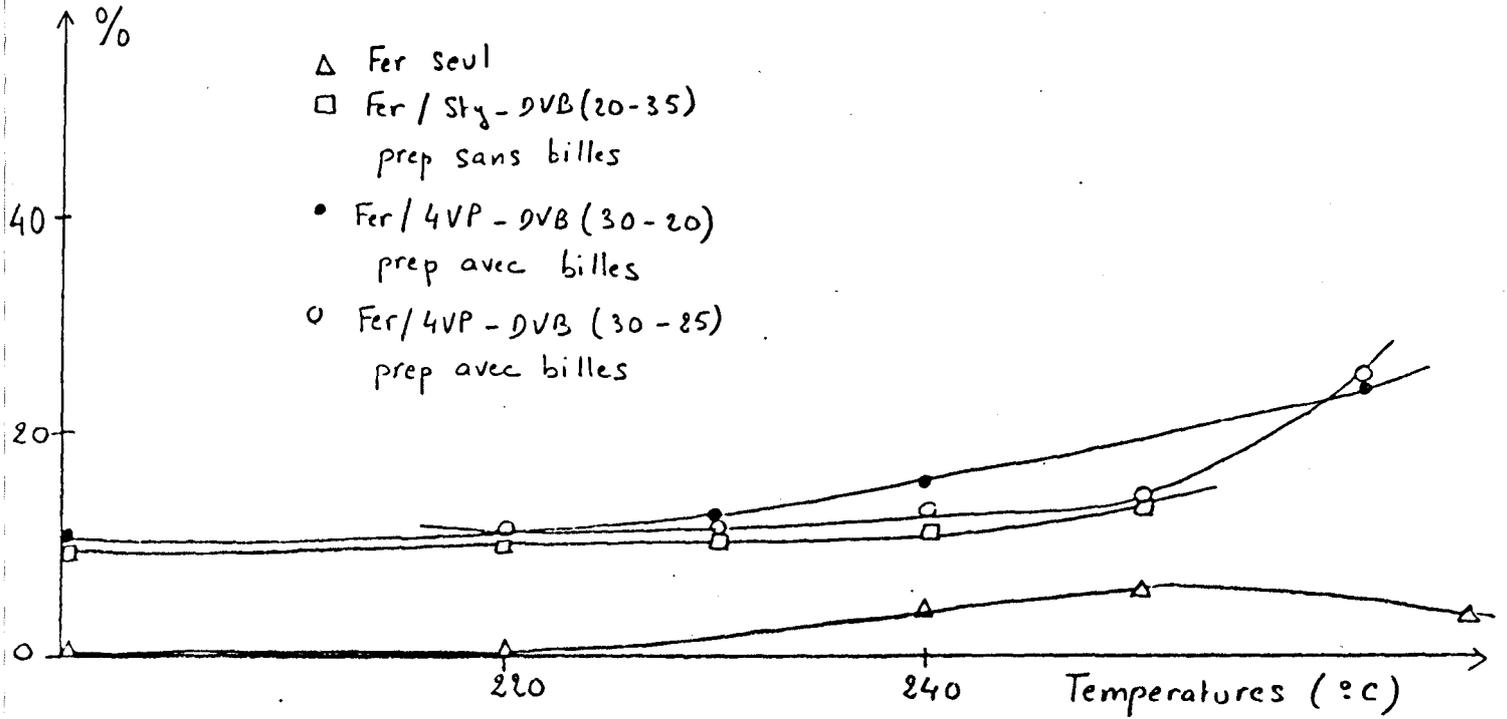
Conditions opératoires :



- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

Figure 46 : Evolution de la sélectivité en CO<sub>2</sub> avec la température

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle
- Catalyseurs au fer sur support styrène-DVB et 4VP-DVB (préparés en présence ou en absence des billes)



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{styrène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 20 bars
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

Tableau 21 : Evolution des sélectivités des produits oxygénés entre eux en fonction de la pression (% molaires)

- Catalyseur au fer sur support styrène -DVB (20-35)

Conditions opératoires / Produits oxygénés	260°C - 2 h				260°C - 4 h			
	20b	50b	75b	104b	20b	50b	78b	104b
C <sub>1</sub> OH	35.6	46.0	57.7	59.8	38.7	60.0	57.8	60.9
C <sub>2</sub> CH	58.9	40.3	30.0	28.4	61.3	28.4	30.6	27.1
C <sub>3</sub> OH - 1		6.2	5.8	6.6		6.9	5.0	6.9
i-C <sub>3</sub> OH	2.5	1.1	0.8	0.6		0.4	0.6	0.5
C <sub>4</sub> OH - 1								
C <sub>4</sub> OH - 2		2.1	2.6	2.5		1.9	2.5	2.5
C <sub>2</sub> Al	3.1	4.4	3.2	2.2		2.4	3.4	2.1
C <sub>3</sub> O								

Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$       $\frac{\text{Diagramme}}{Fe} = 4$

Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

- Température = 260°C

- Temps de réaction = 2 h, 4 h

- Régime statique

### 3.3.1.2. Influence de la pression

Des essais réalisés sous forte pression avec des catalyseurs au fer supportés sur copolymères macroporeux, il ressort que la pression joue un rôle néfaste dans la synthèse des oléfines.

C'est ainsi que dans le cas du styrène - DVB (20-35), une augmentation de la pression initiale en gaz de synthèse de 20 bars à 60 bars modifie de façon importante la répartition des hydrocarbures (tableau 22). La sélectivité en oléfines internes aux hydrocarbures passe de 50 % à 30 % alors que le catalyseur devient beaucoup plus productif en CO<sub>2</sub>. Dans les conditions réactionnelles suivantes : 250°C, 2h, 20 bars le TTU CO passe de 0.6 % à 3.1 % après qu'une manipulation à 250°C, 2h, 60 bars ait été effectuée. (tableau 15)

Dans les hydrocarbures, la sélectivité du méthane est inchangée mais celles de l'éthane et du propane doublent de valeur alors que celles de l'éthylène et des  $\alpha$ -oléfines diminuent de façon importante. Il est à remarquer que, parallèlement, la sélectivité interne aux hydrocarbures des oléfines internes et des hydrocarbures ramifiés a augmenté fortement.

L'influence de la pression a été également constatée avec le support 4VP-DVB. On obtient en effet dans le cas d'un catalyseur au fer supporté sur copolymère 4VP-DVB (30-20) les mêmes observations que ci-dessus. C'est ainsi qu'après avoir réalisé des essais à 70 bars la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures est passée de 52 % (240°C, 2h, 20 bars) à 23 % (250°C, 2h, 20 bars) (tableau 16) et que le TTU CO augmente de 1.65 % à 2.4 %

Dans le cas du copolymère styrène-DVB (20-35) on a en outre observé que la répartition des produits oxygénés dépend de la pression (tableau 21). On remarque ainsi (figure 47) que la sélectivité molaire en méthanol et en propanol-1 dans les produits oxygénés augmente avec la pression alors que celle en éthanol diminue. Lorsque la pression est supérieure à 70 bars la répartition des alcools est peu différente de celle que l'on obtient avec le catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle à faible pression. Dans les conditions de réaction : 265°C, 2h, 20 bars, on obtient en effet avec ce dernier catalyseur les sélectivités molaires suivantes :

Méthanol : 65.6 %            Ethanol : 29.9 %            Propanol- 1 : 1.0 %

Tableau 22 : Influence de la pression sur la répartition des hydrocarbures (% massiques)

- Catalyseur au fer sur support styrène-DVB (20-35)

250°C, 2 h	20 bars	60 Bars	20 bars après 60 Bars
CH <sub>4</sub>	29.2	36.7	31.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8.7	16.0	21.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.7	6.7	9.6
isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.3	0.4	0.2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.0	3.7	3.4
isoC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		1.1	0.3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.8	1.8	2.1
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.9	1.0	1.0
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.5	1.0	0.5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>			
% alcanes	49.2	68.4	69.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13.1	5.4	2.7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	17.0	14.0	13.3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1	8.3	5.0	3.0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2tr	2.4	0.8	1.1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2cis	0.4	0.8	2.2
MeC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1	0.6	0.2	2.0
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 1	4.3	2.4	1.5
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 2tr	0.5	0.7	1.6
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> 2cis	0.3	0.4	0.9
3-3' di Me C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1	0.1		
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 1	2.3	1.0	0.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 2tr	0.1	0.2	0.6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 2cis	0.1	0.1	0.4
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> 3tr	0.5		
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1.1	0.6	0.3
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>			
% oléfines	50.8	31.6	30.1

Conditions opératoires :

$$- \frac{Al}{Fe} = 1 \cdot \frac{\text{Diagramme}}{Fe} = 4$$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)

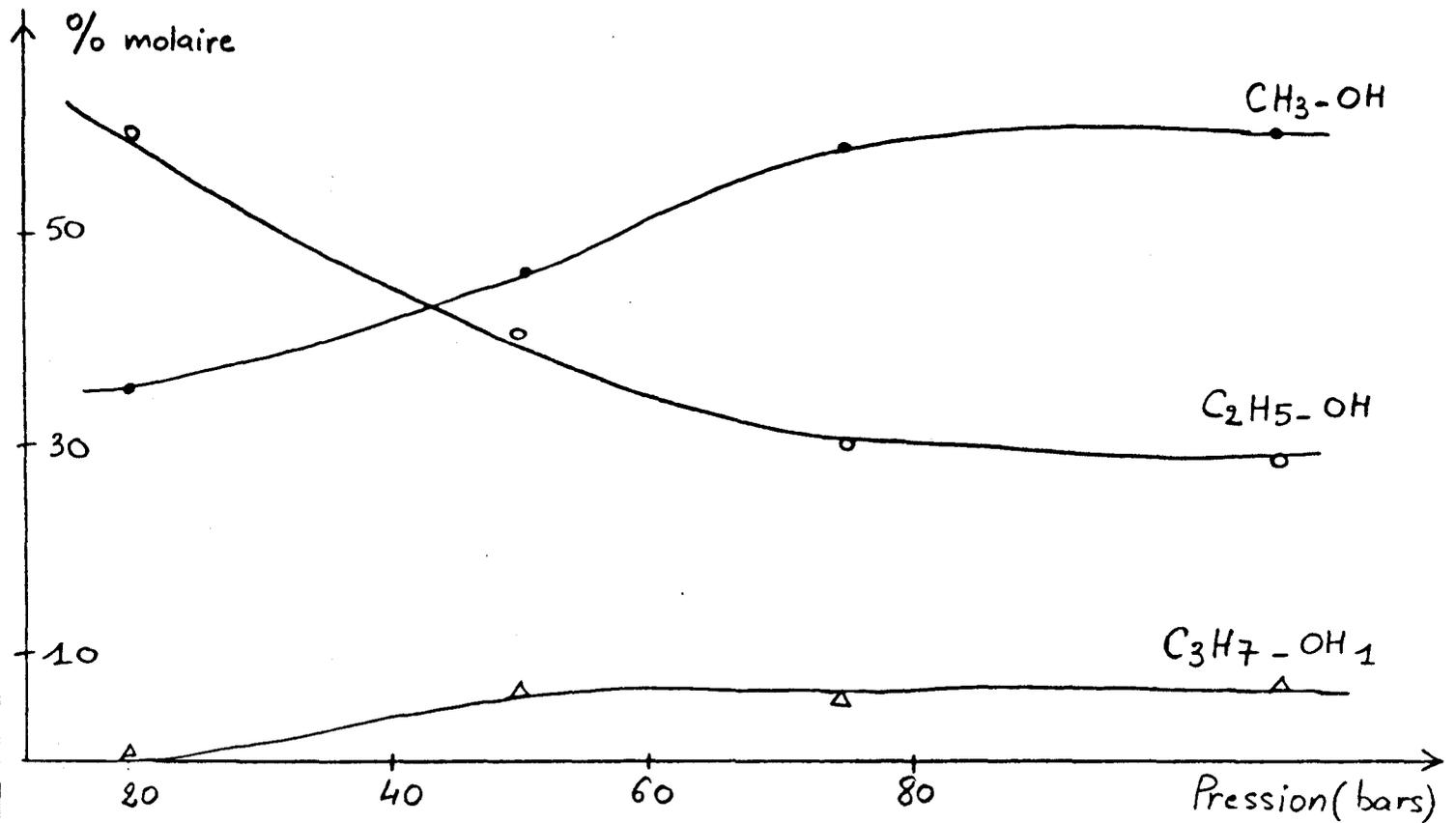
- Température = 250°C

- Temps de réaction = 2 h

- Régime statique

Figure 47 : Evolution des sélectivités en alcools dans les produits oxygénés avec la pression

- Catalyseur au fer sur support styrène -DVB (20-35)



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Cyclopentadiène}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Température = 260°C
- Temps de réaction = 2 heures
- Régime statique

De nombreuses constatations peuvent être faites à partir de ce tableau.

- Dans le cas du styrène -DVB, les conditions de température et de pression (jusque 250°C et 60 bars) ont détruit la structure du copolymère. C'est pourquoi aussi bien au niveau de l'activité (figure 42) que de la sélectivité (tableau 15) les résultats obtenus après augmentation de pression ont été proches de ceux de la catalyse par le fer en suspension.

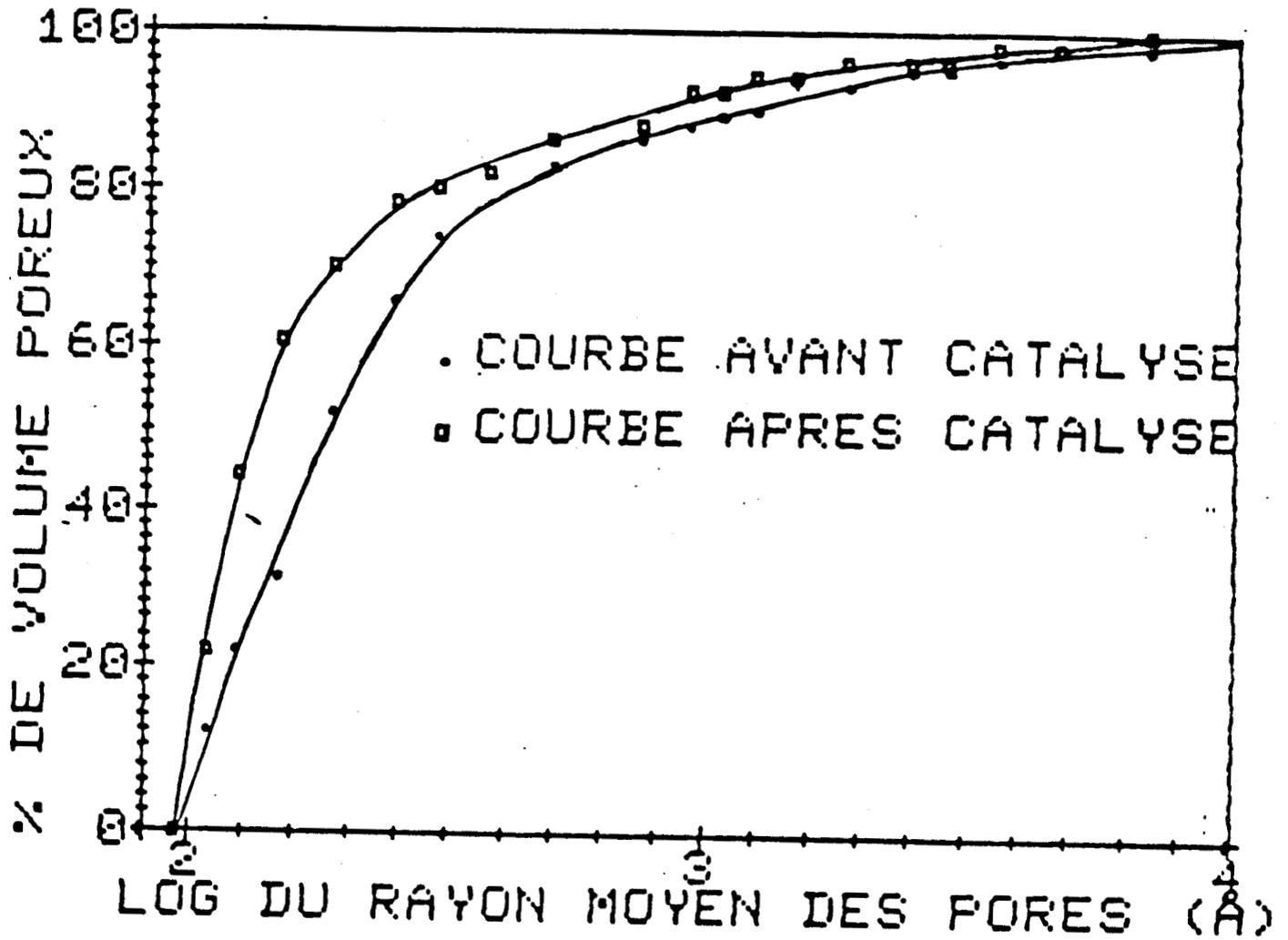
- Dans le cas des supports 4VP-DVB, la surface spécifique (S) a doublé après catalyse alors que le volume poreux restait relativement inchangé.

La figure 48 nous donne la répartition de volume poreux en fonction du rayon moyen des pores dans le cas du support 4VP-DVB (30-20). On constate qu'après catalyse les pores diminuent de taille, ce qui vérifie la formule : 
$$\bar{r} = \frac{2 VP}{S}$$

- Nous pouvons remarquer que dans le cas des supports 4VP-DVB (30-20) et (30-25), la préparation du catalyseur en présence du copolymère s'est accompagnée d'une plus grande quantité de fer retrouvée au niveau des billes. Cela explique sans doute le fait que l'activité a été meilleure lorsque l'on a utilisé des catalyseurs préparés en présence des billes de copolymère. (figure 42) Signalons enfin qu'une étude en spectroscopie infra-rouge a montré que les groupements vinyls hydrogénés ou non sont toujours présents dans le polymère après l'utilisation de celui-ci en catalyse. On peut donc penser qu'ils ne viennent pas perturber l'analyse des hydrocarbures produits par la conversion du monoxyde de carbone lors de la synthèse Fischer-Tropsch.

Figure 48 : Répartition du volume poreux en fonction du rayon moyen des pores

Copolymère : 4VP-DVB (30-20)



#### 4. Catalyseur à base d'oxyde de fer en suspension

##### 4.1. Préparation

Le catalyseur a été préparé dans le laboratoire du Professeur Vanhove par décomposition du sel  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  à  $200^\circ\text{C}$ .

Le produit obtenu est une poudre noire constituée de très fines particules de diamètre compris entre 50 et 60 Å.

Il correspond à de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  finement divisé. Il était intéressant de voir si ce catalyseur serait actif en suspension dans l'orthoterphényle et de comparer ses performances avec celles du catalyseur préparé à partir de l'acétylacétonate de fer.

L'oxyde de fer a donc été mélangé à de l'orthoterphényle et testé dans nos réacteurs sous pression avec du gaz de synthèse.

Dans un premier temps, pour éviter la carburation du catalyseur, nous avons réalisé des essais jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  avec un gaz de synthèse de rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  supérieur à 1.

Le catalyseur a donc été mis en condition aux températures suivantes : 150, 200,  $250^\circ\text{C}$  avec le rapport  $\text{H}_2/\text{CO} = 3$

Les essais catalytiques dont les résultats suivent ont ensuite été effectués entre 190 et  $270^\circ\text{C}$  avec le rapport  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$

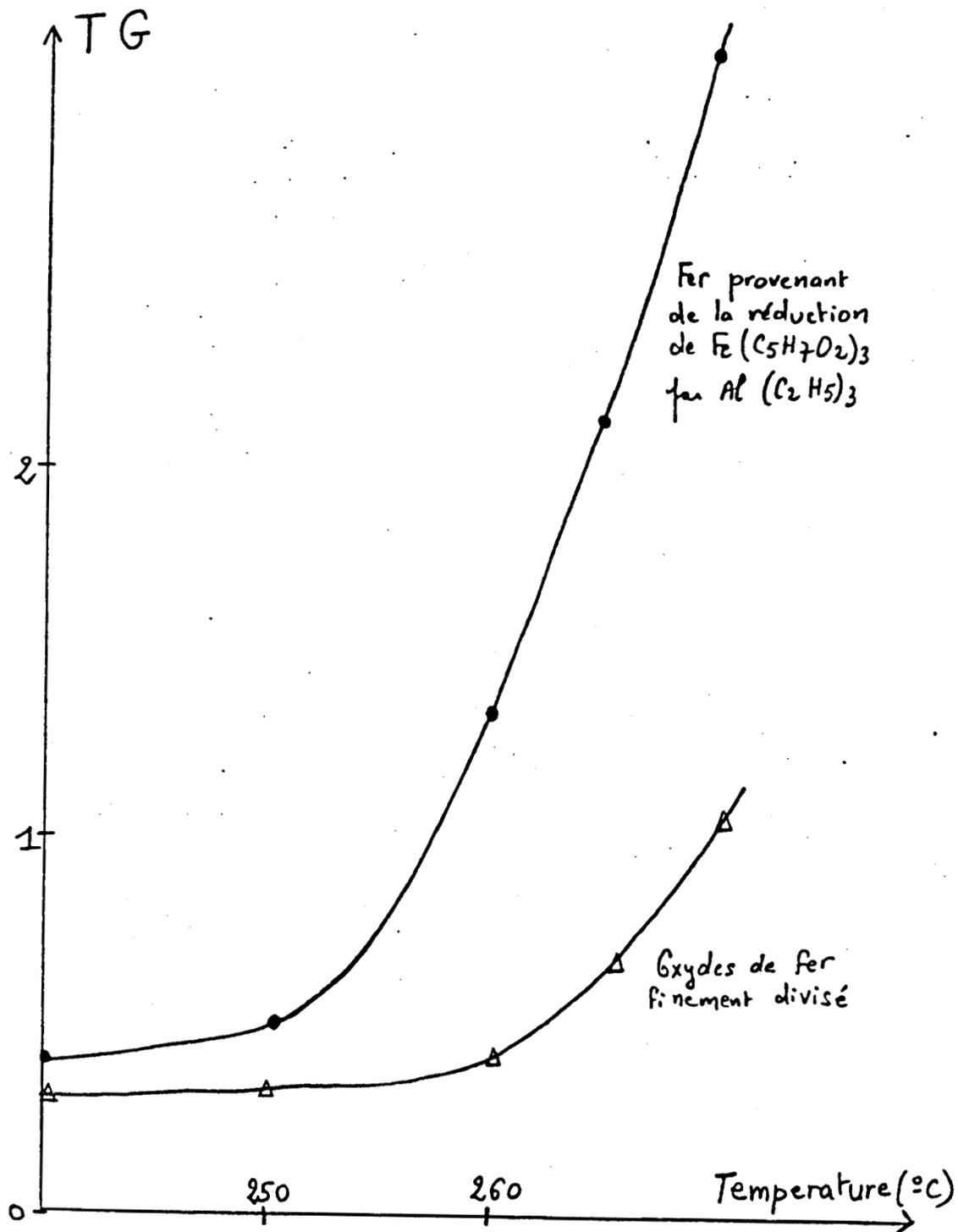
##### 4.2. Activité :

Le catalyseur à base d'oxyde de fer en suspension dans l'orthoterphényle est actif mais son activité est fortement inférieure à celle du catalyseur au fer provenant de la réduction de l'acétylacétonate de fer. (figure 49)

En régime statique et dans les conditions réactionnelles suivantes :  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ , 50 bars, temps de réaction = 4 h, le turnover global obtenu pour chaque essai catalytique lors de l'étude en fonction de la température a en effet toujours été inférieur ou égal à 1.

Figure 49 : Evolution du turnover global avec la température

- Catalyseur au fer en suspension dans l'orthoterphényle



Conditions opératoires : -  $\frac{Al}{Fe} = 1$   $\frac{\text{Alkyne}}{Fe} = 4$

- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Temps de réaction = 4 h
- Régime statique

### 4.3. Sélectivités :

- On remarque que la répartition des hydrocarbures ainsi que la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures sont peu différentes de celles obtenues dans les mêmes conditions pour le catalyseur au fer en suspension préparé à partir de l'acétylacétonate de fer. (tableau 24, figure 50)

la sélectivité en oléfines diminue en effet lorsque la température augmente.

- Il en est de même pour les sélectivités en CO<sub>2</sub>, alcanes, oléfines et produits oxygénés. L'évolution de ces sélectivités avec la température est semblable dans le cas de ces deux types de catalyseurs. (figure 20 et 51, tableau 25)

T(°C)	190	220	240	270
CO	0	20.8	25.6	30.3
Alcanes	38.7	42.4	44.0	49.1
Oléfines	45.2	25.0	23.6	18.0
Produits oxygénés	16.1	11.8	6.8	2.6

CO/H<sub>2</sub> = 1

4 h

50 b

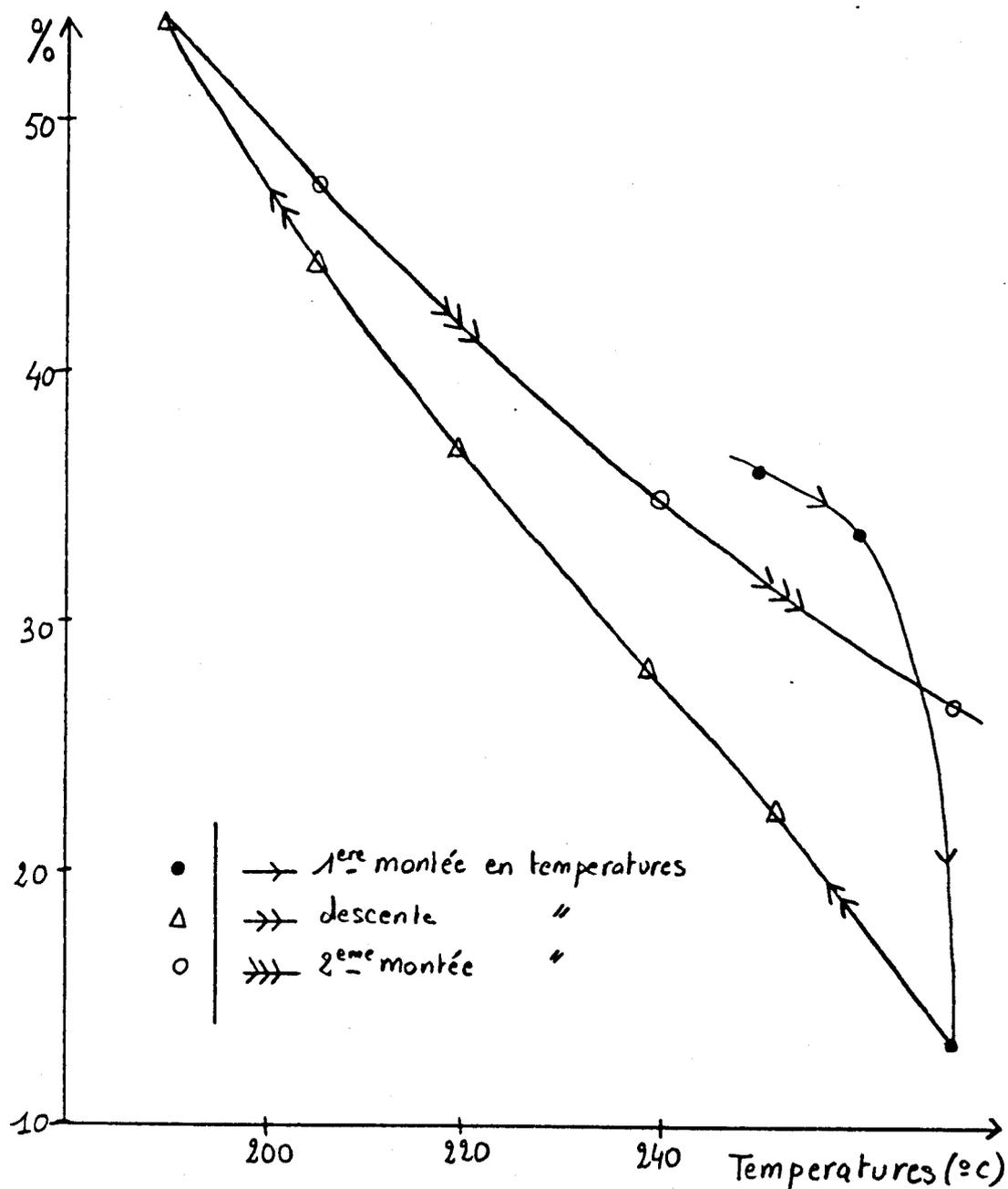
cond. statiques

Tableau 25 : Sélectivités en fonction de la température (catalyseur à base d'oxyde de fer).

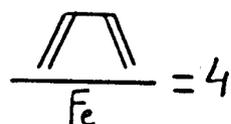


Figure 50 : Evolution de la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures avec la température

- Catalyseur à base d'oxyde de fer finement divisé



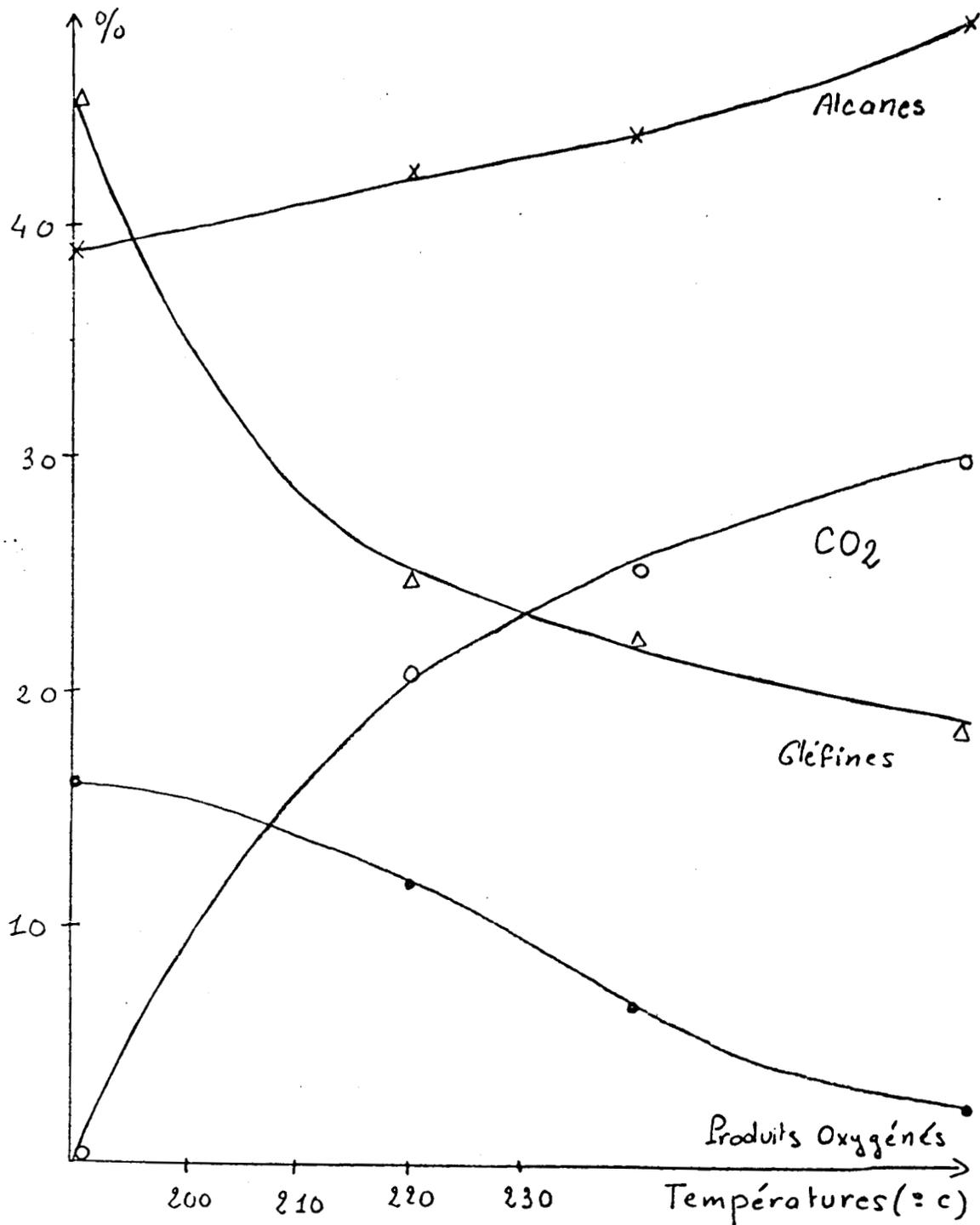
Conditions opératoires : -



- Gaz de synthèse : CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Temps de réaction = 4 h
- Régime statique

Figure 51 : Sélectivités en fonction de la température

- catalyseur à base d'oxyde de fer

Conditions opératoires :

- Gaz de synthèse = CO-H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Temps de réaction = 4 h

- En ce qui concerne la répartition des produits oxygénés entre eux il est intéressant de remarquer que les résultats obtenus avec le catalyseur à base d'oxyde de fer sont très proches à faible température (190°C, 220°C) de ceux du catalyseur en suspension préparé à partir de l'acétylacétonate de fer. (tableau 26, figure 35)

Par contre à température plus élevée (240°C, 270°C), on obtient pour ce catalyseur des résultats comparables à ceux du catalyseur au fer supporté sur copolymère macroporeux. (tableaux 21 et 26)

L'évolution des sélectivités des produits oxygénés entre eux avec la température (figure 52) est en effet la suivante :

. La proportion de méthanol est maximale à 190°C (74.2 %) et décroît rapidement avec la température pour atteindre 43 % à 270°C.

. La proportion d'éthanol et de propanol augmente avec la température et il en est de même pour l'acétaldéhyde et l'acétone.

Tableau 26 : Evolutions des sélectivités des produits oxygénés entre eux en fonction de la température (% molaires)

- Catalyseur à base d'oxyde de fer

Températures (°C)	190	220	240	270
C <sub>1</sub> OH	74,8	65,2	47,2	43,0
C <sub>2</sub> OH	25,8	23,7	33,0	35,6
C <sub>3</sub> OH-1	-	11,1	14,2	9,2
i-C <sub>3</sub> OH	-	-	4,6	2,1
C <sub>4</sub> OH-1	-	-	-	-
C <sub>4</sub> OH-2	-	-	-	-
C <sub>2</sub> Al	-	-	1,5	4,1
C <sub>3</sub> O	-	-	2,4	6,0

Conditions opératoires :

- Gaz de synthèse : CO- H<sub>2</sub> (1/1)
- Pression totale initiale = 50 bars
- Temps de réaction = 4 h
- Régime statique

## **E . CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Au cours de ce travail nous avons réalisé l'étude de l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur un catalyseur à base de fer en phase liquide.

Les manipulations ont été réalisées sous pression dans des conditions statiques et dynamiques.

Le but essentiel de ces travaux était d'optimiser la synthèse d'oléfines, et plus particulièrement d' $\alpha$ -oléfines, ainsi que d'alcools.

D'autres métaux de transition ont été testés (nickel, cobalt, rhodium, ruthénium) mais c'est, à conditions réactionnelles comparables, le fer qui s'est avéré être le plus sélectif en ces types de produits.

C'est ainsi que nous avons obtenu avec un catalyseur à base de fer en suspension dans de l'orthoterphényle fondu des sélectivités relatives en oléfines dans les hydrocarbures de l'ordre de 80 % dans la gamme  $C_2^+$  alors que des sélectivités en alcools de l'ordre de 35 % étaient atteintes dans les conditions réactionnelles statiques et dynamiques.

Les résultats obtenus, en particulier en régime dynamique semblent indiquer que les alcools et les oléfines sont les produits primaires de la réaction, leurs sélectivités diminuant avec le temps de réaction ou le temps de contact alors que les sélectivités en alcanes et  $CO_2$  augmentent.

Il est important de noter que ce type de catalyseur permet la synthèse d'hydrocarbures et de produits oxygénés (alcools essentiellement) dans une gamme très restreinte :  $C_1 - C_8$  pour les hydrocarbures,  $C_1 - C_4$  pour les produits oxygénés.

La fixation des sites catalytiques du catalyseur sur des copolymères macroporeux a permis d'obtenir de meilleurs résultats en ce qui concerne particulièrement l'activité.

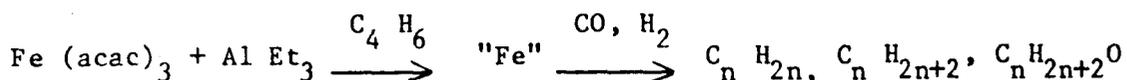
De plus, un des résultats marquants des manipulations effectuées en catalyse "homogène supportée" est que la sélectivité en oléfines interne aux hydrocarbures a été nettement augmentée et que la stabilité de cette sélectivité avec la température est beaucoup plus importante. Toutefois une importante diminution de la sélectivité en alcools ainsi qu'une augmentation de la production de  $CO_2$  a été également observée.

Cependant, les résultats encourageants obtenus lors de ces premiers essais de greffage du catalyseur sur support macroporeux peuvent laisser envisager un développement futur des recherches menées dans ce domaine.

Il en est de même du système catalytique en phase liquide proprement dit. En effet, si ce catalyseur peu onéreux puisqu'à base de fer présente en tant que tel un intérêt par son aspect sélectif et son activité, il n'est pas interdit de penser qu'une nouvelle optimisation portant en particulier sur la nature de l'espèce réductrice et sur le ligande ne soit en mesure d'encore améliorer les résultats.

RESUME

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre de la synthèse FISCHER - TROPSCH. C'est ainsi que par l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, nous avons pu obtenir des hydrocarbures saturés et insaturés et des produits oxygénés de type alcools essentiellement. Le catalyseur a été généré par la réduction avec le triéthylaluminium du triacétylacétonate de fer en présence de butadiène :



L'utilisation, en régimes statique et dynamique et en phase liquide sous pression, de ce nouveau système catalytique a permis l'obtention d'une gamme restreinte de produits ( $n < 8$ ). Après une mise au point de l'analyse des produits nous avons étudié l'influence des différents paramètres réactionnels (température, pression, temps de réaction... ) afin d'optimiser la synthèse sélective en oléfines et en alcools. C'est ainsi qu'une sélectivité relative interne aux hydrocarbures de l'ordre de 80 % en oléfines dans la gamme  $\text{C}_2$  et une sélectivité de 35 % en alcools ont été atteintes. Des résultats encourageants quant à l'activité du catalyseur et à la sélectivité en oléfines ont enfin pu être obtenus par le greffage de l'espèce catalytique à base de fer sur des copolymères macroporeux.

Mots clés :

- synthèse FISCHER - TROPSCH,
- catalyse,
- fer,
- hydrocondensation,
- monoxyde de carbone,
- phase liquide,
- oléfine,
- alcool.

F\_ Bibliographie

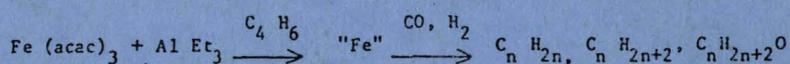
- (1) E. Wender. Catal. Rev. Sci. Eng. 1976. 14,97
- (2) A. Rieche. Outline of Industrial Organic Chemistry, London 1964 p.13
- (3) J.B. Schmidt, Das Kohlenoxyde, Akad. Verlag, Leipzig (1950)
- (4) K. Weissermel et H.J. Arpe. Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1976
- (5) G.T. Austin. Chem. Eng., June 1974, 24, 149
- (6) Comprehensive discussions of CO/H<sub>2</sub> reactions, methanation and methanol synthesis in "Encyclopedia of Chemical Technology" - R.E. Kirk and D.F. Othmer New-York 1963-1970 Vol. 4 p.446; Vol.13 p.364; Vol.13 p.370
- (7) F.Fischer and H. Tropsch. Chem. Ber. 56, 2428 (1923); 59, 830, 832, 923 (1926).
- (8) H.H. Storch, H. Columbic and R.B. Anderson "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses" Wiley, New-York (1951)
- (9) C.D. Frohming - 2<sup>nd</sup> Kolloquium Fischer-Tropsch synthese, Jülich, West-Germany, 1978
- (10) F. Fischer and H. Tropsch. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntri der Kohle, Vol.10 Borntraeger, Berlin, 1932, p.407
- (11) D. Vanhove, P. Makambo et M. Blanchard, J. Chem. Soc.; chem. Comm., 605 (1979)
- (12) D. Commereuc, Y. Chauvin, F. Hugues et J.M. Basset, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 154 (1980)
- (13) Kölbel et Ralek, Catal. Rev. Sci. Eng., 21(2), 225 (1980)
- (14) D. Vanhove, M. Blanchard, A. Mortreux et F. Petit, J. Chem. Soc. , Chem. Comm. 908 (1980)
- (15) D.Vanhove, M.Blancard, A. Mortreux et F.Petit, Nouv. J. Chim., 5, (4), 205 (1981)
- (16) A. Soyez, DEA , Lille (1981)
- (17) M. Simon, DEA , Lille (1981)
- (18) W.A. Herrmann - Angew. Chem. Ing. Ed. Engl. 21 (1982) 117.130
- (19) H. Pichler, H. Schulz, Chem - Ing Tech. 42, 1162 (1970)
- (20) R.P.A. Sneed. L'actualité chimique. Janv 1979. 31 - 45
- (21) F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem. 7, 97 (1926)
- (22) S.R. Craxford, E.K. Rideal, J. Chem. Soc. 1604 (1939)
- (23) C.K. Rofer - De Poorter Chem. Rev. 1981, 81, 447-474

- (24) R.W. Joyner - J. Catal 1977, 50, 176
- (25) H. Pichler, B. Fimhaber, Brenns-Chem., 44,13,(1963)
- (26) J. Haggin, Chem. Eng. News 59 (1981) 43,22
- (27) Yu B. Kagan, A.N. Bashkviov, E.V. Kamzolkina, A Ya. Rozowskii, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 1959, 33, 590
- (28) M. Audier, M. Renaud, L. Bonnetain, J. Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol 1977, 74, 295
- (29) M. Audier, M. Renaud, L. Bonnetain, J. Chim. Phys. Phys. - Chim. Biol 1977, 74, 533
- (30) G.D. Renshaw, C.Roscoe, P.L. Walker Jr, J. Catal 1970, 18, 164
- (31) D.S. Newsome, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980, 21, 275
- (32) D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, J. Catal 1981, 67, 90
- (33) S. Oki, R. Mezaki, J. Phys. Chem. 1973, 77, 447
- (34) A. Kiennemann, Bull. Soc. Chim. France,1982, II -329



## RESUME

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre de la synthèse FISCHER - TROPSCH. C'est ainsi que par l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, nous avons pu obtenir des hydrocarbures saturés et insaturés et des produits oxygénés de type alcools essentiellement. Le catalyseur a été généré par la réduction avec le triéthylaluminium du triacétylacétate de fer en présence de butadiène :



L'utilisation, en régimes statique et dynamique et en phase liquide sous pression, de ce nouveau système catalytique a permis l'obtention d'une gamme restreinte de produits ( $n \leq 8$ ). Après une mise au point de l'analyse des produits nous avons étudié l'influence des différents paramètres réactionnels (température, pression, temps de réaction...) afin d'optimiser la synthèse sélective en oléfines et en alcools. C'est ainsi qu'une sélectivité relative interne aux hydrocarbures de l'ordre de 80 % en oléfines dans la gamme  $\text{C}_2$  et une sélectivité de 35 % en alcools ont été atteintes. Des résultats encourageants quant à l'activité du catalyseur et à la sélectivité en oléfines ont enfin pu être obtenus par le greffage de l'espèce catalytique à base de fer sur des copolymères macroporeux.

### Mots clés :

- synthèse FISCHER - TROPSCH,
- catalyse,
- fer,
- hydrocondensation,
- monoxyde de carbone,
- phase liquide,
- oléfine,
- alcool.

