

n° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

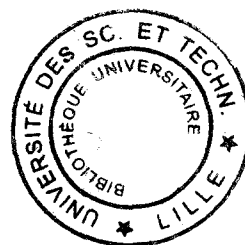
pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean-Michel BRUSSON

Ingénieur H.E.I.



GENERATION ELECTROCHIMIQUE DE CATALYSEURS ZIEGLER-NATTA
POUR LA POLYMERISATION DE L'ETHYLENE

Soutenue le 5 décembre 1988 devant la commission d'Examen:

MM. F. PETIT
K. BUJADOUX
J.P. BONNELLE
ROBINET
A. MORTREUX

A Catherine

pour sa patience et sa compréhension

A Rémi, Nicolas, Pierre et Emilie

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 Appliquée, unité associée au CNRS n°402 de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Francis PETIT.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoigné.

Monsieur ROBINET, Directeur Scientifique à ORKEM a bien voulu participer à ce jury. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur J.P BONNELLE, Professeur de l'Université de Lille I, a bien voulu siéger à ce jury. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur K BUJADOUX, Ingénieur de recherche à la société ORKEM. Qu'il trouve ici toute ma considération pour m'avoir guidé dans ce travail en me faisant bénéficier de son expérience

Je tiens à remercier Monsieur A MORTREUX, Professeur de l'Université de Lille I, pour l'aide permanente, les nombreux conseils et suggestions qu'il a su me prodiguer tout au long de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à toutes les personnes de l'Université de Lille I ou de la société ORKEM qui m'ont aidé dans mon travail directement ou indirectement.

A mes camarades du laboratoire, j'adresse ici le témoignage de ma profonde amitié pour l'ambiance amicale et sincère qui a toujours régné au sein de notre groupe de recherche.

Enfin, je ne saurais oublier Catherine qui, malgré ses occupations familiales, s'est chargée de la frappe de ce mémoire.

Pour terminer, je remercie vivement la société ORKEM (ex Cdf Chimie) qui a assuré le financement de cette thèse.

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, G.
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. A. DUBRULLE

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

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

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

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

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

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. 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. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mlle LEGRAND Denise	Algebro
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Mario	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCOUENEUX 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. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT 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 Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

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

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

PLAN

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : Bibliographie	4
1. La catalyse Ziegler	4
1-1. Définition	4
1-2. Réaction pendant la polymérisation	5
1-3. Approche mécanistique	6
1-4. Catalyseur de polymérisation de l'éthylène	15
1-5. Copolymérisation	25
2. L'électrochimie organique	27
3. Electrochimie et Catalyse Ziegler	30
<u>CHAPITRE II</u> : Naissance d'un système catalytique	35
Introduction	35
1. Réduction de $TiCl_4$	36
1-1. Voltampérométrie cyclique	36
1-2. Réduction de $TiCl_4$ à potentiel cathodique imposé	41
2. Oxydation du titane	54
3. Amélioration du système	56
3-1. Système titane-magnésium	56
3-2. Système titane-vanadium	64
3-3. Système Ti-V-Mg	72
Conclusion	
<u>CHAPITRE III</u> : Optimisation du système catalytique	75
Introduction	75
1. Etude du système catalytique	76
1-1. Influence du solvant d'électrochimie sur le catalyseur titane-vanadium cobroyé	76

1-2. Etude des catalyseurs générés dans le DCM	79
1-3. Catalyseurs générés dans le DCE	83
1-4. Conclusion	
2. Amélioration du système	84
2-1. Utilisation d'un cosolvant	84
2-2. Influence de la concentration	95
2-3. Catalyseurs chimiques	103
3. Utilisation de la technique du potentiel régulé	109
3-1. Résultats et discussions	110
3-2. Utilisation d'autres cathodes	114
Conclusion	115
<u>CHAPITRE IV</u> : Utilisation "industrielle" du système	117
Introduction	117
1. Le pilote monozone	119
1-1. Copolymérisation éthylène-butène-1	121
1-2. Copolymérisation éthylène-Méthyl-4 pentène1	138
1-3. Terpolymérisation éthylène- propylène-butène	140
1-4. Conclusion	145
2. Pilote multizone	146
2-1. Préparation du catalyseur	146
2-2. Passage au pilote	149
Conclusion	
<u>CHAPITRE V</u> : Caractérisation	152
Introduction	152
1. Détermination du degré d'oxydation du titane par analyse chimique	153
1-1. Degré d'oxydation du titane après l'oxydoréduction	153

1-2. Degré d'oxydation du titane après introduction du BEM	155
1-3. Conclusion	155
2. Analyse RX	156
2-1. Analyse d'un catalyseur par voie chimique	156
2-2. Analyse d'un catalyseur par voie électrochimique	157
2-3. Conclusion	159
3. Détermination par RMN de l'alkylaluminium	159
3-1. Rappel bibliographique	159
3-2. Objectif	160
3-3. Résultats-discussions	161
3-4. Mécanisme	170
4. Analyse RPE	171
4-1. Rappel bibliographique	171
4-2. Etude du système catalytique	172
4-3. Conclusion	178
Conclusion	178

<u>CHAPITRE VI</u> : Partie expérimentale	180
1. Solvants-réactifs	180
2. Appareillage	183
3. Protocole expérimental	191
3-1. Electrochimie	191
3-2. Polymérisation	197
4. Analyse	201
4-1. Dosage	201
4-2. Analyse des polymères	207
5. Préparation des catalyseurs	207
5-1. Préparation d'une suspension à partir d'un catalyseur cobroyé	207
5-2. Préparation du système électrochimique	207

5-3. Préparation du système chimique	208
5-4. Alkylaluminium par voie électrochimique	209
CONCLUSION GENERALE	210
BIBLIOGRAPHIE	211

ABBREVIATIONS

DCM : dichlorométhane
DCE : dichloro 1-2 éthane
BEM : butyléthylmagnésium
TEA : triéthylaluminium
DGEA : dichloroéthylaluminium
DECA : diéthylchloroaluminium
TOA : trioctylaluminium
TIBAO : tetraisobutylaluminium
Siloxal H₂ : diisobutyl (méthylsilanolato) aluminium
IPRA : isoprénylaluminium
TiCl₄ e : TiCl₄ électroréduit
TAC : TiCl₃ - 1/3 VCl₃
ZVT : TAC - VCl₃

INTRODUCTION

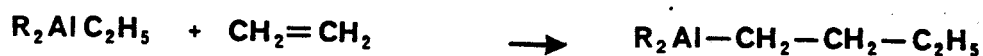
En 1963, le prix Nobel de chimie a été décerné à Karl Ziegler et Guilo Natta pour leurs travaux remarquables. En effet, ils ont développé une classe de catalyseurs qui pouvaient polymériser les alcènes et les diènes avec une grande activité et une grande sélectivité. La découverte de ceux-ci est à l'origine d'un développement considérable de la chimie macromoléculaire.

Auparavant, l'éthylène ne pouvait être polymérisé que par l'intermédiaire d'amorceurs radicalaires à des pressions élevées (1000 à 3000 atmosphères) et à hautes températures (150 à 250°C). De plus, les polymères obtenus étaient très ramifiés et présentaient des points de fusion inférieurs à 115°C.

C'est à la suite d'une étude systématique faite par Ziegler et son équipe sur l'addition d'éthylène sur les organométalliques et plus particulièrement sur les alkylaluminiums qu'ils furent découverts [1]. En effet, une réaction dite de croissance permet d'obtenir une oligomérisation de l'éthylène en présence d'alkylaluminium (fig.1). Celle-ci est limitée par une réaction inverse dite de "déplacement" ou d'élimination.

Holzcamp s'aperçut que la réaction inverse (formation de Butène-1) est favorisée par la présence d'impuretés (nickel colloïdal). Une étude systématique montra que le zirconium (acétylacétonate de zirconium), en présence d'alkylaluminium, se comportait à l'inverse du nickel, la réaction de croissance est favorisée. Un autre système encore plus actif

(AlEt₃, TiCl₄) a été mis en évidence. Pour la première fois, du polymère linéaire de haute masse moléculaire avait été produit.



Réaction de croissance



Réaction d'élimination

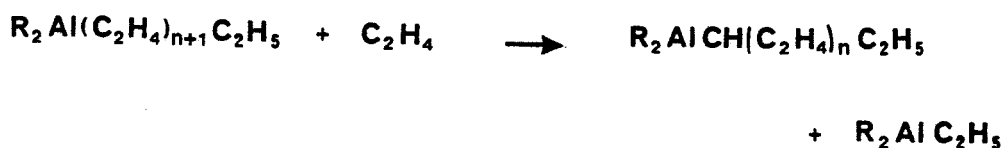
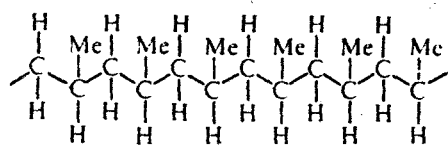


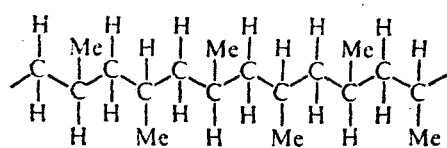
figure 1 : Oligomérisation de l'éthylène

L'utilisation de ce système catalytique pour la polymérisation du propylène par Natta et collaborateurs permit d'obtenir un mélange de propylène amorphe et cristallin. L'utilisation de métaux de transition à l'état réduit (TiCl₃) permit de produire du polymère encore plus cristallin [2]. On peut donc obtenir des polymères stéréoréguliers (fig.2).

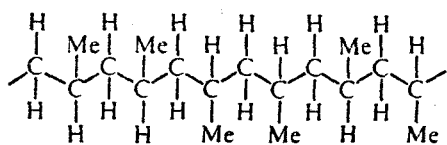
Ce type de système catalytique a eu un développement considérable. En effet, il reste le seul moyen d'obtenir des matières plastiques tel que le polypropylène isotactique, polybutène-1 ou le polyisoprène 1-4 trans ou les élastomères tel que le polybutadiène 1-4 cis, des copolymères éthylène-propène ou éthylène-propène-diène. Ce développement explique la présence de plusieurs milliers de brevets d'invention et d'articles.



Isotactic polypropylene



Syndiotactic polypropylene



Atactic polypropylene

Figure 2 : Isomères du propylène

CHAPITRE I

1 LA CATALYSE

ZIEGLER-NATTA

Vu l'importance du nombre de publications et de brevets existants sur la catalyse Ziegler-Natta, il nous a semblé raisonnable de limiter les rappels bibliographiques:

- à la définition d'un catalyseur Ziegler
- à l'aspect cinétique et mécanistique de la réaction
- aux grandes catégories de catalyseurs de l'éthylène ainsi qu'à ceux permettant d'obtenir des réactions de copolymérisation.

1-1 Définition

Tous les chimistes savent qu'un catalyseur facilite une réaction chimique, en accélère la vitesse sans participer à la réaction. Il se retrouve intact en fin d'expérience. Les systèmes Ziegler ne sont donc pas de véritables catalyseurs, si l'on considère cette définition, puisqu'ils sont consommés en fin de réaction. Il s'agit plutôt d' "amorçeurs" de polymérisation.

En général, les catalyseurs Ziegler résultent de l'association d'un métal alkyl des groupes I-III de la classification périodique des éléments et d'un composé de métal de transition appartenant aux groupes IV-VIII et plus

particulièrement aux groupes IV-VI. Dans la pratique, on utilise presque toujours des alkylaluminiums associés le plus souvent à des chlorures de titane. Les catalyseurs Ziegler peuvent être aussi bien homogènes qu'hétérogènes.

Cette définition [3] semble par trop générale puisque toutes les combinaisons possibles des deux composants cités ne conduisent pas automatiquement à des catalyseurs actifs en polymérisation.

Par exemple, les catalyseurs à base des métaux du groupe VIII tel que CoCl_2 ou NiCl_2 en présence d' AlEt_2Cl polymérisent les diènes [4] mais ne polymérisent pas l'éthylène et les α -oléfines.

De même, certains composés du nickel [5] ou du titane ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) [6] avec des alkylaluminiums sont actifs pour la dimérisation des α -oléfines.

Par contre, pour les métaux du groupe IV à VI, la propagation constitue l'étape dominante. Le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome sont donc à la base des catalyseurs de polymérisation.

Ces dernières années, des catalyseurs à hautes performances, dits de la seconde génération, ont été développés en ajoutant aux systèmes conventionnels des supports ou des donneurs d'électrons.

1-2 Réactions pendant la polymérisation

Nous n'allons pas, ici, développer les différents travaux qui ont été réalisés au sujet du mécanisme de la réaction de polymérisation Ziegler-Natta, mais simplement voir les différentes réactions qui ont lieu lors du processus de polymérisation. Pour cela nous utiliserons le modèle décrit par Böhm [7].

Après la formation d'un centre actif (équation 1), nous assistons à une complexation par l'alcène puis insertion de celui-ci. La propagation de la chaîne du polymère se fait par une répétition du mécanisme de complexation-insertion (fig.1-1).

Equation 1:



Des réactions annexes peuvent intervenir comme:

- la β -élimination de l'hydrogène qui conduit à une terminaison vinyle en bout de chaîne ou à un branchement éthyle sur celle-ci (fig.1-2).

- l'élimination d'un métal hydrure qui entraîne lui aussi une insaturation du polymère (fig.1-3).

- une réaction de transfert avec l'hydrogène que l'on introduit pour contrôler le poids moléculaire du polymère (fig.1-4).

- une réaction de transfert avec l'alkylaluminium (équation 2).

- une réaction avec le métal hydrure et un groupe alkyl du cocatalyseur (équation 3).

1-3 Approche mécanistique

Bien que le développement de la polymérisation des alcènes fût important et que les premières découvertes datent de 1953 [1], son mécanisme n'est pas encore complètement établi.

Les premiers mécanismes proposés, de type radicalaire, ont été rapidement abandonnés. En effet, ils ne permettaient

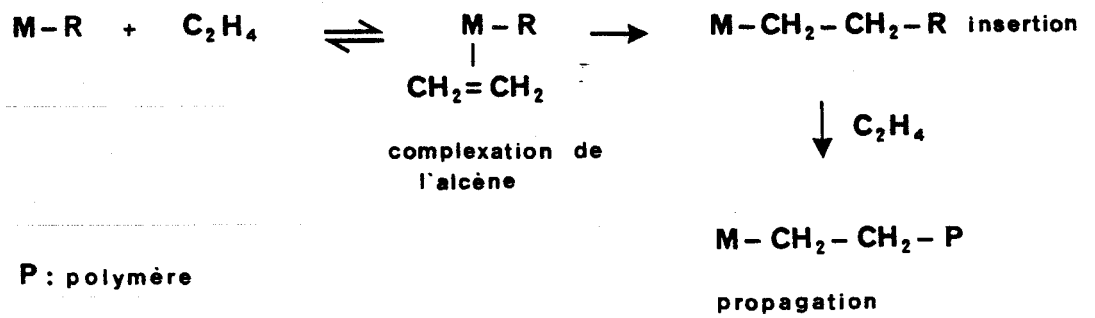


Figure 1-1 : Mécanisme de polymérisation

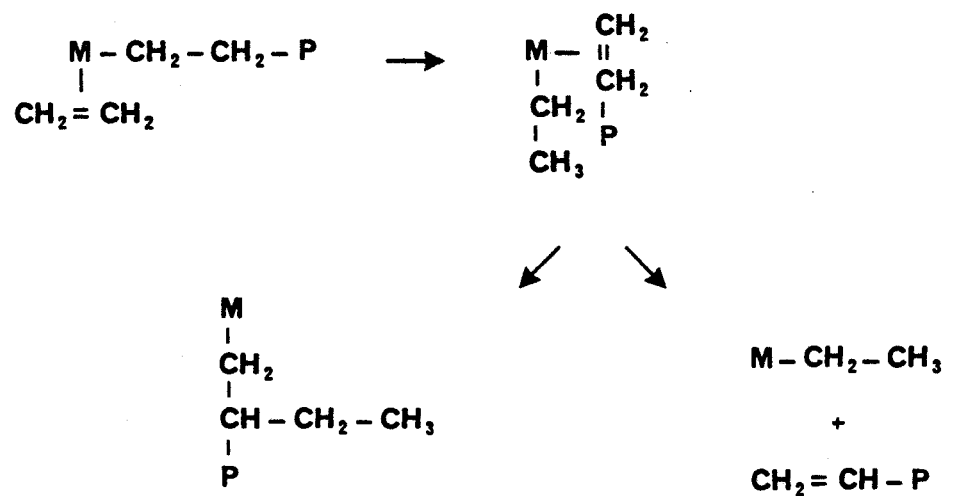


Figure 1-2 : Mécanisme de β -élimination

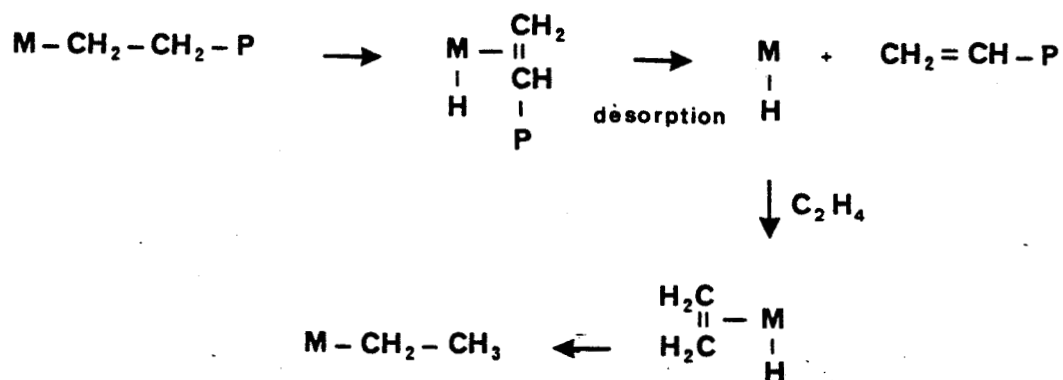
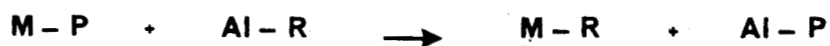


Figure 1-3 : Mécanisme de transfert spontané

Equation 2 :



Equation 3 :



pas d'expliquer la différence de structure des polymères obtenus par le procédé Ziegler (basse température, basse pression) et le procédé radicalaire (haute pression, haute température). Gilchrist [8] suggère un mécanisme anionique. La plupart des mécanismes font intervenir, lors de la propagation, la liaison métal-alkyl. Celle-ci provient d'une liaison métal-alkyl, de l'activateur alkyl ou d'un groupe alkyl en liaison pont avec un métal et l'activateur.

1-3-1 Propagation de l'activateur

La plupart des mécanismes montre que la liaison activateur alkyl est un site de propagation. S'il existe une multitude de proposition, la plus simple est de considérer que l'activateur est absorbé à la surface du trichlorure de titane. Natta envisage la croissance de la chaîne carbonée par l'intermédiaire d'un pont métal-activateur (fig.1-5).

Ce mécanisme peut se décomposer comme suit:

- formation d'un complexe métal oléfine par addition.
- migration de la chaîne carbonée et insertion.
- reformation du pont métal activateur.

Patat et Sinn [9] proposent un mécanisme analogue où l'alcène est polarisé sur le cation $TiCl_2^+$ avant insertion au niveau de la liaison aluminium alkyl (fig.1-6), alors que Boor [10] voit l'insertion comme un processus concerté (fig.1-7).

Des études récentes [11] ont montré que la liaison AL-C était bien un centre de polymérisation. Des systèmes composés de chlorodiéthylaluminium combiné avec des chlorures de métaux comme $MgCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, en absence de composé de métal de transition, étaient actifs pour la polymérisation de l'éthylène. Ceci confirme bien le rôle de l'activateur comme propagateur de polymérisation.

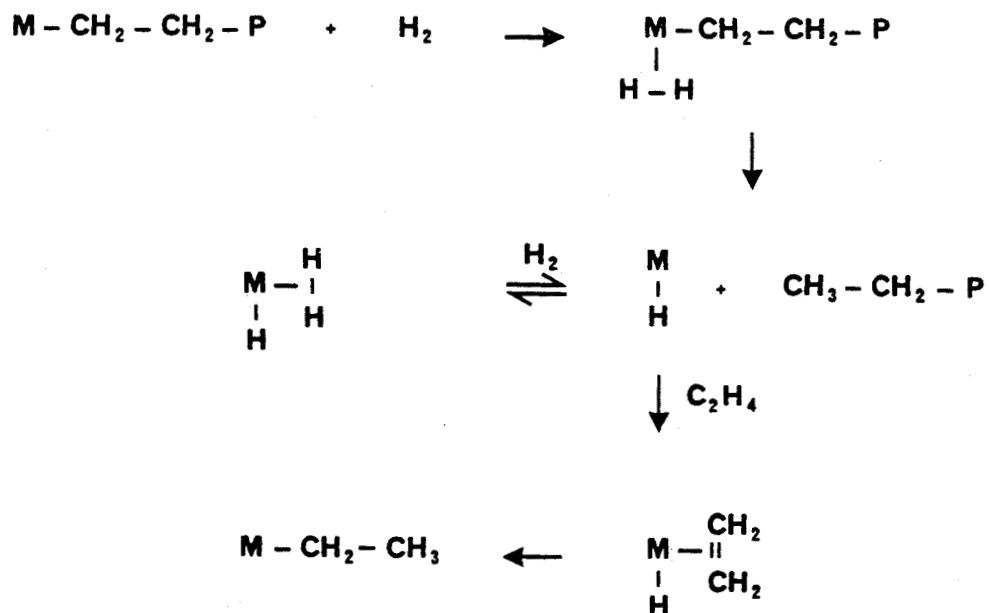


Figure 1-4 : Mécanisme de transfert à l'hydrogène

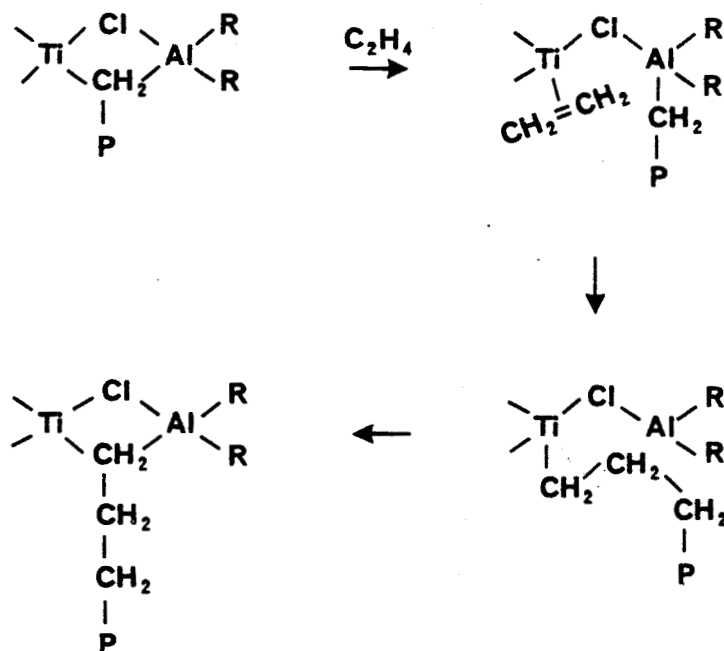


Figure 1-5 : Mécanisme de Natta

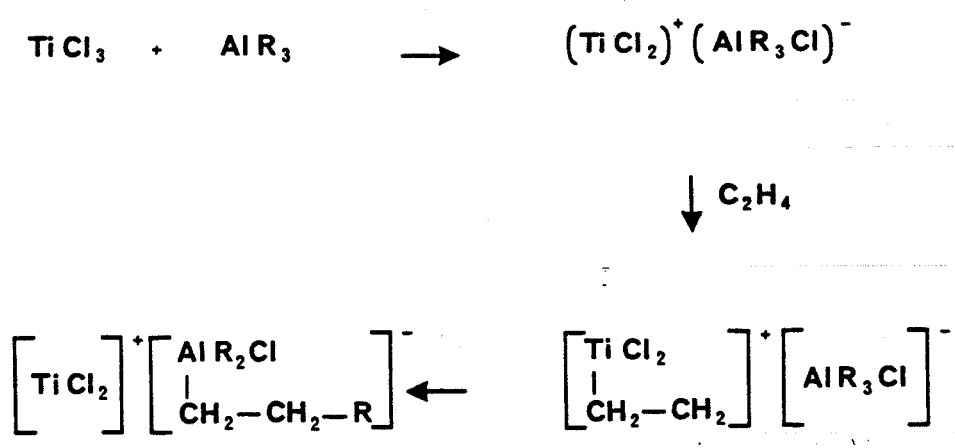


Figure 1-6 : Mécanisme ionique

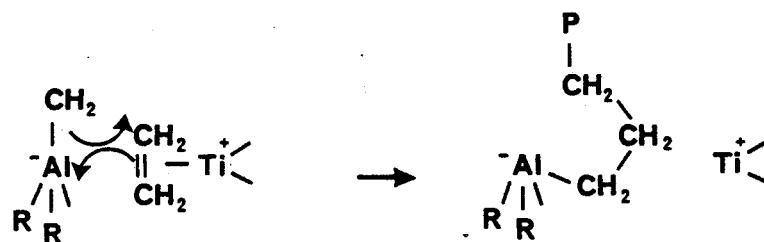


Figure 1-7 : Insertion concertée

1-3-2 Propagation par le métal de transition

De nombreux mécanismes proposent une polymérisation faisant intervenir la liaison métal-alkyl. C'est le mécanisme de Cossee-Altman qui est le plus admis [12] (fig.1-8). Il fait intervenir un site de coordination vacant du métal de transition. Les différentes étapes de ce processus en sont les suivantes:

- remplacement par l'intermédiaire de l'activateur d'un ligand chlore par un alkyl.
- complexation d'une oléfine sur un site vacant.
- insertion du monomère dans une liaison titane-carbone polarisée conduisant à une cis-addition concertée qui s'accompagne d'une migration de la chaîne polymère et de la création d'une nouvelle lacune dans la direction orthogonale à la précédente.
- retour de la chaîne et de la lacune à leurs positions initiales par basculement.

Le mécanisme de Rodriguez et Van Looy [13] présente bien des similitudes avec celui de Cossee mais la chaîne croissante de polymère est considérée comme portée entre le métal de transition et l'activateur (fig.1-9).

Plus récemment, d'autres mécanismes de polymérisation ont été élaborés. Green et Rooney proposent un processus de réaction faisant intervenir un mécanisme du type métathèse [14] (fig.1-10). Au niveau de la liaison métal alkyl se produit une α -élimination qui génère un hydrure métallique et un carbène. L'alcène est alors coordonné sur un site vacant et induit avec le carbène une forme métallocyclobutane. La migration de l'hydrogène permet d'obtenir un complexe du même type que celui d'origine.

Schrock et collaborateurs envisagent un mécanisme qui

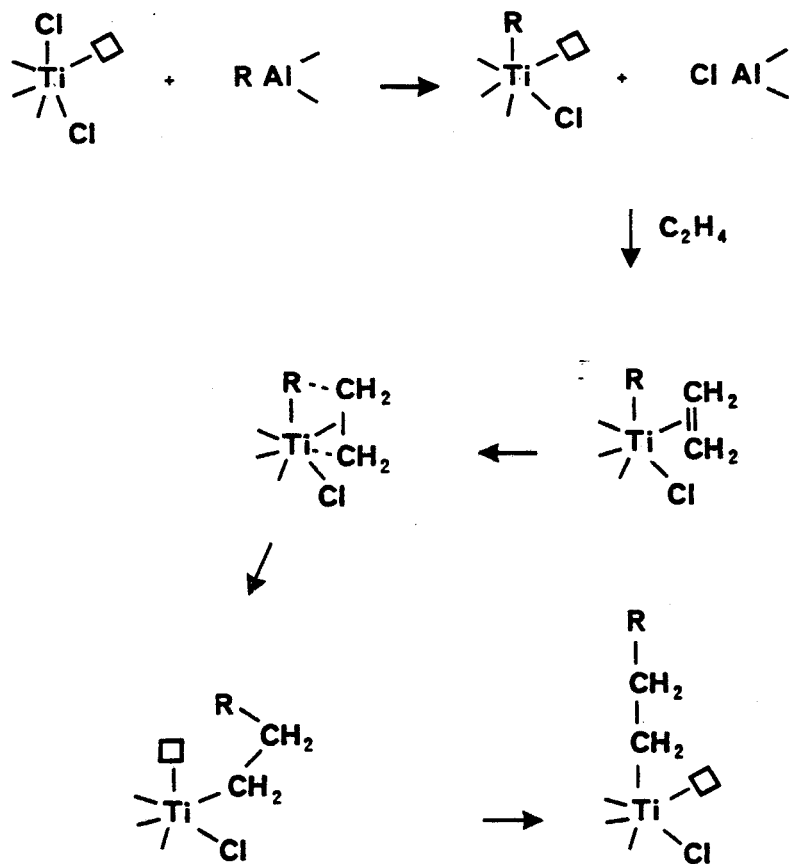


Figure 1-8 : Mécanisme de Cossee

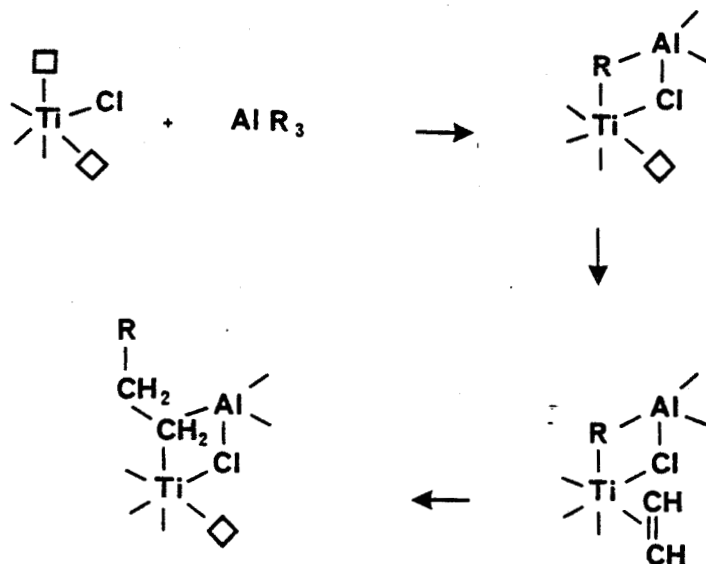


Figure 1-9 : Mécanisme de Rodriguez et Van Looy

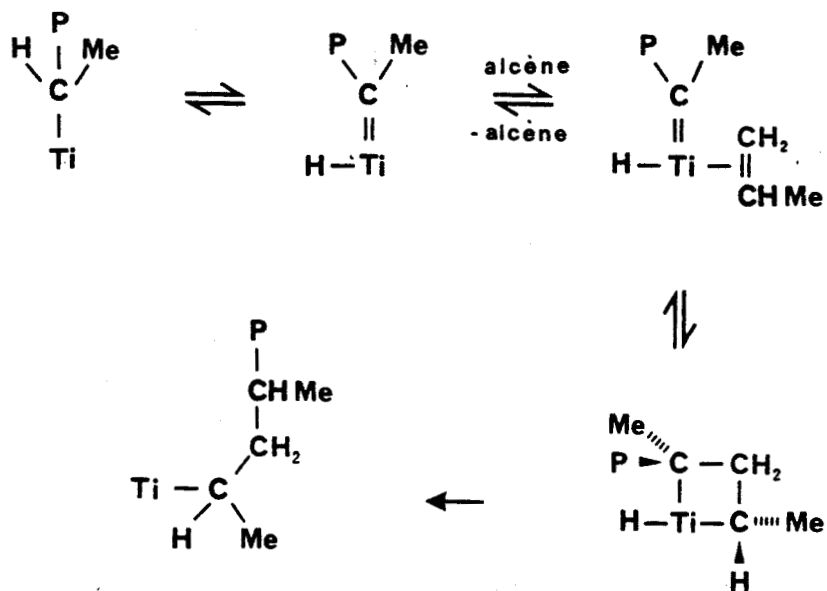


Figure 1-10 : Mécanisme de type métathèse

passer par l'intermédiaire d'un métallocyclopentane [15]. Ce mécanisme nécessite donc deux sites de coordination pour chaque atome de métal de transition (fig.1-11).

Dernièrement, des modèles mathématiques ont été proposés pour le mécanisme de Cossee et pour celui de la métathèse [16,17]. Il a été montré, à l'aide du système catalytique soluble chloroéthyltitanocène-dichloroéthylaluminium, que le mécanisme de polymérisation Ziegler mettait essentiellement en jeu les liaisons carbone-titane, alors que, dans celui apparenté à la métathèse, des doubles liaisons carbone-titane intervenaient [18].

1-4 Catalyseur de polymérisation de l'éthylène

Depuis le premier système catalytique mis au point à partir des différentes formes cristallines de $TiCl_3$, d'énormes progrès ont été faits. En effet, les rendements sont passés de 1 à 5 kg de polymères par g de titane à des rendements supérieurs à 200 kg de polymères par g de titane pour les catalyseurs à hautes activités. Pour étudier ces derniers, nous avons utilisé la classification de Karol [19]. Il range les catalyseurs suivant les différentes méthodes de préparation. Il a retenu quatre types de catalyseurs obtenus par :

- réaction chimique avec le substrat
- formation de complexes bimétalliques
- broyage
- formation de solution solide par cocrystallisation

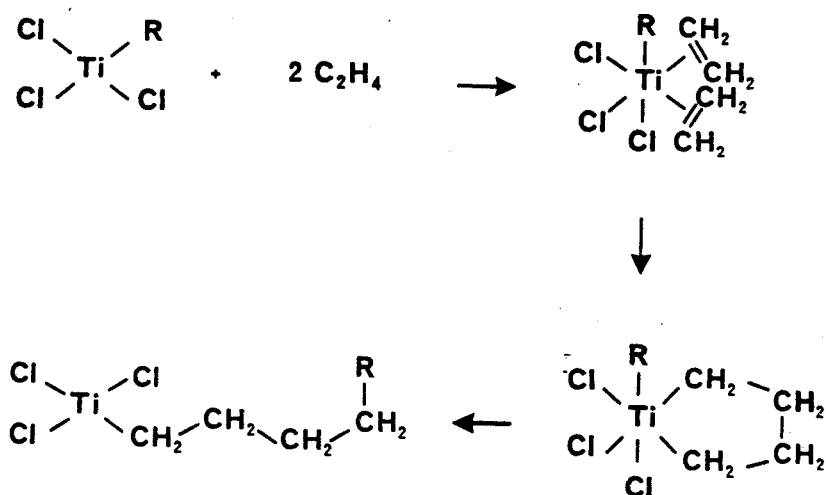
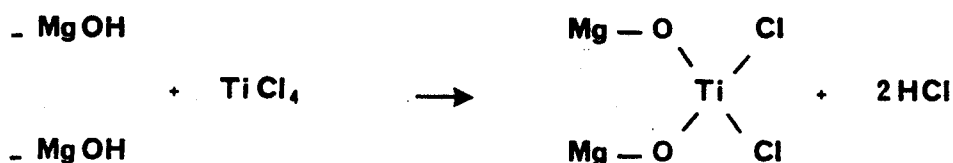


Figure 1-11 : Mécanisme de Schöck

1-4-1 Réaction chimique avec le substrat

Ce type de catalyseur est obtenu par la réaction d'un substrat tel que la silice, l'oxyde de magnésium, l'hydroxyde de magnésium et d'un métal de transition. Nous avons comme type de réaction:



ou encore pour la silice [20]:



1-4-2 Formation de complexes bimétalliques

Les complexes bimétalliques contiennent au moins un atome de magnésium, manganèse ou de calcium et au moins un atome de titane, vanadium ou zirconium qui, combinés avec un alkylaluminium, donnent des catalyseurs de polymérisation des oléfines de grandes activités [21].

La formule générale est $M_m M' X_{2m} Y_n E$ où

$M = \text{Mg, Mn, Ca}$

$m = 0,5 \text{ à } 2$

$M' = \text{Ti, V, Zr}$

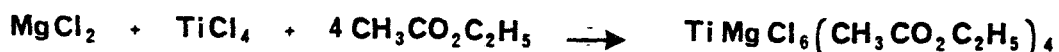
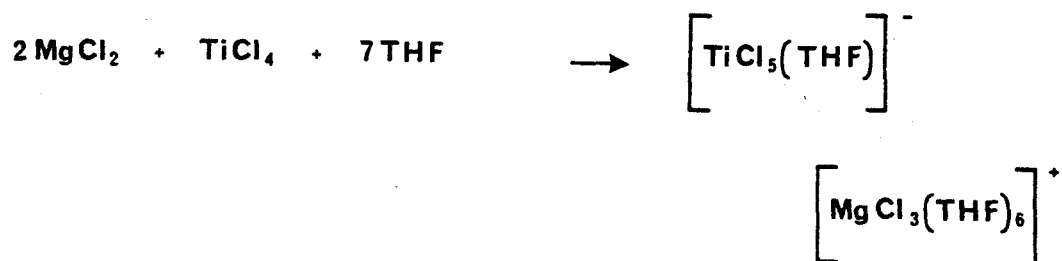
$X = \text{Cl, Br, I}$

Y = un ou plusieurs atomes sélectionnés parmi les atomes d'halogènes, NR₂, OR, SR ou d'autres de même nature.

n = 0,5 m à 20 m

E = donneurs d'électrons sélectionnés parmi les composés tel que les esters, alcools, éthers, amines, nitriles et certains composés du phosphore.

Par exemple, ces deux complexes ont été identifiés et sont actifs en polymérisation [22,23].



1-4-3 Obtenus par cobroyage

Le broyage est une technique qui est particulièrement utilisée pour la préparation de catalyseurs Ziegler. Il est vrai que Tornquist a montré l'importance du broyage pour l'activité catalytique [23]. Cette augmentation d'activité peut-être expliquée non seulement par la diminution de la taille des particules, mais aussi par la formation d'une solution solide.

L'X.P.S. a permis de mettre en évidence la formation de cette solution solide. On peut corréler les ions titane en

surface avec l'activité catalytique en polymérisation du propylène [24]. Des études analogues ont été faites sur des catalyseurs ($TiCl_3 - 1/3 AlCl_3$) x $MgCl_2$ [25]. Une étude récente par rayons X a montré l'influence du broyage dans la formation de solution solide de $TiCl_3 - VCl_3$ et de $TiCl_3 - MgCl_2$ [26].

Les catalyseurs à base d'un métal de transition obtenus par cobroyage avec $MgCl_2$ ont été particulièrement développés commercialement pour la polymérisation de l'éthylène mais aussi du propylène. Ces systèmes nécessitent l'utilisation de triéthylaluminium comme activateur. Le tableau 1-1 nous montre les nombreuses utilisations du dichlorure de magnésium en catalyse Ziegler [27].

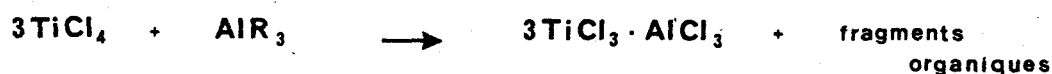
Tableau 1-1 : Catalyseurs supportés par $MgCl_2$

Assignee	Patent number	Chem. Abstr. reference	Application date	Catalyst
Exxon Res. and Eng. Co. Montedison Spa	Br. 1 547 409 Belg. 842 866	92, 7195 86, 107 237	13/11/74 12/06/75	$MgCl_2/TiCl_4$ milled with PTFE to reduce fines $MgCl_2 \cdot 2AlEtCl_2$ dissolved in $AlEtCl_2$ at 100 °C added to $TiCl_4$ /heptane at -5 °C; used with Bu_3Al
Yanovskii E.A. BP Ltd. Montedison Spa	U.S.S.R. 630 259 Br. 1 554 710 Belg. 846 314	90, 39 453 92, 111 521	20/06/75 11/07/75 18/09/75	Titanium methoxychloride on $MgCl_2$; used with Bu_3AlH $MgCl_2 + Pr^iOH + TiCl_4 + Ti(OPr)_4$; 7.68 kg (g catalyst) ⁻¹ Melt sprayed $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ treated with $TiCl_4$ (+ optional electron donor)
Montedison Spa	Belg. 850 844		30/01/76	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ treated with $SOCl_2$ gives hexagonal $MgCl_2$; treated with $TiCl_4$; 550 kg (g Ti) ⁻¹
Soc. Chimique Charbonnage Mitsui Toatsu Chem. Inc. Asahi Kasei Kogyo Mitsubishi Petrochem. KK Euteco Spa Asahi Chemical Ind. KK Chisso Corp.	Belg. 851 644 Jpn. 53 047 483 Ger. 2 742 585 Jpn. 54 045 696 Fr. 2 404 648 Jpn. 54 062 191 Ger. 2 907 158	87, 185 284 89, 75 661 88, 170 793 91, 40 138 92, 23 187 91, 124 231 91, 158 364	25/02/76 12/10/76 06/12/76 17/09/77 30/09/77 27/10/77 25/02/78	$TiCl_3 + MgCl_2$ catalyst $MgCl_2, ZnSO_4, TiCl_4$ milled; treated with $TiCl_4$ Mg complex + chlorosilane then treated with Ti or V compound $MgCl_2 + Ti(OBu)_4$, then $TiCl_4$ treated Mg + ROH + HCl gives $MgCl_2$, then treated with $TiCl_4$ $R_2Mg + HSiCl_3$ treated with Ti or V compound; 117 kg g ⁻¹ h ⁻¹ atm ⁻¹ $Mg(OH)_2 + AlCl_3$ milled then treated with dimethylpolysiloxane + $TiCl_4$ at 110 °C
Nippon Oil KK Union Carbide Nippon Oil KK	Jpn. 54 122 387 Eur. 4647 Jpn. 54 132 689	92, 77 164 92, 42 623 92, 94 894	16/03/78 31/03/78 05/04/78	$MgO + AlCl_3$ then milled with polysiloxane + $TiCl_4$ + diisopentyl ether $MgCl_2 + TiCl_4$ in THF evaporated on to SiO_2 $MgCl_2 + 1,2-Cl_2C_2H_4 +$ diisopentyl ether + $TiCl_4$; used with Bu_3Al ; 144 kg (g Ti) ⁻¹ h ⁻¹
Nippon Oil KK	Ger. 2 925 094	92, 129 652	21/06/78	$MgCl_2 + TiCl_4 + 1,2-Cl_2C_2H_4 +$ dimethylpolysiloxane milled; used with Bu_3Al
Idemitsu Kosan KK	Jpn. 55 007 803	93, 8783	30/06/78	$MgCl_2 + AlCl_3 + EtOH$, milled then treated Et_2AlCl then $TiCl_4$; used with Et_3Al ; 740 g (mmol Ti) ⁻¹ h ⁻¹
Nippon Oil KK Phillips Petroleum Co.	Br. 2 024 832 Eur. 7425	93, 8775 93, 27 109	05/07/78 24/07/78	$MgCl_2 + C_2H_4Cl_2 + 3TiCl_3 \cdot AlCl_3$; used with Bu_3Al ; 225 kg (g Ti) ⁻¹ $Ti(OR)_4 + MgCl_2$ then + R_2AlCl , then halide ion exchange

D'autres catalyseurs obtenus par cobroyage, ont été découverts, utilisés, perfectionnés par la société Cdf Chimie. En effet, si elle utilise des catalyseurs à base de dichlorure de magnésium, elle a développé des catalyseurs du type $TiCl_3 - VCl_3$ qui donnent de bons résultats du point de vue catalytique [28].

1-4-4 Formation de solution solide
par cocrystallisation

Pour les catalyseurs Ziegler-Natta traditionnels, la réduction de $TiCl_4$ par un composé organoaluminique donne une production cocrystallisée d' $AlCl_3$ et de $TiCl_3$.



De même, la réduction de $TiCl_4$ par un composé organomagnésien donne une solution solide de $TiCl_3$ dans $MgCl_2$ [29].



Les organomagnésiens utilisés sont des réactifs de Grignard ou bien des dialkylmagnésiens solubles ou solides. Les différents systèmes sont résumés dans le tableau 1-2 [27].

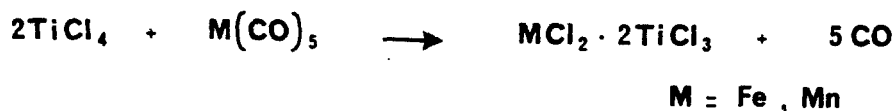
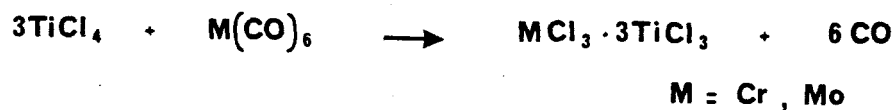
Tableau 1-2 : Systèmes catalytiques réduits [27]

Company	Patent number	Chem. Abstr. reference	Application date	Catalyst
BP Ltd.	Br. 1 554 110	92, 216 047	06/08/75	MgO + Mg(NO ₃) ₂ + Pr ⁱ OH + TiCl ₄ + Ti(Pr ⁱ O) ₄ ; used with Et ₃ Al
BP Ltd.	Br. 1 559 172	92, 181 893	15/10/75	MgO + Pr ⁱ OH + TiCl ₄
Nippon Oil KK	Ger. 2 700 163	87, 85 533	09/01/76	EtAlCl ₂ + EtMgCl in THF; EtOH added then milled with TiCl ₄ ; used with Et ₃ Al
BP Ltd.	Belg. 851 908	87, 168 631	01/03/76	MgO from Mg acetate treated with TiCl ₄ then Pr ⁱ OH
BP Chemicals Ltd.	Belg. 854 995	88, 74 741	24/05/76	TiCl ₄ + Pr ⁱ OH treated with SnCl ₄ then added to MgO
Arco Polymers Inc.	Belg. 861 553	90, 6893	22/03/77	MgO treated with MeOH; refluxed with TiCl ₄ and Ti(OBu) ₄
Atlantic Richfield Co.	U.S. 4 167 493	91, 176 424	22/03/77	MgO + MeOH then treated with TiCl ₄ and Ti(OBu) ₄
Standard Oil Co. (Ind)	U.S. 4 105 846	90, 39 449	25/08/77	Mg(OEt) ₂ + Ti(OBu) ₄ then EtAlCl ₂ ; used with Et ₃ Al
Idemitsu Kosan KK	Jpn. 54 144 490	92, 129 646	01/05/78	Mg(OR) ₂ + X _n Si(OR) _{4-n} + TiCl ₄
BASF AG	Jpn. 55 000 729	92, 147 533	20/06/78	Mg(OEt) ₂ + AlCl ₃ in EtOH, dried and milled; Et ₂ AlCl added then TiCl ₄ ; used with Et ₃ Al
Idemitsu Kosan KK	Jpn. 55 005 920	92, 99 056	28/06/78	Mg(OR) ₂ + MgSO ₄ + TiCl ₄
Idemitsu Kosan KK	Jpn. 55 007 802	93, 8784	30/06/78	Mg(OH) ₂ + Al(Pr ⁱ O) ₃ then TiCl ₄ added

Ces catalyseurs sont très actifs et capables de produire plusieurs centaines de kilogrammes de polymères par gramme de métal de transition. La réduction de TiCl₄ par des alkylmagnésiens donne, à des températures relativement faibles, un produit marron similaire en apparence à du β TiCl₃ - AlCl₃. Il peut être transformé en produit violet par chauffage à 140°C en présence de TiCl₄ [30].

Il est aussi possible de préparer des solutions binaires de trichlorure de titane avec un autre métal de transition par action de TiCl₄ sur un métal carbonyle. Les métaux utilisés sont le vanadium, le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt, le fer et le molybdène [31,32].

Nous avons:



En polymérisation de l'éthylène, les activités initiales, en présence de triisobutylaluminium comme activateur, sont bonnes mais le catalyseur se désactive rapidement au cours du temps (tableau 1-3).

1-4-5 Autres systèmes catalytiques

Si la classification de Karol nous permet de bien faire le point sur les catalyseurs de haute activité à base de titane, d'autres combinaisons à base de vanadium sont également efficaces.

1-4-5-1 Catalyseur au vanadium

Nous avons déjà vu que CdF Chimie a développé la production industrielle de catalyseur à base de $\text{TiCl}_3 - 1/3 \text{AlCl}_3$ et de VCl_3 obtenus par cobroyage [28].

Tableau 1-3 : Activité catalytique de systèmes binaires contenant $TiCl_3$ [31,32]

composition système binaire	rendement kgPE/gTi	activité spécifique relative à $AlCl_3-3TiCl_3$
$MoCl_3-TiCl_3$	1,0	0,09
$NiCl_2-2TiCl_3$	4,2	0,38
$CrCl_3-3TiCl_3$	9,0	0,82
$CoTi_{1,6}Cl_{6,6}$	19,1	1,74
$MnCl_2-2TiCl_3$	22,6	2,05
$FeCl_2-2TiCl_3$	24,0	2,18
$MnCl_2-TiCl_3$	28,1	2,55
$VTi_{1,1}Cl_{6,7}$ ⁽¹⁾	24,1	2,19
$AlCl_3-3TiCl_3$ ⁽¹⁾	11,0	1,00
$(MgCl_2)_{1,5}TiCl_3$ ⁽¹⁾	132,0	12,00

conditions expérimentales:

n-hexane = 1000 ml ; $[(iC_4H_9)_3Al] = 40mM$; $[Ti] = 0,5$ à $2 mM$
 $T = 85^\circ C$; $t = 2 h$; $P_{C_2H_4} = 5 atm$; $P_{H_2} = 5atm$

⁽¹⁾ obtenu par cobrayage

Or, il existe un certain nombre de systèmes catalytiques à base de $VOCl_3$ qui sont très actifs initialement mais qui, suite à une réduction excessive du vanadium par les composés organométalliques, se désactivent extrêmement rapidement. En effet, diverses études ont montré que, si le vanadium III était actif en polymérisation de l'éthylène [33-36] ou en copolymérisation [37,38], il n'en est pas de même pour le vanadium II.

Pour éviter cela, l'introduction d'éthers (diisoamyléther ou diéthyléther) permet au système initial $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{VOCl}_3$ d'avoir une meilleure activité et d'augmenter la stabilité du complexe catalytique [39].

D'autres systèmes, à base de vanadates ($\text{V}(\text{OtBu})_3$, $\text{V}(\text{OnBu})_3$, $\text{MeV}(\text{OtBu})_2$,...), donnent de bonnes activités en présence de chlorodiéthylaluminium comme cocatalyseur. Cependant, ces activités deviennent négligables en présence de triéthylaluminium [40].

Le $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ supporté sur du polyéthylène modifié par des groupements hydroxyles a fait l'objet d'une expérience industrielle et présente un intérêt économique [41].

1-4-5-2 Autres métaux

Divers systèmes utilisant d'autres métaux comme le chrome, le zirconium existent.

Les catalyseurs Ziegler-Natta homogènes, constitués d'un composé de zircoène et d'un méthylaluminoxane, conduisent à des activités de polymérisation très élevées [132]. Avec le Cp_2ZrCl_2 , on forme du polyéthylène et du polypropylène atactique avec de très bonnes activités [133]. Avec le système soluble $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2 - \text{méthylaluminoxane}$, il est possible de synthétiser des terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM) avec des activités globales allant de 100 à 1000 kg d'EPDM par mole Zr, h, bar [134].

Tout dernièrement, il a été aussi montré que le complexe $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3(\text{THF})^+$ était actif en polymérisation de l'éthylène et en absence de cocatalyseur [42]. L'activité de ce complexe est faible mais le tétrahydrofurane a un effet néfaste sur la polymérisation.

De plus, des complexes de terres rares peuvent polymériser: $(C_5Me_5)_2MR$ avec $M = Lu$ [43] ou Sc [44] et $[(C_5Me_5)_2MH]_2$ avec $M = La, Nd, Lu$ [45]. Le complexe $[(C_5Me_5)_2NdH]_2$ a une activité très importante que ce soit en hydrogénation ou en polymérisation [46]. Pour une polymérisation à $25^\circ C$, 1 atm, le rendement est de 134400 g de PE par millimole de néodyme et par heure tandis qu'il n'est que de 250 g de PE par millimole d'uranium pour le complexe $[(C_5Me_5)UH]_n$, qui est un des catalyseurs homogènes les plus actifs. De même, un catalyseur industriel du type $(TiCl_3 - 1/3AlCl_3) + 2,5 MgCl_2$ ne donne à $80^\circ C$, 1,1 atm que 800 g de PE par millimole de titane et par heure.

1-5 Copolymérisation

Pour synthétiser des polymères de certaines qualités, il est nécessaire de polymériser deux monomères, voire plus en même temps. Si l'éthylène reste assez réactif, il n'en est pas de même pour les autres monomères. Les degrés de réduction des entités actives ont alors un grand rôle.

Si le titane II peut polymériser l'éthylène, il n'en est pas de même pour les monomères plus lourds tel que le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4pentène-1, l'octène-1 [47,48]. De même pour le vanadium: le vanadium II n'est pas actif [38]. De plus, leur réactivité dépend de la longueur de chaîne et des ramifications [49].

Les systèmes utilisés en copolymérisation sont des systèmes identiques à ceux utilisés pour l'éthylène ou le propylène mais ils doivent être particulièrement actifs. Par exemple, le système catalytique $TiCl_4 / Mg[(CH_2)_5CH_3]_2$ est

très actif en polymérisation du propylène en présence de butène-1 [103].

Les systèmes les plus répandus pour les copolymérisations restent les systèmes à base de vanadium auxquels sont ajoutés des activateurs regroupés par famille dans la liste suivante [50]:

- dérivés halogénés:

* insaturés comportant plusieurs atomes d'halogènes dont deux au moins en α de la double liaison comme l'hexachlorocyclopentadiène (HPC), le perchloro-crotonate de butyle (BPCC) [51].

* saturés linéaires comme l'hexachloroéthane.

* les produits de formule CX_2Y où X est un halogène, Y un groupement tel COR, RCOOR (exemple: acide trichloroacétique, hexachloroacétone, hexachloropropène).

- agents oxydants divers tel que: nitrates, nitrites, composés d'iode polyvalents, quinones, soufre, trichlorure de phosphore.

- composés azoïques

- composés sulfochlorés

D'autres systèmes, comme $Al[N(CH_3)_2]_3$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ avec du $VOCl_3$ ou du VCl_3 [52], permettent de faire des copolymères éthylène-butadiène. Les copolymères obtenus sont très homogènes comme, par exemple, le propylène-butadiène où l'on trouve alternativement du trans-1,4 butadiène et du propylène [53]. Il est aussi possible de faire des terpolymères éthylène-propylène-diène avec des catalyseurs solubles à base de vanadium ($VO(OC_2H_5)$, $V(Acac)$) en présence d'un activateur chloré, d'hydrure de tributylétain avec du chlorodiéthylaluminium comme cocatalyseur [37]. L'activateur chloré et l'hydrure de triéthylétain ont pour but de ramener le vanadium au degré d'oxydation III pendant la polymérisation.

2 L'ELECTROCHIMIE

ORGANIQUE

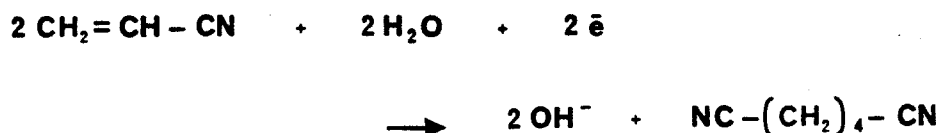
Si l'électrochimie organique a connu une période suffisamment active avant la seconde guerre mondiale, ce n'est que dans les années 1950 que divers événements créèrent le renouveau de celle-ci [54]:

- l'utilisation de solvants anhydres.
- le développement des méthodes électrochimiques suite au progrès de l'électronique.
- l'usage d'électrodes indicatrices permettant d'atteindre des potentiels très négatifs.

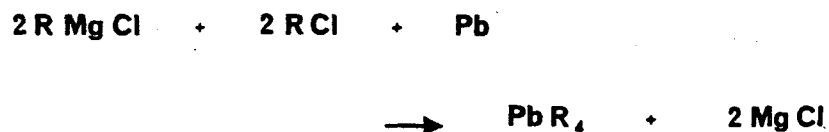
Ces événements permirent des études détaillées des mécanismes d'oxydation et de réduction des divers composés organiques.

Dans le milieu des années soixante, le monde de la chimie organique et des industriels s'intéressèrent donc à l'électrochimie. Son application s'est traduite par plusieurs réalisations au niveau industriel:

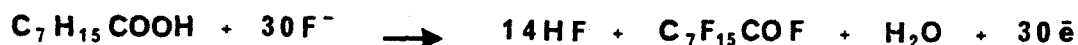
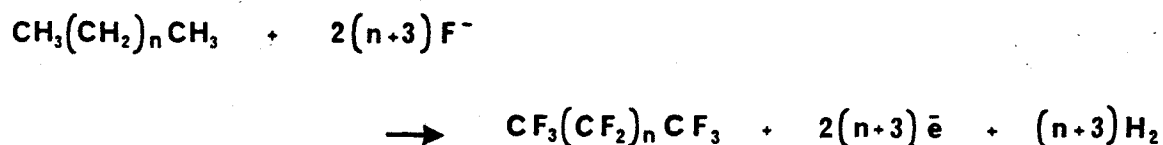
- la préparation de l'adiponitrile, précurseur de l'hexaméthylènediamine, monomères utilisés dans la préparation du nylon 6-6.



- la préparation de plomb tétraalkyles (procédé Nalco).



- la perfluoration d'alcane et d'acides carboxyliques.



D'autres applications industrielles ont été développées soit au niveau pilote, soit au niveau commercial. Un certain nombre de synthèses organiques peuvent être générées par électrochimie [56-58]:

- des réactions d'oxydoréduction classiques: hydrogénation de doubles liaisons, oxydation d'alcools, d'aldéhydes...

- des réactions nécessitant un fort pouvoir réducteur ou oxydant: réduction d'acides ou d'alcools, oxydation de toluène ou d'acide benzoïque...

- des réactions sélectives ou partielles: réductions de composés nitrés en hydroxylamine, réduction d'acides en aldéhydes...

- des dimérisations: hydrodimérisation de doubles liaisons activées ou cétones...

Les apports de l'électrochimie ne se sont pas limités à la chimie organique. Dans le domaine de la chimie organométallique, elle a longtemps été utilisée dans le but de synthétiser des complexes [59] ou d'étudier les mécanismes de transfert électronique lors d'un processus électrochimique [60].

Par contre les travaux associant l'électrochimie et la catalyse de coordination sont très peu nombreux [61]. Ceux-ci peuvent être classés en deux catégories:

- la catalyse chimique d'une réaction électrochimique. Ces recherches ont pour but la formation de liaisons carbone-carbone par réduction électrochimique en présence de cations de métaux de transition, de dérivés halogénés aliphatiques ou aromatiques. Le processus passe par une série d'étapes électrochimiques et chimiques en vue de la formation d'un complexes de métal de transition à bas degré d'oxydation [62]. Ces complexes réagissent avec des halogénures aromatiques pour donner suivant les conditions des bi-aryl [63] ou des acides carboxyliques [64].

- la génération électrochimique d'entités actives. L'électrochimie permet la génération de complexes à base de métaux de transition qui sont ensuite utilisés en catalyse homogène pour:

- * l'oligomérisation du butadiène [65].
- * la cyclodimérisation du butadiène en vinyl-4 cyclobenzène [66-68].
- * la dimérisation des oléfines légères [69].
- * la métathèse des oléfines [70,71].
- * l'hydroformilation des oléfines [72,73].
- * La polymérisation de l'éthylène [74].

* l'activation de CO_2 [75].

* les réactions de carbonylation [76].

Les systèmes catalytiques obtenus par voie électrochimique présentent les avantages suivants [77,78]:

- les activités et les sélectivités sont souvent supérieures à celles obtenues avec une réduction chimique.

- l'absence de produits secondaires permet d'isoler et d'étudier l'espèce catalytique.

- le degré d'oxydation du métal est connu et souvent stabilisé.

- l'électrochimie peut permettre de recycler ou régénérer le précurseur catalytique.

- cette méthode peut-être bien souvent une méthode de choix pour la préparation de composés organométalliques peu accessibles par d'autres méthodes et pour la synthèse "in situ" d'entités actives à base de métaux de transition.

3 ELECTROCHIMIE

ET CATALYSE ZIEGLER

Suite à l'intérêt industriel de la polymérisation Ziegler, de nombreuses études se sont développées dans ce domaine, à la fois dans les mondes industriels et universitaires.

L'électrochimie a suscité, dans le milieu des années soixante, un certain attrait (préparation de l'adiponitrile et des plombs tétraalkyles). Deux laboratoires se sont inté-

ressés à la synthèse électrochimique de catalyseur Ziegler de polymérisation.

La première démarche de Mottus et collaborateurs [80] a été de préparer le co-catalyseur par voie électrochimique. En effet, d'autres alkylaluminiums tel que CH_3AlI_2 avaient déjà été préparés par voie électrochimique [79]. Le système proposé par Mottus est le suivant:

anode : Al / CH_2Cl_2 , AlCl_3 , promoteurs / Al : cathode

Les promoteurs (eau, méthanol, oléfines tel que le cyclohexène ou l'éthylène) sont additionnés pour augmenter la conductibilité très pauvre du système AlCl_3 -DCM.

La dissolution anodique et l'attaque du solvant provoquent la formation du méthylènebis(dichloroaluminium) $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2$ [80]. Le mécanisme proposé par Mottus et Ort est le suivant:

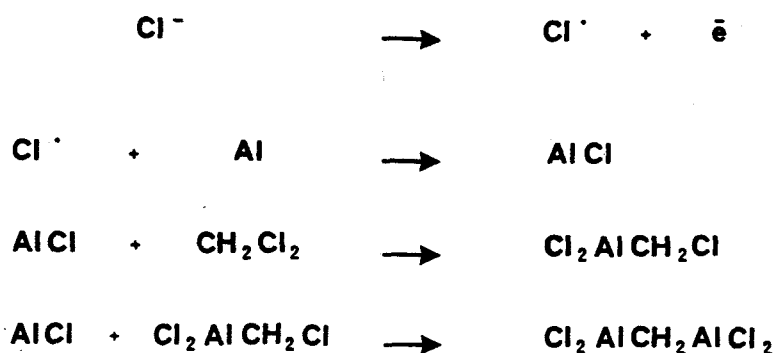
Cathode :



Les radicaux formés réagissent soit par réactions de dimérisation, soit par réactions typiques des carbènes:



Anode :



Le méthylènebis(dichloroaluminium), qui peut-être préparé par voie chimique [81], fut déjà utilisé comme cocatalyseur de système Ziegler à base de vanadium ou de manganèse [82].

L'usage de $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$ comme cocatalyseur de polymérisation a été envisagé de la manière suivante:

- le dérivé organoaluminique et le composant du métal de transition sont préparés électrochimiquement dans la même ou dans une cellule différente [83,84]:

* en utilisant une anode en métal de transition dans le système:

anode : métal de transition / CH_2Cl_2 , AlCl_3 , promoteurs
/ Al ou Pt : cathode

Le système catalytique final est la somme des deux préparations électrochimiques séparées.

* en utilisant une anode en anneau d'aluminium et de métal de transition de façon à avoir une dissolution des deux métaux.

* en mettant une électrode en alliage d'aluminium et de métal de transition.

Les métaux de transition employés dans ces trois cas sont le vanadium et le manganèse.

- on ne prépare de façon électrochimique que $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$. Entre la cellule électrochimique et l'autoclave de polymérisation est intercallé un réacteur de mélange où le dérivé des différents métaux de transition est additionné à la solution contenant l'aluminium [85]. De nombreux composés de métaux de transition ont été testés: le tétrachlorure de titane (203 g de PE / mmole de Ti), le n-butoxytrichlorure de titane (167 g de PE / mmole de Ti) et l'oxychlorure de vanadium (4500 g de PE / mmole de V) donnent les meilleurs rendements sous 7 atm.

Les recherches menées par Silvestri et collaborateurs ont porté sur la réaction anodique dans un milieu organique halogéné comme le DCM ou le DCE contenant des électrolytes variés. Le système étudié est le suivant:

anode : Al / DCM ou DCE, R_4NCl / métal : cathode

La formation de polyéthylène est due à la présence d'impuretés en métal de transition dans l'aluminium. En effet, avec une anode en aluminium de très grande pureté, on n'obtient pas de polyéthylène mais des oligomères [86,87]. Pour orienter la réaction vers la formation sélective de polyéthylène, le système suivant est proposé:

Al / DCE, Bu_4NCl , C_2H_4 / M
où M est un métal de transition [88,89].

Dans ce système, l'aluminium et le métal de transition servent d'anode et de cathode successivement. Dans un premier

temps, pour qu'une quantité suffisante d'aluminium soit dissoute (équivalent à 500 à 1000 C), l'aluminium est l'anode. Le courant est alors inversé pour dissoudre une petite quantité de métal de transition (équivalent à 50 C). Les métaux proposés pour la polymérisation sont le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre. De bons résultats sont obtenus avec le chrome, le titane et le vanadium.

Malgré ces recherches, l'électrochimie en catalyse Ziegler reste encore peu exploitée. Les études faites ont essentiellement porté sur la synthèse de composés d'aluminium qui peuvent être le cocatalyseur et sur l'oxydation de métaux de transition.

Notre étude portera donc sur la réalisation de la synthèse de catalyseurs Ziegler par une voie indirecte. Nous effectuons une réduction au degré d'oxydation idéal de complexes de métaux de transition actifs en polymérisation, simultanément à une oxydation permettant d'obtenir un organoaluminique.

CHAPITRE II

INTRODUCTION

Les catalyseurs industriels de polymérisation de l'éthylène de CdF Chimie sont actuellement préparés par cobroyage des composés à base de titane, de magnésium et de vanadium. Ils sont ensuite mis en oeuvre en présence d'un activateur, un alkylaluminium.

L'électrochimie peut-être une méthode génératrice d'entités actives, soit par réduction d'un sel de titane ($TiCl_4$), soit par oxydation de titane en présence ou non d'alkylaluminium dans un solvant approprié. La voie électrochimique que nous nous sommes proposés comprend trois volets:

- la génération électrochimique de l'alkylaluminium par électrolyse du DCM en présence d'une anode en aluminium suivie de l'incorporation du titane.

- la génération électrochimique d'un couple titane III - alkylaluminium par réduction de titane IV et par oxydation d'une anode en aluminium dans un solvant chloré.

- la génération de titane III à partir de titane ou d'alliage de titane en présence d' $AlCl_3$ ou d'alkylaluminium dans un solvant chloré.

Par la suite, il sera nécessaire d'introduire par la voie chimique ou électrochimique un "cocatalyseur" tel que le magnésium ou le vanadium soit sous forme de chlorure, soit sous forme d'anode soluble de manière à se rapprocher des

systemes industriels les plus couramment utilisés et les plus actifs.

1 REDUCTION DE $TiCl_4$

Pour effectuer la réduction électrochimique du tétrachlorure de titane, nous utilisons la technique du potentiel imposé. Elle permet de réaliser des transformations sélectives. Nous pouvons l'employer pour réduire sélectivement le titane IV en titane III. Pour cela, une étude voltampérométrique est nécessaire.

1-1 Voltapérométrie cyclique

1-1-1 Bibliographie

L'étude des différents degrés d'oxydation du titane a déjà été effectuée pour divers solvants. Lisowska et Biallozor ont étudié le comportement électrochimique de $TiCl_4$ dans l'acétonitrile, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Les résultats obtenus sont les suivants:

- dans l'acétonitrile [90] en présence de sel de fond ($LiBF_4$ 0,1M) et $TiCl_4$ (1,2mM), le potentiel correspondant à la vague de réduction Ti^{IV} / Ti^{III} se situe entre - 0,38 et - 0,44 V. De plus si un mécanisme de réduction $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II) \rightarrow Ti(O)$ est postulé, la présence d'ions Li^+ provoque une réduction chimique du $Ti(III)$ en $Ti(O)$.

- dans le diméthylsulfoxyde [91], en présence de sel de fond (LiBF_4 0,1M) et de TiCl_4 (11mM), ce potentiel est compris entre - 0,5 et - 0,7 V.

Fung et Manantov ont, également, travaillé sur l'électrochimie du Ti(II) dans des mélanges AlCl_3 -NaCl à des températures de 150 à 300°C [92]. Le Ti(II) est oxydé réversiblement en deux étapes $\text{Ti}^{II} / \text{Ti}^{III}$ et $\text{Ti}^{III} / \text{Ti}^{IV}$. La stabilité du Ti(II) est augmentée avec l'acidité et la température. Mais il n'est pas possible d'obtenir du Ti(0).

Osteryoung et collaborateurs ont étudié TiCl_4 dans un mélange de trichlorure d'aluminium et de chlorure de n-butylpyridinium en présence ou non d'oxyde [93]. Sans oxyde, ils observent deux pics: un majoritaire à - 0,345 V et un autre à - 0,77 V (fig.2-1). Avec oxyde, ils observent toujours les mêmes pics mais leur importance est inversée (fig.2-2). TiCl_4 présente donc deux espèces réductibles électrochimiquement: une en absence d'oxygène à - 0,345 V et une en présence d'oxygène à - 0,77 V.

1-1-2 Résultats et discussions

Une étude similaire aux précédentes a été entreprise dans le solvant retenu pour la coulométrie: le DCM. Cette méthode nous permettra de savoir, avec plus ou moins de précision, à quel potentiel nous devons nous placer pour réaliser la réduction ultérieure. En effet, les conditions de réduction et de voltampérométrie sont différentes.

Pour observer les vagues de réduction et d'oxydation, nous travaillons en présence de sels de fond qui peuvent modifier la nature de TiCl_4 . Ces derniers sont des substances

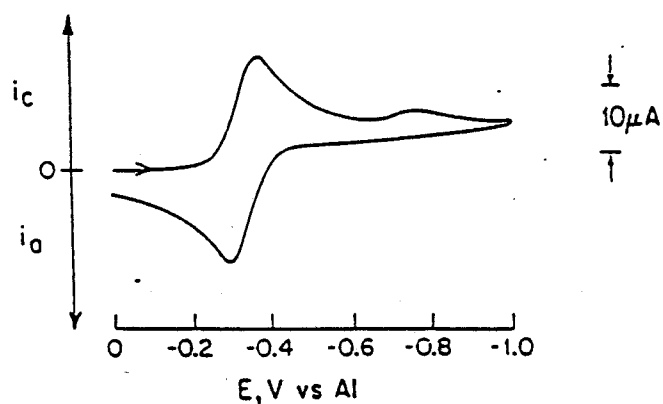


Figure 2-1 : Voltammogramme de $TiCl_4$ dans un mélange d' $AlCl_3$
 $Bu(py)Cl$ (0,8/1)

$T = 40^\circ C$; $[TiCl_4] = 13,65$;

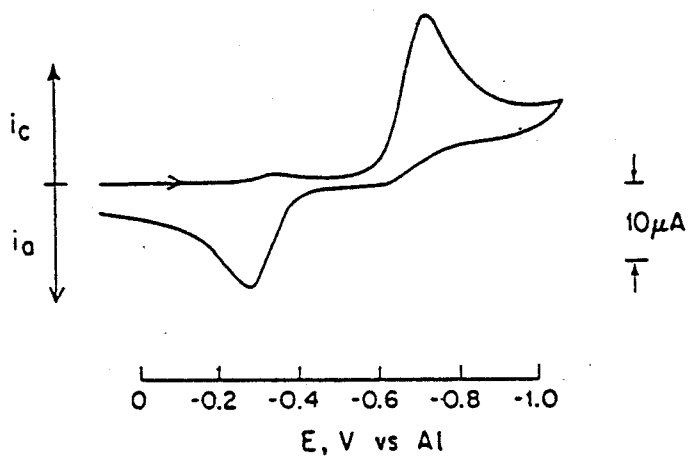


Figure 2-2 : Voltammogramme de $TiCl_4$ en présence d'oxyde
dans un mélange d' $AlCl_3$ - $Bu(py)Cl$ (0,8/1)

$T = 40^\circ C$; $[TiCl_4] = 13,65$;

qui sont très hygroscopiques et nous avons pu voir l'influence des oxydes [93] sur le potentiel de réduction de $TiCl_4$.

Néanmoins, nous avons travaillé en présence de tétrabutylamonium comme sel de fond (0,05M) et de tétrachlorure de titane (5mM). Nous notons que, dès l'introduction de $TiCl_4$, la solution est devenue jaune. Pour éviter des problèmes d'interprétation, nous effectuons préalablement une voltampérométrie cyclique du solvant en présence de sel de fond (fig.2-3).

Nous n'avons observé qu'une vague de réduction à un potentiel de $-0,75 \pm 0,05$ V (fig.2-4) qui doit correspondre à la réduction du $Ti(IV)$ en $Ti(III)$.

Le phénomène est réversible puisque l'oxydation du $Ti(III)$ en $Ti(IV)$ se situe vers $+0,5$ V. Aucune autre vague de réduction n'est observée ($Ti^{III} \rightarrow Ti^{II}$, $Ti^{II} \rightarrow Ti^0$). Ceci s'explique facilement si l'on tient compte du domaine d'électroactivité du DCM [94] (tableau 2-1).

Une étude électrochimique de $Cp_2Ti(NCS)_2$ [95] montre bien que le domaine d'électroactivité est important. Dans le tétrahydrofurane (THF), on note trois vagues de réduction à $-0,52$, $-1,70$ et $-2,32$ V respectivement. Par contre, dans le DCM, on ne peut observer seulement que les deux premières vagues à $-0,59$ et $-1,79$ V.

Dans notre cas, comme nous constatons aucune autre vague de réduction que celle correspondant à Ti^{IV} / Ti^{III} avant celle du solvant, nous devons, nécessairement, réduire le solvant pour pouvoir avoir du $Ti(II)$.

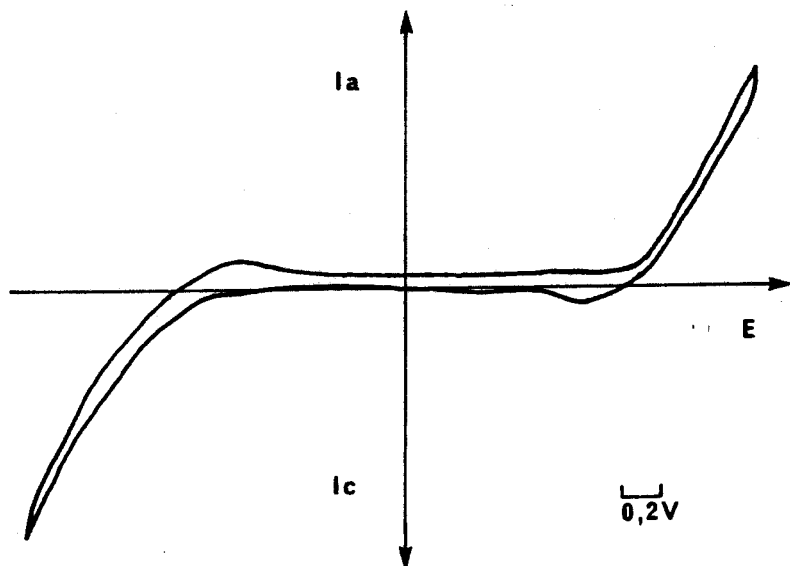


Figure 2-3 : Voltammogramme de CH_2Cl_2 en présence de NBu_4Cl (0,05M)

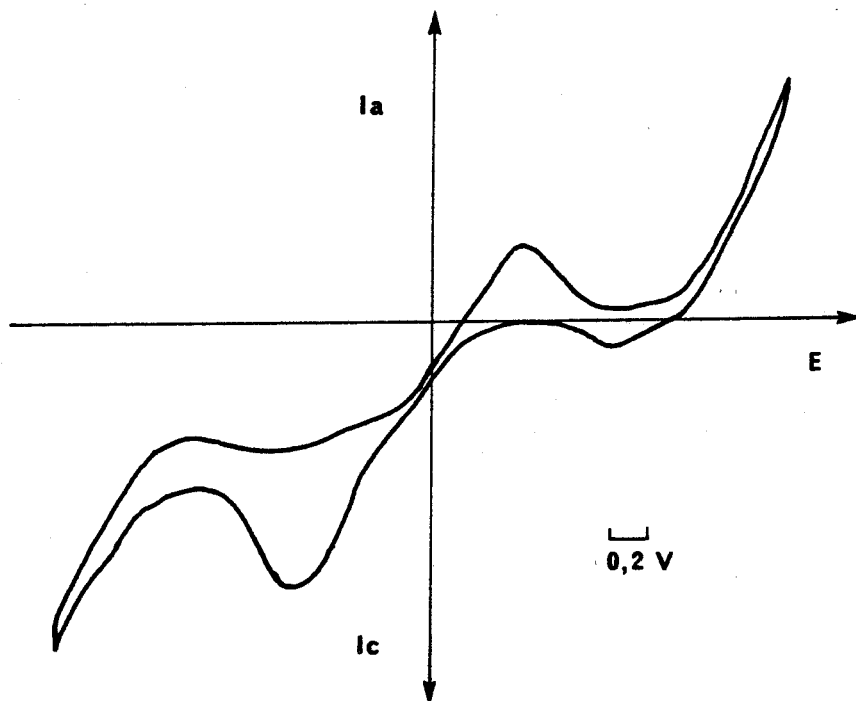


Figure 2-4 : Voltammogramme de TiCl_4 dans CH_2Cl_2 en présence de NBu_4Cl (0,05M)

Tableau 2-1 : Domaines d'électroactivité du DCM [94]

Electrolyte support	Electrode de travail	Domaine de potentiel en volt
NBu ₄ ClO ₄	Hg	+ 0,8 à - 1,9
NBu ₄ ClO ₄	Pt	+ 1,8 à - 1,7
NBu ₄ I	Hg	- 0,45 à - 1,7
NBu ₄ I	Pt	+ 0,18 à - 1,7
NBu ₄ Br	Hg	- 0,37 à - 1,7
NBu ₄ Br	Pt	+ 0,59 à - 1,7
Nbu ₄ Cl	Hg	- 0,35 à - 1,7
NBu ₄ Cl	Pt	+ 0,86 à - 1,9

Electrode de référence: E.C.S. (électrode au calomel saturé)

1-2-Réduction de TiCl₄ à potentiel cathodique imposé

1-2-1 Conditions opératoires

Pour réduire sélectivement et totalement le titane IV en Titane III, en présence d'une anode soluble en aluminium, il faut utiliser un potentiel cathodique inférieur à celui observé lors de la voltampérométrie cyclique. Nous avons donc choisi - 1,0 V. Mais, le solvant, utilisé sans sel de fond, étant très peu conducteur ($\Sigma \rho = 9,08$ pour le DCM), il n'est pas possible d'imposer ce potentiel pour des raisons techniques (capacité de l'appareil insuffisante), tout au moins début de la réaction.

1-2-1-1 Température de réduction

Pour travailler, à température ambiante, il faut utiliser une circulation de fluide permettant l'évacuation des calories. L'électroréduction, qui est lente à démarrer à cause de la faible conductivité du milieu, s'emballe ensuite et provoque l'évaporation du solvant. Nous devons donc contrôler la température de la réduction pour évacuer les calories dégagées lors de celle-ci.

Comme pour une réaction chimique, la vitesse de la réaction électrochimique dépend de la température. L'étude de la réduction montre que de faibles écarts de température entraînent des variations importantes de la durée (tableau 2-2).

Tableau 2-2 : Influence de la température de réduction

N°	T(°C)	potentiel cathodique V_c	durée (h)	nombre de coulombs
1	14	non constant	-	17,2
2	24	- 0,4	3	96,5
3	34	non constant	0,75	96,7

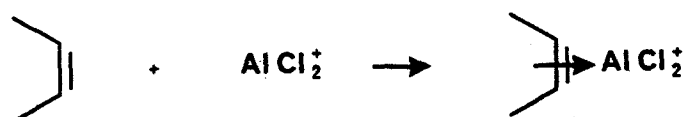
Conditions opératoires :

CH_2Cl_2 35 ml; $[TiCl_4] = 28,6$ mM; sous C_2H_4

Nous avons retenu la température de 35°C pour réaliser la coulométrie à potentiel imposé. Celle-ci est légèrement inférieure à la température d'ébullition du DCM (40°C).

1-2-1-2 Atmosphère de réduction

Pour réaliser la coulométrie, nous avons employé l'éthylène comme gaz neutre. En effet, lors de la fabrication du méthylènebis(dichloroaluminium), Mottus et Ort avaient remarqué une amélioration de la conductivité du système. Ils l'attribuent à la formation d'un complexe éthylène aluminium [80].



Nous avons aussi observé que la présence d'éthylène réduit de façon importante (facteur 5) la durée de la réduction. D'une part, la présence d'éthylène entraîne une amélioration évidente de la conductivité. D'autre part, nous remarquons la formation d'un film de polyéthylène qui peut stopper la réduction. La présence de cette pellicule de PE étant aléatoire, il est donc indispensable de travailler sous azote.

Alors que la durée de la coulométrie est plus importante, les résultats en polymérisation sont identiques (tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Influence de l'atmosphère de réduction

N°	atmosphère	durée (h)	nombre de coulombs	bilan massique en mMole d'Al dissous	Rdt g/mMoleTi/h
3	C ₂ H ₄	0,75	96,7	6,9	100
4	N ₂	5	96,5	7,7	125

Conditions expérimentales:

coulométrie: C₂H₂Cl₂ 35 ml; [TiCl₄] = 28,6mM

polymérisation: P = 1,1 atm; T = 80°C; [Al]/[Ti] = 100

1-2-1-3 Influence du sel de fond

Nous avons vu que, pour améliorer la conductivité de la voltampérométrie cyclique, nous utilisons un électrolyte support (chlorure de tétrabutylamonium). Le comportement électrochimique est différent. Nous rencontrons aucun problème pour la fixation du potentiel cathodique imposé. Par contre, la différence de potentiel entre anode et cathode reste élevée tant au début (80 à 100 V) qu'à la fin de la coulométrie (190 V).

La courbe de l'intensité en fonction du temps est différente (fig.2-5). Le courant est très important au début de la réduction mais décroît fortement en fin d'expérience. En absence de sel de fond, le courant est toujours faible sauf lors de la dernière heure.

Si l'intervention du sel de fond nous permet de résoudre les problèmes de conductivité, il a cependant un effet néfas-

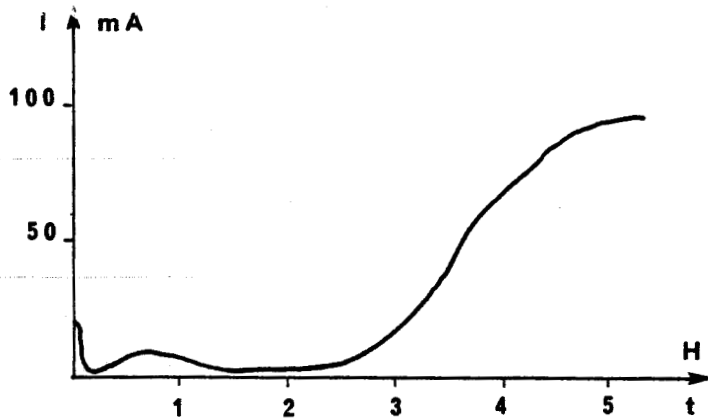


figure 2-5-a : en absence de sel de fond

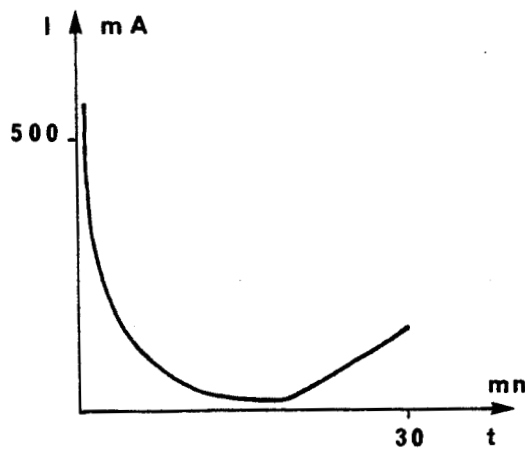


figure 2-5-b : en présence de sel de fond $[NBu_4Cl] = 0,05M$

Figure 2-5 : Courbes intensité en fonction du temps

te sur la polymérisation de l'éthylène (tableau 2-4) (perte de 90% en rendement par millimole de titane).

Tableau 2-4 : Influence du sel de fond

N°	sel de fond (M)	atmosphère	durée (h)	Rdt g/mmmoleTi/h
3	-	C ₂ H ₄	0,75	100
5	NBu ₄ Cl 0,05	C ₂ H ₄	-	8
4	-	N ₂	5	125
6	NBu ₄ Cl 0,05	N ₂	0,5	15

Conditions expérimentales :

coulométrie: [TiCl₄] = 28,6 mM; V_c = - 0,5 V; 1 Faraday;

polymérisation: P = 1,1 atm; T = 80°C; [Al]/[Ti] = 100

Nous en déduisons que les problèmes de conductivité ne peuvent pas être résolus par l'addition de sel de fond.

1-2-1-4 Additif de conductivité

Nous avons vu préalablement l'effet bénéfique de l'éthylène sur la conductivité. Or la présence de PE ne permet pas d'avoir des coulométries reproductibles.

Les oléfines supérieures peuvent, elle aussi, avoir un effet bénéfique sur la conductivité. Nous avons donc choisi une oléfine moins réactive en polymérisation qui, de plus, forme un polymère soluble dans le solvant organique. En

prenant un rapport [hexène]/[Ti] de 8, nous avons obtenu de bons résultats. Car l'hexène, qui doit former un complexe avec le tétrachlorure de titane, permet d'améliorer la conductivité.

Nous pouvons alors, dans tous les cas, imposer le potentiel cathodique choisi ($V_c = - 0,5 \text{ V}$). De plus, l'électroréduction dure entre 30 et 60 minutes et est reproductible si l'on excepte la quantité d'aluminium dissous dans la solution. L'intensité, assez faible en début d'électroréduction, augmente avec l'apparition d'un précipité brun et devient, en fin d'électroréduction, de l'ordre de 100 mA (fig.2-6).

L'introduction d'hexène-1 nous a donc permis de nous affranchir en partie des problèmes de conductivité de ce système.

1-2-1-5 Aluminium dissous

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que l'électroréduction était reproductible si l'on excepte la quantité d'aluminium dissous. En tenant compte des réactions au niveau de l'anode et de cathode, seule une millimole d'aluminium par millimole de titane ne peut se dissoudre. En réalité, on consomme plus d'aluminium que prévu. Celui-ci a une influence sur le rendement catalytique du système (tableau 2-5).

Son apparition en excès et sa variation ne s'explique que par la superposition d'une réaction chimique à la réaction électrochimique.

Tableau 2-5 : Influence de l'aluminium dissous sur le rendement catalytique

N°	durée (mn)	aluminium dissous (mmole)	Rdt g/mmoleTi/h
7	70	5,9	150
8	55	9,2	140
9	20	2,1	80
10	25	2,8	60

Conditions expérimentales :

coulométrie: $[TiCl_4] = 28,6 \text{ mM}$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 8$; $V_c = - 0,5 \text{ V}$
1 Faraday;

polymérisation: $P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[Al]/[Ti] = 100$;

1-2-2 Mécanisme de réduction de $TiCl_4$

Notre mécanisme s'inspire de celui proposé par Mottus et Ort pour la préparation, par voie électrochimique, du méthylènebis(dichloroaluminium) [80].

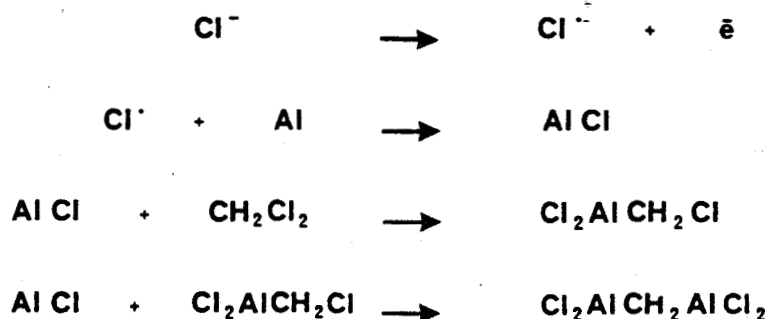
Au lieu d'avoir, à la cathode, attaque du solvant, il y a réduction de $TiCl_4$.

cathode :

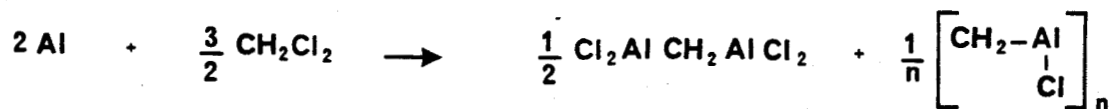


A l'anode, un processus similaire à celui invoqué par ces auteurs peut être envisagé.

anode :



Si ce mécanisme était vérifié, nous aurions en solution du Ti III et un alkylaluminium dans un rapport un. Or ceci est faux si l'on tient compte de la variation massique de l'anode. Cette variation ne peut s'expliquer que par la superposition d'une réaction chimique. Cette hypothèse semble plus que vraisemblable puisqu'il est possible de générer, par voie chimique, le méthylènebis(dichloroaluminium) [81]. Lehmkuhl et Schäfer ont montré que l'aluminium réagissait avec le DCM en présence de dibromométhane pour initier la réaction:



Le mécanisme proposé laisse certaines incertitudes que nous tenterons de lever dans le chapitre V.

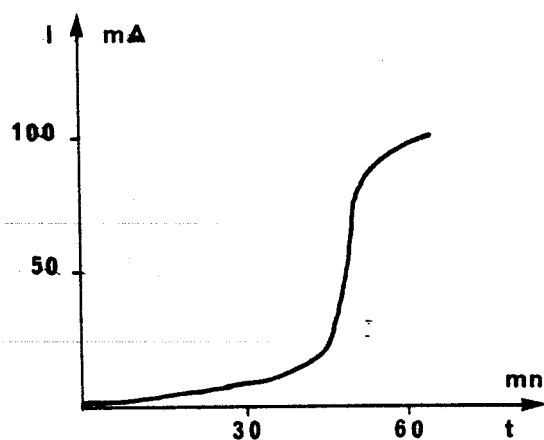


Figure 2-6 : Influence de l'hexène-1
 Courbe itensité en fonction du temps

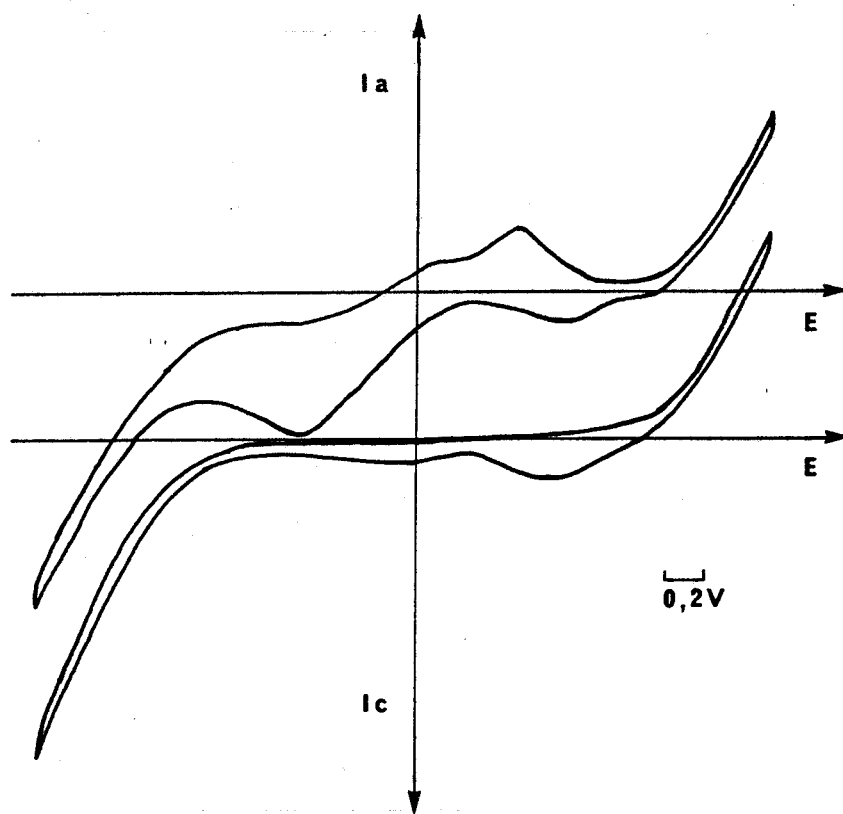


Figure 2-7 : Voltammogramme de $TiCl_4$ dans le DCE
 en présence de NBu_4Cl (0,05M)

1-2-3 Autres solvants

Nous n'avons pas fait d'études systématiques avec les différents solvants chlorés. Seul le DCE a été testé.

Au préalable, nous avons réalisé une voltampérométrie cyclique de $TiCl_4$ dans le DCE (fig.2-7). Nous observons vers $-0,65 \pm 0,05$ V la vague de réduction Ti^{IV} / Ti^{III} . De même qu'avec le DCM, nous n'avons aucune autre vague de réduction du titane, le solvant étant attaqué vers $-1,8$ V.

Pour obtenir l'électroréduction, nous nous sommes placés à un potentiel cathodique V_c de $-0,5$ V par rapport à la référence. Les conditions opératoires restent analogues aux précédentes. Lors de la coulométrie nous observons (fig.2-8):

- un maximum d'intensité de l'ordre de 100 mA qui n'apparaît que vers cinq minutes.
- une baisse importante du courant après ce maximum; puis une augmentation de celui-ci en fin de réduction.
- une différence de potentiel entre anode et cathode qui reste faible sauf au début de la coulométrie.

L'électroréduction est nettement plus reproductible que dans le cas du DCM. En effet, seul un léger excès d'aluminium se dissout. La réaction chimique qui se produisait avec le DCM n'a donc pas lieu rapidement.

De plus, les rendements catalytiques sont supérieurs à ceux obtenus avec le DCM. Pour avoir un rapport Al/Ti supérieur à un, on fait passer, sans faire changer le degré d'oxydation du titane, une quantité de courant nécessaire à générer l'alkylaluminique. Le rendement catalytique est alors que légèrement supérieur (tableau 2-6); la différence s'avère plus sensible avec le DCM.

Tableau 2-6 : Résultats de polymérisation avec le DCE

N°	nombre de Faraday	aluminium dissous (mmoles)	Rdt g/mmoleTi/h
11	1	1,3	240
12	1	1,3	255
13	3	3,0	290

Conditions opératoires :

coulométrie: $[TiCl_4] = 28,6 \text{ mM}$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 8$; $V_c = -0,5 \text{ V}$

$T = 35^\circ C$;

polymérisation: $P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ C$; $[Al]/[Ti] = 100$;

1-2-4 Conclusion

Si l'on compare les résultats obtenus avec ceux d'un catalyseur ne comportant que du titane (TAC: $TiCl_3 - 1:3AlCl_3$ broyés 12h), nous arrivons, avec le système $TiCl_4$ électroréduit dans le DCE, à des résultats analogues (tableau 2-7).

Si les rendements catalytiques du TAC et de $TiCl_4$ électroréduit dans le DCE sont voisins, leurs comportements sont totalement différents. Le TAC, après une période d'initiation lors du début de la polymérisation, atteint sa valeur maximale. Il la gardera tout le long du test.

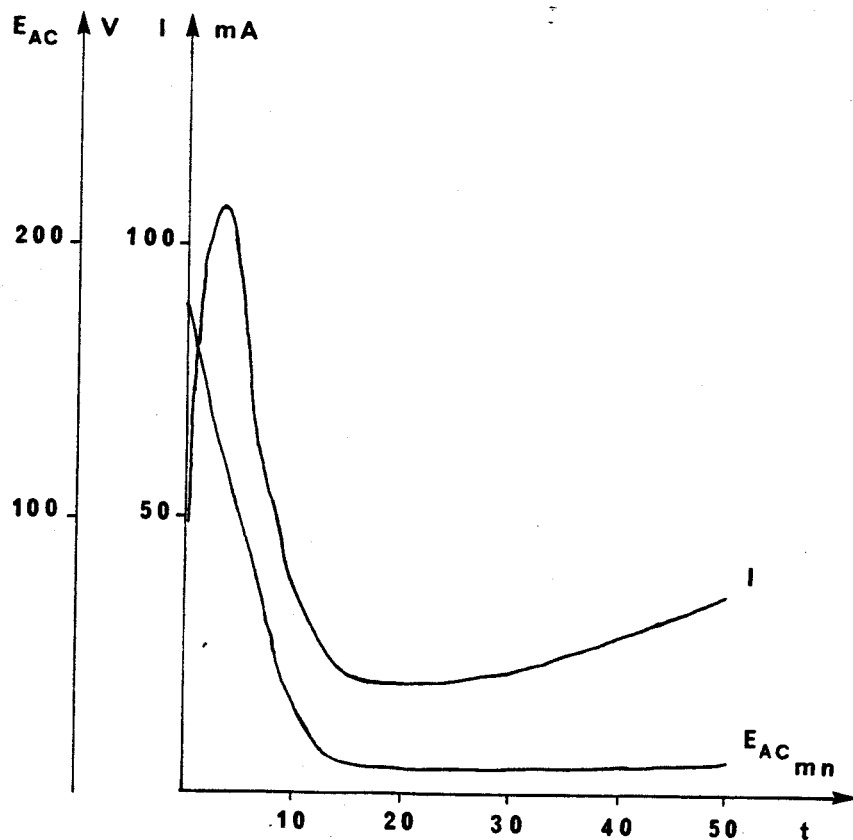


Figure 2-8 : Coulométrie à potentiel imposé dans le DCE

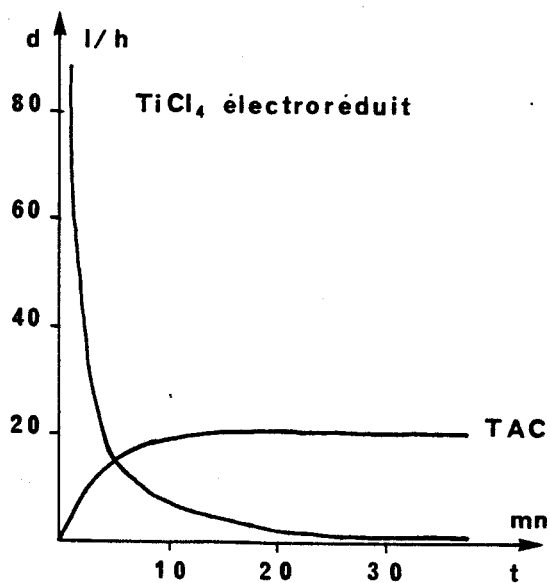


Figure 2-9 : Courbe débit d'éthylène en fonction du temps

Tableau 2-7 : Comparaison entre les différents systèmes catalytiques

-----	-----	-----	-----	-----	-----
système	TAC	TiCl ₄	TiCl ₄ e ⁽¹⁾	TiCl ₄ e ⁽²⁾	TiCl ₄ e ⁽³⁾
-----	-----	-----	-----	-----	-----
Rdt	270	8	150	250	290
g/mmoleTi/h					
-----	-----	-----	-----	-----	-----

Conditions expérimentales :

coulométrie: ⁽¹⁾ dans le DCM ; 1 Faraday

⁽²⁾ dans le DCE ; 1 Faraday

⁽³⁾ dans le DCE ; 3 Faraday

polymérisation: P = 1,1 atm; T = 80°C; [Al]/[Ti] = 100

Il n'en est pas de même pour le TiCl₄ électroréduit. Dans les deux cas, nous avons un catalyseur flash. C'est à dire qu'il possède une forte activité initiale, activité intéressante. Cependant, ce catalyseur présente l'inconvénient de ne pas avoir un débit minimal suffisant. En effet, à partir de 30 minutes, le débit est souvent nul (fig.2-9). Or, pour avoir un intérêt industriel, il faudrait réussir à maintenir un débit suffisant.

2 OXYDATION DU TITANE

Lors de l'oxydation du titane métal en titane III, nous ne générons plus d'alkylaluminium par voie électrochimique. Il est donc nécessaire d'apporter, au système, l'aluminium par voie chimique.

Travaillant une nouvelle fois avec le DCM, nous apportons l'aluminium sous forme alkylaluminium ce qui améliore légèrement la conductivité. Nous utilisons soit du triéthylaluminium, soit du monochlorodiéthylaluminium, soit du dichloroéthylaluminium ou encore un mélange d'alkylaluminium. il n'a pas été possible, dans tous les cas, d'imposer le potentiel.

De plus, suivant l'alkyl considéré ou le mélange de plusieurs alkylaluminium, nous avons généré du Ti III, du TiIV ou un mélange des deux. D'autres part, les résultats obtenus en polymérisation sont plus faibles, bien que prometteurs, avec le mélange $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{AlEtCl}_2$ (tableau 2-8).

Tableau 2-8 : Oxydation du titane

N°	alkylaluminium	bilan électrochimique		bilan massique Ti	Rdt g/mmoleTi /h
		Ti ^{III}	Ti ^{IV}		
14 ⁽¹⁾	AlEt_3	0,97	0,73	0,86	20
15 ⁽²⁾	AlEt_2Cl	0,69	0,52	0,7	50
16 ⁽¹⁾	AlEt_2Cl	1,04	0,78	0,97	20
17 ⁽¹⁾	$\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{AlEtCl}_2$ 50 / 50	1,04	0,78	0,99	140
18 ⁽²⁾	$\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{AlEtCl}_2$ 50 / 50	1,04	0,78	0,97	90

Conditions expérimentales :

coulométrie: [alkyl] = 28,5 mM; ⁽¹⁾ sous C_2H_4 ; ⁽²⁾ sous N_2 ;

polymérisation: P = 1,1 atm; T = 80°C; [Al]/[Ti] = 100

La voie de l'oxydation du titane a été abandonnée au profit de celle de la réduction du sel de titane. Elle semblait plus sélective au niveau des degrés d'oxydation et plus reproductible.

3-AMELIORATION DU

SYSTEME

Si notre système catalytique rivalise avec le TAC, il est encore loin des performances des catalyseurs industriels qui contiennent soit du magnésium, soit du vanadium.

Il semble donc intéressant d'introduire, d'une manière ou d'une autre, ces deux constituants à notre système électrochimique.

3-1 Système titane-magnésium

3-1-1 Rappel bibliographique

Les catalyseurs à base de titane et de chlorure de magnésium permettent d'avoir une bonne activité catalytique et ont fait l'objet d'un développement industriel considérable.

Les systèmes catalytiques obtenus par réduction du tétrachlorure de titane avec un dialkylmagnésien ou un chlorure d'alkylmagnésien présentent des activités intéres-

intéressantes lorsqu'ils sont activés par AlCl_3 . Les systèmes avec les chlorures d'alkylmagnésien comme réducteur sont très actifs en polymérisation de l'éthylène [96,97] et du propylène [98]. Cette forte activité semble due à une augmentation du nombre de sites actifs plutôt qu'à l'activité du site en lui-même [99].

L'action du dialkylmagnésien sur TiCl_4 en présence de CCl_4 , ainsi que la transformation allotopique du système obtenu, ont été étudiées [100]. Ils sont très actifs que ce soit pour l'éthylène ou le propylène. Avec l'éthylène à 80°C le rendement catalytique est de 3 à 3,5 kg de PE par millimole de Ti et par heure [30].

Ces catalyseurs étant très actifs, des sociétés tel que Stamicarbon [101], Shell International Research [102] et Montecatini Edison [106] ont déposé des brevets sur les catalyseurs de ce type.

3-1-2 Système avec du chlorure de magnésium

Comme de nombreux systèmes catalytiques mettent en jeu le chlorure de magnésium, nous avons essayé de l'introduire dans notre système catalytique soit avant, soit après la coulométrie à potentiel imposé.

L'apport de MgCl_2 dans la cellule avant l'électroréduction ne semble donner aucune amélioration au système catalytique. Le rendement reste inférieur à celui obtenu avec le titane électroréduit seul.

Nous remarquons, cependant, une légère amélioration de l'activité quand nous travaillons à taux d'aluminium dissout

constant. Ceci confirme l'importance de l'aluminium dans notre système catalytique (tableau 2-9).

L'addition de $MgCl_2$, après la réduction de $TiCl_4$, apporte une amélioration au niveau du rendement quelque soit la quantité d'aluminium dissous. Mais les activités demeurent encore faibles par rapport aux catalyseurs industriels (25% de l'activité du TAC-2, $5MgCl_2$ de CdF Chimie) (tableau 2-10).

Tableau 2-9 : Influence de $MgCl_2$ introduit avant la coulométrie

N°	$MgCl_2$ en mmoles	Al dissous par mmoles	Rdt en g/mmeleTi.h
7	-	5,9	150
10	-	2,8	60
19	57	2,8	115

Conditions expérimentales :

Coulométrie; $[TiCl_4] = 28,6mM$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 8$;

Polymérisation; $P = 1,1 atm$; $T = 80^\circ C$; $[Al]/[Ti] = 100$

Pour les catalyseurs électrochimiques, on obtient les mêmes caractéristiques avec ou sans $MgCl_2$: grande activité initiale mais désactivation rapide.

Les résultats obtenus semblent prometteurs mais l'introduction de $MgCl_2$, sous forme plus divisée, s'avère nécessaire. L'ajout de dialkylmagnésium soluble dans un milieu chloré peut-être une solution.

Tableau 2-10 : Influence de $MgCl_2$ introduit après coulométrie

N°	Al dissous en mmoles	système catalytique	Rdt en g/mmoleTi.h
7	5,9	$TiCl_4$ e	150
20	3,1	$TiCl_4$ e + $MgCl_2$ [Mg]/[Ti] = 6	205
21	2,1	$TiCl_4$ e	80
22	2,1	$TiCl_4$ e + $MgCl_2$ [Mg]/[Ti] = 6	160
23	-	TAC	270
24	-	TAC - 2,5 $MgCl_2$	800

Conditions expérimentales :

Coulométrie: $[TiCl_4] = 28,6mM$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 8$; $V_c = -0,5 V$;

Polymérisation: $P = 1,1 atm$; $T = 80^\circ C$; $[Al]/[Ti] = 100$

3-1-3 Système avec du butyléthylmagnésium

3-1-3-1 Objectifs et différentes réactions

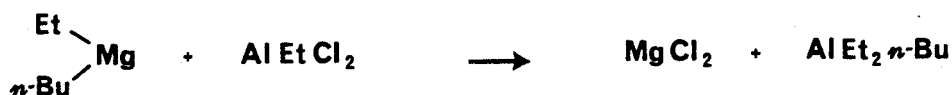
L'introduction d'un dialkylmagnésien permet la formation du dichlorure de magnésium finement divisée ou "naissant", susceptible de se combiner au titane et donner ainsi un plus grand nombre de sites actifs.

Nous utiliserons, après électroréduction, le butyléthyl-

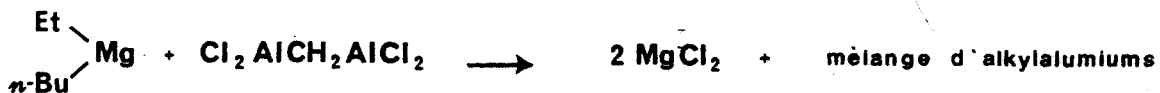
magnésium (BEM). Il peut réagir sur plusieurs constituants de la suspension:

- avec l'alkylaluminique formé lors de la coulométrie.

En effet, la réaction d'un alkylaluminium chloré avec un dialkylmagnésien, en particulier le BEM est connue:



En réalité, il est possible que des complexes du type MgEtCl et MgBuCl puissent se former. nous pouvons facilement imaginer qu'une réaction similaire se produise avec l'alkylaluminique:



- avec le solvant chloré:

Nous avons vérifié que le butyléthylmagnésium avait une action sur le DCM et le DCE. L'action, lente, est non exothermique. Nous avons obtenu, dans un premier cas, un gel blanc très compact, dans le second, une suspension blanchâtre.

- avec le titane:

L'action du titane n'a pas été mise en évidence, mais elle peut-être envisagée. Le butyléthylmagnésium étant un réducteur, le titane III peut être réduit en titane II. Il semblerait que cette action n'a pas lieu quand nous sommes en présence d'un solvant chloré. En effet, nous avons préparé des catalyseurs de formulation identique au catalyseur électrochimique mais dont la réduction a lieu avec un alkyl-aluminium chloré chimique. Nous obtenons, après action du BEM sur un catalyseur préparé avec du DCE, une suspension marron, alors que, pour le même catalyseur, en absence de solvant chloré, apparaît une suspension noire. Cette coloration noire est caractéristique d'un titane de degré d'oxydation II.

Comme nous l'avons vu, lors des voltampérométries cycliques de $TiCl_4$, le solvant chloré stabiliserait le degré d'oxydation du titane. Le BEM réagirait sélectivement avec le solvant chloré et pas avec le titane III.

3-1-3-2 Résultats et discussion

Nous faisons réagir du BEM sur une suspension de $TiCl_4$ électroréduit afin que le rapport théorique $[Mg]/[Ti]$ soit de l'ordre de 6.

a) dans le DCM

L'action du BEM sur une suspension de $TiCl_4$ électrochimique est exothermique. En plus d'une simple action du BEM sur le solvant, nous avons une réaction sur l'organoaluminique. Par rapport au système $TiCl_4$ électroréduit plus $MgCl_2$, les résultats sont nettement supérieurs mais ils restent encore en deçà de ceux obtenus avec le catalyseur industriel TAC-2,5 $MgCl_2$. De plus, le sys-

tème TiCl_4 -BEM confirme les données de la bibliographie. Les résultats sont même supérieurs aux catalyseurs industriels (tableau 2-11).

Tableau 2-11 : Influence du butyléthylmagnésium
(solvant DCM)

N°	système catalytique	Rdt en g/m mole.h
20	TiCl_4 e + MgCl_2 R = 6	205
25	TiCl_4 e + BEM R = 6,4	445
26	TiCl_4 e + BEM R = 7	520
24	TAC - 2,5 MgCl_2	800
27	TiCl_4 + BEM	1250 ⁽¹⁾

Conditions expérimentales :

$P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$;

$R = [\text{Mg}]/[\text{Ti}]$

⁽¹⁾ 0,025 millimole de Ti injectée pour la polymérisation au lieu de 0,05.

b) dans le DCE

Nous avons réalisé le même type de test avec le DCE. Les résultats sont à nouveau différents. Nous avons vu précédemment que l'aluminium supplémentaire n'est pas dissous lors de la coulométrie et que le résultat du test de polymérisation est meilleur.

A nouveau, nous obtenons des résultats plus performants. Ils sont même supérieurs aux catalyseurs industriels mais restent inférieurs à ceux notés pour le système suivant: $\text{TiCl}_4 + 6 \text{ BEM}$ dans le DCE (tableau 2-12).

Tableau 2-12 : Influence du butyléthylmagnésium
(solvant DCE)

N°	système catalytique	Rdt en g/m moleTi.h
11	TiCl_4 e	240
28	TiCl_4 e + BEM R = 6,5	1335
24	TAC -2,5 MgCl_2	800
29	TiCl_4 + BEM R = 6,3	1425 ⁽¹⁾

Conditions expérimentales :

$P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

$R = [\text{Mg}]/[\text{Ti}]$

⁽¹⁾ arrêt de la polymérisation avant $t = 1\text{h}$

L'introduction de butyléthylmagnésium est bénéfique au système, en particulier lorsque nous travaillons avec le DCE. Mais des systèmes plus simples tel que $\text{TiCl}_4 + \text{BEM}$ donnent des résultats supérieurs.

3-2 Système titane-vanadium

Un des catalyseurs utilisés industriellement par CdF Chimie est un catalyseur à base de TAC et de VCl_3 cobroyés de manière à former une solution solide. Il semblerait intéressant de voir comment nous pourrions introduire le vanadium dans notre système.

3-2-1 Système avec VCl_3

L'introduction de vanadium dans le système par l'intermédiaire de VCl_3 nous limite quelque peu. En effet, nous avons déjà vu [38] que le vanadium II n'était pas actif en polymérisation de l'éthylène. Réduire VCl_3 s'avère donc peu intéressant.

De plus, ce composant étant peu soluble dans les solvants chlorés, il devient par suite impossible de réaliser correctement une électroréduction.

Nous n'avons donc introduit VCl_3 qu'après l'électroréduction de $TiCl_4$; les résultats sont apparus médiocres (tableau 2-13).

L'apport de vanadium sous forme de chlorure solide ne semble pas être la bonne approche pour introduire ce composé dans notre système. Il est donc plus intéressant d'ajouter celui-ci sous forme liquide (par exemple $VOCl_3$).

3-2-2 Système avec $VOCl_3$

Le vanadium de $VOCl_3$ étant au degré V, nous avons essayé

de voir s'il était possible de générer une entité active en polymérisation par électrochimie.

Tableau 2-13 : Influence de VCl_3

N°	système catalytique	Rdt en g/mmoleTi.h
7	$TiCl_4$ e	150
30	$TiCl_4 + VCl_3$ R = 1	60
31	TAC - VCl_3	700

3-2-2-1 Voltampérométrie cyclique

L'approche de la réduction de VCl_3 par voltampérométrie cyclique est plus complexe que celle de $TiCl_4$ (fig.2-10).

Nous observons nettement deux vagues de réduction de VCl_3 :

- une première à + 0,6 V
- une seconde à - 0,7 V

Nous remarquons aussi deux vagues d'oxydation bien qu'elles soient moins intenses respectivement à:

- + 1,2 , 1,3 V en partie cachée par la vague d'oxydation du solvant.
- + 0,2 V

La première vague de réduction à + 0,6 V doit correspondre au passage de V^V à V^{IV} , la deuxième de V^{IV} à V^{III} .

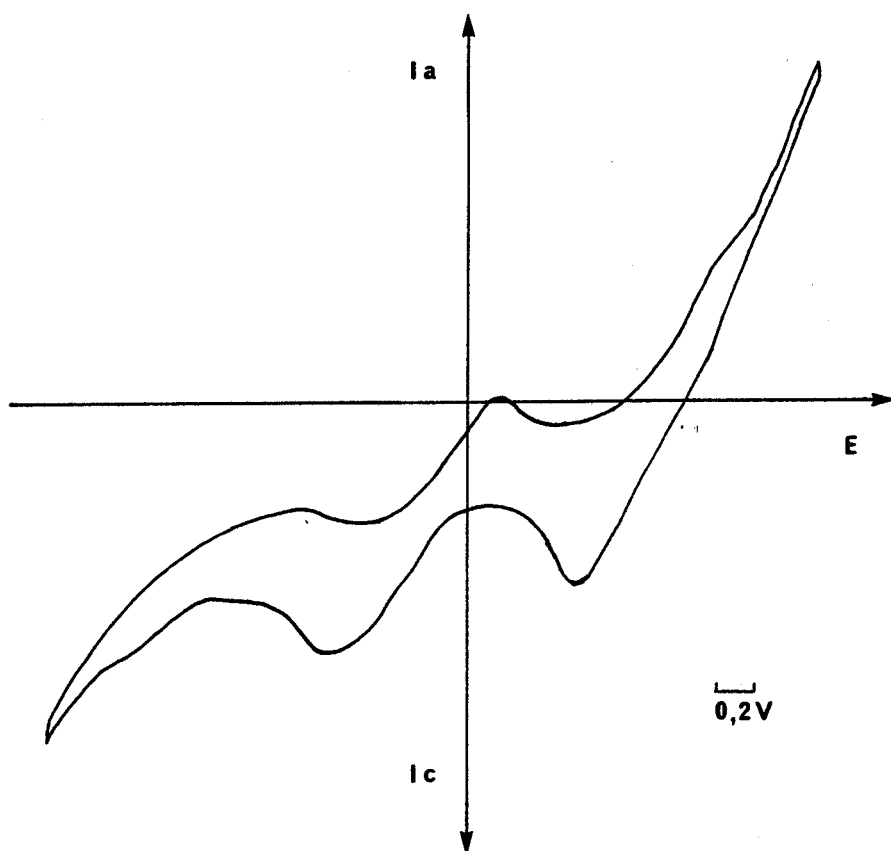


Figure 2-10 : Voltammogramme de $VOCl_3$ dans le DCM en présence de NBu_4Cl (0,05M)

De plus, en examinant en détail le voltammogramme, une troisième vague de réduction semble être en partie cachée par la vague du solvant vers $-1,7$ V. Nous observons la vague d'oxydation correspondante vers $-1,0$ V.

Comme les vagues de réduction sont plus importantes que les vagues d'oxydation, nous pouvons dire que le système n'est que partiellement réversible. En présence d'héxène-1, nous avons le même type de voltammogramme.

Par la technique de la coulométrie à potentiel imposé, nous pouvons faire une réduction sélective du vanadium (V^{IV} en V^{III} et du V^{IV} en V^{II}).

3-2-2-2 Réduction à potentiel imposé de $VOCl_3$

L'électroréduction de $VOCl_3$ à potentiel cathodique imposé est difficile à mettre en oeuvre, même si l'on augmente la proportion d'héxène 1 dans la solution. Au départ, un dépôt noir se forme sur l'anode. Lorsqu'il passe en solution, nous pouvons imposer le potentiel choisi. Les résultats de polymérisation sont décevants par rapport à $VOCl_3$ non électroréduit (inférieur de 70% par rapport à $VOCl_3$ (tableau 2-14)).

En analysant ces résultats et en tenant compte de l'inactivité du vanadium II en polymérisation Zigler [38], le degré de réduction du vanadium, après le passage de 2 faraday, semble bien être III.

3-2-2-3 réduction cathodique de $\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4$

Pour approcher le plus possible le système Ti/V, nous avons effectué une coulométrie à potentiel imposé des deux espèces en mélange. Au début, le potentiel que nous avons choisi, du fait de la faible conductivité de la solution, est difficile à imposer. Les résultats de polymérisation sont supérieurs à ceux obtenus pour une réduction de TiCl_4 seul mais restent nettement inférieurs à ceux notés en présence du butyléthylmagnésium et à ceux du catalyseur industriel (tableau 2-15).

Tableau 2-14 : Electroréduction de VOCl_3

N°	système catalytique	Al dissous en mmoles	Rdt en g/mmoleV.h
32	VOCl_3 e: V^{V} V^{IV} (1)	1,3	35
33	VOCl_3 e: V^{IV} V^{III} (2)	2,2	90
34	VOCl_3	-	325

Conditions expérimentales :

coulométrie: $[\text{VOCl}_3] = 28,5 \text{ mM}$; $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{V}] = 40$; $T = 35^\circ\text{C}$;

(1) V_c théorique = + 0,1 V 1 faraday

(2) V_c théorique = - 1,0 V 2 faradays

Polymérisation: $P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

Tableau 2-15 : Electroréduction de VOCl_3 / TiCl_4

N°	système catalytique	Rdt en g/mMole(Ti+V).h
35	$\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4$ e ⁽¹⁾	180
36	VOCl_3 e ⁽²⁾ et TiCl_4 ⁽³⁾	100
37	TiCl_4 puis VOCl_3 ⁽⁴⁾	215
38	$\text{TiCl}_4 + \text{VOCl}_3$	390
25	TiCl_4 e + BEM R = 6,4	445
31	TAC - VCl_3	700

Conditions expérimentales :

coulométrie: $T = 35^\circ\text{C}$

⁽¹⁾ $[\text{Ti}] = [\text{V}] = 28,5 \text{ mM}$; $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{Ti}] = 16$; $V_c = -0,5 \text{ V}$;

1 faraday

⁽²⁾ $[\text{VOCl}_3] = 28,6 \text{ mM}$; $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{V}] = 40$; $V_c = -1,0 \text{ V}$;

2 faradays

⁽³⁾ $[\text{TiCl}_4] = 28,6 \text{ mM}$; $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{Ti}] = 8$; $V_c = -1,0 \text{ V}$;

1 faraday

⁽⁴⁾ $[\text{TiCl}_4] = 28,6 \text{ mM}$; $[\text{C}_6\text{H}_{12}]/[\text{Ti}] = 8$; $V_c = -0,5 \text{ V}$;

1 faraday

puis $[\text{VOCl}_3] = [\text{TiCl}_4]$; $V_c = -0,5 \text{ V}$; 1 faraday

Polymérisation: $P = 1,1 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

3-2-3 Système TiCl_4 électroréduit / VOCl_3

Compte tenu des difficultés rencontrés pour réaliser la réduction de VOCl_3 en présence ou en absence de TiCl_4 et, compte tenu de l'activité de VOCl_3 sans aucun traitement préalable, nous avons entrepris de tester le système TiCl_4

électroréduit avec ajout ultérieur de VOCl_3 .

3-2-3-1 dans le DCM

Ce système catalytique dans le DCM, nous permet d'atteindre les performances des catalyseurs industriels (tableau 2-16).

Tableau 2-16 : Système TiCl_4 électroréduit- VOCl_3 dans le DCM

N°	système catalytique		Rdt en g/mole(Ti+V).h
39	TiCl_4 e	Al=2,8mmoles	60
40	TiCl_4 e + VOCl_3	Al=2,8mmoles R = 1	770
41	TiCl_4 e + VOCl_3	Al=2,8mmoles R = 1	810
31	TAC - VCl_3		700

Conditions expérimentales :

préparation système: $R = [\text{Ti}]/[\text{V}]$

Polymérisation: $P = 1,1$; $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

3-2-3-1 Dans le DCE

Dans ce solvant, les résultats sont à nouveau différents et nettement moins bons (50% environ) qu'avec le DCM. Pensant que cela provenait de la quantité d'aluminium dissous dans la solution, nous avons généré plus d'alkylaluminium. Nous ob-

tenons alors des résultats similaires (tableau 2-17).

Tableau 2-17 : Système $TiCl_4$ électroréduit- $VOCl_3$ dans le DCE

N°	système catalytique		Rdt en g/m mole(Ti+V).h
12	$TiCl_4$ e	Al=1,3mmoles	255
42	$TiCl_4$ e «1» + $VOCl_3$	Al=1,3mmoles R = 1	460
43	$TiCl_4$ e «2» + $VOCl_3$	Al=3mmoles R = 1	470
31	TAC - $VOCl_3$		700

Conditions expérimentales :

coulométrie: «1» $V_c = - 0,5 V$; 1 faraday

«2» $V_c = - 0,5 V$; 2 faradays

préparation système: $R = [Ti]/[V]$

Polymérisation: $P = 1,1 atm$; $T = 80^\circ C$; $[Al]/[Ti] = 100$

Comme lors de l'introduction du BEM sur le $TiCl_4$ électroréduit, nous avons amélioré le système catalytique par l'intermédiaire de $VOCl_3$. De meilleurs résultats ont été, cette fois-ci, obtenus avec le DCM. L'alkylaluminium formé en présence de ce solvant est sûrement plus actif que celui apparu en présence de DCE. On en déduit que la réduction de $VOCl_3$ se fait plus facilement.

3-3 Système Ti-V Mg

Nous avons vu séparément l'action du butyléthylmagnésium et de l'oxychlorure de vanadium sur le système Ti^{III} - alkylaluminique obtenu par voie électrochimique. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action simultanée du BEM et de VOCl₃ sur le système électroréduit.

3-3-1 Dans le DCM

L'utilisation du BEM, après l'action de VOCl₃, génère un système catalytique plus performant. La production de MgCl₂ finement divisé permet de supporter les sites actifs (tableau 2-18).

Tableau 2-18 : Système Ti - Mg - V dans le DCM

N°	système catalytique	Rdt en g/m mole(Ti+V).h
39	TiCl ₄ e	60
40	TiCl ₄ e + VOCl ₃ R ₁ = 1	770
25	TiCl ₄ e + BEM R ₂ = 6,4	445
44	TiCl ₄ e + VOCl ₃ + BEM R ₁ = 1 et R ₂ = 6,1	1035
31	TAC - VCl ₃	700
24	TAC - 2,5 MgCl ₂	800

Conditions expérimentales :

Préparation du système: R₁ = [Ti]/[V]; R₂ = [Mg]/[Ti]

Polymérisation: $P = 1,1$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

3-3-2 Dans LE DCE

L'action conjuguée de VOCl_3 et du BEM nous permet d'avoir de meilleurs résultats qu'avec le DCM. Ils deviennent d'autant plus performants que l'on dissout davantage d'aluminium dans le système catalytique. Nous notons même des rendements deux fois supérieurs à ceux obtenus avec les catalyseurs industriels (tableau 2-19).

Tableau 2-19 : Système Ti - V - Mg dans le DCE

N°	système catalytique	Rdt en g/mmole(Ti+V).h
12	TiCl_4 e	255
42	TiCl_4 e ⁽¹⁾ + VOCl_3 $R_1 = 1$	460
28	TiCl_4 e ⁽²⁾ + BEM $R_2 = 6,5$	1335
45	TiCl_4 e ⁽¹⁾ + VOCl_3 + BEM $R_1 = 1$ et $R_2 = 6,5$	1710 ^(**)
46	TiCl_4 e ⁽²⁾ + VOCl_3 + BEM $R_1 = 1$ et $R_2 = 6,1$	2185 ^(**)
31	TAC - VCl_3	700
24	TAC - 2,5 MgCl_2	800

Conditions expérimentales :

coulométrie: ⁽¹⁾ 1 faraday; ⁽²⁾ 2 faradays

préparation du système: $R_1 = [\text{Ti}]/[\text{V}]$; $R_2 = [\text{Mg}]/[\text{Ti}]$;

polymérisation: $P = 1,1$ atm; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$

^(**) 0,025 millimole de (Ti+V) injecté au lieu de 0,05.

CONCLUSION

Un test simple, à pression atmosphériques et à 80°C, a permis cette approche des catalyseurs de polymérisation générés par électrochimie. Les résultats obtenus sont encourageants. En effet, nous avons noté pour certains systèmes catalytiques (TiCl₄ électroréduit, VOCl₃, BEM) des rendements du même ordre, voire nettement supérieurs aux catalyseurs industriels CdF Chimie.

Connaissant l'importance, dans le procédé autoclave, de la température et de la pression sur les catalyseurs Zigler, nous avons décidé d'observer l'activité de ces systèmes à 200°C et sous 6 bars. Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE III

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un système catalytique à base de $TiCl_4$ électroréduit - $VOCl_3$ - BEM dans un solvant chloré donne de bons rendements à $80^\circ C$, 1 atm. Comme CdF Chimie utilise un procédé haute pression et haute température, il semble nécessaire de tester ce système dans d'autres conditions opératoires.

Ces tests à $200^\circ C$ et sous 6 atm ont été réalisés lors d'un stage industriel au centre de recherche Nord CdF Chimie dans le laboratoire de Mr Hecquet sous la direction de Mr Bujadoux.

Après avoir étudié ses performances, une amélioration du système catalytique a été envisagée. Il fallait l'adapter aux nouvelles conditions de polymérisation. Cette modification a porté sur deux points:

- la préparation électrochimique.
- l'utilisation d'autres activateurs de polymérisation.

Une fois l'optimisation de ces deux points réalisée, nous avons synthétisé des catalyseurs de formulation analogue obtenus par voie chimique.

Pour terminer, nous avons essayé d'adapter notre système catalytique à d'autres méthodes électrochimiques qui s'avè-

rent plus facile à mettre en oeuvre industriellement que la méthode du potentiel imposé.

INTRODUCTION

1 ETUDE DU SYSTEME

CATALYTIQUE

1-1 Influence du solvant d'électrochimie sur le catalyseur titane - vanadium cobroyé

L'influence des produits chlorés sur les catalyseurs Zigler peut être de deux types:

- effet d'activateur s'ils sont en faible proportion par rapport au métal et à l'activateur [51].
- effet de poison lorsqu'ils sont en très grande quantité.

Les catalyseurs électrochimiques sont générés dans des solvants chlorés qui permettent la formation d'un alkylaluminique. Nous sommes donc en très grande proportion de produits chlorés. Comme à 80°C, nous n'avons pas constaté l'effet poison, il nous a semblé intéressant de regarder l'influence de ces solvants sur les catalyseurs industriels CdF Chimie.

1-1-1 Influence du DCM (tableau 3-1)

Pour un rapport $DCM/(Ti+V) = 50$, nous observons une chu-

te importante d'activité du catalyseur; l'alkylaluminium (AlEt_3) permet de contrecarrer légèrement l'effet néfaste du DCM.

Tableau 3-1 : Influence du DCM sur le TAC⁽¹⁾ - VCl_3

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_d 10^{-2}s^{-1}	PE g/mm.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}\text{C}1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_{d2}
1	TAC - VCl_3	TEA	4	1520	2,5	1240	27	350
2	TAC - VCl_3 + DCM $R_1 = 5$	TEA	8	1670	3,2	1270	25	490
3	TAC - VCl_3 + DCM $R_1 = 50$	TEA	8	2530	11,5	530	9	7490
4	TAC - VCl_3 + DCM $R_1 = 50$	TEA	20	2080	6,8	710	11	8700

conditions expérimentales: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}\text{C}$;

$R = [\text{Al}] / [\text{Ti}+\text{V}]$; $R_2 = [\text{DCM}] / [\text{Ti}+\text{V}]$;

⁽¹⁾ TAC : $\text{TiCl}_3 - 1/3 \text{ AlCl}_3$ obtenu par réduction de TiCl_4 en présence d'aluminium.

Le dichlorométhane a deux effets; un effet

- d'activateur puisque la constante de vitesse initiale de polymérisation (k_p) est plus importante que lorsque nous sommes en absence de celui-ci.

- de désactivation car la constante de désactivation (k_d) quadruple.

Au vue de ces résultats, les catalyseurs électrochimiques dans le DCM risquent d'être peu actifs. La

cause est due à l'importante présence de DCM ([DCM]/[Ti]=500). Cela est néfaste pour les entités actives.

1-1-2 Influence du DCE (tableau 3-2)

Nous retrouvons pour ce solvant les mêmes effets que pour le DCM. Si l'effet d'activateur est du même ordre, l'effet de désactivation semble moins important. On peut même, dans ce cas, moduler l'effet néfaste du solvant à l'aide de l'alkylaluminium.

Tableau 3-2 : Influence du DCE sur le TAC - VC1_3

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_d 10^{-2}s^{-1}	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT °C
5	TAC - VC1_3	TEA	4	1705	2,5	1185	25
6	TAC - VC1_3 + DCE $R_1 = 50$	TEA	8	2020	7,3	690	11
7	TAC - VC1_3 + DCE $R_1 = 50$	TEA	20	2560	3,6	1070	20
8	TAC - VC1_3 + DCE $R_1 = 5$	TEA	4	1705	4,1	1095	22
9	TAC - VC1_3 + DCE $R_1 = 0,5$	TEA	4	1930	2,1	1400	29

Conditions expérimentales: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^\circ\text{C}$

$R = [Al] / [Ti+V]$; $R_2 = [DCE] / [Ti+V]$

Pour un rapport $[DCE]/[Ti+V] \approx 0,5$, nous obtenons des ré-

sultats intéressants. En effet, la constante de polymérisation k_p est supérieure à celle du TAC- VOCl_3 seul. La constante de désactivation, quant à elle, est inférieure.

Sans avoir fait une étude approfondie des rapports $[\text{DCE}]/[\text{métal actif}]$, nous arrivons à des performances de 15% supérieures par rapport au catalyseur initial.

Le DCE semble donc être un solvant moins néfaste que le DCM.

1-1-3 Influence du dichloro-1-éthane

En nous plaçant dans les mêmes conditions que précédemment, nous n'avons observé qu'un seul effet: l'effet de désactivation du catalyseur de départ.

Le dichloro-1-éthane est un poison violent. La préparation de catalyseurs dans ce solvant plus réactif n'a donc pas été faite.

1-2 Etude des catalyseurs générés dans le DCM

1-2-1 Catalyseur TiCl_4 électroréduit - VOCl_3

Ce catalyseur qui donne de bons rendements à 80°C , 1atm (800g de FE par mmole de métal de transition et par heure) n'affiche aucun résultat à 200°C , 6atm. Nous observons une bonne activité initiale mais une désactivation très importante et très rapide, probablement due à la présence d'excès de solvant chloré.

La présence d'un excès d'alkylaluminium par rapport au métal de transition ($R=[Al]/[Ti+V]=100$) nous permet d'"améliorer" les performances du catalyseur. Mais de telles quantités d'alkylaluminium sont en réalité inconcevables au niveau procédé. Il faut essayer d'éliminer une partie du DCM de la suspension catalytique.

1-2-2 Elimination du DCM

Comme l'évaporation du DCM entraîne une agglomération des fines particules générés par l'électrochimie, nous avons envisagé de laver le catalyseur puis de le mettre en solution dans l'isopar L (coupe C₁₀-C₁₁).

Pour cela, nous faisons décanter le catalyseur, nous éliminons le surnageant puis nous remettons en solution après trois lavages successifs. Les résultats obtenus sont décevants. Une grande partie de la désactivation due au DCM a disparu, mais l'activité se trouve diminuée. En effet, en éliminant le DCM, nous supprimons l'alkylaluminium généré. Et nous avons pu déstabiliser les entités actives. L'alkylaluminium utilisé comme cocatalyseur a aussi un effet sur l'activité. Le triéthylaluminium qui est fortement réducteur donne des résultats plus faibles qu'un alkyl au pouvoir réducteur plus faible comme le trioctylaluminium (tableau 3-3).

L'alkylation par le dichloroéthylaluminium et l'hexénation aux rapports 2 et 4 d'un système électroréduit lavé n'apportent rien à celui-ci (tableau 3-3). Le lavage semble avoir bien déstabilisé les entités actives.

Tableau 3-3 : Influence du lavage sur le catalyseur électrochimique

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	FE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C$	k_{d2} $1M^{-1}s^{-1}$
5	TAC - $VOCl_3$	TEA	4	1705	2,5	1185	25	435
10	$TiCl_4$ e + $VOCl_3$ lavé à l'hexane, en solution:isopar L	TEA	8	230	2,1	130	3	1285
11	"	TOA	2	560	3,4	190	5	1970
12	"	TOA	4	620	2,3	260	4	920
13	"	TOA	8	420	2,1	250	4	450
14	"	TOA DECA	8	260	2,4	180	4	480
15	$TiCl_4$ e + $VOCl_3$ lavé à l'hexane en solution:isopat L alkylation $R_1 = 2$ hexénation $R_2 = 4$	TOA	8	320	2,4	250	6	490

Conditions expérimentales: $P = 6 atm$; $T = 200^{\circ}C$;

$R = [Al] / [Ti+V]$; $R_1 = [Al] / [Ti+V]$; $R_2 = [C_6H_{12}] / [Ti+V]$

Si l'on diminue de moitié le solvant chloré par l'introduction d'une solution de $VOCl_3$ dans de l'isopar L au lieu du DCM, nous obtenons un effet positif qui n'est pas directement chiffrable par les constantes cinétiques.

L'élimination du surnageant et la mise en solution de la suspension précédente, nous a permis d'obtenir des résultats susceptibles d'être pris en compte (n°17: $AlEt_3$; $R=8$; $k_p=1250$;

$k_d=3,6$; PE=360; $\delta T=8^\circ\text{C}$). L'apport du BEM n'a rien changé au système (tableau 3-4).

Tableau 3-4 : Catalyseurs dans le DCM

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_d 10^{-2}s^{-1}	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^\circ\text{C}$
5	TAC - VOCl_3	TEA	4	1705	2,5	1185	25
16	TiCl_4 e + VOCl_3 élimi.surnageant solution:isopar	TEA	4	730	5,2	285	6
17	"	TEA	8	1250	3,6	460	8
18	TiCl_4 e + VOCl_3 élimi.surnageant solution:isopar + BEM $R_1 = 6,2$	TEA	10	1280	7,1	385	6
19	"	TEA DECA	6	785	4,8	235	5

Conditions expérimentales: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^\circ\text{C}$;

$R = [\text{Al}] / [\text{Ti}+\text{U}]$; $R_1 = [\text{Mg}] / [\text{Ti}]$; $[\text{TiCl}_4] = [\text{VOCl}_3]$;

Les valeurs obtenues soit par élimination, soit par lavage, ou par simple élimination du surnageant s'avèrent dans l'ensemble décevantes. Il paraît nécessaire d'éliminer une partie du solvant dans la préparation du catalyseur.

Nous avons pu, sans problème, introduire un autre solvant (isopar L). Nous devons envisager de diminuer le solvant lors de la coulométrie à potentiel imposé.

1-3 Catalyseurs générés dans le DCE

En tenant compte des résultats obtenus avec le DCM, nous n'avons fait que très peu d'essais avec le DCE. En effet, les rendements ne sont pas supérieurs à ceux obtenus avec le DCM (tableau 3-5).

De plus, nous n'avons utilisé pour ce test que du triéthylaluminium. Or ce n'est pas forcément l'alkylaluminium le plus adapté au système.

Tableau 3-5 : Catalyseurs dans le DCE

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C ₂ H ₄	δT °C
5	TAC -VCl ₃	TEA	4	1705	2,5	1185	25
20	TiCl ₄ e + VCl ₃ + BEM R ₁ = 6	TEA	20	-	5,1	330	4
21	TiCl ₄ e + VCl ₃ élimi.surnageant solution:ispoar + BEM R ₁ = 5,7	TEA	10	420	5,1	270	4
18	TiCl ₄ e + VCl ₃ élimi.surnageant (DCM) solution:isopar + BEM R ₁ = 6,2	TEA	10	1280	7,1	385	6

Conditions expérimentales: P = 6 atm; T = 200°C;

R = [Al] / [Ti+V]; R₂ = [Mg] / [Ti]; [Ti] = [V];

1-4 Conclusion

Nous notons l'effet néfaste des solvants chlorés sur les catalyseurs Ziegler à haute température. Il est donc nécessaire de diminuer le rapport de solvant chloré sur les entités actives.

Nous avons déjà diminué de moitié ce rapport en introduisant VOCl_3 dans un autre solvant (isopar). Il semblerait nécessaire de diminuer l'influence du solvant au niveau de la coulométrie. Cette diminution peut-être réalisée de deux façons:

- utilisation d'un cosolvant n'ayant pas d'effet poison.

- augmentation de la concentration de TiCl_4 dans la cellule d'électrochimie.

De plus, en tenant compte de l'effet poison des deux solvants étudiés et des résultats obtenus à 80°C , 1 atm, nous avons décidé de continuer cette étude avec du DCE.

2 AMELIORATION DU SYSTEME

2-1 Utilisation d'un cosolvant

Pour diminuer la proportion de solvant chloré dans le système catalytique, nous envisageons de travailler avec un cosolvant. Nous avons choisi d'utiliser l'isopar L qui n'est

autre que le solvant de polymérisation.

2-1-1 Utilisation de l'isopar L comme cosolvant

Ce solvant présente l'avantage d'être inerte. Mais il possède l'inconvénient d'être peu conducteur.

2-1-1-1 Coulométrie à potentiel cathodique imposé

Nous travaillons dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Cependant nous avons diminué de moitié la part du solvant chloré. Pour continuer de travailler à 28,6 mM de $TiCl_4$, nous avons ajouté le complément d'isopar L.

Trois coulométries ont été réalisées dans ces conditions. Il n'y a pas de problèmes pour imposer le potentiel entre la cathode et l'électrode de référence. Par contre, nous avons observé un courant cathodique très faible. Ceci a entraîné des durées d'électroréduction importantes et de plus non reproductible (2 à 10 h).

De plus, l'aluminium dissous ne correspond plus au bilan électrochimique observé. La durée de l'électroréduction peut donc avoir une conséquence sur une réaction chimique plus longue à s'initier qu'avec le dichlorométhane. Le tableau 3-6 semble confirmer cette hypothèse.

La diminution de conductivité entraîne donc la génération d'une quantité d'organoaluminique. Celle-ci provient de la réaction du solvant sur l'aluminium d'une manière analogue à celle proposée par Lehmkuhl et Schaefer pour le DCM [81].

Tableau 3-6 : Coulométrie à potentiel imposé en présence d'isopar L

N°	solvant d'électroréduction	durée h	Al dissous en mmoles par Ti
22	DCE	0,9	1
23	DCE / Isopar L (50/50)	2	2
24	DCE / Isopar L (50/50)	5	3,4
25	DCE / Isopar L (50/50)	10	3,7

Conditions expérimentales :

$[TiCl_4] = 28,6 \text{ mM}$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 8$; $V_c = -0,5 \text{ V}$; 1 faraday;

2-1-1-2 Formulation du système catalytique

Dans un premier temps, nous avons préparé un système catalytique ($TiCl_4$ électroréduit, $VOCl_3$ dans l'isopar L, BEM) testé avec succès lors de notre étude à $80^\circ C$. Un nouveau phénomène s'est présenté lors de l'introduction de $VOCl_3$ dans $TiCl_4$ électroréduit. Les fines particules, générées par l'électrochimie, se sont agglomérées. Il n'a donc pas été possible de tester cette suspension.

L'introduction du BEM nous a, cependant, permis de disperser à nouveau les particules. Les résultats en polymérisation sont légèrement supérieurs à ceux du système initial (tableau 3-7).

Tableau 3-7 : Influence du cosolvant sur la polymérisation

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C ₂ H ₄	δT °C
26	TiCl ₄ e (DCE) + VOCl ₃ + BEM	TEA	10	-	10,6	290	4
27	TiCl ₄ e (DCE/Isopar) + VOCl ₃ + BEM	TEA	10	1150	4,6	355	6

Conditions expérimentales: P = 6 atm; T = 200°C;

R = [Al] / [Ti+V]; [Ti] = [V]; [Mg] / [Ti] = 6

Pour éviter l'agglomération des particules, nous avons envisagé d'introduire le BEM avant le VOCl₃. Par cette voie nous avons obtenu une suspension très fine (tableau 3-8).

Tableau 3-8 : Influence de l'ordre d'introduction
Ti / V / Mg sur la polymérisation

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C ₂ H ₄	δT °C
27	TiCl ₄ e + VOCl ₃ + BEM	TEA	10	1150	4,6	355	6
28	TiCl ₄ e + BEM + VOCl ₃	TEA	10	1370	7,6	455	7

Conditions expérimentales: P = atm; T = 200°C;

R = [Al] / [Ti+V]; [Ti] = [V]; [Mg] / [Ti] = 6

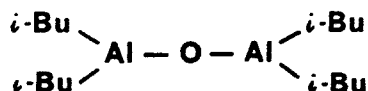
Les résultats obtenus avec le triéthylaluminium comme activateur nous ont conduit à essayer d'autres alkylaluminiums moins réducteurs.

2-1-1-3 Utilisation d'autres activateurs

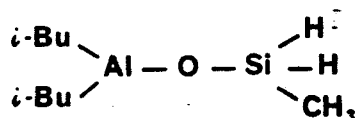
L'utilisation d'alkylaluminium chloré comme le diéthylaluminium ou le dichloroéthylaluminium n'a pas été retenue. En effet, nous sommes déjà dans un milieu très chloré, nous ne devons donc pas introduire d'halogène supplémentaire.

Nous avons utilisé des alkylaluminiums non chlorés et moins réducteurs tel que:

- le tétraisobutyldialuminoxane (TIBAO)



- le diisobutyl(méthylsilanolato)aluminium (Siloxal H2)



- l'isoprénylaluminium (IPRA)

Nous avons obtenu des résultats intéressants, qui peuvent se résumer comme suit.

a) le TIBAO (tableau 3-9)

Cet activateur donne un système catalytique très instable bien que très actif initialement. Nous obtenons néanmoins des résultats supérieurs à ceux enregistrés avec le triéthylaluminium. Mais le tétraisobutylaluminoxane semble être un activateur encore trop réducteur pour éviter une désactivation trop importante du système catalytique.

Tableau 3-9 : Polymérisation avec le TIBAO

N° alkyl	R	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn.M C_2H_4	δT °C	
28	TEA	10	1370	7,6	435	7
29	TIBAO	5	1260	4,4	420	7
30	TIBAO	10	1400	6,8	585	10
31	TIBAO	20	1480	7,1	575	11

Conditions expérimentales:

système catalytique : $TiCl_4$ électroréduit + BEM + $VOCl_3$

avec $[Ti] = [V]$; $[Mg] / [Ti] = 6$;

électroréduction dans DCE / Isopar L (50/50)

polymérisation: $P = 6$ atm; $T = 200^\circ C$; $R = [Al] / [Ti+V]$;

b) le Siloxal H2 (tableau 3-10)

Le système catalytique, moins actif, semble beaucoup plus stable. Si la constante de polymérisation k_p est un peu faible, la constante de désactivation, quant à elle, devient intéressante. En effet, pour qu'un système soit performant,

il faut lier une forte activité initiale à une bonne stabilité.

Tableau 3-10 : Polymérisation avec le Siloxal H2 et l'IPRA

N°	alkyl	R	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn.M C_2H_4	δT °C
32	TIBAO	20	1480	7,1	575	11
33	Sil.	20	1165	2,4	570	13
34	IPRA	20	850	2,0	410	6

Conditions expérimentales:

système catalytique : $TiCl_4$ électroréduit + BEM + $VOCl_3$
avec $[Ti] = [V]$; $[Mg] / [Ti] = 6$;

électroréduction dans DCE / Isopar L (50/50)

polymérisation: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^\circ C$; $R = [Al] / [Ti+V]$

c) l'IPRA (tableau 3-10)

Le système catalytique est aussi stable qu'avec le siloxal H2 mais l'activité initiale apparaît moins importante.

d) Utilisation de mélange d'alkylaluminium

Nous avons vu que nous sommes à la recherche d'un cocatalyseur qui permette de garder au système catalytique une activité initiale importante tout en stabilisant celui-ci. L'utilisation d'un seul activateur ne nous a pas permis

d'obtenir ces deux résultats simultanément. Pour avoir la conjonction des deux phénomènes, nous utilisons un mélange d'alkyl comprenant:

- un alkyl donnant une bonne activité initiale: le TIBAO.
- un alkyl donnant une bonne stabilité au système: le Siloxal H2.

L'emploi d'un tel mélange dans des proportions 50/50 a donné de bons résultats même s'ils sont encore inférieurs à ceux du TAC - VCl_3 (tableau 3-11).

Tableau 3-11 : Polymérisation avec le mélange TIBAO-Siloxal

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C1M^{-1}s^{-1}$	k_{d2}
5	TAC - VCl_3	TEA	4	1705	2,5	1185	25	435
35	$TiCl_4$ e BEM + VCl_3 $R_1=6$ et $R_2=1$	TIBAO Sil. 50/50	20	1330	3,9	810	16	660
36	"	TIBAO Sil. 33/67	20	1410	3,2	800	17	820

Conditions expérimentales:

système catalytique: $R_1 = [Mg] / [Ti]$; $R_2 = [Ti] / [V]$;

polymérisation: $P = 6 atm$; $T = 200^{\circ}C$; $R = [Al] / [Ti+V]$;

2-1-1-4 Conclusion

L'étude simultanée de l'influence de la quantité de solvants chlorés et la nature de l'activateur nous permet d'obtenir des résultats plus en accord avec ceux notés à 80°C. De plus, pour éviter les problèmes d'agglomération des particules de titane III, nous avons modifié la méthode de préparation du système catalytique.

Nous procédons de la manière suivante:

- réduction à potentiel imposé de $TiCl_4$.
- introduction du BEM $[Mg]/[Ti] = 6$
- introduction de $VOCl_3$ $[Ti]/[V] = 1$

Compte tenu des résultats, nous avons essayé de diminuer la proportion de solvant chloré de manière significative (10 à 20% lors de l'électroréduction). La coulométrie est rendue impossible par la trop grande diminution de la conductivité. Un solvant non conducteur ne peut donc pas être retenu pour réduire de manière significative le rapport solvant chloré sur titane.

2-1-2 Utilisation de l'orthodichlorobenzène

2-1-2-1 Influence sur le TAC - $VOCl_3$

Nous avons recherché un solvant ayant une constante diélectrique voisine du DCM ou du DCE (tableau 3-12).

Tableau 3-12 : Constante diélectrique

solvant	constante diélectrique
dichlorométhane	9,08
chlorobenzène	5,7
o.dichlorobenzène	9,93

Parallèlement, nous vérifions que ces solvants ont une influence minime sur le catalyseur TAC - VCl_3 (tableau 3-13).

Tableau 3-13 : Influence des solvants sur le TAC - VCl_3

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_d 10^{-2}s^{-1}	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}\text{C}1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_{d2}
37	TAC - VCl_3	TEA	4	1655	2,6	1215	26	360
38	TAC - VCl_3 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $R_1 = 50$	TEA	8	1675	2,9	1140	23	540
39	TAC - VCl_3 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $R_1 = 250$	TEA	8	1715	2,5	1180	24	470
40	TAC - VCl_3 + $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ $R_1 = 50$	TEA	8	1510	3,5	1015	20	550
41	TAC - VCl_3 + $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ $R_1 = 250$	TEA	8	1410	2,8	1075	23	420

Conditions expérimentales/ $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}\text{C}$;

$R = [\text{Al}] / [\text{Ti}+\text{V}]$; $R_x = [\text{solvant}] / [\text{Ti}+\text{V}]$;

L'effet du chlorobenzène et de l'orthodichlorobenzène étant faible sur le catalyseur TAC - VOCl_3 , nous avons choisi d'utiliser l'orthodichlorobenzène car il est plus conducteur.

2-1-2-2 Résultats

Nous avons réalisé deux coulométries: la première où nous avons fait passer 1 faraday; la seconde 2 faradays. La coloration des deux suspensions a été différente de celles obtenues en absence de cosolvant.

Lors de l'introduction du BEM, le titane s'est fixé sur les parois du ballon et nous n'avons pas pu le redissoudre complètement. Puis, nous avons introduit VOCl_3 pour effectuer des tests catalytiques (tableau 3-14).

Tableau 3-14 : Influence de l'orthodichlorobenzène

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_d 10^{-2}s^{-1}	FE g/mM.mn. M C_2H_4	δT °C
35	TiCl_4 e DCE/Isopar (50/50) + BEM + VOCl_3	TIBAO Sil. 50/50	20	1330	3,9	810	16
42	TiCl_4 e (1) DCE/o. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (50/50) + BEM + VOCl_3	"	20	510	1,7	545	11
43	TiCl_4 e (2) DCE/o. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (50/50) + BEM + VOCl_3	"	20	640	2,6	605	13

conditions expérimentales :

coulométrie: (1) 1 faraday; $[\text{Al}(\text{dissous})] / [\text{Ti}] = 1,1$

(2) 2 faradays; $[Al_{dissous}] / [Ti] = 2,5$
préparation catalyseur: $[Mg] / [Ti] = 6$; $[Ti] / [V]$;
polymérisation: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^\circ\text{C}$; $R = [Al] / [Ti+V]$;

Vu les problèmes de mise en solution des espèces générées, et vu les résultats qui restent inférieurs à ceux obtenus avec un cosolvant inerte, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie.

2-2 Influence de la concentration

L'utilisation d'un cosolvant inerte nous a montré l'effet néfaste du solvant sur le système catalytique. En augmentant la concentration dans la cellule, nous espérons pouvoir diminuer l'effet du solvant.

Pour cela, nous avons procédé par étapes afin de mieux maîtriser les problèmes au niveau de la préparation électrochimique.

2-2-1 143 mM de $TiCl_4$ dans la cellule

2-2-1-1 Coulométrie

La réduction de $TiCl_4$ nous a posé un certain nombre de problèmes liés aux conditions opératoires.

Comme l'intensité était très faible et l'agitation non adaptée, la première coulométrie à potentiel imposé en pré-

sence de 143 mM de $TiCl_4$ dans la cellule s'est déroulée la nuit. Nous y avons fait passer 7,9 faraday par mole de titane. Cela correspond à une synthèse d'alkylaluminium plus importante que prévue. Nous avons, ensuite, réalisé une coulométrie nous permettant d'avoir une suspension analogue à celle préparée à partir d'une solution à 28,5 mM (tableau 3-15).

Tableau 3-15 : Coulométrie d'une solution de $TiCl_4$ à 143 mM

N°	durée h	nombre de faraday	aluminium dissous en millimoles	[Al]/[Ti]
44	12,5	1	5,7	1,1
45	18,0	7,9	27,6	5,5

Conditions expérimentales :

$[TiCl_4] = 143 \text{ mM}$; $V_c = -0,5 \text{ V}$; $T = 35^\circ\text{C}$; $[C_6H_{12}]/[Ti] = 1,6$;

2-2-1-2 Résultats autoclaves (tableau 3-16)

Les résultats pour les deux systèmes catalytiques sont identiques à ceux obtenus pour une coulométrie réalisée avec de l'isopar L comme cosolvant (50/50).

Nous observons que, pour des résultats identiques au niveau du rendement, nous avons des constantes de polymérisation et des constantes de désactivation différentes. En effet, lorsque nous sommes en présence d'un excès d'alkylélectrochimique, le catalyseur est nettement plus actif à l'instant $t = 0$. Cependant, il se désactive plus

vite. Le rapport aluminium sur titane égal à un après électroréduction ne semble pas être celui qui permettrait d'obtenir un résultat optimum. Il est donc nécessaire d'électrosynthétiser davantage d'organoaluminique.

Tableau 3-16 : Influence de la concentration sur la polymérisation ($[TiCl_4] = 143 \text{ mM}$)

N°	système catalytique	alkyl	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C lM^{-1}s^{-1}$	k_{d2} $lM^{-1}s^{-1}$
35	$TiCl_4$ e (1)	TIBAO/Sil.	1330	3,9	810	16	660
	DCE/Isopar (50/50)	50/50					
46	$TiCl_4$ e (2)	TIBAO/Sil.	1150	2,1	890	16	280
		50/50					
47	$TiCl_4$ e (2)	TEA/Sil.	1435	3,0	960	17	580
		35/65					
48	$TiCl_4$ e (3)	TIBAO/Sil.	1480	3,7	925	17	815
		50/50					
49	$TiCl_4$ e (3)	TEA/Sil.	1785	4,6	900	14	1390
		35/65					

Conditions expérimentales :

coulométrie: (1) $[TiCl_4] = 28,6 \text{ mM}$; 1 faraday;

(2) $[TiCl_4] = 143 \text{ mM}$; 1 faraday;

(3) $[TiCl_4] = 143 \text{ mM}$; 7,9 faraday;

préparation système: $[Ti] = [V]$; $[M_0] / [Ti] = 6$;

polymérisation: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}C$; activateur $[Al]/[Ti+V] = 20$;

Nous avons testé un nouveau mélange d'alkylaluminium (TEA

Siloxal H2) comme activateur. Les résultats sont du même ordre que ceux obtenus avec le TIBAO-Siloxal H2. Il semble donc possible de diminuer la proportion de TEA afin d'atténuer à nouveau la désactivation.

2-2-2 286 mM de $TiCl_4$ dans la cellule

2-2-2-1 Coulométrie

Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que la quantité d'aluminium dissous semblait avoir un effet intéressant sur le système catalytique. Nous avons observé l'influence de la concentration et l'influence de l'aluminium dissous.

Lorsque nous faisons passer un faraday nous remarquons les mêmes variations d'intensité: un courant intense au début de l'électroréduction, une diminution brutale, une stabilisation puis une augmentation à la fin de la coulométrie (fig.3-1). Si les phénomènes observés sont identiques, les courants sont plus intenses lorsque la solution est plus concentrée.

Des problèmes de conductivité sont apparus après avoir consommé trois faradays. Cela a entraîné une augmentation importante du temps de coulométrie.

Pour diminuer celui-ci, le potentiel cathodique a donc été abaissé. Nous sommes donc reproductible du point de vue durée bien que la quantité d'aluminium dissous soit alors inférieure (tableau 3-17).

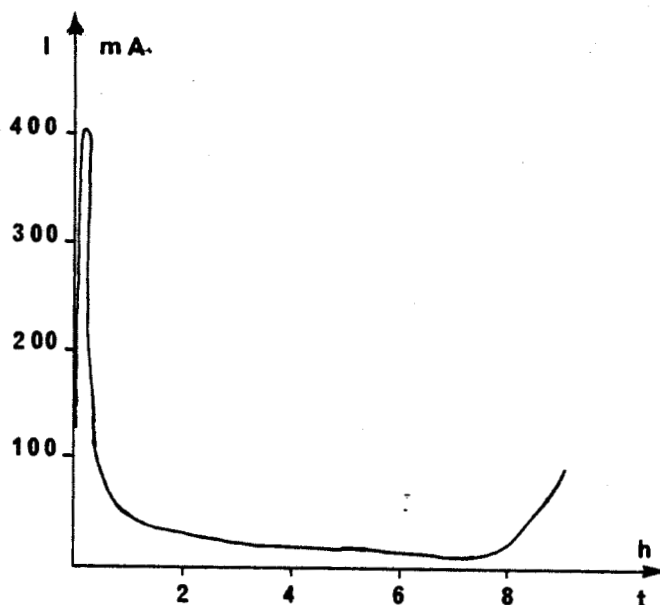


Figure 3-1 : Courbe intensité fonction du temps (1F)

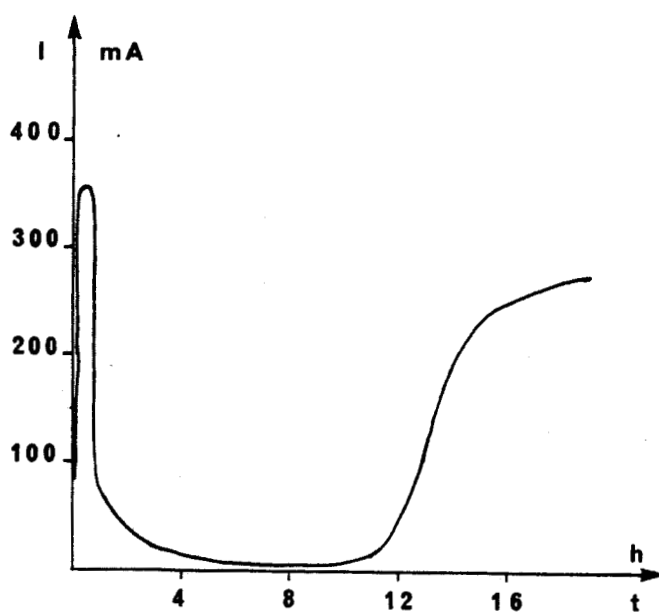


Figure 3-2 : Courbe intensité fonction du temps (3F)



Si nous étudions, pour le premier faraday, la variation d'intensité en fonction du temps, nous remarquons des variations identiques. Puis, apparaît une progression régulière de l'intensité (fig.3-2). Ce phénomène est similaire à celui observé pour des concentrations inférieures.

Tableau 3-17 : Influence de la concentration: coulométrie

N°	V _c (V)	durée (h)	nombre de faraday	aluminium dissout en mmoles	[Al]/[Ti]
50	-0,5	9	1	9	0,9
51	-0,5	57	3	26,7	2,7
52	- 1	20	3	20,4	2
53	- 1	19,5	3	18,4	1,9

Conditions expérimentales:

[TiCl₄] = 286 mM; T = 35°C; [C₆H₁₂]/[Ti] = 0,8;

2-2-2-2 résultats autoclaves

Si les résultats sont décevants quand nous faisons passer 1 F, il n'en est pas de même pour l'autre cas. Nous obtenons des résultats du même ordre ou légèrement supérieurs à ceux d'un TAC - VCl₃ (tableau 3-18).

Tout en diminuant le rapport de solvant sur titane, nous avons amélioré notre système catalytique. Pour avoir un système plus performant, nous devons, d'une part, faire pas-

ser plus d'un faraday afin de synthétiser davantage d'organoaluminique. D'autre part, l'utilisation du mélange TEA / siloxal H2 comme activateur dans les proportions 25/75, donne de très bons résultats. Le système catalytique a une activité initiale importante (constante de polymérisation k_p identique au système TAC - VCl_3). Il a de plus, une désactivation qui est légèrement inférieure au système industriel.

Tableau 3-18 : Influence de la concentration (286mM):
résultats autoclave

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C lM^{-1}s^{-1}$	k_{d2}
1	TAC - VCl_3	TEA	4	1520	2,5	1240	27	350
54	$TiCl_4$ e <1>	TIBAO Sil. 50/50	20	800	2,0	760	15	200
55	$TiCl_4$ e <2>	"	20	1425	2,0	1220	24	290
56	$TiCl_4$ e <2>	TEA Sil. 25/75	20	1310	2,2	1310	26	360
57	$TiCl_4$ e <3>	"	20	1405	2,0	1285	31	370

Conditions expérimentales :

coulométrie: <1> 1 F; $V_c = - 0,5 V$;

<2> 3 F; $V_c = - 0,5 V$;

<3> 3 f; $V_c = - 1 V$;

préparation du système: $[Ti] = [V]$; $[Mg] / [Ti] = 6$;

polymérisation: $P = 6 atm$; $T = 200^{\circ}C$; $R = [Al]/[Ti+V]$;

2-2-3 572 mM de $TiCl_4$ dans la cellule

Lors de la coulométrie, à des concentrations aussi importantes, nous avons rencontré d'énormes problèmes de diffusion des espèces et de viscosité de la suspension. Il n'a pas été possible de travailler à potentiel imposé parce que le courant était très faible. De plus, les dépôts retrouvés à l'anode et à la cathode deviennent très importants, ce qui entraîne des pertes considérables en titane.

Les résultats de polymérisation sont supérieurs aux catalyseurs industriels. Cependant, la première étape de synthèse du catalyseur est loin d'être reproductible (tableau 3-19).

Tableau 3-19 : Influence de la concentration (572mM):
résultats de polymérisation

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE $g/mM.mn.$ M C_2H_4	δT $^{\circ}C lM^{-1}s^{-1}$	k_{d2}
1	TAC - VCl_3	TEA	4	1520	2,5	1240	27	350
58	$TiCl_4$ e 3 F + BEM + VCl_3 [Mg]/[Ti] = 6 [Ti] = [V]	TEA Sil. 25/75	20	1595	1,7	1395	38	270

Conditions expérimentales: P = 6 atm; T = 200°C; R = [Al]/[Ti+V]

2-2-4 Conclusion

Cette étude en fonction de la concentration de $TiCl_4$ dans la cellule nous a permis, non seulement, d'améliorer l'activité par la diminution du pourcentage de DCE par rapport aux entités actives mais encore d'améliorer la formulation de notre système catalytique.

La préparation du système demande trois étapes:

- 1^{re} étape: coulométrie de $TiCl_4$ tout en générant un excès d'organoaluminique nécessaire à une meilleure activité. En fonction des résultats, nous avons choisi de travailler à 286 mM de $TiCl_4$.

- 2^{ème} étape: introduction de BEM pour générer du $MgCl_2$.

- 3^{ème} étape: introduction de $VOCl_3$ qui confère au système à haute température une meilleure stabilité.

Un nouveau mélange d'alkylaluminium (TEA/Siloxal H2: 25/75) semble davantage approprié à notre système catalytique. Il nous permet de conjuguer correctement une bonne activité initiale et une faible désactivation.

Bien que conscient de la non optimisation de notre système, nous sommes restés sur la formulation ci-dessus.

De nouvelles études ont été entreprises dans le cadre d'un D.E.A. [104] afin de connaître l'influence de certains constituants. Par exemples, l'électroréduction de composés de titane comme les titanates (chlorés ou non) ou l'utilisation de composés de vanadium tels que VCl_4 ou autres vanadates.

2-3 Catalyseurs chimiques

A partir des résultats obtenus avec ce système catalytique, la fabrication de catalyseurs identiques semblerait possible en s'affranchissant de la coulométrie.

Leurs préparations comportent les mêmes étapes:

- 1^{re} étape: mise en solution de $TiCl_4$ dans le DCE en présence d'hexène. La réduction de $TiCl_4$ est assurée par un alkylaluminium chloré. Cette dernière opération n'a pas été systématique pour tous les catalyseurs chimiques.
- 2^{ème} étape: introduction de BEM tel que $Mg/Ti = 6$.
- 3^{ème} étape: introduction de $VOCl_3$.

Durant cette rapide étude, nous avons regardé quelques facteurs.

2-3-1 Influence de l'alkylaluminium

Les deux alkylaluminium suivants: le dichloroéthylaluminium et le chlorodiéthylaluminium ont servis à la préparation de catalyseurs réduits. Le tableau 3-20 nous permet de voir l'importance de l'alkylation.

C'est avec $AlEt_2Cl$ que nous obtenons un meilleur rendement. Les résultats de polymérisation sont, dans ce cas, pratiquement analogues à ceux du système industriel. L'absence d'alkylaluminium lors de sa préparation est préjudiciable au catalyseur.

Tableau 3-20 : Catalyseurs chimiques: influence de l'alkylaluminium dans sa préparation

N°	système catalytique	alkyl	R	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C lM^{-1}s^{-1}$	k_{d2} $lM^{-1}s^{-1}$
1	TAC - $VOCl_3$	TEA	4	1520	2,5	1240	27	350
59	chimique sans préalkylation	TEA Sil. 25/75	20	1290	2,3	810	21	440
60	chimique $AlEtCl_2$ $R_1 = 3$	"	20	1195	2,0	1215	26	-
61	chimique $AlEtCl_2$ $R_1 = 6$	"	20	1585	2,3	1235	27	610
62	chimique $AlEt_2Cl$ $R_1 = 6$	"	20	1235	2,7	1045	26	510

Conditions expérimentales :

système catalytique: [TiCl₄-DCE-hexène-alkyl] - 6 BEM - 1 VOCl₃

préalkylation: $R_1 = [Al]/[Ti]$

polymérisation: P = 6 aym; T = 200°C; R = [Al] / [Ti];

Sur le système catalytique le meilleur, nous avons regardé l'influence du taux de l'activateur sur le rendement catalytique (tableau 3-21). Les rapports compris entre 15 et 20 permettent d'atteindre l'optimum. Pour ces catalyseurs il est donc nécessaire d'établir un rapport activateur sur entités actives relativement élevé.

Tableau 3-21 : Influence du taux d'activateur

N°	système catalytique	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C$	k_{d2} $1M^{-1}s^{-1}$
61	chimique $AlEtCl_2$ $R_1 = 6$	20	1585	2,3	1235	27	610
62	"	15	1435	2,0	1240	33	720
63	"	10	1535	2,5	1135	27	-

Conditions expérimentales : $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}C$;

activateur: TEA / Siloxal H₂ (25/75)

$R = [Al] / [Ti+V]$; $R_2 = [Al] / [Ti]$;

Tableau 3-22 : Influence du taux de magnésium sur la polymérisation.

N°	Système catalytique	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δt $^{\circ}C$	k_{d2} $1M^{-1}s^{-1}$
65	chimique $AlEtCl_2$ $R_1 = 3$	3	955	1,6	1055	26	220
60	"	6	1195	2,0	1215	26	
66	"	10	685	1,8	720	17	205

Conditions expérimentales : $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}C$;

activateur: TEA / Siloxal H₂ (25/75); $[Al] / [Ti+V] = 20$

$R = [Mg] / [Ti+V]$; $R_2 = [Al] / [Ti]$

2-3-2 Influence du taux de magnésium

Une étude rapide du taux de magnésium (tableau 3-22) semble montrer que le bon rapport se situe au alentour de 6. Un excès de BEM peut avoir une incidence sur le degré d'oxydation du titane. Cela nuit au système.

2-3-3 Influence du DCE

Un catalyseur chimique préparé en absence de DCE donne des résultats désastreux (tableau 3-23).

Nous en déduisons que la présence du DCE semble limiter la réduction du titane. Car en l'absence de ce solvant, la suspension catalytique est noire. Cela est caractéristique d'un titane de degré d'oxydation II. Et cette hypothèse a bien été vérifiée par dosage chimique [105]: en absence de DCE, 57% du titane est sous forme II.

Tableau 3-23: Influence du DCE

N°	système catalytique	R	k_p	k_d	PE	δT
			$lM^{-1}s^{-1}$	$10^{-2}s^{-1}$	g/mM.mn.	°C
					M C_2H_4	
61	avec DCE	20	1585	2,3	1235	27
67	sans DCE	20	610	4,0	305	8

Conditions expérimentales :

système catalytique: $[TiCl_4-hexène-6 AlEtCl_2]$ - 6 BEM - 1 $VOCl_3$

polymérisation: $p = 6 atm$; $T = 200°C$; $R = [Al]/[Ti+V]$;

activateur: TEA / Siloxal H2 (25/75)

2-3-4 Conclusion

Cette étude nous a permis de constater que les catalyseurs de même formulation que ceux obtenus par voie électrochimique sont intéressants. Leur préparation, plus aisée, a permis une recherche plus approfondie et a mis en évidence l'influence d'autres facteurs [105].

Au cours de cette étude, des catalyseurs ont été synthétisés. Ils avaient été préalablement alkylés avec un alkylaluminium obtenu par voie électrochimique. Ces catalyseurs ont présenté une bonne activité (tableau 3-24).

Tableau 3-24: Catalyseurs chimiques et électrochimiques

N°	système catalytique	k_p $lM^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT °C
56	électrochimique [Al]/[Ti]=3; [Mg]/[Ti]=6	1580	2,2	1310	26
61	chimique $AlEtCl_2$ [Al]/[Ti]=6; [Mg]/[Ti]=6	1585	2,3	1235	27
68	chimique ⁽¹⁾ alkyl e [Al]/[Ti]=6; [Mg]/[Ti]=6	1610	2,1	1235	19
69	chimique ⁽¹⁾ alkyl e [Al]/[Ti]=3; [Mg]/[Ti]=8	1480	2,4	1040	17

conditions expérimentales : $P = 6atm$; $T = 200^\circ C$;

activateur: TEA / Siloxal H2 (25/75); [Al] / [Ti+V] = 20

⁽¹⁾ référence [105]

A la suite de cette étude, les conditions optimales pour le catalyseur obtenu par voie chimique, sont les suivantes [105]:

- [hexène 1] / [Ti] = 7,5
- [DCE] / [Ti] = 40
- [Al] / [Ti] = [Mg] / [Ti] = 6
- [V] = [Ti]

Nous nous apercevons que les rapports pour le catalyseur électrochimique sont relativement proches des précédents. Ce sont les suivants:

- [hexène 1] / [Ti] = 0,8
- [DCE] / [Ti] = 40
- [Al] / [Ti] = 2,5 à 3
- [Mg] / [Ti] = 6 à 8 (**)
- [V] = [Ti]

(**) si l'on tient compte des pertes de titane sur les électrodes

Si nous nous référons au système catalytique chimique, le système électrochimique semble proche de son optimum.

3 UTILISATION

DE LA TECHNIQUE

DU POTENTIEL REGULE

La technique du potentiel cathodique imposé présente l'a-

vantage de choisir sélectivement le degré d'oxydation du métal de transition à réduire.

Par contre, elle a l'inconvénient d'être difficile à mettre en oeuvre du point de vue industriel (montage à trois électrodes avec référence). Nous avons donc envisagé d'utiliser la technique du potentiel régulé (montage à deux électrodes). Cela simplifie l'étape électrochimique et permet une meilleure maîtrise de la technique.

3-1 Résultats et discussions

Nous imposons un potentiel entre anode et cathode. Nous réduisons alors le titane et nous solubilisons l'aluminium. Avec ce procédé, nous ne parvenons plus à contrôler le degré d'oxydation du titane. Mais l'étude du voltammogramme, nous a montré que, dans le domaine d'activité du solvant, seul le titane IV se réduit en titane III. Nous désirons générer une certaine quantité d'organoaluminique afin de stabiliser notre système catalytique. Pour cela nous devons attaquer notre solvant. Il n'y a donc pas plus de risque de réduction excessive du titane pour notre système. Puis, nous avons effectué une étude en fonction du potentiel imposé. Pour un potentiel trop faible ($E_{Ac} = 10V$), il n'est pas possible de réduire $TiCl_4$ car les intensités observées sont trop faibles.

A partir d'un potentiel de 20V entre anode et cathode, nous pouvons réaliser la coulométrie, elle est d'autant plus rapide que le potentiel est élevé. Nous observons les mêmes phénomènes de variation de courant qu'à potentiel cathodique imposé (fig 3.3). A savoir:

- un maximum d'intensité dans les premières minutes.

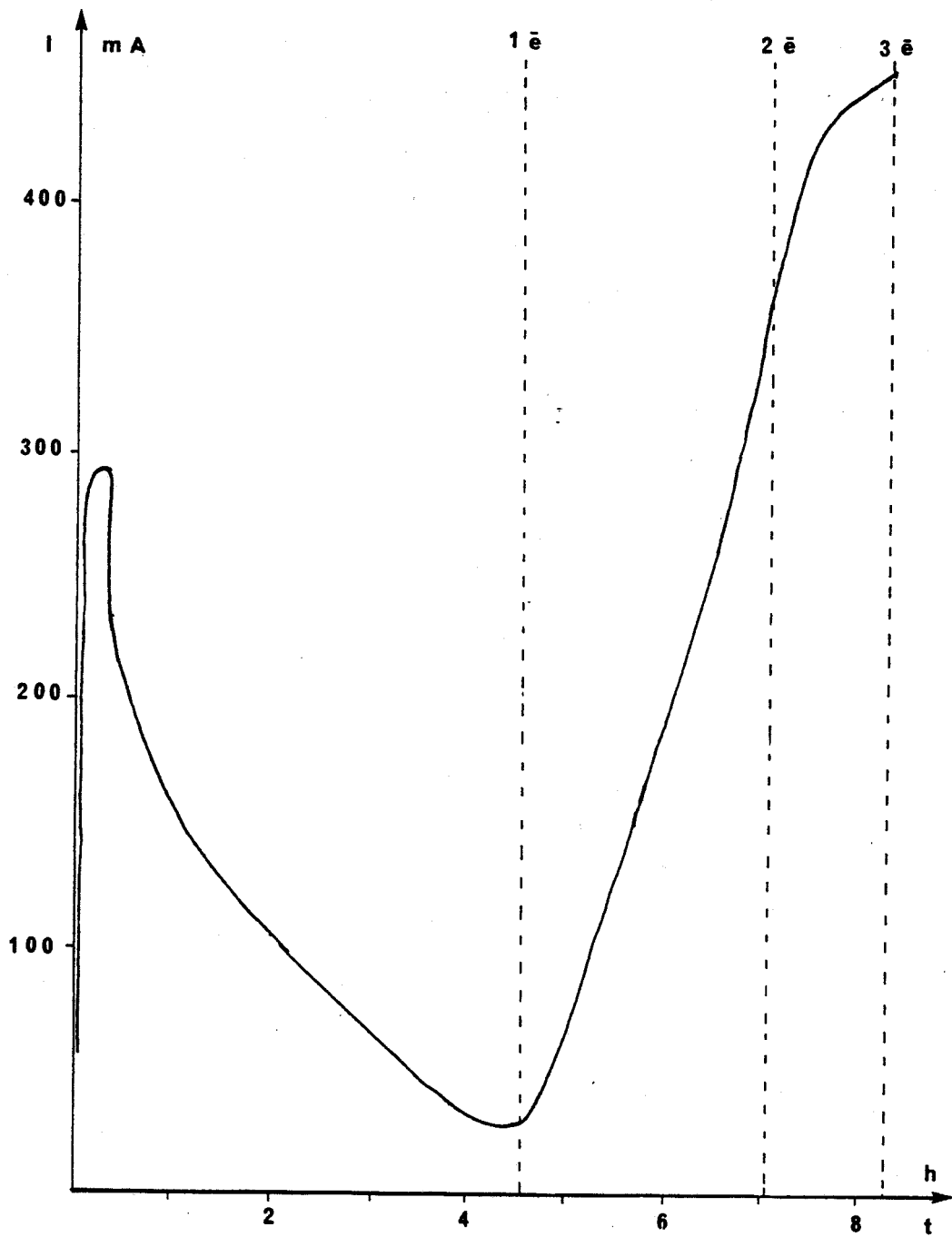


Figure 3-3 : Courbe intensité en fonction du temps

- une diminution de l'intensité jusqu'à ce que l'ensemble du titane ait été réduit.

- une augmentation du courant qui correspond à la fabrication d'excès d'alkylaluminium.

En observant les variations d'intensité de cette électroréduction, nous remarquons deux phénomènes différents:

- réduction à la cathode du $TiCl_4$ pendant le passage du premier faraday; simultanément génération à l'anode d'alkylaluminium.

- durant les deux faradays suivants, attaque du solvant à la cathode pour pouvoir générer, à l'anode, l'alkylaluminium en excès.

Du point de vue polymérisation, nous obtenons des résultats conformes aux précédents. Nous observons certaines fluctuations dues à la quantité d'aluminium dissous et aussi aux pertes de titane sur les électrodes (tableau 3.25).

Tableau 3.25: Potentiel régulé

N°	potentiel E_{ac}	nombre faraday	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δt °C
70	20	3	2,8	900	1,7	1060	26
71	20	5	3,3	1010	2,1	1060	27
72	20	11,5	5,9	910	2,3	1110	28
73	50	3	2,1	1020	2,1	1065	
74	50	5	2,9	1510	2,45	1250	32
75	50	6	3,7	1520	3,1	1120	26
76	50	8	4,2	1820	2,95	1170	29
77	100 (**)	3	2,5	1125	2,2	1190	29

conditions expérimentales:

polymérisation: $P = 6atm$; $T = 200^\circ C$;

activateur: TEA / Siloxal ; 25 / 75 ; $[Al] / [Ti+V] = 20$;

$R = [Al \text{ dissous}] / [Ti \text{ initial}]$

coulométrie: (**) potentiel impossible à maintenir en fin de coulométrie car l'intensité étant supérieure à 1A entraîne une autorégulation de l'appareil à 70V.

Si nous dissolvons une importante quantité d'aluminium, nous pouvons améliorer l'activité du catalyseur en diminuant la proportion du triéthylaluminium du mélange d'activateur (tableau 3.26).

Tableau 3.26 : Influence de la proportion de triéthylaluminium dans l'activateur

N°	E _{Ac}	R	Activateur	k _p 1M ⁻¹ s ⁻¹	K _d 10 ⁻² s ⁻¹	PE g/mM.mn. M C ₂ H ₄	δt °C
75	50	3,7	TEA 0,25 Siloal H ₂ 0,75	1520	3,1	1120	26
78	50	3,7	TEA 0,15 Siloal H ₂ 0,85	1690	2	1255	33

Conditions expérimentales :

coulométrie: R = [Al dissous] / [Ti initial]

polymérisation: P = 6 atm; T = 200°C;

activateur: [Al]/[Ti+V] = 20

3.2 Utilisation d'autres cathodes

Jusqu'à présent le platine a été utilisé comme cathode. Comme il s'avère être un métal cher, nous avons envisagé l'utilisation d'autres métaux. Cela permettrait de diminuer le prix de revient de la coulométrie. Cette étude a été faite dans le cadre d'un D.E.A. [104]. Pour cette recherche, nous nous sommes contentés de résultats de polymérisation à 80° sous 1,1atm, les métaux utilisés sont l'acier et l'aluminium.

Du point de vue électrochimique (E_{Ac} = 50V), nous avons observé un comportement analogue. De plus, la cathode n'est pas attaquée, et les résultats de polymérisation sont du même ordre (tableau 3.27). Nous en déduisons donc que la nature de la cathode n'intervient pas dans la coulométrie.

Tableau 3.2 : Influence de la nature de la cathode

N°	Nature cathode	Rendement en g/mme/h
79	Platine	1165
80	Aluminium	1260
81	Acier	1240

Conditions expérimentales:

$T = 80^{\circ}\text{C}$; $P = 1,1\text{atm}$; $0,05$ mmole de calyseur ;
activateur : TEA ; $[\text{Al}] / [\text{Ti}+\text{V}] = 100$;

conclusion

Cette étude à 200° et à 6 bar, nous a permis d'améliorer la formulation de notre système catalytique de départ. Nous avons diminué la part de solvant chloré, augmenté la quantité d'aluminium dissous et défini sa préparation.

Les résultats obtenus sont au moins supérieurs à ceux obtenus par un catalyseur industriel TAV- VCl_3 . Il serait donc intéressant de regarder ces performances, tant au niveau de l'activité qu'au niveau de la qualité du polymère, dans des conditions voisines de l'exploitation industrielle. C'est pourquoi quelques essais au pilote de synthèse haute pression de Mazingarbe ont été faits.

Nous remarquons que l'utilisation d'une technique moins sélective n'a aucune influence sur notre système. Donc, si nous travaillons à potentiel régulé ou à intensité constante, il sera possible de préparer des quantités de catalyseur plus importante.

CHAPITRE IV

INTRODUCTION

En catalyse Ziegler, les recherches sur la formulation des catalyseurs et sur les polymères obtenus furent importants.

Il existe actuellement, dans le monde, quatre grands procédés qui permettent de synthétiser des polymères à partir de catalyseurs du type Ziegler Natta [27].

-le procédé en suspension (Solvay, Montecatini, Phillips pétrolecum, floechst).

Cette technique utilise comme diluant un hydrocarbure inerte. La polymérisation s'effectue à des températures entre 80° et 90°C et sous une pression comprise entre 10 et 20 atm d'oléfine. L'amélioration de l'activité des systèmes catalytiques a permis de supprimer, dans le procédé, l'étape de l'élimination des résidus catalytiques (fig.4-1). Comme pour les trois autres méthodes, la polymérisation nécessite une absence d'impurtés.

-le procédé phase gazeuse.

Il a été développé par BASF pour la production de propylène. Il est actuellement utilisé à grande échelle par Union Carbide et BP Chimie(fig.4-2).

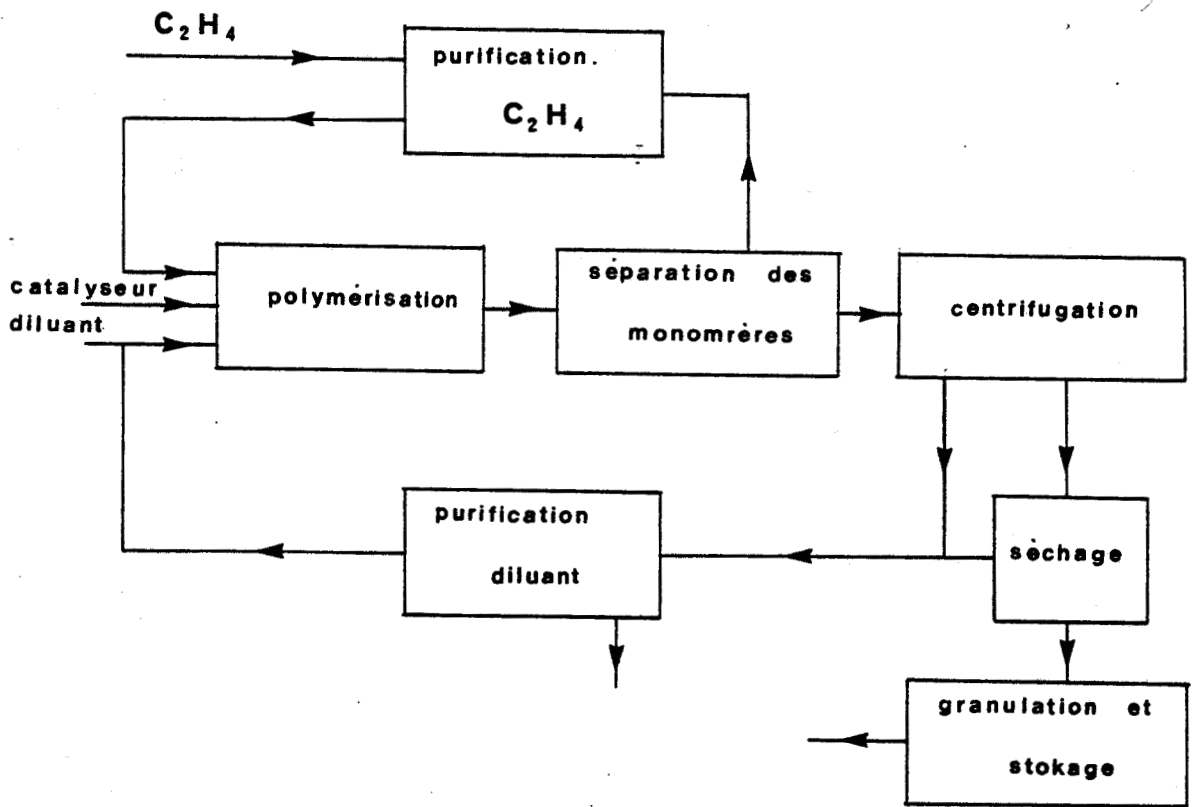


Figure 4-1 : Procédé en suspension

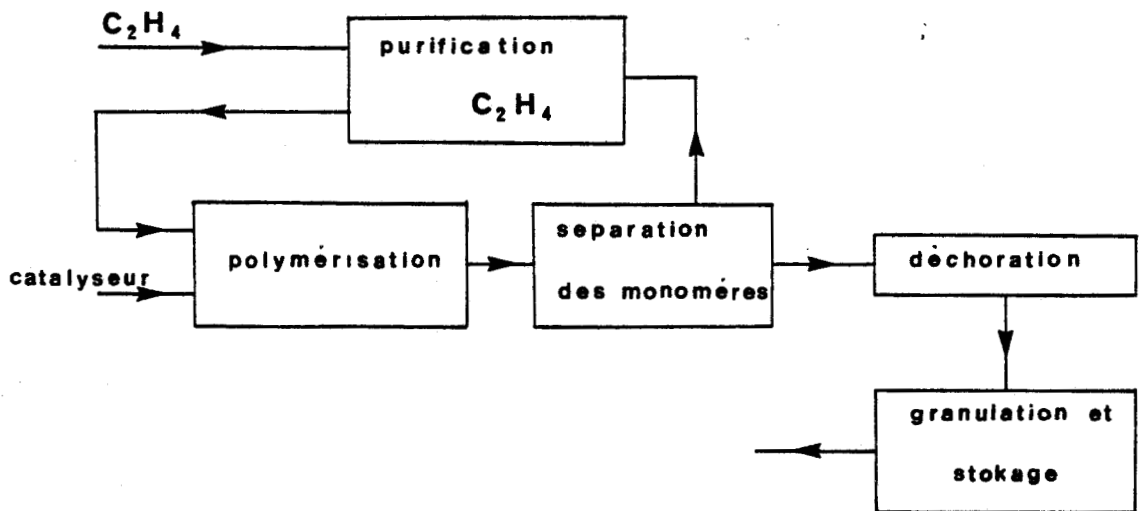


Figure 4-2 : Procédé phase gaz

-le procédé en solution (Dowchem, Dupont et DSM).

Il nécessite une température plus élevée que le procédé en suspension, (150 à 250°C), de sorte que le polymère se trouve en solution. Mais la limitation imposée par la viscosité du polymère en solution, (fig.4-3), semble être l'obstacle essentiel.

-le procédé masse (CdF Chimie).

Cette technique utilise une haute température, 200 à 270°C, et une haute pression, 800 à 1200 atm. Elle présente la particularité de permettre la fabrication de polymère suivant les procédés Ziegler et radicalaire. La température est alors de l'ordre de 150 à 300°C, la pression de 1000 à 2500 bar (fig.4-4) [107]. Ce système est utilisé par CdF Chimie ainsi que par des sociétés japonaises Toyosoda et Sumitomo.

Comme nous pouvons le voir, les conditions de polymérisation du procédé CdF Chimie sont assez sévères (températures, pressions). Il était vital de tester notre catalyseur dans des conditions industrielles. Cette approche du procédé nous permettra d'étudier les propriétés des polymères obtenus.

1 PILOTE MONOZONE

Contrairement aux réacteurs industriels à plusieurs zones, le réacteur du pilote monozone comprend une seule zone

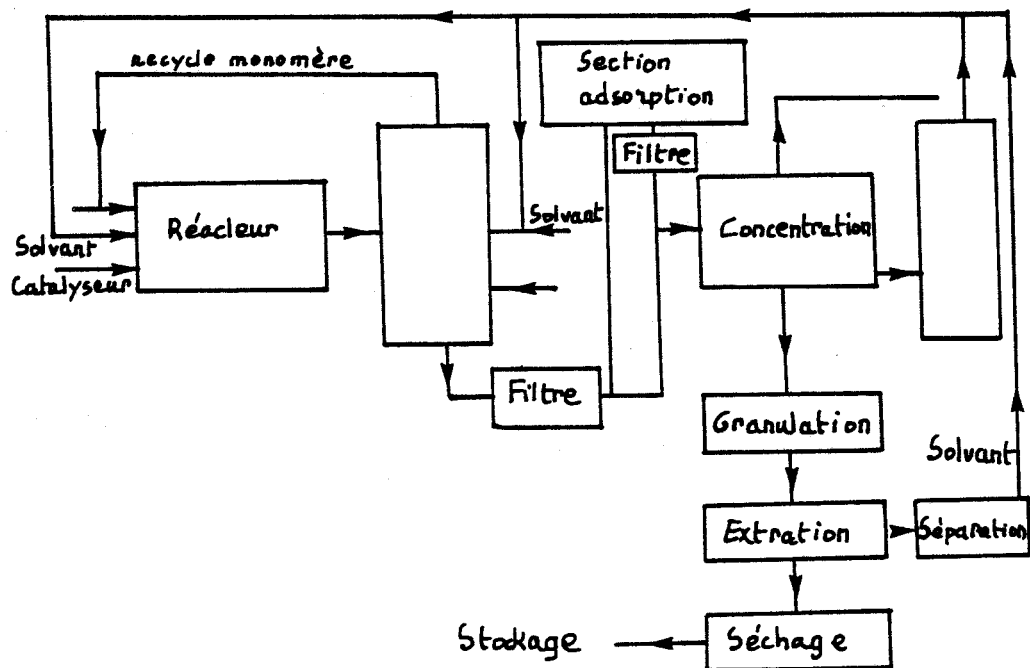
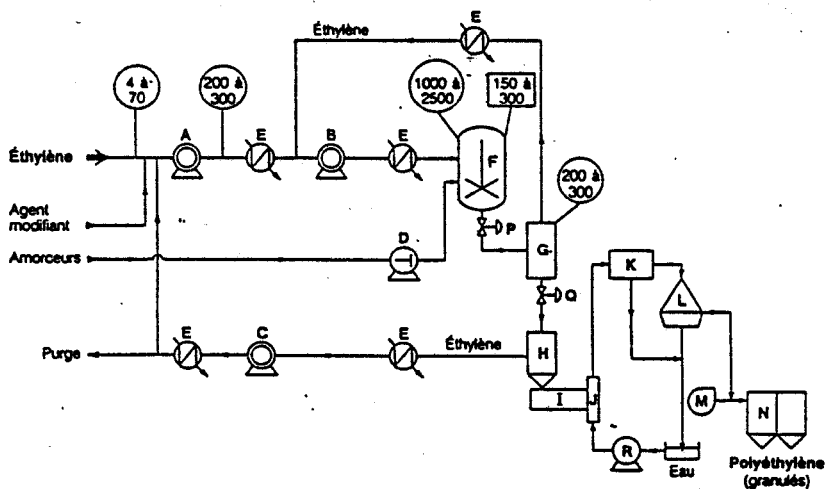


Figure 4-3 : Procédé en solution



Symboles graphiques en J 6020-5002

- | | | | |
|--------------------------|------------------------------|-------------------|---|
| A compresseur primaire | F réacteur de polymérisation | J granulæteur | N silo de stockage |
| B compresseur secondaire | G séparateur | K bac d'égouttage | P vanne de contrôle de pression du réacteur |
| C surpresseur | H trémie | L essoreuse | Q vanne de contrôle de niveau du séparateur |
| D pompe volumétrique | I extrudeuse | M ventilateur | R pompe d'eau de coupe |
| E échangeurs de chaleur | | | |

Figure 4-4 : Procédé masse

réactionnelle avec entrée continue de catalyseur et de monomères et sortie continue de polymère. Il permet de faire des observations sur l'activité des catalyseurs et sur la structure des polymères obtenus.

Pour obtenir du polyéthylène basse densité linéaire, nous travaillons avec deux monomères.

Cette étude du pilote monozone, nous permettra donc de juger notre système catalytique, non seulement quant à l'activité mais aussi quant à la qualité des polymères obtenus.

1-1 Copolymérisation éthylène-butène-1

1-1-1 Détermination du rapport de l'activateur

Nous avons déterminé, lors du chapitre précédent, que le meilleur activateur pour notre système catalytique était un mélange de triéthylaluminium et de diisobutyl (méthylsilano-lato) aluminium dans la proportion 25/75. Et un rapport aluminium sur entités actives de 20 a été retenu. Avant de passer au pilote, il a fallu vérifier si l'on pouvait diminuer ce rapport (un rapport trop important peut avoir un effet néfaste dans le procédé haute température et haute pression). Au vue des résultats des essais autoclave nous avons conservé le rapport initial de 20 (tableau 4-1).

Tableau 4-1 : Essais autoclave : influence du taux d'alkyl

N°	R	k_p $1M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mM.mn. M C_2H_4	δT $^{\circ}C$	k_{d2} $1M^{-1}s^{-1}$
1	20	1730	1,7	1490	30	320
2	15	1685	1,7	1440	30	620
3	10	1755	1,6	1355	26	1510

Conditions expérimentales :

Système catalitique :

$[TiCl_4 \text{ électroréduit} / BEM / VOCl_3]$;

$[Mg] / [Ti] = 6$; $[V] = [Ti]$;

polymérisation: $P = 6 \text{ atm}$; $T = 200^{\circ}C$;

activateur : TEA / Siloxal H_2 25/75; $R = [Al] / [Ti+V]$

1.1.2 Résultats de polymérisation

1.1.2.1 Premiers essais

Nous avons programmé trois essais standard au pilote. En tenant compte des résultats autoclave, nous nous attendions à une performance du même ordre ou inférieure à celle d'un $TAC-VOCl_3$. En effet, la part de solvant chloré reste encore importante et nous ne connaissions pas la réponse de l'activateur dans les conditions du pilote. Les résultats obtenus sont surprenants puisqu'ils sont au moins deux fois supérieurs aux catalyseurs industriels (tableau 4-2).

Tableau 4-2 : Premiers essais au pilote monozone

N°	Système catalytique	T °C	%C ₄ H ₆ en poids	%H ₂ en volume	Rdt kg/mole pilote (Ti+V)	IF
4	TAC - VCl ₃ ⁽¹⁾	240	50	0,1	10	2
5	Electrochimique ⁽²⁾	240	35	0,1	25	4,7
6	Electrochimique ⁽²⁾	240	50	0,1	20	7,3
7	Electrochimique ⁽²⁾	260	50	0,1	11,6	22

Conditions expérimentales : P = 800 atm;

Activateur : ⁽¹⁾ TEA; [Al] / [Ti+V] = 6

⁽²⁾ TEA / Siloxal H₂ 25 / 75; [Al] / [Ti+V] = 20

Les données finales sont peu explicables. En effet, nous ne pensons pas que l'amélioration de l'activité au pilote soit due uniquement à l'effet de température. Comme l'optimisation du catalyseur nous avait montré que le système catalytique supportait mal la température, seul l'effet de pression peut expliquer cette amélioration. Cependant d'autres phénomènes comme l'aptitude à la copolymérisation ou l'effet conjugué de la température et de la pression peuvent entrer en jeu.

L'analyse des polymères nous permettra de connaître l'aptitude du catalyseur à la copolymérisation. Mais une étude en fonction de la température et de la pression n'a pas été entreprise.

Suite à ces résultats, nous avons fait trois mesures au pilote monozone portant respectivement sur l'influence

- du taux d'alkylation
- de la température
- de l'hydrogène.

Le catalyseur chimique donnant les meilleurs résultats à l'autoclave a aussi été testé.

1-1-2-2 Etude en fonction du taux d'alkyl

Nous avons fait varier le rapport d'activateur sur les entités actives (Ti+V) 10 à 20.

Nous observons, pour un rapport 20, un résultat analogue à celui obtenu lors des premiers essais (tableau 4-3). L'étude des deux autres mesures confirme la baisse d'activité rencontrée à l'autoclave. Minime pour le rapport R=15, elle devient plus nette pour le rapport R=10 (fig.4-5).

Tableau 4-3 : Influence du taux d'alkylaluminium

N°	[Al]/[Ti+V]	Rdt kg/mole(Ti+V)	IF Pilote
8	10	12,8	3,2
9	15	16,9	5,1
10	20	18,7	5

Conditions expérimentales :

T = 240°C; P = 800 atm; 0,1 %H₂, 50 %C₄H₈ ;

activateur : TEA / Siloxal H2 (25/75);

1-1-2-3 Etude en fonction de la température

Comme pour les catalyseurs industriels, l'activité catalytique diminue (fig 4-6) quand la température augmente. L'accroissement d'activité, aux faibles températures, semble

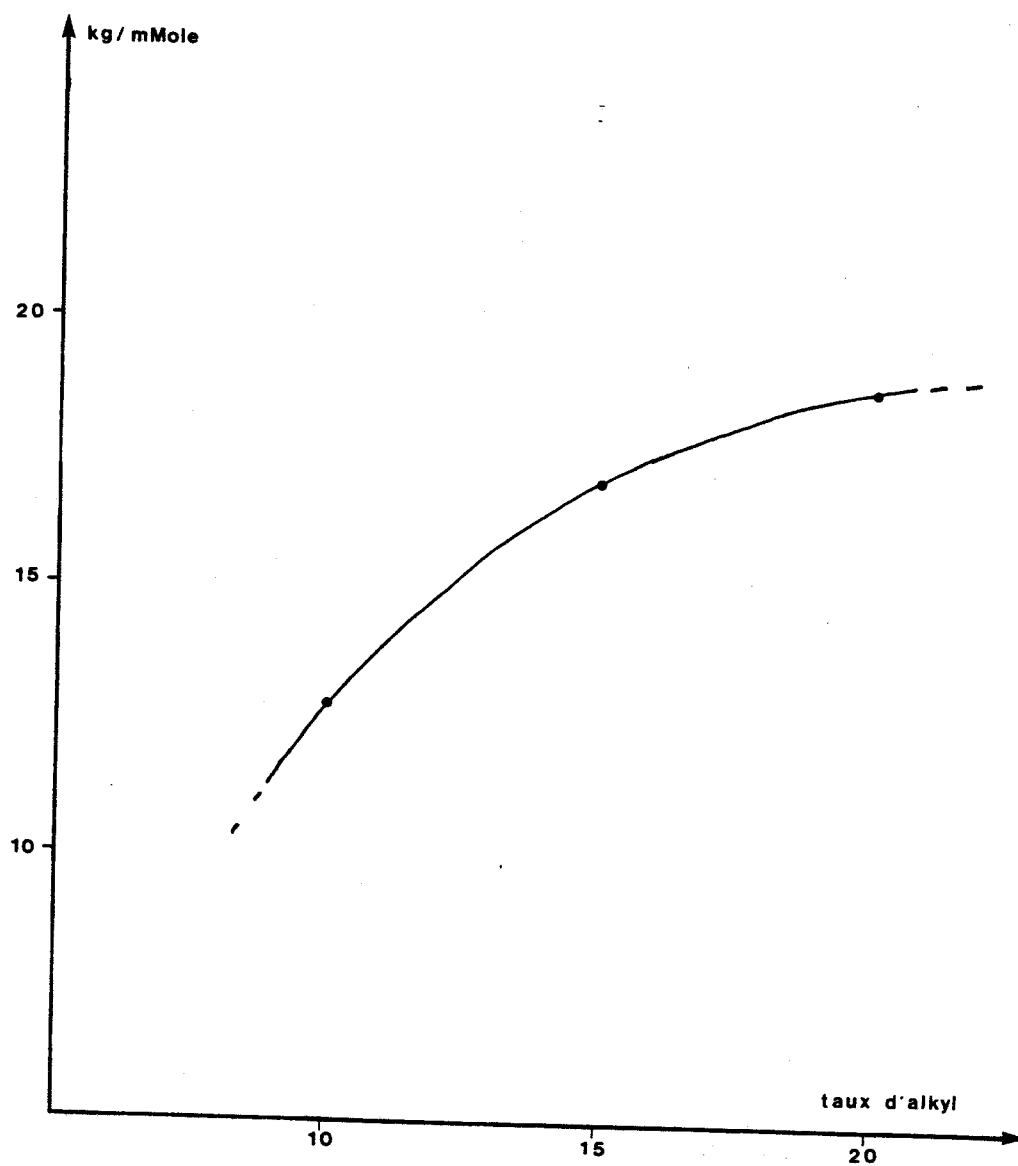


Figure 4-5 : Influence du taux d'alkylaluminium

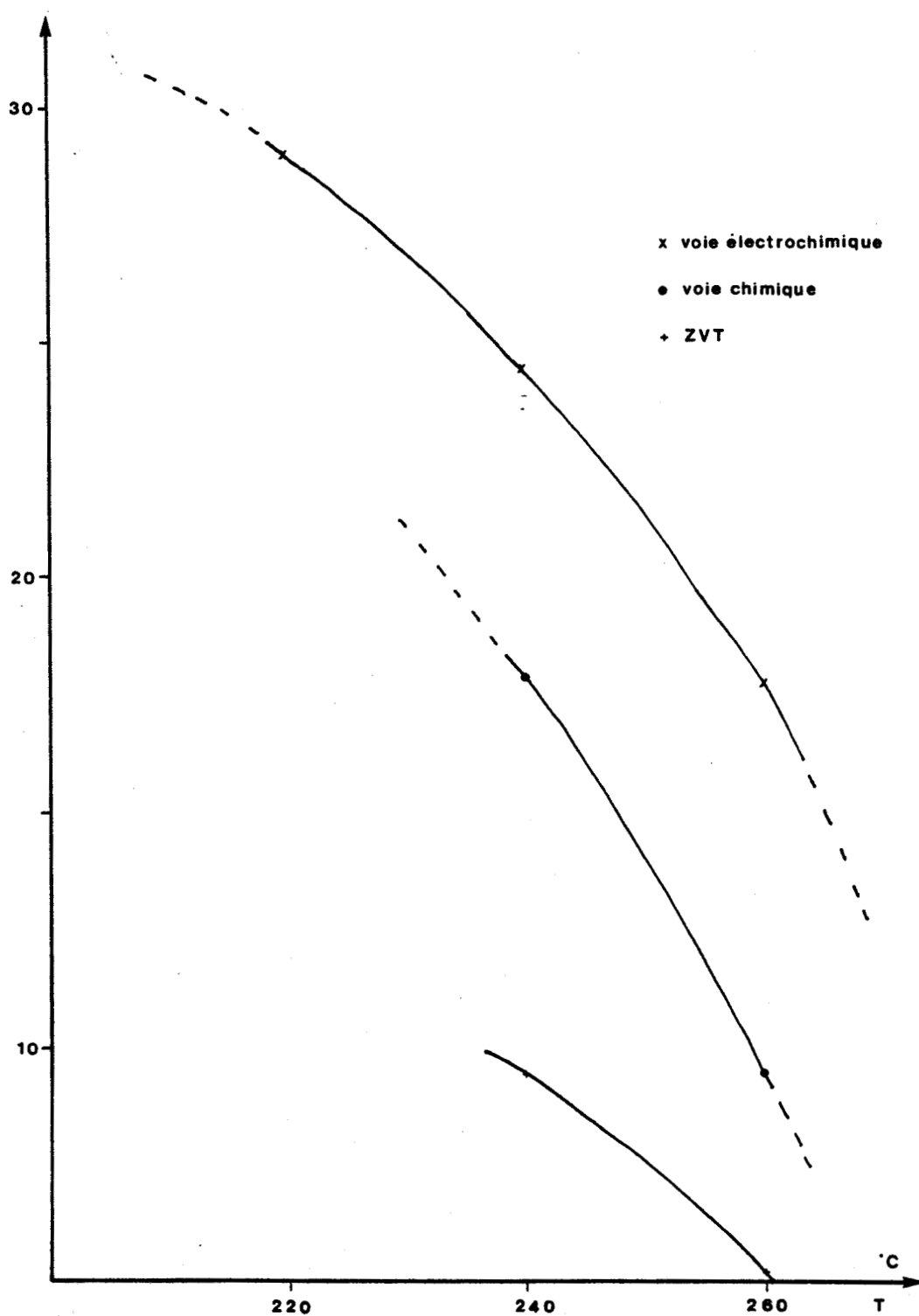


Figure 4-6 : Influence de la température sur le rendement catalytique

moins importante qu'avec les catalyseurs classiques. Nous avons l'impression d'avoir atteint la limite d'activité du catalyseur (tableau 4-4).

Tableau 4-4 : Influence de la température de polymérisation

N°	Température	Rdt kg/m mole(Ti+V)	IF Pilote
11	220	29	2,1
12	240	24,6	5,4
13	260	17,8	12,9

Conditions expérimentales :

$P = 800 \text{ atm}; 0,1\% \text{ H}_2 ; 50\% \text{ C}_4\text{H}_8$

activateur : TEA / Siloxal H₂ (25/75); [Al] / [Ti+V] = 20;

1-1-2-4 Influence de l'hydrogène

L'indice de fluidité du pilote (IF pilote) permet d'avoir une idée de la répartition des masses moléculaires et plus particulièrement des masses peu élevées. L'hydrogène modifie la répartition moléculaire. Pour les applications industrielles, on cherche à fabriquer des polymères ayant des grades durs (c'est-à-dire un indice de fluidité faible). C'est pourquoi, nous avons essayé d'étudier ce facteur (tableau 4-5).

En baissant le pourcentage d'hydrogène, nous remarquons que les activités catalytiques sont du même ordre. Cependant, nous observons une baisse non négligeable de l'indice de fluidité.

Tableau 4-5 : Influence de l'hydrogène

N°	% H ₂ en volume	Rdt kg/mmole(Ti+V)	IF Pilote
13	0,1	17,8	12,9
14	0,03	15,6	6,3

Conditions expérimentales :

T = 260°C; P = 800 atm; 50% C₄H₈;

activateur : TEA / Siloxal H₂ (25/75); [Al] / [Ti+V] = 20;

Tableau 4-6 : Catalyseurs chimiques

N°	Système catalytique	T	% C ₄ H ₈ en poids	% H ₂ en volume (Ti+V)	Rdt kg/mmole (Ti+V)	IF Pilote
4	TAC-VCl ₃ (1)	240	50	0,1	10	1,5
15	Chimique (2)	240	35	0,1	19,6	5,5
16	Chimique (2)	240	50	0,1	17,9	6,3
17	Chimique (2)	260	50	0,1	9,5	17,1

Conditions expérimentales :

Système catalytique: [TiCl₄ réduit par AlEtCl₂; BEM; VCl₃]

avec [Al] / [Ti] = 6; [Mg] / [Ti] = 6; [V] = [Ti]

activateur : (1) TEA : [Al] / [Ti+V] = 6

(2) TEA / Siloxal H₂ (25/75) : [Al] / [Ti+V] = 20

1-1-2-5 Catalyseurs chimiques

L'utilisation des catalyseurs obtenus par voie chimique a aussi donné de bons résultats en copolymérisation éthylène-butène-1 (tableau 4-6).

L'activité des catalyseurs obtenus par voie chimique est inférieure à celle des catalyseurs obtenus par voie électrochimique. Cependant, comme la préparation de ceux-ci ne présente aucune difficulté, il est plus facile de les optimiser [105] et d'en préparer de grandes quantités, pour une étude à plus grande échelle.

1-1-3 Analyses des polymères

Si l'activité d'un catalyseur est un facteur important, la qualité du polymère obtenu est tout aussi déterminante dans le choix d'une exploitation industrielle future. C'est pourquoi les analyses suivantes ont été envisagées:

- détermination de la masse volumique.
- G.P.C (chromatographie par perméation de gel) pour étudier la répartition des masses moléculaires.
- l'étude des insaturations et des branchements par I.R.
- recherche des résidus catalytiques dans le polymère.

1-1-3-1 Masse volumique

L'utilisation d'un comonomère en polymérisation a pour but de fabriquer des polymères de basse densité linéaire. Pour justifier la bonne activité du système catalytique élec-

trochimique, nous avons émis l'hypothèse qu'il pouvait être un bon catalyseur de copolymérisation. La lecture des résultats de masse volumique (tableau 4-7) nous permet d'affirmer qu'il n'en est rien. En effet, un bon catalyseur de copolymérisation devrait permettre une meilleur incorporation du deuxième comonomère. Et cela entraînerait une diminution de la masse volumique. Or, la figure 4-7 nous montre bien que le TAC- VCl_3 incorpore mieux le butène-1 que notre système catalytique, électrochimique ou chimique.

La meilleure activité semble donc due à une augmentation du nombre de sites actifs plutôt qu'à une activité plus importante de ces derniers, comme pour des catalyseurs obtenus par réduction de TiCl_4 par un alkylaluminium [99].

Tableau 4-7 : Masse volumique et indice de fluidité des polymères obtenus

Système catalytique	35% C_4H_8		50% C_4H_8	
	densité g/cm^3	IF	densité g/cm^3	IF
TAC- VCl_3	0,931	0,8	0,923	2,5
TAC-2,5 MgCl_2	0,936	3,1	0,925	1,1
Electrochimique	0,935	2,4	0,9277	4,5
Chimique	0,936	5,0	0,9283	5,4

Conditions expérimentales :

$T = 240^\circ\text{C}$; $P = 800 \text{ atm}$; $0,1 \text{ \%Hz}$;

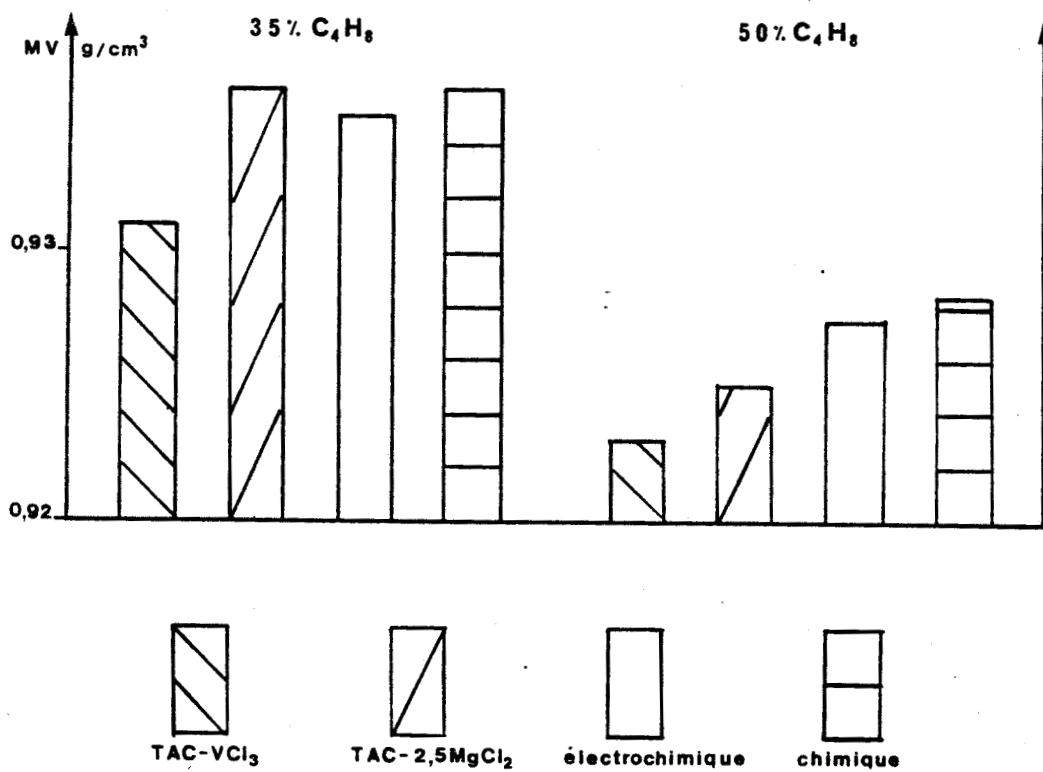


Figure 4-7 : Masse volumique des polymères

1-1-3-2 Répartitions moléculaires

La répartition moléculaire obtenue par G.P.C (chromatographie par perméation de gel) est tout à fait comparable à celles obtenues à l'aide des catalyseurs industriels (fig.4-8).

L'indice de fluidité ou grade, nous montre bien qu'il s'est formé peu de haute masse. Quant au grade, nous obtenons des résultats meilleurs qu'avec un catalyseur du type TAC-2,5MgCl₂ (fig 4-9).

Nos systèmes, qu'ils soient chimiques ou électrochimiques, ne nous permettent pas d'obtenir, des polymères de grade dur (IF inférieur 1). Or ces derniers sont beaucoup utilisés pour la fabrication de films de polyéthylène.

1-1-3-3- Analyse infra-rouge

Le nombre de branchements C₂ pour mille carbones, et le nombre d'insaturés pour mille carbones (tableau 4-8) sont connus par les analyses infra-rouge.

Ces résultats montrent bien que le taux de branche C₂ reste inférieur à celui du Tac-VCl₃. Ce taux confirme une incorporation un peu difficile du butène-1. Celui-ci a donc une influence sur la densité du polyéthylène obtenu (fig.4-10).

Par contre, au niveau des insaturations, le système électrochimique présente un faible taux même si du magnésium est présent dans la solution. Le catalyseur TAC-2,5 MgCl₂, quant à lui, en compte environ le double. Pour le système chi-

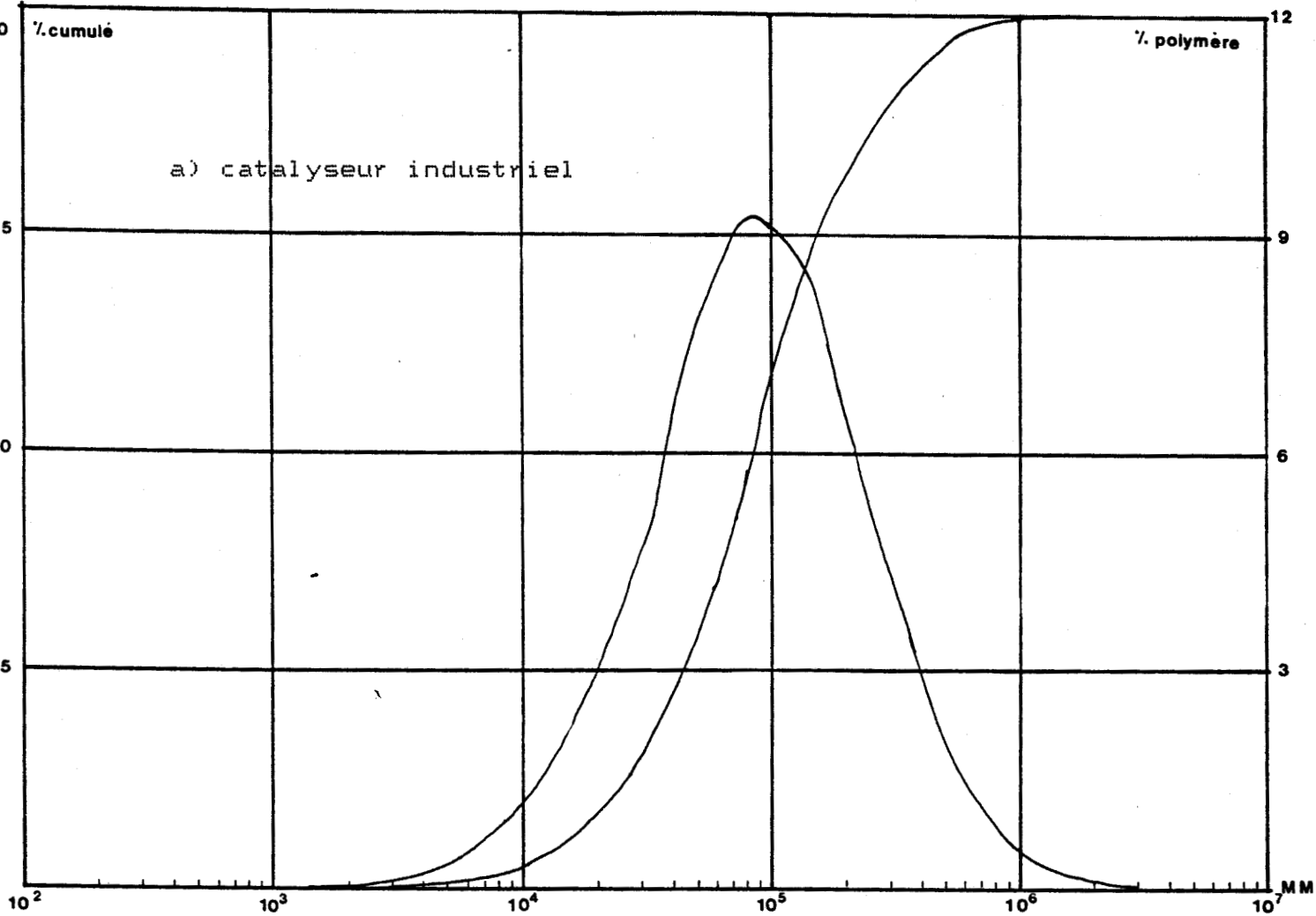
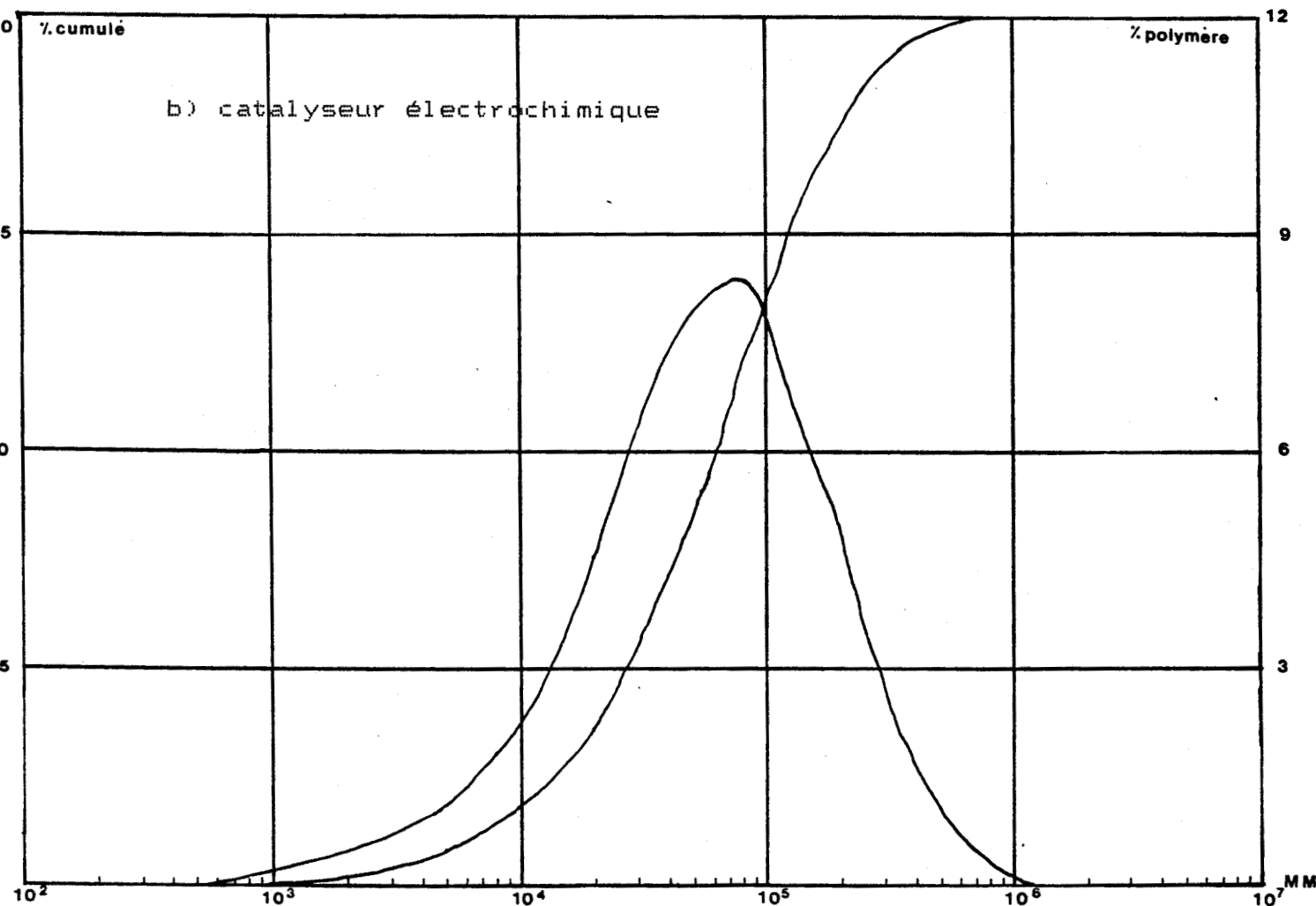


Figure 4-8 : Courbes G.P.C.



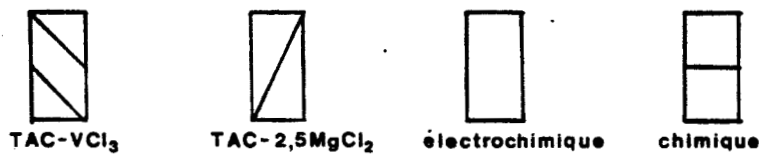
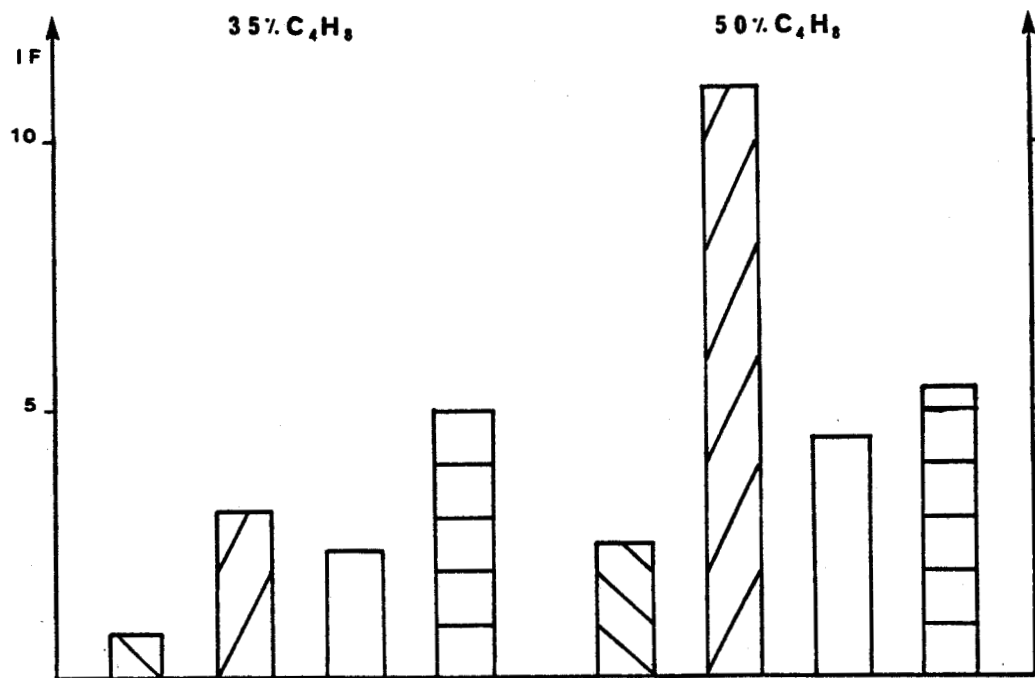


Figure 4-9 : Indice de fluidité

mique, ce taux est légèrement supérieur (fig.4-11).

Tableau 4-8 : Analyse infra-rouge

Système catalytique	35% Butène 1		50% Butène 1	
	branchement C ₂ pour 1000C	Insaturation pour 1000C	Branchement C ₂ pour 1000C	Insaturation pour 1000C
TAC-VCl ₃	^{<1>} 8,0	0,250	14,4	0,250
TAC-2,5MgCl ₂	^{<1>} 7,4	0,450	12,4	
Electrochimique ^{<1>}	7,6	0,273	^{<1>} 10,3	0,244
			^{<2>} 11,9	0,439
Chimique			^{<1>} 10,6	0,369
			^{<2>} 12,4	0,538

Conditions expérimentales

^{<1>} T = 240° ; P = 800 atm

^{<2>} T = 260° ; P = 800 atm

1-1-3-4 Recherche des résidus dans le polymère

La recherche des résidus catalytiques nous permet de vérifier le bien fondé de nos résultats (tableau 4-9). Les analyses nous montrent que nous sommes en présence d'un système catalytique ayant certaines performances. Les résidus en métaux de transition restent en effet très faibles. Les résidus chlorés du fait de la formulation du catalyseur demeurent élevés mais, dans tous les cas, inférieurs à 100 ppm.

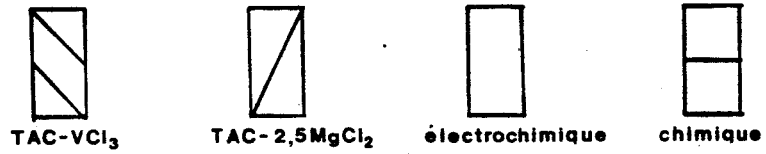
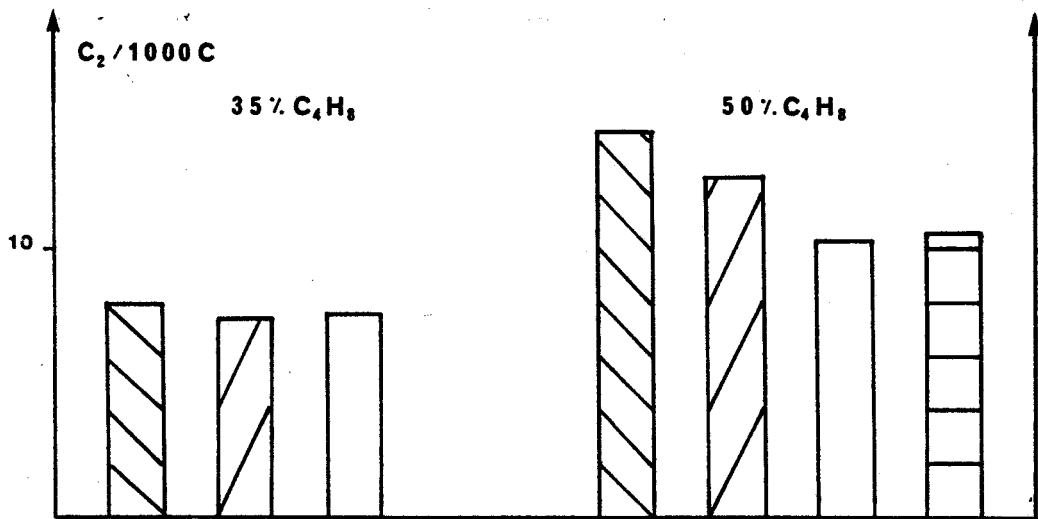


Figure 4-10 : Taux de branchement C₂ pour 1000 carbones

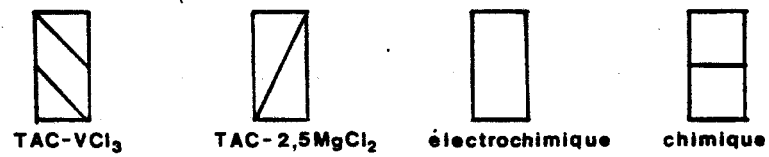
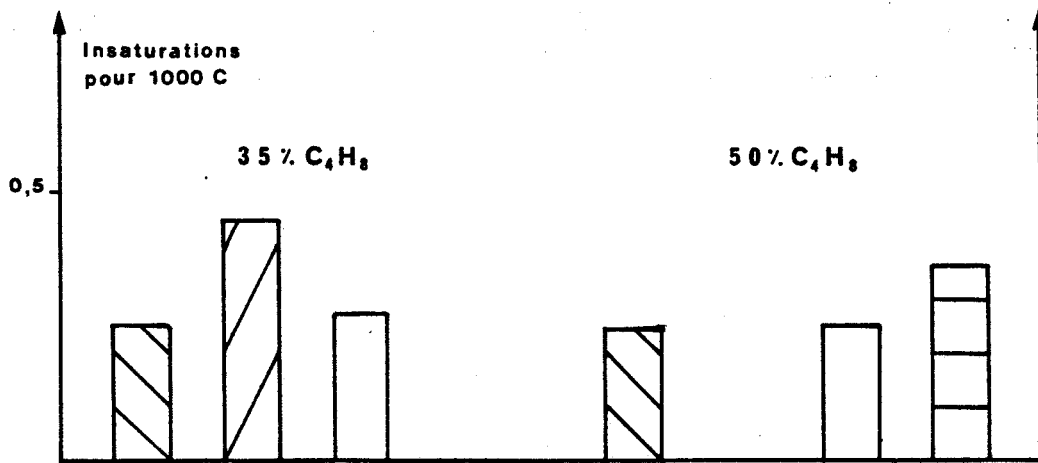


Figure 4-11 : Taux d'insaturations pour 1000 carbones

Tableau 4-9 : Résidus catalytiques

Conditions de polymérisation	Ti	V	Al	Mg	SiO ₂	Cl	Rdt kg/mmole (Ti+V)
50% C ₄ H ₆ T = 240°	1,5	1,5	25	5	25	25	20
50% C ₄ H ₆ T = 260°	3	3	50	10	40	73	11,6
35% C ₄ H ₆ T = 240°	1,5	1,5	20	4	15	27	25

résidus exprimés en ppm

1-1-4 Conclusion

Les résultats obtenus au pilote monozone sont intéressants et surprenants. A aucun moment, les résultats autoclaves ne nous permettaient d'imaginer une extrapolation aussi favorable à haute température et à haute pression. Il nous est difficile de connaître les facteurs qui nous ont permis d'obtenir de bons résultats au pilote alors que, à l'autoclave, ils étaient moyens.

Quoi qu'il en soit, nous sommes en présence d'un système catalytique performant. En effet, nous pouvons synthétiser des polymères de qualité moyenne quant à la masse volumique mais avec un faible taux d'insaturation. L'indice de fluidité étant assez élevé, ce polymère semble plus adapté à la qualité moulage qu'à la qualité film. Toute fois avec quelques aménagements, il semblerait possible de synthétiser la qualité film, la plus demandée.

Ce système s'avère utilisable pour les polymères dont la fabrication présente certaines difficultés : utilisation d'un comonomère lourd ou la fabrication de très basse densité. En effet, son activité importante permet de penser qu'il serait possible de les synthétiser en gardant une bonne activité. Celle-ci permettrait de diminuer les résidus catalytiques du polymère.

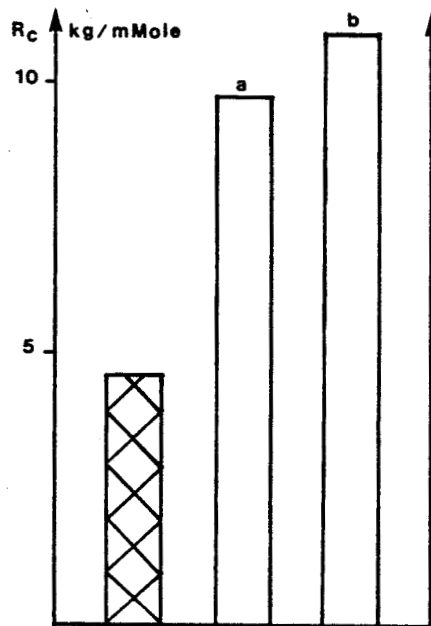
Tester ce système au pilote multizone de façon à le voir dans des conditions plus proches des réalités industrielles (retour 250 bars, effet des désactivateurs) semblerait intéressant.

1-2 Copolymérisation Ethylène-Méthyl-4 pentène-1

La copolymérisation éthylène-méthyl-4 pentène-1 nous a permis de confirmer les conclusions faites précédemment (tableau 4-10).

Nous sommes bien en présence d'un catalyseur très actif; les rendements catalytiques étant encore deux fois supérieurs à ceux du catalyseur industriel (TAC- VCl_3) (fig 4-12).

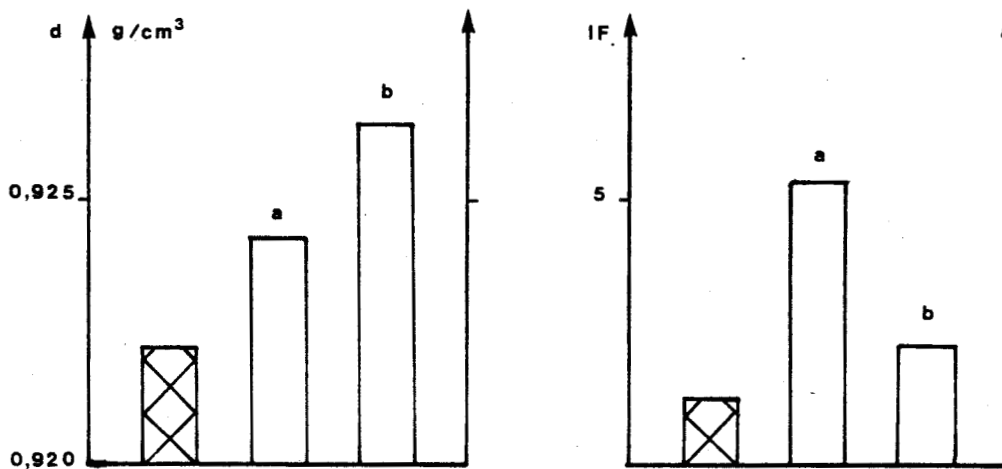
Mais, comme pour les copolymères éthylène-butène 1, nous avons une incorporation moins bonne de comonomères. Cela se traduisant par une augmentation de masse volumique (fig.4-13). Avec notre système catalytique, pour avoir une même qualité de polymère, nous devons utiliser un mélange plus riche en comonomère. De même, nous avons quelques problèmes pour obtenir un indice de fluidité faible. Pour cela, on se doit de travailler en absence d'hydrogène et à une température plus basse (fig 4-13).



TAC-2VCl₃

électrochimique

Figure 4-12 : Copolymérisation Ethylène-Méthyl-4pentène-1
Rendements catalytiques



TAC-2VCl₃

électrochimique

Figure 4-13 : Copolymérisation Ethylène-Méthyl-4pentène-1
Densité et indice de fluidité

Tableau 4-10 : Copolymérisation Ethylène-Methyl 4 pentène 1

N°	Système catalytique	T °C	Rdt kg/m mole (Ti+V)	densité g/cm ³	IF
18	TAC-2VCl ₃ «1»	260	4,6	0,924	1,2
19	électrochimique «2»	250	9,8	0,925	5,2
20	électrochimique «2»	240	10,9	0,926	2,2

Conditions expérimentales

P = 1200 atm; 61 %M₂P₂ en poids;

activateur : «1» TEA; [Al] / [Ti+V] = 3

«2» TEA / Siloxal (15/85); [Al] / [Ti+V] = 20

1-3 Terpolymérisation Ethylène-propylène-butène 1

A l'heure actuelle, le contexte économique pousse les sociétés à synthétiser des polyéthylènes dit de spécialité plutôt que des polyéthylènes de commodité. La copolymérisation avec des comonomères lourds comme le méthyl-4 pentène-1 ou l'octène donne une gamme de polymères de spécialité. Une autre voie est la synthèse de polymères dit de très basse densité (0,900 à 0,870).

Nous avons donc tester notre système catalytique en vue de la synthèse de ces polymères de très basse densité.

1-3-1 Synthèse de polyéthylène de densité 0,900 et d'indice de fluidité compris entre 1 et 10

Pour préparer un polymère de densité 0,900, nous devons

utiliser la répartition molaire de gaz suivante:

- éthylène 50%
- propylène 25%
- butène-1 25%

Notre système catalytique confirme sa bonne activité par rapport aux catalyseurs industriels tel que le TAC-VCl₃ ou le TAC-2,5MgCl₂ (fig.4-14) (tableau 4-11).

Tableau 4-11 : Synthèse de polymères de densité 0,900

N°	S	T	Rdt kg/ mmole Ti+V	d g/cm ³	branchement		A E D Energie J/g	composition molaire du polymère		
					C ₁	C ₂		%C ₃	%C ₄	% C ₃ +C ₄
21	<1>	250	2,1	0,879 ^a	30,4	16,6	84	6,78	3,55	10,33
22	<2>	230	2,2	0,906 ^a	24,9	15,6	100,5	5,62	3,31	8,93
23	<3>	250	10,4	0,904 ^a	25,1	15,9	94,2	5,65	3,38	9,03

Conditions expérimentales

S = Système catalytique

<1> : TAC-VCl₃; <2> TAC-2,5MgCl₂; <3> électrochimique;

activateur: TEA / Siloxal (25/75) : <1> et <2> [Al] / [Ti+V] = 5

<3> [Al] / [Ti+V] = 20]

De même, nous observons une moins bonne incorporation du propylène et du butène-1 pour notre système par rapport au TAC-VCl₃. Ceci a une conséquence directe sur la densité (fig. 4-15). Ces résultats sont confirmés par les analyses I.R des groupements méthyls et éthyls ainsi que par la composition

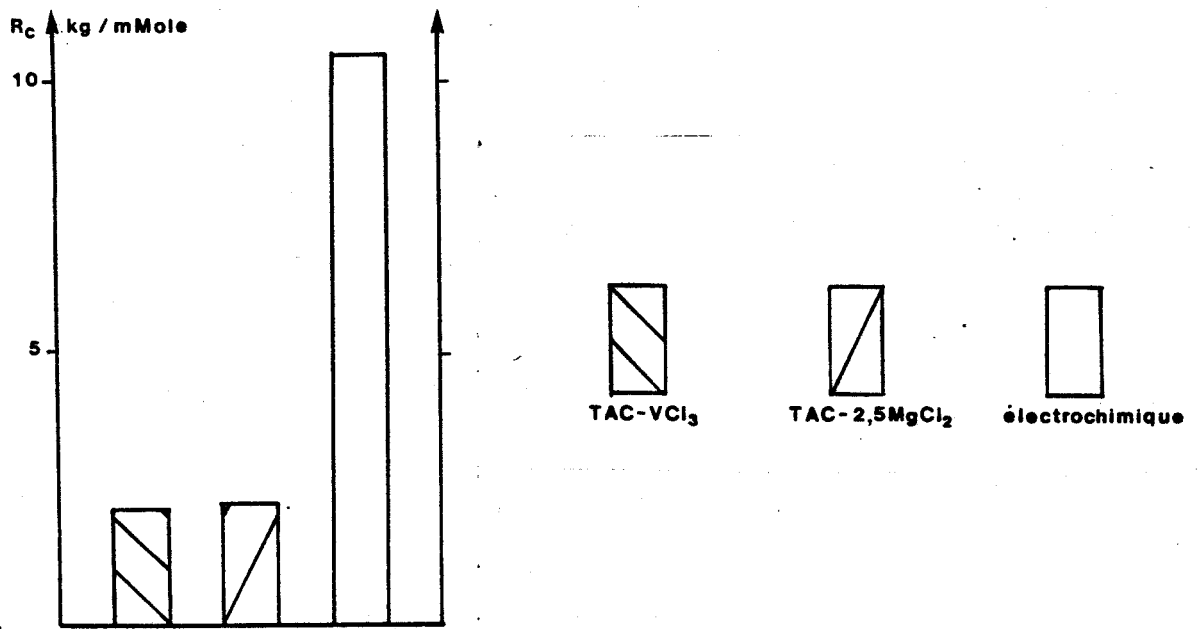


Figure 4-14 : Terpolymérisation $C_2/C_3/C_4$
Rendements catalytiques

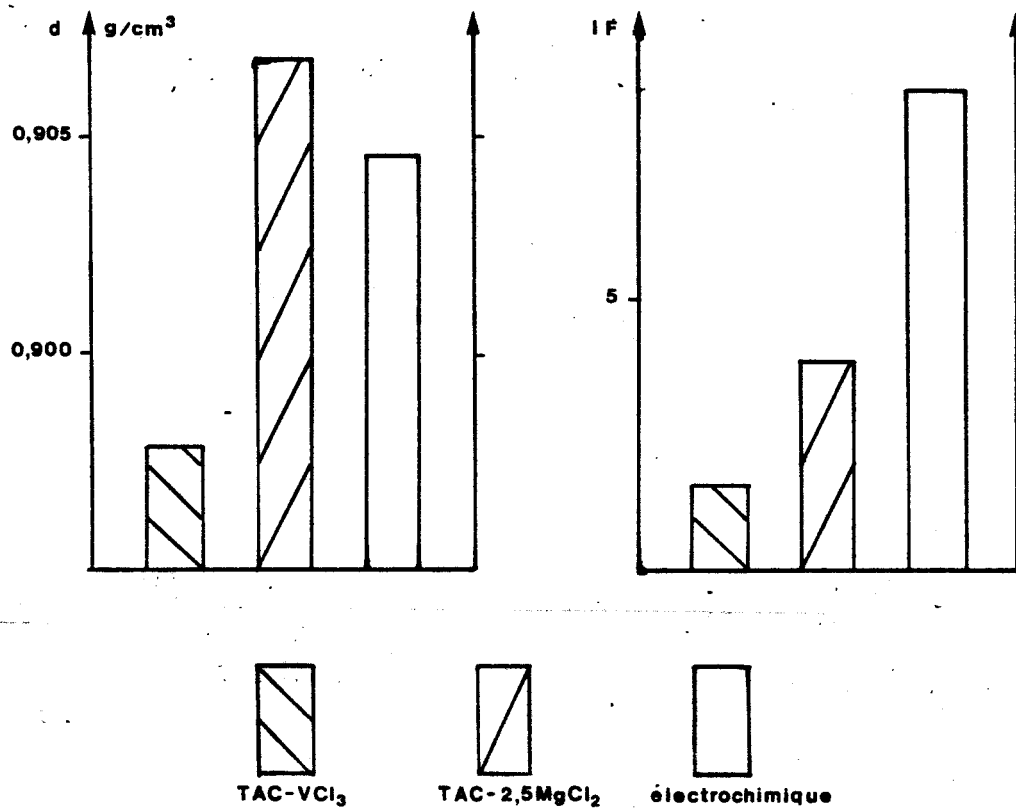


Figure 4-15 : Terpolymérisation $C_2/C_3/C_4$
Densité et indice de fluidité

molaire du polymère (tableau 4-11). L'indice de fluidité peut paraître un peu élevé (IF = 8,9) mais en diminuant la température, nous pouvons avoir un indice identique à celui obtenu pour le TAC-2,5MgCl₂ (fig 4-15).

1-3-2 Synthèse de polymères de densité 0,870
et d'indice de fluidité compris entre 1 et 10

Avec les catalyseurs industriels (TAC-VCl₃ ou TAC-2VCl₃), la répartition molaire des gaz était la suivante:

- éthylène 40%
- propylène 35%
- butène-1 25%

Pour obtenir une densité équivalente avec le catalyseur électrochimique, une autre répartition a été utilisée:

- éthylène 35%
- propylène 40%
- butène-1 25%

Bien que cette répartition soit plus défavorable et si l'on tient compte de l'effet de température, le système électrochimique donne des rendements catalytiques nettement supérieurs (fig.4-16).

La densité ou les diverses analyses (branchement C₁/C₂, composition du polymère) (tableau 4-12) confirment la moins bonne incorporation des comonomères lourds (fig.4-17).

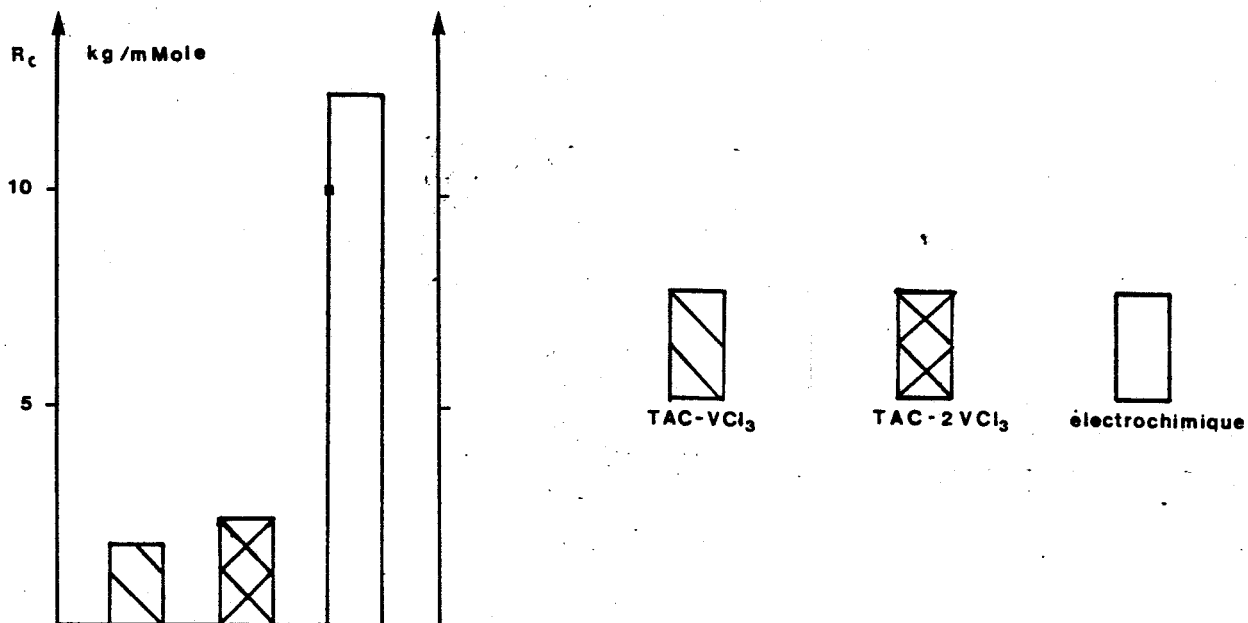


Figure 4-16 : Terpolymérisation C₂/C₃/C₄
Rendements catalytiques

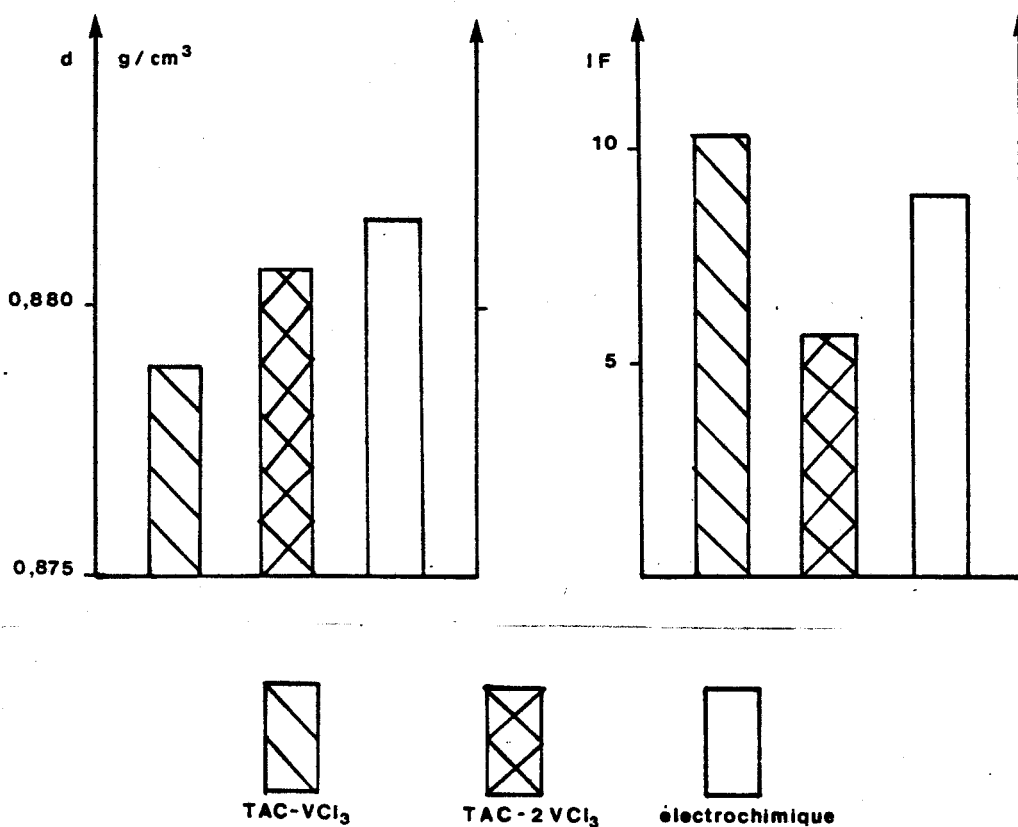


Figure 4-17 : Terpolymérisation C₂/C₃/C₄
Densité et indice de fluidité

Tableau 4-12 : Synthèse de polymères de densité 0,870

N°	S	T	Rdt kg/ mmole Ti+V	d g/cm ³	branchement		A E D Energie J/g	composition molaire du polymère		
					C ₁	C ₂		%C ₃	%C ₄	% C ₃ +C ₄
24	<1>	250	1,8	0,878 ^a	49,1	21,1	48,3	12,14	4,67	16,81
25	<2>	240	2,4	0,880 ^b	48,9	20,5	42,5	11,77	4,53	16,30
26	<3>	225	12,3	0,881 ^c	43,6	20,1	46,7	11,27	4,42	15,69

Conditions expérimentales:

Système catalytique

<1> : TAC-VCl₃, <2> TAC-2VCl₃; <3> électrochimique;

activateur : <1> et <2> A26 / TIBAO [Al] / [Ti+V] = 3

<3> TEA / Siloxal H₂ [Al] / [Ti+V] = 20

1-4 Conclusion

Les résultats obtenus au pilote monozone sont excellents quant à l'activité. Ce système, très actif, incorpore un peu moins bien les comonomères mais son activité permet de changer les répartitions de gaz afin d'avoir les densités voulues. Vu son activité, il peut être un catalyseur de choix pour synthétiser les polymères dits de spécialité.

Malgré une diminution de la température permettant des indices de fluidité plus faible, les polymères obtenus, de par leurs répartitions moléculaires, seraient plutôt destinés à la qualité moulage.

Vu l'intérêt porté au système, nous avons décidé de le tester au pilote multizone. Nous serons alors dans des conditions plus proches de la réalité industrielle. En effet, avec le pilote multizone, nous sommes en présence de recycle haute pression (250 atm) et d'utilisation de destructeur. De plus, en produisant une quantité suffisante de polymères, il pourra être établi une évaluation du polymère résultant.

2 PILOTE MULTIZONE

Un essai au pilote multizone ne peut pas être seulement un essai catalyseur. En effet, vu le prix d'utilisation, nous devons regarder un maximum de facteur en un minimum de temps. Les objectifs que l'on s'était fixés, pour un essai de 72 heures, étaient :

- l'activité du catalyseur
- l'influence des retours haute pression
- l'influence du destructeur
- la fabrication de deux lots de polymères en vue d'une évaluation :

* $d = 0,918$ IF = 20

* $d = 0,915$ IF = 2,5

2-1 Préparation du catalyseur

L'utilisation, pendant trois jours, du pilote multizone nécessite une quantité de l'ordre de 600 millimoles de catalyseur. Compte tenu de la formulation du catalyseur, il faut donc préparer 300 millimoles de titane électroréduit. Nous avons été amenés à extrapoler notre préparation électrochimique. En effet, avec notre cellule de 35ml, nous

ne pouvons obtenir que 10 millimoles par électroréduction. Nous avons adapté une cellule de 300ml. En réalité, nous avons été limités à un volume de 210ml puisque nous sommes totalement dépendants de l'anode d'aluminium. Utilisant un panier de platine comme cathode, la surface de l'anode était donc limitée et, par là même, la quantité d'aluminium à dissoudre. Nous avons préparé 60 millimoles par électroréduction.

Aucune difficulté de mise en oeuvre n'a été rencontrée. Et nous avons travaillé à potentiel régulé ($E_{AC} = 70V$). Si nous avons observé des intensités supérieures, l'évolution de celle-ci au cours du temps est identique aux électroréductions précédentes (fig.4-18). Nous notons que les pertes dues au dépôt de titane au niveau de l'anode et de la cathode ont été de l'ordre de 35 à 40%.

L'achèvement de la préparation du catalyseur n'a pas présenté de difficulté. Un dosage chimique par oxydo-réduction nous a permis de connaître la concentration en titane; Ceci, afin de pouvoir ajuster le rapport de vanadium sur titane à un. Par contre, nous avons toujours gardé un rapport magnésium sur titane théorique égal à six.

Les résultats catalytiques sont conformes à ceux précédemment obtenus (tableau 4-13). Nous avons remarqué que le catalyseur était d'autant plus actif qu'il pouvait vieillir un peu après l'introduction de VCl_3 . La réduction du vanadium V en vanadium IV ou III doit être lente du fait de l'absence d'un réducteur fort dans le milieu.

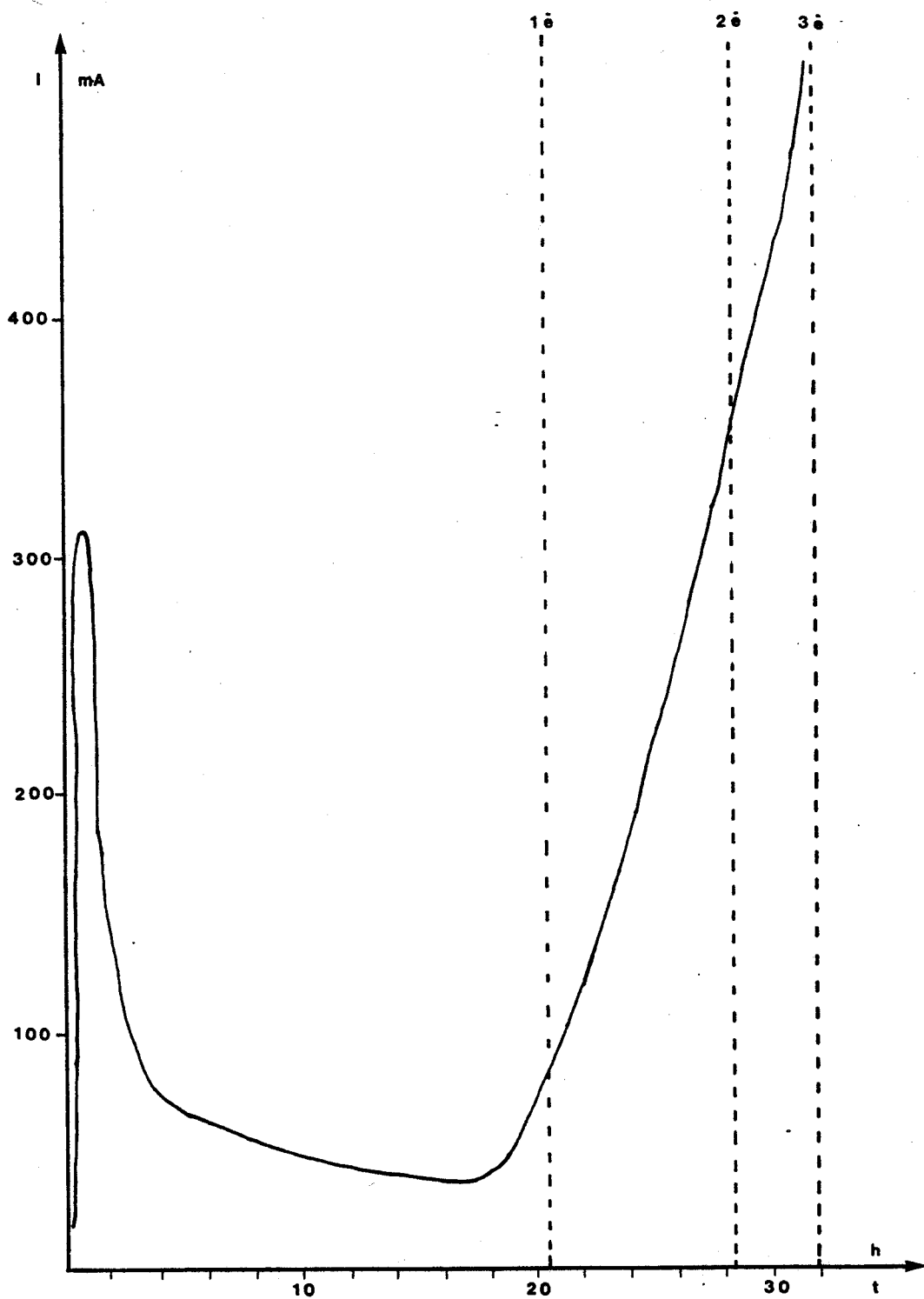


Figure 4-18 : Courbe intensité en fonction du temps

Tableau 4-13 : Résultats autoclave

N°	Lot	k_p $l.M^{-1}s^{-1}$	k_d $10^{-2}s^{-1}$	PE g/mat min mole/ lC_2H_4	δT °C	k_d $lM^{-1}s^{-1}$
27	N°1	1990	2,10	1505	30	420
28	N°2	1600	2,0	1295	26	315

Conditions expérimentales

$T = 200^\circ C$; $P = 6 atm$;

activateur : TEA / Siloxal H_2 (25/75) [Al]/[Ti+V] = +20

2-2 Passage au pilote

2-2-1 Fabrication de la qualité de densité 0,918 et d'indice de fluidité 20

Pour fabriquer cette qualité de polyéthylène utilisable pour le moulage, nous avons travaillé avec 50% en poids du butène-1 (33% molaire) et 0,2% en volume d'hydrogène. Le profil de température (fig.4-19) utilisé pour la fabrication de ce lot n'a pas nécessité l'emploi de destructeur.

Nous avons un rendement moyen, sur 10 heures, de 8,5kg de polyéthylène par millimole de titane plus vanadium. Ce rendement qui paraît faible compte tenu des résultats obtenus au pilote monozone, est déjà supérieur de plus de cinquante pour cent à ceux résultants d'un catalyseur industriel pour la même qualité. La masse volumique est comprise entre 0,917 et 0,924 tandis que l'indice de fluidité est de 12,5 à 22.

2-2-2 Utilisation d'un destructeur

Après la fabrication du premier lot de polyéthylène, nous avons changé la répartition des gaz pour modifier le profil de température (température plus élevée en bas du réacteur 2 (RV2)). Suite à ce changement, l'utilisation d'un destructeur devient nécessaire. Nous avons choisi celui utilisé sur les lignes industrielles : une émulsion d'eau et de montane. L'emploi du destructeur a eu un effet immédiat sur le rendement catalytique. La chute est provoquée soit par un recycle d'eau dans les gaz haute pression, soit par un produit de réaction entre le destructeur et le système catalytique. La recycle de poison a produit une pollution complète de l'installation. Il n'a pas été possible de redémarrer dans de bonnes conditions le pilote en vue de la fabrication de la deuxième qualité.

2-2-3 Conclusion

Le passage au pilote multizone a donc été mitigé. En effet, nous avons pu fabriquer une qualité dans de bonnes conditions, avec un bon rendement. D'ailleurs, le polyéthylène a les mêmes propriétés que les qualités industrielles correspondantes. Nous observons pour le catalyseur électrochimique, un taux d'insaturation moins important.

Par contre, l'utilisation de l'eau comme destructeur a été désastreuse pour le système catalytique. Avant de refaire une étude au pilote multizone, il sera donc nécessaire d'établir au préalable une désactivation du catalyseur en laboratoire. Ce résultat confirme le fait que l'eau n'est pas le destructeur pour tous les catalyseurs obtenus par voie

chimique (réduction de $TiCl_4$). Ces catalyseurs, en général très actifs, demandent des destructeurs doux et en faible quantité. Ce n'est pas le cas pour les catalyseurs cobroyés.

Afin de tirer des conclusions définitives, un nouveau passage au pilote multizone semble nécessaire.

CONCLUSION

Nous sommes en présence d'un système catalytique donnant des rendements exceptionnels. Ceci est particulièrement intéressant pour la fabrication de polymères dit de spécialité. De plus, nous avons vu qu'il était possible de préparer un système catalytique de même formulation avec suppression de l'étape électrochimique. L'optimisation du système chimique est donc plus facile à mener puisque sa production est plus aisée.

Au stade où nous nous trouvons, une extension de la cellule de laboratoire en une cellule pilote semble nécessaire. Nous pourrions ainsi réaliser les tests permettant d'optimiser le système. Cela est aussi valable pour l'étude de la désactivation au pilote multizone.

CHAPITRE V

INTRODUCTION

Nous sommes en présence d'un système complexe comprenant du titane, de l'aluminium, du magnésium et du vanadium. Plusieurs problèmes se posent à nous:

- la connaissance du degré d'oxydation du titane après l'électroréduction
 - l'influence du magnésium sur ce degré d'oxydation
 - la connaissance du degré d'oxydation du vanadium et son influence sur celui du titane
- la caractérisation de l'alkylélectrochimique
- le rôle du buthyéthylmagnésium
- le rôle du vanadium.

La complexité du système catalytique ne nous a pas permis de répondre à tous ces problèmes. Mais à l'aide des techniques spectroscopiques tel que les rayons X, la résonance magnétique nucléaire, la résonance paramagnétique électronique ou à l'aide d'analyses chimiques simples, nous allons essayer de répondre à certaines questions.

1 DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU TITANE PAR ANALYSE CHIMIQUE

Pour étudier le degré d'oxydation du titane, nous utilisons des dosages d'oxydoréduction. Chien et collaborateurs [109] ont déjà utilisé cette méthode de dosage pour déterminer les états d'oxydation du titane d'un système catalytique supporté sur $MgCl_2$ obtenu par cobroyage. Ces auteurs ont fait une étude systématique utilisant toutes les techniques pour déterminer les transformations chimiques ou physiques de chaque étape de préparation du catalyseur.

1-1 Degré d'oxydation du titane après l'oxydo- réduction

Dans le mécanisme proposé dans le chapitre II, le tétrachlorure de titane est réduit en titane III mais nous formons en même temps un alkylaluminium. Nous cherchons le degré d'oxydation du titane après l'électroréduction pour savoir si l'alkylaluminium ne réduit pas les espèces titane III.

Nous avons effectué deux types de dosages:

- le premier après l'électroréduction
- le second après vieillissement d'environ deux mois à l'abri de la lumière.

Le tableau 5-1 nous confirme bien qu'après l'électroréduction nous sommes en présence presque exclusivement de titane III.

Tableau 5-1 Dosage après l'électroréduction

Titane total en mM/l	Ti ²⁺ mM/l	Ti ³⁺ mM/l	Ti ⁴⁺ mM/l	Titane total absorption atomique	%Ti ²⁺	%Ti ³⁺	%Ti ⁴⁺
<1> 212,7	3,7	206,6	2,4	238 261	1,8	97,1	1,1
<2> 211,7	13,8	181,2	16,8	238 261	6,5	85,5	7,9

<1> après électroréduction

<2> après vieillissement

Au vue des résultats, nous remarquons une disparité entre le dosage du titane total par absorption atomique et le dosage par oxydoréduction. Cette disparité ne nous surprend pas quand l'on connaît les difficultés de minéralisation survenues avec les catalyseurs électrochimiques. De plus, lors des dosages d'oxydoréduction, nous avons été particulièrement reproductible.

Le vieillissement de la solution a un effet sur les degrés d'oxydation du titane. En effet, les résultats des dosages nous laissent penser qu'une réaction lente de dismutation de TiCl₃ se produit :



1-2 Degré d'oxydation du titane après introduction du butyléthylmagnésium

En tenant compte des résultats précédents et pour nous permettre de savoir ce que l'on faisait, nous avons effectué un dosage du titane total avant l'introduction du BEM. Nous avons pu ainsi connaître la validité de notre dosage en présence de magnésium. Le tableau 5-2 nous montre bien que le magnésium n'a pas d'influence sur notre dosage et que nous sommes encore en présence de titane de degré d'oxydation III.

Tableau 5-2 : Dosage après introduction du BEM

	Ti ²⁺ mM/l	Ti ³⁺ mM/l	Titane total absorption atomique	%Ti ³⁺	%Ti ²⁺	concentration attendue
avant intro- duction BEM		208,2				
après intro- duction BEM	0,3	63,6	51,3 59,3	99,5	0,5	62,2

Nous observons une nouvelle fois que les dosages par absorption atomique ne sont pas en accord avec ceux obtenus par oxydoréduction qui sont eux cohérents si l'on tient compte des dosages avant et après introduction de BEM.

1-3 Conclusion

Ces dosages d'oxydoréduction nous permettent de connaître le degré d'oxydation du titane avec une certitude que ce soit avant ou après l'introduction du BEM.

Nous avons vu que le BEM pouvait avoir trois actions :

- sur l'alkylaluminium
- sur le solvant chloré
- sur le titane

Les résultats nous permettent d'affirmer que le BEM n'a pas d'action sur le titane quand nous sommes en présence de solvant chloré. Le solvant chloré protège le degré d'oxydation du titane. En effet, un catalyseur du même type, obtenu par voie chimique en absence de solvant chloré, donne 57% de titane II [105].

Dans notre système, le BEM réagit avec l'alkylaluminium et le solvant chloré pour former du $MgCl_2$. Le titane est au degré III avant l'introduction de $VOCl_3$.

2 ANALYSE R-X

Les analyses par rayon X ont été effectuées sur les poudres obtenues après filtration, lavages successifs et séchage de la suspension électroréduite. Les lavages ont été effectués soit avec du dichloro 1.2 éthane, soit avec de l'hexane. Le lavage à l'hexane semble plus adapté puisqu'il permet de retenir plus d'aluminium qu'avec le dichloro 1.2 éthane.

2-1 Analyse d'un catalyseur obtenu par voie chimique

Le spectre RX (fig 5-1) de la poudre provenant de la réduction de $TiCl_4$ par $AlEtCl_2$ nous donne presque exclusive-

ment du β -TiCl₃ et de très faible quantité de α -TiCl₃. Ce résultat est tout à fait en accord avec la coloration de la poudre obtenue. En effet, le β -TiCl₃ est de coloration marron alors que les autres formes de TiCl₃ α , β , δ sont violettes.

2-2 Analyse d'un catalyseur obtenu par voie électrochimique

Les spectres RX (fig 5-2) des poudres provenant de la réduction de TiCl₄ par voie électrochimique nous donnent un mélange de la phase β -TiCl₃ et de la phase α -TiCl₃.

La poudre obtenue par lavage à l'hexane ne donne que ce mélange de phase tandis que celle obtenue par lavage au dichloro 1-2 éthane nous donne ce même mélange en présence d'un constituant inconnu. En réalité, cette raie inconnue peut provenir de l'aluminium physisorbé sur le titane. En effet, les analyses chimiques, obtenues par absorption atomique sur les poudres, nous montrent l'excès d'aluminium dans ce dernier cas (tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Analyse par absorption atomique des poudres

Système	Titane mMole/g	Aluminium mMole/g	[Al/Ti]
voie chimique	4,55	2,15	0,47
voie électrochimique lavage à l'hexane	3,3	4,11	1,25
voie électrochimique lavage au dichloro 1-2 éthane	2,19	5,04	2,30

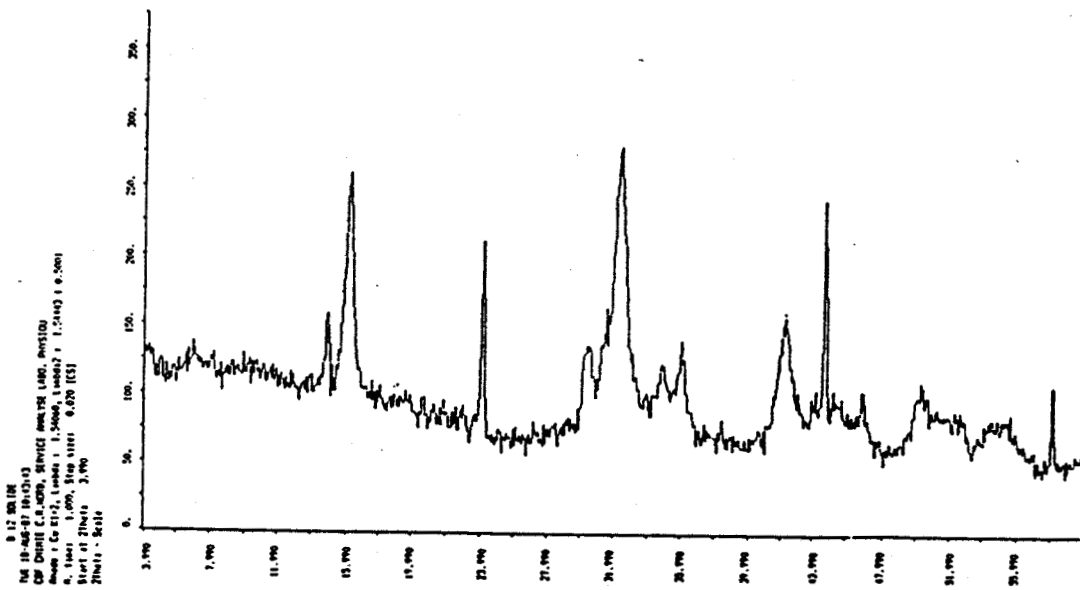


Figure 5-1 : Spectre RX de la poudre provenant de la réduction chimique de $TiCl_4$

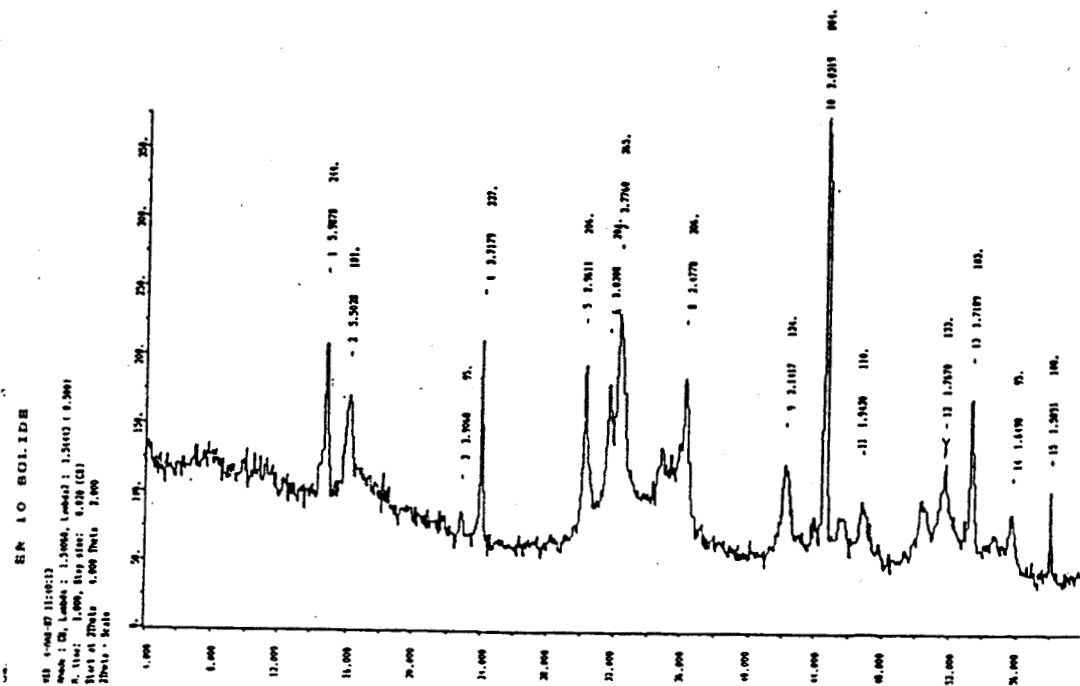


Figure 5-2 : Spectre RX de la poudre provenant de la réduction électrochimique de $TiCl_4$

2-3 Conclusion

L'analyse par rayon X nous permet de confirmer que nous sommes bien en présence du titane III. De plus, nous sommes en présence de $TiCl_3$. Par voie électrochimique, nous avons du $TiCl_3$ sous forme β et sous forme α . Les analyses chimiques nous permettent de voir que l'aluminium est fortement chimisorbé sur le titane (1,25 aluminium pour 1 titane). Par voie chimique, le $TiCl_3$ est simplement sous forme β et l'aluminium est nettement moins chimisorbé (0,47 aluminium pour 1 titane). Dans ce cas, nous nous rapprochons du TAC (0,33 aluminium pour 1 titane).

3 DETERMINATION PAR RMN DE L'ALKYLALUMINIUM

3-1 Rappel bibliographique

La résonance magnétique nucléaire est une technique de choix pour étudier le comportement des alkylaluminiums, de leur mélange ou des composés organoaluminiques.

La RMN du proton a permis l'étude de mélange de trialkylaluminiums [111] et montré l'existence de dimères mixtes. De même, des composés d'alkylaluminium pontés plus complexes ont donné lieu à des études similaires [112]. Plus récemment, la RMN du carbone 13 a permis d'étudier l'échange de carbone pont-terminal des trialkylaluminiums [113]. La RMN du proton a permis de relier par une relation empirique l'électronégativité de l'aluminium avec les déplacements chi-

miques des protons des complexes [114]. Par contre, la RMN du carbone 13 a permis d'établir une relation entre les déplacements chimiques du carbone et son nombre de coordinations dans des complexes à base d'aluminium [115].

L'introduction des aimants supraconducteurs et le développement des nouvelles techniques expérimentales ont permis de développer la spectroscopie des métaux des composés organométalliques [116]. C'est ainsi qu'en RMN de l'aluminium 27, il est possible de relier le déplacement chimique de l'aluminium avec son nombre de coordinations [117]. L'utilisation conjuguée de la RMN du proton, du carbone 13, aluminium 27, phosphore 31 permet l'étude de réaction d'échanges complexes de plus en plus sophistiqués comme $[\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{PMe}_2]_2$ [118].

3-2 Objectif

L'étude des spectres RMN de trialkylaluminiums avec des donneurs nous donnent les déplacements chimiques du triméthylaluminium et du trialkylaluminium [119]. Nous avons décidé d'essayer de caractériser notre alkylaluminium, formé par électrochimie, à l'aide de la RMN du proton.

En tenant compte du mécanisme de formation de l'alkylélectrochimique nous devons être en présence :

- pour CH_2Cl_2 de $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ et du dimère
 $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{-Al-CH}_2\text{AlCl}_2$
Cl
- pour $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ de $\text{Cl}_2\text{Al-CH}_2\text{-CH}_2\text{-AlCl}_2$.

3-3 Résultats - discussions

Le spectre de l'alkylaluminium obtenu à partir du dichloro 1-2 éthane (fig 5-3) est nettement plus complexe que le mécanisme proposé laissait préjuger. En effet, nous avons l'impression d'être en présence non pas d'un alkylaluminium mais de plusieurs, provenant des différents solvants chlorés que peuvent être générés à la cathode. Cette hypothèse semble confirmée à l'aide du spectre RMN obtenu lors de l'électroréduction d'un complexe du tungstène dans le dichlorométhane [120] (fig 5-4). En effet, bien que parti de solvants chlorés différents, nous retrouvons des pics ou des massifs à des déplacements chimiques analogues (1,5; 2,2; 3 et 3,6 ppm).

Pour nous permettre de confirmer cette hypothèse et pour essayer de connaître les pics correspondants au couple solvant, alkylaluminium, nous avons synthétisé par voie électrochimique la série d'alkylaluminiums à partir des solvants ou des mélanges suivants :

- CH_2Cl_2 (fig 5-5)
- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (fig 5-6)
- $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (fig 5-7)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ 90/10 (fig 5-8)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 50/50 (fig 5-9)

L'étude de ces spectres nous permet de déterminer les pics correspondants exclusivement au dichlorométhane et au dichloro 1-2 éthane.

Pour le dichlorométhane, nous avons deux pics que nous retrouvons qu'en présence de ce solvant :

- un massif de pic entre 0,9 et 0,8 ppm
- un pic unique à 1,25 ppm.

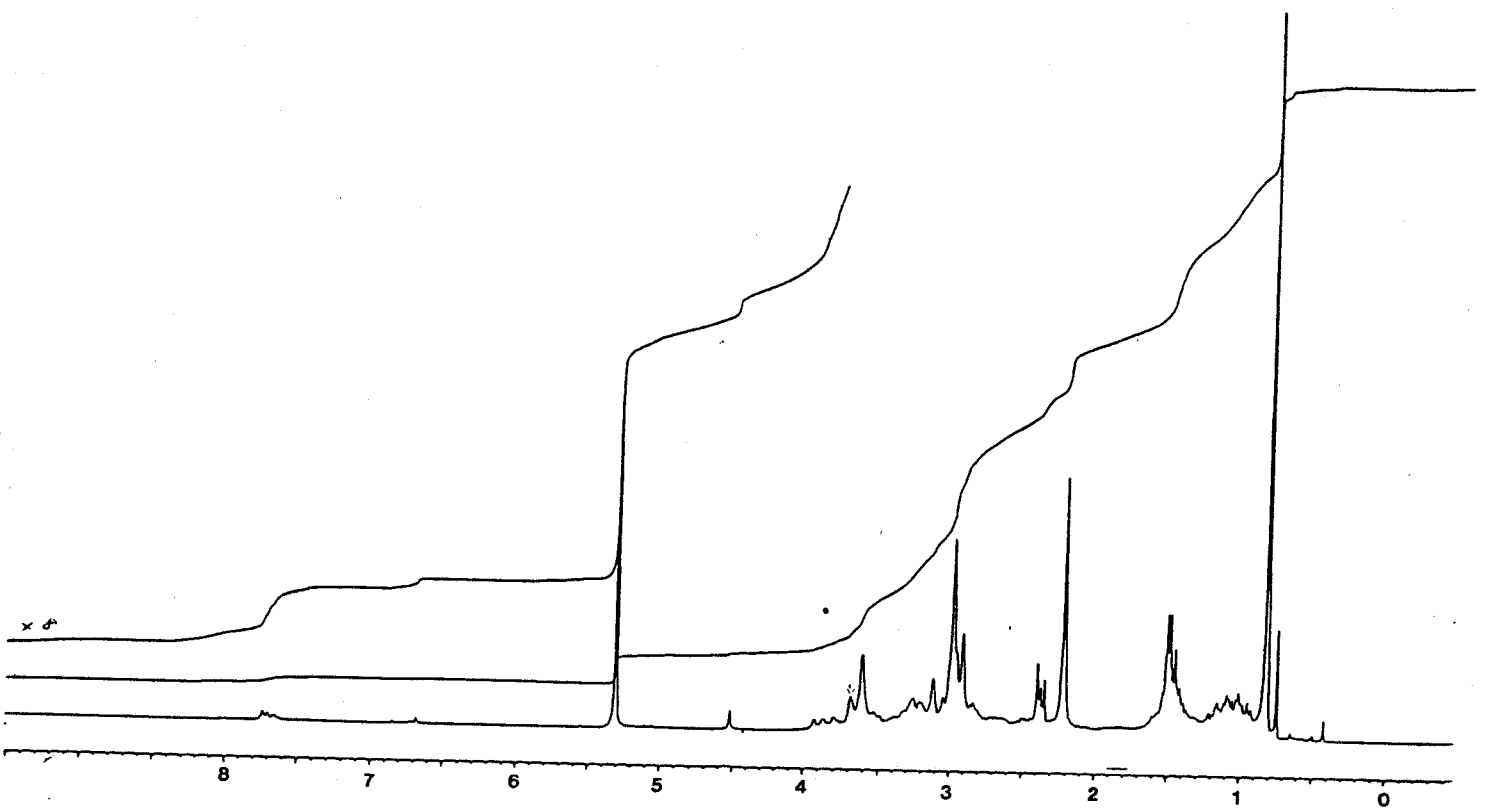


Figure 5-3 : Spectre RMN d'alkylaluminiums générés dans le DCE

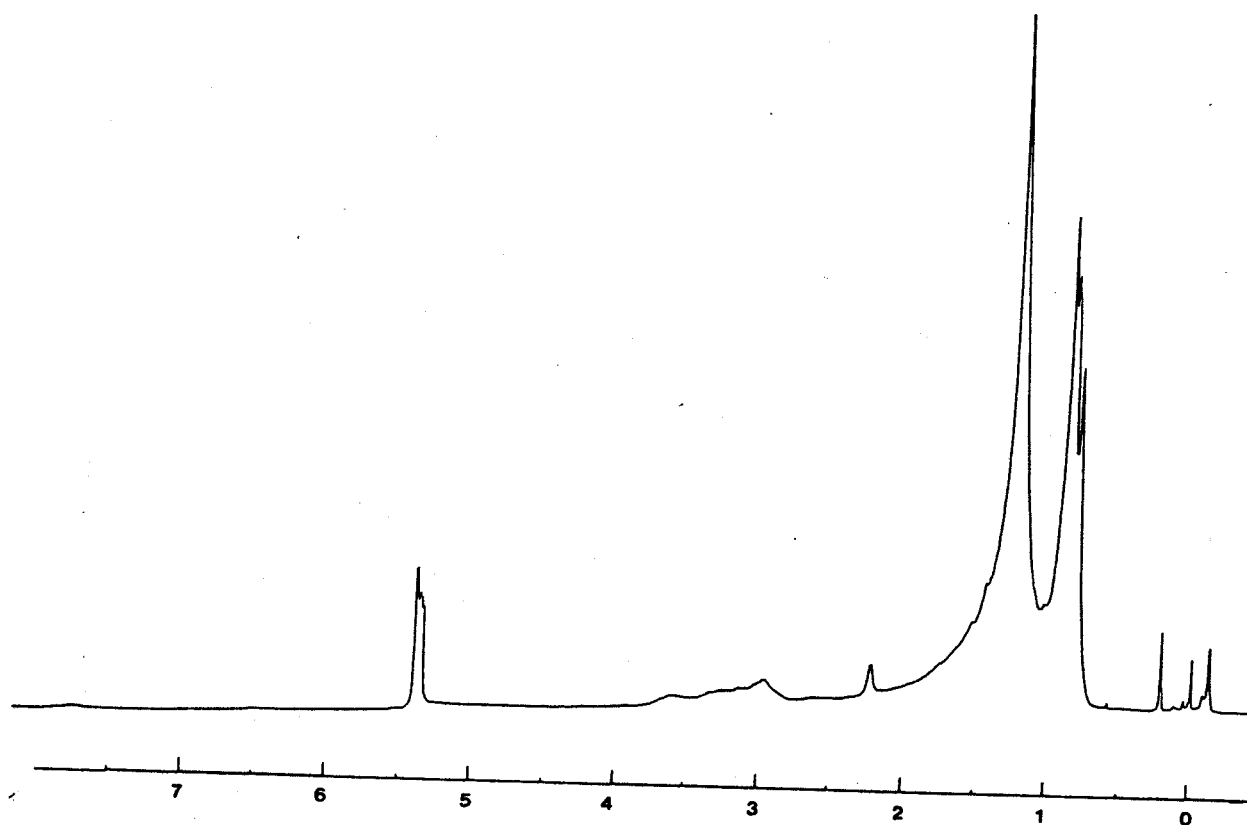


Figure 5-5 : Spectre RMN d'alkylaluminiums dans le DCM

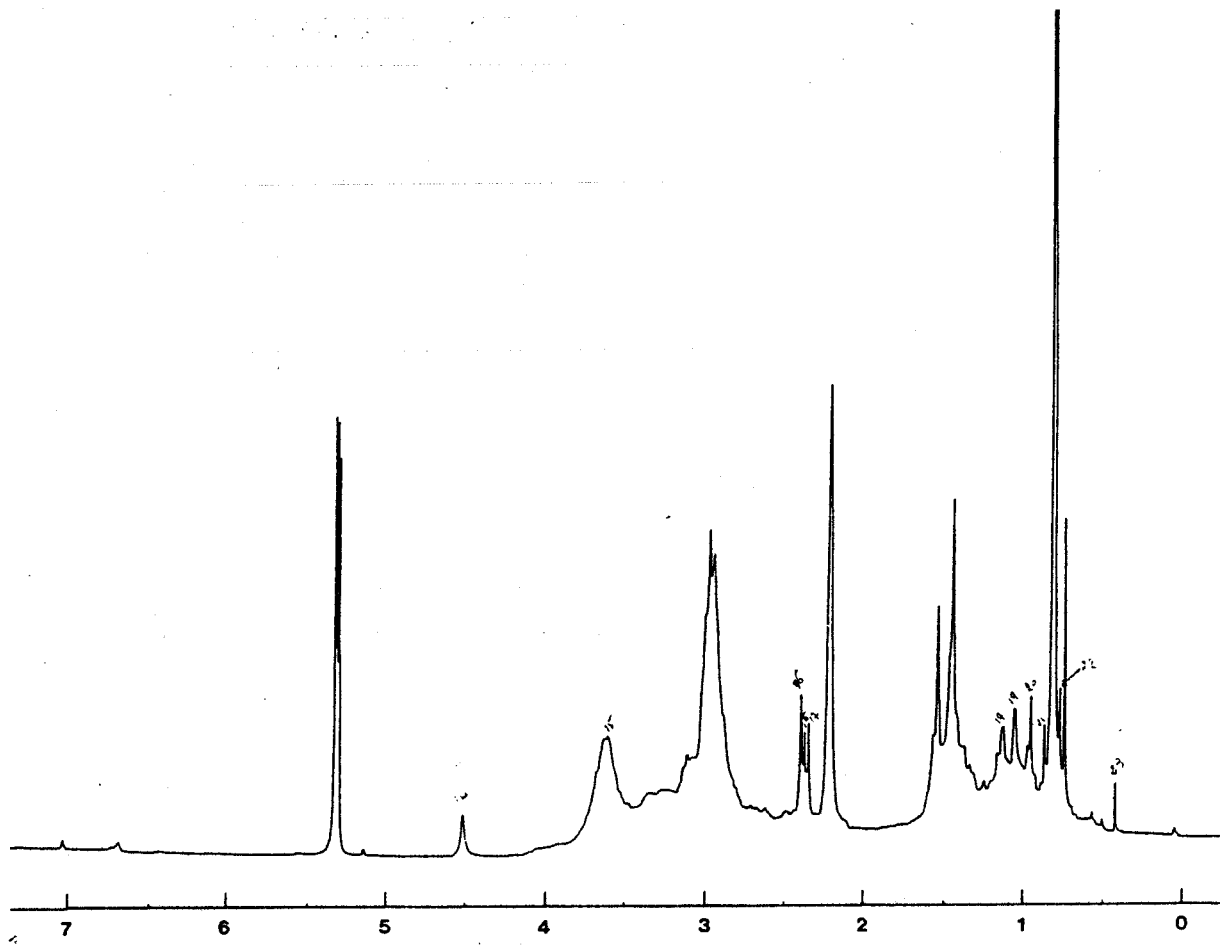


Figure 5-6 : Spectre RMN d'alkylaluminiums dans le DCE

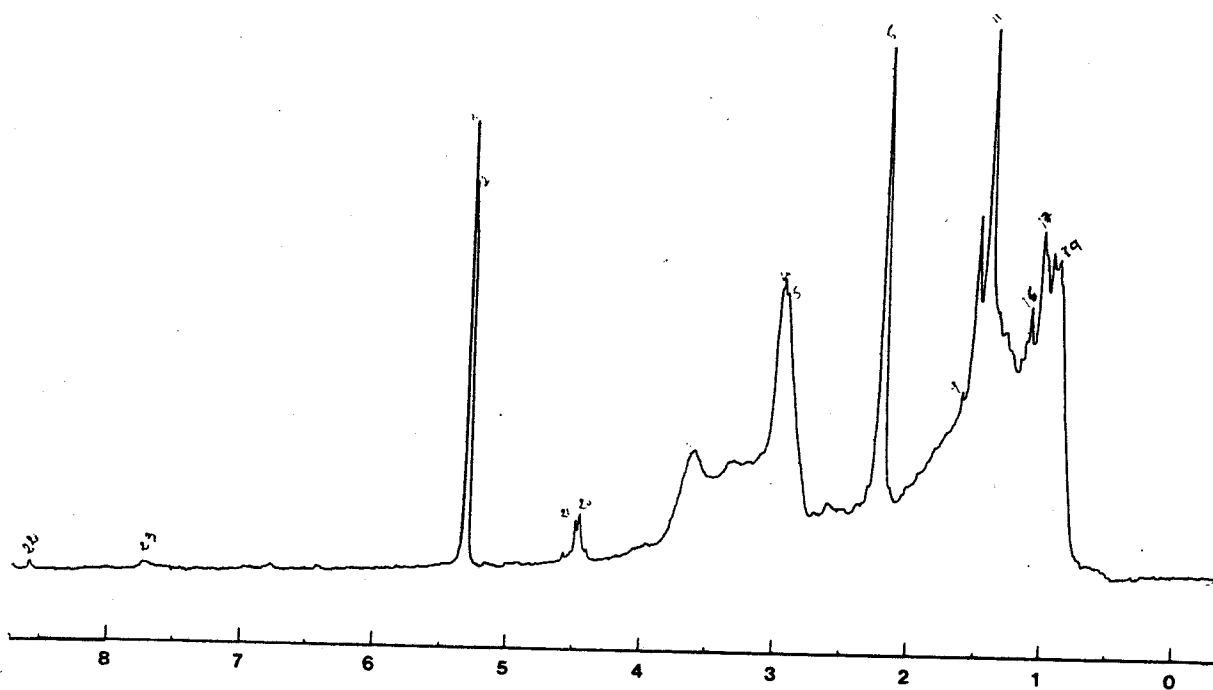


Figure 5-7 : Spectre RMN d'alkylaluminiums
dans le dichloro-4butane

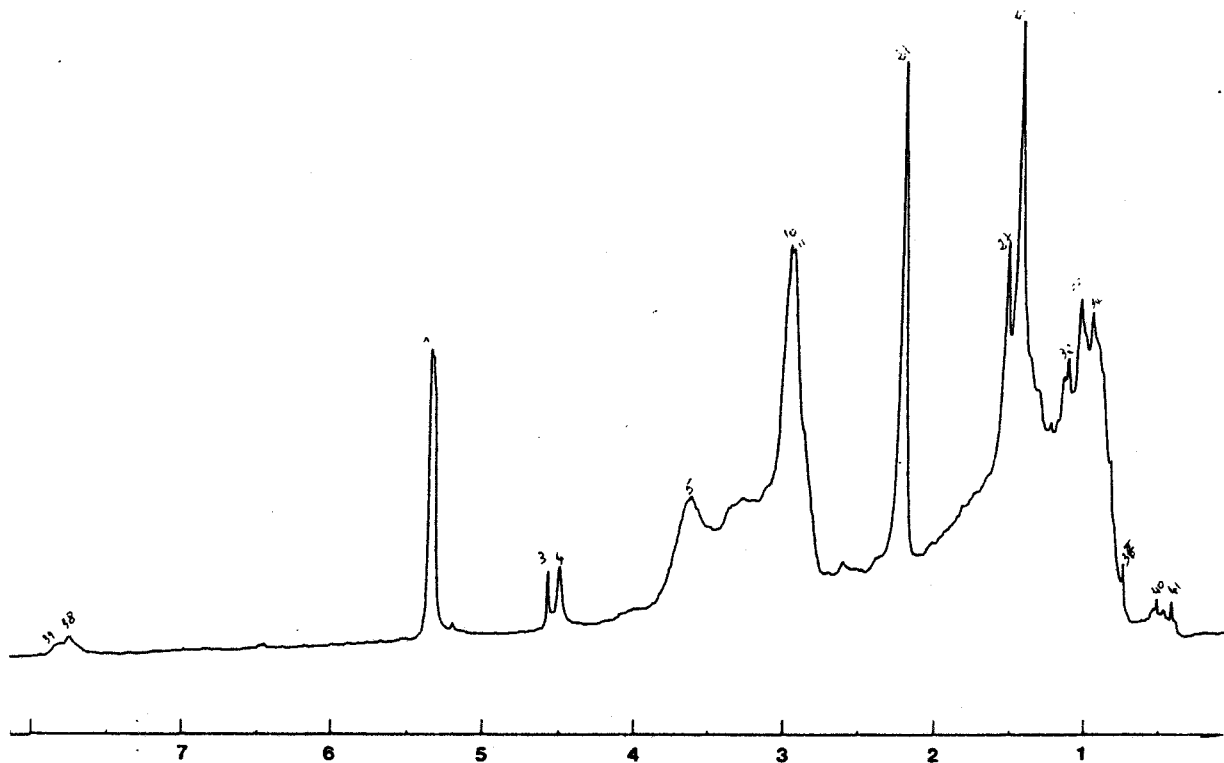


Figure 5-8 : Spectre RMN d'alkylaluminiums dans un mélange de DCM et de dichloro-1-éthane (90/10)

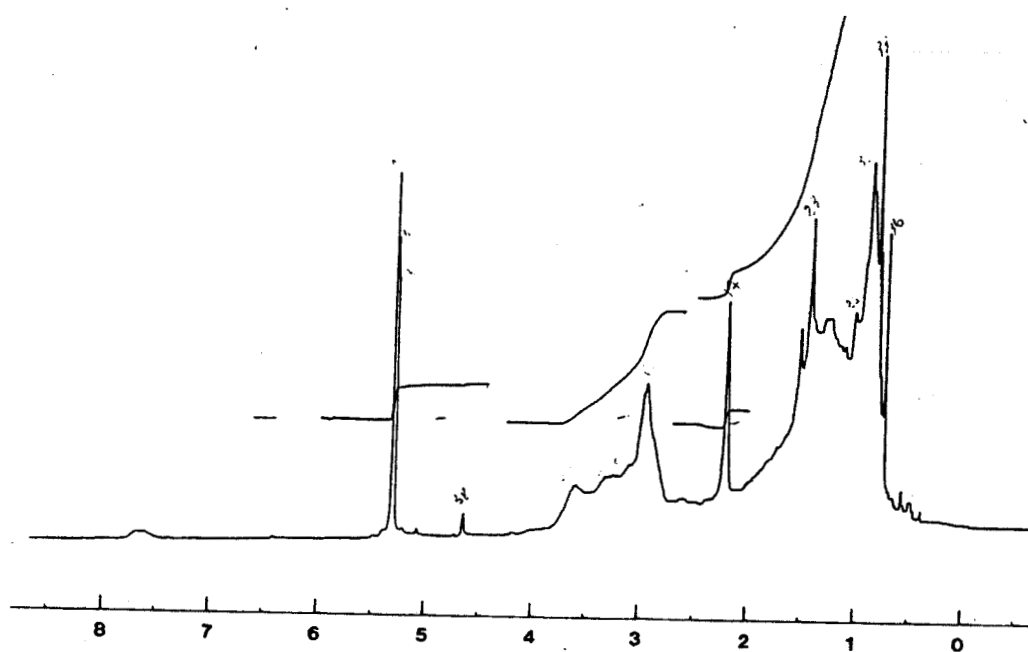


Figure 5-9 : Spectre RMN d'alkylaluminium dans un mélange de DCM/DCE (50/50)

Les deux pics correspondent au méthylène bis (dichloroaluminium) $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ et à son dimère $\text{Cl}_2\text{Al-CH}_2\text{-Al-CH}_2\text{AlCl}_2$. Si l'on tient compte des différents effets de l'aluminium ($\delta = -2,46$ pour AlMe_3 et $\delta_{\text{CH}_3} = -1,03$, $\delta_{\text{CH}_2} = -1,82$ pour AlEt_3 dans le toluène [119]), nous identifions le massif de pic entre 0,9 et 0,8 ppm comme étant celui du méthylène bis (dichloroaluminium). Le pic à 1,25 ppm est alors celui du dimère.

Pour le dichloro 1-2 éthane, un pic à 0,815 ppm n'est visible qu'en présence de ce solvant. Ce pic correspond donc à l'alkylaluminium issu directement du solvant : $\text{Cl}_2\text{Al-CH}_2\text{CH}_2\text{-AlCl}_2$.

Avec le dichlorométhane, l'intensité des pics secondaires est assez faible, nous sommes donc assez sélectifs dans la synthèse électrochimique de notre alkylaluminium. Il n'en est pas de même avec le dichloro 1-2 éthane. Les pics secondaires que nous n'avons pas pu attribuer sont importants et se situent toujours au même déplacement chimique quelque soit le solvant ou le mélange de solvants :

- pics à 1,44 et 1,53 ppm
- un pic à 2,2 ppm
- pics à 2,95 et 2,97 ppm
- un pic à 3,6 ppm
- un pic à 4,5 ppm

En présence du dichloro 1-1 éthane, nous obtenons les mêmes pics à l'exception des pics identifiés. Il doit y avoir des réactions de transfert lors de la formation des carbones permettant d'obtenir les mêmes espèces.

3-4 Mécanisme

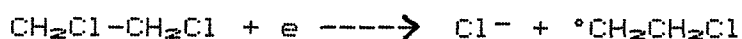
A la lumière de ces quelques renseignements, nous proposons le mécanisme d'électroréduction qui tient compte de l'apparition du titane III et de plusieurs alkylaluminiums.

Cathode

Dans un premier temps



et quand tout le titane est réduit :



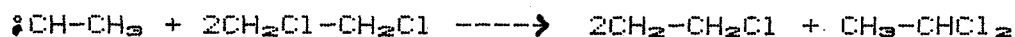
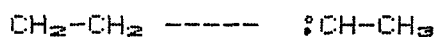
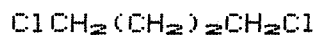
Les radicaux ainsi formés vont se recombinaer et nous aurons :



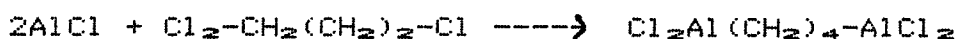
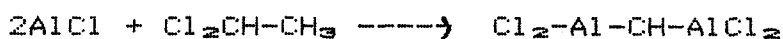
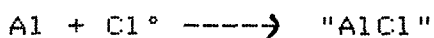
qui peut-être à son tour attaqué



formation de cycle



Anode



Une étude complémentaire semble nécessaire pour nous permettre d'identifier tous les pics et pour mieux connaître ce mécanisme.

4 ANALYSE R.P.E

4-1 Rappel bibliographique

Le titane de degré d'oxydation III ainsi que le vanadium de degré d'oxydation IV sont paramagnétiques. Les complexes comportant ces deux ions peuvent donc être caractérisés par résonance paramagnétique électronique [121-123].

Les catalyseurs Ziegler-natta, étant essentiellement synthétisés à partir du titane et du vanadium, ont fait l'objet d'un certain nombre d'études par R.P.E. En outre, des systèmes supportés sur silice ont été étudiés par R.P.E :

- $(\pi C_5H_5)_2TiCl_2 / (C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$ $n=1,2,3$ [124]
- $TiCl_4 / Al(CH_3)_3$ [20]
- $TiCl_4 / (C_2H_5)_nAlCl_{3-x}$ $n=2,3$ [125]

Dans ces systèmes, les spectres R.P.E suggèrent la création de sites actifs Ti III formés à la surface de la silice par réduction due à l'alkylaluminium. Comme les composés obtenus sont amorphes et puisque les spectres R.P.E des différentes phases cristallines α, β, δ de $TiCl_3$ sont différents de ceux obtenus en présence de silice, il n'est pas possible de connaître la phase cristalline du titane de ces systèmes [126].

D'autres auteurs ont étudié l'interaction de $MgCl_2$ sur un catalyseur soluble $Ti(OC_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)_2Cl$ par spectrométrie R.P.E et U.V [127]. En absence de $MgCl_2$, on enregistre un signal R.P.E ayant la caractéristique suivante $g=1,937$ $\delta M=28Gauss$ et une absorption maximum à 452nm. En présence de $MgCl_2$, le signal R.P.E change ($g=1,933$; $\delta H=42Gauss$) et l'ab-

sorption maximum est réalisée à 440nm. Ces données spectroscopiques confirment l'apparition d'un complexe entre les espèces Ti^{3+} et le $MgCl_2$.

Chien et collaborateurs ont fait une étude R.P.E à toutes les étapes de préparation d'un catalyseur obtenu par broyage [128]. L'étude détaillée des spectres montre bien l'évolution des signaux en fonction de la préparation qui correspond aux différents complexes qui se forment.

Des études R.P.E ont été faites avec des catalyseurs à base de vanadium tel que :

- $(\pi C_6H_5)_2VCl_2/AlEtCl_2$ [129]
- Vanadylacetylacetonate/ $AlEt_3$ ou $VCl_3/AlEt_3$ [130]

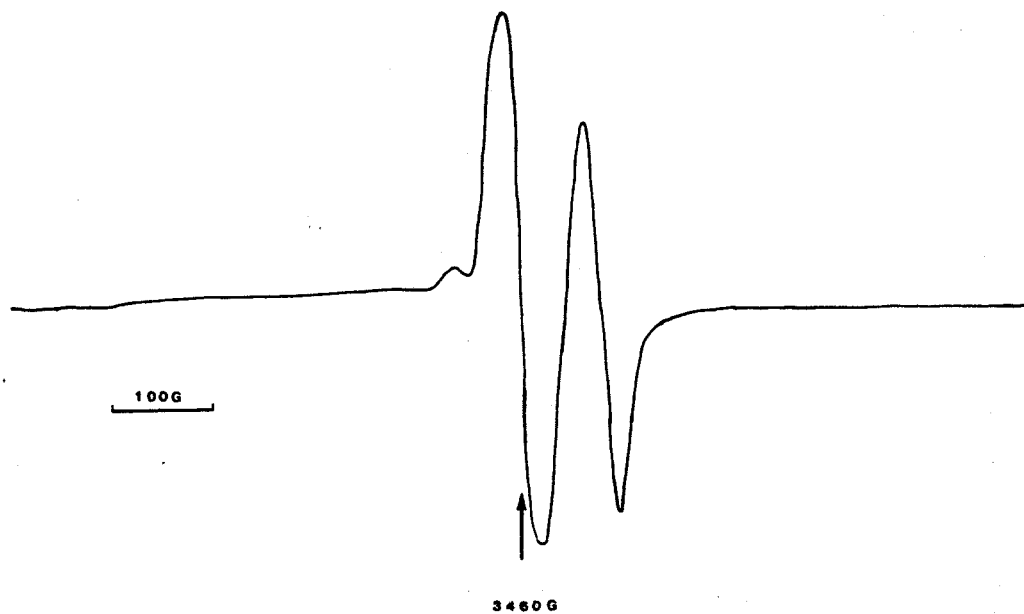
4-2 Etude du système catalytique

Pour étudier notre système catalytique, nous avons essayé de voir l'évolution des spectres R.P.E au cours de la synthèse du catalyseur.

4-2-1 Etude R.P.E après la première étape

La suspension issue de l'électroréduction se déposant vite, nous avons tiré les spectres de la partie solide et de la partie liquide (fig 5-10). Nous obtenons dans les deux cas des spectres analogues avec des intensités différentes. Nous obtenons trois signaux donc nous pouvons calculer le facteur g à l'aide de notre référence (diphénylpicrylhydrazyl (DPPH) $g=2,0036$) (tableau 5-4).

suspension



liquide

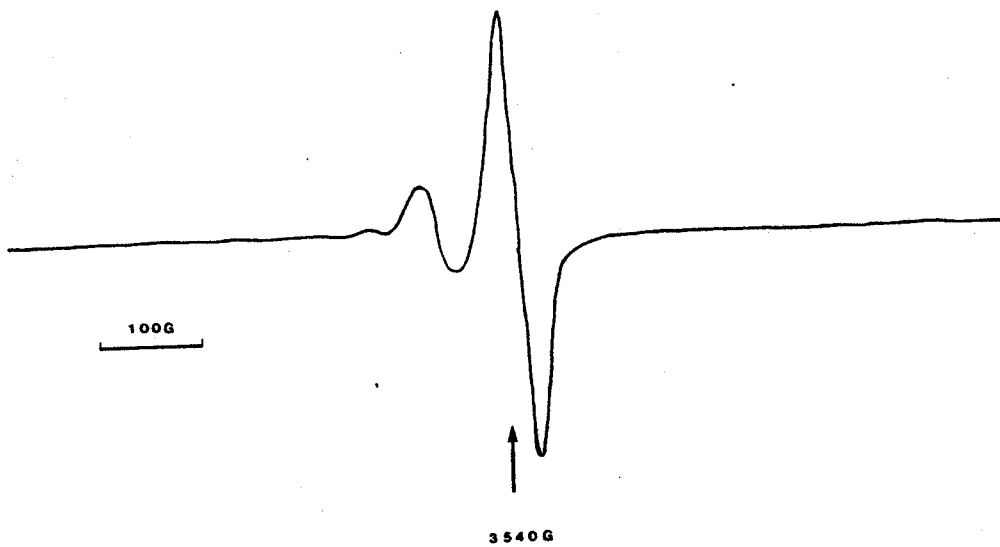


Figure 5-10 : Spectres RPE après la première étape

Tableau 5-4 : Facteur g des spectres après la première étape

	Suspension	Liquide
Signal 1	1,9717	1,9718
Signal 2	1,9258	1,9274
Signal 3	2,0065	2,0095

La lecture des facteurs g nous montre bien que dans les deux phases nous sommes en présence des mêmes constituants. Nous allons essayer de les identifier. Pour cela, nous avons fait les spectres R.P.E de la poudre caractérisée par rayons X et de l'alkylaluminium obtenu en absence de titane par voie électrochimique.

Pour le spectre du solide d'électroréduction, nous n'obtenons plus que deux signaux ($g_1=1,9329$ et $g_2=2,0051$ quand nous travaillons à 293°K, tandis qu'à 70°K nous n'avons qu'un seul signal $g_1=1,9284$ (fig 5-11)). Nous sommes en présence de deux des trois espèces dans la suspension. Le signal correspondant à $g=1,9717$ est donc celui d'une espèce étant exclusivement dans la phase liquide. Il peut provenir soit de l'alkylaluminium, soit d'une espèce titane en solution.

L'étude du spectre de l'alkylaluminium, nous permet de lever cette interrogation (fig 5-12). En effet, nous obtenons qu'un seul pic de facteur g égal à 2,0021.

La conjugaison de l'ensemble de ces spectres, nous permet de tirer quelques conclusions. Alors que l'on pouvait s'attendre à l'absence de signal lorsque nous travaillons qu'avec l'alkylaluminium, il y en a un. Ce signal, peu inten-

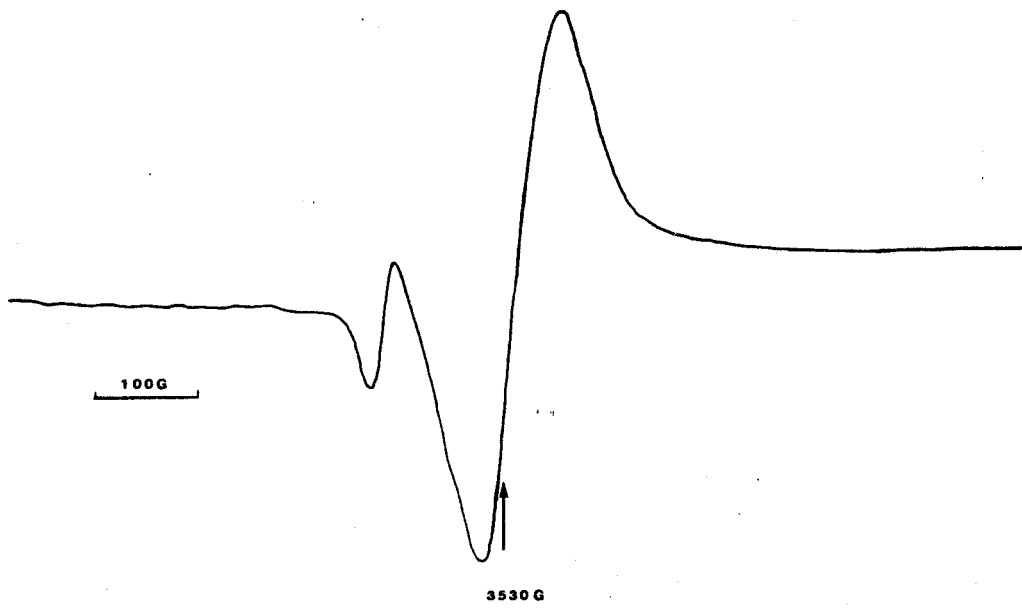


Figure 5-11 : Spectre RPE du solide Après la première étape

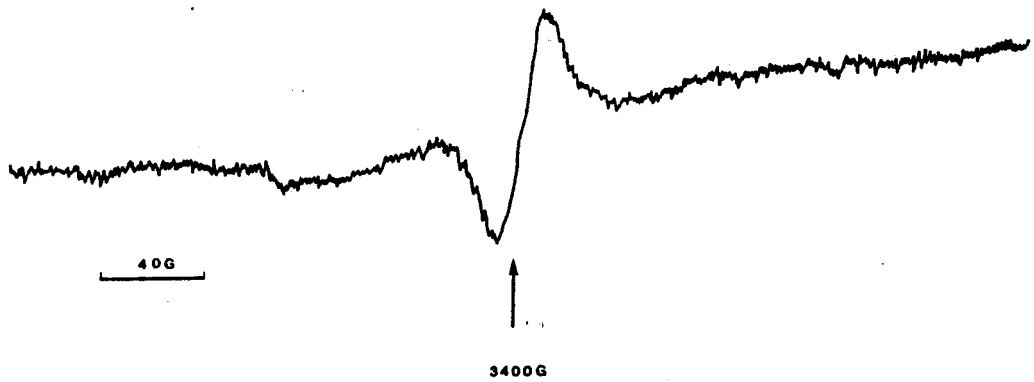


Figure 5-12 : Spectre RPE de l'alkylaluminium

se, provient soit d'une impureté paramagnétique provenant de la plaque d'aluminium, soit de radicaux libres, soit d'un composé de coordination. La présence d'électrons à spin non appariés dans l'alkylaluminium explique les difficultés que l'on rencontre en RMN. A l'interprétation d'un mécanisme non sélectif, s'ajoute un problème de résolution dû aux électrons à spin non appariés.

Les deux autres signaux correspondent à deux espèces de titane différentes ou ayant un environnement différent. Le titane de facteur $g=1,9717$ est un titane sous forme liquide tandis que celui de facteur $g=1,9284$ est de forme solide.

4-2-2 Etude R.P.E après la deuxième étape

L'étude du spectre à 293°K après la deuxième étape nous montre que nous sommes en présence de deux espèces (fig 5-13). Le premier signal $g=1,9710$ correspond au titane liquide. Compte tenu du facteur g , il semble que ce titane ne soit pas environné par du MgCl_2 . Par contre, la deuxième espèce de titane n'apparaît plus à $g=1,9284$ mais à $g=1,8860$. Le titane est donc complexé par le magnésium. L'étude du spectre à 70°K nous confirme l'existence de ces deux espèces (fig 5-14). Si il est difficile de connaître les différents facteurs g correspondant au titane liquide, pour le titane complexés par MgCl_2 , nous avons $g = 1,8874$ et $g = 1,9481$.

A la suite de l'introduction du butyléthylmagnésium, nous sommes en présence de deux espèces titane : l'une est libre et l'autre complexé par le magnésium du BEM. De plus, nous n'avons pas vu apparaître le petit signal correspondant à l'alkylaluminium. Ceci confirme la réaction entre le BEM et celui-ci pour former du chlorure de magnésium.

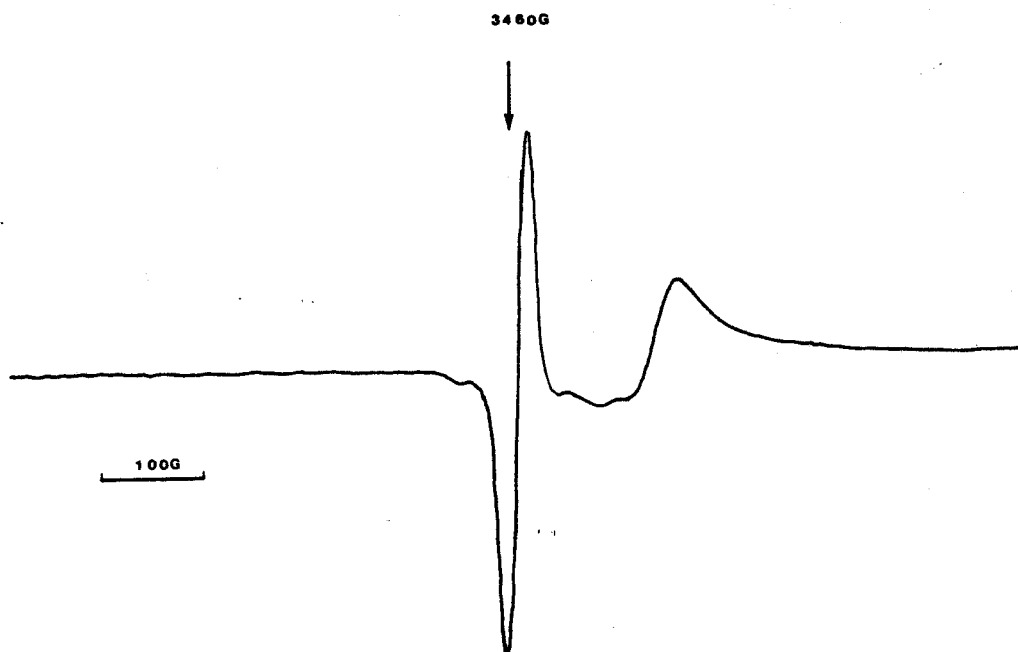


Figure 5-13 : Spectre RPE à 293°K après la deuxième étape

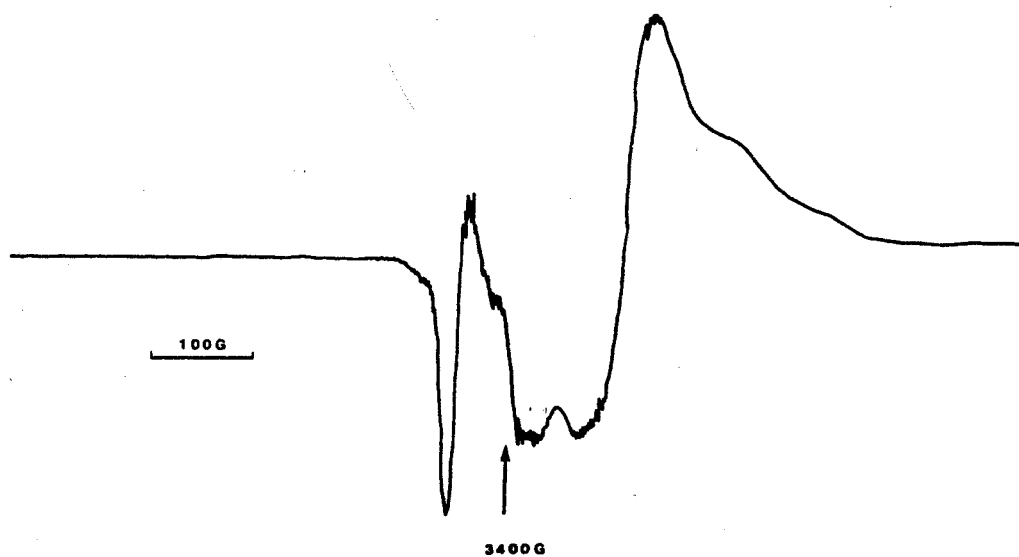


Figure 5-14 : Spectre RPE à 70°K après la deuxième étape

4-2-3 Etude R.P.E après la troisième étape

Le spectre obtenu ressemblant à un massif sur 2000Gauss, il n'est pas possible de l'interpréter. L'aspect du spectre nous laisse penser que des interactions se créent entre les différents constituants du système (titane, vanadium, aluminium, magnésium).

4-3 Conclusion

Cette étude R.P.E, bien incomplète, nous a permis d'avoir quelques indications sur le système. L'aluminium présente des espèces qui peuvent être caractérisées en R.P.E. Celle-ci entraîne des problèmes lors de l'étude RMN. Nous observons deux espèces titane: une liquide qui après introduction du BEM est libre de magnésium et une espèce solide complexé par le magnésium après la deuxième étape de la synthèse du catalyseur. Par contre, cette technique ne semble pas adaptée pour étudier le système complet. Une étude X.P.S de la surface du catalyseur et des différents degrés d'oxydation aux différentes étapes de synthèse du catalyseur pourrait nous donner des informations complémentaires pour mieux connaître le système.

CONCLUSION

Cette étude de caractérisation du système nous a permis d'avoir des éléments de réponses aux questions que l'on se posait au niveau de la première étape de synthèse. Pour l'in-

stant, nous ne connaissons pas le rôle du VOCl_2 sur le système au niveau des degrés d'oxydation ou au niveau des complexes qui peuvent se former. De plus, des études supplémentaires des premières étapes semblent nécessaires pour mieux comprendre les différents phénomènes.

CHAPITRE VI

1 SOLVANTS-REACTIFS

1-1 Purification des solvants

1-1-1- Solvants chlorés

Les solvants sont déperoxydés par passage sur alumine basique activée Woëlm. Ensuite, ils sont distillés à reflux total pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte et sur desséchant, puis récupérés et enfin conservés en tube de schenk en présence de tamis moléculaire G5. Pour le dichlorométhane, le dichloro-2éthane, le dichloro-1éthane, on utilise le pentoxyde de phosphore comme desséchant. Quant au dichloro-4butane, il est simplement distillé. L'orthodichlorobenzène et le chlorobenzène sont seulement dégazés puis mis sur tamis moléculaire.

1-1-2 Isopar L

L'isopar L, coupe C11-C12 d'hydrocarbure, nous a été fourni par la société CdF Chimie. Il avait été préalablement dégazé pendant deux heures puis passer sur tamis moléculaire 3A et G5.

1-1-3 Hexène 1

Après avoir été déperoxydé sur alumine basique activée Woëlm, il a été distillé sur hydrure de calcium puis conservé sous atmosphère inerte.

1-2 Les gaz

L'azote U, provenant de la société Air Liquide ou Carboxy Française, est utilisé après passage sur tamis moléculaire.

L'éthylène de grande pureté nous a été fourni par la société CdF Chimie.

1-3 Réactifs

1-3-1 Tétrachlorure de titane

TiCl₄ (Merck) a été employé dans un premier temps après distillation puis tel quel.

1-3-2 Oxychlorure de vanadium

VOCl₃ (Fluka) a été utilisé sans aucune purification préalable.

1-3-3 Butyléthylmagnésium

Le butyléthylmagnésium (Texas Alkyl), fourni par CdF Chi-

mie, a été utilisé sans purification. Il est conditionné à 20% dans l'hexane.

1-3-4 Alkylaluminium

Tous les alkylaluminiums proviennent de la société Schering. Nous avons utilisé:

- le triéthylaluminium (TEA)
- le chlorodiéthylaluminium (DECA)
- le dichloroéthylaluminium (DCEA)
- le tétraisobutyldialuminoxane (TIBAO)

- l'isoprénylaluminium (IPRA) dont la formule exacte n'est pas connue
- le diisobutyl(méthylsilanolato)aluminium (Siloxal H2)

Lors des essais pilotes, nous avons employé l'A26 alkyl, breveté par la société CdF Chimie, obtenu par la condensation du triéthylaluminium et d'un siloxalane cyclique [131].

1-4 Sel d'ammonium quaternaire

Fournis par la société Fluka, ils sont utilisés comme sel de fond pour les voltampérométries cycliques ou pour préparer l'électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻ (NBu₄Cl). Compte tenu de

leur caractère hydrophile marqué, ils sont conservés dans un dessiccateur sous vide.

2 APPAREILLAGE

2-1 La Rampe

Toutes les préparations, toutes les réactions s'effectuent à l'aide d'une rampe mixte comprenant une ligne à vide et une ligne à azote (fig.6-1)

2-2-Cellule d'électrochimie

Nous travaillons avec une cellule (fig.6-2a) qui nous permet de travailler sous azote et à température contrôlée. le porte électrode de fabrication artisanale (fig.6-2b) est adapté à l'utilisation de gaz inerte.

2-3 Polymérisation

Le montage de polymérisation à 80° est un montage de verre. Il nous permet de travailler soit sous azote, soit sous éthylène (fig.6-3); il s'agit de la reproduction d'un test mis au point à Mazingarbe.

L'agitation est réalisé à l'aide d'un agitateur magnétique qui, pour la simplicité du montage, régularise au-

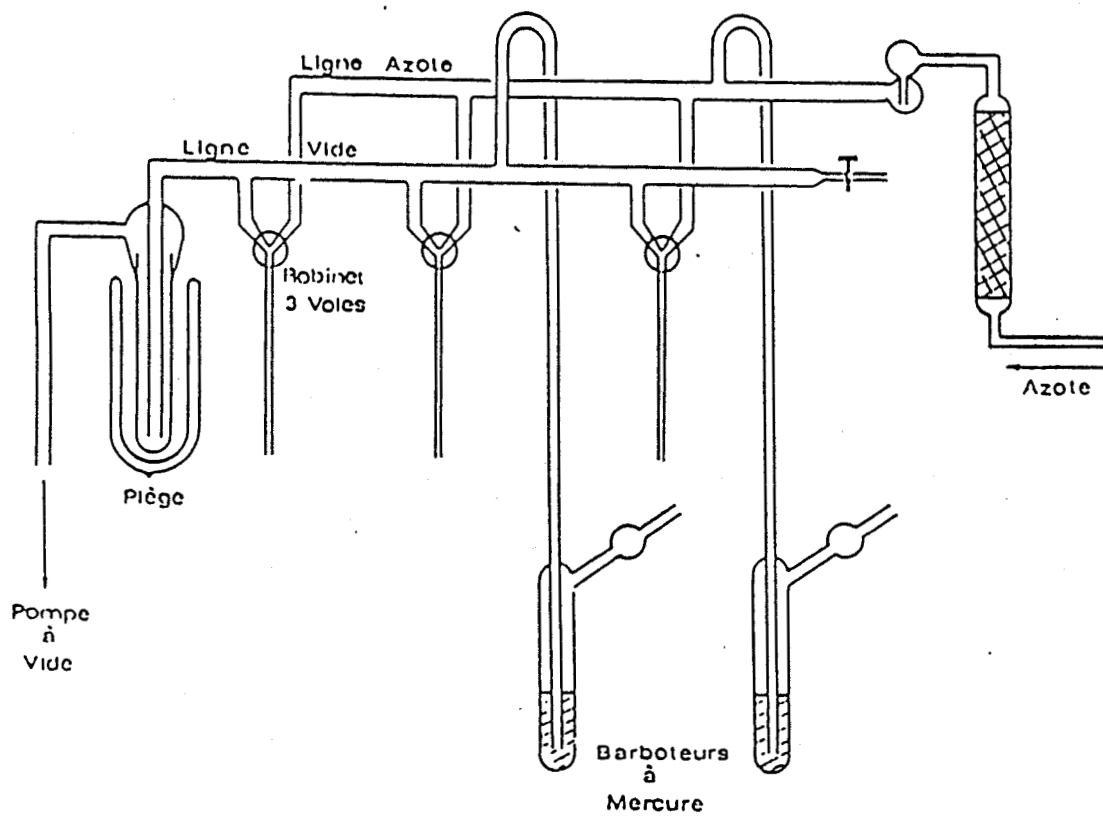


Figure 6-1 : La rampe mixte azote-vide

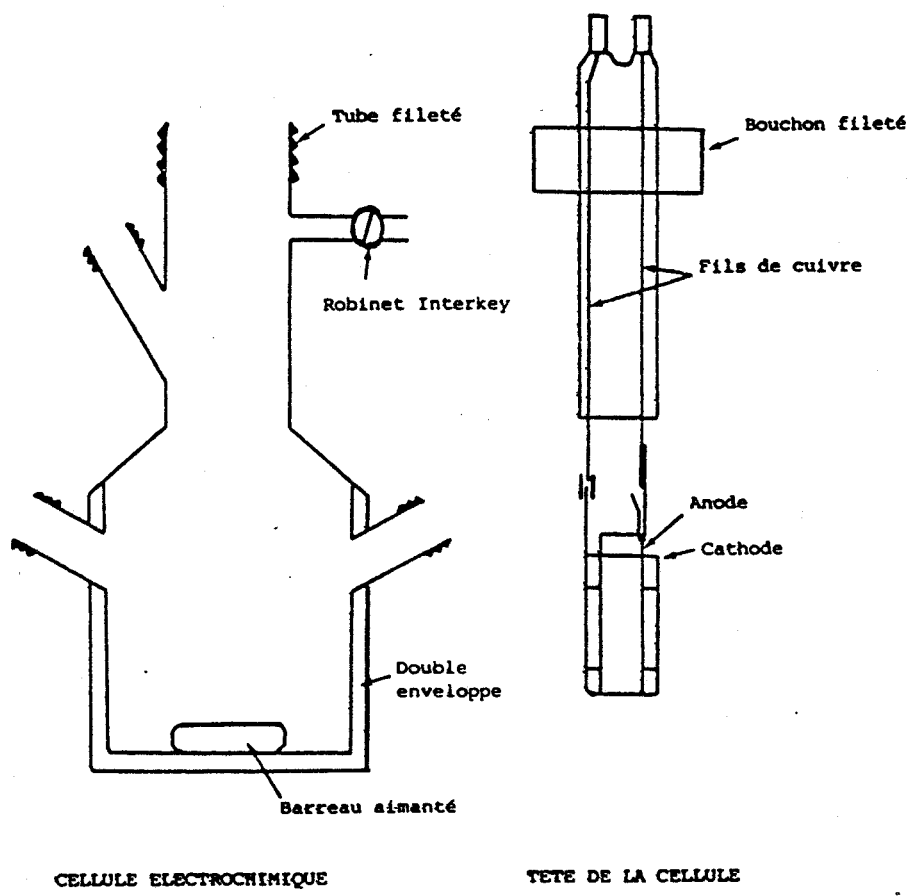


Figure 6-2 : Cellule électrochimique

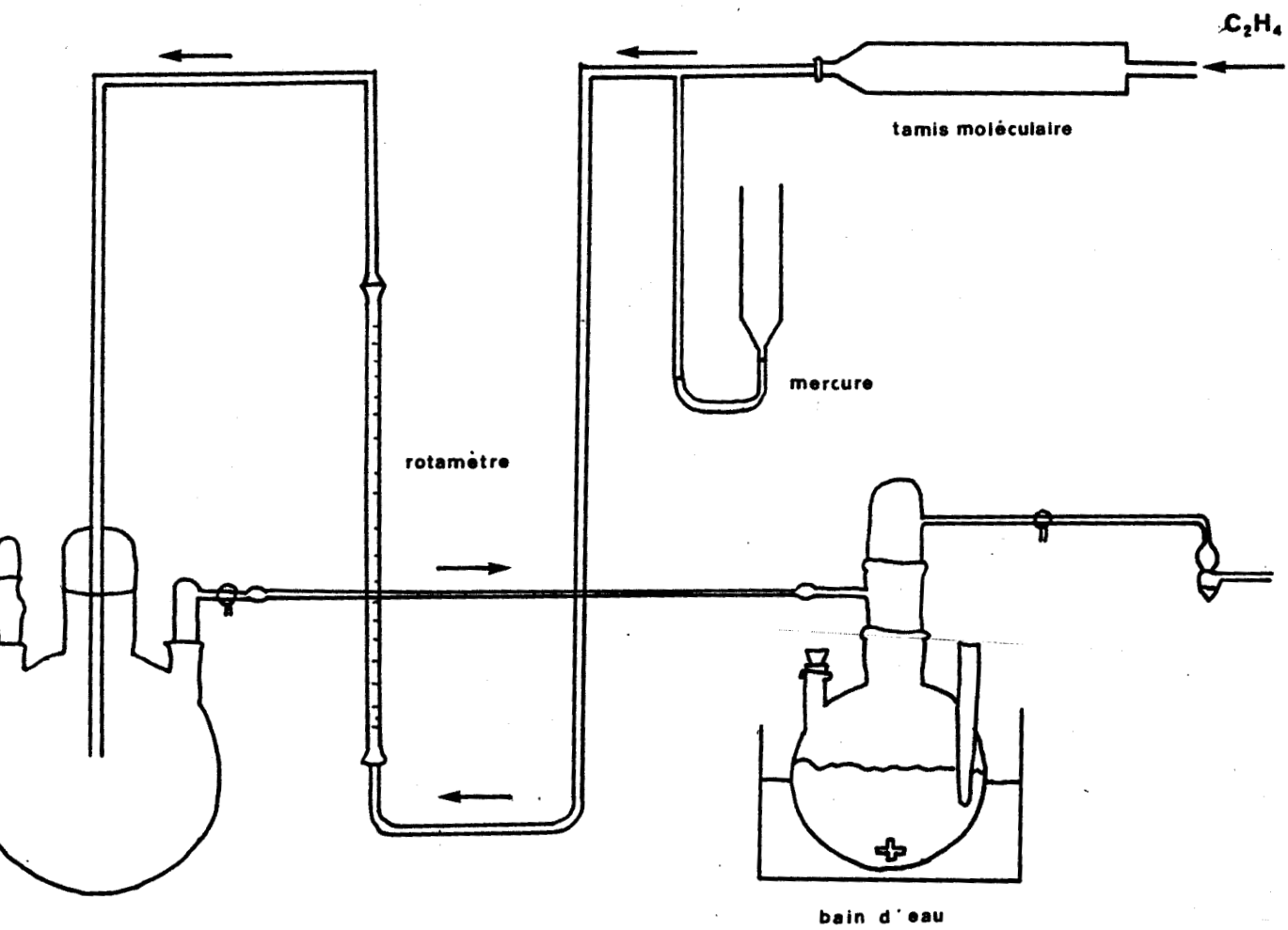


Figure 6-3 : Montage de polymérisation à 80°C

ssi la chauffe. Comme nous travaillons à 80°, un bain d'eau nous permet de mieux contrôler l'exothermie de la réaction.

2-4 Polymérisation à l'autoclave

L'appareillage (fig.6-4) comprend:

- l'autoclave
- les circuits annexes

2-4-1 L'autoclave

L'autoclave a une capacité d'un litre. Il est muni:

- d'une résistance électrique pour le chauffage du milieu réactionnel.
- d'un sas d'injection de 20 ml qui permet l'injection de la suspension catalytique.
- d'un manomètre de pression 0 à 10 bars muni, en dérivation, d'un disque de rupture 10 bars.
- d'un agitateur.
- d'un thermocouple qui a pour but de réguler la température du milieu réactionnel.
- d'une arrivée d'éthylène.
- d'une vanne de fond pour la vidange de la solution de polymères.

2-4-2 Les circuits fluides

Il y a deux circuits fluides:

- le circuit éthylène est alimenté par une bouteille contenant un éthylène d'une grande pureté. Ce circuit est muni d'une série de débitmètres qui permet de mesurer les dé-

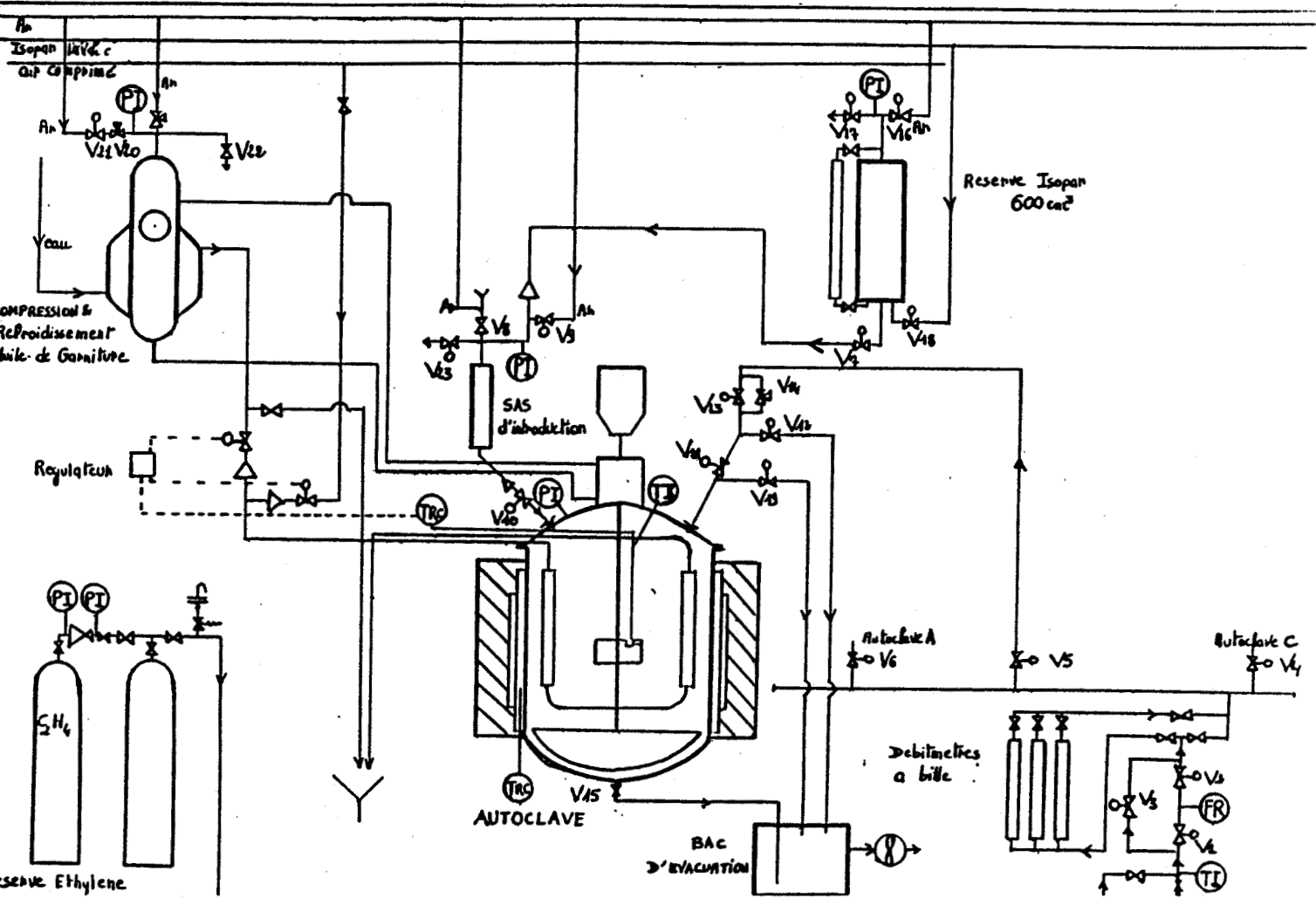


Figure 6-4 : Polymérisation à l'autoclave

bits d'éthylène pendant la réaction. (Un seul débitmètre ne peut être utilisé puisque les débits d'éthylène peuvent varier de 100 à 3000 l/h.)

- le circuit azote qui permet l'injection de la suspension catalytique par surpression. Par lui, on travaille sous gaz inerte pendant les passivations de l'autoclave.

2-5 Les pilotes

Les pilotes assurent des conditions de travail proches de celles des usines. Le domaine de température est de 200 à 280°C et le domaine de pression de 600 à 2000 bars.

2-5-1 Le pilote monozone

Constitué d'un réacteur de 0,9 litre, il ne tolère qu'une injection de catalyseur. De par sa conception, et, parce qu'il n'est muni que d'un séparateur basse pression, on ne peut pas faire des essais de destructeur.

2-5-2 Le pilote multizone

Il est constitué de deux réacteurs qui peuvent être montés soit en série soit en parallèle. Il est équipé d'un séparateur haute pression et de recycle haute pression. En polymérisation Ziegler, on travaille avec deux réacteurs en série comportant chacun trois zones réactionnelles. L'une de ces zones peut être utilisée pour la destruction du catalyseur.

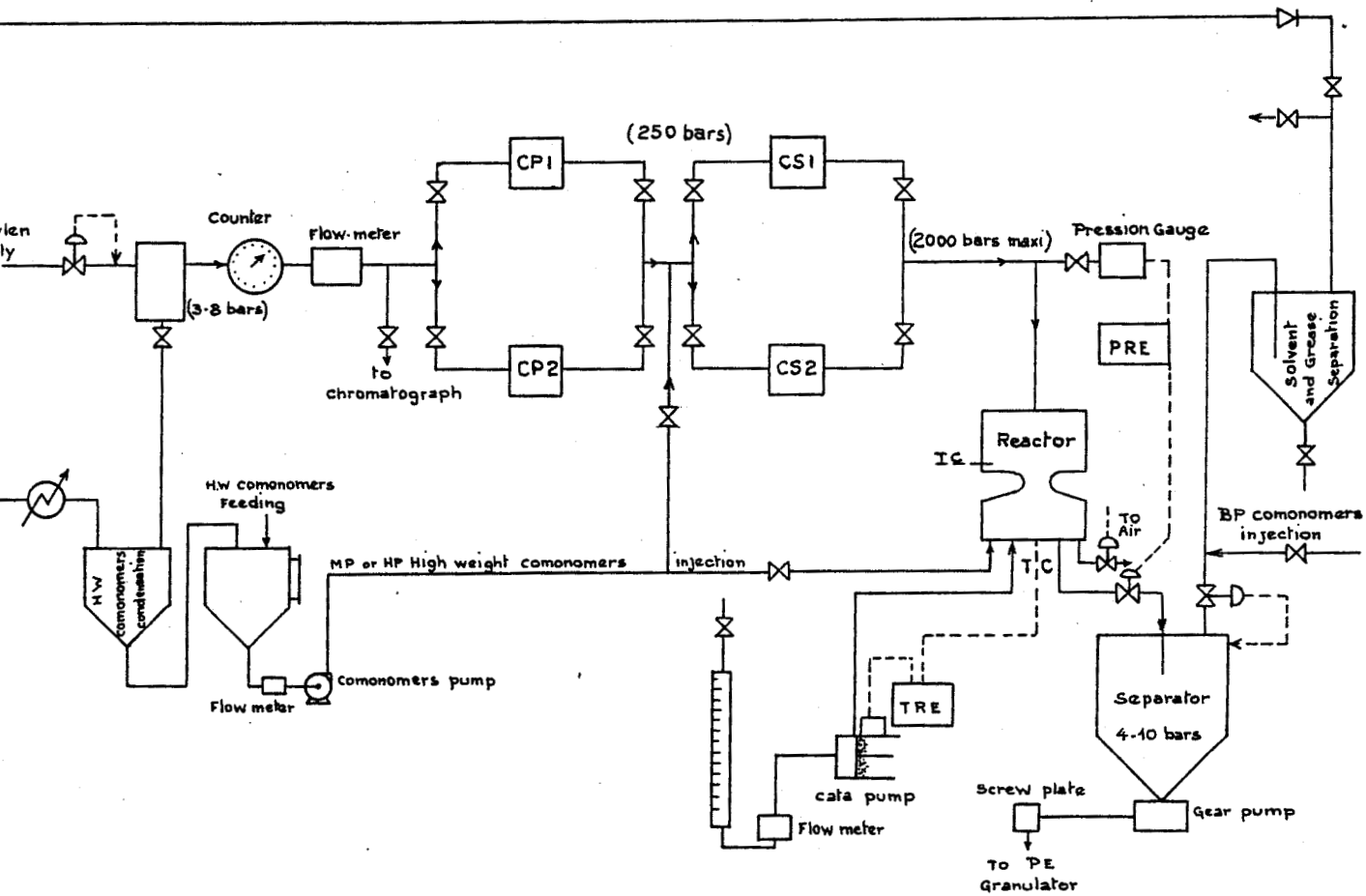


Figure 6-5 : Pilote monozone

3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3-1 Electrochimie

3-1-1 Voltampérométrie cyclique

L'étude voltampérométrie cyclique consiste à tracer les courbes $I = f(E)$ où I est l'intensité et E le potentiel de l'électrode de travail par rapport à la référence. Le courant mesuré est un courant de diffusion lorsqu'on opère en présence de sel de fond.

Le montage employé est un montage classique à trois électrodes:

- électrode de référence $Ag/AgCl/Cl^-$. L'ion chlorure est fourni par une solution de chlorure de tétrabutylamonium à 0,02 M.
- électrode de travail: un fil de platine
- électrode auxiliaire: un panier de platine.

L'appareillage utilisé est composé d'un potentiostat Tacussel PRT 200 1X muni d'un tiroir générateur de signaux rectangulaires, d'une table traçante TGM 101 et d'un millivoltmètre Tacussel Aries 20000.

Nous travaillons en présence de sel de fond (NBu_4Cl) afin que la concentration soit de 0,05 M. Avant d'introduire le chlorure du métal de transition à une concentration de 5mM, nous traçons le voltammogramme du solvant. L'étude électrochimique est alors mise en oeuvre.

3-1-2 Coulométrie à potentiel imposé

L'électrolyse à potentiel cathodique imposé est réalisée à l'aide d'un potentiostat délivrant une tension E tel que $E_{AC} = (V_A - V_C) + RI$ où V_A et V_C sont respectivement le potentiel anodique et cathodique. Le potentiel cathodique est imposé à l'aide du potentiostat.

RI est la chute ohmique qui représente la plus grande partie de la tension à appliquer.

Le montage électrique, de type classique à trois électrodes:

- électrode de référence $Ag/AgCl/Cl^-$. L'ion chlorure est fourni par une solution de chlorure de tétrabutylamonium à 0,02 M.

- électrode de travail ou cathode: panier de platine maintenu à un potentiel V_C par rapport à l'électrode de référence.

- électrode auxiliaire ou anode soluble: plaque de métal cylindrique. Dans notre cas, nous n'utilisons exclusivement que de l'aluminium. L'anode est en titane si nous oxydons le titane.

La coulométrie à potentiel imposé a été effectuée à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 200 1X, d'un millivoltmètre Aries 20000, d'un intégrateur tacussel TGGN et d'un enregistreur TI 20 G (fig.6-6a) ou d'un enregistreur TiLog 101 (fig.6-6b).

Avant chaque électroréduction, les électrodes sont soigneusement nettoyées:

- le panier de platine est décapé à l'eau régale
- l'anode en aluminium est décapée à l'acide chloridrique aqueux puis poncée.

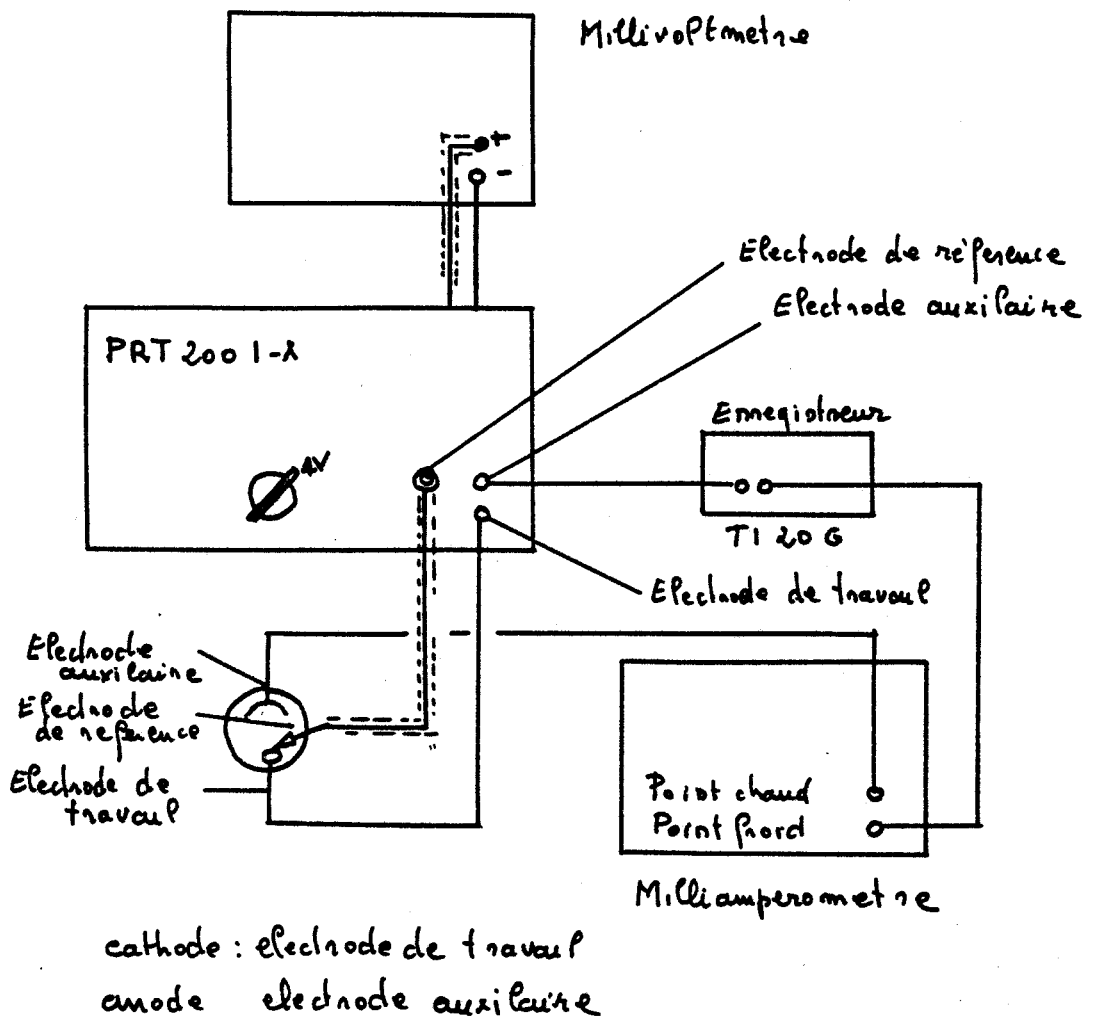


Figure 6-6-a : Montage pour une coulométrie à potentiel imposé avec un enregistreur TI 206

cathode : electrode de travail
 anode : electrode auxiliaire

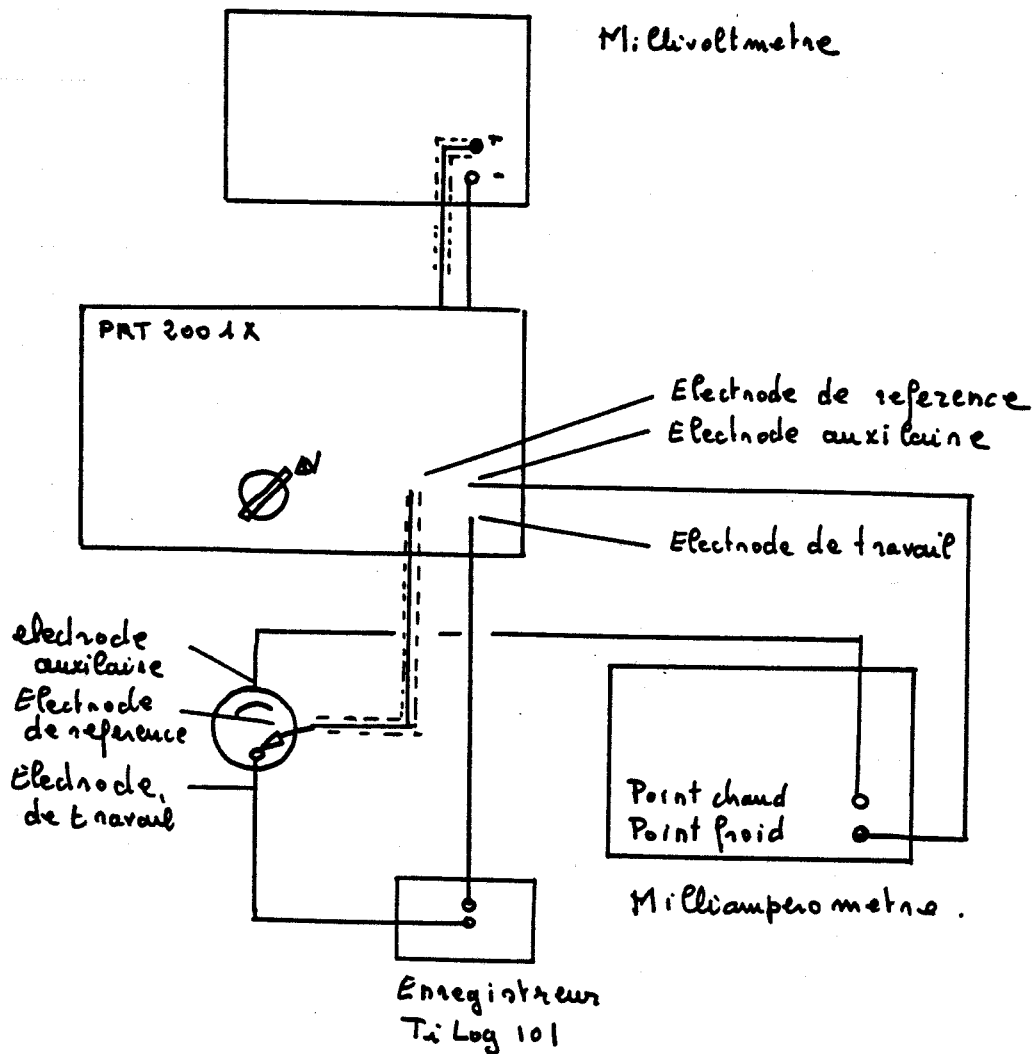


Figure 6-6-b : Montage pour une coulométrie à potentiel imposé avec un enregistreur TILOG 101

Elles sont ensuite séchées à l'étuve pendant plusieurs heures. La température, pendant l'opération, est de 100°C.

La cellule, après avoir été séchée à l'étuve, est alors assemblée puis dégazée. On introduit le solvant, le chlorure de métal de transition, l'hexène 1. On plonge les électrodes dans la solution et on met en place l'électrode de référence au voisinage de la cathode. Puis, nous appliquons le potentiel de réduction déterminé par la voltampérométrie cyclique.

La coulométrie est arrêtée quand la quantité de courant ayant traversé le circuit correspond à ce que l'on désirait obtenir. Comme nous avons pesé l'électrode avant la coulométrie, une nouvelle pesée permet de confirmer le degré de réduction.

Nous avons opéré avec 34 ml de solvant chloré et 1 ml d'hexène.

3-1-3 Réduction à potentiel réglé (fig.6-7)

Quand nous travaillons à potentiel réglé, nous délivrons une différence de potentiel entre anode et cathode. Cette technique présente l'avantage de ne nécessiter qu'un montage à deux électrodes:

- anode soluble en aluminium
- cathode: un panier de platine

La mise en oeuvre de la coulométrie est identique à celle de la coulométrie à potentiel cathodique imposé. Nous devons seulement établir une différence de potentiel entre anode et cathode. Cela ne nous permet pas de dire à priori si la réduction est sélective. Nous utilisons le même appareillage.

anode : électrode auxiliaire
cathode : électrode de travail

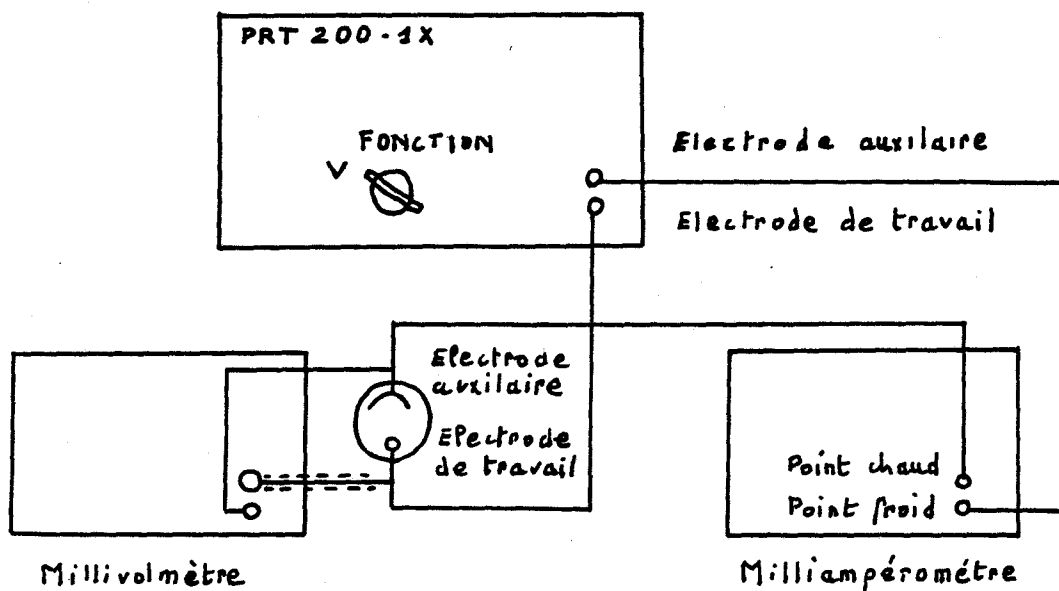


Figure 6-7 : Montage pour une coulométrie à potentiel régulé

C'est avec l'aide de cette technique que nous avons réalisé l'extrapolation de la réaction électrochimique (volume de solvant et d'hexène multiplié par six).

3-2 Polymérisation

3-2-1 Polymérisation à 80°C

Pour l'étude prospective des nouveaux catalyseurs générés par électrochimie, un test de polymérisation simple a été retenu. Mis au point à CdF Chimie Mazingarbe, il a été simplement reproduit au laboratoire de Chimie Organique Appliquée.

3-2-1-1 Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont les suivantes:

- température : 80°C
- pression : 1,1 atmosphère
- solvant : isopar L
- rapport Al/(Ti+V) : 100
- vitesse d'agitation : environ 1100 tr/min
- quantité catalyseur : 0,05 millimole

3-2-1-2 Mode opératoire

Après avoir mis sous azote notre montage, nous introduisons 700 cm³ d'isopar L en présence de 10 millimoles d'AlEt₂Cl. Cela permet d'effectuer la passivation du ballon

de polymérisation. Cette opération dure 30 minutes à 80°C. Après avoir vidangé, nous introduisons 600 cm³ d'isopar L frais. Nous portons à 80°C et nous mettons alors la quantité d'AlEt₃ nécessaire pour que le rapport Al/(Ti+V) soit de 100. Nous purgeons le montage et nous saturons le solvant d'éthylène. Puis nous injectons le catalyseur. Le temps zéro de la polymérisation correspond au début de l'agitation. La polymérisation dure une heure. Pour tuer le catalyseur en fin de réaction, nous ajoutons 20ml d'alcool tel que l'isopropanol.

Le polymère est filtré sur buchner puis lavé deux fois à l'heptane, deux fois à l'éthanol puis séché à l'étuve (100°C) pendant, au minimum, une semaine.

3-2-2 Polymérisation à 200°C - 6 atm

3-2-2-1 Mode opératoire

La réaction de polymérisation se déroule dans l'isopar L. On procède, avant tout essai, à deux passivations successives de l'autoclave. La deuxième est faite en présence de 10 millimoles de monochlorodiéthylaluminium. Après la deuxième vidange, on dégaze soigneusement l'autoclave à l'azote. Il ne doit plus sortir de vapeur par la purge. On introduit alors 600 cm³ d'isopar frais pour la polymérisation.

Après régulation à 200°C, le manomètre de l'autoclave indique 1 bar, pression partielle de l'isopar L à cette température. Après un arrêt impératif de l'agitation, on décomprime à la pression atmosphérique par la purge. On procède par petits coups de façon à ne pas entraîner de solvant. L'agitation est aussitôt remise en marche.

Un courant de quelques centaines de litres par heure d'éthylène est établi vers la purge. Puis, par inversion des vannes, il est introduit dans l'autoclave. Lorsqu'aucun débit n'est visible sur les débitmètres, on ouvre la vanne en grand.

Ensuite, on purge le sas d'introduction à l'azote par mise en pression sous 8 bars et par décompressions successives. On introduit alors 0,1 millimole de catalyseur à tester et l'activateur au rapport choisi. On complète à 10 ml avec du solvant.

On est, enfin, prêt à effectuer l'essai proprement dit:

- 1- arrêt de l'agitation.
- 2- introduction du catalyseur: mise en pression sous 8 bars, ouverture vers l'autoclave pendant une seconde environ. L'opération est renouvelée une seconde fois par sécurité.
- 3- la remise en marche de l'agitation constitue le top zéro de la polymérisation. Dès cet instant, à partir de la cinquième seconde, la lecture de la bille se fait, durant une minute, toutes les cinq secondes. L'essai est alors terminé.
- 4- l'arrivée d'éthylène est coupée, l'agitation est stoppée et le solvant de polymérisation est évacué sans tarder par la vanne de fond vers le bac de vidange. Un balayage d'azote est ensuite établi pour chasser les vapeurs.
- 5- on introduit 600 ml d'isopar frais. On le laisse sous agitation 45 minutes. Cela permet une bonne dissolution du polyéthylène restant .
- 6- si l'on veut pratiquer un second essai, il suffira alors de rincer avec du monochlorodiéthylaluminium.

3-2-2-3 Expression des résultats

Comme nous l'avons vu, la cinétique de la polymérisation



Ziegler-Natta est loin d'être simple. En effet, nous avons à faire, dans de nombreux cas, à une catalyse hétérogène. De plus de nombreuses réactions parallèles ont lieu simultanément.

Pour l'approche des grandeurs cinétiques à l'aide de l'autoclave de laboratoire, nous ne tiendrons compte que de la vitesse de polymérisation de l'éthylène. Nous garderons aussi la désactivation thermique ainsi que celle due à l'activateur.

Les différentes valeurs accessibles sont:

- k_p = constante de vitesse de polymérisation initiale exprimée en $l.M^{-1}.s^{-1}$ et calculée d'après le débit d'éthylène extrapolé au temps zéro.
- k_d = constante de vitesse de désactivation du catalyseur résultant à la fois de la température et de l'alkylaluminium. Elle est exprimée en s^{-1} et se calcule en traçant la tangente à la courbe débit d'éthylène en fonction du temps à 20 secondes.
- k_{d2} = constante de vitesse de désactivation du 2^{ème} ordre exprimée en $l.M^{-1}.s^{-1}$.
- PE = rendement en polymère exprimé en grammes rapporté à une millimole de (Ti+V), par mole et par litre d'éthylène et pendant une minute de polymérisation.
- δT exothermie lors de la polymérisation.

Toutes ces valeurs sont calculées à l'aide d'un programme sur HP 1000. Le service catalyse et le service informatique de Mazingarbe ont aussi mis au point un système d'acquisition et traitement de données qui automatise complètement le test de polymérisation.

4 ANALYSE

4-1 Dosage

Lors de première étape de synthèse du catalyseur, des pertes de titane, dues au dépôt qui se forme sur l'anode et la cathode, se produisent. Nous avons été amenés à doser nos suspensions pour connaître la concentration du titane.

4-1-1 Dosage par absorption atomique

Les dosages par absorption atomique ont été faits par le service analyse du centre de recherche Nord de CdF Chimie. Cette technique nécessite une minéralisation des éléments à mesure. En général, celle-ci, pour les suspension de catalyseurs, se fait à froid. Or, pour notre système, une attaque à froid n'est pas suffisante car une partie du titane à doser reste dans la phase organique. Il faut donc une attaque à chaud par H_2SO_4 . La détermination de la teneur en élément à doser se fait à l'aide de solutions étalons. Il faut que l'intensité du photon émis soit proportionnelle à la concentration. Si ce n'est pas le cas, une nouvelle dilution est nécessaire.

Le dosage des résidus catalytiques dans le polyéthylène se fait par cette méthode après calcination de celui-ci.

4-1-2 Dosage par oxydation

Le dosage, par oxydoréduction permet de connaître la con-

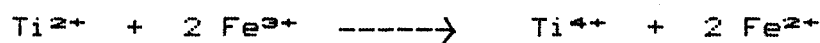
concentration en titane ainsi que le degré d'oxydation. Autre avantage, il nous donne le pourcentage de titane dans les différents degrés d'oxydation. Plusieurs mesures sont nécessaires pour déterminer les différents pourcentages [108,109].

4-1-2-1 Dosage de [Ti²⁺] + [Ti³⁺]

Dans un ballon de 250 ml sous azote, nous introduisons 25 ml d'une solution à 2 M d'HCl préparée dans de l'eau distillée dégazée. La présence d'oxygène absorbé dans l'eau vient perturber le dosage. Puis, nous ajoutons 5 ml de suspension à doser. Nous mettons à agiter pendant 15 minutes. Durant l'agitation, le titane II est oxydé en titane III par les protons.

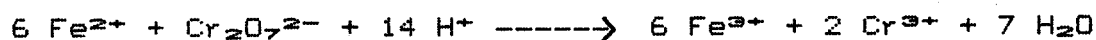


Nous introduisons ensuite 25 ml d'une solution de Fe³⁺ 0,2 N. Nous mettons en agitation pendant 15 minutes. Le titane III est alors oxydé en titane IV par le fer III.



Il nous reste donc à doser le fer II par le dichromate de potassium pour connaître la concentration par retour de [Ti²⁺] + [Ti³⁺].

Pour cela, nous ajoutons dans le ballon 200 ml d'eau distillée dégazée, 10 ml H₂SO₄ 1 M, 5ml H₃PO₄ concentré et 1 ml de diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2% (coloration vert pâle). Nous dosons ensuite par le bicromate de potassium jusqu'à l'apparition de la coloration violette. Nous avons:

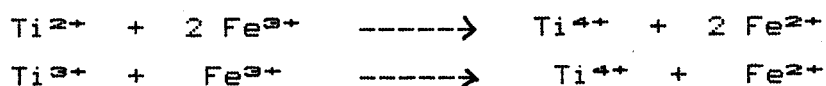


La concentration du $[\text{Ti}^{3+}] + [\text{Ti}^{2+}]$ est obtenue par la formule:

$$[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] = \frac{0,03 \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{5} \text{ mM}$$

4-1-2-2 Dosage de $2[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}]$

Pour effectuer ce dosage nous devons éviter, l'oxydation du titane II par un proton. Pour cela, nous mettons les 5 ml de suspension à doser en contact avec la solution de fer III. Nous avons donc les réactions suivantes:



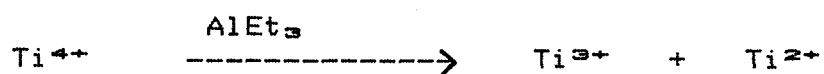
Par la même méthode que précédemment, nous dosons le fer II avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Nous obtenons:

$$2[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] = \frac{0,03 \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{5} \text{ mM}$$

4-1-2-3 Dosage de $[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] + [\text{Ti}^{4+}]$

Avec les deux méthodes précédentes, nous ne dosons pas le titane IV. Pour connaître la concentration totale en titane, il est donc nécessaire de mesurer le titane IV.

Pour cela, nous attaquons 5ml de suspension catalytique par AlEt_3 . Le rapport titane sur aluminium doit être de six. Nous avons donc:



Il ne reste donc en suspension que du titane II et du titane III. Nous la dosons suivant la méthode $[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}]$. Cela nous donne:

$$[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] + [\text{Ti}^{4+}] = \frac{0,03 \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{5} \text{ mM}$$

4-1-2-4 Expression des résultats

Pour connaître les différents pourcentages, il ne reste plus qu'à résoudre un système de trois équations à trois inconnues:

$$\begin{aligned} [\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] &= A \\ 2[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] &= B \\ [\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] + [\text{Ti}^{4+}] &= C \end{aligned}$$

4-2 Analyse des polymères

Toutes les analyses effectuées sur les polymères ont été faites par les différentes équipes du service analyse ou le service de caractérisation des matériaux de Mazingarbe.

4-2-1 Masse volumique et indice de fluidité

La masse volumique est déterminé après fabrication d'une plaque de polyéthylène absente de défaut (bulle d'air par exemple).

L'indice de fluidité est la quantité de polymère qui s'écoule à travers une filière à 190°C sous l'effet d'un poids de 2,16 Kg.

4-2-2 Infrarouge

Les analyses infrarouges sont effectuées sur Perking Elmer Dispersif 221. Elles permettent de connaître le nombre de branches méthyl, éthyl pour mille carbones.

4-2-3 G.P.C. (chromatographie sur gel perméable)

La G.P.C. met en évidence la répartition moléculaire de notre polymère. Nous accédons aux grandeurs suivantes:

- masse moléculaire moyenne en nombre (fonction de la distribution numérale)

$$M_N = \frac{W_1}{W_1/N_1} \quad \text{avec } W_1 = N_1 \cdot M_1$$

N_1 macromolécules de masse moléculaire M_1 .

- masse moléculaire moyenne en poids (fonction de la distribution pondérale).

$$M_w = \frac{N_1 \cdot M_1^2}{N_1 \cdot M_1}$$

-moyenne géométrique:

$$\log M_g = W_1 \cdot \log M_1$$

$$- M_z = \frac{N_1 \cdot M_1^3}{N_1 \cdot M_1^2}$$

$$- \frac{M_w}{M_n} = \text{indice de polydispersité.}$$

- B = pourcentage de masse moléculaire à 5000

Ces analyses sont effectuées sur Waters C.P.G. 150C.

4-3 R.M.N.

La spectrométrie de résonance nucléaire a été utilisée pour caractériser les alkylaluminiques formés par électrochimie. Les spectres ont été tirés par Mr Strub sur Brucker 360 à Mazingarbe ou Mme Meliet sur Brucker WP 80 à l'université de Lille I.

4-4 R.P.E.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été tirés sur de l'université de Lille I.

4-5 Analyse RX

Le service analyse de Mazingarbe a effectué les analyses RX des poudres sur diffractomètre Siemens type Ω commandé par Daco MP (CuK, 30 KV, 24 mA).

5 PREPARATION DES

CATALYSEURS

5-1 Préparation d'une suspension à partir d'un catalyseur cobroyé

Nous disposons de poudre $TiCl_3$ d'un côté et d'une solution d'alkylaluminium de l'autre. Nous préparons une suspension catalytique afin que la concentration en titane + vanadium soit de 77 millimoles par litre.

Après avoir mis quelques grammes de poudre en suspension, nous procédons à une alkylation. Des sites de polymérisation sont ainsi créés. Cette alkylation est telle que le rapport $Al/(Ti+V)$ est de 0,25. Nous mettons en suspension pendant 30 minutes. Puis, nous effectuons une prépolymérisation à l'hexène 1. Cela augmente la stabilité de la suspension et provoque la dislocation d'un certain nombre de cristallites. Le rapport hexène 1/(Ti+V) est de 2. La suspension, agitée toute la nuit, devient utilisable pour la polymérisation de l'éthylène. Et l'on procède à une nouvelle alkylation avant la polymérisation ($Al/(Ti+V)=100$ pour le test à $80^\circ C$; $Al/(Ti+V)=1$ pour le test à $200^\circ C$).

5-2 Préparation du système électrochimique

La préparation du système électrochimique comporte trois étapes:

- 1^{re} étape: électroréduction de $TiCl_4$ à potentiel régulé ($E_{Ac} = 70$ V) dans les conditions suivantes:

$[TiCl_4] = 286$ mM

Hexène 1 $[C_6H_{12}]/[Ti] = 0,8$

Dichloro-1-2éthane $[C_2H_4Cl_2]/[Ti] = 40$

Après cette opération, nous dosons le titane par oxydoréduction.

- 2^{me} étape: introduction de butyléthylmagnésium pour obtenir $[Mg]/[Ti]_{théorique} = 6$. En réalité, si l'on tient compte des pertes, nous avons $[Mg]/[Ti] = 8$.

L'introduction se fait goutte à goutte car elle est exothermique. Le retour à la température ambiante, nous permet d'aborder la dernière phase de préparation.

- 3^{me} étape: introduction de $VOCl_3$ afin que $[V]/[Ti] = 1$. Nous utilisons les données de l'analyse pour ajuster ce rapport.

Un vieillissement d'une dizaine de jours est nécessaire pour enregistrer les meilleurs résultats.

5-3 Préparation du système chimique

Sa préparation demande 3 étapes. Par rapport à la précédente, seule la 1^{re} opération diffère:

- 1^{re} étape: réduction de $TiCl_4$ dans le dichloro-1-2éthane par $AlEtCl_2$. Les conditions sont les suivantes:

$[TiCl_4] = 286$ mM

Hexène 1 $[C_6H_{12}]/[Ti] = 0,8$

$$[Al]/[Ti] = 6$$

$$[C_2H_4Cl_2]/[Ti] = 40$$

- 2^{ème} étape: introduction du BEM pour que $[Mg]/[Ti]=6$ (introduction exothermique).

- 3^{ème} étape: introduction du $VOCl_3$ pour que $[V]/[Ti]=1$

5-4 Alkylaluminium par voie électrochimique

Pour la caractérisation de l'alkylaluminium, nous avons été amené à préparer celui-ci en absence de titane. Le mode opératoire de Mottus et Ort [80] a été légèrement modifié. Nous préparons une solution de trichlorure d'aluminium sublimée à 28,6 mM dans un solvant chloré en présence de 28,6 mM d'eau. La mise en solution nécessite une agitation pendant une nuit. Et nous obtenons:

- une solution jaune clair avec le dichlorométhane
- une solution violette avec le dichloro-1-éthane
- une solution violette avec le dichloro-1-éthane et le dichlorométhane
- une solution orange avec le dichloro-4butane

Cette suspension est alors électroréduite à potentiel régulé. Pour synthétiser une certaine quantité d'alkyl en présence de dichlorométhane, nous devons augmenter le potentiel entre anode et cathode. Par contre, avec le dichloro-1-éthane et le dichloro-4butane, nous devons surveiller attentivement la réaction afin qu'elle ne s'emballé pas. En effet, ces deux électroréductions nécessitent un potentiel régulé faible.

CONCLUSION GENERALE

La réduction de $TiCl_4$ à potentiel imposé a permis de synthétiser un système catalytique de grande activité. Dans l'avenir, ce système pourrait supplanter les catalyseurs actuels pour la synthèse de polymères dit de "spécialité": fabrication de polyéthylène de très basse densité ou copolymère éthylène-comonomère lourd.

Pour nous permettre le développement de ce catalyseur, une étude de génie électrochimique est indispensable pour préparer une cellule pilote permettant de synthétiser des quantités importantes de catalyseur en vue d'une optimisation de celui-ci.

La transposition chimique de ce système donne un catalyseur de haute activité qui présente l'avantage d'une préparation simplifiée. La synthèse d'une grosse quantité en vue d'essais industriels est donc possible sans grande difficulté.

Une meilleure connaissance de ce système complexe pourrait permettre d'orienter les recherches vers l'électroréduction d'autres constituants ou l'utilisation d'autres additifs pour rendre plus compétitif le système catalytique au niveau de l'activité ou au niveau de la qualité des polymères eux-même.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : K.ZIEGLER, E. HOLTZKAMP, H.BREIL and H.MARTIN
Angew. Chem. 1955, 67, 54
- [2] : G NATTA, I. PASQUON and A. ZAMBELLI
J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 1488
- [3] : J. BOOR
Macromol. Rev. 1967, 2, 115
- [4] : A. TAKAHASKI, S. KAMBARA
J. Polym. Sci. B.3, 1965, 279
- [5] : a) P-W. JOLLY, G WILKE
The Organic Chemistry of Nickel 2, 1
Académic Press 1975
b) B. BOGDANOVIC
Adv. Organométal. Chem 17
Académic Press
- [6] : a) U.S. Pat 2 943 125
b) U.S. Pat 3 969 429
- [7] : L.L. BOHM
Polymer, 1978? 19, 545
- [8] : D.G.H. BALLARD
Adv. Catal, 1973, 23, 263
- [9] : R.R. SCHNOCK, G.W. PARSHALL
Chem. Rev. 1976, 76, 243
- [10] : G.P. PEZ, J.N. ARMOR
Adv. Organométal Chem 1981, 19, 1
- [11] : K. SOGA, T. SHIONO and Y. DOI
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1984, 840

- [12] : a) P. COSSEE
Tetrahedron Lett, 1960, 12, 12
b) E.J. ARLMAN and P. COSSEE
J. Catal. 1964, 3, 80
- [13] : L.A.M. RODRIGUEZ and H.w. VAN LOOY
J. Polyn Sci A-1, 1966, 4, 1951
- [14] : a) K.J. IVIN, J.J. RODNEY and C.D. STEWART
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 603
b) K.J. IVIN, J.J. RODNEY, C.D. STEWART
M.L.H. GREEN and R. MAHTAB
J; Chem. Soc, Chem. Commun, 1978, 604
c) M.L.H. GREEN
Pure Appl. Chem, 1978, 30, 27
- [15] : a) J.D. FELLMAN, G.A. RUPPRECHT and R.R. SCHROCK
J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 5099
b) R.J. Mc KINNEY
J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1980, 490
- [16] : P.L. WTSON
J. Am. Chem, Soc. 1982, 104, 337
- [17] : H.W. TURNER and R.R. SCHROCK
J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4942
- [18] : L. CLAWSON, J. SOTO, S.L. BUCHWALD, M.L. STEIGERWARLD
and R.H. GRUBBS
J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3377
- [19] : F.J. KAROL
Catal. Rev. Sci. Eng. 1984, 26(3-4), 557
- [20] : J. MURRAY, M.J. SHARP and J.A. HOCKEY
J. Catal. 1970, 18, 52
- [21] : U. GIANNINI, E. ALBIZZATI, S. PARODI, P.PIRONOLI
a) U.S. Pat 4 124 532 (1978)
b) U.S. Pat 4 174 429 (1979)
- [22] : P. SOBOTA, J. ULKO and T. LIS
J. Chem. Soc. Dalton trans, 1984, 2077
- [23] : Z.W. WILCHINSKY, R.W. LOONEY and E.G.M. TORNGUIST
J. Catal. 1973, 28, 351

- [24] : M. FUTURA
J. Polym. Sci. Polym. Phys Ed, 1981, 19, 135
- [25] : J.P. BONNELLE and L. GENGEMBRE
Rapports de laboratoire ERA 458 à l'usage de CdF
Chimie
- [26] : D. SIEW HEW SAM
Thèse de l'université de Compeigne (1986)
- [27] : M. BOTTRILL, P.D. GAVENS, J.W. KELLAND and
J. Mc MEEKING
Comprehensive Organometallic Chemistry, 1982, 3,
475. (Pergamon Press)
- [28] : Eur. PAT O 032 339
- [29] : D.G. BAUCHER, I.W. PARSONS and R.N. HAWARD
Makromol. Chem. 1974, 175, 3461
- [30] : A.D. CAUNT, J.A. LICCHELLI, I.W. PARSONS, R.N. HAWARD
and M.R.Y. AL-HILLO
Polymer, 1983, 24, 121
- [31] : A.GRECO, G. PEROGO, M. CESARI and S.CESCA
J. Appl. Polym. Sci, 1979, 23, 1319
- [32] : A. GRECO, G. BERTOLINI, M. BRUZZONE and S. SESCA
J. Appl. Polym. Sci, 1979, 23, 1333
- [33] : I.L. DUBNIKOVA and I.N. MESHKOVA
Vysokomol. soyed, 1977, A19 : N°5, 1101
- [34] : G. BIER, A. GUMBOLAT and G. SCHLEITZER
Makromol. Chem, 1962, 58, 43
- [35] : Y. OBLUI, M. UKHNYAT and M. NOVAKOVSKA
Polymer. Sci. U.S.S.R. 1965, 7, N°5, 1040
- [36] : E. JUNHGAUS, A. GUMBOLDT and G. BIER
Makromol. Chem, 1962, 58, 18
- [37] : E. GIANNETTI, R. MAZZOCHI, E. ALBIZZATI, T. FIONATI
and F. MILANI
Makromol. Chem, 1984, 185, 2133
- [38] : A. GUMBOLDT, J. HELBERG and G. SCHLEITZER
Makromol. Chem, 1966, 101, 229

- [39] : B.A. ZHUBANOV, S.A. BELEHOV, M.V. FAVORSKAYA
and N.D. ZAVOROHIM
4th International Symposium on homogeneous Catalysis
Leningrad (USSR) 1984, 24-28 / 09, Abstracts, 3,
P8-35
- [40] : G.P. BELANOV, L.I. VYHINSKAYA, M.R. LEONOV,
V.V. DROBOTENKO and V.A. IL'YUSTIENKO
4th International Symposium of homogeneous Catalysis
Leningrad (USSR), 1984, 24-28 / 09, Abstracts, 3,
P8-12
- [41] : A.D. POMOGAILO, Y.N. KOLESNIKOV, S.S. SHISHLOV,
A.G. SOKOLOVC, V.S. OSKIN, D.A., KRITSKAYA,
A.N. PONOMAREV and F;S; D'YACHKOVSKI
International Polymer Science and Technology. 1978
5, N°3, T6-T8
- [42] : R.F. JORDAN, C.S. BAJGUR, R; WILLETT and B. SCOTT
J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 7410
- [43] : P.L. WATSON and G;W. PARSHALL
Acc. Chem. Res, 1985, 18, 51
- [44] : M.E. THOMPSON and J.E. BERCAW
Pure Appl. Chem, 1984, 56, 1
- [45] : G. JESKE, H. LAUKE, H. MAUERMANN, P.N. SWEPTSON
H. SCHUMAN and T.J. MARKS
J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 8091
- [46] : H. MAUERMANN, P.N. SWEPTSON and T.J. MARKS
Organometallics, 1985, 4, 200
- [47] : K. SOGA, T. SAND and R. OHNISHI
Polym. Bull. 1981, 4, 157
- [48] : K. SOGA, S.I. CHEN and R. OHNISHI
Polym. Bull. 1983, 10, 168
- [49] : L.T. FINGENOVA, V.A. ZAKHAROV, A.M. BUNIYAT-ZADE
G.D. BUKOTOV and T.K. FLAKSANOV
Polymer. Sci. U.SSR, 1980, 22, 448

- [50] : G.J. MARIO and P.J. MONNET
Revue générale de Caoutchouc et Plastiques. 1971,
48, N°10, 1071
- [51] : E.W. DUCK, D. GRANT, J.R. HORDER, D.K. SENKINS,
A.E. MARLON, S.R. WALLIS, A.G. DOUGHTY, J.M. MARANDON
and SKING
Europ. Polym. J, 1974, 10, 481
- [52] : S. CUCINELLA, A de CHIRICO and A. MAZZEI
Europ. Polym. J. 1976, 12, 65
- [53] : W. WIECHER and J. WITTE
J. Appl. Polym. Sci. 1981, 26, 2503
- [54] : G. CAUQUIS
Actualité Chimique, 1982, NOV, 13
- [55] : A. TALLEC
Electrochimie Organique. 1980 (Masson)
- [56] : J. CHAUSSARD
Actualité Chimique, 1985, JU-JUL, 55
- [57] : J. CHAUSSARD
Actualité Chimique, 1985, NOV, 29
- [58] : T. SIMONET
Actualité Chimique, 1985, NOV, 19
- [59] : H. LEHMKUHL
Synthesis, 1973, 5, 377
- [60] : D. de MAUTAUZON, R. POILBLANC, P. LEMIONE and M. GROS
Electrochimica Acta, 1978, 23, 1247
- [61] : J. PERICHON
Actualité Chimique, 1982, NOV, 25
- [62] : M. TROUPEL, Y. ROLLIN, S. SIBILE, J.F. FAUVARQUE and
J. PERICHON
J. Chem. Research, 1980 (S) 24; (S) 147; S(268)
- [63] : M. TROUPEL, Y. ROLLIN, S. SIBILE, J.F. FAUVARQUE and
J. PERICHON
J. Organometallic Chem, 1980, 202, 435
- [64] : M. TROUPEL, Y. ROLLIN, J.F. FAUVARQUE and J. PERICHON
Nouv. J. Chim. 1981, 5, 621

- [65] : H. LEHMKUHL, W. LEUCHTE
J. Organometallic Chem, 1970, 23, C30
- [66] : D. HUCHETTE, B. THERY and F. PETIT
J. Mol. Cat. 1978, 4, 433
- [67] : D. HUCHETTE and F. PETIT
U.S Pat 4 238 301 (1981)
- [68] : A. MORTREUX, J.C. BAVEY and F. PETIT
Nouv. J. Chim. 1980, 4, N°11, 671
- [69] : Y. SIBILLE, J. COULOMBIER, J. PERICHON, J.M. FUCHS,
A. MORTEUX and F. PETIT
J. Mol. Cat. 1985, 32, 239
- [70] : M. GILET, A. MORTREUX, J.C. FOLEST and F. PETIT
J. Chem. Soc. Chem. Comm, 1979, 521
- [71] : M. GILET, A. MORTREUX, J.C. FOLEST, F. PETIT
J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 3876
- [72] : C. WACHER
Thèse Université des Sciences et Techniques de
Lille (1981)
- [73] : S. MUTEZ
Thèse Université des Sciences et Techniques de
Lille (1986)
- [74] : G. SILVESTRI, G. GAMBINO, G. FILARDO
Adv. Polym. Sci. 1981, 38, 29
- [75] : J.F. FAUVARQUE, C. CHEVROT, A. JUTAND, M. FRANCOIS
and J. PERICHON
J. Organometal. Chem. 1984, 264, 273
- [76] : D. VANHOYE
Thèse Université des Sciences et Techniques de
Lille (1987)
- [77] : F. PETIT
Bull. Soc. Chim. 1985, 203
- [78] : A. MORTREUX and F. PETIT
Applied Catalysis 1986, 24, 1
- [79] : J.R. CHADWICK and E. KINSELLA
J. Organometal. Chem. 1965, 4, 334

- [1112] : M. FISHWICK, C.A. SMITH and M.G.H. WALLBRIDGE
Organometal. Chem. 1970, 21, P9
- [1113] : O. YAMAMOTO, K. HAYAMIZA and M. YANAGISAWA
J. Organometal. Chem. 1974, 74, N°1, 17
- [1114] : T. TAKESHITA and W.E. FRANKLE
Tetrahedron Letters, 1968, 56, 5913
- [1115] : G.A. OLAH, G.K.S. PRAKASH, G. LIANG, K.L. HENOLD
and G.B. HAIGH
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, 1977, 74, 24, 5217
- [1116] : R. BENN and A. RUFINSKA
Angew. Chem. Int. Ed. Eng, 1986, 25, 861
- [1117] : R. BENN, A. RUFINSKA, H. LEHMKUHL, E. JANSSEN
and C. KRÜGER
Angew. Chem. Int. Ed. Eng, 1980, 22, N°10, 779
- [1118] : H.H; KARSCH, A. APPELT, F. H. KÖHLER and G. MÜLLER
Organometallics, 1985, 4, 231
- [1119] : K. HATADA and H. YUKI
Tetrahedron Letters, 1968, 2, 213
- [120] : S. BAGES
Thèse en cours
- [121] : G.R. HOFF and C.H. BRUBAKER JR
Inorg. Chem, 1971, 10, N°9, 2063
- [122] : K. MACH, H. ANTROPIUSOVO and J. POLACEK
J. Organometal. Chem, 1980, 194, 285
- [123] : K. MATSUZAKI and T. YASUKAWA
J. Organometal. Chem, 1967, 10, P9
- [124] : D. SLOTFELDT-ELLINGSEN, I.M. DAHL and O.H. ELLESTAD
J. Mol. Catal, 1980, 9, 423
- [125] : I.M. DAHL, S. HALVORSEN, D. SLOTFELDT-ELLINGSEN
J. Mol. Catal, 1986, 35, 55
- [126] : O.H. ELLESTAD
J. Mol. Catal, 1985, 33, 289
- [127] : Y. DOI, K. SOGA, M. MURATA, E. SUZAKI, Y. ONO
and T. KEI
Polym. Comm, 1983, 24, 244

- [80] : E.H. MOTTUS and M.O. ORT
J. Electrochem. Soc. 1970, 117, 885
- [81] : H. LEHMKUHL and R. SCHAFER
Tetrahedron Letters, 1966, 21, 2315
- [82] : E.H. MOTTUS and M.O. ORT
U.S. Pat 3 516 978 (1970)
- [83] : E.H. MOTTUS and M.O. ORT
Electrochem. Soc. Meeting, 1973, 73, Abstr. 186
- [84] : M.O. ORT and al
U.S. Pat 3 546 083 (1970)
- [85] : E.H. MOTTUS and M.O. ORT
U.S. Pat 3 787 383 (1974)
- [86] : G. FILARDO, M. GUAINAZZI
J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1974, 679
- [87] : M. GUAINAZZI, G. FILARDO, G. SILVESRTRI, S. GAMBINO
and R. ERCOLI
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1973, 138
- [88] : R. ERCOLI and al
FR 2 189 428 21 (1973)
- [89] : R. ERCOLI and AL
Ger Offen 2 326 860 (1973)
- [90] : S. BIALLOZOR and A. LISOWSKA
Electrochimica Acta, 1980, 25, 1209
- [91] : A. LISOWSKA and S. BIALLOZOR
Electrochimica Acta, 1982, 27, N°1, 105
- [92] : K.W. FUNG, G. MAMANTOV
J. Electroanal. Chem, 1972, 35, 27
- [93] : H. LINGA, Z. STOJEK and R.A. OSTERYOUNG
J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 3754
- [94] : C.K. MANN
Electroanal. Chem, 1969, 3, 57
- [95] : J. LOSADA and M. MORAN
J. Organometal. Chem. 1984, 276, 13
- [96] : R.N. HAWARD, A.N. ROPER and I.W. PARSONS
Polymer, 1973, 14, 365

- [971] : D.G. BOUCHER, R.N. HAWARD and I.W. PARSONS
Makromol. Chem. 1974, 175, 3461
- [981] : K. GARDNER, I.W. PARSONS and R.N. HAWARD
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn, 1978, 16, 1983
- [991] : L.L. BOHM
Polymer, 1978, 19, 553
- [1001] : J.A. LICCHELLI, R.N. HAWARD, I.W. PARSONS
and A.D. CAUN
Polymer, 1981, 22, 1558
- [1011] : Stamicarbon N.V.
Belg. Pat 751 315 (1969)
- [1021] : Shell International Research
a) Germ. Pat 2 003 075 (1970)
b) Br. Pat 1 299 862 (1970)
c) Belg. Pat 776 301 (1970)
- [1031] : K. SOGA, M. OHTAKE, R. OHNISHI and Y. DOI
Makromol. Chem. 1985, 186, 1129
- [1041] : B. LEPREVOST
Mémoire fin d'étude ENSCL (1987)
- [1051] : C. NEEL
Mémoire fin d'étude ENSCL (1987)
- [1061] : Montecatini Edison
Ger. Pat 2 218 692 (1972)
- [1071] : P GLORIOD
Technique de l'ingénieur, 1985, 12, J 6020 - 2113
- [1081] : H. MARTIN and J. STEDEFEDER
Liebigs Annalen. Chem, 1958, 618, 17
- [1091] : J.C.W. CHIEN, J.C. WU and C.I. KUO
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1982, 20, 2019
- [1101] : a) J.C.W. CHIEN, J.C. WU, C.I. KUO
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1983, 21, 725
b) J.C.W. CHIEN and J.C. WU
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1982, 20, 2445
- [1111] : O. YAMAMOTO and K. HAYAMIZA
J. Phys. Chem. 1968, 72, N°3, 822

043 742 181

- [128] : J.C.W. CHIEN and J.C. WU
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1982, 20, 2461
- [129] : A.G. EVANS, J.C. EVANS and E.H. MOON
J.C.S. Dalton, 1974, 2390
- [130] : Y. NOZUWA and M. TAKEDA
Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42, 2431
- [131] : U.S. Pat 3 969 332 (1976)

