

50376
1987
187

N° d'Ordre : 136

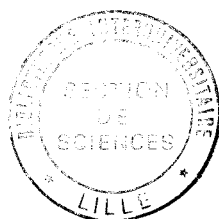
50376
1987
187

THESE

Présentée pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

par

ALI ASSABBANE



VALORISATION DU GAZ DE SYNTHESE, DU METHANOL ET DU
FORMIATE DE METHYLE PAR CATALYSE SUPPORTEE ET ELECTROCATALYSE

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 7 juillet 1987 devant la Commission d'Examen

Messieurs les professeurs F. PETIT..... Président

A. KIENNEMANN..... Rapporteur

A. MORTREUX..... Rapporteur

J.M. LEROY..... Examineur

G. HECQUET..... Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

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

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARO, H. MIGEON, J. CORTOIS

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. A. DUBRULLE

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

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

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

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

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

PROFESSEURS - 2ème classe

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

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

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

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

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

A la mémoire de ma mère

Au sacrifice de mon père

A mes frères et soeurs

*A toute la famille Assabbane
et à la famille Salomé*

En hommage et reconnaissance à

Messieurs les professeurs F. PETIT et A. MORTREUX

qui ont inspiré et orienté ce travail

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique appliqué (UA CNRS 402), de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, sous la direction de Monsieur Francis Petit, Professeur à l'Université de LILLE I.

Je lui adresse toute ma gratitude et l'expression de mon profond respect pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur A. Kiennemann de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury.

Monsieur J.M. Leroy, Professeur à l'Université de Lille I, me fait l'honneur de juger ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur G. Hecquet, Chef du service catalyse de CdF Chimie à Mazingarbe, représente ici le monde industriel, a bien voulu participer à ce jury. Je lui en suis tout particulièrement reconnaissant.

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

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur L. Gengembre et à Madame C. Méliet, pour la réalisation des analyses spectroscopiques.

Je ne saurai oublier la collaboration primordiale de Messieurs M. Clement, R. Moreau pour leur aide dans la réalisation de l'appareillage utilisé au cours de cette étude.

Mes remerciements vont également à Madame Vandenberghe qui a fortement contribué à la présentation de ce mémoire.

Enfin, je ne saurai oublier tous mes camarades de travail qui contribuent à rendre si chaleureuse l'ambiance du laboratoire, ainsi que mes amis "étrangers" qui ont partagé mon agréable séjour en France. Je leur en sais gré mais je n'en citerai aucun de peur d'en oublier.

PLAN

- INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Rappel historique

1.2. Réactions mises en jeu

1.3. Mécanismes proposés

1.4. Loi de distribution des produits

CHAPITRE I : HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE SUR DES CLUSTERS BIMETALLIQUES SUPPORTES

1 - INTRODUCTION

2 - CATALYSE PAR CLUSTERS

2.1. Préparation des clusters

2.2. Application en catalyse

2.2.1. Fe-Rh/MgO

2.2.2. Fe-Rh/SiO₂

2.2.3. Discussion et conclusion

CHAPITRE II : HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE PAR CATALYSEURS BIMETALLIQUES GENERES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

1 - INTRODUCTION A L'ELECTROCHIMIE

2 - CATALYSEUR "Fe-Mg"

(SYNTHESE D'OLEFINES LEGERES)

2.1. Etude voltampérométrique cyclique

2.2. Electrosynthèse

2.3. Tests catalytiques

2.3.1. Influence de la température

2.3.2. Influence de la pression

2.3.3. Influence du temps de contact

2.3.4. Influence du rapport H_2/CO

2.4. Réactivité de l'éthylène

2.5. Essais avec $Fe(tfac)_3 + Mg$

2.5.1. Electrosynthèse

2.5.2. Tests catalytiques

2.6. Analyse spectroscopique SPX (ESCA)

2.6.1. Principe

2.6.2. Résultats et discussion

2.7. Conclusion

3 - CATALYSEUR "Cu-Zn" (Synthèse d'alcools légers)

3.1. Introduction

3.2. Catalyseur "Cu-Zn" type Ziegler

3.2.1. Préparation du catalyseur

3.2.2. Résultats et discussion

3.3. Catalyseur "Cu-Zn" généré par voie

électrochimique

3.3.1. Etude voltampérométrique cyclique

3.3.2. Electrosynthèse

3.3.3. Tests catalytiques

3.4. Analyse spectroscopique SPX (ESCA)

3.5. Conclusion

CHAPITRE III : HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE
PAR CATALYSEURS PLURIMETALLIQUES GENERES
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

- 1 - CATALYSEURS TRIMETALLIQUES Co-Cu-Zn
 - 1.1. Electrosynthèse à potentiel imposé
 - 1.2. Tests catalytiques
 - 1.3. Electrosynthèse à potentiel régulé
 - 1.4. Tests catalytiques
 - 1.5. Discussion et conclusion
- 2 - CATALYSEURS PLURIMETALLIQUES Co-Cu-Cr-Zn
(OU Al)
 - 2.1. Catalyseurs Co-Cu-Cr-Al
 - 2.2. Catalyseurs Co-Cu-Cr-Zn
 - 2.3. Discussion et conclusion

CONCLUSION

DEUXIEME PARTIE : VALORISATION DES MOLECULES EN C₁ ET SES DERIVES

INTRODUCTION ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : SYNTHESE DU FORMIATE DE METHYLE

- 1 - INTRODUCTION
- 2 - ELECTROLYSE DU MeOH
- 3 - RESULTATS ET DISCUSSION
- 4 - CONCLUSION

CHAPITRE II : SYNTHESE DE MONOXYDE DE CARBONE PUR

- 1 - INTRODUCTION
- 2 - CATALYSE PAR SYSTEME "CuZn"
 - 2.1. Génération par voie chimique
 - 2.2. Génération par voie électrochimique
 - 2.2.1. Electrosynthèse
 - 2.2.2. Résultats et discussion
- 3 - CONCLUSION

CHAPITRE III : ACTIVATION DES ALKYLES CARBONATES

- 1 - INTRODUCTION
- 2 - ELECTROLYSE A POTENTIEL IMPOSE
- 3 - ELECTROLYSE A POTENTIEL REGULE,
OU A COURANT CONSTANT
- 4 - CONCLUSION

CONCLUSION

- CONCLUSION GENERALE
- PARTIE EXPERIMENTALE
- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Les approvisionnements énergétiques sont devenus d'une importance primordiale que ce soit pour les pays industrialisés ou plus encore pour ceux en voie de développement.

Du coût et de leur régularité dépend le maintien du niveau de vie des premiers et la progression des seconds.

Si le pétrole a supplanté le charbon à la fois comme source d'énergie et comme matière première de base pour les grands intermédiaires chimiques, le risque d'une économie basée exclusivement sur le pétrole est probable du fait des chocs pétroliers répétés, épuisement à court terme des réserves pétrolières classiques. A celà, il faut ajouter l'insécurité géopolitique des sources d'approvisionnement (situation instable au proche orient), et le désordre monétaire international.

Toutes ces incertitudes ont accentué l'effort consacré à la recherche d'énergies nouvelles et renouvelables, pour l'obtention et l'exploration de nouvelles filières, pour l'obtention de combustibles fluides, grands intermédiaires et spécialités chimiques (1).

L'industrie chimique a donc été amenée à reconsidérer l'origine des matières premières qu'elle utilise. Dans ce contexte le retour à une économie où le charbon aurait une place importante semble inéluctable du fait de sa grande disponibilité, de son exploitation plus facile, mais aussi, d'une distribution géopolitique plus favorable.

Il est par ailleurs possible de valoriser d'autres sources de carbone fossiles (lignite, tourbe), les dérivés hydrocarbonés non exploitables actuellement : (sables et schistes bitumineux), la biomasse, les gaz naturels de cokerie et d'acierie, et dans l'avenir les carbonates naturels.

Les mélanges " $\text{CO} + \text{H}_2$ " ainsi obtenus, constituent le gaz de synthèse pour l'obtention des hydrocarbures et/ou des produits oxygénés par le procédé de Fischer-Tropsch (F.T.).

Les voies, qui actuellement semblent les plus prometteuses sont :

- La préparation de composés oléfiniques ($\text{C}_2\text{-C}_4$) pour l'industrie chi-

mique.

- La synthèse d'alcools : soit méthanol qui pourrait se substituer au gaz de synthèse et être utilisé plus facilement que ce dernier comme matière première, soit les alcools supérieurs (C_2-C_5) utilisés comme additifs aux essences pour augmenter l'indice d'octane, abaisser la sévérité du raffinage et limiter l'emploi de dérivés du plomb écologiquement nuisibles.

Le procédé F.T. développé et exploité en Allemagne au cours de la deuxième guerre mondiale est actuellement exploité dans un complexe pétrochimique d'Afrique du Sud (Sasol II et III), d'une part parce que ce pays possède des mines de charbon exploitables à ciel ouvert et d'autre part parce que sa politique d'apartheid est condamnée par un blocus économique des pays producteurs de pétrole (2)-(3).

Dans la synthèse de F.T. à partir du charbon, le coût de la séparation et de la purification du produit est onéreux (l'étape charbon---->CO, représente les deux tiers du prix global du produit (4)-(5)).

Il est donc souhaitable de développer, soit de nouvelles méthodes de purification du CO brut, soit de nouveaux catalyseurs, qui permettraient l'utilisation du CO brut sans prétraitement. Ceci, permettrait non seulement des économies considérables, mais aussi l'utilisation de divers gaz industriels à forte teneur en CO tels que certains gaz industriels.

La catalyse homogène, comme la catalyse hétérogène, a permis une extension importante de l'utilisation des oxydes de carbone dans la synthèse de certains produits organiques d'importance industrielle sous des conditions réactionnelles relativement douces. C'est un acquis considérable qui se traduit par un grand nombre de procédés nouveaux, une multitude de brevets sur les catalyseurs et par conséquent une progression certaine dans le domaine de la catalyse, ainsi que des perspectives nouvelles en matière de synthèse. D'ores et déjà, un bon nombre des précurseurs chimiques de base de l'industrie chimique sont potentiellement synthétisables à partir du gaz de synthèse (oléfines, aromatiques, alcools, autres composés oxygénés, amines,

essence, etc...) ce qui constitue un facteur rassurant pour l'avenir.

Dans ce contexte florissant, nous nous sommes proposé d'étudier l'hydrogénation du monoxyde de carbone en réacteur sous pression, notre objectif étant d'aboutir à la formulation de catalyseurs sélectifs en oléfines légères (éthylène, propylène) ou en alcools (méthanol, éthanol) à partir de gaz de synthèse (CO , H_2). Cette étude fait suite à un premier travail se rapportant aux propriétés de catalyseurs bimétalliques ou plurimétalliques, qui avait permis une approche globale de la réaction (CO , H_2), (6)-(7).

Dans une première partie, après avoir rappelé les mécanismes et schémas cinétiques proposés pour la réaction F.T., nous présenterons une étude réalisée dans notre laboratoire concernant l'électrogénération d'espèces catalytiques actives dans la réaction F.T., puis nous résumerons les principaux résultats obtenus, en essayant de déterminer les paramètres d'influence susceptibles d'agir sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

La seconde partie sera consacrée à la recherche d'une voie de synthèse du monoxyde de carbone pur par le biais de la décomposition du formiate de méthyle selon la réaction :



Il est connu en effet que le formiate de méthyle est obtenu à partir du méthanol par réaction de carbonylation en milieu basique, ou par deshydrogénation sur catalyseur à base de CuZn , qui ne nécessite pas un CO de grande pureté (8)-(9).

Cette voie détournée permettrait donc l'obtention d'un monoxyde de carbone de haute pureté nécessaire aux réactions catalytiques envisagées de la chimie fine.

PREMIERE PARTIE

HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE

1. Etude bibliographique

1.1. Rappel historique

Les premiers travaux sur CO/H_2 en 1902 sont dus à Sabatier et Sendereus (10) qui obtinrent du méthane en présence de nickel ou de cobalt. Dix ans plus tard plusieurs brevets ont été déposés par BASF (11) revendiquant la synthèse d'hydrocarbures, d'alcools, d'aldéhydes et d'acides sur un catalyseur à base d'oxyde de cobalt et d'osmium à haute température et haute pression (300-400°C ; 100-200 bars).

C'est en 1925 que Fischer et Tropsch réalisèrent la première synthèse industrielle d'hydrocarbures, de carburant et d'huiles lubrifiantes sur des catalyseurs à base de cobalt et de fer (12).

Ces travaux associés à ceux de MEYER (13) et PICHLER (14) ont abouti à une mise en oeuvre de la réaction sous pression, sur un plan industriel. C'est en effet Ruhrchemie A.G. en 1938 qui créa en Allemagne la première unité de synthèse d'hydrocarbures à partir de gaz de synthèse afin de pallier la pénurie de pétrole du moment (15).

Cinq ans après, quinze usines ont été construites pour la synthèse de F.T., neuf en Allemagne, quatre au Japon, une en France et en Mandchourie. Toutes ces installations utilisaient des catalyseurs à base de cobalt en raison de l'originalité du procédé de travailler à pression atmosphérique, des bons rendements obtenus en hydrocarbures et de la grande stabilité du catalyseur (3)-(16)-(17).

- de 1945 à 1960 les applications industrielles se sont raréfiées par suite de la découverte de nombreux gisements pétroliers. Les recherches ont principalement consisté à assimiler les résultats de l'énorme travail réalisé pendant la période précédente (18).

- de 1960 à 1970, la prise de conscience précoce que les ressources pétrolières ne pourraient répondre à long terme aux besoins énergétiques a permis de relancer l'intérêt de la réaction pour la production d'essences et

de fuels. De plus, l'apparition d'instruments analytiques sensibles et de techniques d'adsorption de gaz par les solides, permettaient une reprise des travaux, afin de déterminer les mécanismes régissant la réaction.

- de 1970 à nos jours, de nombreux travaux ont porté à la fois sur le mécanisme de formation des hydrocarbures et des produits oxygénés en utilisant les techniques modernes de caractérisation physicochimique des solides (IR, produits marqués, piégeage chimique) (19) et sur l'amélioration de la sélectivité des catalyseurs.

Ces recherches ont abouti à des résultats intéressants pour la production d'oléfines légères (20)-(23), d'alcools légers (24)-(26). Une amélioration sensible de la sélectivité des catalyseurs a ainsi été obtenue, mais des progrès restent à accomplir, en particulier dans l'interprétation des résultats et des mécanismes réactionnels.

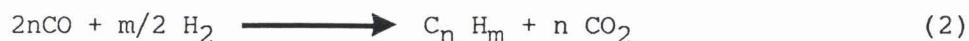
1.2. Réactions mises en jeu

La formation des hydrocarbures saturés et insaturés ainsi que celle des composés oxygénés peuvent être schématisées par les équations stoéchiométriques suivantes :

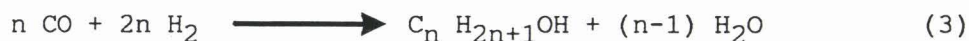
- avec production d'eau



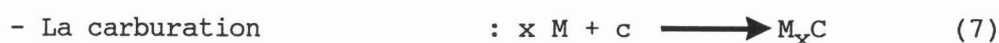
- avec production de gaz carbonique



La synthèse d'alcools avec production d'eau



Les réactions secondaires pouvant se produire sont :



1.3. Mécanismes proposés

Malgré de très nombreuses études menées depuis plus de cinquante ans, aucun des mécanismes proposés ne permet d'expliquer de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales. Dans ce paragraphe nous présenterons donc brièvement les diverses possibilités en essayant de dégager les plus probables en l'état actuel des connaissances. Les étapes élémentaires sont les suivantes :

- l'initiation

qui est la chimisorption de CO et H₂ sur la surface du catalyseur, selon deux processus mécanistiques principaux : l'un dissociatif de CO en carbone de surface privilégie les hydrocarbures alors qu'un non dissociatif conduit préférentiellement aux dérivés oxygénés.

- la propagation

qui est la croissance de chaîne par réaction du complexe avec le gaz de synthèse ou avec un produit déjà formé.

- la terminaison

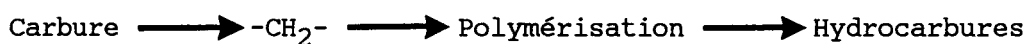
qui porte sur la formation des produits par désorption ou hydrogénation des espèces constitue l'étape de terminaison.

Les mécanismes pour la croissance de chaîne peuvent être de deux types (27).

1.3.1. Mécanisme le long de la surface

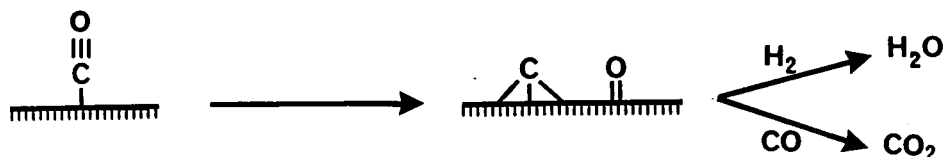
a) Théorie des carbures de Fischer et Tropsch

Ce mécanisme a été proposé par Fischer et Tropsch en 1926 (12) puis par CRAXFORD et RIDEAL (28). La réaction passe par la formation d'un carbure instable, qui serait un carbure de surface donnant par hydrogénation des espèces CH₂ qui se polymérisent.

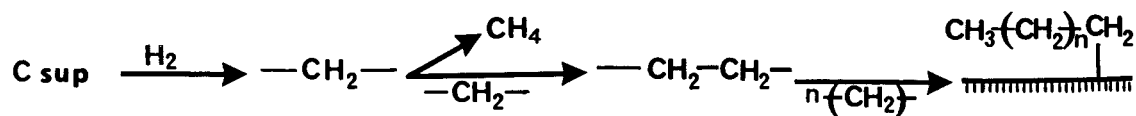


D'après la littérature (29-34), cette théorie est basée sur l'adsorp-

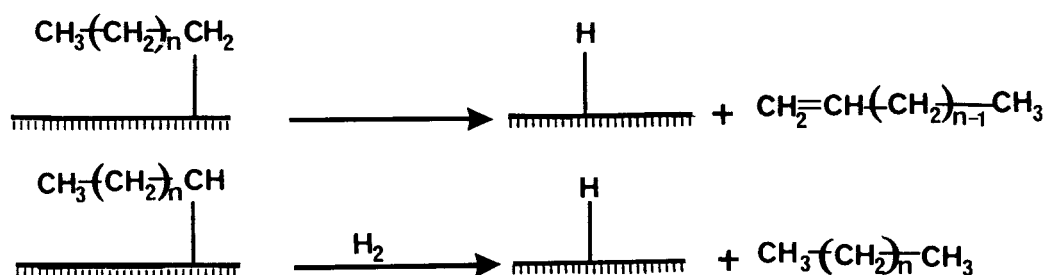
tion dissociative du monoxyde de carbone.



la propagation de la chaîne a lieu par hydrogénation du carbure superficiel en espèce CH_x et par insertion d'un méthylène.

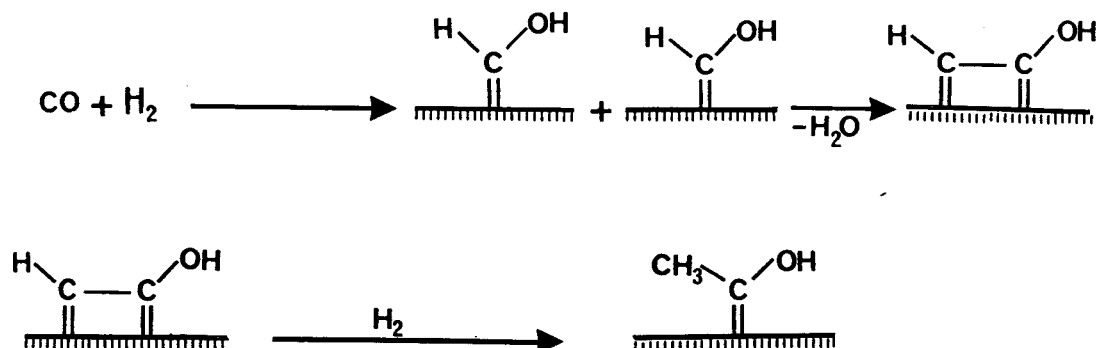


l'étape de terminaison peut être une β élimination d'hydrogène pour donner une oléfine, ou par hydrogénation directe du motif pour donner un hydrocarbure saturé.

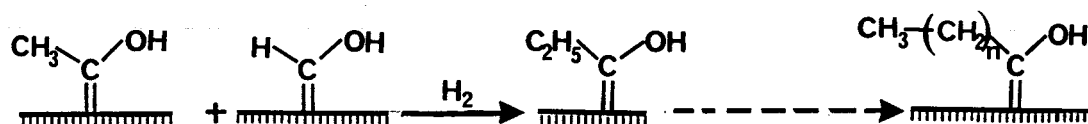


b) Condensation hydroxyméthylénique d'Anderson (18)

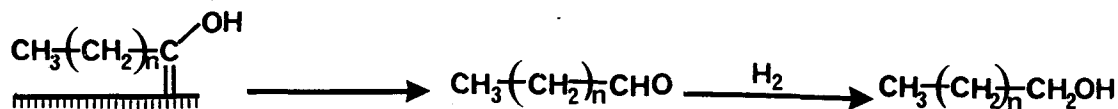
Le monoxyde de carbone, adsorbé moléculairement à la surface du catalyseur, est hydrogéné en un hydroxycarbène qui peut être transformé par condensation.



l'étape de propagation a lieu par hydrogénation et condensation des espèces formées.



La formation de produits oxygénés est obtenue par rupture de l'alkyl-hydroxycarbène suivie d'une hydrogénation



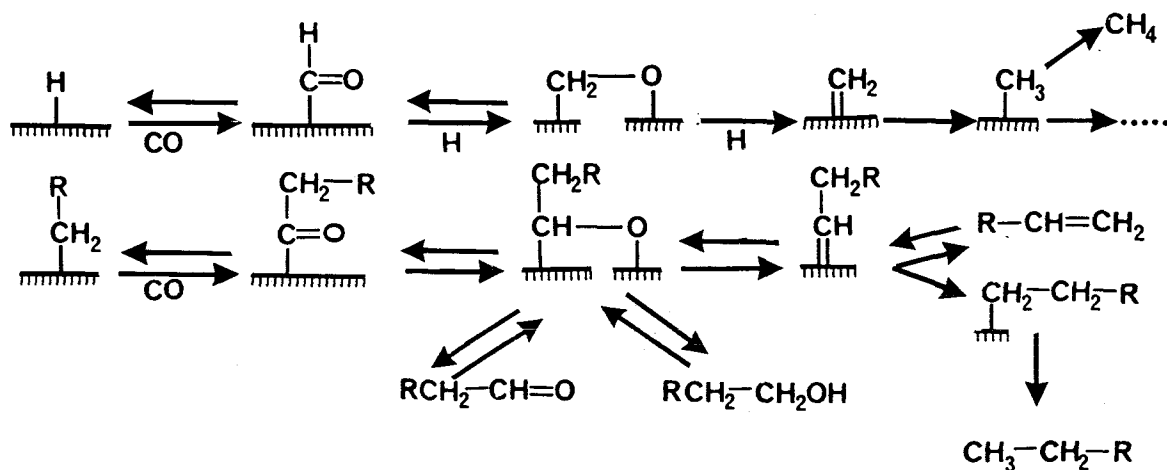
et celle d'hydrocarbures est obtenue par $\alpha\beta$ élimination pour former l'oléfine, suivie d'une hydrogénation pour former l'hydrocarbure saturé.

Récemment Kummer (35) et Schulz (36) ont confirmé ce mécanisme en utilisant des alcools marqués en présence de CO et H₂, ce qui explique que les alcools pouvaient initier la croissance de chaîne.

1.3.2. Mécanisme à partir de la surface

a) Mécanisme bisite de Schulz

Schulz et Pichler (36a, b, c) ont proposé un mécanisme similaire à celui des synthèses des oxo, et dont l'insertion de CO dans une liaison métal-hydrogène forme la première étape.



La formation des produits oxygénés et paraffines est expliquée par l'élimination réductrice des aldéhydes ou des oléfines.

b) Mécanisme de Déluzarche et Coll (27,37,38)

Le schéma (fig.1) du mécanisme de Déluzarche et Coll est basé sur la



FIGURE 1

mise en évidence d'espèces de surface par piégeage chimique par la description de suites d'espèces obtenues par étude séquentielle et par IR. Ce mécanisme inclut la synthèse du méthanol, le mécanisme bisite de Schulz, le passage alcoxyde-carboxylate, la possibilité de formation de carbone superficiel avec évolution vers des hydrocarbures ou des alcools.

La complexité des mécanismes de la synthèse de Fischer-Tropsch réside dans les chemins réactionnels qui peuvent varier, suivant les conditions expérimentales, la nature du catalyseur, du support, et des promoteurs.

1.4. Loi de distribution des produits

La synthèse de Fischer-Tropsch conduit à un mélange complexe d'hydrocarbures saturés et insaturés. La réaction est assimilable à une polymérisation de motifs ($-\text{CH}_2-$) et les produits présentent une distribution statistique classique de Schulz-Flory (39,40,41).

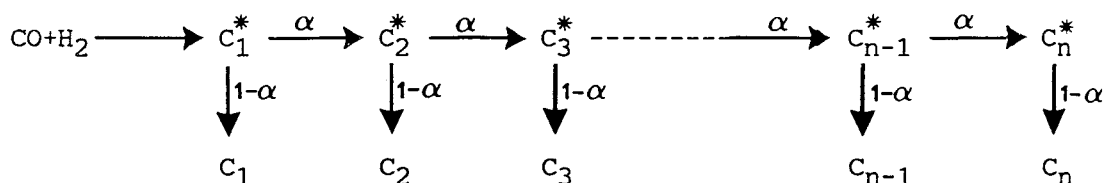
Cette loi s'écrit :

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2$$

ou sous sa forme logarithmique :

$$\text{Log } W_n/n = n \log \alpha + \text{Log } (1-\alpha)^2/\alpha$$

où W_n est la fraction massique d'un hydrocarbure contenant n atomes de carbone et α la probabilité de croissance de chaîne dans un processus du type suivant :



α est la probabilité de croissance de chaîne et $(1-\alpha)$ est la probabilité de désorption des espèces adsorbées C_n .

Si la répartition des masses moléculaires suit cette loi, la courbe $\log W_n/n = f(n)$ est une droite de pente $\text{Log } (\alpha)$, et d'ordonnée à l'origine

Log $(1-\alpha)/\alpha$. Les valeurs de α calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine doivent être égales pour que la loi soit vérifiée.

Une représentation classique, telle que celle présentée dans la figure 2, met en évidence quelques anomalies par rapport à une représentation théorique.

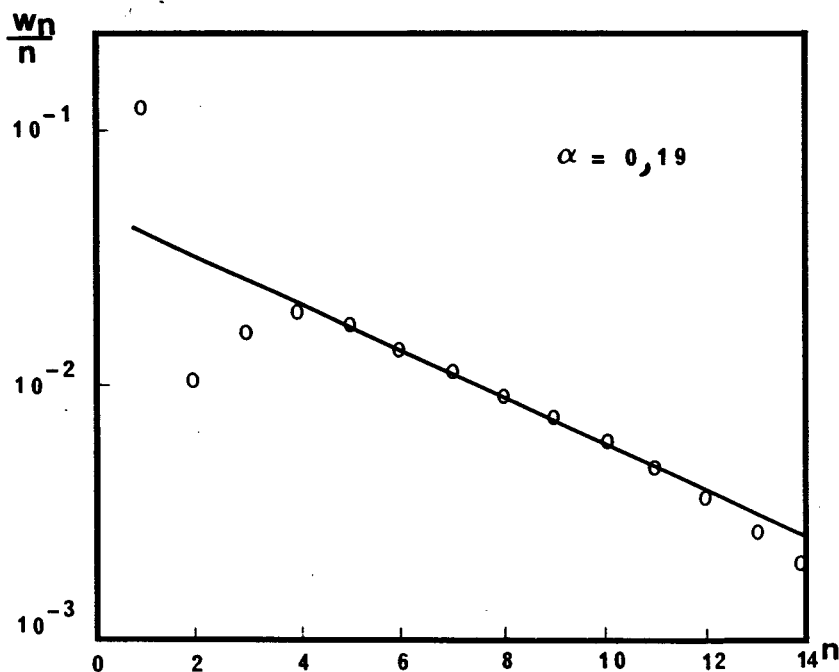


Figure 2

Répartition classique des produits en $\text{Log } W_n/n = f(n)$ (42)

- La proportion de méthane est souvent supérieure à celle prévue, le craquage et l'hydrogénolyse des hydrocarbures peuvent expliquer cette anomalie.

- Les autres hydrocarbures légers (C_2-C_3) sont en général obtenus par défaut en raison de la grande réactivité des oléfines.

- Les hydrocarbures lourds sont souvent obtenus par défaut soit en raison de leur difficulté d'analyse soit parce qu'ils restent en partie dans les pores du catalyseur.

L'orientation actuelle des recherches menées dans le domaine $CO+H_2$ concerne plus l'obtention de produits de haute valeur ajoutée : produits oxygénés et oléfines C_2-C_4 , avec une distribution différente de celle donnée par cette répartition de Schulz-Flory, que la synthèse d'hydrocarbures à lon-

que chaîne. Exemple des travaux de Bhasin (43) et Ichikawa (44) qui obtiennent une sélectivité en produits oxygénés en C_2 , et ceux revendiqués par B. Bassemeyer (21) et Hammer (45) qui obtiennent de meilleurs rendements en oléfines légères (C_2H_4 , C_3H_6). Cet effet est expliqué par NIJI et JACOBS (46) qui proposent l'existence d'un lien entre la distribution des produits et la taille des particules métalliques du catalyseur qui joue un rôle très important dans l'étape de polymérisation.

CHAPITRE I

REACTION D'HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE
PAR CLUSTERS BIMETALLIQUES SUPPORTES

1. Introduction

Depuis 1970 un nombre de plus en plus important de laboratoires ont utilisé les clusters moléculaires comme précurseurs de catalyseurs hétérogènes. Il a été constaté que ces complexes conduisent généralement à des catalyseurs bien dispersés, présentant des petites tailles de particules et qui sont quelquefois plus actifs et/ou plus sélectifs que ceux préparés à partir de sels métalliques. C'est pour expliquer ces différences que s'est développée la chimie organométallique de surface (47,48) dans laquelle trois axes principaux peuvent être distingués (49,50).

1) l'utilisation de clusters comme modèle de surface.

2) leur décomposition permettant la génération de fragments très réactifs.

3) l'utilisation des clusters comme nouveau catalyseur pour mettre en oeuvre des réactions connues ou nouvelles en catalyse homogène et hétérogène.

Dans la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone, la catalyse par les clusters a trouvé sa part de contribution vu le nombre important de brevets et de travaux qui décrivent la synthèse d'oléfines et d'alcools légers sur des clusters monométalliques (Ex. carbonyles) ou bimétalliques.

Basset et Coll (51,52) ont constaté que l'imprégnation $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur MgO ou Al_2O_3 , conduit lors de la conversion de gaz de synthèse à une bonne sélectivité (45%) en propylène.

Récemment, Frenkel et Grates (53) sur des catalyseurs au Cobalt imprégnés sur Zéolite, ont obtenu une sélectivité de 80 à 100% de propylène avec 1% de conversion de gaz de synthèse dans les conditions $P=1$ à 6 atm, $T=150$ à 180°C .

Pour la synthèse d'alcools légers, les meilleurs résultats sont obtenus par Ichikawa (44), sur des catalyseurs $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{La}_2\text{O}_3$ avec une conver-

sion de 3% dont l'éthanol présente 35% à 56% à pression atmosphérique de $\text{CO} + \text{H}_2$, et à 150-220°C.

2. Hydrocondensation du monoxyde de carbone par des clusters supportés

L'utilisation de clusters bimétalliques comme précurseurs de catalyseurs permet d'obtenir une bonne dispersion du métal, une forte interaction entre métal-métal, et entre métal-support. Par conséquent, permet d'obtenir des propriétés catalytiques originales, différentes de celles observées avec les catalyseurs préparés à partir des sels.

Dans le cadre du GRECO CO, et en collaboration avec les équipes de J.Mathieu et J.M. Basset nous avons porté notre attention sur la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone par des couples bimétalliques supportés sur oxyde minéral (MgO , SiO_2). Notre objectif étant l'obtention de bonnes activités et sélectivités en produits oxygénés, ou en oléfines légères.

2.1. Préparation des clusters

On dépose, sur un support, un cluster mixte permettant ultérieurement de concevoir à la surface un métal dissociant et un autre non dissociant. Ces catalyseurs seront issus de clusters hétéropolynucléaires :



- . Le solvant utilisé pour cette préparation est le dichlorométhane.
- . Le support (MgO , SiO_2) préalablement traité est ajouté au milieu.
- . Le solvant est ensuite lentement évacué sous vide et par piégeage dans l'azote liquide. Ensuite, ces catalyseurs sont traités sous H_2 , à 500°C en statique.

Les 2 catalyseurs étudiés sont les suivants :

Catalyseur	Cluster initial	Composition après traitement par H ₂
Fe-Rh/SiO ₂	$\text{HRhFe}_3(\text{CO})_{13}\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$	0,36% Rh 0,53% Fe
Fe-Rh/MgO	"	0,33% Rh 0,53%Fe

2.2 Application en catalyse

L'étude de l'hydrocondensation a été effectuée en phase hétérogène sous pression, tout en étudiant l'influence des paramètres réactionnels sur l'activité et la sélectivité de la réaction en présence de ces catalyseurs.

Ces catalyseurs sont introduits sous atmosphère d'azote dans le réacteur tubulaire, et placés immédiatement sous gaz de synthèse. La montée en température se fait par palier jusqu'à l'apparition des produits, les paramètres sont alors fixés et un bilan est réalisé sur une ou deux heures.

2.2.1 Catalyseur Fe-Rh/MgO

Les résultats obtenus avec ce catalyseur sont présentés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Propriétés catalytiques de Fe-Rh/MgO
dans la réaction (CO,H₂)

Température de réaction (°C)	280	278	300 *
Pression (bar)	50	60	70
Activité (x10 ²)(h ⁻¹)	9,86	15,26	11,06
Conversion de CO %	0,43	0,67	0,96
Sélectivité %			
HC	10,6	8,3	27,2
PO	79,4	83,3	67,7
CO ₂	10,0	8,4	5,2
MeOH	100	99,9	99,9

Temps de réaction 2h, CO/H₂=1 SAUF * H₂/CO=2

Temps de contact = 0,21 sec.

Les hydrocarbures sont formés majoritairement de méthane (>98%) et le méthanol forme le seul alcool des produits oxygénés.

2.2.2. Catalyseur Fe-Rh/SiO₂

Dans le tableau 2 sont reportés les résultats catalytiques obtenus sur ce catalyseur.

TABLEAU 2

Propriétés catalytiques de Fe-Rh/SiO₂
dans la réaction (CO,H₂)

Température de réaction (°C)	250	278	278*	298 *
Pression (bar)	50	60	60	70
Activité ($\times 10^2$)(h ⁻¹)	18,04	41,03	51,87	81,20
Conversion de CO %	0,51	1,16	2,9	4,54
Sélectivité %				
HC	1,4	44,5	48,1	25,6
PO	71,5	49,3	48,4	66,1
CO ₂	27,0	6,2	3,4	8,4
MeOH	97,1	94,7	90,2	77,9
EtOH	2,2	5,3	9,8	22,1

Temps de réaction 2h, H₂/CO=1 SAUF * H₂/CO=2

Temps de contact = 0,39 sec.

On constate que la conversion et l'activité sont meilleurs que sur le support MgO. On forme essentiellement du méthanol et de l'éthanol dans la coupe des alcools, tandis que le méthane constitue le produit majoritaire des hydrocarbures.

2.2.3. Discussion

Pour les deux catalyseurs, on constate que l'hydrocarbure majoritaire est le méthane qui est un produit primaire de la transformation du monoxyde de carbone, il pourrait aussi être formé par hydrogénolyse des hydrocarbures, ou par hydrogénation de CO dissocié (54).

Le gaz carbonique apparait comme un produit secondaire ; il serait

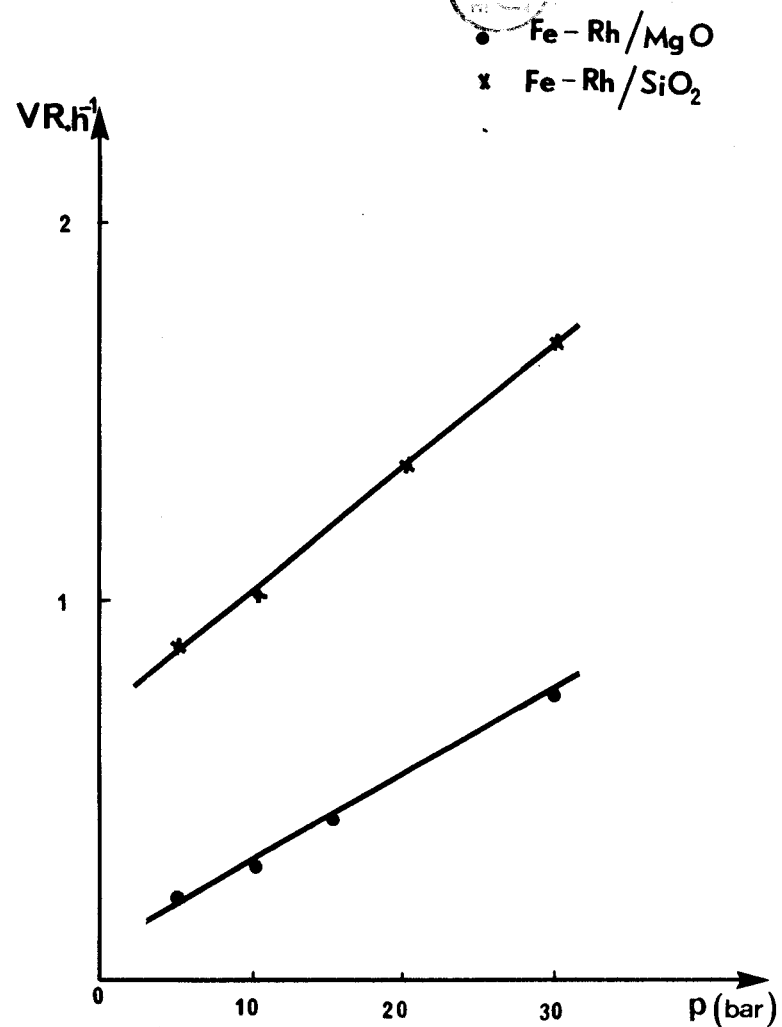


FIGURE 3
Activité en fonction de la pression
 $VR(h^{-1})=f(p)$
 $H_2/CO=1$; $T=250^{\circ}C$

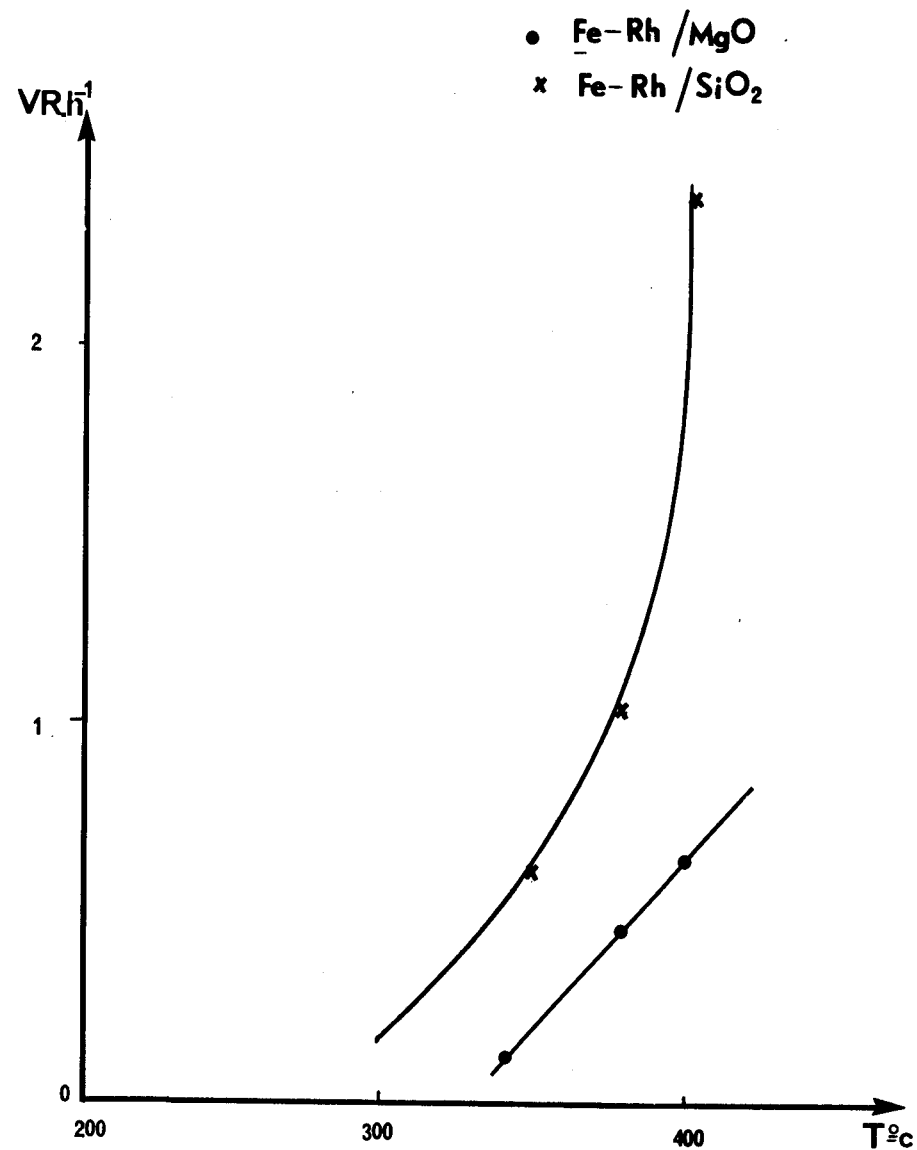


FIGURE 4
Activité en fonction de la température
 $VR(h^{-1})=f(T^{\circ}C)$
 $P=10$ bars ; $H_2/CO=1$

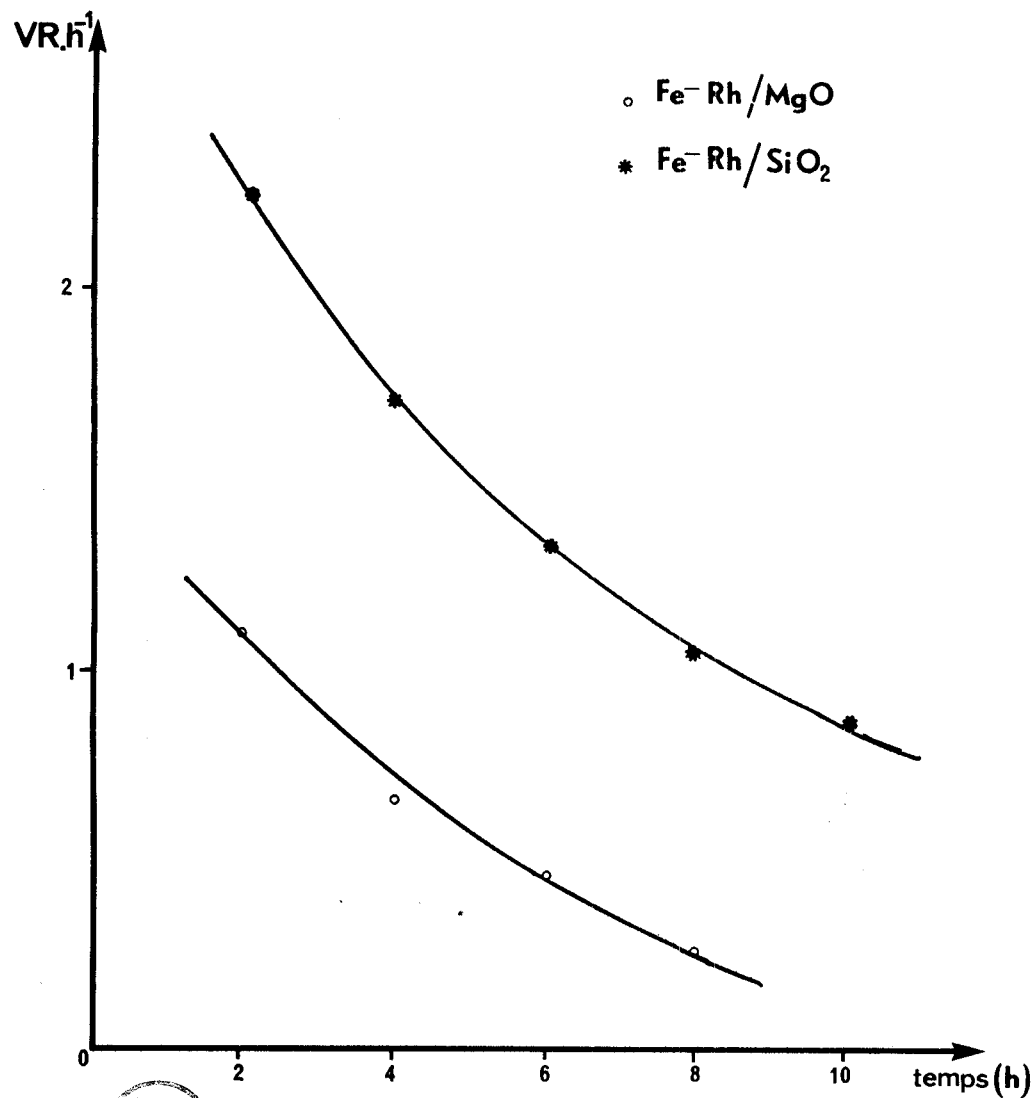


FIGURE 5
 Activité en fonction du temps
 $CO/H_2=1$; $T=250^{\circ}C$; $P=10$ bars

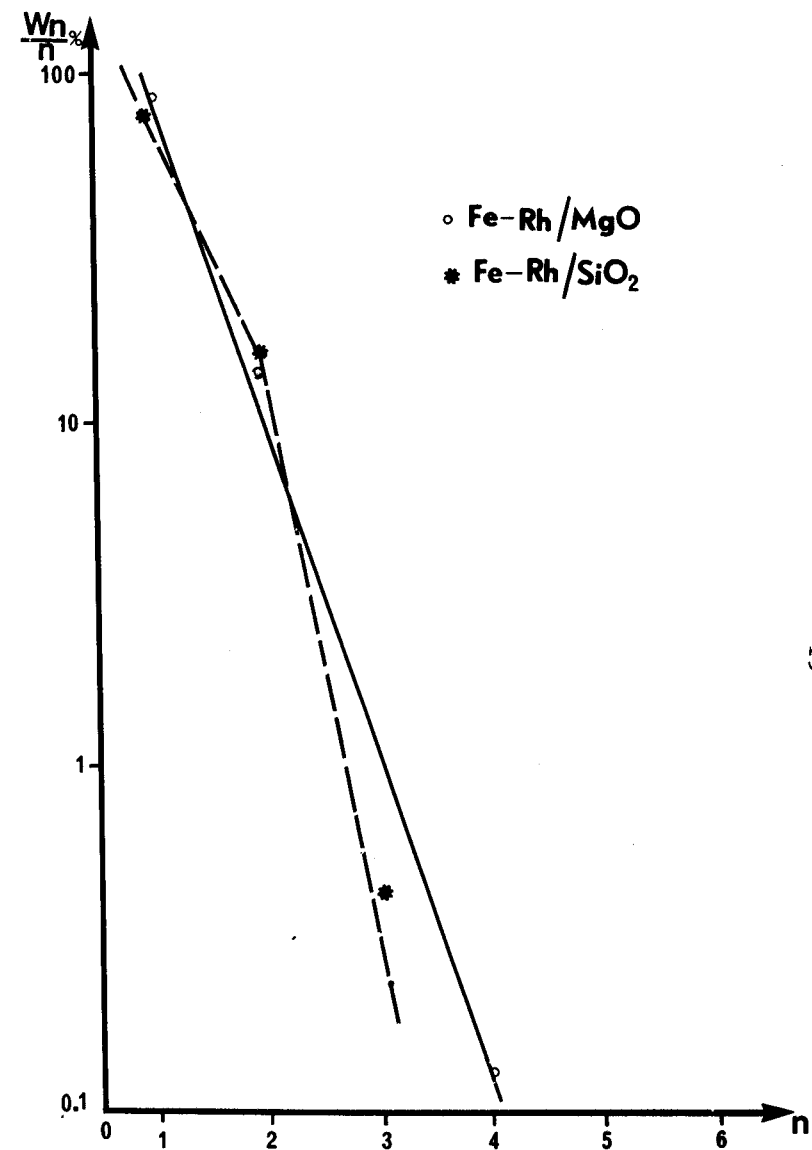
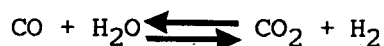


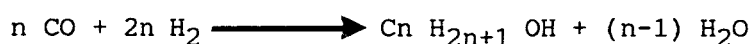
FIGURE 6
 Répartition des produits en
 $\log Wn/n = f(n)$
 $P=15$ bars ; $H_2/CO=1$

produit par la réaction de gaz à l'eau entre le CO et l'eau formée dans une première étape.



Une augmentation de température et de pression totale se traduit par une activité accrue et une meilleure stabilité du catalyseur (fig. 3,4,5) au détriment de la sélectivité.

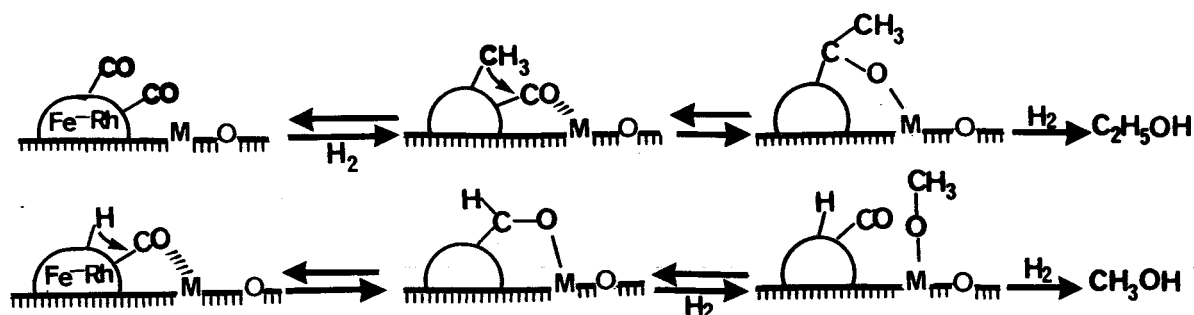
Une augmentation des pressions partielles (rapport H_2/CO) défavorise la réaction du gaz à l'eau par la teneur en H_2 apportée favorisant ainsi la synthèse d'alcools (Tableau 1 et 2).



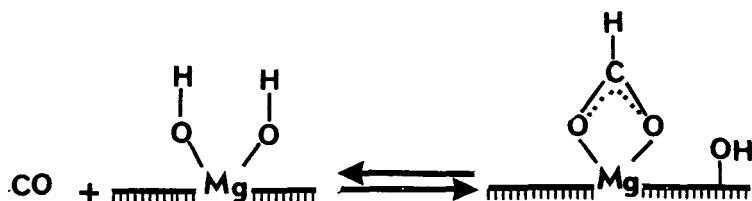
La répartition massique des produits (fig.6) suit bien la loi de distribution de Schulz-Flory sauf pour le support SiO_2 où la teneur en C_2 est favorisée par rapport à la propagation de la chaîne.

Les n alcools sont les principaux produits oxygénés formés avec une forte prépondérance de méthanol, mais aussi d'éthanol dans le cas $\text{Fe-Rh}/\text{SiO}_2$. Nous remarquerons bien dans ce cas l'effet du support d'orienter la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone vers le méthanol (MgO) ou vers le méthanol et l'éthanol (SiO_2). De même on remarque cet effet sur l'activité quand on substitue la magnésie à la silice, l'activité est alors diminuée d'un facteur d'environ 5.

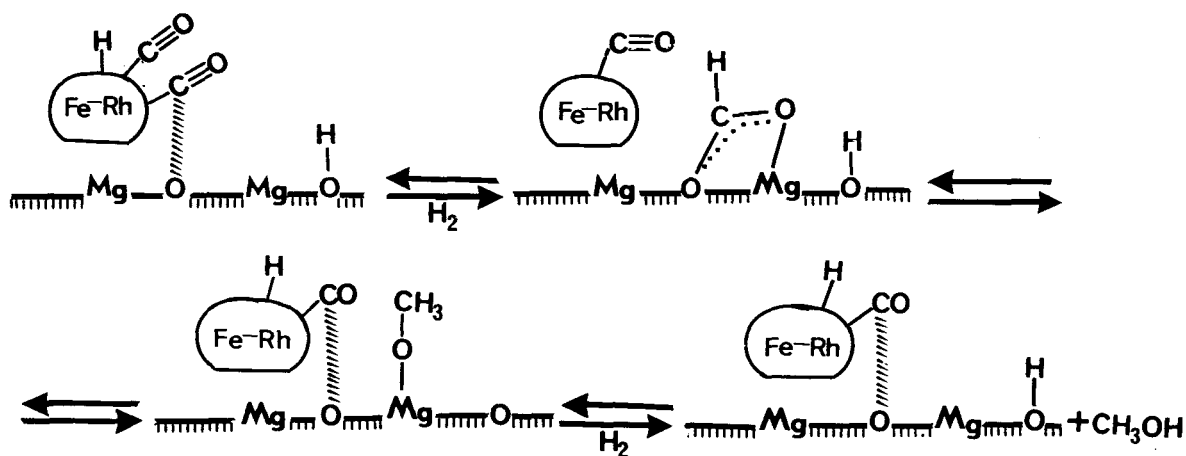
Récemment les travaux physico-chimiques d'Ichikawa (55) expliquent cet effet du support par la dispersion du Fe (à l'état Fe^{3+}) dans l'interface du métal-support, formant ainsi la liaison Rh-Fe-O (support). Ceci défavorisera la dissociation du CO, et favorisera la formation de MeOH et EtOH à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$.



La coupe d'alcools obtenue sur Fe-Rh/MgO est constituée majoritairement de méthanol qui provient, comme le suggère Ichikawa et Scholten (44) de l'existence d'un intermédiaire formiate (HCOO^-). Cet espèce peut être formée à partir de CO et le groupe OH hydroxyde du support :



Cette espèce évoluera vers la formation du méthanol par le passage par un intermédiaire méthoxy :



L'activité et la sélectivité en méthanol formé à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ dépendent de la structure bimétallique de Rh-Fe (taille des particules) ; et de la nature du support (interaction métal-support).

On sait que les phénomènes thermiques sont importants dans la réaction de conversion du gaz de synthèse et peuvent développer des points chauds à l'intérieur des grains de catalyseurs entraînant leur dégradation rapide. Ceci peut expliquer les conditions dures utilisées et l'écart par rapport aux résultats de la littérature (44). Il est donc préférable de prévoir une élimination efficace des calories, soit en opérant en phase liquide, soit par optimisation des dimensions du réacteur.

CHAPITRE II

REACTION D'HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE PAR
CATALYSEURS BIMETALLIQUES, GENERES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

1. Introduction à l'électrochimie

Dans certaines conditions, l'association des complexes de métaux de transition avec des agents réducteurs donne lieu à la formation d'espèces soit neutres ou chargées, qui présentent une activité catalytique pour la transformation de petites molécules. Cependant, quelquefois il est difficile de déterminer la nature des espèces actives, de même que l'état d'oxydation du métal.

A cet égard, l'électrochimie peut être utile pour la synthèse d'entités catalytiques puisqu'il est possible de connaître le nombre d'électrons transférés, et de contrôler le potentiel de la solution.

Les systèmes électroréduits présentent les avantages suivants (56, 57) :

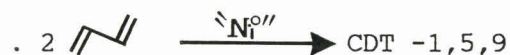
a) Activités et sélectivités sont souvent supérieures aux mêmes réactions menées par voie chimique.

b) Une meilleure connaissance et utilisation du degré d'oxydation du métal.

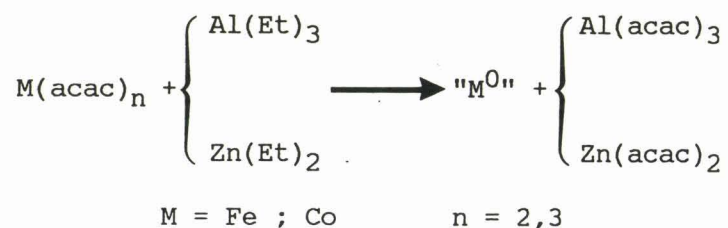
c) Une possibilité d'isoler plus facilement les espèces actives compte tenu de l'absence de produits secondaires issus d'une réduction chimique.

On peut citer certains exemples typiques de systèmes catalytiques obtenus par l'électrochimie (57) :

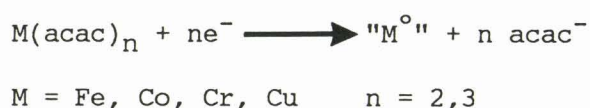
- En catalyse homogène



Pour notre part, dans ce chapitre nous nous sommes attachés à remplacer les catalyseurs slurry (type Ziegler) obtenus par réduction chimique par les alkyles :



Par la synthèse d'espèces réduites par voie électrochimique des complexes acétylacétonates de métaux de transition qui sont connus par leur activité et sélectivité dans la réaction de conversion de gaz de synthèse en phase gaz et liquide.



2. Etude des catalyseurs $Fe(acac)_3 + Mg$

Le Fer est décrit par de nombreux travaux comme le métal le plus sélectif pour l'obtention d'hydrocarbures surtout les oléfines. Ceci est dû à son caractère dissociatif du CO, à haute comme à basse température (58) ; cela justifie notre choix.

Pour cette étude, les catalyseurs ont été préparés par réduction électrochimique à potentiel imposé d'un précurseur du métal (Ex. acétylacétonate de Fer). Ils sont utilisés ensuite, en phase liquide, dans un réacteur sous pression en régime dynamique, dans la réaction de conversion du gaz de synthèse.

2.1. Etude voltampérométrique de $Fe(acac)_3$

L'étude voltampérométrique d'une solution $1.10^{-3}M$ de $Fe(acac)_3$ dans le méthanol a révélé la présence d'une vague de réduction de $E_{1/2} = -0,5$ volt par rapport à l'électrode de référence $Ag/AgCl/Cl^-$. (fig.7,8).

Le pic cathodique est de même intensité que le pic anodique, le système est donc réversible, rapide et contrôlé par la diffusion des espèces

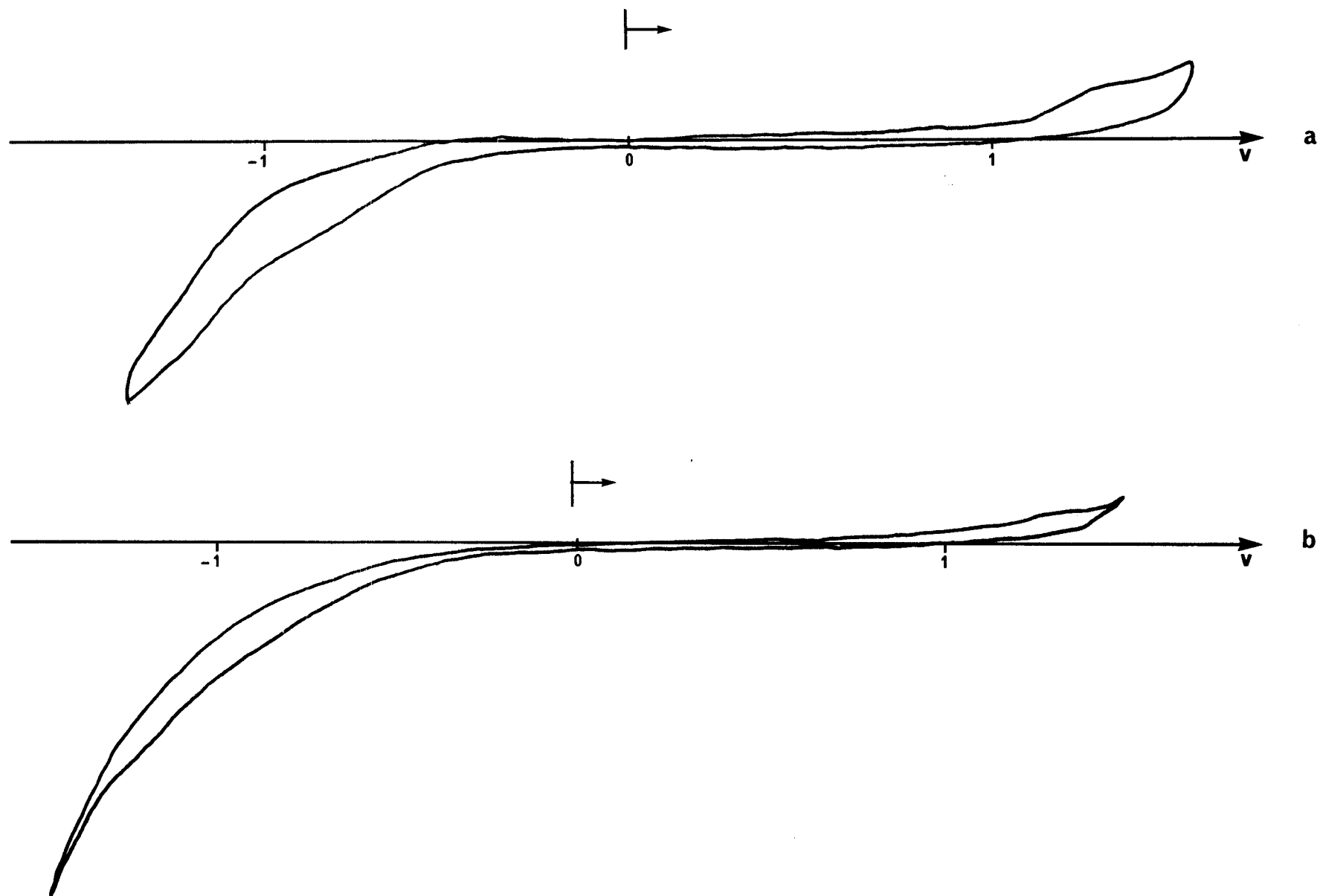


FIGURE 7

Voltampérométrie cyclique du méthanol sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2=1$, NBu_4PF_6 0,05M

a) Vitesse de balayage 300mV/sec.

b) Vitesse de balayage 100mV/sec.

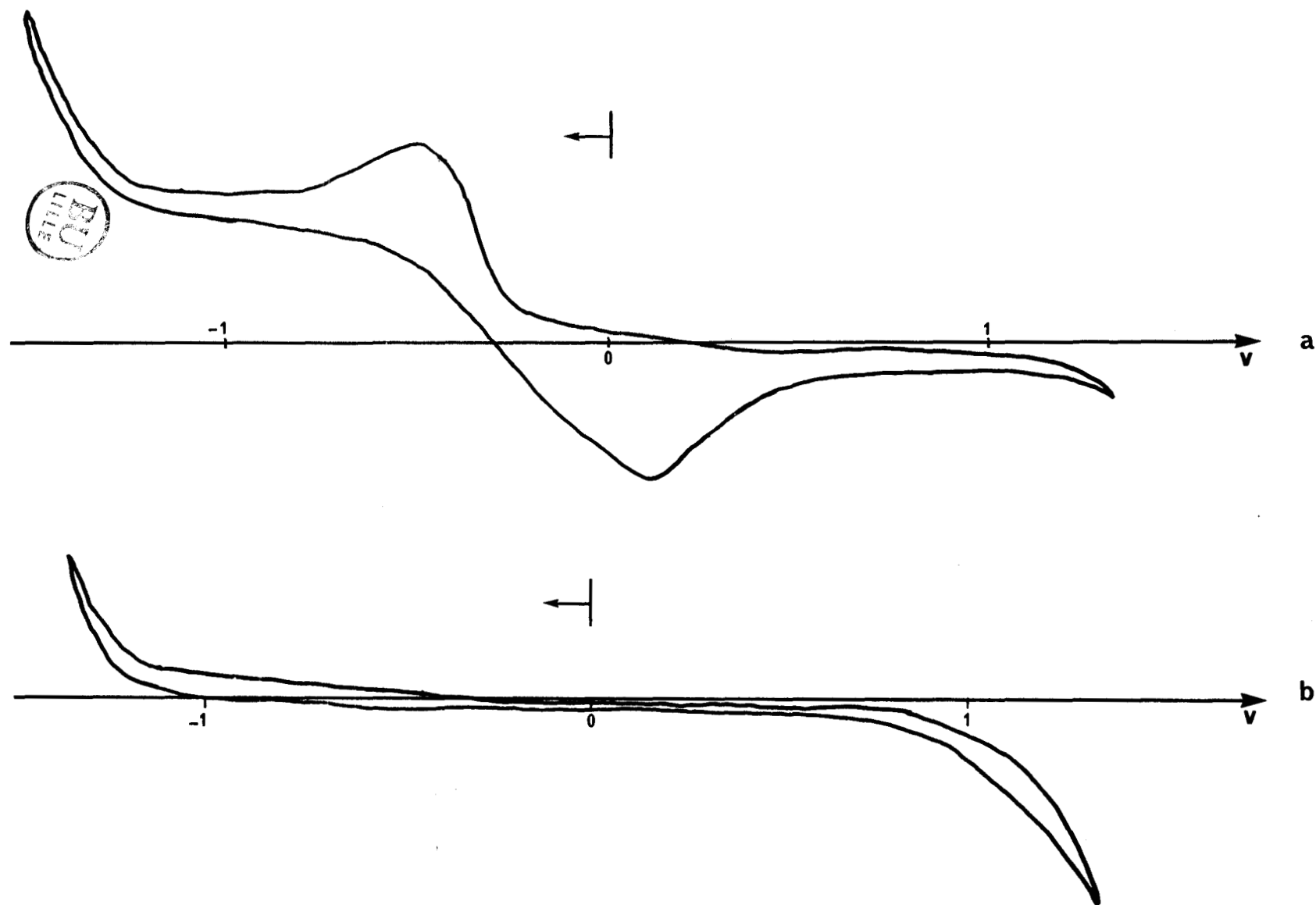


FIGURE 8

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans MeOH sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2=1$; NBu_4PF_6 $0,05\text{M}$; vitesse de balayage 300mV/sec .
 b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans le MeOH après électrolyse sous $\text{CO}/\text{H}_2=1$ à $-0,6\text{V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$, vitesse de balayage 300mV/sec ; électrode en Mg

comme l'ont décrit Murray (59) et Misumi (60).

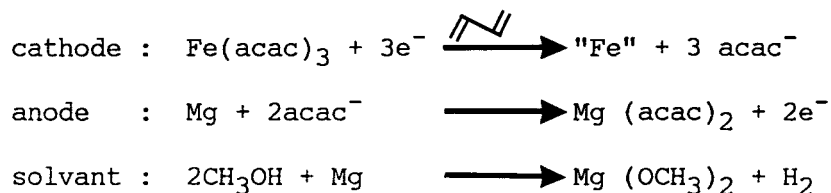
Les voltampérogrammes tracés sous atmosphère de CO, CO/H₂, ne présentent pas de différence par rapport à celui effectué sous atmosphère N₂ ce qui montre bien qu'il n'y a pas formation d'autres espèces. Les voltampérogrammes présentés (fig.7) sont enregistrés à température ambiante, et sous atmosphère CO/H₂.

2.2. Electroréduction de Fe (acac)₃

L'électroréduction est effectuée dans une cellule à compartiments non séparés, ce qui implique un phénomène d'oxydation à l'anode dans le milieu réactionnel.

Le choix de l'anode en Magnésium (Mg) et du méthanol comme solvant a été effectué de manière à générer une entité réduite active ("Fe") et de former en même temps un support basique (type MgO), ce type de catalyseur ayant été décrit comme sélectif en oléfines légères (58,61).

Les réactions électrochimiques probables qui peuvent se dérouler sont:



L'électroréduction à potentiel cathodique imposé de Fe(acac)₃ à -0,6volt en présence du butadiène comme stabilisant de l'espèce formée, s'accompagne d'un changement de coloration qui passe du rouge au noir (fig. 8) ceci en passant une quantité d'électricité supérieure à 3F/Fe pour s'assurer de la réduction de Fe(acac)₃.

nb. : (acac) est l'abréviation de l'acétylacétonate.

2.3. Tests catalytiques

Ils ont été réalisés, après évaporation du solvant et récupération de l'électrolysat (poudre blanche grisâtre), en phase liquide en régime dynamique.

Le précurseur est introduit dans le réacteur en présence d'o.terpényle sous atmosphère de gaz de synthèse, on procède alors à une purge jusqu'à élimination complète du solvant (solvant électrochimique). Après cette étape les essais sont entrepris avec l'étude de l'influence des paramètres réactionnels sur l'activité et la sélectivité.

2.3.1. Influence de la température

L'influence de la température sur les propriétés catalytiques, activité, sélectivité et stabilité du catalyseur, est étudiée en maintenant les autres paramètres cinétiques constants. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3, les pourcentages des divers produits gazeux étant calculés à partir de chromatographies en phase gaz dont un exemple type est décrit dans la figure 9.

TABEAU 3

Influence de la température sur la sélectivité et l'activité
du catalyseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$, e^- , Mg , CH_3OH .

Température T°C	225	250	260	280
Activité (h^{-1})	0,37	0,83	0,98	3,26
Sélectivité % C_1	35,8	42,9	38,8	43,6
$\text{C}_2\text{-C}_4$	58,7	47,3	51,7	44,2
$>\text{C}_5^+$	5,4	9,7	9,5	12,2
% Oléfine dans $\text{C}_2\text{-C}_4$ %	81,4	75,5	76,8	61,4
Sélectivité % CO_2	8,5	15,1	18,2	23,8
T T G CO %	2,4	8,9	10,7	15,2

P = 20 bars, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, Débit = 3,6l/h, Régime dynamique.

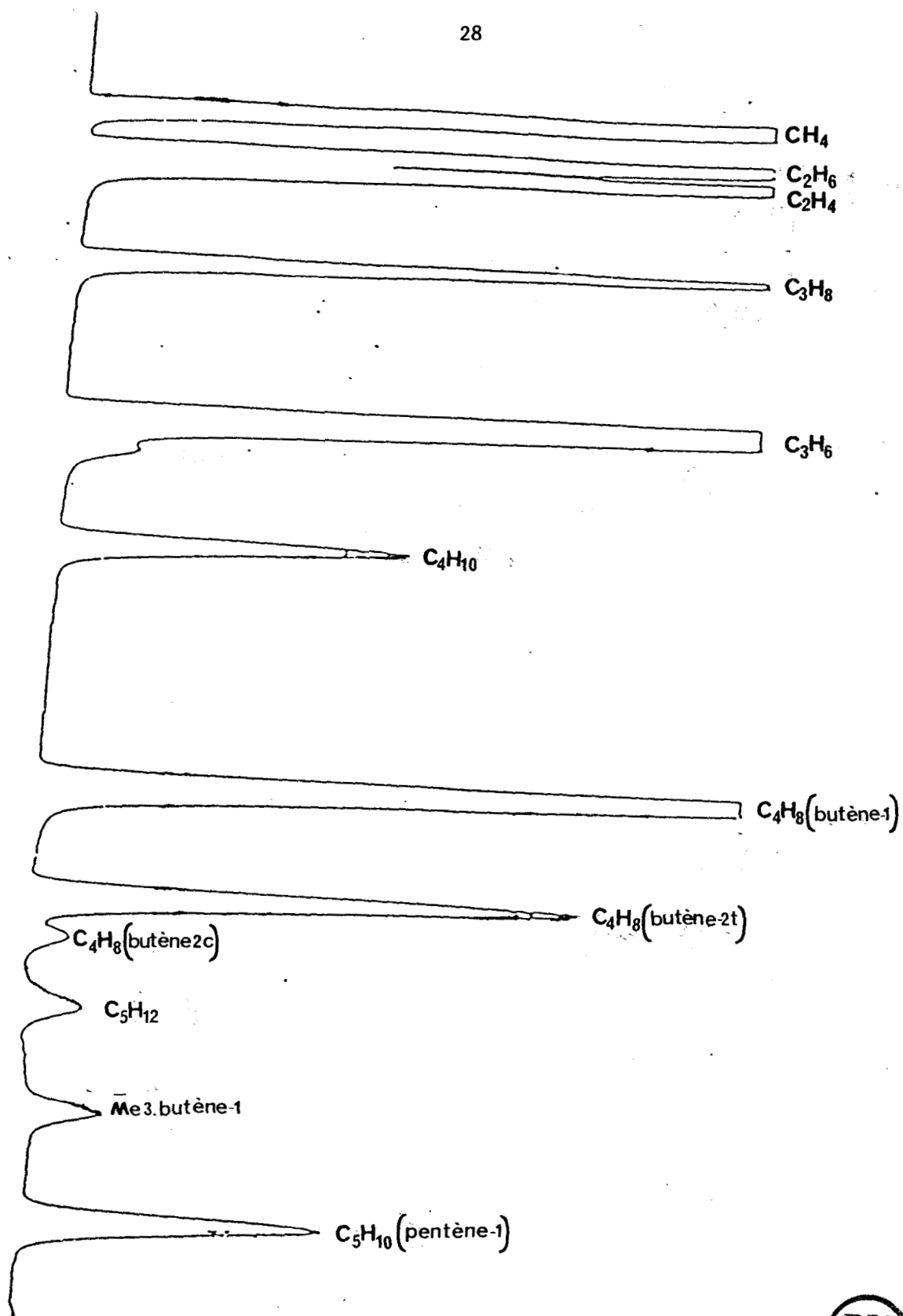


FIGURE 9

Chromatogramme des produits hydrocarbures issus de la réaction

CO+H₂ (F,T)

Les résultats du tableau 3 montrent que l'activité augmente avec la température (fig.10) alors qu'elle diminue sensiblement en fonction du temps de travail (fig.11). D'une façon générale, la sélectivité en oléfines est d'autant plus élevée que l'activité est faible ; en particulier la teneur en oléfines de la coupe C_2-C_4 qui est de 80% (fig.12).

La formation de la coupe C_2-C_4 dans la gamme des hydrocarbures est légèrement affectée par une augmentation de la conversion du monoxyde de carbone, liée à une augmentation de la température.

D'autre part, la sélectivité en oléfines subit peu de variation en fonction de la température. La teneur en oléfines dans la coupe C_2-C_4 se maintient à 75%. Le propène est le produit majoritaire (45%)(fig.13).

Malgré le nombre de points considérés, la répartition de Schultz Flory obtenue sur le catalyseur étudié (fig.14) présente un écart qui est nettement mis en évidence en considérant la fraction C_2-C_4 qui est égale à 58% pour une probabilité de 65% ($\alpha=0,65$), alors que la loi de répartition prévoit un maximum de 51%. Ce résultat peut être considéré comme une déviation par rapport aux répartitions classiques.

Il faut noter par ailleurs que la formation d'alcools est faible ($S<1\%$ dont 98% du méthanol), et que le méthane est le produit majoritaire des hydrocarbures saturés (40%).

La coupe C_5+ est formée majoritairement de 70% d'insaturés dont le pentène 1, pentène 2trans et 2cis.

La réaction du gaz à l'eau est favorisée avec l'augmentation de la température, ce qui entraînera la formation du gaz carbonique avec une sélectivité modeste (20%).

L'ensemble des résultats catalytiques montrent une sélectivité en oléfines puisque la fraction d'oléfines dans C_2-C_4 peut atteindre 80%. Cependant, l'activité demeure relativement faible aux résultats obtenus sur catalyseur $Fe(CO)_{12}/MgO(52)$ à savoir une conversion de 1% donc 45% de propylène dans les conditions $P=1atm$ et $T=200^\circ C$.

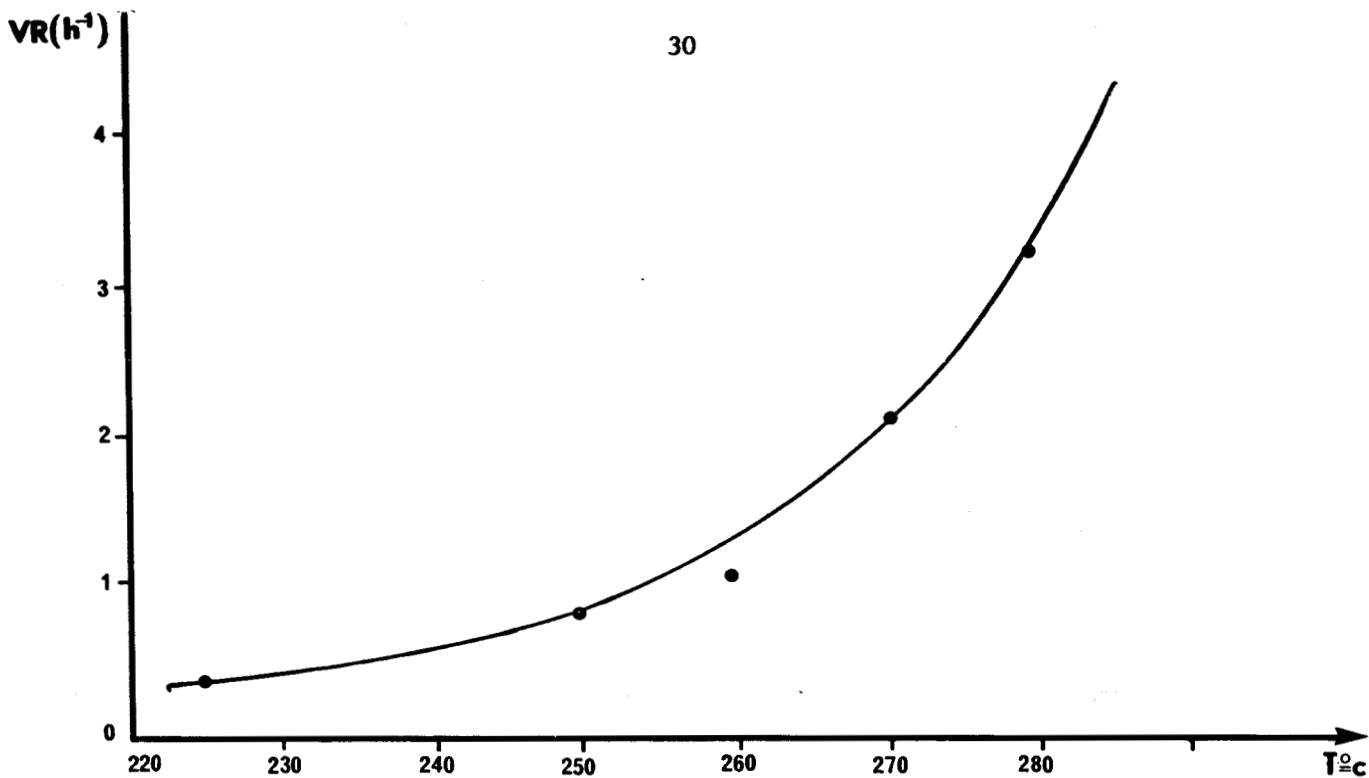


FIGURE 10
 Activité en fonction de la température $VR(h^{-1})=f(T^{\circ})$
 $P=20\text{bars}$; $CO/H_2=1$; Débit=3,6l/h

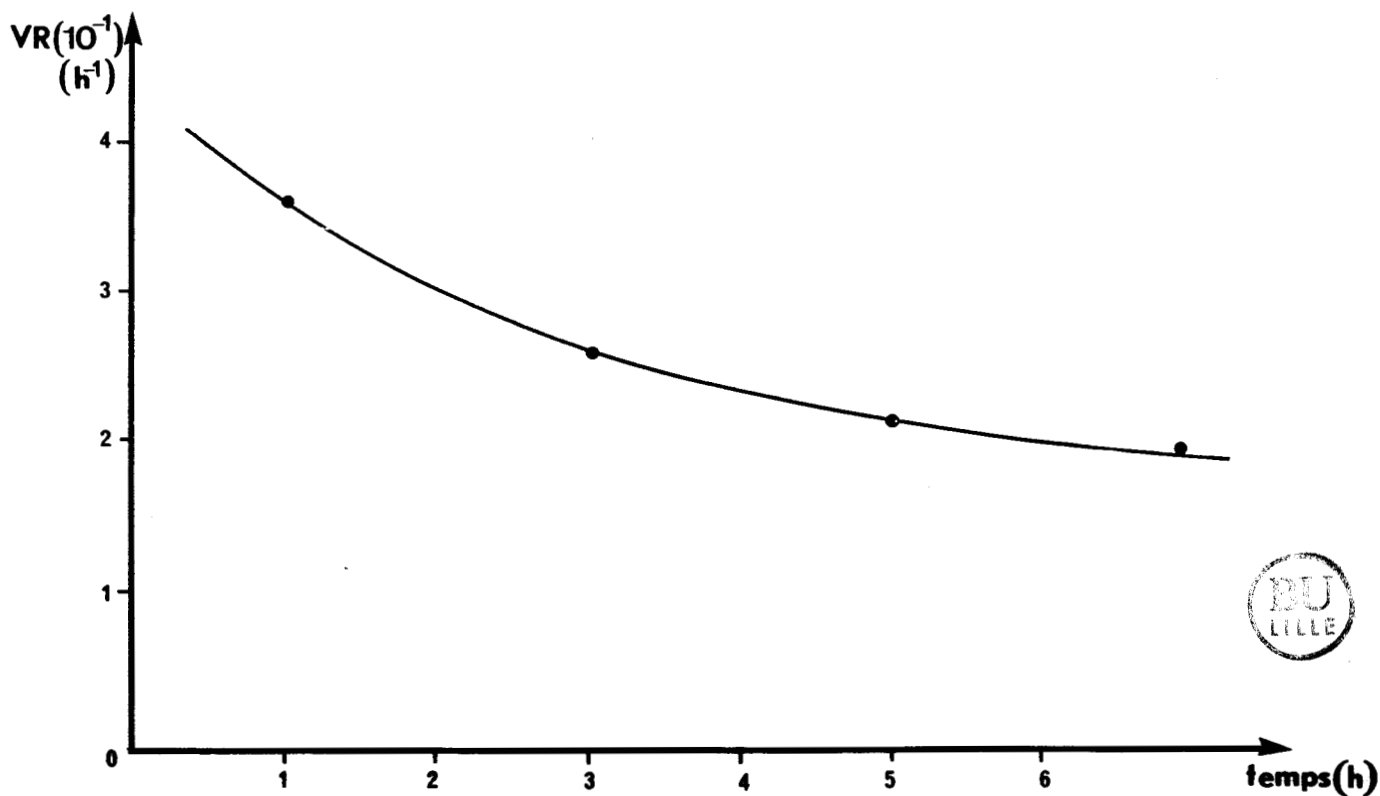


FIGURE 11
 Evolution de l'activité en fonction du temps de travail du catalyseur
 $P=20\text{bars}$; $CO/H_2=1$, Débit=3,6l/h



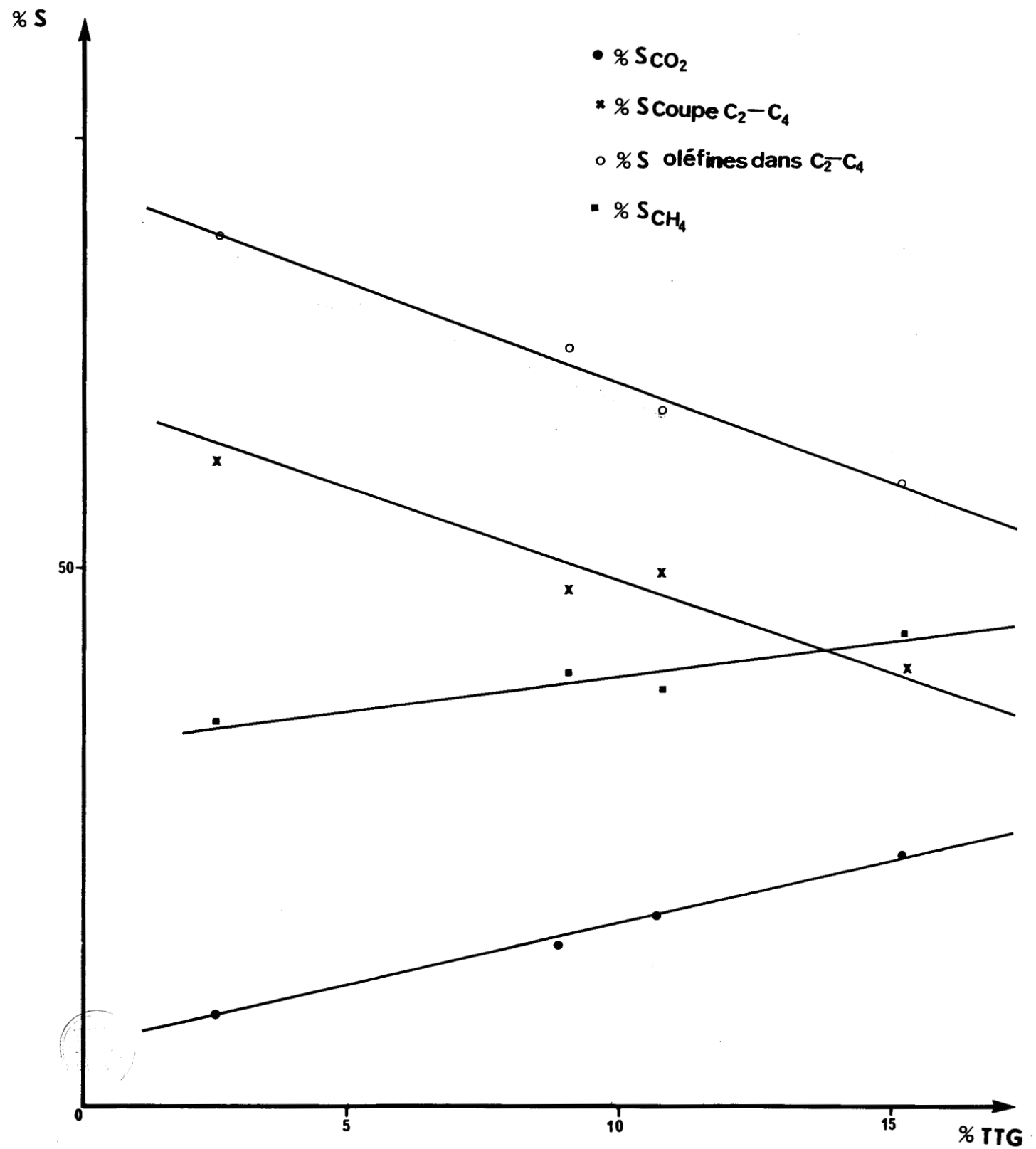


FIGURE 12

Sélectivité des produits en fonction de la conversion
 Conditions : $T=250^{\circ}C$; $P=20bars$; $CO/H_2=1$, $D=3,6l/h$

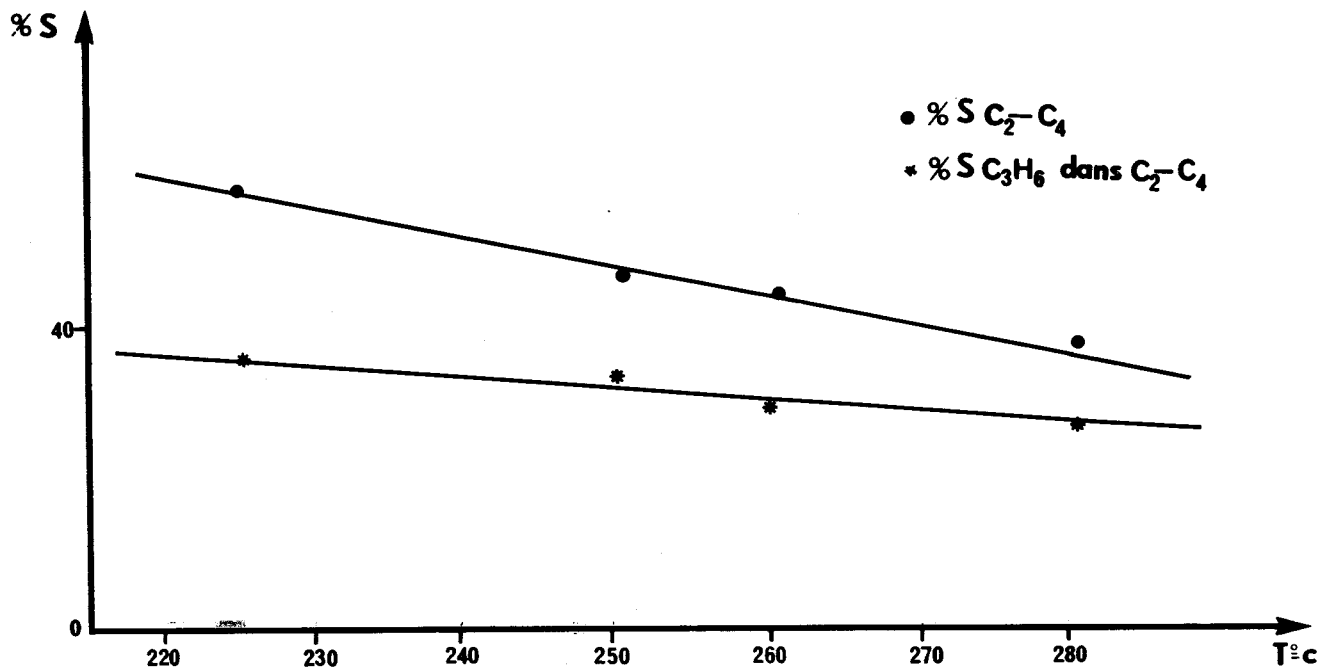


FIGURE 13

Influence de la température sur la sélectivité de la coupe C_2-C_4
et celle de C_3H_6
P=20bars ; $CO/H_2=1$, Débit=3,6l/h

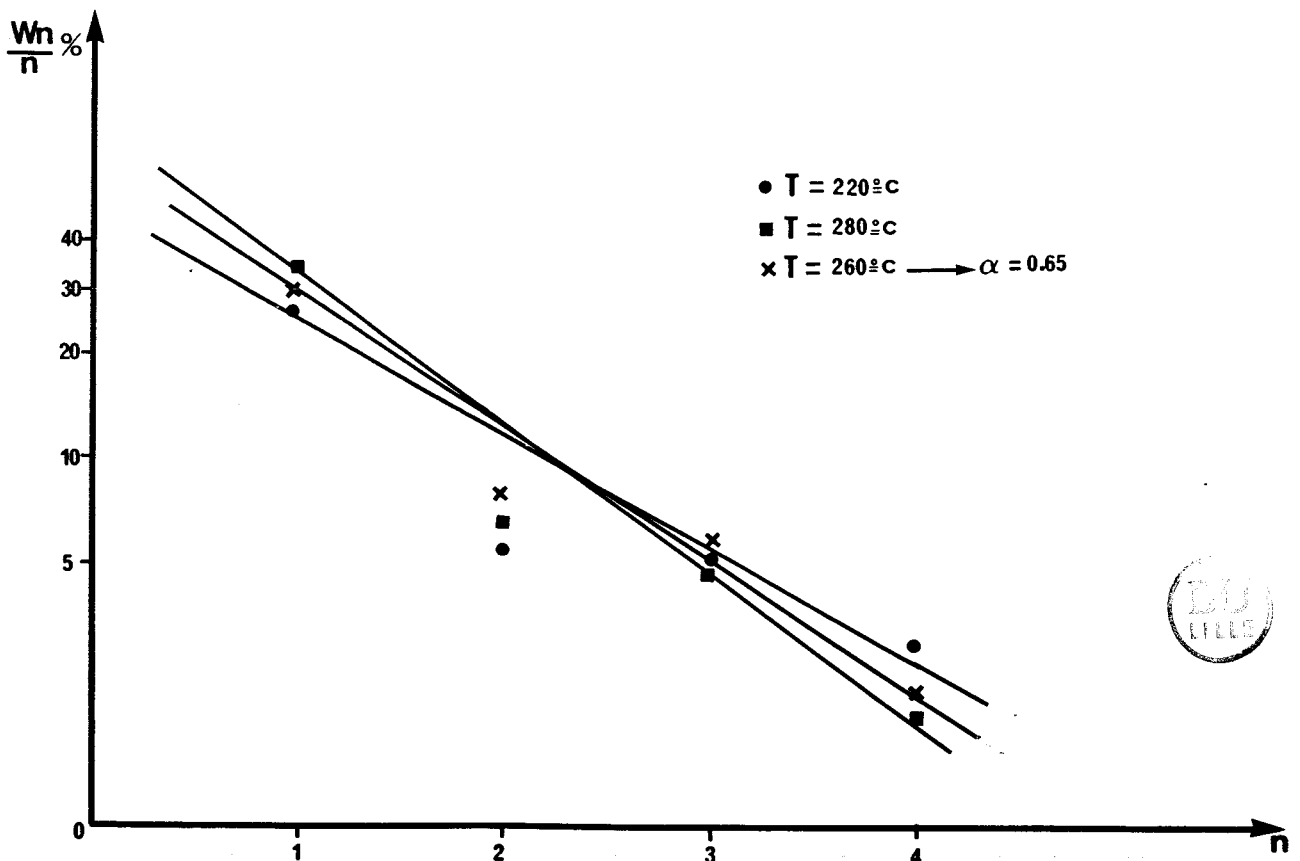


FIGURE 14

Répartition des produits en $\text{Log } W_n/n = f(n)$ en fonction
de la température
P=20bars ; $CO/H_2=1$, Débit=3,6l/h

2.3.2. Influence de la pression

Les résultats du tableau 5 mettent en évidence les effets de la variation de la pression totale. Les autres paramètres étant maintenus invariables.

TABEAU 4

Influence de la variation de pression totale sur l'activité et la sélectivité du catalyseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$, e^- , Mg , CH_3OH .

Pression (bars)	20	32	55
Activité (h-1)	0,37	0,48	0,63
Sélectivité %			
C_1	35,9	40,9	43,4
$\text{C}_2\text{-C}_4$	58,5	54,2	44,5
$>\text{C}_5$	5,5	4,8	11,9
% Oléfine dans			
$\text{C}_2\text{-C}_4$ %	81,3	75,7	61,6
Sélectivité % CO_2	8,7	11,5	7,9
T T G CO %	2,1	4,7	6,42



$T=225^\circ\text{C}$; $\text{CO}/\text{H}_2=1$, Débit=3,6l/h

Les effets de l'augmentation de la pression totale sur l'activité et la sélectivité en oléfines légères sont présentés sur les figures 15-16 à savoir :

- L'activité augmente avec la pression, ce qui offre la possibilité de réaliser la réaction à plus basse température et d'éviter ainsi les réactions secondaires de dismutation du monoxyde de carbone.

- La sélectivité en oléfines dans la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$ diminue, car on favorise les réactions d'hydrogénation. Le propène constitue toujours le produit majoritaire de la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$.

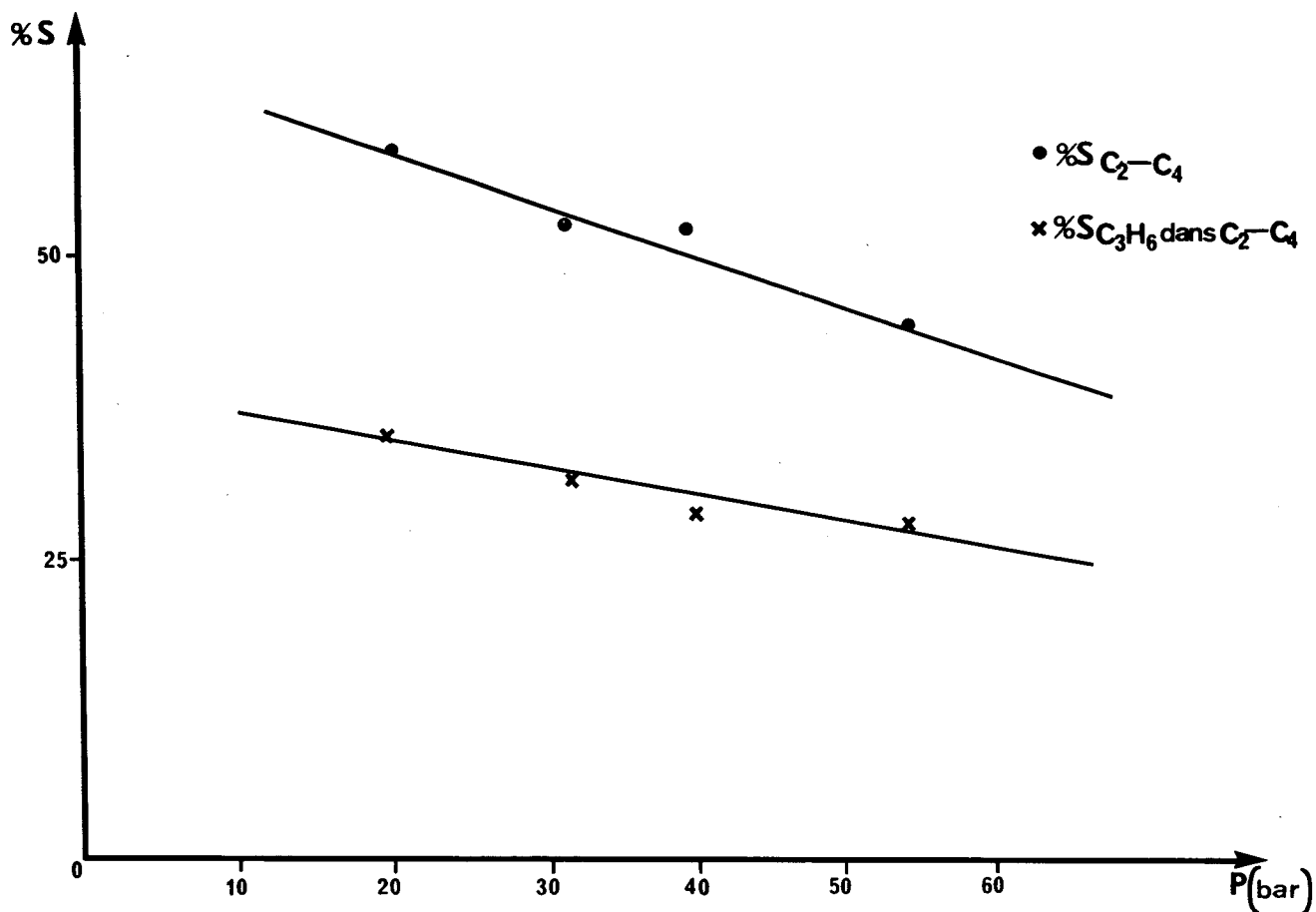


FIGURE 15

Influence de la pression sur la sélectivité de la coupe C₂-C₄ ; et celle de C₃H₆ (T°C=245°C ; CO/H₂=1 ; Débit=3,6l/h)

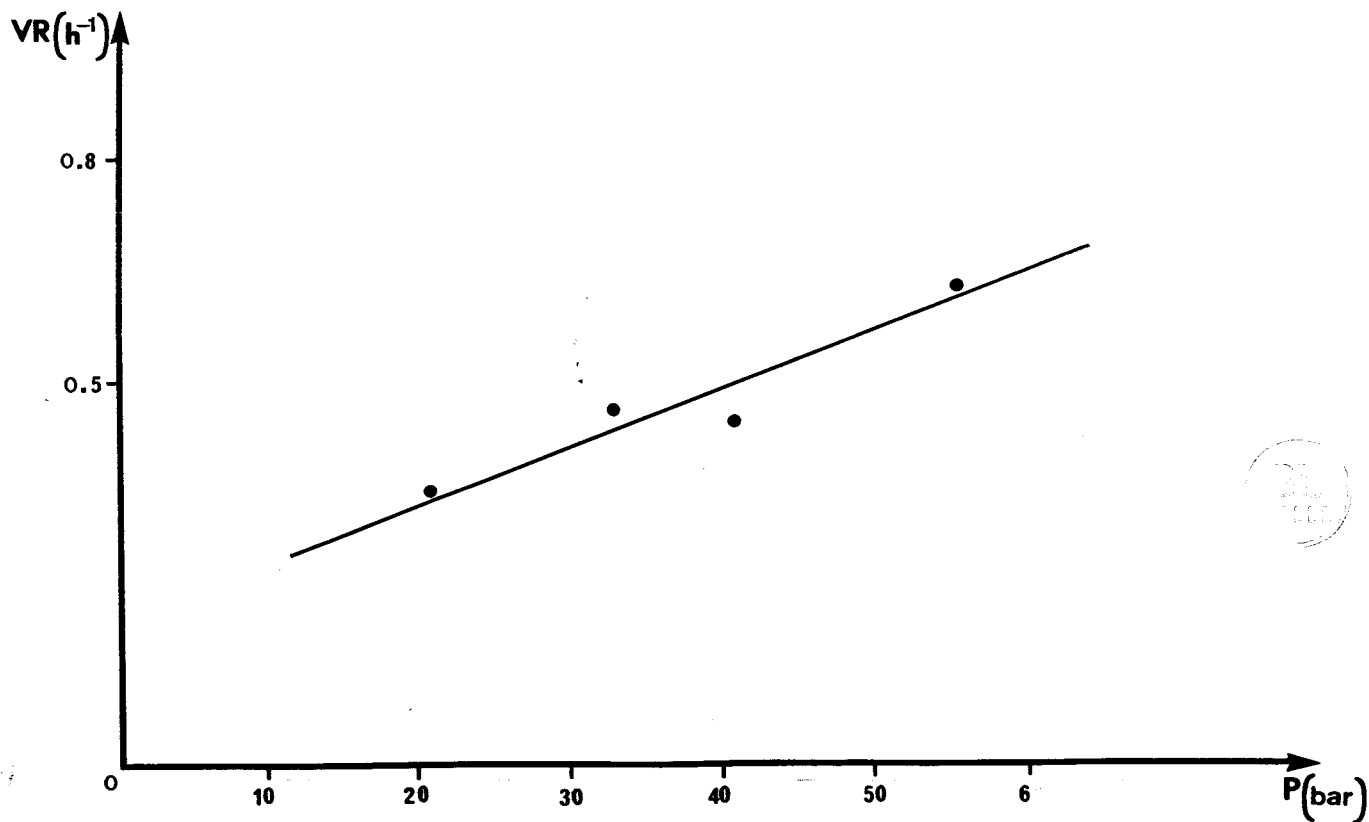


FIGURE 16

Influence de la pression sur l'activité VR(h⁻¹)=f(P)
T°C=245°C ; CO/H₂=1 ; Débit=3,6l/h

- La coupe C_5+ devient importante, car l'augmentation de la pression modifie la croissance de la chaîne et conduit à une coupe d'hydrocarbures plus lourds.

- La sélectivité en gaz carbonique diminue.

2.3.3. Influence du temps de contact

Les résultats relatifs à l'influence du temps de contact sont présentés dans le tableau suivant :

TABLEAU 5

Influence du temps de contact sur l'activité et la sélectivité du catalyseur $Fe(acac)_3$, e^- , Mg , CH_3OH .

Temps de contact(s)	21	36	40
Activité (h-1)	2,66	2,63	3,26
Sélectivité %			
C_1	49,0	46,5	43,6
C_2-C_4	43,7	42,8	44,2
$>C_5$	7,2	10,6	12,2
% Oléfine dans			
C_2-C_4 %	62,8	61,8	61,4
Sélectivité % CO_2	12,7	11,6	23,8
T T G CO %	8,9	7,9	15,2

$T=280^{\circ}C$; $P=20bars$; $CO/H_2=1$

De l'étude des résultats catalytiques présentés ci-dessus, on remarquera l'augmentation de l'activité avec le temps de contact, ainsi que la conversion de CO et la sélectivité de CO_2 , par contre on observe une diminution des oléfines dans la coupe C_2-C_4 , et une augmentation des hydrocarbures saturés. D'où le caractère hydrogénant du catalyseur à des longs temps de contact.

2.3.4. Influence des pressions partielles (rapport H_2/CO)

Les résultats relatifs aux variations des pressions partielles sont présentés dans le tableau 6 suivant :

TABLEAU 6

Influence du rapport H_2/CO sur l'activité
et la sélectivité du catalyseur $Fe(acac)_3, e^-, Mg, CH_3OH$

Rapport H_2/CO	0,5	1	2
Activité (h-1)	3,78	3,97	4,56
Sélectivité %			
C_1	35,4	40,57	56,42
C_2-C_4	59,3	55,30	40,21
$>C_5$	5,3	4,12	3,36
% Oléfine dans			
C_2-C_4 %	86,01	75,5	65,3
Sélectivité % CO_2	18,15	15,1	8,34
T T G CO %	9,4	16,4	23,4



$T=296^\circ C$; $P=20\text{bars}$; Débit=6l/h

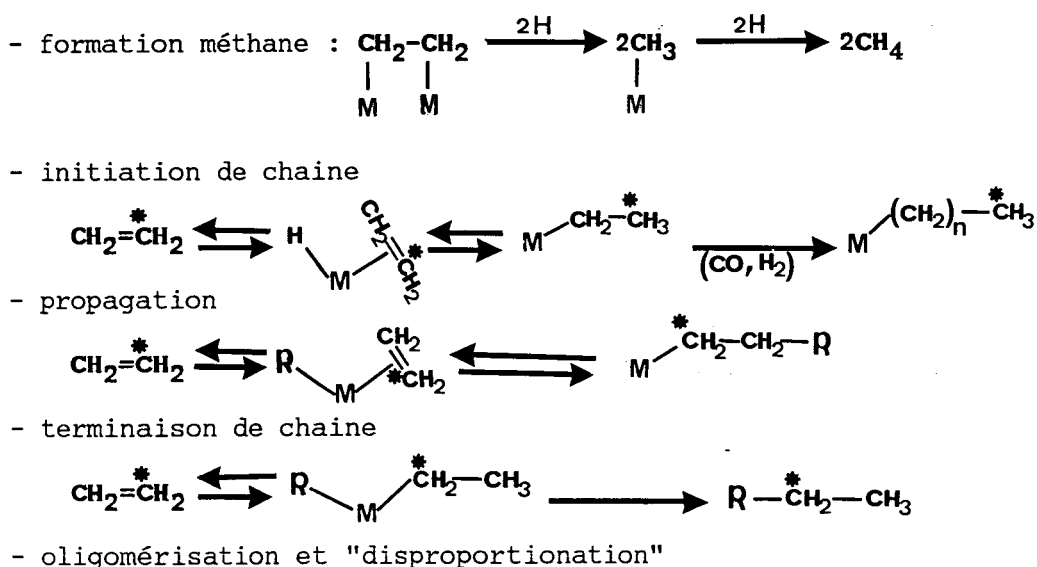
L'augmentation du rapport H_2/CO conduit aux remarques suivantes :

- La conversion du monoxyde de carbone augmente, de même que l'activité.
- L'excès d'hydrogène favorise les réactions d'hydrogénation et l'augmentation du méthane s'effectue au détriment de la coupe C_2-C_4 .
- La teneur en oléfines dans la coupe C_2-C_4 diminue.
- La formation du gaz carbonique diminue, donc la réaction du gaz à l'eau est défavorisée pour un rapport H_2/CO grand.
- La production d'oléfines légères est donc favorisée par un rap-

port H_2/CO faible $0,5 < H_2/CO < 1$.

2.4. Homologation de l'éthylène

Les oléfines produites par la réaction (CO, H_2) peuvent être transformées, modifiant ainsi la répartition des hydrocarbures en raison de leur grande réactivité. Notre principal objectif étant la synthèse d'oléfines légères, nous avons étudié la transformation de la plus réactive : l'éthylène. Ce type d'étude a déjà été effectuée par plusieurs équipes de recherches (36b), (51), (62), (63), et en particulier par SCHULZ et Coll (36b) en utilisant des oléfines marquées ces auteurs ont mis en évidence et défini les principaux modes de transformation des oléfines :



Pour notre part, l'homologation de l'éthylène a été étudiée sur notre catalyseur Fe-Mg.

Le tableau 7 regroupe les résultats obtenus, en comparant les propriétés catalytiques avec et sans addition de CO/H_2 .

Ces essais ont été faits en régime statique, en phase liquide.

TABLEAU 7

Comparaison des propriétés catalytiques du catalyseur

 $\text{Fe}(\text{acac})_3, \text{e}^-, \text{Mg}, \text{CH}_3\text{OH}$ avec et sans addition de $\text{CO} + \text{H}_2$

Réaction	$\text{CO} + \text{H}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	C_2H_4
$\text{CO}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$	1/1/0	1/1/0,4	0/0/1
% T T G CO	7,28		
% Conversion C_2H_4		14,6	0,87
% Sélectivité CH_4	49,5	33,24	6,25
C_2H_4	7,87		
C_2H_6	15,84	22,67	45,45
$\text{C}_3 - \text{C}_4$	25,77	42,79	48,28
% Oléfines $\text{C}_3 - \text{C}_4$	65,49	86,93	15,95
% Sélectivité CO_2	21,7	25,61	

T=245°C ; P=45bars ; régime statique 1h



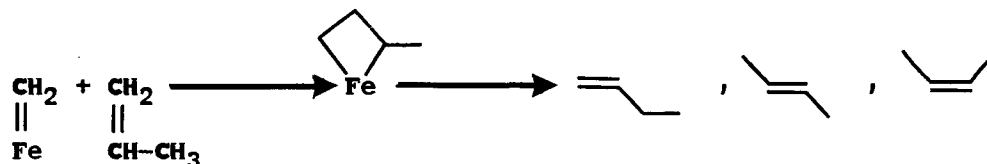
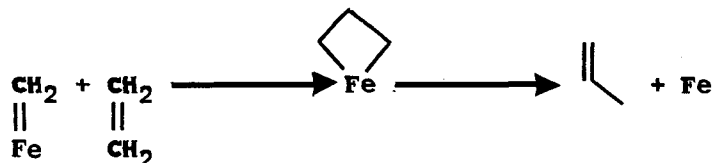
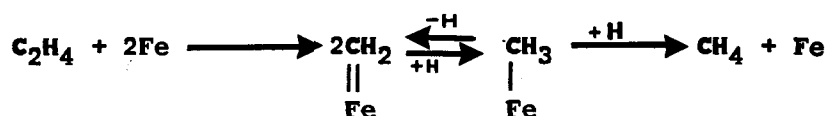
L'augmentation de la sélectivité de la coupe $\text{C}_3 - \text{C}_4$ notée dans ce tableau peut provenir de la participation directe de l'éthylène à la croissance de chaîne (52, 37b, 66). En général, la majorité de l'oléfine est hydrogénée en l'alcane correspondant, tandis qu'une faible part est incorporée à la chaîne hydrocarbonée, ou est craquée en méthane.

Pour expliquer les résultats obtenus il faut envisager les trois possibilités suivantes :

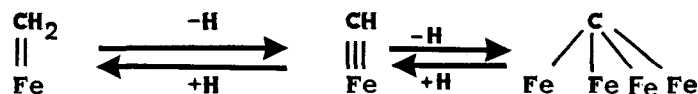
1) l'éthylène peut-être transformé en hydrocarbures supérieurs par incorporation (terminaison, propagation) à la chaîne hydrocarbonée initiée par la réaction (CO, H_2).

2) l'éthylène est craqué à la surface du catalyseur en formant des espèces carbonées superficielles susceptibles de former du méthane ou d'initier la formation d'hydrocarbures supérieurs. Cette transformation pourrait

être analogue à celle proposée par d'autres auteurs (66) et procéder par l'intermédiaire de carbènes :



On peut envisager également, à la surface du catalyseur une deshydrogénation du carbène



pouvant conduire à une espèce superficielle analogue à celle formée par la dissociation du monoxyde de carbone.

3) la propagation de la chaîne se poursuit par coordination des oléfines avec les espèces carbéniques (ou méthyléniques), suivie d'un transfert d'hydrogène en α pour donner l'oléfine correspondante (66, 30).

2.5. Etude du catalyseur $\text{Fe}(\text{tfac})_3 + \text{Mg}$

2.5.1. Electrosynthèse du catalyseur

Des études voltampérométriques (64, 65), il ressort que le $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est difficilement réductible à l'état " Fe^0 " (fig. 8). Il s'est avéré que la réduction du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est monoélectronique et réversible suivant :

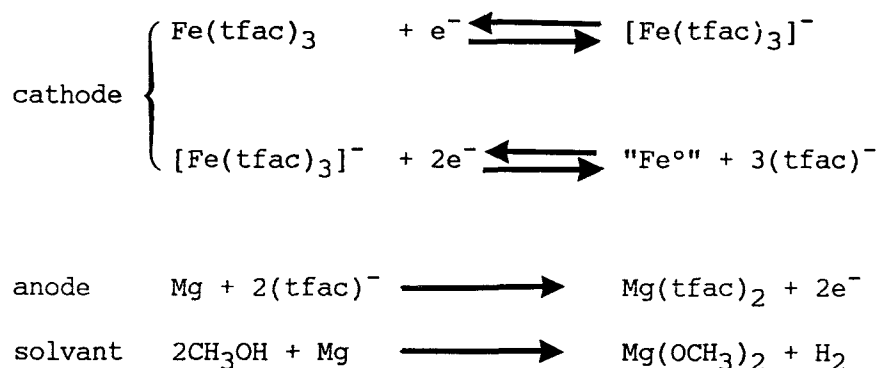


En revanche, le fer à l'état "Fe°" peut être obtenu par substitution d'atomes électroattracteurs aux atomes hydrogènes du ligand acétylacétate dans ce complexe. D'où l'utilisation du complexe : trifluoroacétylacétate de Fer $\text{Fe}(\text{tfac})_3$. Ceci s'explique par la destabilisation de l'orbitale eg de $\text{Fe}(\text{acac})_3$, dont le remplissage partiel et la position dans le diagramme d'orbitales moléculaires indiquent qu'elle est impliquée dans la réduction du complexe. Cette réduction est d'autant plus facile qu'il existe des groupements électroattracteurs, c'est pourquoi le $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ est réduit plus facilement que $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (64).

La voltampérométrie cyclique du $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ est effectuée dans le carbonate de propylène qui possède un large domaine d'activité (fig. 17) par rapport au méthanol.

De cette voltampérométrie on déduit l'existence de deux vagues de réduction reproductibles qui sont placées respectivement : $E^1_{1/2} = +0,3\text{v}$ et $E^2_{1/2} = -2,6\text{v}$. Ag/Ag^+ .

Le schéma global proposé pour la réduction électrochimique de $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ est décrit comme suit :



Dans les mêmes conditions, et pour les mêmes raisons évoquées précédemment pour $\text{Fe}(\text{acac})_3$, nous avons effectué l'électroréduction du $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ dans le méthanol à un potentiel cathodique imposé de -2,7volt par rapport à une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ et en présence du butadiène.

2.5.2. Tests catalytiques

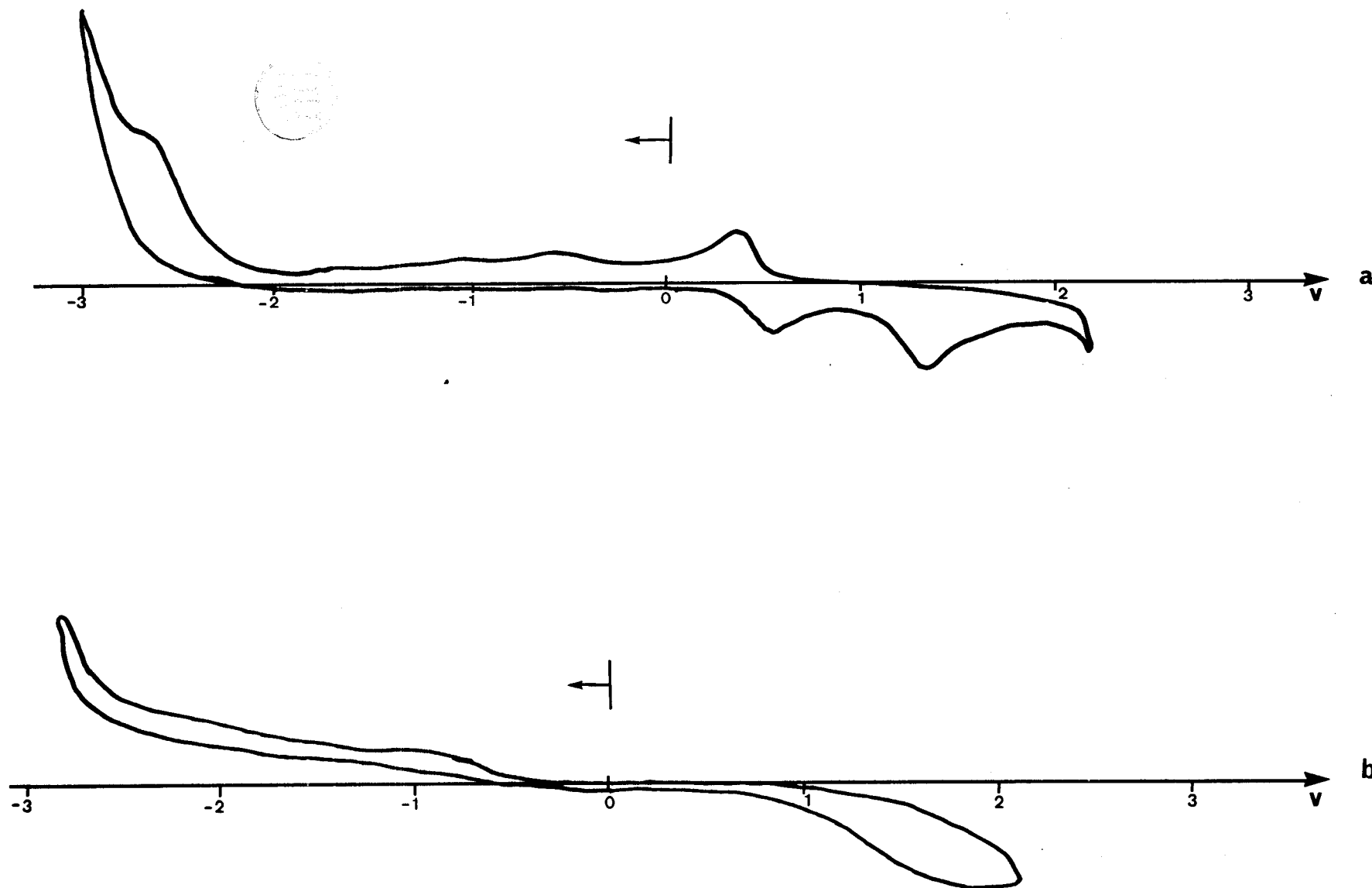


FIGURE 17

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans le carbonate de propylène sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2=1$; NBu_4PF_6 0,05M ; vitesse de balayage 100mV/sec.
- b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ dans le CP après électrolyse sous CO/H_2 à -2,7volts Ag/Ag^+ ; vitesse de balayage 100mV/sec ; électrode en Mg.

Les tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Dans le tableau 8, nous reportons les résultats obtenus avec le catalyseur $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ en comparaison avec ceux obtenus avec $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

TABLEAU 8

Propriétés catalytiques de $\text{Fe}(\text{tfac})_3$, e^- , Mg, CH_3OH dans la réaction (CO, H_2)

Catalyseur	$\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{Mg}$			$\text{Fe}(\text{tfac})_3 + \text{Mg}$		
T°C	225	260	280	222	260	280
Activité (h^{-1})	0,37	0,98	3,26	0,52	1,51	3,2
% Sélectivité C_1	35,9	38,8	43,6	33,0	35,2	41,4
$\text{C}_2\text{-C}_4$	58,7	51,7	44,2	60,1	52,8	49,7
$> \text{C}_5$	5,4	9,5	12,2	6,9	12,0	8,9
% Oléfines $\text{C}_2\text{-C}_4$	81,4	76,8	61,4	87,7	80,9	74,6
% Sélectivité CO_2	8,5	18,2	23,8	11,6	12,6	15,4
% T T G CO	2,4	10,7	15,2	4,6	8,15	22,4

P = 20bars ; $\text{CO}/\text{H}_2=1$; Débit = 3,6l/h

Ces résultats démontrent que la formation de la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$ diminue avec l'augmentation de la conversion, liée à une augmentation de la température. D'autre part, la sélectivité en oléfine dans la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$ subit une faible variation pour le $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ par rapport au $\text{Fe}(\text{acac})_3$, en fonction de la température.

Dans la gamme de température utilisée, on retrouve sensiblement les mêmes activités quelque soit le précurseur (fig.18).

La différence notoire concerne la formation de CO_2 qui est faible dans le cas de $\text{Fe}(\text{tfac})_3$. La distribution des oléfines légères dans laquelle le propène est majoritaire, reste importante (fig.19).

On observe une légère augmentation de la croissance de chaîne dans le cas du $\text{Fe}(\text{tfac})_3$ qui semble être moins "méthanant" que le $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

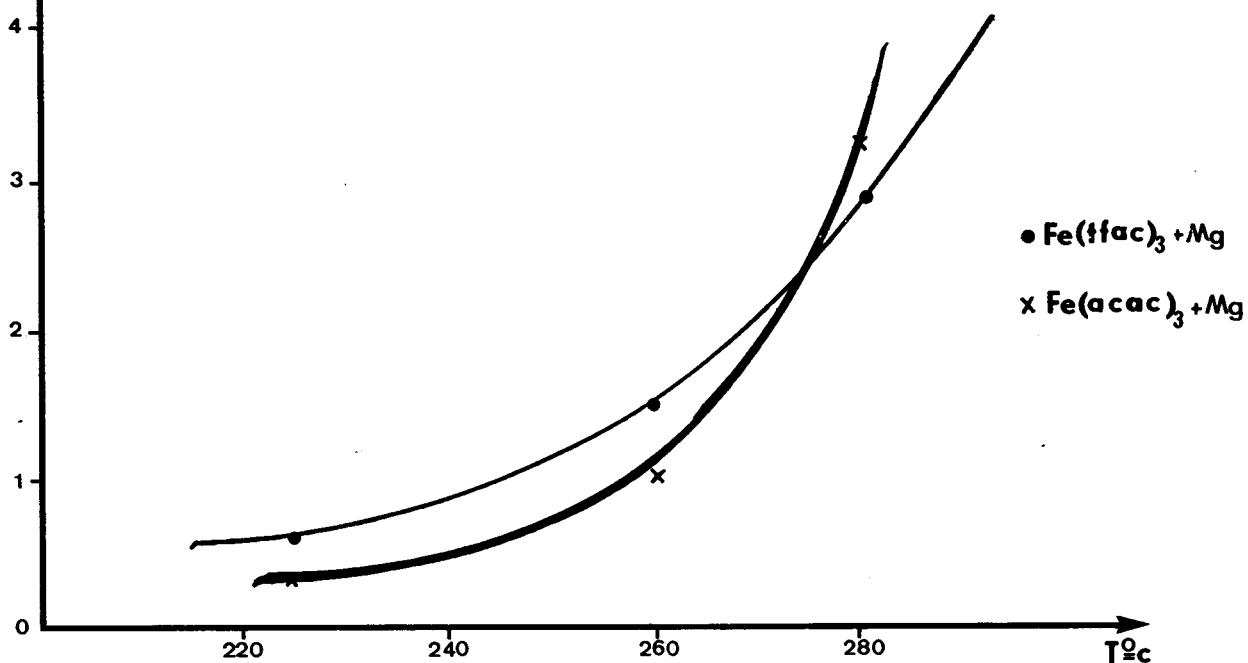


FIGURE 18

Activité en fonction de la température $\text{VR}(\text{h}^{-1}) = f(T^\circ\text{C})$
 $P=20\text{bars}$; $\text{H}_2/\text{CO}=1$; Débit=3,6l/h.

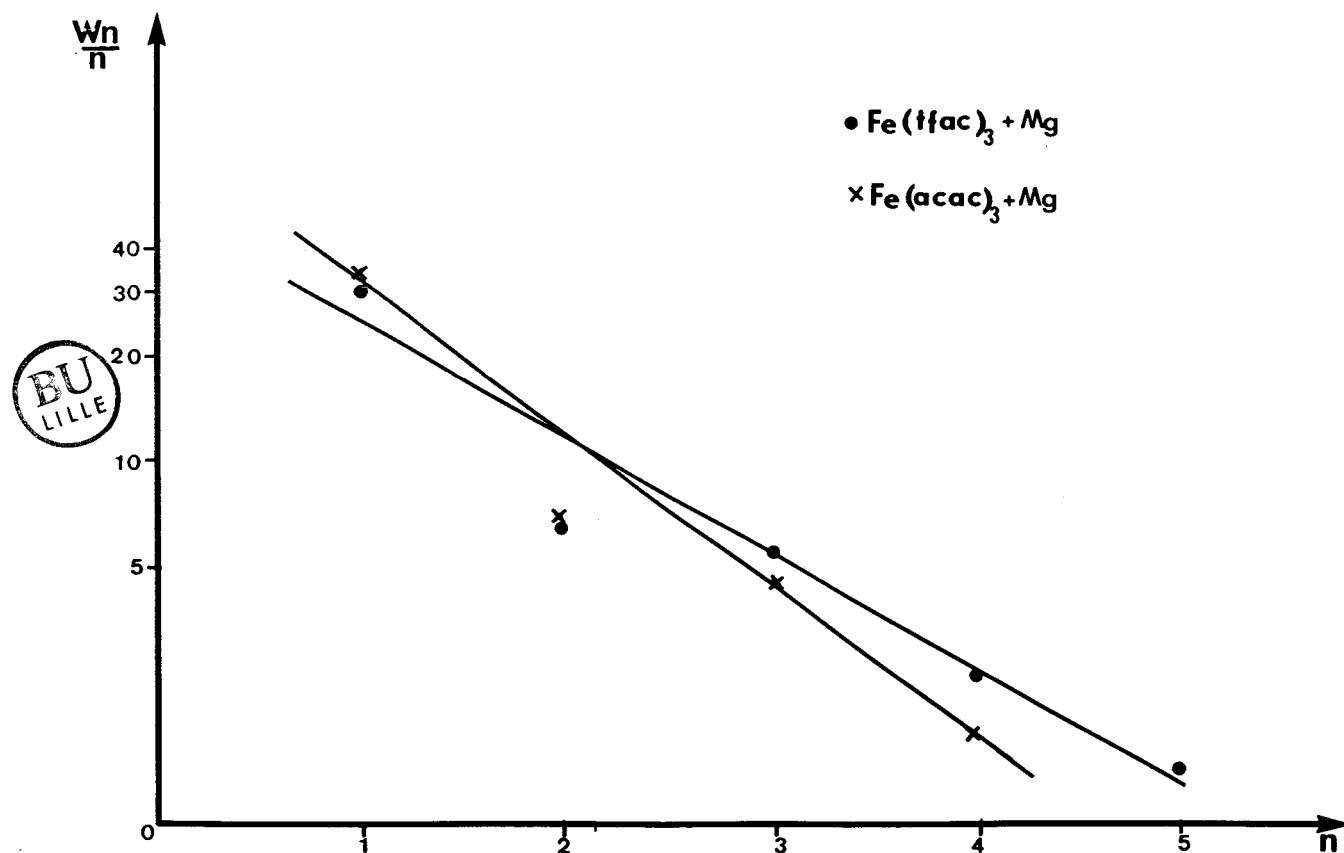


FIGURE 19

Répartition des produits en $\text{Log } W_n/n = f(n)$
 $P=20\text{bars}$; $T=280^\circ\text{C}$; $\text{H}_2/\text{CO}=1$; Débit=3,6l/h

2.6. Etude des catalyseurs Fe-Mg par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA).

Cette étude a été réalisée par le Dr. GENGEMBRE au laboratoire de catalyse hétérogène.

2.6.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique (rayons X) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission suivant la relation :

$$E_c = h\nu - E_l \quad \text{avec : } E_c : \text{l'énergie cinétique mesurée}$$

$$h\nu : \text{l'énergie du photon X incident}$$

et E_l : l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le matériau.

L'un des intérêts de la méthode SPX est de permettre l'analyse qualitative de tous les éléments (sauf H et He).

Le deuxième aspect intéressant est la possibilité d'obtenir une information sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des atomes. En effet, les niveaux électroniques internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome, il en résulte des déplacements chimiques sur les pics, de l'ordre de quelques eV.

Ces déplacements seront exploités de manière qualitative pour identifier les espèces chimiques.

2.6.2. Résultats ESCA, et discussion

Les échantillons étudiés ont été préparés par électroréduction d'un sel de Fer ($\text{Fe}(\text{tfac})_3$) par une électrode en Mg dans le méthanol.

Après l'électroréduction, le solvant est chassé et la poudre obtenue est gardée sous atmosphère inerte (N_2) puis analysée par ESCA.

Le tableau 9 résume l'ensemble des résultats obtenus par ESCA. Le pic de carbone C_{1s} (285ev) est pris comme référence pour calculer les énergies de liaison.

TABLEAU 9

Energie de liaison et énergie cinétique pour les éléments Fe, Mg.

Eléments	Energie de liaison (ev)	Energie cinétique (ev)	Références
Mg _{1s}	179,6	1303,4	285ev
O _{1s}	952,0	531,0	"
Mg _{2s}	1395,0	87,7	"
Mg _{2p}	1424,0	59,0	"
Fe _{2p}	773,6	709,4	"
Mg _{2s}	1394,7	88,2	"
Fe _{2p}	773,1	709,8	"

L'analyse par ESCA de l'échantillon montre que le fer superficiel est encore à l'état ionique, sans qu'il y ait apparition de fer zérovalent. Ceci est en accord avec les travaux effectués sur ce type de catalyseur (Fe/oxyde) (62,61,67) connu pour sa sélectivité en oléfines légères.

En ce qui concerne la concentration superficielle atomique relative en Fe et Mg évaluée par ESCA $Fe/Mg=0,43$, on remarquera un enrichissement superficiel en Fer, vu que le rapport massique est de 0,1.

Des résultats issus du tableau 9, on remarque que la valeur de l'énergie de liaison de Fe_{2p} correspond à un fer ionique (probablement Fe^{2+}) qui constitue un site actif dans un composé d'insertion de fer dans l'oxyde de magnésium, ou un oxyde mixte.

Les résultats obtenus par l'équipe Teichner (61) sur des catalyseurs au fer (Fe_2O_3 aérogel) montrent bien que le fer à l'état oxydé est actif et sélectif en synthèse d'oléfines légères (59%) sous pression atmosphé-

rique à 250°C. La caractérisation de ces catalyseurs, effectuée au moyen de l'ESCA ou du Mössbauer, confirme bien que c'est plutôt le Fe^{+n} (probablement Fe^{2+}) déficitaire en électrons qui intervient dans la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone.

2.7. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la répartition d'hydrocarbures est formée essentiellement de méthane (35-40%) et d'oléfines légères qui représentent (70 à 80%) de la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$.

Ainsi l'électrochimie a permis la génération d'espèces actives du Fer qui par dissociation de CO peuvent jouer un rôle essentiel en synthèse d'oléfines légères.

La performance de ce catalyseur est aussi bonne sinon meilleure que les catalyseurs synthétisés par une méthode de type Ziegler (Slurry) au point de vue stabilité, activité et sélectivité (Tableau 10).

TABLEAU 10

Activités et sélectivités de catalyseurs à base de fer
(type Ziegler) pour la production d'oléfines

Catalyseur	% S en oléfines	Activité (h^{-1})
Fe seul	41%	0,015
Fe+résine	53%	0,032
DV8-styrène	"	"
Fe+résine	58,6	0,036
V4P-DVB		

$T=220^\circ\text{C}$; $P=20\text{bars}$; $\text{CO}/\text{H}_2=1$

DVB=divinylbenzène ; V4P=vinyl-4-pyridine

Mais ce catalyseur électrochimique reste toutefois moins performant que les meilleurs catalyseurs (Fe-Mn-Zn-K) revendiqués par RUHRCHEMIE(21) ($C_1=10\%$, $C_2-C_4=70-75\%$ dont 70% d'oléfines), la production en méthane est en effet encore importante et le compromis activité sélectivité doit être amélioré.

3. Catalyseurs bimétalliques "Cu-Zn" - Synthèse de méthanol

3.1. Introduction

Historiquement les alcools furent les premiers composés synthétisés à partir du gaz de synthèse (1913). Mais la découverte de conditions opératoires favorables à la production d'hydrocarbures détournait l'attention vers ces derniers. Depuis l'augmentation des prix du pétrole, on assiste à une renaissance de l'intérêt pour la synthèse de composés oxygénés à partir du gaz de synthèse. Ces composés pouvant ouvrir de nouvelles perspectives : (68, 69, 70).

- carburants de substitution (éthanol, butanol)
- fuel pour la production d'électricité en période de pointe.
- production d'éthylène et de propylène à partir d'éthanol et de propanol respectivement.

Comme on pourra le constater, le méthanol apparaît comme l'intermédiaire clé.

La synthèse du méthanol est incontestablement la plus importante application industrielle de l'hydrocondensation du monoxyde de carbone.

Les travaux dans ce domaine sont nombreux. Les résultats les plus intéressants apparaissent dans la littérature "brevets" :

	catalyseur	T°C	P(bars)	ref.
BASF	ZnO-Cr ₂ O ₃	250-300	50-100	71
ICI	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	240-260	50-100	72
IFP	Co-Cu-Cr-K	270-320	60-100	73

Les procédés de synthèse de méthanol relèvent tous de la phase gaz. La réaction étant fortement exothermique elle doit pour être sélective être réalisée à basse température, ou effectuée en phase liquide de façon à éliminer les calories.

Notre attention s'est donc portée dans un premier cas, sur le système catalytique Cu-Zn généré en phase liquide suivant une méthode de type Ziegler(74) ; puis dans le second cas sur le même système catalytique généré par voie électrochimique.

Ce dernier sera étudié dans la dernière partie, comme catalyseur actif de la décarbonylation du formiate de méthyle pour la production de monoxyde de carbone pur.

3.2. Catalyseur "Cu-Zn" type Ziegler (75)

3.2.1 Préparation du catalyseur

Le catalyseur est préparé en solution dans le benzène par réduction d'acétylacétonate de Cuivre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) par le diéthylzinc en présence du butadiène pour stabiliser l'espèce formée. La réduction peut s'effectuer aussi dans l'oterphényle hydrogéné (Santotherm) notre solvant.

Après distillation du benzène et une période d'activation sous gaz de synthèse, la réaction de conversion du $\text{CO} + \text{H}_2$ est réalisée dans les conditions opératoires choisies.

3.2.2. Résultats et discussion

Lors des essais en phase liquide, en régime dynamique ou statique nous avons confirmé les résultats obtenus par D.Vanhoye(75) sur ce catalyseur à savoir une bonne sélectivité en méthanol. Dans le tableau 11 sont présentés les résultats et les conditions opératoires.

TABLEAU 11

Propriétés catalytiques du catalyseur "Cu-Zn" (Ziegler)

T°C	225 - 250°C
P bar	50 - 80 bars
VWh (h ⁻¹)	225 - 520 h ⁻¹
CO/H ₂	1
VR (h ⁻¹)	0,1 - 0,2
TTG CO%	1 - 2%
S MeOH %	95 - 99%

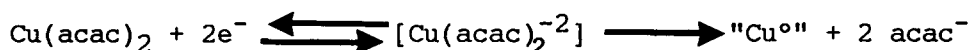
Bien que les conversions demeurent faibles, quoique ce catalyseur soit identique à celui de ICI, il s'avère que la sélectivité est excellente (99% de méthanol).

3.3. Catalyseur "Cu-Zn" généré par voie électrochimique

Cette électrosynthèse a été réalisée par réduction électrochimique à un potentiel cathodique imposé d'un précurseur de cuivre (Cu(acac)₂) à l'aide d'une électrode en Zinc. Ceci nous permet d'avoir un catalyseur Cu-Zn connu par ses performances dans la synthèse du méthanol à partir de CO+H₂.

3.3.1. Etude voltampérométrique cyclique de Cu(acac)₂

Les résultats obtenus lors de l'étude voltampérométrique cyclique d'une solution 2x10⁻²M de Cu(acac)₂ dans HCO₂CH₃, montrent la présence d'une vague cathodique à E_{1/2}=-1,6volt/Ag/AgCl/Cl⁻ (fig. 20a, b) que les auteurs (64,65) ont assigné à un système biélectronique et irréversible selon le schéma :



Ces mêmes auteurs ont envisagé la présence d'étapes chimiques consécutives au transfert de charge.

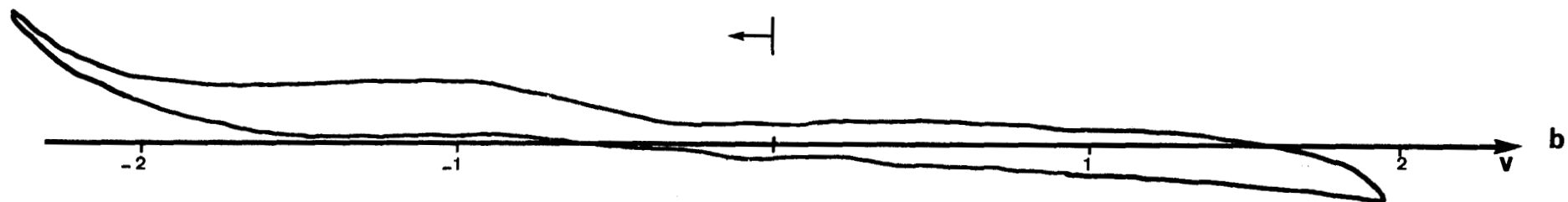
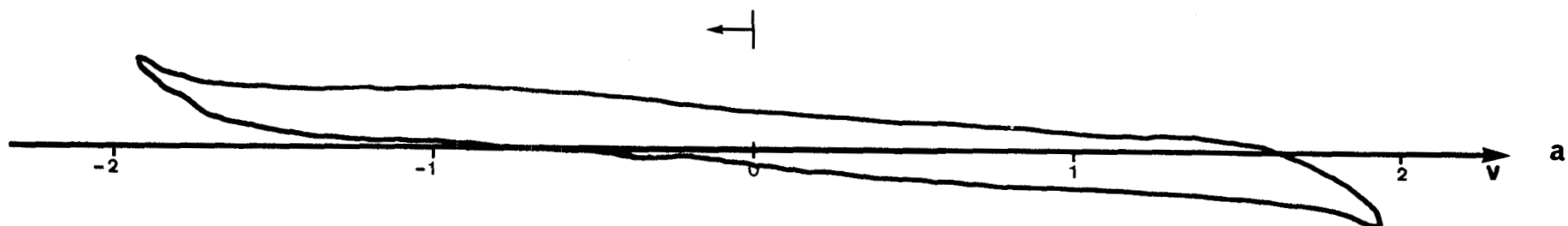


FIGURE 20
 Voltampérométrie cyclique du formiate de méthyle, NBu_4PF_6 0,05M ;
 vitesse de balayage 100mV/sec.
 a) sous atmosphère N_2
 b) sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2=1$

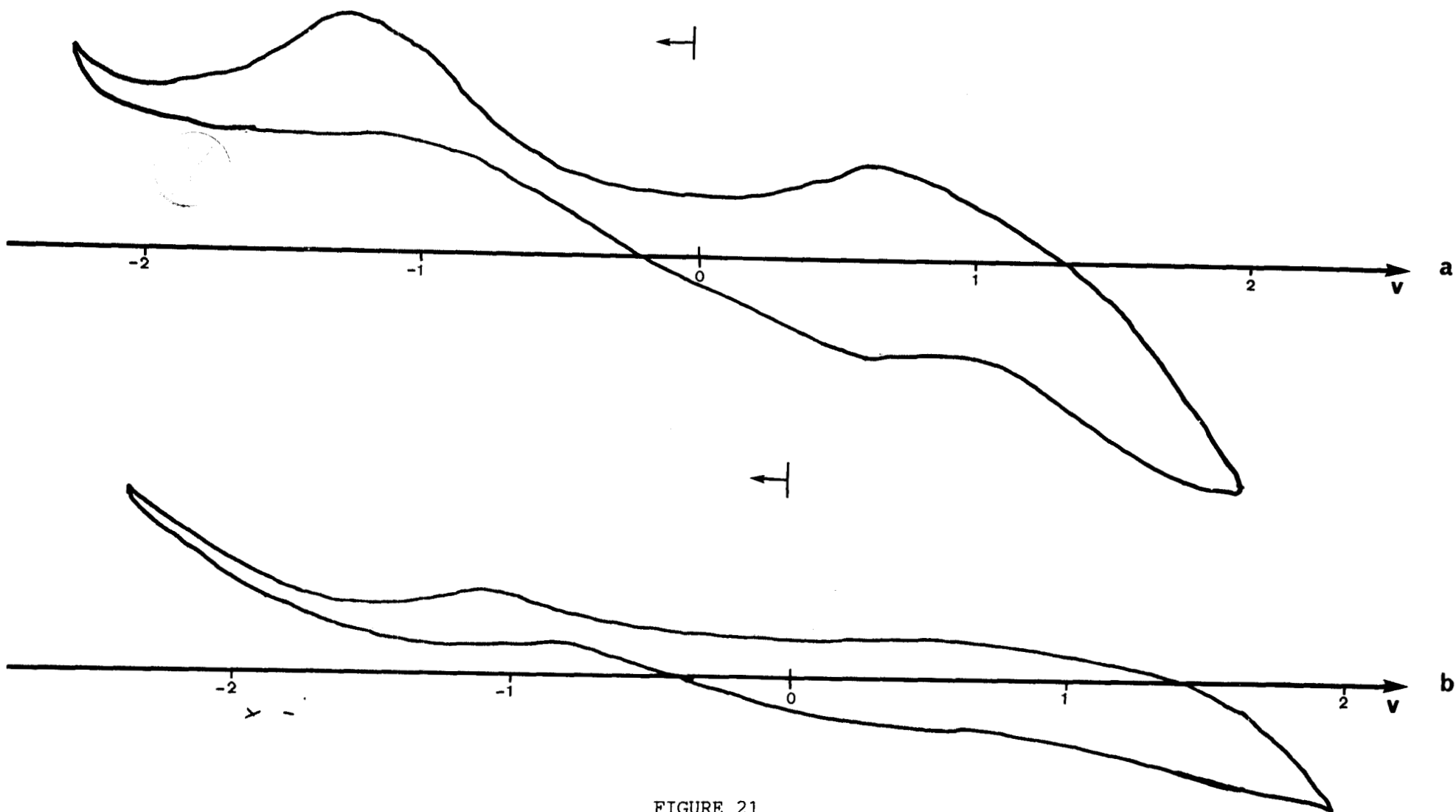


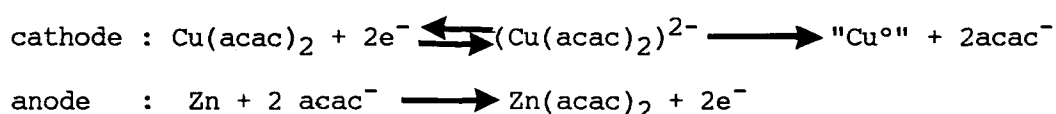
FIGURE 21

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans le formiate de méthyle sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2=1$; NBu_4PF_6 $0,05\text{M}$; vitesse de balayage 100mV/sec .
- b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans HCO_2CH_3 (sous CO/H_2) après électrolyse à potentiel cathodique imposé de $-1,6\text{volts Ag/Ag}^+$; vitesse de balayage 100mV/sec ; électrode en Zn.

En effet le Cu^+ est stable dans la plupart des solvants et se réduit réversiblement en Cu^0 .

3.3.2. Electroréduction de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à potentiel imposé

Comme dans les cas étudiés précédemment, l'électroréduction est effectuée dans une cellule électrochimique à compartiments non séparés. Les électrodes sont un panier de platine comme électrode de travail (cathode), et une plaque de Zinc (forme cylindre) comme anode soluble. Les réactions électrochimiques suggérées sont :



Le potentiel cathodique imposé est -1,6 volt/Ag/Ag⁺ en présence du butadiène, ou sous atmosphère de $\text{CO}/\text{H}_2=1$. Cette électroréduction s'accompagne d'un changement de coloration du bleu au vert très foncé (fig. 21a,b). La quantité d'électricité consommée correspond à $2\text{F}/\text{Zn}$.

3.3.3 Tests catalytiques

La solution électroréduite est introduite dans le réacteur sous balayage de CO/H_2 . Après distillation de HCO_2CH_3 , on introduit comme solvant un fluide constitué de terphényle hydrogéné (santotherm) qui possède une fourchette d'ébullition allant de 340°C à 400°C.

Les essais catalytiques sont entrepris, après une purge à pression atmosphérique de CO/H_2 avec une montée progressive de la température.

Les conditions optimales pour l'activité et la stabilité du catalyseur, ainsi que ses propriétés catalytiques sont présentées dans les tableaux ci-après.

TABLEAU 12

Influence de la température sur l'activité et la sélectivité
du catalyseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Zn , HCO_2CH_3

T°C	165	181	199	222	225
TTU (%)	0,31	0,38	1,26	1,65	3,41
VR (h^{-1})	0,03	0,03	0,11	0,12	0,26
CH_3OH (%)	95	99	98,6	99,1	98,9

P=50bars ; $\text{CO}/\text{H}_2=1$; Bilan statique : 1h

TABLEAU 13

Influence de la pression sur l'activité et la sélectivité
du catalyseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Zn , HCO_2CH_3

P(bars)	20	35	50	60	80
TTU (%)	0,5	0,58	1,26	1,28	1,90
VR (h^{-1})	0,01	0,03	0,11	0,12	0,20
CH_3OH (%)	75,4	94,9	98,6	99,2	99,5



T=200°C ; $\text{CO}/\text{H}_2=1$; Bilan statique : 1h

Des résultats analogues peuvent être obtenus à partir d'un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ à la fois en régime statique ou dynamique. L'ensemble des résultats obtenus sur la réduction de l'anhydride carbonique est donné dans les tableaux suivants :

TABLEAU 14

Influence de la pression sur l'activité et la sélectivité
du catalyseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Zn , HCO_2CH_3

P(bars)	20	30	50	60	80
TTU (%)	2	1,8	1,8	1,8	1,85
VR (h^{-1})	0,02	0,04	0,06	0,09	0,12
CH_3OH (%)	97,5	98,9	98,2	98,9	99,5

$T=200^\circ\text{C}$; $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$; Bilan statique : 1h

TABLEAU 15

Influence du temps de contact sur l'activité et la sélectivité
du catalyseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Zn , HCO_2CH_3

$t_c(\text{s})$	6,9	13,3	16	33,6	102,8
TTU (%)	1,1	0,6	0,6	0,9	0,7
VR (h^{-1})	0,2	0,06	0,04	0,03	0,01
CH_3OH (%)	99,3	99	98,7	98,4	95

$P=200^\circ\text{C}$; $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$; Bilan dynamique : 1h

Les résultats obtenus en phase gaz, dans un réacteur tubulaire, en régime dynamique sont présentés dans le tableau ci-après :

TABLEAU 16

Activités et sélectivités du catalyseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Zn , HCO_2CH_3

Température T°C	200(1)	220(1)	250(1)	250(1)	200(2)	225(2)	225(2)	250(3)
Pression (bars)	50	35	50	80	50	50	80	50
TTG CO %	1,31	1,48	1,73	1,93	1,55	1,62	1,87	1,65
VR (h^{-1})	0,29	0,33	0,3	0,4	0,32	0,33	0,38	0,43
% S PO	98	99,5	99,5	94,3	98,2	98,9	99,5	99,4
% S MeOH	99,5	99,3	98,5	98,9	100	100	100	100

(1) essai avec $\text{CO}/\text{H}_2=1$

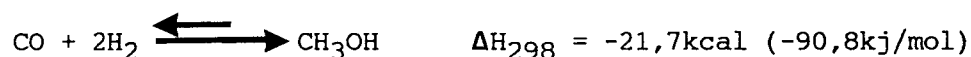
Débit = 3,6l/h ; bilan dynamique 1h

(2) essai avec $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$

(3) essai avec $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2=0,1/0,9/1$

L'activité, ainsi que la conversion augmentent avec la pression et la température. Le dioxyde de carbone apparaît à haute température, par la réaction du gaz à l'eau. La teneur en hydrocarbure reste légère, mais augmente sensiblement avec la température.

L'influence des paramètres cinétiques sur la conversion en méthanol est en accord avec les données de la littérature (71) pour d'autres catalyseurs présentant une bonne sélectivité pour le méthanol à savoir qu'une augmentation de pression, et une diminution de température favorisera la conversion en méthanol.



La sélectivité dans le cas du mélange CO_2/H_2 ou $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ est identique à celle obtenue avec le mélange CO/H_2 .

Les conversions obtenues pour le mélange CO_2/H_2 sont supérieures à celles obtenues pour CO/H_2 dans les mêmes conditions. Ceci montre que le dioxyde de carbone s'hydrogène plus facilement que le monoxyde de carbone.

On note l'apparition du formiate de méthyle pour des conditions supé-

rieures à 50bars, 220°C dans le cas du mélange CO₂/H₂.

Le dioxyde de carbone apparait quand on travaille avec un mélange CO/H₂, et inversement le monoxyde de carbone apparait quand on utilise un mélange CO₂/H₂. Ceci est attribué à la réaction du gaz à l'eau catalysé par "Cu-Zn" (76).

La position de l'équilibre thermodynamique nous donne la conversion maximale possible en méthanol dans les conditions expérimentales (P=50bars, T=200°C).

$$K_p = 1/P^2 \times \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \times \gamma_{H_2}^2} \times \frac{f_{CH_3OH}}{f_{CO} \times f_{H_2}^2}$$

P : pression totale

γ : fraction molaire

f : coefficient de fugacité

P=50bars, T=200°C, $K_p=1,695 \cdot 10^{-2}$, $f_{CH_3OH}/f_{CO} \times f_{H_2}^2=0,9$

donc on obtient X=0,36.

La conversion maximale possible dans les conditions expérimentales est donc 36%.

Les valeurs obtenues au bout d'une heure nous donnant une conversion de l'ordre de 1%, nous sommes donc éloignés de l'équilibre thermodynamique.

3.4. Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X SPX ; (ESCA)

D'après le principe de SPX, l'énergie de liaison des niveaux de coeur d'un atome dépend de son degré d'oxydation, de son environnement chimique immédiat et même dans certains cas du type de site qu'il occupe. La

spectroscopie SPX étant sensible à tout changement de l'énergie cinétique des photoélectrons (précision=0,1ev), elle rend compte de toutes les modifications subies par un élément donné.

Le tableau 17 résume l'ensemble des résultats obtenus par SPX ; le pic C_{1s} (285ev) est pris comme référence.

TABEAU 17

Energie de liaison et énergie cinétique pour les éléments Cu-Zn

Elements	Energie de liaison	Energie cinétique	Référence
Cu $2p_{3/2}$	546,0 - 545,8	933,6 - 934,5	285ev
Cu Auger	909,0 - 908,6	915,3 - 915,6	"
Zn $2p_{3/2}$	460,2 - 460,1	1024,2 - 1024,3	"
Zn $L_{3M_{45}M_{45}}$	979,0	986,0	"
Zn 3P	1338,6	141,0	"
Zn 3P	1389,4	90,2	"
Cu 3P	1403,3	76,3	"

L'analyse par SPX du catalyseur Cu-Zn, montre bien l'existence d'une espèce partiellement réduite (Cu^I), et le Zinc dans un état d'oxydation Zn^{II} (Ex :ZnO) (voir tableau 17).

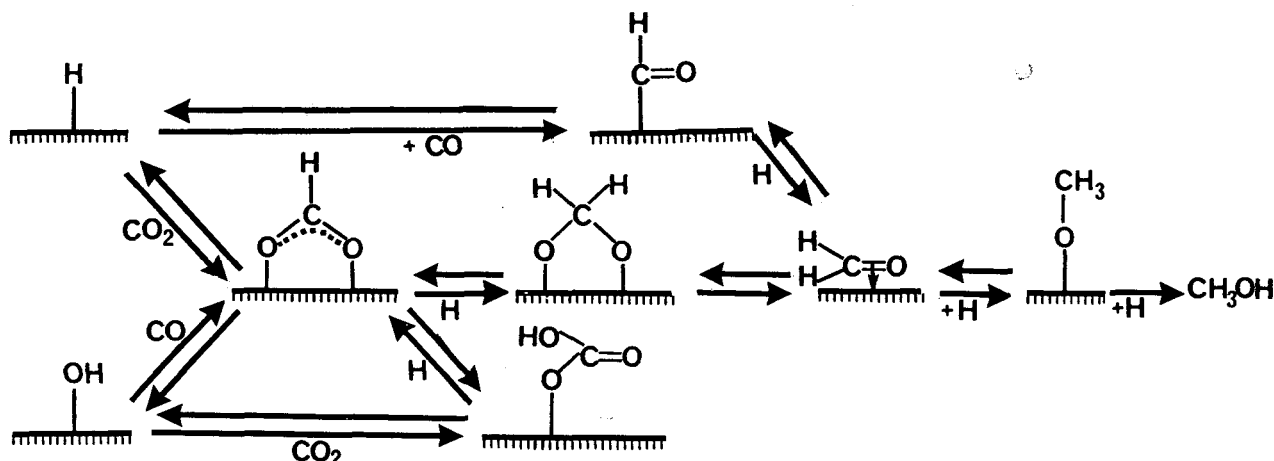
Rappelons que l'espèce Cu^I a été proposé par plusieurs auteurs (77, 78,79,80), comme centre actif dans la synthèse du méthanol, et que d'après certains travaux (81) l'addition du CO_2 au gaz de synthèse augmente la teneur en Cu^I ce qui pourrait expliquer le rôle promoteur du CO_2 qui maintient l'état d'oxydation du Cu^I suivant :



L'analyse SPX donne la concentration superficielle atomique relative au Cu et Zn par le rapport $Cu/Zn = 0,2$, alors que le rapport massique est

de $\text{Cu/Zn} = 1,6$. Le catalyseur final est donc un métal dispersé dans une gangue de Zn (ZnO). Ceci confirme le résultat donné par Klier (78,79).

La grande réactivité des catalyseurs "CuZn" favorise la transformation d'interconversion CO , CO_2 ce qui complique l'étude du mécanisme réactionnel. Deux voies ont été proposées : formyle et formiate qui sont probables selon le mécanisme suivant (77) :



3.5. Conclusion

La synthèse électrochimique du catalyseur CuZn a conduit à des résultats semblables à ceux obtenus à l'aide d'un catalyseur préparé par voie chimique. C'est donc une méthode propre et simple permettant d'éviter l'utilisation des alkyles qui sont d'un emploi dangereux.

Les performances obtenus sont intéressantes du point de vue sélectivité (95-99%) pour des conditions ($50 < P < 80 \text{ bars}$, $200^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$) avec une conversion de 1 à 2%. Ces résultats sont comparables en sélectivité aux procédés industriels de synthèse de méthanol (72,73).

L'étude physicochimique du système catalytique a mis en évidence le Cu^{I} comme espèce active pour la synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse.

CHAPITRE III

HYDROCONDENSATION DU MONOXYDE DE CARBONE PAR CATALYSEURS
PLURIMETALLIQUES ET ALLIAGES GENERES PAR ELECTROCHIMIE

Compte tenu de l'étude précédente, nous avons envisagé d'associer à cette électrosynthèse un métal de transition (cobalt, chrome,...).

- Cobalt : est plus intéressant dans l'optique d'une croissance de chaîne (homologation).

- Chrome : présente des propriétés catalytiques intéressantes, et oriente vers le méthanol (Ex. : IFP, Cu/Cr₂O₃...).

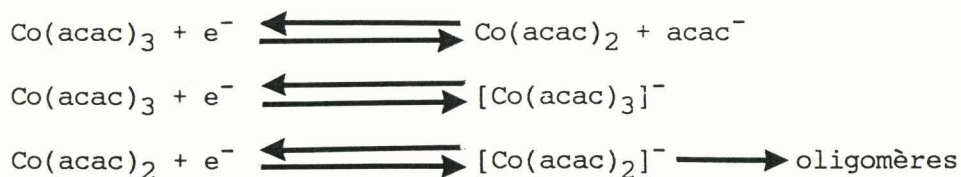
Cette électrosynthèse est effectuée par réduction électrochimique à potentiel imposé, ou à intensité constante d'un sel ou d'un mélange de métaux de transition en présence d'une anode soluble formée d'un métal ou alliage.

1. Catalyseur Co(acac)₃ + CuZn

1.1. Electrosynthèse du catalyseur à potentiel imposé

De la voltampérométrie cyclique du Cu(acac)₃ dans le méthanol on observe une vague de réduction à $E_{1/2} = -0,450\text{V}$ (fig.22a) par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻ (dans l'acétone $E_{1/2} = -1,3\text{V}$ (fig.23a)).

Les études effectuées sur l'électroréduction de complexes acétylacétonates de métaux de transition ont montré que la réduction de Co(acac)₃ et Co(acac)₂ est monoélectronique et ont suggéré les réactions électrochimiques suivantes : (64).



A partir de ces données une coulométrie à potentiel cathodique imposé $V = -0,5\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ a été réalisée dans une cellule à compartiments non séparés avec une cathode en platine et une anode soluble en laiton (Cu 64%, Zn 36%). La solution initialement verte devient rose et la vague de réduction

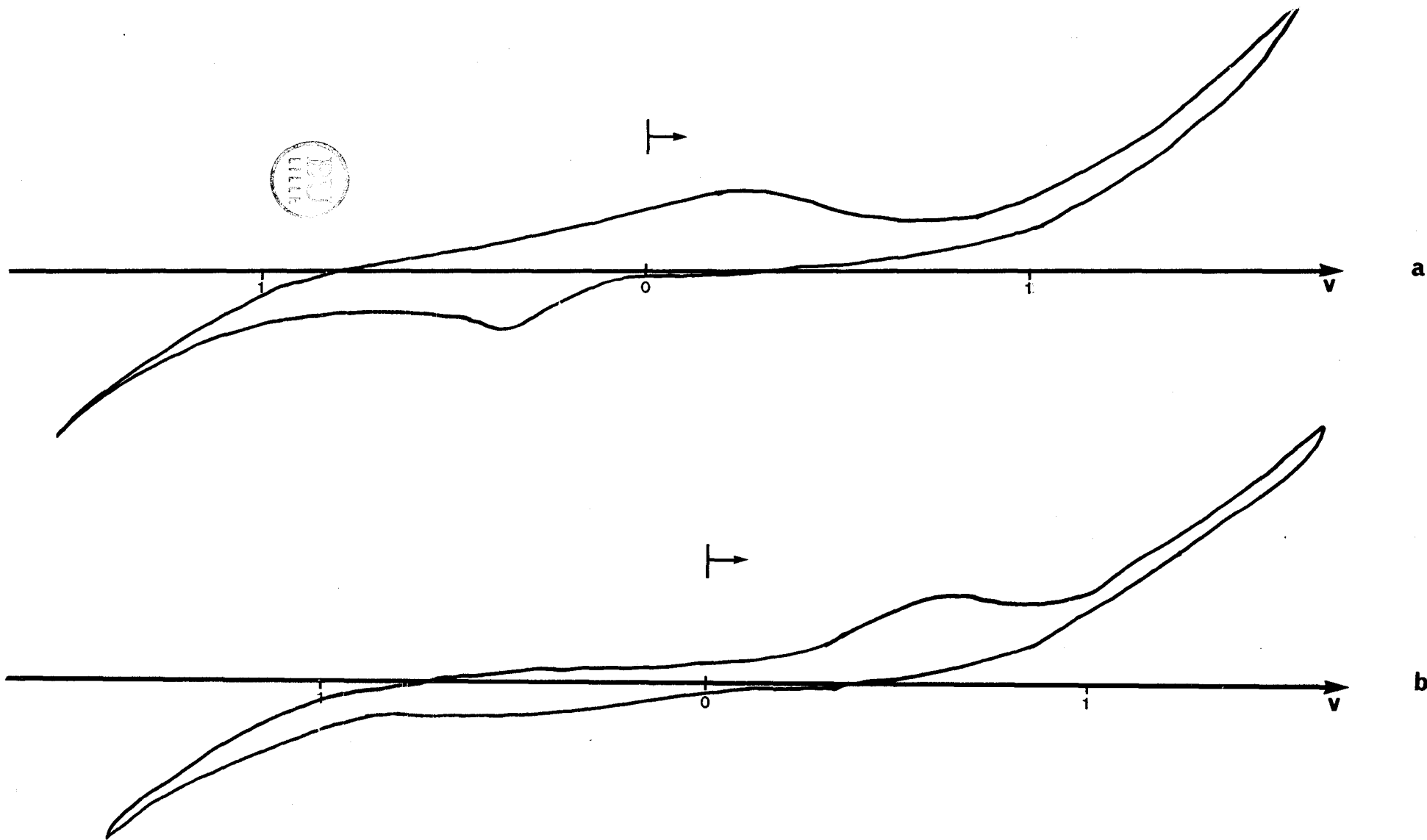


FIGURE 22

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}(\text{acac})_3$ $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans le méthanol sous atmosphère N_2 ; NBu_4PF_6 $0,05 \text{M}$; vitesse de balayage 300mV/sec .
 b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}(\text{acac})_3$ dans le méthanol (sous N_2) à potentiel cathodique imposé de $-0,5 \text{volts Ag/Ag}^+$; électrode en laiton (CuZn) ;vitesse de balayage 300mV/sec .

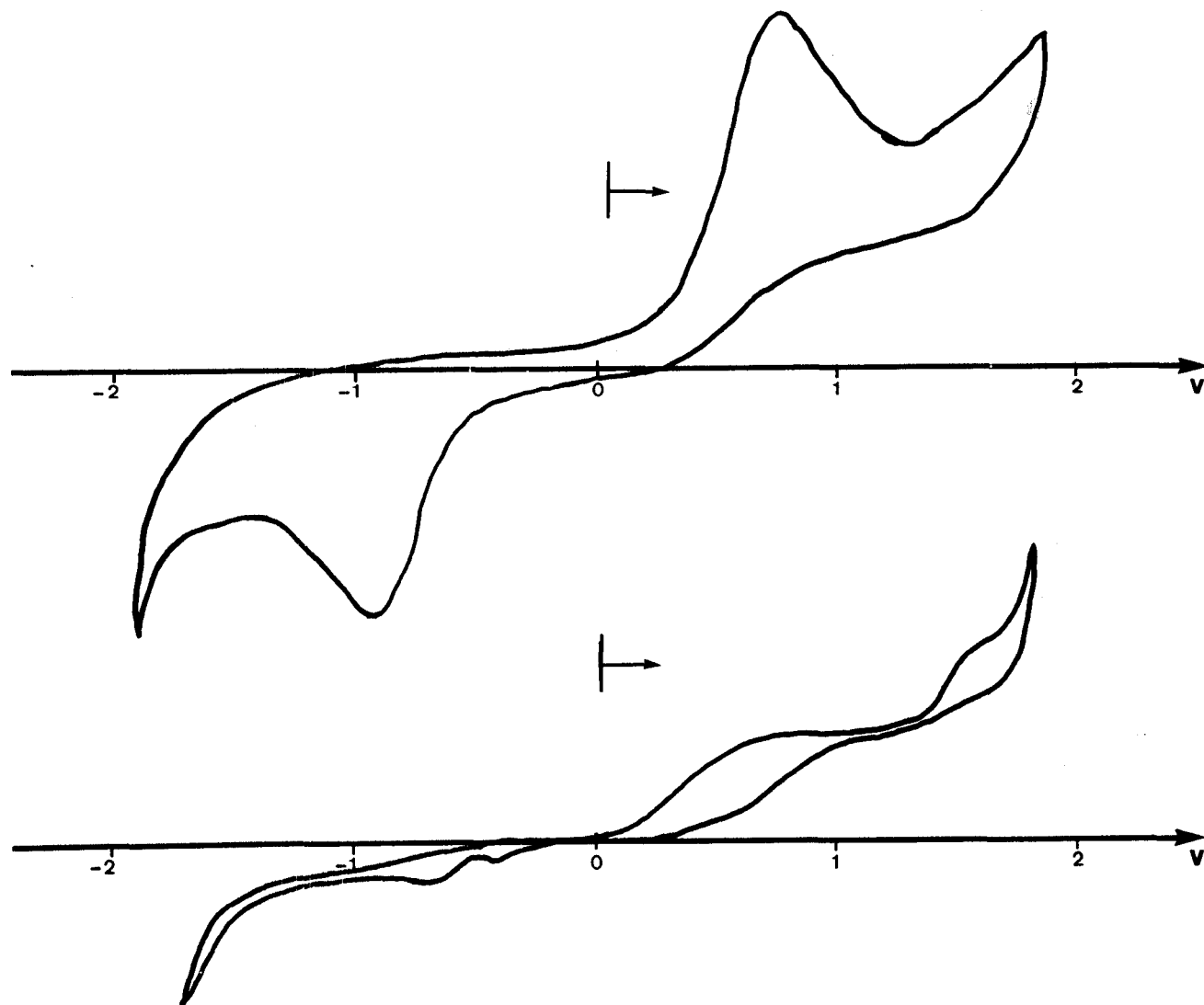


FIGURE 23

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans l'acétone sous atmosphère CO ; NBu_4PF_6 0,05M ; vitesse de balayage 300mV/sec.
- b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}(\text{acac})_3$ dans l'acétone après électolyse (sous CO) à potentiel cathodique -1,3volts Ag/Ag^+ ; électrode en laiton (CuZn) ;vitesse de balayage 300mV/sec.



tion a disparu (fig. 22b, 23b).

Mais au cours de l'électrolyse un dépôt de cuivre est apparu gênant ainsi la coulométrie, et qui a nécessité plusieurs nettoyages des électrodes.

1.2. Tests catalytiques

Après évaporation du solvant, et ajout du terphényle (santotherm) on transfère l'ensemble dans un réacteur sous balayage de $\text{CO} + \text{H}_2$. Les essais sont réalisés en phase liquide en régime dynamique.

Les résultats des tests catalytiques sont présentés dans le tableau suivant :

TABLEAU 18

Propriétés catalytiques du catalyseur $\text{Co}(\text{acac})_3$, e^- , CuZn , CH_3OH

Température ($^{\circ}\text{C}$)	256	254	270	293	267*
Pression (bars)	30	50	30	50	45
TTG CO %	0,4	0,8	1,5	2,53	0,75
$\text{TR}(\text{h}^{-1}) \times 10^2$	0,2	0,4	0,7	1,48	0,39
% S HC	53,5	39,3	61,9	57,0	72,5
% S PO	31,5	53,9	19,2	27,4	24,5
% S CO_2	15,0	6,8	18,9	15,6	3,0
% S MeOH	65,6	74,5	78,9	79,1	96,3
% S EtOH	34,4	25,5	19,8	19,0	3,7

$\text{H}_2/\text{CO}=1$, Débit=6l/h, Temps=2h, régime dynamique.

* $\text{H}_2/\text{CO}=2$

La sélectivité en produits oxygénés atteint 50% avec une conversion de =1%, une augmentation de la pression favorise les produits oxygénés au dé-

triment de CO_2 , par contre une augmentation de la température provoque la formation en hydrocarbures dont le méthane est le produit majoritaire. Un rapport H_2/CO élevé défavorise la réaction du gaz à l'eau donc du CO_2 , mais favorise la méthanation. Le méthanol et l'éthanol forment les produits majoritaires des n alcools.

1.3. Electrosynthèse à potentiel régulé

Cette électrosynthèse a été réalisée en fixant un potentiel constant entre anode (laiton) et cathode (Pt), $\Delta V = V_c - V_a = 30\text{V}$ avec un courant variant entre $0,2 < I(\text{A}) < 1,5$. Une perte de masse de 1,2g a été constatée au bout de 20h d'électrolyse.

Les tests catalytiques ont été effectués en phase gaz, après évaporation du solvant et récupération d'un solide noire contenant Cu-Co-Zn.

1.4. Tests catalytiques

Lors des premiers essais en régime dynamique, la sélectivité en hydrocarbures et CO_2 atteint 80% puis chute progressivement au fur et à mesure du fonctionnement.

Le tableau 19 résume les résultats significatifs obtenus.

TABLEAU 19

Propriétés catalytiques du catalyseur $\text{Co}(\text{acac})_3$, e^- , CuZn, CH_3OH

Température ($^{\circ}\text{C}$)	223	255	252	255*
Pression (bars)	60	40	80	60
TTG CO %	0,16	0,57	0,8	0,81
$\text{TR}(\text{h}^{-1}) \times 10^2$	3,2	7,11	10	8
% S HC	8,9	3,7	17,5	22,4
% S PO	91,1	68,2	47,8	65,3
% S CO_2	-	28,1	34,7	12,3
% S MeOH	91,6	93,3	89,8	85,1
% S EtOH	8,4	6,7	10,2	13,8

 $\text{H}_2/\text{CO}=1$, Débit=7,2l/h, Temps=2h, régime dynamique.* $\text{H}_2/\text{CO}=2$

On constate les mêmes effets des paramètres température et pression sur les propriétés catalytiques que dans le cas précédent.

1.5. Discussion et conclusion

L'analyse des éléments Co-Cu-Zn par microsonde, nous a donné les proportions atomiques et massiques pour les deux catalyseurs étudiés :



	Elément	Co	Cu	Zn	Cu/CO
Cata 1	% atomique	2,913	1,159	0,229	= 0,4
	% massique	12,155	5,160	1,068	
Cata 2	% atomique	2,298	9,002	5,432	= 4
	% massique	6,551	27,551	17,163	

Sans nul doute, l'introduction de cobalt dans le catalyseur favorise la formation des alcools supérieurs en particulier l'éthanol (25%), de même la productivité est améliorée (tableaux 18-19).

De ces tableaux nous déduirons qu'une augmentation de l'activité entraîne une baisse de la sélectivité en produits oxygénés en faveur des hydrocarbures et du CO_2 . Pour un rapport Cu/CO faible la gamme des produits oxygénés s'enrichit en alcools avec une activité et une conversion supérieures à celles obtenues avec $\text{Cu/CO}=4$. Au point de vue sélectivité en hydrocarbures, elle est nettement inférieure pour $\text{Cu/CO}=4$; pour ce même rapport on obtient une bonne sélectivité en produits oxygénés dont le méthanol est le produit majoritaire, ceci s'explique par la faible proportion du cobalt, et on se trouve en présence d'un catalyseur CuZn actif en synthèse de méthanol.

2. Catalyseur pluri-métallique Co-Cu-Cr-Zn (ou Al)

Dans le but d'améliorer la productivité en produits oxygénés (alcools), nous avons envisagé la génération électrochimique de catalyseurs mixtes Co-Cu-Zn enrichis en Cr et en Al.

Compte tenu des difficultés rencontrées pour maintenir le potentiel cathodique imposé fixe, l'électroréduction d'une solution de mélange $\text{M}(\text{acac})_n$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}$) dans un solvant (méthanol, acétone) est effectuée à potentiel régulé ($v=\text{cst}$) à l'aide d'une anode soluble (laiton ou aluminium) sous atmosphère CO/H_2 .

Vu les résultats précédents, nous avons ajusté les paramètres opératoires, ainsi que les rapports Cu/Co/Cr/Zn ou Al de façon à obtenir une bonne sélectivité en produits oxygénés.

2.1. Catalyseur Co-Cu-Cr-Al

Le catalyseur a été préparé par électroréduction d'une solution de $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le méthanol à potentiel régulé

V=35volts avec une anode soluble en Aluminium.

Après évaporation du solvant le conditionnement se fait sous atmosphère de $\text{CO} + \text{H}_2$ en phase gaz dans un réacteur tubulaire avec élévation de température jusqu'à détection de l'activité.

Les propriétés catalytiques de ce catalyseur sont présentées dans le tableau 20.

TABLEAU 20

Propriétés catalytiques du catalyseur

$\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, e^- , Al, CH_3OH ($\text{Cu}/\text{Co}=1,24$)

Température ($^{\circ}\text{C}$)	252	265	282
Pression (bars)	50	70	70
TTG CO %	0,38	0,65	0,96
$\text{TR}(\text{h}^{-1}) \times 10^2$	5,5	10	18
% S HC	35,9	39,5	34,3
% S PO	64,1	60,5	46,0
% S CO_2	-	-	19,7
% S MeOH	90	73,6	71,8
% S EtOH	9,9	26,4	17,8



$\text{H}_2/\text{CO}=1$, Débit=6l/h, Temps=2h, régime dynamique.

La formation du dioxyde de carbone est influencée par la température au détriment des produits oxygénés. Ces derniers qui sont essentiellement des n alcools dont le méthanol est le produit majoritaire.

L'analyse des éléments Co-Cu-Cr-Al par microsonde, nous a donné les proportions atomiques et massiques moyennes suivantes :

Elément	Co	Cu	Cr	Al
% atomique	0,264	0,328	0,541	7,832
% massique	1,133	1,516	2,050	15,406

Le rapport Cu/CO est de 1,24

Un catalyseur semblable au précédent a été préparé dans les mêmes conditions, avec un changement du rapport Cu/CO=0,6.

Le tableau 21 résume les résultats obtenus sur ce type de catalyseur.

TABLEAU 21

Propriétés catalytiques du catalyseur

Co(acac)₃, Cr(acac)₃, Cu(acac)₂, e⁻, Al, CH₃OH (Cu/Co=0,6)

Température (T°C)	240	240	256	256*
TTG CO %	1,02	0,85	0,53	0,87
TR(h ⁻¹)x10 ²	20,2	16,5	13,57	17,3
% S HC	25,67	45,8	44,65	14,08
% S PO	64,31	54,18	46,11	85,91
% S CO ₂	-	-	9,24	-
% S MeOH	92,1	92,04	78,35	67,81
% S EtOH	1,7	3,22	12,91	19,47

P=50bars, H₂/CO=1, Débit=6l/h, Temps=2h, régime dynamique.

* H₂/CO=2,



On peut tirer les mêmes remarques que précédemment, il faut ajouter qu'un rapport H₂/CO=2 défavorise le CO₂ en faveur des produits oxygénés et est en accord avec l'équation stoechiométrique pour la formation de composés oxygénés.

L'analyse par microsonde mène aux résultats suivants :

Elément	Co	Cu	Cr	Al
% atomique	0,461	0,277	1,477	14,555
% massique	1,783	1,158	5,047	25,819

Le rapport Cu/CO est de 0,6

2.2. Catalyseur Co-Cu-Cr-Zn

Cette électrosynthèse s'est effectuée dans l'acétone comme solvant, avec une anode en laiton (Cu64%, Zn36%) à potentiel régulé de $V=100\text{volt}$ sous $\text{Co} + \text{H}_2$. Les essais ont été réalisés en phase gaz, dans un réacteur tubulaire, en régime dynamique.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU 22

Propriétés catalytiques du catalyseur
 $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, e^- , CuZn, acétone

Température ($^{\circ}\text{C}$)	232	268	280	280 ⁽¹⁾	275 ⁽²⁾
TTG CO %	0,53	0,67	1,00	0,75	1,04
$\text{TR}(\text{h}^{-1}) \times 10^2$	15,4	22,04	34,88	17	34,07
% S HC	8,8	22,5	34,3	39,6	87,7
% S PO	91,2	77,5	54,1	60,4	12,3
% S CO_2	-	-	11,6	-	-
% S MeOH	96,4	87,4	87,2	87,5	95,2
% S EtOH	3,6	12,6	12,3	12,5	4,8

$P=50\text{bars}$, $\text{H}_2/\text{CO}=1$, Débit=6l/h, Temps=2h

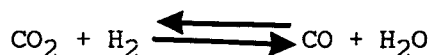
(1) $\text{H}_2/\text{CO}=2$

(2) $\text{H}_2/\text{CO}_2=1$

Lorsque l'activité augmente, la sélectivité en produits oxygénés di-

minue en faveur des hydrocarbures et de CO_2 . Les n alcools sont formés principalement de méthanol, et d'éthanol.

L'essai effectué avec $\text{H}_2/\text{CO}_2=1$, montre qu'il y a formation de CO suivant la réaction du gaz à l'eau.



Les produits formés, lors de cet essai sont majoritairement des hydrocarbures saturés ($\text{CH}_4 > 90\%$). Le méthanol est l'alcool prépondérant synthétisé. Ceci suggère la nécessité de la présence de CO pour la formation d'éthanol, afin de générer la liaison carbone-carbone.

Les proportions atomiques et massiques déterminées par la microsonde sont :

Elément	Co	Cu	Cr	Zn
% atomique	1,374	3,866	0,813	1,749
% massique	5,069	15,352	2,644	7,127

Le rapport Cu/CO est de 2,8

2.3. Discussion et conclusion

D'une manière générale, lorsque l'activité augmente, la sélectivité en produits oxygénés diminue en faveur des hydrocarbures et du CO_2 . Pour un rapport Cu/CO faible la gamme des produits oxygénés s'enrichit en éthanol lorsque l'activité augmente.

L'ajout du chrome apporte une certaine activité et stabilité au système catalytique. Le cobalt est nécessaire pour l'acroissement de la chaîne.

Malgré le faible taux de conversion, les catalyseurs générés par voie électrochimique rejoignent ceux préparés par d'autres voie chimiques (Ziegler,...), à savoir une sélectivité en moyenne de 60% en produits oxygénés dont la coupe molaire est formée de 75% MeOH et 25% EtOH.

Conclusion

L'étude de l'hydrocondensation du monoxyde de carbone sur différents catalyseurs étudiés en homogène et hétérogène, en régime dynamique a été menée dans le but de mettre en évidence l'intérêt de l'apport de l'électrochimie dans la génération d'espèces actives en synthèse d'oléfines légères (Fe-Mg) et en alcools légers (Cu-Zn, Cu-Zn-Co,...).

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

Les informations obtenues au cours de ce travail sur le catalyseur à base de "Cu-Zn" généré par voie chimique (slurry) ou électrochimique pour la synthèse sélective du méthanol ont permis de définir des conditions opératoires susceptibles d'être appliquées industriellement (80).

La performance de l'électrochimie dans les réactions de F.T., nous a incité à étendre nos recherches, à savoir la possibilité d'utiliser des molécules en C_1 (méthanol, formiate) pour l'obtention de grands intermédiaires. La 2ème partie sera consacrée à cette étude.

DEUXIEME PARTIE

VALORISATION DES MOLECULES EN C₁,C₂

(METHANOL, FORMIATE DE METHYLE)

Introduction et rappels bibliographiques

Au cours de la dernière décennie la catalyse hétérogène comme la catalyse homogène ont permis une extension importante de leurs champs d'application en synthèse de combustibles fluides et de grands intermédiaires à partir des molécules en C_1 et C_2 (Ex. CH_3OH , HCO_2CH_3 ...).

Le méthanol fait partie des molécules monocarbonées qui présentent une grande importance actuelle. Sa production aujourd'hui est de 21 millions de t/an alors que la demande actuelle n'est que de 12 millions de t/an (81). Cette surcapacité avec un prix en baisse du méthanol (600F/T) impliquent une potentialité future en tant que matière première et carburant.

Récemment, plusieurs travaux ont été orientés, à partir du méthanol, vers :

- La synthèse d'un carburant riche en aromatiques et isoalcane (procédé Mobil) (83,84) par passage du méthanol sur une zéolithe particulière (ZSM5).

- La synthèse d'oléfines légères par transformation du méthanol sur catalyseurs zéolithiques (85,86).

- La synthèse d'intermédiaires ou de composés à haute valeur ajoutée (fig.24) (87).

Parmi les nombreuses voies explorées à partir du méthanol celle du formiate de méthyle qui peut être synthétisé aussi à partir d'autres composés (fig.25) (88), présente un intérêt particulier.

Le formiate de méthyle peut en effet être considéré comme un réservoir potentiel de méthanol et de CO , et à ce titre est susceptible dans l'avenir, comme le méthanol, de jouer un rôle important.

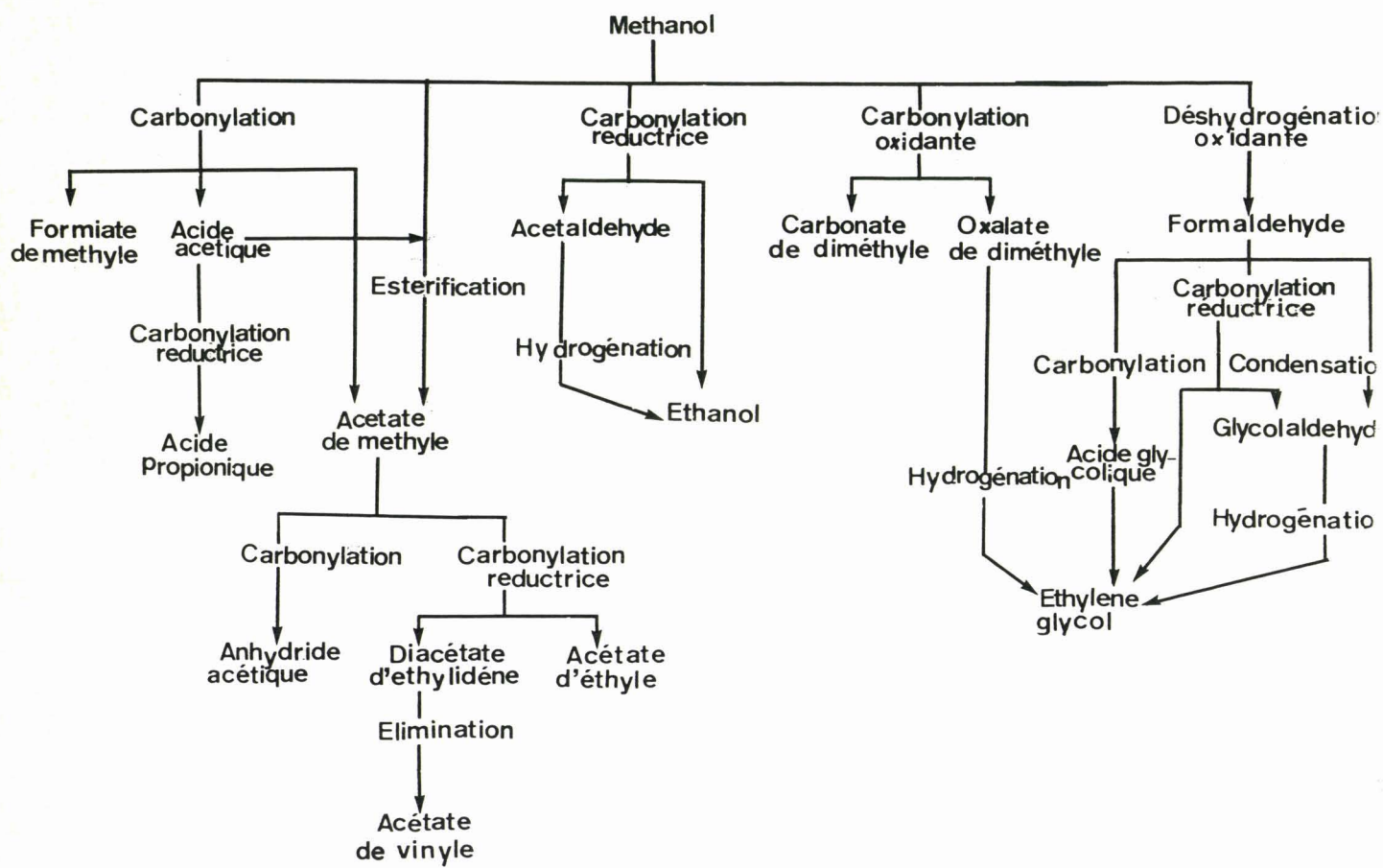


FIGURE 24

Synthèses à partir du méthanol



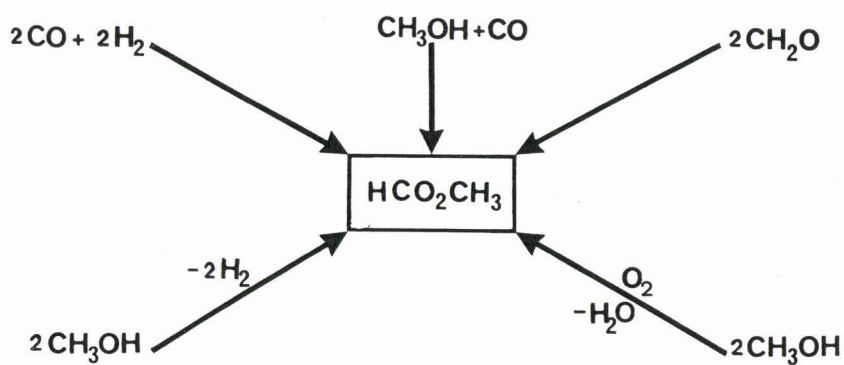


FIGURE 25

Différentes synthèses du formiate de méthyle

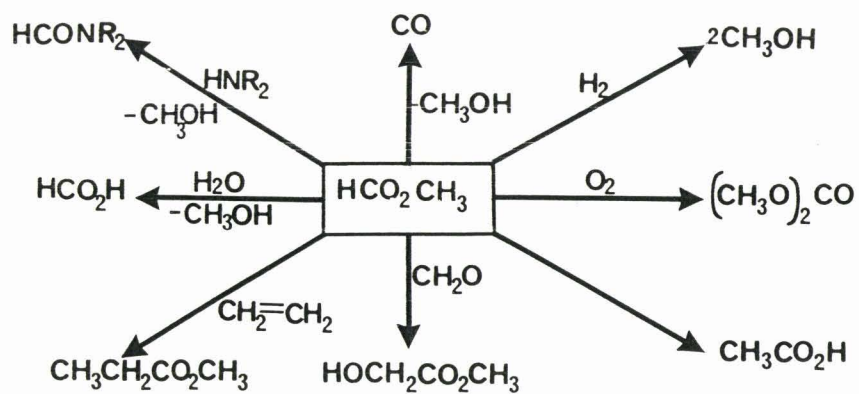


FIGURE 26

Synthèse à partir du formiate de méthyle

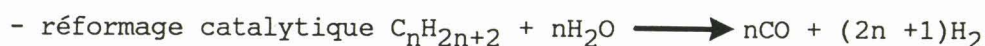


comme matières premières de grands intermédiaires, et de spécialités chimiques, particulièrement dans le domaine de la chimie fine (fig.26).

Récemment, notre laboratoire s'est orienté vers ce type de synthèse à partir du formiate de méthyle pour synthétiser l'acétaldéhyde, l'acide acétique, et aussi pour obtenir un monoxyde de carbone de haute pureté par réaction de décarbonylation (88,89).

Le monoxyde de carbone d'une haute pureté est nécessaire pour toute réaction de carbonylation, et à la synthèse "oxo". Par exemple l'acide acétique est produit par réaction du méthanol et CO (procédé Monsanto), synthèse de l'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle (procédé Eastman-Kodak).

Il faut rappeler que le CO utilisé usuellement est obtenu par séparation cryogénique, à partir du gaz de synthèse (CO, H_2) produit par (90) :



- réformage autothermique (BASF ; Texaco, Schell).



- procédé de gazéification "oxyvapo-gazéification" (Winkler, Luigi, Texaco, BGC, Schell-Koppers...)

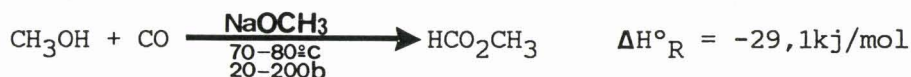


Notre idée est donc portée sur la recherche d'un procédé moins onéreux que les précédents pour la synthèse d'un monoxyde de carbone pur, en utilisant le méthanol, et les gaz d'aciérie (exempté de CO_2), comme matières premières.

CHAPITRE I
SYNTHESE DU FORMIATE DE METHYLE

1. Introduction

Comme le montre la figure 25 plusieurs voies sont utilisées pour la synthèse du formiate de méthyle. Une des voies les plus anciennes et qui est utilisées actuellement est la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur basique (Ex. NaOCH_3) suivant la réaction :



Cette voie de synthèse a été revendiqué par BASF en 1925 (91) pour produire l'acide formique.

Cette catalyse, comme au méthylate de sodium, a fait l'objet d'une transposition électrochimique, soit par électrolyse du méthanol à l'aide des électrodes appropriées (Mg), soit par des catalyseurs à base de CuZn générés par voie électrochimique.

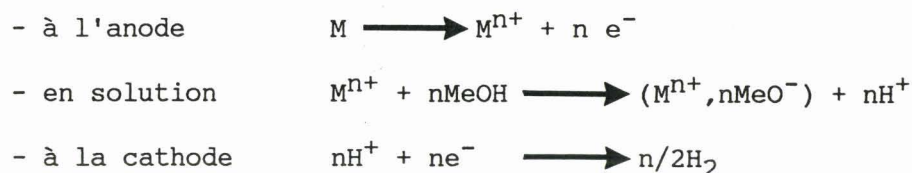
Par voie de carbonylation du méthanol, nous utiliserons les gaz d'aciérie exemptés de CO_2 car celui-ci forme avec l'alcoolate un carbonate et inhibe la carbonylation cet aspect néfaste fera d'ailleurs l'objet d'une étude ultérieure.

2. Electrolyse du méthanol

La méthode la plus rationnelle consiste à opérer à potentiel contrôlé. Le potentiel de l'électrode de travail est fixé à une valeur choisie. On peut aussi effectuer l'électrolyse à intensité constante, en imposant une ddp constante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Plusieurs anodes ont été testées : Cu, Fe, Zn, Mg. La cathode étant constituée de Pt.

Les réactions électrochimiques probables :



L'électrolyse est effectuée, soit dans une cellule électrochimique à compartiments séparés, ou non, sous atmosphère N_2 .

3. Résultats et discussion

Pour cette électrolyse, plusieurs métaux ont été testés, les essais catalytiques sont effectués dans des conditions analogues à celles effectuées avec CH_3ONa (BASF), à savoir :

$70 < T < 80^\circ C$; $20 < P < 60 \text{ bars}$; $[CH_3O^-] = 1 \text{ à } 2\%$ en poids.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU 23

L'effet de l'anode sur l'électrolyse et la carbonylation du méthanol

anode soluble utilisée	% conversion	Sélectivité		
		HCO_2CH_3	$(CH_3)_2CO$	CH_4
Pt*	2,2	23,5	5	70,5
Cu	1,2	96,2	3,2	0,5
Fe	1,2	96,6	-	0,2
Zu	3,6	98,2	-	0,6
Mg	34,3	98,1	0,9	0,8

Electrolyse à 30volts pendant 4h, $P_{CO} = 40 \text{ bars}$, $T^\circ C = 80^\circ C$, cathode = Pt

*essai effectué dans un réacteur électrochimique sous pression CO .

Nous observons que le Magnésium (Mg) qui a un pouvoir réducteur supérieur aux autres métaux, conduit à des résultats analogues à ceux obtenus avec CH_3ONa .

Dans le cas des anodes en (Zn, Mg), nous avons obtenus après évaporation du méthanol et séchage, une poudre blanche et par spectroscopie infrarouge nous avons mis en évidence les bandes de vibrations correspondant à

ν_{C-O} et ν_{M-O} (stretchings) des méthoxides (1061cm^{-1} ; 560cm^{-1}) pour Zn et ($1036,5\text{cm}^{-1}$; $512,2\text{cm}^{-1}$) pour Mg.

La constante d'équilibre pour la formation de l'alcoolate de Zn est largement positive ($2\text{Zn}^{2+} + 3\text{OR}^- \longrightarrow \text{Zn}_2(\text{OR})_3$, $K=10^{12,1}$) d'où la stabilité de l'alcoolate dans le milieu, et ceci explique les faibles résultats obtenus avec le zinc (92).

Comme notre objectif est de valoriser les gaz d'acierie dont l'analyse donne la composition suivante :

CO	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂
75 - 80%	13 - 15%	2%	0,2 - 0,3%	8 - 9%

Nous avons donc étudié l'influence de la composition des gaz sur la formation du formiate de méthyle. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 24

TABEAU 24

Influence de la composition des gaz sur la carbonylation
du méthanol en formiate de méthyle

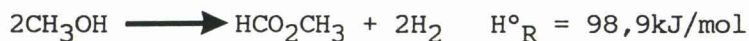
Composition du mélange				% conversion	% S HCO ₂ CH ₃
CO	CO ₂	H ₂	O ₂		
100%	-	-	-	34,36	98,1
96%	-	-	4%	24	99
86%	-	10%	4%	25,76	99
90%	-	10%	-	29,2	98,5
78%	22%	-	-	<1%	-

P totale=40-50bars, T=80°C, anode en Mg, électrolyse à V=30volts

Le dioxyde de carbone inhibe la réaction de carbonylation car forme avec l'alcoolate un carbonate d'alkyle de Magnésium type : $\text{Mg}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3)_2$ méthyle carbonate de magnésium, caractérisé par IR(1669cm^{-1} , 1349cm^{-1}).

4. Déshydrogénation du méthanol

Le méthanol peut être converti en formiate de méthyle par une deshydrogénation oxydante selon :



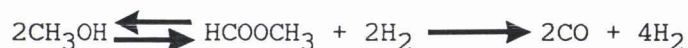
Plusieurs catalyseurs à base de cuivre ont été revendiqués pour cette synthèse (93, 94, 95, 96).

L'électrosynthèse d'un catalyseur à base de cuivre a été effectuée dans le méthanol, après une étude voltampérométrique cyclique. (fig.27a) l'électroréduction s'est effectuée à potentiel imposé $-1,35\text{V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ la quantité d'électricité consommée correspond à $2F/\text{Zn}$ (fig.27b).

Les essais, effectués après transfert de la solution électroréduite dans le réacteur, à 190°C à pression atmosphérique N_2 , ont donné la production de HCO_2CH_3 ; CO , CO_2 , H_2 et CH_4 . La conversion est de 10 à 15% avec une sélectivité en HCO_2CH_3 de 50%.

L'apparition de CO_2 et H_2 peut être attribué au vapocraquage du méthanol (en présence d'eau adsorbée sur la surface), ou à la réaction du gaz à l'eau. (H_2 provient aussi de la deshydratation).

La formation du formiate de méthyle est probablement limitée par un équilibre et par sa décomposition en CO suivant :



Récemment, plusieurs mécanismes ont été proposés (93, 94) le plus probable est celui où l'intermédiaire est un hémiacétal de type $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$. Cet intermédiaire est aussi postulé dans la réaction de dimérisation du formaldéhyde en formiate de méthyle (réaction Tischenko) catalysée aussi par "CuZn" (97).

Mécanisme proposé (93)

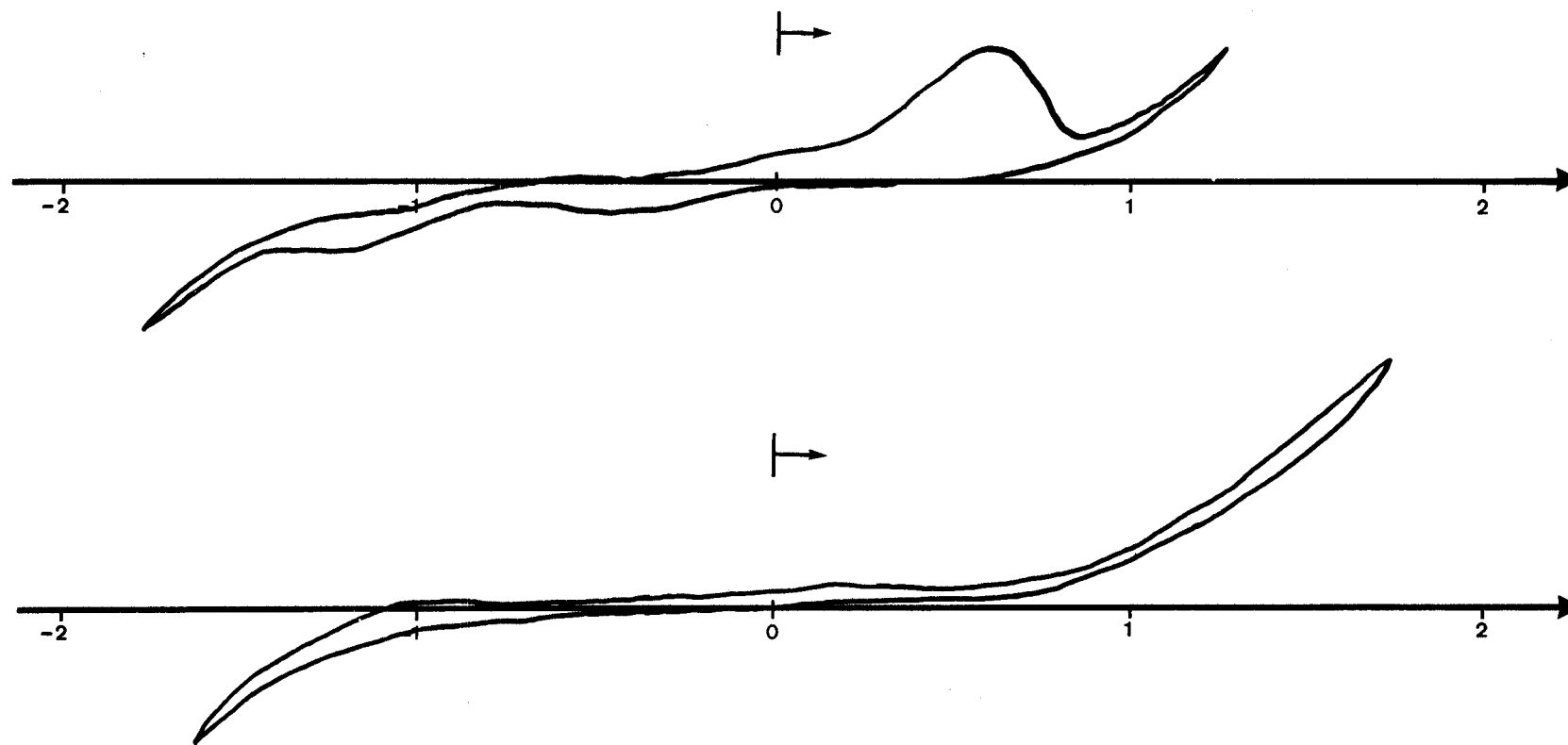
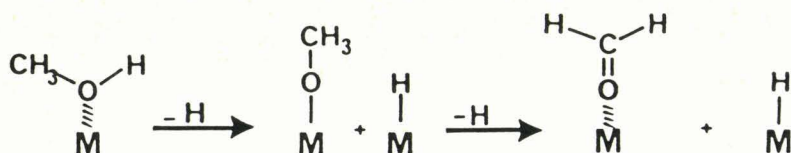


FIGURE 27

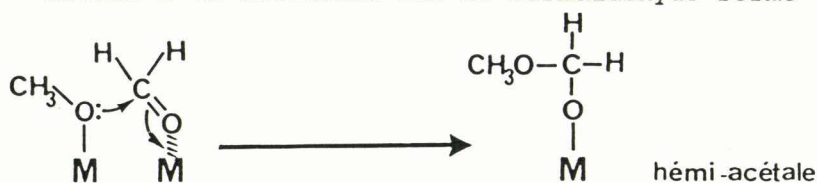
- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans le méthanol sous N_2 ; NBu_4PF_6 $0,05 \text{M}$; vitesse de balayage 100mV/sec .
- b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le méthanol après électrolyse sous N_2 à potentiel imposé de $-1,35 \text{V/Ag/Ag}^+$, vitesse de balayage 100mV/sec ; anode en Zn.



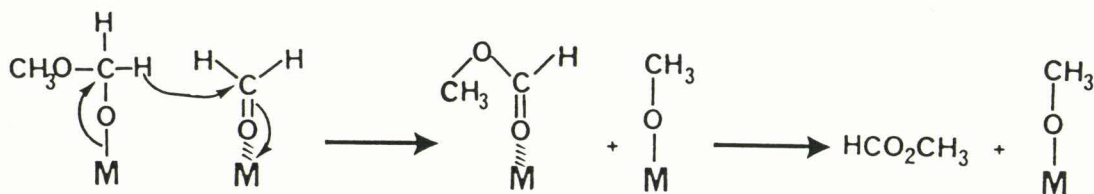
- formation de formaldéhyde



- action d'un méthoxide sur le formaldéhyde formé



- transformation d'hémiacétal en ester



5. Conclusion

Les meilleurs résultats ont été fournis par coulométrie à potentiel régulé ($V_e - V_a = 30$ volts), l'intensité variant entre 50 à 70 mA, les électrodes étant respectivement en platine (cathode) et magnésium (anode). La conversion est de 35% avec une sélectivité de 98% en formiate de méthyle ($T = 80^\circ$, $P = 40$ bars CO , $[\text{CH}_3\text{O}^-] = 1$ à 2% en poids).

Il y aura lieu de prévoir soit une purification du gaz d'acierie de façon à se débarrasser du CO_2 qui a un effet néfaste sur la catalyse (formation de carbonate). Dans le cas contraire ou la présence de CO_2 s'imposerait, il serait nécessaire de trouver un processus permettant de détruire le carbonate formé : c'est à quoi nous nous attacherons dans un prochain chapitre.

CHAPITRE II

SYNTHESE DE MONOXYDE DE CARBONE PUR

A PARTIR DU FORMIATE DE METHYLE

1. Introduction

Une des futures utilisations du formiate de méthyle est la synthèse des composés en C_1 notamment le méthanol et CO purs, par réaction de décomposition :



Récemment, plusieurs travaux ont été consacrés à cette voie de synthèse, on note particulièrement ceux de MGC (89). L'originalité de son procédé est de fournir les deux gaz séparés à savoir CO, et H_2 suivant :



Pour notre part nous avons tenté de mettre en oeuvre un catalyseur bimétallique à base de "Cu-Zn" actif en synthèse de méthanol, pour la synthèse d'un monoxyde par décarbonylation de HCO_2CH_3 .

3. Catalyse par le système "Cu-Zn"

2.1. Généré par voie chimique

Le catalyseur a été préparé par voie organométallique semblable à celle utilisée pour "Cu-Zn" type Ziegler pour la synthèse du méthanol (1ère partie du chapitre II).

Le tableau 25 résume les résultats obtenus en phase liquide (o.ter-phényle comme solvant) et en régime statique.

TABLEAU 25

Décarbonylation du formiate de méthyle en phase liquide
en régime statique

T°C	P(bars)	gaz	temps(mn)	TTU %	%S MeOH
220	74	H ₂	64	8,5	28
225	79	H ₂	25	24,4	46,7
213	76	H ₂	30	23,8	70,1
202	80	H ₂	126	25,9	52,6
223	88	N ₂	30	2,3	7,1
226	86	CO	30	6,0	80,1
224	70	CO	60	19,2	96,4
202	71	CO	120	16,5	97,9

- sous hydrogène, une augmentation de température défavorise la formation du méthanol et favorise l'obtention de CO, CO₂ et du méthane comme produit majoritaire des hydrocarbures.

- en présence de CO, on a une bonne sélectivité en méthanol.

2.2. Généré par voie électrochimique

Pour éviter les problèmes rencontrés avec l'orthoterphényle et l'alkylzinc, nous avons procédé à une électrosynthèse du système "Cu-Zn" analogue à celui utilisé pour l'hydrocondensation de CO.

2.2.1. Electrosynthèse

La voltampérométrie cyclique d'une solution Cu(acac)₂ dans le formiate de méthyle, et celle de l'électroréduction de cette solution à $V_{imp} = -1,6 \text{ Ag/Ag}^+$ (anode en Zn), sont présentées dans les figures (20b) (1ère partie, chapitre II).

La quantité d'électricité consommée correspond à $2F/\text{Zn}$.

2.2.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus par cette voie sont présentés dans le tableau 26.

TABLEAU 26

Influence de la température sur la décomposition de
 HCO_2CH_3

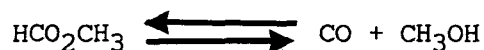
T°C	%Conversion	Sélectivités		
		CO	CO ₂	CH ₄
215	50,75	96,14	3,83	0,04
197	75,4	98,5	1,5	
193	52,13	98,7	1,3	"
170	26,06	99,3	0,7	-
110	1,36	100	-	-

PCO=5 bars, temps=15h, régime statique

Les seuls produits issus de la décomposition du formiate de méthyle sont : MeOH, CO, CO₂ et CH₄.

De ce tableau il ressort qu'une élévation de température conduit à la formation de méthanol et de CO. Au delà de 200°C le CO₂ et CH₄ commencent à apparaître.

Au fur et à mesure du temps de la réaction, la formation du méthanol (équivalente à celle de CO) cesse de croître, tandis que le taux de transformation globale du formiate de méthyle continue à croître (fig.28) on peut en déduire que la décarbonylation du HCO_2CH_3 est limitée par l'équilibre suivant :



et on peut avoir la décomposition suivante :



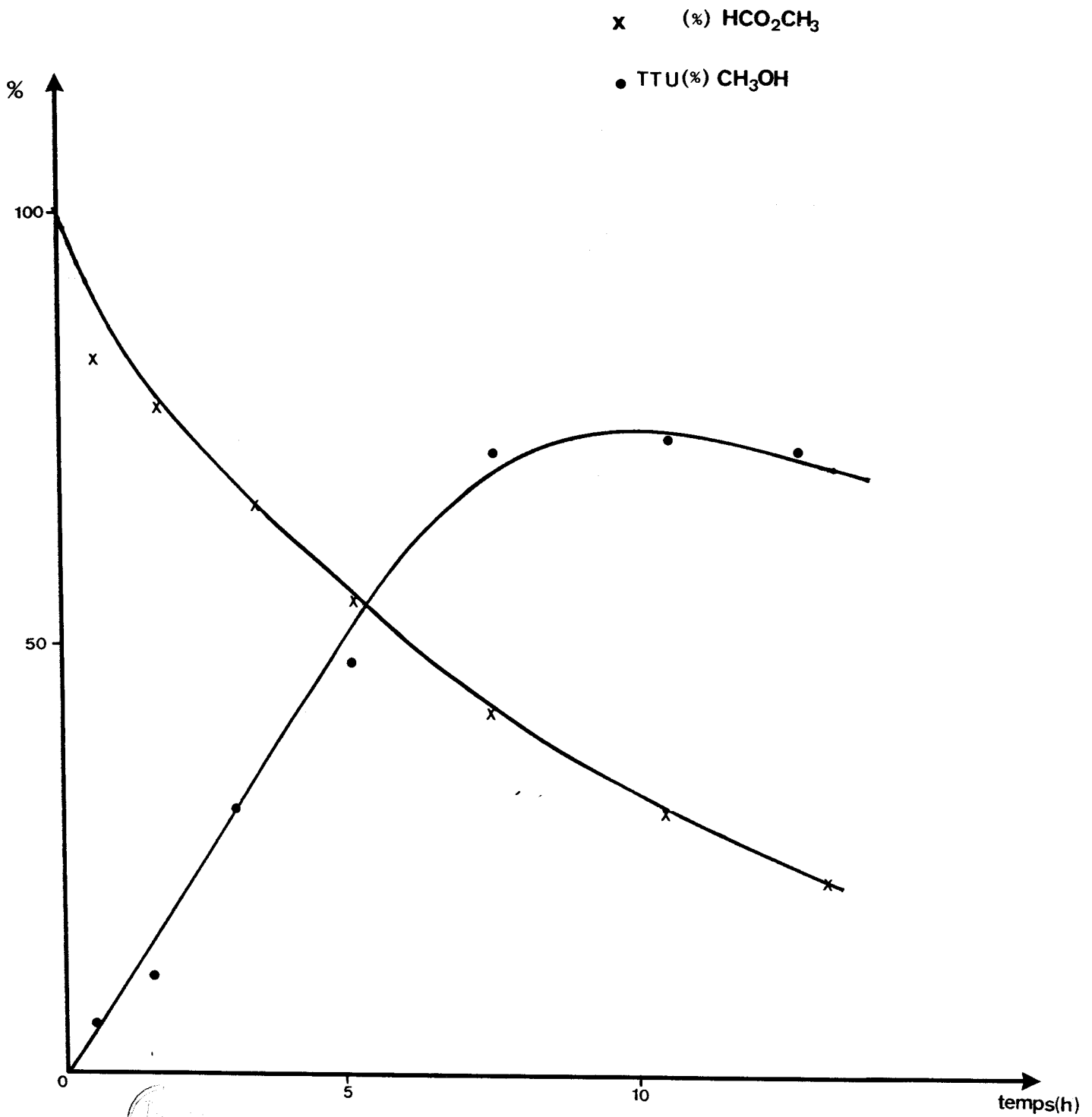


FIGURE 28

TTU % CH_3OH et conversion de HCO_2CH_3 en fonction du temps

$\text{PCO}=20$ bars ; $T=190^\circ\text{C}$; régime statique

ou



L'effet de synergie qui existe entre le cuivre et le zinc est particulièrement marqué lorsqu'on remplace le zinc par l'Aluminium, ce que montre le tableau suivant :

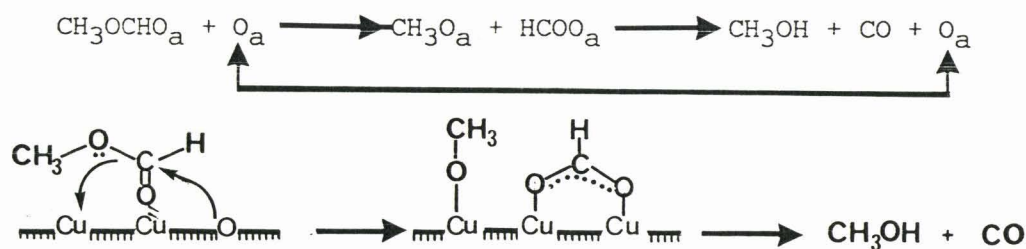
TABLEAU 27

Influence du couple catalytique

Système	T°C	durée (h)	TTG %
Cu-Zn	215	6	28,5
Cu-Al	215	14	10,21

L'analyse spectroscopique par SPX (ESCA) du catalyseur "Cu-Zn" a révélé des renseignements semblables à ceux obtenus pour le catalyseur "Cu-Zn" actif en synthèse de méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, à savoir que le cuivre est à l'état Cu^{I} caractérisé par le pic $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ et le pic Auger ($\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$), et que le zinc est au degré II.

Le mécanisme proposé est identique à celui de SEXTON et Col (98), qui suggère une attaque nucléophile d'un oxygène de surface sur le groupe formyle du formiate pour donner un méthoxy et un formiate et par désorption nous formons le méthanol et le CO.



3. Conclusion

Les sélectivités en méthanol, et en monoxyde de carbone sont très intéressantes $S > 98\%$, le reste étant constitué de CO_2 (1 à 2%) et de méthane $< 0,5\%$.

La combinaison de la carbonylation du méthanol (ou deshydrogéné-

tion) avec la décomposition du formiate de méthyle peut être utilisée pour développer un procédé de séparation de l'hydrogène et de synthèse de monoxyde de carbone pur (fig.29).

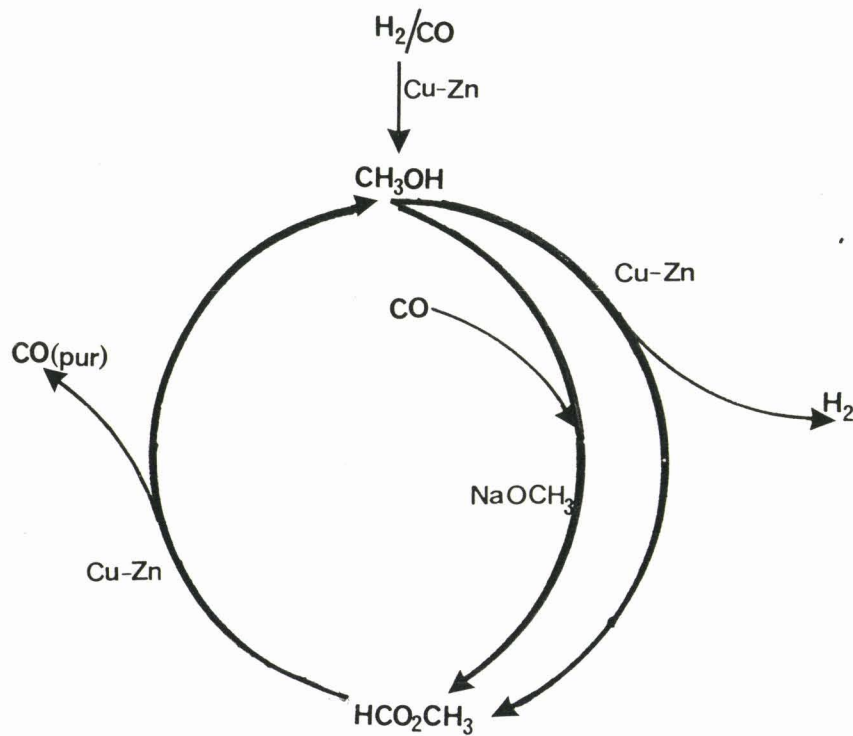


FIGURE 29

Synthèse et séparation d'hydrogène et de monoxyde de carbone pur



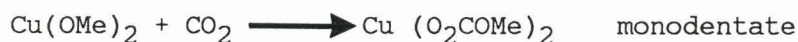
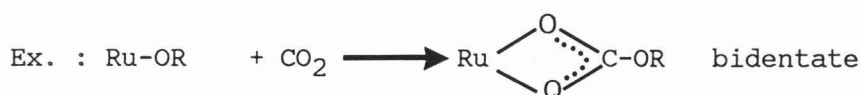
CHAPITRE III

ACTIVATION DES CARBONATES D'ALKYLE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :
CONTRIBUTION A LA SYNTHÈSE DU FORMIATE DE METHYLE

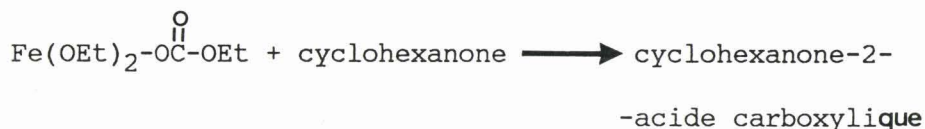
1. Introduction

Les réactions d'insertion et de désinsertion de CO_2 dans les composés organométalliques, notamment dans la formation des carbonates mixtes, présentent une des voies les plus utilisées pour valoriser le dioxyde de carbone (99, 100, 101), exemple :

- synthèse des complexes de monoalkylcarbonate de métaux de transition :



- carboxylation des cétones en présence de Fe(OEt)_3

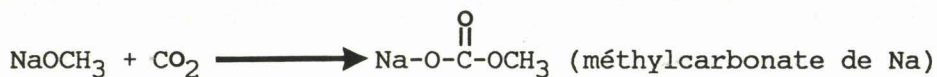


- synthèse de complexes de diméthylamines des métaux de transition



Lors des réactions de carbonylation avec les gaz d'acierie contenant du CO_2 et en présence de NaOCH_3 (ou $\text{Mg(OCH}_3)_2$), nous nous sommes aperçus que le CO_2 favorise la dissolution de l'alcoolate de Mg par contre forme un produit insoluble avec NaOCH_3 dans le méthanol.

L'analyse spectroscopique I.R. nous a confirmé la formation d'un méthylcarbonate de Mg (ou Na) (102) qui inhibe la formation du formiate de méthyle (chapitre I).



Notre objectif dans ce chapitre a donc consisté à essayer de valoriser ces carbonates formés afin de générer l'alcoolate qui peut être recyclé, ou de synthétiser d'autres produits intéressants.

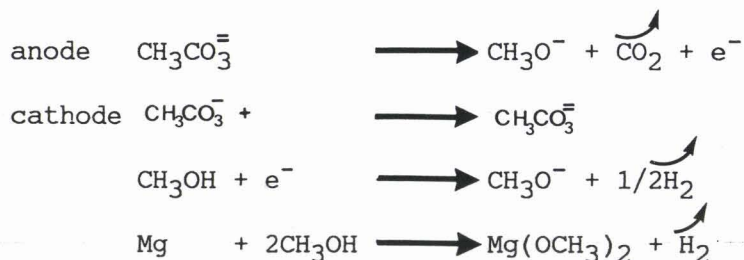
2. Electrolyse à potentiel imposé

L'électrolyse d'une solution de méthylcarbonate de Mg(ou Na) dans le méthanol est effectuée dans une cellule électrochimique à compartiments non séparés, le potentiel imposé est -1,2 volt (Ag/Ag^+) (fig.30a,b). Les électrodes utilisées sont Pt/Pt.

Au fur et à mesure du passage du courant nous avons constaté la formation de CO_2 et H_2 .

Cette constatation nous a amené à réaliser l'électrolyse dans une cellule à compartiments séparés pour bien comprendre ce qui se passe au niveau des compartiments anodique et cathodique.

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé ou régulé d'une solution de carbonate mixte dans le méthanol, nous avons détecté le CO_2 dans le compartiment anodique et l'hydrogène dans le compartiment cathodique (fig.31). De cette figure nous déduisons que la vitesse de décarboxylation est supérieure à la formation d'hydrogène. Une faible quantité d'hydrogène peut provenir de l'électrolyse du MeOH. Les réactions électrochimiques probables sont :



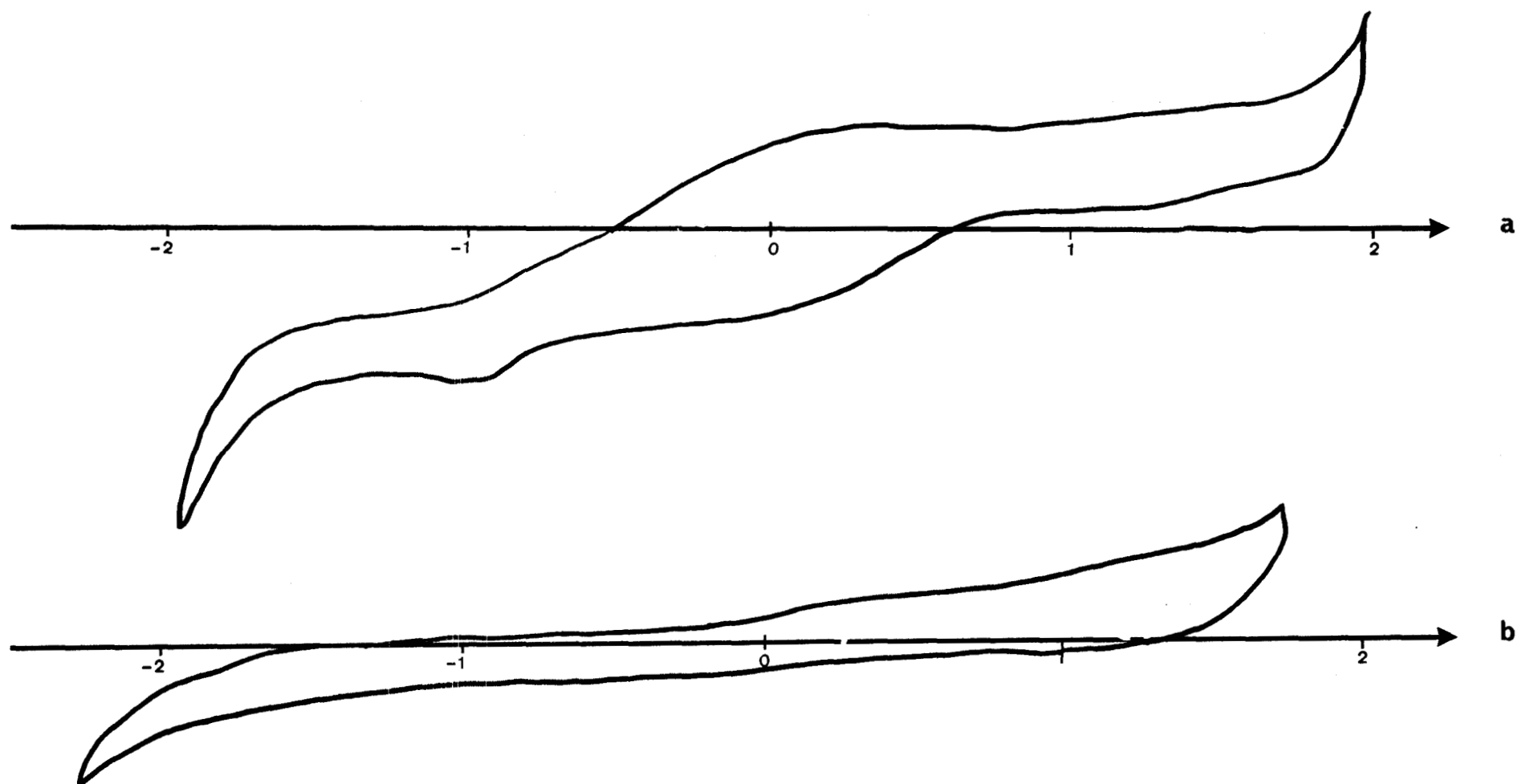


FIGURE 30

- a) Voltampérométrie cyclique de $\text{Mg}(-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_3)_2$ dans le carbonate de propylène sous CO/H_2 ; NBu_4PF_6 0,05M ; vitesse de balayage 100mV/sec.
- b) Voltampérométrie cyclique de $\text{Mg}(-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_3)_2$ dans le carbonate de propylène après électrolyse sous CO/H_2 à potentiel imposé de $-1,2\text{V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$; vitesse de balayage 100mV/sec ; électrode en Pt.



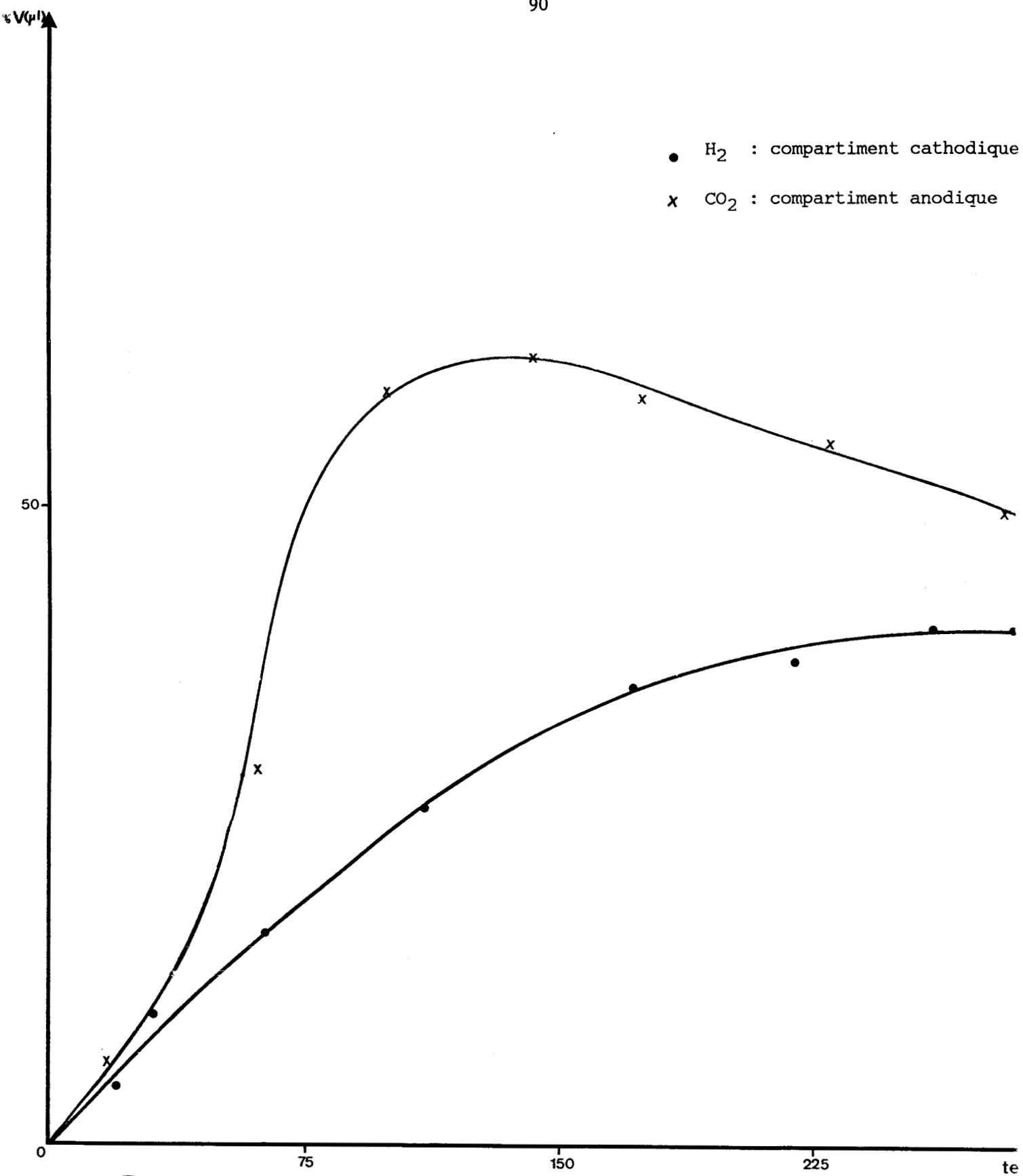


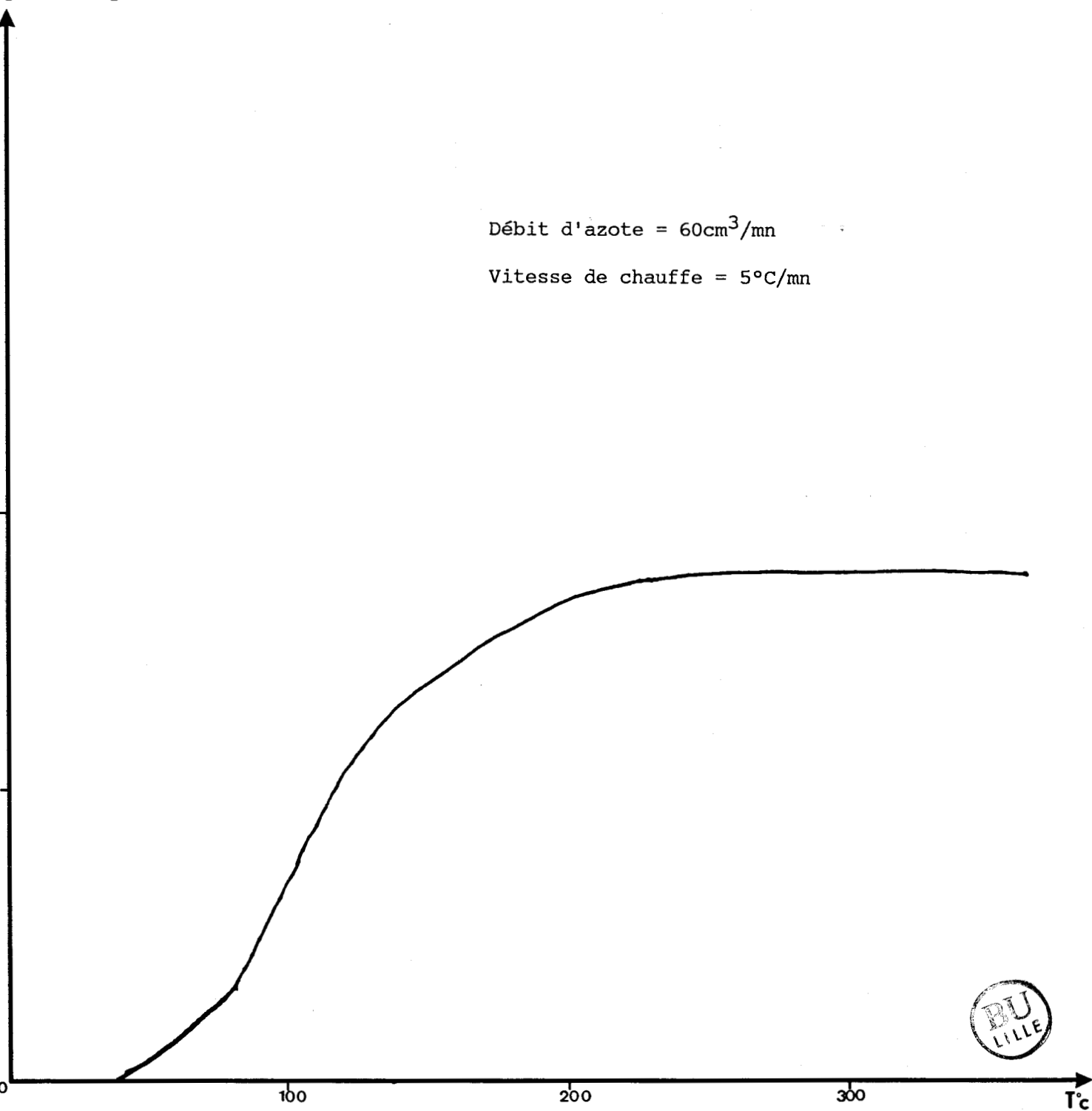
FIGURE 31

Analyse de la phase gaz des compartiments anodique et cathodique
 lors de l'électrolyse des carbonates en fonction du temps

$$\% V(\mu l) = f(t(mn))$$



perte de poids

Débit d'azote = $60\text{cm}^3/\text{mn}$ Vitesse de chauffe = $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ FIGURE 32

Courbe de décomposition thermique de méthylcarbonate de magnésium

Des essais à blanc ont été réalisés en présence de carbonate d'alkyle (2% en poids) dans 25cm³ de méthanol sans électroréduction, par chauffage, puis charge du réacteur avec CO. Ces essais n'ont pas donné de transformation du méthanol en formiate de méthyle.

Les résultats obtenus après transfert dans le réacteur d'une solution électroréduite (contenue dans la cellule à compartiments séparés ou non), sont comparables à ceux obtenus avec [NaOCH₃] pour la synthèse du formiate de méthyle dans les conditions opératoires T=80°C, Pco=30-45bar, [CH₃O⁻]=1 à 2% en poids, avec une conversion de 25% et une sélectivité en formiate de 98%.

3. Electrolyse à potentiel régulé, ou à intensité constante

Le méthylcarbonate de Mg(ou Na) solubilisé dans le méthanol est introduit sous azote dans un réacteur électrochimique. On effectue l'électrolyse à potentiel régulé Vc-Va=30volts, ou à intensité constante 200mA<I<800mA à la température ambiante (20°C).

Au cours de passage de courant, la pression interne dans le réacteur augmente. L'analyse de la phase gaz montre qu'elle contient du CO₂, H₂ et peu de CH₄, CO. On balaye le réacteur avec un courant d'azote pour entraîner le reste de CO₂, puis on se met dans les conditions de la réaction de carbonylation à savoir 15<Pco<40bars, 80<T°C<90°C avec des conversions et sélectivités comparables à celles obtenues avec NaOCH₃ (25<TTG<30%, 95<S<98%).

L'étude de la décomposition thermique du méthylcarbonate de Mg est effectuée sous courant d'azote avec une montée en température linéaire 5°C/mn (fig.32). L'alkylcarbonate se décompose en une seule étape vers 60°C par une décarboxylation. Cette décarboxylation sera plus facile à réaliser industriellement par électrolyse que par une décomposition thermique qui nécessite de l'énergie et de la matière (perte des produits par évaporation et

entraînement).

4. Conclusion

Par électrolyse nous avons réussi à valoriser les carbonates mixtes issus de la carbonylation avec des gaz contenant du CO_2 . Cela nous a permis le recyclage de l'alcoolate et la récupération de CO_2 .

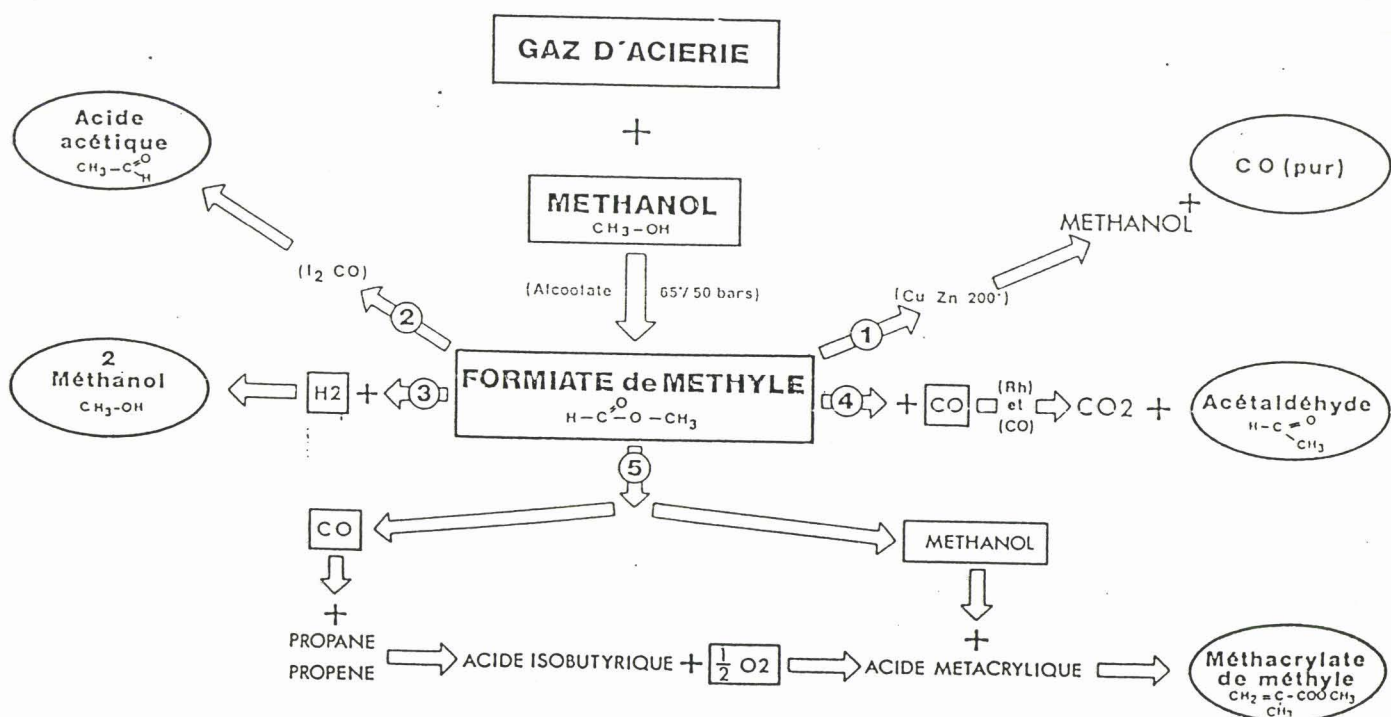
Ainsi, les formiates, les alkylcarbonates et les complexes du CO_2 constituent des points de jonction entre les chimies du CO et du CO_2 . La valorisation de ce dernier est d'un intérêt majeur vu son abondance dans la nature (carbonates), et son insertion dans les complexes organométalliques (alkylcarbonates). Leurs activations biologiques, chimiques, électrochimiques et photochimiques (103, 104) permettent une bonne valorisation des oxydes de carbone et de leurs dérivés simples.

Conclusion

Le travail réalisé en vue de la valorisation des molécules en C_1 en catalyse homogène nous a donné des résultats prometteurs.

Lors de cette étude, nous nous sommes tout d'abord attachés à la synthèse du formiate de méthyle par électrolyse du méthanol. Les résultats obtenus en comparaison avec la catalyse au $NaOCH_3$ étaient sensiblement identiques tant au point de vue conversion que du point de vue sélectivité. Ensuite nous nous sommes intéressés à la synthèse du monoxyde de carbone pur par décarbonylation du formiate de méthyle sur un catalyseur $CuZn$ généré par voie électrochimique. Le monoxyde de carbone est d'une pureté de 98%.

L'alkylcarbonate formé par réaction de CO_2 (gaz d'acierie) sur l'alcoolate ($NaOCH_3$, $Mg(OCH_3)_2$) a été valorisé par une électrolyse permettant ainsi de générer l'alcoolate pour le recycler. Ceci nous a permis une bonne valorisation des gaz d'acierie. Dans notre laboratoire d'autres voies seront explorées à partir du formiate de méthyle comme le montre le schéma suivant :



CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons donc mis en évidence la possibilité de générer par voie électrochimique des catalyseurs bimétalliques sélectifs en synthèse d'oléfines légères (Fe-Mg) et des catalyseurs bi et pluri-métalliques (Cu-Zn, Cu-Zn-Co, Cu-Co-Cr-Zn ou Al) sélectifs en alcools légers (méthanol, éthanol) à partir de gaz de synthèse (CO , H_2).

En présence des premiers catalyseurs préparés (Fe-Mg), nous avons déterminé les produits primaires de la réaction, l'influence des paramètres réactionnels sur la formation des produits, et étudié quelques réactions secondaires mettant en jeu l'éthylène ou le gaz carbonique. Les informations obtenues ont permis de définir les conditions opératoires optimales et de postuler ou confirmer les mécanismes rendant compte de toutes nos observations.

Les résultats obtenus, sous pression dans des conditions statiques et dynamiques, montrent une répartition étroite d'hydrocarbures légers, composée de méthane (35%) et d'oléfines (70 à 80% dans la coupe $\text{C}_2\text{-C}_4$).

Pour la synthèse d'alcools légers, l'étude effectuée sur les clusters (Fe-Rh) a mis en évidence l'influence du support sur l'orientation de la réaction d'hydrocondensation du CO vers méthanol (99%) (MgO) vers méthanol (75%) et éthanol (25%) (SiO_2).

Nos travaux se sont poursuivis sur des catalyseurs à base de métaux de transition (Cu-Co-Cr) générés par voie électrochimique.

Cependant les résultats encourageant obtenus lors des tests catalytiques sur les catalyseurs CuZn ont donné une bonne sélectivité en méthanol (99%), de même pour les catalyseurs (Co,Cu,Zn,Cr) qui donnent une sélectivité en produits oxygénés de 60% dont le méthanol (75%) et l'éthanol (20 à 25%).

En outre, nous avons montré par analyse spectroscopique (E.S.C.A), que le Fer déficitaire en électron (Fe^{2+}) est probablement l'espèce active dans la synthèse d'oléfines, de même que le Cu^+ dans la synthèse du méthanol à partir de $\text{CO}+\text{H}_2$. Les manipulations réalisées avec l'éthylène montrent

que, outre une réaction classique d'incorporation à la chimie ex ($\text{CO} + \text{H}_2$), des espèces carbonées superficielles provenant du craquage de l'oléfines peuvent conduire, non seulement au méthane, mais également participer à la croissance de chaîne.

La dernière partie de ce travail a consisté à la synthèse d'un monoxyde de carbone pur (98%) par décarbonylation du formiate de méthyle sur (Cu-Zn). Ce dernier est synthétisé par carbonylation du méthanol (ou sa déshydrogénation) sur un alcoolate de sodium (ou Magnésium) à partir d'un gaz d'acierie, ne nécessitant pas une purification, car les carbonates formés par action de CO_2 sur NaOCH_3 (ou $\text{Mg}(\text{COH}_3)_2$) sont recyclables par action d'une électrolyse à potentiel ou intensité constant. Ceci permet une bonne valorisation des gaz d'acierie, et un transport facile du monoxyde de carbone pur sous forme formiate de méthyle.

En conclusion, cette étude nous a permis d'effectuer une première évaluation des performances catalytiques des catalyseurs générés par voie électrochimique. Nos résultats sont encourageants même si l'activité est faible, car ils montrent que ces catalyseurs sont sélectifs et soutiennent la comparaison avec les catalyseurs industriels. Il est notamment intéressant de constater qu'ils permettent d'obtenir des oléfines (Fe-Mg), des produits oxygénés (CuZn, Co, Cr). Il est néanmoins légitime d'espérer une amélioration de la sélectivité en alcools (surtout éthanol et propanol) en employant un support basique et en ajoutant des promoteurs, alcalins par exemple, comme dans la plupart des catalyseurs industriels. D'autre part certains paramètres opératoires comme la température ou la pression peuvent être optimisés.

Une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des catalyseurs, dans des conditions suffisamment proches de celles de la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ (étude par ESCA après traitement sous $\text{CO} + \text{H}_2$ par exemple) pourrait contribuer à exploiter le rôle des différentes phases de ces catalyseurs, générés par électrochimie, au cours de la réaction.

En perspective, le formiate de méthyle à un avenir prometteur, comme matière première pour une chimie fine à haute valeur ajoutée. L'effort sera consacré au développement de cette chimie dans notre laboratoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Rampe et réacteurs

1. Rampe

Toutes les synthèses de catalyseurs ainsi que la charge des réacteurs s'effectuent sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (fig.1).

2. Réacteurs

Les essais effectués en phase liquide en dynamique ou en statique, sont réalisés dans un autoclave (SOTELEM) en acier inoxydable de 100ml de capacité pouvant supporter une pression maximale de 200bars avec agitation magnétique et chauffage à four électrique (fig.2).

Pour les essais effectués en phase gaz en dynamique, on utilise un réacteur du type tubulaire à lit fixe (fig.3-4) constitué d'un tube inox (longueur 50cm, diamètre intérieur 0,96cm) pouvant supporter une pression interne de 100bars 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.

Les essais électrochimiques sous pression sont réalisés dans un autoclave électrochimique, muni d'un chemisage en téflon, d'électrodes reliées aux circuits électriques extérieurs avec une étanchéité électrique totale. Une double enveloppe assure la circulation d'un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté avec agitation à barreau aimanté (fig.5).

Tous ces réacteurs sont munis d'une pastille de sécurité, d'un manomètre et de vannes d'entrées et de sorties des gaz.

II. Solvants et réactifs

1. Solvant

Après déperoxydation par passage sur alumine basique Woelm superacti-

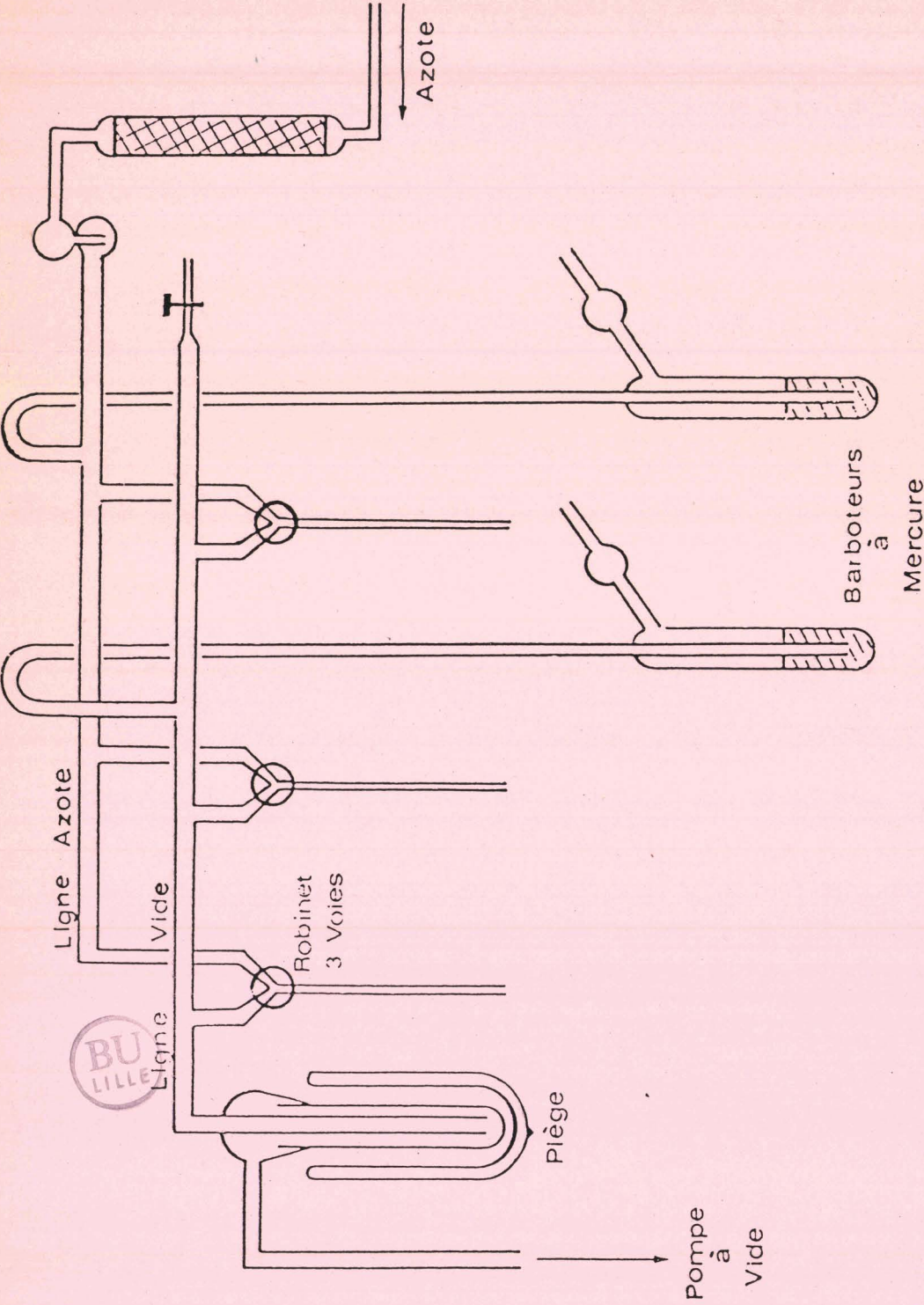
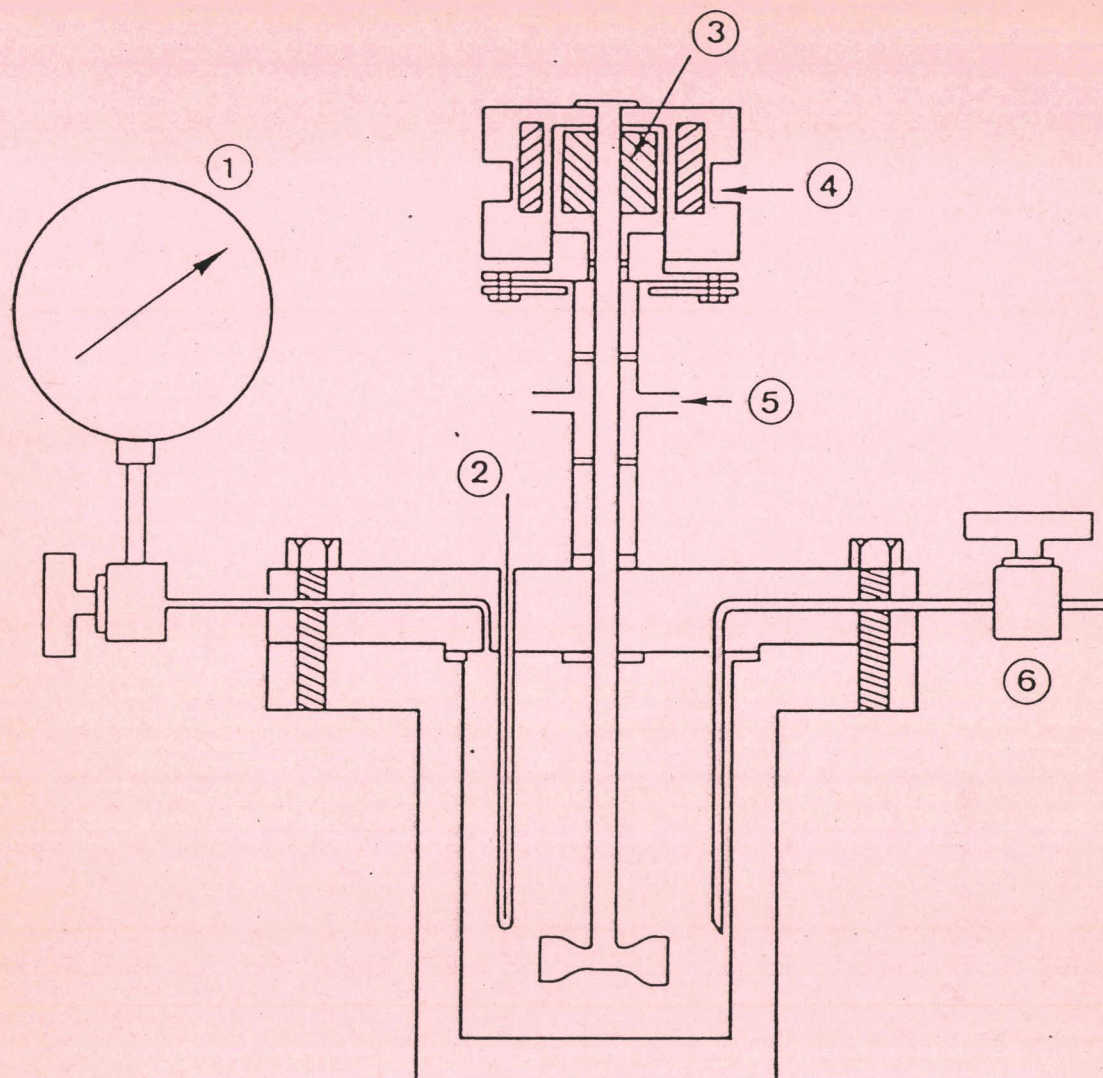


FIGURE 1
Rampe mixte "azote-vide"



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



FIGURE 2

Réacteur sous pression en coupe

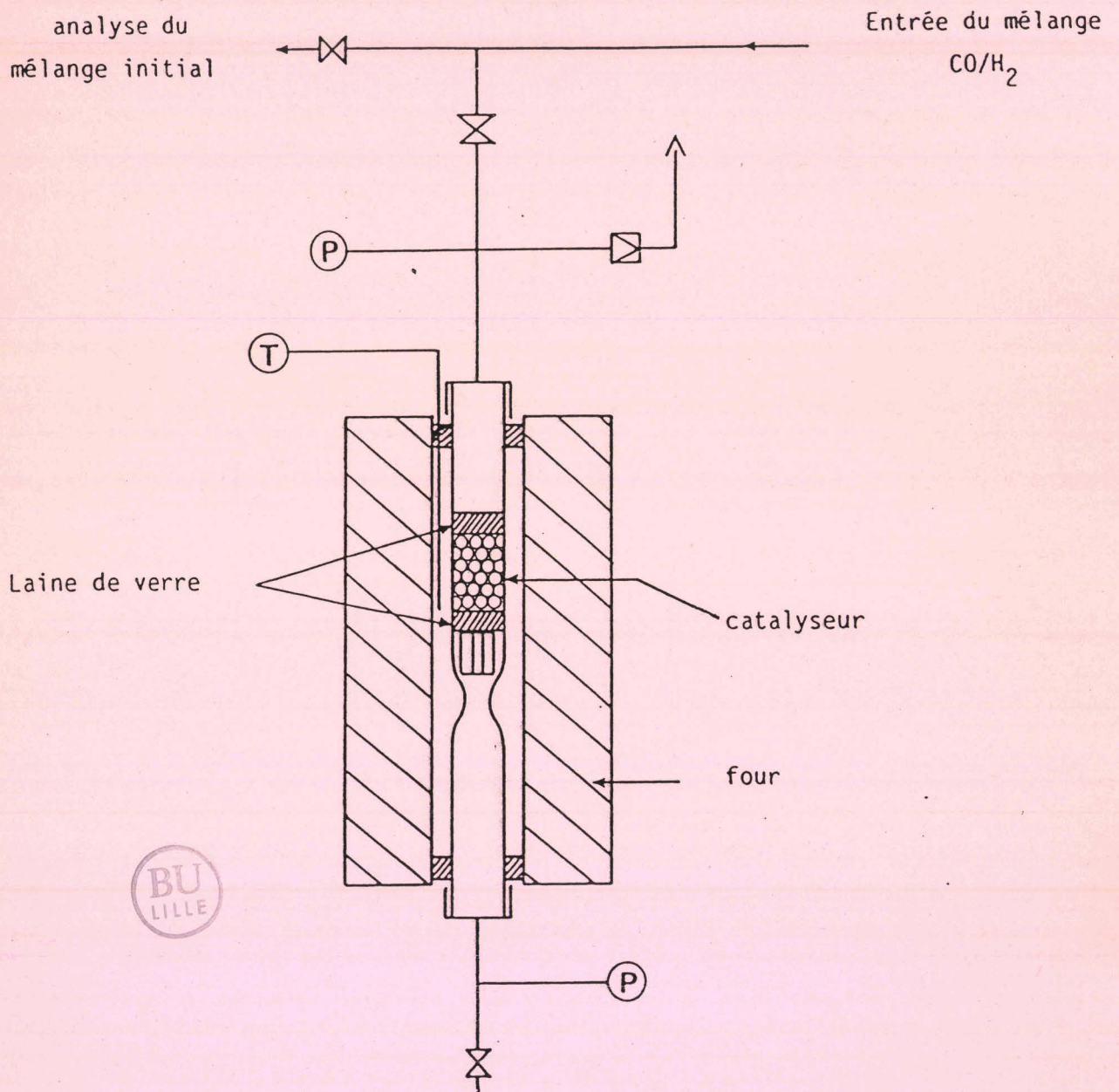


FIGURE 3

Réacteur hétérogène à lit fixe

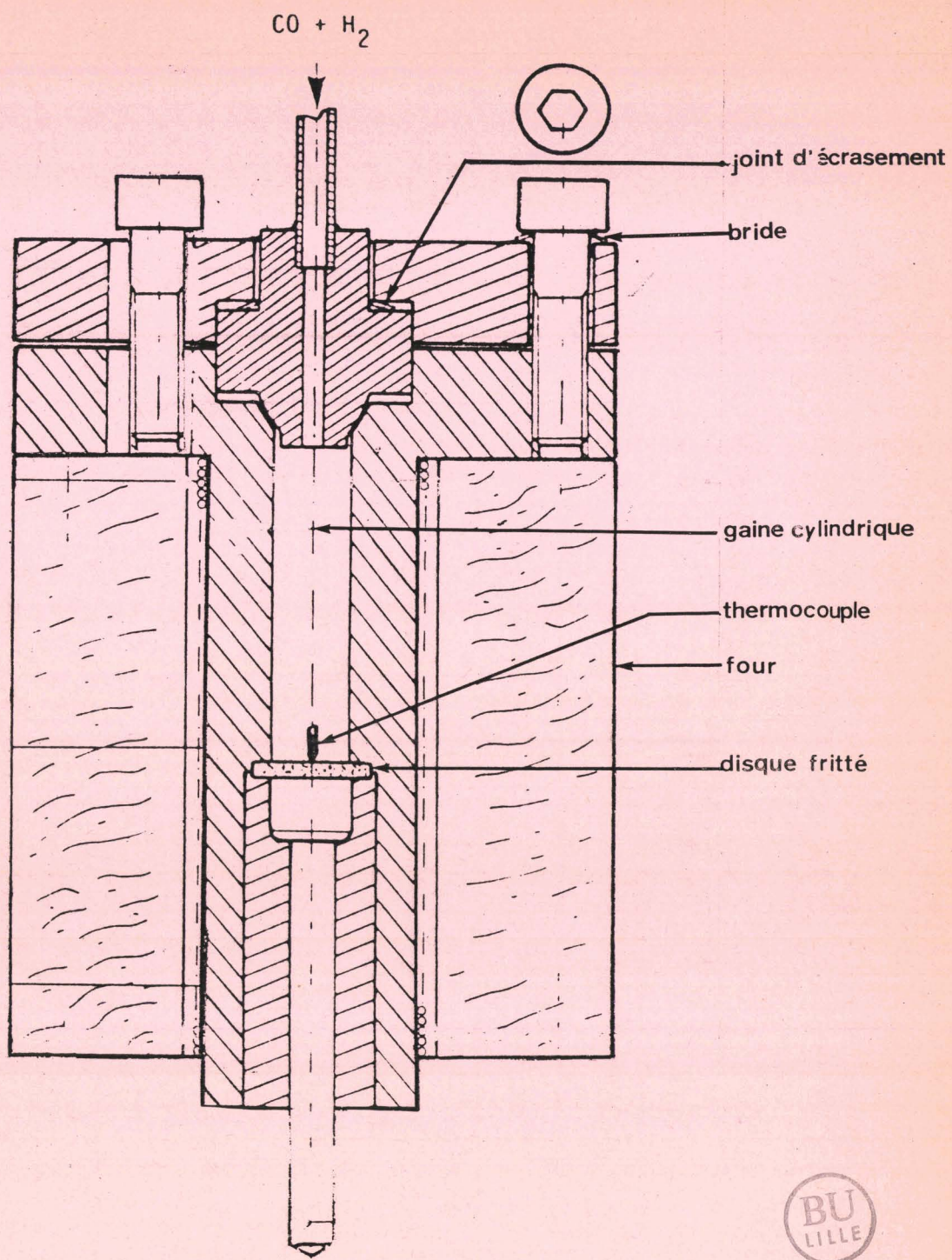


FIGURE 4
Coupe d'un réacteur dynamique



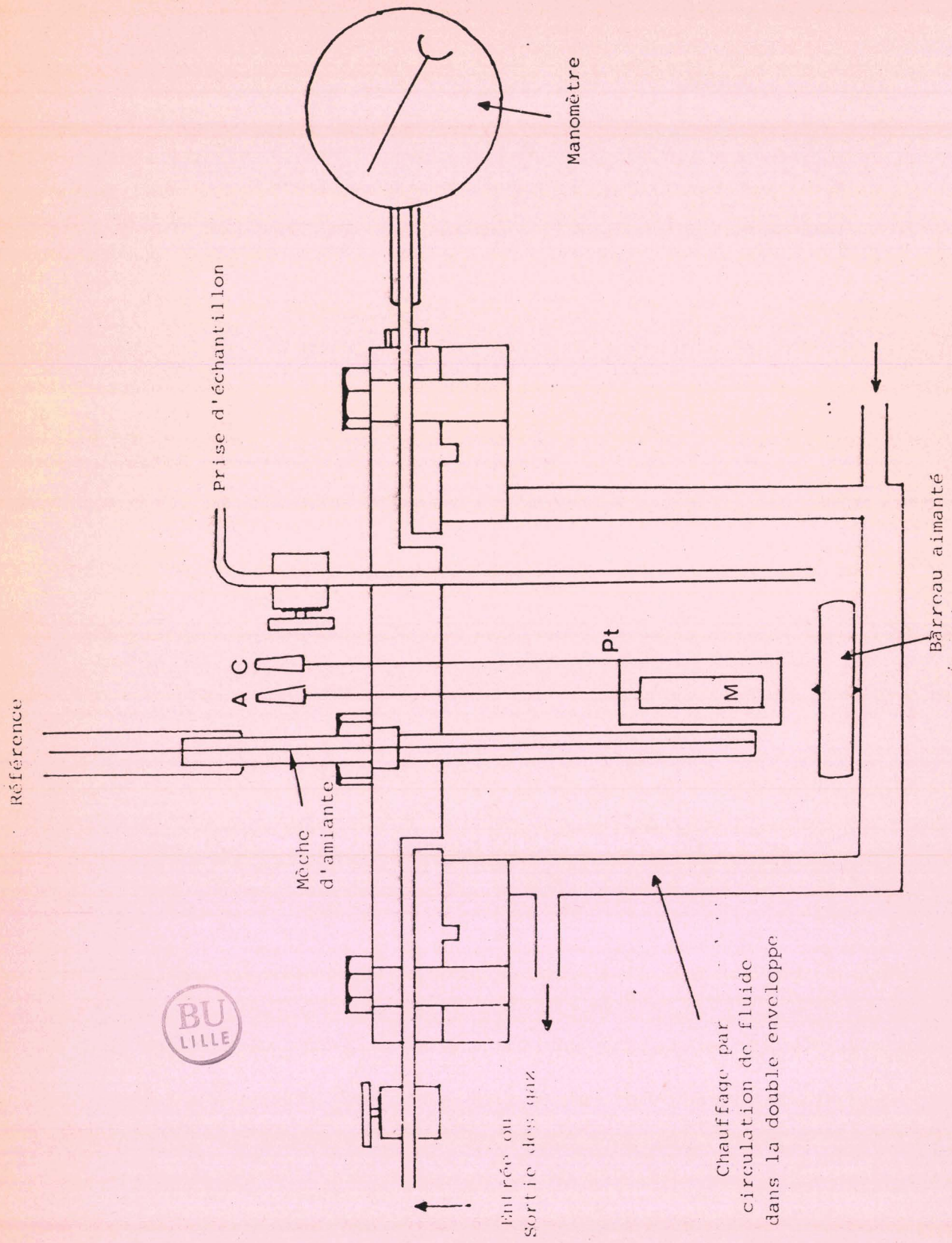


FIGURE 5

Autoclave électrochimique sous pression

vée, les solvants sont distillés à reflux total pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte et sur desséchant, récupérés puis conservés en tubes de Schlenk.

L'oterphényle "Santotherm 65" d'une pureté 98% est utilisé après dégazage sous vide et une mise sous azote. Ce fluide caloporteur commercialisé par la Monsanto, est constitué d'un mélange terphényles hydrogénés qui possède une fourchette d'ébullition de 340 à 400°C.

2. Substrats

$\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$ et $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (MERCK et SICCANOR) ont été utilisés sans purification préalable.

3. Les gaz

L'azote U, l'hydrogène C, l'éthylène et le monoxyde de carbone, et les mélanges $\text{CO}/\text{H}_2=1$ proviennent de la société Air liquide.

Les mélange CO/H_2 de composition molaire différente de 1 sont préparés directement à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène purs sous haute pression dans un ballast.

III. Techniques expérimentales d'électrochimie

1. Etude voltampérométrique

L'étude voltampérométrique consiste à tracer les courbes $I=f(E_e)$, I étant l'intensité du courant qui parcourt la solution et E_e potentiel d'électrode par rapport à la référence.

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil TACUSSEL PRGSTGM 101 SEFRAM. Le montage électrique est du type classique à trois électrodes.

a) L'électrode de travail, qui est un fil de platine, fonctionne comme cathode.

b) L'électrode de référence de type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ dont le potentiel

par rapport à la solution est indépendant à la fois de cette dernière et de l'intensité traversant les deux autres électrodes, permet de fixer le potentiel de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un potentiostat.

c) L'électrode auxiliaire formée d'une grille cylindrique en platine.

La méthode consiste donc à faire défiler la tension à l'électrode et à enregistrer l'intensité traversant la cellule, le courant mesuré étant essentiellement celui de diffusion lorsque l'on opère avec un sel de fond (Bu_4NPF_6).

2. Coulométrie à potentiel imposé

La coulométrie à potentiel imposé a été effectuée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 100-1X, d'un millivoltmètre TACUSSEL ARIES 20 000, d'un intégrateur TACUSSEL IGGN et d'un enregistreur TACUSSELL TILO G 101. Les électrodes employées sont les suivantes :

a) Electrode de travail : grille cylindrique en platine constituant la cathode ; maintenue à un potentiel imposé par rapport à l'électrode de référence.

b) Electrode de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-$ dans le solvant utilisé $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

c) Electrode auxiliaire constituée d'un cylindre en métal (Cu, Zn, Al (JOHNSON MATTHEY CHEMICALS), ou en alliages (Weber), jouant le rôle d'anode soluble.

Dans les figures 6-7 sont présentés les schémas d'un potentiostat, de la cellule électrochimique et de la tête comportant les électrodes.

3. Mise en oeuvre d'une coulométrie

Chaque essai est effectué selon le protocole suivant :

- Mise en place de la cellule et centrage des électrodes (anode et cathode). Dès lors, le système est constamment placé sous azote.

- Introduction du précurseur catalytique

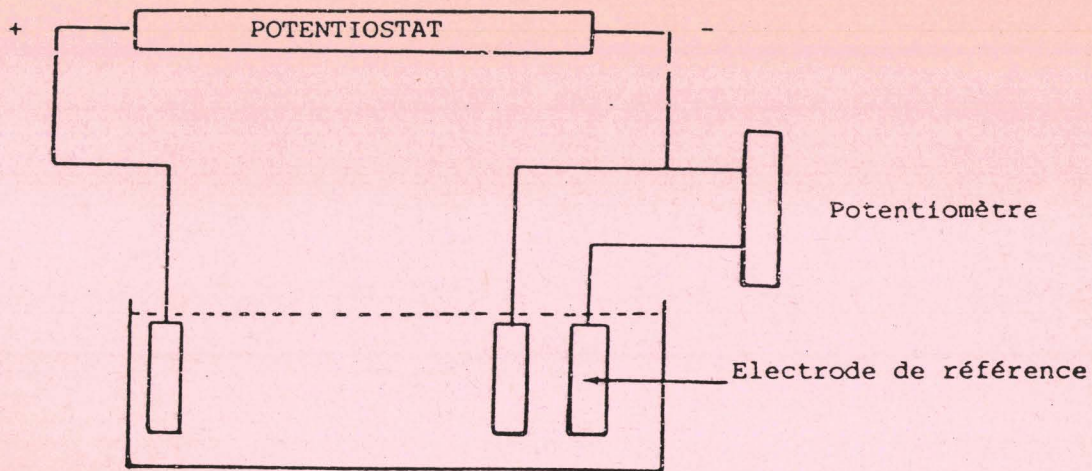
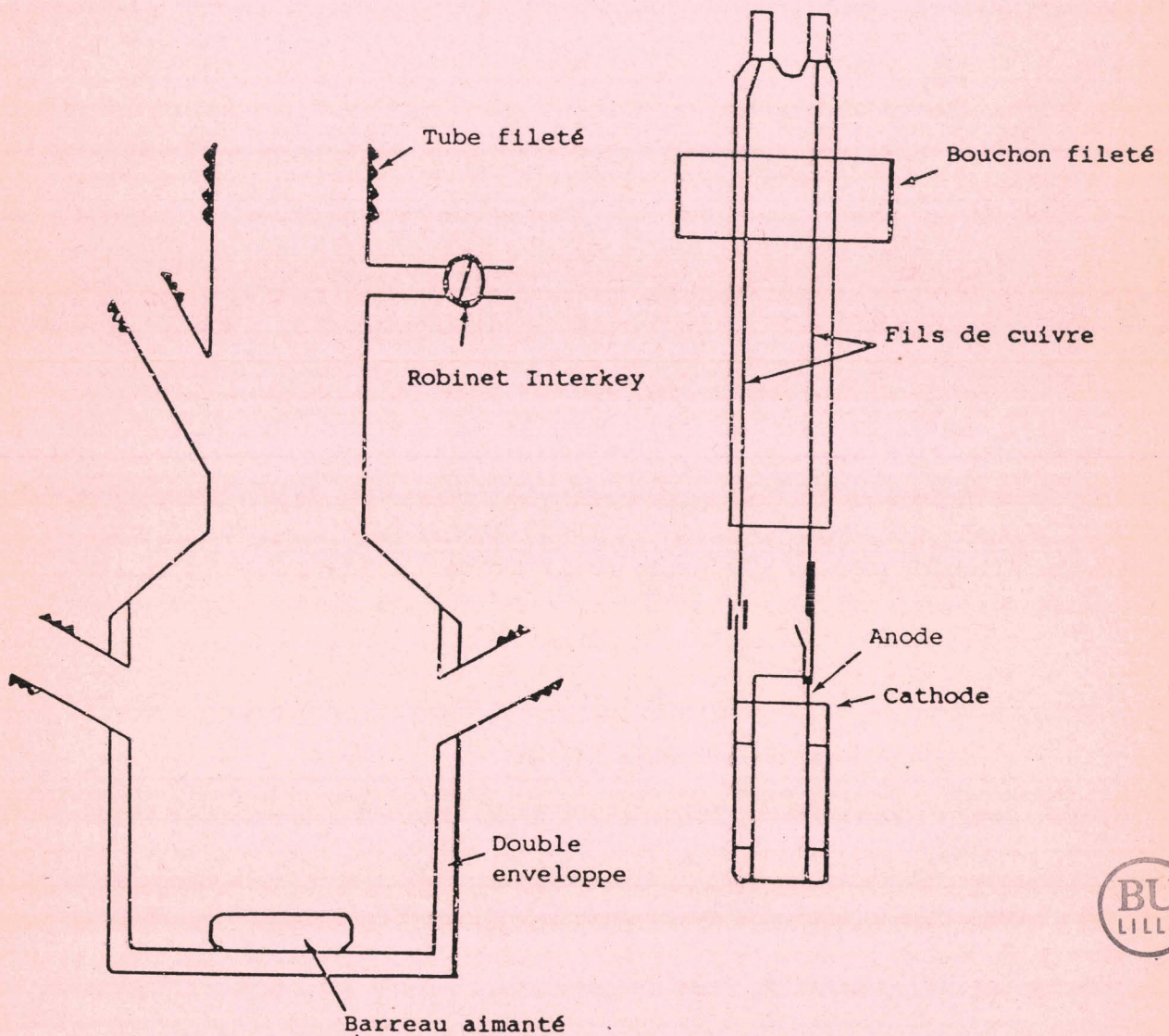


FIGURE 6
Potentiostat



CELLULE ELECTROCHIMIQUE

TETE DE LA CELLULE

FIGURE 7
Cellule électrochimique

- Introduction du solvant
- Mise en place de l'électrode de référence
- Démarrage de la coulométrie à potentiel imposé (déterminé à partir de la courbe voltampérométrique) par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻.

Toutes les opérations sont faites sous atmosphère inerte : une masse de 1g de M(acac)₃ (M=Cu,Zn,Co) est introduites dans la cellule électrochimique puis on y ajoute 25cm³ du solvant (Méthanol, formiate de méthyle) ; la solution est électrolysée avec ou sans utilisation de sel de fond (NBu₄PF₆) suivant la conductivité du solvant. La quantité d'électricité Q (coulomb) nécessaire pour la réduction d'une masse en (g) de complexe de masse molaire (M) et nécessitant l'échange de p électrons, est donnée par la relation suivante

$$Q = P.m.F/M \quad \text{avec un Faraday}=96500\text{cb.}$$

De la perte de masse de l'anode on peut déduire le nombre d'électrons exact échangés, d'où on déduit le rendement électrochimique.

Pour les réactions de type Fischer-Tropsch le solvant est évaporé avant l'ajout de l'oterphényle (30cm³) pour les essais en phase liquide en dynamique.

Pour les essais en phase hétérogène la poudre obtenue, après évaporation du solvant, est introduite dans le réacteur tubulaire sous atmosphère inerte puis conditionnée sous gaz de synthèse.

4. Coulométrie à potentiel régulé

Cette coulométrie est effectuée à l'aide d'un appareil (MC4020) qui permet de travailler à potentiel, entre anode et cathode, régulé ou à intensité de courant constante. Cette méthode est utilisée aussi pour des électroréductions sous pression dans des réacteurs électrochimiques compte tenu des difficultés de maintien de potentiel imposé invariable.

IV. Analyses chromatographiques

Pour les réactions d'hydrocondensation du monoxyde de carbone (F.T) les produits oxygénés sont recueillis par barbotage dans des pièges contenant un volume connu d'eau et refroidis dans la glace (105).

Les gaz sont recueillis dans un vase de Mariotte et ensuite analysés. Mais, il peuvent être analysés par simple prélèvement en sortie du réacteur ce qui évite le problème de la solubilisation des hydrocarbures lourds et du CO_2 dans la solution saturée de CaCl_2 contenue dans le vase de Mariotte.

Pour les autres réactions étudiées l'analyse se fait par simple injection de la phase gaz et liquide.

1. Dosage de CO et CO_2

Le dosage du CO et du CO_2 (fig.8) est effectué sur un chromatographe Intermat IGC 10M équipé de 3 colonnes en série, muni d'un détecteur à catharomètre dans les conditions d'analyses suivantes :

- gaz vecteur helium $P=2,5\text{b}$ (débit $15\text{cm}^3/\text{mn}$)
- température du four : 20°C
- intensité 400mA (200mA par détecteur).
- 1 colonne de 3m, 1/8 pouce, inox H.M.P.A. à 10% sur chromosorb 80-100Mesch, permet le dosage de CO_2 par rapport aux autres gaz.
- 1 colonne de 2m, 1/8 pouce, inox remplie de laine de Verre, retarde la séparation des autres gaz dans la 3ème colonne afin d'enregistrer le signal du CO_2 .
- 1 colonne de 2,5m, 1/8 pouce, inox tamis moléculaire 13X, permet le dosage de CH_4 et CO.

- Détermination des facteurs de réponse

La réponse fournie par un détecteur à catharomètre est fonction du

produit analysé et du gaz vecteur ou plus précisément de la différence de conductibilité thermique entre le produit et le gaz vecteur.

Les facteurs de réponse ont été déterminés puis vérifiés en exploitant l'analyse d'un mélange de référence, de composition connue (tableau 1).

TABLEAU 1

Composition du mélange de référence

gaz	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂
% volumique	24,6	20,2	9,8	45,4

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

2. Dosage des hydrocarbures

Le dosage des hydrocarbures (fig.9) 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 10% sur porasil C 100-200 Mesh, 2,5m,
1/8 pouce inox.
- température injecteur 200°C
détecteur 200°C
four 20°C à 100°C ; 1,5°C/mn
- détection par ionisation de flamme (FID)
- gaz vecteur : azote 4,8 cm³/mn

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 déter-

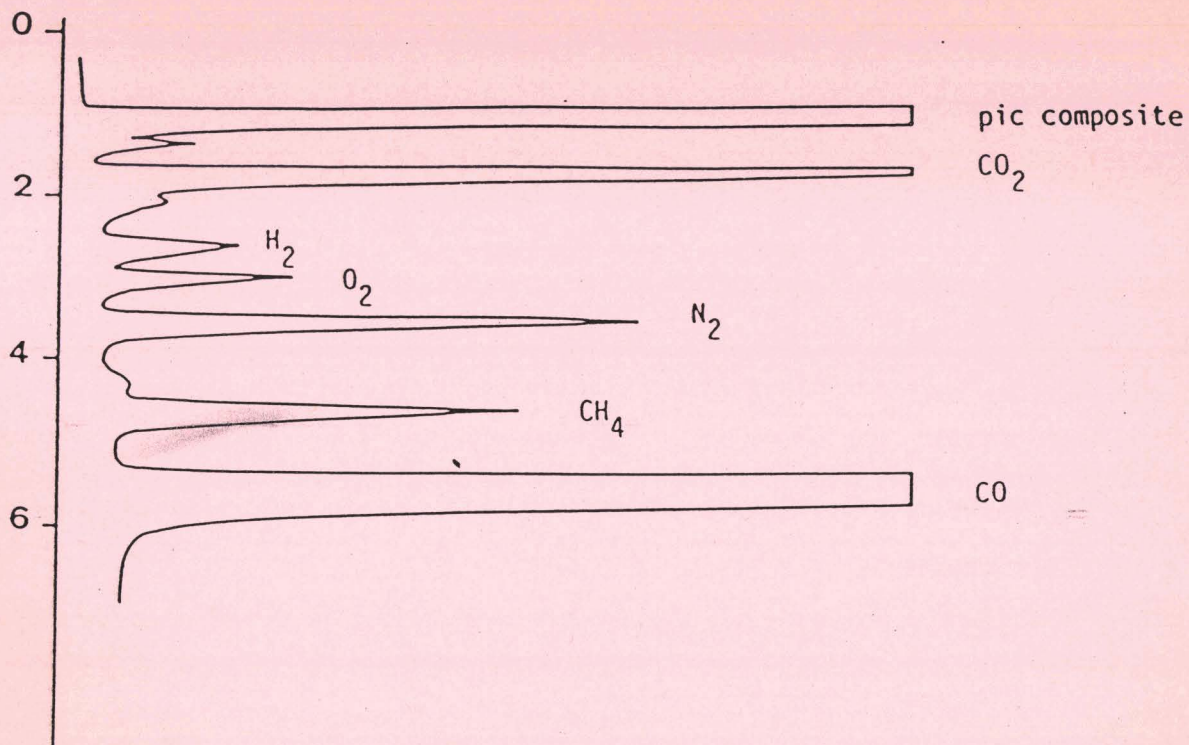


FIGURE 8
Chromatogramme de l'analyse du CO et du CO₂

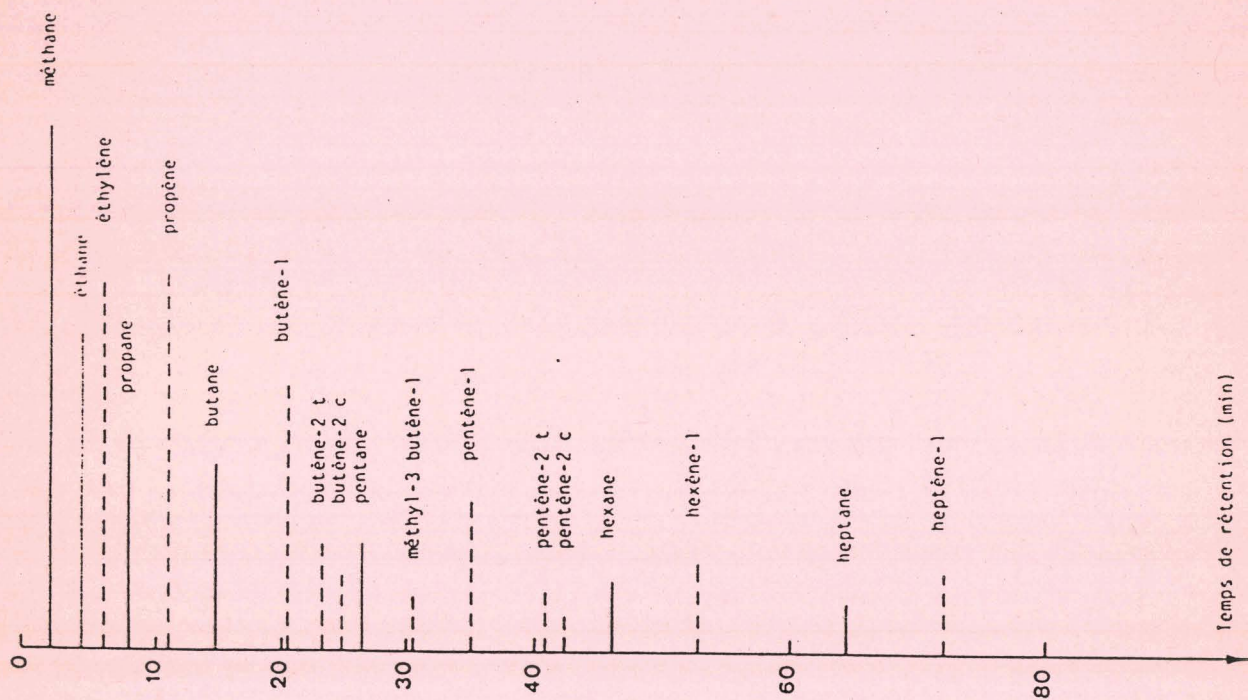


FIGURE 9
Chromatogramme type de l'analyse des hydrocarbures

miné en fonction de son nombre de carbone et de sa fraction molaire suivant l'équation :

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

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

L'ensemble des facteurs de correction spécifiques, ainsi que les temps de rétention correspondant, sont regroupés dans le tableau 2.

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

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

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

$$N(\text{CO}) = \sum_i n_i C_i$$

Les calculs des différents bilans réalisés au cours de cette étude ont été fait sur microordinateur (voir listing Annexe 1) (107).

TABLEAU 2

Facteurs de correction spécifiques molaires des hydrocarbures

Produits	facteurs de correction spécifiques molaires	temps de rétention en mn
méthane	1	2,48
éthane	1,03	4,04
éthylène	1,22	4,37
propane	1,07	7,08
propène	1,57	11,37
isobutane	1,08	13,21
butane	1,04	14,45
butène 1	1,26	21,55
butène 2	1,21	24,49
pentane	1,08	27,37
isobutène	2,57	31,07
pentène 1	1,35	34,33
pentène 2	1,33	39,22
hexane	1,09	43,25
hexène	1,53	49,44
hexène 2	1,53	52,40
heptane	1,09	59,52

 $H_2=30\text{ml/mn}$; $\text{Air}=250\text{ml/mn}$; $N_2=4,8\text{ml/mn}$.


3. Dosage des produits oxygénés

Les produits oxygénés sont analysés par injection d'un échantillon liquide (1 μ l) dans un chromatographe en phase gazeuse de type Girdel série 30 (fig.10) équipé d'une colonne Porapak.Q dans les conditions suivantes :

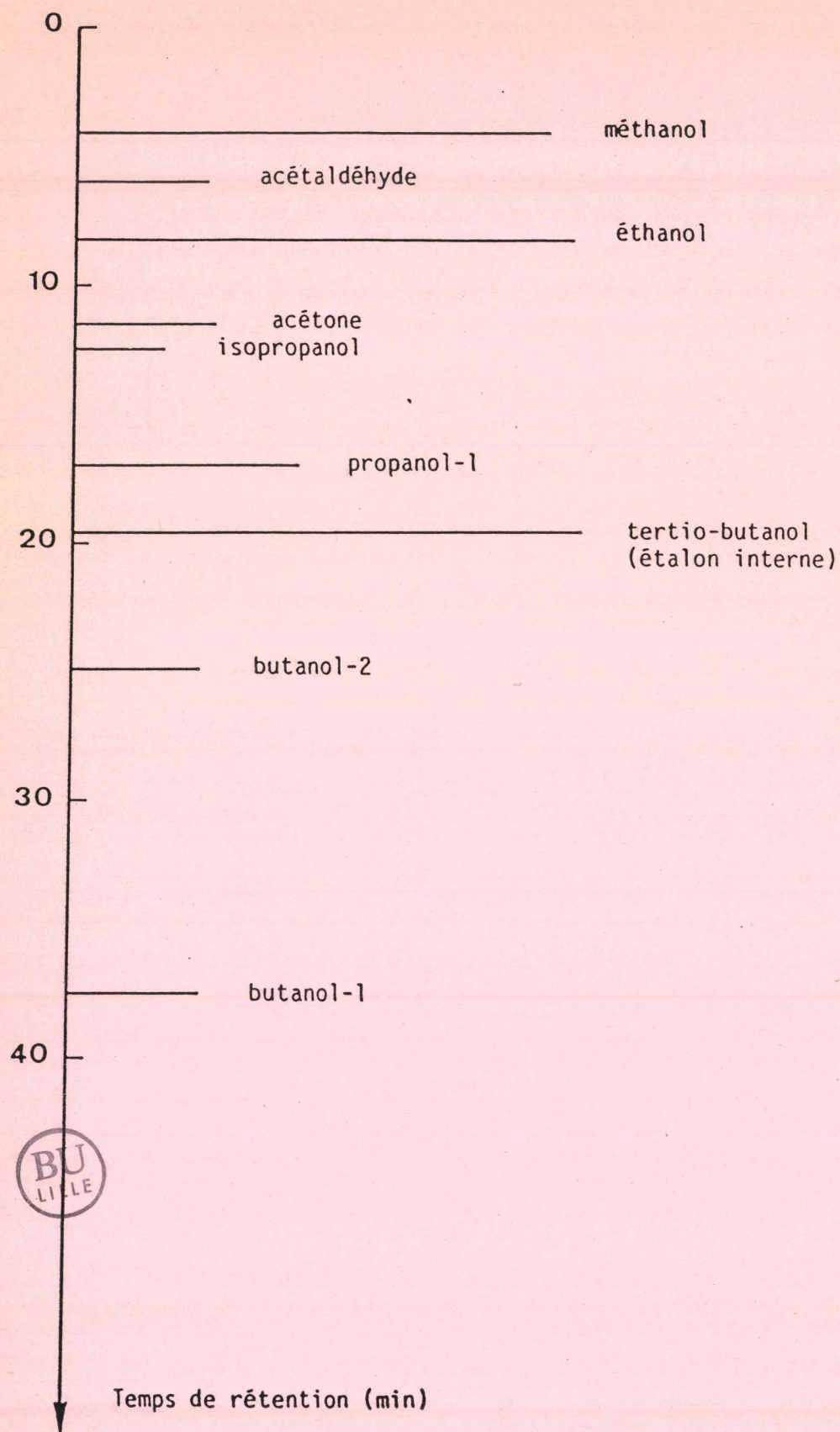


FIGURE 10
Chromatogramme des produits oxygénés

- colonne : 3m, 1/8 pouce, inox.
- température : injecteur 250°C
détecteur 250°C
four 150°C
- détecteur par ionisation de flamme (FID).

L'analyse s'effectue par la méthode de l'étalon interne (tertiobutanol) ; les facteurs relatifs de correction spécifique sont regroupés dans le tableau 3.

D'autres techniques d'analyses ont été utilisées pour identifier les différents composés organiques notamment l'infrarouge et la spectrométrie de masse.

TABLEAU 3

Facteurs relatifs de correction spécifique molaire
des produits oxygénés

Produits	facteurs de correction spécifiques molaires	temps de rétention en mn
méthanol	1,251	4,38
éthanal	2,045	5,32
formiate de Me	2,078	6,30
éthanol	1,396	7,59
acétone	1,316	11,45
i propanol	1,294	12,30
propanol-1	1,190	16,25
t-butanol	1,000	19,72

Les différents dosages avaient été mis au point par M. Simon et A. Soyez (106).

V. Expression des résultats

A partir des résultats d'analyses et des mesures des volumes initiaux et finaux, les calculs du taux de transformation global du monoxyde de carbone (TTG.CO) et des sélectivités, pour les réactions de F.T, sont effectués comme suit :

- Taux de transformation global du CO (TTG CO) :

est exprimé en pourcentage de CO transformé par :

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

où - V_i : volume initial $\text{CO} + \text{H}_2$

- V_f : volume final ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{HC} + \text{CO}_2 \dots$)

- $[\text{CO}]_i$: concentration en CO dans V_i

- $[\text{CO}]_f$: concentration en CO dans V_f

- Vitesse d'un cycle (vitesse de rotation (VR) ou turnover-rate (TR))

$$\text{VR} = \frac{\text{Nombre de moles de CO consommées}}{\text{Nombre de moles de catalyseur} \times \text{unité de temps}}$$

Il est exprimé en h^{-1}

- Sélectivités

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 N_r sous forme des produits :

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

c'est aussi TTU_x

$$S_x = \frac{TTU_x}{TTU} \times 100$$

où TTU_x est le taux de transformation util.

nombre de moles de CO ayant servies à la formation de X

$$TTU(x) \% = \frac{\text{nombre de moles de CO ayant servies à la formation de X}}{\text{nombre de moles de CO introduites}} \times 100$$

La sélectivité interne des différents produits est une sélectivité molaire.

nombre de moles de méthane

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

VI. Technique analytiques

1. Spectres infrarouge

Les spectres IR des solutions ont été enregistrés en utilisant une cellule à pas variable munie de fenêtres en KBr. Les spectres des solides ont été également enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr ; l'appareil utilisé est du type PERKIN ELMER PE 680 couplé avec une station de données.

2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus dans un spectromètre de masse R-10-10, contrôlé par un système DPP8M. La calibration a été faite avec FC-43 comme calibration standard (les échantillons ont été introduits directement par l'intermédiaire de tubes capillaires en verre, lesquels sont chauffés de façon indépendante de la source). Pour le couplage chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse on a utilisé un chromatographe GIRDEL, colonne Porapack Q (ou chromosorb 101). L'ionisation a été obtenue

nue par la technique d'impact électronique IE avec énergie de 70eV.

3. Microsonde

L'étude au microanalyseur à sonde électronique a été réalisée à l'aide d'un instrument CAMEBAX (Société CAMECA, France) équipé de trois spectromètres, analysant le spectre X en dispersion de longueur d'onde (WDS). Les résultats expérimentaux obtenus sont corrigés par l'ordinateur des effets de numéros atomique, absorption et fluorescence par voie caractéristique selon la méthode ZAF.

L'analyse quantitative a été réalisée sur plusieurs particules à deux tensions d'accélération ; 25Kv et 35 Kv et l'homogénéité des résultats à été vérifiée au niveau de l'ensemble des particules (STEP SCAN sur les particules).

4. Spectroscopie SPX (ESCA)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX) ou E.S.C.A ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis") consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique (rayon X) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission.

Le spectromètre utilisé est un AEI ES 200B. La raie excitatrice produite par le canon à rayon X, est celle de la transition $K_1 K_2$ de l'aluminium ($h = 1486,6\text{eV}$, puissance du canon 300W). L'angle d'incidence des rayons X et l'angle d'éjection des électrons sont tous deux d'environ 45° par rapport au plan d'échantillon. L'appareil dispose d'un analyseur dispersif électrostatique de type hémisphérique avec un système prérétardateur. Il est couplé à un système microprocesseur qui permet la prise de spectres en accumulation du temps de comptage et leur traitement numérique ultérieur. Le vide poussé, nécessaire pour éviter la perte d'énergie des électrons par choc avec le milieu gazeux, est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} torr dans la cham-

bre d'analyse et de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la source et dans l'analyseur. Il est établi par une pompe primaire à palettes et par trois pompes à diffusion d'huile.

VII. Tests catalytiques

1. Déroulement d'une réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone sous pression.

1.1. Régime statique-phase liquide

Après avoir dégazé puis rempli d'azote l'autoclave, la solution (système catalytique (1g) dans 30cm³ de solvant o.terphényle (Santotherm 66)) est introduite sous flux de gaz inerte.

La montée en pression du mélange "CO+H₂" dans le réacteur est effectué quand la température du catalyseur est à celle désirée. On charge, sans agitation, le réacteur de CO+H₂ jusqu'à la pression voulue (P_i).

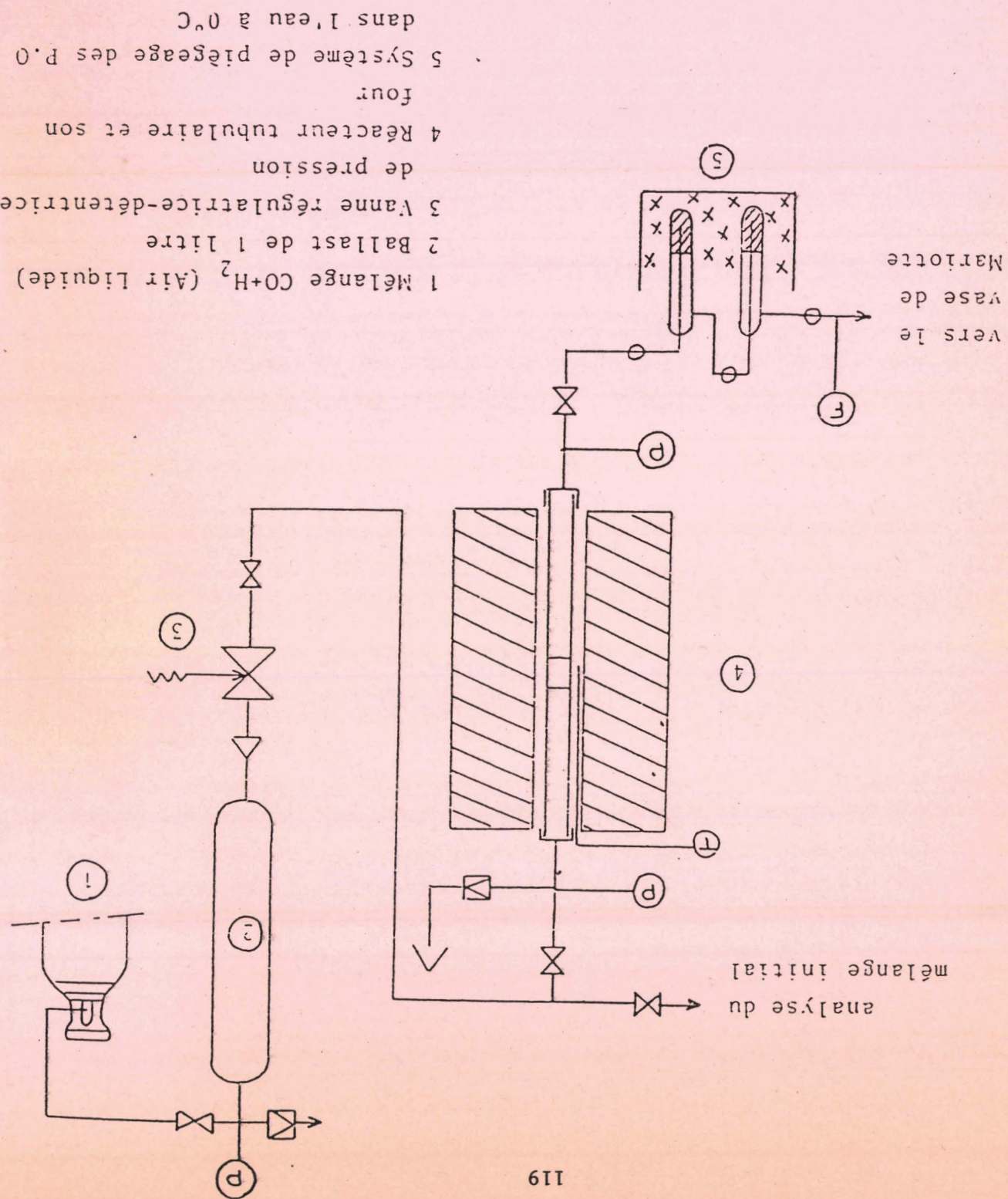
L'ensemble du gaz contenu dans le réacteur est transféré dans les vases de Mariotte afin de mesurer à la pression atmosphérique le volume V_i correspondant à P_i. On accède ainsi après analyse du CO au nombre de moles initiales de CO introduites.

Lorsque la réaction est terminée l'agitation est arrêtée et le gaz réactionnel, après barbotage dans de l'eau (5ml) à 0°C, est récupéré dans le vase de Mariotte pour analyses. Son volume V_f étant mesuré à pression atmosphérique (fig.11).

1.2. Régime dynamique-phase liquide

Le catalyseur en présence du solvant o.Terphényle (Santotherm 66), 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 en amont du réacteur (ballast).

Grace à la microvanne située en sortie du réacteur, on peut réguler



le débit de sortie des gaz.

Le système de récupération des gaz est le même que précédemment.

1.3. Régime dynamique-phase gaz

Le catalyseur est constitué de fines particules générées en phase liquide par voie électrochimique, ou fournies sous forme clusters.

Le catalyseur est introduit dans le réacteur tubulaire sous azote puis balayé par du gaz de synthèse.

La température de travail étant fixée, la pression est alors réglée à l'aide de la vanne régulatrice située en amont du réacteur.

Le système de récupération des gaz, et d'analyse sont les mêmes que ceux décrits précédemment.

2. Déroulement d'une réaction de carbonylation

Après avoir dégazé puis rempli d'azote l'autoclave, la solution électrolysée (25cm³ de CH₃OH) en présence d'une anode en Mg à un potentiel ou intensité de courant constant, est introduite sous flux d'azote.

Le réacteur est alors fermé et le monoxyde de carbone introduit à la pression voulue (40 bars).

Lorsque la température à l'intérieur du réacteur a atteint la valeur désirée, l'agitation est enclenchée et stoppée dès lors que la pression ne varie plus (consommation de CO), ou que le temps de réaction fixé est atteint. Le réacteur est refroidi, dégazé et la solution est recueillie pour effectuer l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'avec 2% en poids de l'alcoolate (NaOCH₃) dans 25cm³ de méthanol à 20<P<80 bars, et à 80<T°C<100°C.

3. Déroulement d'une réaction de décarbonylation

Dans un autoclave préalablement purgé, on introduit la solution élec-

troréduite (système catalytique "CuZn" dans le formiate de méthyle) sous azote. L'autoclave est fermé, chargé sous une faible pression de CO, chauffé à la température de réaction ($T^{\circ}=180^{\circ}\text{C}$) et mis sous agitation. Par décarbonylation, la pression à l'intérieur du réacteur augmente. En fin de réaction la solution et le gaz recueillis sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

4. Déroulement d'une réaction de décarboxylation

Le carbonate d'alkyle formé lors de la carbonylation avec les gaz d'acierie, est solubilisé dans 50cm³ du méthanol (2% en poids).

On introduit l'ensemble dans un réacteur électrochimique sous atmosphère inerte.

On électrolyse la solution à potentiel constant $V=V_c-V_a=30\text{volts}$ ou à intensité constante $I=1\text{A}$. La pression inerte augmente par décarboxylation du carbonate. Lorsque la pression est stabilisée, on vide le réacteur de CO₂, et on purge à l'azote, on recharge ensuite le réacteur avec CO et on se place dans les mêmes conditions que la carbonylation du méthanol avec NaOCH₃ (ou Mg(OCH₃)₂).


```

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 "POIDSDE 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= ";Q1:O(10) = Q1 / 6
310 INPUT "C6H12 2TR= ";Q2:O(11) = Q2 / 6
320 INPUT "C6H12 2CI= ";Q3:O(12) = Q3 / 6

```



```

330 INPUT "C6H12 3TR= ";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 OL = 0
360 FOR I = 1 TO 14
370 OL = OL + Q(I)
380 NEXT
381 S2 = OL
382 ST = S1 + S2
385 OL = OL * ME / A1 / 12
390 HY = AL + OL
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 = OL / 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 PO = X1 + X2 + X3 + X4 + X5
660 PO = PO * 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 + PO + CO2) / 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 + PO
820 SHY = A / T * 100
830 SPO = PO / 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

```


SUITE CO + H2

```

982 PRINT "CO FINAL= ";CF
984 PRINT "CO CONS = ";CC
986 PRINT "TTG CO = ";TTG
988 PRINT "T.R. = ";TR
990 PRINT "TTU % = ";TU
992 PRINT "T.C. SEC. ";TC
999 PRINT : PRINT "MMOLES"
1000 PRINT "ALCANES = ";AL
1010 PRINT "OLEFINES= ";OL
1020 PRINT "HYDROCAR= ";HY
1025 PRINT "P.OXYGEN= ";O
1026 PRINT "MM CO2 = ";DOC
1027 PRINT
1029 PRINT "%MOLAIRES"
1030 FOR I = 1 TO 9
1040 PRINT I" "A(I)
1050 NEXT
1060 PRINT "TAL= " ;C
1070 PRINT
1080 FOR J = 1 TO 14
1090 PRINT J" "O(J)
1100 NEXT J
1110 PRINT "TOL " ;D
1120 PRINT "C2-C8 " ;E
1130 PRINT
1150 PRINT "%MOLAIRES"
1160 FOR I = 1 TO 5
1170 PRINT I" "X(I)
1180 NEXT I
1200 PRINT
1202 PRINT "MG CO2 = " ;CO2
1204 PRINT "MG HYDRO= " ;A
1205 PRINT "MG P.OXY= " ;PO
1210 PRINT "SELECTIVIT"
1211 PRINT "%AT.G.CAR:"
1220 PRINT "HYDROCAR= " ;SHY
1230 PRINT "P.OXYGEN= " ;SPO
1300 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT

1400 PRINT D$"PR#0"
1410 INPUT "VOULEZ-VOUS UNE AUTRE COPIE O,N :";Y$
1420 IF Y$ = "O" GOTO 950
1430 IF Y$ = "N" GOTO 1450
1440 GOTO 1410
1450 END

```


Références Bibliographiques

- (1) I. TKATCHENKO
Actualité chimique. 55, déc. 1984.
- (2) R.P.A. SNEEDEN
Actualité chimique. 1, 31, (1979)
2, 22, (1979).
- (3) C. MASTERS
adv. organomet. chem., 61, (1979).
- (4) Y.T. SHAB, A.J. PERROTA
Ind. Eng. Prod Resder, 115, (1976).
- (5) A. Rieche out line of industrial organic chemistry
Batter Worths, London, 137, (1964).
- (6) W. WENZEL
Augew.chem. B.20, 225, (1948).
- (7) J.P. HINDERMANN, A. DELUZARCHE, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN
Can. J. chem. Eng. 61, 21, (1983).
- (8) T. HIRATAM, S. NAZINI
Chem. Ecom. Eng. Rev, 6, (17), 21, (1985).
- (9) F. NOZAKI, HYOMENI
- Surface, 21, 194, (1983)
N. TAKEZAWA, H. KOBAYASHI,
- Surface, 20, 555, (1982).
- (10) P. SABATIER, J.B. SENDERENS,
C.R. Acad. Fr. 514 et 689, (1902).
- (11) B.A.S.F. (Badische Anilin und Soda Fabril).
brevets allemands 293787 - (1913)
295203 - (1914)
29523 - (1914)

- (12) F. FISCHER, H. TROPSCH.
Brennstoff. chem. 4 - 276 - 1923
5 - 201 - 1924
7 - 97 - 1926
- (13) F. FISCHER, K. MEYER
Brennstoff. chem. 12, 225, (1931).
- (14) F. FISCHER, H. PICHLER
Germain Patent, 731, 295, (1936)
- (15) F. MARTIN
Erdol und Kohle 1, (1), 26, (1948).
- (16) H. PICHLER, A. HECTOR
Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 2 ed, 4, 446, (1964).
- (17) T.E. WARREN
Inspection of hydrogénation and F.T. plants in West Germany during
september 1945.
British intelligence objectives, Final report n°82.
- (18) H.H. STORCH, N. GOLUMBIC, R.B. ANDERSON
"The F.T. and related synthesis", Wiley, New York (1951).
- (19) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN, A. KIENNEMANN, R. KIEFFER
J. Mol. Cat, 31, 225, (1985).
- (20) H. KOLBEL, K.D. TILLMETZ
Deutsch Patent 2507647, (1975).
- (21) B. BUSSEMEIER, C.D. FROHMING, B. CORNILS
Hydrocarbon process, 11, 105, (1976).
- (22) C.B. MURCHLSON, R.H. WELSS, R.A. STOWE
Journal of Chemical Education n°3, 63, (1986).
- (23) Erdol and Kohle, 31, 8, 369, (1978).
- (24) A. SUGIER, E. FREUND
U.S Patent 4122110 (1978).

- (25) P. COURTY et Col.
Actualité chimique 9, 19-22, (1983).
- (26) P. COURTY
J. mol. cat. 17, (2-3), 2141-254, (1982).
- (27) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN, R. KIEFFER, J. CRESSELY, A. KIENNEMANN
Bull. Soc. chem. Fr, 9-10, 329, (1982).
- (28) S.R. CRAXFORD, E.K. RIDEAL
J. chem. Soc, 1604, (1939).
- (29) M. ARAKI, V. PONEC
J. catal, 44, 439, (1976).
- (30) E. SUMMER, P.E. RILEY, R.E. DAVIS, R.PETTIT
J.A.C.S, 102, 1752, (1980).
- (31) P. BILOEN, J.N. HELL, W.M.H. SACHTLER
J. catal, 58, 95, (1979).
- (32) P. BILOEN, J. N. HELL, F.G.A. VAN DER BERG, W.M.H. SACHTLER
J. catal, 81, 450, (1983).
- (33) V. PERRICHON, P. TURLIER, J. BARRAULT, C. FORQUY, J.C. MENEZO
Applied. catalysis, 1, 169, (1981).
- (34) J. BARRAULT, C. FORQUY, V. PERRICHON
J. Mol. cata., 17, 195, 1982.
- (35) S.T. KUMMER, H.H. PODGURUSKI, W.B. SPENCER, P.H. EMMETT
J.A.C.S, 73, 564, (1951).
- (36) a) H. SCHULZ, A. ZEIN EL DEEN
Fuel Process Technology, 1, 45-46, (1977).
b) H. PICHLER, H. SCHULZ
Chem. Ing. Techn, 18, 1162, 1970.
c) H. SCHULZ
Erdol und Kohle, End gas. Petrochem, 30,123, (1977).
- (37) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN, R. KIEFFER
J. Chem. Research, (S), 72-73, (1981).

- (38) J.P. HINDERMANN, R.KIEFFER, A. KIENNEMANN, R.EL BACHA, M.PRIMET,
A. DELUZARCHE.
Tetrahedron Letters, 40, 3969, (1981).
- (39) P.J. FLORY
"Principales of polymer Chemistry", Cornell university press Ithaca,
p.318, (1967).
- (40) G.V. SCHULZ
J. Phys. chem, B43, 25, (1939).
- (41) G. HENRICI, S. OLIVE
Angew chem. 88, (5), 144, (1976).
- (42) E.L. MUETTERTIES
J. Organomet. chem, 200, 177, (1980).
- (43) M.M. BHASIN, W.J. BARTLEY, P.C. ELLGEN, T.P. WILSON
J. Catal, 54, 120, (1978).
- (44) M. ICHIKAWA
Y. IWASAWA (ed), Tailored metal catalysts, 183-263, (1986)
- (45) H. HAMMER, D. BITTNER
Erdol Und Kohle, 31, (8), 369, (1978).
- (46) H.H. NIJS, P.A. JACOBS
J. catal, 65, 328, (1980).
- (47) A. K. SMITH, J.M. BASSET
J. mol. cata, 2, 229, (1977).
- (48) J. ZWART, R. SNEL
J. mol. cata, 30, 305, (1986).
- (49) E.L. MUETTERTIES, T.N. RHODIN, E. BAND, C.F. BRUCKER, W.R. PRETZER
Chem. Rev, 79, 91, (1979).
- (50) YU. IYERMAKOV
J. mol. cata, 21, 35, (1983).
- (51) D. COMMERENC, Y. CHAUVIN, F. HUGUES, J.M. BASSET, D. OLIVER
J. chem. Soc. chem. com, 154, (1980).

- (52) F. HUGUES, B. BESSON, P. BUSSIÈRE, J.A. DAHMON, M. LECONTE, J.M. BASSET
A.C.S. Syn Ser N°192, p.255, Am. Chem. Soc. Washington D.C (1982).
- (53) D.F. FRENKEL, B.C. GATES
JACS, 102, 2478, (1980).
- (54) W.T. OSTERLOH, M.E. CORNEL, P. PETTIT
J.A.C.S. 104, 3759, (1982).
- (55) M. ICHIKAWA et Coll
J. Phys. chem 90, 1222, (1986).
- (56) F. PETIT, A. MORTREUX
congrès CEE, Villeneuve d'Ascq, sept 1985.
- (57) F. PETIT
Bull. Soc. chim. Fr, 203, (1985).
- (58) G. BRODEN, T.N. RHODIN, C. BRUCKNER, R. BENBOW, Z.HURYCH
Surf. Scien, 59, 593, (1976).
- (59) R.W. MURRAY, L.K. HILLER
J. analyt. chem, 39, 1221, (1967).
- (60) S. MISUMI, M. AIHARA, Y. NONAKA
Bul. chem. Soc. Jap, 43, 774, (1970).
- (61) C. RENARD
Thèse 3ème cycle, Université de Poitiers, (1984).
- (62) G.C. BOND, B.D. TURNHAM
J. cata, 47, 128, (1976).
- (63) J.C. Mc CABTY, H. WISE
J. cat, 57, 406, (1979).
- (64) O. SOCK, R. LEMOINE, M. GROSS
Electrochimica. Acta, 26, 99-109, (1981).
- (65) B.D. BEAVER, L.C. HALL, C.M. LUKEHART, L.D. PRESTON
Inorganica. chimica. Acta, 47, 25-30, (1981).
- (66) D.J. DWYER, G.A. SOMURJAI
J. Catal, 56, 249, (1979).

- (67) J.P. REYMOND, B. POMMIER, S.J. TEICHNER
Applied. catalysis, 337, (1982).
- (68) TEXACO. U.S. Patent-4270015, (1981).
- (69) IWASAVA
Chem. Letters, 131, (1982).
- (70) Givens. Mobil. U.S. Patent 4079095, 4079096, (1978).
Butter. Mobil. U.S. Patent 3972832, (1976).
- (71) C.D. FROHNING
New Synthesis with carbon monoxide J. Falbe editor (1980)
- (72) Brevet ICI 1489682, (1967).
- (73) I.F.P. Brevet. U.S. 4122110, (1978)
Fr. 2369234, (1978)
Almand 2748097, (1978)
- (74) M. BLANCHARD, D. VANHOVE, A. MORTREUX, F. PETIT
J. chem. Soc. Chem. Com, 908, (1980).
- (75) DEA. D. VANHOYE, Oct 86, Université Lille I.
- (76) B. CLAISEN, B. LENGELER, B. RASMUSSEN
J. Phys. chem. 89, 2319, (1985).
- (77) E. RAMAROSON, R. KIEFFER, A. KIENNMAN
Applied catalysis, 4, 282, (1982).
- (78) K. KLIER, V. CHATIKAVANIJ, R.G. HERMAN, G.W. SIMMONS
J. catal, 74, 343, (1982).
- (79) S. MEHTA, G.W. SIMMONS, K.KLIER, R.G. HERMAN
J. Catal, 57, 339, (1979).
- (80) G. APAI, J.R. MONNIER, M.J. HANRAHAN
Application of Surface Science, 19, 307, (1984).
- (81) M. ROPER
Congrès CEE, Villeneuve d'Ascq, sept 85.
- (82) A. ASSABBANE, D. VANHOYE, J. CORDIER, F. PETIT
Brevet en cours.

- (83) S.L. MEISEL, J.P. CULLOUGH, C.H. LECHTHALER, P.B. WEISZ
chemteck. 6, 86, 1976.
- (84) W.W. KEEDING, S.A. BUTTER
Mobil-brevet US 3911041, (1975).
- (85) M. BLANCHARD, D. VANHOVE, R.M. LAINE, A. MORTREUX, F. PETIT
chem. Soc. chem. Com, 570, (1982).
- (86) Rapport IFP, nov. 85.
- (87) D.L. KING, J.H. GRATE
Chemteck, 244, (1985)
- (88) M. ROPER
Erdol und Kohle, Endgaz, Petrochem, 37, (11), 506, (1984).
- (89) T. IKARACHI
Chem. Ecom. Eng. Rev. 12, (8), 31, (1980).
- (90) R. PERRON, J. GAUTHIER-LAFAYE (R.P)
Methanol et carbonylation. Edition technip.
- (91) B.A.S.F., Brit Patent 252848 (1925).
chem abstr. 212477, (1925).
- (92) R. GUT.
Helv. chim. Acta, 47, 2262, (1964).
- (93) N.W. CANT, S.P. TONNER, D.L. TRIMM, M.S. WAINWRIGHT
J. mol. cat, 91, 197, (1985).
- (94) T.A.K. DAWOOD, B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN
C₁. mol. chem. 1, 49, (1984).
- (95) M. AI
Applied. catalysis, 11, 259, (1984).
- (96) H.F. WILLKIE. U.S. Pat. 1400. 195, (3/12/1921)
compagnie de Bethune Fr.Pat. 673337 (30/7/1928).
- (97) W. KOTOWSKI
Chem. Tech, 19, 418, (1967).

- (98) B.A. SEXTON, A.E. HUGHES, N.R. AVERY
Applications of Surface Science, 22-23, 404, (1985).
- (99) T. TSUDA, T. SAEGUSA
Inorg. chem. 10, (11), 2561, (1972).
- (100) Y. POCKER, B.L. DAVISON, T.L. DEITS
J.A.C.S., 100, 3564, (1978).
- (101) I. MINAMI, I. SHIMIZU, J. TSUJI
J. org. chem, 296, 269, (1985).
- (102) R. MATTES, K. SCHOLTEN
Spectrochimica Acta, 31A, 1307, (1975).
- (103) R. ZIESSEL
N. J. de chimie, 11, (7), 613, (1983).
- (104) A.P. LIPIDUS, Y. YUN PING
Russian. chem. Rev, 50, (1), 63, (1981).
- (105) J.P. HINDERMANN, A. KIENNEMANN, R. KIEFFER, J. MANDON, A. DELUZARCHE
J. de chim. phys, 5, (79), 415, (1982).
- (106) a) M. SIMON
Thèse Docteur Ingénieur Lille n°346 (1984).
b) A. SOYEZ
Thèse Docteur Ingénieur Lille n°366 (1985).
- (107) J.C. CARLU
Thèse de l'Université de LILLE I n°17 (1985).

