

N° d'ordre : 17

50376
1985
221

50376
1985
221

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

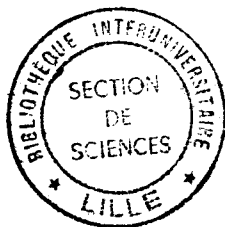
DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Jean Claude CARLU

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYMERES POREUX. APPLICATIONS CATALYTIQUES



Soutenue le 17 décembre 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président, Rapporteur :
Rapporteur :
Examineurs :

M. QUIVORON Claude
M. GUYOT Alain
M. PETIT Francis
M. NICCO Adrien
M. LOUCHEUX Claude
M. CAZE Claude

A FRANCOISE, ma femme

En reconnaissance de son dévouement et de sa
patience et en témoignage de ma profonde af-
fection.

A MELANJE ET MARJE-EVE, mes filles

Avec toute ma tendresse

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, U.A. CNRS n° 351, où Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

C'est avec grand plaisir que j'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur C. CAZE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I qui m'a initié à la recherche et a veillé sur ma formation de chercheur. Ses conseils, son aide, ses encouragements et son dynamisme m'ont été précieux pour le développement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur C. QUIVORON, Professeur à l'Université P. et M. Curie de PARIS VI et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en assurer la présidence.

Je remercie Monsieur A. GUYOT, Directeur du laboratoire des Matériaux Organiques à l'Université Claude Bernard de LYON qui a bien voulu accepter de juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de participer au Jury.

Je suis heureux de remercier Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de LILLE I de m'avoir accepté au sein de son laboratoire afin d'y réaliser la majeure partie des études catalytiques. Ses conseils et ses encouragements m'ont été très précieux pour le développement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Je suis très heureux que Monsieur A. NICCO, chargé à C.D.F. Chimie S.A. des relations avec les Universités et les Organismes de recherche, ait accepté de participer au jury. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus sincères pour ses judicieux conseils et pour l'attention critique et constructive qu'il a portée au bon déroulement de ce travail.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide financière du groupe C.D.F. Chimie S.A., avec qui le sujet a été élaboré. Je tiens à signaler la bonne collaboration avec les différentes équipes de recherche

concernées au sein du groupe, qu'ils trouvent l'expression de ma sincère reconnaissance et qu'ils acceptent mes plus vifs remerciements.

Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur LE MAGUER pour toutes les études en microsonde qu'il a réalisées.

Je remercie également Madame C. DESBONNET qui a réalisé avec soin et patience la dactylographie de ce mémoire, Madame A.M. CAZE pour le soin apporté à la reproduction des schémas, Mesdames L. SAINLEGER et G. THOMAS qui se sont chargées de son impression, Monsieur P. LECLERCQ pour son aide technique.

C'est aussi un immense plaisir pour moi, d'associer en une même pensée tous mes camarades du laboratoire de Chimie Macromoléculaire et du laboratoire de Chimie Organique Appliquée. Qu'ils trouvent ici l'assurance de ma très grande sympathie, je citerai tout particulièrement Madame M. BACQUET et Monsieur TRAISNEL.

TABLE DES MATIERES

--oo0oo--

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

IERE PARTIE

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES COPOLYMERES

INTRODUCTION	5
--------------	---

CHAPITRE I : PARTIE EXPERIMENTALE

I - LA COPOLYMERISATION	13
1) LES REACTIFS	13
11) Les monomères	13
12) L'agent porogène	13
121) Porogène précipitant	14
122) Porogène macromoléculaire	14
13) L'amorceur	14
14) L'agent dispersant	14
15) L'agent protecteur	14
16) Le milieu de suspension	15
2) LA COPOLYMERISATION	15
21) Montage expérimental	15
22) Mode opératoire	15
3) EXTRACTION DE L'AGENT POROGENE	17
31) En présence de porogène précipitant	17
32) En présence de porogène macromoléculaire	17
4) SECHAGE ET TAMISAGE	17

II - MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES	18
1) CHLOROMETHYLATION DES COPOLYMERES STYRENE-DVB	18
11) Mode opératoire	19
12) Détermination du taux de chlorométhylation	20
2) PHOSPHINATION	20
21) Mode opératoire	21
22) Détermination du taux de phosphination	21

III - CARACTERISTIQUES TEXTURALES ET THERMIQUES	22
1) LA SURFACE SPECIFIQUE	22
11) Montage expérimental	22
12) Mode opératoire	25
13) Expression des résultats	25
2) LE VOLUME POREUX	26
21) Montage expérimental	26
211) Banc de dégazage	26
212) Le porosimètre	28
22) Mode opératoire	29
23) Expression des résultats	29
3) ANALYSES THERMIQUES	30
4) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	30
5) ETUDES INFRA-ROUGE	30

CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES DES COPOLYMERES PREPARES

I - COPOLYMERES D.V.B. STYRENE	33
1) AGENT POROGENE PRECIPITANT	33
2) AGENT POROGENE MACROMOLECULAIRE	33

II	- COPOLYMERES D.V.B. 4 VINYL PYRIDINE	37
III	- TERPOLYMERES D.V.B.-STYRENE-BROMOSTYRENE	41
	1) AGENT POROGENE MACROMOLECULAIRE	42
	2) AGENT POROGENE PRECIPITANT	42
IV	- CARACTERISTIQUES DES POLYMERES FONCTIONNALISES	45
	1) LA CHLOROMETHYLATION	45
	2) LA PHOSPHINATION	47
	21) Phosphination des copolymères chlorométhylés	47
	22) Phosphination des copolymères bromés	49
V	- EVOLUTIONS TEXTURALES	51
	1) COPOLYMERES CHLOROMETHYLES PUIS PHOSPHINES	51
	11) Evolution du volume poreux	51
	12) Etude de l'évolution du composé en Infra-Rouge	53
	13) Etude de l'évolution texturale en fonction du taux de fonctionnalisation	55
	14) Conclusion	56
	2) REACTION DE PHOSPHINATION	58
	21) Réaction de phosphination sur les terpolymères P15 à P19	58
	211) Volume poreux	58
	212) Microscope électronique	59
	213) Etude de l'évolution texturale en fonction du taux de phosphination	62
	214) Conclusion	62
	22) Réactions de phosphination sur les terpolymères P20 à P23	62
	221) Evolution du VP et de S	63
	222) Microscopie électronique	65
	223) Evolutions texturales en fonction du taux de fonctionnalisation	65
	224) Conclusion	67
	CONCLUSION	69
	BIBLIOGRAPHIE	71

2 E M E P A R T I E

ETUDE DE LA REACTION DE FISHER-TROPSCH

I N T R O D U C T I O N	81

C H A P I T R E I : PARTIE EXPERIMENTALE	83

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	83
1) RAMPE	83
2) DISPOSITIF GENERAL	83
3) REACTEUR EN PHASE LIQUIDE AGITE	83
4) REACTEUR HETEROGENE	83
5) SECURITE	89
II - REACTIFS ET SOLVANTS	89
1) SOLVANTS	89
2) LE BUTADIENE	89
3) L'ACETYL ACETONATE DE FER	90
4) LE COPOLYMERE	90
III - PREPARATION DES CATALYSEURS ET MISE EN OEUVRE	90
1) CATALYSEUR HOMOGENE	90
11) Préparation	90
12) Mise en condition	90
13) Essais sous CO + H ₂	91
2) CATALYSEUR HOMOGENE SUPPORTE	91

3) CATALYSEUR HETEROGENE	92
31) Récupération des billes dans l'orthoterphényle	92
32) Synthèse du catalyseur sans orthoterphényle	92
33) Essais sous CO + H ₂	92
IV - ANALYSES	93
1) ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES	93
2) ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES	93
21) Dosage du mélange CO ET CO ₂	93
22) Dosage des hydrocarbures	95
23) Dosage des produits oxygénés	98
3) DOSAGE DU FER DANS LE COPOLYMERE	100
4) ETUDES STRUCTURALES APRES ESSAIS DE CATALYSE	100
5) ANALYSE PAR MICROSONDE	
51) Principe	
52) Techniques expérimentales	
521) Appareillage	
522) Préparation des échantillons	
V - EXPRESSION DES RESULTATS	101
1) TAUX DE TRANSFORMATION GLOBALE DU CO	102
2) VITESSE D'UN CYCLE	102
3) TAUX DE TRANSFORMATION UTILE	102
4) SELECTIVITES	102
5) TEMPS DE CONTACT	103
CHAPITRE II : APPLICATIONS CATALYTIQUES	105

I - POLYMERES UTILISES	105

II	- ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES	106
	1) ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DES CONSTITUANTS CATALYTIQUES	106
	2) ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DES COPOLYMERES	106
III	- ESSAI A BLANC	111
	1) PRODUITS OXYGENES	113
	2) LES HYDROCARBURES	113
	3) CONCLUSION	114
IV	- CATALYSEUR HOMOGENE OU AU FER SEUL (Essai F)	115
	1) ESSAIS EN STATIQUE	115
	11) Résultats	115
	12) Les hydrocarbures	117
	13) Les produits oxygénés	120
	2) ESSAIS EN DYNAMIQUE	120
V	- CATALYSEURS "HOMOGENE SUPPORTE" : ETUDES EN STATIQUE	124
	1) COPOLYMERES DVB-STYRENE	124
	2) COPOLYMERES 4 VP-DVB	125
	21) Etude du mode de préparation	126
	211) Résultats catalytiques	126
	212) Etudes réalisées en microsonde	127
	2121) Etude du catalyseur C	127
	2122) Catalyseur D	131
	2123) Comparaison des catalyseurs C et D	131
	22) Etudes en fonction des caractéristiques texturales du support	134
	221) Résultats	134
	2211) Catalyseur D	134
	2212) Catalyseur E	135
	2213) Catalyseur A	135
	222) Commentaires	136

23) Comparaison avec le catalyseur homogène	138
24) Conclusion	139
VI - CATALYSEURS SUPPORTES EN DYNAMIQUE	139
1) ETUDES EN HOMOGENE SUPPORTE	139
11) Résultats	139
12) Comparaison avec le catalyseur en statique	141
13) Comparaison avec le fer seul	142
14) Conclusion	142
2) ETUDES EN HETEROGENE	143
21) Catalyseur récupéré après catalyse homogène supportée	143
211) Résultats	143
2111) Etude en fonction de la température	143
2112) Etude en fonction de la pression	144
212) Commentaires	144
22) Catalyseur spécialement préparé pour essais en dynamique	144
221) Etude catalytique	144
2211) Résultats	144
2212) Commentaires	148
222) Etudes en microsonde	149
23) Supports testés au CRNC de CDF Chimie Mazingarbe	150
231) Résultats	150
232) Commentaires	151
24) Apports de la catalyse hétérogène en présence de support	152
VII - EVOLUTIONS TEXTURALES APRES CATALYSE	153
1) RESULTATS	153
2) COMMENTAIRES	153
21) Support DVB-Styrène	153
22) Support 4 VP-DVB	154
CONCLUSION	157
BIBLIOGRAPHIE	161
ANNEXE PROGRAMME CO + H₂	163

3 E M E P A R T I E

DIMERISATION DE L'ETHYLENE

<u>I N T R O D U C T I O N</u>	167
<u>C H A P I T R E I : P A R T I E E X P E R I M E N T A L E</u>	169
I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	169
1) RAMPE	169
2) REACTEURS	169
21) Dispositif homogène	169
22) Dispositif hétérogène	169
II - REACTIFS ET SOLVANTS	169
1) SOLVANTS	169
2) REACTIFS	171
III - PREPARATION ET MISE EN OEUVRE DU CATALYSEUR	171
1) CATALYSEUR HOMOGENE	171
11) Préparation	172
111) Synthèse de $Ni(P(C_6H_{11})_3)_2Cl_2$	172
112) Synthèse de $NiH(P(C_6H_{11})_3)_2Cl$	172
12) Conduite de la réaction de catalyse	173
13) Essais sous éthylène	174
2) CATALYSEUR HOMOGENE SUPPORTE	174
21) Préparation	174
22) Conduite de la réaction de catalyse	175
23) Essais sous éthylène	175
3) CATALYSEUR HETEROGENE	176
31) Synthèse du catalyseur	176
32) Conduite de la réaction de catalyse	176
33) Essais sous éthylène	176

IV	- ANALYSES	176
	1) DOSAGE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE	176
	2) DOSAGE DU NICKEL	177
	3) ETUDES TEXTURALES APRES CATALYSE	179
V	- EXPRESSION DES RESULTATS	179
	1) T.T.U.	179
	2) T.R.	179
	3) SELECTIVITE	179
	4) TEMPS DE CONTACT	180

C H A P I T R E I I : APPLICATIONS CATALYTIQUES

I	- COPOLYMERES UTILISES	181
II	- ETUDES DU CATALYSEUR HOMOGENE	182
III	- ETUDE DU CATALYSEUR HOMOGENE SUPPORTE	184
	1) RESULTATS	184
	2) COMMENTAIRES	186
IV	- ETUDES CATALYTIQUES HETEROGENES	186
	1) ESSAIS SUR SUPPORT P6P	188
	11) Résultats	188
	12) Commentaires	188
	2) ESSAIS SUR COPOLYMERE A BASE DE BROMOSTYRENE	189
	21) Essai préliminaire	189
	211) Résultats	189
	212) Commentaires	191

22)	Etudes catalytiques sur des terpolymères préparés en présence de porogène précipitant	192
221)	Résultats	192
222)	Commentaires	195
23)	Etudes catalytiques sur des terpolymères préparés en présence de porogène macromoléculaire	198
231)	Résultats	198
232)	Commentaires	200
24)	Conclusion	203
V	- EVOLUTIONS TEXTURALES APRES CATALYSE	204
1)	EVOLUTION DES TEXTURES APRES CATALYSE	204
2)	EVOLUTION DU VOLUME POREUX EN FONCTION DU TEMPS DE CATALYSE	205
3)	CONCLUSION	205
	CONCLUSION	209
	BIBLIOGRAPHIE	211
	ANNEXE : DIMERISATION	213
	CONCLUSION GENERALE	215

Définition des termes employés

"Catalyseur homogène"

Ce terme définit un catalyseur homogène (sans apport de support polymérique), la catalyse s'effectue en phase liquide.

"Catalyseur homogène supporté"

Le catalyseur est déposé ou fixé sur un support polymérique. Nous avons volontairement utilisé ce terme de façon restrictive en limitant son utilisation au cas où la catalyse s'effectue en milieu liquide.

Catalyseur hétérogène

Le catalyseur est déposé ou fixé sur un support polymérique, la catalyse s'effectue en phase gaz.

Statique

Le terme statique définit des essais mettant en jeu des catalyseurs homogène ou homogène supporté, la réaction s'effectuant dans un système fermé (autoclave).

Dynamique

Le terme dynamique définit des essais mettant en jeu des catalyseurs homogène, homogène supporté ou hétérogène, la réaction s'effectuant dans un système ouvert (flux gazeux continu dans le réacteur).

I N T R O D U C T I O N G E N E R A L E

-=oo0oo=-

La catalyse homogène est une technique qui permet la synthèse de nombreux composés organiques plus ou moins complexes (composés simples à composés asymétriques...). La catalyse homogène supportée a permis de fixer le complexe catalytique sur un support, celui-ci pouvant être soit de nature minérale (silice, alumine...) soit de nature organique macromoléculaire.

La catalyse homogène supportée et hétérogène présente en comparaison avec la catalyse homogène divers avantages :

- Récupération plus facile des produits de synthèse
- après réaction, le polymère fonctionnalisé peut être régénéré de façon simple
- les polymères fonctionnels permettent la séparation aisée ou la réutilisation de réactifs coûteux tels que des métaux de transition nobles ou des ligands chiraux sophistiqués.
- mise en oeuvre industrielle plus facile.

Dans ce mémoire, nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux supports organiques macromoléculaires. Les résines utilisées sont des résines à taux de réticulation très élevé, ce qui confère aux billes de copolymère une bonne rigidité et un taux de gonflement très faible (maximum 10 %).

La majeure partie du temps, les résines utilisées dérivent des copolymères styrène-divinyl benzène (ex : résines échangeuses d'ions). Ces résines dites poreuses sont obtenues par addition au mélange des monomères d'un agent porogène qui, extrait du polymère en fin de réaction provoque l'apparition de la porosité. Cette porosité est principalement définie par le volume poreux et la surface spécifique. Ces paramètres structuraux peuvent jouer un rôle plus ou moins important lors des études catalytiques tant du point de vue activité catalytique que du point de vue sélectivité, de ce fait des études catalytiques ont été entreprises en faisant varier ces différents paramètres.

Le support macromoléculaire peut être utilisé soit comme agent dispersant ne faisant pas intervenir de liaisons chimiques, soit comme agent de fixation de l'espèce active. Dans ce dernier cas, il est nécessaire que le support soit porteur de fonctions spécifiques. Cette

fonctionnalisation peut être envisagée de deux façons :

- Introduction lors de la synthèse d'un comonomère fonctionnel, cette méthode présente différents avantages :

- . Contrôle plus facile du taux de fonctionnalisation.
- . Meilleure distribution des groupements fonctionnels
- . Diminution du temps de préparation
- . Suppression de manipulation de produits toxiques (ex : ether chlorométhylé).

- Fonctionnalisation du polymère. Cette méthode plus répandue est moins onéreuse que la précédente et présente l'avantage d'avoir des sites actifs plus accessibles.

Dans ce mémoire, on a étudié l'influence d'un support macromoléculaire sur deux types de réactions catalytiques, la réaction de Fisher-Tropsch et l'oligomérisation de l'éthylène.

La réaction de Fisher-Tropsch est globalement définie comme étant une polymérisation réductrice du monoxyde de carbone. Dans la plupart des systèmes catalytiques, les principaux produits formés sont des hydrocarbures linéaires saturés, tandis que les produits secondaires regroupent leurs homologues ramifiés, les oléfines et les dérivés oxygénés (alcools, aldehydes et acides carboxyliques). La distribution de ces produits varie avec le type de catalyseur ainsi que les conditions de réaction.

Le dépôt de catalyseur dans les pores des billes de copolymère permet une meilleure répartition de l'espèce active, ceci pourrait nous conduire à une meilleure activité et un changement de sélectivité. Des essais de catalyse homogène supportée statique et dynamique ainsi que des essais en phase hétérogène ont été mis en oeuvre.

L'oligomérisation de l'éthylène a été entreprise en vue de la synthèse, d'une façon spécifique, du butène-1, ce butène-1 additionné comme comonomère (= 10 %) lors de la polymérisation de l'éthylène confère au polymère obtenu des propriétés très supérieures au polyéthylène pur.

Le catalyseur de dimérisation fixé sur support macromoléculaire nous permettrait de travailler en phase homogène supportée ou hétérogène. L'intérêt principal de la catalyse homogène supportée réside surtout dans la possibilité de la mise en oeuvre à l'échelle industrielle, en

effet le catalyseur pourrait être disposé en lit fixe dans la canalisation d'arrivée de l'éthylène lors de la polymérisation.

1 E R E P A R T I E

SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES COPOLYMERES

I N T R O D U C T I O N

INTRODUCTION

Les supports macromoléculaires poreux sont la plupart du temps à base de copolymère styrène-divinyl benzène. La texture poreuse est obtenue par addition au mélange des monomères d'un agent porogène qui extrait du polymère en fin de réaction provoque l'apparition de la porosité. La texture finale d'un support poreux dépend des conditions de préparation (proportions d'agent réticulant, nature et quantité de l'agent porogène).

Ces agents porogènes sont de trois sortes :

- Porogène solvant

C'est un composé solvant des monomères ainsi que des homopolymères, il conduit à la formation de micropores (rayon moyen des pores $\approx 25 \text{ \AA}$)

- Porogène précipitant

Il est miscible avec les monomères mais il est non-solvant du polymère, on obtient des pores de taille moyenne de l'ordre de 100 \AA de diamètre.

- Porogène macromoléculaire

On additionne au mélange des monomères un polymère linéaire soluble tel que le polystyrène, il laisse place après extraction à des pores de grande taille.

Une résine est dite macroporeuse (1,23,24) si elle présente en microscopie électronique les trois niveaux structuraux suivants :

. Les chaînes se forment pour donner des particules noyaux de diamètre compris entre 80 et 100 angströms, ce qui constitue la structure de base de la résine.

. Ces noyaux s'agglomèrent entre-eux pour former des microsphères de diamètre moyen de 500 angströms, de manière plus ou moins complète.

. Ces microsphères s'organisent en agglomérats de quelques milliers d'angströms de diamètre, qui constituent l'armature de la bille.

La taille des pores est liée à ces différentes structures entre les agglomérats, on trouve des macropores ($R > 1000 \text{ \AA}$), les microsphères sont séparées par des pores intermédiaires, quant aux micropores ($R < 50 \text{ \AA}$) on les retrouve au sein des microsphères entre les particules noyaux.

Lors de cette étude deux types de porogène ont été étudiés, les porogènes précipitants et un porogène macromoléculaire.

- Porogènes précipitants

Lors d'une étude systématique réalisée par H. JACOBELLI (19), il a pu définir plusieurs zones de porosité en faisant varier les différents paramètres cités ci-dessus.

Grâce aux mesures des caractéristiques texturales, il a pu mettre en évidence l'influence du divinyl benzène et du porogène sur l'évolution de la texture, texture qu'il a pu différencier par le microscopie électronique à balayage. Il a pu expliquer les valeurs de surfaces spécifiques et de volume poreux par la présence de pores de différentes tailles, provoquée par l'évolution de la texture des particules "noyaux" aux microsphères en passant par les agglomérats de microsphères.

Ainsi un copolymère préparé avec des taux de DVB et de porogène inférieurs à la limite d'apparition des microsphères se présente sous forme de billes homogènes de type gel. Une augmentation du taux de divinyl benzène provoque la formation de microsphères. Celles-ci sont encore de type gel donc homogènes et les caractéristiques texturales d'un tel copolymère ne sont fournies que par les pores intermédiaires (40 à 400 Å) séparant ces microgels.

Quand le taux de DVB s'élève, ces microgels se rassemblent sous forme d'agglomérats, donnant naissance à la deuxième catégorie des pores intermédiaires (400 à 1000 Å) séparant ces agglomérats entre-eux. Le volume poreux voit donc sa valeur croître sans que celle de la surface spécifique en soit affectée particulièrement.

Enfin, si la concentration en DVB dépasse ce seuil et s'élève très fortement, les microsphères ne sont plus des microgels mais des agglomérats de particules noyaux, créant ainsi des micropores séparant ces noyaux à l'intérieur des microsphères.

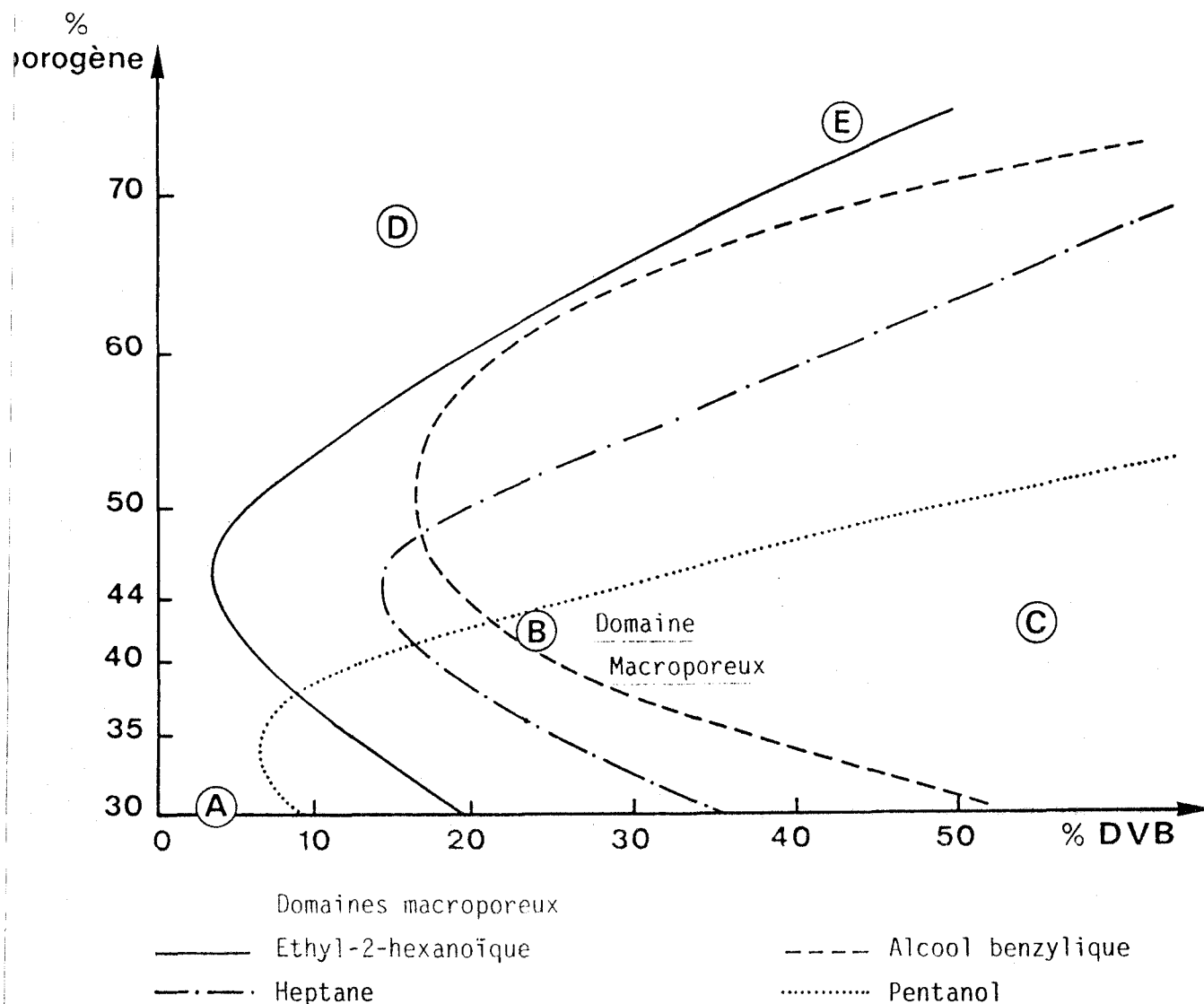
L'influence de l'agent porogène est concrétisée par la séparation des agglomérats de microsphères d'une part et par la formation de microsphères résultant de la fusion des microsphères à l'intérieur d'un agglomérat d'autre part.

A faible taux de DVB, la texture des copolymères évolue,

en fonction du taux de porogène d'une agglomération de microgels à l'isolement de macrosphères, par remplacement progressif des pores intermédiaires séparant les macrosphères toujours de type gel. On observe donc en même temps une diminution de la surface spécifique et une augmentation du volume poreux.

Au taux de DVB où l'on observe l'apparition de particules noyaux l'augmentation du taux de porogène au dessus d'un certain seuil dépendant de la nature du porogène (60 % pour l'acide éthyl-2 hexanoïque et l'alcool benzylique, 50 % pour l'heptane et moins de 50 % pour le pentanol) provoque l'apparition de macropores, voisinant alors avec des pores intermédiaires et responsable d'une triple distribution de pores (micropores, pores intermédiaires et macropores).

Ces différents types de porosité sont regroupés dans le schéma suivant (d'après JACOBELLI) :



Suivant le taux de porogène et de DVB, les polymères peuvent acquérir différentes textures.

- Texture A :

On obtient des copolymères de type gel, ils ont une surface spécifique et un volume poreux nuls.

- Texture B :

Le copolymère obtenu est formé de microgels séparés par des pores intermédiaires pouvant conduire à des surfaces spécifiques moyennes (jusque $200 \text{ m}^2/\text{g}$). L'augmentation du taux de porogène conduit à une augmentation de volume poreux par séparation des microgels. On observe aussi cette augmentation lorsque le taux de DVB croît, ce qui correspond à une agglomération de ces microgels.



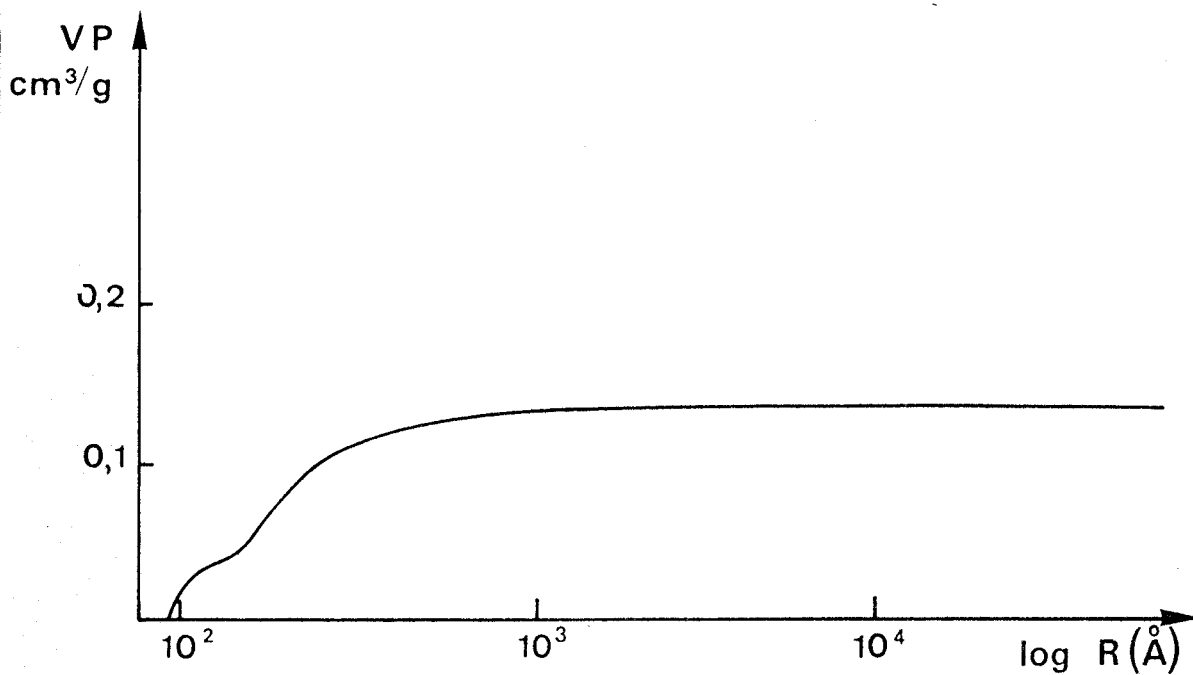
Exemple de texture B : Terpolymère DVB-styrène, bromostyrène
- 30 % DVB - 40 % porogène (heptane)
- $VP=0,471 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $S = 204 \text{ m}^2/\text{g}$

- Texture C :

On observe une agglomération de microsphères formées elles-mêmes par agglomération de particules noyaux, on obtient ainsi une double distribution de pores :

- micropores à l'intérieur des microsphères
- pores intermédiaires entre les microsphères ou entre les agglomérats de microsphères.

Si l'on augmente le taux de porogène, on observe des agglomérats mieux séparés, on a de ce fait augmentation du volume poreux.



Exemple de texture C :

Répartition du volume poreux copolymère DVB bromostyrène

- 40 % DVB - 35 % porogène (heptane)
- $S = 229 \text{ m}^2/\text{g}$ - $VP = 0,141 \text{ cm}^3/\text{g}$

Texture D :

Ces copolymères ne font plus partie du domaine macroporeux, les microgels ont fait place à des macrogels séparés par des macropores. Les copolymères possèdent alors un volume poreux élevé et des surfaces

spécifiques qui diminuent fortement et tendent vers zéro. Dans cette zone il est difficile d'obtenir des billes de polymère, la texture devenant friable.

- Texture E :

Cette zone se situe dans une région frontière, trois cas peuvent être retenus :

. Triple distribution si l'on se situe encore dans le domaine macroporeux.

. Double distribution, micropores dus aux particules noyaux, macropores si les agglomérats de microsphères sont fondus en macrosphères.

. Simple distribution, formation de macropores (texture D).

- Porogène macromoléculaire

L'emploi de porogène macromoléculaire, conduit à la formation de macropores. Quel que soit le taux de DVB ou de porogène, la surface spécifique reste faible (20).

L'augmentation du taux de DVB conduit à une augmentation du volume poreux. A 5 % de DVB, les supports sont du type gel, vers 15 % de DVB, on obtient des pores de taille moyenne, ce domaine poreux est déplacé vers les grands pores avec l'augmentation du taux de DVB.

A taux de porogène croissant, on observe un volume poreux croissant. Cette augmentation du taux de porogène conduit à l'apparition de différents domaines poreux :

- A faible taux, on n'observe pas de grands pores

- A taux moyen, on observe des pores de grande taille par formation d'agglomérats qui sont eux-mêmes formés de particules globulaires qui nous donnent des pores plus petits.

- A taux plus élevé, on observe deux types de structure :

. Des gros agglomérats eux-mêmes constitués de petites sphères.

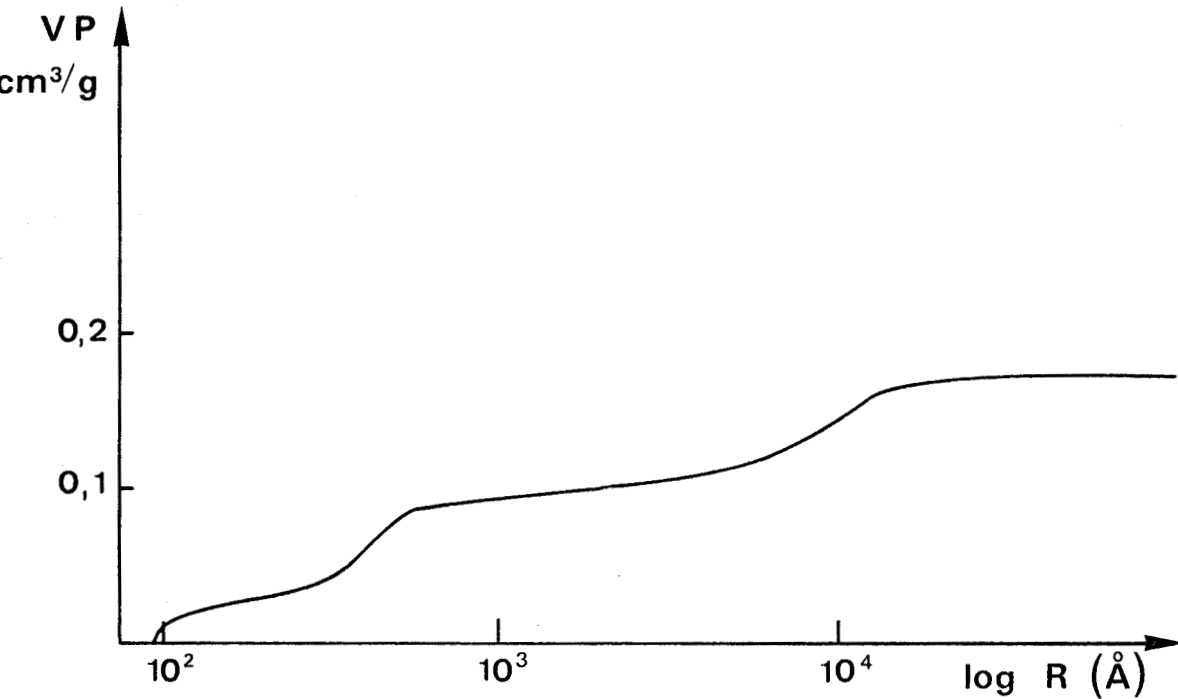
. Formations moins compactes responsables des pores de taille moyenne.



Exemple de texture avec
Porogène macromoléculaire

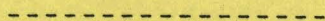
Copolymère styrène-bromostyrène
- 40 % DVB - 10 % porogène (polystyrène)
- VP = 0,221 cm³/g - S = 6,7 m²/g

1 μ



Répartition du volume poreux copolymère DVB-styrène
- 40 % DVB - 10 % porogène (polystyrène)
- VP = 0,18 cm³/g - S = 7 m²/g

C H A P I T R E I



PARTIE EXPERIMENTALE

- LA COPOLYMERISATION

1) LES REACTIFS

11) Les monomères

- Le styrène

C'est un produit commercial Merck pur à 99% (il contient 0,5% de méthylbenzène et des quantités très faibles de divers produits: éthylbenzène, toluène, benzène) et stabilisé par le tertiobutyl 4 pyrocatechol (20 ppm). Il n'est pas purifié avant utilisation.

- le divinylbenzène (D.V.B.)

Sa composition est la suivante :

divinylbenzène (mélange d'isomères) 50%

éthylvinylbenzène (" ") 45%

méthylvinylbenzène

diéthylbenzène

naphtalène

Il est stabilisé par le tertiobutyl 4 pyrocatechol (0,2%).

Origine : Merck Utilisation : sans purification

La concentration en D.V.B. est exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total des monomères, ce qui signifie que le pourcentage cité varie de 0 à 50% quand la quantité de D.V.B. commercial varie de 0 à 100% et que celle des autres monomères varie de 100 à 0%.

- La 4 Vinyl Pyridine (4.V.P.)

La 4.V.P. est distillée juste avant son emploi. (distillation sous vide vers 65°C)

Origine : JANSSEN

- Le Bromostyrène

C'est un produit commercial (JANSSEN) pur à 97% (il contient du 2 Bromostyrène, des quantités faibles de divers produits : Méthylstyrène, du styrène, toluène...) Il est utilisé sans purification.

12) L'agent porogène

La nature de l'agent porogène dépend de la nature des monomères et de la texture désirée. Sa concentration est toujours exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total de la phase organique (monomères

+ porogène).

121) Porogène précipitant

Nous avons sélectionné deux agents porogène précipitant : l'acide éthyl 2 hexanoïque et l'heptane (produits commerciaux Merck purs à 99% utilisés sans purification préalable).

122) Porogène Macromoléculaire

C'est généralement un polymère linéaire vinylique, soluble de façon homogène dans le mélange des monomères.

Notre choix s'est porté sur un polystyrène anionique (faible dispersité) ayant les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{rcl} \text{---} & & \text{---} \\ - \text{ Mn} & = & 193000 \\ & & - \frac{\text{Mn}}{\text{Mw}} = 1,17 \\ & & \text{---} \end{array}$$

13) L'amorceur

On utilise le peroxyde de benzoyle (hydraté à 25% en poids pour éviter sa décomposition).

Sa concentration est dans tous les cas de 1% en poids par rapport au poids du mélange des monomères.

14) L'agent dispersant

L'agent dispersant est le sel ammoniacal du copolymère alterné styrène - anhydride maléique (C.S.A.M.) en solution. La solution est préparée à partir de 9,3 g de copolymère et de 5 cm³ de solution d'ammoniaque à 32% le tout est ensuite ramené à 1L avec de l'eau distillée. Cette solution est ajoutée à concurrence de 2,5% en volume par rapport au volume d'eau.

15) L'agent protecteur

L'agent protecteur est la gomme arabique (Merck), on l'utilise comme agent de suspension à 2% du poids par rapport au poids d'eau servant de milieu de suspension.

16) Le milieu de suspension

Le milieu de suspension est l'eau, son volume est égal à :

- 1 fois le volume de la phase organique (monomères + porogène) dans le cas de copolymères D.V.B. styrène et ou bromostyrène.
- 2 fois le volume de la phase organique dans le cas de l'utilisation de la 4.V.P. comme comonomère.
- 4 fois le volume de la phase organique dans le cas de l'utilisation d'un porogène macromoléculaire.

2) LA COPOLYMERISATION

21) Montage expérimental (fig. 1)

La réaction de copolymérisation s'effectue dans un réacteur thermostatique. Ce réacteur est muni d'un couvercle qui possède différentes entrées permettant : l'agitation de la solution, la condensation des vapeurs, le contrôle de la température du mélange réactionnel, l'introduction des réactifs et la mise éventuelle sous atmosphère inerte.

Le système d'agitation comprend : un palier d'agitation étanche, une tige d'agitation, une ancre d'agitation et un bloc moteur (agitateur bioblock digital 2000 à réglage mécanique en continu de la vitesse avec tachymètre numérique).

22) Mode Opérateur

La technique de polymérisation est identique à celle mise au point par Guyot et coll. dans le cas des copolymères styrène D.V.B. (1). La polymérisation s'effectue en suspension dans l'eau à température constante, réglée à $\pm 1^\circ\text{C}$ et égale à 88°C . Cette eau est introduite dans le réacteur thermostatique avec la gomme arabique et est portée à 88°C . Dès que la température est devenue stable, la vitesse d'agitation est réduite (50 tours minute) et le mélange monomères-porogène amorceur 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 210 à 220 dans le cas de l'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

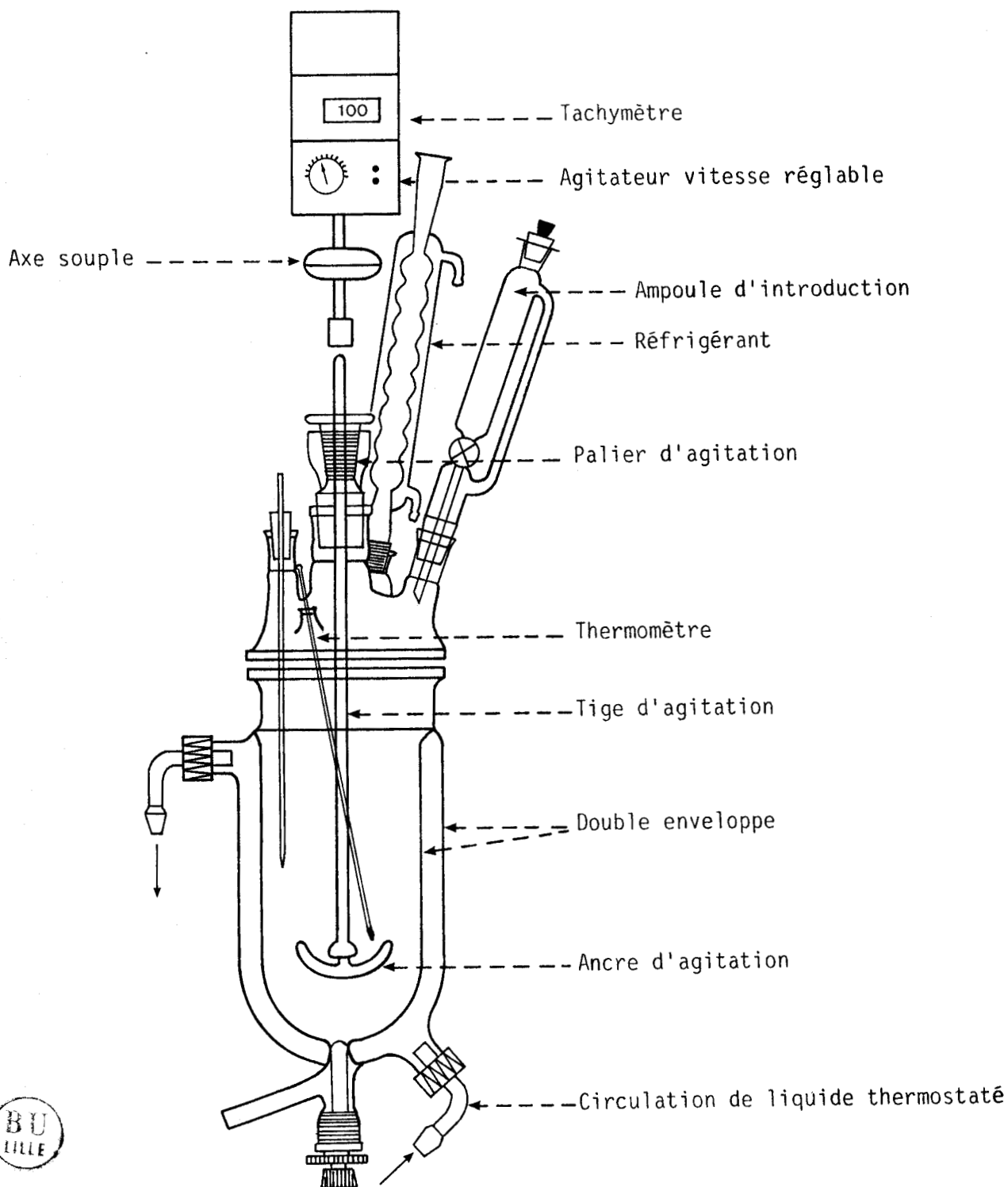


Figure 1 : Schéma du réacteur de préparation des copolymères poreux

additionné.

Environ 35 à 40 minutes après l'introduction de la phase organique apparaît le "point de collage" à partir duquel les gouttes liquides de monomère deviennent des billes de polymère. Ces billes donnent des filaments gluants quand elles sont comprimées puis relâchées. On augmente alors l'agitation (350 tours minute) 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 (0,15mm) puis filtrées sur Buchner.

3) EXTRACTION DE L'AGENT POROGENE

Suivant la polymérisation envisagée, différents types d'extraction sont effectués :

31) En présence de porogène précipitant

Les billes sont introduites dans une cartouche et sont extraites au Soxhlet par le méthanol. Dix à vingt cycles, suivant le taux de porogène utilisé pendant la polymérisation, sont nécessaires pour extraire la totalité de ce porogène.

32) En présence de porogène macromoléculaire

Les billes sont introduites dans une cartouche et sont extraites au Soxhlet par le toluène, afin d'éliminer le polymère introduit. Cette première extraction est suivie d'une deuxième au méthanol pour éliminer le toluène et se replacer dans les mêmes conditions que précédemment.

4) SECHAGE ET TAMISAGE

Les billes de polymère sont ensuite séchées 24 heures sous vide primaire à 60°C.

Elles sont ensuite tamisées entre 0,315 et 1 mm de diamètre.

Le produit ainsi obtenu se présente sous forme de billes blanches de 0,5 mm de diamètre moyen.

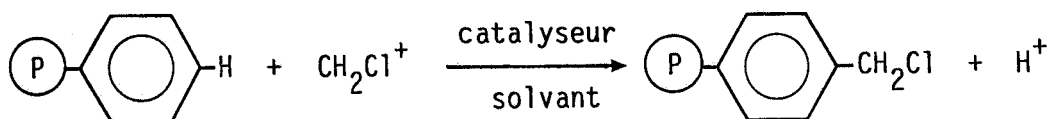
II - MODIFICATION CHIMIQUE DES POLYMERES

Les polymères supports sont fonctionnalisés de manière à pouvoir fixer le site catalytique. La fonctionnalisation s'opère en deux étapes, dans un premier temps on introduit des atomes d'halogènes sur le support macromoléculaire et dans un deuxième temps on phosphore le polymère. L'introduction de l'halogène peut s'effectuer de deux manières différentes : chlorométhylation ou bromation des noyaux aromatiques (2-4), nous avons opté pour la première méthode.

1) CHLOROMETHYLATION DES COPOLYMERES STYRENE - D.V.B.

La chlorométhylation du noyau benzénique est réalisée grâce à une réaction de substitution d'un hydrogène par un groupement CH_2Cl^+ .

Elle est schématisée par :



Catalyseur : Acide de Lewis ; ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 ...

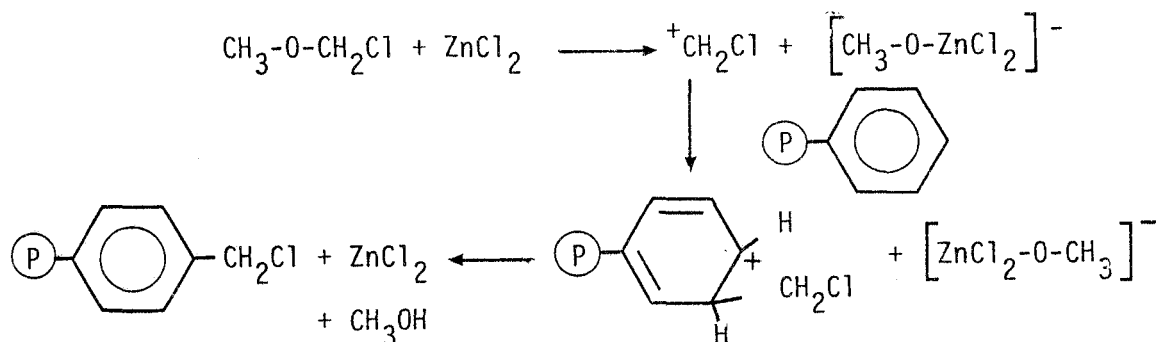
La substitution est orientée en ortho et en para du fait de l'effet inductif donneur de la chaîne polymérique.

La préparation de l'entité électrophile réactive CH_2Cl^+ peut s'effectuer de différentes manières :

- A partir de l'éther chlorométhyle (5,6)
- A partir de formol et d'acide chlorhydrique (7,8)

Nous avons opté pour la réaction de chlorométhylation utilisant l'éther chlorométhyle comme précurseur.

La réaction s'effectue suivant le schéma :



11) Mode opératoire

La réaction de chlorométhylation en présence d'éther chlorométhyle est réalisée en milieu gonflant (dichlorométhane), ce qui donne plus d'homogénéité à la réaction car il achève le contact intime entre les sites aromatiques et le réactif et permet une meilleure diffusion au sein de la matrice macromoléculaire.

Une réaction type de chlorométhylation se déroule de la façon suivante :

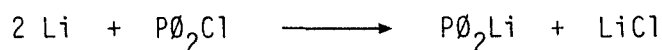
1/2 mole de copolymère sous forme de billes est introduite dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une enveloppe chauffante. On ajoute 1,5 moles d'éther chlorométhyle (120 ml) mélangé à 100 ml de dichlorométhane, on agite lentement 1 heure à température ambiante. L'on additionne ensuite 0,2 mole de ZnCl_2 anhydre. La température est alors réglée à 40°C pendant 10 heures, toujours sous agitation. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte dans le réacteur 100 ml de méthanol technique. le mélange réactionnel est alors passé sur fritté, les billes sont lavées d'abord au méthanol, puis au méthanol basique (solution de soude alcoolique) ensuite à l'eau distillée jusqu'à PH neutre. On termine par un soxhlet au méthanol (10 à 20 cycles). Les billes sont ensuite séchées en étuve à 60°C sous vide primaire pendant 48 heures.

12) Détermination du taux de chlorométhylation

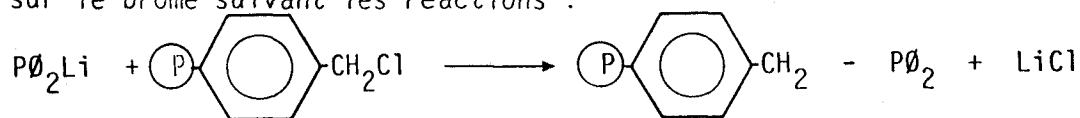
Le dosage du chlore est réalisé par voie chimique après libération des chlorures dans le milieu. Ces chlorures sont libérés par fusion alcaline du copolymère. Le dosage des chlorures est réalisé par potentiométrie (appareil Tacussel titrimètre TS 70 M, électrode d'argent radiometer P 4011 KT, électrode de verre G 202 C). La méthode est décrite par de nombreux auteurs (9-12), ils utilisent le nitrate d'argent N/100 comme réactif de dosage pour 40 à 60 mg de polymère.

2) PHOSPHINATION

La phosphination de dérivés chlorométhyles ainsi que de dérivés bromes (2,4) implique la préparation de phosphine lithiée selon l'équation:



Le dérivé lithié réagit sur la fonction chlorométhylée ou sur le brome suivant les réactions :



Les phosphines sont très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse. Il faut donc travailler avec du matériel particulièrement sec et propre en présence d'azote sec et de solvants anhydres.

Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane distillé fraîchement sous azote sur le complexe benzophénone-sodium, et il est conservé dans un tube de schlenk sous azote.

21) Mode opératoire

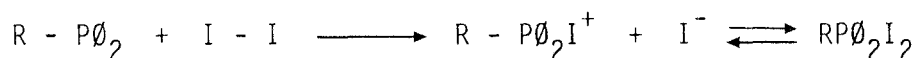
20 ml de chlorophosphine sont mis en présence de 1 g de Li dans 250 ml de THF anhydre. La réaction est faiblement exothermique et la température est régulée par bain d'eau froide. On a alors apparition de la coloration rouge sang caractéristique de la phosphine lithiée. La réaction est prolongée quelques heures afin de la compléter.

La fixation de $\text{LiP}\emptyset_2$ sur les copolymères chlorométhylés s'effectue par simple mise en contact pendant plusieurs heures (48 h). On additionne aux billes préalablement mises dans le THF anhydre une quantité de $\text{LiP}\emptyset_2$ 4 fois plus importante (rapport moles de $\text{LiP}\emptyset_2$ par rapport aux équivalents chlores égal à quatre). La réaction de phosphination est prolongée 48 h, à reflux et sous azote. Pendant cette période la coloration du mélange réactionnel passe du rouge à l'orange. Dès que la réaction est terminée, les billes sont séparées et lavées consécutivement avec du THF, de l'eau, du toluène, de l'hexane, du THF, de l'acétone et de l'éther de pétrole. Les billes ainsi préparées sont séchées sous vide à 60°C pendant 48 heures.

22) Détermination du taux de phosphination

Le dosage des fonctions phosphines fixées est effectué selon la méthode suivante :

Le dosage fait appel à la réaction de la phosphine en présence d'halogènes (13,14) :



Ce dosage est effectué en retour par une solution de $\text{P}\emptyset_3$.

A un échantillon (dissous ou en suspension dans le benzène) on ajoute environ 3 fois la quantité de solution de I_2 nécessaire à la saturation des groupes phosphines présents. Le dosage en retour, après une heure de contact, se fait par une solution de $\text{P}\emptyset_3$ dans le benzène.

III - CARACTERISATIONS TEXTURALES ET THERMIQUES

Les caractéristiques texturales d'un produit poreux sont essentiellement constituées par la surface spécifique (S) le volume poreux (V.P.), le rayon moyen des pores (\bar{r}) définit par la relation $\bar{r} = \frac{2VP}{S}$, le rayon maximum des pores : rayon correspondant aux pores lorsque 95% du volume poreux est occupé, et la distribution des rayons des pores.

1) LA SURFACE SPECIFIQUE

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) (15). Elle est basée sur l'adsorption physique de molécules gazeuses à la température de l'azote liquide, le gaz pouvant être l'Argon, le Krypton, l'Azote... Dans notre cas, on a utilisé l'azote et cette adsorption est suivie par gravimétrie.

11) Montage expérimental

L'adsorption et la désorption de gaz sont suivies par une microthermobalance Sétaram MTB 10-8. L'acquisition et le traitement des données ont été informatisées en utilisant comme unité centrale un microordinateur APPLE II PLUS (16).

La figure 2 nous donne une vue d'ensemble du couplage microthermobalance - Apple II plus.

- La microthermobalance est une balance électronique asservie conçue pour résoudre les problèmes de faibles variations de masses (jusque 10^{-8} g). Son mécanisme de pesage est entièrement symétrique et son asservissement est très précis. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant d'asservissement de la balance à la force d'équilibrage électromagnétique ramène la mesure des masses perdues ou des écarts de masse à une mesure du courant.

- L'Apple II Plus

Ce microordinateur nous sert de terminal de mesures. Grâce à ses différents accessoires (Drive, Vidéo, imprimante, carte d'extension mémoire) il est facile de stocker, de visualiser point par point et d'imprimer toutes les données acquises. Ces données nous sont transmises par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de mesures ADALAB (Interactive Microware, inc.). Cette carte lit directement les tensions à mesurer

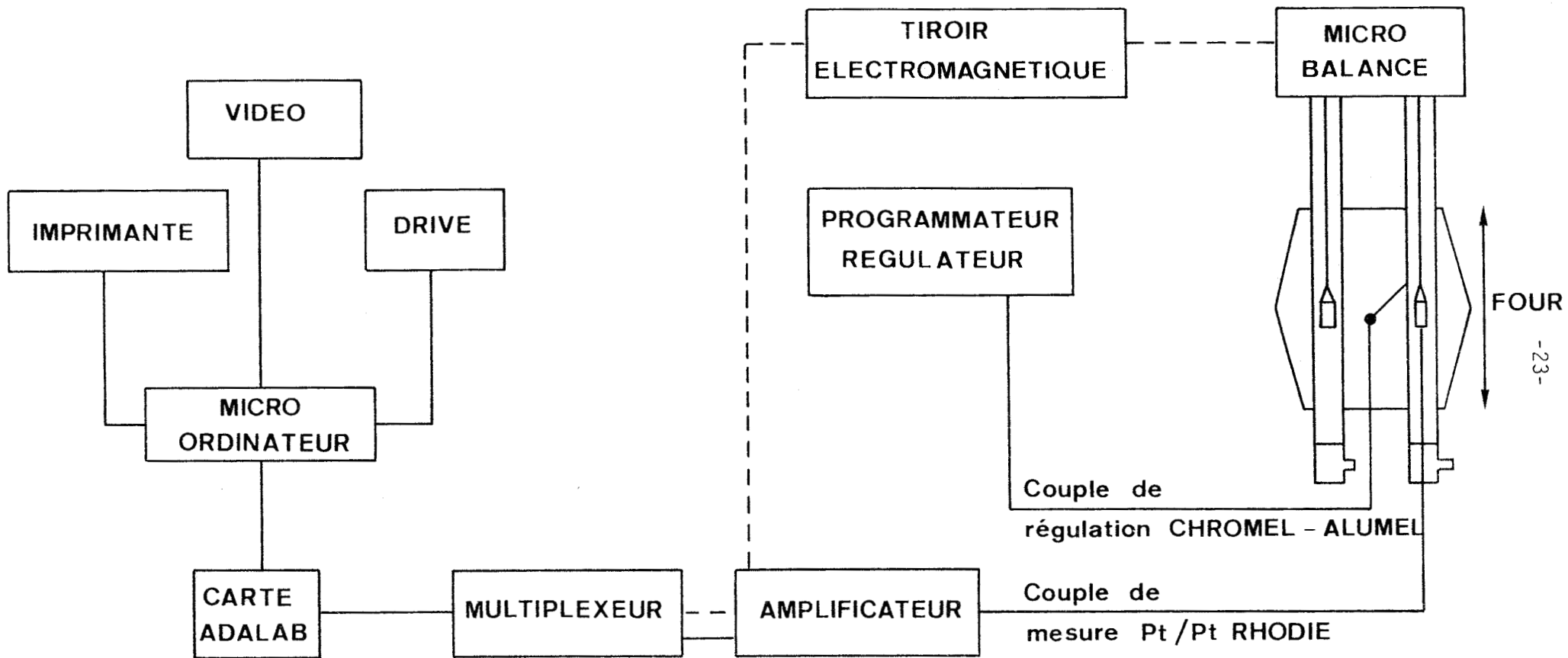


Figure 2 : Représentation schématique du système d'analyse thermogravimétrique



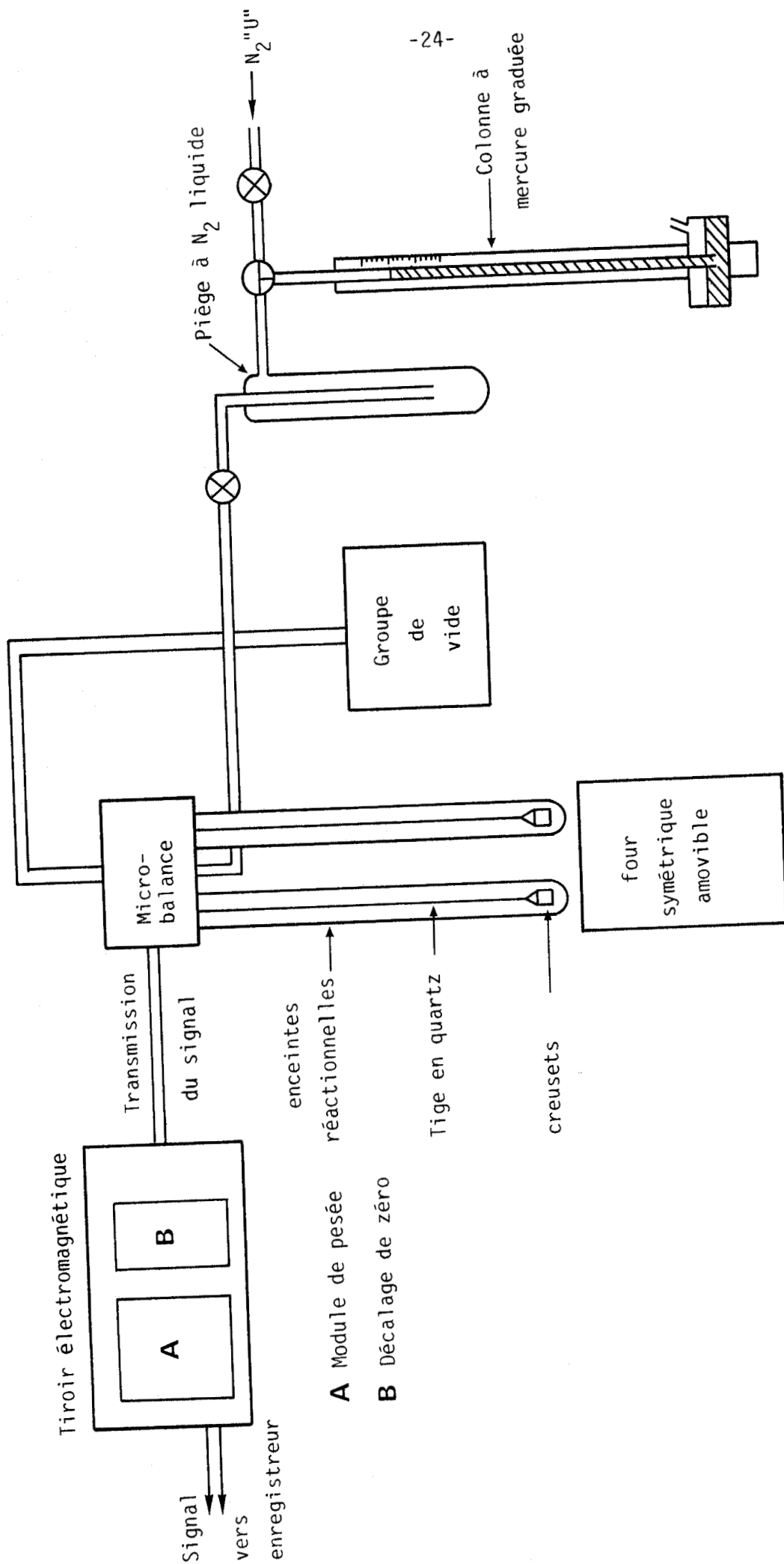


Figure 3 : Schémas de principe du montage du B.E.T.

et les rend accessibles à la mémoire centrale grâce à son convertisseur analogique digital. En outre cette carte possède un convertisseur digital-analogique qui nous permet soit de déclencher un événement soit d'alimenter en continu ou par intermittence un appareil. Elle est en plus équipée d'un système temps réel qui peut être programmé soit comme une horloge, soit comme compteur d'évènements à intervalle défini.

La figure 3 nous donne en détail le système B.E.T. tel qu'il a été conçu.

12) Mode opératoire

- 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 est suivi par le 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_i . On observe une certaine prise de poids en fonction du temps. Au bout de 40 à 45 minutes, on obtient un palier qui correspond à une masse m_i d'azote adsorbé. On recommence l'addition plusieurs fois.

13) Expression des résultats

Pour réaliser toutes les mesures, et pour automatiser au mieux la manipulation, un programme a été réalisé (Annexe 1). Les données sont directement traitées et l'on obtient la courbe de B.E.T. ainsi que le résultat immédiatement après la manipulation.

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

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{C-1}{m_0C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{m_0C} \quad [1]$$

P : Pression d'azote introduite (mm Hg)
Po : Pression atmosphérique (mm Hg)
m : masse de gaz adsorbée pour la pression P (g)
mo : masse d'une monocouche de gaz considéré (g)
C : constante

On trace alors la courbe $\frac{P_o}{m(1-\frac{P}{P_o})} = f\left(\frac{P}{P_o}\right)$

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

et l'ordonnée à l'origine $a = \frac{1}{m_o C}$

$$\text{d'où } m_o = \frac{1}{a+p}$$

Connaissant la surface occupée par une mole d'azote $16,2 \text{ \AA}^2$ et sa masse molaire 28 g, la surface spécifique S est de :

$$S = \frac{m_o \times N \times 16,2 \cdot 10^{-20}}{28 \times M} \text{ m}^2/\text{g} \quad [2]$$

avec M : masse de l'échantillon introduite corrigée (g)

Il faut toutefois noter que l'équation [1] n'est valable que pour $0,03 < \frac{P}{P_o} < 0,3$

2) LE VOLUME POREUX

Le volume poreux est déterminé par porosimétrie au mercure (17,18).

21) Montage expérimental

L'appareil utilisé est un porosimètre Carlo-Erba de la série 800. Il nous permet de mesurer des pores de rayon $> 93 \text{ \AA}$. L'échantillon est introduit dans un dilatomètre de 100 cm^3 surmonté d'un capillaire de 0,3 mm de diamètre.

211) Banc de dégazage

Afin de pouvoir remplir le dilatomètre de mercure et d'éliminer toutes traces de gaz sur les échantillons, il est nécessaire de réaliser

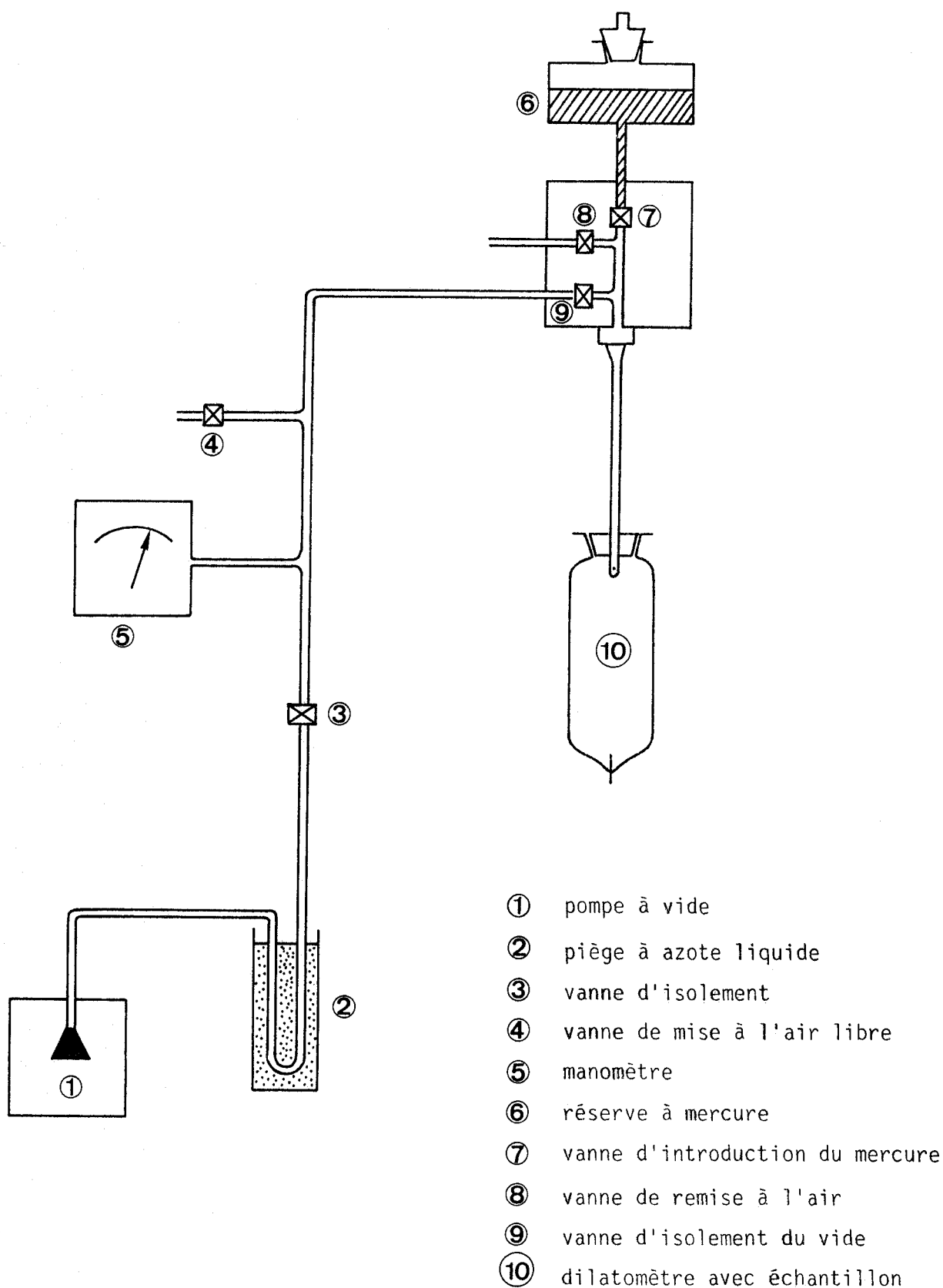


Figure 4 : Schémas de principe du système de dégazage d'un échantillon

le vide dans le dilatomètre. La figure 4 nous donne le schéma de principe.

212) Le porosimètre

Cet appareil est basé sur la pénétration du mercure dans les pores de dimensions données en fonction de la pression. Il est composé de 4 parties :

- Un autoclave

C'est une enceinte étanche dans laquelle on introduit le dilatomètre. Cette enceinte est prévue pour supporter des pressions de 800 bars. Les contacts sont assurés d'une part par le bas grâce à une électrode de connexion et d'autre part vers le haut à l'aide d'une aiguille de contact mobile qui suit le niveau du mercure dans le capillaire du dilatomètre.

- Système de pression

Le liquide de pression (huile) est envoyé dans un système de pistons par l'intermédiaire d'une pompe. Trois pistons démultipliés sont installés en série de façon à atteindre des pressions importantes (jusque 800 bars). La sortie du troisième piston est reliée à l'autoclave, le liquide de transmission de pression étant alors l'éthanol. Des vannes d'entrée et de sortie d'éthanol pour le remplissage de l'autoclave sont installées à cet effet.

L'appareil est muni d'un capteur de pression à l'entrée de l'autoclave.

- Mesure de la pénétration du mercure

L'électrode de connexion de l'autoclave est reliée à l'aiguille de contact par l'intermédiaire d'un relais. Dès que le contact n'est plus assuré le relais bascule et déclenche la mise en marche de l'avance automatique d'une vis, l'aiguille pénètre dans le dilatomètre jusqu'à ce qu'il y ait de nouveau contact. Cet enfoncement de l'aiguille déclenche un top dès que la vis a parcouru 1/5ème de tour (0,2 mm d'enfoncement).

- Enregistreur

Le signal pression est suivi sur un enregistreur SEFRAM dont l'avance automatique est reliée au système d'enfoncement de l'aiguille et déclenche ainsi l'avance d'un pas dès qu'un top est donné.

22) Mode opératoire

L'échantillon est dégazé sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} mbar) pendant 2 heures. L'on introduit alors le mercure dans le dilatomètre.

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 alors la programmation de pression (0 à 800 bars) que l'on suit avec le capteur de pression.

23) Expression des résultats

On peut déduire à pression P (pression appliquée) le volume poreux correspondant :

$$V_P = \frac{(h - h_0) \times S}{m} \quad [3]$$

h : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille (cm)

h₀ : hauteur de l'enfoncement de l'aiguille dans le mercure seul (cm)

m : masse de l'échantillon utilisé (g)

S : Surface du capillaire ($0,15^2 \times 3,14 = 0,07069 \text{ cm}^2$)

Connaissant la relation généralement utilisée en porosimétrie (18) : $r = \frac{75000}{P + 1}$ (r en Å et P en bars), on en déduit le diamètre des pores occupés en fonction de la pression.

La mesure du spectre des pores s'effectue donc en procédant à une montée en pression par paliers. A chaque pression P_i on note le volume injecté depuis le début de l'opération. On procède alors à un saut de pression ΔP. La variation de volume de mercure observée correspond au volume des pores dont les rayons sont compris entre $\frac{75000}{P_i+1}$ et $\frac{75000}{P_i+1+\Delta P}$

On représente le plus souvent le spectre des pores par une courbe donnant le pourcentage du Volume poreux en fonction du logarithme des rayons des pores.

$$100 \times \frac{V_{P_T} - V_{P_i}}{V_{P_T}} = f(\log r_i)$$

VP_T = Volume poreux total

VP_i = Volume poreux correspondant au rayon r_i

3) ANALYSES THERMIQUES

Les analyses thermiques des composés sont réalisées sur la microbalance Sétaram MTB 10-8 décrite précédemment(16).

Les analyses sont réalisées soit en programmation de température soit en isotherme, sous flux gazeux (N_2 , air...)

Les signaux analogiques correspondant à la perte en poids et à la température (couple Pt - Pt/Rh) sont amplifiés (Amplificateur opérationnel type L.M. 725).

Ces signaux de sortie sont envoyés sur un multiplexeur et transmis au convertisseur analogique-digital de la carte ADALAB. Les couples de valeur, après traitement de manière à obtenir le pourcentage de perte en poids et la température, sont stockés sur disquette. La manipulation se suit au fur et à mesure de son déroulement sur écran vidéo. L'ensemble des opérations est régi par soft. Les courbes définitives représentant le % de perte en poids en fonction de la température sont obtenues à l'aide d'un progiciel et d'une imprimante.

4) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Nous avons examiné quelques échantillons au microscope électronique, quelques exemples sont reportés dans ce mémoire. Les études ont été réalisées sur un appareil JEOL JEM.120 CX au centre commun de microscopie électronique de l'université après métallisation des échantillons (or-palladium).

5) ETUDES INFRA-ROUGE

Des études de spectroscopie infrarouge par réflexion diffuse ont été réalisées au sein du laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LP 2641 CNRS) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS 113V Brüker (25).

Cette technique présente différents avantages, elle permet de travailler directement sur les billes de copolymère sans broyage et

sans addition d'autres produits (pas de pastillage avec K Br ou en émulsion dans les parafines). L'échantillonnage peut être fait sur des billes de copolymère entières ou sur des billes coupées.

Pour se retrouver dans des conditions équivalentes à la transmission, il est nécessaire de transformer les spectres de réflectance en une échelle de "Kubelka-Munk" qui équivaut à la loi de Beer-Lambert qui relie les absorbances à la concentration.

C H A P I T R E I I

CARACTERISTIQUES DES COPOLYMERES
PREPARES.

I - COPOLYMERES D.V.B. - STYRENE

Les copolymères D.V.B. Styrene ont été synthétisés par les techniques décrites précédemment, en utilisant deux types de porogène.

- Porogène Précipitant
- Porogène Macromoléculaire

1) AGENT POROGENE PRECIPITANT

En présence de l'acide éthyl-2 hexanoïque (polymères P1 à P3) et de façon à se situer dans une gamme croissante de rayons moyens de pores, on a gardé une quantité de D.V.B. constante et une quantité de porogène croissante (35,44 et 60 %).

Polymères	% DVB	% Porogène	S (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	\bar{r} (Å)	r max (Å)
P1	20	35 (a)	112	0,226	39	1470
P2	20	44 (a)	210	0,647	62	2420
P3	20	60 (a)	137	1,43	209	3820
P4	20	45 (b)	125	0,50	80	1829

Tableau 1 : Caractéristiques des copolymères D.V.B. Styrene synthétisés en présence de porogène précipitant
 (a) Acide éthyl-2 hexanoïque
 (b) heptane

Les résultats sont reportés dans le tableau 1 et les figures 5, 6 et 7 et ils sont en accord avec ceux obtenus par Jacobelli (19). En particulier l'influence du taux de porogène sur la texture est vérifiée. On a une grande augmentation du volume poreux et la surface spécifique passe par un maximum pour un taux de porogène voisin de 45 %.

2) AGENT POROGENE MACROMOLECULAIRE

L'utilisation du porogène macromoléculaire nous conduit à la formation de macropores.

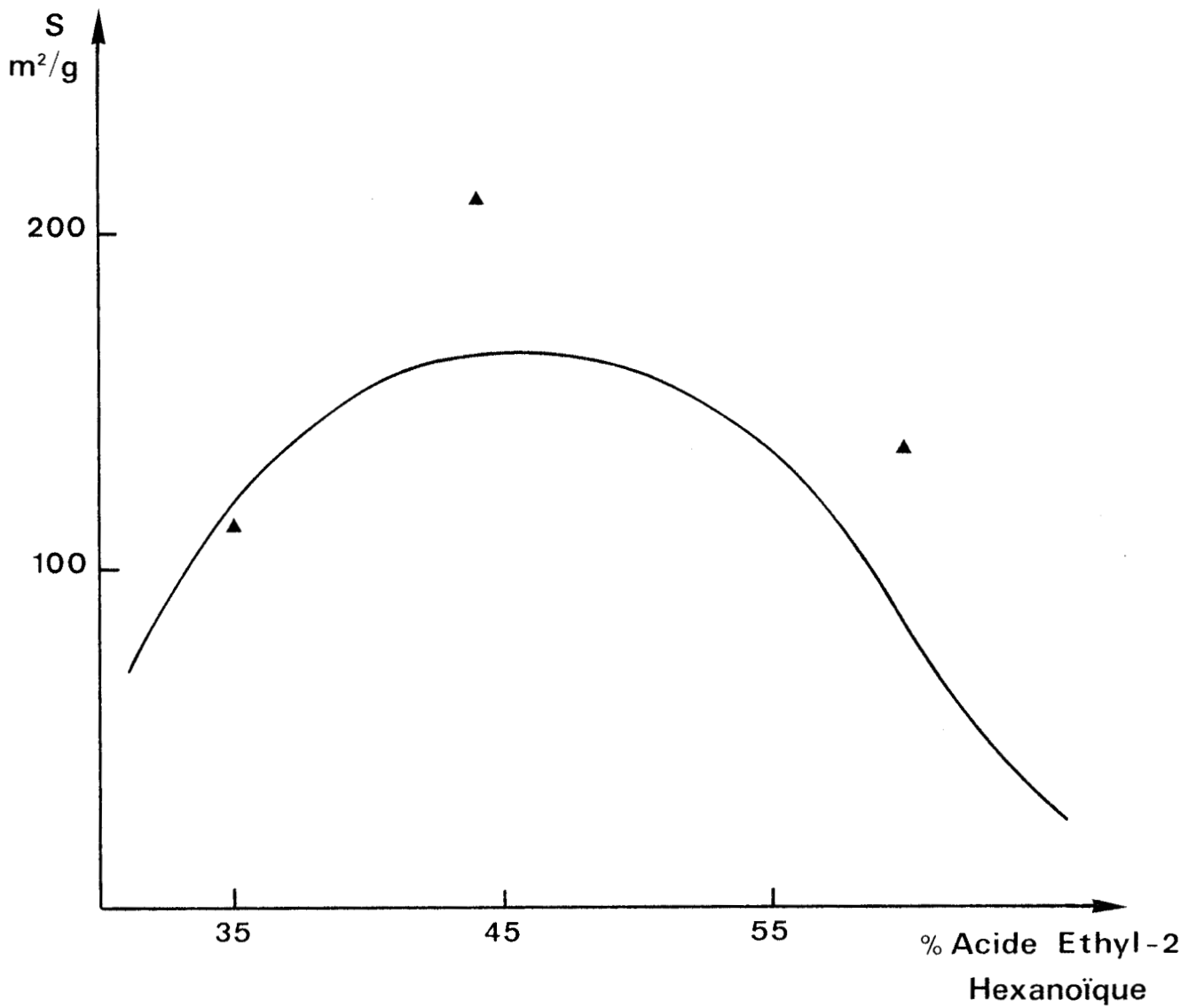


Figure 5 : Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'acide éthyl-2 hexanoïque à taux de D.V.B. constant (20 %) - Copolymère D.V.B. styrène. Courbe en trait plein : résultats de H. JACOBELLI

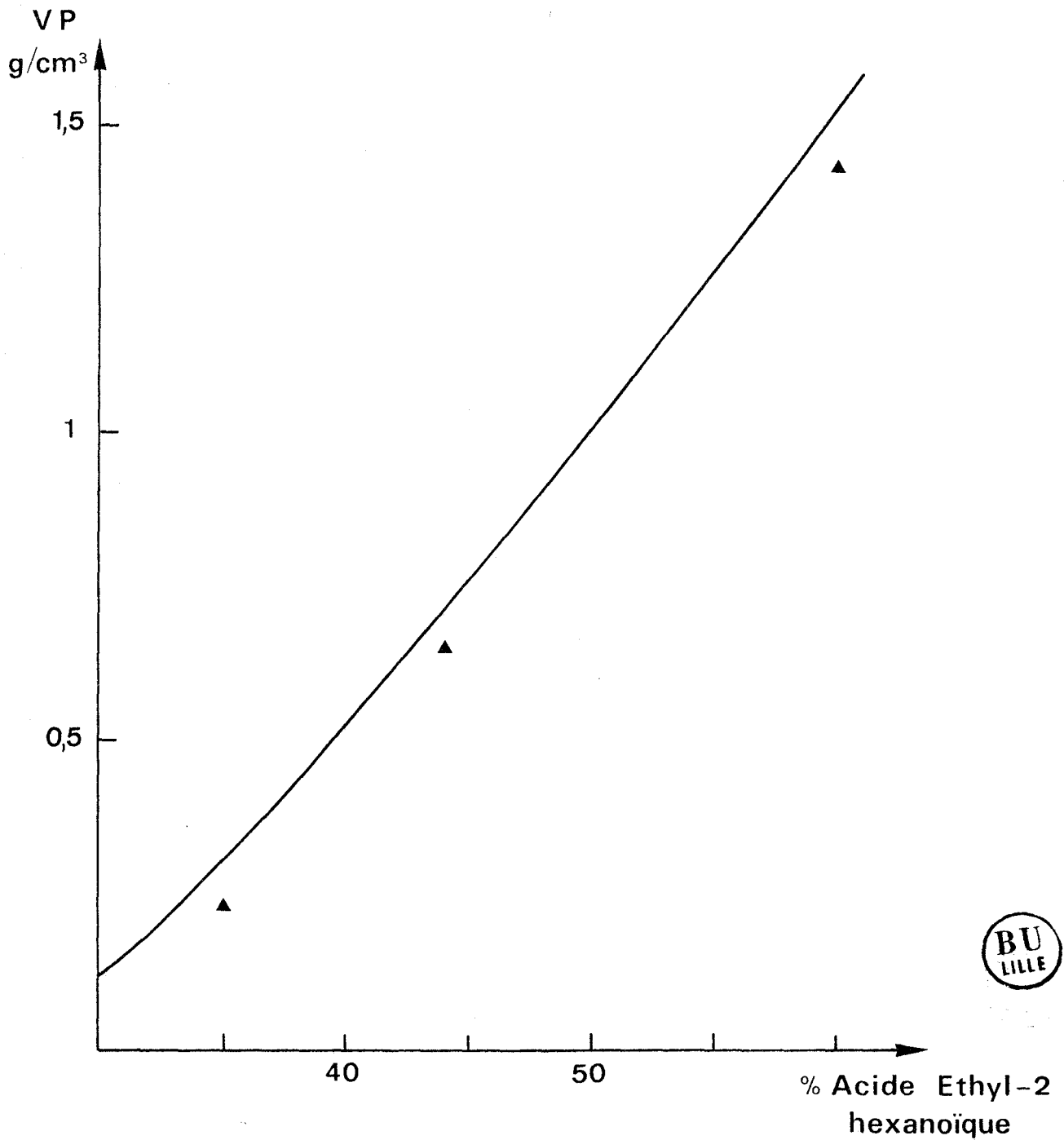


Figure 6 : Evolution du volume poreux en fonction du taux d'acide éthyl-2 hexanoïque à taux de D.V.B. constant (20 %) - Copolymères D.V.B. styrène

Courbe en trait plein : résultats de H. JACOBELLI

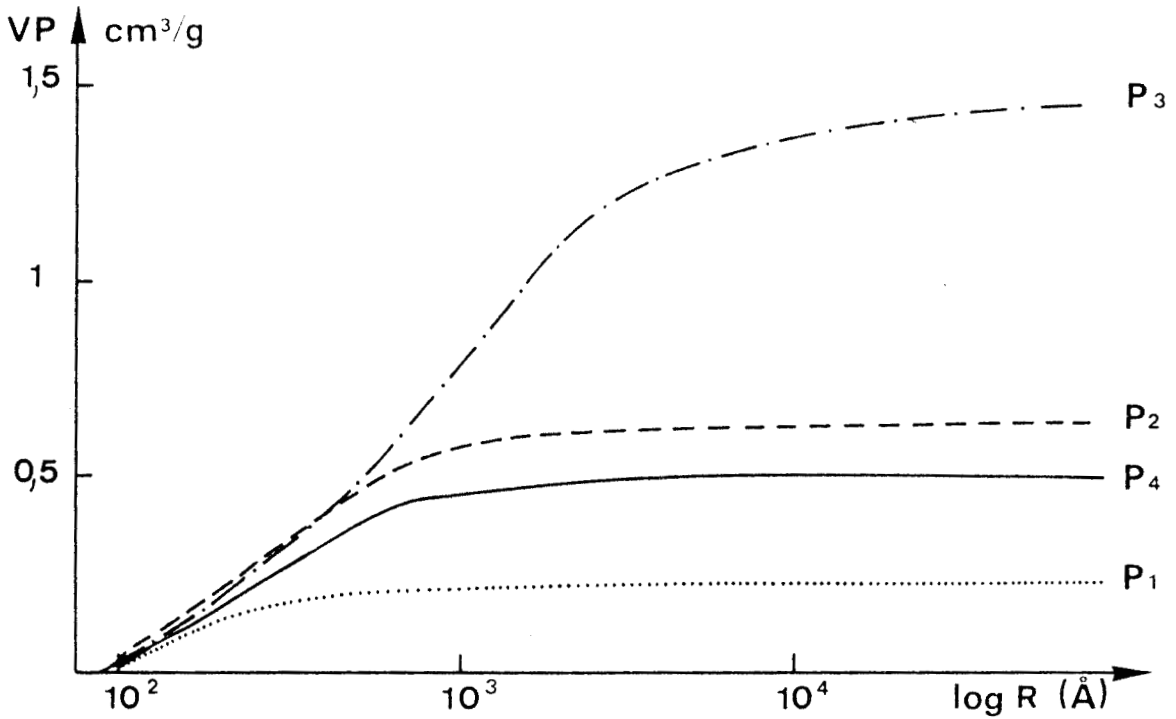


Figure 7 : Répartition des volumes poreux des copolymères D.V.B. styrène en présence de porogène précipitant à taux de D.V.B. = 20 %

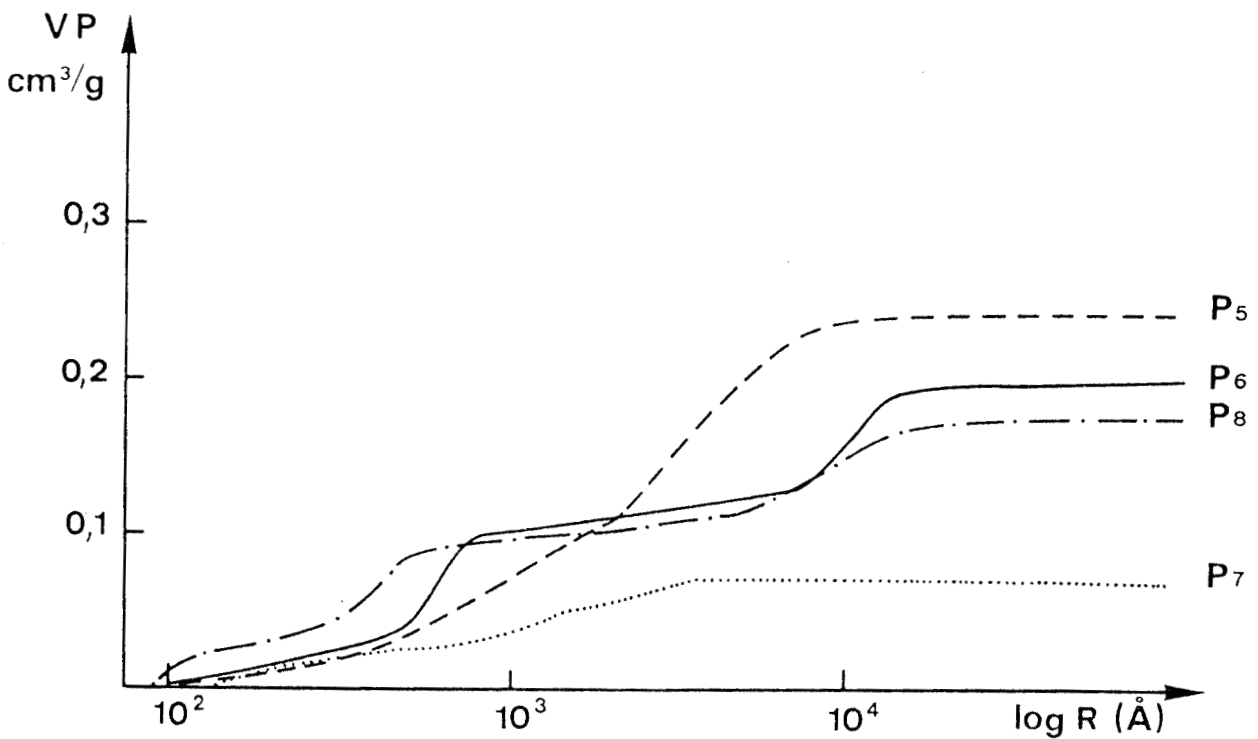


Figure 8 : Répartition des volumes poreux des copolymères D.V.B. styrène préparés en présence de porogène macromoléculaire

Polymères	% DVB	% Porogène	S (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	\bar{r} (Å)	r max (Å)
P5	15	10	< 5	0,243	> 972	12500
P6	30	10	< 5	0,199	> 796	12500
P7	40	5	< 5	0,069	> 276	3571
P8	40	10	7	0,18	514	12500

Tableau 2 : Caractéristiques texturales des copolymères D.V.B. Styrene synthétisés en présence de Porogène Macromoléculaire

Nous n'obtenons pas de relation nette entre le volume poreux et le % de D.V.B. à taux de porogène constant contrairement au cas des terpolymères D.V.B. - Styrene - Chlorométhyl styrene synthétisés en présence de porogène macromoléculaire où une relation linéaire entre le volume poreux et le taux de D.V.B. a été mise en évidence (20).

Les courbes de distribution des volumes poreux (figure 8) nous montrent l'apparition de différentes zones de porosité dès que l'on augmente le taux de D.V.B. à taux de porogène constant et égal à 10 %. Dès que l'on atteint et dépasse 30 % de D.V.B., deux zones distinctes de porosité apparaissent, la première nous donne des pores de l'ordre de 500 Å, la seconde des pores de 10 000 Å environ. Ces deux zones de porosité évoluent différemment avec l'augmentation du taux de D.V.B., on constate une diminution de la taille des pores dans la première quant à la seconde, on observe un déplacement vers les grands pores.

II - COPOLYMERES D.V.B. 4 VINYL PYRIDINE

L'utilisation de la 4 Vinyl Pyridine permet l'introduction dès la synthèse de la résine, d'un groupement fonctionnel susceptible d'apporter à la résine des caractéristiques propres. Les polymères sont préparés en présence d'heptane comme agent porogène (21).

Les résultats obtenus sont comparables à ceux déjà décrits par M.C. Maillard-Terrier (21) ; ils sont reportés dans le tableau 3 et les figures 9 à 12.

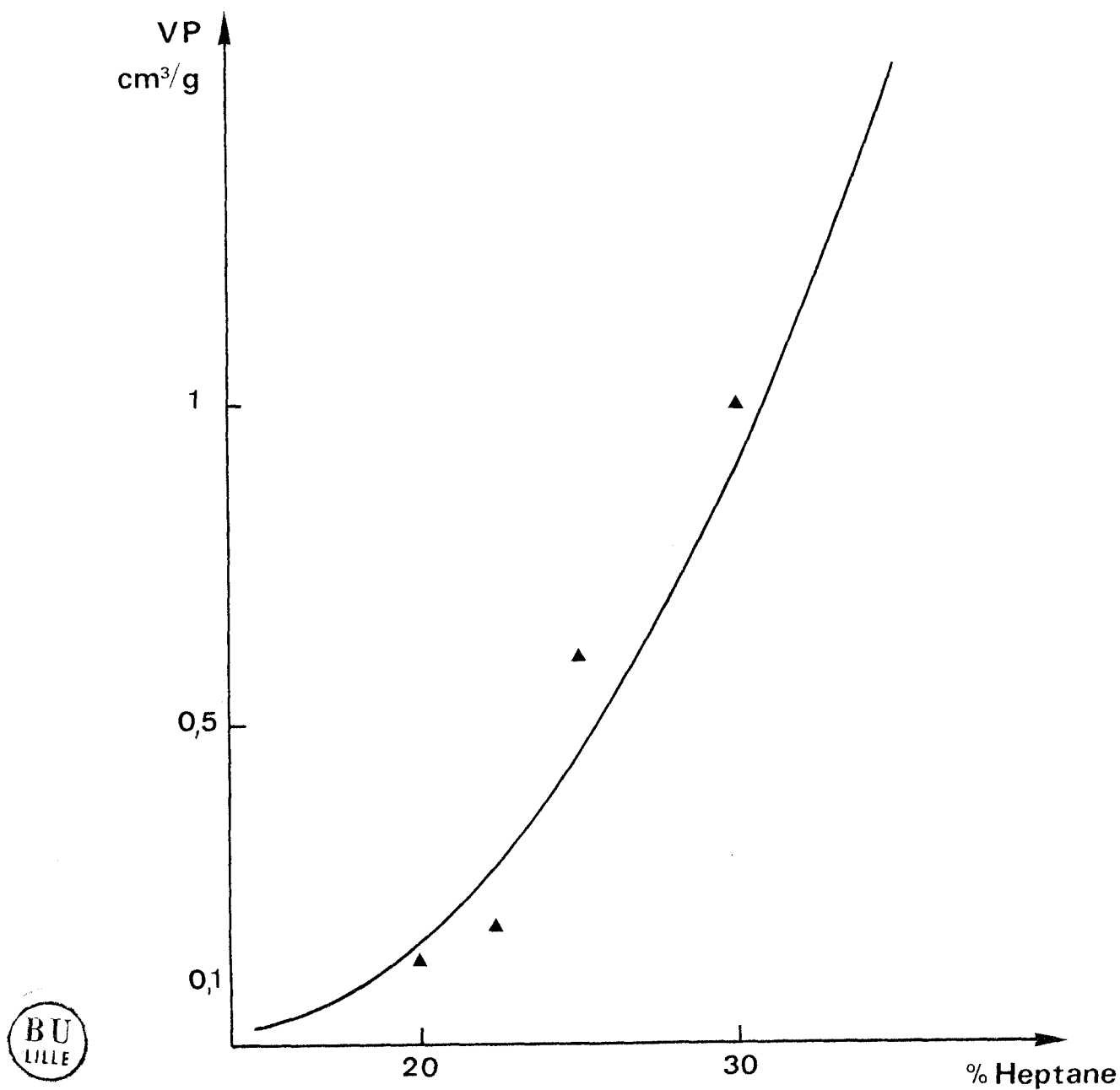


Figure 9 : Evolution du volume poreux en fonction du taux d'heptane et à taux de D.V.B. constant (30 %) - Copolymères 4 V.P. D.V.B. Courbe en trait plein : résultats de M.C. MAILLARD-TERRIER (21)

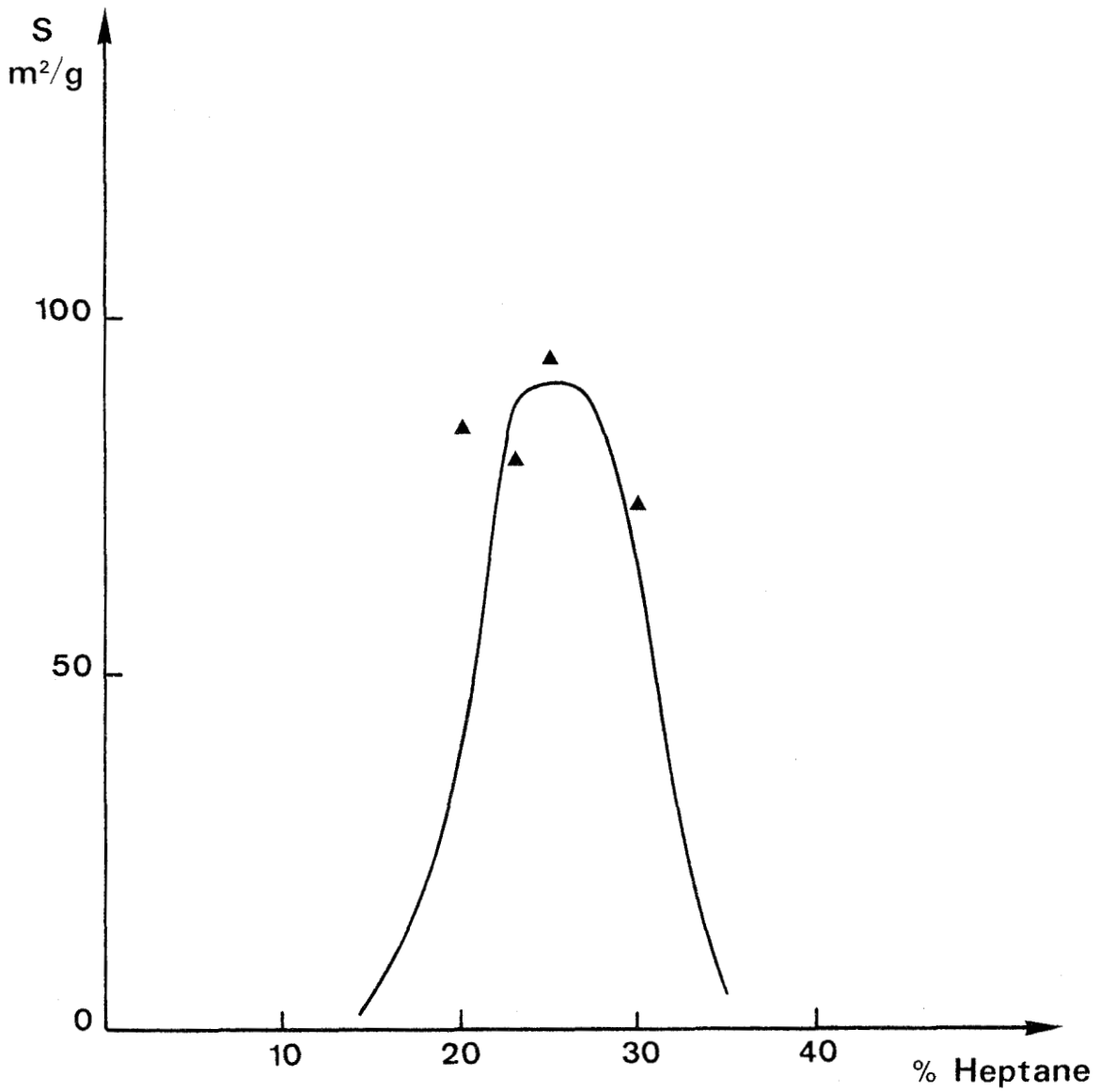


Figure 10 : Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'heptane et à taux de D.V.B. constant (30 %) - Copolymères 4 V.P. D.V.B.
Courbe en trait plein : résultats de M.C. MAILLARD-TERRIER (21)

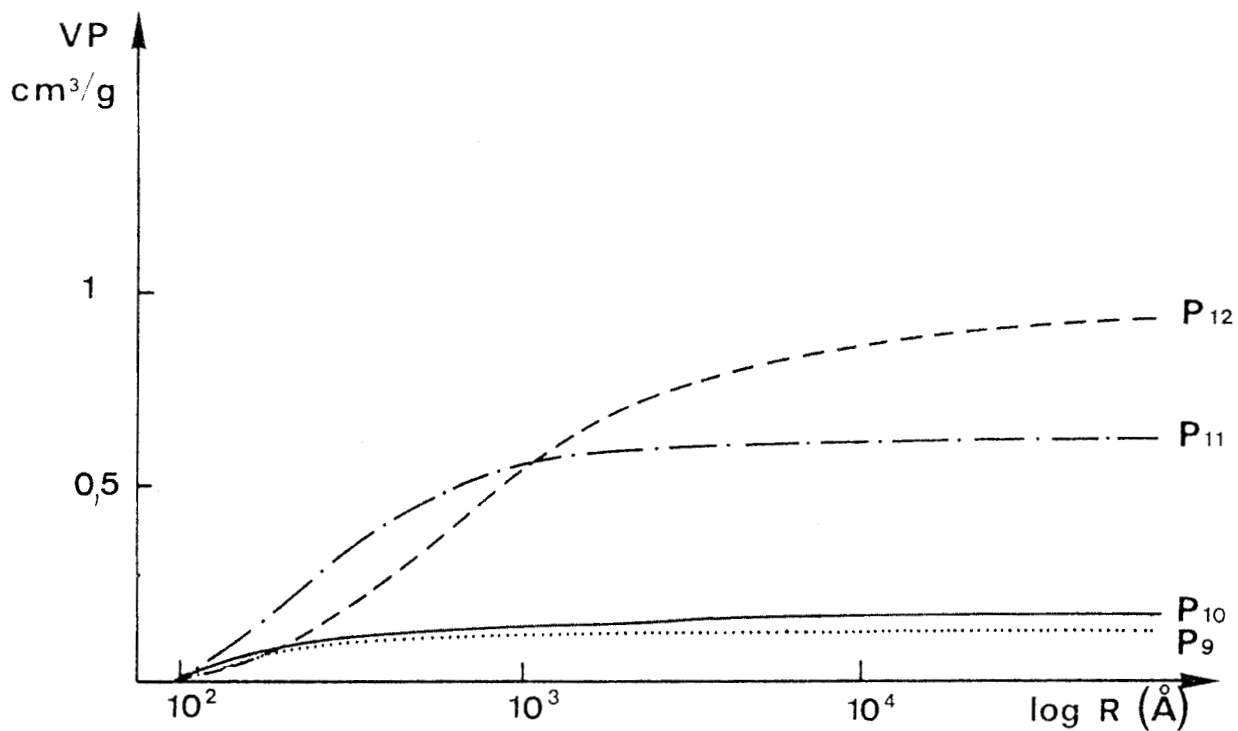


Figure 11 : Répartition des volumes poreux des copolymères 4 V.P. D.V.B.
- Taux de D.V.B. = 30 % Taux d'heptane croissant

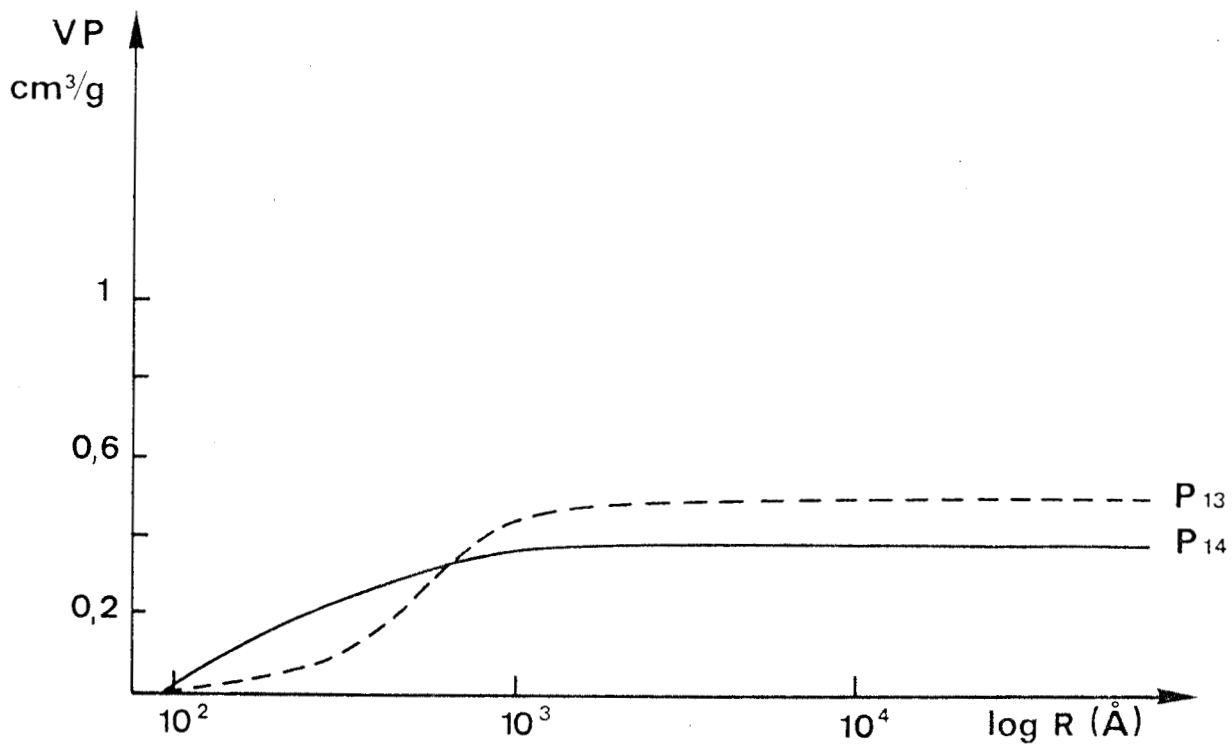


Figure 12 : Répartition des volumes poreux des copolymères 4 V.P. D.V.B. P13 et P14

Polymères	% DVB	% Heptane	S (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	\bar{r} (Å)	r max (Å)
P9	30	20	84	0,132	31	1470
P10	30	23	80	0,18	45	1470
P11	30	25	94	0,622	132	1829
P12	30	30	74	1.00	272	25000
P13	20	15	23	0,504	436	1829
P14	35	25	191	0,395	41,4	1229

Tableau 3 : Caractéristiques des copolymères 4.V.P. D.V.B. préparés en présence de Porogène précipitant.

On note une nette augmentation du volume poreux en fonction du taux d'heptane à % de D.V.B. constant. La surface spécifique présente un maximum vers 25 % de porogène, ce maximum correspond à l'apparition des macropores. L'évolution du volume poreux en fonction du taux de D.V.B. (P11 et P14) à taux de porogène constant varie en sens inverse de celle constatée pour les copolymères D.V.B. styrène. Cette variation est du même type que celle observée par Stebeneva et al. (22) dans le cas de la copolymérisation D.V.B. 2-méthyl-5-vinyl pyridine (2M5VP) en présence d'heptane, elle est à rapprocher de l'augmentation du taux de 4.V.P. qui accroît la polarité du milieu (polarité liée à la présence de fonctions amines tertiaires).

III - TERPOLYMERES D.V.B.-STYRENE-BROMOSTYRENE

L'introduction de bromostyrène nous permet d'obtenir un copolymère fonctionnalisé, ce qui élimine une étape lors de la synthèse de sites actifs. Il évite aussi l'utilisation de dérivés chlorométhylants très toxiques.

Deux séries de terpolymères ont été mises en oeuvre en faisant varier la texture du terpolymère tant au point de vue surface spécifique qu'au point de vue volume poreux. La première est synthétisée en présence de porogène macromoléculaire et la seconde en présence de porogène précipitant (heptane).

Pour ces différents polymères, le taux de bromostyrène est resté constant et égal à 20 % en poids par rapport au poids total des monomères.

1) AGENT POROGENE MACROMOLECULAIRE

Polymères	% DVB	% Porogène	méq Br/g calculés	méq Br/g dosés	VP(Cm ³ /g)	S(m ² /g)	\bar{r} (Å)	r max
P15	30	10	1,09	1,02	0,197	< 5	> 788	12500
P16	40	5	1,09	1,07	0,144	< 5	> 576	12500
P17	40	10	1,09	1,04	0,221	6,7	660	25000
P18	40	15	1,09	1,06	0,198	7,1	558	25000
P19	40	20	1,09	1,17	0,193	-	-	25000

Tableau 4 : Caractéristiques des terpolymères D.V.B.-styrène bromostyrène préparés en présence de porogène macromoléculaire.

Les copolymères P16 à P19 ont été synthétisés à taux de D.V.B. constant (40 %) et à taux de porogène croissant. Michèle NEGRE (20) a constaté dans le cas de l'utilisation du méthyl-chlorostyrène comme comonomère une augmentation linéaire du volume poreux avec le taux de porogène.

Nos résultats obtenus ne confirment pas cet effet, l'on atteint un maximum du volume poreux (figure 13) pour un taux de porogène environ égal à 10 %. L'utilisation dans notre cas d'un porogène de plus forte masse moléculaire, et d'un comonomère différent peuvent peut-être expliquer ces différences. Une étude plus approfondie n'ayant pas été réalisée il est toutefois difficile d'apporter une explication plus nette.

Les figures 14 et 15 nous donnent les courbes de distribution des volumes poreux de ces différents échantillons.

2) AGENT POROGENE PRECIPITANT

L'utilisation de porogène précipitant (heptane) nous permet d'obtenir des terpolymères ayant des caractéristiques texturales différentes des exemples précédents. On pourra par cette technique obtenir des polymères

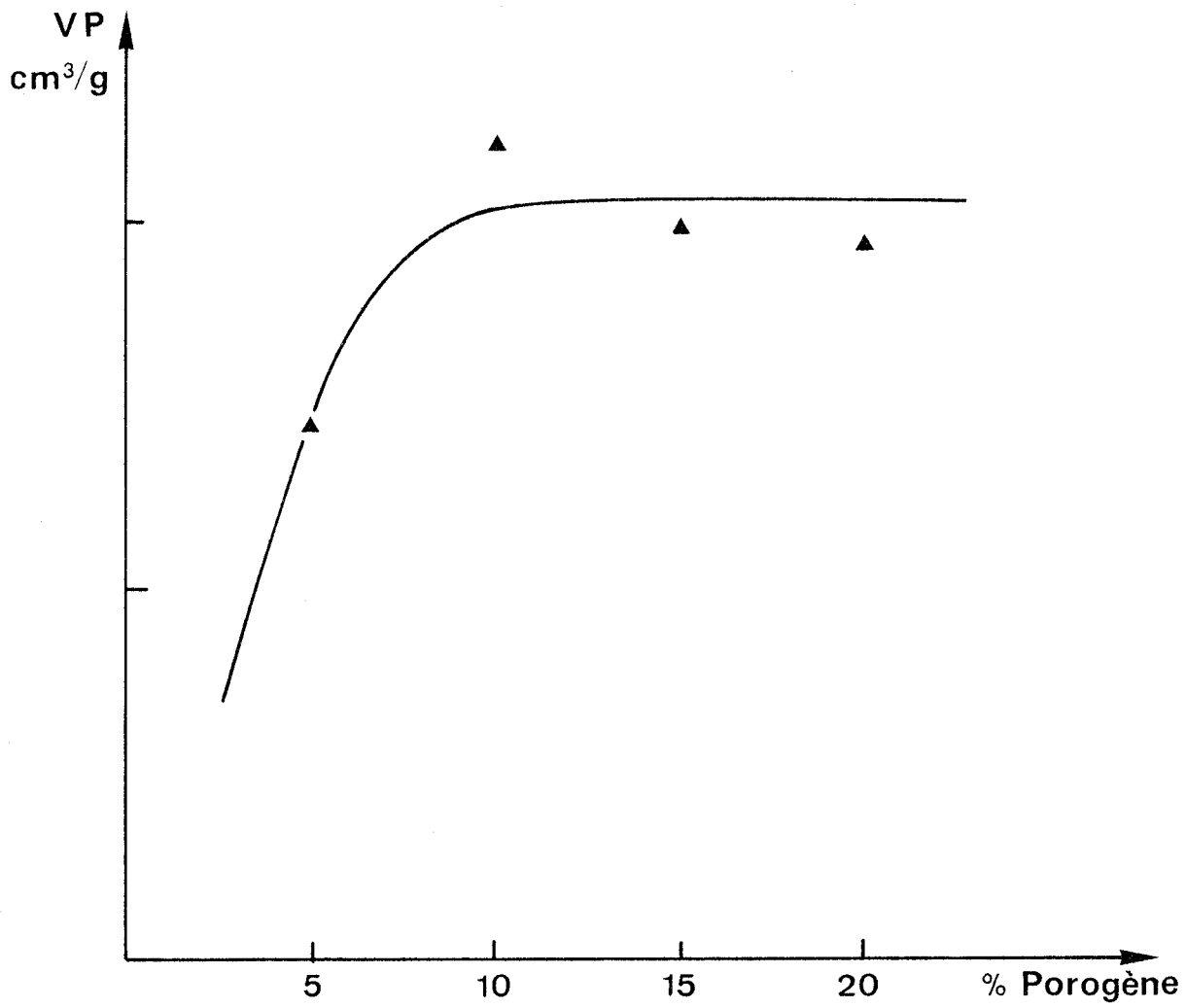


Figure 13 : Evolution du volume poreux en fonction du taux de porogène à taux de D.V.B. constant (40 %) - Terpolymères D.V.B. styrène bromostyrène

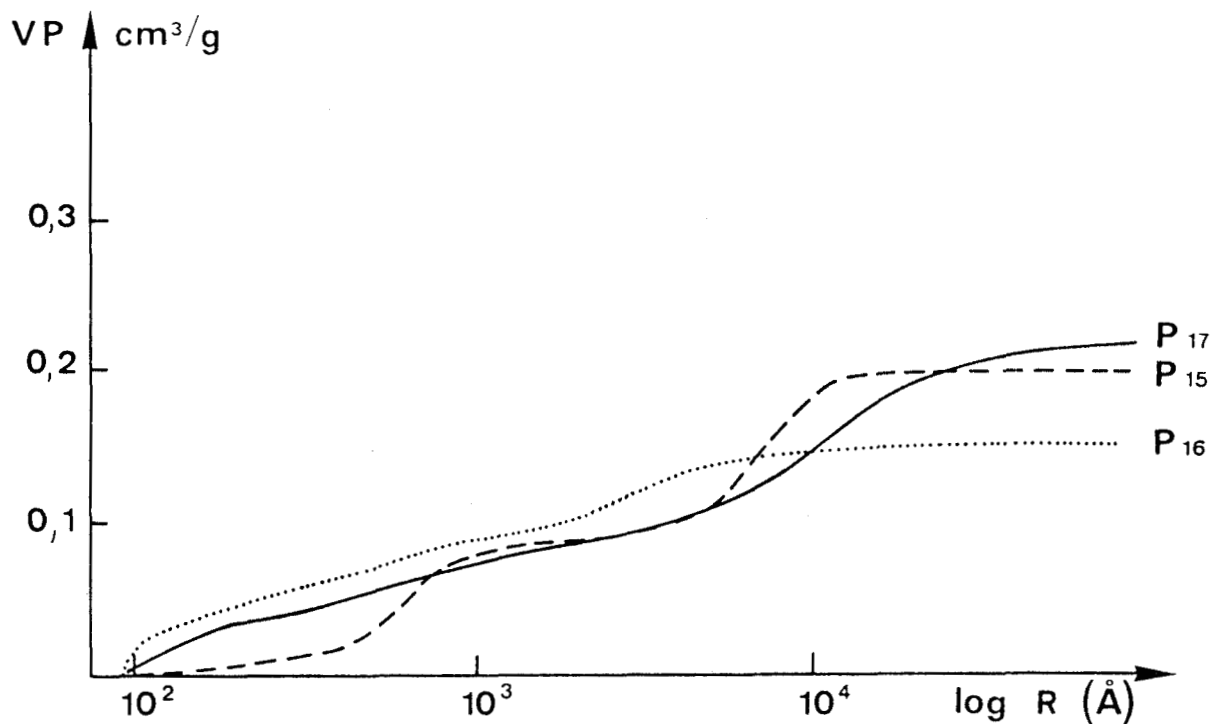


Figure 14 : Répartition des volumes poreux des terpolymères P15 à P17 préparés en présence de porogène macromoléculaire

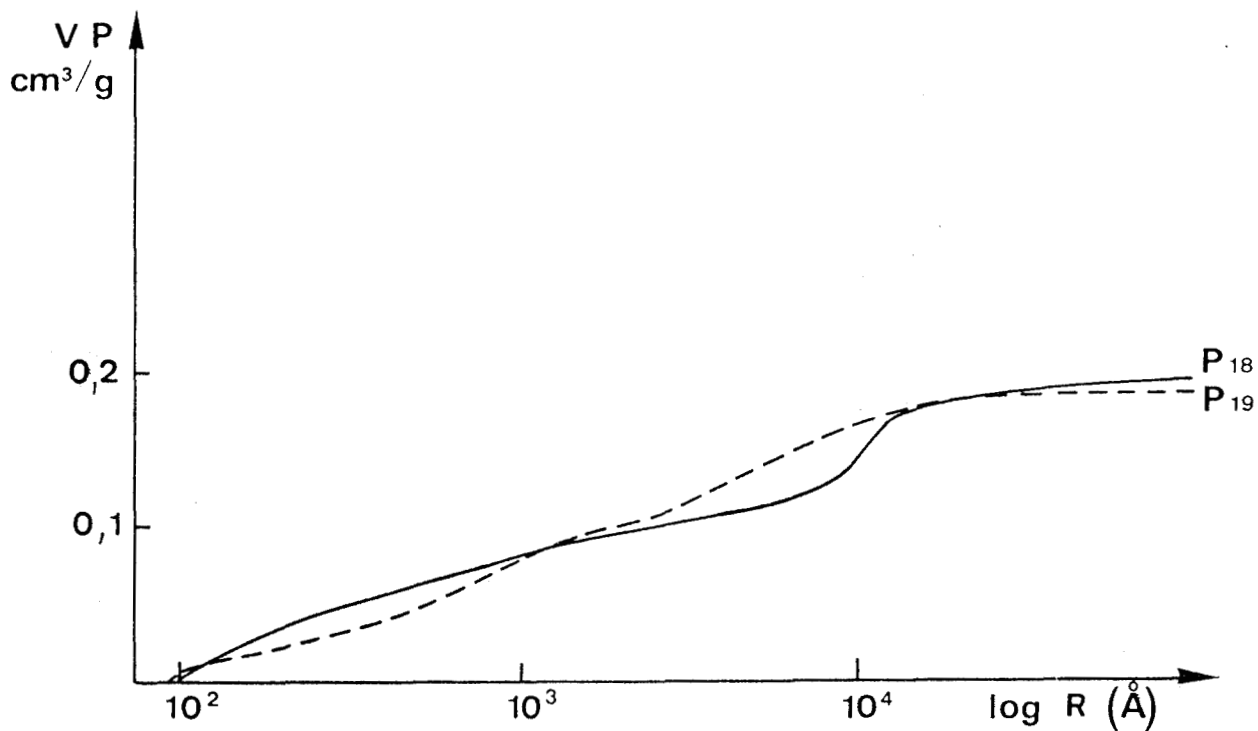


Figure 15 : Répartition des volumes poreux des terpolymères P18-P19 préparés en présence de porogène macromoléculaire

possédant de grandes surfaces spécifiques.

Polymères	% DVB	% Poro	méq Br/g calculé	méq Br/g dosé	S m ² /g	VP cm ³ /g	\bar{r} Å	r max Å
P20	15	50	1,09	1,2	58	0,976	336	6818
P21	30	40	1,09	1,2	204	0,471	46,2	1829
P22	20	35	1,09	1,2	44	0,165	75,3	926
P23	40	35	1,09	1,17	229	0,141	12,3	1229

Tableau 5 : Caractéristiques des terpolymères D.V.B.-styrène bromostyrène préparés en présence de porogène précipitant.

Les textures obtenues dans le cas des copolymères P20 à P23 sont approximativement identiques aux textures des copolymères D.V.B.-styrène synthétisés par JACOBELLI (20) dans les mêmes conditions expérimentales. L'introduction d'un troisième comonomère, dans notre cas le bromostyrène, influe peu sur les structures observées. On observe pour ces différents copolymères une nette évolution des courbes de distribution des volumes poreux (figure 16).

IV - CARACTERISTIQUES DES POLYMERES FONCTIONNALISES

La fonctionnalisation des copolymères D.V.B.-styrène est réalisée en 2 étapes tout d'abord une réaction de chlorométhylation puis une réaction de phosphination. Une seule étape est réalisée sur les terpolymères D.V.B.-styrène bromostyrène, la réaction de phosphination. Toutes ces étapes entraînent une variation plus ou moins importante des textures des différents copolymères.

1) LA CHLOROMETHYLATION

La réaction de chlorométhylation a été réalisée sur les échantillons P4 à P8 en utilisant l'éther chlorométhylé comme précurseur.

La réaction a été conduite dans les conditions décrites, les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

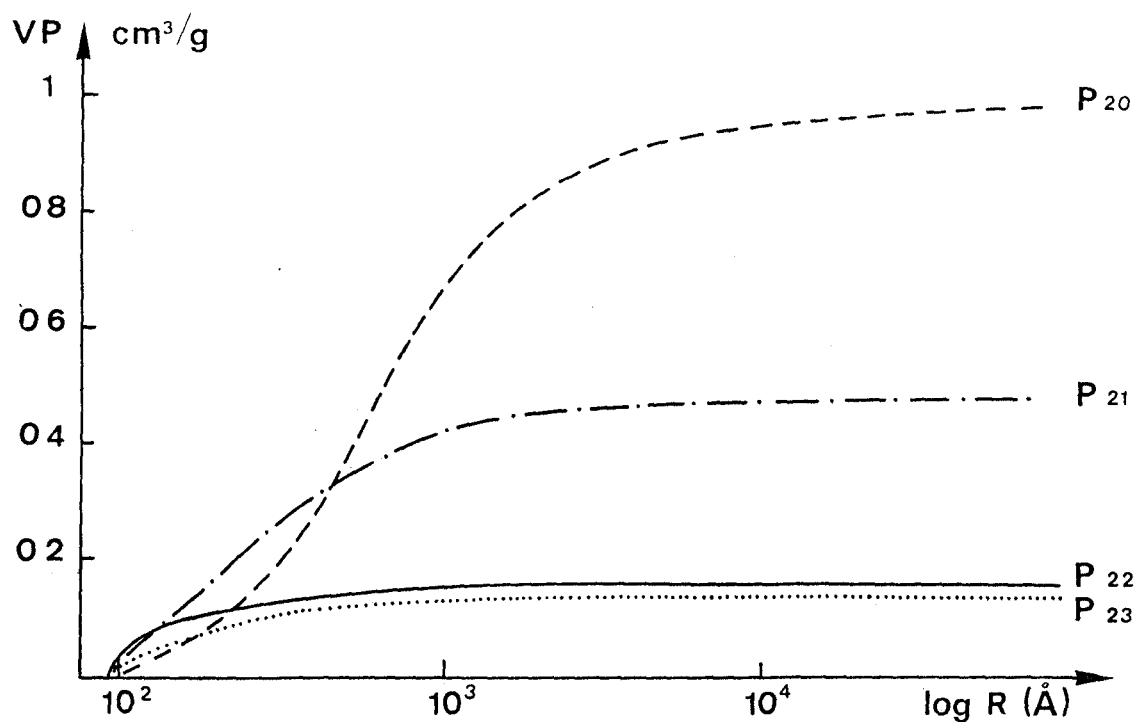


Figure 16 : Répartition des volumes poreux des terpolymères P20-P23 préparés en présence de porogène précipitant.

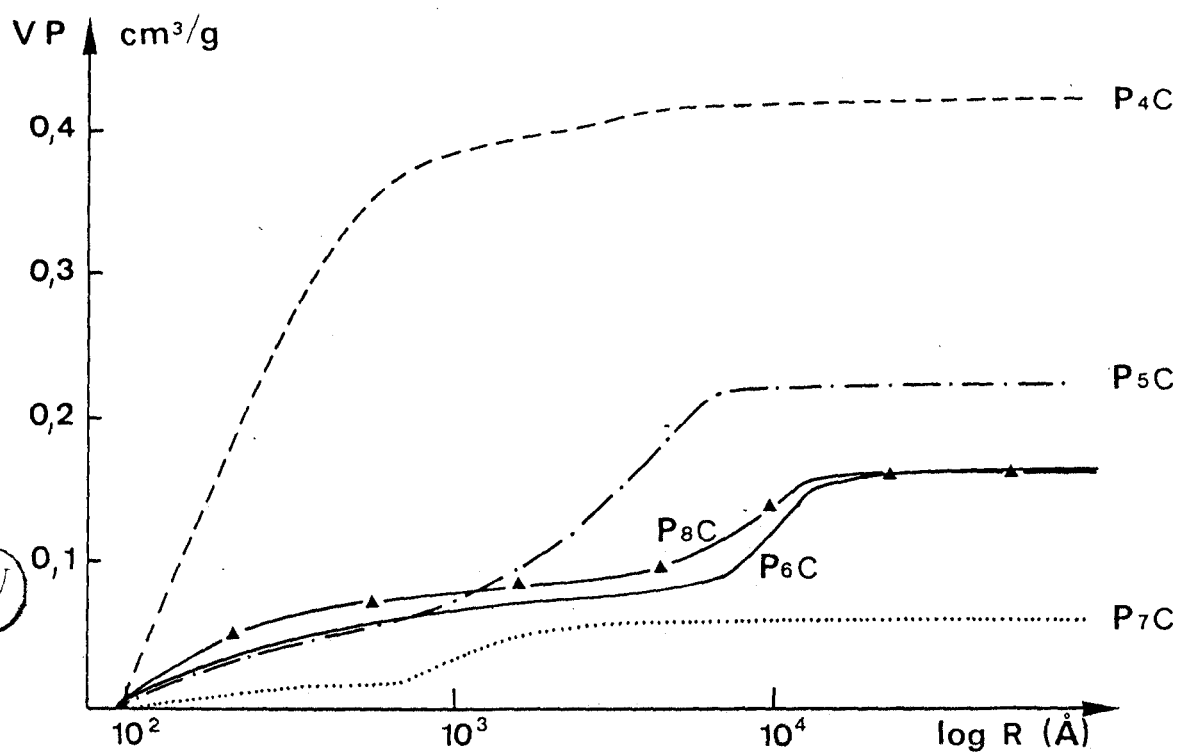


Figure 17 : Répartition des volumes poreux des copolymères D.V.B. styrène chlorométhylés.



Polymère	VP cm ³ /g	S m ² /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)	még/g
P4C	0,43	101	85	1829	0,89
P5C	0,211	< 5	> 884	12500	0,40
P6C	0,169	< 5	> 676	12500	0,96
P7C	0,062	< 5	> 248	3571	0,32
P8C	0,163	< 5	> 652	12500	1,6

Tableau 6 : Caractéristiques des copolymères chlorométhylés

On constate une baisse importante du V.P. et de la surface spécifique dans le cas du polymère P4C, le rayon moyen des pores variant peu (comparaison des tableaux 2 et 6).

La texture des copolymères préparés en présence de porogène macromoléculaire P5C à P8C est peu affectée par la réaction de chlorométhylation (figure 17).

2) LA PHOSPHINATION

21) Phosphination des copolymères chlorométhylés

Polymère	VP cm ³ /g	S m ² /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)	még P ₂ O ₅ /g
P4P	0,411	89,9	91	1829	0,266
P5P	0,221	< 5	< 884	12500	0,09
P6P	0,073	< 5	< 292	6818	0,17
	0,090	< 5	< 360	12500	0,12
P7P	0,0605	< 5	< 242	4687	0,06
P8P	0,081	< 5	< 324	12500	0,34 0,31

Tableau 7 : Caractéristiques des copolymères chlorométhylés phosphinés.

On constate une baisse importante du volume poreux dans le

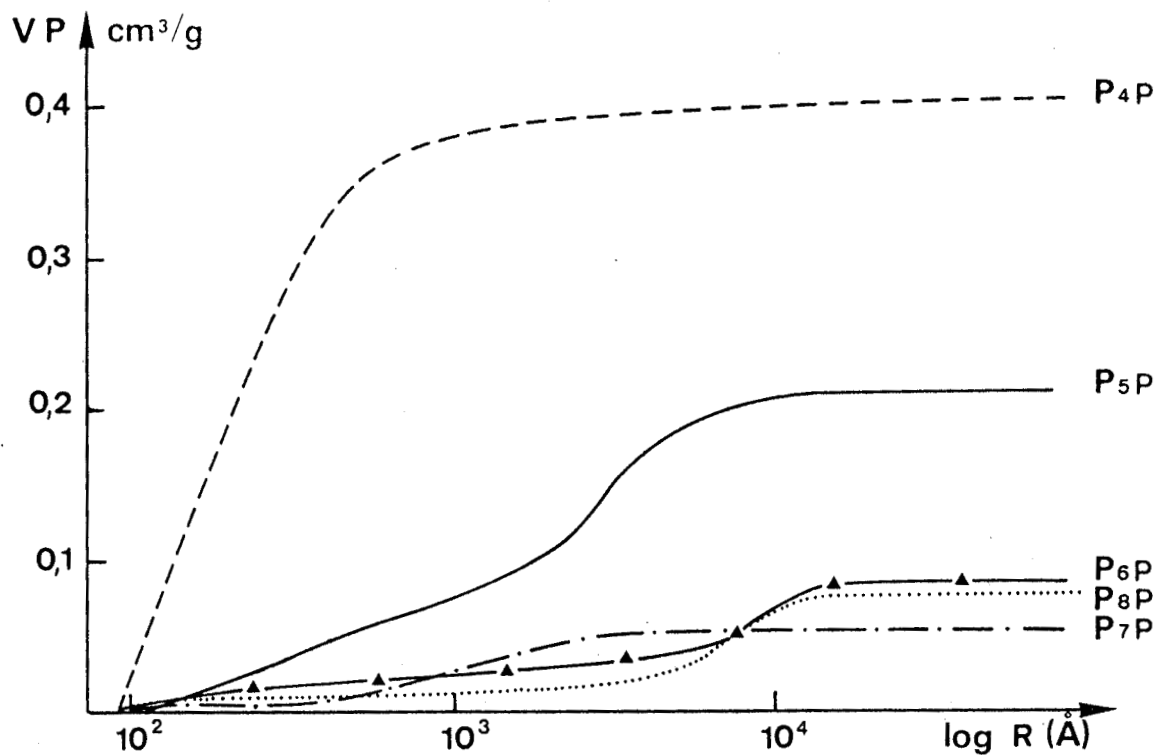


Figure 18 : Répartition des volumes poreux des copolymères D.V.B. styrène chlorométhylés puis phosphinés.

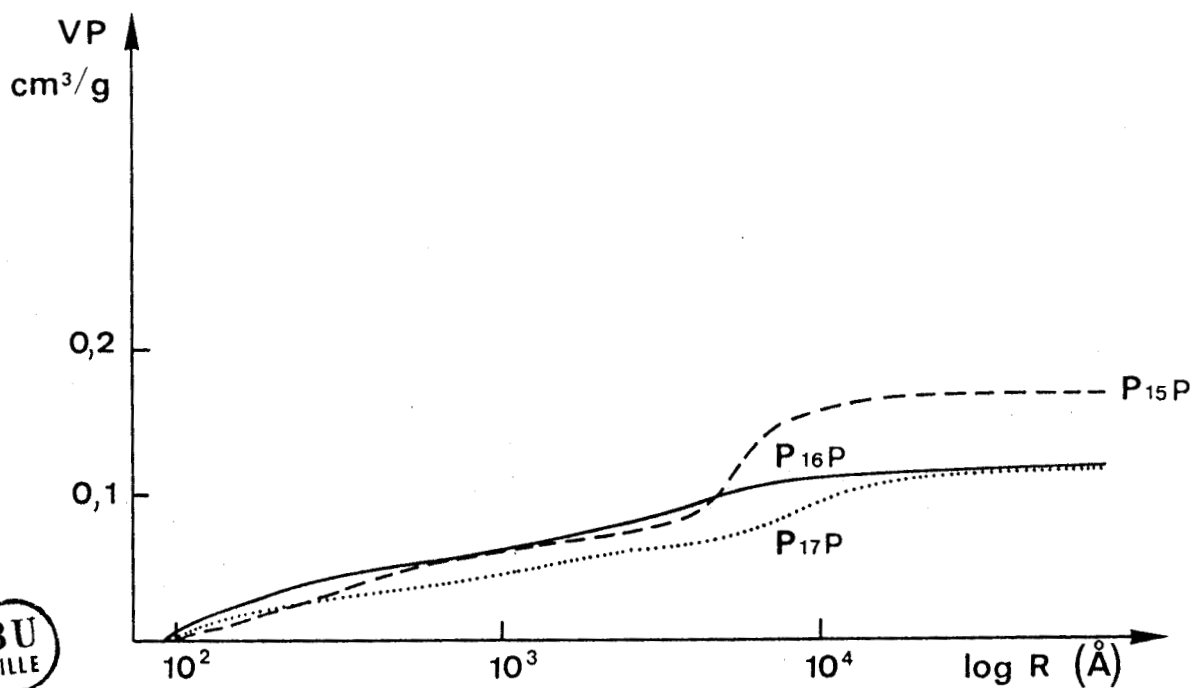


Figure 19 : Répartition des volumes poreux des terpolymères D.V.B. styrène bromostyrène phosphinés P15P-P17P.

cas des copolymères à taux de phosphine élevé (comparaison des tableaux 6 et 7). Les courbes de distribution des volumes poreux sont reportées figure 18.

22) Phosphination des copolymères bromés

Polymères	VP cm ³ /g	S m ² /g	\bar{r} (Å)	r max (Å)	méq PØ ₂ /g
P15P	0,172	< 5	> 688	12500	0,35
P16P	0,117	< 5	> 492	12500	0,33
P17P	0,119	< 5	> 476	12500	0,28
P18P	0,118	17	139	25000	0,18
P19P	0,075	8,3	181	25000	0,23
P20P	1,06	85,6	276	4700	0,48
P21P	0,371	167	44,4	2500	0,28
P22P	0,094	38,6	49	2500	0,28
P23P	0,127	238	10,7	700	0,23

Tableau 8 : Caractéristiques des terpolymères phosphinés

Pour les terpolymères P17P à P19P, on observe une chute importante du volume poreux (comparaison des tableaux 4 et 8), cette baisse est du même ordre que celle constatée pour les copolymères chlorométhylés puis phosphinés. Par contre, l'évolution des textures pour les terpolymères P20P à P23P (tableaux 5 et 8) est différente. Le terpolymère P20P voit sa surface spécifique et son volume poreux croître. Les échantillons P21P et P22P ont un comportement inverse quant au P23P, sa structure reste pratiquement stable. Les courbes de distribution des volumes poreux en fonction des rayons des pores sont reportées figures 19 à 21.

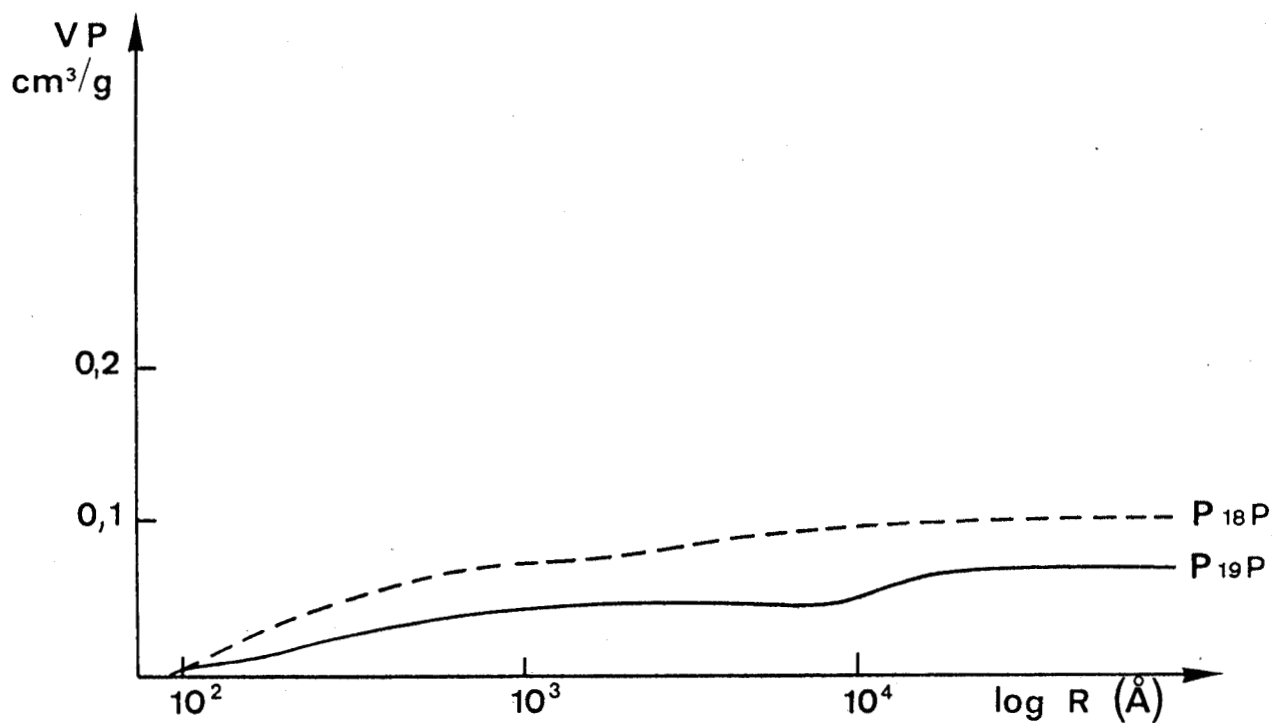


Figure 20 : Répartition des volumes poreux des terpolymères
D.V.B. styrène bromostyrène phosphinés P18P-P19P.

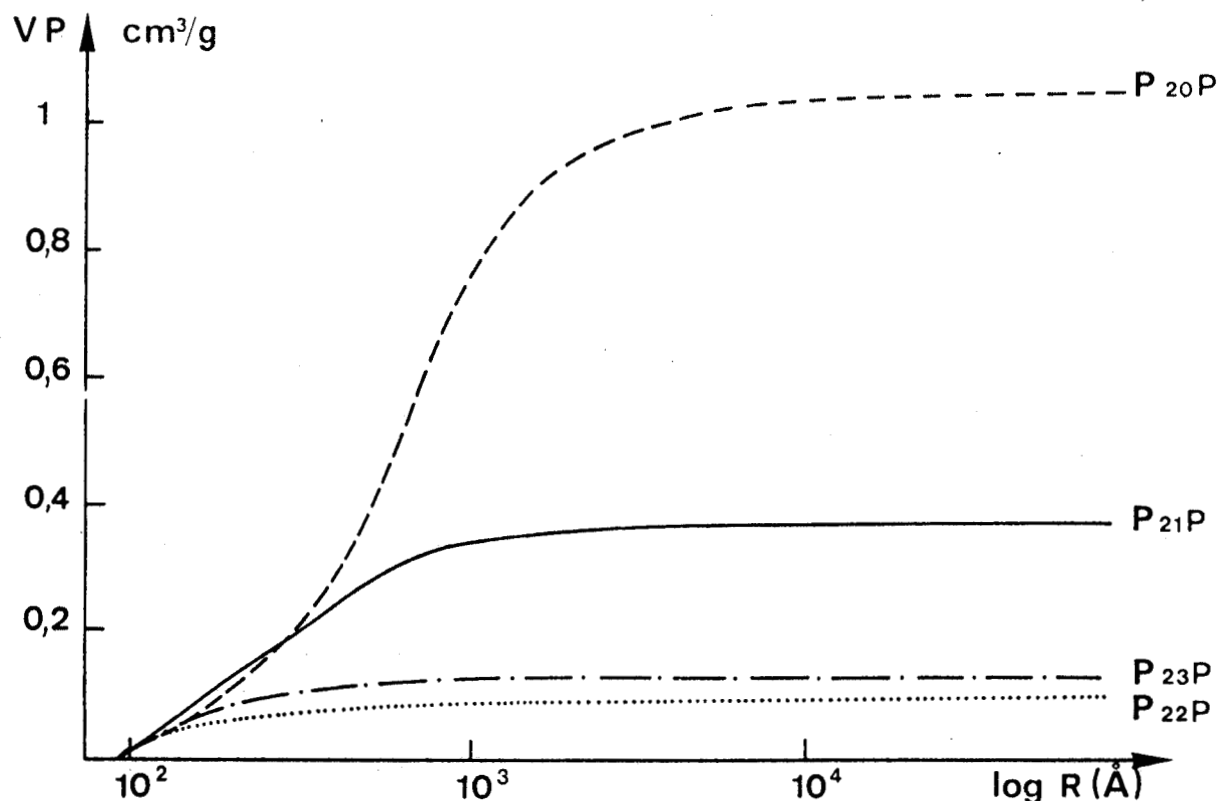


Figure 21 : Répartition des volumes poreux des terpolymères
D.V.B. styrène bromostyrène phosphinés P20P-P23P.

V - EVOLUTIONS TEXTURALES

Les évolutions de structures sont regroupées suivant le type de réactions envisagées.

1) COPOLYMERES CHLOROMETHYLES PUIS PHOSPHINES

Ces copolymères présentent une surface spécifique faible, de ce fait on ne considère que l'évolution du volume poreux et la répartition de ce volume poreux.

11) Evolution du volume poreux

Support	VP avant réactions	VP après chlorométhylation	VP après phosphination
(1) P4	0,50	0,43	0,411
(2) P5	0,243	0,211	0,221
(2) P6	0,199	0,169	0,090
(2) P7	0,069	0,062	0,060
(2) P8	0,18	0,163	0,081

(1) Porogène précipitant (heptane)

(2) Porogène macromoléculaire

Tableau 9 : Evolution du volume poreux après fonctionnalisation.

La figure 22 nous donne l'évolution de la répartition des volumes poreux en fonction des réactions pour l'échantillon P8. Pour les terpolymères non fonctionnalisés, on observe généralement deux zones distinctes de porosité :

- Macropores (5000 à 10000 Å)
- Pores intermédiaires (400 à 500 Å)

Lors de la réaction de chlorométhylation, on retrouve les macropores, par contre on observe une plus grande dispersité dans la zone des pores intermédiaires, cette zone s'étale alors de 100 à 500 Å, en même temps que cette dispersité, on a une légère diminution du volume poreux.

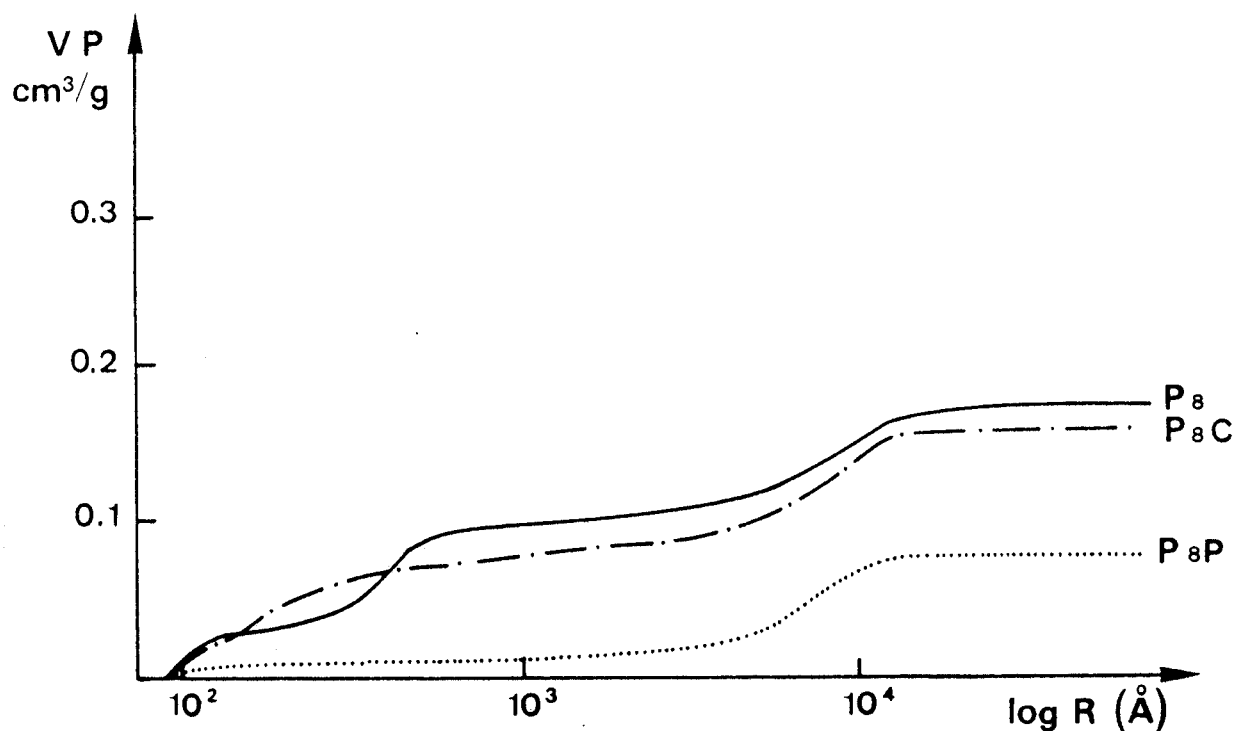


Figure 22 : Répartition des volumes poreux en fonction des réactions de fonctionnalisation - Polymère P8.

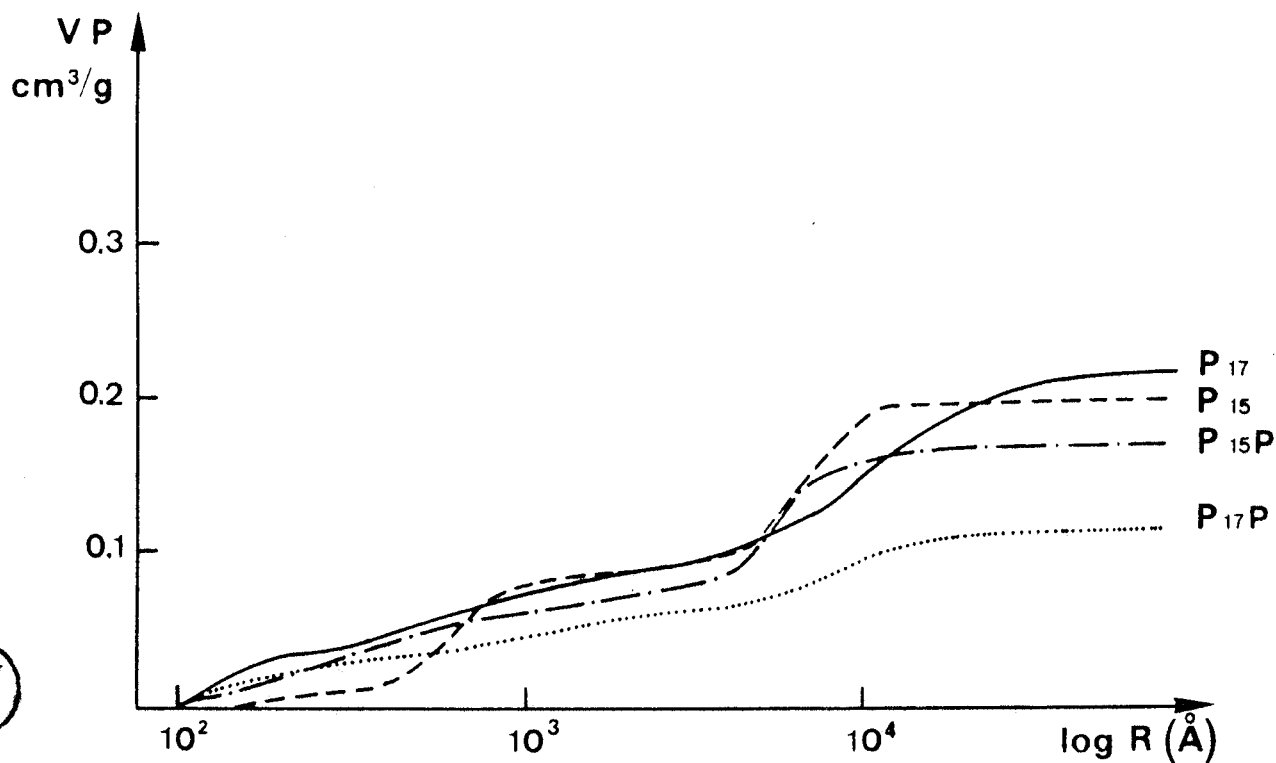


Figure 24 : Evolution du volume poreux pour les supports P15 et P17 après réaction de phosphination.

La réaction de phosphination fait quant à elle disparaître en majeure partie cette zone de porosité.

Les supports P5 et P7 subissent peu de variations, ils sont constitués en majeure partie de grands pores (pores $> 1000 \text{ \AA}$), on trouve peu de pores intermédiaires (500 \AA de diamètre) et l'on a peu d'évolution.

12) Etude de l'évolution en Infra-rouge

Des études infra-rouge ont été effectuées sur le support P8 avant et après chlorométhylation puis après phosphination. Ces études infra-rouge ont pour but d'évaluer le pourcentage de doubles liaisons vinyliques qui n'ont pas réagi lors des différentes réactions post polymériques (26). Le taux de doubles liaisons diminue lors des réactions post polymériques. Cette constatation a d'ailleurs été soulignée par H. JACOBELLI (19) qui attribue cette diminution à des réticulations supplémentaires dues aux conditions expérimentales. La figure 23 nous donne l'allure générale du spectre infra-rouge obtenu dans le cas du polymère non fonctionnalisé.

Les bandes observées sont :

- 1630 cm^{-1} vibration de valence due aux groupements vinyliques pendants.
- 1608 cm^{-1} cette bande est due aux noyaux benzéniques ($\nu \text{ C-C}$ et $\delta \text{ C-H}$)
- 1585 cm^{-1} cette bande est due aux vibrations de valence des doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ du noyau benzénique.
- 1510 cm^{-1} bande caractéristique des noyaux benzéniques para disubstitués.
- 1490 cm^{-1} cette bande est caractéristique des vibrations de valence des doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ des noyaux benzéniques.

Deux bandes sont caractéristiques des doubles liaisons $\text{C} = \text{C}$ des noyaux benzéniques (1585 cm^{-1} et 1490 cm^{-1}), ces deux bandes peuvent être choisies comme étalon interne. Si l'on compare les deux bandes entre elles, on constate que leur rapport reste constant (tableau 10) dans les différents spectres réalisés. La bande à 1490 cm^{-1} est prise comme

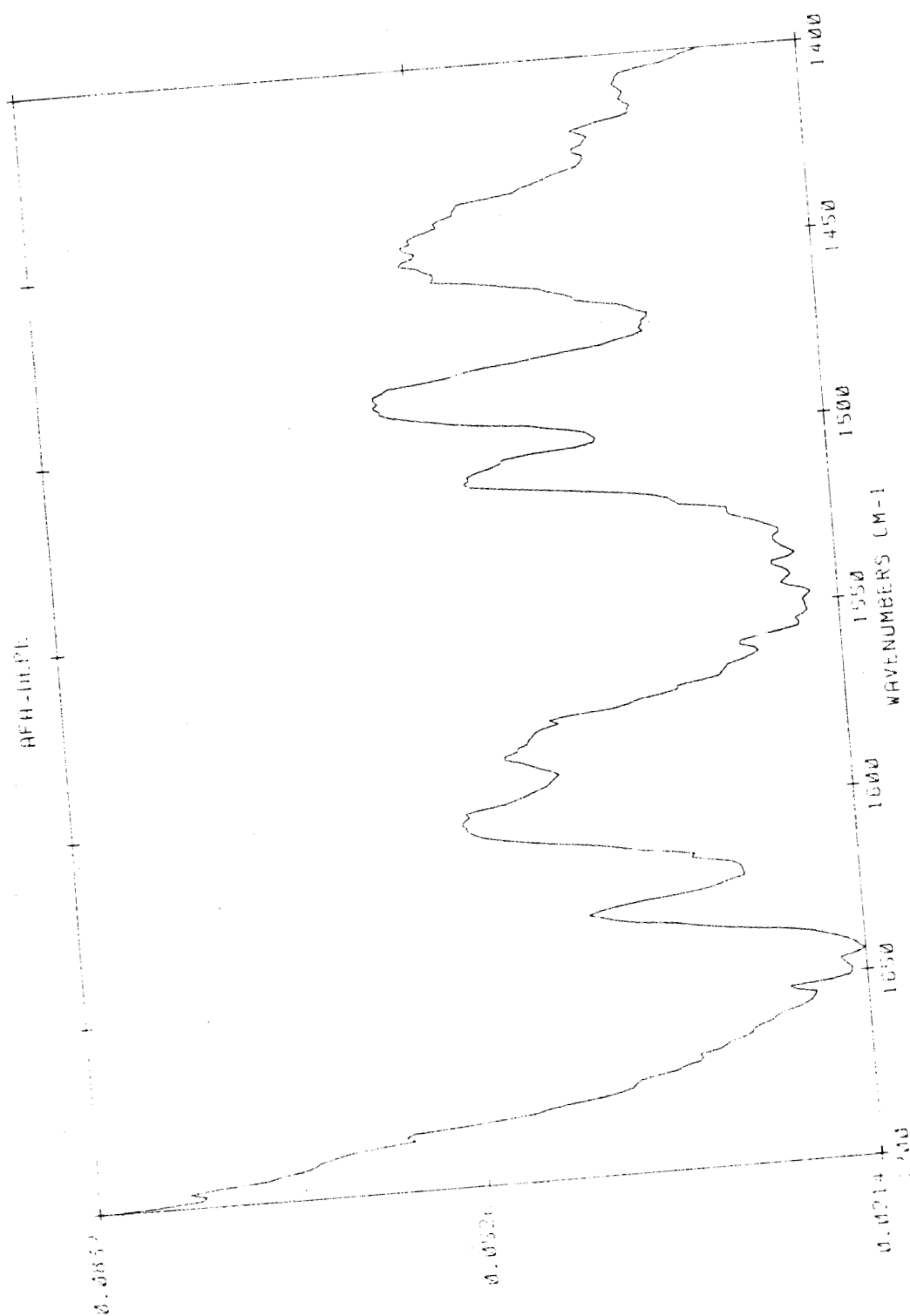


Figure 23 : Spectre Infra Rouge du support P8 - Absorbance en fonction de la longueur d'onde.

étalon pour évaluer l'évolution des liaisons vinyliques pendantes.

Supports	P8	P8 chlorométhylés		P8 phosphinés
		En surface	En coupe	
A 1585 A 1489	0,824	0,807	0,792	0,791
A 1630 A 1490	0,682	0,484	0,521	0,14
% fonctions vinyliques	100	71,0	76,4	20,5

A : Absorbance

Tableau 10 : Résultats infra-rouge des supports P8 lors de la fonctionnalisation.

On observe une diminution des doubles liaisons pendantes du DVB lors des fonctionnalisations, on note toutefois une petite différence entre la surface et l'intérieur des billes pour le support chlorométhylé. Ces résultats nous confirment que l'on a bien eu des réactions de post-réticulation.

13) Etude de l'évolution texturale en fonction du taux de fonctionnalisation

Polymère	% DVB	% Porogène	VP			Taux Cl	Taux PØ ₂	R = $\frac{PØ_2}{Cl} \times \frac{100}{\%}$ corrige
			Avant	+ Cl	+ PØ ₂			
(1) P4	20	45	0,50	0,43	0,411	0,89	0,266	30,1
(2) P5	15	10	0,243	0,211	0,221	0,40	0,09	22,5
(2) P6	30	10	0,199	0,169	0,073	0,96	0,17	17,9
(2) P7	40	5	0,069	0,062	0,060	0,32	0,06	18,8
(2) P8	40	10	0,18	0,163	0,081	1,6	0,34	21,2

(1) Heptane

(2) Porogène macromoléculaire

Tableau 11 : Evolutions en fonction du taux de fonctionnalisation.

$R = \frac{P\emptyset_2}{Cl}$ corrigé : C'est le pourcentage du rapport de phosphination sur la chlorométhylation rapporté à lg de polymère de départ.

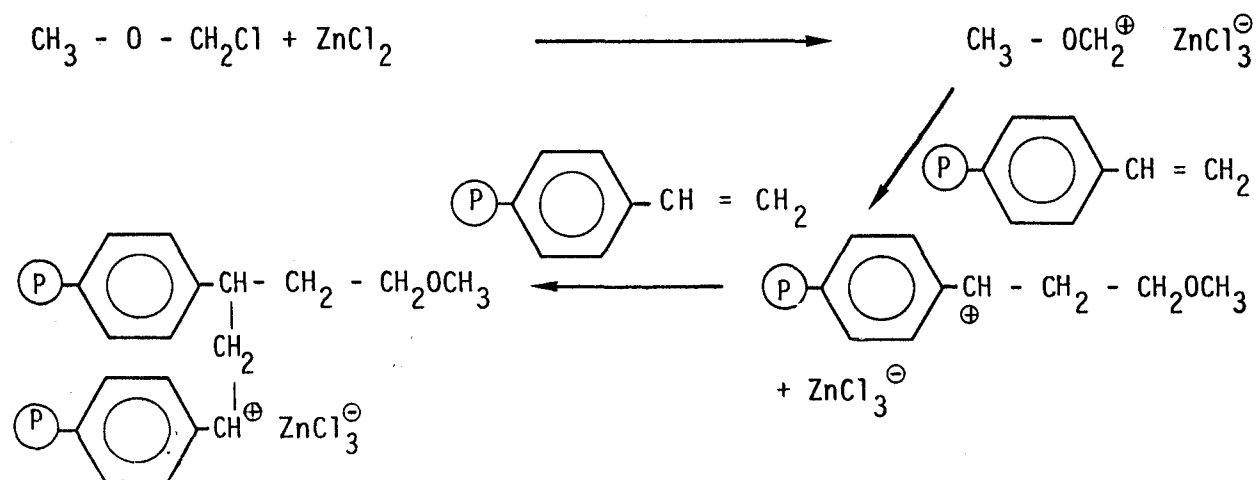
Dans ce tableau, l'on constate que les polymères préparés en présence de porogène macromoléculaire (P5 à P8) ont un rapport phosphination sur chlorométhylation sensiblement identique mais beaucoup plus faible que dans le cas du support préparé en présence de porogène précipitant (P4).

Dans une même série, l'on observe une plus faible chute de porosité lorsque le taux de fonctionnalisation reste faible (P5 et P7).

Les supports préparés en présence du même taux de porogène macromoléculaire (10%), supports P5, P6 et P8, en même temps que l'on observe une augmentation du taux de DVB, on a une augmentation du taux de fonctionnalisation, dans ce cas, il paraît probable que les doubles liaisons pendantes, interviennent dans les différents processus de fonctionnalisation.

14) Conclusion

Comme nous le montre l'étude infra-rouge, on a, lors de la réaction de chlorométhylation, des réactions de post-polymérisation. Ces réactions sont certainement dues à la formation de centres cationiques créés par l'action de l'éther chlorométhyle avec l'acide de Lewis présent :



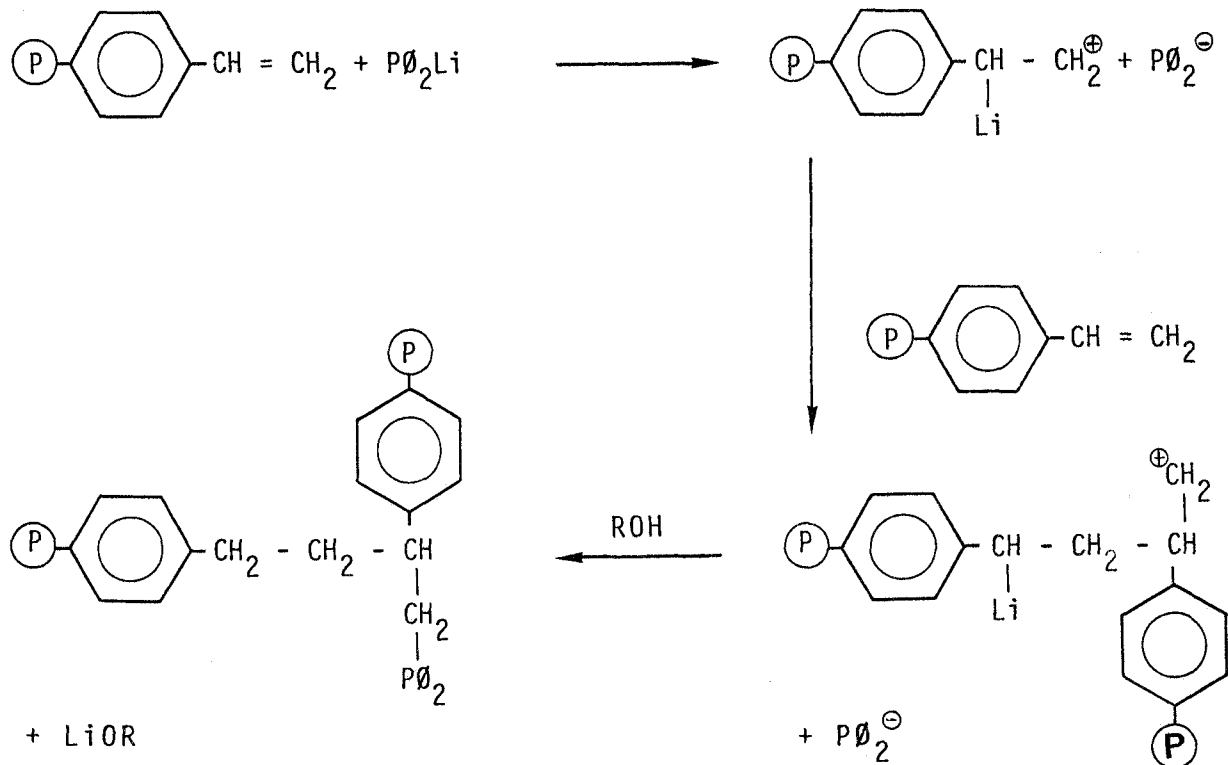
La chute du volume poreux est principalement observée dans la zone des pores de taille moyenne (500 Å). Ces évolutions de textures sont principalement dues, comme le montrent les répartitions des volumes poreux et la microscopie électronique, à une agglomération des microsphères.

Le solvant utilisé (dichlorométhane) a un pouvoir gonflant qui se manifeste par une expansion du volume des microsphères situées à l'intérieur d'une bille. Ces microsphères doivent gonfler et augmenter de volume jusqu'à supprimer tout ou partie de l'espace libre existant entre elles c'est à dire les pores intermédiaires. A ce moment-là, des réticulations inter microsphères peuvent avoir lieu (voir Infra rouge). Dès que l'on se replace dans les conditions initiales (soxhlet au méthanol), l'on ne retrouve plus les structures initiales, les microgels sont figés entre-eux et l'on diminue la taille voire l'on supprime des pores intermédiaires.

En ce qui concerne la réaction de phosphination, on observe encore une chute très importante des groupements vinyliques (voir infra rouge), accompagnée d'une baisse très importante du volume poreux, cette baisse étant observée aussi dans la zone de porosité intermédiaire.

Des réactions de post-polymérisation peuvent avoir lieu, elles sont aussi favorisées par la formation de centres cationiques dès que l'on se trouve en présence de la diphenyl phosphine lithium.

En exemple, on peut citer :



Comme le fait remarquer B.N. KOLARZ (27-28) l'utilisation de différents solvants font varier la texture du support. Lorsque le solvant a un pouvoir solvatant important, l'on observe une augmentation de la surface spécifique et une diminution du volume poreux.

Supports	A(CH ₂ Cl ₂)	A(THF)
P5C	0,735	1,185
P6C	0,816	1,07
P7C	1,97	2,63
P8C	0,93	1,21

Tableau 12 : Etude comparative d'adsorption de solvant des divers supports chlorométhylés avec le dichlorométhane et le THF.

Remarque : A est défini comme étant le rapport du volume de solvant retenu dans les pores divisé par le volume poreux déterminé au porosimètre à mercure. Le volume de solvant retenu est déterminé par pesées successives en fonction du temps.

On constate que le dichlorométhane occupe les pores du support et n'a qu'un faible pouvoir gonflant, quant au THF, il occupe un volume plus important, les pores sont bien occupés et de plus il a un pouvoir gonflant important.

Ces réticulations complémentaires sont d'autant plus faciles que le solvant utilisé (tétrahydrofurane) a un pouvoir gonflant supérieur à celui du dichlorométhane (tableau 11). On a dans ce cas augmentation maximum du volume des microsphères, on observe une réticulation pratiquement totale, la masse des microsphères est alors noyée, on a une disparition presque totale des pores intermédiaires, ce qui contribue à une chute importante du volume poreux.

2) REACTION DE PHOSPHINATION

21) Réaction de phosphination sur les terpolymères P15 à P19

Ces terpolymères sont préparés en présence de porogène macromoléculaire.

211) Volume poreux

Les résultats sont regroupés dans le tableau 13 et la figure 24. L'on constate dans la majeure partie des supports une nette diminution du volume poreux.

Dans le cas du terpolymère P15, on observe une distribution des pores en deux zones bien distinctes, après fonctionnalisation, la diminution du volume poreux est pour la majeure partie due à la zone

de porosité intermédiaire, et comme pour les exemples précédents, (chlorométhylation puis phosphination), on n'observe plus cette zone nette de porosité, des pores plus petits apparaissant au détriment des pores intermédiaires. Pour les quatre autres cas, l'évolution des volumes poreux est moins nette quant à sa répartition.

Support	Avant	Après
P15	0,197	0,172
P16	0,144	0,117
P17	0,221	0,119
P18	0,198	0,118
P19	0,193	0,075

Tableau 13 : Evolution du volume poreux après phosphination.

212) Microscopie électronique

Des études en microscopie électronique ont été réalisées sur les supports P15 et P17 avant et après phosphination. Les photos obtenues pour ce support P15 n'étant pas de bonne qualité, seules celles sur le support P17 seront prises en compte.

Sur les photos 1 et 2 (support avant phosphination), on observe une structure nette formée de macrosphères de l'ordre de 3 microns; entre ces macrosphères, on observe des pores de l'ordre de 1 micron, ce qui correspond aux macropores cités précédemment. A la surface des macrosphères (photo 2), on peut observer des microsphères de l'ordre de 0,2 à 0,3 micron, ce sont ces microsphères qui sont responsables des pores intermédiaires.

Sur les photos 3 et 4 (support après phosphination), on observe toujours les macrosphères. Ces macrosphères semblent toutefois plus compactes (photo 4), l'on ne retrouve plus de microsphères, elles semblent noyées dans les macrosphères, de plus ces macrosphères (photo 3) sont moins séparées les unes des autres, la taille des pores diminuant par regroupement des macrosphères.

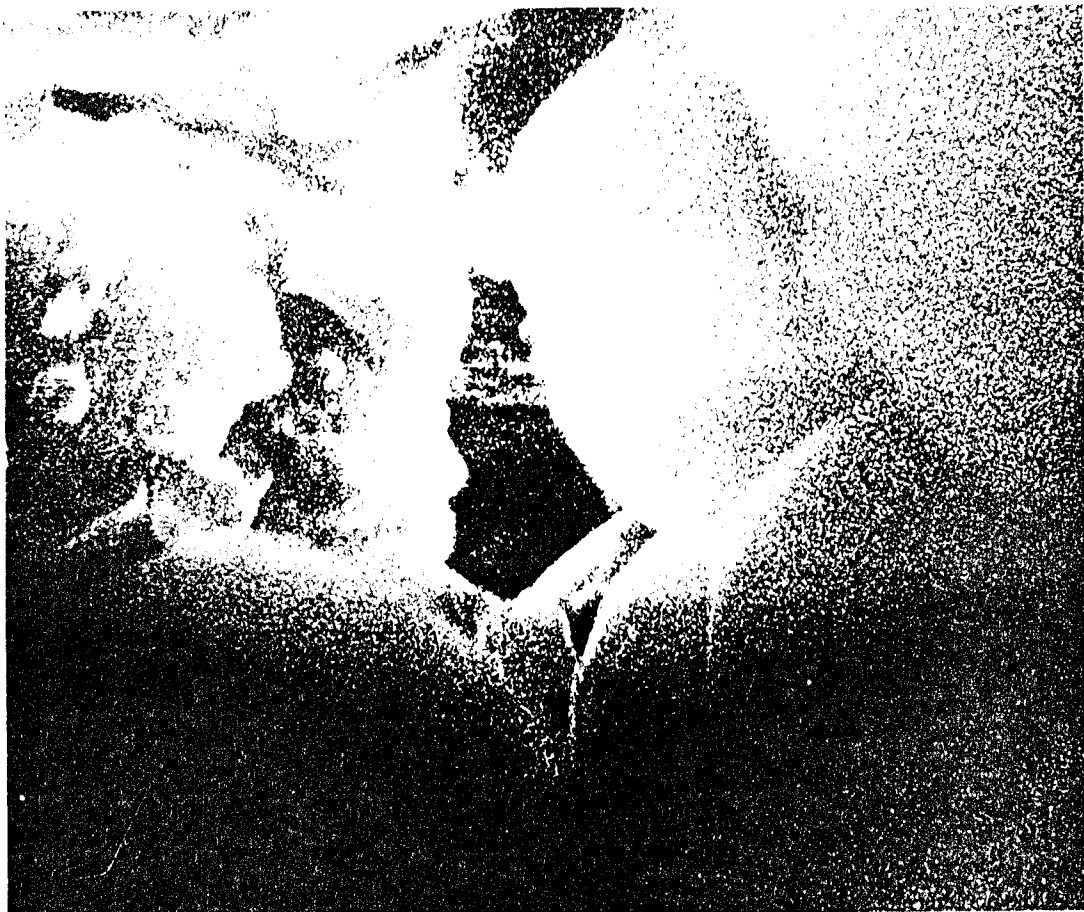


Photo 2 1 μ



Photo 1 10 μ

Support P17 avant phosphination
VP = 0,221 cm³/g S = 6,7 m²/g

BU
LILLE



Photo 4

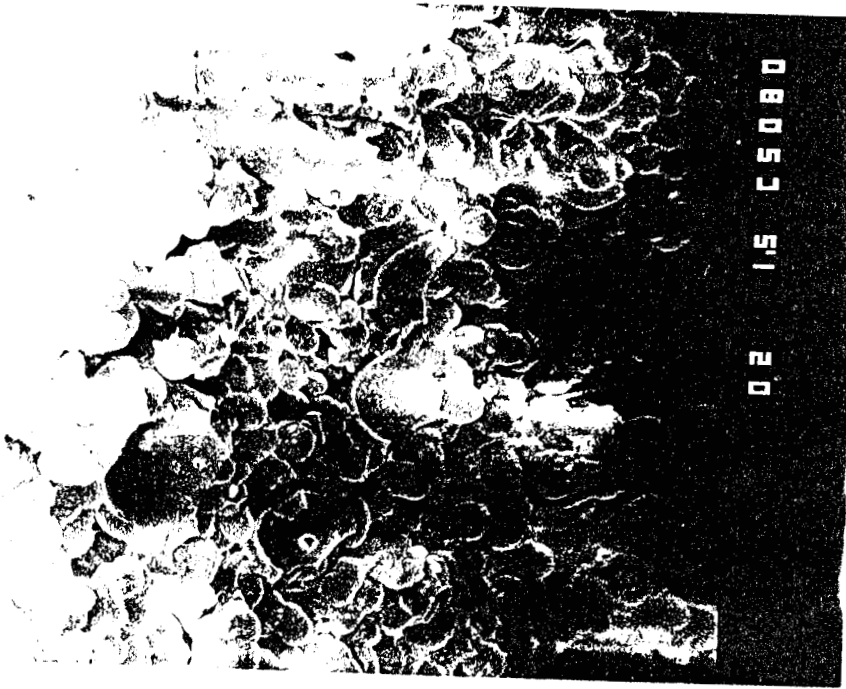


Photo 3
10 μ

Support P17P après phosphination
VP = 0,119 cm³/g S < 5 m²/g



213) Etude de l'évolution texturale en fonction du taux de fonctionnalisation

Polymère	% porogène	VP avant	VP après	Taux de Br	Taux de P ϕ_2	$R = \frac{P\phi_2}{Br \text{ corrigé\%}}$
(1) P15	10	0,197	0,172	1,02	0,35	34,4
(2) P16	5	0,144	0,117	1,07	0,33	30,8
(2) P17	10	0,221	0,119	1,04	0,28	26,9
(2) P18	15	0,198	0,118	1,06	0,18	17,1
(2) P19	20	0,193	0,075	1,17	0,23	19,7

(1) 30 % de DVB

(2) 40 % de DVB

Tableau 14 : Evolutions texturales en fonction du taux de phosphination.

Dans ce cas, le taux de phosphination est plus important mais aussi plus disparate, les résultats obtenus ne nous permettent pas d'apporter des conclusions entre la structure (% DVB, % Porogène et Volume poreux) et le taux de phosphination.

214) Conclusion

Comme dans le cas de la réaction de chlorométhylation puis de phosphination, on observe une chute importante du volume poreux, chute nette dans la zone des pores de taille moyenne (500 Å). Cette diminution de volume poreux est certainement due à des réactions de post réticulation comme dans le cas précédent, des études infra-rouge devraient être réalisées afin de confirmer cette hypothèse.

22) Réactions de phosphination sur terpolymères P20 à P23

Dans ce cas, les terpolymères sont préparés en présence de porogène précipitant : heptane.

221) Evolution de VP et de S

Les résultats sont regroupés dans le tableau 15 et les figures 25 et 26.

Support	Avant phosphination		Après phosphination	
	VP cm ³ /g	S m ² /g	VP cm ³ /g	S m ² /g
P20	0,976	58	1,06	85,6
P21	0,471	204	0,371	167
P22	0,165	44	0,094	38,6
P23	0,141	229	0,137	238

Tableau 15 : Evolutions texturales après phosphination des supports P20 à P23.

Suivant le support considéré, on observe des évolutions différentes. On a une diminution du VP et de S dans 2 cas (P21 et P22) par contre on a une augmentation des caractéristiques texturales pour le support P20, pour le cas du support P23, on observe peu d'évolution.

- Support P20

Il est préparé avec un taux de DVB égal à 15 %, il est donc situé en dehors de la zone dite macroporeuse (par analogie avec les copolymères STy-DVB. La structure est principalement constituée de pores intermédiaires et de grands macropores. La phosphination entraîne une augmentation du volume poreux principalement dans la zone des macropores.

- Support P21 et P22

Ces supports de par leur constitution se situent dans le domaine macroporeux ; ils sont constitués de microgels séparés par des pores intermédiaires (50 à 500 Å). Pour ces deux supports, on observe une diminution du volume poreux, cette diminution est nette principalement dans la zone 90 à 200 Å.

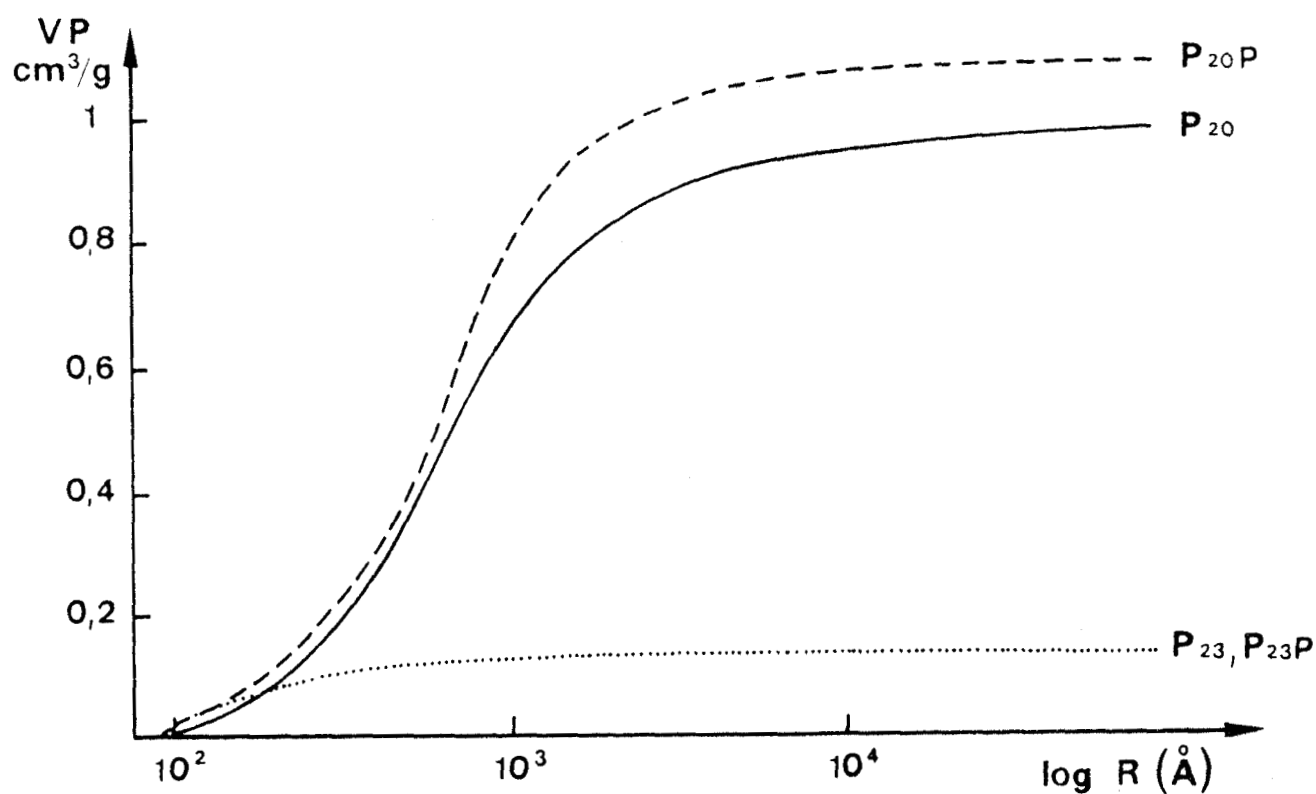


Figure 25 : Evolution de la répartition du volume poreux lors de la réaction de phosphination pour les supports P20 et P23.

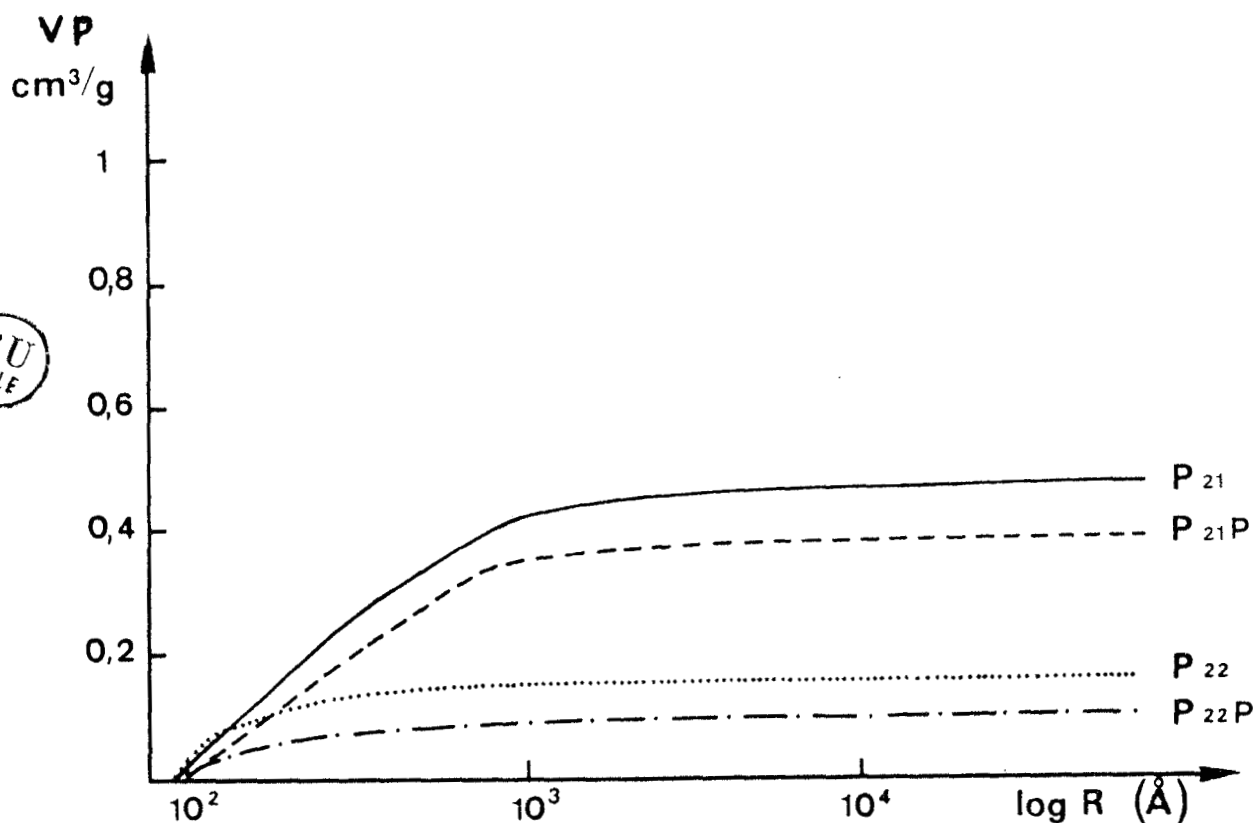


Figure 26 : Evolution de la répartition du volume poreux lors de la réaction de phosphination pour les supports P21 et P22.

BU
LILLE

- Support P23

Ce support synthétisé avec 40 % de DVB et 35 % de porogène est constitué d'une double distribution de pores : micropores entre les particules noyaux et pores intermédiaires entre les microsphères. On n'observe pas de variation des paramètres structuraux.

222) Microscopie Electronique

Les photos 5 et 6 nous montrent l'aspect extérieur d'une bille de copolymère avant et après phosphination pour le support P21. La sensibilité de l'appareil ne nous a pas permis d'atteindre des grossissements supérieurs. L'on n'observe pas de différence nette de structure, les variations susceptibles d'être observées en microscopie électronique nécessitant un grossissement 10 fois plus important.

223) Evolution texturale en fonction du taux de fonctionnalisation

Polymère	% DVB	% Porogène	$\bar{r} \text{ \AA}$ avant	$\bar{r} \text{ \AA}$ après	$P\phi_2$	$R = \frac{P\phi_2}{Br}$ corrige %
P20	15	50	336	276	0,48	40
P21	30	40	46,2	44,4	0,28	23,4
P22	20	35	75,3	49	0,28	23,4
P23	40	35	12,3	10,7	0,23	19,7

Tableau 16 : Evolution en fonction du taux de phosphination.

On observe une diminution du taux de phosphination en même temps qu'une diminution du rayon moyen des pores, ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'on a une meilleure accessibilité des sites dès lors que la taille des pores permet une meilleure diffusion.

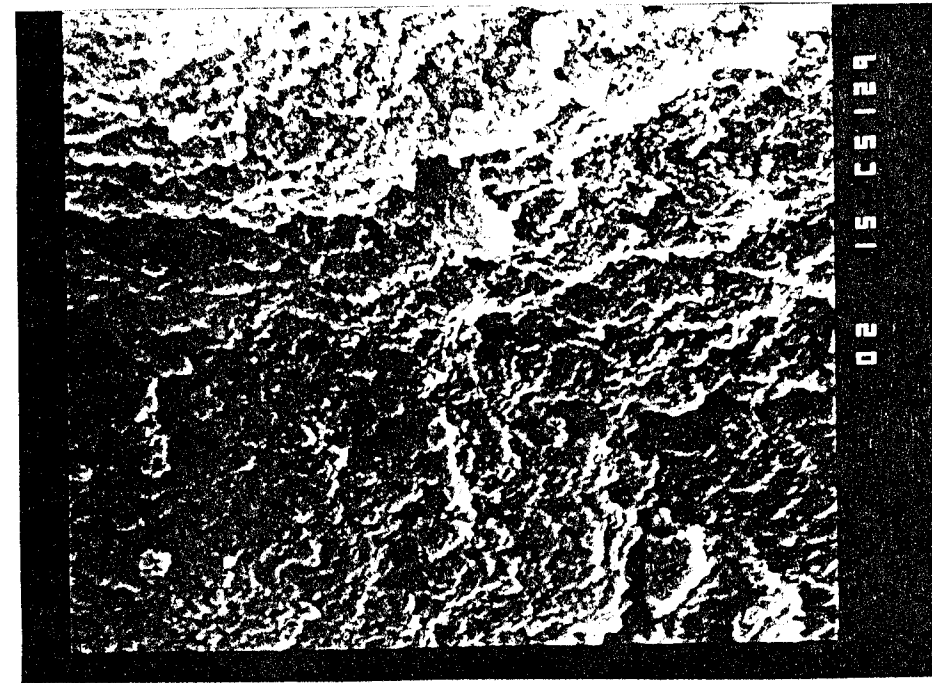


Photo 5 $\overbrace{\hspace{1cm}}^{1 \mu}$

Support P21 avant phosphination
VP = 0,471 cm³/g S = 204 m²/g

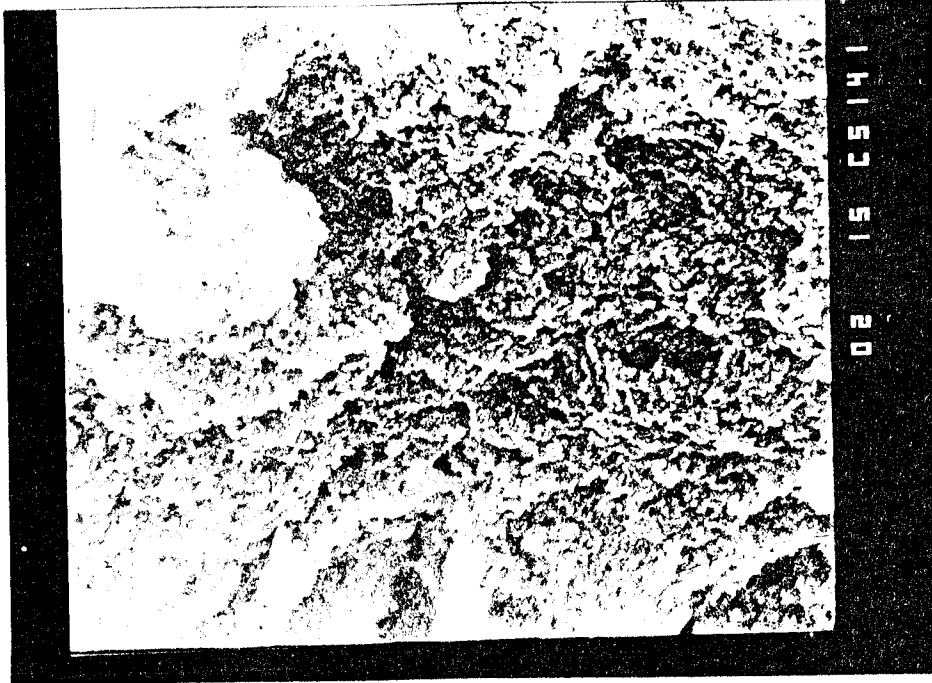


Photo 6 $\overbrace{\hspace{1cm}}^{1 \mu}$

Support P21 après phosphination
VP = 0,371 cm³/g S = 167 m²/g

224) Conclusion

Suivant les supports, on observe différents cas, à taux de DVB faible (P20, 15 % DVB) il y a peu de réactions de postréticulation (peu de vinyls pendants), le volume poreux sera peu affecté. Par contre, dans les autres cas, la réaction de postréticulation pourra avoir lieu, pour les supports P21 et P22, supports possédant de nombreux pores intermédiaires, les réticulations intra microsphères pourront avoir lieu, ce qui entraînera une diminution du volume poreux. Pour le support P23, nous sommes en présence d'un support possédant de nombreux micropores, les particules noyaux sont très denses, ce qui ne permet plus, ou très peu, à l'agent gonflant de pénétrer à l'intérieur des microsphères, le gonflement n'a plus d'action, ni sur le volume de la bille, ni sur les caractéristiques texturales du copolymère.

C O N C L U S I O N

Au cours de la première partie de ce mémoire, l'on a fait une énumération des différents copolymères synthétisés en vue de leur utilisation comme supports de catalyseurs. Comme nous n'avions pas d'idée bien précise sur le choix du support du point de vue textural pour les différentes études catalytiques envisagées, l'on a synthétisé des supports de texture très différente, notamment en jouant sur le choix de l'agent porogène et à une autre échelle, sur les quantités de porogène et d'agent réticulant.

Le choix des monomères a été, lui, plus délicat, les premiers essais catalytiques nous guidant plus ou moins. Les supports à base de styrène et de DVB ont été synthétisés, ceux-ci pouvant par la suite être fonctionnalisés. D'autres copolymères à base de monomères fonctionnels ont été synthétisés notamment des copolymères 4 vinyl pyridine DVB et des terpolymères bromostyrène-styrène-DVB.

Afin de pouvoir utiliser ces supports en catalyse, certains supports ont dû être fonctionnalisés en une ou deux étapes. Ces fonctionnalisations ne sont pas toujours très faciles à réaliser et ont nécessité des méthodes de travail rigoureuses.

Dans chaque série de supports préparés, l'on a essayé de mettre en évidence l'influence d'un seul paramètre (volume poreux, surface spécifique, nombre de fonctions). Comme on le montre dans le dernier paragraphe, le choix du paramètre peut être très controversé, après les différentes réactions postpolymériques, du fait des évolutions texturales possibles.

- (1) H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN et A. GUYOT,
J. Appl. Polym. Sci. 23, 927 (1979)
- (2) FARALL M.J., FRECHET J.M.J.
J. Org. Chem. 41, 3877-3882 (1976)
- (3) J. LIETO, D. MILSTEIN, R.L. ALLBRIGHT, J.V. MINKIEWIEZ, B.C. GATES
Chemtech January 1983
- (4) Margaret BERNARD and Warren T. FORD
J. Org. Chem. USA 48, n° 3 326-332 (1983)
- (5) Steliana MAXIM, I.G. POINESCU, Stela DRĂGAN and M. DIMA
Revue Roumaine de Chimie 17, 8, 1437-1445 (1972)
- (6) PEPPER K.W., PAISLEY H.M. YOUNG M.A.
J. of Chem. Society 4097 (1953)
- (7) M.G. BLANC
Bull. Soc. Chim. 33, p. 313 (1923)
- (8) Robert E. BARRON and JAMES S. FRITZ
Reactive Polymers, 1 (1983) 215-226
- (9) B.O. COLEMAN, R.M. FUOSS
J. Am. Chem. Soc. 77, 5472 (1955)
- (10) F. REMY
Thèse Docteur ingénieur, Lille (1981), n° 270
- (11) R.M. FUOSS, M. WATANABE, B.D. COLEMAN
J. Polym. Sci. 48, 5, (1960)
- (12) J. MORCELLET-SAUVAGE, C. LOUCHEUX
Makrom. Chem. 176, 315, (1975)
- (13) K. ISSLEIB, W. SEIDEL
Z. Anorg. Allgew. Chem. 288 (1956)

- (14) CONAN J.
Thèse d'Etat, n° 76-7, Lyon (1976)
- (15) S. BRUNAUER, P.H. EMMET et TELLER
J. of Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- (16) L. MUTEAU, F. REMY, J.C. CARLU et C. CAZE
Eur. Polym. J. 20, 6, 595-598 (1984)
- (17) O.V. NE CHAYENA, M.V. TSILIPOTKINA, A.A. TAGER and T.P. NETIMENKO
Vysikomol, soyad. A 17, 10, 2347-2350, (1975)
- (18) A. DELSENY et G. SCHVEDECKER
B.I.S.T. Commissariat à l'énergie atomique n° 195 (1974)
- (19) H. JACOBELLI
Thèse d'Etat n° 76-30, Lyon (1976)
- (20) M. NEGRE
Thèse 3ème cycle n° 701, Lyon (1978)
- (21) M.C. MAILLARD-TERRIER, C. CAZE
Eur. Polym. J. 20, 2, 113-118 (1984)
- (22) T.K. BRUTSKUS, K.M. SALDODZA, M.A. FEDTSOVA, N.B. GALITSKAYA et I.G. STEBENEVA
Kolloïd. Zh. 36, 643 (1974)
- (23) H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN et A. GUYOT
Angew. Makromol. Chem. 80, 31-51 (1979)
- (24) W.L. SEDEREL et C.J. DE JONG
J. Appl. Polym. Sci., 1973, 17, 2835
- (25) C. DEPECKER, B. SOMBRET et P. LEGRAND
Analysis 13 (1985)
- (26) M. BARTHOLIN, G. BOISSIER et J. DUBOIS
Makromol. Chem. 182 2075-2085 (1981)

(27) B.N KOLARZ, P.P. WIECZOREK

Die Ang. Makro. Chemie 96 (1981) 201-214

(28) J. BALDRIAN, B.N. KOLARZ, H. GALINA

Coll. Czechoslovak Chemical Commu. Vol 46 (1981) 1675-1681


```
5 LOMEM: 16384
10 HIMEM: 36095:D% = 0: DIM C%(5),O%(5),D%(200): IF PEEK (36
    096) + PEEK (38252) < > 172 THEN PRINT CHR# (4)"BRUN
    QUICKI/O"
50 SLOT = 2: POKE 49212 + 256 * SLOT,184: POKE 36273,1: POKE 3
    6259,1
55 D# = CHR# (4): REM CTRL-D
60 HOME
70 PRINT "CEPROGRAMME PERMET DE REALISER LES"
80 PRINT "DIFFERENTS TESTS POUR REALISER UN BET."
90 PRINT
100 PRINT " 2 TESTS SONT A REALISER"
110 PRINT
120 PRINT TAB( 5);"1 -TEST DE LA CARTE ADALAB"
130 PRINT TAB( 5);"2 -TEST DE L'AMPLI POIDS"
140 PRINT TAB( 5);"3 -FIN DES TESTS"
150 PRINT
160 PRINT "SI VOUS DESIREZ EFFECTUER UN DE CES"
170 PRINT "TESTS TAPEZ LE NUMERO CORRESPONDANT"
180 INPUT B
190 ON B GOSUB 2000,3000,4000
200 GOTO 60
1900 REM TEST1
2000 REM TEST1
2001 HOME : PRINT : PRINT "POUR EFFECTUER LE TEST 1 METTRE LE
    "
2005 PRINT "CONTACTEUR SUR ADAMUX EN POSITION TEST"
2010 PRINT "EST-CE FAIT"
2015 PRINT : PRINT "SI OUI TAPEZ 0"
2020 INPUT A#
2025 IF A# < > "0" GOTO 2000
2030 PRINT D#;"RUN QUICKSAMPLE 1"
2040 RETURN
3000 REM AMPLI POIDS
3010 RELAY = 0
3020 CALL - 936
3030 NW = 1
3040 PRINT "REGLEZ LE ZERO PAR L'INTERME"
3042 PRINT "DIAIRE DU POTENTIOMETRE NOTE"
3044 PRINT "ZERO POIDS"
3050 POKE 33,6: POKE 32,34: POKE 34,1: POKE 35,6
3060 PRINT CHR# (27) CHR# (64)
3070 D% = 32767: & TO 1
3080 R = D%
3090 F = 4
3200 R = R - 1
3210 & TI1
3220 MUX0 = 128
3230 D% = MUX0 + RELAY: & P00
3240 & AI0,RELAY: & AI0,RELAY
3250 D%(RELAY) = (D%(RELAY) + 1.5) * (2000 / 2047) * F / 2
3260 PRINT D%(RELAY)
3280 IF D%(RELAY) = 0 GOTO 3300
3290 GOTO 3090
```

BET-1 SUITE

```
3300 NW = NW + 1
3310 IF NW < 50 GOTO 3090
3315 TEXT
3320 RETURN
4000 REM BET-2
4010 HOME
4020 VTAB 4
4030 PRINT "ETES VOUS PRETS A ACCUMULER": PRINT "O=OUI , N=NO
N ": INPUT A$
4040 IF A$ = "O" GOTO 4060
4050 GOTO 4070
4060 PRINT D$;"RUN BET-2"
4070 RETURN
```

ANNEXE - BET-2

```
5 LOMEM: 16384
10 HIMEM: 36095:D% = 0: DIM C%(5),O%(5),D%(280): IF PEEK (36
    096) + PEEK (36252) < > 172 THEN PRINT CHR# (4)"BRUN
    QUICKI/O"
50 SLOT = 2: POKE 49212 + 256 * SLOT,184: POKE 36273,1: POKE 3
    6259,1
55 D# = CHR# (4): REM CTRL-D
60 HOME
100 PRINT "POUR REALISER UN BET IL FAUT:": PRINT " 1- PESER
    L'ECHANTILLON": PRINT " 2- METTRE LA BALANCE A ZERO": PRINT
    " 3- DEGASER L'ECHANTILLON": PRINT " 4- INTRODUIRE L'
    AZOTE"
105 PRINT " 5- REALISER LES CALCULS ET TRACER LA COURBE"
110 GET T
120 ON T GOSUB 200,500,1000,2000,3000
130 GOTO 60
200 REM PESEE DE L'ECHANTILLON
210 INPUT "ECHELLE DE LA CARTE ADALAB : ";F
220 INPUT "ECHELLE DE MESURE DU POIDS : ";E
230 INPUT "GAIN DE L'AMPLI POIDS : ";GP
270 HOME
280 PRINT "PESEE A VIDE"
290 GOSUB 5000
300 PV = 0
305 HOME
310 PRINT "PESEE DE L'ECHANTILLON": GOSUB 5000:PP = 0
320 PO = (PV - PP): PRINT D#;"PR#1": PRINT "POIDS DE L'ECHANTI
    LLON = ";PO;" MG": PRINT D#;"PR#0"
330 RETURN
500 REM MISE A ZERO DE LA BALANCE
510 RELAY = 0:MUXO = 128: CALL - 936:NW = 1: PRINT "REGLEZ LE
    ZERO PAR L'INTERME": PRINT "DIAIRE DU POTENTIOMETRE NOTE
    ": PRINT "ZERO POIDS"
520 POKE 33,6: POKE 32,34: POKE 34,1: POKE 35,6: PRINT CHR#
    (27) CHR# (64)
530 D% = 32767: & TO 1:R = D%
540 F = 4:R = R - 1
550 & T11: IF D% > R GOTO 550
551 D% = MUXO + RELAY: & P00
560 & A10,RELAY: & A10,RELAY
570 D%(RELAY) = D%(RELAY) * 2000 / 2048 * F / 2
580 PRINT D%(RELAY): IF D%(RELAY) < > 0 GOTO 540
585 NW = NW + 1: IF NW < 50 GOTO 540
590 TEXT : GOTO 60
1000 REM DEGASAGE
1010 INPUT "ECHELLE DE LA CARTE ADALAB : ";F
1020 INPUT "ECHELLE DE MESURE DU POIDS : ";E
1030 INPUT "GAIN DE L'AMPLI POIDS : ";GP
1040 HOME : PRINT "POIDS AVANT DEGASAGE": GOSUB 5000:PV = 0
1050 HOME : PRINT "VOUS REALISEZ MAINTENANT LE VIDE": GOSUB 5
    000:PP = 0
1060 PZ = (PP - PV):PO = PO - PZ: PRINT D#;"PR#1": PRINT "PERT
    E DE POIDS : ";PZ: PRINT "POIDS REEL DE L'ECHANTILLON : "
    ;PO: PRINT D#;"PR#0"
1070 RETURN
```

BET-2 SUITE

```
2000 REM PESEE DES ECHANTILLONS AVEC LE GAZ D'ADSORPTION
2005 INPUT "NOMBRE DE POINTS : ";N
2010 INPUT "ECHELLE DE LA CARTE ADALAB : ";F
2020 INPUT "ECHELLE DE MESURE DU POIDS : ";E
2030 INPUT "GAIN DE L'AMPLI POIDS : ";GP
2040 HOME ; INPUT "PRESSION INITIALE : ";PA:K = 0; FOR I = 1 TO
N; PRINT "POIDS AVANT INJECTION DU GAZ : "; GOSUB 5000:PV
(I) = 0
2050 HOME ; PRINT " VOUS INJECTEZ LA QUANTITE DE GAZ VOULUE "
; GOSUB 5000
2060 PP(I) = 0;U = PV(I) - PP(I);K = K + U;PP(I) = K
2070 INPUT "PRESSION LUE : ";P(I);P(I) = PA - P(I)
2080 PRINT D#;"PR#1"; PRINT "I = ";I; PRINT "PRISE DE POIDS :
";PP(I); PRINT "PRESSION INJECTEE : ";P(I); PRINT D#"PR#
0"
2090 NEXT
2100 RETURN
3000 REM CALCULS DES POINTS
3010 FOR I = 1 TO N
3020 X(I) = P(I) / PA
3025 PP(I) = PP(I) / 1000
3030 Y(I) = X(I) / PP(I) / (1 - X(I))
3040 NEXT
3050 PRINT D#;"PR#1"; PRINT "PRES ATM";PA; FOR I = 1 TO N: PRINT
X(I); PRINT Y(I); NEXT ; PRINT D#;"PR#0"
4000 REM CALCULS DE COURBE
4010 S1 = 0:S2 = 0:S3 = 0:S4 = 0:S5 = 0
4015 FOR I = 1 TO N
4020 S1 = S1 + X(I)
4030 S2 = S2 + X(I) * X(I)
4040 S3 = S3 + Y(I)
4050 S4 = S4 + X(I) * Y(I)
4060 S5 = S5 + Y(I) * Y(I)
4070 NEXT
4080 D = N * S2 - S1 * S1
4090 N1 = N * S4 - S1 * S3:P = N1 / D
4100 N2 = S2 * S3 - S1 * S4:O0 = N2 / D
4110 D2 = N * S5 - S3 * S3:P2 = N1 / D2
4120 R = SGN (P) * (P * P2) ^ (.5)
4130 PRINT D#;"PR#1"; PRINT
4140 PRINT "PENDE = ";P
4150 PRINT
4160 PRINT "ORDONNEE A L'ORIGINE= ";O0
4170 PRINT ; PRINT "COEFFICIENT DE CORREL.= ";100 * R;"%"
4180 PRINT D#;"PR#0"
4190 PRINT ; PRINT ; PRINT ; PRINT
4200 REM CALCUL DE X MAXI
4210 A = X(1)
4220 FOR I = 2 TO N
4230 IF X(I) < A GOTO 4250
4240 A = X(I)
4250 NEXT
4260 XM = A + (A * .1)
4300 REM Y MAX
4310 A = Y(1)
4320 FOR I = 2 TO N
4330 IF Y(I) < A GOTO 4350
4340 A = Y(I)
4350 NEXT
4360 YM = A + (A * .2)
```


BET-2 SUITE

```
4500 REM TRACE DU GRAPHE
4510 HGR
4515 HCOLOR= 3
4520 KX = 250 / XM
4530 KY = 159 / YM
4540 HPLOT 30,159 TO 279,159
4545 HCOLOR= 7
4550 HPLOT 30,159 TO 30,0
4560 FOR I = 1 TO N
4565 HCOLOR= 5
4570 HPLOT (X(I) * KX + 30),(YM - Y(I)) * KY
4580 NEXT
4590 VTAB (22)
4600 PRINT "YMAX = ";YM; TAB( 22)"XMAX = ";XM
4605 HCOLOR= 2
4610 HPLOT 30,(YM - 00) * KY TO 279,(YM - (P * XM + 00)) * KY

4620 S = 1 / (P + 00) * 6.02E23 * 16.2E - 20 / 28 / P0 / 1E -
03
4630 VTAB (23)
4640 PRINT "SURF. SPEC.= ";S
4650 PRINT D#;"PR#1"
4660 PRINT CHR# (9)"GDM"
4670 PRINT D#;"PR#0"
4675 TEXT
4680 RETURN
5000 REM PESEE
5010 RELAY = 0;MUX0 = 128; PRINT "DES QUE VOUS ETES PRETS TAPE
Z 1 "
5015 INPUT W; IF W < > 1 GOTO 5010
5020 H = 0; FOR J = 1 TO 5:D% = MUX0 + RELAY: & P00: & A10,REL
AY: & A10,RELAY:H = H + D%(RELAY): NEXT
5030 D%(RELAY) = H / 5:Q = D%(RELAY) * 2000 / 2048 * F / 2 / G
F / E
5040 PRINT "POIDS : ";Q
5050 PRINT "ETES-VOUS SATISFAIT ? (N'oubliez pas que la balan
ce pese 20 mg au maximum) "
5060 PRINT "SI OUI TAPEZ 0 ": INPUT Z#: IF Z# < > "0" GOTO 5
010
5070 RETURN
```

2 E M E P A R T I E

ETUDE DE LA REACTION DE FISHER-TROPSCH

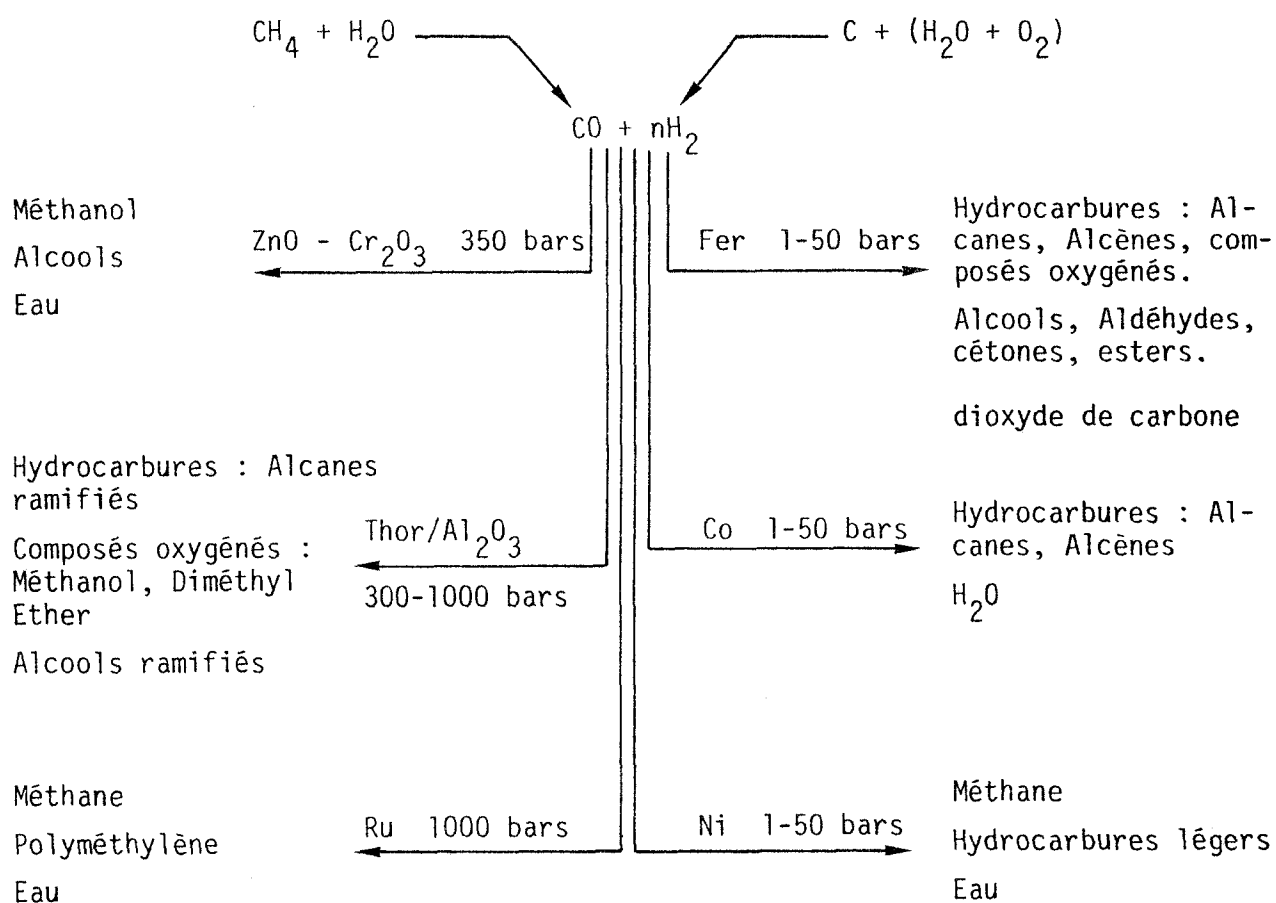
I N T R O D U C T I O N



L'épuisement des réserves mondiales en pétrole et le renchérissement des carburants et des produits de base de la chimie organique ont conduit les grandes sociétés chimiques mondiales à lancer de vastes programmes de recherche sur la valorisation du monoxyde de carbone. En effet, ce composé peut être obtenu à partir de sources diverses : gaz, sables bitumeux, charbon (gazéification), biomasse etc... La valorisation de cet oxyde de carbone peut être réalisée suivant deux voies (1) :

- Le monoxyde de carbone constitue la seule source de carbone
- Le monoxyde de carbone, en combinaison avec d'autres molécules à base de pétrole, est utilisé dans la synthèse industrielle d'alcools, d'aldehydes et d'acides.

La conversion directe du gaz de synthèse conduit, selon la nature des catalyseurs employés aux hydrocarbures et aux alcools (2), ces résultats sont regroupés dans la figure suivante :



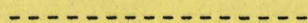
Réactions de conversion directe du gaz de synthèse : Méthanisation, méthanolisation et réaction de Fisher-Tropsch (d'après Tkatchenko).

L'étude catalytique que nous avons entreprise concerne l'hydrogénation du monoxyde de carbone par la synthèse Fisher-Tropsch (3). Ce procédé et ses variantes donnent une large gamme d'hydrocarbures (C1-C30) ; il est actuellement encore exploité industriellement par l'Afrique du Sud (Sasol II et III) (4,5).

Récemment au sein des laboratoires de chimie organique appliquée dirigé par M. le Professeur F. PETIT en collaboration avec le laboratoire du Professeur M. BLANCHARD à Poitiers, un nouveau type de catalyseur au cobalt ou au fer a été mis au point (6,7). Ces catalyseurs du type Ziegler (12) conduisent à un mélange d'alcanes et d'alcènes légers dans la gamme C1 à C6 avec une sélectivité en oléfinessupérieure à 60 % contrairement aux catalyseurs de Fisher-Tropsch où l'on atteignait les C30.

Sur la base de ces travaux de ceux de M. SIMON (8) et de A. SOYEZ (9) une étude exploratoire en présence d'un support organique macromoléculaire a été entreprise. Des supports à base de divinyl-benzène-styrène et de divinyl-benzène-4 vinyl pyridine ont été retenus, le second par sa nature chimique pouvant servir d'agent complexant (4 vinyl pyridine). Des études en catalyse homogène supportée puis en hétérogène ont été entreprises afin de mettre en évidence l'apport bénéfique d'un support macromoléculaire poreux.

C H A P I T R E I



PARTIE EXPERIMENTALE

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1) RAMPE

Toutes les synthèses de catalyseurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et à azote (Azote U - Air liquide) (fig. 1).

2) DISPOSITIF GENERAL

L'installation générale comprend (fig. 2) :

- Un ballast Sotalem pouvant supporter une pression interne de 300 bars, d'une capacité de un litre munie d'un manomètre (0-400 bars), d'une pastille de sécurité (200 bars), d'une vanne d'entrée, d'une vanne de sortie des gaz (régulatrice-déetectrice de pression) et d'un clapet antiretour.

- Un réacteur homogène ou hétérogène

- Une série de pièges à eau, refroidis dans la glace

- Un dispositif de stockage (vase de Mariotte rempli d'eau sursaturée en chlorure de calcium) et de mesure de volume des gaz.

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

3) REACTEUR EN PHASE LIQUIDE AGITE : catalyseur soit "homogène" soit supporté sur résine : "homogène supporté"

Les essais d'hydrogénation du monoxyde de carbone sont réalisés sous pression, dans un autoclave en acier inoxydable Sotalem (fig. 3) de 100 ml de capacité, pouvant supporter une pression maximale de 200 bars, muni d'une soupape de sécurité (150 bars), d'un manomètre (0-200 bars), d'une tubulure susceptible d'être obturée par un bouchon type swagelok, de vannes d'entrées et de sorties des gaz, d'une prise d'échantillon liquide, d'un doigt de gant pour le capteur de température. L'agitation est assurée magnétiquement, le chauffage est quant à lui assuré par un four électrique.

4) REACTEUR HETEROGENE

On utilise un réacteur du type tubulaire à lit fixe (fig. 4). Il est constitué d'un tube inox (longueur 50 cm, diamètre intérieur

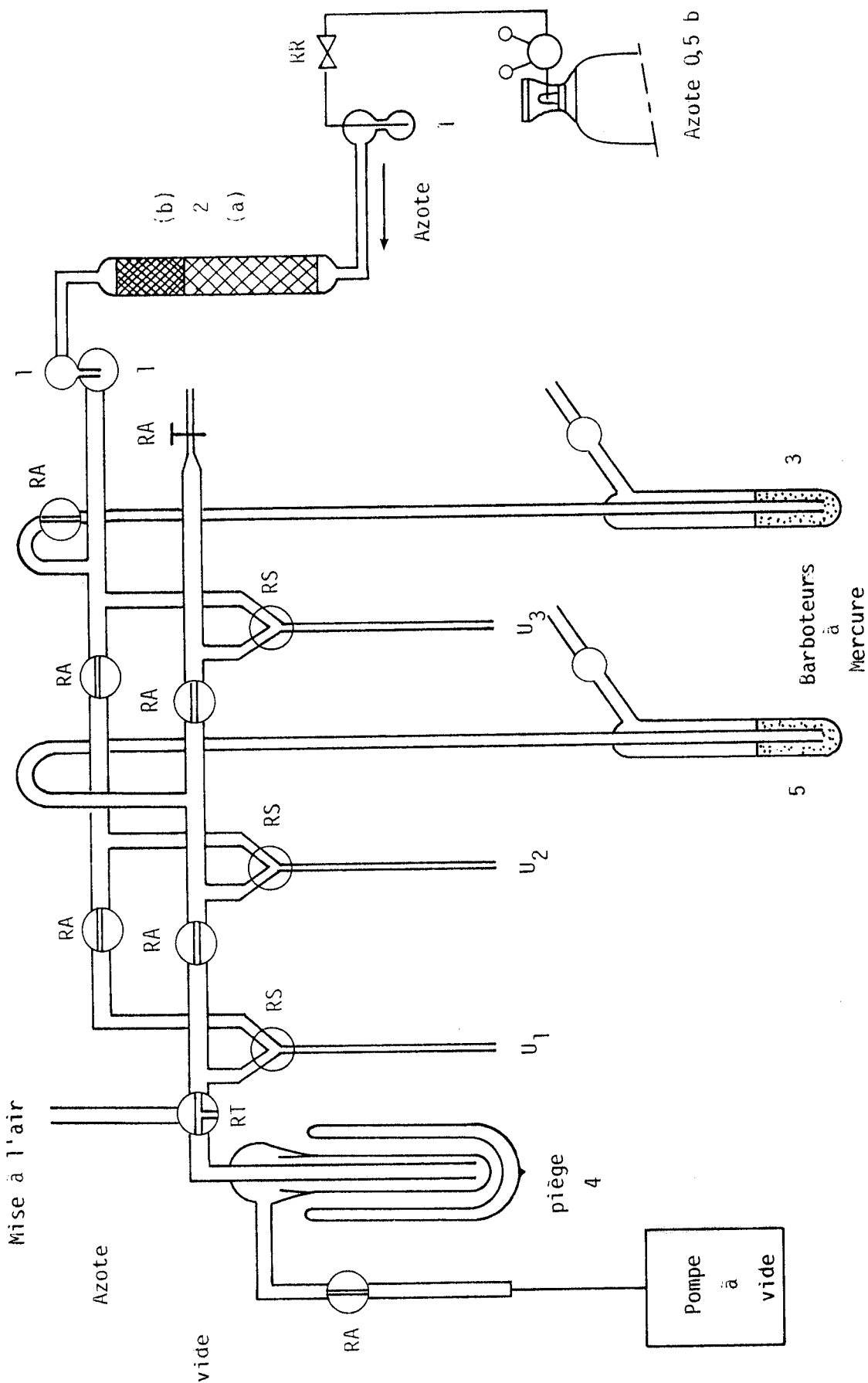
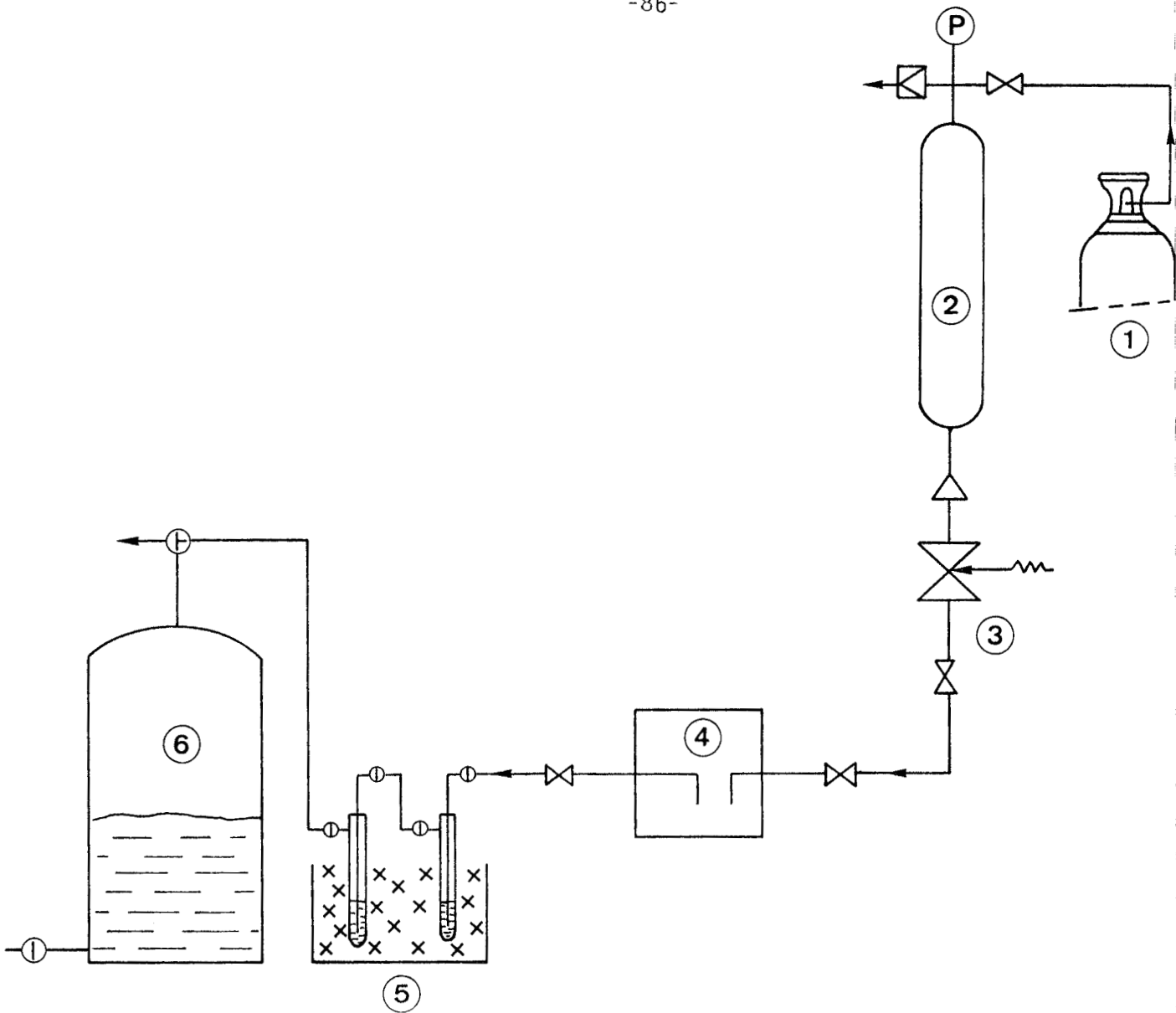


Figure 1 : Rampe mixte azote-vide

Figure 1 : Légende

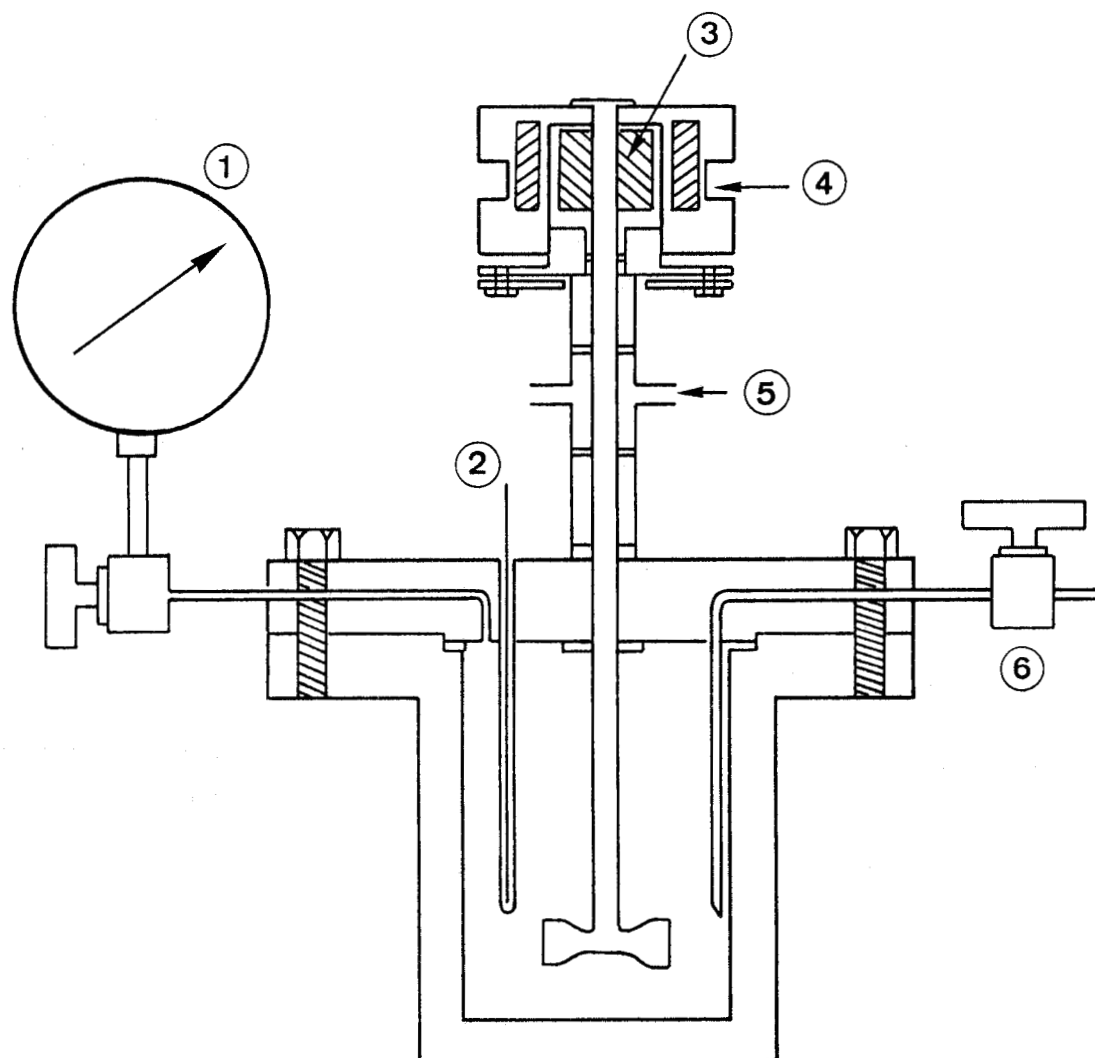
- 1 - Bulleur (huile de vaseline)
- 2 - Colonne desséchante
 - (a) tamis moléculaire 4 Å (Merck)
 - (b) gel de silice avec indicateur de saturation (Prolabo)
- 3 - Surpresseur à Mercure (assure une pression de 10 cm de Hg)
- 4 - Piège de protection de la pompe (à l'azote liquide)
- 5 - Manomètre (mesure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



BU
LILLE

- ① Mélange CO + H₂ (Air liquide)
- ② Ballast de 1 litre
- ③ Vanne régulatrice-détentrice de pression
- ④ Réacteur homogène ou réacteur tubulaire pour essais hétérogènes
- ⑤ Système de piégeage des produits oxygénés dans l'eau à 0° C
- ⑥ Vase de Mariotte

Figure 2 : Dispositif expérimental général



- ① Manomètre
- ② Sonde de température
- ③ Agitation magnétique
- ④ Entraînement par courroie
- ⑤ Eau
- ⑥ Prise d'échantillon liquide



Figure 3 : Réacteur en phase liquide agité sous pression

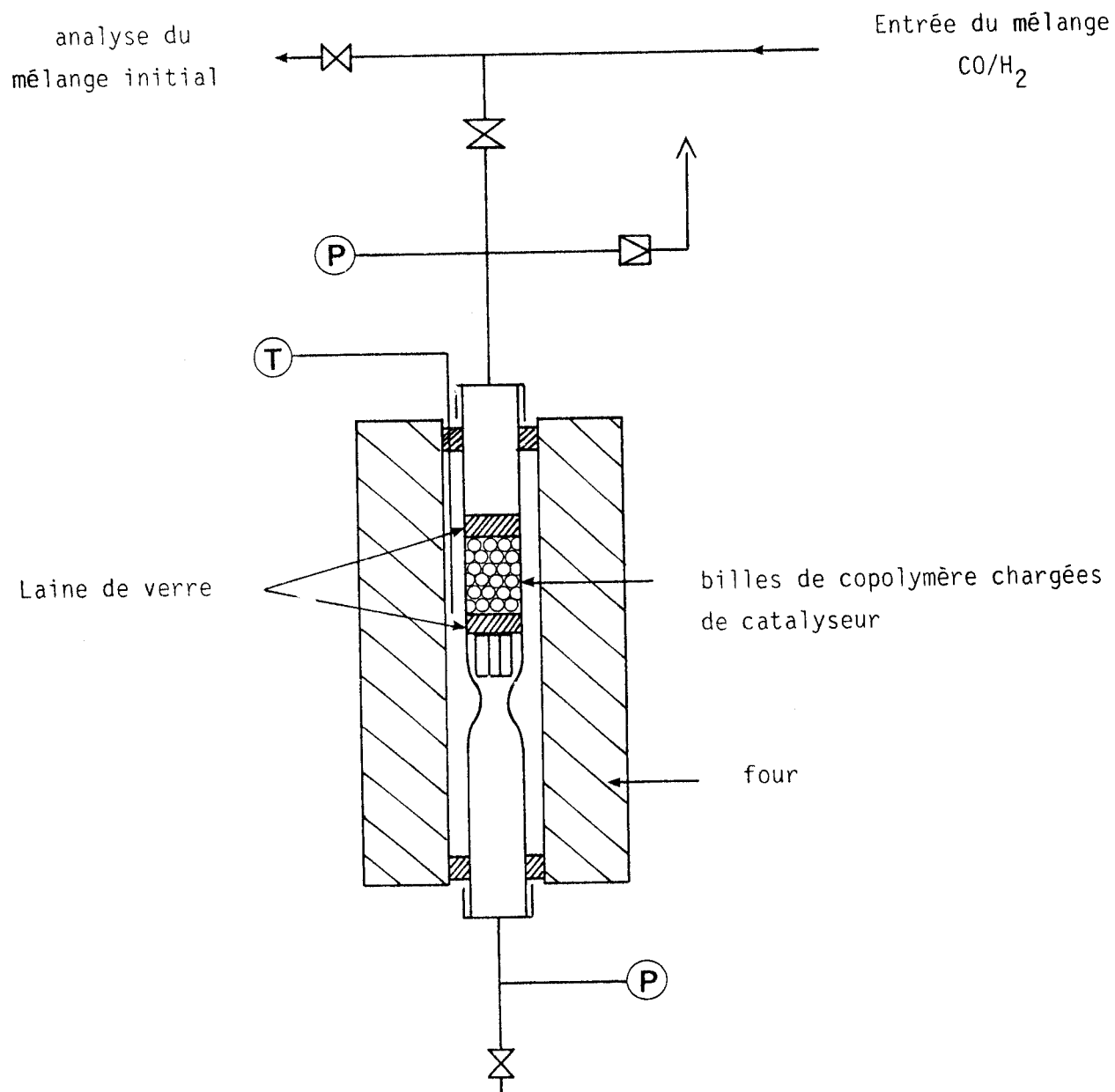


Figure 4 : Réacteur hétérogène à lit fixe

4 mm) pouvant supporter une pression interne de 100 bars à une température de 300° C. Le chauffage isotherme est assuré par un four électrique. Un thermocouple placé dans l'axe du tube permet de mesurer la température du lit catalytique. Ce réacteur est équipé, dans sa partie supérieure, d'une pastille d'éclatement (50 bars), d'un manomètre (25 bars), d'une vanne permettant l'analyse du gaz entrant, et dans sa partie inférieure, d'un manomètre (25 bars) et d'une vanne micrométrique permettant de régler le débit. Les parties extérieures au four sont chauffées à l'aide d'un cordon chauffant à environ 100-150° C.

5) SECURITE

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

- Mise complète du dispositif sous hotte
- Port de plaquettes d'exposition détectrices de CO (FENZY)
- Mise en place d'un système de sécurité (DRAEGER-CO-MESSER A K 2) avec déclenchement d'une alarme, réglée à 20 PPM
- Utilisation de détecteurs de fuites (DRAEGER et TIF Instruments Inc.).

II - REACTIFS ET SOLVANTS

1) SOLVANTS

Après déperoxydation par passage sur alumine basique Woelm superactivée, les solvants (benzène, toluène...) sont distillés sur CaH_2 après quelques heures de reflux et conservés sous azote.

L'orthoterphényle (Merck) d'une pureté (isomère) de 98 % est utilisé après dégazage sous vide et mise sous atmosphère inerte (azote). L'orthoterphényle est le solvant de catalyse retenu du fait de sa faible température de fusion, de son haut point d'ébullition et de sa faible viscosité à la température de la réaction.

2) LE BUTADIENE

Le butadiène (Air liquide) est solubilisé à 5° C dans du benzène anhydre par simple barbotage dans un tube de Schlenk ; une double

pesée permettant de connaître la quantité de substrat introduite.

3) L'ACÉTYL ACÉTONATE DE FER

L'acétyl acétonate de fer III (Siccanor) est pur à 98 %, il est utilisé sans aucune purification particulière.

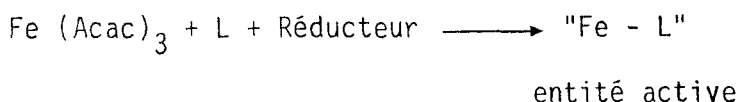
4) LE COPOLYMÈRE

Le copolymère est séché à 60° C sous vide pendant 24 heures et mis sous atmosphère inerte (Azote) juste avant son utilisation.

III - PRÉPARATION DES CATALYSEURS ET MISE EN ŒUVRE

1) CATALYSEUR HOMOGÈNE

La préparation du catalyseur se fait suivant la réaction



L = ligand = butadiène

11) Préparation (6 - 10)

Le catalyseur est préparé dans un tube de Schlenck à fond plat sous agitation magnétique. Le tube est alors balayé sous flux de gaz inerte et l'on introduit à température ambiante les produits dans l'ordre suivant :

- Le fer acétyl acétonate préalablement dégazé ($8,7 \cdot 10^{-3}$ moles)
- Le benzène anhydre (50 cm^3)
- Le réducteur (Al Et_3), l'azote est alors remplacé par de l'hydrogène S. ($8,7 \cdot 10^{-3}$ moles)
- Le diène (butadiène) dissous dans du benzène anhydre 5 minutes après la réduction. ($\approx 2 \text{ g}$)
- 30 grammes d'orthoterphényle, le solvant de la réaction, additionné 20 minutes après la réduction.

12) Mise en condition

Après synthèse du catalyseur, on laisse celui-ci pendant 1 à 2 heures sous agitation et sous atmosphère d'hydrogène.

Le catalyseur est ensuite introduit dans le réacteur. Le benzène, solvant de préparation, est éliminé par distillation. Pour effectuer

cette distillation, un réfrigérant ascendant est adapté sur la tubulure du réacteur, et est relié à son extrémité supérieure à un barboteur. Le benzène est éliminé par distillation sous un courant constant de gaz de synthèse (montée en température lente = 8 heures de 80 à 200° C pour la mise en condition).

La tubulure du réacteur est ensuite refermée sous un faible courant de gaz de synthèse.

Le réacteur ainsi chargé est prêt pour les essais d'hydrocondensation.

13) Essais sous CO + H₂

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

La quantité de CO + H₂ introduite initialement est déterminée comme suit :

- A température T désirée, on introduit dans le réacteur sous agitation le mélange CO + H₂ jusqu'à la pression désirée (P_i)

- On détend ensuite le mélange rapidement dans le gazomètre pour en mesurer le volume. On accède ainsi après analyse du CO au nombre de moles initiales de CO introduites.

- On introduit de nouveau le mélange CO + H₂ jusqu'à pression P_i, on met l'agitateur en marche et on note le temps (t₀)

- Après un temps t, on arrête le système d'agitation et on détend le mélange dans le gazomètre, on procède ensuite aux analyses.

2) CATALYSEUR HOMOGENE SUPPORTE

Afin de favoriser les échanges entre le support et le milieu extérieur, les billes de copolymère sont au préalable dégazées et mises dans le benzène (1 heure).

Deux méthodes de préparation du catalyseur supporté sur polymère ont été utilisées :

- Le fer acétyl acétonate est introduit dans le tube de Schlenk

en présence des billes de copolymère. Ce mélange est agité pendant quelques heures, afin de réaliser une bonne homogénéisation, une bonne pénétration du métal dans les pores, et éventuellement une complexation de celui-ci par le copolymère. La réduction est ensuite faite sous flux d'hydrogène, et 5 minutes après, on additionne le diène (butadiène) pour stabiliser le complexe formé.

- Le fer acétyl acétonate est d'abord réduit, puis stabilisé avant d'être additionné au copolymère.

La suite des opérations dans les deux cas est similaire à celle utilisée dans le cas du catalyseur homogène.

3) CATALYSEUR HETEROGENE

Deux possibilités de préparation se sont offertes :

31) Récupération des billes dans l'orthoterphényle

On élimine la solution après dissolution dans le benzène anhydre. Après plusieurs lavages, le catalyseur supporté est finalement séché sous vide à chaud ($\approx 150^\circ \text{C}$). Les billes ainsi récupérées sont grises, elles sont conservées à l'abri de l'air.

Le catalyseur ainsi préparé est introduit dans le réacteur tubulaire sous N_2 .

32) Synthèse du catalyseur sans orthoterphényle

La préparation du catalyseur est réalisée suivant le même protocole expérimental que lors de la préparation du catalyseur homogène supporté (réduction effectuée après imprégnation des billes de $\text{Fe}(\text{Acac})_3$, seule l'introduction de l'orthoterphényle n'a pas lieu.

On élimine dans ce cas le solvant (benzène) par distillation sous vide dans le tube de Schlenk, puis on sèche les billes de copolymère sous vide avant de les introduire dans le réacteur tubulaire.

33) Essais sous $\text{CO} + \text{H}_2$

Le catalyseur est balayé par le gaz de synthèse et est amené à la température souhaitée. La pression est alors réglée à l'aide de la vanne régulatrice située en amont du réacteur (ballast).

Grâce à la microvanne située en sortie du réacteur, on peut

réguler le débit de sortie des gaz. Les gaz à la sortie et à l'entrée sont analysés.

IV - ANALYSES

1) ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES (13)

Les analyses thermogravimétriques des produits de synthèse (Fer acétyl acétonate, Aluminium acétyl acétonate) et les études de stabilité des copolymères sont réalisées sur une microthermobalance Sétaram MTB 10-8 (voir Partie I).

2) ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

Les échantillons gazeux issus du vase de Mariotte sont analysés par C.P.G. tout comme les solutions aqueuses (produits oxygénés). Les différents dosages ont été mis au point par M. SIMON et A. SOYEZ (8-9).

21) Dosages du mélange CO et CO₂

Le dosage du CO ainsi que celui du CO₂ (figure 5) est effectué dans un chromatographe Intersmat I.G.C. 10M équipé de 3 colonnes en série, muni d'un détecteur à catharomètre dans les conditions d'analyse suivantes:

- gaz vecteur hélium P = 2,5 bars débit = 15 ml/min
- Température du four : 20° C
- Intensité 400 mA (200 mA par détecteur)
- 1 colonne, 3 m, 1/8 pouce, inox H.M.P.A. à 10 % sur chromosorb 80.100 mesh. Cette colonne permet la séparation et le dosage du CO₂.
- 1 colonne de 2 m, 1/8 pouce, inox remplie de laine de verre. Cette colonne retarde la séparation des autres gaz dans la 3ème colonne afin d'enregistrer le signal du CO₂.
- 1 colonne de 2,5 m, 1/8 pouce, inox remplie de tamis moléculaire 13 X. Cette colonne permet le dosage de CH₄ et CO.

La réponse fournie par un détecteur à catharomètre est fonction de la différence de conductibilité thermique entre le produit et le gaz vecteur ; elle est fortement influencée par la concentration des produits (saturation du détecteur) et par les conditions d'analyse (intensité, déséquilibre du pont...). Des courbes d'étalonnage ont été établies pour

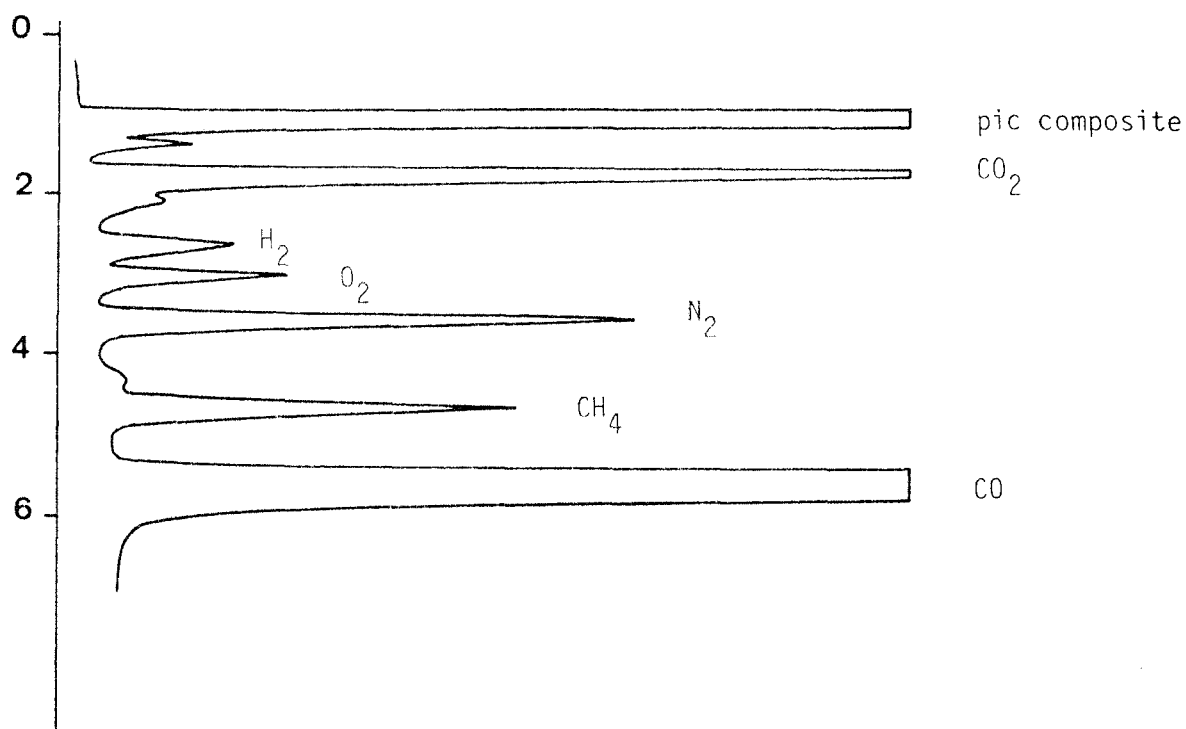


Figure 5 : Chromatogramme de l'analyse du CO et du CO_2 .

chaque constituant (réponse = f (nombre de moles)) par l'injection d'un mélange de composition connue (Air liquide mélange CO, H₂, CO₂ et CH₄). Ces courbes ont été périodiquement vérifiées.

22) Dosage des hydrocarbures

Le dosage des hydrocarbures (figure 6) est effectué par injection de l'échantillon gazeux dans un chromatographe en phase gazeuse de type Girdel série 30, dans les conditions suivantes :

- Colonne : Squalane sur Porasil C 100-120 mesh, 10 % d'imprégnation 2,5m, 1/8 pouce inox.
- Température :
 - injecteur 150° C
 - détecteur 150° C
 - Four 20° C à 120° C à une vitesse de 1,5° C/min
- Détection par ionisation de flamme
- Gaz vecteur : azote 10ml/min

L'identification des hydrocarbures a été réalisée grâce à un spectromètre de masse couplé à l'analyse chromatographique, puis par injection de produits purs et en mélange par l'établissement de courbes: temps de rétention = f (nombre de carbone) pour les alcanes et les oléfines linéaires.

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

Afin de déterminer le coefficient relatif de correction, des quantités connues de produits purs ont été injectées. Ce coefficient f_i est déterminé en fonction de son nombre de carbone et de sa fraction molaire suivant l'équation :

$$f_i = \frac{S_{\text{méthane}} \times C_i}{S_i}$$

avec : $S_{\text{méthane}}$: Surface du pic du méthane

S_i : Surface du pic du produit i

C_i : nombre de carbone du produit i

Ces facteurs sont regroupés dans le tableau 1 :

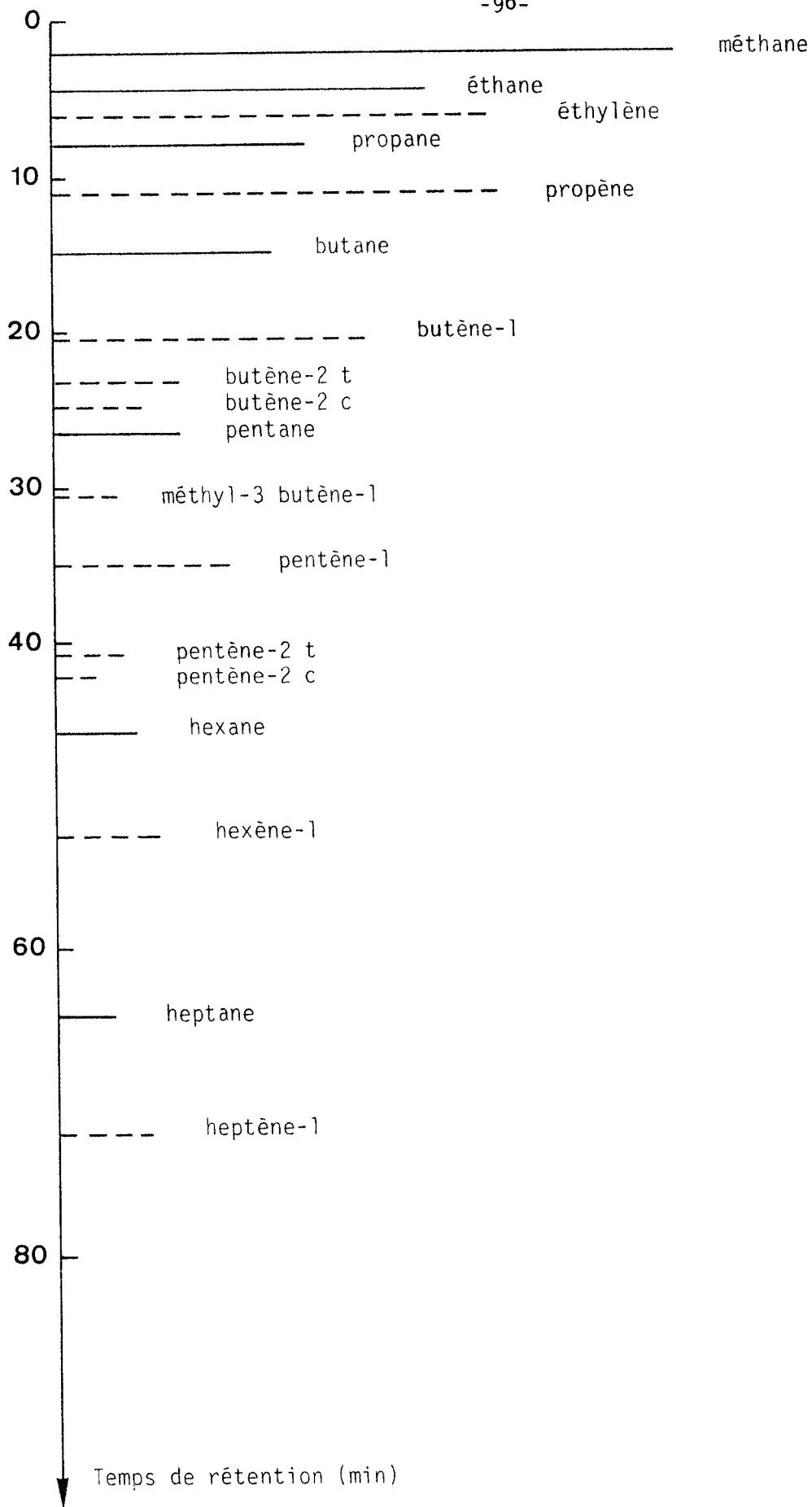


Figure 6 : Chromatogramme des hydrocarbures C1 → C7



	f_i		f_i
méthane	1	Ethylène	1,22
Ethane	1,03	Propène	1,57
Propane	1,07	Butène-1	1,26
Isobutane	1,08	Butène-2	1,21
Butane	1,04	Pentène	1,35
Pentane	1,08	Hexène	1,53
Hexane	1,09	Heptène	1,66
Heptane	1,09	Octène	1,79
Octane	1,10		

Tableau 1 : Facteurs expérimentaux relatifs de correction spécifique molaire des hydrocarbures

Débits gazeux utilisés : $H_2 = 30$ ml/min

Air = 250 ml/min

$N_2 = 10$ ml/min

Il suffit ensuite d'appliquer ce coefficient pour calculer le nombre de moles de chaque constituant :

$$n_i = \frac{S_i \times f_i \times N}{S_{\text{méthane}}}$$

n_i = nombre de moles de i

N = Nombre de moles de méthane

La sélectivité molaire se calculera donc par :

$$S_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \times 100$$

Le nombre de moles de CO ayant servi à la formation des hydrocarbures sera :

$$N_{CO} = \sum_i n_i C_i$$

23) Dosage des produits oxygénés

Les produits oxygénés sont analysés par injection d'un échantillon liquide (1 µl) dans un chromatographe en phase gazeuse de type GirdeI série 30, équipé d'une colonne Porapak Q, dans les conditions suivantes:

- Colonne : 3 m, 1/8 pouce, inox
- Température : injecteur 250° C
 DéTECTEUR 250° C
 Four 180° C
- Détecteur F.I.D.
- Gaz vecteur : Azote P = 1 bar, débit = 10ml/min

L'analyse s'effectue par la méthode de l'étalon interne (tertiobutanol) ; les facteurs relatifs de correction spécifique étant regroupés dans le tableau 2.

L'identification des produits oxygénés (figure 7) a été réalisée, après fractionnement en chromatographie préparative, par les techniques d'analyse spectrales (U.V., I.R., R.M.N.)

Produit	Temps rétention (mn)	Facteur de correction f
méthanol	4,38	1,251
éthanal	5,32	2,045
éthanol	7,59	1,396
acétone	11,45	1,316
isopropanol	12,3	1,294
propanol-1	16,25	1,190
butanol-2	24,41	1,270
butanol-1	36,6	1,313
t.butanol	19,72	1,000

Tableau 2 : Facteurs relatifs de correction spécifique molaire des produits oxygénés.

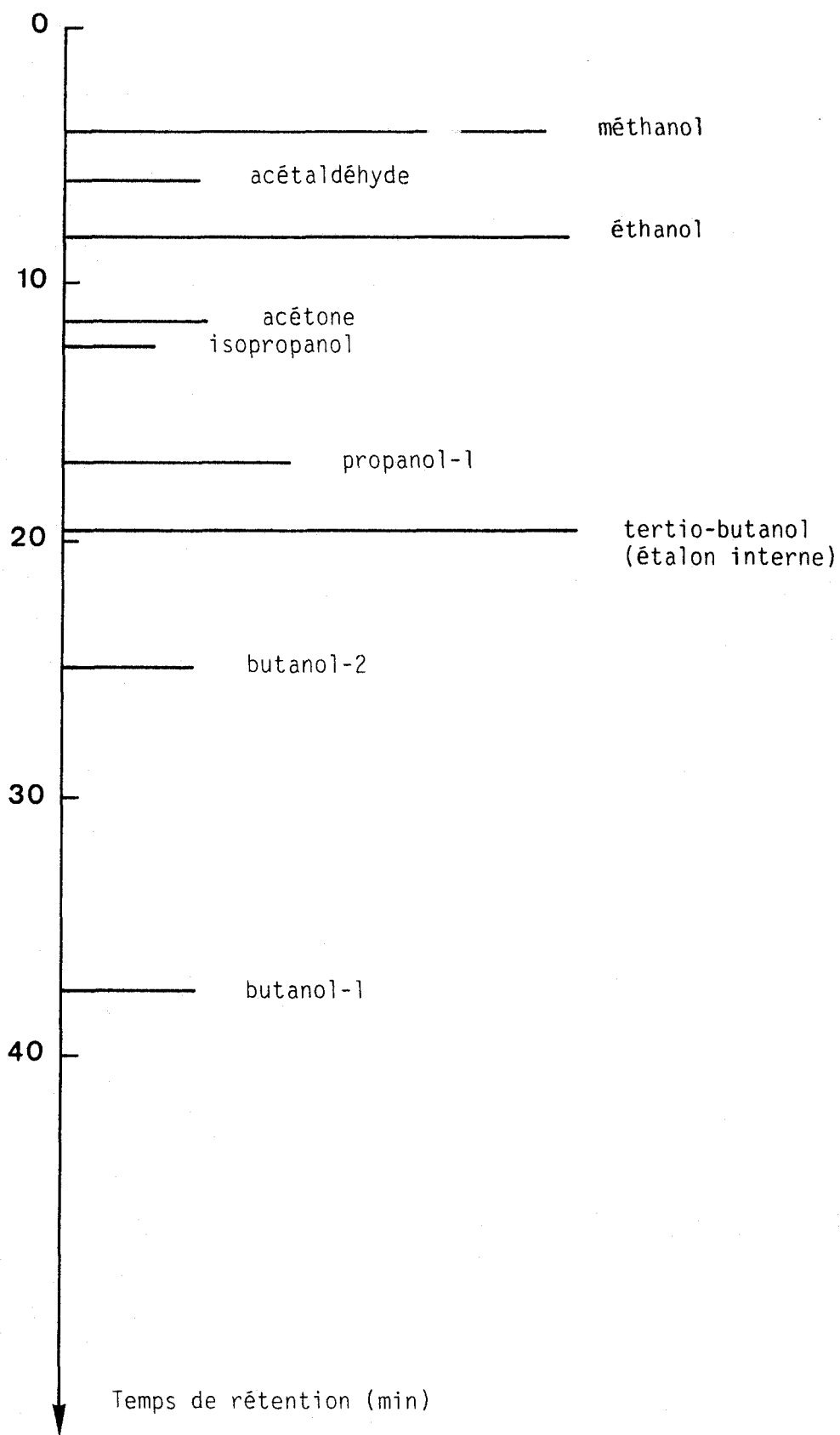


Figure 7 : Chromatogramme des produits oxygénés

3) DOSAGE DU FER DANS LE COPOLYMERE (11)

Le résidu recueilli après catalyse (fer + orthoterphényl + billes) est passé au soxhlet en présence de toluène afin d'éliminer l'orthoterphényl (= 30 cycles).

Les billes sont ensuite mises à l'étuve à 100° C sous vide.

Un échantillon de produit (billes imprégnées de fer) à analyser est introduit dans un bécher après l'avoir écrasé. On y ajoute alors HCl6N et l'on porte à ébullition légère pendant 1/2 heure. Le fer (Fe^{3+}) libéré est ensuite traité par un excès de $SnCl_2$, l'excès de Sn^{2+} est oxydé par $HgCl_2$.

Le fer (II) est dosé par $K_2Cr_2O_7$ en présence de diphénylamine sulfonate de baryum. Les résultats sont exprimés en pourcentage de fer fixé par rapport au fer introduit lors de sa préparation.

4) ETUDES STRUCTURALES APRES ESSAIS DE CATALYSE

On mesure l'évolution des caractéristiques texturales des copolymères (volume poreux, surface spécifique). Ces différentes techniques sont décrites dans la première partie.

5) ANALYSE PAR MICROSONDE

51) Principe

Cette technique est fondée sur l'analyse des raies caractéristiques X émises par les atomes constitutifs de la cible au point d'impact. L'excitation est assurée par un faisceau d'électrons monoénergétiques dont l'accélération détermine la profondeur de la couche étudiée (variable en fonction des éléments) et dont la focalisation définit l'aire mise en jeu. La mesure des longueurs d'onde émises permet l'analyse qualitative alors que la mesure de l'intensité de raies bien choisies permet l'analyse quantitative. Pour un élément donné, cette dernière est menée en comparant dans les mêmes conditions de bombardement électronique l'intensité X émise par l'échantillon) celle du témoin et en corrigeant les résultats obtenus des effets de numéro atomique d'absorption et de fluorescence par raies caractéristiques.

52) Techniques expérimentales

521) Appareillage

La microsonde électronique (CAMEBAX) comprend divers éléments :

- un canon à électrons qui produit le faisceau incident que l'on focalise sur l'échantillon à l'aide de lentilles
- un porte échantillon doté de mouvements X, Y et Z
- un microscope de visée pour le positionnement de la zone choisie sous le faisceau
- un système de détection et de mesure du rayonnement X en dispersion de longueur d'onde (WDS)
- un système en dispersion d'énergie (EDS)

La surface de l'objet peut être balayée par le faisceau d'électrons selon le principe des caméras de télévision. Les mouvements de balayage sont synchronisés à ceux d'un oscilloscope dont le wehnelt est modulé par le signal X ou autres signaux électroniques.

Le CAMEBAX est un véritable combiné microsonde-microscope à balayage : en effet, la résolution spatiale limite en électrons secondaires (en réflexion) est de l'ordre de 10 nm.

522) Préparation des échantillons

Les échantillons à analyser ont été enrobés dans une résine de polymérisation à froid de type araldite. Les pastilles obtenues ont été par la suite polies mécaniquement pour obtenir un polissage "optique" (polissage fini à la pâte diamant 1 M). Les échantillons ont été rendus conducteurs superficiellement par dépôt sous vide d'un film de graphite d'environ 25 nm d'épaisseur.

Les différents échantillons analysés sont des catalyseurs qui ont subi les différents tests catalytiques.

V - EXPRESSION DES RESULTATS

A Partir des résultats d'analyses chromatographiques et des mesures de volumes initiaux et finaux, les calculs des différents résultats sont exprimés et calculés comme suit :

1) TAUX DE TRANSFORMATION GLOBALE DU CO (T.T.G. CO)

$$\text{T.T.G. CO (\%)} = \frac{\text{Mm CO}_i - \text{Mm CO}_f}{\text{Mm CO}_i} \times 100$$

avec : Mm CO_f : Millimoles de CO recueillies

Mm CO_i : Millimoles de CO initialement introduites

2) VITESSE D'UN CYCLE (TURNOVER-RATE : T.R.)

C'est le nombre de moles de CO transformées par mole de fer et par unité de temps (heure).

3) TAUX DE TRANSFORMATION UTILE (T.T.U.)

C'est le nombre de moles de CO ayant servies à la formation d'un produit X divisé par le nombre de moles de CO initialement introduites.

ex :

$$\text{T.T.U. CO}_2 = \frac{\text{Mm CO}(\text{CO}_2)}{\text{Mm CO}_i} \times 100$$

Mm CO (CO₂) : Millimoles de CO ayant servies à la formation de CO₂

Dans les tableaux on porte \leq TTU qui tient compte du TTU CO₂ + TTU Produits oxygénés + TTU Hydrocarbures.

4) SELECTIVITES

La sélectivité S en un produit X est le rapport du nombre de moles de CO consommées pour la formation du produit X au nombre total de moles de CO récupérées (Mm CO(t)) sous la forme de produits.

$$S_X (\%) = \frac{\text{Mm CO}(X)}{\text{Mm CO}(t)} \times 100$$

c'est aussi :

$$S_X (\%) = \frac{\text{TTU}(X)}{\sum \text{TTU}} \times 100$$

La sélectivité interne des différents produits est une sélectivité molaire :

$$\text{S.I méthane} = \frac{\text{Nombre de moles méthane}}{\text{Nombre de moles d'hydrocarbures}} \times 100$$

S.I oléf. C₂⁺ : c'est la sélectivité interne molaire des oléfines par rapport au nombre total de moles d'hydrocarbures hormis le méthane.

5) TEMPS DE CONTACT

Le temps de contact est défini :

$$\text{T.C. (sec)} = \frac{\text{Volume du catalyseur (cm}^3\text{)}}{\text{Débit (cm}^3\text{.sec}^{-1}\text{)}}$$

Remarque : Les calculs des différents bilans réalisés au cours de cette étude ont été fait sur microordinateur Apple II Plus par l'intermédiaire d'un programme que j'ai conçu (listing en annexe 1).

C H A P I T R E I I

A P P L I C A T I O N S C A T A L Y T I Q U E S

Les études catalytiques d'hydrocondensation du monoxyde de carbone ont été réalisées en partie au sein du laboratoire de chimie organique appliquée dirigé par Monsieur le Professeur F. PETIT (U.A. 402).

Les catalyseurs référencés B,C,D et E ont été testés en régime statique en collaboration avec M. A. SOYEZ. L'étude des catalyseurs référencés H et I s'est effectuée quant à elle au laboratoire du CRNC de CDF Chimie de Mazingarbe en collaboration avec M. SIMON.

Quelques études préliminaires se sont avérées utiles pour suivre l'évolution des résultats catalytiques :

- Etude de stabilité thermique des copolymères

- Etude de la décomposition thermique des produits de synthèse du catalyseur et des intermédiaires probables :

 - . $\text{Fe}(\text{Acac})_3$

 - . $\text{Al}(\text{Acac})_3$

- Test à blanc

Test réalisé en présence d'hydrogène seul de façon à suivre l'éventuelle décomposition des produits de départ, ($\text{Fe}(\text{Acac})_3$, $\text{Al}(\text{Acac})_3$, butadiène, polymère support), tous ces produits étant des sources potentielles de composés carbonés.

- Etude catalytique sans support pour comparaison.

I - POLYMERES UTILISES

Les supports macromoléculaires utilisés sont d'une part des copolymères D.V.B.-styrène et d'autre part des copolymères 4 V.P.-D.V.B.; les résultats des analyses structurales sont reportés dans le tableau 2.

L'étude catalytique en présence du copolymère P12 n'a pas pu être menée à bien, celui-ci avait une tenue mécanique trop faible, sous l'effet de l'agitation, les billes se sont effritées jusqu'à obtention d'une poudre.

Polymère	Comonomère	S m ² /g	VP cm ³ /g	\bar{r} (Å)	r max Å
P1	Styrène	112	0,226	39	1470
P9	4 V.P.	84	0,132	31	1470
P10	4 V.P.	80	0,18	45	1470
P11	4 V.P.	94	0,622	132	1829
P12	4 V.P.	74	1,00	232	25000
P13	4 V.P.	23	0,504	436	1829
P14	4 V.P.	191	0,395	41,4	1229

Tableau 3 : Caractéristiques texturales des copolymères utilisés.

II - ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES

1) ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DES CONSTITUANTS CATALYTIQUES

Les études de décomposition thermique du $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ (figure 8) produit de départ et de $\text{Al}(\text{Acac})_3$ (figure 9) ont été effectuées sous courant d'azote avec une montée en température linéaire de deux degrés par minute.

Le fer acétyl acétonate se décompose en deux étapes, la première vers 200° C et la seconde vers 238° C, quant à l'aluminium acétyl acétonate, il se décompose en une seule étape vers 200° C.

L'étude quantitative des produits issus de la catalyse, dans cette zone de température, va être faussée par l'apport des produits de décomposition. Il faudra effectuer des purges afin d'éliminer au maximum les produits de décomposition provenant essentiellement du groupement acétyl acétonate.

2) ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES DES COPOLYMERES

Les figures 10 et 11 nous montrent les courbes de décomposition thermique des copolymères D.V.B. styrène et D.V.B. 4 V.P. sous air pour une programmation de température de 2° C par minute.

La résine D.V.B. styrène commence à se décomposer vers 240-250° C, le début de décomposition du copolymère D.V.B. 4 V.P. se situe

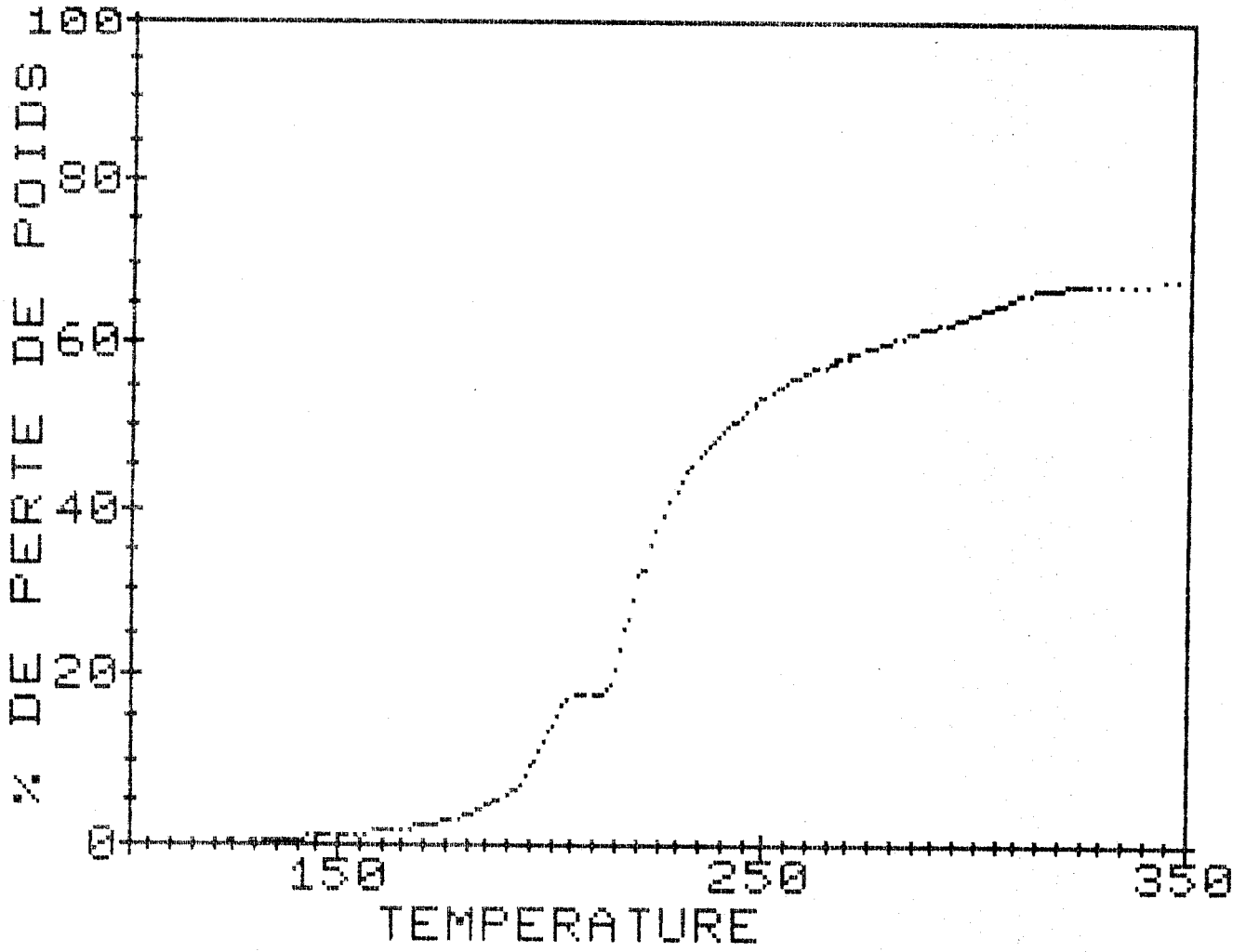


Figure 8 : Courbe de décomposition thermique de l'acétyl acétonate de fer



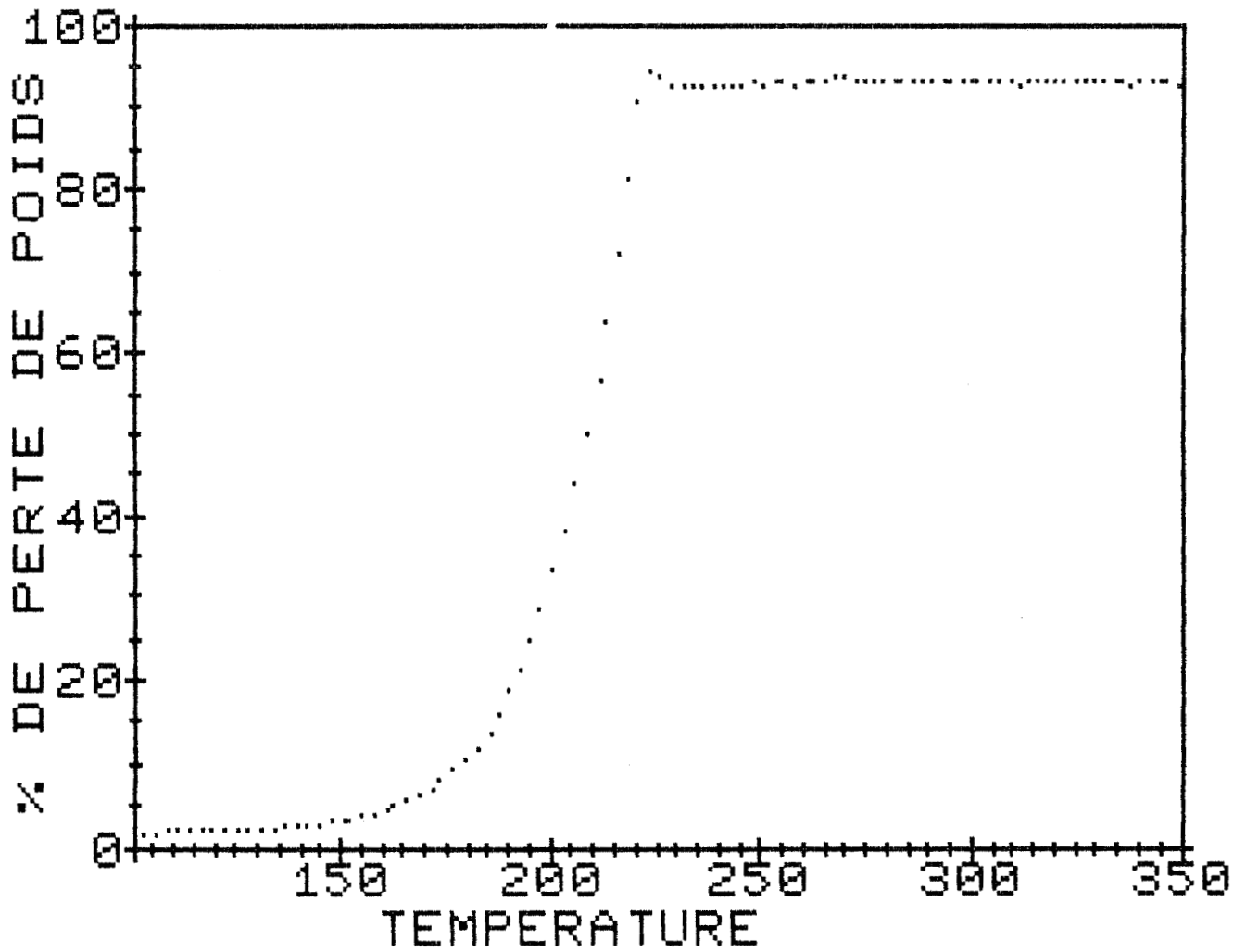


Figure 9 : Courbe de décomposition thermique de l'acétyl acétonate d'aluminium.

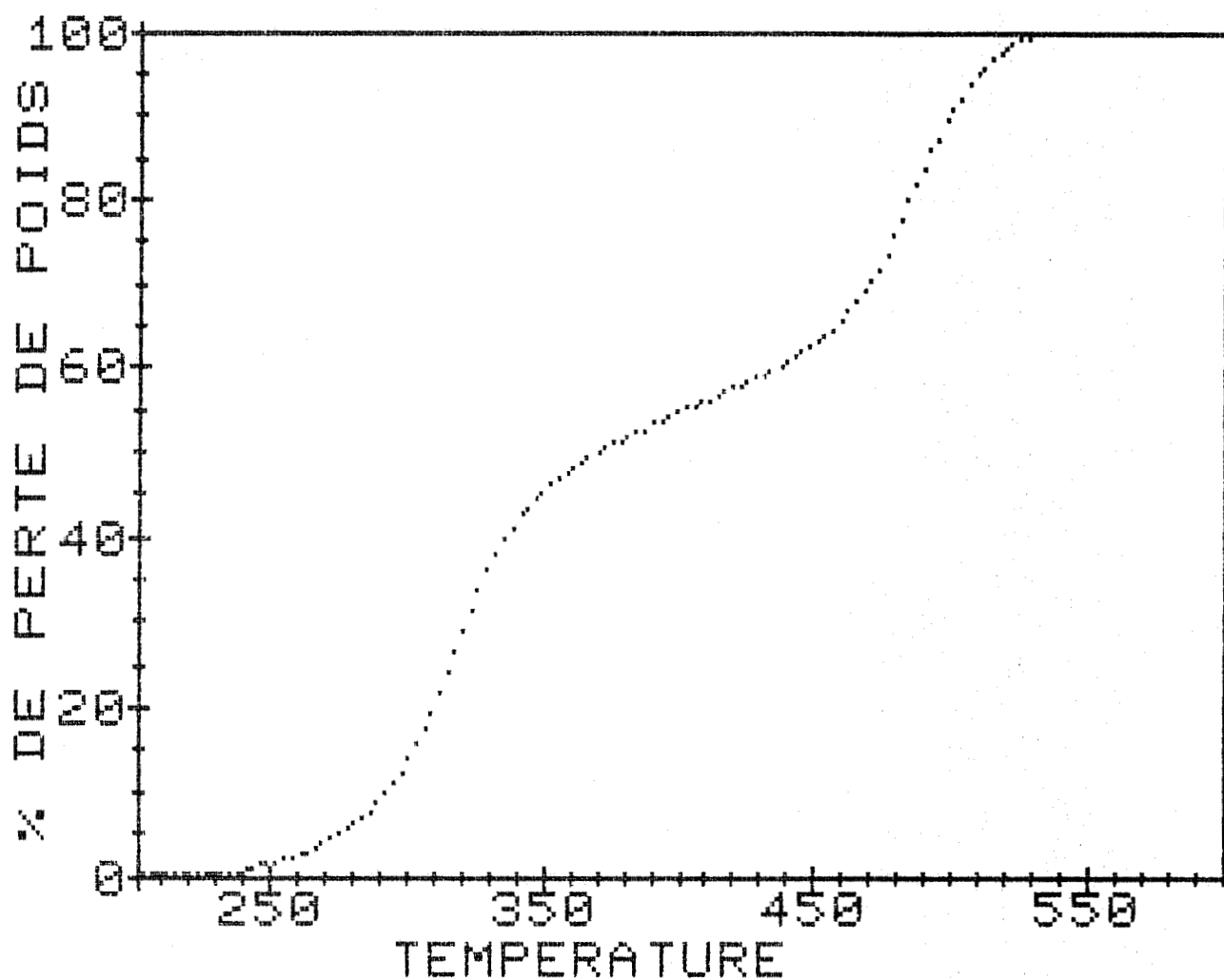


Figure 10 : Analyse thermogravimétrique
du copolymère D.V.B. styrène



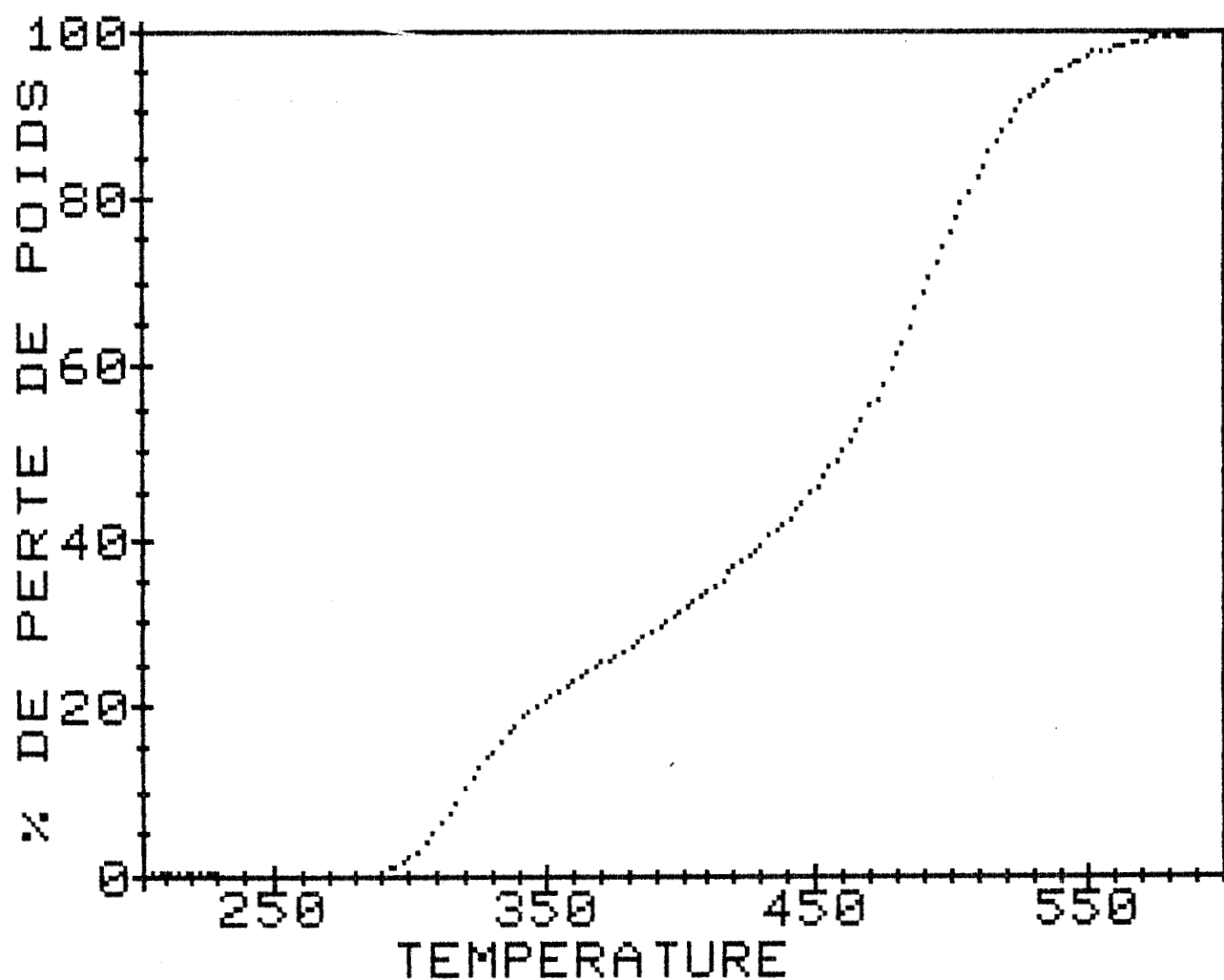


Figure 11 : Analyse thermogravimétrique
du copolymère D.V.B. 4 V.P.

lui vers 290° C ; il en résulte une meilleure stabilité thermique de la résine 4 V.P. D.V.B., des études catalytiques vers 250-260° C pourront être réalisées en présence de ce support.

III - ESSAI A BLANC

L'essai à blanc a été réalisé en présence du copolymère support P10 (4 V.P. D.V.B.). Catalyseur supporté noté A.

9 g de copolymère sont mis en contact de $7,91 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Fe}(\text{Acac})_3$. Le catalyseur est ensuite préparé selon le protocole expérimental décrit. Après son introduction dans le réacteur, on distille le benzène sous flux d'hydrogène puis l'on monte progressivement en température toujours sous courant d'hydrogène jusqu'à 200° C (12 heures), cette opération élimine une partie des produits dérivant du catalyseur. A partir de cette température des dosages ont été réalisés, quelques résultats sont reportés sur le tableau 4. Cette étude a été réalisée, en augmentant progressivement la température jusqu'à 260° C, sous hydrogène de façon à éliminer continuellement les produits de décomposition. Des dosages en statique ont été effectués régulièrement (1 à 2 par jour) pour pouvoir suivre l'évolution de la nature et de la quantité des produits de décomposition.

Sur la figure 12, l'on a reporté la quantité cumulée de produits totaux dosés exprimés en mg de C en fonction du temps, on a recueilli 2,5 moles de C par mole de fer mais il s'en est dégagé avant et entre les opérations.

dosages	T° C	P bars	t min	mg C Hydrocarbures	mg C Pdts oxy.
4	200	15	120	0,97	5,98
5	220	25	150	9,56	46,4
7	230	20	120	11,44	27,82
9	240	25	120	12,75	19,14
11	250	20	120	1,07	0,66
16	260	20	120	1,07	0,66
20	260	17	180	3,27	0,45
24	250	17	120	1,13	0,41

Tableau 4 : Récapitulatif des résultats de l'essai à blanc

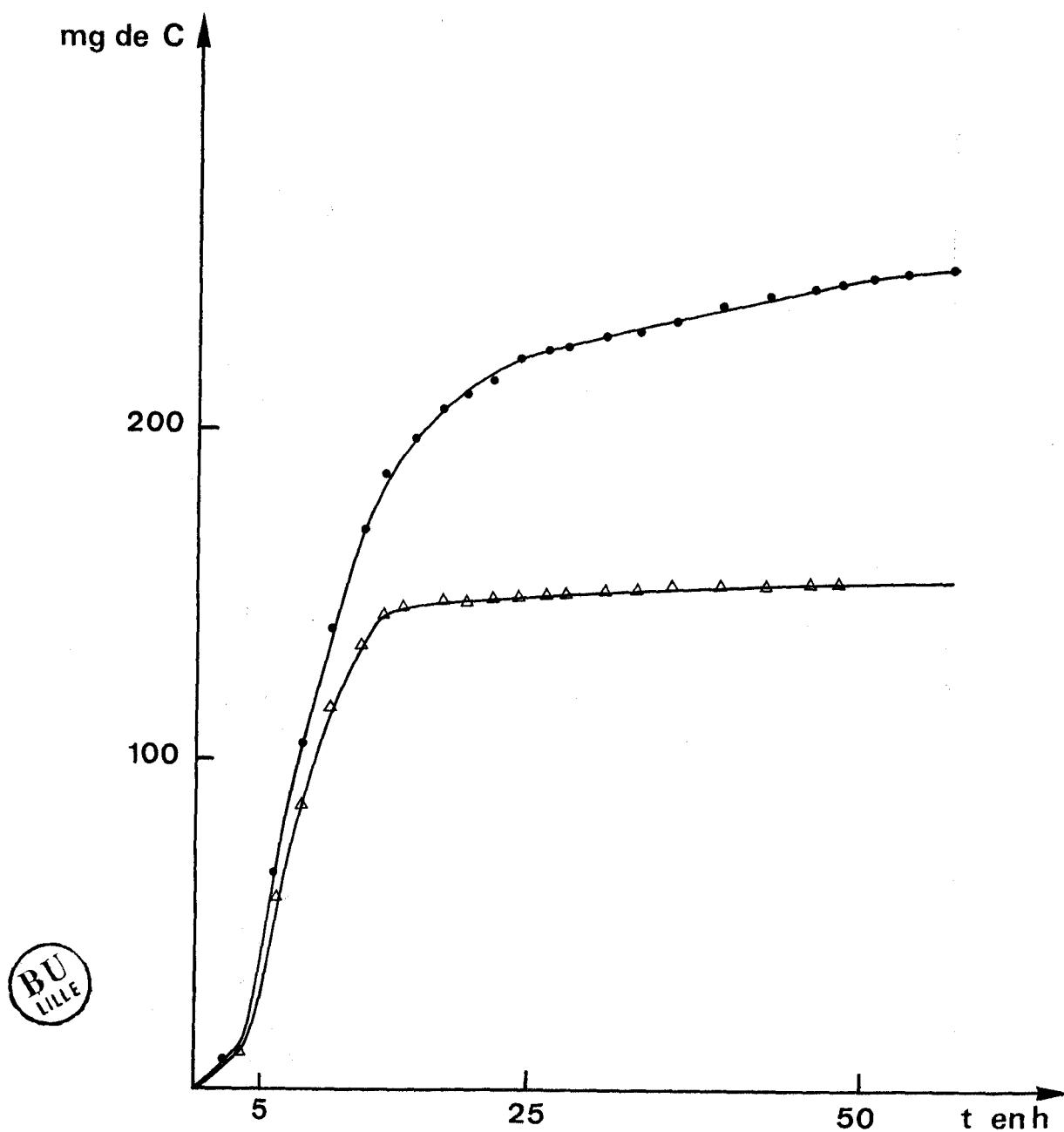


Figure 12 : Produits formés cumulés en fonction du temps

- mg de C recueillis (hydrocarbures + produits oxygénés)
- △ mg de C recueillis sous forme de produits oxygénés

1) PRODUITS OXYGENES

Les produits oxygénés sont libérés en quantité très importante au départ vers 220 à 250° C ; vers 220° C on les retrouve (tableau 5) principalement sous forme C₃ (acétone, isopropanol). Dès que l'on monte en température (vers 240° C) on voit principalement apparaître de l'éthanol, de l'acétone et de l'isopropanol (1 mole de C₂ pour 1 mole de C₃). A 260° C on ne retrouve plus que des traces de ces produits oxygénés.

Bilan	4	7	11	20	24
Méthanol	0	0	0	0	0
Ethanal	3,40	1,24	2,27	0	0
Ethanol	5,15	14,82	55,35	51,83	44,54
Acétone	91,45	56,49	20,63	29,75	28,25
Isopropanol	0	20,96	19,42	18,41	27,2
Butanol-2	0	6,49	2,26	0	0

Tableau 5 : Exemple de répartition molaire des produits oxygénés recueillis (%)

2) LES HYDROCARBURES

Entre 220 et 250° C, on retrouve des hydrocarbures en quantité non négligeable. Vers 220, 230° C on trouve des alcanes (tableau 6) dans les coupes C1, C2, C3 et C5 et une quantité non négligeable d'oléfines (15 %) sous forme C3, C5. Dans la coupe C5 oléfines le dosage nous donne 68 % de pentène-2 trans et 24 % de pentène-2 cis.

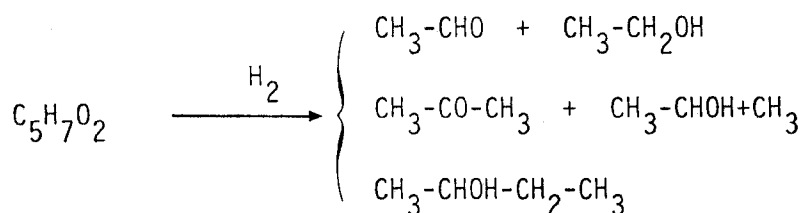
Après 240° C, on remarque que le pourcentage relatif d'oléfines C5 chute ; la coupe C5 en général diminue au profit des coupes C2 et C3. La quantité d'hydrocarbures, dans les derniers bilans réalisés diminue très fortement.

Bilan	4	7	11	20	24
CH ₄	83,61	31,81	54,32	41,93	31,92
C ₂ H ₆	3,23	33,78	8,70	19,79	25,47
C ₃ H ₈	1,23	15,58	12,21	16,07	17,57
iso C ₄ H ₁₀	0	0	0	0,56	0
C ₄ H ₁₀	1,84	0,21	1,89	5,55	6,74
iso C ₅ H ₁₂	0	0,46	0,22	0,52	0,51
C ₅ H ₁₂	0,44	4,06	14,3	8,3	6,76
C ₆ H ₁₄	0	0,09	0,29	0,29	1,12
C ₇ H ₁₆	0	0	3,06	0	1,16
% Alcanes	90,35	85,99	94,98	93,02	91,26
C ₃ H ₆	0,01	5,12	1,90	5,16	6,57
C ₄ H ₈₋₁	2,16	0,06	0	0,05	0
C ₄ H _{8-2t}	3,07	0	0	0	0
C ₄ H _{8-2c}	1,53	0	0	0	0
C ₅ H ₁₀₋₁	0,24	0,68	0,18	0,22	0
C ₅ H _{10-2t}	2,06	5,62	1,32	0,65	1,15
C ₅ H _{10-2c}	0,58	2,00	1,15	0,89	1,02
C ₆ H ₁₂₋₁	0	0,19	0,05	0	0
C ₆ H _{12-3t}	0	0,34	0,43	0	0
% Oléfines	9,65	14,01	5,02	6,98	8,74

Tableau 6 : Exemple de répartition molaire des hydrocarbures recueillis (%).

3) CONCLUSION

Dans les premiers essais vers 200° C, on a retrouvé des composés en C₄ qui proviennent probablement de l'hydrogénation de traces de butadiène non éliminées dans l'étape précédente de la synthèse du catalyseur. Par la suite, la formation des autres produits, notamment des produits oxygénés, provient de la décomposition de l'acétyl acétonate.



Après une dizaine de jours de manipulation sous H₂, la quantité de produits formés a très fortement diminué, on a alors remplacé l'hydrogène par le mélange CO + H₂ 1/1. (Essais A).

En conclusion, cette étude nous a permis de nous rendre compte de l'importance de la quantité des produits de décomposition issus de l'acétyl acétonate de fer ou d'aluminium et des traces de butadiène présentes dans la solution. Quelques jours sous H₂ vers 250° C en continu, nous permettront d'éliminer les différents produits de décomposition et de pouvoir réaliser des bilans représentatifs de la catalyse CO + H₂.

Signalons que cette étude a été réalisée après plusieurs essais notamment :

- le catalyseur homogène (F)
- le catalyseur homogène supporté sur copolymère DVB-Styrène (B)
- les catalyseurs homogènes supportés sur copolymère 4VP DVB en statique (C,D,E)

Dans ces essais, nous n'avons pas tenu compte, au niveau des calculs, de la quantité d'acétone récupérée, cette acétone provenant pour une grande part de la décomposition des composés initiaux.

IV - CATALYSEUR HOMOGENE OU AU FER SEUL (ESSAI F)

Après quelques heures sous CO/H₂ 1/1, le catalyseur préparé de façon décrite dans la partie expérimentale est testé, quelques bilans en statique puis en dynamique sont réalisés.

1) ESSAIS EN STATIQUE

11) Résultats

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.

Bilan	F1	F2	F3	F4
T° C	220	240	246	258
T.R. (h ⁻¹)	0,19	0,34	0,56	0,83
T.T.U. %	5,1	9,4	15	22,3
mg H.C.	10,99	22,3	31,73	46,94
mg P.O.	3,01	1,85	2,00	2,99
S. H.C. %	54,8	61,5	53,8	53,9
S. P.O. %	15,0	5,1	3,4	3,4
S. CO ₂ %	30,2	33,4	42,8	42,7

Tableau 7 : Résultats catalytiques en présence du fer seul.

Statique - P = 20 bars - t = 1 heure.

Remarque : Tous les résultats reportés dans ce tableau l'ont été après un temps relativement court de mise en condition du catalyseur

Si l'on compare les quantités d'hydrocarbures formées aux différentes températures croissantes (Tableau 8)

Catalyseur \ Température	220° C	240° C	246-250° C	258-260° C
Essai à blanc	4,78	6,38	3,89	0,54
Temps cumulé	7h	15h	20h	40h
catalyseur homogène	10,99	22,3	31,73	46,94
Temps cumulé	8h	12h	16h	20h

Tableau 8 : mg de C recueillis sous forme d'hydrocarbures vitesse ramenée à 1 heure

on constate que l'ordre de grandeur des quantités de produits obtenues est nettement plus important dans le cas de la catalyse au fer seul, les résultats reportés sont par excès aux faibles températures, à 260° C les

produits issus de la décomposition deviennent négligeables.

Lors de l'essai à blanc, l'on ne formait pas de méthanol, par contre on obtenait de grandes quantités d'éthanol, d'acétone et d'isopropanol. A basse température les quantités d'éthanol recueillies lors du test à blanc et lors de la catalyse sont du même ordre de grandeur, par contre à température plus élevée, l'éthanol issu de la décomposition des produits initiaux devient négligeable (Tableau 9).

Température		Catalyseur			
		220° C	240° C	246-250° C	258-260° C
Essai à blanc	Ethanol	1,9	2,6	0,51	0,14
	Acétone	11,52	3,83	0,35	0,13
Catalyseur homogène	Ethanol	1,89	1,12	1,25	1,73
	Acétone	1,3	0,78	0,67	0,96

Tableau 9 : mg de C recueillis sous forme Acétone et Ethanol vitesse ramenée à 1 heure.

En fonction de la température on note :

- une nette augmentation du T.R. (figure 13)
- une diminution de la sélectivité en produits oxygénés (figure 14) (qui peut être mise en relation avec le test à blanc).
- une stabilité de la sélectivité en hydrocarbures.

12) Les hydrocarbures

Bilan	F1	F2	F3	F4
S.I Méthane	50,6	52,6	53,3	57,4
S.I Oléfines C2 → C7	29,8	29,6	28,3	21,7

Tableau 10 : Répartition molaire des hydrocarbures en homogène, statique

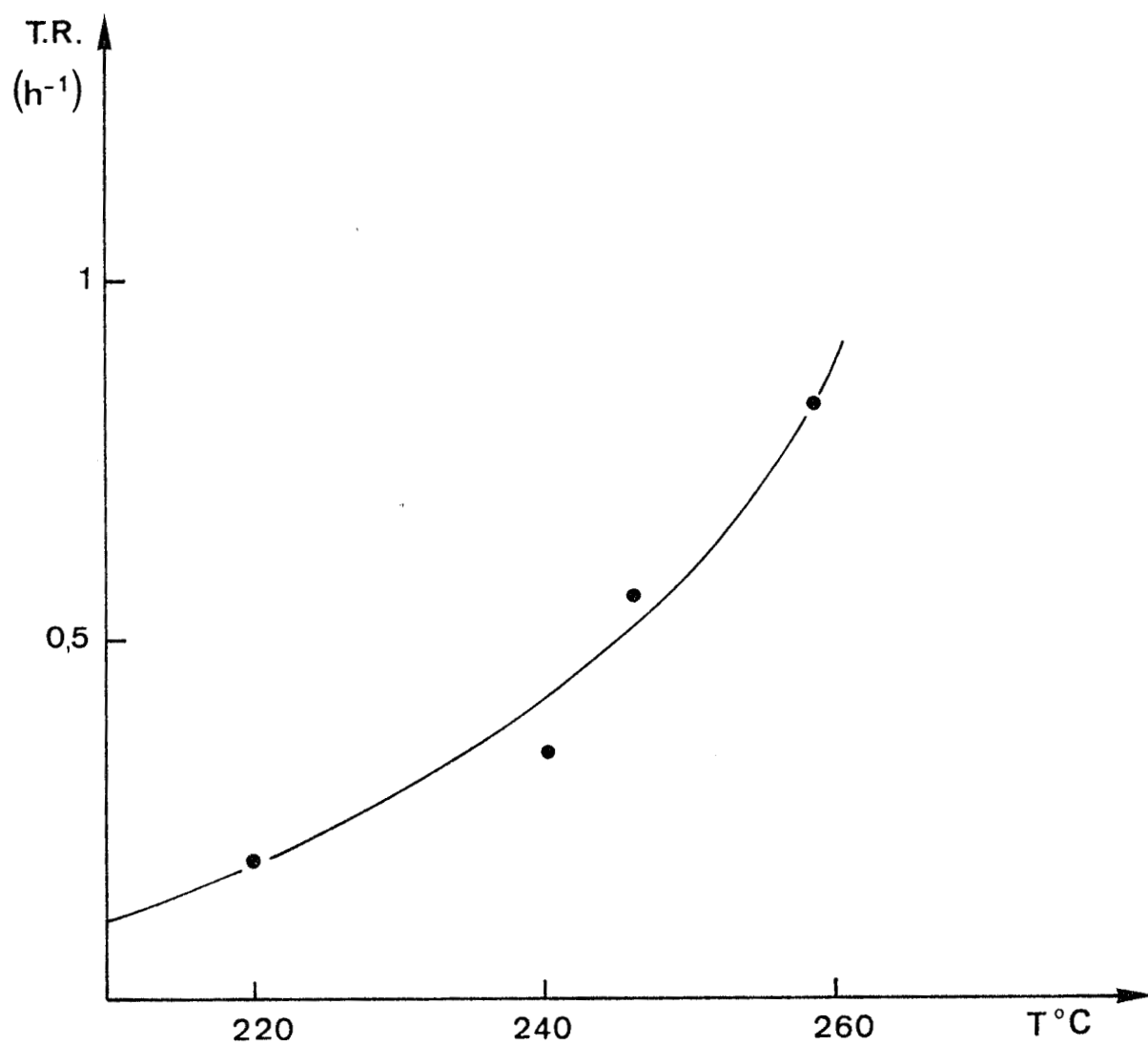
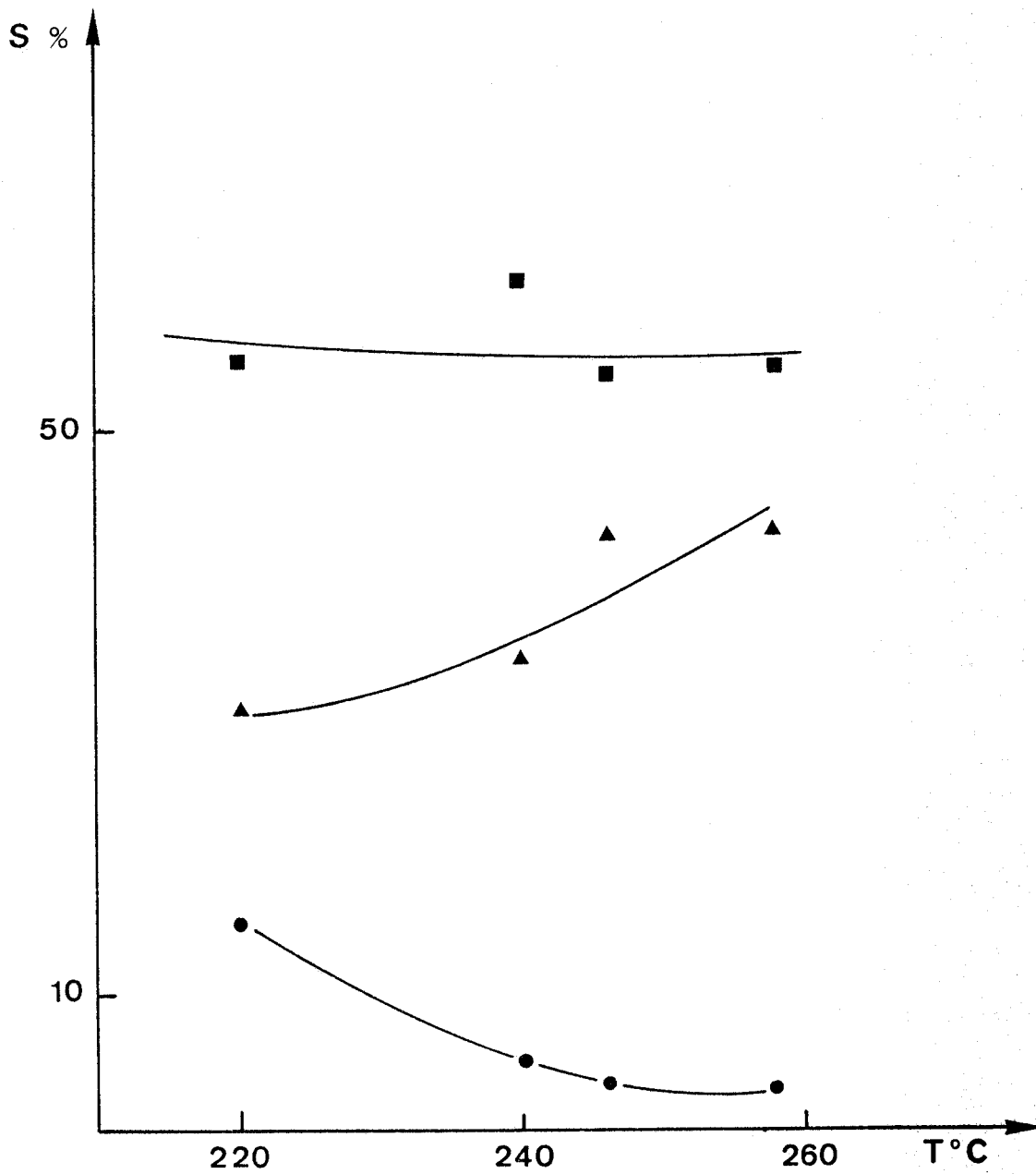


Figure 13 : Evolution du turn over rate en fonction de la température
P = 20 bars t = 1 heure homogène-statique

Figure 14 : Sélectivité en fonction de la température

P = 20 bars t = 1 heure homogène-statique

- Hydrocarbures
- ▲ CO₂
- Produits oxygénés



La quantité d'hydrocarbures formée est très importante. Dans ces hydrocarbures le méthane est largement prépondérant et sa sélectivité interne augmente avec la température. La part occupée par les oléfines est relativement faible.

13) Les produits oxygénés

Bilan	F1	F2	F3	F4
S.I Méthanol	32,4	34,8	35,2	36,6
S.I Ethanal	2,3	4,2	5,1	5,5
S.I Ethanol	55,9	52,6	53,5	49,7
S.I Isopropanol	3,6	3,4	2,3	2,3
S.I Propanol	5,8	5,0	3,9	5,9

Tableau 11 : Répartition molaire des produits oxygénés en homogène statique

La répartition molaire des produits de synthèse nous donne une formation nettement majoritaire d'éthanol qui diminue avec la température au profit du méthanol.

2) ESSAI EN DYNAMIQUE

Les bilans en dynamique ont été réalisés après les bilans en statique, les produits de décomposition sont alors éliminés, les résultats sont indépendants des restes des produits de décomposition. (20h sous CO + H₂ 220 à 260° C).

Les différents essais ont été réalisés en laissant buller le mélange CO/H₂ 1/1 dans le réacteur homogène et en faisant varier la pression, la température et le temps de contact. Les résultats sont reportés dans les tableaux 12, 13 et 14.

Bilan	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12
T° C	242	242	257	257	257	(1) 257	(1) 257	(2) 257
T.C (sec)	30	11,25	51,42	13,53	9	51,4	8,4	8,4
T.R (h ⁻¹)	0,28	0,44	0,35	0,57	0,69	0,49	0,60	0,76
ΣT.T.U. %	3,37	1,89	7,26	3,20	2,63	8,84	1,96	2,60
S. H.C. %	71,1	57,8	65,4	60,8	68,8	57,3	66,0	62,4
S. P.O. %	6,1	6,8	7,1	10,1	6,0	0,6	5,9	4,4
S. CO ₂ %	22,7	36	27,5	29,0	25,1	42,1	28,1	33,2
S.I. CH ₄	57,3	55,6	61,2	64,4	65,2	64,5	64,6	64,2
S.I. Oléf. C2 à C7	22,6	19,3	18,4	21,4	21,4	11,3	15,7	14,5

(1) P = 30 bars

(2) P = 40 bars

Tableau 12 : Catalyseur au fer seul en dynamique - P = 20 bars.

Bilan	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21	F22
T° C	241	242	243	241	248	257	257	257	257	270
T.C (sec)	50	24	13,5	7,2	9	9	13,5	24	51,4	8,4
T.R (h ⁻¹)	0,29	0,49	0,53	0,47	0,65	0,98	0,63	0,67	0,45	1,09
ΣT.T.U. %	5,65	4,53	2,95	1,40	2,37	3,47	3,47	6,4	8,93	3,77
S. H.C. %	50,7	61,6	60,9	67,4	65,6	59,0	67,0	65,2	64,5	66,3
S. P.O. %	6,5	10,6	9,5	9,8	7,1	11,5	8,8	4,9	2,0	3,7
S. CO ₂ %	42,8	27,7	29,5	22,7	27,3	29,5	24,2	29,9	33,5	30,0
S.I. CH ₄	55,7	55,9	57,1	57,7	59,4	59,4	61,4	60,9	62,5	66,2
S.I. Oléf. C2 à C7	19,2	19,5	20,4	25,2	21,8	20,6	18,3	18,8	15,6	14,3

Tableau 13 : Catalyseur au fer seul en dynamique - P = 50 bars.

Bilan	F18	F19	F20	F21	F7	F8	F9	F10	F11
S.I. Méthanol	62,7	60,8	59,5	62,3	62,2	58,2	58,3	58,9	59,7
S.I. Ethanal	0,2	1,4	3,4	5,2	3,1	1,7	2,7	1,8	10,3
S.I. Ethanol	29,1	30,1	29,7	27,9	28,2	32,4	33,5	32,4	30,0
S.I. Isopropanol	0,7	0,8	0,8	0	-	0,7	-	0,9	-
S.I. Propanol	7,2	6,9	6,5	4,5	6,5	6,6	5,5	5,9	-
mg P.O.	7,7	6,9	2,9	0,9	1,8	4,3	2,5	3,9	0,46

Tableau 14 : Répartition molaire des produits oxygénés en régime dynamique. Catalyseur au fer seul.

- Produits oxygénés

On constate que la quantité de produits oxygénés diminue avec l'augmentation du temps de contact :

ex : T = 257° C P = 50 bars

T.C. (sec)	9	13,5	24	51,4
Q (mg de P. Oxy.)	7,7	6,9	2,9	0,9

La sélectivité interne en méthanol est largement majoritaire (= 60 %) et elle tend à augmenter avec la pression :

ex : T = 257° C T.C. = 9 sec.

P	20	30	40	50
S.I. Méthanol	58,3	59,7	61	62,7

- CO₂

La sélectivité en CO₂ est peu influencée par la pression, elle a tendance à diminuer en même temps que le temps de contact.

- Hydrocarbures

La sélectivité interne en méthane est peu influencée par la pression, elle croit avec la température.

ex : T.C. faible : P = 50 bars

T° C	241	248	257	270
S.I. CH ₄	57,7	59,4	59,4	66,2

La sélectivité interne des oléfines C₂ + augmente quand le temps de contact diminue.

ex : P = 50 bars T = 257° C

T.C. (sec)	9	13,5	24	51,4
S.I. C ₂ +	20,6	18,3	18,8	15,6

- Activité

L'activité est favorisée par l'augmentation de la pression, de la température et par un temps de contact faible (Tableau 12 ou 13).

Si l'on compare les résultats obtenus en dynamique avec ceux obtenus en statique, on constate une baisse de la formation de CO₂, ceci s'explique par le fait de l'élimination de l'eau de synthèse qui diminue la réaction du gaz à l'eau (14).

ex : P = 20 bars.

	S. CO ₂	S. H.C.	S. P.O.	S.I. CH ₄	S.I. Méthanol
Statique	30-40 %	50-60 %	3-15 %	50-57 %	32-37 %
Dynamique	25-35 %	60-70 %	6-10 %	55-65 %	55-65 %

La sélectivité interne aux hydrocarbures est plus favorable à la formation du méthane en régime dynamique, il en va de même pour la sélectivité interne des produits oxygénés pour le méthanol.

La réaction en dynamique favorise la formation des produits en C1 au détriment des autres produits de synthèse. Cette étude en régime statique puis en dynamique nous a donné un point de comparaison pour les réactions de synthèse en présence de support.

V - CATALYSEURS "HOMOGENE SUPPORTE" ETUDES EN STATIQUE

On a tout d'abord testé le copolymère styrène D.V.B. avant de tester les différents supports à base de 4 vinyl pyridine.

1) COPOLYMERES D.V.B. STYRENE : Essais B

T° C	180	200	220	230	240	250	* 250	** 250
T.R. (h ⁻¹)	0,037	0,039	0,062	0,048	0,054	0,074	0,166	0,104
≅T.T.U. %	2,16	2,26	3,95	2,99	3,32	4,59	4,30	7,3
S. H.C. %	89,44	90,30	90,51	89,00	83,88	80,30	72,97	50,80
S. P.O. %	1,80	1,69	0,97	1,94	5,25	5,74	9,79	6,78
S. CO ₂ %	8,75	8,00	8,51	9,05	10,86	13,96	17,23	42,42
S.I. Olé. C ₂ ⁺	83,7	81,7	82,2	81,8	80,6	71,7	50,3	41,6
S.I. CH ₄	35,2	34,9	29,7	34,6	40,6	49,1	58,9	53,6

* P = 60 bars

** Bilan réalisé après montée en pression (60 bars)

Tableau 15 : Catalyse en présence de copolymère D.V.B. styrène

Les différents bilans ont été réalisés à $P = 20$ bars et pour une durée de 2 heures chacun, les résultats sont reportés dans le tableau 15.

L'on constate que l'on a une faible activité du catalyseur. Par contre, il est particulièrement sélectif vis à vis de la formation d'hydrocarbures. La formation de CO_2 reste très faible jusqu'à $250^\circ C$. Elle s'accroît fortement après avoir porté le catalyseur sous forte pression à cette même température. Comme on l'a décrit au début du chapitre, les copolymères D.V.B. styrène commencent à se dégrader vers $250^\circ C$, ceci peut expliquer que l'on ait eu transformation des espèces catalytiques et que l'on ait eu chute brutale de la compétitivité de ce catalyseur.

Les études texturales réalisées sur cet échantillon après catalyse nous confortent dans cette hypothèse, les caractéristiques texturales après cet essai sont :

	Avant	Après
V.P. cm^3/g	0,226	0,109
S. m^2/g	112	12

Ce support polymérique n'a pas été étudié plus en détail du fait de sa mauvaise tenue thermique et de sa relative faible activité.

2) COPOLYMERES 4 V.P. D.V.B.

Différents copolymères 4 V.P. D.V.B. ont été étudiés, l'on s'est d'abord attaché dans les 2 premiers cas à étudier l'évolution du pouvoir catalytique (activité, sélectivité) en fonction du mode de préparation. L'on a ensuite essayé de mettre en évidence le pouvoir catalytique des différents catalyseurs supportés en fonction de la structure des copolymères utilisés.

Le catalyseur référencé C a été préparé comme un catalyseur homogène jusqu'au stade réduction, stabilisation puis l'on a incorporé le support macromoléculaire (P9). Par contre, le catalyseur référencé D a été synthétisé en mettant le fer acétyl acétonate en solution dans

le benzène en présence du même support (P9) ceci a été laissé sous agitation quelques heures avant de réaliser la réduction et la suite des opérations.

La deuxième méthode de préparation s'est avérée plus efficace (cf. résultats), l'on a ensuite testé le catalyseur déposé sur le copolymère P11 noté E et celui déposé sur le copolymère P10 noté A. Le catalyseur noté A a d'abord subi un traitement sous hydrogène (test à blanc) avant d'être étudié sous CO + H₂, il a donc pu subir quelques modifications quant à sa structure et à sa mise en condition.

21) Etude du mode de préparation

Deux essais utilisant le même copolymère P9 mais préparés de façon différente sont repris. (catalyseur C et D).

- Catalyseur C - Addition du copolymère après réduction de l'espèce active.

- Catalyseur D - Mise en contact du fer acétyl acétonate avec les billes de copolymère avant sa réduction.

211) Résultats catalytiques

Les résultats sont reportés dans le tableau 16.

T° C	220		240		250	260
	C	D	C	D	C	D
T.R. (h ⁻¹)	0,045	0,041	0,079	0,072	0,098	0,144
≡ T.T.U. %	2,79	2,41	5,02	4,31	6,49	8,61
S. H.C. %	80,75	90,4	61,75	63,7	60,5	71,1
S. P.O. %	0,55	1,2	5,35	9,9	2,1	7,3
S. CO ₂ %	18,7	8,5	32,9	16,4	37,4	21,6
S.I. CH ₄	41,5	47,1	47,7	35,1	61,6	49,3
S.I Oléf. C2+	77,1	78,1	73,0	75,1	35,5	62,64

Tableau 16 : Etude du catalyseur en fonction de son mode de préparation. P = 20 bars - statique - t = 2 h

On constate que l'activité varie peu quelque soit le mode de préparation. Par contre, on a une évolution des sélectivités en fonction du mode de préparation, dans le cas du catalyseur C, on remarque une chute nette de la sélectivité en oléfines dès 240-250° C ainsi qu'une plus grande sélectivité en CO₂.

Lors du dosage du fer présent dans les billes, l'on constate une plus grande quantité de fer dans le cas du catalyseur D, celui-ci devant être plus ou moins complexé par le doublet libre de l'azote du noyau pyridine (Tableau 17).

Catalyseur	% fer* dans les billes	V.P. cm ³ /g		S. m ² /g	
		V.P. Avant	V.P. Après	Avant	Après
C	33	0,132	0,132	84	185
D	44	0,132	0,143	84	174

* exprimé par rapport à la quantité totale de fer introduite lors de la synthèse du catalyseur.

Tableau 17 : Caractéristiques des copolymères après catalyse.

La plus grande quantité de fer contenue dans le support D nous conforte dans l'hypothèse émise d'une meilleure complexation. Pour les essais qui vont suivre, le catalyseur sera toujours préparé en n'opérant la réduction qu'après avoir additionné le copolymère.

212) Etudes réalisées en microsonde

Les billes de polymères sont incluses dans une résine de type araldite. Lors de cette inclusion, il est apparu que le catalyseur C n'est pas homogène en densité. Ce catalyseur présente des particules plus denses et moins denses que la résine d'inclusion. Ce fait n'a pas été observé dans le cas du catalyseur D.

2121) Etude du catalyseur C

Les particules plus denses que la résine d'inclusion sont en fait de deux types différents des nodules qui ne semblent pas avoir une structure polymérique et des billes de polymère. Nous développerons

donc les analyses sur les nodules denses sur les billes denses puis sur les billes que nous qualifierons de faible densité.

- nodules (planche 1)

Les pourcentages massiques en fer et en aluminium des particules référencées 1, 2 et 3 sur la photo 1 sont regroupés dans le tableau suivant :

	% massique de fer	% massique en Al.
Particule 1	20,35	7,64
Particule 2	4,18	7,35
Particule 3	88,25	0,75

Répartition massique des différents éléments métalliques au sein des particules 1, 2 et 3.

Dans ce tableau, on remarque que l'on a une forte polydispersité dans la répartition massique des deux métaux. La photo 4 de la planche 1 nous montre l'état de surface de la particule 2 (grossissement x 4800). On retrouve la structure en microsphères du polymère décrite dans la première partie. La particule 3 est très chargée en fer, on peut penser que l'on a un agglomérat métallique généré lors de la synthèse ou mise en condition du catalyseur. Dans le cas des particules 1 et 2, on observe un pourcentage massique en aluminium constant (7,5 %), le pourcentage plus ou moins important en fer nous conduit à penser que l'on est dans ce cas en présence d'un dépôt métallique sur des particules de polymère.

- billes denses (planche 2)

La photo 1 représente une image X du fer dans les billes, on constate que l'on a formation d'un halo métallique. L'aluminium, quant à lui, a le même comportement visible sur l'image X de la photo 2.

Les courbes 1 et 2 de la planche 2 nous donnent la répartition quantitative exprimée en pourcentage massique du fer et de l'aluminium au sein du polymère. Le dosage a été réalisé en faisant des pointés tous les 2,1 μ le long du diamètre de la bille.



Photo 1 : G = 240

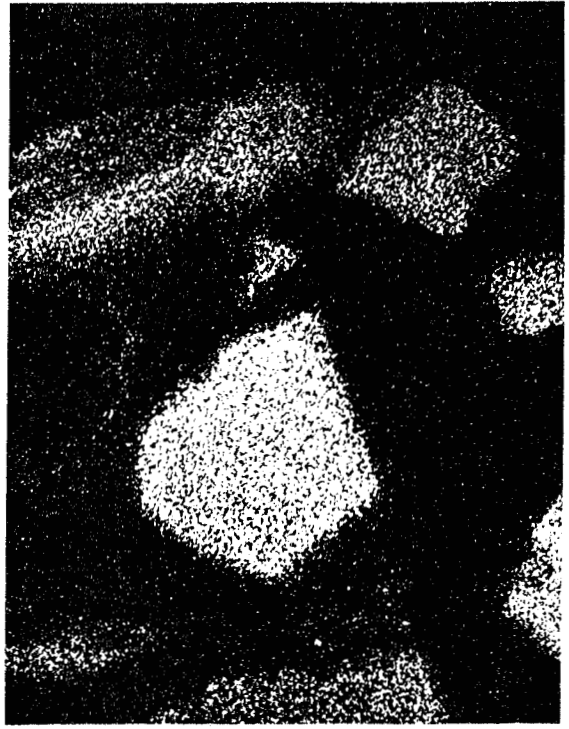


Photo 2 : Image X de l'aluminium

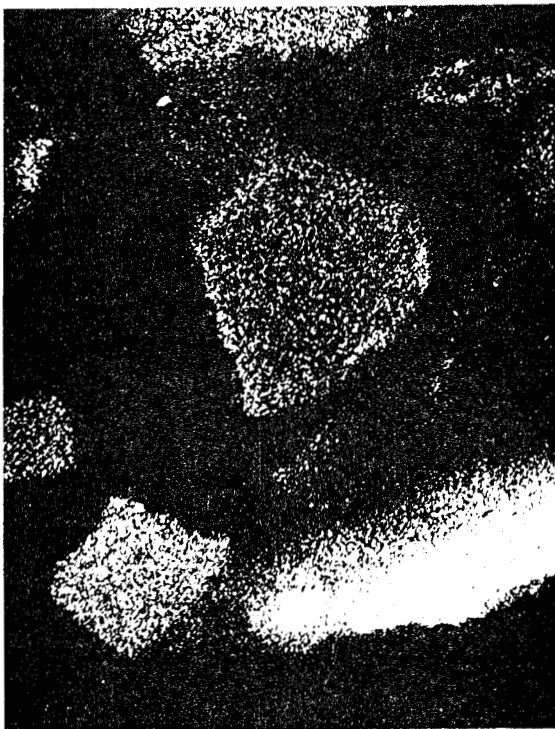


Photo 3 : Image X du fer

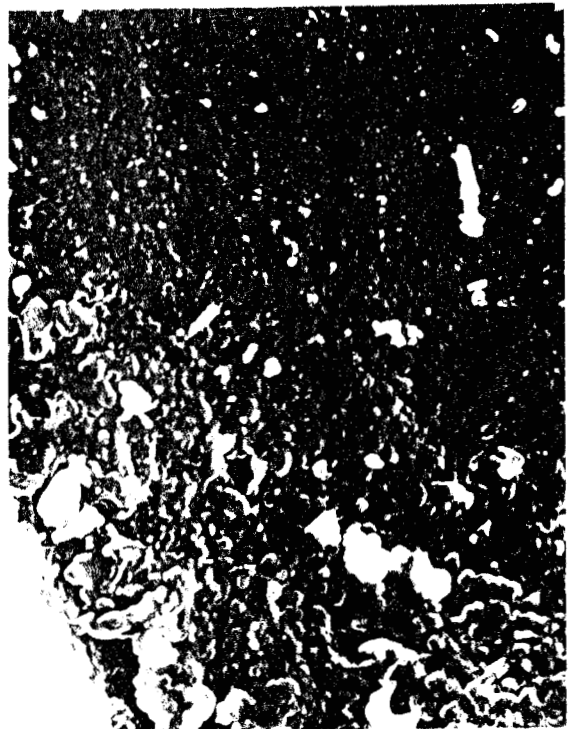


Photo 4 : G = 4800



Planche 2 : Catalyseur C billes haute densité.

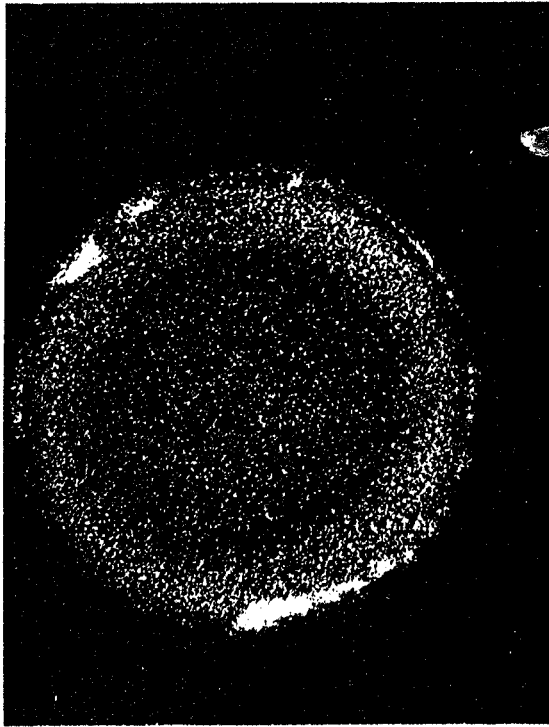


Photo 1 : Image X du fer G = 320

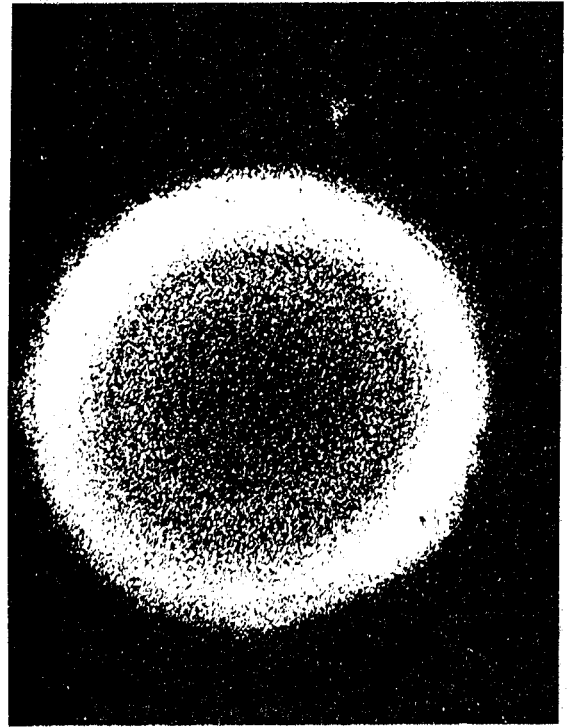
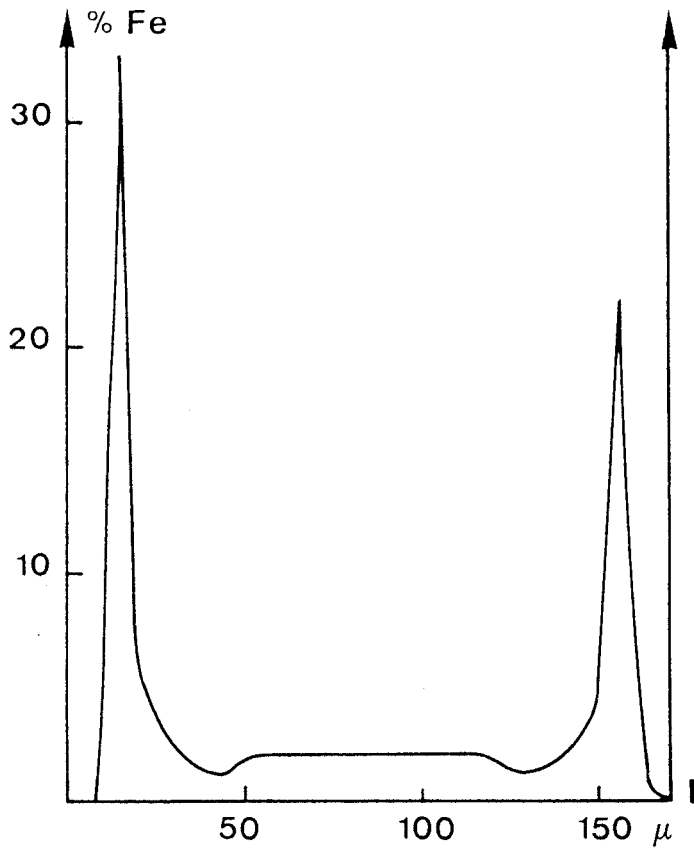
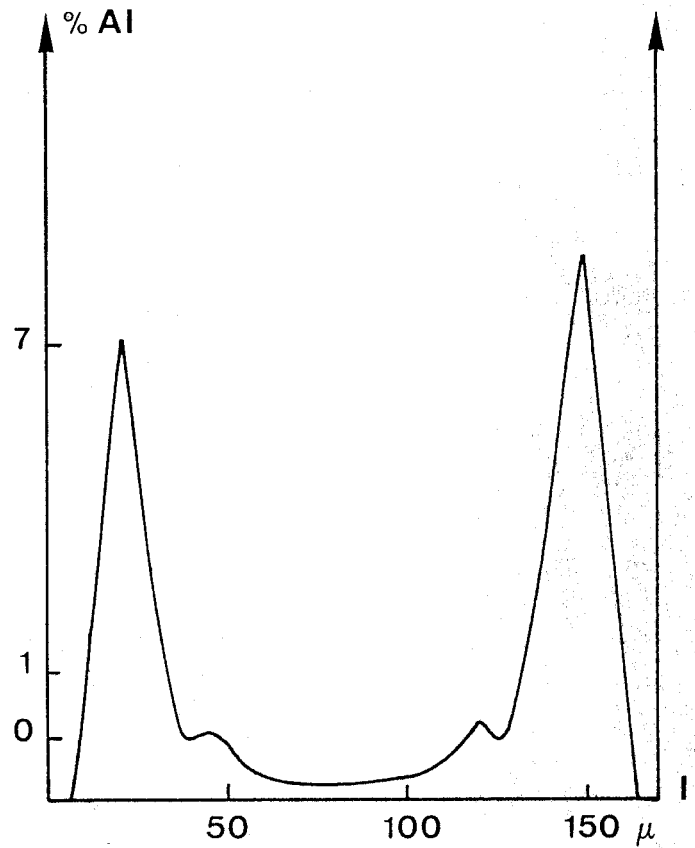


Photo 2 : Image X de l'aluminium G = 320



Courbe 1 : répartition massique du fer



Courbe 2 : répartition massique de l'aluminium

La courbe de répartition du fer traduit l'effet de halo observé en image X et montre de plus que la pénétration du fer au sein du support s'est néanmoins effectuée. La répartition de l'aluminium, quant à elle, montre un halo de forte densité plus large que dans le cas du fer mais la migration au coeur du polymère est moins intense.

En conclusion dans cet exemple, on constate que les deux éléments considérés forment d'une part un halo à la périphérie de la bille et que d'autre part ils ont diffusé à l'intérieur du support. Le fer ayant diffusé mieux que l'aluminium. La présence de dépôts métalliques à la périphérie du support permet d'émettre l'hypothèse que les particules 1 et 2 proviennent d'une érosion de la périphérie des billes denses.

- billes "faible densité" (planche 3)

Les photos 1 et 2 représentent l'image X du fer et de l'aluminium. Dans le cas du fer, on peut dire que la répartition est pratiquement homogène au sein d'une bille et quelque soit la bille considérée. On peut toujours observer un léger dépôt métallique sur les parties extérieures du support. L'aluminium lui, ne présente pas cette homogénéité, en effet sa concentration n'est pas toujours identique dans les différentes billes observées (photo 2). Le dosage de ces éléments pour la bille 1 nous confirme ces observations et montre une bonne homogénéisation du fer au sein du support avec une légère diminution sur la portion extérieure de la bille il en va de même pour l'aluminium (courbes 2 et 3, planche 3).

2122) Catalyseur D (planche 4)
.....

Dans le catalyseur D, on retrouve des résultats similaires à ceux obtenus dans le catalyseur C pour les billes de faible densité, effectivement, l'image X (photo 1 et 2) des deux éléments nous montre une répartition qui est relativement homogène, avec toutefois des concentrations de fer et d'aluminium un peu plus faibles sur la partie externe de la bille C (courbe 1 et 2).

2123) Comparaison des catalyseurs C et D
.....

Les résultats en microsonde nous montrent bien que la méthode de préparation du catalyseur joue un rôle très important quant à sa structure. Le catalyseur D, obtenu par réduction d'un système où la diffusion du fer organique a pu s'effectuer au préalable, conduit à une répartition

Planche 3 : Catalyseur C "billes basse densité"

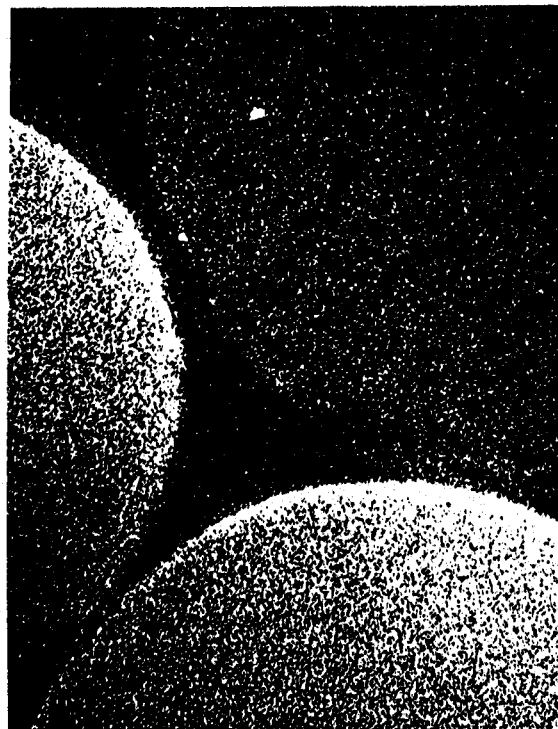
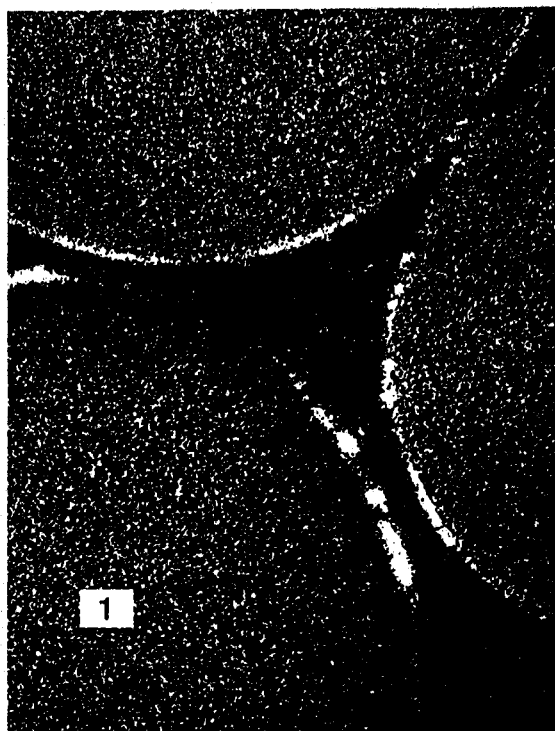
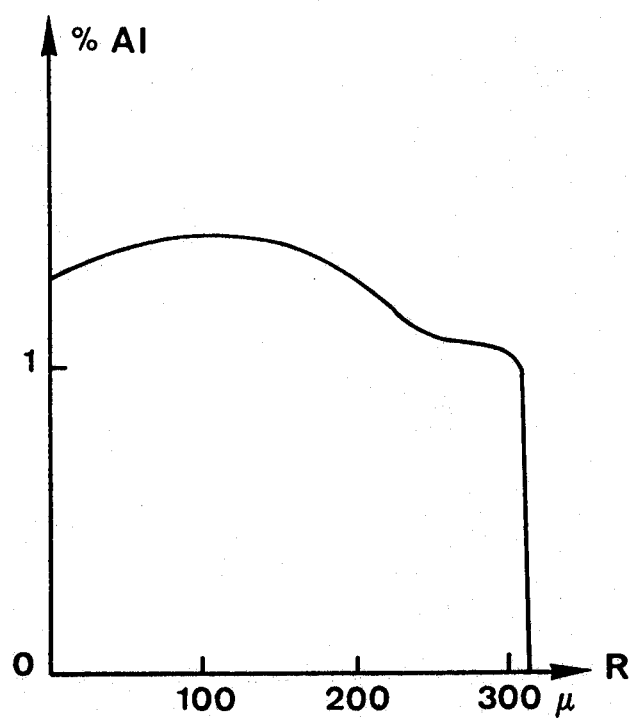
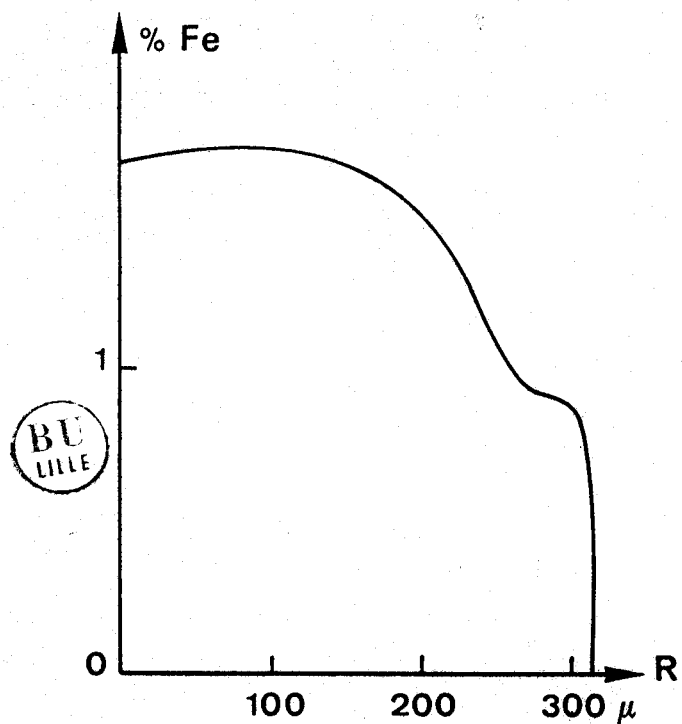


Photo 1 : Image X du fer G = 200

Photo 2 : Image X de l'aluminium G = 200



Courbe 1 : répartition massique du fer (bille 1)

Courbe 2 : répartition massique de l'aluminium (bille 1)

Planche 4 : Catalyseur D

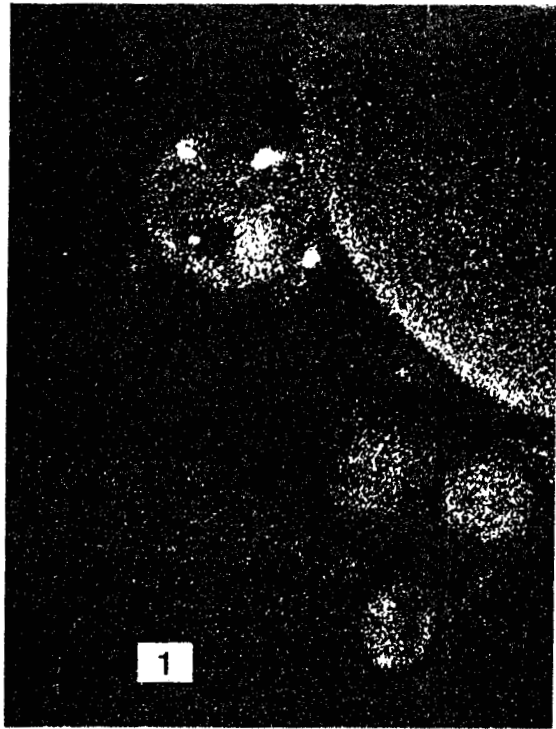
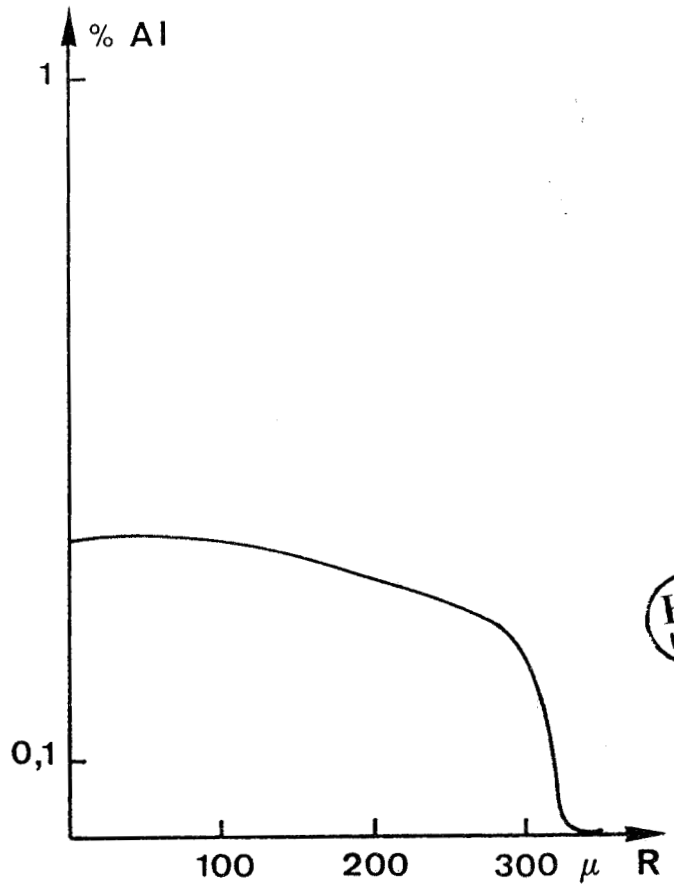
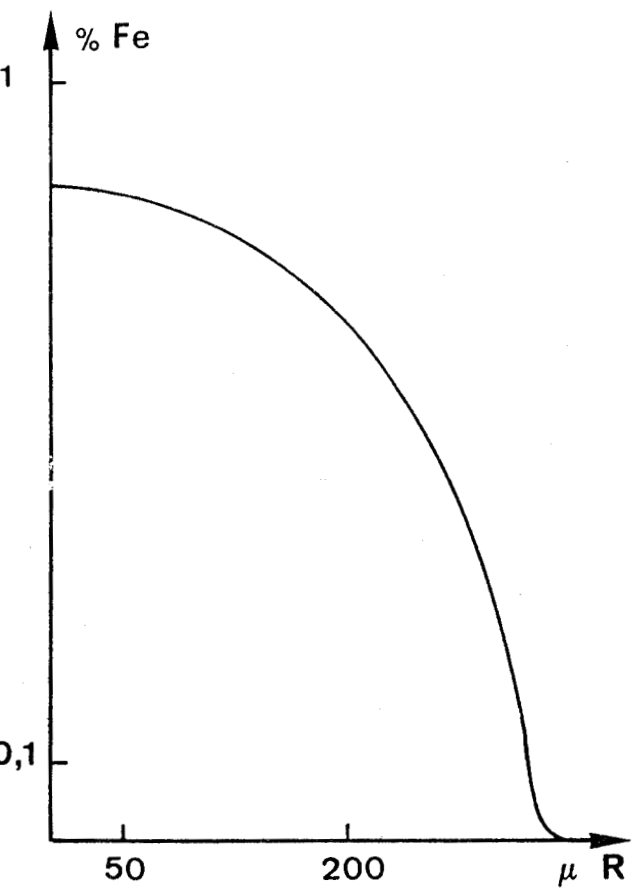


Photo 1 : Image X du fer G = 200

Photo 2 : Image X de l'aluminium G = 200



BU
LILLE

Courbe 1 : répartition massique du fer

Courbe 2 : répartition massique de l'aluminium

en fer et en aluminium homogène. Le rapport molaire, dans ce catalyseur, entre l'aluminium et le fer est très proche de un quelque soit l'endroit de la bille où nous nous trouvons. Le support du catalyseur C est moins bien imprégné, la répartition n'est homogène ni dans les billes ni entre les différentes billes, les quantités des deux éléments variant beaucoup suivant les particules considérées. Le rapport molaire entre l'aluminium et le fer varie de 0,05 à 2 voir 3. L'adjonction du support après la réduction semble conduire à une agglomération des particules métalliques autour du support. Une diffusion des particules étant néanmoins possible.

22) Etudes en fonction des caractéristiques texturales du support

Trois supports ont été étudiés (les copolymères P9, P10 et P11), le support P9 noté D et le support P11 noté E l'ont été simultanément et dans les mêmes conditions, par contre le catalyseur noté A(P10) a été étudié après avoir subi un traitement prolongé à l'hydrogène.

221) Résultats

2211) Catalyseur D

T° C	200	220	240	260	200	220	240	260
Σ T.T.U. %	2,07	2,41	4,31	8,61	2,46	5,22	5,8	20,2
T.R. (h ⁻¹)	0,035	0,041	0,072	0,144	0,021	0,043	0,050	0,169
Temps (h)	2	2	2	2	4	4	4	4
S. H.C. %	91,05	90,4	63,7	71,1	80,7	89,5	66,1	52,7
S. P.O. %	0,75	1,2	19,9	7,3	1,2	1,35	16,1	2,6
S. CO ₂ %	8,2	8,5	16,4	21,6	18,1	9,15	17,7	44,7
S.I. CH ₄	36,1	47,1	35,1	49,3	55,8	45,1	46,3	47,8
S.I. Oléf. C2 à C8	78,1	78,1	75,1	62,6	76,4	75,2	67,1	47,8

Tableau 18 : Etudes catalytiques en présence du copolymère P9 - Statique, P = 20 bars.

2212) Catalyseur E

T° C	220	230	240	250	260	* 260
Σ T.T.U. %	1,52	2,91	4,02	8,91	15,13	21,62
T.R. (h ⁻¹)	0,027	0,050	0,067	0,151	0,261	0,186
S. H.C. %	90,5	87,2	85,8	82,9	72,2	56,4
S. P.O. %	-	2,7	2,7	4,6	4,1	1,1
S. CO ₂ %	9,5	10,1	11,6	12,6	23,7	42,5
S.I. CH ₄	50	50,1	49,2	50,1	52	53,8
S.I. Oléf. C2 à C8	69	71,8	73,6	64,6	55,4	45,5

* 4 h

Tableau 19 : Etudes catalytiques en présence du copolymère P11
Statique, P = 20 bars, t = 2 heures.

2213) Catalyseur A

T° C	235	245	254	260	* 260
Σ T.T.U. %	2,75	5,74	10,35	16,22	25,2
T.R. (h ⁻¹)	0,055	0,110	0,201	0,315	0,245
S. H.C. %	62,8	59,8	62,65	65,05	48,1
S. P.O. %	2,6	1,1	2,1	1,1	0,7
S. CO ₂ %	34,6	39,1	35,25	33,85	51,2
S.I. CH ₄	44,5	46,1	48,3	48,7	54,0
S.I. Oléf. C2 à C8	65,2	64,5	62,6	62,6	57,9

* 4 h

Tableau 20 : Etudes catalytiques en présence du copoly-
mère P10 - Statique, P = 20 bars, t = 2 h

222) Commentaires (Voir fig. 15)

Le catalyseur A nous donne des résultats un peu différents, ceci pourrait être dû à la façon de stabiliser les espèces lors de la montée en température. En effet, dans ce cas, les purges et mise en condition du catalyseur ont été réalisées sous H_2 contrairement aux autres cas où cette mise en condition est réalisée sous $CO + H_2$ 1/1. Les espèces métalliques "Fer" pourraient être différentes et présenter des caractéristiques catalytiques différentes.

A faible température, on retrouve sensiblement les mêmes activités quelque soit le support utilisé. La seule différence notable, concerne la formation de CO_2 qui est plus importante dans le cas du catalyseur "A".

A plus forte température ($250-260^\circ C$), les sélectivités en hydrocarbures et produits oxygénés sont comparables quelque soit le catalyseur ; les répartitions molaires sont sensiblement les mêmes quelque soient la température et le support utilisé. La seule différence notable se retrouve au niveau de l'activité (Tableau 21).

Catalyseur	% fer* dans les billes	T.R. $260^\circ C$ 2h - 20 bars	V.P. cm^3/g		S m^2/g	
			Avant	Après	Avant	Après
D	44	0,144	0,132	0,143	84	174
E	49	0,261	0,622	0,693	94	184
A	43	0,315	0,18	0,176	80	135

* exprimé par rapport à la quantité totale de fer introduite lors de la synthèse du catalyseur.

Tableau 21 : Caractéristiques des copolymères après catalyse.

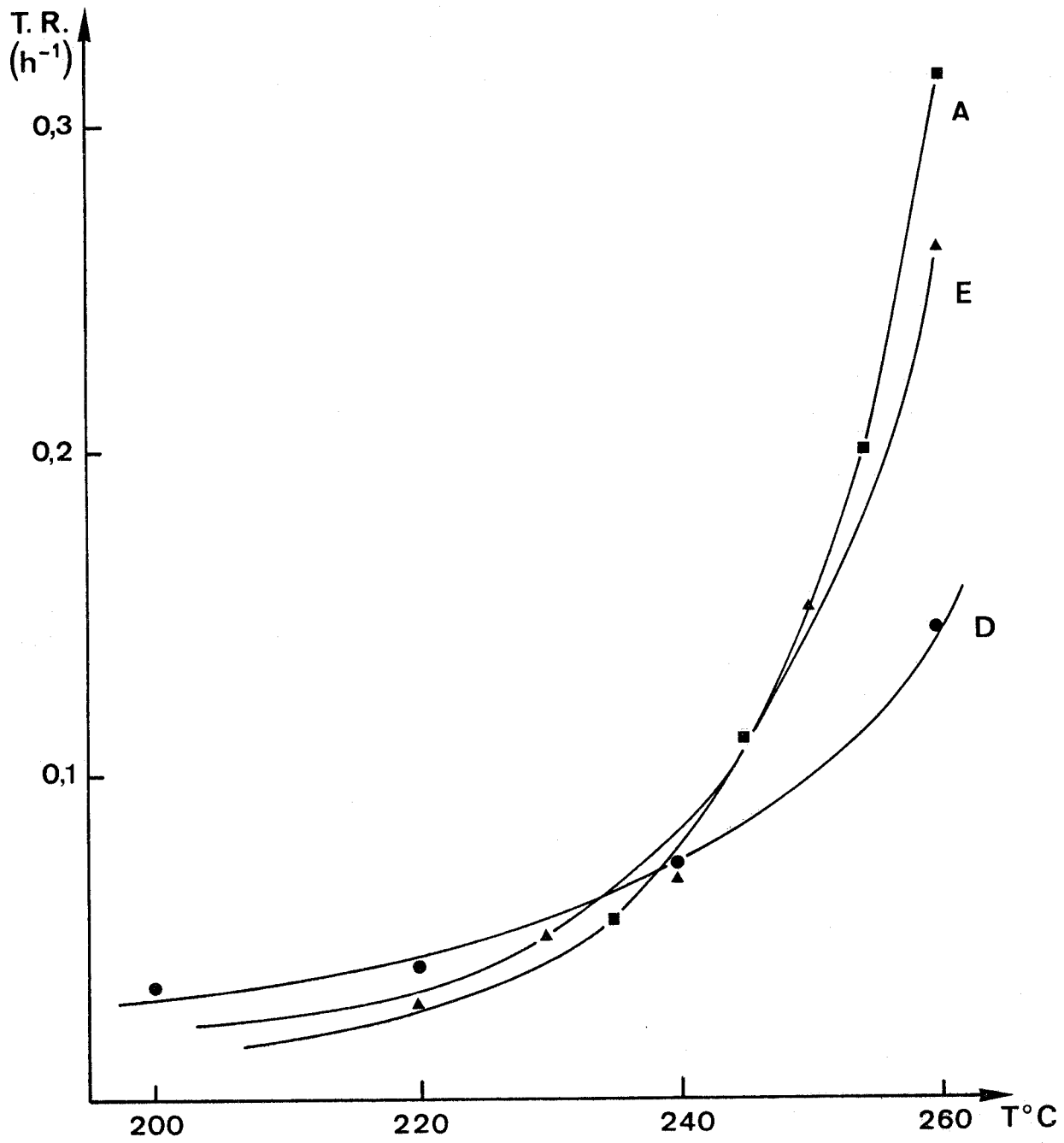


Figure 15 : Evolution du Turn-over Rate en fonction de la température
P = 20 bars t = 2 heures homogène supporté-statique.

Le catalyseur A ayant eu un prétraitement différent, l'on comparera les activités des catalyseurs D et E à surface spécifique voisine mais à volume poreux plus important, le catalyseur E voit son activité multipliée pratiquement par deux. Il semble donc que le volume poreux à surface d'échange égale soit favorable à une meilleure diffusion des gaz dans la matrice polymérique voire à une plus forte activité.

23) Comparaison avec le catalyseur homogène

	Fer seul (1h)	Fer supporté (2h)
S. H.C. %	50 - 60 %	65 - 90 %
S. CO ₂ %	30 - 45 %	10 - 40 %
S. P.O. %	3 - 15 %	1 - 10 %
S.I. CH ₄	50 - 60 %	44 - 52 %
S.I Oléf C2+	20 - 30 %	55 - 78 %
S.I. MeOH	30 - 40 %	30 - 50 %
S.I. EtOH	50 - 55 %	40 - 60 %

Tableau 22 : Etude comparative entre le fer homogène et le fer supporté.en homogène.
Etude en statique.

En présence de support, la sélectivité en produits oxygénés est plus faible, ainsi que celle en CO₂, par contre l'on a une forte augmentation de celle en hydrocarbures. Dans les hydrocarbures formés, la sélectivité interne du méthane est plus faible quant à celle des oléfines elle est très fortement accrue (multipliée par 3).

24) Conclusion

Il apparaît nettement que la capacité à synthétiser des hydrocarbures des catalyseurs supportés est fortement accrue. Hormis le méthane, la sélectivité interne est nettement favorable à la synthèse d'oléfines et notamment d'oléfines légères ; on relève 90 % de sélectivité molaire pour l'éthylène, le propène et le butène-1.

Les études en microsonde réalisées nous confortent dans les hypothèses émises au départ à savoir que la présence d'un support polymérique augmente la dispersité métallique et augmente le nombre de particules métalliques (en diminuant leurs tailles), les particules métalliques étant favorables à la formation de méthane et plus particulièrement d'alcènes (8). La forte proportion d'alcènes obtenue semble favorisée par une répartition homogène du fer au sein du support.

Toute cette étude nous a permis de voir une activité notoire du catalyseur au fer supporté sur copolymère 4 V.P. D.V.B., sa bonne tenue thermique et son effet positif dans la répartition des produits de synthèse. Des essais en dynamique, homogène supporté vont donc être entrepris.

VI - CATALYSEURS SUPPORTES EN DYNAMIQUE

Les études réalisées l'ont été tout d'abord dans le réacteur homogène puis dans le réacteur hétérogène (tubulaire à lit fixe).

1) ETUDES EN HOMOGENE SUPPORTE

Le catalyseur testé est celui référencé A, il a été étudié en régime dynamique après avoir été testé en régime statique. L'on a fait varier la température, la pression et le temps de contact, les résultats sont reportés dans les tableaux 23 et 24.

11) Résultats

- Etude en fonction de la température (Tableau 23).

En régime dynamique, on diminue très fortement la sélectivité en CO_2 , quant à la sélectivité en hydrocarbures, elle est accrue en comparaison avec le régime statique. La sélectivité interne en oléfines C_2+ est très importante ($\approx 80\%$); quant à la sélectivité interne en méthane elle est relativement faible ($\approx 41\%$).

T° C	220	250	260
T.C. (sec)	42	35	30
T.R. (h ⁻¹)	0,026	0,25	0,52
Σ T.T.U. %	0,40	2,65	4,70
S. H.C. %	73,9	73,8	84,7
S. P.O. %	10,1	4,0	3,7
S. CO ₂ %	16,0	22,2	11,6
S.I. CH ₄	41,2	41,5	41,5
S.I. Oléf. C2 à C8	76,3	82,1	80,3

Tableau 23 : Catalyseur homogène supporté en dynamique
en fonction de la température - P = 20 bars

- Etude en fonction de la pression et du temps de contact
(tableau 24)

P	10	20	30	10	30	40
T.C. (sec)	43	30	28	14	14	20
T.R. (h ⁻¹)	0,47	0,52	0,73	0,44	0,53	0,57
Σ T.T.U. %	6,78	4,70	6,42	1,92	2,37	3,62
S. H.C. %	79,7	84,7	74,5	86,6	80,5	77,9
S. P.O. %	2,6	3,7	4,5	4,6	6,0	8,3
S. CO ₂ %	17,7	11,6	21	8,7	13,5	13,8
S.I. CH ₄	40,9	41,5	44,3	40,8	40,2	41,3
S.I. Oléf. C2+	67,2	80,3	75,6	90,1	82,1	74,7

Tableau 24 : Catalyseur homogène supporté en dynamique - T° = 260° C.

Remarque : A des temps de contact relativement courts, l'on constate que la formation des produits de synthèse ne se fait pas très bien, les gaz diffusent mal dans le milieu liquide, des problèmes de régulation de débit des gaz de sortie sont observés, ceci dû à l'entraînement de vapeurs de l'orthoterphényle qui se condensent dans les canalisations et les vannes.

A pression croissante, on a une augmentation de la sélectivité en produits oxygénés et une diminution de la sélectivité en hydrocarbures (plus particulièrement en oléfines). La diminution du temps de contact est favorable à la formation d'oléfines C₂+ et de produits oxygénés.

12) Comparaison avec le catalyseur en statique

Les résultats sont regroupés dans le tableau 25

	Statique	Dynamique
T.R. (h ⁻¹)	0,2 - 0,35	0,2 - 0,7
S. H.C. %	65 - 90	75 - 85
S. P.O. %	1 - 10	2 - 9
S. CO ₂ %	10 - 40	10 - 20
S.I. CH ₄	44 - 52	40 - 45
S.I. Oléf. C ₂ +	55 - 78	70 - 90
S.I. Méthanol	30 - 50	35 - 40
S.I. Ethanol	40 - 60	45 - 60

Tableau 25 : Tableau récapitulatif comparatif entre les essais en homogène supporté statique et dynamique. P = 20 bars.

Les mêmes remarques concernant la comparaison statique-dynamique en présence de fer seul peuvent être faites. En effet, en dynamique, on accroît la sélectivité en hydrocarbures et notamment en oléfines et l'on diminue celle en CO₂.

13) Comparaison avec le fer seul (Tableau 26)

	Fer seul	Fer supporté
T.R. (h^{-1})	0,3 - 0,7	0,2 - 0,7
S. H.C. %	55 - 70	75 - 85
S. P.O. %	1 - 12	2 - 9
S. CO ₂ %	20 - 40	10 - 20
S.I. CH ₄	58 - 65	40 - 45
S.I. Oléf. C2+	10 - 22	70 - 90
S.I. Méthanol	58 - 63	35 - 40
S.I. Ethanol	28 - 34	45 - 60

Tableau 26 : Etude comparative entre le fer seul et le fer en homogène supporté en dynamique. P = 20 bars.

On observe peu de différences quant à l'activité globale du catalyseur, seule la répartition des produits de synthèse varie. On constate une très bonne sélectivité en hydrocarbures en homogène supporté au détriment du CO₂, les produits oxygénés étant générés en quantité sensiblement égale.

La sélectivité interne en méthane est plus faible en homogène supporté, ainsi que celle en méthanol. Le "catalyseur homogène" est plus favorable au C1. La sélectivité en oléfines est quant à elle très importante en présence de support, elle est multipliée par 4 voire jusqu'à 6 en comparaison avec le "catalyseur homogène".

14) Conclusion

La catalyse en milieu homogène supporté nous a apporté un plus vis à vis de la sélectivité en hydrocarbures et plus précisément en oléfines. Les essais en dynamique nous ont donné des résultats très encourageants, moins de formation de méthane, et une grande augmentation

d'oléfines. La sélectivité interne en produits oxygénés est plus favorable à l'éthanol dans le cas du fer supporté contrairement au fer seul où c'est le méthanol qui est majoritaire ; ces différences restent tout de même faibles compte tenu de la faible quantité de produits recueillis.

A ce stade de l'étude, la catalyse homogène puis homogène supportée ayant été étudiée, une voie non explorée la catalyse hétérogène sur support macromoléculaire a été tentée.

2) ETUDES EN HETEROGENE

Différentes études en hétérogène ont été testées. On a tout d'abord étudié un catalyseur récupéré après catalyse homogène supportée puis un catalyseur spécialement synthétisé à cet effet. Deux autres catalyseurs supportés ont été étudiés au laboratoire du CRNC de CDF Chimie de Mazingarbe en collaboration avec M. SIMON ce sur une quantité de supports plus importante.

21) Catalyseur récupéré après catalyse homogène supportée

211) Résultats

Ce catalyseur E (polymère P11) stocké pendant plusieurs mois dans l'orthoterphényle a été récupéré et testé sous CO/H₂ en réacteur hétérogène dans les conditions décrites dans la partie expérimentale. Des bilans en fonction de la température, de la pression et du temps de contact ont été réalisés.

2111) Etude en fonction de la température (Tableau 27)

T° C	240	250	260
T.R (h ⁻¹)	0,21	0,36	0,68
Σ T.T.U. %	0,67	1,2	2,2
S. H.C %	86,4	89,8	87,7
S. P.O. %	1,75	3,7	1,85
S. CO ₂ %	11,85	6,5	10,5
S.I. CH ₄	56,9	56,8	56,5
S.I oléf C2+	86,2	82,2	81,7

Tableau 27 : Evolution en fonction de la température.

P = 15 bars T.C. = 7,14 sec

2112) Etude en fonction de la pression (Tableau 28)

P bars	10	15	17	20	25
T.R (h ⁻¹)	0,79	0,94	1,02	1,15	1,5
Σ T.T.U. %	0,69	0,77	0,86	0,90	1,25
S. H.C. %	89,9	86,2	83,9	89,6	91,5
S. P.O. %	4,0	8,3	8,2	4,1	4
S. CO ₂ %	6,1	5,5	7,9	6,3	4,5
S.I. CH ₄	56	55,5	53,5	50,7	54,9
S.I Oléf C2+	89,4	86	87,5	84,8	85,2

Tableau 28 : Evolution en fonction de la pression.

T = 260° C T.C. = 1,8 sec

212) Commentaires

Ce catalyseur malgré son stockage sans précautions particulières sous air est resté actif. L'espèce catalytique générée sous CO/H₂ ne subit plus de modifications importantes comme lors de sa préparation.

La sélectivité en CO₂ a très fortement chutée, ceci vient du fait que l'on élimine l'eau de synthèse, l'équilibre du gaz à l'eau ne se produit pratiquement pas. La synthèse des produits oxygénés reste très faible (< 10 %) quelles que soient les conditions. L'on observe toujours une très forte sélectivité en hydrocarbures et notamment en oléfines. En sélectivité interne, dans la gamme des oléfines, l'on synthétise principalement des α oléfines (> 96 %).

22) Catalyseur spécialement préparé pour essais en dynamique

L'on a introduit dans le réacteur tubulaire 1 g de billes (P11) contenant 2,78 10⁻⁴ moles de fer dosées (catalyseur noté G).

221) Etude catalytique

2211) Résultats

Les résultats sont reportés sur le tableau 29 et les figures 16 à

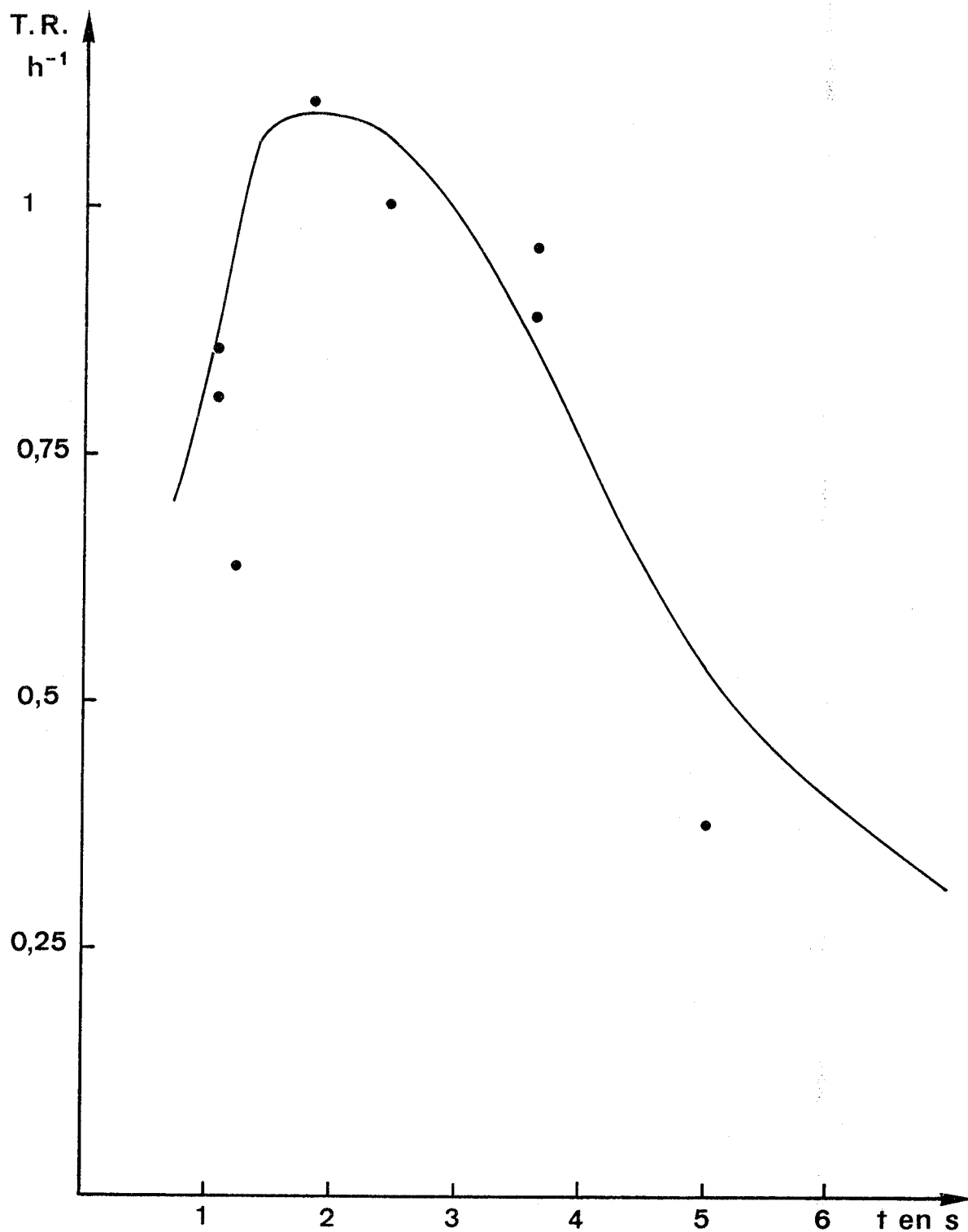


Figure 16 : Turn over Rate en fonction du temps de contact
P = 15 bars T = 260° C.

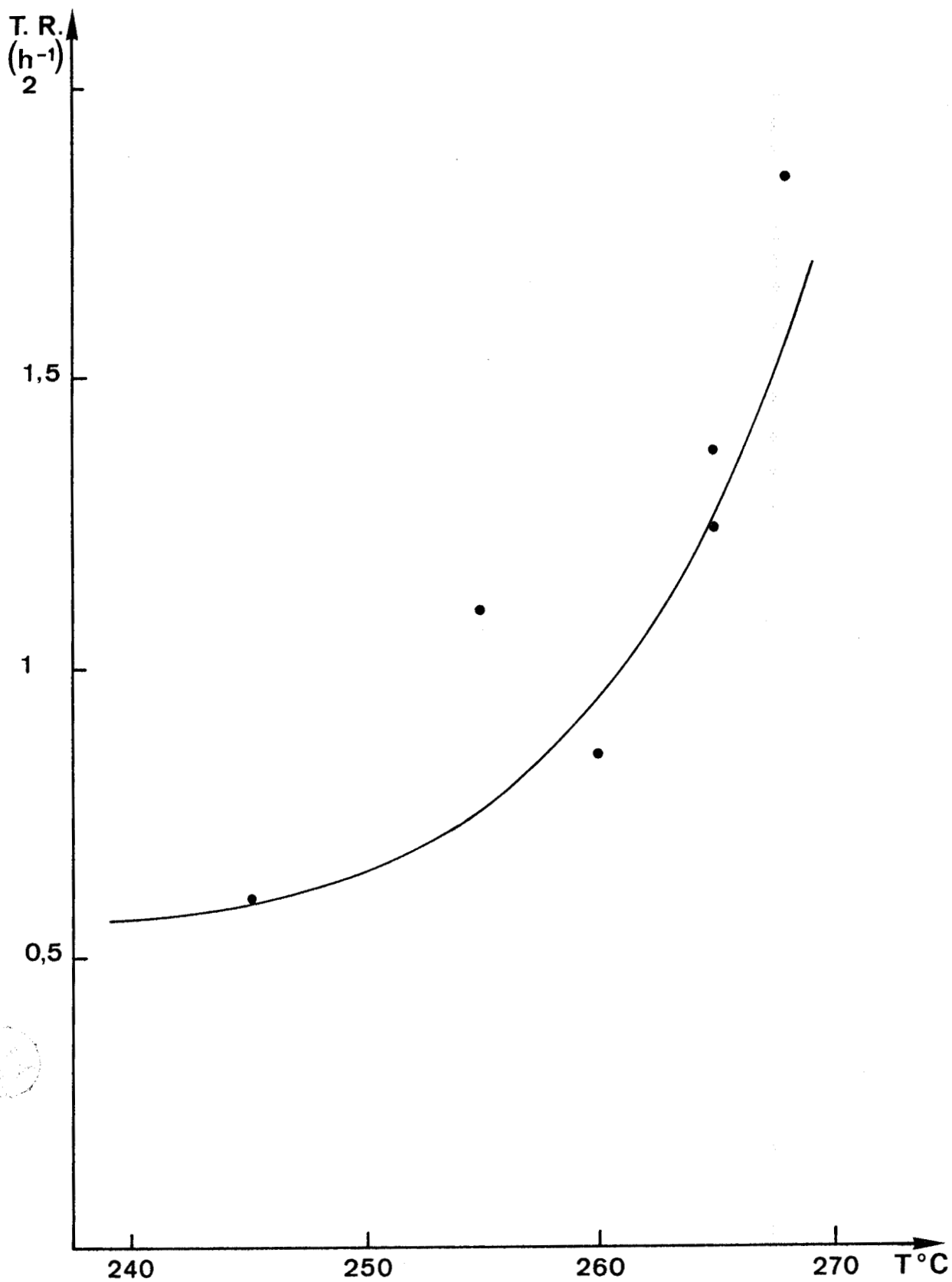


Figure 17 : Turn over Rate en fonction de la température
P = 15 bars T.C. = 1 seconde.

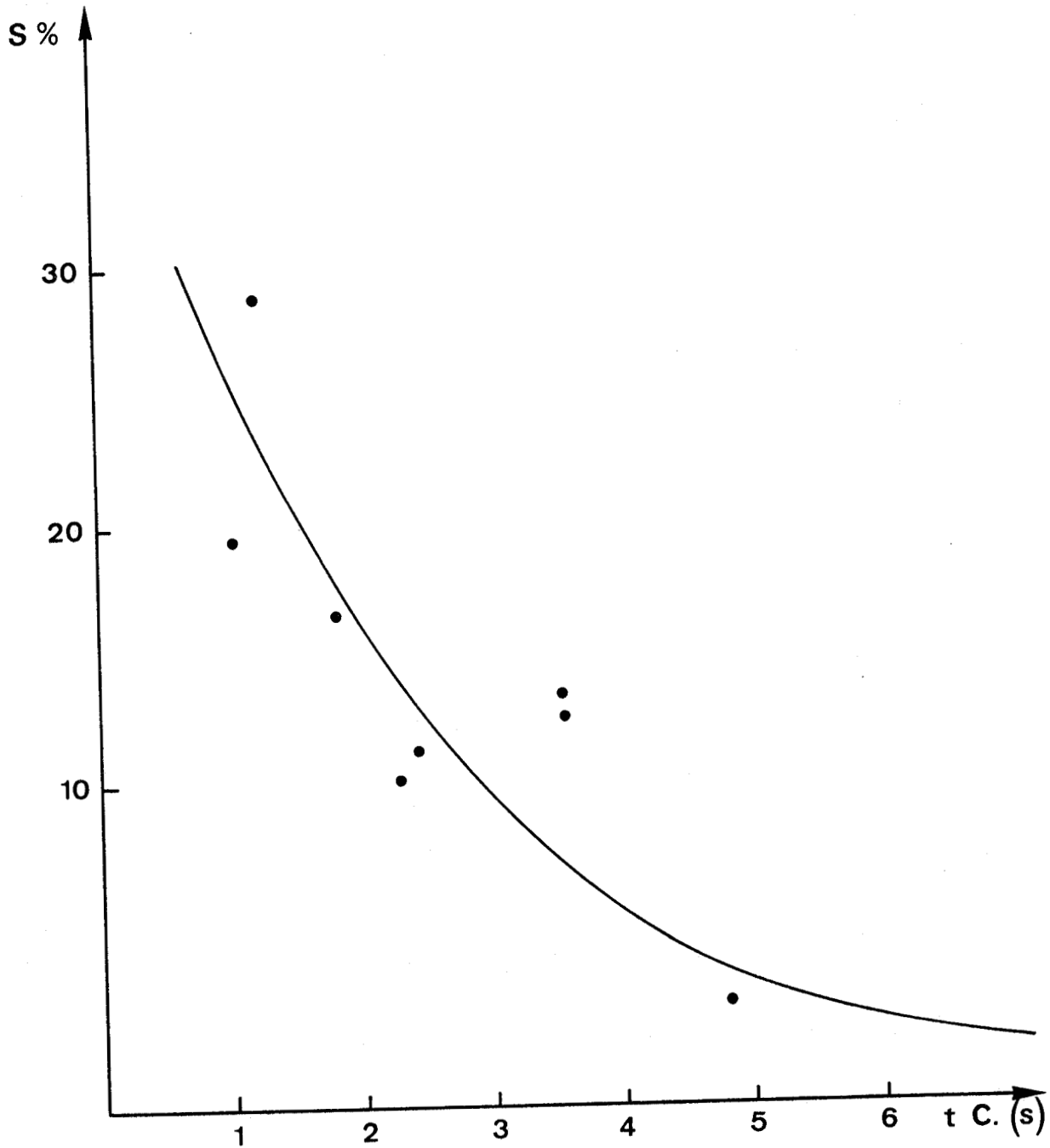


Figure 18 : Sélectivité en produits oxygénés en fonction du temps de contact.
P = 15 bars T = 260° C.

T° C	245	255	260	265	268
T.C. (sec)	0,6	0,72	1,06	0,72	1,06
T.R. (h ⁻¹)	0,68	1,13	0,85	1,7	1,84
Σ T.T.U. %	0,12	0,26	0,29	0,39	0,62
S. H.C. %	63,1	64,5	56,1	62,4	60,1
S. P.O. %	19,6	8,6	12,1	12,9	5,4
S. CO ₂ %	17,2	26,9	32,8	24,7	34,5
S.I. CH ₄	49,5	49,6	49,2	51,5	52,1
S.I Oléf. C ₂₊	92,5	89,8	91,8	90,0	86,1

Tableau 29 : Evolution du catalyseur en fonction de la température.

P = 15 bars

2212) Commentaires

Hormis le méthane qui représente environ 50 % des moles d'hydrocarbures formées, on retrouve entre 80 à 90 % d'oléfines pour le reste. Ces oléfines sont exclusivement des α oléfines (> 95 %)

La sélectivité en produits oxygénés est bonne jusqu'à 20 % dans le cas de l'essai réalisé à 260° C sous 15 bars et à un temps de contact de l'ordre de la seconde, mais, dans ces conditions, le taux de conversion reste très faible. Cette sélectivité décroît en fonction du temps de contact comme le montre la figure 18.

Les premiers bilans nous ont donné une sélectivité interne d'éthanol supérieure à celle du méthanol mais au fur et à mesure de l'avancement des manipulations, cette sélectivité interne s'est inversée.

La quantité de CO₂ recueillie est restée anormalement élevée (jusque 30 à 35 % en sélectivité).

La figure 16 nous donne l'allure générale du Turn-Over en fonction du temps de contact, on constate que l'on atteint un maximum pour un temps de contact environ égal à 2 secondes. En deçà de cette

limite, l'hydrocondensation du monoxyde de carbone se fait mal, la diffusion dans le support ne se réalise pas. Toute chose étant égale par ailleurs le Turn-Over croit avec la température comme le montre la figure 17.

Les taux de transformation faibles (inférieurs à 2 %) observés dans le cadre de ces essais s'explique par la faible quantité de fer dans le support. Dans ce cas, les conditions opératoires les plus favorables à la formation de produits oxygénés et d' α oléfines sont un temps de contact d'environ 2 secondes à la température de 260 à 265° C.

222) Etudes en microsonde

Les résultats sont regroupés dans les figures 19 et 20

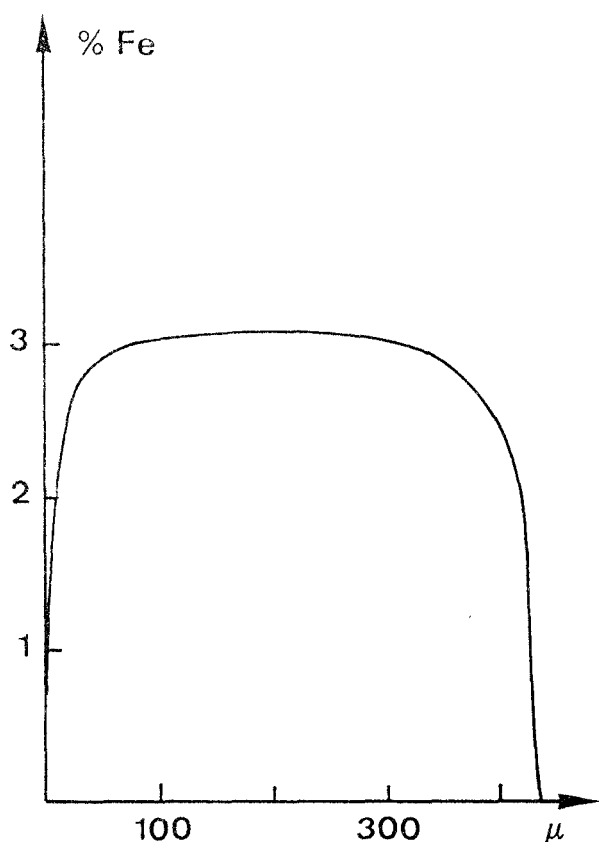


Fig 19 : répartition massique du fer (catalyseur G)

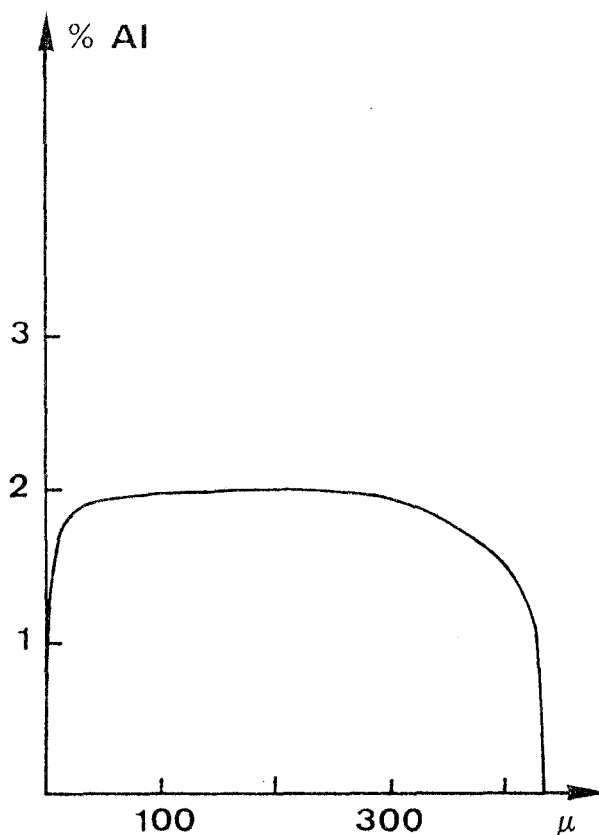


Fig 20 : répartition massique de l'aluminium (catalyseur G)

Le catalyseur G préparé en ayant laissé imprégner le fer acétyl acétonate dans les billes avant la réduction nous donne, après étude en microsonde, des résultats qui rejoignent ceux obtenus lors de l'étude du catalyseur D. En effet, on observe une imprégnation homogène des billes tant en fer qu'en aluminium. Le rapport aluminium sur fer étant dans ce cas encore constant et très proche de 1 (1,1). Néanmoins, dans ce cas, les pointés de dosage réalisés sont moins homogènes et l'on observe une plus grande dispersité dans les points (cent dosages effectués avec $2,2 < \% \text{ fer} < 3,5$) mais ceci sans une évolution notable tout au long du diamètre de la bille, cette observation peut être reliée à la plus grande porosité du support utilisé. Quelques essais de recherche avec des grossissements plus importants d'agglomérats métalliques ont été négatifs. Les résultats catalytiques nous ont donné des quantités d'alcènes importantes vis à vis de leurs homologues saturés, l'absence d'agglomérats métalliques, une bonne homogénéisation du catalyseur au sein du polymère nous laissent à penser que lors de la synthèse du catalyseur le fer sous forme acétylacétonate diffuse dans la matrice et est complexé par les noyaux pyridines. Ces interactions pouvant éventuellement jouer un rôle après l'étape de réduction.

23) Supports testés au CRNC de CDF Chimie Mazingarbe

231) Résultats

Le support P13 référencé H et le support P14 référencé I nous ont donné les résultats suivants, essais réalisés en présence d'un mélange $\text{CO}/\text{H}_2 = 0,5$.

Essai	H	I
P bars	50	30
T° C	268	271
T.C. (sec)	5,1	9,1
T.R. (h ⁻¹)	> 2,2	0,765
Σ T.T.U. %	6,7	1,3
S. H.C. %	72	50
S. P.O. %	7,1	0
S. CO ₂	20,6	50
S.I. CH ₄	51,4	49,3
S.I. oléf. C2 à C8	71,8	75,3

Tableau 30 : Résultats catalytiques des supports P13 et P14.

Remarque : D'autres bilans sur ces différents supports ont été réalisés. Ces résultats ne sont pas reportés, en effet les catalyseurs se sont "auto-allumés", des températures de l'ordre de 350° à 400° C ont été atteintes, les supports polymériques sont partiellement dégradés et les résultats obtenus ne sont plus significatifs.

232) Commentaires

Ces essais confirment ceux effectués au laboratoire, en effet l'on retrouve des activités similaires. Quant à la répartition des produits de synthèse, hormis la quantité de CO₂ lors de l'essai I, elle est aussi sensiblement la même. Malgré un rapport CO/H₂ = 0,5, on retrouve une sélectivité en oléfines dans la coupe C2+ importante (≈ 75 %), la sélectivité interne des oléfines étant de 95 % d'α oléfines.

24) Apports de la catalyse hétérogène en présence de support
(Tableau 31)

	homogène	homogène supportée	hétérogène
T.R. (h^{-1})	0,3 à 0,7	0,2 à 0,7	0,4 à 2
S. H.C. %	55 à 70	75 à 85	80 à 92
S. P.O. %	1 à 12	2 à 9	1 à 9
S. CO_2 %	20 à 40	10 à 20	5 à 30
S.I. CH_4	58 à 65	40 à 50	50 à 55
S.I. Oléf. C2+	10 à 22	70 à 90	80 à 92
S.I. Méthanol	58 à 63	30 à 40	60 à 70
S.I. Ethanol	28 à 34	45 à 70	25 à 35
$\frac{\alpha \text{Oléfines}}{\text{oléfines}} \times 100$	50 à 70	> 90	> 95

Tableau 31 : Essais en dynamique en fonction du mode de catalyse. (T=260°C)

Cette étude nous montre que la fixation du fer sur un copolymère 4 V.P.-DVB est favorable à la catalyse Fischer-Tropsch. Le fer supporté est à la fois actif en catalyse homogène supportée et en catalyse hétérogène. L'emploi de la catalyse homogène supportée en milieu solvant semble favoriser la synthèse d'hydrocarbures et d'alcools plus lourds (> C1). En catalyse hétérogène par contre la sélectivité en produits plus légers est prépondérante, de plus on obtient des sélectivités en oléfines et notamment en α oléfines très fortes, les molécules formées dans la phase initiale n'ont pas le temps d'être hydrogénées avant leur décrochement.

Néanmoins, les techniques expérimentales utilisées, ne sont pas toujours bien adaptées, les catalyseurs étudiés par M. SIMON (20g de support) nous ont montré les limites d'utilisation. La réaction de Fisher-Tropsch est une réaction exothermique, l'évacuation des calories se fait mal au sein du polymère, des points chauds sont créés et l'on a un phénomène "d'auto-allumage" qui détruit des sites actifs et partiellement la structure du support. Pour remédier à ces problèmes, différentes possibilités nous sont offertes :

- Dilution du catalyseur :

* soit par diminution des sites actifs sur le support

* soit par dilution des billes de copolymère dans un support inactif.

- Dilution du gaz de synthèse par apport d'un gaz inerte (ex : azote).

VII - EVOLUTIONS TEXTURALES APRES CATALYSE

1) RESULTATS

Support	V.P. cm ³ /g		S m ² /g	
	Avant	Après	Avant	Après
P1	0,226	0,109	112	12
P9 ↗ Catalyseur C ↘ Catalyseur D	0,132	0,132	84	185
P10	0,18	0,052	80	20,8
P11	0,622	0,693	94	184
P14	0,394	0,373	191	225

Tableau 32 : Evolutions texturales des supports lors de la catalyse Fisher-Tropsch.

2) COMMENTAIRES

21) Support D.V.B. styrène (P1)

On observe une nette diminution des caractéristiques texturales (VP et S). Les conditions d'utilisation de ce support, température jusque 250° C et P jusque 60 bars, ont contribué à dégrader la structure de ce support, en effet celui-ci commence à se dégrader vers 250° C (voir Thermogravimétrie).

22) Supports 4 vinyl-pyridine-D.V.B. (P9 à P14)

Hormis le support P10, on constate que le volume poreux reste pratiquement inchangé quant à la surface spécifique, elle croit fortement.

La figure 21 nous donne un exemple de la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores. On a augmentation du volume poreux dans les pores de plus faible taille au détriment des pores de plus grande taille. On constate que le glissement a lieu entre les pores intermédiaires et les micropores.

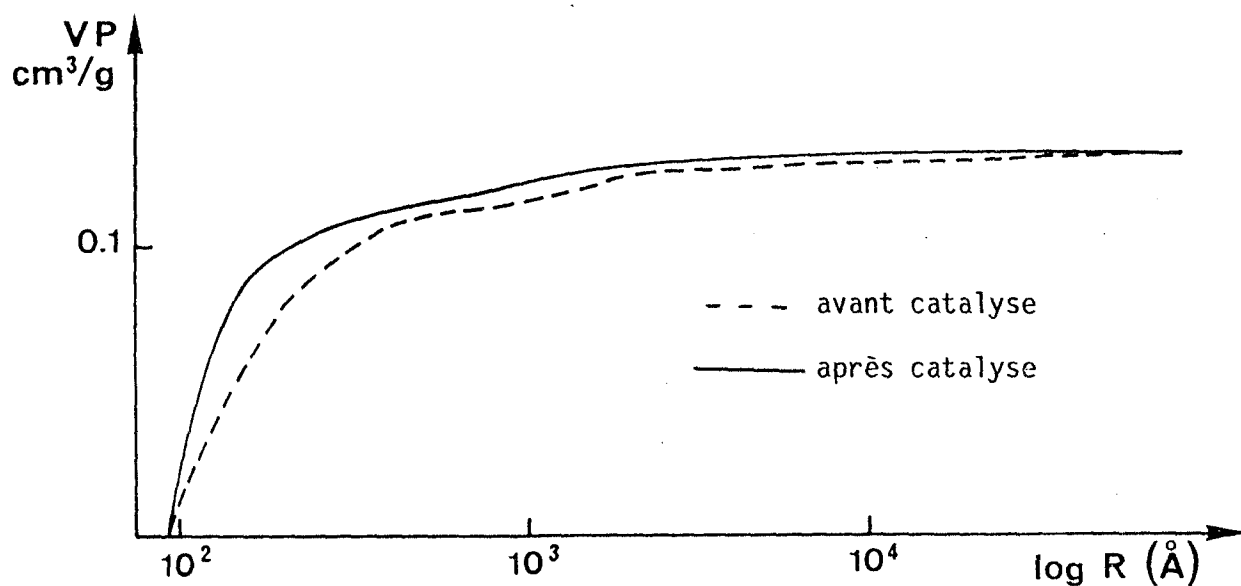


Figure 21 : Evolution de la répartition du VP avant et après catalyse support P9.

L'augmentation de la surface n'est pas liée à la taille des particules métalliques synthétisées en effet si l'on déduit par le calcul le rayon moyen d'une sphère métallique à partir de l'évolution de surface spécifique et de la quantité de fer déposé les résultats obtenus ne recourent pas la réalité (8) :

ex : P14 $\Delta S = 34 \text{ m}^2/\text{g}$ $Q \text{ de Fer} = 2 \text{ mm}^3/\text{g}$

on obtient :

$$R = \frac{3V}{S} = 1,76 \text{ \AA}$$

L'évolution structurale est probablement due à des réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la synthèse du catalyseur, lors de la mise en condition du catalyseur ou lors de la catalyse proprement dite.

Lors de la synthèse du catalyseur, on utilise le benzène comme solvant de préparation, ce dernier étant un solvant du polymère, il peut donc jouer un rôle dans cette nouvelle répartition du volume poreux (15). Les études catalytiques se déroulent à haute température et en présence de composés qui peuvent peut-être aussi jouer le même rôle (CO, alcanes, alcènes, produits oxygénés). Des études plus approfondies lors des différentes étapes pourraient être envisagées afin de nous apporter les quelques éléments nécessaires à la conclusion.

C O N C L U S I O N

L'étude de l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur catalyseur à base de fer en homogène, homogène supporté et hétérogène, en régime statique et dynamique a été menée dans le but de mettre en évidence l'intérêt de l'apport d'un support polymérique.

Lors de cette étude, nous avons tout d'abord réalisé un essai à blanc sous H_2 afin de faire la lumière sur les différents composés susceptibles d'être apportés par la décomposition des produits de synthèse (ex : acétyl acétonate). Nous avons pu ainsi définir les critères de mise en condition du catalyseur. Ensuite, un essai en présence de fer seul a été étudié de façon à avoir un point de comparaison pour les différentes études de catalyse supportée.

Le premier type de support testé (DVB styrène) n'a pas apporté de résultats très intéressants du point de vue activité. Nous n'avons pas poursuivi plus en avant les recherches avec ce support. Par contre, les supports 4 vinyl-pyridine-DVB nous ont apporté des résultats plus encourageants, ce support possédant en plus une stabilité thermique plus importante.

L'influence des différents paramètres (température, pression, préparation du catalyseur, temps de contact, support utilisé...) a été étudiée dans le but de favoriser la production sélective d'hydrocarbures insaturés ou de produits oxygénés.

Les études en homogène supportée statique puis dynamique nous ont permis de mettre en évidence l'apport bénéfique d'un support de ce type principalement du point de vue sélectivité en oléfines. La formation de produits oxygénés est restée faible quelles que soient les conditions opératoires. Lors du passage à la catalyse hétérogène, l'on a obtenu des sélectivités molaires internes aux hydrocarbures de l'ordre de 80 à 90 % en oléfines dans la coupe C_{2+} , ces oléfines étant essentiellement des α oléfines (> 95 %).

L'influence du support (caractéristiques texturales) n'a pas pu être mise en évidence de façon précise. Néanmoins, en homogène supportée statique, il a semblé que l'activité est favorisée par l'utilisation de supports possédant un volume poreux relativement important (quantité importante de pores intermédiaires). En hétérogène, les quelques essais réa-

lisés semblent confirmer cette hypothèse, en particulier le catalyseur référencé H, (étudié au CRNC de Mazingarbe) nous a donné les résultats les plus prometteurs. Dans ce cas, le support utilisé possédait le rayon moyen des pores le plus important. Néanmoins, les résultats des tests catalytiques de ce catalyseur sont trop peu nombreux pour nous permettre de confirmer l'hypothèse, le catalyseur s'étant emballé lors des premiers essais.

Ce phénomène "d'emballlement" est une difficulté qui devra être surmontée si l'on veut étudier plus intensément ce type de catalyseur, en effet ce phénomène en limite l'exploitation à des températures maximales de l'ordre de 260° C.

Les différentes études en microsonde nous ont permis de confirmer le choix de la synthèse du catalyseur, catalyseur préparé en laissant les billes s'imprégner du fer acétyl acétonate avant d'opérer à la réduction. La répartition homogène du fer contribue à penser que l'on a bien une complexation du fer par l'azote du noyau pyridine contenu dans le polymère. Le rapport constant aluminium-fer (très proche de 1) retrouvé dans les billes de copolymère font que l'on a association entre ces deux composés, l'aluminium jouant le rôle de cocatalyseur. Les bonnes activités et sélectivités en oléfines et notamment en α oléfines sont certainement en corrélation étroite avec cette bonne répartition fer aluminium au sein du polymère, les α oléfines étant dans ce cas des produits primaires.

Les recherches dans ce domaine au sein du laboratoire du professeur Blanchard à Poitiers ayant mis en évidence la diminution de la gamme des hydrocarbures (passage de C1-C30 pour Fisher-Tropsch à C1-C6), par l'utilisation de solvants très stables qui favorisent une meilleure homogénéisation de l'espèce catalytique (6,7), nous confortent dans ce sens à savoir que le polymère ici a un rôle d'agent dispersant voir de solvant.

Dans cette étude, nous nous sommes limités à utiliser le copolymère 4-VP-DVB, le noyau pyridine pouvant complexer le fer. Ce choix n'étant pas exclusif, d'autres copolymères à base d'amines plus complexantes peuvent être envisagés.

Toutes les informations obtenues au cours de ce travail sur ce type de catalyseur à base de fer pour la synthèse sélective d' α oléfines ont permis de définir des conditions opératoires susceptibles d'être appliquées industriellement (16-17).

- (1) R.P.A. Sneed
Actualité chimique 1, 31, (1979)
2, 22, (1979)
- (2) I. TKATCHENKO
Actualité chimique 12, 55 (1984)
- (3) F. FISHER and H. TROPSCH
Chem. Ber. 56, 2428 (1923)
59, 830, 832, 923, (1926)
- (4) M.E. DRY (Sasol)
Information chimie 33, 164 (1977)
- (5) M.E. DRY and J.C. HOOGENDOORN
Catalysis Reviews 23, (1-2), 265 (1981)
- (6) D. VANHOVE, M. BLANCHARD, A. MORTREUX et F. PETIT
Nouv. J. Chim., 5, (4), 205 (1981)
- (7) D. VANHOVE, M. BLANCHARD, A. MORTREUX et F. PETIT
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 908(1980)
- (8) M. SIMON
Thèse Docteur Ingénieur Lille n° 346 (1984)
- (9) A. SOYEZ
Thèse Docteur Ingénieur Lille n° 366 (1985)
- (10) D. VANHOVE, P. MAKEMBO et M. BLANCHARD
J. C. S., Chem Comm. 605 (1979)
- (11) G. CHARLOT
Chimie Analytique quantitative, Masson et Cie
- (12) M.F. SLOAN, A.S. MATLACK et D.S. BRESLOW
J. Am. Chem. Soc., 85, 4014 (1963)
- (13) L. MUTEAU, F. REMY, J.C. CARLU et C. CAZE
Eur. Polym. J. 20, 6, 595-598 (1984)

- (14) C.K. ROFER, DE POORTER
Chem. Rev., 81, 447-474 (1981)

- (15) K. HAUPKE et V. PIENKA
J. Chromato. 102, (1974) 117

- (16) J.C. CARLU, C. CAZE, M. SIMON et F. PETIT
Fr. Demande 84 08 124 24 mai 1984

- (17) M. SIMON, F. PETIT, M. BLANCHARD, J.C. CARLU et C. CAZE
Demande d'extension européenne 85/400/857.0 2 mai 1985

```
2 HOME
10 DIM A(20)
20 DIM O(20)
30 INPUT "REFERENCES DE MANIP: ";REF#
32 INPUT "TEMPERATURE= ";TE
34 INPUT "PRESSION= ";PR
36 INPUT "TEMPS DE MANIP (MIN)= ";TM
38 INPUT "CO FINAL(MMOLES) = ";CF
40 INPUT "MMOLES DE FER = ";NF
42 INPUT "% CO DANS LA BOUTEILLE = ";CB
44 INPUT "VOLUME DE LA SOLUTION ";VS
45 INPUT "MASSE DE CO2 EN MG = ";CO2
46 DOC = CO2 / 12
50 INPUT "SI MANIP EN CONTINU TAPER 1, SINON TAPER 0";Z%
51 IF Z% = 1 GOTO 70
52 IF Z% = 0 GOTO 55
53 GOTO 50
55 INPUT "VOLUME INITIAL ";VI
57 INPUT "VOLUME FINAL ";VF
60 CI = CB * VI / 24040 / 100 * 1000
62 TC = TM * 60
64 CC = CI - CF
65 TTG = CC / CI * 100
69 GOTO 100
70 INPUT "DEBIT ML/MIN= ";DE
71 TC = VS / DE * 60
100 INPUT "POIDS DE CH4 = ";ME
110 INPUT "CH4= ";A1:A(1) = A1
120 INPUT "C2H6= ";A2:A(2) = A2 / 2
130 INPUT "C3H8= ";A3:A(3) = A3 / 3
140 INPUT "ISOC4H10= ";A4:A(4) = A4 / 4
150 INPUT "C4H10= ";A5:A(5) = A5 / 4
160 INPUT "ISOC5H12= ";A6:A(6) = A6 / 5
170 INPUT "C5H12= ";A7:A(7) = A7 / 5
180 INPUT "C6H14= ";A8:A(8) = A8 / 6
190 INPUT "C7H16= ";A9:A(9) = A9 / 7
192 B1 = A1 + A2 + A3 + A4 + A5 + A6 + A7 + A8 + A9
195 B2 = B1 * ME / A1
198 AL = 0
200 FOR I = 1 TO 9
202 AL = AL + A(I)
204 NEXT
205 S1 = AL
206 AL = AL * ME / A1 / 12
210 INPUT "C2H4= ";O1:O(1) = O1 / 2
220 INPUT "C3H6= ";O2:O(2) = O2 / 3
230 INPUT "C4H8= ";O3:O(3) = O3 / 4
240 INPUT "C4H8 TR= ";O4:O(4) = O4 / 4
250 INPUT "C4H8 CI= ";O5:O(5) = O5 / 4
260 INPUT "M3 C4H8= ";O6:O(6) = O6 / 5
270 INPUT "C5H10= ";O7:O(7) = O7 / 5
280 INPUT "C5H10 TR= ";O8:O(8) = O8 / 5
290 INPUT "C5H10 CI= ";O9:O(9) = O9 / 5
300 INPUT "C6H12= ";O1:O(10) = O1 / 6
310 INPUT "C6H12 2TR= ";O2:O(11) = O2 / 6
320 INPUT "C6H12 2CI= ";O3:O(12) = O3 / 6
```

```
330 INPUT "C6H12 STR= ";Q4:Q(13) = Q4 / 6
340 INPUT "C7H14= ";Q5:Q(14) = Q5 / 7
342 Q6 = Q1 + Q2 + Q3 + Q4 + Q5 + Q6 + Q7 + Q8 + Q9 + Q1 + Q2 +
      Q3 + Q4 + Q5
344 Q7 = Q6 * ME / A1
346 A = B2 + Q7
350 QL = 0
360 FOR I = 1 TO 14
370 QL = QL + Q(I)
380 NEXT
381 S2 = QL
382 ST = S1 + S2
385 QL = QL * ME / A1 / 12
390 HY = AL + QL
400 FOR I = 1 TO 9
410 A(I) = A(I) * 100 / ST
420 NEXT I
430 FOR J = 1 TO 14
440 Q(J) = Q(J) * 100 / ST
450 NEXT J
460 C = AL / HY * 100
470 D = QL / HY * 100
480 E = D * 100 / (100 - A(1))
580 INPUT "VOLUME DE SOLUTION OXY: ";S0
590 W = S0 / 3
600 INPUT "CH3OH= ";X1:X(1) = X1 * W / 12
610 INPUT "C2AL= ";X2:X(2) = X2 * W / 24
620 INPUT "C2H5OH= ";X3:X(3) = X3 * W / 24
630 INPUT "ISOC3H7OH= ";X4:X(4) = X4 * W / 36
640 INPUT "C3H7OH= ";X5:X(5) = X5 * W / 36
650 P0 = X1 + X2 + X3 + X4 + X5
660 P0 = P0 * W
670 Q = X(1) + X(2) + X(3) + X(4) + X(5)
680 FOR I = 1 TO 5
690 X(I) = X(I) * 100 / Q
700 NEXT I
705 CU = (A + P0 + C02) / 12
710 IF Z% = 0 GOTO 720
711 CC = CU
712 CI = CF + CC
715 TTG = CC / CI * 100
720 TU = CU / CI * 100
750 TR = CU * 60 / NF / TM
810 T = A + P0
820 SHY = A / T * 100
830 SPO = P0 / T * 100
950 D# = CHR# (4)
960 PRINT D#"PR#1"
961 PRINT
970 PRINT "REFEREN: ";REF#
972 PRINT
974 PRINT "TEMPERA = ";TE
976 PRINT "PRESSION= ";PR
978 PRINT "TEMPS MIN=";TM
980 PRINT "CO INIT = ";CI
```


IIIÈME PARTIE

DIMERISATION DE L'ETHYLENE

I N T R O D U C T I O N



La polymérisation des oléfines en chaîne droite est un des débouchés les plus intéressants pour les matières premières de l'industrie pétrochimique. Les oléfines donnant des polymères commerciaux sont surtout l'éthylène et le propylène produits en quantités prépondérantes dans les unités de craquage.

L'addition de butène-1 à l'éthylène donne naissance à des polymères possédant des caractéristiques physiques et mécaniques très supérieures à celles du polyéthylène.

Actuellement, le butène-1 est récupéré dans la fraction C4 qui est un sous-produit de la fabrication d'éthylène par craquage à la vapeur du naphta. La séparation du butène-1 (point d'ébullition $-6,2^{\circ}\text{C}$) de l'isobutène (point d'ébullition $-6,9^{\circ}\text{C}$) est un moyen de production économiquement peu rentable. D'autres moyens de production existent, la deshydratation du butanol-1, ou la pyrolyse de l'acétate de butyle, ces procédés de fabrication n'ont pas un intérêt industriel à cause du prix élevé des produits de départ.

L'utilisation de l'éthylène comme matière première en vue d'une dimérisation est une voie prometteuse et de plus elle est économiquement plus rentable.

Le but de notre travail est l'étude de la dimérisation de l'éthylène en butène-1 de façon sélective par fixation de sites catalytiques sur supports macromoléculaires poreux, réalisée en catalyse homogène supportée puis en catalyse hétérogène.

La dimérisation de l'éthylène a été beaucoup étudiée, elle conduit dans la plupart des cas à la formation de butène-2. Cette catalyse est généralement réalisée en présence d'un composé organométallique (à base de Ni, Co, Ti, Zr, Pd) associé à un acide de Lewis ($\text{Al X}_n \text{Cl}_{3-n}$), catalyseurs du type Ziegler-Natta.

L'utilisation de catalyseurs du type Miller (1) a été étudiée par X. COCHET (2) pour l'étude de la codimérisation du cyclohexadiène-éthylène. Ce catalyseur est du type $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ réduit par un alkyle aluminium.

A partir de ces travaux, notre but est de fixer sur support ce type de catalyseur, dans un premier temps pour des études en catalyse

homogène supportée puis par la suite pour des études en catalyse hétérogène.

Des copolymères DVB-styrène ont été fonctionnalisés par des groupements phosphines qui peuvent servir de ligand pour le métal.

Après mise au point du système en hétérogène, une étude catalytique en fonction des paramètres structuraux des supports (volume poreux, surface spécifique) a été menée.

C H A P I T R E I

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I
PARTIE EXPERIMENTALE

- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1) RAMPE

Toutes les synthèses des catalyseurs et des entités catalytiques s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte azote-vide (figure 1 - deuxième partie).

2) REACTEURS

21) Dispositif homogène - homogène supporté

Les réactions de dimérisation sont réalisées dans un autoclave de 100 cm³ en acier inoxydable. Le réacteur est équipé d'un manomètre (0 à 25 bars), d'un système d'agitation magnétique, de vannes d'entrée et de sortie des gaz. Les gaz de sortie peuvent être stockés dans un vase de Mariotte pour être ensuite analysés. Afin de pouvoir travailler en continu, un débitmètre est placé en aval du réacteur.

22) Dispositif hétérogène

Le dispositif expérimental comprend (fig. 1) :

- une bouteille d'éthylène
- une vanne régulatrice détentric
- un réacteur tubulaire à lit fixe constitué d'un tube inox (longueur 50 cm, diamètre intérieur 4 mm) pouvant supporter une pression interne de 100 bars à une température de 300° C. Ce réacteur est équipé dans sa partie supérieure d'un manomètre, d'une vanne permettant l'analyse du gaz introduit et dans sa partie inférieure d'une vanne micrométrique permettant de régler le débit de gaz en sortie.

- un débitmètre pour le réglage et le contrôle du débit

- un chromatographe équipé d'une vanne à gaz avec une boucle d'échantillonnage de 250 µl.

I - REACTIFS ET SOLVANTS

1) SOLVANTS

Après déperoxydation par passage sur alumine basique Woelm superactivée, les solvants (benzène, toluène, éther de pétrole...) sont mis à reflux plusieurs heures sur hydrure de carbone et sous atmosphère

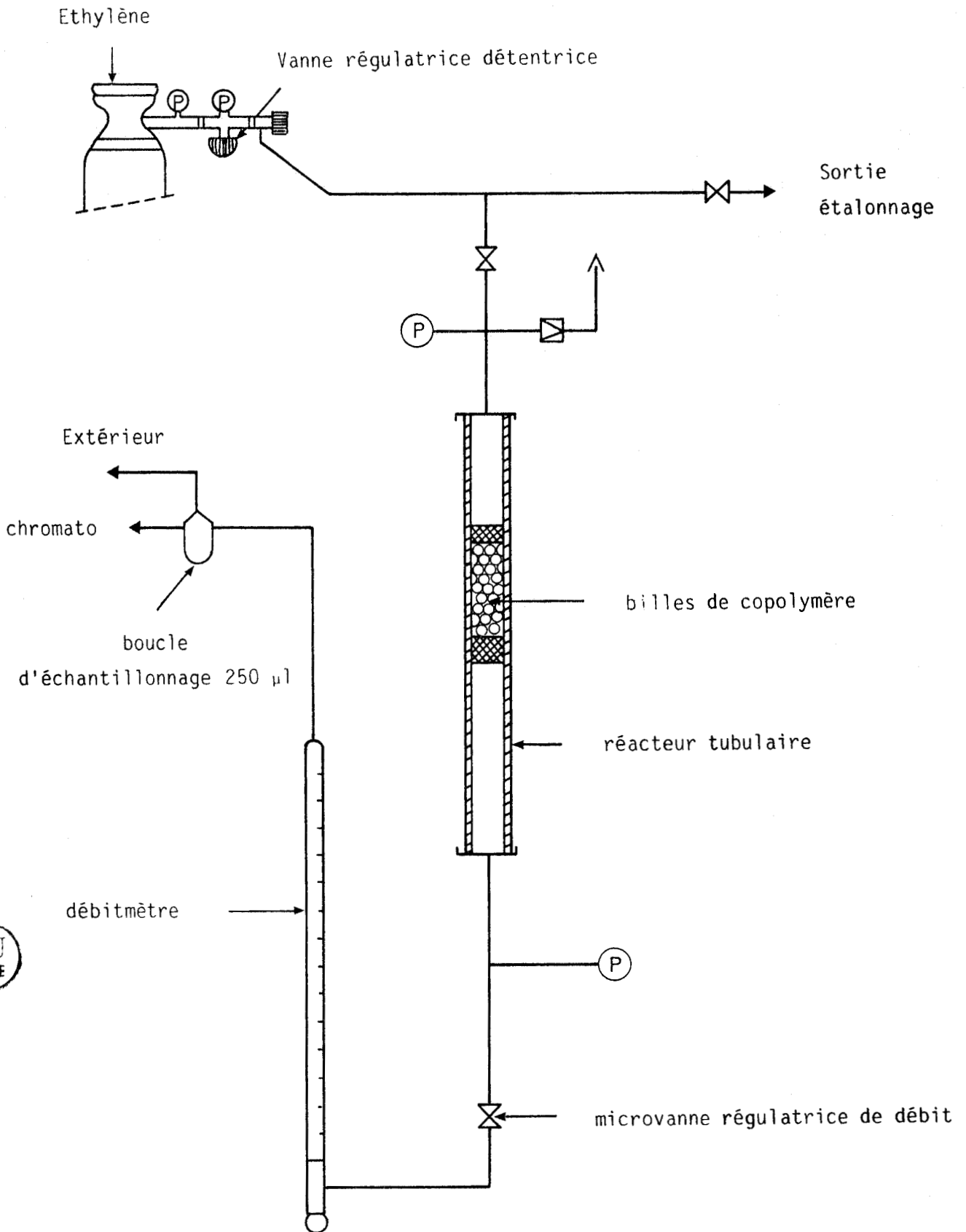


Figure 1 : Dispositif expérimental hétérogène

inerte, ils sont ensuite distillés et conservés sous azote.

Le chlorure de méthylène est mis à reflux sur le pentaoxide de di-phosphore avant d'être distillé.

Quant au tétra hydrofuranne, il est distillé sur complexe sodium-benzophénone avant d'être stocké toujours sous azote.

2) REACTIFS

- $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$

Le chlorure de nickel est utilisé tel quel sans séchage ni purification particulière.

- Tricyclohexyl phosphine ($\text{P}(\text{cy})_3$)

On utilise la tricyclohexyl phosphine du commerce conservée sous azote.

- Borohydrure de sodium (NaBH_4)

- Ethylène

Ce gaz livré par l'air liquide a été employé sans aucune purification particulière.

- Les alkyles aluminium

Le trichlorure d'aluminium a été resublimé avant usage.

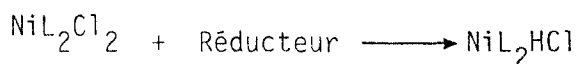
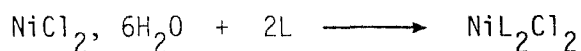
Les autres alkyles (AlEt_3 , AlEt_2Cl) sont utilisés soit purs soit dilués dans un solvant.

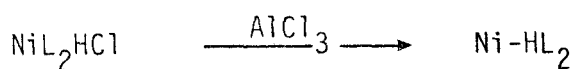
I - PREPARATION ET MISE EN OEUVRE DU CATALYSEUR

Afin de pouvoir mieux cerner les problèmes liés à la catalyse hétérogène supporté, nous avons d'abord étudié le même système catalytique en homogène, puis en homogène supporté statique. On a ensuite travaillé en hétérogène dynamique.

1) CATALYSEUR_HOMOGENE

Le catalyseur homogène se prépare suivant les réactions schématisées suivantes (3) :

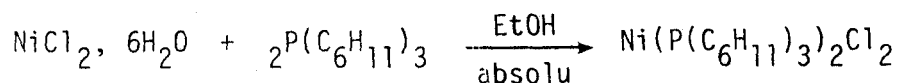




où L représente un motif P (C₆H₁₁)₃

11) Préparation

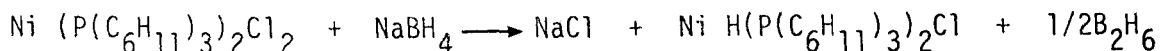
111) Synthèse de Ni (P(C₆H₁₁)₃)₂Cl₂ (4)



On dissout 1,7 g de NiCl₂ · 6H₂O dans 10 cc d'éthanol absolu à température ambiante et sous atmosphère inerte. Dans un autre tube de Schlenk 3,97 g de tricyclohexyl phosphine sont dissous dans 30 cc d'éthanol absolu à 60° C. A l'aide d'un tube de transfert, on ajoute alors la solution de NiCl₂ et on laisse sous agitation une heure à 60° C. La précipitation du complexe Ni (P(C₆H₁₁)₃)₂Cl₂ rouge est instantanée. La moitié de l'éthanol est éliminée par évaporation sous vide et l'on filtre le complexe. Celui-ci est lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole et séché sous vide pendant plusieurs heures. Rendement 85 %.

112) Préparation de NiH(P(C₆H₁₁)₃)₂Cl (5)

Elle découle de l'action d'un réducteur, le borohydrure de sodium sur le bis (tricyclohexylphosphine) dichloronickel en milieu polaire (mélange tétrahydrofurane, éthanol 1/1)



Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient un solide jaune que l'on caractérise par Infra-rouge (Ni-H = 1920 cm⁻¹). Dans un tube de Schlenk préalablement purgé à l'azote, on introduit 3,47 g de Ni (P(Cy)₃)₂Cl₂ puis un mélange de 52 cc de THF et 13 cc d'éthanol absolu. On ajoute 0,18 g de NaBH₄ et on laisse réagir jusqu'à la fin du dégagement gazeux de B₂H₆. On filtre la solution (élimination de NaCl) et à l'aide de la pompe à vide, on chasse la totalité du solvant. Le complexe obtenu de couleur jaune est ensuite lavé plusieurs fois avec une solution eau-éthanol 50-50. Le complexe est séché sous vide à température ambiante avant d'être recristallisé dans l'éther de pétrole (40-60° C). Rendement

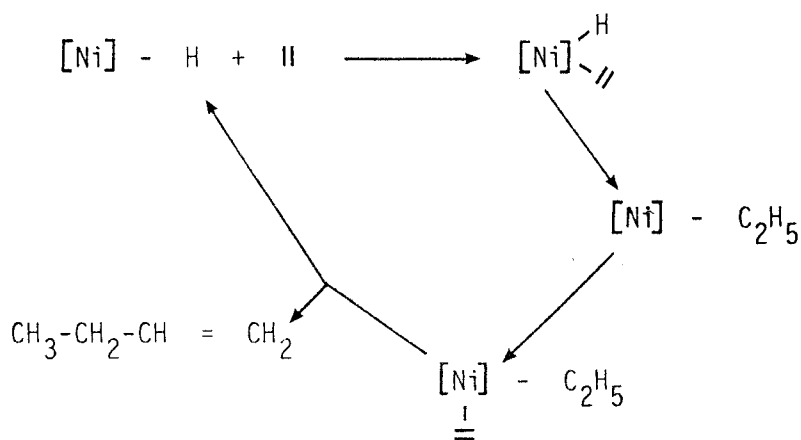
75 %.

12) Conduite de la réaction de catalyse

Tous les tests catalytiques ont été réalisés dans un autoclave de 100 cm³. Le complexe Ni H(P(C₆H₁₁)₃)₂Cl est associé à un co-catalyseur, dans ce cas le trichloroaluminium. (6)



La réaction de catalyse peut être schématisée de la façon suivante (6)



Tous les tests catalytiques ont été effectués selon le protocole suivant :

- Dégazage de l'autoclave
- Introduction, à la température ambiante, des réactifs et éventuellement du solvant en respectant l'ordre ci-après :
 - . Complexe organométallique Ni H(P(Cy)₃)₂Cl
 - . Solvant
 - . Organoaluminique
- Fermeture de l'autoclave sous courant d'azote
- Introduction de l'éthylène par l'intermédiaire d'une vanne à gaz
- Exemples
 - . Ni H L₂X : 0,4 mmole

- . AlCl₃ : 1,6 mmole
- . solvant : 30cc de CH₂Cl₂
- . éthylène : 10 bars
- . température ambiante.

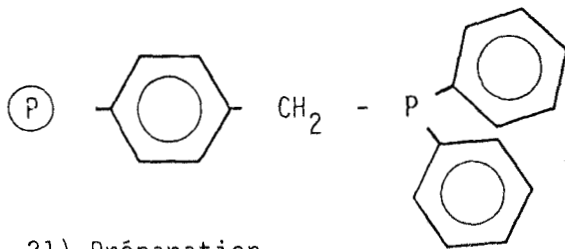
13) Essais sous éthylène

Après introduction de l'éthylène (t = 0), on met l'agitation en marche et l'on note une rapide baisse de pression. Quelques minutes après la mise en route, la pression est très faible, la réaction de dimérisation est terminée. On détend rapidement les gaz dans le vase de mariotte. Dans le solvant contenant le catalyseur, on additionne une petite quantité d'éthanol pour tuer le complexe.

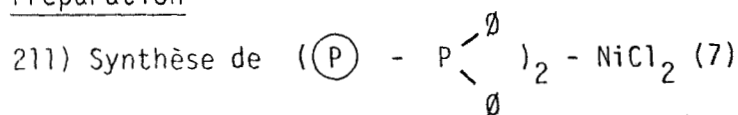
La partie liquide est alors récupérée à froid (- 20° C) pour être ensuite dosée grâce à l'apport d'un étalon interne (heptane).

2) CATALYSEUR_HOMOGENE_SUPPORTE

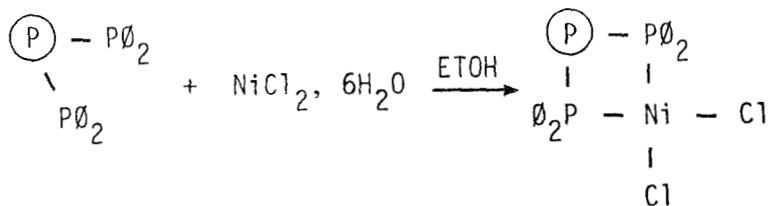
Dans ce cas le catalyseur est fixé sur un copolymère par l'intermédiaire de groupes phosphine fixés sur le copolymère



21) Préparation



(P) = polymère support

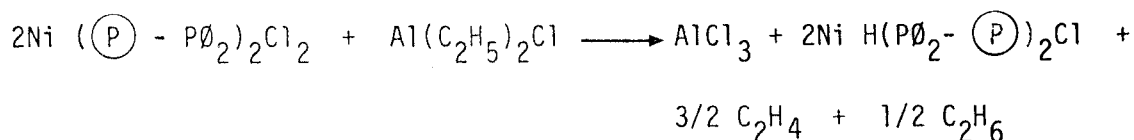


La synthèse se déroule dans les mêmes conditions que pour le catalyseur homogène. Dans un tube de Schlenk, on dissout 0,5 g de NiCl₂ · 6H₂O dans 10 cc d'éthanol absolu à température ambiante et sous

atmosphère inerte. Dans un autre tube de Schlenk 3 g de billes phosphinées sont agitées dans 20 cm³ d'éthanol absolu à 60° C (1 h). A l'aide d'un tube de transfert, on ajoute alors la solution de NiCl₂ · 6H₂O et on laisse sous agitation 15 heures à 60° C. Les billes se teintent alors en rose rouge. On élimine ensuite l'éthanol par filtration, et l'on lave les billes plusieurs fois à l'éthanol absolu et à l'éther de pétrole. Les billes sont alors séchées sous vide pendant plusieurs heures.

212) Réduction du complexe

En présence de borohydrure de sodium, le complexe obtenu n'est pas stable. La préparation de l'hydruure de nickel n'étant pas possible de cette façon, on réalise alors cette réduction in situ en présence d'un organoaluminique, qui sert en même temps de co-catalyseur. L'organoaluminique retenu est le diéthyl chlorure aluminium (Al(C₂H₅)₂Cl)



22) Conduite de la réaction de catalyse

Tous les tests catalytiques d'homogène supporté ont été réalisés dans le même autoclave que pour la catalyse homogène suivant le protocole :

- dégazage de l'autoclave suivi d'un balayage en continu d'azote

- introduction dans le réacteur des différents composés suivant l'ordre :

- . 0,5 g billes fonctionnalisées : Ni (P - P∅₂)₂ - Cl₂
- . 30 cm³ de CH₂Cl₂
- . 0,3 g de AlEt₂Cl

- fermeture de l'autoclave sous N₂

- Introduction de l'éthylène par l'intermédiaire d'une vanne à gaz (10 bars).

23) Essais sous éthylène

Les essais sous éthylène sont réalisés suivant le même protocole

que pour la catalyse homogène. Les gaz et le liquide sont récupérés et dosés dans les mêmes conditions.

3) CATALYSEUR HETEROGENE

31) Synthèse du catalyseur

La synthèse du complexe $Ni(P - P\phi_2)_2Cl_2$ est réalisée suivant le protocole expérimental précédemment décrit.

La réduction du complexe se fait en présence de diéthyl chloroaluminium.

Dans un tube de Schlenk on introduit 1 g de billes portant le nickel, on additionne 20 cm³ de dichlorométhane et l'on laisse bien gonfler les billes. Dans un second temps on additionne $Al(C_2H_5)_2Cl$, et on laisse réagir une heure sous agitation magnétique puis on distille le solvant. On sèche ensuite sous vide quelques heures.

32) Conduite de la réaction de catalyse

Le catalyseur supporté est introduit dans le réacteur tubulaire sous courant d'azote. On ferme le réacteur et l'on peut alors introduire l'éthylène.

33) Essais sous éthylène

En catalyse hétérogène, le complexe catalytique n'est pas détruit après chaque essai, l'on peut donc faire varier la pression et le débit de l'éthylène. Les gaz en sortie de réacteur sont dosés par chromatographie en phase gaz.

IV - ANALYSES

1) DOSAGE DES PRODUITS DE SYNTHÈSE

Le dosage est effectué en chromatographie en phase gazeuse grâce à un chromatographe Girdel série 3000 dans les conditions suivantes :

- Colonne : Squalane sur porasilC 100-120 mesh, 10 % d'imprégnation, longueur 4 m, 1/8^e pouce inox

- Température - Injecteur : 150° C

- Détecteur : 150° C

- Four : 20 à 120° C (1,5° C par minute)

- Détection par ionisation de flamme
- Gaz vecteur : azote 12ml/minute.

L'identification des produits a été réalisée grâce à un spectromètre de masse couplé à l'analyse chromatographique puis par injection de quantités connues de produits purs et en mélanges. La quantification des produits est effectuée par rapport à l'éthylène, les coefficients relatifs de correction (h_i) sont reportés dans le tableau 1. La figure 2 nous donne un exemple de chromatogramme type.

- Dosages en catalyse homogène et catalyse homogène supportée

Les gaz après mesure du volume sont injectés directement dans le chromatographe.

Les produits dissous sont dosés après apport d'un étalon interne (heptane)

- En catalyse hétérogène, les gaz sont directement injectés en sortie de réacteur.

Composés	h_i
Ethylène	1
Butène-1	1,03
Butène-2	1,01
M ₃ pentène-1	1,27
Hexènes	1,25

Tableau 1 : Facteurs expérimentaux relatifs de correction spécifique molaire des oléfines formées.

2) DOSAGE DU NICKEL

Le catalyseur supporté est broyé et mis en milieu acide très fort (mélange acide sulfurique, acide nitrique concentré)(8). Après une heure, le nickel est passé en solution et un dosage volumétrique par l'EDTA peut être réalisé (9).

A la solution contenant le nickel, on ajoute de la soude

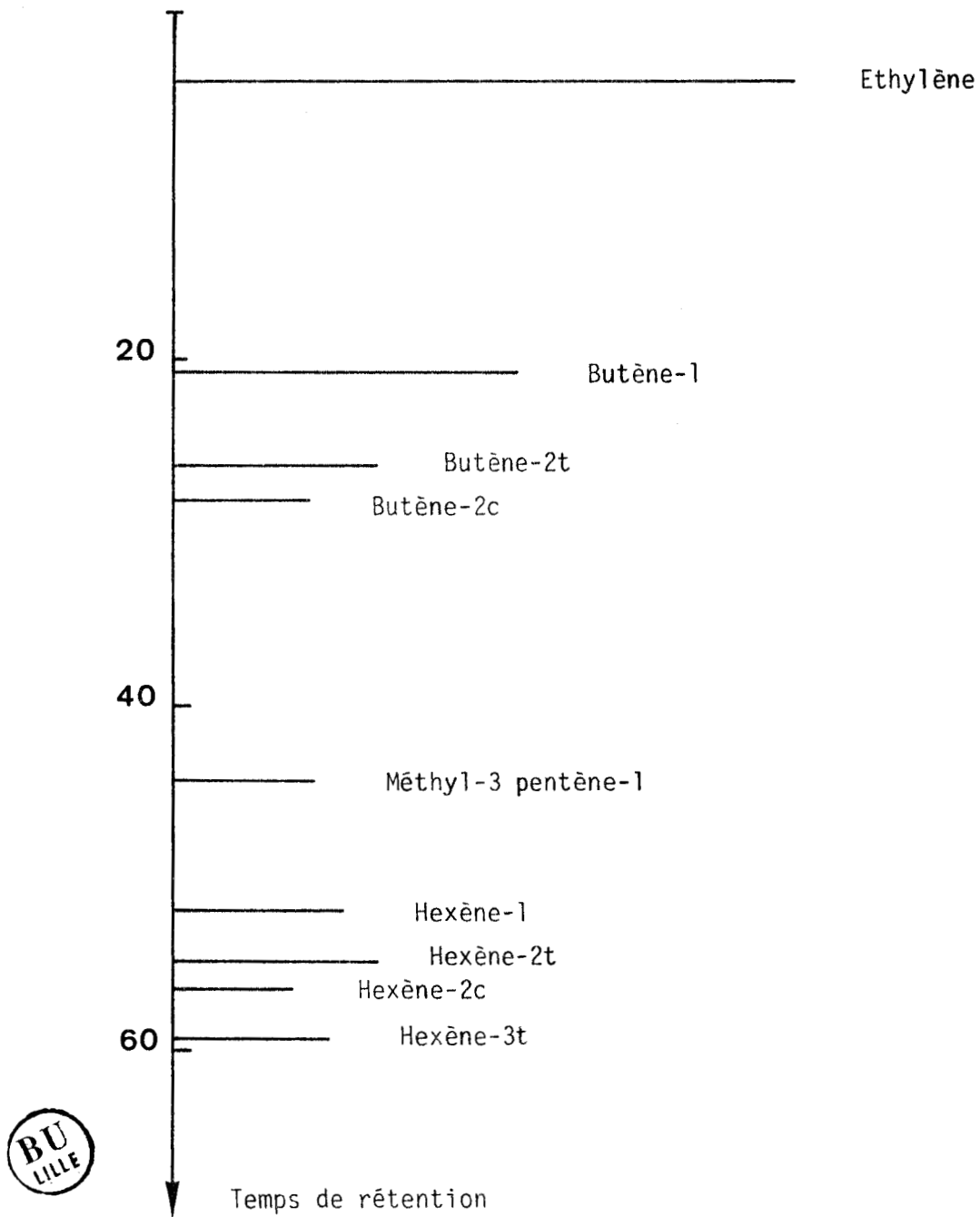


Figure 2 : Chromatogramme des produits de dimérisation de l'éthylène.

5N jusqu'à PH = 4,5. On tamponne la solution à PH 4,5 avec un tampon acétate. On ajoute un volume connu et en excès d'EDTA et l'on porte à ébullition. On additionne 4 à 5 gouttes d'indicateur P.A.N. (pyridylazo-2)-1 naphthol-2 à 0,1 % dans l'alcool et l'on titre avec une solution de Cu (II) jusqu'au virage de l'indicateur du jaune au pourpre.

Les résultats sont exprimés en milliéquivalents nickel par gramme de billes.

3) ETUDES TEXTURALES APRES CATALYSE

- Volume poreux
- Surface spécifique

Ces études sont réalisées suivant le protocole expérimental décrit dans la première partie.

V - EXPRESSION DES RESULTATS

A partir des résultats d'analyse chromatographique et des mesures de volumes, ou débits, les calculs des différents résultats sont exprimés et calculés comme suit :

1) TAUX DE TRANSFORMATION UTILE

C'est le pourcentage de moles d'éthylène transformées par rapport au nombre de moles d'éthylène introduites.

2) VITESSE D'UN CYCLE (TURNOVER-RATE) T.R.

C'est le nombre de moles d'éthylène transformées par moles de nickel initiales et par unité de temps (seconde).

3) SELECTIVITE

La sélectivité S en un produit X est le rapport du nombre de moles d'éthylènes ayant servies à la formation du produit X (nX) au nombre de moles d'éthylène transformées totales.

$$\text{ex : } SX = \frac{n X}{\sum_i n_i X_i}$$

S.I. (sélectivité interne) : c'est la sélectivité interne des différents produits d'une même série exprimée en sélectivité molaire.

ex : S.I. butène-1 = $\frac{\text{Nombre de moles de butène-1}}{\text{Nombre de moles de butène}}$

4) TEMPS DE CONTACT

Le temps de contact est égal au volume occupé (ml) par le catalyseur divisé par le débit (ml/seconde).

Le dépouillement des résultats catalytiques est réalisé grâce à un programme de calculs établi sur microordinateur Apple II Plus (programme en Annexe), les résultats sont exprimés suivant le tableau 2.

```
REF      15-50
PRESSION 20
DEBIT    132.68671
MOLES ET .355410831
TTU      30.2832244
T.R.     .298971832
T.C.     1.58267546
```

SELECTI

```
ETHYLENE 69.7167756
BUTENES  27.8797386
HEXENES  2.40348584
```

BUTENES

```
BUTENE-1 77.2693174
BUTENE-2T12.628157
BUTENE-2C10.1025256
```

HEXENES

```
M3PENT-1 18.4191443
HEXENE-1 21.7548949
HEXENE-2T27.1936186
HEXENE-2C10.8774474
HEXENE-3T21.7548949
```

Tableau 2 : EXEMPLE DE DEPOUILLEMENT

C H A P I T R E I I



APPLICATIONS CATALYTIQUES

Avant de se lancer dans la catalyse hétérogène, des essais de catalyse homogène, en présence de tricyclohexylphosphine comme ligand (2), ont été réalisés. L'on a ensuite remplacé le ligand par un support fonctionnel, des essais en homogène supporté puis en hétérogène ont pu être étudiés tout ceci afin de pouvoir suivre les différentes étapes catalytiques.

I - COPOLYMERES UTILISES

Les supports macromoléculaires utilisés sont des copolymères fonctionnalisés. Deux séries ont été préparées, la première, où l'on utilise un support DVB styrène, que l'on chlorométhyle puis que l'on phosphine, la seconde où l'on part d'un terpolymère DVB styrène bromostyrène que l'on phosphine. Le tableau 3 nous donne les différentes caractéristiques des copolymères avant catalyse.

Polymère	Fonctionnalisation	VP cm ³ /g	S m ² /g	\bar{r} Å	r Max Å	m _{eq} P ₀ ₂ /g
P6P (1)	Cl + P	0,073	< 5	> 292	6818	0,17
P8P (1)	Cl + P	0,081	< 5	> 324	12500	0,34
P15P(1)	Br + P	0,172	< 5	> 688	12500	0,35
P16P(1)	Br + P	0,117	< 5	> 492	12500	0,33
P17P(1)	Br + P	0,119	< 5	> 476	12500	0,28
P18P(1)	Br + P	0,118	17	139	25000	0,18
P19P(1)	Br + P	0,075	8,3	181	25000	0,23
P20P(2)	Br + P	1,06	85,6	276	4700	0,48
P21P(2)	Br + P	0,371	167	44,4	2500	0,28
P22P(2)	Br + P	0,094	38,6	49	2500	0,28
P23P(2)	Br + P	0,127	238	10,7	700	0,23

Cl + P : Chlorométhylation + phosphination

Br + P : terpolymère avec bromostyrène + phosphination

(1) Porogène macromoléculaire

(2) Porogène précipitant (heptane)

Tableau 3 : Récapitulatif des supports utilisés.

II - ETUDE DU CATALYSEUR HOMOGENE

Différents essais à température ambiante et à pression d'éthylène de 10 bars ont été réalisés. Les résultats de 2 essais sont reportés dans le tableau 4 :

Essai	1	2
Temps (min)	4	3
T.T.G. %	55,3	99,1
T.T.U. %	48,1	86,8
mmoles de Ni	0,324	0,342
mmoles de Al	0,778	1,145
$\frac{Al}{Ni}$	2,4	3,35
T.R. (s^{-1})	0,27	0,59

Tableau 4 : Dimérisation de l'éthylène en régime statique.

On constate que la réaction de dimérisation de l'éthylène est très rapide, on consomme tout l'éthylène en quelques minutes, l'évolution de la pression en fonction du temps de manipulation confirme cette constatation (fig. 3). La première partie de cette courbe entre 10 et 5 bars correspond à la saturation de la phase liquide par le gaz de synthèse au moment de la mise en route de l'agitation, on voit ensuite la pression chuter très rapidement.

La répartition des produits de synthèse est reportée dans le tableau 5. Lors de l'analyse chromatographique, seuls l'éthylène restant et les produits en C4 et en C6 ont été dosés.

L'on constate que la formation de butènes est très rapide et très importante (> 70 % de l'éthylène transformé), la réaction d'isomérisation est très importante principalement lors de l'essai 2, dans le

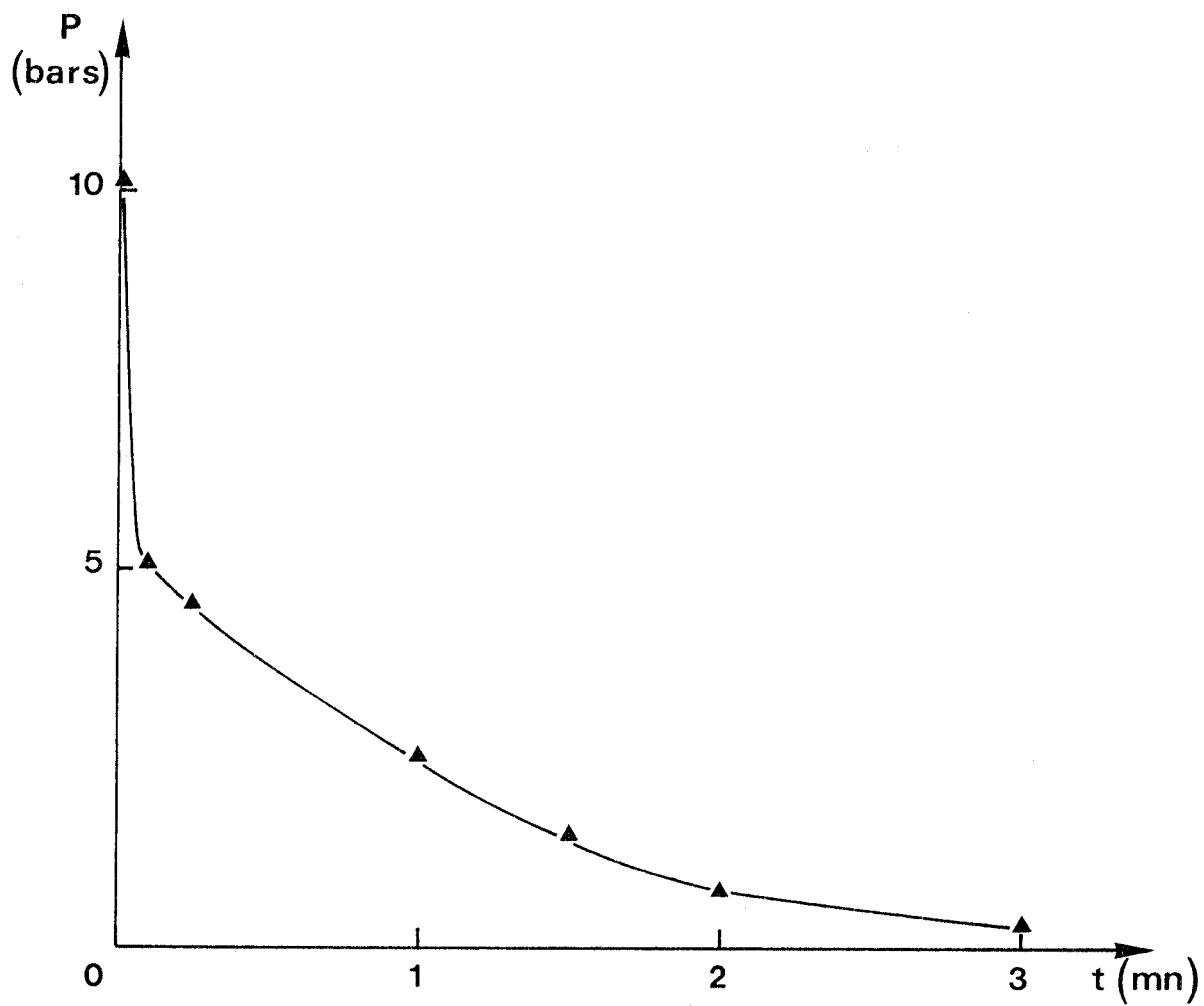


Figure 3 : Evolution de la pression en fonction du temps de manipulation.
Catalyse homogène.

même temps, l'on constate que l'activité est deux fois plus importante. On constate comme l'avait fait remarquer X. COCHET (2) dans le cas de la codimérisation du cyclohexadiène-1,3 avec l'éthylène que l'on a augmentation de la vitesse de codimérisation quand le rapport Al/Ni croît, cette augmentation tend à se stabiliser dès que ce rapport est supérieur ou égal à quatre.

Dans ces différents essais, il faut toutefois noter que la réaction de trimérisation est non négligeable (≈ 20 %).

Essai	1	2
S. butènes	84,4	80,0
% produits recueillis	87,0	87,6
S.I. butène-1	38,0	14,1
S.I. butène-2t	38,5	51,0
S.I. butène-2c	23,5	34,9

Tableau 5 : Répartition des produits de synthèse.
P = 10 bars Catalyse homogène

III - ETUDE DU CATALYSEUR HOMOGENE SUPPORTE

Pour la mise au point du test et les premiers essais, les supports utilisés ont été les copolymères P6P et P8P.

1) RESULTATS

Les résultats sont reportés dans le tableau 6, les études catalytiques ont été conduites dans les conditions décrites dans la partie expérimentale à P = 10 bars et à température ambiante.

Essai	3	4	5
Polymère	P8P	P8P	P6P
T.T.G. %	92	87,8	77
T.T.U. %	82,3	76,6	73,2
mmoles Ni dosées	0,053	0,0517	0,073
mmoles Al	2,5	2,5	2,5
Al/Ni	47,2	48,4	34,2
T.R. (s^{-1})	0,37	0,58	1,1
Temps (mn)	32	25	10

Tableau 6 : Dimérisation de l'éthylène en homogène supporté.

La répartition des produits de synthèse est reportée dans le tableau 7 .

Essai	3	4	5
S. butènes	91,3	93,7	85,3
S. hexènes	8,7	6,3	14,7
% produits recueillis	89,4	87,2	95,1
S.I. butène-1	17,4	4,3	23,1
S.I. butène-2t	54,3	57,2	46,8
S.I. butène-2c	28,3	38,5	30,1

Tableau 7 : Répartition des produits de synthèse.

P = 10 bars catalyse homogène supportée

2) COMMENTAIRES

Remarque : dans l'essai 4, les produits solubles dans le solvant (butènes et hexènes) sont restés quelques heures en présence du catalyseur avant d'être analysés (forte isomérisation post catalytique).

Il est toutefois difficile de comparer ces résultats avec ceux obtenus en homogène. En effet, dans ce cas, le ligand est différent, les quantités de catalyseur et de cocatalyseur le sont aussi (6 fois moins) et le temps de réaction diffère.

En ce qui concerne l'évolution de la pression, on retrouve le même phénomène qu'en catalyse homogène (fig 4), pour les produits de synthèse, on observe une sélectivité en butènes plus importante (80 à 85 % en homogène pour 85 à 94 % en homogène supporté). L'isomérisation reste quant à elle très importante, cette isomérisation est peut-être à rapprocher de l'importante quantité d'alkyle aluminium introduite.

Si l'on tente une comparaison entre les supports P6P et P8P, l'on constate que les conditions de manipulation sont légèrement différentes. La quantité de Ni est plus importante dans le cas du P6P et de plus cet essai a duré 3 fois moins longtemps. Le TR n'est pas une fonction linéaire du temps, on ne peut donc pas extrapoler, de ce fait le support P6P n'est pas deux fois plus actif (T.R. (s^{-1}) double pour P6P par rapport à P8P) mais tout au plus 1,5 fois plus actif. Cette différence d'activité pouvant provenir du taux différent de fonctionnalisation ($[Ni]$ supérieure dans P6P).

Après ces quelques essais en homogène supporté, des essais en hétérogène ont pu être entrepris avec un système catalytique identique.

IV - ETUDES CATALYTIQUES HETEROGENES

La mise au point du mode de préparation des supports catalytiques et les premiers essais ont été réalisés sur le copolymère P6P. Par la suite, un autre essai sur un copolymère à base de bromostyrène (P15P) a été tenté, les résultats obtenus tant au point de vue activité que sélectivité se sont avérés supérieurs, seule cette voie a été approfondie.

Dans toute cette étude, les temps notés sont ceux cumulés.

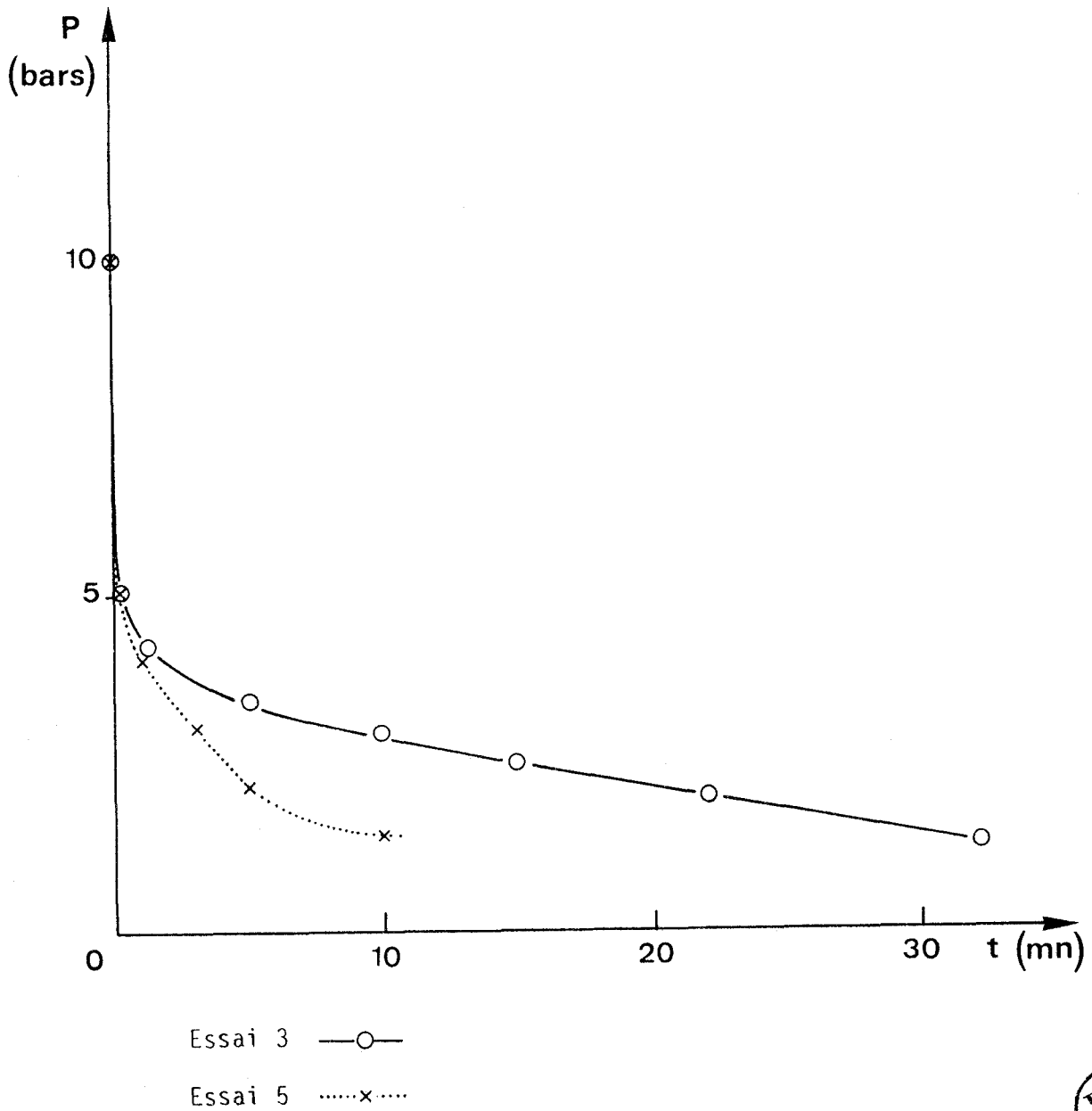


Figure 4 : Evolution de la pression en fonction du temps de manipulation. homogène supporté.



1) ESSAIS SUR SUPPORT P6P

11) Résultats

Le support fonctionnalisé, prêt pour la catalyse (préparation décrite dans la partie expérimentale) est introduit dans le réacteur tubulaire dans lequel on fait passer l'éthylène.

Les conditions opératoires sont :

- 0,3 g de billes à 0,07 méq/g de Ni (0,021 mmole de Ni)
- 3,3 mmole d'aluminium (Al/Ni = 157)
- Température ambiante.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 8.

Essai	R1	R2	R3	R4	R5	R6(50°C)
Temps de manipulation cumulé	1/2 h	2 h	3 h	5 h	20 h	22 h
P	15	10	12	10	10	12
T.C. (sec)	0,6	0,13	0,96	0,8	0,23	0,48
T.T.U. %	8,12	1,2	5,9	3,23	0,31	0,86
T.R. (s ⁻¹)	0,107	0,075	0,049	0,032	0,0107	0,014
S. butènes	89,7	68	82,75	81,6	78,4	89
% butène-1	43,9	49,4	50,6	42	51,9	53,4
% butène-2t	34,8	30,2	30,3	37,2	29,9	29,3
% butène-2c	21,3	20,4	19,1	20,8	18,1	17,3

Tableau 8 : Essais de dimérisation en hétérogène en présence du support P6P.

12) Commentaires

	Catalyseur homogène supporté	Catalyseur hétérogène
T.R. (s ⁻¹)	0,4 à 1,1	0,1 à 0,01
S. butènes	85,3	80 à 90 %
S.I. butène-1	23,1	40 à 54 %

Tableau 9 : Tableau comparatif des essais de dimérisation homogène supporté, hétérogène

On constate que le catalyseur se désactive rapidement dans le temps (figure 5). L'activité enregistrée est plus faible que celle observée en homogène supporté mais elle reste néanmoins intéressante.

La sélectivité en butènes est du même ordre de grandeur que celle observée en homogène supporté, quant à la sélectivité en butène-1, elle est fortement accrue, elle se stabilise aux environs de 50 % en régime dynamique.

2) ESSAIS SUR COPOLYMERE A BASE DE BROMOSTYRENE

Un premier essai a été réalisé en présence du copolymère P15P. Ensuite, deux séries d'essais, dans lesquels l'on a fait varier la surface spécifique et le volume poreux, ont été mis en oeuvre.

21) Essai préliminaire

211) Résultats

Les résultats sont regroupés dans le tableau 10

- T ambiante - 2g copo. P15P + Ni - Ni : 0,05 méq/g - A1/Ni = 17

Bilan	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11
Temps de mani- pu. cumule	1/4h	1h1/2	3h	24h	70h	72h	74h	92h	95h	118h	125h
P	10	10	10	1	1	10	10	1	10	10	10
T.C. (sec)	1,6	2,3	1,95	11,2	13,1	2,3	2,0	4,2	1,2	10,4	7,8
T.T.U %	70,3	69,2	35,9	18,1	6,2	33,0	34	0,87	5,3	14,5	7,1
T.R. (sec)	0,56	0,37	0,23	0,02	0,005	0,18	0,2	0,003	0,06	0,017	0,011
S. butènes	87	85,5	79,0	92,3	94,7	94	94	81	92,4	91,7	93,8
S.I butène-1	32,7	43,3	69,7	76,9	84,7	56,2	59,8	69	56,1	56,4	66,6

Tableau 10 : Récapitulatif des essais de dimérisation en hétérogène en présence du support P15P.

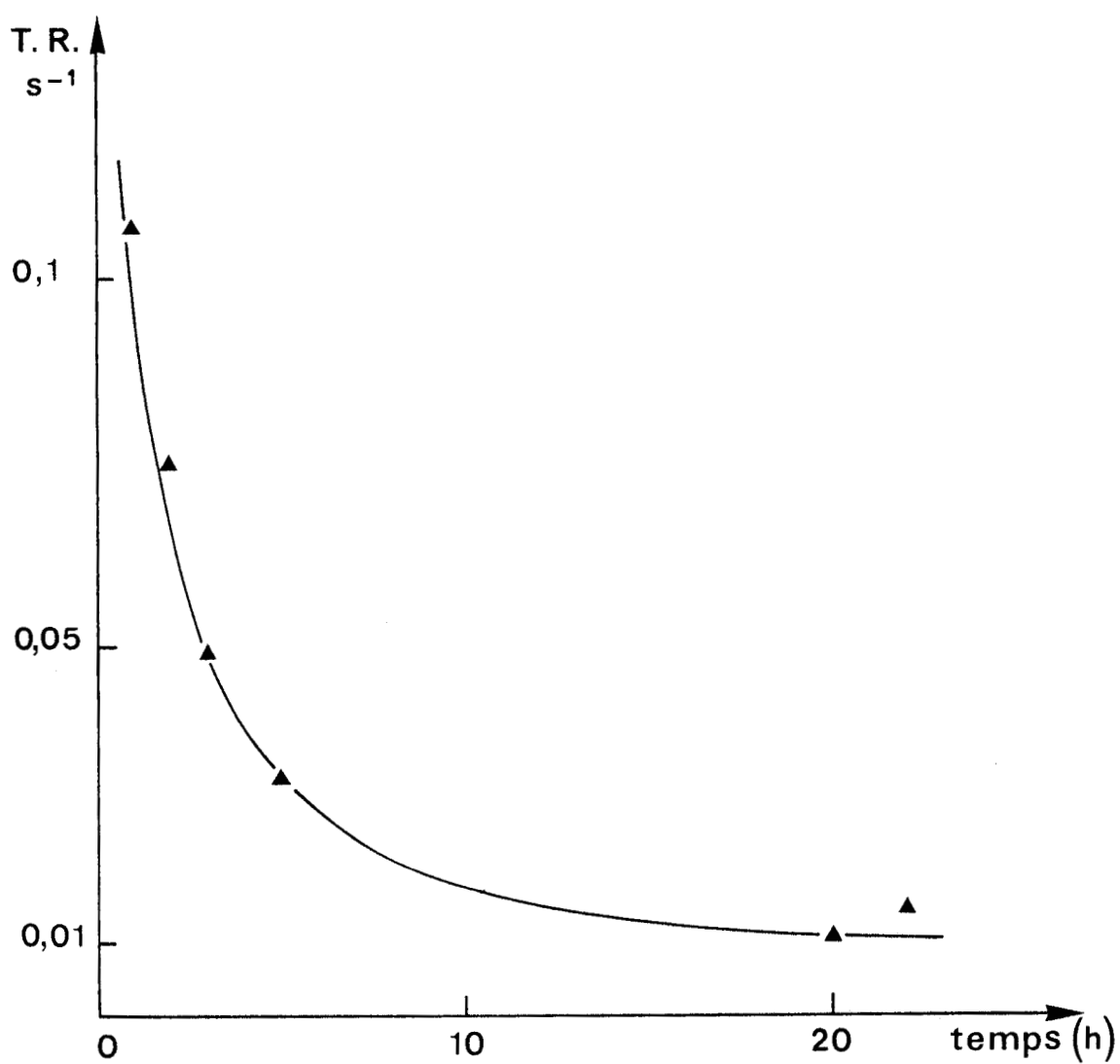


Figure 5 : T.R. = f (temps) - hétérogène ;
support P6P.

Remarque : La réaction est très exothermique, les parois du réacteur s'échauffent fortement en début de manipulation (≈ 60 à 70°C) mais après une heure de marche, la température se stabilise entre 30 et 40°C .

212) Commentaires

L'on observe une nette progression de l'activité du catalyseur ($0,1 \rightarrow 0,5$ seconde⁻¹ dans la première heure). De plus, cette activité importante le reste dans le temps.

La sélectivité en butènes est importante ($\approx 90\%$), on a donc moins de réaction de trimérisation. La sélectivité interne aux butènes, est favorable au butène-1 ($\approx 60\%$ à $P = 10$ bars et $\approx 75\%$ à $P = 1$ bar).

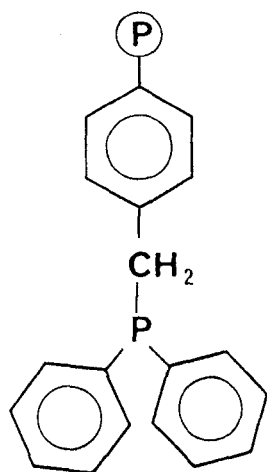
	Support P6P	Support P15P
T.R. (sec ⁻¹)	0,1 — 0,01	0,6 — 0,01
Temps maxi. de manipulation	24 h	125 h
S. butènes	80 - 90 %	80 - 95 %
S.I. butène-1 moyenne	20 - 54 %	40 - 80 %

Tableau 11 : Comparaison des catalyseurs en fonction de la nature chimique du support en hétérogène.

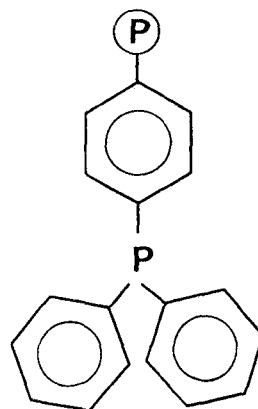
Les deux supports de nature chimique différente sont tous les deux préparés en présence de porogène macromoléculaire, les textures sont donc relativement proches (même taux de porogène, même taux de D.V.B.), le taux de Nickel fixé sur le support est peu différent, l'on peut donc essayer de comparer les résultats obtenus.

On constate que le catalyseur déposé sur le support à base de bromostyrène est nettement plus actif et que cette activité se prolonge dans le temps (on multiplie sa capacité à dimériser par 10). De plus on observe une meilleure sélectivité en butène-1 ($\approx 60\%$ à $P = 10$ bars après stabilisation au lieu de 50%).

Cette différence observée est liée à la structure du ligand :



support P6P



support P15P

Le ligand dans le 2ème cas est du type $P\emptyset_3$, le groupe méthylène intermédiaire diminuant le pouvoir stabilisant, des noyaux benzéniques, du doublet libre du phosphore.

Après ces deux essais, l'accent a été mis sur les supports à base de bromostyrène de façon à optimiser cette catalyse en fonction des différents paramètres structuraux.

22) Etudes catalytiques sur des terpolymères préparés en présence de porogène précipitant (P20 à P23)

221) Résultats

Les caractéristiques des supports avant catalyse sont reportées dans le tableau 12.

Supports	% DVB	VP cm ³ /g	S m ² /g	meq/g $P\emptyset_2$	Méq/g Ni	Rapport Al/Ni
P20P	15	1,06	85,6	0,48	0,062	27,4
P21P	30	0,37	167	0,28	0,05	28,6
P22P	20	0,094	38,6	0,28	0,056	28
P23P	40	0,127	238	0,23	0,056	26

Tableau 12 : Caractéristiques des supports avant catalyse.

Toutes les études catalytiques ont été réalisées en continu à P = 10 bars et à T. ambiante. La quantité de polymère généralement utilisée est de 1 gramme.

2211) Support P20P (essais X)

Les résultats sont reportés au tableau 13.

Essais	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
Temps de mani- pu. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	3h	20h	44h	68h	92h	164h	188h	234h
T.C. (sec)	0,54	0,61	2	1,1	1,09	2,33	1,15	0,88	1,22	1,33
T.T.U. %	29	13,8	36,9	23,3	25,5	42,2	19,6	17,8	18,2	14,3
T.R. (sec ⁻¹)	0,61	0,26	0,2	0,26	0,26	0,20	0,19	0,22	0,17	0,12
S. butènes	95,5	93	95	90	92	95	93,4	96,4	94,5	91
S.I. butène-1	63,2	76	53,1	78,8	76,1	71,8	76,5	79,4	79,9	76,1

Tableau 13 : Résultats catalytiques en fonction du temps de catalyse en présence du support P20P.

Après deux semaines de catalyse, le catalyseur est toujours actif (TR = 0,12 seconde⁻¹), quant à la sélectivité interne du butène-1 elle se stabilise aux environs de 75 %.

2212) Support P21P (essais Y)

Les résultats sont reportés dans le tableau 14.

Essais	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8
Temps de mani- pu. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	20h	24h	27h	92h	94h	116h
T.C. (sec)	0,39	0,30	1,9	1,2	0,7	2,25	0,37	2,94
T.T.U. %	25,8	7,8	23,8	13,4	5,9	6,1	0,9	1,8
T.R. (sec ⁻¹)	0,84	0,33	0,16	0,14	0,10	0,034	0,03	0,008
S. butène	91,6	90	95,1	92	92	93	91,7	96
S.I. butène-1	61,3	72,6	63	64,8	71,5	65,1	68,4	65,6

Tableau 14 : Résultats catalytiques en fonction du temps en présence du support P21P.

Ce catalyseur est resté actif pendant une semaine, il s'est néanmoins désactivé plus rapidement que le précédent, la sélectivité interne du butène-1 s'est elle stabilisée aux alentours de 65 %.

2213) Support P22P (Essais Z)

Les résultats sont reportés dans le tableau 15.

Essais	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Temps de mani- pu. cumulé (h)	1/4h	1h1/2	3h	20h	24h	44h
T.C. (sec)	0,17	0,63	0,71	2,17	1,36	1,6
T.T.U. %	29,3	22	22,8	14,9	6,7	3,3
T.R. (sec ⁻¹)	1,91	0,38	0,35	0,075	0,053	0,022
S. butènes	94,8	92	93	88,5	89	90
S.I. butène-1	32,7	53,9	53,3	45,8	43	35,1

Tableau 15 : Résultats catalytiques en présence du support P22P

Remarque : après catalyse, les billes étaient légèrement enrobées d'un composé très visqueux.

Ce catalyseur s'est très vite désactivé, sa sélectivité interne en butène-1 est quant à elle restée très faible.

2214) Support P23P (Essais N)

Les résultats sont reportés dans le tableau 16.

Essais	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9
Temps de mani- pu. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	3h	20h	24h	44h	68h	140h	164h
T.C. (sec)	0,64	0,71	0,82	0,6	0,59	1,15	1,13	0,97	1,28
T.T.U. %	69,6	50,96	33,9	25,1	24,7	39,8	29,5	13,9	5,4
T.R. (sec ⁻¹)	1,18	0,77	0,45	0,46	0,45	0,37	0,28	0,15	0,05
S. butène	90	88	89,6	90,3	90,5	94	90	89,6	90
S.I. butène-1	34,2	41,8	44,9	52,1	54,2	59,6	52,9	57,6	67,2

Tableau 16 : Résultats catalytiques en présence de support P23P

Le catalyseur est très actif lors des premiers jours. On constate qu'il se désactive rapidement après une semaine d'essais. La sélectivité en butène-1 est quant à elle restée faible ($\approx 55\%$).

222) Commentaires

- T.R. (figure 6)

Dans cette série, le rapport Al/Ni est stable et égal à 28.

Support	P20P	P21P	P22P	P23P
VP cm ³ /g	1,06	0,371	0,094	0,127
S m ² /g	85,6	167	38,6	238
T.R. après 20h	0,26	0,16	0,075	0,46
S.I. butène-1	78,8	63	45,8	52,1

Tableau 17 : Etude comparative en fonction des différents supports.

On constate que le T.R. est très important, même après plusieurs heures de manipulations. Ces terpolymères possèdent une microstructure importante (surface spécifique importante), les échanges solide gaz se font bien.

- Sélectivité interne en butène-1 (figure 7)

La sélectivité interne en butène-1 est bonne dans le cas du support P20P, elle reste bonne dans le cas du support P21P puis elle faiblit dans les deux autres cas.

Cette sélectivité interne en butène-1 diminue en même temps que le volume poreux (tableau 17). Ceci est probablement dû à une meilleure diffusion des espèces au sein de la matrice polymérique, le butène-1 formé s'isomérisant plus ou moins vite selon son temps de séjour à l'intérieur du support.

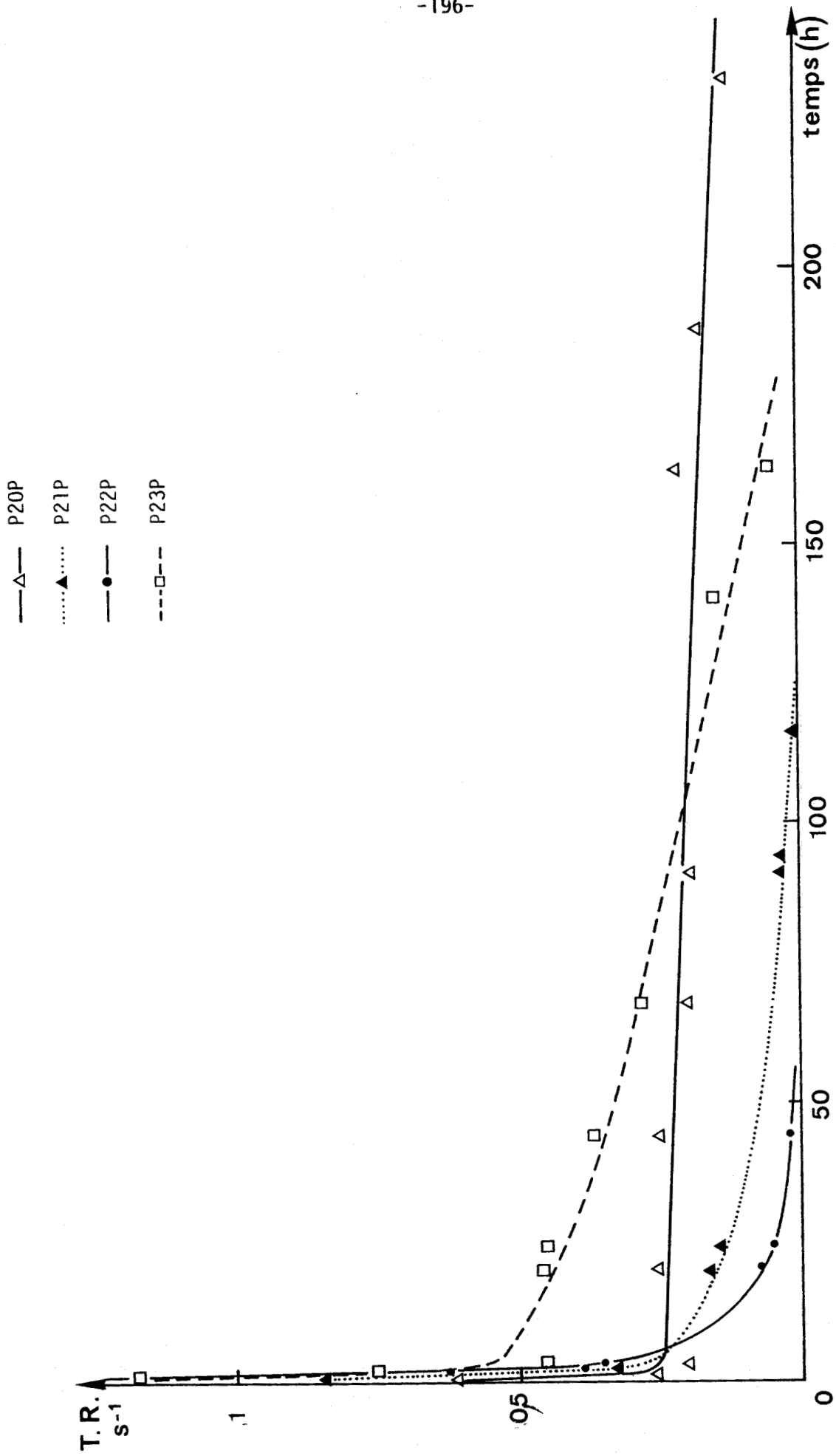


Figure 6 : Evolution du T.R. en fonction du temps.

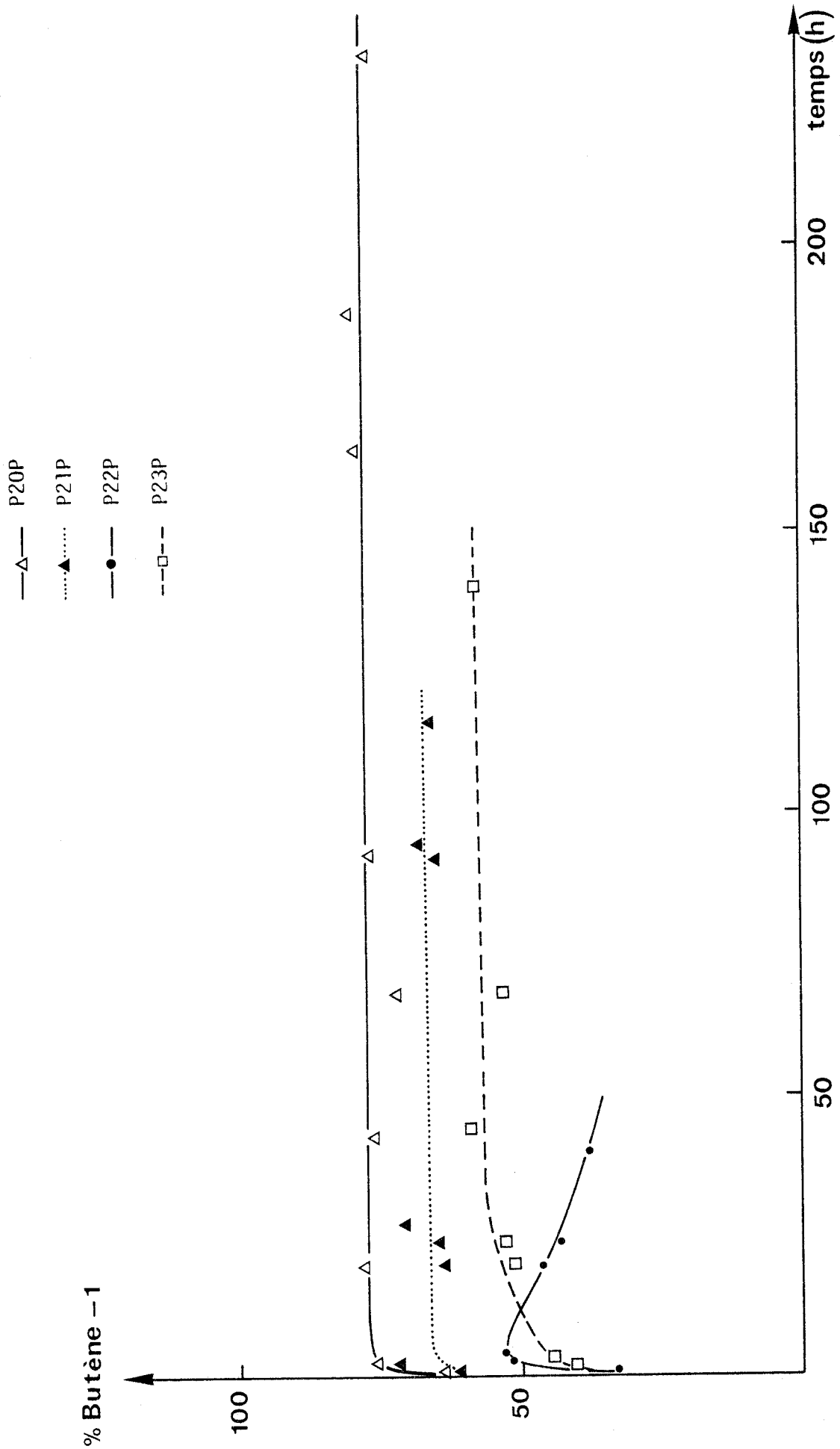


Figure 7 : Evolution de la sélectivité interne en butène-1 en fonction du temps.



23) Etudes catalytiques sur des terpolymères préparés en présence de porogène macromoléculaire (P16P à P19P)

231) Résultats

Les catalyseurs ont tous été synthétisés dans les mêmes conditions, le taux de greffage du Ni et la quantité de chlorodiéthylaluminium sont reportés dans le tableau 18. Les études catalytiques sont réalisées à P = 10 bars en utilisant généralement 1 g de support polymérique.

Supports	VP	S	még/g PØ ₂	még/g Ni	Rapport Al/Ni
P16P	0,117	< 5	0,33	0,133	11
P17P	0,119	< 5	0,28	0,055	25,3
P18P	0,118	17	0,18	0,060	30,9
P19P	0,075	8,3	0,23	0,051	25,1

Tableau 18 : Caractéristiques des supports avant catalyse.
Taux de DVB = 40 %.

2311) Support P16P (Essais T)

Essais réalisés en continu à P = 10 bars (Tableau 19).

Essais	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Temps de manipu- pu. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	3h	5h	6h	20h	26h
T.C. (sec)	0,25	0,91	0,93	0,2	0,2	1,33	4,7
T.T.U. %	30,2	8,8	1,38	0,25	1,1	0,3	0,2
T.R. (sec ⁻¹)	0,59	0,045	0,007	0,006	0,003	0,0012	0,0002
S. butènes	96	95,4	93	98	98	98	98
S.I. butène-1	52,9	71,4	82,4	83	82,8	84,2	76

Tableau 19 : Résultats catalytiques en fonction du temps en présence du support P16P.

On constate que le catalyseur se désactive très vite, la sélectivité en butène-1 est très importante.

2312) Support P17P (Essais U).

Essais réalisés en continu à P = 10 bars (Tableau 20).



Essais	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9
Temps de manip. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	3h	20h	22h	44h	47h	67h	130h
T.C. (sec)	0,51	0,8	0,82	1,35	12,4	3,3	10,7	20	20,4
T.T.U. %	43,3	6,1	3,8	3,3	17,1	3,2	5,76	1,81	0,19
T.R. (sec ⁻¹)	0,89	0,08	0,05	0,026	0,014	0,01	0,007	0,001	10 ⁻⁴
S. butènes	90,7	90,9	92,2	92,1	97	94	94	97	98
S.I. butène-1	57,1	86,3	87,7	82,1	73,5	79,5	79,8	79	80

Tableau 20 : Résultats catalytiques en fonction du temps en présence du support P17P.

Les résultats catalytiques sont favorables à la formation du butène-1, le catalyseur est quant à lui relativement peu actif.

2313) Support P18P (Essais V)

Essais réalisés en continu à P = 10 bars (Tableau 21).

Essais	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9
Temps de manip. cumulé(h)	1/4h	1h1/2	20h	24h	26h	44h	48h	67h	130h
T.C. (sec)	0,26	2,6	1,56	1,9	0,9	1,13	1,14	1,16	5,1
T.T.U. %	34,9	34,5	29,6	22,9	13,6	5,4	4,6	2,3	1,25
T.R. (sec ⁻¹)	1,31	0,13	0,19	0,12	0,14	0,05	0,04	0,02	0,0025
S. butènes	94,5	95,5	93,5	93	90	92,6	90	91,3	95
S.I. butène-1	50,1	52,9	50	62,8	57,7	55,4	56,6	56,5	64,5

Tableau 21 : Résultats catalytiques en fonction du temps en présence du support P18P.

Le catalyseur en présence de ce support est plus actif, sa sélectivité interne en butène-1 est plus faible, on observe une plus grande isomérisation.

2314) Support P19P (Essais W).

Essais réalisés en continu à P = 10 bars (Tableau 22).

Essais	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Temps de manipulation cumulé(h)	1/4h	1h1/2	3h	20h	28h	92h
T.C. (sec)	0,16	0,98	1,52	3,30	0,86	1,78
T.T.U. %	20,1	19,8	16,4	16,5	4,15	1,11
T.R. (sec ⁻¹)	1,32	0,204	0,109	0,051	0,049	0,006
S. butènes	85,1	88,7	88,5	89,8	85,4	90,3
S.I. butène-1	54,3	48,1	49,5	53,2	53,8	48,3

Tableau 22 : Résultats catalytiques en fonction du temps en présence du support P19P.

Ce catalyseur se désactive rapidement, la sélectivité interne en butène-1 est faible.

232) Commentaires

- T.R. (figure 8)

L'on constate que dans cette série, les résultats sont nettement moins bons que dans la série précédente. Ces terpolymères possèdent cette fois des surfaces spécifiques nettement plus faibles voire pratiquement inexistantes.

Les trois terpolymères P16P, P17P et P18P qui présentent un volume poreux identique mais des surfaces spécifiques différentes se comportent de façon différente. En effet, le terpolymère P18P de surface spécifique la plus élevée, est le plus actif après 20 h de manipulations (Tableau 23), quant aux supports P16P et P17P, leur activité est très faible dans le même temps. Le support P19P de surface spécifique moyenne (8,3 m²/g) présente une activité non négligeable après 20 heures de manipulation.

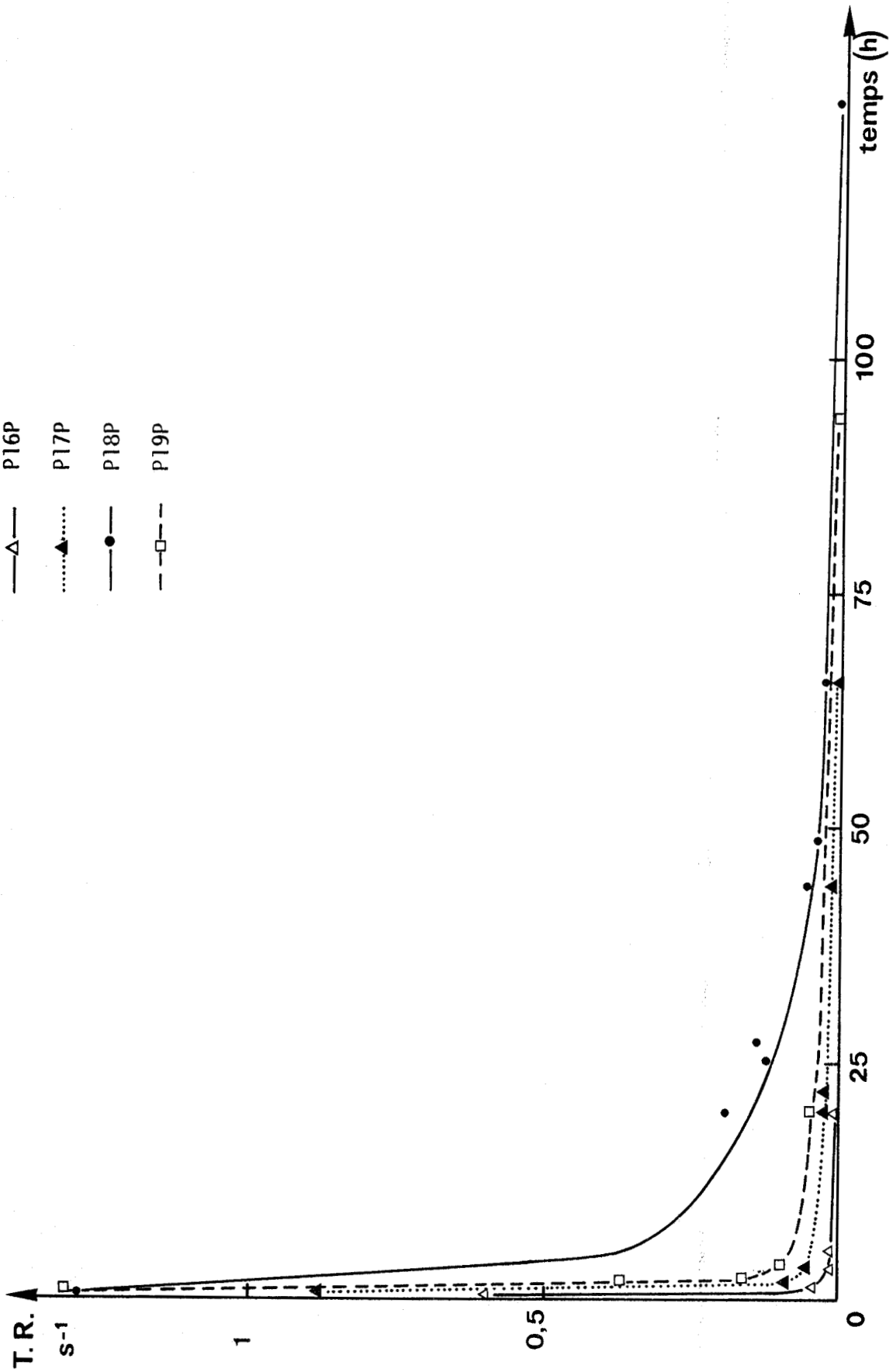


Figure 8 : Evolution du T.R. en fonction du temps de manipulation.



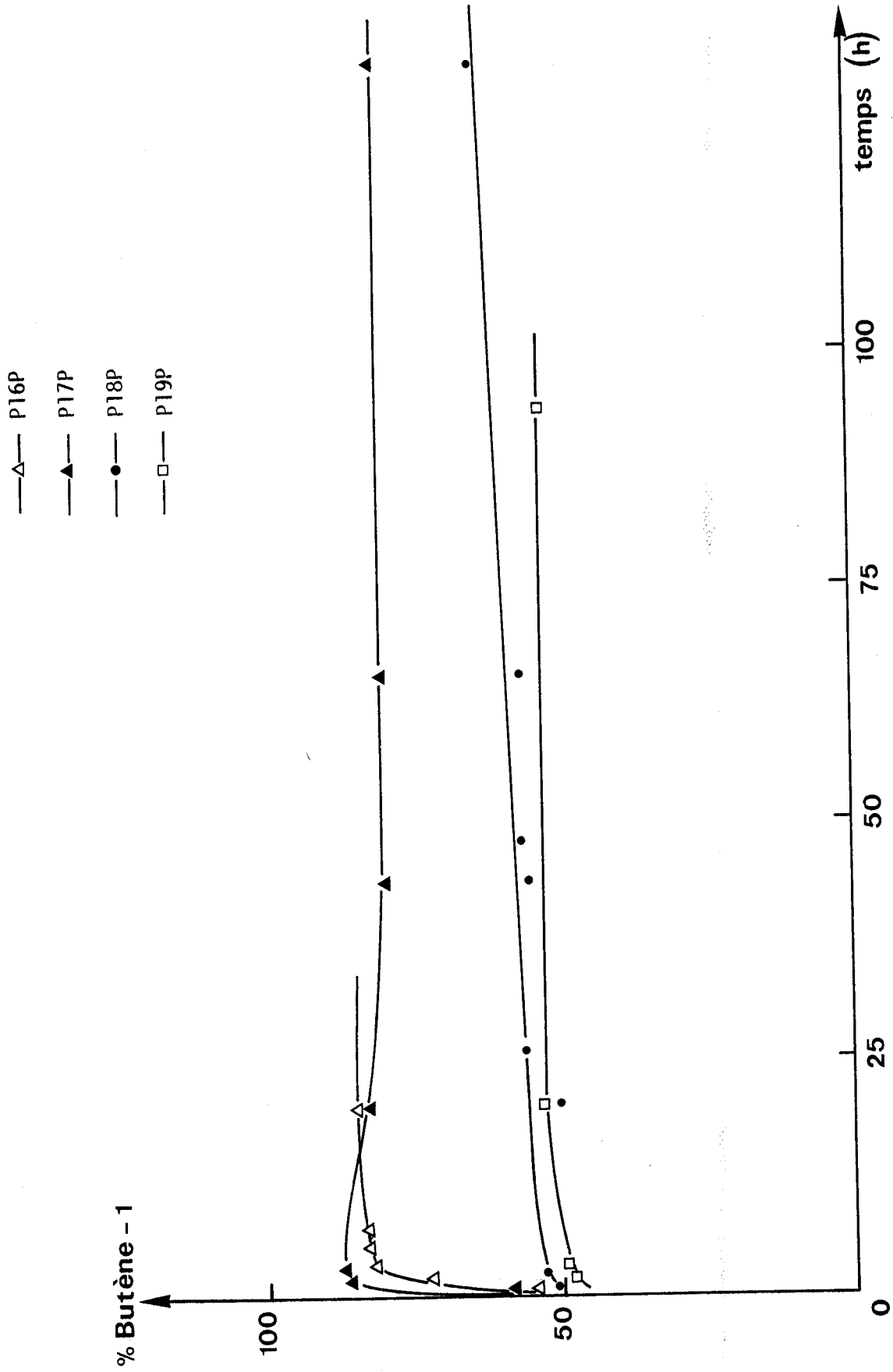


Figure 9 : Sélectivité interne en butène-1 en fonction du temps de manipulation.

Support	P16P	P17P	P18P	P19P
VP cm ³ /g	0,117	0,119	0,118	0,075
S. m ² /g	< 5	< 5	17	8,3
T.R. après 20h (sec ⁻¹)	0,0012	0,026	0,19	0,05
S.I. butène-1 %	84	82	50	53
Rapport Al/Ni	11	23,3	30,9	25,1

Tableau 23 : Etude comparative en fonction des différents supports.

Il faut toutefois noter que le rapport Al/Ni varie dans ces différents essais, principalement pour le polymère P16P où il est beaucoup plus faible, ainsi que le taux de phosphine qui passe de 0,18 (P18P) à 0,33 (P16P).

Pour le rapport Al/Ni, il était stable et égal à 28 dans la première série, les différences observées quant à l'activité (augmentation avec la surface spécifique) sont encore vérifiées ici. Le taux de greffage de fonctions phosphines différent est peu significatif, les évolutions des activités n'étant pas liées à ce taux dans les deux séries confondues. Ces petites différences ne sont certes pas à négliger mais elles n'entraînent pas de variations importantes de tendance.

- Sélectivité en butène-1

La sélectivité interne en butène-1 (Tableau 23) est beaucoup plus faible dans le cas des terpolymères P18P et P19P, elle atteint 80 % dans les deux premiers cas mais ceci à activité faible. On constate que cette sélectivité interne en butène-1 tend à diminuer en même temps que le rayon moyen des pores.

Dans cette série de copolymères fonctionnalisés, la désactivation est accélérée dès lors que l'on a des surfaces spécifiques faibles.

24) Conclusion

La synthèse de chaque catalyseur à partir des monomères exige 4 étapes : polymérisation, phosphination, fixation du Ni puis la réduction, chacune de ces étapes comporte un grand nombre de variables opératoires qui influent sur la texture des différents supports utilisés. La texture

jouant un rôle important sur les résultats catalytiques, on ne peut tirer que des conclusions qualitatives (10-11). Les résultats sont aussi influencés par le régime de diffusion des gaz au sein du support (12), suivant que l'on travaille avec des supports possédant des pores de petite ou de grande taille.

Il semble que l'activité est favorisée par l'augmentation de la surface spécifique. A surface identique, l'augmentation du volume poreux a un effet bénéfique. On constate qu'il faut pour que cette activité soit aussi stable dans le temps, des supports possédant en même temps un volume poreux et une surface spécifique importants. Ceci étant probablement dû à une meilleure diffusion des espèces et à un "encrassement" du support beaucoup plus lent.

La sélectivité en butène-1 semble être favorisée par l'utilisation de supports possédant des rayons de pores importants (meilleure diffusion, ce qui nous donne moins d'isomérisation).

De même que pour l'étude de la catalyse Fisher-Tropsch, des analyses en microsonde sont prévues et n'ont pu être réalisées à ce jour. Dans le cadre de cette étude, les dosages du nickel, de l'aluminium, du phosphore et de l'halogène sont envisagés.

V - EVOLUTIONS TEXTURALES APRES CATALYSE

1) EVOLUTION DES TEXTURES APRES CATALYSE

Supports	Volume poreux cm ³ /g		Surface spécifique m ² /g		Rayon moyen Å	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
P16P	0,117	0,069	< 5	< 5	> 492	> 276
P17P	0,119	0,107	< 5	< 5	> 476	> 428
P18P	0,118	0,069	17	< 5	139	> 276
P19P	0,075	0,028	8,3	< 5	181	> 112
P20P	1,06	0,527	85,6	13,5	276	780,7
P21P	0,371	0,236	167	96,0	44,4	49,2
P22P	0,094	0,051	38,6	< 5	49	> 208
P23P	0,127	0,088	238	46,4	10,7	37,9

Tableau 24 : Evolution des textures des différents supports après catalyse.

D'une manière générale, on constate une nette baisse du volume poreux après catalyse ainsi qu'une nette diminution de la surface spécifique.

La diminution du volume poreux est nette dans la partie aux petits pores et aux pores intermédiaires (90 à 500 Å). Cette diminution des petits pores s'accompagne d'une forte diminution de la surface spécifique (supports à porogène précipitant : P20 à P23). Toutes ces variations s'accompagnent d'une augmentation du rayon moyen des pores, ce qui confirme bien la disparition de la microporosité.

2) EVOLUTION DU VOLUME POREUX EN FONCTION DU TEMPS DE CATALYSE

Le support P20P a été choisi pour réaliser cette étude, celui-ci nous ayant donné de bons résultats catalytiques ; il possède de plus un volume poreux initial important, nous permettant d'apprécier facilement les évolutions. Les résultats sont regroupés sur les figures 10 et 11.

On constate que la porosité diminue continuellement en fonction du temps de catalyse.

Après 20 jours de catalyse, les pores de rayon inférieur à 300 Å ont pratiquement tous disparu (plus de 80 %). La diminution du volume poreux (figure 11) est très sensible, principalement au départ, dans les petits pores, ceci pourrait être dû à un bouchage des pores par dépôt dans ceux-ci d'un composé lourd non volatil ou d'un effet physique (effet de température, ou effet de solvant dû aux composés en C4, C6).

3) CONCLUSION

On constate que l'on a diminution du volume poreux, en fonction du temps de catalyse ainsi que de la surface spécifique, ces diminutions s'accompagnent d'une diminution de l'activité du catalyseur, quant à la sélectivité, elle se stabilise et reste inchangée tout le temps de la catalyse dans les différents supports testés.

La baisse du volume poreux est très sensible dans les petits et moyens pores, ce qui correspond aux pores entre les particules noyaux et entre les microsphères. Les particules noyaux et les microsphères qui donnent une surface spécifique plus ou moins importante, du fait de leur disparition, font également chuter la surface spécifique. L'activité du catalyseur qui est liée à la surface spécifique décroît en même temps que celle-ci.

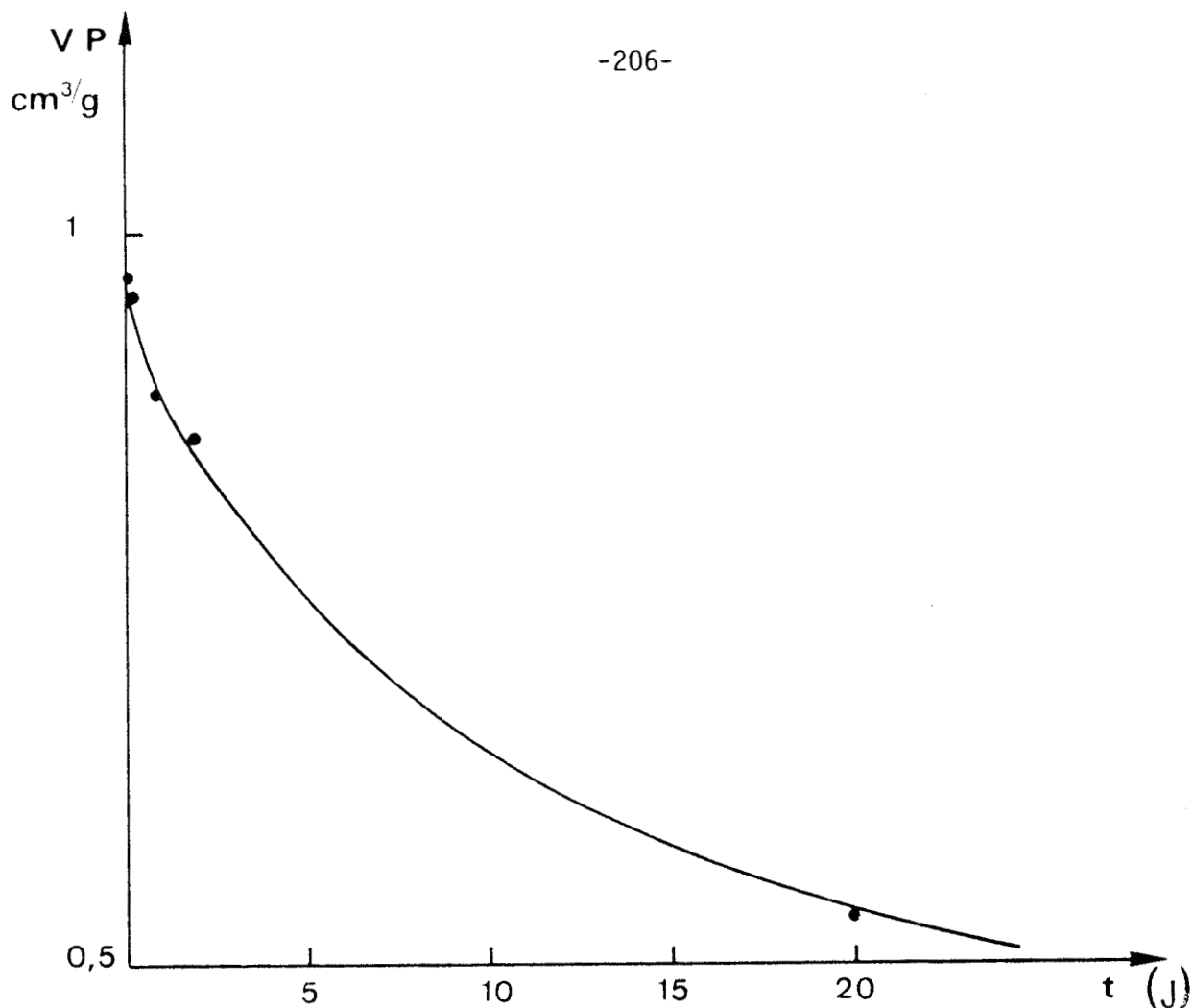


Figure 10 : Evolution du volume poreux en fonction du temps de manipulation (support P20)

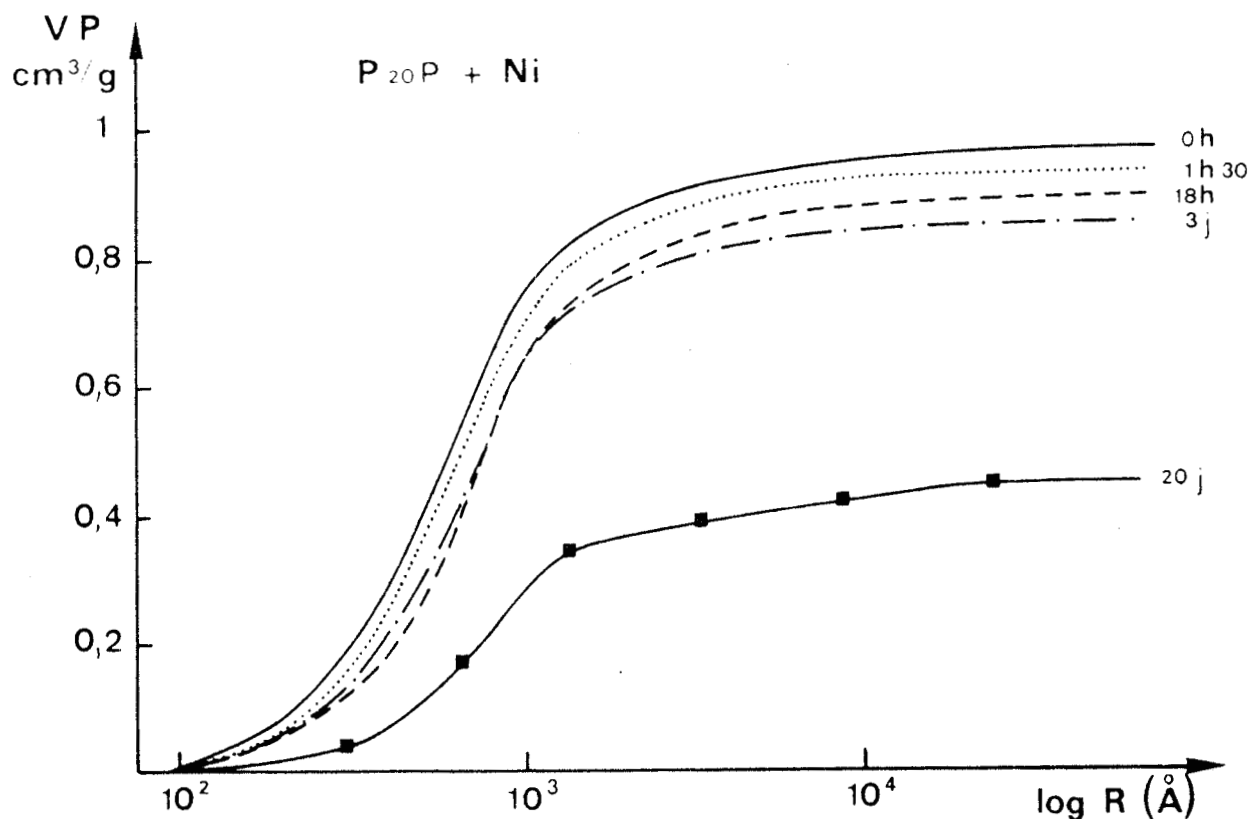


Figure 11 : Répartition des volumes poreux pour le support P20P en fonction du temps de catalyse

La diminution du volume poreux est probablement due à un bouchage des pores par dépôt de produits lourds (produits > C6), des extractions et des études sur ces composés déposés pourraient être réalisées.

C O N C L U S I O N

Le travail réalisé en vue de la dimérisation de l'éthylène en butène-1 en catalyse supportée sur polymères, nous a donné des résultats prometteurs.

Lors de cette étude, nous nous sommes tout d'abord attachés à fixer sur support macromoléculaire une espèce active en catalyse homogène. Une étude du catalyseur en homogène supporté dans le dichlorométhane a d'abord été menée à bien. Les résultats obtenus en comparaison avec la catalyse homogène étaient sensiblement identiques tant du point de vue activité que du point de vue sélectivité, la sélectivité en butène-1 restant faible du fait d'une isomérisation importante. Le passage de la catalyse homogène supportée à la catalyse hétérogène diminuant le temps de contact devait conduire à une diminution de cette isomérisation. Des études préliminaires en hétérogène nous ont confirmé cet espoir, ces différents essais réalisés sur des supports différents, le premier chlorométhylé puis phosphiné, le second sur support à base de bromostyrène puis phosphiné nous ont conduit du fait des meilleurs résultats avec le second à ne retenir que ce type de support. Deux séries de support ont été synthétisées, l'une préparée en présence de porogène macromoléculaire qui nous conduit à la formation de supports à faible surface spécifique mais possédant des pores de grande taille (10000 Å) et l'autre préparée en présence de porogène précipitant qui nous conduit à la formation de supports à grande surface spécifique et à volume poreux plus ou moins important mais possédant des pores de plus faible taille.

Les études catalytiques réalisées sur ces différents supports ont montré que l'activité est directement liée à la surface spécifique du support. Le volume poreux est lui aussi très important. La sélectivité en butène-1 est favorisée par des supports possédant un volume poreux important et notamment de nombreux pores intermédiaires (≈ 500 Å). Des études de durée de vie du catalyseur (avec une activité importante) nous ont montré que le support devait posséder une grande surface et un volume poreux important.

Bien que nous réalisons l'insuffisance des données expérimentales que nous possédons actuellement pour pouvoir interpréter d'une façon plus rationnelle tous les faits observés, nous pensons avoir acquis une certaine expérience de la catalyse supportée sur polymère, d'autres catalyseurs de dimérisation pourraient être fixés.

- (1) R.G. MILLER, T.J. KEALY et A.L. BARNET
J. Am. Chem. Soc. 89, 3756 (1967)
- (2) X. COCHET
Thèse Docteur Ingénieur Lille 1978 n° 220
- (3) T. SAITO, H. MUNAKATA et H. IMOTO
Inorg. Synthésis 83-88 (1977)
- (4) L.M. VENANZI
J. Am. Chem. Soc., 92, 2953 (1970)
- (5) J. CHATT, F.A. HART et H.R. WATSON
J. Chem. Soc., 2537 (1962)
- (6) Y. CHAUVIN, D. COMMEREUC et F. DAWANS
Prog. Polym. Sci. Vol. 5 p. 95-226 (1977)
- (7) K.G. ALLUM et R.D. HANCOCK
Preprint 31, 5th International congress of catalysis, Miami (1972)
- (8) N. KAWATA, T. MIZOROKI, A. OZAKI et M. OHKAWARA
Chemistry Letters pp. 1165-1168 (1973)
- (9) G. CHARLOT
Chimie analytique quantitative Ed. Masson
- (10) H. DUPIN, I. SCHIFTER, A. PERRARD, J.E. GERMAIN, A. GUYOT et H. JACOBELLI
Bull. Soc. Chimique Fr., 7-8 Pt 1 619-23 (1977)
- (11) D.C. SHERRINGTON
Nouveau Journal de Chimie vol. 6 12, 661 (1982)
- (12) G.M. COME
Génie chimique techniques de l'ingénieur - J 1210 J 1211
- (13) G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE
J. Polym. Sci. Part B 8, 205 (1970)
- (14) O. BRAUN
Angew. Chem. 73, 197, (1961)

ANNEXE DIMERISATION

```
10 HOME
15 INPUT "REF DE MANIP : ";RM#
20 INPUT "PRESSION : ";PI
30 INPUT "DEBIT : ";D
40 INPUT "MG DE BILLES : ";P
50 INPUT "TAUX DE NI : ";NI
60 MNI = P * NI
70 INPUT "VOLUME DE CATALYSEUR : ";VI
80 INPUT "TEMPS DE MANIP : ";TM
90 PRINT
100 PRINT "SURFACE DES DIFFERENTS PICS"
110 INPUT "ETHYLENE : ";S1
120 INPUT "BUTENE-1 : ";S2
130 INPUT "BUTENE-2T : ";S3
140 INPUT "BUTENE-2C : ";S4
150 INPUT "MSPENTENE-1 : ";S5
160 INPUT "HEXENE-1 : ";S6
170 INPUT "HEXENE-2T : ";S7
180 INPUT "HEXENE-2C : ";S8
190 INPUT "HEXENE-3T : ";S9
200 C4 = S2 + S3 + S4
205 C6 = S5 + S6 + S7 + S8 + S9
210 C = S1 + C4 + C6
215 T2 = S1 / C * 100
220 T4 = C4 / C * 100
225 T6 = C6 / C * 100
230 B1 = S2 / C4 * 100
240 BT2 = S3 / C4 * 100
250 B2C = S4 / C4 * 100
260 MP1 = S5 / C6 * 100
270 H1 = S6 / C6 * 100
280 HT2 = S7 / C6 * 100
290 H2C = S8 / C6 * 100
300 H3T = S9 / C6 * 100
310 TTU = T4 + T6
315 D = (T2 + 2 * T4 + 3 * T6) * D / 100
320 TC = VI * 60 / D
330 VO = TM * D
340 X = VO / 22400
350 TR = X * TTU / MNI / 100
390 PRINT CHR# (4)"PR#1"
400 PRINT "REF"; TAB( 10);RM#
410 PRINT "PRESSION"; TAB( 10);PI
420 PRINT "DEBIT"; TAB( 10);D
430 PRINT "MOLES ET"; TAB( 10);X
435 PRINT "TTU"; TAB( 10);TTU
440 PRINT "T.R."; TAB( 10);TR
450 PRINT "T.C."; TAB( 10);TC
460 PRINT
500 PRINT "SELECTI"
505 PRINT
510 PRINT "ETHYLENE"; TAB( 10);T2
520 PRINT "BUTENES"; TAB( 10);T4
530 PRINT "HEXENES"; TAB( 10);T6
```

SUITE DIMERISATION

```
540 PRINT
550 PRINT "BUTENES"
555 PRINT
560 PRINT "BUTENE-1"; TAB( 10);B1
570 PRINT "BUTENE-2T"; TAB( 10);BT2
580 PRINT "BUTENE-2C"; TAB( 10);B2C
600 PRINT
610 PRINT "HEXENES"
620 PRINT
630 PRINT "M3PENT-1"; TAB( 10);MP1
640 PRINT "HEXENE-1"; TAB( 10);H1
650 PRINT "HEXENE-2T"; TAB( 10);HT2
660 PRINT "HEXENE-2C"; TAB( 10);H2C
670 PRINT "HEXENE-3T"; TAB( 10);H3T
680 PRINT : PRINT : PRINT
682 PRINT : PRINT : PRINT
683 PRINT : PRINT
684 PRINT
700 PRINT CHR$( 4)"PR#0"
710 PRINT "VOULEZ-VOUS UNE AUTRE COPIE?"
720 PRINT "SI OUI TAPÉZ O SINON TAPÉZ N"
730 INPUT W#
740 IF W# = "O" GOTO 390
750 IF W# = "N" GOTO 800
760 GOTO 710
800 GOTO 10
810 END
```

CONCLUSION GENERALE

Lors de ce travail, on s'est tout d'abord attaché à synthétiser des supports poreux de différentes compositions chimiques et de différentes structures. L'emploi d'agents porogène précipitant comme l'heptane, l'acide éthyl-2 hexanoïque, nous ont permis de conforter les thèses déjà émises concernant la formation des textures poreuses des supports non fonctionnalisés et d'étendre ces conclusions à d'autres copolymères (ex : terpolymères DVB-styrène-bromostyrène). On a pu montrer que lors des réactions de fonctionnalisations, on observait des modifications importantes des textures du support, ces modifications étant principalement dues à des réactions de post-réticulation et à l'emploi de solvants plus ou moins gonflants. Ces différentes évolutions texturales pourraient éventuellement être atténuées par l'emploi de comonomères fonctionnalisés qui ont un comportement identique aux comonomères non fonctionnalisés lors de la copolymérisation.

Les modifications chimiques réalisées, chlorométhylation et, ou, phosphination, nous ont permis d'accéder à des supports fonctionnels capables de fixer chimiquement des espèces catalytiques actives. Les supports polymériques de par leur nature chimique sont bien compatibles avec les solvants organiques qui sont généralement utilisés pour les réactions post polymériques, pour la fixation des espèces catalytiques ainsi que pour les études de catalyse homogène supportés.

La catalyse Fisher-Tropsch nous a permis de mettre en évidence, l'apport bénéfique d'un support (copolymère DVB-4 vinyl pyridine) principalement du point de vue sélectivité en produits formés, en effet l'on a, vis à vis du catalyseur étudié en homogène, un gain très important en sélectivité en oléfines (de l'ordre de 4 à 6 fois plus) à activité comparable. Le passage de la catalyse homogène supportée à la catalyse hétérogène nous a donné des activités catalytiques identiques voire supérieure. Quant aux sélectivités, elles sont accrues principalement dans la gamme des oléfines où l'on obtient presque exclusivement des α oléfines.

La dimérisation de l'éthylène qui conduit à un mélange de dimères (butène-1 et 2) et d'oligomères supérieurs, s'est révélée être un thème très intéressant du point de vue sélectivité. Si sur le point activité on n'a pas d'évolution ou très peu entre homogène homogène supporté et hétérogène par contre l'on a de très grandes variations vis à vis de la sélectivité. En présence de support, on observe une augmentation

de la sélectivité en butènes, la formation d'oligomères supérieurs étant plus faibles. La sélectivité en butène-1 en catalyse hétérogène est très fortement accrue entre 2 et 4 fois supérieure à celle obtenue en statique. Les supports à base de bromostyrène en comparaison avec les supports chlorométhylés se sont révélés avoir une influence bénéfique sur l'activité du catalyseur et ce de par la nature même du ligand. La texture du support joue aussi un rôle important tant sur le plan activité que sur le plan sélectivité. Cette étude nous a permis de mettre en valeur les supports de volume poreux et de surface spécifique importants, supports préparés généralement en présence de porogène précipitant, ceux-ci sont formés, dans la majeure partie des cas, de micropores et de pores intermédiaires.

Les différentes études réalisées sur les supports avant et après catalyse, nous laissent entrevoir des modifications importantes principalement au niveau des microsphères (pores intermédiaires), ces microsphères évoluant soit par division (catalyse Fisher-Tropsch), soit par encrassement (dimérisation). Des études texturales plus approfondies pourraient être entreprises pour mieux expliquer ces évolutions. Des études de répartition du catalyseur au sein du polymère pourraient nous donner des renseignements quant aux activités catalytiques et aux possibilités d'isomérisation. Le maintien d'une température constante lors des études catalytiques est généralement primordial, de ce fait, un problème technologique reste à résoudre, l'évacuation des calories libérées lors de la formation des produits.

En conclusion, on a pu démontrer l'intérêt important des supports organiques qui sont encore peu connus et peu étudiés en ce qui concerne la catalyse hétérogène. Ce travail nous a permis de nous familiariser avec les techniques de polymérisations (supports poreux) et de catalyse (homogène supportée et hétérogène). Il serait souhaitable de pouvoir approfondir ces travaux, d'une part sur les thèmes étudiés notamment la dimérisation de l'éthylène, d'autre part, le domaine de la catalyse étant vaste, d'autres études sur des supports fonctionnels équivalents ou non utilisant des catalyseurs de nature très différentes peuvent être réalisés.

En exemple, on peut citer des réactions de catalyse asymétrique. L'utilisation en catalyse en phase homogène de complexes de métaux de transition modifiés par des coordinats chiraux permettent d'atteindre le stade ultime de la sélectivité. Ces synthèses asymétriques qui mettent

en jeu des métaux de transition dits nobles ainsi que des ligands chiraux à forte valeur ajoutée, peuvent être réalisés sur des supports macromoléculaires. L'espèce active serait fixée sur le support, ce qui permettrait la réutilisation de ces composés coûteux.



RESUME

Dans ce mémoire, nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux supports de catalyseurs de type : macromolécule organique. De tels matériaux sont des polymères à taux de réticulation élevé, ce qui leur confère une bonne rigidité et un taux de gonflement faible (10%).

Nous avons synthétisé différents types de copolymères :

- Supports inertes du type styrène-divinylbenzène
- Supports fonctionnels : ils sont obtenus par deux voies distinctes :

- . Introduction d'un comonomère fonctionnel lors de la copolymérisation
- . Postfonctionnalisation d'un support inerte

Après avoir défini la texture de ces supports (volume poreux, surface spécifique), on a étudié l'influence de ces supports sur deux types de réactions catalytiques.

1) La réaction de Fischer-Tropsch

Nous avons pu mettre en évidence la synthèse catalytique sélective d'hydrocarbures légers (alcanes et oléfines) et de produits oxygénés par la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer supportés. Les essais de catalyse hétérogène nous ont donné des sélectivités molaires internes aux hydrocarbures de l'ordre de 80 à 90% en oléfines dans la coupe C_2^+ , ces oléfines étant exclusivement des oléfines.

2) La dimérisation de l'éthylène

Après fixation du site catalytique (complexe organométallique à base de nickel réduit par un alkyle aluminium) sur le support fonctionnel, les études catalytiques entreprises nous ont conduits à la formation de butènes avec une sélectivité en butène-1 pouvant atteindre 80%. La texture du support joue un rôle important tant sur la sélectivité que sur l'activité, les supports à volume poreux et à surface spécifique important étant dans ce cas les plus favorables.

MOTS CLES

Copolymères poreux	Catalyse	Fer
Nickel	Synthèse "Fischer-Tropsch	Oligomérisation
Ethylène	Oléfines	Butène-1
Chlorométhylation	Phosphination	