

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM

Catalyse multifonctionnelle d'oligomérisation et de métathèse

Présentée par **Rémi BEUCHER**

Soutenue le 15 octobre 2019

Sous la direction de **Vasile Hulea**

Devant le jury composé de

Bénédicte LEBEAU, Directeur de Recherche CNRS, UHA
Frédéric MEUNIER, Directeur de Recherche CNRS, IRCÉLYON
Anne JULBE, Directeur de Recherche CNRS, UM
Jean-Pierre DATH Directeur de groupe R&D, Total S.A
Vasile HULEA, Professeur des Universités, ENSCM
Claudia CAMMARANO, Maître de conférences, UM

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Directeur de Thèse
Co-Encadrant



Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Didier Tichit et Eric Clot, qui en tant que responsable de l'équipe MACS m'ont accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie également les rapporteurs de cette thèse, M. Frédéric Meunier et Mme Bénédicte Lebeau pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour la discussion intéressante lors de la soutenance de thèse. De même, je remercie Mme Anne Julbe d'avoir examiné ce travail et d'avoir présidé mon jury ainsi que M. Jean Pierre Dath pour avoir fait partie de ce jury.

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse et mon encadrante, respectivement, Vasile Hulea et Claudia Cammarano pour m'avoir fait confiance dès le stage de master et m'avoir permis de continuer en thèse. Je les remercie aussi grandement pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté et les conseils qu'ils m'ont donnés. C'est grâce à eux que j'ai le plus appris durant ces années de thèse au niveau scientifique et à aucun moment je ne me suis senti livré à moi-même.

Je voudrais aussi remercier Radu Andrei qui m'a transmis la majorité des savoir-faire nécessaire dans ces travaux de thèses, que ce soit en synthèse, en caractérisation et test catalytique. Merci aussi à Jérémy Rodriguez qui m'a aidé dans l'installation de mon réacteur et pour tout problème concernant ce système.

Je remercie vivement Anne Galarneau pour le temps qu'elle m'a consacré et les conseils qu'elle m'a donnés, surtout sur la préparation de la soutenance.

Je remercie aussi toute les personnes qui ont réalisé des analyses pour la caractérisation de mes matériaux et qui ont toujours été présent pour m'aider dans l'interprétation des résultats : Philippe Gaveau pour la RMN MAS, Eddy Petit pour le Raman, Julien Fullenwarth pour la Fluorescence X, Amine Geneste pour l'AAS et Valérie Flaud pour l'XPS.

Je veux également remercier Isabelle Girard et Kim Pla pour leur aide au niveau administratif aussi bien pour mes déplacements et congrès que pour la gestion de l'achat des produits ainsi que Mourad Germache qui m'a sorti du pétrin de nombreuses fois lorsque j'avais des soucis d'informatique.

Je souhaite aussi remercier Jin Guo qui, dans le cadre d'un stage de M1, m'a aidé dans la synthèse de catalyseurs à base de tungstène.

Durant ces années de thèse j'ai aussi fait de très belles rencontres, thésard ou post-doc. Je tiens donc à remercier Sonia, Daniel, Wassim, Mathilde, Vasyl, Jonathan, Ismail, Nicolas, Mohamed et Melvin, qui, par leur simple présence, maintiennent une excellente ambiance au sein du laboratoire. Je n'oublie pas non plus les anciens thésards, Elodie, Melody, Chems et Lotfi avec qui j'ai partagé aussi pas mal de discussion autour de cafés. Merci aussi à mes partenaires de badminton, Marie, Jade, Tzonka, Jérémy et Manu.

Je tiens aussi à remercier plus particulièrement mes compagnons de bureaux, Youcef Didi et Bilel Saïd, avec qui on a beaucoup discuté et débattu sur énormément de sujets, qui m'ont aussi beaucoup aidé dans ma vie professionnelle et personnelle. Je n'oublie pas non plus mon compagnon de thèse avec qui ont s'est soutenu sur ces trois ans et surtout sur la dernière partie (rédaction et préparation de soutenance), colocataire de la villa et compagnon d'enquêtes (avec Bilel ne l'oublions pas), Jason Richard.

Enfin, je voudrais remercier les personnes que je n'ai pas rencontré au laboratoire mais qui m'ont beaucoup apporté. Tout d'abord, merci à Anthony de m'avoir demandé de t'accompagner à ce cours de théâtre pour « essayer » et que l'on pas quitté pendant deux ans. Merci à Benoit, ami de longue date, qui par un heureux hasard, a également passé son doctorat à Montpellier et merci à nos amis commun (Pierre, Charles, Corentin, et Barth) avec lesquels ont gardé contact malgré la distance. Merci aussi à toute les personnes que j'ai rencontré et partagé d'excellent moment lors de divers sorties et soirées.

Merci beaucoup à mes parents et ma famille qui m'ont soutenu dans mes études et qui ont toujours eu confiance en moi. Pour finir, merci infiniment Emeline, pour m'avoir supporté depuis des années et surtout pendant les moments les plus difficiles de cette thèse, de faire énormément pour moi et pour nous.

Abréviations

α	Constante de probabilité de croissance
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	Alumine dopée à l'oxyde de bore
ALD	Atomic layer deposition
AlEt ₂ Cl,	Chlorure de diéthyl aluminium
AlR ₃ ,AlEt ₃ ,	Trialkyle d'aluminium, triéthyle d'aluminium
Al-KIT-6	Aluminosilicate mésoporeuse de topologie KIT-6
ATG	Analyse thermogravimétrique
BF ₃	Trifluorure de bore
C2	Ethylène
C3	Propylène
C4	Butène
CHA	Chabazite
COF	Covalent Organic Framework
CSTR	Continuous stirred-tank reactor
$\Delta_f H$	Enthalpie de formation
$\Delta_f S$	Entropie de Formation
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction
$\Delta_r S$	Entropie de réaction
DFT	Density functional theory
DRX	Diffraction des rayons X
EA	Adsorption à l'équilibre
EDX	Energy dispersive X-ray spectrometry
ETP	Ethylene to propylene
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie gazeuse
H-SAPO-34	Silicoaluminophosphate avec des H ⁺ en position d'échange

H-SSZ-13	Zéolithe SSZ-13 avec des H ⁺ en position d'échange
H-ZSM-5	Zéolithe ZSM-5 avec des H ⁺ en position d'échange
ICGM	Institut Charles Gerhardt Montpellier
IR	Infrarouge
Keq	Constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction
KIT-6	Silice mésoporeuse ordonnée de topologie KIT-6
MCM-41	Silice mésoporeuse ordonnée Mobil Composition of Matter N° 41
MET	Microscopie électronique à transmission
MOF	Metal organic framework
MoO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	oxyde mixte de molybdène, silice et alumine obtenu par synthèse sol-gel
MPa	Megapascal
MTO	Methanol to olefin
Ni	Nickel
Ni-Al-KIT-6	Aluminosilicate de topologie KIT-6 avec Ni ²⁺ en position d'échange
Pd	Palladium
Re	Rhénium
Re-Al ₂ O ₃	Oxyde de rhénium déposé sur une alumine
RMN MAS	Résonance magnétique nucléaire à rotation à angle magique
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RSE	Résonance de spin électronique
SAA	Spectroscopie d'absorption de flamme
SAPO	Silicoaluminophosphate
SBA-15	Silice mésoporeuse ordonnée Santa Barbara Amorphous-15
Si	Silicium
SIRAL-30	Silice-alumine hydratée
Ta	Tantale
Ti(OR) ₄	Tétraalcoxyde de titane
TIE	Template ionic exchange
TOF	Turn over Frequency
NH ₃ -TPD	Désorption d'ammoniac thermo-programmée
TPR	Réduction thermo-programmée
UV-vis	Spectroscopie ultraviolet-visible

W	Tungstène
WH ₃ -Al ₂ O ₃	Hydruure de tungstène greffé sur une alumine
W-H-Al-KIT-6	Oxyde de tungstène déposé sur une aluminosilicate de topologie KIT-6 avec H ⁺ sur les sites d'échange
W-KIT-6	Oxyde de tungstène déposé sur une silice de topologie KIT-6
W-Na-Al-KIT-6	Oxyde de tungstène déposé sur une aluminosilicate de topologie KIT-6 avec Na ⁺ en site d'échange
Xanes	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-ray photoelectron spectrometry
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil 5
% mass Me	pourcentage massique de métal sur un échantillon

Sommaire

REMERCIEMENT	3
ABREVIATIONS	5
INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : CONVERSION DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE	17
I.1. INTRODUCTION	19
I.2. CONVERSION DIRECTE DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE	20
I.2.1. Conversion de l'éthylène en propylène par catalyse acide	21
I.2.2. Conversion de l'éthylène en propylène par catalyse métallique.....	23
I.2.3. Conclusion sur la conversion de l'éthylène en propylène.....	29
I.3. CONVERSION DE L'ETHYLENE EN BUTENE : LA DIMERISATION	30
I.3.1. Principe de la réaction de dimérisation.....	30
I.3.2. Dimérisation de l'éthylène en catalyse homogène.....	33
I.3.3. Dimérisation de l'éthylène en catalyse hétérogène	39
I.3.4. Conclusion sur la dimérisation	59
I.4. CONVERSION DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE : LA METATHESE DES OLEFINES	60
I.4.1. Principe de la réaction de métathèse et mécanisme.....	60
I.4.2. Catalyseurs homogènes de métathèse des oléfines	62
I.4.3. Catalyseurs hétérogènes de métathèse des oléfines	64
I.4.4. Conclusion sur la métathèse.....	74
I.5. CONCLUSION.....	75
I.6. BIBLIOGRAPHIE.....	77
CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE : SYNTHESSES DES CATALYSEURS, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET REACTIONS CATALYTIQUES	87
II.1. MATERIAUX ET CATALYSEURS.....	89
II.1.1. Préparation du catalyseur de dimérisation.....	90
II.1.2. Synthèse des catalyseurs de métathèse	92
II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS	93
II.2.1. Diffraction des rayons X	94
II.2.2. Volumétrie d'adsorption/désorption d'azote	95
II.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire du ²⁹ Si et ²⁷ Al.....	96
II.2.4. Analyse élémentaire (SAA/fluorescence X).....	97

II.2.5. Spectrométrie photo-électronique (XPS)	100
II.2.6. Spectroscopie Raman.....	100
II.2.7. Désorption d'ammoniac thermo-programmée (NH ₃ -TPD)	102
II.2.8. Réduction Thermo-Programmée (TPR).....	102
II.2.9. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	103
II.3. EVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES	104
II.3.1. Dimérisation de l'éthylène	104
II. 3.2. Réactions couplées de dimérisation et de métathèse	107
II.4. BIBLIOGRAPHIE	110
CHAPITRE III. ETUDE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE ET DE	
L'ISOMERISATION DU 1-BUTENE EN CATALYSE HETEROGENE.....	113
III.1. INTRODUCTION	115
III.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CATALYSEUR NI-AL-KIT-6.....	116
III.2.1. Préparation et caractérisations de la silice KIT-6	117
III.2.2. Préparation et caractérisations du matériaux Al-KIT-6 (alumination de la silice KIT-6)	
.....	120
III.2.3. Préparation et caractérisations du catalyseur Ni-Al-KIT-6.....	124
III.3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE DIMERISATION DE L'ETHYLENE ET	
D'ISOMERISATION DU 1-BUTENE.....	132
III.3.1. Etude thermodynamique de la dimérisation de l'éthylène.....	132
III.3.2. Etude thermodynamique de l'isomérisation du 1-butène	136
III.4. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE PAR NI-AL-KIT-6 ..	141
III.4.1 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles	141
III.4.2. Influence de la pression partielle d'éthylène.....	143
III.4.3. Influence de la température	146
III.4.4. Influence du temps de contact.....	150
III.4.5. Distribution des produits	151
III.4.5. Conclusion de l'étude cinétique.....	153
III.5. ETUDE MECANISTIQUE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE PAR NI-AL-KIT-6	
.....	154
III.5.1. Nature du site de dimérisation de l'éthylène sur les aluminosilicates au nickel	154
III.5.2. Etat d'oxydation pour les ions de nickel actifs.....	155
III.5.3. Mécanisme de dimérisation en présence des catalyseurs au nickel	156
III.5.4. Conclusion de l'étude mécanistique	166

III.6. ETUDE LONGUE DUREE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE PAR NI-AL-KIT-6	167
III.7. ETUDE DE LA DESACTIVATION ET REGENERATION DE NI-AL-KIT-6	171
III.7.1. Caractérisation du catalyseur Ni-Al-KIT-6 après usage	171
III.7.2. Régénération du catalyseur Ni-Al-KIT-6	176
III.7.3. Conclusion de l'étude de désactivation et régénération	180
III.8. CONCLUSION DU CHAPITRE	181
III.9. BIBLIOGRAPHIE	182
CHAPITRE IV. CONVERSION DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE : COUPLAGE DES REACTIONS DE DIMERISATION ET DE METATHESE	185
IV.1. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA METATHESE	188
IV.2. CATALYSEURS DE METATHESE A BASE DE RHENIUM	191
IV.2.1. Caractérisation des catalyseurs	191
IV.2.2. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de rhénium	197
IV.2.3. Conclusion sur les catalyseurs à base de rhénium	214
IV.3. CATALYSEURS DE METATHESE A BASE DE TUNGSTENE	215
IV.3.1. Caractérisation des catalyseurs	215
IV.3.2. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène	222
IV.3.3. Conclusion sur les catalyseurs à base de tungstène	238
IV.4. COMPARAISON ENTRE LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS A BASE DE RHENIUM ET DE TUNGSTENE	240
IV.5. CONCLUSION	243
IV.6. BIBLIOGRAPHIE	244
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	247
ANNEXE A : PRINCIPES DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS	253
ANNEXE B : CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES	265
ANNEXE C : ARTICLE PUBLIE	269

Introduction Générale

Avec une production de 120 millions de tonnes enregistrée en 2018,¹ le propylène est la deuxième oléfine la plus produite dans le monde. Le propylène est une matière première importante pour l'obtention industrielle de nombreux produits organiques. En 2016, le poly(propylène), l'oxyde de propylène et l'acrylonitrile représentent les trois plus grands secteurs d'utilisation du propylène avec respectivement environ 65%, 8% et 6% de la demande.² Le reste est utilisé dans la fabrication d'intermédiaires chimiques tels que l'acide acrylique, le cumène et les alcools oxo.

La consommation de propylène est de plus en plus liée à la croissance économique des pays émergents (la Chine en particulier). Au cours des cinq dernières années, le taux de croissance de la demande de propylène a été maintenu à environ 4% par an, l'Asie du Nord-Est représentant 67% de cette nouvelle demande.

Actuellement, le propylène est produit majoritairement par vapocraquage et craquage catalytique de fractions pétrolières. Ces procédés traditionnels, qui représentaient environ 80% de la production en 2011, ne permettent plus de soutenir la croissance continue de la demande.³ Par conséquent, des procédés spécifiques de production de propylène sont développés. Les technologies alternatives les plus étudiées sont la déshydrogénation du propane, la conversion du méthanol par la réaction « methanol to olefins » (MTO) et la métathèse de l'éthylène et du 2-butène.

Des procédés de déshydrogénation du propane ont été développés depuis plusieurs décennies. Par exemple, un procédé est utilisé dans l'industrie depuis le début des années 1960. Cependant, la progression de cette technologie a été limitée par l'obtention à plus faible coût de propylène par vapocraquage. Depuis la fin des années 1990, elle retrouve un gain d'intérêt avec l'augmentation de la demande et un rendement élevé (80 – 85%) en propylène.³ Enfin, la déshydrogénation oxydative est également une voie prometteuse d'obtention du propylène à partir de propane.⁴

Le procédé MTO est également intéressant pour l'obtention de propylène à partir de différentes ressources. En effet, le méthanol est principalement obtenu à partir de gaz de synthèse, formé à partir de gaz naturel ou de charbon. Du fait de la grande activité du méthanol, la sélectivité du procédé est très sensible aux conditions opératoires qui doivent être optimisées pour orienter la réaction vers l'oléfine visée.⁵ Des procédés de conversion du méthanol en propylène sont développés par ExxonMobil, UOP/Hydro et Sinopec.³

La métathèse des oléfines est un réarrangement des substituants d'une double liaison entre deux oléfines. Cette réaction, mise en évidence dans les années 1950, permet la synthèse de propylène à partir d'éthylène et de 2-butène. Etant une réaction réversible, des procédés se sont basés sur cette réaction afin de convertir l'éthylène et le 2-butène en propylène et inversement, en fonction de la demande. Dans les années 1970, le procédé Olefin Conversion Technology (OCT®) a été développé par ABB Lumnus pour la synthèse de propylène par cette voie.⁶

Cependant, la plupart de ces technologies utilisent des ressources fossiles comme matière première. Ces matières premières étant non-renouvelables, il se pose un problème d'approvisionnement sur le long terme. La prise en compte de cette problématique incite à réfléchir à la production de propylène à partir de ressources renouvelables.

L'éthylène est un candidat très prometteur. Bien qu'encore obtenu majoritairement par voie pétrochimique (craquage du naphtha), il peut être produit par déshydratation du bio-éthanol.⁷ Le bio-éthanol, obtenu par traitement et fermentation de différents types de biomasse (sucre, amidon, déchet lignocellulosique) représente un potentiel intéressant. En effet, en 2015, la production mondiale d'éthanol bio-sourcé s'élève à plus de 95 millions de mètres cubes.⁸ De plus, la production d'éthylène à partir d'éthanol est une technologie mature avec des premières unités de production au Brésil, en Inde et en Chine. Actuellement, le site de production de bio-éthylène le plus important, situé au Brésil, a une capacité de 200 000 tonnes/an.⁷

La production de propylène uniquement à partir d'éthylène est donc une voie très prometteuse puisqu'elle permet de se baser sur une ressource renouvelable et abondante. Des procédés de conversion de l'éthylène en propylène ont été mis au point par différentes équipes. Au laboratoire, nous nous sommes intéressés à cette transformation *via* des réactions en cascade (Figure 0.1).

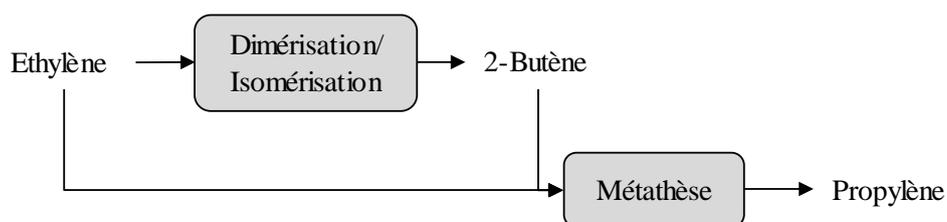


Figure 0.1. Schéma de conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade utilisées au cours de cette thèse

L'éthylène subit une dimérisation pour former du 1-butène qui s'isomérisise ensuite en 2-butène. Une métathèse croisée entre l'éthylène et le 2-butène permet enfin d'obtenir le propylène.

La dimérisation de l'éthylène et la métathèse croisée sont des technologies bien connues. Cependant, les procédés industriels de dimérisation utilisent des solvants organiques et la catalyse homogène et ceux de métathèse, nécessitent un apport de butènes comme co-réactifs. Chaque étape de la conversion nécessite l'emploi d'un catalyseur spécifique. Du fait de ses avantages en termes de séparation et de recyclabilité,

Le but de ce travail de thèse est de transformer l'éthylène en propylène, sans ajout d'autre réactif, dans un procédé catalytique en cascade. Le défi est de trouver pour chaque étape, les catalyseurs hétérogènes (efficaces sans activateur ni co-catalyseur) et les meilleures conditions afin de maximiser la formation du produit désiré.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres :

- (i) Le chapitre I décrit l'état de l'art sur la conversion directe de l'éthylène en propylène (ETP). Dans une première partie, les différentes voies de cette conversion seront analysées et discutées. Dans un second temps, nous étudierons plus précisément les réactions mises en jeu dans la voie sélectionnée pour effectuer cette conversion.
- (ii) Dans le chapitre II, les techniques utilisées, les protocoles de synthèse et de caractérisation des catalyseurs sont décrits. Une partie détaille également la mise en œuvre de la réaction ETP.
- (iii) Le chapitre III présente dans une première partie, les résultats de caractérisation des catalyseurs synthétisés pour la première étape de notre procédé : la dimérisation de l'éthylène et l'isomérisation du 1-butène. Dans une seconde partie, les performances du catalyseur, en réaction continue, sont discutées dans une étude cinétique et mécanistique. La désactivation et la régénération du catalyseur sont finalement étudiées.
- (iv) Les résultats de la conversion de l'éthylène en propylène, sont présentés dans le chapitre IV. Une première partie se focalise sur la synthèse, la caractérisation et l'analyse des performances de catalyseurs de métathèse à base de rhénium tandis que la seconde partie, développe les résultats obtenus pour des catalyseurs de métathèse à base de tungstène.

Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse. Des perspectives sont également proposées afin de donner une ouverture à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. More, Global Propylene Market and Polypropylene Market 2023 Outlook: Capacity and Capital Expenditure Forecasts with All Active and Planned Plants, Industry Research Biz, 2019.
- 2 Chemical Economics Handbook : Propylene, IHS Markit, 2017.
- 3 A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii and E. N. Bogdanets, *Catal. Ind.*, 2015, **7**, 175–187.
- 4 F. Cavani, N. Ballarini and A. Cericola, *Catal. Today*, 2007, **127**, 113–131.
- 5 P. Tian, Y. Wei, M. Ye and Z. Liu, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1922–1938.
- 6 J. Mol, *Catal. Chem.*, 2004, **213**, 39–45.
- 7 A. Mohsenzadeh, A. Zamani and M. J. Taherzadeh, *ChemBioEng Rev.*, 2017, **4**, 75–91.
- 8 C. Manochio, B. R. Andrade, R. P. Rodriguez and B. S. Moraes, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, **80**, 743–755.

Chapitre I. Etude bibliographique :
Conversion de l'éthylène en propylène

Chapitre I. Etude Bibliographique :

I.1. INTRODUCTION

D'une manière générale, trois méthodes de conversion de l'éthylène en propylène ont été développées : (a) métathèse entre éthylène et butènes, (b) conversion de l'éthylène en butènes par dimérisation suivie de la métathèse et (c) conversion de l'éthylène par oligomérisation suivie du craquage (Figure I.1).

Les procédés (a) et (b) utilisent des catalyseurs à base de métaux de transition, tandis que le procédé (c) est catalysé par les zéolithes et les SAPOs. Les procédés (b) et (c) utilisent seulement l'éthylène comme matière première, sans ajout d'autre hydrocarbure. Dans cette thèse ce type de procédés sera désigné par la suite comme "conversion directe de l'éthylène en propylène" (ETP = ethylene to propylene). Une analyse des publications liées à ce sujet sera faite dans la première partie de l'étude bibliographique.

En particulier, le travail de cette thèse portant sur la voie (b), dans le chapitre bibliographique la réaction de dimérisation de l'éthylène, ainsi que la réaction de métathèse entre éthylène et butène seront traités.

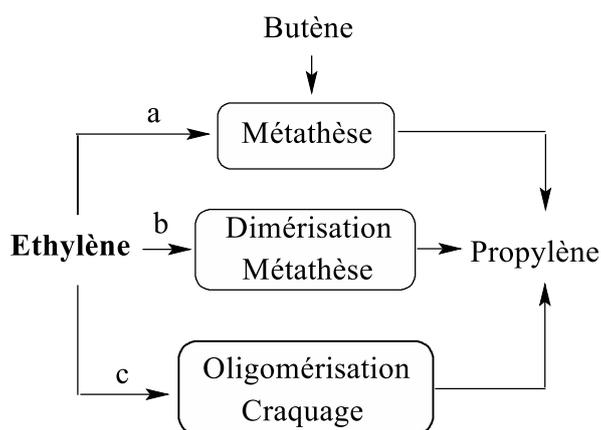


Figure I.1. Procédés de conversion de l'éthylène en propylène

I.2. CONVERSION DIRECTE DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE

La conversion directe de l'éthylène en propylène (ETP) a été observée la première fois par O'Neill *et al.* en 1972 en présence d'hexacarbonyle de molybdène supporté sur alumine.¹ En 1980, Yamaguchi *et al.* ont également observé la production de propylène à partir d'éthylène sur un catalyseur d'oxyde de tungstène supporté sur TiO₂.²

Depuis 2006, la conversion de l'éthylène en propylène a regagné en attention au sein de plusieurs équipes de recherche. Les travaux des différents groupes peuvent être catégorisés en fonction des deux stratégies principales proposées selon les catalyseurs utilisés (acides ou métalliques). La première stratégie consiste à convertir l'éthylène en propylène par une oligomérisation suivie d'un craquage catalytique en catalyse acide. La seconde stratégie de conversion de l'éthylène en propylène est découpée en trois grandes étapes : l'éthylène subit une dimérisation partielle et se transforme en 1-butène. Ensuite, le 1-butène s'isomérisise pour donner du 2-butène. Enfin, le 2-butène réagit par métathèse croisée avec l'excédent d'éthylène afin d'obtenir deux molécules de propylène. Pour cela, un catalyseur métallique est nécessaire.

Dans cette partie, nous détaillerons des exemples des systèmes fonctionnant selon ces deux stratégies. Le Tableau I.1 compile les performances de différents systèmes pour la catalyse de conversion directe de l'éthylène en propylène.

Tableau I.1. Systèmes catalytiques de conversion de l'éthylène en propylène

Catalyseur	% Me ^a	T (°C)	P (MPa)	Activité ^b (g/g/h)	Sélectivité C3(%)	Rendement C3 (%)	Ref
H-SAPO-34	-	400	0,1	2,5	79	52,2	3
H-ZSM-5	-	450	0,1	0,54	42	24,3	4
H-SSZ-13	-	400	0,1	1,2	80	56,1	5
Ca-GNM-1	-	500	0,1	-	44,5	34,6	6
Ni-MCM-41	6,5	400	0,1	0,106	55	29,7	7
Ni/AlMCM-41 (Si/Al=60)	4,6	450	0,1	N.R	43	34,4	8
WH ₃ -Al ₂ O ₃	3,86	150	0,1	0,45	90	33,2	9
NiSO ₄ /Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	13/3,8	150	0,1	1,21	49	28,9	10
PdO-Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	0,5/5,0	80	1,0	0,45	71	46	11
Ni-Al-SBA-15, MoO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,6/6,5	80	3,0	2,15	70	19,6	12
Ni-Al-SBA-15, MoO _x /SBA-15	2,6/5,0	80	3,0	6,45	71	30,5	13

^a pourcentage de phase active métallique ^b g_{produit}·g_{catalyseur}⁻¹·h⁻¹

I.2.1. Conversion de l'éthylène en propylène par catalyse acide

Ce procédé a lieu en présence de catalyseurs acides de type aluminosilicates (zéolithes, mésoporeux) et silicoaluminophosphates (SAPOs). Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux et sont utilisées depuis longtemps dans le domaine de la catalyse hétérogène. Ces matériaux se retrouvent dans de nombreuses applications notamment en raffinage et pétrochimie. L'acidité de ces matériaux, ainsi que la capacité d'échange ionique (dépendantes de leur composition en silicium et en aluminium) sont des propriétés remarquables pour la catalyse. La plupart de ces solides sont des catalyseurs robustes, régénérables et commerciaux. Cependant, ce type de procédé nécessite une température de réaction élevée (> 400 °C).

Bien que la plupart des matériaux microporeux et mésoporeux (zéolithes, SAPOs, MCM-41) présentent des propriétés intéressantes dans ce procédé, les meilleurs catalyseurs sont les tamis moléculaires microporeux, en particulier ceux présentant des topologies CHA et MFI^{3-5,14}.

Toutes les étapes du procédé ETP sont des réactions catalysées par un acide. Outre le propylène, des hydrocarbures légers et des composés aromatiques se forment également en quantité importante. Les voies de réaction simplifiées sont présentées sur la Figure I.2. Initialement des oligomères sont formés à partir de l'éthylène selon un mécanisme à ions carbénium. Cette étape est suivie par la fission d'une liaison carbone-carbone en position β de l'ion hexylcarbénium (2) et / ou de l'ion 4-méthyl-2-pentylcarbénium (4).

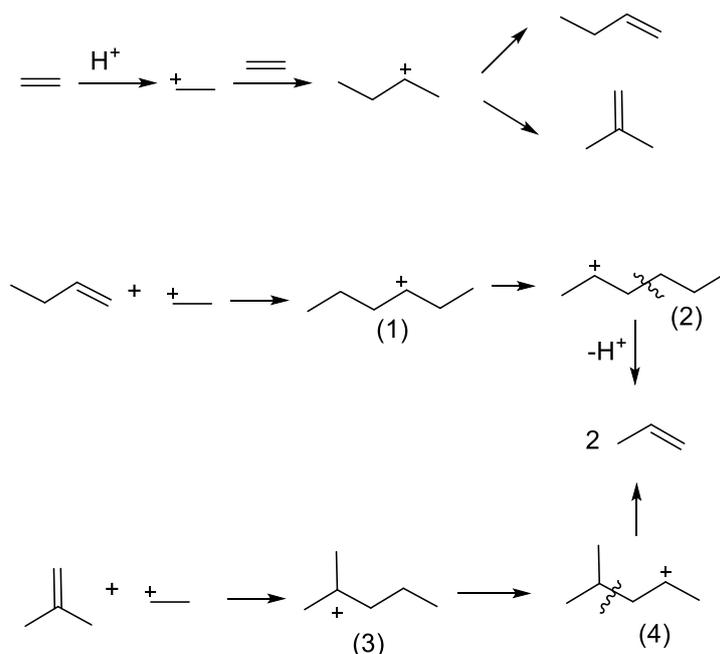


Figure I.2. Mécanisme simplifié du processus ETP catalysé par un acide (oligomérisation-craquage)³

Dai *et al.* ont réalisé une étude approfondie du mécanisme de conversion de l'éthylène en propylène sur une zéolithe SSZ-13 en utilisant différentes techniques analytiques comme l'ATG, l'UV/Vis, la RMN MAS ^1H et le FT-IR in situ.¹⁴ L'équipe a alors complété le mécanisme en montrant que l'oligomérisation de l'éthylène conduit à une aromatisation (Figure I.3). L'aromatisation permet la formation de polyaromatiques constitués de deux ou trois cycles condensés. Du naphthalène capable de se décomposer en propylène est alors créé ainsi que des espèces carbonées lourdes capables d'entraîner une désactivation du catalyseur.

Ce mécanisme explique pourquoi les performances catalytiques (conversion, sélectivité en propylène) ainsi que la désactivation du catalyseur dépendent très fortement de la topologie du système catalytique (taille et architecture des pores) et de ses propriétés acides.

La zéolithe ZSM-5, possédant des sites acides forts et une taille de pore moyenne (0,55 nm), présente une activité catalytique élevée mais une sélectivité modérée en propylène.^{14,15} Au contraire, la SAPO-34, avec des cages de type chabazite connectées par des fenêtres de 8 MR (0,38 nm) et des sites de force modérée, montre une sélectivité plus élevée pour le propylène.^{4,5,14,16} La sélectivité élevée est attribuée à la contrainte stérique forcée par le diamètre des petites fenêtres.

Ghashghaee et Shirvani ont étudié le procédé ETP en présence d'un composite contenant du calcium.⁶ Les performances catalytiques ont été supérieures à celles présentées par les échantillons de référence HSAPO-34 et HZSM-5, matériaux échangés à H^+ . Ainsi, un rendement en propylène de 34,6% a été obtenu à 500 °C. Cet excellent comportement a été attribué à un bon compromis entre la force et la quantité des sites acides et la porosité appropriée du matériau composite.

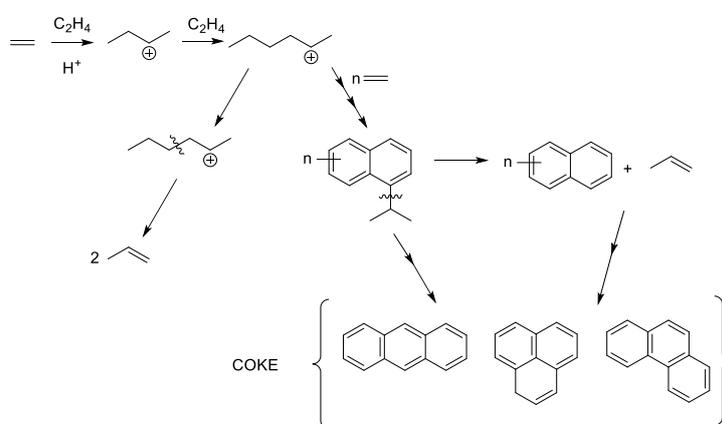


Figure I.3. Mécanisme d'aromatisation-craquage proposé par Dai *et al.*¹⁴

Des études ont été effectuées sur des zéolites ZSM-5¹⁶⁻¹⁹ et SSZ-13²⁰ afin de déterminer l'influence du ratio Si/Al sur la conversion de l'éthylène en propylène. Ces études montrent que l'augmentation de la densité des sites acides permet d'augmenter la conversion de l'éthylène mais fait diminuer fortement la sélectivité en propylène.

De nombreuses études ont mis en évidence une relation entre le nombre de sites acides et la stabilité des catalyseurs. L'augmentation du nombre de sites acides entraîne une désactivation plus rapide du catalyseur. L'acidité doit donc être modulée soit en faisant varier le ratio Si/Al^{4,14} soit en dopant le matériau avec un hétéro atome¹⁶ pour trouver un compromis entre activité et stabilité.

Pour conclure, la conversion de l'éthylène en propylène catalysée par un solide acide peut être considéré comme un procédé prometteur, surtout parce qu'il repose sur des catalyseurs de type zéolite, qui sont des matériaux robustes et commerciaux. Cependant, comparés aux catalyseurs à base de métaux de transition (qui seront analysés plus bas), les catalyseurs acides présentent certaines faiblesses. Ils ne sont efficaces qu'à haute température (400-550 °C) et subissent une désactivation rapide par cokéfaction. La sélectivité en propylène n'est pas aussi élevée et des quantités importantes d'hydrocarbures C1 à C4 sont formées en tant que sous-produits.

I.2.2. Conversion de l'éthylène en propylène par catalyse métallique

Les catalyseurs métalliques pour la conversion de l'éthylène en propylène fonctionnent sur un schéma réactionnel de trois étapes successives : dimérisation, isomérisation et métathèse (Figure I.4).

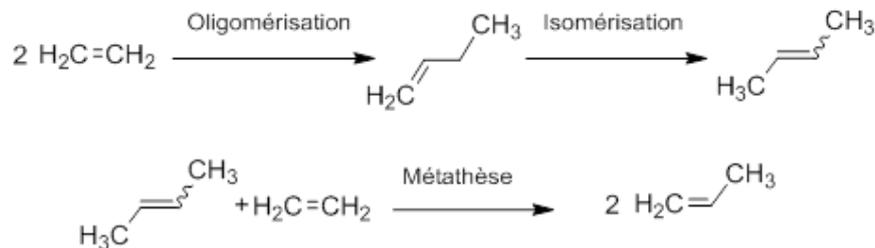


Figure I.4. Schéma réactionnel de la conversion de l'éthylène en propylène par dimérisation/isomérisation/métathèse

1.2.2.1 Catalyseurs de type Ni supporté sur silice mésoporeuse

Les silices mésostructurées sont des matériaux amorphes dont la mésoporosité est ordonnée. Ces matériaux ont été mis au point pour la première fois par le groupe Mobil Oil Corp. en 1992²¹ avec la synthèse de la silice de type MCM-41. Depuis, des matériaux mésostructurés avec des topologies différentes (MCM-48, SBA-15, KIT-6) ont été développés. Ces matériaux ont une très grande surface spécifique et des bonnes propriétés de diffusion dues à la taille des pores et au volume poreux élevés. L'aluminium peut être introduit dans la matrice de silice par synthèse directe ou traitement post-synthèse.²²⁻²⁴

Iwamoto *et al.*⁷ ont étudié en premier les catalyseurs de type Ni supporté sur silice mésoporeuse pour la conversion directe de l'éthylène en propylène. Le matériau catalytique Ni/MCM-41 est obtenu soit par échange ionique entre les ions Ni²⁺ et les molécules du « template » (TIE)^{7,25,26}, soit par une méthode d'adsorption à l'équilibre (EA),²⁷ soit par imprégnation d'un sel de nickel.^{28,29}

La conversion de l'éthylène en propylène se fait à 400 °C à pression atmosphérique et les résultats dépendent de la méthode de dépôt employée. La méthode TIE est la plus efficace puisqu'un rendement en propylène de 30% est obtenu contre respectivement 16 et 22% pour les méthodes EA et d'imprégnation. En se basant sur les résultats expérimentaux, les auteurs ont proposé que la conversion de l'éthylène se réalise par dimérisation/isomérisation/métathèse avec l'implication de différentes fonctions catalytiques: ions de Ni, sites acides et Ni³⁺-carbènes.⁷

Le comportement sans précédent des matériaux à base de Ni en tant que catalyseurs de « métathèse » rapporté par Iwamoto a suscité l'intérêt d'autres laboratoires de recherche. Les groupes Seidel-Morgenstern et Hinrichsen ont montré que les catalyseurs Ni-MCM-41 et Ni-MCM-48 préparés par TIE, EA ou imprégnation sont actifs pour la conversion de l'éthylène en propylène.^{8,30,31} L'activité catalytique augmente lorsque l'aluminium est incorporé dans la matrice mésoporeuse. La phase de phyllosilicate de Ni est suspectée d'être la phase catalytiquement active pour les étapes de dimérisation et de métathèse.³² Cependant, les investigations expérimentales supplémentaires effectuées par le groupe Seidel-Morgenstern sur la métathèse de l'éthylène et du *cis* / *trans*-butène sur Ni /MCM-41 ont montré que les espèces de Ni ne sont pas capables d'activer les réactions de métathèse.³³ En conséquence, ils ont proposé une nouvelle description des réactions et des sites catalytiques impliqués dans le processus ETP avec ces matériaux.

Aux températures basses et moyennes, le produit réactionnel principal est un mélange d'isomères de butène, produit par la dimérisation de l'éthylène suivie de l'isomérisation du 1-butène. À hautes températures, une co-oligomérisation a lieu et non, la métathèse de l'éthylène et du 2-butène. Ce type d'oligomérisation donne un mélange complexe d'hydrocarbures saturés et insaturés. Le mélange complexe peut être constitué des produits observés dans la réaction de l'ETP, y compris le propylène. Une analyse similaire a été réalisée par Stoyanova *et al.* et suggère que les espèces de Ni sont impliquées dans l'oligomérisation de l'éthylène, pour former des oligomères à longues chaînes qui sont ensuite craqués en hydrocarbures de masses molaires inférieures y compris le propylène, par un procédé de catalyse acide.²⁹ Pour cette raison, une température supérieure à 350 °C est requise pour cette réaction.

1.2.2.2 Catalyseur trifonctionnel d'hydrure de tungstène supporté sur alumine

Du fait de leurs bonnes propriétés de texture (surface spécifique, volume poreux et distribution de taille des pores) et de leurs caractéristiques acido-basiques modulables en fonction de la composition chimique en surfaces et d'autres phénomènes locaux, les alumines et plus précisément les γ -alumines, représentent l'un des supports les plus utilisés en catalyse hétérogène notamment en pétrochimie.³⁴

Des catalyseurs composés de tri-hydrure de tungstène à la surface d'une γ -alumine ont été appliqués à la conversion de l'éthylène en propylène pour la première fois par une équipe de Lyon.⁹ La quantité d'hydroxyle de surface est contrôlée par un traitement à 500 °C afin de limiter les réactions secondaires avec les hydrures. L'hydrure de tungstène est obtenu par greffage du précurseur W ($\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$) ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) suivi d'un traitement à 150° C sous flux d'hydrogène. Les performances de ce catalyseur ont été évaluées à 150 °C et à pression atmosphérique et ont montré une bonne conversion (37%) et une très bonne électivité en propylène de 95%. Les autres produits présents sont du butène (5%) et des traces de pentènes (< 1%).³⁵ La stabilité du catalyseur est par contre relativement faible. Durant les dix premières heures, le catalyseur perd 2,40% d'activité par heure avant d'atteindre un pseudo plateau où la désactivation n'est plus que de 0,05% par heure.

Le tri-hydrure de tungstène est une phase active trifonctionnelle, c'est-à-dire que le même site peut catalyser la dimérisation de l'éthylène en 1-butène, l'isomérisation du 1-butène en 2-butène et enfin la métathèse croisée entre le 2-butène et l'éthylène. Il a été montré en travaillant sur la conversion du 1-butène et du 2-butène en propylène que l'isomérisation se fait majoritairement sur le site de tungstène et non grâce aux sites acides de l'alumine^{36,37}.

Dans cette application ETP, le tri-hydrure de tungstène n'est pas directement l'espèce active et l'activation se fait par la formation d'éthyl-éthylidène de tungstène^{9,35,38} dont les étapes sont illustrées en Figure I.5.

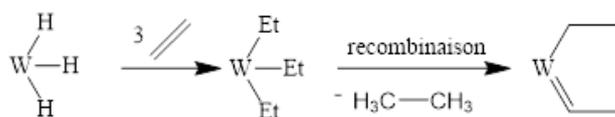


Figure I.5. Formation de l'espèce active

Le mécanisme global décrit par les auteurs³⁵ est illustré en Figure I.6. L'espèce de tungstène formée est ensuite capable de catalyser la dimérisation de l'éthylène par insertion d'une nouvelle molécule d'éthylène sur l'éthyle suivie d'une β -H élimination pour libérer le 1-butène formé. L'isomérisation du 1-butène en 2-butène se fait par insertion du 1-butène par son 2^{ème} carbone portant la double liaison sur un site libre suivie d'une seconde β -H élimination. Enfin, la métathèse croisée est réalisée par un mécanisme classique proposé par Chauvin³⁹ sur les sites d'alkylidène de tungstène.

L'équipe a également étudié la désactivation de ce matériau³⁵ en mettant en évidence la production de paraffines au cours de la réaction. Des analyses ont montré qu'il s'agit de poly(éthylène). La désactivation du catalyseur se fait donc par une polymérisation de l'éthylène conduisant à la formation de polymères qui inhibent ou bloquent l'accès à une partie des sites de tungstène. Aucun changement du nombre d'oxydation du métal n'a été observé sur les catalyseurs d'hydrure de tungstène après 260 h de test.³⁵

Il est important de prendre en compte la sensibilité à l'eau de ces catalyseurs, il est nécessaire de les manipuler sous atmosphère contrôlée. Les auteurs ont ainsi travaillé en boîte à gant sous atmosphère d'azote sec.^{9,35-38}

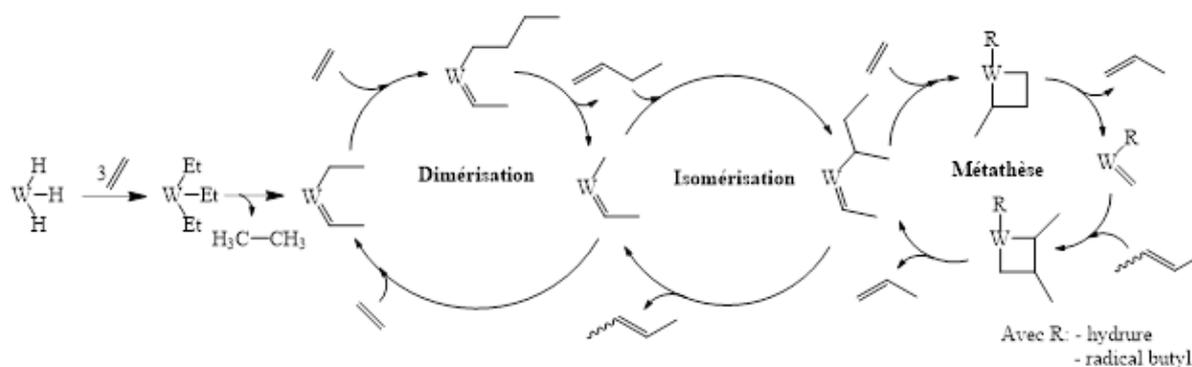


Figure I.6. Mécanisme global de la conversion de l'éthylène en propylène catalysée par des hydrures de tungstène⁹

1.2.2.3 Catalyseurs trifonctionnels bi-métalliques

Les catalyseurs bi-métalliques sont constitués de deux sites métalliques déposés sur le même support. Li *et al.* ont développé un tel catalyseur par co-imprégnation de NiSO₄ et de Re₂O₇ sur une γ -alumine.¹⁰ La dimérisation est réalisée par le nickel ionique déposé à la surface tandis que l'oxyde de rhénium permet de réaliser la métathèse croisée. L'isomérisation du 1-butène en 2-butène est réalisée par les sites acides de l'alumine. Au final ces deux sites métalliques fonctionnent de manière indépendante l'un par rapport à l'autre. L'utilisation du rhénium permet de travailler en condition douces (50 °C, 0,1 MPa). Dans ces conditions un catalyseur Ni/Re/Al₂O₃ de composition respective de 13% et 3,8% massique de nickel et de rhénium donne une sélectivité en propylène de 49% et un rendement de 29% (Tableau I.1). Par contre, un dépôt de produits lourds se forme et provoque la désactivation du matériau. D'après les auteurs, ces espèces se forment rapidement du fait de l'acidité du catalyseur accentuée par la présence d'ions sulfates en surface présents après l'imprégnation du sel de nickel.

Un catalyseur bi-métallique a également été reporté par Buluchevskii *et al.*¹¹ Ce matériau résulte du dépôt de palladium par adsorption d'un précurseur et d'oxyde de rhénium par imprégnation sur un support d'alumine modifiée à l'oxyde de bore. Contrairement au catalyseur de Li *et al.*¹⁰, la dimérisation est effectuée par des sites de palladium dont l'activité est décrite comme supérieure au nickel. Ceci permet de déposer une fraction en palladium très faible (0,5% massique) pour un résultat équivalent au nickel. De plus, d'après les auteurs, l'ajout de B₂O₃ dans le support permet d'augmenter l'activité catalytique globale du matériau. A 80 °C et 1 MPa, la sélectivité en propylène est de 71% et le rendement de 46%.

Plus récemment, Ghashghaee et Farzaneh ont proposé un catalyseur nanostructuré Ru-Ba-K-MgO-Al₂O₃, capable de convertir l'éthylène en propylène et butènes à 70 °C et 0,1 MPa.⁴⁰ La conversion initiale en éthylène et la sélectivité en propylène est respectivement de 87% et 65%. La désactivation du catalyseur est très prononcée, après seulement 20 minutes de réaction en continue.

La préparation de ces catalyseurs bi-métalliques sur le même support pose des difficultés de dépôt des phases actives de manière homogène. En effet, des analyses approfondies sur le catalyseur NiSO₄/Re₂O₃/ γ -Al₂O₃ ont révélé l'importance de l'ordre de co-imprégnation des métaux pour optimiser la dispersion des deux métaux.¹⁰ Ainsi il est difficile de réaliser le bon équilibre entre les différents sites actifs sollicités par les réactions impliquées dans le processus global.

1.2.2.4 Catalyseurs bifonctionnels en série (cascade)

Une façon de contourner ce problème est d'employer un système catalytique bi-métallique mais composé de deux catalyseurs comportant chacun un seul métal supporté. Cette méthode a été proposée pour la première fois par le groupe de recherche du laboratoire MACS (ICGM).^{12,13} Avec ce système, la conversion de l'éthylène en propylène est réalisée *via* des réactions en cascade grâce à deux catalyseurs en série dans le même réacteur. Le premier catalyseur est constitué de nickel déposé par échange ionique sur une silice mésoporeuse ordonnée aluminée de type SBA-15³⁰³ ou sur une silice non-ordonnée³⁰⁴. Ce matériau est capable de réaliser la dimérisation de l'éthylène (grâce au nickel ionique) et l'isomérisation à l'aide des sites acides apportés par l'aluminium du support. Le second catalyseur est un oxyde mixte, MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ avec structure mésoporeuse synthétisé par voie hydrothermale non-hydrolytique¹² ou de l'oxyde de molybdène déposé par imprégnation humide sur une silice mésoporeuse de type SBA-15.¹³

La conversion de l'éthylène en propylène est réalisée à 80 °C sous 3,0 MPa d'éthylène. Dans ces conditions la sélectivité maximale en propylène est de 71% pour un rendement de 30% avec la combinaison Ni-SBA-15 et l'oxyde mixte MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ (Tableau I.1).

La sélectivité en propylène diminue de 71% à 46% après 5 h de réaction, due à une désactivation du catalyseur, notamment celui de métathèse. Sur cette période, la sélectivité en butène augmente de 22% à 48%. Au contraire, des tests de dimérisation de l'éthylène ont montré que le catalyseur à base de nickel donne une activité stable durant au moins 6 h de test. L'hypothèse pour expliquer cette désactivation du catalyseur de métathèse est l'empoisonnement des sites dû à une adsorption forte de composés lourds.¹²

Les avantages de cette approche sont liés à un meilleur contrôle des fonctions et sites catalytiques, ainsi qu'à la basse température de conversion de l'éthylène en propylène.

I.2.3. Conclusion sur la conversion de l'éthylène en propylène

Nous avons analysé dans cette partie la conversion catalytique directe de l'éthylène en propylène. Plusieurs matériaux et procédés catalytiques ont été proposés. Les fonctions catalytiques, les réactions impliquées ainsi que les performances catalytiques sont spécifiques à chaque système (Tableau I.1).

La conversion ETP pouvant avoir lieu par catalyse acide *via* un mécanisme d'oligomérisation/craquage de l'éthylène, la distribution de la taille des pores est un paramètre essentiel pour obtenir une sélectivité élevée en propylène. Les zéolithes sont donc largement utilisées du fait de leurs sites acides forts et leur microporosité, qui favorise le craquage des produits en propylène. Par contre, leur utilisation nécessite de travailler à hautes températures (400 °C) et présente aussi l'inconvénient de favoriser la formation d'espèces carbonées lourdes qui entraînent la désactivation du système catalytique.

Des catalyseurs à base de nickel déposé sur silice aluminée ont également été développés. Le chemin réactionnel de conversion en présence de ces catalyseurs est encore débattu. Selon Iwamoto et son équipe, la conversion de l'éthylène en propylène se fait par des réactions successives de dimérisation, d'isomérisation et de métathèse, tandis que selon Seidel-Morgenstern et son équipe, le mécanisme de conversion est plus proche de celui décrit en catalyse acide. Ces catalyseurs aussi sont actifs seulement à hautes températures (350 °C-450 °C) et souffrent d'une désactivation par dépôt d'espèces carbonées.

Les hydrures de tungstène développés par l'équipe de Basset se désactivent rapidement. De plus, ils nécessitent de travailler sous atmosphère contrôlée.

Les systèmes composés de deux catalyseurs de type métaux supportés sur des matériaux inorganiques sont plus stables à l'air et ne nécessitent pas de précautions particulières pour la manipulation et le stockage. Ils permettent la conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade de dimérisation/isomérisation/métathèse dans un seul réacteur. Ce modèle permet une grande diversité de catalyseurs en combinant des phases actives sélectives pour la dimérisation et pour la métathèse. Ces systèmes permettent également de travailler dans des conditions plus douces que les catalyseurs précédents ($T = 80 - 150$ °C).

C'est pour ces raisons que nous avons choisi d'étudier la conversion de l'éthylène en propylène avec ces systèmes catalytiques. Des matériaux catalytiques et des procédés originaux ont été développés suivant cette stratégie. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons en détails aux réactions de dimérisation de l'éthylène et de métathèse des oléfines.

I.3. CONVERSION DE L'ETHYLENE EN BUTENE : LA DIMERISATION

I.3.1. Principe de la réaction de dimérisation

Le couplage chimique successif de monomères, usuellement connu comme réaction de polymérisation, permet d'obtenir une grande variété de molécules et de matériaux. Ces produits sont définis par le nombre de motifs monomères enchainés n , et par leur masse moléculaire. Les polymères sont des molécules de masse moléculaire élevée, avec un n bien supérieure à 100 unités. Pour un n entre 2 et quelques dizaines, il s'agit d'oligomères. En fonction du nombre de monomères dans un oligomère, on distingue des dimères, trimères, tétramères, etc. Les dimères sont obtenus par une réaction dite de *dimérisation*. La réaction de dimérisation de l'éthylène, qui fait l'objet principal de notre étude, conduit à la formation du 1-butène, selon la réaction décrite dans la Figure I.7.

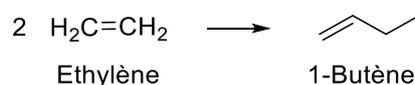


Figure I.7. Équation de dimérisation de l'éthylène en 1-butène

La dimérisation de l'éthylène est une réaction catalysée se déroulant en trois grandes étapes : l'initiation, le couplage et l'élimination.⁴¹ De nombreux systèmes catalytiques ont été utilisés pour la dimérisation de l'éthylène et différents mécanismes ont été démontrés. Deux mécanismes sont principalement acceptés et détaillés dans la littérature: (i) avec un intermédiaire hydrure et (ii) avec un intermédiaire métallacyclique (Figure I.8).⁴¹ Dans les deux cas, le catalyseur contient comme site actif une espèce métallique (M).

Dans le mécanisme avec hydrure (connu sous le nom de mécanisme Cossee-Arlman), la première étape est l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison métal-hydrure (liaison préalablement formée *in situ*) afin d'avoir un intermédiaire métal-alkyle. L'étape suivante est la propagation de la chaîne par insertion d'une autre molécule d'éthylène dans la liaison métal-alkyle. Enfin, à l'étape de terminaison, le produit est libéré par élimination d'un hydrogène en β du site métallique afin de régénérer l'hydrure de départ.

Le mécanisme avec un intermédiaire cyclique est basé sur la formation d'un intermédiaire métallacyclopentane par coordination et couplage de deux molécules d'éthylène. Cela entraîne un changement de l'état d'oxydation du métal dans le catalyseur. Cet intermédiaire se décompose ensuite en une oléfine coordonnée *via* un déplacement d'hydrogène. L'élimination de l'oléfine formée et la coordination de deux nouvelles molécules d'éthylène conduisent à la régénération de l'intermédiaire cyclique.

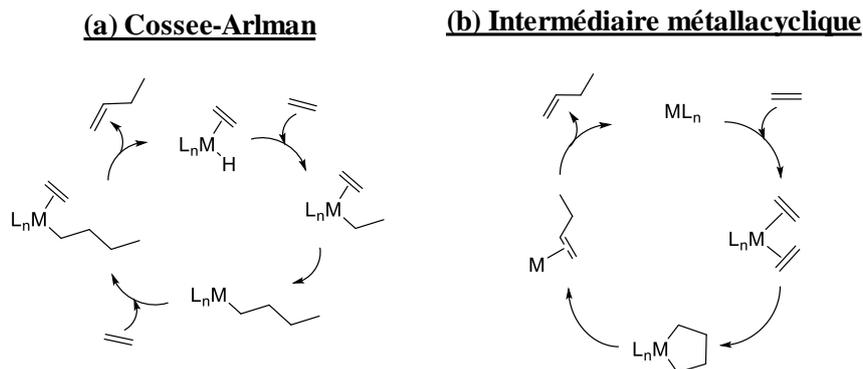


Figure I.8. Schéma réactionnel des deux mécanismes de dimérisation de l'éthylène : le mécanisme de Cossee-Arlman (avec un intermédiaire hydruure) (a) et le mécanisme avec intermédiaire métallacyclique (b).^{41,42}

Le rapport entre les vitesses des étapes de propagation et de terminaison détermine l'obtention de polymères, d'oligomères ou de dimères. Si la vitesse de propagation est très élevée par rapport à celle de terminaison, nous obtenons des polymères. Lorsque les vitesses de propagation et de terminaison sont proches, alors les produits de réactions sont des oligomères dont la distribution des produits suit la loi de Schulz-Flory.⁴³ Enfin, pour privilégier la formation de dimères, il faut que l'étape de terminaison soit plus rapide que celle de propagation. Pour limiter le phénomène de polymérisation, la réaction doit être réalisée à de hautes concentrations en éthylène et à conversion limitée, afin de prévenir la co-dimérisation du 1-butène produit et de l'éthylène.⁴¹

Les catalyseurs de dimérisation peuvent également provoquer l'isomérisation du 1-butène en 2-butène et un mélange d'isomères est alors obtenu.⁴⁴⁻⁴⁷

La dimérisation de l'éthylène est une réaction très étudiée dans le milieu académique et une large gamme de catalyseurs a ainsi été développée pour réaliser cette réaction, que ce soit avec des systèmes homogènes ou hétérogènes. La Figure I.9 illustre le nombre cumulé de publications traitant de la dimérisation de l'éthylène au cours des années.

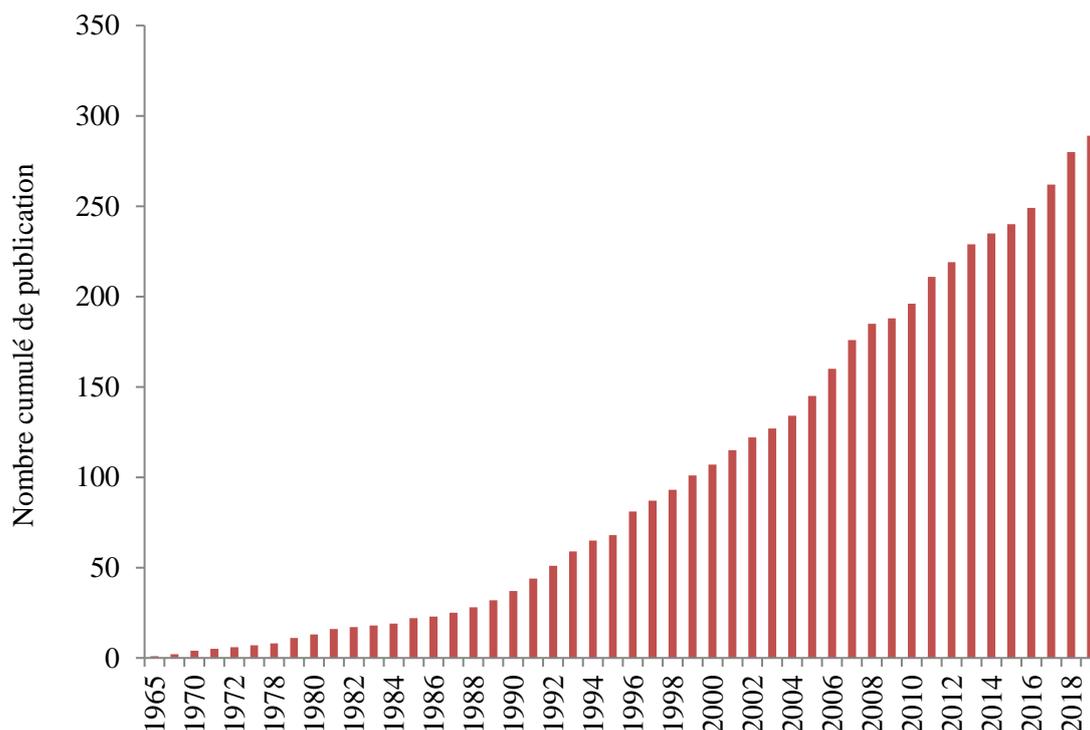


Figure I.9. Nombre cumulé de publications sur la dimérisation de l'éthylène par année (données issues de Web of Science le 12 mai 2019).

L'intérêt de la dimérisation de l'éthylène est lié à la fabrication de 1-butène, un co-monomère essentiel pour la production des polyoléfines, notamment le poly(éthylène) à basse densité linéaire (Figure I.10). Plus de 700 000 tonnes par an de 1-butène sont obtenues par le procédé AlphaButol, qui représente une des plus grandes applications de catalyse homogène.⁴²

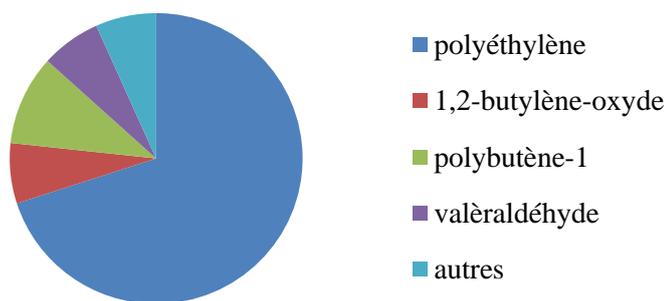


Figure I.10. Différents secteurs de valorisation du 1-butène

I.3.2. Dimérisation de l'éthylène en catalyse homogène

En catalyse homogène les systèmes catalytiques de dimérisation consistent en un site actif métallique (avec des ligands coordonnés) et un co-catalyseur.⁴⁸ Le titane et d'autres métaux de transition tels que Co, Ta, Pd, et Ni sont principalement utilisés.^{41,48} Le co-catalyseur est indispensable parce qu'il participe à la formation des espèces catalytiques primaires. Cet agent joue généralement un double rôle en tant qu'acide de Lewis aidant l'activation du monomère et en tant qu'agent de réduction pour contrôler le degré d'oxydation du métal.⁴⁸ Les co-catalyseurs les plus connus sont des dérivés alkylés d'aluminium (trialkyle d'aluminium, chloroalkyle d'aluminium, méthylaluminoxane).⁴⁹

La nature des ligands joue également un rôle important sur la sélectivité de la réaction. Par des effets électroniques et stériques, les ligands sont en effet, capables d'influencer le site métallique, en modifiant la liaison entre l'éthylène et le métal, et en inhibant la formation de molécules à hautes masses molaires. Parmi les ligands des catalyseurs de dimérisation on trouve les alcoxy, les dérivés de triphényle phosphine et de pyridine.^{41,49}

Enfin, le solvant, par ses interactions avec les différentes espèces, permet de moduler l'activité du système. Les solvants tels que les paraffines, les cycloparaffines, les aromatiques et les hydrocarbures chlorés sont très utilisés en catalyse homogène pour la dimérisation de l'éthylène.^{41,48-50}

I.3.2.1. Catalyseurs à base de titane

Les catalyseurs à base de titane ont été développés et commercialisés pour réaliser la dimérisation sélective de l'éthylène en 1-butène. En catalyse homogène, le système est basé sur un couple $Ti(OR)_4 / AlR_3$ avec R un groupement alkyle qui possède entre 1 à 6 carbones.^{48,50-55} La dimérisation de l'éthylène avec un tel système est fortement étudiée du fait de son excellente sélectivité en 1-butène et de sa faible activité en isomérisation.

Le mécanisme de dimérisation de l'éthylène par le système $Ti(OR)_4 / AlR_3$ est normalement décrit comme un mécanisme de type intermédiaire métallacyclique (Figure I.8).^{48,56} Ce mécanisme explique la sélectivité élevée en 1-butène et a été également proposé pour la trimérisation et la tétramérisation de l'éthylène avec le catalyseur au Ti.⁴² La dimérisation de l'éthylène *via* ce mécanisme a été récemment remise en cause⁴² par une étude DFT démontrant qu'un mécanisme de Cossee-Arlman est plus probable.⁵⁷

Le nombre d'oxydation du titane est un paramètre important à contrôler. En effet, il a été montré que le Ti (III) permet la polymérisation de l'éthylène tandis que le Ti (IV) favorise plutôt la dimérisation.⁵⁶

L'influence des groupements alkyles sur le titane et l'aluminium a été étudiée et il a été observé que l'activité du système augmente en fonction de l'augmentation de la longueur des chaînes des alkyles de l'aluminium,⁵⁸ le tributylaluminium étant le plus actif. A l'inverse, l'activité diminue lorsque la longueur de chaînes des alkyles du titane augmente et il a été montré que le tétrabutoxy de titane est l'espèce la plus active. Par contre, l'étude a également révélée que la sélectivité en 1-butène diminue avec l'activité du système. Le système le plus actif, par combinaison des « meilleurs » alkyls d'aluminium et de titane, donne donc la sélectivité en 1-butène la plus faible. Un compromis entre sélectivité et activité est donc nécessaire lors du choix des espèces du système $Ti(OR)_4/AlR_3$.⁴¹

De nombreux autres facteurs influent sur les performances du système tels que les conditions opératoires^{50,59} (température, pression), le solvant^{41,50,60} ou encore le ratio Al/Ti.^{50,51,55} Un solvant polaire est par exemple, capable de stabiliser le Ti (IV) indispensable pour la dimérisation.

Enfin, la sélectivité en 1-butène peut être améliorée par ajout d'une troisième espèce qui vient moduler l'action du catalyseur. Par exemple, l'ajout d'ester d'acide orthophosphorique, de diphenylamine ou encore de phénothiazine réduit la formation d'espèces de masse molaires trop importantes^{50,56,61} en supprimant l'activité des sites responsables de la polymérisation de l'éthylène.

1.3.2.2. Catalyseurs à base de Nickel

Depuis la découverte de l'activité spécifique du nickel comme catalyseur de dimérisation, celui-ci a été largement étudié en catalyse homogène.^{44,62-64} Les premiers catalyseurs sont constitués généralement d'un complexe de nickel II, de formule $HNiYL$, avec Y un ligand de type acyle, carbonyle ou halogénure et avec L une phosphine. De plus, ces catalyseurs sont actifs seulement en présence d'un co-catalyseur, comme les organoaluminiums par exemple ($AlEtCl_2$, $AlEt_3$).^{65,66}

Le mécanisme de type Cossee-Arlman fait consensus pour la dimérisation de l'éthylène par un complexe de nickel. L'acide de Lewis servant de co-catalyseur réagit avec le complexe précurseur pour pré-activer le catalyseur et commencer le cycle catalytique.⁶⁷ Ce mécanisme est illustré en Figure I.11.

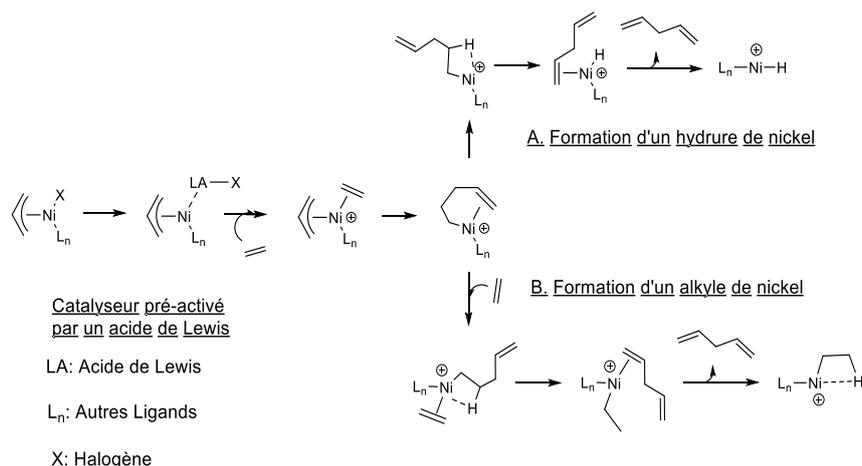


Figure I.11. Mécanisme d'activation du complexe de nickel en présence d'un acide de Lewis (co-catalyseur) et chemin réactionnel de (A.) formation de l'hydrure de nickel ou de (B.) l'alkyle de nickel.⁶⁷

Dans ce mécanisme de Cossee-Arlman, l'espèce Ni-H ou Ni-alkyle est à la base de l'activité du nickel dans la réaction de dimérisation et sa formation est essentielle pour le cycle catalytique d'insertion (Figure I.8).⁶⁷

D'autres complexes de nickel se sont révélés actifs et sélectifs sans nécessiter l'ajout d'un co-catalyseur. Ces complexes ne possèdent pas de liaison Ni-H et celle-ci est formée durant la réaction. En effet, la coordination d'une molécule provoque l'élimination d'un ligand et la formation d'un hydrure (Figure I.12).⁴⁹

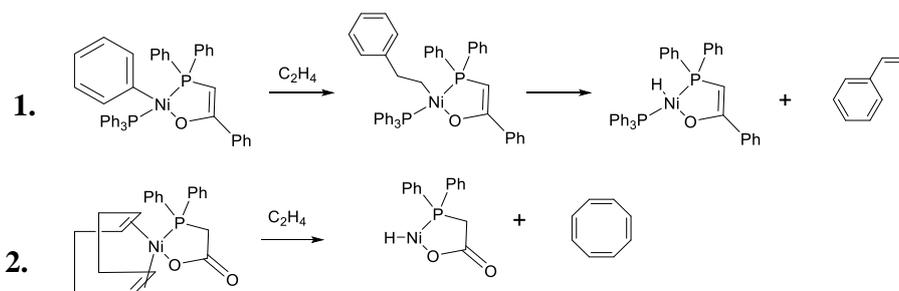


Figure I.12. Complexes de nickel actifs en dimérisation de l'éthylène sans co-catalyseur, activation de ces complexes et formation d'un liaison Ni-H par élimination d'un ligand au contact de l'éthylène.⁴⁹

Le récent développement des complexes de nickel par Brookhart⁶⁸ a permis l'émergence d'une nouvelle famille de catalyseurs dont les propriétés dépendent des effets stériques des ligands.^{69,70} (Figure I.13)

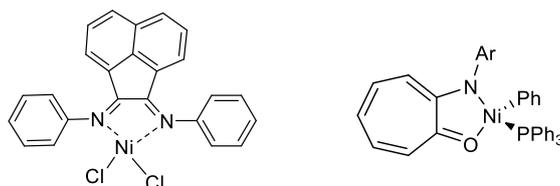


Figure I.13. Complexes de nickels développés par Brookhart et al.⁶⁸

L'utilisation de ligands asymétriques bidentates, possédant un hétéroatome et un atome de phosphore, nommés PX (avec X un hétéroatome, azote ou bore) dans des complexes de nickel a également été étudiée (Figure I.14)^{44,71-73} et a mené à la formation d'une autre classe de catalyseurs de dimérisation actuellement la plus performante.

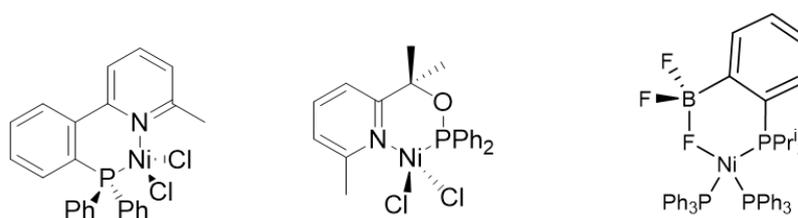


Figure I.14. Complexes de nickel actifs en dimérisation de l'éthylène utilisant des ligands de type PX (X=N,B)^{44,72}

I.3.2.3. Catalyseurs basés sur d'autres métaux de transition

Etant donné la toxicité du nickel, des complexes d'autres métaux de transitions ont été étudiés comme catalyseurs homogènes de dimérisation.

Une dimérisation sélective et rapide est possible en utilisant des complexes de tantale.^{59,74-77} La haute sélectivité en 1-butène de ces catalyseurs est attribuée à une capacité presque négligeable d'isomérisation.⁴¹ Il a été montré que la dimérisation se fait *via* un mécanisme de formation d'un intermédiaire métallacyclopentane.^{42,74}

Le cobalt II ou III peut également catalyser la dimérisation de l'éthylène sous forme de complexes et en présence d'un co-catalyseur. Des complexes de cobalt de type CoX(PPh₃) avec un acide de Lewis de type BF₃ ont montré une activité sélective pour la dimérisation de l'éthylène.^{78,79} Il existe également des catalyseurs de cobalt avec des ligands comparables aux complexes de Brookhart⁸⁰ ou avec des ligands P, N comme les catalyseurs à base de nickel.⁸¹ L'activation de ces catalyseurs se fait par un mécanisme similaire à celui représenté en Figure I.11. La formation de l'hydrure implique un mécanisme de dimérisation de type Cossee-Arlman.⁸¹

Le platine et le palladium peuvent aussi former des complexes actifs en catalyse de dimérisation de l'éthylène.^{46,82-84} Ces catalyseurs sont, par contre, peu sélectifs en 1-butène car ils sont excellents pour l'isomérisation des produits. Un complexe de Pd-arène a par exemple, mené à une conversion de 95% d'éthylène avec une sélectivité presque totale en 2-butène.⁸⁵ La dimérisation de l'éthylène catalysée avec ces métaux se fait via un mécanisme de Cossee-Arlman.

1.3.2.4. Procédé industriel de dimérisation en catalyse homogène (Alphabutol)

Quatre procédés de dimérisation de l'éthylène en catalyse homogène ont été développés par l'IFP, l'entreprise Phillips, le MIT et Dow Chemical.⁴¹ De ces différents procédés, qui utilisent des systèmes catalytiques différents, seul le procédé développé par l'IFP (Alphabutol) a atteint l'étape de commercialisation. Ce procédé sera donc le seul décrit dans cette partie. Actuellement, le procédé Alphabutol est le seul procédé de dimérisation exploité à grande échelle.⁴²

Le procédé Alphabutol a été développé, breveté et commercialisé dans les années 1980. Il s'agit d'un procédé étudié pour réaliser la dimérisation de l'éthylène en 1-butène en utilisant un catalyseur de type $Ti(OBu)_4$ et $AlEt_3$ comme co-catalyseur.^{54,86,87}

Il existe actuellement 30 sites à travers le monde sous licence Alphabutol pour une production annuelle totale en 1-butène de 708 000 Tonnes.⁸⁸

Le procédé comporte quatre étapes : (i) préparation du catalyseur ; (ii) dimérisation de l'éthylène ; (iii) séparation du catalyseur ; (iv) purification des produits par distillation. Ces étapes sont représentées sur le schéma du procédé Alphabutol (Figure I.15).⁴¹ Le catalyseur de titane et le triéthyle d'aluminium sont dans un premier temps combinés directement dans le réacteur par pompage et dilution dans du 1-butène. Hormis cet ajout de 1-butène, aucun solvant n'est utilisé dans le procédé.⁸⁹ De l'éthylène frais et recyclé est ensuite alimenté.

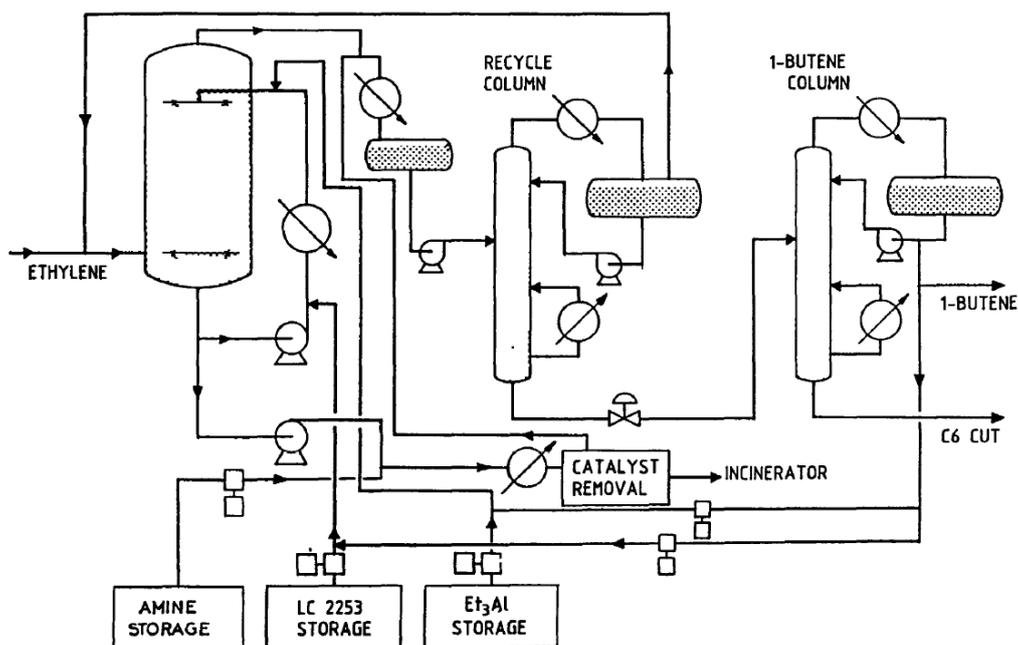


Figure I.15. Schéma du procédé Alphabutol® pour la production de butène-1 à partir de l'éthylène.⁴¹

La dimérisation en catalyse homogène est effectuée à 50-60 °C et 2,5 MPa pendant 5-6 h. Chaque batch de réaction conduit à une conversion d'éthylène entre 80-85% et une sélectivité en butène de 93%. Les hexènes représentent la majorité des sous-produits avec une sélectivité variant entre 5 et 8%.⁸⁹ Du fait de l'exothermicité élevée de la réaction ($\Delta H = -105 \text{ kJ/mol}$)⁹⁰, la température est régulée par un circuit de refroidissement externe. En fin de réaction, le catalyseur est désactivé par ajout d'une amine dans le milieu et les effluents sont évacués par le fond du réacteur.

La séparation des produits et du catalyseur se fait par vaporisation de la phase liquide à l'aide d'un échangeur de chaleur. La phase liquide, débarrassée du catalyseur est enfin purifiée par plusieurs étapes de distillation. Le rendement global du procédé en 1-butène approche 95% avec une pureté finale de 99,5%.

I.3.3. Dimérisation de l'éthylène en catalyse hétérogène

Bien que des systèmes homogènes soient capables de réaliser la dimérisation de l'éthylène avec des bonnes performances, des systèmes hétérogènes ont été utilisés et permettent une meilleure adéquation avec les principes de la chimie durable: séparation du milieu réactionnel plus aisée, recyclabilité du catalyseur, diminution des rejets, manipulation et stockage moins dangereux.⁹¹

Trois grandes familles de catalyseurs hétérogènes de dimérisation et oligomérisation existent :

(i) des complexes immobilisés sur des solides, que cela soient des polymères ou des supports inorganiques;⁹²⁻¹⁰⁰

(ii) des Metal-Organic Framework (MOF)¹⁰¹⁻¹¹⁰ et des Covalent Organic Framework (COF);¹¹¹

(iii) des catalyseurs à base de palladium^{47,112-114} ou de nickel^{22-24,45,62,64,115-147} supportés sur des matériaux poreux inorganiques tels que les zéolithes, les silices mésoporeuses et les alumines.

Les trois familles de catalyseurs utilisés dans la réaction de dimérisation seront décrites dans les paragraphes suivants.

I.3.3.1. Complexes greffés sur un support organique ou inorganique

La stratégie d'élaboration de ces catalyseurs consiste à transformer des catalyseurs homogènes efficaces pour la dimérisation de l'éthylène en catalyseurs hétérogènes par leur immobilisation sur un solide. Néanmoins, tout comme en catalyse homogène, il est généralement nécessaire d'activer les complexes par l'ajout d'un co-catalyseur. Les complexes de nickel sont majoritairement utilisés pour cette application.

La première étude d'immobilisation de complexe pour la dimérisation de l'éthylène a été menée par Peuckert et Keim en 1984.⁹² Dans l'étude, les complexes $\text{Ph}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCHCOPh})$ (1. Figure I.12) et $(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PH}_2\text{OO})$ (2. Figure I.12) ont été fixés par imprégnation sur des silices et aluminosilicates et par greffage sur un poly(styrène) phosphiné. Les différents tests catalytiques ont montré l'impact positif de l'acidité des supports inorganiques sur l'activité et sur l'isomérisation des produits. Une large gamme de support a été étudiée par différentes équipes. Par exemples des complexes ont été immobilisés sur de nombreux matériaux inorganiques tels que des zéolithes (Y, L, mordénite) et des silices mésoporeuses (MCM-41 et Al-MCM-41).^{93,94} L'hétérogénéisation des complexes par greffage sur une matrice polymère ou inorganique a également été étudiée. Le complexe est ancré sur le matériau par chélation avec des ligands greffés chimiquement à la surface.^{95,97-99}

Chapitre I. Etude Bibliographique :

Récemment, l'immobilisation de complexes a été reportée par dissolution dans un film de liquides ioniques à la surface d'une silice poreuse.¹⁰⁰ Le Tableau I.2 résume les résultats les plus intéressants pour la dimérisation de l'éthylène en catalyse homogène supportée. Le « turn over frequency » (TOF) est également reporté. Ce paramètre correspond au nombre de molécules converties par site actif sur une période donnée. Les TOF présentés dans les différents tableaux sont donné sur une heure.

Tableau I.2. Performances catalytiques des complexes supportés dans la dimérisation de l'éthylène

Complexes	Support	Co-catalyseur	Conditions de Réaction	TOF* (h ⁻¹)	Sélectivité C4 (%)	Ratio 1-C4 (%)	Ref
Ph(Ph ₃ P) Ni(Ph ₂ PCHCOPh), (η ³ -C ₈ H ₁₃) Ni(Ph ₂ PH ₂ OO)	Silice, Aluminosilicate Polystyrène	-	50-75°C, 60- 7,0 MPa C ₂ H ₄ ,	10 800	40-50	50-90	92
Ni (4,4'-bipyridine) Cl ₂	Zéolithes Y, MCM-41, silice alumine	AlEt ₂ Cl	batch, 25°C, 1,2 MPa	305	93	64,3	93
Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	Al-MCM-41	AlEt ₃	40°C, 1,0 MPa, solvant dichlorométhane, Al/Ni =15	260	95	88	94
NiCl ₂ ,	Polystyrène- divinyle benzène modifié	AlEt ₂ Cl	Flux continu, lit fixe 150°C, 0,2 MPa	3600 max	94	81	95
Ti (OEt) ₄	Alumino silicate, AlPO ₄	AlEt ₃	batch, 95°C, 3,7 MPa solvant iso- butane	22 500	99,6	98,9	96
bis(cyclooctadiene) de nickel, triphenylphosphonium-2- oxo-2-phenyletylure	Alumino silicates modifiées	Al ₂ Et ₂ Cl ₃	batch, 70-80°C, 1-5 MPa, solvant toluene	356	19 max	N.R	97
1,5-bis(2,6- dimethylphenyl)-2,4- pentanediiimine- dibromonickel(II), 1,5-bis(2,4,6- trimethylphenyl)-2, 4-pentanediiimine- dibromonickel(II)	Xérogel de silice	Al ₂ Et ₂ Cl ₃	Batch, 10°C, 1,5 MPa, solvant toluene, Al/Ni=100-200	13 300	96	99	98
2-(phenyl)amine-4- (phenyl)imine-2-pentene, 2-(2,6- dimethylphenyl)amine- 4-(2,6- dimethylphenyl)imine-2- pentene, Ni(CH ₃ CN) ₂ Br ₂	MCM-41	Al ₂ Et ₂ Cl ₃	Batch, 10°C, 1,5 MPa, solvant toluene, Al/Ni=100-200	18 000	97	76	99
(2- (decyloxy)phenyl) diphenylphosphine, (2-(2,6- dimethylphenoxy)phenyl) Diphenylphosphine, NiCl ₂	Phase liquide ionique supportée (SLIP) sur silice	-	Flux continu, lit fluidisé, 20-40°C, 0,1 MPa	883	94	5	100

*mol_{éthylène}.mol_{Ni}⁻¹.h⁻¹

En résumé, l'immobilisation de complexes sur des supports inorganiques fonctionne et dans certains cas, le complexe immobilisé est plus efficace que son homologue en catalyse homogène. De plus, la variété des systèmes permet ou non de favoriser l'isomérisation des produits. Néanmoins, ce type de catalyseur a l'inconvénient de nécessiter une activation préalable par un co-catalyseur. De plus, la désactivation de ces matériaux par blocage des pores a été mise en évidence sur certains matériaux. Cette désactivation est problématique et aucun protocole de régénération n'a été proposé, la régénération thermique étant impossible du fait de la sensibilité des complexes.

1.3.3.2. Catalyseurs de dimérisation de type MOF et COF

Les matériaux de type Metal-Organic Framework (MOF) regroupent une famille de solides cristallins à porosité élevée (volume poreux supérieur à 90% du volume total). Ces structures sont constituées d'ions métalliques ou de cluster de métaux, connectés par des ligands organiques multitopiques.^{91,148} Du fait de leurs propriétés de structure extraordinaires, les MOF sont étudiés dans de nombreux domaines tels que le stockage (de chaleur ou de gaz), la séparation et la catalyse. De plus, il est possible d'ajuster les propriétés des matériaux à une application spécifique grâce au degré de variabilité possible pour les composantes organiques et inorganiques.

Plusieurs équipes de chercheurs se sont donc intéressées aux MOF comme catalyseurs hétérogènes pour la dimérisation. L'obtention de catalyseurs fonctionnels se fait par l'incorporation de complexes actifs en catalyse homogène dans la structure des MOF. Une première stratégie consiste à greffer chimiquement le complexe désiré sur des ligands de la structure (Figure I.16).

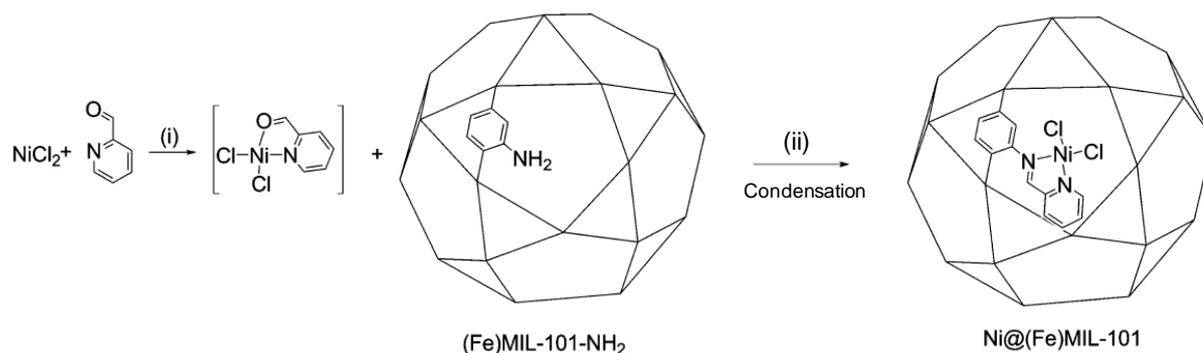


Figure I.16. Obtention d'un catalyseur de dimérisation de l'éthylène par greffage de complexe sur un MOF $(\text{Fe})\text{MIL-101}$ (Canivet et al.)¹⁰¹

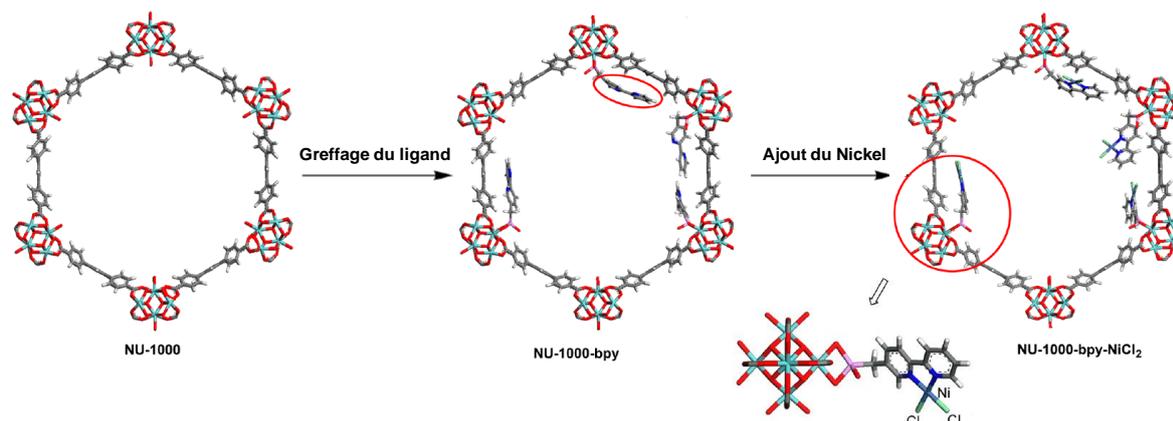


Figure I.17. Obtention d'un catalyseur de dimérisation par greffage de ligand sur les nœuds d'un MOF NU-1000 suivi de l'ajout de nickel (Madrahimov et al.)¹⁰⁴

Dans une seconde stratégie, le complexe actif est fixé sur les nœuds du réseau du MOF. Deux méthodes sont alors envisagées : soit un ligand est greffé sur les clusters, suivi de l'ajout du métal, soit le métal désiré est incorporé par greffage ou substitution sur le cluster, suivi de l'ajout du complexe (Figure I.17).

Les Covalent Organic Frameworks (COFs) sont des matériaux micro/mésoporeux uniquement organiques et formés de molécules polyfonctionnelles capables de former un réseau covalent en 3D.¹⁴⁹ Rozhko *et al.* ont étudié des COFs composés d'un réseau de triazine et d'imine comme support pour l'oligomérisation de l'éthylène.¹¹¹ Les catalyseurs sont préparés par mise en contact du COF avec du dibromure de nickel qui se coordonne avec les groupements azotés présents en grande quantité dans le matériau. Ces catalyseurs ont montré une activité similaire à leurs homologues en catalyse homogène. Une sélectivité en butène de 70% a été obtenue dans l'heptane à 25 °C et 1,5 MPa en présence de chlorure de diéthyl aluminium. Enfin, les hexènes représentent la majorité des sous-produits.

Etant donné que le site actif est un complexe parmi ceux déjà décrit en catalyse homogène, il est nécessaire d'utiliser un co-catalyseur afin d'activer les sites. Les différents catalyseurs pour la dimérisation de l'éthylène et leurs performances sont compilés dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Performances en dimérisation de l'éthylène des catalyseurs à base de MOF et COF

Précurseur de Ni/ Complexe	Support	Co- catalyseur	Conditions de réaction	TOF* (h ⁻¹)	Sélectivité C4 (%)	Ratio 1-C4 (%)	Ref
NiCl ₂ , pyCHO	(Fe)MIL-101	AlEt ₂ Cl	Batch, 25°C, 3 MPa, solvant heptane	10 455	95 (1-C4)	N.R.* *	101
NiBr ₂ , pyCHO	MOF mixte Zn ₄ O(BDC) _x - (ABDC) _{3-x}	AlEt ₂ Cl	Batch, 40°C, 2 MPa, solvant toluène	16 400	92,7	N.R.	102
1,4-bis(4- (CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3- diméthyl-1,4- diazabutadiène	Zn ₃ (OH) ₂ L ₂	AlEt ₂ Cl	Batch, 20°C, 2,5 MPa, Al/Ni =1 000, solvant	23 928	94,9	93,4	103
NiCl ₂ , bpy	NU-1000	AlEt ₂ Cl	Batch, T _{amb} , 1,5 MPa, solvant heptane	12 080	94	91	104
NiCl ₂ , bpy	NU-1000	AlEt ₂ Cl	Réaction en flux, T _{amb} , 1,5 MPa, phase gaz	3120	82	57	104
Ni-AIM	NU-1000	AlEt ₂ Cl	Réaction en flux 45°C, 0,2 MPa	1 080	46%	N.R.	105
Ni(NO ₃) ₂	MFU- 4l	MAO	Batch, 25°C, 0,5 - 5 MPa, solvant toluène	41 500	97,4	94,5	108
Ni(NO ₃) ₂	CFA-1	MMAO-12	Batch, 25°C, 0,5 - 5 MPa, solvant toluène, Al/Ni = 5 000	37 100	95,5	91,2	110
NiBr ₂	COF	AlEt ₃	Batch, 25°C, 1,5 MPa	275	70%	N.R.	111

*mol_{éthylène}.mol_{Ni}⁻¹.h⁻¹, ** non renseigné

Pour résumer, les supports MOF et COF permettent d'obtenir des catalyseurs intéressants pour la dimérisation de l'éthylène. Ceux-ci ont en effet des performances élevées et une grande sélectivité en butène. De plus, l'activité de ces catalyseurs est supérieure aux complexes greffés sur support poreux. Toutefois, ces catalyseurs semblent également souffrir des mêmes travers que les complexes greffés. En effet ils montrent une désactivation rapide attribuée à la formation d'oligomères lourds bloquant les pores de la structure. Du fait de la nature organique du support, la régénération nécessite un protocole complexe, afin de sauvegarder sa structure, ce qui peut limiter l'application à une échelle plus large.¹⁴¹ Enfin, comme les complexes greffés, il est toujours nécessaire d'activer les sites par un traitement en solution d'un large excès de co-catalyseur.

I.3.3.3. Catalyseurs à base de nickel supporté sur des matériaux inorganiques poreux

Les catalyseurs à base de nickel supporté sur un matériau inorganique sont généralement plus stables mécaniquement et thermiquement par rapport aux catalyseurs précédents et permettent une régénération plus simple par traitement thermique sous atmosphère oxydante. De plus, ces matériaux se montrent actifs comme catalyseur de dimérisation et d'oligomérisation de l'éthylène sans ajout de co-catalyseur et dans des conditions douces. Ces catalyseurs contiennent du NiO ou du nickel ionique supportés sur silice, alumine sulfatée, aluminosilicates, zéolithes et silices mésostructurées. Ils ont été très étudiés pour la dimérisation et l'oligomérisation de l'éthylène (Tableau I.4 et Tableau I.5).

Tableau I.4. Performances des systèmes catalytiques de type nickel supporté sur solide inorganique dans un procédé en batch

Catalyseur	Ni (% mass)	T (°C)	P (MPa)	Activité (g/g/h) ^a	TOF ^b (h ⁻¹)	Sélectivité (% mass)				Ref
						C4	C6	C8	C10 ⁺	
Réaction en batch										
NiO-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	36,5	20	0,04	0,9	5,2	100	-	-	-	150
NiO-ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	18	20	0,04	0,7	8,1	100	-	-	-	123
NiO-ZrO ₂ /WO ₃	18	20	0,04	2,8	32,6	100	-	-	-	151
NiO-ZrO ₂ /MoO ₃	3,9	20	0,04	0,4	21,5	100	-	-	-	152
NiO/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ /WO ₃	15,6	20	0,04	0,9	12,1	100	-	-	-	153
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	6,4	20	0,04	1,4	46	100	-	-	-	130
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	3,1	20	0,04	3,1	223	100	-	-	-	134
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,0	150	3,5	130	13 625	56	31	10	3	154
Ni-Y (Si/Al=31,5)	0,6	20	0,04	0,75	262	100	-	-	-	155
Ni-Y (Si/Al=30,5)	0,6	50	4	30	10 482	67	10	14	9	156
Ni-MCM-22	0,55	150	4	2,2	876	81	5	13	1	157
Ni-MCM-36	0,5	150	4	46	16 072	45	25	15	15	157
Ni-MCM-48	0,5	150	3,5	113	47 379	42	37	14	7	158
Ni-MCM-41	2	150	3,5	158	16 561	40	33	16	11	159
Ni-Al-SBA-15	2,6	150	3,5	175	14 150	41	37	15	7	24
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,0	150	3,5	130	13 625	56	31	10	3	154

^a g_{oligomère}·g_{catalyseur}⁻¹·h⁻¹, ^b mol_{éthylène}·mol_{Ni}⁻¹·h⁻¹

Tableau I.5 Performances des systèmes catalytiques de type nickel supporté sur solide inorganique dans un procédé en flux continu

Catalyseur	Ni (%mass)	T (°C)	P (MPa)	Activité (g/g/h) ^a	TOF ^b (h ⁻¹)	Sélectivité (% mass)				Ref
						C4	C6	C8	C10+	
Réaction en flux continu										
NiO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	7,8	275	0,1	*	N.R	83,9	12,1	1,8	0,8	115
NiO/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,0	200	1,0	0,33	23,1	73,8	20,2	5,1	0,9	137
Ni-NaY	5,6	70	4,1	0,4	15	67,3	32,7	-	-	160
Ni-Y	5,6	60	2,8	0,3	11,2	67	13	5,5	14,5	161
Ni-NaY (Si/Al=2,8)	3,7	115	3,5	25,1	1 422	37	20	17	26	121
Ni-β (Si/Al=12)	1,7	120	2,6	0,57	70	72,3	13,4	7,2	3,1	162
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,27	300	1,15	3,7	2 873	72,2	14,1	6,2	3,4	119
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	3,84	120	3,5	1,9	106	35	24	13	28	163
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,8	200	3,5	0,02	2,1	85	12	3	-	139
Ni-MCM-41 **	0,5	30	20	3	1257	56	24	10	10	164
Ni-Al ₂ O ₃ sulfaté **	1,7	50	0,07	6,1	752	88,8	11,2	-	-	126
Ni-Al-SBA-15	2,6	150	3,0	9,1	733	45	31	19	5	24
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,0	150	3,0	9,0	944	44	35	18	3	154
Ni-K10	1,1	250	3,0	3	572	71,7	16,3	6,2	6,5***	165
Ni/Al-KIT-6	4,71	120	4,0	0,13	3,11	43,9	16,2	18, 5	19,3	143
Ni-Hβ	3,4	120	1,9	1,86	191	70	6	3	21	147
Ni-Hβ	3,4	120	5,25	3,85	237	32	22	10	36	166
Ni-Al-SBA-15	0,9	120	5,32	4,67	1 089	73	15	4,5	7,5	166

^a g oligomère · g catalyseur⁻¹ · h⁻¹, ^b mol_{éthylène} · mol_{Ni}⁻¹ · h⁻¹, *conversion d'éthylène = 23,8%, **CSTR, ***uniquement produits de craquage (C₃, C₅, C₇)

Les principaux aspects liés à ces matériaux et à leur comportement dans la réaction de dimérisation seront analysés ci-dessous.

I.2.3.3.1. Catalyseurs de type NiO et NiSO₄ supportés

NiO sur silice a été le premier matériau étudié pour la dimérisation de l'éthylène. Morikawa mit en évidence le premier, l'effet catalytique de l'oxyde de nickel supporté sur Kieselguhr pour l'oligomérisation de l'éthylène même à température ambiante.¹⁶⁷ Bailey et Reid de Phillips Petroleum ont ensuite reporté l'utilisation de NiO supporté sur gel de silice comme catalyseur actif entre 0 et 150 °C.¹⁶⁸ Dans ce cas, l'activation thermique entre 400 °C – 500 °C sous atmosphère oxydante est nécessaire pour obtenir une bonne activité. Les butènes, les hexènes et les octènes représentent les produits principaux. Ozaki et Shiba¹⁶⁹ ainsi que Uchida et Imai¹⁷⁰ ont montré que la dimérisation de l'éthylène à température ambiante est possible en utilisant de l'oxyde de nickel sur silice comme catalyseur hétérogène. Matsuda *et al.* ont reporté une meilleure activité avec un support acide⁶⁴ et Ozaki et Sohn ont mis en évidence une corrélation entre l'acidité du matériau et l'activité catalytique.⁴⁵

D'autres supports comme γ -Al₂O₃¹⁷¹ et B₂O₃-s Al₂O₃¹³⁷ se sont montrés efficaces comme support de NiO pour la dimérisation de l'éthylène. Une série d'étude a été menée par Sohn *et al.* sur l'activité de dimérisation de l'éthylène à température ambiante avec NiO supporté sur divers matériaux tels que TiO₂¹⁵⁰, ZrO₂ dopés au La₂O₃ et modifiés avec WO₃¹⁵¹, ZrO₂ traité au H₂SO₄ et ZrO₂ modifié avec WO₃^{123,125} et MoO₃¹⁵² et TiO₂ modifié avec H₂SO₄, H₃PO₄, H₃BO₃ et H₂SeO₄¹⁷². L'activité de ces différents catalyseurs a été évaluée en fonction de la densité, la force et la stabilité thermique des sites acides du support.

Des catalyseurs de type NiSO₄ supporté ont également été largement étudiés pour la dimérisation. Ces catalyseurs sont généralement préparés par imprégnation directe de différents supports tels que γ -Al₂O₃^{130,132}, ou supports mixtes Al₂O₃-TiO₂¹³⁵, ZrO₂¹⁷³, Fe₂O₃-ZrO₂¹⁷⁴ et TiO₂-ZrO₂¹⁷⁵. Tout comme les catalyseurs à base de NiO, l'activité de ces matériaux dépend fortement de l'acidité de surface.

Zhang *et al.* ont réalisé le dépôt de nickel par échange ionique sur une alumine sulfatée et étudié l'activité de ce matériau pour l'oligomérisation de l'éthylène.^{126,127} Le matériau, testé dans un réacteur continu agité à basses température et pression, a montré d'excellentes performances en termes d'activité et de stabilité.

I.2.3.3.2. Catalyseurs de type nickel supporté

Afin d'améliorer la dispersion du nickel à la surface du support, des catalyseurs sont synthétisés par échange ionique de Ni^{2+} sur différents matériaux poreux tels que les zéolithes, les alumines sulfatées, les silices-alumines et les silices mésostructurées. Les sites anioniques à la surface du support servent de sites d'ancrage pour le nickel. La méthode générale de préparation des catalyseurs par échange ionique sur un support de type aluminosilicate est illustrée en Figure I.18.

Le support de départ contient généralement des ions sodium sur ses sites d'échanges. Ces ions sont ensuite remplacés par des ions ammonium et nickel par des échanges ioniques successifs avec du nitrate d'ammonium et du nitrate de nickel (II). Enfin, une calcination dégrade les ions ammonium pour donner des sites acides. Ces catalyseurs sont donc bifonctionnels avec du nickel et des sites acides de Brønsted.⁹¹

❖ I.2.3.3.2.1. Zéolithes au nickel

Les premières zéolithes étudiées comme support d'échanges ioniques de nickel sont les Faujasites X et Y. Une étude a montré que les performances catalytiques de ces matériaux échangés au nickel sont meilleures que celles d'un catalyseur de type NiO supporté sur zéolithe. Les auteurs suggèrent que les ions Ni^{2+} liés aux oxygènes anioniques du réseau sont les sites actifs de la réaction.¹⁷⁶ La dimérisation de l'éthylène avec des zéolithes de structure faujasite échangée au nickel a été largement étudiée à basses température et pression par plusieurs équipes de recherche.^{116,117,122,155,160} Les produits majoritaires obtenus sont les 2-butènes du fait des sites acides capables de catalyser l'isomérisation du 1-butène.

Même si les zéolithes échangées au nickel représentent des catalyseurs de dimérisation intéressants, l'inconvénient majeur de ces matériaux est leur désactivation rapide. En effet, des oligomères sont également produits et le caractère microporeux du support limite la diffusion de ces espèces qui obstruent la porosité.

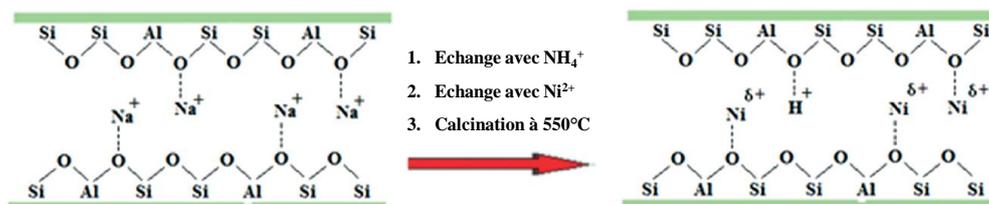


Figure I.18. Méthode générale de préparation d'un catalyseur par échange ionique de nickel sur un support poreux type aluminosilicate (Finiels et al.)²³

L'utilisation de supports avec des pores plus larges est une stratégie permettant d'améliorer la stabilité du catalyseur. Lallemand *et al.* ont comparé les performances de zéolithes échangées au nickel de topologies et de diamètre des pores différents pour l'oligomérisation de l'éthylène. Il a été montré que les zéolithes Y avec des pores plus larges obtenus par déalumination sont plus actives et plus stables que les zéolithes Y purement microporeuses.¹⁵⁶ D'autre part, la zéolithe Ni-MCM-36, contenant à la fois des mésopores et des micropores, est plus performante que la zéolithe purement microporeuse MCM-22.¹⁵⁷

❖ **1.2.3.3.2.2. Aluminosilicates amorphes au nickel**

Les premières études sur les aluminosilicates amorphes échangés au nickel ont été réalisées par Lapidus *et al.*¹⁷⁷ Dans ces études, l'équipe a montré que l'activité catalytique est liée à la quantité de sites acides présents et donc à la fraction d'aluminium du support. Ces systèmes catalytiques ont ensuite été étudiés dans de nombreuses études par Nicolaide *et al.* Cette équipe a ainsi mesuré l'impact de l'acidité¹⁷⁸, des paramètres de réaction¹¹⁹ et de la concentration en nickel¹⁷⁹ sur l'activité du système catalytique. L'équipe a aussi comparé l'activité d'un catalyseur préparé par échange ionique et d'un catalyseur de type NiO élaboré par imprégnation.¹⁸⁰ Comme l'étude menée avec les supports zéolithes, des meilleures performances ont été observées avec le catalyseur préparé par échange ionique. De plus, les auteurs reportent les résultats de comparaison d'activité entre un aluminosilicate échangé au nickel présentant une mésoporosité et un autre qui n'en présente pas. Les auteurs ont constaté une meilleure performance et une plus grande stabilité avec le support mésoporeux.

❖ **1.2.3.3.2.3. Matériaux mésoporeux ordonnés échangés au nickel**

Hartmann *et al.* ont étudié les silices mésoporeuses de type MCM-41 et Al-MCM-41 en tant que support de nickel déposé par échange ionique pour la catalyse de la dimérisation de l'éthylène¹¹⁴. Au sein de notre laboratoire, la catalyse de l'oligomérisation de l'éthylène par des matériaux mésoporeux de type Ni-Al-MCM-41^{22,158,164,181}, Ni-Al-MCM-48¹⁵⁹ et Ni-Al-SBA-15^{24,159}, a été étudiée par Hulea *et al.* La procédure d'obtention commence par la préparation du support par alumination post-synthèse de la silice mésostructurée. Les échanges ioniques sont ensuite effectués selon le même protocole illustré en Figure I.18.

Les différents catalyseurs obtenus, dont la structure, la texture et la concentration en sites acides et en nickel sont précisément contrôlés, ont été étudiés en oligomérisation de l'éthylène en réacteur batch, en réacteur continu agité et en réacteur continu à lit fixe à 150 °C et 3,5 MPa. L'analyse des activités en batch et en flux a révélé que les silices-alumine mésostructurées sont efficaces en catalyse hétérogène de dimérisation et d'oligomérisation de l'éthylène.

Un catalyseur de type Ni/Al-KIT-6 préparé par imprégnation a également été étudié récemment comme catalyseur d'oligomérisation.¹⁴³

Nous pouvons constater que les catalyseurs les plus actifs sont ceux qui contiennent du nickel ionique déposé sur un support mésoporeux. En effet, quelles que soient les conditions, batch ou continu, ces matériaux présentent les TOF les plus élevés.

I.2.3.3.3. Nature des sites métalliques dans les catalyseurs inorganiques au nickel

La nature des sites actifs pour la dimérisation/oligomérisation des catalyseurs à base de nickel supporté, obtenus par dépôt de NiO ou par échange ionique, a été amplement étudiée selon différentes méthodes (Tableau I.6). L'état d'oxydation apparaît comme un paramètre crucial de l'activité catalytique de ces matériaux puisque le nickel métallique (Ni⁰) ne fonctionne pas dans la dimérisation, contrairement à l'hydrogénation. Nous pouvons pour cela citer l'exemple de Li *et al.* qui élaborèrent des catalyseurs par « Atomic Layer Deposition » (ALD) sur des MOF et obtinrent une large proportion de nickel métallique et des faibles résultats en dimérisation.¹⁰⁵

Lacarrière *et al.* ont montré que seul le nickel ionique n'est actif et que les phases d'oxydes de nickel sont très probablement inactives en oligomérisation de l'éthylène.¹⁵⁸ Pour cela, des catalyseurs de type Ni-Al-MCM-41 ont été préparés à différents taux de nickel soit par échange ionique soit par imprégnation en fonction du taux de nickel visé.¹⁵⁸

Tableau I.6. Méthodes de caractérisation et sites actifs identifiés dans les principales études des catalyseurs à base de nickel pour la dimérisation de l'éthylène

Catalyseur	Méthode de caractérisation	Sites catalytiques	Ref
NiO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	RSE	Ni ²⁺ , Al ³⁺ , sites acides	115
NiO/SiO ₂	Sondage molécules deutérées	Ni ^{δ+} , sites acides	62
Ni-CaY, NiO/γAl ₂ O ₃	RPE	Ni ⁺	117, 171
Ni-CaX	Adsorption	Ni ⁺	116
Ni-SiO ₂	¹² CO/ ¹³ CO/RPE		
Ni-cliptonite, Ni-SAPO, NiSO ₄ /Al ₂ O ₃ , NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	RSE	Ni ⁺	129, 114, 128
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	Adsorption CO/FTIR	Ni ⁺	182
NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	IR, Adsorption CO/FTIR, XPS	Ni ⁺ , sites acides	130
Ni-MCM-41	Adsorption CO/FTIR	Ni ⁺ , Ni ²⁺ déshydraté	181
Ni-β	Adsorption CO/FTIR	Ni ²⁺	107

L'activité des catalyseurs a ensuite été évaluée en batch, à 150 °C et 3,5 MPa et les résultats obtenus sont illustrés en Figure I.19.

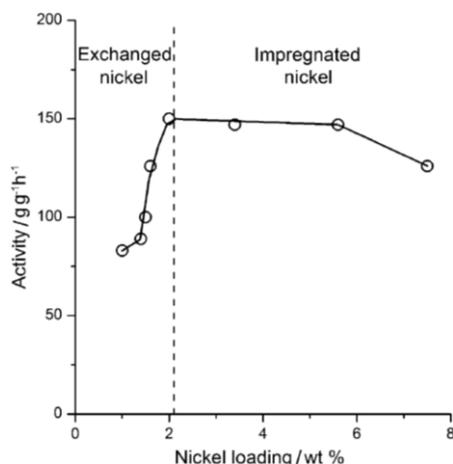


Figure I.19. Activité de Ni-Al-MCM-41 en oligomérisation de l'éthylène (batch, 150°C, 3,5 MPa, 1 h) en fonction de la concentration en nickel (Lacarrière *et al.*)¹⁵⁸

L'activité augmente avec le taux de nickel jusqu'à atteindre un plateau à partir de 2% massique de nickel et régresse ensuite à partir de 5,5% massique de nickel. Selon l'équipe, cette diminution provient de la formation de cristaux de NiO entraînant le bouchage partiel de la porosité. De plus, des analyses TPR ont mis en évidence la présence de NiO sur les matériaux fraîchement préparés, lorsque le taux massique de nickel dépasse 2%. Il est donc évident que NiO n'est pas responsable de l'activité catalytique. Ce résultat a été retrouvé par Lavrenov *et al.* qui ont étudié un système NiO/B₂O₃-Al₂O₃¹³⁷ et par Heveling *et al.* avec du nickel supporté sur aluminosilicate amorphe.¹²¹

Les premières études réalisées sur les catalyseurs à base de NiO supporté ont suggéré que les sites actifs de la dimérisation/oligomérisation sont soit les sites isolés Ni²⁺ dans le voisinage d'un Al³⁺ soit des ions Ni²⁺ assistés des sites acides.^{115,177} Kimura *et al.* ont mené une étude sur les sites de dimérisation d'un catalyseur de type NiO/SiO₂ avec des molécules traceurs deutérées.⁶² L'équipe suggère que les sites actifs de la réaction sont des nickels de basse valence et des sites acides. Des études ont également mis en évidence une corrélation linéaire entre la concentration en Ni⁺ d'un matériau et son activité catalytique.^{116,171}

L'état d'oxydation (I) du nickel n'est pas commun mais il peut être observé par réduction de sites isolés Ni²⁺ à la surface de matériaux microporeux et mésoporeux. De nombreuses études ont été réalisées par résonance paramagnétique/spin électronique (RPE/RSE) et par spectroscopie IR couplée à l'adsorption de molécules sondes pour investiguer plus en détail la nature des sites de nickel actifs en dimérisation/oligomérisation.

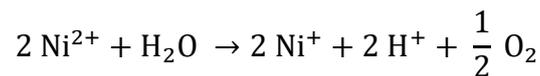
Elev ont caractérisé par spectroscopie RPE les sites actifs d'un NiO/ γ -Al₂O₃ activé par thermo et photo-réduction sous H₂ à 77 K et d'un NiCaY.^{117,171} Dans ces deux études, l'équipe a mis en évidence des Ni⁺ à la surface des matériaux après activation. Bonneviot *et al.* ont montré, par analyse RPE sur une zéolithe X échangée au nickel, que les ions Ni²⁺ sont capables de se réduire en Ni⁺ par traitement thermique ou photochimique (réduction à 77 K en présence d'hydrogène sous irradiation UV).¹¹⁶

Kevan *et al.* ont également étudié la formation de Ni⁺ à partir de zéolithes échangées au nickel (fierrite, mordenite, cliptonilote) par analyse RSE.^{129,183} L'équipe a observé une réductibilité élevée des Ni²⁺ sur les zéolithes que ce soit par traitement thermique ou sous flux d'hydrogène. De plus, une étude menée plus précisément sur la cliptonilote échangée au nickel a montré que la réduction de Ni²⁺ par de l'éthylène est possible à des températures supérieures à 100 °C et peut conduire à la formation de Ni⁺.¹²⁹ Des ions Ni⁺ ont été détectés par RSE sur des catalyseurs actifs en dimérisation de l'éthylène comme Ni-SAPO¹¹⁴, Ni-Y¹²² et NiSO₄ supporté sur alumine.¹²⁸

Des études sur l'état du nickel ont également été menées par adsorption de monoxyde de carbone couplée à de la spectroscopie IR. Cette technique permet en effet de discriminer les différents états d'oxydation du métal (Ni²⁺, Ni⁺ et Ni⁰). Davydov *et al.* ont analysé un NiSO₄ supporté sur alumine par cette technique et ont mis en évidence la présence de sites isolés Ni⁺ formés par une réduction lors de l'activation par chauffage (400 °C sous vide).¹⁸² Ces résultats sont confirmés par l'étude de Sohn *et al.* qui ont également étudié NiSO₄/ γ -Al₂O₃ par FTIR à température ambiante¹³⁰ et ont déduit que les sites actifs de la dimérisation sont les Ni⁺ formés par traitement thermique et les sites acides.

La formation de cations Ni⁺ lors du traitement thermique pourrait se faire par un mécanisme de déshydratation.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Lors du traitement thermique, les sites de nickel (entouré de n ligands H₂O (n < 6)) se déshydratent et l'eau relâchée peut réduire Ni²⁺ en Ni⁺ (Équation I.1).

Équation I.1. Equation de réduction de Ni²⁺ en Ni⁺ par H₂O lors du traitement thermique



Lallemand *et al.* ont étudié par spectroscopie IR du CO adsorbé l'influence du traitement thermique sur l'état d'oxydation du nickel sur Ni-Y et Ni-MCM-41.¹⁸¹ L'équipe a alors établi que le traitement en atmosphère sèche conduit à la déshydratation de Ni²⁺ et/ou une possible réduction en Ni⁺.

De plus, ils ont observé que l'activité augmente fortement lorsque la température augmente de 200 °C à 550 °C. Il a été suggéré que le Ni⁺ et le Ni²⁺ déshydraté sont tous deux actifs pour l'oligomérisation de l'éthylène.

Dans une étude d'oligomérisation plus récente portant sur l'analyse des mesures *in-situ* par spectroscopie IR du CO adsorbé sur zéolithe β échangée au nickel, Moussa *et al.* ont mis en évidence la présence de sites isolés Ni²⁺.¹⁴⁴ Les auteurs ont réalisé un prétraitement à basse température (300 °C) afin de limiter la formation de Ni⁺.

En résumé, le catalyseur au Ni doit être traité thermiquement à 450-550 °C afin de déshydrater l'ion métallique. Les deux formes, Ni⁺ et Ni²⁺ ont été mis en évidence sur les catalyseurs avant réaction. Toutefois, il est difficile de donner un avis précis sur l'état du nickel pendant la réaction de dimérisation /oligomérisation.

I.3.3.3.4. Performances catalytiques des catalyseurs au nickel

Les catalyseurs de type nickel supporté sur un matériau inorganique sont efficaces pour réaliser la dimérisation ou l'oligomérisation en fonction de la nature du catalyseur et des conditions opératoires. Cette partie est consacrée à l'effet de différentes caractéristiques des catalyseurs et de paramètres de réaction sur l'activité et/ou la sélectivité catalytique.

❖ I.3.3.3.4.1. Effet de la taille des pores

La porosité du support est un paramètre crucial qui influe surtout l'activité et la stabilité des catalyseurs. En effet, les mésopores permettent d'améliorer la diffusion des espèces de plus hautes masses molaires à travers le matériau. Une meilleure diffusion améliore les performances globales et limite la désactivation par bouchage des pores. Dans une revue, Hulea a montré le bénéfice de la mésoporosité par comparaison de la productivité de différents systèmes catalytiques en fonction de la taille des pores (Figure I.20). Comme ceci est illustré dans la figure, l'activité d'un catalyseur augmente fortement avec la taille des pores.

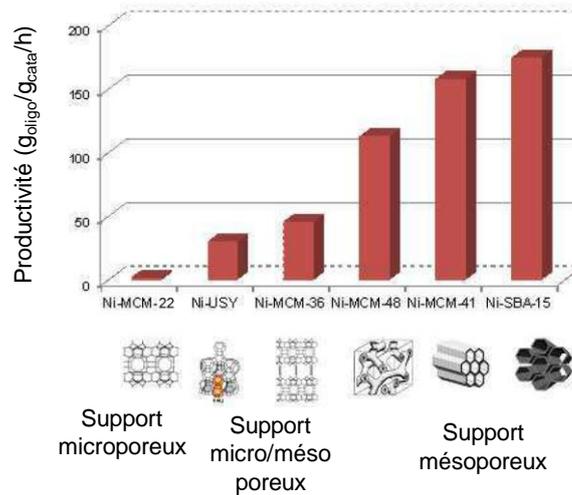


Figure I.20. Productivité dans l'oligomérisation de l'éthylène avec différents catalyseurs à base de Ni (1,5 - 2 % massique Ni) échangé sur différents aluminosilicates avec des structures et des porosités différentes. Conditions de réactions : 150°C, 3,5-4,0 MPa, batch, résultat après 1h de réaction (Hulea 2018)⁹¹

De plus, les supports mésoporeux ont montré une plus grande stabilité par rapport aux supports microporeux. Les produits lourds diffusent difficilement dans les supports microporeux tels que les zéolithes et entraînent une désactivation rapide. Dans une étude menée au laboratoire, la masse d'oligomères bloqués dans les pores a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG).¹⁵⁷ Les résultats pour la Ni-MCM-22, une zéolithe purement microporeuse et la Ni-MCM-36, une zéolithe micro-mésoporeuse ont été comparés afin de prouver cette hypothèse. L'étude a révélé une masse de produits bloqués dans les pores de 21,0 mg/g_{catal} pour la Ni-MCM-22 et 1,6 mg/g_{catal} pour la Ni-MCM-36. L'ajout d'une mésoporosité améliore bien la stabilité en limitant la désactivation par bouchage des pores.

Cet effet bénéfique de la mésoporosité sur la stabilité a été étudié avec d'autres types de catalyseurs comme Ni supporté sur alumine sulfatée¹⁸⁰ et Ni supporté sur des argiles.¹⁶⁵

❖ 1.3.3.3.4.2. Effet du taux de nickel et de l'acidité

De nombreux travaux ont examiné l'effet de la quantité de nickel sur les performances catalytiques. Tout d'abord, Lapidus *et al.* ont étudié l'effet de la composition de catalyseurs de type NiO supporté sur aluminosilicate.¹¹⁵ Si l'on compare les performances obtenues pour les compositions massique de 5 et 10% en nickel, la conversion est respectivement de 30,4% et 23,8%.¹¹⁵ Une seconde étude menée avec un catalyseur de type Ni-Y à des taux massiques de nickel de 4,7% et 8,1% donne une conversion respectivement de 39,2% et 29,4%.¹⁷⁷

Une augmentation de l'activité avec la concentration en nickel jusqu'à un taux limite a été observée sur d'autres catalyseurs.

Chapitre I. Etude Bibliographique :

Le taux limite se situe entre 10 -15% pour des catalyseurs de type NiSO₄ supporté^{173,174}, entre 2- 5% pour NiO supporté¹³⁷, à 2,7% pour Ni-Y¹⁶² et à 1,5% pour Ni imprégné sur aluminosilicate.¹³³ Le mode de préparation n'est pas anecdotique non plus sur l'activité du catalyseur. Heveling *et al.* ont comparé des catalyseurs obtenus par imprégnation et par échange ionique.¹⁸⁰ Leur étude montre que les catalyseurs obtenus par échange ionique donnent une meilleure activité que ceux obtenus par imprégnation.

La distribution des produits est également impactée par la concentration en nickel. Espinonza *et al.* ont montré que lorsque le taux de nickel augmente de 1,0% à 2,5%, la sélectivité en butène chute de 69,9% à 38,1%, tandis que les oligomères supérieures à C₁₀ augmentent de 2,1% jusqu'à 37,2%.¹⁷⁹

Par conséquent, il est nécessaire de privilégier les catalyseurs obtenus par échange ionique et à un taux de nickel d'environ 2% afin de garantir une activité maximale tout en limitant la présence de phases NiO inactives en dimérisation et capables de limiter l'activité par obstruction de la porosité.

L'acidité du support, que ce soit de Lewis ou de Brönsted, joue également un rôle essentiel dans l'activité des catalyseurs à base de nickel. Des études ont par exemple montré que l'acidité est cruciale pour une catalyse efficace de la dimérisation et de l'oligomérisation.^{160,178} Lapidus *et al.* ont mis en évidence, pour les catalyseurs de type nickel ionique supporté, une corrélation entre l'acidité d'un support mixte silice-alumine et l'activité catalytique du matériau.^{115,176} Sohn *et al.* ont également montré différentes corrélations entre l'activité pour la dimérisation et la densité de sites acides pour de nombreux supports et pour des catalyseurs de type NiO et NiSO₄.^{45,131,136,155,172,173,175} Plusieurs études ont été menées pour mieux comprendre cet effet de l'acidité. Davydov *et al.* ont mis en évidence le rôle prépondérant de l'acidité sur la réduction de Ni²⁺ en Ni⁺¹⁸² et Ng *et al.* suggèrent que la dimérisation sur une zéolithe Ni-Y se fait à l'aide d'un couple Ni⁺ et H⁺.¹⁶⁰

Plusieurs études menées dans notre laboratoire ont également mis en évidence l'influence de l'acidité du support. En conditions douces, afin d'éviter les phénomènes de craquage, et en réacteur batch, Ni-Al-MCM-41¹⁵⁹, Ni-Y¹⁵⁶ et Ni-MCM-22¹⁵⁷ ont montré une activité en oligomérisation provenant à la fois des sites métalliques et des sites acides, l'équilibre entre ces deux types de site étant un facteur déterminant de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité des catalyseurs.

Cependant, les sites acides sont aussi capables de catalyser des réactions secondaires indésirables telles que la co-oligomérisation ou le craquage.^{22,23,156,157,163,173}

Ainsi, une acidité trop élevée peut se révéler néfaste puisqu'elle peut promouvoir la formation de longues chaînes d'oligomères capables de bloquer les pores, surtout dans le cas de supports microporeux, comme les zéolithes.^{156,157} Un ratio de sites acide/nickel élevé entraîne une désactivation rapide du matériau, même si le support est mésoporeux.²³ Par conséquent, il est nécessaire de contrôler l'acidité pour que celle-ci ne soit ni trop faible, pour optimiser l'activité, ni trop élevée, pour limiter la désactivation due à l'adsorption d'oligomères de hautes masses molaires.

La distribution de produits permet de détecter la présence de réactions secondaires dans le réacteur. Dans un procédé d'oligomérisation catalysé par un matériau de type nickel supporté sur un solide inorganique, plusieurs réactions distinctes, catalysées par les sites de nickel et par les sites acides, sont à prendre en compte. Un schéma de Hulea⁹¹ représenté en Figure I.21 illustre ces différentes réactions et les produits obtenus.

Dans notre système, si l'oligomérisation est catalysée uniquement par les sites de nickel, les produits doivent suivre une distribution de Schulz-Flory.^{22,158,159,162,163} L'oligomérisation réalisée à la fois par des sites acides et de nickel impacte donc la distribution des produits et celle-ci diverge de sa distribution de type Schulz-Flory.¹⁵⁸ Les réactions de craquage conduisent à la formation d'espèces avec à nombre impaire de carbone (C₃, C₅, C₇ etc....)^{91,121,147,179} facilement détectables.

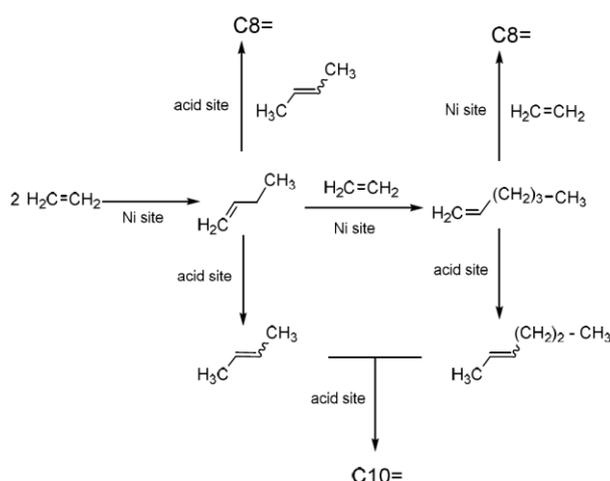


Figure I.21. Schéma des différentes réactions en fonction des sites actifs dans un procédé de dimérisation/oligomérisation (Hulea 2018)⁹¹

❖ **1.3.3.4.3. Effet des conditions opératoires**

Les conditions de réactions influent fortement sur la conversion de l'éthylène et la sélectivité des produits. Le contrôle des conditions opératoires permet d'orienter la réaction afin de favoriser la dimérisation ou l'oligomérisation et l'obtention de plus hautes masses molaires.¹¹⁹ De manière générale, il a été observé que plus les conditions de réactions sont sévères, (température, pression et temps de contact élevé), plus la conversion augmente et plus la sélectivité tend vers des oligomères de masses molaires élevées en diminuant la proportion de butène.^{22,117,139,164} La température, plus précisément, joue un rôle très important sur les performances d'un catalyseur en influant grandement sur la distribution des produits. Il a été montré que des températures basses ont tendance à favoriser les dimères. De nombreuses études avec des catalyseurs de tout type ont montré une excellente sélectivité en butène à température ambiante.^{117,125,131,132,134,134,136,150,151,151,151,155,156,164,173-175,187} Agirrezabal-Telleria et Iglesia ont récemment étudié la dimérisation de l'éthylène avec Ni-Al-MCM-41 à des températures très faibles (-30 °C).¹⁴¹ Dans ces conditions, la sélectivité en butène a atteint 98% pour une activité très élevée (TOF = 36 000s⁻¹). Les auteurs attribuent cette excellente sélectivité à la présence d'éthylène liquéfié dans les pores, capable de solvater les produits de réaction et faciliter la désorption, empêchant ainsi la trimérisation.

Au contraire, à des hautes températures, supérieures à 150 °C^{91,188}, surtout en présence d'un catalyseur fortement acide, les réactions secondaires, comme le craquage et la co-oligomérisation, sont favorisés.^{22,23,156,157,163,173} Ces réactions secondaires sont catalysées par des sites acides et peuvent mener à la formation d'une large gamme d'hydrocarbures saturés ou insaturés. Ces produits de réaction accélèrent la désactivation du catalyseur.¹⁷⁹ Une température trop élevée est donc néfaste pour la stabilité du catalyseur. Il est donc nécessaire de favoriser des températures douces (< 150°C) pour la catalyse de la dimérisation afin de limiter les réactions secondaires comme le craquage ou la co-oligomérisation.

L'augmentation de la pression a également un effet favorable sur l'activité des catalyseurs. L'effet de la pression sur les performances d'un catalyseur à base de nickel imprégné sur aluminosilicate a été étudié par Nicolaid *et al.*¹³³ La conversion augmente de 5,4% à 41,9% lorsque la pression augmente de 1 MPa à 3,5 MPa. La sélectivité est également impactée par une augmentation de pression. En effet, plus la pression est élevée et plus des oligomères de hautes masses molaires se forment. Dans une étude de Jan *et al.* nous observons que la sélectivité en butène diminue de 85% à 65% pour une augmentation de pression de 0,85 MPa à 2,56 MPa.¹⁴⁶

L'oligomérisation de l'éthylène a également été récemment étudiée par Resende *et al.* en condition subcritique et supercritique en présence de Ni- β et Ni-Al-SBA-15.¹⁶⁶ L'activité, analysée en mode dynamique dans un réacteur à lit fixe, a montré que le passage de la phase subcritique à supercritique entraîne une hausse de conversion de 52% à 71% pour Ni- β et jusqu'à 85% pour Ni-Al-SBA-15. La sélectivité est également influencée par les changements de phases. En condition subcritique (120 °C, 4,2 MPa) la sélectivité en butène n'est que de 45% et elle augmente jusqu'à 75% en condition supercritique (120 °C, 5,3 MPa). Tout comme l'étude d'Iglesia *et al.*¹⁴¹, l'équipe suggère que l'éthylène supercritique facilite la désorption des produits et limite la trimérisation et la tétramérisation. Des analyses ATG après réaction, ont également montré une quantité de coke très faible à 30 °C et proposent une dissolution de ces espèces dans l'éthylène supercritique.^{166,188}

I.3.3.3.5. Régénération des catalyseurs au nickel

Plusieurs études ont mis en évidence que la désactivation des catalyseurs de type nickel supporté est principalement due au blocage de l'accès aux sites par des espèces carbonées de hautes masses molaires.^{23,95,109,159} Différents protocoles de régénération ont donc été étudiés. La régénération thermique sous atmosphère oxydante est reportée comme moyennement efficace. Espinoza *et al.* ont régénéré leurs catalyseur Ni-SiO₂-Al₂O₃ à 500 °C sous un flux d'air pendant 16 h.¹⁷⁹ Ils ont constaté que le catalyseur retrouve seulement 80% de son activité initiale. Ils déduisent qu'une partie de la désactivation est irréversible.

Andrei *et al.* ont réalisé une régénération des catalyseurs Ni-Al-SBA-15 à 550°C pendant 8 h sous un flux gazeux composé d'air et d'azote (1/4 air, 3/4 azote).²⁴ Après cette régénération, les catalyseurs retrouvent complètement leurs performances en terme d'activité et de sélectivité. Ces conditions de régénération ont donné un résultat similaire pour des catalyseurs à base de nickel supporté sur des argiles.¹⁶⁵

La dilution de l'air semble indispensable pour une régénération complète. Lee *et al.* ont régénéré leurs catalyseurs à base de SIRAL-30 imprégné au nickel, à 550°C sous un flux d'air non dilué et ils ont constaté une activité plus faible et des sélectivités différentes après régénération.¹⁴⁵

Dans leur étude, Agirrezabal-Telleria et Iglesias reportent que la régénération thermique ne nécessite pas forcément une atmosphère oxydante et peut être réalisée sous gaz inerte (azote, hélium).¹⁴¹

Une autre stratégie de régénération a été suggérée par Jan *et al.*¹⁶⁶ Dans leur étude, l'équipe a constaté que les molécules lourdes responsables de la désactivation, peuvent se solubiliser dans l'éthylène supercritique à 30 °C. Ils suggèrent donc d'appliquer cette méthode afin de régénérer le catalyseur.

1.3.3.4. Catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur des solides inorganiques poreux

Bien que les catalyseurs à base de nickel aient été largement étudiés, l'activité d'autres métaux de transition supportés sur aluminosilicate pour la dimérisation de l'éthylène a été examinée. Des catalyseurs à base de Rh et Ru déposés par échange ionique sur une zéolithe Y ont par exemple montré une bonne activité.¹⁸⁹ Kevan *et al.* ont réalisé plusieurs études sur la dimérisation de l'éthylène avec des catalyseurs de type palladium déposé par échange ionique sur différents supports inorganiques.^{47,112-114,190} Les sites actifs de ces catalyseurs ont été analysés par résonance de spin électronique (RSE). Ces analyses ont mis en évidence la réduction du Pd²⁺ en Pd⁺ après la mise en contact du catalyseur avec de l'éthylène. Les auteurs suggèrent que les sites Pd⁺ formés sont les sites actifs de la dimérisation. Enfin, tout comme en catalyse homogène, l'isomérisation des butènes est observée et un mélange d'isomères est obtenu.

I.3.4. Conclusion sur la dimérisation

Dans cette partie traitant l'obtention de butène à partir d'éthylène, nous avons vu que cette réaction nécessite l'emploi d'un catalyseur et que des systèmes homogènes et hétérogènes ont été développés et étudiés. Actuellement, le seul procédé industriel de dimérisation de l'éthylène est Alphabutol, développé par l'IFP, qui utilise un système homogène composé de Ti (OBu)₄ comme catalyseur et AlEt₃ comme co-catalyseur. Ce système est à usage unique et il est nécessaire de mettre en place une étape de purification du milieu réactionnel pour retirer le catalyseur.

La catalyse hétérogène représente une alternative intéressante et permet une meilleure adéquation avec les principes de la chimie durable. En effet, la séparation des produits et du catalyseur est grandement simplifiée et il est possible de réutiliser le catalyseur pour différents cycles de réaction. De plus, les systèmes hétérogènes peuvent être actifs sans nécessiter de solvant et de co-catalyseur.

Les catalyseurs à base de nickel supporté sur des matériaux inorganiques montrent une excellente activité. Certains de ces catalyseurs, présentent même des résultats comparables aux catalyseurs de type nickel supporté sur MOF. La désactivation d'un système hétérogène en dimérisation résulte d'une obstruction des pores par des espèces de hautes masses molaires. Un simple traitement thermique peut s'appliquer pour régénérer le catalyseur.²⁴ Une application industrielle est donc facilement envisageable. Ces catalyseurs semblent donc plus adaptés pour la conversion de l'éthylène en butène en catalyse hétérogène.

Un catalyseur à base de nickel supporté optimal en dimérisation de l'éthylène doit remplir plusieurs conditions. Tout d'abord, le support doit être constitué d'une mésoporosité afin de faciliter la diffusion des produits et limiter la désactivation par blocage des pores. Celui-ci doit également posséder une acidité de surface nécessaire à l'activation de la réaction mais cette acidité ne doit pas être trop élevée pour limiter les réactions secondaires non désirées (craquage, co-oligomérisation). De plus, le nickel doit préférentiellement être déposé par échange ionique afin de maximiser l'activité intrinsèque de chaque site. Les catalyseurs de type nickel supporté sur une silice mésostructurée aluminée représentent les systèmes les plus intéressants. En s'appuyant sur ces conclusions, notre choix de catalyseur de dimérisation de l'éthylène s'est porté sur une silice mésostructurée de type KIT-6, aluminée et échangée au nickel.

I.4. CONVERSION DE L'ETHYLENE EN PROPYLENE : LA METATHESE DES OLEFINES

I.4.1. Principe de la réaction de métathèse et mécanisme

La métathèse croisée des oléfines est un réarrangement des substituants d'une liaison C=C entre deux oléfines (Figure I.22). Cette réaction est économique en atomes respectant un des principes de la chimie verte. Cette réaction a été reportée pour la première fois en 1955 par Anderson et Mercking qui réalisèrent la polymérisation du norbornène.¹⁹¹ L'année suivante, Eleurio observa la formation de butène et d'éthylène à partir de propylène (ce qui correspond à la réaction inverse à celle visée au cours de ce projet de thèse) au contact de [Mo(CO)₆] supporté sur alumine.¹⁹²

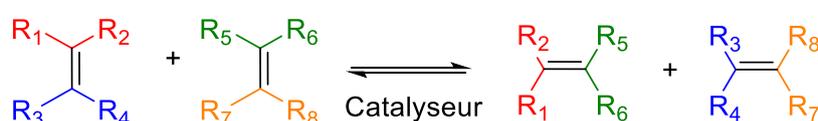


Figure I.22. Equation de métathèses des oléfines

Les trois types de métathèses communément utilisées sont : la métathèse croisée, la fermeture de cycle et la polymérisation par ouverture de cycle (Figure I.23).^{192,193} Ces trois principales réactions permettent à la métathèse des oléfines d'occuper une place centrale dans l'industrie chimique puisqu'elles sont étudiées et mises en œuvre dans un champ d'application qui englobe la pétrochimie, l'oléochime, la synthèse de polymères et la synthèse organique.^{191,193}

Dans une étude sur la recombinaison des alcanes et des alcènes, Schneider et Fröhlich ont décrit en 1931 la conversion du propène en éthylène et butène dans des conditions extrêmes (725°C, 0,1 MPa). Dans ces conditions, ils ont observé qu'une partie du propylène est converti de façon stœchiométrique en butène et éthylène.¹⁹⁴

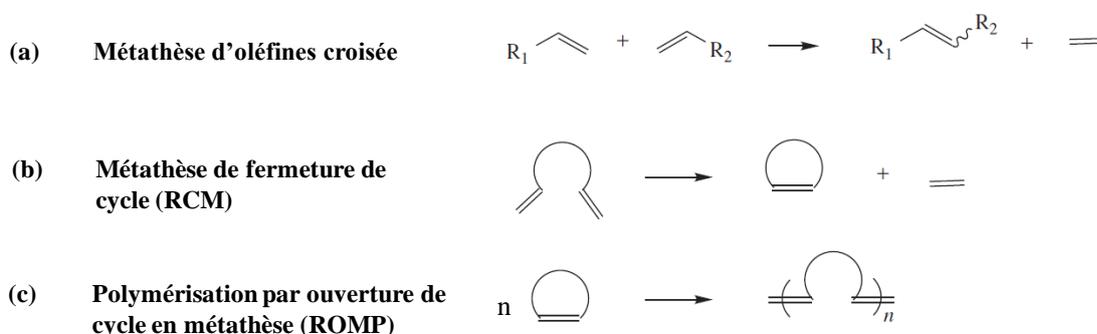


Figure I.23. Différents types de réactions de métathèse des oléfines

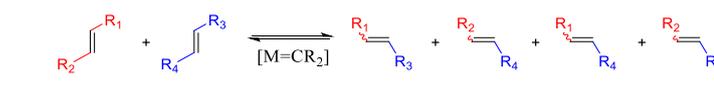
Cette étude recense le seul cas de métathèse d'oléfines non-catalysée. Depuis, des catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été développés pour étudier et exploiter cette réaction dans des conditions plus douces.¹⁹³

Le mécanisme généralement admis en présence d'un catalyseur métallique a été proposé par Chauvin et Hérisson^{39,193} qui se sont basés sur des résultats expérimentaux en catalyse homogène. Ce mécanisme, illustré en Figure I.24, fait intervenir une espèce métal-carbène (plus précisément métal-alkylidène). Une étape d'initiation est nécessaire pour former les espèces métal-alkylidène à partir des réactifs.

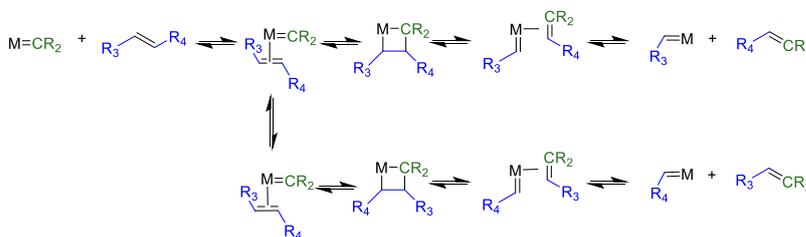
Une fois l'espèce métal-alkylidène créée, une oléfine se coordonne à l'atome métallique suivi de la formation de l'intermédiaire métallacyclobutane. La décomposition de cet intermédiaire conduit à la formation d'une nouvelle oléfine coordonnée au centre métallique et à une espèce métal-alkylidène avec un nouveau substituant. La nouvelle oléfine est créée par combinaison du carbène de départ et d'un substituant provenant de l'oléfine initialement coordonnée. L'espèce métal-alkylidène créée est de nouveau active pour un cycle catalytique.

Comme ceci est illustré en Figure I.24, l'orientation de la coordination de l'oléfine en première étape influe sur la forme de l'intermédiaire métallacyclobutane et donc sur l'oléfine produite. De plus, une grande diversité d'oléfines peut être produite du fait de différentes combinaisons de carbènes et d'oléfines coordonnées.

Equation de réaction:



Initiation:



Réaction:

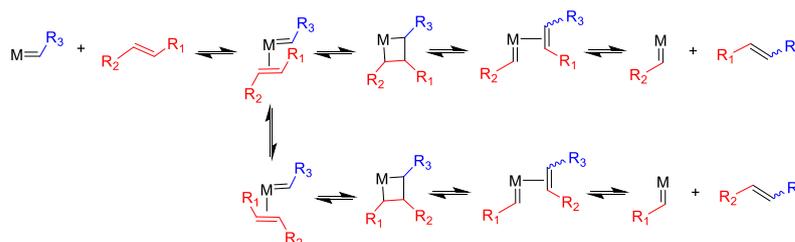


Figure I.24. Mécanisme général de métathèse catalysée par un métal proposé par Chauvin.^{39,193}

Il est essentiel d'avoir une espèce métal-alkylidène pour initier la réaction. Ainsi, en catalyse homogène, le complexe utilisé possède généralement une fonction métal-alkylidène capable d'amorcer la réaction.¹⁹⁵ En catalyse hétérogène, cette espèce n'est pas présente initialement et doit être formé *in-situ* pour initier la métathèse. Dans le cas des catalyseurs à base d'oxyde métallique supporté, il est admis que les sites métal-alkylidène se forment suivant l'un des quatre mécanismes d'initiation mis en évidence¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ et illustrés en Figure I.25. La formation du carbène par ces mécanismes implique une addition oxydante, excepté dans le mécanisme de pseudo-Wittig.

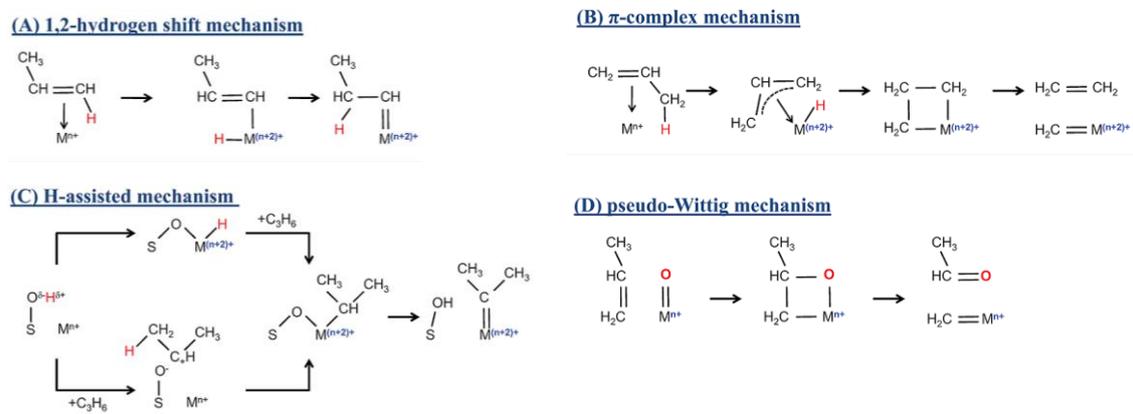


Figure I.25. Mécanismes proposés de formation du carbène pour l'activation de la métathèse des oléfines en catalyse hétérogène (Amakawa et al.)¹⁹⁷

I.4.2. Catalyseurs homogènes de métathèse des oléfines

Les catalyseurs homogènes développés pour la catalyse de la métathèse des oléfines se présentent sous forme de complexes de métaux de transition portant une liaison métal-alkylidène. Les systèmes homogènes sont principalement représentés par deux grandes familles de catalyseurs : les catalyseurs de Schrock¹⁹⁹⁻²⁰¹ et les catalyseurs de Grubbs.²⁰²⁻²⁰⁴ Cette partie se focalise sur ces deux familles de catalyseurs.

I.4.2.1. Catalyseur de Schrock

Les catalyseurs de Schrock sont des complexes de métaux de degré d'oxydation élevé et portant une liaison métal-alkylidène. Des ligands spécifiques sont ensuite utilisés pour stabiliser cette liaison. Cette famille de catalyseur découle des premiers complexes stables contenant une liaison métal-alkylidène développé par Schrock en 1975.²⁰⁵ L'équipe de Schrock a ensuite élaboré en 1980 les premiers complexes de ce type efficaces en catalyse de métathèse à base de tantale, de niobium et de tungstène.²⁰⁶ Puis la première gamme de catalyseur a ainsi été développée à partir de complexes de molybdène, métal observé comme le plus actif.¹⁹³ Une formule générale est illustrée au 1. de la Figure I.26.

Basset développa en 1985 la gamme des catalyseurs de Schrock en préparant des complexes de tungstènes efficaces pour la métathèse (Figure I.26, 2.).^{193,207}

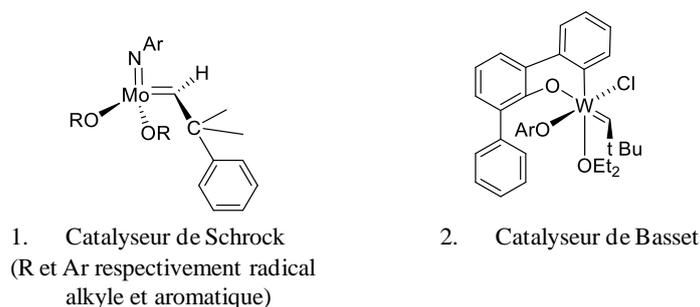


Figure I.26. Complexes de W et de Mo actifs en catalyse homogène pour la métathèse des oléfines

Les catalyseurs de Schrock présentent l'avantage d'être extrêmement actifs et ne nécessitent aucun co-catalyseur pour l'activation. De plus il existe des versions chirales, capables d'être stéréosélectifs dans des applications de métathèse asymétriques.^{208,209}

I.4.2.2. Catalyseurs de Grubbs

Les catalyseurs de Grubbs sont uniquement basés sur des complexes de ruthénium et possèdent également une liaison métal-alkylidène capables d'activer la métathèse des oléfines. La première application de ruthénium comme catalyseur de métathèse d'oléfines date de 1965 par l'équipe de Natta. Dans cette étude, ils réalisent la polymérisation du 3-méthylcyclobutène avec du RuCl_3 .²¹⁰

La première génération de catalyseurs de Grubbs a été développée par l'équipe de Grubbs en 1995. Ce complexe de formule $[\text{Ru}(\text{=CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (1, Figure I.27)^{200,201,211} est largement utilisé pour la catalyse de la métathèse en chimie organique du fait de sa stabilité à l'air et de sa compatibilité avec de nombreuses fonctions chimiques (excepté les amines et les nitriles).²⁰⁸

La seconde génération de catalyseurs de Grubbs, de formule $[\text{RuCl}_2\{\text{C}(\text{N}(\text{mésityl})\text{CH}_2)_2\}(\text{PCy}_3)(\text{=CHPh})]$ (2., Figure I.27) a été proposée à quelques mois d'intervalle par l'équipe de Grubbs²¹², Nolan²¹³, et Fürstner et Hermann.^{214,215} Cette seconde génération contient, en plus de la première, un ligand NHC (pour N-hétérocyclique carbène) capable d'améliorer la densité électronique du centre métallique et ainsi de favoriser la coordination de l'alcène lors de la réaction. Enfin, l'addition de ligands pyridine aux catalyseurs de seconde génération permet d'obtenir la troisième génération de catalyseurs de Grubbs (3. Figure I.27).¹⁹³ Il a été montré que le ligand pyridine permet d'améliorer les performances du complexe pour la catalyse de métathèse croisée.²⁰⁸ Ces catalyseurs sont également plus actifs et plus stables thermiquement que ceux de la première génération.²⁰⁰

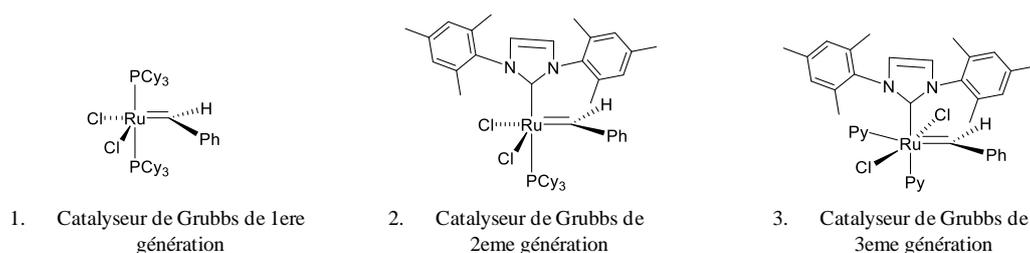


Figure I.27. Différents catalyseurs de Grubbs

L'activation des catalyseurs de Grubbs passe par une première étape de décoordination d'un ligand pour permettre la coordination et commencer le cycle catalytique. Un ligand phosphine est donc présent pour jouer ce rôle.²⁰⁰ L'activation du complexe et la formation de l'intermédiaire métallacyclobutane sont illustrés en Figure I.28.

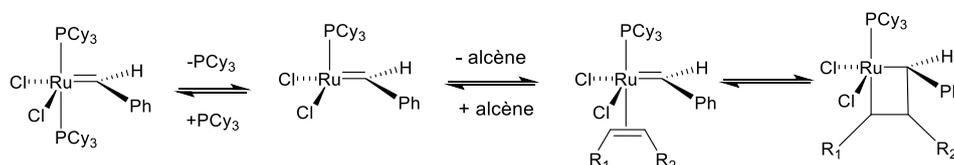


Figure I.28. Schéma de l'activation et de la formation de l'intermédiaire métallacyclique pour la métathèse d'oléfines

I.4.3. Catalyseurs hétérogènes de métathèse des oléfines

En 1964, la première application industrielle de la métathèse est développée afin de convertir le propylène en éthylène et en 2-butène en utilisant un oxyde de tungstène sur silice comme catalyseur.²¹⁶ Plus tard, du fait de la demande toujours plus forte en propylène, le procédé Olefin Conversion Technology (OCT®) a été développé par ABB Lummus pour faire la réaction inverse.²¹⁶ Le rhénium, le molybdène et le tungstène représentent les métaux les plus utilisés en catalyse hétérogène. Ce sont plus précisément les oxydes associés de ses métaux qui présentent la meilleure activité et que l'on retrouve en phase active en catalyse hétérogène.^{191,197,217-219}

Chaque métal a ses spécificités propres. Le rhénium donne des catalyseurs actifs à basses températures (20 °C - 80 °C).²²⁰ Une désactivation au bout des premières heures est par contre observée. Le molybdène est actif à plus hautes températures (80 °C - 350 °C) et se retrouve supporté sur une plus large variété de support.¹⁹¹ Tout comme les catalyseurs à base de rhénium, les systèmes à base de molybdène se désactivent également au cours des premières heures de test.

Enfin les catalyseurs à base de tungstène sont actifs à encore plus hautes températures (250 °C - 450 °C).¹⁹¹ Le tungstène est beaucoup plus actif supporté sur une silice ou une aluminosilicate.

Contrairement aux deux autres métaux, l'oxyde de tungstène permet d'obtenir des catalyseurs très stables.

Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux études traitant de la métathèse de l'éthylène et du 2-butène et de l'auto-métathèse du propylène à l'aide de catalyseurs hétérogènes uniquement à base de tungstène et de rhénium (Figure I.29). L'oxyde de molybdène a déjà fait l'objet de recherches au sein du laboratoire par Radu Andrei.^{12,13}

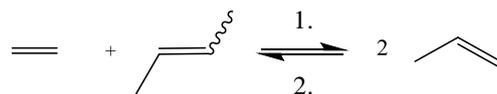


Figure I.29. Schéma de réaction de la métathèse de l'éthylène et du 2-butène en propylène (sens 1.) et de l'auto-métathèse du propylène en éthylène et en butène (sens 2.)

1.4.3.1 Préparation des catalyseurs et supports

Les catalyseurs hétérogènes de métathèse des oléfines à base de tungstène et de rhénium sont majoritairement composés d'oxydes métalliques dispersés sur un support inorganique.

La préparation des catalyseurs est couramment effectuée par imprégnation du support. Pour les catalyseurs à base de rhénium, l'imprégnation est généralement effectuée avec le perrhénate de sodium ou l'acide perrhénique comme précurseur de l'oxyde suivie d'une calcination sous atmosphère oxydante, à environ 500 °C. L'imprégnation de métatungstate d'ammonium d'un support est également largement utilisée pour la préparation de catalyseurs à base de tungstène.^{219,221–223}

La synthèse sol-gel de catalyseurs permet d'améliorer la dispersion des sites actifs. Cette méthode peut s'appliquer pour l'obtention de catalyseurs de métathèse. Bouchmella *et al.* ont développé la synthèse d'un catalyseur de métathèse d'oléfinés à base d'oxyde de rhénium par synthèse sol-gel non-hydrolytique.^{224,225} Hu *et al.* ont développé un matériau obtenu par ajout *in situ* du tungstène dans la synthèse sol-gel de la silice KIT-6²²² et comparé ses performances par rapport à un catalyseur à base de tungstène déposé par imprégnation sur une silice mésoporeuse de type KIT-6. Les résultats d'activité en métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène ont montré que le catalyseur obtenu directement par sol-gel présente les meilleures performances et une meilleure dispersion du tungstène à sa surface.

Enfin, d'autres méthodes d'élaboration ont également été étudiées comme le dépôt du métal par dispersion thermique²²⁶ ou encore l'ancrage d'un précurseur d'oxyde organométallique.^{227–229} Le rhénium sous forme de méthyltrioxorhénium, un composé organométallique, est capable de se greffer à la surfaces de supports tels que les alumines et les aluminosilicates.^{230,198}

Plusieurs équipes ont également développé des catalyseurs par greffage d'une espèce organométallique à la surface d'un support. Grubbs et son équipe ont, par exemple, développé un catalyseur à base de complexes de ruthénium greffés sur silice (analogue à un catalyseur de seconde génération).²³¹ Des complexes de tungstène peuvent également être greffés à la surface d'une silice. Une équipe lyonnaise a reporté une activité intéressante à 80 °C d'un catalyseur pour l'autométathèse du propylène dans un réacteur à lit fixe.²³² L'équipe a immobilisé le complexe $[O=WCl(CH_2SiMe_3)_3]$ sur les groupements silanols en surface d'une silice. La même équipe a développé plus récemment le greffage d'une espèce organométallique, $[W(=O)(OtBu)_4]$. Un traitement thermique sous vide est ensuite effectué pour libérer les ligands t-butanol et obtenir des sites d'oxyde de tungstène beaucoup mieux dispersés.²³³

Les supports inorganiques principalement utilisés pour l'élaboration de catalyseurs de métathèse sont les silices, les alumines et les aluminosilicates. Chaque métal a un comportement différent vis-à-vis de ces différents supports, qui seront traités dans les paragraphes suivants.

I.4.3.1.1. Catalyseurs supportés sur silice

Les silices représentent de très mauvais supports pour les espèces de rhénium²²⁰. Ce type de support possède en fait une faible interaction avec les phases d'oxyde et des phénomènes de migration et de coalescence de l'oxyde ont été observés après calcination, entraînant une très mauvaise dispersion de la phase active.²²⁰

Les catalyseurs de tungstène supporté sur silice représentent une grande majorité des catalyseurs développés. Dans ce cas, les silices sont décrites comme des supports donnant des matériaux plus actifs que les alumines.^{191,218}

I.4.3.1.2. Catalyseurs supporté sur alumine

A l'inverse des silices, les oxydes de rhénium supportés sur alumine sont largement développés et étudiés pour leurs activités en métathèse des oléfines. L'utilisation d'alumine comme support est d'ailleurs reportée dans le brevet de 1964 de British Petroleum.²³⁴ Le groupe de recherche de Mol^{220,235-239} a beaucoup étudié l'oxyde de rhénium déposé par imprégnation sur alumine en tant que catalyseur d'auto-métathèse de propylène. J. A. Moulijn et J. C. Mol ont mis en évidence que la vitesse initiale et le TOF sont fortement dépendants du taux de rhénium, jusqu'à un taux maximum de 18% massique de rhénium.²³⁸

Du fait de leur plus faible activité par rapport à la silice, les catalyseurs de tungstène supportés sur alumine sont très peu développés. L'alumine est cependant intéressante pour le greffage d'espèces organométalliques.

Mazoyer *et al.* ont élaboré un catalyseur composé d'hydruure de tungstène supporté sur alumine.²⁴⁰ Ce matériau est obtenu par greffage en condition anhydre d'un précurseur, $W(\equiv CC(CH_3)_3)(CH_2C(CH_3)_3)_3$, à la surface d'une alumine déshydratée. Le solide greffé subit ensuite un traitement sous flux d'hydrogène à 150 °C pour former les hydruures de tungstène. Cependant, l'inconvénient de ce système est la nécessité de travailler en condition anhydre (purification des gaz, chargement du réacteur en boîte à gant).

1.4.3.1.3. Catalyseurs supportés sur aluminosilicate

Des oxydes de rhénium dispersés sur des supports silice-alumine ont également été étudiés. A faible taux de rhénium, ces catalyseurs montrent globalement une activité supérieure aux catalyseurs supportés sur alumine.²²⁰ Il a en effet été reporté que combinée à de l'alumine, la silice peut jouer le rôle de promoteur pour les catalyseurs à base de rhénium.²²⁰ Phongsawat *et al.* ont étudié la métathèse croisée de l'éthylène et du 2-pentène pour l'obtention de propylène.²⁴¹⁻²⁴⁴ Dans une étude, l'équipe a ainsi mesuré l'effet de la composition en SiO_2 du support sur les performances du catalyseur $ReO_x/SiO_2-Al_2O_3$ (4,7% massique de Re). Les auteurs ont obtenu le rendement le plus élevé pour une composition $SiO_2-Al_2O_3$ de 50 /50.²⁴⁴ Les catalyseurs obtenus par synthèse sol-gel non hydrolytique, synthétisés par Bouchmella *et al.*, se sont révélés efficaces en métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène.^{224,225} Les auteurs ont synthétisé $ReO_x-SiO_2-Al_2O_3$, $ReO_x-Al_2O_3$ et ReO_x-SiO_2 avec des taux de rhénium massique entre 8,5% et 11%. Les performances ont été évaluées dans un réacteur à lit fixe. L'étude a montré que $ReO_x-SiO_2-Al_2O_3$ est plus actif que $ReO_x-Al_2O_3$ et que ReO_x-SiO_2 ne présente aucune activité détectable.²²⁴

Peu de catalyseurs à base de tungstène supporté sur aluminosilicate ont été étudiés. Récemment, une équipe a reporté l'isolement de tungstène dans des cages de zéolithe Y échangée à l'ammonium.²²³ L'objectif des auteurs est de rapprocher les sites acides des sites métalliques afin d'optimiser la synergie entre les deux sites et améliorer l'activité des catalyseurs. L'analyse de l'activité pour l'autométathèse du propylène a mis en évidence l'excellente performance du système. De plus, les auteurs ont constaté une activité à plus basses températures par rapport aux catalyseurs classiques de type oxyde de tungstène sur silice, avec un maximum d'activité atteinte à 200 °C et 500 °C, respectivement pour WO_x/USY et WO_x/SiO_2 .

1.4.3.2. Sites actifs et mécanisme d'initiation

1.4.3.2.1. Sites actifs et mécanisme d'initiation du rhénium supporté

Les sites de rhénium à la surface de l'alumine ont été caractérisés par différentes analyses spectroscopiques. Des analyses IR *in situ* ont révélé que le rhénium sur alumine s'ancre en priorité sur les hydroxyles de surface les plus basiques et que l'augmentation du taux de rhénium entraîne la consommation des hydroxyles de basicité modérée puis des plus acides. Les analyses IR ont également permis d'identifier deux espèces distinctes en surface de l'alumine.^{220,245,246} Hardcastle *et al.*²⁴⁷ et Bare *et al.*²⁴⁸ ont identifié l'espèce $(O=)_3ReO$ en surface d'une alumine par des analyses de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES). Vicente *et al.* ont quant à eux mis en évidence une seconde espèce, $(O=)_2Re(O\text{-support})$ par analyses XANES/EXAF (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) *in-situ*, appuyées par des calculs DFT.²⁴⁹

Récemment, une collaboration entre plusieurs laboratoires, combinant les spectroscopies UV-Vis, IR, Raman, XANES/EXAFS, l'échange isotopique O^{16} - O^{18} et les calculs DFT, a mis en évidence deux sites distincts isolés ReO_4 tétra-coordonné di-oxo sur une alumine.²⁵⁰ De plus, les calculs DFT confirment qu'il s'agit de deux formes stables. Le premier site, (ReO_4 I, Figure I.30) se forme par ancrage sur les sites basiques. Ce site est inactif en métathèse et sa forme tétraédrique est déformée, ce qui explique sans doute son inactivité. Le second site (ReO_4 II, Figure I.30) est formé par l'ancrage de rhénium sur les sites acides. Ces sites sont décrits comme actifs en métathèse.

Plusieurs équipes ont également étudié le mécanisme d'initiation du premier carbène. Une équipe de Lyon a réalisé une étude sur l'initiation d'un oxyde de rhénium déposé sur alumine, par marquage isotopique de molécules sondes.²⁵¹ L'étude de l'auto-métathèse sur (*Z*)-2-butène leur a permis d'écarter les mécanismes de H-assisté et de déplacement 1,2 d'hydrogène. D'autre part, les résultats de métathèse croisée entre le (*Z*)-stilbène et l'éthylène excluent le mécanisme d'allyle. Les auteurs ont donc conclu que l'initiation de leur catalyseur doit se faire *via* un mécanisme de type pseudo-Wittig (Figure I.25).

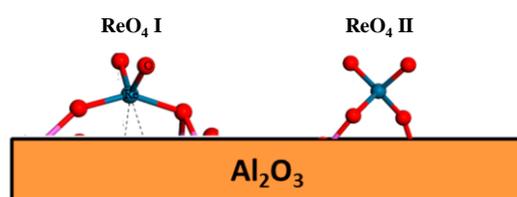


Figure I.30. Sites de rhénium proposés par Wachs *et al.*²⁵⁰

Cependant ces deux études ont constaté l'absence de $\text{H}_2\text{C}=\text{CD}_2$ dans les réactions de métathèse croisée de C_2H_4 et C_2D_2 , ce qui permet de conclure que l'éthylène n'est pas capable d'initier un carbène.^{196,251}

Enfin, Lwin et Wachs ont étudié l'auto-métathèse du propène par marquage et échange isotopique.⁹³ Les auteurs ont mis en évidence la présence d'espèces de type $\text{Re}^*=\text{CH}_2$ et $\text{Re}^*=\text{CHCH}_3$ à la surface du catalyseur après l'initiation.

I.4.3.2.2. Sites actifs et mécanisme d'initiation du tungstène supporté

Les sites de tungstène ont principalement été caractérisés sur support silice. Plusieurs équipes ont réalisé des analyses spectroscopiques *in situ* (Raman²⁵³⁻²⁵⁷, UV-Vis²⁵³⁻²⁵⁷) pour identifier les sites de tungstène présents en surface.

Deux sites isolés di-oxo WO_4 (a) et mono-oxo WO_5 (b) qui coexistent à la surface de la silice ont été identifiés par ces études (Figure I.31). Des nanocristaux de WO_3 peuvent également se former lorsque le taux de tungstène est supérieur à 8% (c, Figure I.31).

Lwin *et al.* ont montré que pour des catalyseurs préparés par imprégnation à sec et pour un taux en dessous de 8%, le tungstène se répartit uniquement en sites di-oxo WO_4 et mono-oxo WO_5 (a, b, Figure I.31).²⁵⁴ Une deuxième étude (Zhao *et al.*)²²¹ confirme ce résultat et montre que l'activité des catalyseurs augmente en fonction du taux de tungstène jusqu'à un plateau à 8% massique, lorsque les cristaux d'oxyde apparaissent.

Des analyses XANES montrent que les sites di-oxo représentent plus de 80% des sites. Les auteurs ont aussi évalué l'activité des sites en présence de propylène et suggèrent que les espèces isolées (mono et di-oxo) soient les précurseurs des sites actifs par élimination d'un oxygène. Selon les auteurs, les nanocristaux d'oxyde de tungstène sont inactifs en métathèse. Howell *et al.* ont étudié l'effet de la nature du gaz de prétraitement (air ou hélium) sur la proportion des sites. Sous hélium, la proportion de sites di-oxo est plus importante.²⁵⁷

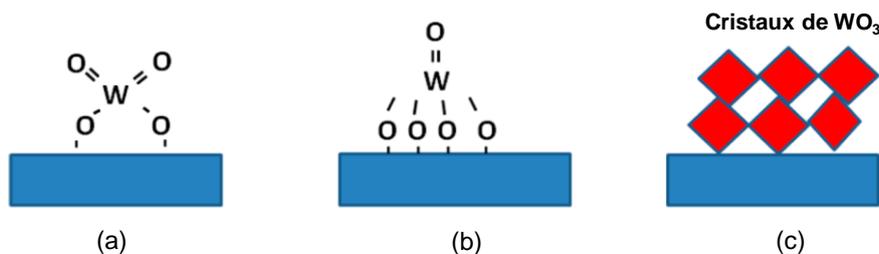


Figure I.31. Structure de l'oxyde de tungstène sur silice. (a) di-oxo WO_4 (b) mono-oxo WO_5 (c) nanocristaux de WO_3 (Lwin *et al.*)¹⁹¹

De plus, pour la catalyse de l'autométathèse du propylène, le catalyseur montre une activité supérieure à celle de son homologue activé sous air, le TOF mesuré passant de 252 h⁻¹ après activation sous air à 540 h⁻¹ après activation sous hélium. Des analyses XANES/EXAFS *in situ* ont mis en évidence une réduction de W⁶⁺ en W⁴⁺ au contact du propylène. De plus, de l'acétone a été détecté en sortie confirmant l'activation des sites par perte d'un oxygène. En quantifiant l'acétone produit, le nombre de sites actifs en métathèse a été estimé entre 5% à 10% des sites isolés. Des traces d'acétone et d'acétaldéhyde ont également été observées par Basrur *et al.* après la mise en contact du propylène et du catalyseur.²⁵⁸

La formation du carbène s'effectue probablement *via* un mécanisme de type pseudo-Wittig (d, Figure I.25).²⁵⁸

I.4.3.3. Activité, désactivation et régénération

I.4.3.2.1. Activité des catalyseurs à base de rhénium

Dans la partie précédente, nous avons vu que le rhénium est particulièrement actif sur un support alumine et aluminosilicate. Le Tableau I.7 compile les performances de systèmes à base de rhénium.

Tableau I.7. Systèmes catalytiques hétérogènes à base de rhénium pour la métathèse de l'éthylène et du butène ou l'auto-métathèse du propylène.

Catalyseur	Re % mass	T (°C)	P (MPa)	Activité ^a (g/g/h)	TOF ^b (h ⁻¹)	Sélectivité			Ref
						C2	C4	C3	
ReO _x /Al ₂ O ₃	3	40	0,1	1,0	116	-	-	<90	224
ReO _x /Al ₂ O ₃	10	75	0,1	N.R	N.R	-	-	92,5	259
ReO _x /Al ₂ O ₃ (irradiation γ)	6	25	0,1	N.R	504	< 90 (C2+C4)		-	260
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	8	30	0,1	0,26	11	N.R	N.R	-	261
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ - SnEt ₄	12	25	0,15	14,04	127	N.R	N.R	-	239
ReO _x /SiO ₂ - Al ₂ O ₃	4,5	60	0,1	0,68	47	-	-	95	262
ReO _x -SiO ₂ - Al ₂ O ₃	9,7	40	0,1	3,6	216	-	-	99	225
MTO/NU-1000	4,5	23,5	0,1	0,294	86	50	50	-	263

^a g_{produit}·g_{catalyseur}⁻¹·h⁻¹, ^b mol_{réactif}·mol_{Re}⁻¹·h⁻¹ avec réactif = propylène ou butène, N.R : non renseigné

Andreini *et al.* ont mis en évidence l'effet promoteur des alkyles d'étain sur l'activité d'un catalyseur à base de Re.²³⁶ Il a en effet été montré que les performances catalytiques de l'oxyde de rhénium immobilisé sont améliorées par ajout de tétra alkyle d'étain comme co-catalyseur. L'étude reporte que les tétraméthyles et tétraéthyles d'étain sont les plus efficaces. Les auteurs ont également observé l'effet positif de l'acidité du support sur l'activité. Le nombre de sites actifs a été mesuré par une méthode de titration par Commeureuc et Chauvin.²⁶⁴ Leur étude suggère qu'un pourcentage très faible du rhénium est réellement actif (<1%).

Stoyanova *et al.* ont étudié l'influence de différents paramètres comme le taux de rhénium, les conditions de prétraitement, la température de réaction et le temps de contact sur les performances en métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène.²⁵⁹ L'étude reporte ainsi que la température de prétraitement influe sur la stabilité du catalyseur et il est nécessaire de chauffer à plus de 300 °C minimum afin de déshydrater les sites de rhénium. Un prétraitement à des températures trop basses entraîne une désactivation précoce. L'augmentation de la température de réaction induit une baisse de sélectivité mais a peu d'influence sur la conversion. Les auteurs ont également mis en évidence que l'acidité de Lewis améliore l'activité des catalyseurs.

Enfin, il est possible d'améliorer les performances du système $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ en dopant le support avec un agent promoteur. Sheu *et al.* ont étudié la métathèse du propylène avec $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.²⁶¹ Les auteurs ont comparé les performances de $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ dans un réacteur à lit fixe, et ils ont reporté une meilleure activité et stabilité du système dopé.

1.4.3.2.2. Désactivation du catalyseur de rhénium et régénération

Les catalyseurs de rhénium subissent une désactivation observable dans les premières heures de réaction.^{220,224,225,237,239,242,259,263,265} Commereuc *et al.* proposent que la désactivation d'un catalyseur de rhénium supporté sur alumine ait deux origines.²⁶⁵ Il existe selon eux une désactivation intrinsèque reliée uniquement au fonctionnement des sites actifs et dont le mécanisme n'est pas identifié et qui semble agir dès les premiers instants, et une désactivation plus importante, liée à l'adsorption d'impuretés sur les sites actifs.

Spronk *et al.* se sont intéressés à la désactivation et la régénération de catalyseurs de rhénium supportés sur alumine.^{237,239} Selon les auteurs, la désactivation des sites de rhénium est probablement dû à une réduction du centre actif lors de l'élimination d'un produit (Figure I.32) et dépend fortement de la température, sur une plage entre (-10 °C et 80 °C).

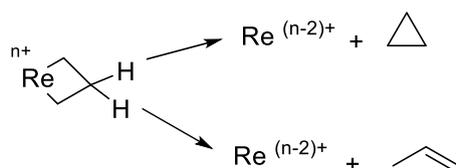


Figure I.32. Mécanisme de désactivation par élimination proposé par Spronk et al.^{237,239}

Des températures basses (entre -10 °C et 20 °C) augmentent en effet la durée de vie du catalyseur.²³⁹ Ils ont également montré que l'activité peut être partiellement retrouvée par une réoxydation sous flux d'oxygène à 500 °C et pression atmosphérique.²³⁷ Stoyanova *et al.* ont montré que des cycles de régénération peuvent être effectués avec succès, même si l'activité après la première régénération est plus faible que l'activité initiale.²⁵⁹ Cependant, après la deuxième régénération, l'activité remonte au niveau de la première génération. Une application cyclique est donc envisageable.

I.4.3.2.3. Activité des catalyseurs à base de tungstène

Le support silice représente largement la majorité des catalyseurs à base de tungstène. Différents systèmes sont répertoriés dans le Tableau I.8 ainsi que leurs performances pour l'autométathèse du propylène ou la métathèse croisée de l'éthylène et du propylène.

Tableau I.8. Catalyseurs de métathèse à base de tungstène supporté pour la métathèse croisée de l'éthylène et le 2-butène ou l'autométathèse du propylène.

Catalyseur	W % mass	T (°C)	P (MPa)	Activité ^a (g/g/h)	TOF ^b (h ⁻¹)	Sélectivité			Ref
						C2	C4	C3	
WO ₃ /SiO ₂	8	200	3	0,54	22	-	-	93	221
WO _x /KIT-6	5,6	350	0,1	0,30	18	-	-	75	222
W-KIT-6	5,6	350	0,1	0,42	25	-	-	90	222
W-KIT-6	9,2	450	0,1	0,68	33,7	-	-	87	266
WO(CH ₂ SiMe ₃) ₂ / SiO ₂	4,5	80	0,1	16,36	1178	50	50	-	232
WO _x -SiO ₂	5,75	420	0,1	2,9	157	50	50	-	233
WO _x /Al ₂ O ₃ -70HY	10	180	0,1	0,620	20	-	-	88,2	219
WO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	7,3	250	0,1	2,73	162	-	-	65	267
WO _x /USY	6,1	200	0,1	0,147	20,5	-	-	80	223

^a g_{produit}·g_{catalyseur}⁻¹·h⁻¹, ^b mol_{réactif}·mol_w⁻¹·h⁻¹ avec réactif = propylène ou butène.

L'acidité du support joue un rôle important pour ces catalyseurs. Huang *et al.* ont fait varier l'acidité du support et ont trouvé une corrélation expérimentale entre l'acidité et l'activité.²¹⁹ En s'appuyant sur une étude DFT, Cheng et Lo proposent que l'acidité aide à la cycloaddition dans le mécanisme de métathèse.²¹⁷ Cependant, étant donné que les catalyseurs sont actifs à hautes températures (350 °C – 450°C), les réactions secondaires catalysées par les sites acides sont favorisées et des phénomènes de craquage, d'isomérisation et de co-oligomérisation sont observés.^{254,268} Afin de limiter les réactions secondaires, Maksasithorn *et al.* ont montré qu'un ajout contrôlé de NaOH permet de moduler l'acidité et améliore la sélectivité.²⁶⁹

I.4.3.2.4. Désactivation du catalyseur de tungstène et régénération

Les catalyseurs à base d'oxyde de tungstène supporté montrent une faible désactivation au cours du temps et dans certains cas, aucune désactivation n'est observée.^{223,268,270–273}

La faible désactivation observée est majoritairement expliquée par la présence d'espèces adsorbées bloquant les sites actifs.^{267,269,273,274} Il est possible que la stabilité de ces catalyseurs provienne de la faible influence du coke sur l'activité. Moodley *et al.* ont étudié le comportement de l'oxyde de tungstène déposé sur silice pour la métathèse d'oléfines à 460 °C en fonction du dépôt de coke.²⁷³ Tout d'abord, sur un test de 814 h, la conversion n'a baissé que de 5%, passant de 95% en début de réaction, à 90%. Ensuite, ils ont observé un taux massique de coke de 49%. En s'appuyant sur des analyses de microscopie électronique, ils ont montré que les sites actifs sont rapidement exposés à un taux élevé de coke dans leur voisinage. Il y a donc peu d'impact du coke sur l'activité des catalyseurs au tungstène.

De plus, il a été montré qu'une régénération sous flux d'air à 550 °C ou sous flux d'azote à 700 °C permettent de retirer le dépôt carboné par dégradation thermique et de retrouver l'activité initiale.²⁷⁵

Une équipe a récemment mis en évidence un effet de l'eau sur la désactivation d'un catalyseur à base de tungstène supporté sur silice.²⁶⁸ Ils ont reporté l'inactivité du catalyseur après un prétraitement à 550 °C en présence de vapeur d'eau. En s'appuyant sur des analyses approfondies, ils ont montré que l'eau favorise l'agrégation et le frittage des particules d'oxyde.

I.4.4. Conclusion sur la métathèse

Dans cette partie, nous avons vu que les catalyseurs à base de tungstène et de rhénium sont actifs pour la métathèse du 2-butène et de l'éthylène. Le rhénium montre une activité très intéressante à basses températures (20 °C - 80 °C) sous forme d'oxyde déposé sur alumine. Cependant, les catalyseurs à base de rhénium se désactivent au bout de quelques heures bien qu'il a été montré qu'un traitement thermique sous air permet de régénérer partiellement l'activité. Du fait de son activité à basse température (40 °C – 120 °C), l'utilisation d'un catalyseur à base de rhénium dans le même réacteur qu'un catalyseur de dimérisation pour notre procédé de conversion de l'éthylène en propylène est facilement envisageable.

Les catalyseurs à base de tungstène se caractérisent par une activité à hautes températures (250 °C-450 °C) et une grande stabilité pour la métathèse des oléfines. Les catalyseurs les plus répandus sont à base d'oxyde de tungstène dispersé sur une silice. La stabilité de ces systèmes est un avantage, mais la température nécessaire à une bonne activité est trop élevée et ne permet pas de coupler les deux réactions de notre procédé (dimérisation/métathèse) dans un même réacteur. Il est cependant possible de travailler avec des catalyseurs à base de tungstène pour la catalyse de la métathèse en utilisant une configuration de réacteurs séparés en série (le premier pour la dimérisation travaillant à basse température, le deuxième pour la métathèse travaillant à haute température).

I.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons montré que plusieurs méthodes ont été développées pour convertir directement l'éthylène en propylène. La catalyse acide par des zéolithes permet cette conversion *via* un mécanisme d'oligomérisation suivi d'un craquage. Les zéolithes ne sont actives et sélectives qu'à hautes températures (400°C - 450°C).

Des catalyseurs à base de nickel supporté sur MCM-41 et Al-MCM-41 ont également été développés et ont montré une activité pour la conversion directe de l'éthylène en propylène à hautes températures (400 °C - 450 °C). Même si certaines études suggèrent que la conversion suit un mécanisme de dimérisation/isomérisation/métathèse, des travaux plus récents proposent que d'autres mécanismes entrent en jeu dans cette conversion.

D'autres systèmes métalliques ont été développés pour réaliser la conversion de l'éthylène en propylène par dimérisation/isomérisation/métathèse, tels que les hydrures de tungstène supportés sur alumine et les systèmes bi-métalliques (NiSO₄/Re₂O₃/Al₂O₃, PdO/Re₂O₃/Al₂O₃-B₂O₃). D'autres systèmes composés de deux catalyseurs ont montré des résultats intéressants (Ni-Al-SBA-15 et MoO₃-SiO₂-Al₂O₃, Ni-Al-SBA-15 et MoO₃/SiO₂). Ces systèmes semblent les plus intéressants car ils permettent une grande souplesse du fait du grand nombre de combinaisons possibles de catalyseurs. Nous nous sommes donc intéressés à chaque étape du chemin réactionnel afin de sélectionner les catalyseurs les plus adaptés.

La conversion de l'éthylène en butène peut s'effectuer avec des systèmes homogènes comme hétérogènes. Les systèmes hétérogènes sont largement représentés par des catalyseurs à base de nickel supporté. Le nickel peut être déposé sous forme de complexes, empruntés de la catalyse homogène, sur des supports inorganiques ou des matrices polymères ou encore sur des MOF et COF. Cependant, ces types de catalyseurs ne sont actifs qu'en présence de co-catalyseurs. Les systèmes composés de nickel sous forme d'oxydes ou sous forme ionique représentent donc une alternative intéressante.

Dans ce groupe de catalyseur, il a été mis en évidence que les catalyseurs les plus efficaces sont des silices aluminées mésoporeuses sur lequel du nickel est déposé par échange ionique. Tout d'abord, il a été montré que le nickel sous forme ionique est plus actif que l'oxyde de nickel supporté. Ensuite, la mésoporosité du support facilite la diffusion des produits et limite la désactivation par blocage des pores.

Chapitre I. Etude Bibliographique :

Enfin, L'acidité de surface est suffisante pour être bénéfique (isomérisation possible du 1-butène en 2-butène) et suffisamment faible pour limiter les réactions secondaires non désirées (craquage, co-oligomérisation). Dans notre projet, nous privilégierons ce type de catalyseur pour réaliser la dimérisation de l'éthylène en butène.

La conversion de l'éthylène et du butène en propylène a ensuite été étudiée. La métathèse des oléfines est une réaction très étudiée en présence d'un catalyseur, homogène ou hétérogène. L'oxyde de rhénium, l'oxyde de molybdène et l'oxyde de tungstène supportés représentent la majorité des systèmes hétérogènes étudiés. Chaque métal a ses caractéristiques propres. Le rhénium est actif à basses températures (20 °C - 80 °C) mais, perd en activité relativement rapidement. Le molybdène est actif à des températures plus élevées (80 °C - 350 °C) et subit une désactivation significative après quelques heures. Enfin, le tungstène n'est actif qu'à hautes températures (250 °C - 450 °C) mais a l'avantage d'être stable sur plusieurs heures voire même sur plusieurs dizaines d'heures.

En s'appuyant sur ces conclusions, nous avons choisi de développer un système catalytique capable de convertir l'éthylène en propylène par des réactions successives de dimérisation/isomérisation/métathèse. Ce système sera composé de deux catalyseurs distincts. Tout d'abord, un catalyseur bifonctionnel sous forme d'une silice mésostructurée, aluminée et échangée au nickel pour la conversion sélective de l'éthylène en 2-butène. Ensuite, un catalyseur de métathèse afin de convertir l'éthylène et le 2-butène en propylène. Les catalyseurs de métathèse offrent une plus large gamme de matériaux avec chacun ses avantages et ses inconvénients. Différents catalyseurs de métathèse composés d'un oxyde de rhénium ou de tungstène supporté sur un matériau inorganique seront donc étudiés.

I.6. BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. P. O'Neill and J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4383–4384.
- 2 T. Yamaguchi, Y. Tanaka and K. Tanabe, *J. Catal.*, 1980, **65**, 442–447.
- 3 H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi and T. Baba, *Appl. Catal. A.*, 2006, **312**, 181–185.
- 4 B. Lin, Q. Zhang and Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10788–10795.
- 5 J.-W. Jun, N. A. Khan, P. W. Seo, C.-U. Kim, H. J. Kim and S. H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 2016, **303**, 667–674.
- 6 M. Ghashghaee and S. Shirvani, *Appl. Catal. A.*, 2019, **569**, 20–27.
- 7 M. Iwamoto and Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13–15.
- 8 L. Alvarado Perea, T. Wolff, P. Veit, L. Hilfert, F. T. Edelman, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *J. Catal.*, 2013, **305**, 154–168.
- 9 M. Taoufik, E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat and J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7202–7205.
- 10 L. Li, R. D. Palcheva and K.-J. Jens, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 783–788.
- 11 E. A. Buluchevskii, M. Mikhailova and A. V. Lavrenov, *Chem. Sustain. Dev.*, 2013, **21**, 47–51.
- 12 R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, C. Cammarano, A. A. Khudhair, K. Bouchmella, P. H. Mutin and V. Hulea, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2774–2777.
- 13 R. D. Andrei, M. I. Popa, C. Cammarano and V. Hulea, *New J Chem*, 2016, **40**, 4146–4152.
- 14 W. Dai, X. Sun, B. Tang, G. Wu, L. Li, N. Guan and M. Hunger, *J. Catal.*, 2014, **314**, 10–20.
- 15 S. Follmann and S. Ernst, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 4414–4419.
- 16 E. Epelde, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao and A. G. Gayubo, *Appl. Catal. A.*, 2014, **479**, 17–25.
- 17 E. Epelde, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao and A. T. Aguayo, *Chem. Eng. J.*, 2014, **251**, 80–91.
- 18 J.-W. Jun, N. A. Khan, P. W. Seo, C.-U. Kim, H. J. Kim and S. H. Jung, *Chem. Eng. J.*, 2016, **303**, 667–674.
- 19 W. Xia, K. Chen, A. Takahashi, X. Li, X. Mu, C. Han, L. Liu, I. Nakamura and T. Fujitani, *Catal. Commun.*, 2016, **73**, 27–33.
- 20 Y. Chu, B. Han, A. Zheng and F. Deng, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 12687–12695.
- 21 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.
- 22 V. Hulea, *J. Catal.*, 2004, **225**, 213–222.
- 23 A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Catal Sci Technol*, 2014, **4**, 2412–2426.
- 24 R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula and V. Hulea, *J. Catal.*, 2015, **323**, 76–84.
- 25 M. Iwamoto, *Catal. Surv. Asia*, 2008, **12**, 28–37.
- 26 M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda and M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5664–5672.
- 27 T. Lehmann, T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.*, 2011, **12**, 368–374.
- 28 A. S. Frey and O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 164–171.
- 29 M. Stoyanova, M. Schneider, M.-M. Pohl and U. Rodemerck, *Catal. Commun.*, 2017, **92**, 65–69.
- 30 T. Lehmann, T. Wolff, V. M. Zahn, P. Veit, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.*, 2011, **12**, 368–374.
- 31 A. S. Frey and O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 164–171.

- 32 T. Lehmann, T. Wolff, C. Hamel, P. Veit, B. Garke and A. Seidel-Morgenstern, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **151**, 113–125.
- 33 L. A. Perea, T. Wolff, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Catal. A.*, 2017, **533**, 121–131.
- 34 M. Trueba and S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 3393–3403.
- 35 E. Mazoyer, K. C. Szeto, N. Merle, J. Thivolle-Cazat, O. Boyron, J.-M. Basset, C. P. Nicholas and M. Taoufik, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2014, **385**, 125–132.
- 36 E. Mazoyer, K. C. Szeto, S. Norsic, A. Garron, J.-M. Basset, C. P. Nicholas and M. Taoufik, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1643–1646.
- 37 E. Mazoyer, K. C. Szeto, J.-M. Basset, C. P. Nicholas and M. Taoufik, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3611.
- 38 E. Mazoyer, K. C. Szeto, N. Merle, S. Norsic, O. Boyron, J.-M. Basset, M. Taoufik and C. P. Nicholas, *J. Catal.*, 2013, **301**, 1–7.
- 39 Y. Chauvin and J.-L. Hérisson, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1971, **141**, 161.
- 40 M. Ghashghaee and V. Farzaneh, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2018, **91**, 972–976.
- 41 A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani and A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today*, 1992, **14**, 1–121.
- 42 D. S. McGuinness, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2321–2341.
- 43 G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. McGuinness, J. Nobbs, A. K. Tomov, A. Wadsley and C. Young, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **5**, 6922–6925.
- 44 F. Speiser, P. Braunstein and L. Saussine, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 784–793.
- 45 J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, 1979, **61**, 29–38.
- 46 A. L. Gott, W. E. Piers, J. L. Dutton, R. McDonald and M. Parvez, *Organometallics*, 2011, **30**, 4236–4249.
- 47 H. Choo, S. B. Hong and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7730–7738.
- 48 G. Lefèvre and Y. Chauvin, in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Renato ugo, Carlo Manfredi, Editore-Milano., 1970, vol. 1, pp. 107–201.
- 49 Jadwiga. Skupinska, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 613–648.
- 50 S. M. Pillai, G. L. Tembe, M. Ravindranathan and S. Sivaram, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, **27**, 1971–1977.
- 51 A. W. Al-Sa'doun, *Appl Catal A*, 1993, 40.
- 52 H. Audouin, Thèse de Doctorat, Ecole normale supérieure de Lyon, 2015.
- 53 T. W. Woo and S. I. Woo, *J. Catal.*, 1991, **132**, 68–78.
- 54 US 4,532,370, 1985.
- 55 G. P. Belov, F. S. D'Yachkovskii and V. I. Smirnov, *Pet. Chem USSR*, 1977, **18**, 223–227.
- 56 A. Bre, Y. Chauvin and D. Commereuc, *Nouv. J. Chim.*, 1986, **10**, 535–537.
- 57 R. Robinson, D. S. McGuinness and B. F. Yates, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 3006–3015.
- 58 V. I. Zhukov, G. P. Belov, V. Y. Ivolgin, N. P. Shestak, N. V. Kartasheva and G. Ya. Yushina, *Pet. Chem USSR*, 1982, **22**, 150–154.
- 59 S. M. Pillai, M. Ravindranathan and S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 353–399.
- 60 P. Y. Matkovskii, F. S. D'Yachkovskii, L. N. Russiyan, V. D. Litnova, V. N. Belova, G. P. Startseva and K. M. A. Brikenstein, *Pet. Chem USSR*, 1982, **22**, 76–83.
- 61 G. P. Belov, T. S. Dzhabiev and I. M. Kolesniskov, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 105–112.
- 62 K. Kimura, A.-I. Hideo and A. Osaki, *J. Catal.*, 1970, **18**, 271–280.
- 63 K. Takahashi, H. Tezuka, S. Kitamura, T. Satoh and R. Katoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1963–1970.
- 64 T. Matsuda, H. Miura, K. Sugiyama, N. Ohno, S. Keino and A. Kaise, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1979, **75**, 1513.

- 65 G. Ghymes, A. Grobler, A. Simon, I. Kada and I. Andor, *Magy. Kem. Lapja*, 1965, **20**, 570.
- 66 F. Muzzio and D. Loffler, *ACH Models Chem*, 1987, **124**, 403–406.
- 67 D. Roy and R. B. Sunoj, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 1040.
- 68 C. Killian, L. Johnson and M. Brookhart, *Organometallics*, 1997, **16**, 2005–2007.
- 69 N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier and O. L. Casagrande, *Organometallics*, 2006, **25**, 1213–1216.
- 70 R. Desouza, *J. Catal.*, 2004, **226**, 235–239.
- 71 L. F. Groux, D. Zargarian, L. C. Simon and J. B. P. Soares, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2003, **193**, 51–58.
- 72 D. V. Gutsulyak, A. L. Gott, W. E. Piers and M. Parvez, *Organometallics*, 2013, **32**, 3363–3370.
- 73 P. Boulens, E. Pellier, E. Jeanneau, J. N. H. Reek, H. Olivier-Bourbigou and P.-A. R. Breuil, *Organometallics*, 2015, **34**, 1139–1142.
- 74 J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5099–5101.
- 75 S. J. McLain, J. Sancho and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5610–5618.
- 76 S. J. McLain and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1315–1317.
- 77 R. Schrock, S. McLain and J. Sancho, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, 729–732.
- 78 K. Kawakami, T. Mizoroki and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, 21–24.
- 79 S. B. Choe, H. Kanai and K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2875–2882.
- 80 B. L. Small, *Organometallics*, 2003, **22**, 3178–3183.
- 81 R. . D. Broene, M. Brookhart, W. M. Laumana and A. F. Volpe, *J Am Chem Soc*, 2005, **127**, 17194–17195.
- 82 T. Kitamura, K. Maruya, Y. Moro-Oka and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, **45**, 1457–1460.
- 83 S. Basu, N. Arulsamy and D. M. Roddick, *Organometallics*, 2008, **27**, 3659–3665.
- 84 Y. Kim and R. F. Jordan, *Organometallics*, 2011, **30**, 4250–4256.
- 85 P. Pertici and G. Vitulli, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **21**, 1897–1900.
- 86 F. A. Al-Sherehy, *Catal. Pet. Refin. Petrochem. Ind.*, 1996, 9.
- 87 EP0200654, .
- 88 Page de renseignement sur le procédé Alphabutol, <https://www.axens.net/product/process-licensing/10044/alphabutol.html>, (accessed April 11, 2019).
- 89 Y. Chauvin, in *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*, D.Reidel Publishing Company., 1988, pp. 177–190.
- 90 M. Ghashghae, *Rev. Chem. Eng.*, 2018, **34**, 595–655.
- 91 V. Hulea, *ACS Catal.*, 2018, 3263–3279.
- 92 M. Peuckert and W. Keim, *J. Mol. Catal.*, 1984, **22**, 289–295.
- 93 E. Angelescu, M. Che, M. Andruh, R. Zavoianu, G. Costentin, C. Mirica and O. Dumitru Pavel, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2004, **219**, 13–19.
- 94 M. O. de Souza, L. R. Rodrigues, H. O. Pastore, J. A. C. Ruiz, L. Gengembre, R. M. Gauvin and R. F. de Souza, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 109–114.
- 95 J.-C. Carlu and C. Caze, *React. Polym.*, 1990, **13**, 153–160.
- 96 P. Smith, *J. Catal.*, 1987, **105**, 187–198.
- 97 G. A. Nesterov, V. A. Zakharov, G. Fink and W. Fenzl, *J. Mol. Catal.*, 1991, **66**, 367–372.
- 98 E. Rossetto, M. Caovilla, D. Thiele, R. F. de Souza and K. Bernardo-Gusmão, *Appl. Catal. A.*, 2013, **454**, 152–159.

- 99 E. Rossetto, B. P. Nicola, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmão and S. B. C. Pergher, *J. Catal.*, 2015, **323**, 45–54.
- 100 J. Scholz, V. Hager, X. Wang, F. T. U. Kohler, M. Sternberg, M. Haumann, N. Szesni, K. Meyer and P. Wasserscheid, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 162–169.
- 101 J. Canivet, S. Aguado, Y. Schuurman and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4195–4198.
- 102 B. Liu, S. Jie, Z. Bu and B.-G. Li, *RSC Adv*, 2014, **4**, 62343–62346.
- 103 S. Liu, Y. Zhang, Q. Huo, S. He and Y. Han, *J. Spectrosc.*, 2015, **2015**, 1–7.
- 104 S. T. Madrahimov, J. R. Gallagher, G. Zhang, Z. Meinhart, S. J. Garibay, M. Delferro, J. T. Miller, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6713–6718.
- 105 Z. Li, N. M. Schweitzer, A. B. League, V. Bernales, A. W. Peters, A. “Bean” Getsoian, T. C. Wang, J. T. Miller, A. Vjunov, J. L. Fulton, J. A. Lercher, C. J. Cramer, L. Gagliardi, J. T. Hupp and O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 1977–1982.
- 106 J. Liu, J. Ye, Z. Li, K. Otake, Y. Liao, A. W. Peters, H. Noh, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. J. Cramer, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 11174–11178.
- 107 Y. Hu, Y. Zhang, Y. Han, D. Sheng, D. Shan, X. Liu and A. Cheng, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, **2**, 136–142.
- 108 E. D. Metzger, C. K. Brozek, R. J. Comito and M. Dincă, *ACS Cent. Sci.*, 2016, **2**, 148–153.
- 109 E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 757–762.
- 110 E. D. Metzger, R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, R. C. Dubey, W. Xu, J. T. Miller and M. Dincă, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6654–6661.
- 111 E. Rozhko, A. Bavykina, D. Osadchii, M. Makkee and J. Gascon, *J. Catal.*, 2017, **345**, 270–280.
- 112 J. Michalik, H. Lee and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4282–4285.
- 113 A. K. Ghosh and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3747–3753.
- 114 M. Hartmann and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4606–4611.
- 115 A. L. Lapidus, A. A. Slinkin, L. N. Rudakova, T. N. Myshenkova and Loktev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Seriya Khimicheskaya*, 1974, 1956–1961.
- 116 L. BONNEVIOT, D. Olivier and M. Che, *J. Mol. Catal.*, 1983, **21**, 415–430.
- 117 I. Elev, B. N. Shelimov and V. B. Kazansky, *J. Catal.*, 1984, **89**, 470–477.
- 118 J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, 1986, 428–433.
- 119 R. L. Espinoza, C. J. Korf, C. P. Nicolaidis and R. Snel, *Appl. Catal. A.*, 1987, **29**, 175–184.
- 120 Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Hugues and J. Thivolle-Cazat, *Appl. Catal. A.*, 1988, **42**, 205–216.
- 121 J. Heveling, A. van der Beek and M. de Pender, *Appl. Catal. A.*, 1988, **42**, 325–336.
- 122 A. K. Ghosh and Larry. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 3117–3121.
- 123 J. R. Sohn, H. W. Kim, M. Y. Park, E. H. Park, J. T. Kim and S. E. Park, *Appl. Catal. A.*, 1995, **128**, 127–141.
- 124 M. Hartmann, A. Pöppel and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9906–9910.
- 125 J. R. Sohn and S. Y. Lee, *Appl. Catal. A.*, 1997, **164**, 127–140.
- 126 Q. Zhang, M. Kantcheva and I. G. Dalla Lana, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 3433–3438.
- 127 Q. Zhang and I. G. Dalla Lana, *Chem. Eng. Sci.*, 1997, **52**, 4187–4195.
- 128 T. Cai, *Catal. Today*, 1999, **51**, 153–160.
- 129 H. Choo and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 6353–6360.
- 130 J. R. Sohn, W. C. Park and H. W. Kim, *J. Catal.*, 2002, **209**, 69–74.
- 131 J. R. Sohn, *Catal. Today*, 2002, **73**, 197–209.

- 132 J. R. Sohn and W. C. Park, *Appl. Catal. A.*, 2003, **239**, 269–278.
- 133 C. Nicolaidis, *Appl. Catal. A.*, 2003, **245**, 43–53.
- 134 J. R. Sohn and E. S. Cho, *Appl. Catal. A.*, 2005, **282**, 147–154.
- 135 J. R. Sohn, H. W. Kim and J. S. Lim, *J Ind Eng Chem*, 2006, **12**, 104–114.
- 136 J. R. Sohn and S. H. Lee, *Appl. Catal. A.*, 2007, **321**, 27–34.
- 137 A. V. Lavrenov, E. A. Buluchevskii, M. A. Moiseenko, V. A. Drozdov, A. B. Arbuzov, T. I. Gulyaeva, V. A. Likhobobov and V. K. Duplyakin, *Kinet. Catal.*, 2010, **51**, 404–409.
- 138 M. Tanaka, A. Itadani, Y. Kuroda and M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5664–5672.
- 139 K. Toch, J. W. Thybaut and G. B. Marin, *Appl. Catal. A.*, 2015, **489**, 292–304.
- 140 M. Balar, Z. Azizi and M. Ghashghaee, *J. Nanostructure Chem.*, 2016, **6**, 365–372.
- 141 I. Agirrezabal-Telleria and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2017, **352**, 505–514.
- 142 R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkhanlou, R. Y. Brogaard, L. Lu, K.-J. Jens, G. Berlier and U. Olsbye, *Catal. Today*, 2018, **299**, 154–163.
- 143 A. Hwang, S. Kim, G. Kwak, S. K. Kim, H.-G. Park, S. C. Kang, K.-W. Jun and Y. T. Kim, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 1303–1314.
- 144 S. Moussa, P. Concepción, M. A. Arribas and A. Martínez, *ACS Catal.*, 2018, 3903–3912.
- 145 M. Lee, J. W. Yoon, Y. Kim, J. S. Yoon, H.-J. Chae, Y.-H. Han and D. W. Hwang, *Appl. Catal. A.*, 2018, **562**, 87–93.
- 146 O. Jan, K. Song, A. Dichiaro and F. L. P. Resende, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**, 10241–10250.
- 147 O. Jan and F. L. P. Resende, *Fuel Process. Technol.*, 2018, **179**, 269–276.
- 148 H. C. Zhou, J. R. Long and O. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 673–674.
- 149 R. S. B. Gonçalves, A. B. V. de Oliveira, H. C. Sindra, B. S. Archanjo, M. E. Mendoza, L. S. A. Carneiro, C. D. Buarque and P. M. Esteves, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 743–750.
- 150 J. R. Sohn and H. J. Kim, *J. Catal.*, 1986, **101**, 428–433.
- 151 J.-R. Sohn, H.-D. Choi and D.-C. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2006, **27**, 821–829.
- 152 J. R. Sohn, S. H. Kwon and D. C. Shin, *Appl. Catal. A.*, 2007, **317**, 216–225.
- 153 Pae, Young-Il and Sohn, Jong Rack, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, **28**, 1763–1770.
- 154 R. D. Andrei, M. I. Popa, C. Cammarano and V. Hulea, *New J Chem*, 2016, **40**, 4146–4152.
- 155 J. R. Sohn and J. H. Park, *Appl. Catal. A.*, 2001, **218**, 229–234.
- 156 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Appl. Catal. A.*, 2006, **301**, 196–201.
- 157 M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dimitriu, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174**, 1139–1142.
- 158 A. Lacarriere, J. Robin, D. Świerczyński, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck and V. Hulea, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1787–1792.
- 159 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **170**, 1863–1869.
- 160 F. T. T. Ng and D. C. Creaser, *Appl. Catal. A.*, 1994, **119**, 327–339.
- 161 F. T. T. Ng and D. C. Creaser, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, **73**, 123–131.
- 162 A. Martínez, M. A. Arribas, P. Concepción and S. Moussa, *Appl. Catal. A.*, 2013, **467**, 509–518.
- 163 J. Heveling and C. P. Nicolaidis, *Catal. Lett.*, 2006, **107**, 117–121.
- 164 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Chem. Eng. J.*, 2011, **172**, 1078–1082.
- 165 A. Aid, R. D. Andrei, S. Amokrane, C. Cammarano, D. Nibou and V. Hulea, *Appl. Clay Sci.*, 2017, **146**, 432–438.
- 166 O. Jan, K. Song, A. Dichiaro and F. L. P. Resende, *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **197**, 212–222.
- 167 K. Morikawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1938, **41**, 694–699.

- 168 US Patent 2 606 940, 1952.
- 169 T. Shiba and A. Ozaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1953, **74**, 295–297.
- 170 H. Uchida and H. Imai, *Bull Chem Soc Jpn.*, 1962, **35**, 989–995.
- 171 I. Elev, B. N. Shelimov and V. B. Kazansky, *Kinet. Catal.*, 1984, **25**, 955–958.
- 172 J. R. Sohn, *Catal. Surv. Asia*, 2004, **8**, 249–263.
- 173 J. R. Sohn and W. C. Park, *Appl. Catal. A.*, 2002, **230**, 11–18.
- 174 J. R. Sohn and J. S. Lim, *Catal. Today*, 2006, **111**, 403–411.
- 175 Y. I. Pae, S. H. Lee and J. R. Sohn, *Catal. Lett.*, 2005, **99**, 241–248.
- 176 Ya. T. Eidus, R. V. Avetisyan, A. L. Lapidus, Ya. I. Isakov and Kh. M. Minachev, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 1968, **17**, 2364–2369.
- 177 A. L. Lapidus, Ya. I. Isakov, A. A. Slinkin, R. V. Avetisyan, Kh. M. Minachev and Ya. T. Eidus, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 1971, **20**, 1797–1801.
- 178 R. L. Espinoza, R. Snel, C. J. Korf and C. P. Nicolaidis, *Appl. Catal. A.*, 1987, **29**, 295–303.
- 179 R. L. Espinoza, C. P. Nicolaidis, C. J. Korf and R. Snel, *Appl. Catal. A.*, 1987, **31**, 259–266.
- 180 J. Heveling, C. P. Nicolaidis and M. S. Scurrill, *Appl. Catal. A.*, 1998, **173**, 1–9.
- 181 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20360–20364.
- 182 A. A. Davydov, M. Kantcheva and M. L. Chepotko, *Catal. Lett.*, **83**, 97–108.
- 183 H. Choo, S. B. Hong and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 1995–2002.
- 184 B. Mosquedajimenez, *J. Catal.*, 2003, **218**, 375–385.
- 185 P. H. Kasai, R. J. Bishop and D. McLeod, *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 279–285.
- 186 N. Azuma and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 5083–5088.
- 187 J. R. Sohn and A. Ozaki, *J. Catal.*, 1979, **59**, 303–310.
- 188 G. V. S. Seufitelli and F. L. P. Resende, *Appl. Catal. A.*, 2019, **576**, 96–107.
- 189 T. Yashima, M. E. Ushida and H. Nobuyoshi, *J. Catal.*, 1975, **36**, 320–326.
- 190 A. K. Ghosh and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4439–4446.
- 191 S. Lwin and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 2505–2520.
- 192 A. M. Rouhi, *Chem Eng News*, 2002, **80**, 34–38.
- 193 K. Grela, Ed., *Olefin metathesis: theory and practice*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014.
- 194 V. Schneider and P. K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 1405–1410.
- 195 W. H. Meyer, M. M. D. Radebe, D. W. Serfontein, U. Ramdhani, M. du Toit and C. P. Nicolaidis, *Appl. Catal. A.*, 2008, **340**, 236–241.
- 196 J. R. McCoy and M. F. Farona, *J. Mol. Catal.*, 1991, **66**, 51–58.
- 197 K. Amakawa, S. Wrabetz, J. Kröhnert, G. Tzolova-Müller, R. Schlögl and A. Trunschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11462–11473.
- 198 A. Salameh, A. Baudouin, D. Soulivong, V. Boehm, M. Roeper, J. M. Basset and C. Copéret, *J. Catal.*, 2008, **253**, 180–190.
- 199 R. H. Grubbs, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 34–40.
- 200 T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18–29.
- 201 P. Schwab, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100–110.
- 202 R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3875–3886.
- 203 G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6899–6907.
- 204 G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8378–8387.
- 205 R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 6577–6578.

- 206 R. R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. A. Rupprecht and J. D. Fellmann, *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 73–83.
- 207 F. Quignard, M. Leconte, J. M. Basset, L. Y. Hsu, J. J. Alexander and S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4272–4277.
- 208 D. Astruc, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 42.
- 209 J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 4041–4042.
- 210 G. Natta, G. Dall'asta and L. Porri, *Makromol. Chem.*, 1965, **81**, 253–257.
- 211 E. L. Dias, S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3887–3897.
- 212 M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 953–956.
- 213 J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2674–2678.
- 214 W. A. Herrmann and C. Koecher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2162–2187.
- 215 L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl and W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 4787–4790.
- 216 J. Mol, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2004, **213**, 39–45.
- 217 Z. Cheng and C. S. Lo, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 341–349.
- 218 N. Gholampour, M. Yusubov and F. Verpoort, *Catal. Rev.*, 2016, **58**, 113–156.
- 219 S. Huang, S. Liu, W. Xin, J. Bai, S. Xie, Q. Wang and L. Xu, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2005, **226**, 61–68.
- 220 J. C. Mol, *Catal. Today*, 1999, **51**, 289–299.
- 221 Q. Zhao, S.-L. Chen, J. Gao and C. Xu, *Transit. Met. Chem.*, 2009, **34**, 621–627.
- 222 B. Hu, H. Liu, K. Tao, X. Chunrong and S. Zhou, *J. Phys. Chem.*, 2013, **117**, 26385–2695.
- 223 P. Zhao, L. Ye, Z. Sun, B. T. W. Lo, H. Woodcock, C. Huang, C. Tang, A. I. Kirkland, D. Mei and S. C. E. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 6661–6667.
- 224 K. Bouchmella, P. Hubert Mutin, M. Stoyanova, C. Poleunis, P. Eloy, U. Rodemerck, E. M. Gaigneaux and D. P. Debecker, *J. Catal.*, 2013, **301**, 233–241.
- 225 K. Bouchmella, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. P. Debecker and P. Hubert Mutin, *Catal. Commun.*, 2015, **58**, 183–186.
- 226 H. Balcar and J. Čejka, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 3107–3124.
- 227 W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt and H. Komber, *Angew. Chem.*, 1991, **103**, 1704–1706.
- 228 R. Buffon, A. Auroux, F. Lefebvre, M. Leconte, A. Choplin, J.-M. Basset and W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.*, 1992, **76**, 287–295.
- 229 Z. Zhu and J. H. Espenson, *J. Mol. Catal. Chem.*, 1997, **121**, 139–143.
- 230 A. Salameh, J. Joubert, A. Baudouin, W. Lukens, F. Delbecq, P. Sautet, J. M. Basset and C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3870–3873.
- 231 D. P. Allen, M. M. Van Wingerden and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 1261–1264.
- 232 D. Grekov, Y. Bouhoute, K. C. Szeto, N. Merle, A. De Mallmann, F. Lefebvre, C. Lucas, I. Del Rosal, L. Maron, R. M. Gauvin, L. Delevoye and M. Taoufik, *Organometallics*, 2016, **35**, 2188–2196.
- 233 C. Larabi, N. Merle, F. Le Quéméner, P. Rouge, E. Berrier, R. M. Gauvin, E. Le Roux, A. de Mallmann, K. C. Szeto and M. Taoufik, *Catal. Commun.*, 2018, **108**, 51–54.
- 234 3526676, .
- 235 F. Kapteijn, L. Brecht and J. C. Mol, *J. R. Neth. Chem. Soc.*, 1977, **96**, 139–140.
- 236 A. Andreini, X. Xiaoding and J. C. Mol, *Appl. Catal. A.*, 1986, **27**, 31–40.
- 237 R. Spronk and J. C. Mol, *Appl. Catal. A.*, 1991, **76**, 143–152.
- 238 J. A. Moulijn and J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 1–14.
- 239 R. Spronk, A. Andreini and J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 219–235.

- 240 E. Mazoyer, K. C. Szeto, N. Merle, S. Norsic, O. Boyron, J.-M. Basset, M. Taoufik and C. P. Nicholas, *J. Catal.*, 2013, **301**, 1–7.
- 241 W. Phongsawat, B. Netivorruxsa, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserthdam and J. Panpranot, *J. Nat. Gas Chem.*, 2012, **21**, 158–164.
- 242 W. Phongsawat, B. Netivorruxsa, K. Suriye, S. Dokjampa, P. Praserthdam and J. Panpranot, *J. Nat. Gas Chem.*, 2012, **21**, 83–90.
- 243 W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K. Suriye, P. Praserthdam and J. Panpranot, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, **20**, 145–152.
- 244 W. Phongsawat, B. Netiworaruksa, K. Suriye, P. Praserthdam and J. Panpranot, *Catal. Lett.*, 2012, **142**, 1141–1149.
- 245 D. J. Stufkens, M. A. Vuurman, A. Oskam and I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 1992, 263–285.
- 246 A. M. Turek, I. E. Wachs and E. DeCanio, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 5000–5007.
- 247 F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. A. Horsley and G. H. Via, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 15–36.
- 248 S. R. Bare, S. D. Kelly, F. D. Vila, E. Boldingh, E. Karapetrova, J. Kas, G. E. Mickelson, F. S. Modica, N. Yang and J. J. Rehr, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5740–5755.
- 249 B. C. Vicente, R. C. Nelson, A. W. Moses, S. Chattopadhyay and S. L. Scott, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 9012–9024.
- 250 S. Lwin, C. Keturakis, J. Handzlik, P. Sautet, Y. Li, A. I. Frenkel and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1432–1444.
- 251 A. Salameh, C. Copéret, J.-M. Basset, V. P. W. Böhm and M. Röper, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 238–242.
- 252 S. Lwin and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 272–278.
- 253 E. L. Lee and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 14410–14425.
- 254 S. Lwin, Y. Li, A. I. Frenkel and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3061–3071.
- 255 E. I. Ross-Medgaarten and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 2007, **C**, 15089–15099.
- 256 I. E. Wachs, T. Kim and E. I. Ross, *Catal. Today.*, 2006, **116**, 162–168.
- 257 J. G. Howell, Y.-P. Li and A. T. Bell, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7728–7738.
- 258 A. Basrur, *J. Catal.*, 1991, **127**, 86–95.
- 259 M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, U. Dingerdissen, D. Linke, R.-W. Mayer, H. G. J. Lansink Rotgerink and T. Tacke, *Appl. Catal. A.*, 2008, **340**, 242–249.
- 260 A. L. Tarasov, B. N. Shelimov, V. B. Kazansky and J. C. Mol, *J. Mol. Catal. Chem.*, 1997, **115**, 219–228.
- 261 F.-C. Sheu, C.-T. Hong, W.-L. Hwang, C.-J. Shih and J.-C. Wu, *Catal. Lett.*, 1992, **14**, 8297–304.
- 262 S. Vorakitkanvasin, W. Phongsawat, K. Suriye, P. Praserthdam and J. Panpranot, *RSC Adv*, 2017, **7**, 38659–38665.
- 263 M. D. Korzyński, D. F. Consoli, S. Zhang, Y. Román-Leshkov and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 6956–6960.
- 264 Y. Chauvin and D. Commereuc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 462–464.
- 265 P. Amigues, Y. Chauvin, D. Commereuc, C. T. Hong, C. C. Lai and Y. H. Liu, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 39–50.
- 266 J.-F. Wu, A. Ramanathan, W. K. Snavelly, H. Zhu, A. Rokicki and B. Subramaniam, *Appl. Catal. A.*, 2016, **528**, 142–149.
- 267 D. P. Debecker, M. Stoyanova, U. Rodemerck, F. Colbeau-Justin, C. Boissère, A. Chaumonnot, A. Bonduelle and C. Sanchez, *Appl. Catal. A.*, 2014, **470**, 458–466.
- 268 G. Zuo, Y. Xu, J. Zheng, F. Jiang and X. Liu, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 8372–8384.
- 269 S. Maksasithorn, D. P. Debecker, P. Praserthdam, J. Panpranot, K. Suriye and S. K. N. Ayudhya, *Chin. J. Catal.*, 2014, **35**, 232–241.

- 270 W. Jiang, X. Mo, S. Feng, R. Huang, G. Zhou and H. Zhou, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2017, **122**, 485–500.
- 271 G. Chen, M. Dong, J. Li, Z. Wu, G. Wang, Z. Qin, J. Wang and W. Fan, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5515–5525.
- 272 D. Hua, S.-L. Chen, G. Yuan, Y. Wang, Q. Zhao, X. Wang and B. Fu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **143**, 320–325.
- 273 D. J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J. M. Botha and A. K. Datye, *Appl. Catal. A.*, 2007, **318**, 155–159.
- 274 N. Lui, S. Ding, Y. Cui, L. Peng, X. Guo and W. Ding, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2013, **91**, 573–580.
- 275 K. Ding, A. Gulec, A. M. Johnson, T. L. Drake, W. Wu, Y. Lin, E. Weitz, L. D. Marks and P. C. Stair, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 5740–5746.

**Chapitre II. Partie expérimentale :
Synthèses des catalyseurs, Techniques
de caractérisation et réactions
catalytiques**

Ce chapitre est organisé en trois parties. La première partie est dédiée à la description des procédures utilisées pour la synthèse des catalyseurs de dimérisation et de métathèse étudiés. Dans une seconde partie, les techniques de caractérisations, essentielles pour obtenir des informations sur la structure, la texture, la morphologie, la composition et la nature de phases ainsi que sur les sites catalytiques, sont développées. La dernière partie est consacrée à la description du montage et des conditions expérimentales utilisées dans l'évaluation des performances catalytiques des différents matériaux que cela soit dans l'étude de la dimérisation seule ou des réactions couplées dimérisation-métathèse.

II.1. MATERIAUX ET CATALYSEURS

Plusieurs matériaux (précurseurs) et catalyseurs ont été préparés au cours de ce travail de thèse. Leur liste exhaustive accompagnée par la méthode de synthèse ainsi que les réactifs utilisés est présentée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Liste des matériaux et catalyseurs, des réactifs et des méthodes de synthèse

Matériaux, catalyseurs	Type de matériaux	Réactifs	Méthode de synthèse
KIT-6	Silice mésoporeuse	Pluronic P123 ¹ TEOS ² HCl ³ 1-Butanol ⁴	Synthèse hydrothermale
Na-Al-KIT-6	Silice mésoporeuse aluminée, forme Na ⁺	NaAlO ₂ ⁵ KIT-6	Alumination post-synthèse
NH ₄ -Al-KIT-6	Silice mésoporeuse aluminée, forme NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃ ⁶ Na-Al-KIT-6	Echange ionique
Ni-Al-KIT-6	Silice mésoporeuse aluminée, forme Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ ⁷ NH ₄ -Al-KIT-6	Echange ionique
ReO _x /γ-Al ₂ O ₃	Oxydes de rhénium déposés sur γ-alumine	NH ₄ ReO ₄ ⁸ γ-Al ₂ O ₃ ⁹	Imprégnation à sec
WO _x /KIT-6	Oxydes de tungstène déposés sur silice mésoporeuse	(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ xH ₂ O ¹⁰ KIT-6	Imprégnation à sec

(1) Poly (éthylène glycol)-bloc-poly (propylène glycol) -bloc-poly (éthylène glycol) M_n = 5 800 g/mol (Sigma-Aldrich) (2) Tétraéthylortosilicate 99 % (Sigma-Aldrich) (3) Acide chlorhydrique 36,5 % (Aldrich) (4) 1-Butanol 99 % (Alfa Aesar) (5) Aluminate de sodium 99 % (Carlo Erba) (6) nitrate d'ammonium 99 % (Acros Organics) (7) nitrate de nickel hexahydraté 98 % (Alfa Aesar) (8) perrhénate d'ammonium 99 % (Sigma-Aldrich) (10) métatungstate d'ammonium 99 % (Honeywell).

II.1.1. Préparation du catalyseur de dimérisation

Le catalyseur de dimérisation est un système Ni-H-Al-KIT-6. Sa préparation se fait en plusieurs étapes, décrites dans la Figure II.1.

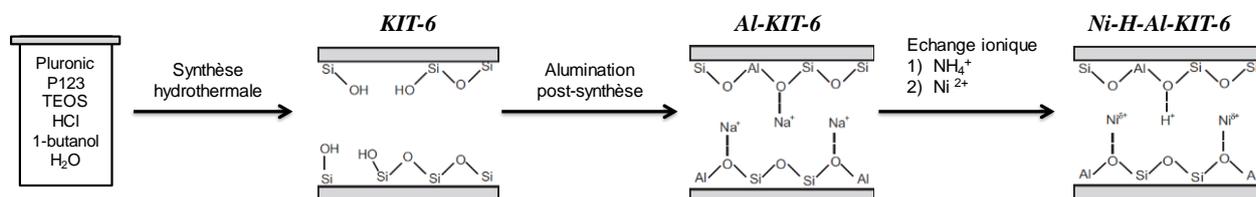


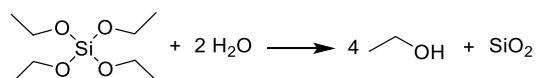
Figure II.1. Schéma de préparation du catalyseur de dimérisation

Le support (Na-Al-KIT-6) est obtenu par synthèse hydrothermale d'une silice mésoporeuse de type KIT-6 suivie d'un greffage d'aluminium à la surface du matériau. Les sites ioniques formés par la présence de l'aluminium servent de point d'ancrage aux ions Na⁺.

Les sites actifs (ions Ni²⁺ et H⁺) sont ensuite introduits par échanges ioniques successifs des ions Na⁺ respectivement avec des ions ammoniums et nickel II. Comme décrit dans le chapitre bibliographique, le nickel sous forme ionique possède une bonne activité catalytique pour la dimérisation/oligomérisation des oléfines, tandis que les ions H⁺ sont nécessaires à l'isomérisation du 1-butène en 2-butène. Les différentes étapes de cette préparation sont détaillées ci-dessous.

II.1.1.1 Synthèse de la silice mésoporeuse KIT-6

La silice mésostructurée KIT-6 est obtenue par polycondensation d'un précurseur de silice en présence d'un copolymère non-ionique jouant le rôle de tensio-actif. Ici, le tétraéthyl orthosilicate (TEOS) est utilisé en tant que précurseur de silice et subit une hydrolyse-condensation (illustrée en Équation II.1) comme décrit dans le protocole développé initialement par le groupe de Ryoo.¹



Équation II.1. Schéma réactionnel de formation de la silice à partir de TEOS

Cette réaction est catalysée en milieu acide et, sachant qu'un milieu acide dilué (0,1 à 0,5 M) joue un rôle très important dans la synthèse de silices de texture mésoporeuse de bonne qualité,² de l'acide chlorhydrique est donc utilisé pendant la synthèse. L'agent structurant utilisé est le P123, un copolymère tri-bloc de poly(oxyde d'éthylène) et poly(oxyde de propylène) avec une composition 20:70:20 / EO:PO:EO (unité de monomère) et une masse molaire d'environ 5 800 g/mol. Enfin, un co-solvant est également nécessaire lors de la synthèse de la silice de type KIT6.³

Celui-ci permet de modifier les mésophases de l'agent structurant pour qu'il adopte une structure cubique caractéristique de la KIT-6.³ Le co-solvant utilisé dans cette synthèse est le 1-butanol.

Le domaine de phase du polymère que l'on cherche à exploiter étant extrêmement étroit, l'obtention d'une structure de type KIT-6 demande de respecter un ratio précis de réactifs. Le ratio molaire optimal est TEOS/P123/HCl/H₂O/BuOH = 1/0,017/1,83/195/1,31.³

Protocole de synthèse : Le Pluronic P123 (6,0 g), l'eau (216 mL) et l'acide chlorhydrique 37 % (11,85 g) sont préalablement mélangés dans un ballon à 35 °C sous agitation pendant 30 min. Le 1-butanol (6,0 g) est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel qui est par la suite laissé sous agitation à 35 °C pendant 1 h. Le TEOS (12,9 g) est ensuite ajouté goutte à goutte dans le milieu et le mélange est laissé sous agitation à 35 °C pendant 24 h. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave métallique chemisé en Téflon® et laissé de façon statique dans une étuve à 100 °C pendant 24 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré et, le solide récupéré, est lavé avec 1 L d'eau eau milli-Q et séché à l'étuve à 80 °C. Enfin le solide est calciné afin de renforcer la structure de la silice et libérer la porosité en éliminant le template. Cette étape réalisée dans un four à moufle consiste à une rampe de température de 2 °C/min jusqu'à 550 °C suivie d'un plateau de 8 h à 550 °C. On obtient ainsi le matériau KIT-6, avec un rendement de la synthèse d'environ 90 %.

II.1.1.2 Alumination post-synthèse de la silice

L'alumination de la silice est effectuée pour apporter de l'acidité au matériau mais également pour créer des sites d'ancrage à la surface pour le dépôt ultérieur des phases actives. Une structure aluminosilicate tapisse alors la surface du matériau.

La silice KIT-6 (3,0 g) est mise en suspension dans une solution d'eau (316 mL) et d'aluminate de sodium (0,813 g). Le mélange est maintenu sous agitation à 25 °C pendant 15 h. Le solide est ensuite filtré et rincé avec 6 L d'eau milli-Q pour enlever les traces d'aluminate de sodium non réagies. Enfin le solide est calciné dans un four à moufle en appliquant une rampe de chauffage à 2 °C/min jusqu'à atteindre 550 °C, suivie d'un plateau de 5 h à 550 °C. On obtient ainsi le matériau Na-Al-KIT-6.

II.1.1.3 Echange ionique Na⁺/NH₄⁺ :

La silice aluminée (3,0 g) est dispersée dans la solution aqueuse de nitrate d'ammonium à 0,5 M (150 mL). Le mélange est agité à 25 °C pendant 2 h puis filtré. Le solide est rincé avec 1 L d'eau milli-Q puis séché à 80 °C pendant 1h30. Trois échanges ioniques sont réalisés successivement, afin d'obtenir le matériau NH₄⁺-Al-KIT-6

II.1.1.4 Echange ionique $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$:

Le matériau NH_4^+ -Al-KIT-6 (3,0 g) est dispersé dans une solution aqueuse de nitrate de nickel à 0,5 M (150 mL). Le mélange est agité à 25 °C pendant 2 h puis filtré. Le solide est rincé avec 1 L d'eau milli-Q puis séché à 80 °C pendant 1h30. Trois échanges ioniques sont réalisés successivement. Cette dernière étape permet l'obtention du matériau Ni-NH_4^+ -Al-KIT-6.

Un prétraitement thermique sous N_2 réalisé in situ avant le test catalytique permet enfin d'obtenir le catalyseur Ni-H^+ -Al-KIT-6 (voir conditions du prétraitement dans la partie traitant de l'évaluation des performances catalytiques).

II.1.2. Synthèse des catalyseurs de métathèse

Deux catalyseurs de métathèse ont été étudiés dans cette thèse : X-Re- Al_2O_3 et X-W-KIT-6. Ils sont obtenus respectivement par dépôt de rhénium déposé sur une γ -alumine commerciale (Alfa Aesar) ou bien de tungstène sur une silice mésoporeuse KIT-6. Le rhénium et le tungstène sont sous forme d'oxydes sur le catalyseur final.

Les deux métaux sont déposés par imprégnation à sec sur leur support respectif. Du fait de la facilité de mise en œuvre, cette méthode est largement utilisée dans la préparation de catalyseurs hétérogènes. La méthode consiste à dissoudre une dose de précurseur des oxydes métalliques dans un volume d'eau correspondant au volume poreux du support puis d'ajouter goutte à goutte la solution sur le solide sous agitation constante. Il est nécessaire que la solution remplisse le volume interne du support afin d'y intégrer au mieux le précurseur, une agitation longue est donc importante. L'eau est ensuite éliminée par séchage pendant une nuit à 80°C.

Le solide est ensuite calciné sous un flux d'air pour dégrader le précurseur et le transformer en oxydes (rampe de chauffage de 0,5 °C/min jusqu'à 550 °C suivie d'un plateau de 5 h à 550°C et d'un refroidissement de 2 °C/min jusqu'à 50 °C).

Le métatungstate d'ammonium et le perrhénate d'ammonium sont utilisés comme précurseurs respectivement des oxydes de tungstène et des oxydes de rhénium.

Plusieurs catalyseurs avec différents teneurs en rhénium et tungstène ont été synthétisés avec cette procédure. Ces matériaux sont nommés X-Re- Al_2O_3 et X-W-KIT-6 où X représente la teneur en métal.

II.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les matériaux et les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse afin de mesurer leurs paramètres physiques et chimiques. Certaines techniques ont été appliquées sur les matériaux après chaque étape de synthèse afin d'identifier un éventuel changement de leurs propriétés. D'autres analyses sont concentrées sur l'analyse des sites actifs et sont réalisées uniquement sur les catalyseurs finis. Le Tableau II.2 compile les différentes analyses effectuées, le but de celles-ci et l'échantillon analysé.

Tableau II.2. Techniques de caractérisation des matériaux et des catalyseurs

Techniques de caractérisation	Objectifs	Solides caractérisés
Diffraction des rayons X (DRX)	Identifier la topologie des solides; phases cristallines	Tous les solides
Volumétrie de sorption d'azote	Etudier les propriétés texturales des solides	Tous les solides
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de ^{29}Si et ^{27}Al	Etudier l'environnement chimique des atomes de Si et Al	KIT-6, Al-KIT-6, Ni-Al-KIT-6
Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	Quantifier le nickel	Ni-Al-KIT-6
Fluorescence X	Quantifier le tungstène	$\text{WO}_x/\text{KIT-6}$
Spectrométrie EDX	Mesurer le rapport Si/Al et le taux de rhénium	Al-KIT-6, $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
Spectrométrie photo-électronique (XPS)	Mesurer l'état d'oxydation des métaux	Ni-Al-KIT-6, $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_x/\text{KIT-6}$
Spectrométrie Raman	Etudier les espèces de rhénium en surface	$\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Désorption d'ammoniac Thermo-Programmée (TPD- NH_3)	Analyser l'acidité totale (Brönsted + Lewis) du solide	Al-KIT-6, Ni-Al-KIT-6
Réduction Thermo-Programmée (TPR)	Analyser la nature des oxydes métalliques	$\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_x/\text{KIT-6}$
Analyse thermogravimétrique (ATG)	Quantifier les dépôts à la surface de catalyseurs	Ni-Al-KIT-6, X-Re- Al_2O_3 et X-W-KIT-6

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. Les rayons X sont utilisés dans cette application car leur longueur d'onde, de l'ordre de l'Ångström, correspond à la distance entre les atomes d'un solide. Cette technique est traditionnellement utilisée sur des objets cristallins et permet l'étude de propriétés structurales telles que la composition de phase, l'orientation préférentielle, l'arrangement atomique ou encore la taille des cristaux. Le principe de la méthode est plus détaillé en Annexe A.

La diffraction des rayons X peut également être utilisée pour la caractérisation de matériaux mésoporeux organisés. En effet, ces matériaux sont amorphes, mais ils possèdent néanmoins une structure globale régulière du fait de l'organisation de la porosité. Une périodicité des pores dans ces matériaux est présente ce qui donne des pics de diffraction observables. Cette organisation est visible à l'échelle mésoscopique. Les distances et les paramètres de maille sont donc observés sur des échelles plus importantes par rapport à un matériau cristallin.

D'après la loi de Bragg (Annexe A, Équation A.2), sachant que les distances à repérer dans des matériaux mésoporeux ordonnés sont grandes, le $\sin(\theta)$ et donc l'angle de diffraction θ doivent être petits. Les angles utilisés en diffraction des rayons X pour l'étude de nos matériaux sont donc faibles.

L'analyse de la structure d'une silice mésoporeuse KIT-6 par diffraction des rayons X a été reportée dans la littérature. Nous nous sommes appuyés sur le diffractogramme en Figure II.2, réalisé par Kleitz et al.¹ pour identifier les pics de diffraction et contrôler la structure mésoporeuse ordonnée de nos catalyseurs.

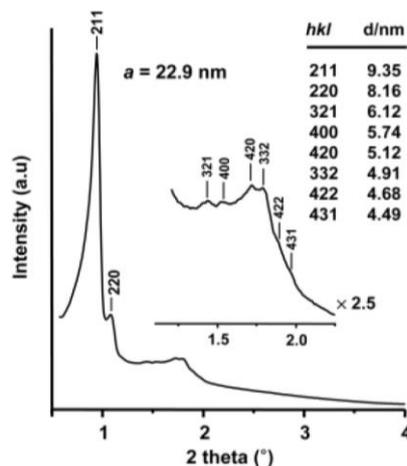


Figure II.2. Diffractogramme d'une poudre de KIT-6 obtenu avec un Rigaku Multiplex opérant à 2kW et utilisant une radiation $K\alpha$ du cuivre. (Kleitz et al.)¹

Une silice mésoporeuse KIT-6 ordonnée présente trois pics de diffractions significatifs caractérisant la structure cubique bi-continue.^{4,5} Le premier pic à $2\theta = 0,96^\circ$ correspond au plan (211), tandis que les pics de diffraction à $1,5^\circ$ et $1,8^\circ$ correspondent respectivement aux plans (220) et (332).

Les analyses de diffraction ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker AXS D8 opérant avec un rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm). L'échantillon est scanné sur une plage de $2\theta = 0,5^\circ$ à 4° avec un pas de $0,02^\circ$ par scan. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents et calcinés.

La diffraction des rayons X aux grands angles a été réalisée afin de confirmer le caractère amorphe des matériaux et de détecter des phases cristallines potentielles. Les analyses ont majoritairement été réalisées sur des matériaux contenant du métal, celui-ci étant capable par frittage de former des cristaux. L'échantillon est scanné sur une plage de 2θ entre 5° et 85° avec un pas de $0,02^\circ$ par scan.

II.2.2. Volumétrie d'adsorption/désorption d'azote

II.2.2.1 Principe de l'analyse

La volumétrie d'adsorption-désorption d'azote est une analyse permettant de caractériser plusieurs paramètres de texture d'un matériau poreux tels que la surface spécifique, le volume poreux, la taille des pores ainsi que leur distribution. L'objectif de l'analyse est le tracé de l'isotherme d'adsorption et de désorption du diazote à 77 K à la surface du matériau.

La Figure II.3 représente l'isotherme d'une silice mésoporeuse ordonnée KIT-6 réalisée par Kleitz et *al.*¹ Nous pouvons identifier une isotherme de type IV. De plus, l'isotherme a une boucle d'hystérésis uniforme, (type H1 selon l'IUPAC) correspondant à la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores. Les branches d'adsorption / désorption sont également abruptes, ce qui suggère une structure poreuse hautement ordonnée dans le matériau et une distribution fine de la taille des pores.

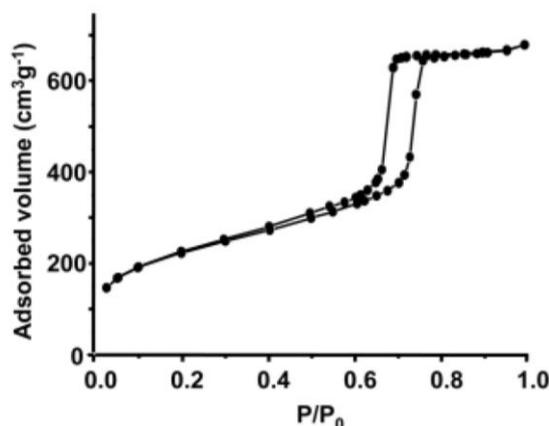


Figure II.3. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote obtenue avec un *Quantachrome Autosorb-1MP* (Kleitz et al.)¹

Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote ont été effectuées à 77 K sur un analyseur automatique Micrometrics ASAP 2020. Les échantillons sont préalablement dégazés à 250 °C à environ 0,5 Pa pendant 6 h afin d'éliminer les composés éventuellement adsorbés sur sa surface (des traces d'eau par exemple). La surface spécifique selon la méthode B.E.T, le volume poreux et la taille des mésopores sont déterminés à partir des isothermes obtenues. La méthode de ces différents calculs sont détaillés dans l'Annexe A.

II.2.3. Résonance Magnétique Nucléaire du ²⁹Si et ²⁷Al

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique spectroscopique qui permet d'étudier l'environnement atomique d'un élément spécifique. Cette analyse exploite le magnétisme de certains isotopes dont le noyau possède un spin non nul. Pour le silicium, dont les isotopes stables sont le ²⁸Si, ²⁹Si et le ³⁰Si, seul le ²⁹Si possède un spin non-nul de 1/2. Cet isotope n'est pas le plus abondant mais présent en quantité suffisante pour être exploité. Dans le cas de l'aluminium, l'isotope le plus abondant, le ²⁷Al, possède un spin de 5/2.

En RMN du solide, du fait de l'hétérogénéité et l'anisotropie des échantillons, les analyses sont effectuées par rotation de l'échantillon autour d'un axe incliné à un angle « magique » de 54,7° par rapport au champ magnétique appliqué. A cet angle spécifique, les signaux et interactions internes provenant de l'anisotropie du matériau disparaissent. La Figure II.4 illustre la position de l'échantillon durant une analyse de spectroscopie RMN MAS (rotation à angle magique).

Les spectres ²⁹Si et ²⁷Al ont été obtenus sur un spectromètre VARIAN VNMRS600 (à 156,29 MHz pour l'aluminium et 59,6 MHz pour le silicium) avec une sonde MAS avec des rotors en zircone

de 3,2 mm. Une séquence simple impulsion à un angle $\pi / 12$, un temps de relaxation de 1 s entre chaque impulsion et une fréquence de rotation de 20 kHz ont été utilisés. Les déplacements chimiques sont comparés à ceux obtenus sur une solution aqueuse de nitrate d'aluminium et avec du triméthylsilane pour respectivement les spectres de ^{27}Al et de ^{29}Si .

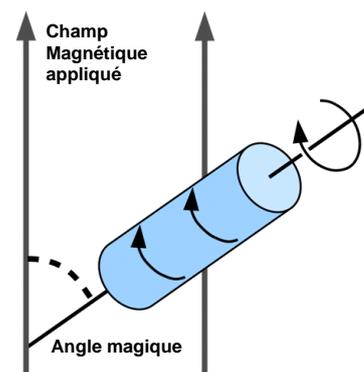


Figure II.4. Schéma de l'échantillon dans une analyse de spectroscopie RMN MAS

II.2.4. Analyse élémentaire (SAA/fluorescence X)

Des analyses élémentaires ont été effectuées afin de contrôler la quantité de métal incorporé au sein des différents catalyseurs. Le nickel a été analysé par spectrométrie d'absorption atomique tandis que le tungstène est dosé par spectrométrie de fluorescence X. Des analyses EDX (Energy dispersive X-ray spectrometry) ont également été effectuées afin de déterminer le rapport Si/Al de matériaux ainsi que la teneur de rhénium sur certains catalyseurs.

II.2.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode qui consiste à mesurer l'absorbance d'un échantillon en utilisant un rayonnement dont la longueur d'onde est caractéristique d'une raie d'émission / d'absorption de l'élément à analyser. La concentration en cet élément est ensuite déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert.

Pour l'analyse, l'échantillon (40 mg) est dissous dans 100 ml d'une solution de soude à 2 mol/L. La solution est ensuite introduite dans la chambre sous forme d'aérosol liquide à l'aide d'un nébuliseur. Une flamme, obtenue par combustion d'un mélange d'air et d'acétylène (température de 2400°C) permet d'atomiser l'échantillon et de former un « écran » d'atomes sur lequel sont faites les mesures d'absorbance (Figure II.5). L'absorbance de l'échantillon est ensuite comparée à une droite d'étalonnage qui exprime la concentration atomique en fonction de l'absorbance.

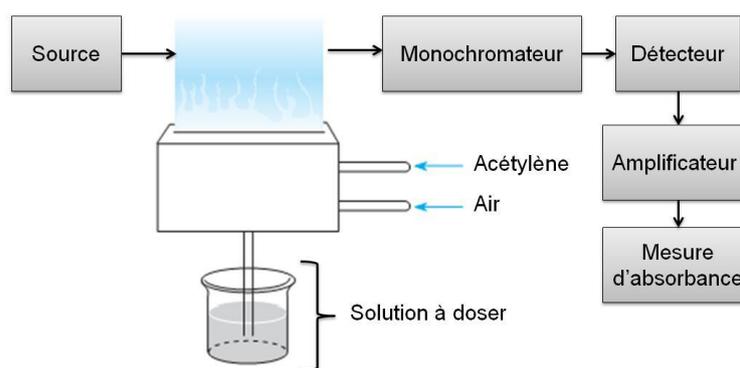


Figure II.5. Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.

Les dosages de nickel par spectrométrie d'absorption atomique ont été effectués avec un appareil Varian Spectraa 220 et une source émettant un rayonnement monochromatique de longueur d'onde 232 nm. La droite d'étalonnage a été obtenue par dilution d'une solution standard de nickel à 1 M commerciale (Sigma-aldrich). Des étalons à 4, 7, 10, 13, 16 ppm ont servi à tracer la droite d'étalonnage.

II. 2. 4. 2. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode basée sur l'excitation des atomes d'un échantillon à l'aide d'un rayonnement X suivie par l'analyse du spectre d'émission de l'échantillon (Figure II.6). Le spectre d'émission est constitué de différentes raies caractéristiques d'un élément dont l'intensité est reliée à la quantité de l'élément. L'analyse est réalisée directement sur des pastilles du matériau et aucune autre étape de préparation n'est nécessaire.

Des effets de matrice non-négligeables peuvent influencer le résultat. Un étalonnage externe a donc été fait pour minimiser ces effets de matrice. Des étalons à différentes concentrations en élément à doser ont été préparés par mélange physique d'oxyde métallique et de silice KIT-6 ou de γ -alumine qui composent l'essentiel de la matrice des échantillons. L'oxyde de tungstène utilisé pour l'obtention de la droite d'étalonnage est commercial (Honeywell) tandis que le rhénium utilisé est obtenu par calcination du précurseur perrhénate d'ammonium en four tubulaire à 550°C sous flux d'air. Les échantillons sont ensuite dosés par comparaison de l'intensité mesurée des raies spécifiques de l'élément et la droite d'étalonnage.

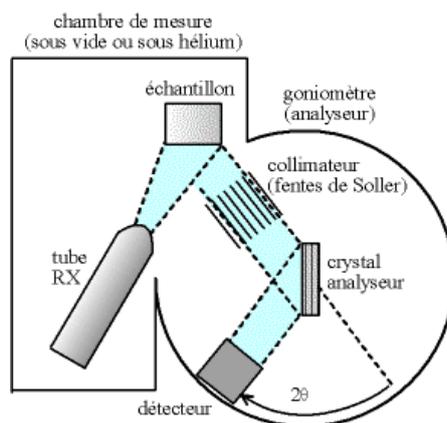


Figure II.6. Schéma expérimental d'une analyse de fluorescence X

Les dosages du tungstène et du rhénium ont été effectués sur un appareil Axios max de la marque PANalytical et la source à rayon X est un tube au rhodium de 4 kW. Les étalons utilisés pour l'étalonnage ont un pourcentage massique de métal qui varie entre 2% et 12%.

II. 2. 4. 3. Spectrométrie EDX

L'EDX est une technique de microanalyse chimique utilisée conjointement avec un microscope électronique à balayage (MEB). L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau d'électron. Sous l'effet de cet impact, des photons de niveaux énergétiques atomiques de différents éléments sont émis et sont analysés en intensité et en longueur d'onde par un détecteur approprié. L'énergie cinétique (EC) des électrons du faisceau, est liée à l'énergie de liaison (EL) des électrons dans les différentes orbitales concernées ce qui permet de remonter à la composition des échantillons.

Équation II.2. Détermination de l'énergie de liaison des électrons arrachés à partir de leur énergie cinétique (EC) et l'énergie du photon X ($h\nu$)

$$h\nu = EC + EL$$

Les analyses ont été réalisées sur un appareil FEI Quanta 200F (15 kV) en rétrodiffusion.

La teneur en métal (aluminium, rhénium) est ensuite calculée à partir de la composition élémentaire obtenue.

II.2.5. Spectrométrie photo-électronique (XPS)

La spectrométrie photo-électronique est une technique avancée permettant d'analyser la chimie de surface d'un solide. Cette analyse consiste à irradier la surface de l'échantillon avec un rayonnement X capable d'interagir avec les électrons de cœur des atomes et de causer l'éjection d'un électron. Le retour à l'état fondamental de cet électron se fait par émission d'un rayonnement dont l'énergie correspond à l'énergie cinétique de l'électron (Figure 7). La mesure de l'énergie cinétique de l'électron émis permet de remonter à l'énergie de liaison entre l'électron et l'atome. Cette énergie de liaison est unique pour chaque élément et permet de remonter à la composition élémentaire de la surface d'un échantillon. L'état d'oxydation et la densité électronique de l'atome affectent également l'énergie de liaison et peuvent donc aussi être déterminés par cette analyse.

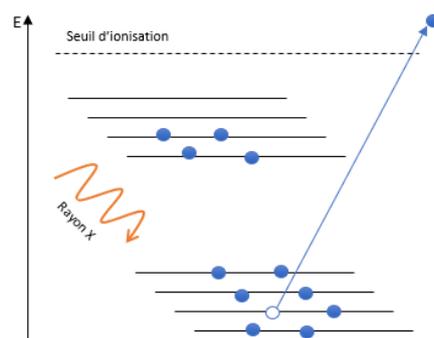


Figure 7. Diagramme d'énergie illustrant l'excitation de l'électron de cœur par un rayonnement X

L'état d'oxydation du nickel, du rhénium et du tungstène ont donc été déterminés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les analyses ont été réalisées avec un ESCALAB 250 (Thermo Electron) équipé d'une source monochromatique d'Al Ka (1486,6 eV). La zone analysée a un diamètre de 400 μm .

II.2.6. Spectroscopie Raman

Des analyses de spectroscopie Raman ont été effectuées sur des catalyseurs de métathèse pour caractériser l'état du rhénium. L'analyse permet en effet de mettre en évidence les vibrations caractéristiques de la liaison Re-O de l'oxyde de rhénium et d'identifier l'espèce de rhénium présente en surface des échantillons. La spectroscopie Raman repose sur l'analyse de la diffusion d'un faisceau lumineux à travers un échantillon. Dans une faible proportion, la molécule ayant absorbé le photon redescend à un état intermédiaire et le photon émis a une énergie plus faible que le photon incident (diffusion Raman Stokes, Figure II.8). En diffusion de Raman Stokes, une partie de l'énergie du photon incident a été absorbée pour permettre la vibration des liaisons de la molécule et la différence d'énergie entre les deux photons renseigne sur l'énergie vibrationnelle de l'échantillon.

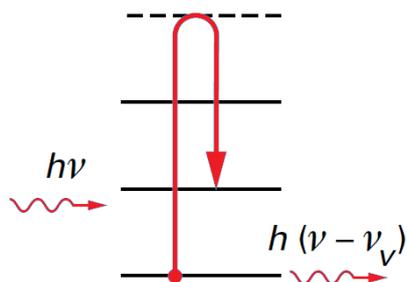


Figure II.8. Schéma de diffusion Raman Stokes lors d'une analyse Raman

Lwin et Wachs ont présenté une étude sur des catalyseurs à base de rhénium sur alumine. Ils présentent une analyse Raman sur $\text{Re}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant 9,5% de rhénium.⁶ Leur résultat, présenté en Figure II.9, reporte un spectre Raman typique d'un catalyseur à base de rhénium.

Les auteurs différencient deux types de sites, nommés ReO_x (I) et ReO_x (II), dont la nature est détaillée dans le chapitre bibliographique.

Les mesures de Raman ont été effectuées avec un appareil Jobin-Yvon Labram 1 B Confocal, un laser de 659,33 nm et une puissance comprise entre 20 et 100 mW selon les échantillons. Lors de l'analyse, un grossissement $\times 50$ est réalisé sur une surface plane de l'échantillon. La focale est alors réalisée et le faisceau est transmis.

La séparation des longueurs d'onde est faite avec un réseau de 1800 traits / mm et la détection est réalisée avec un Détecteur CCD30-11 1024 \times 256 Pixels pour une taille de pixel de 26 μm^2 .

Le logiciel d'acquisition Labspec est utilisé lors des mesures et du traitement des résultats.

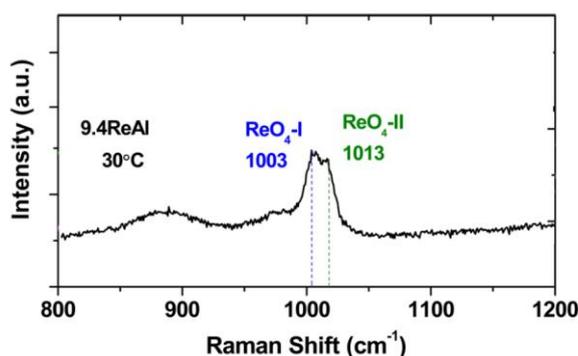


Figure II.9. Spectre Raman d'un catalyseur à base de rhénium supporté sur une alumine après un prétraitement sous flux d'hélium (Lwin et Wachs)⁶

II.2.7. Désorption d'ammoniac thermo-programmée (NH₃-TPD)

La désorption d'ammoniac thermo-programmée est employée pour caractériser l'acidité d'un solide. L'analyse consiste en l'adsorption puis la désorption d'ammoniac chimisorbé sur les sites acides par augmentation de la température. L'échantillon est tout d'abord prétraité à 550 °C pendant 60 min sous un flux d'air à 30mL/min afin de désorber toute espèce se trouvant à la surface. Après refroidissement à 100 °C, l'adsorption de l'ammoniac sur le solide est effectuée par un flux de d'ammoniac dilué à 5 % dans l'hélium. Un flux d'hélium est ensuite mis en contact avec l'échantillon afin de désorber les molécules d'ammoniac physisorbées jusqu'à ce que la ligne de base du détecteur soit stable. La désorption des molécules d'ammoniac chimisorbées est alors effectuée par un chauffage à 20 °C/min jusqu'à 550 °C suivi d'un plateau de 60 min à cette température. La quantité d'ammoniac désorbée est mesurée au cours du temps. Les mesures de TPD ont été effectuées avec un appareil MICROMERETICS AUTOMCHEM II équipé d'un détecteur de conductivité thermique. Une droite de calibration, créée par mélange dans des proportions connues d'hélium et d'ammoniac, permet de relier le signal du détecteur à la quantité d'ammoniac désorbée.

Le résultat de l'analyse est une succession de pics, chaque pic correspondant à une population de sites de forces d'acidité similaires. L'acidité totale de l'échantillon est déterminée par l'intégration du signal. La force des sites peut également être caractérisée. En effet, plus la force d'un site est élevée et plus sa désorption nécessite de l'énergie. L'énergie étant apportée par chauffage, la désorption se fera donc à plus hautes températures. Cependant, la force d'acidité des sites reste seulement qualitative et seule une comparaison entre échantillons peut être effectuée (pour des analyses effectuées dans les mêmes conditions).

II.2.8. Réduction Thermo-Programmée (TPR)

La réduction thermo-programmée est une analyse qui permet l'étude de l'état d'oxydation d'un métal et est habituellement utilisée pour la caractérisation d'oxydes métalliques. L'analyse consiste à placer l'échantillon sous un flux d'hydrogène dilué puis à de chauffer le milieu à une rampe de température contrôlée. La réduction de l'échantillon entraîne une consommation d'hydrogène qui est alors mesurée tout au long de la mesure. En début d'analyse, l'échantillon subit un prétraitement thermique à 550 °C sous gaz inerte. Après refroidissement à 50 °C, un flux d'hydrogène dilué à 3 % dans de l'argon est mis en contact de l'échantillon. Une montée en température de 20 °C/min est appliquée et le suivi de la consommation de l'hydrogène est effectué à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Le détecteur est étalonné à partir de mélanges contenant des quantités connues d'hydrogène et d'argon. L'appareil utilisé pour cette analyse est un MICROMERETICS AUTOMCHEM II. Le résultat de l'analyse donne des pics qui correspondent à la réduction de différentes espèces métalliques. L'intégration des pics donne la quantité d'hydrogène consommé. La température de réduction nous renseigne également sur la nature chimique de l'espèce et son environnement. Mais tout comme l'analyse TPD, seul des échantillons analysés dans des conditions identiques sont comparables.

II.2.9. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon est chauffé en appliquant une rampe de température contrôlée. La perte de masse de l'échantillon est alors mesurée et enregistrée avec une microbalance. Les pertes de masse observées sont généralement causées par l'évaporation ou la décomposition de composés présents dans l'échantillon. Des mesures ont été effectuées sur des échantillons après les tests catalytiques afin d'évaluer la quantité de produits éventuellement retenus dans les pores ou sur la surface des catalyseurs.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée à l'aide d'un appareil NETZSCH TG 209C. L'échantillon, de masse approximative de 20 mg, subit un traitement thermique à une rampe de 10 °C/min de 40 à 900 °C sous un courant d'air (20 mL/min).

II.3. EVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES

II.3.1. Dimérisation de l'éthylène

II.3.1.1. Montage expérimental : Réacteur continu à lit fixe

La réaction catalytique de dimérisation a été effectuée en phase gazeuse dans un réacteur continu à lit fixe. Le réacteur, en acier inoxydable est fabriqué par TOP INDUSTRIE (modèle X6NiCrTiMOVB25-15-2) et peut supporter une température de 600 °C et une pression de 7 MPa maximum. Il mesure 173 mm de long et possède un diamètre interne de 7 mm pour un volume utile de 5 mL. Le lit catalytique est retenu par un fritté en acier inoxydable (60 µm). Le réacteur est intégré dans un montage plus large (Figure II.10) que l'on peut diviser en trois parties :

- Le système d'alimentation de gaz composé de trois lignes équipées de vannes et régulateurs de débit massique Brooks 5850S HP pour air (0-2 NL/h), éthylène (0- 15 NL/h) et azote (0-25 NL/h) respectivement. NL correspondant à litres normaux (conditions de pression et températures normales)
- Le système de réaction, comprenant le réacteur et des systèmes de régulation de température et de pression.
- Le système d'analyse des produits de réaction constitué d'un chromatographe gazeux (GC).

Le réacteur est placé dans un four tubulaire composé de deux colliers chauffants. La température y est contrôlée à l'aide de deux thermocouples. L'un est placé au contact du lit catalytique et l'autre dans le four au niveau du réacteur.

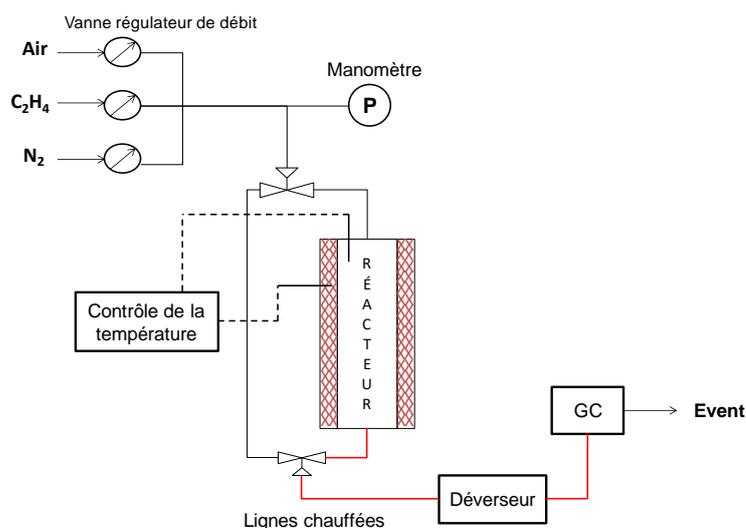


Figure II.10. Schéma du montage expérimental intégrant le réacteur continu à lit fixe

La pression est contrôlée en amont du réacteur par un manomètre et réglée en aval à l'aide d'un déverseur TESCOM 26-1700.

II.3.1.2. Procédure de réalisation des réactions catalytiques

Le catalyseur de dimérisation est tout d'abord mis en forme de particules de granulométrie entre 150 et 250 μm . Pour cela, la poudre est compactée sous forme de pastilles à l'aide d'un presse hydraulique (2 min sous 3 t). Les pastilles sont ensuite broyées et tamisées. La masse de catalyseur utilisée varie selon l'expérience entre 100 et 500 mg. Les quantités utilisées seront précisées pour chaque étude dans les chapitres résultats.

Le catalyseur est ensuite dilué dans de la poudre de quartz (Sigma-Aldrich 50 -70 mesh) pour un ratio massique de 1 : 15 afin de limiter les effets thermiques. Le réacteur est ensuite chargé avec le mélange catalyseur/quartz comme décrit en Figure II.11. Une base de quartz au-dessous du lit catalytique permet de centrer celui-ci dans la zone isotherme du four.

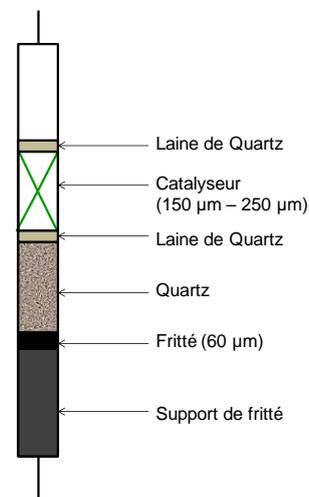


Figure II.11. Schéma du chargement du réacteur pour la dimérisation de l'éthylène

Le catalyseur subit ensuite un prétraitement thermique directement dans le réacteur à 550°C pendant 8 h avec une rampe de 1°C/min sous flux d'azote (Alpha gaz 1 - Air liquide). L'activation permet d'éliminer l'eau présente dans la sphère de coordination des sites de nickel ioniques. Le réacteur est ensuite porté à la température de réaction puis placé sous flux d'éthylène (N25 - Air Liquide) dilué dans l'azote. Les produits sortant du réacteur sont ensuite dirigés vers le système d'analyse par des lignes chauffées à environ 80°C afin d'empêcher leur condensation dans les tuyaux les reliant au GC.

II.3.1.3. Analyse chromatographique et exploitation des résultats

L'analyse des produits est effectuée en continu sur un chromatographe VARIAN CP-3800 équipé d'une colonne Poraplot Q (L = 25 m, DI = 0,53 mm), d'un détecteur FID (Flame Ionisation Detecteur) et d'une boucle d'injection de 2 μl . Le gaz vecteur est l'hydrogène (qualité U-Air Liquide) à un débit de 15 mL/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250 °C. Le protocole d'analyse commence par le chauffage de la chambre qui contient la colonne chromatographique de 70 °C à 250 °C à une rampe de 20 °C/min suivi d'un plateau de 12 min à 250 °C. Une analyse est donc réalisée environ tous les 23 min.

Le chromatogramme typique représenté en Figure II.12 illustre l'identification des produits observés dans les tests de dimérisation.

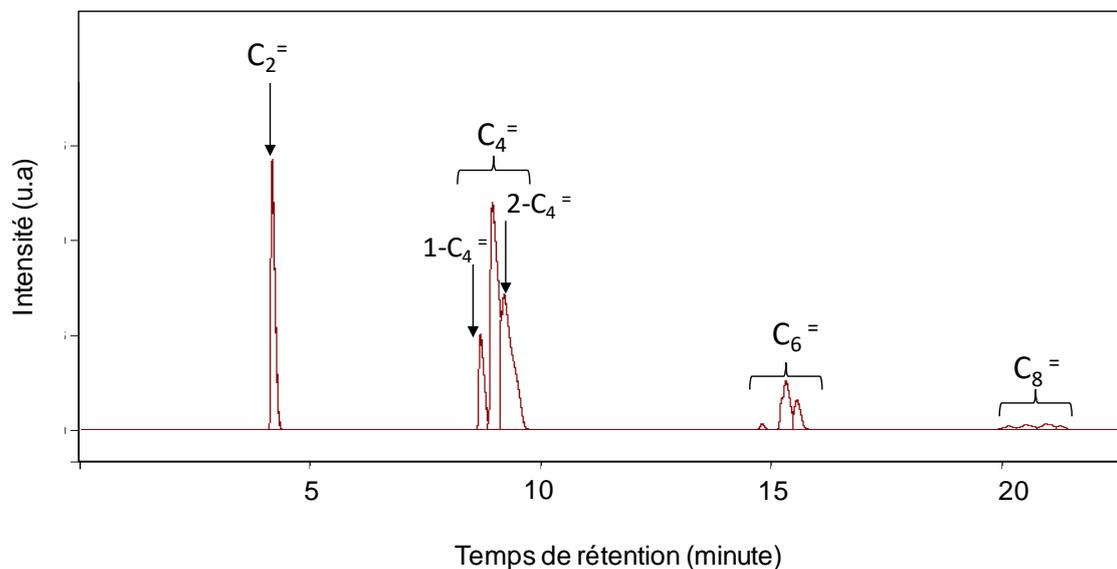


Figure II.12. Exemple de chromatogramme des produits obtenus pour la dimérisation dans un réacteur continu à lit fixe

Pour les hydrocarbures, le détecteur FID possède une réponse proportionnelle au débit massique de carbone. Cela permet de déterminer la fraction massique des différents hydrocarbures à partir du pourcentage de leur propre aire dans le chromatogramme. Une fois la composition massique des différentes espèces déterminée, elle sert de base pour les calculs de conversion et de sélectivité. La conversion de l'éthylène (notée X_{C_2}) est définie par la fraction d'éthylène en entrée consommée par la réaction (Équation II.3).

$$X_{C_2} = \frac{A^{\circ}_{C_2} - A_{C_2}}{A^{\circ}_{C_2}}$$

Équation II.3. Calcul de la conversion d'éthylène

- $A^{\circ}_{C_2}$ et A_{C_2} respectivement, les fractions d'éthylène en entrée et en sortie de réacteur. Etant donné que le réacteur n'est alimenté qu'avec de l'éthylène, la fraction d'éthylène en entrée $A^{\circ}_{C_2}$ vaut 100.

La vitesse de réaction notée r ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), est définie comme la quantité d'éthylène consommée par seconde par gramme de catalyseur Équation II.4.

$$r = \frac{X_{C_2} \times F^{\circ}_{C_2}}{m}$$

Équation II.4. Calcul de la vitesse de réaction r

- X_{C_2} la conversion d'éthylène, $F^{\circ}_{C_2}$ le débit d'éthylène en entrée (mol/s)
- m la masse de catalyseur (g).

La sélectivité d'un produit i est déterminé à partir de l'élément carbone et calculée grâce à l'Équation II.5.

$$S_i = \frac{a_{ci}}{2} \times \frac{An_i}{\sum_i An_i} \times 100$$

Équation II.5. Calcul de la sélectivité d'un produit i

- An_i et a_{ci} , respectivement la fraction molaire et le nombre de carbone du produit i

Le « Turn over Frequency », TOF, correspond au nombre de molécules transformées par site actif sur une unité de temps donnée (une seconde, une minute, heure). Celui-ci est calculé à partir de l'Équation II.6.

$$TOF = \frac{X_{C2} \times F_{C2}^o}{n_{Ni}}$$

Équation II.6. Calcul du TOF pour un catalyseur de dimérisation à base de nickel, avec n_{Ni} la teneur molaire de nickel à la surface du catalyseur.

II. 3.2. Réactions couplées de dimérisation et de métathèse

L'évaluation des performances catalytiques dans les réactions couplées de dimérisation et métathèse a été réalisée avec des montages différents en fonction du type de catalyseur de métathèse testé.

II. 3.2.1. Catalyseur à base de rhénium : Montage et procédure expérimentale

Les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium ont été évalués avec le même montage expérimental que les expériences de dimérisation de l'éthylène et avec le même réacteur tubulaire en lit fixe. Les catalyseurs de dimérisation et de métathèse sont ajoutés successivement pour donner des lits catalytiques superposés. La charge réactive traverse d'abord le catalyseur de dimérisation et ensuite celui de métathèse (Figure II.13).

Après le chargement, les deux catalyseurs sont activés dans le réacteur jusqu'à 550 °C pendant 8 h sous flux d'un mélange gazeux de 50 % d'air et de 50 % d'azote. Ce choix a été réalisé afin de permettre l'activation du catalyseur de métathèse (favorisée en présence d'air), tout en gardant les propriétés du catalyseur de dimérisation (activé préférentiellement sous azote). Le réacteur est ensuite porté à la température de réaction puis placé sous flux d'éthylène dilué dans l'azote.

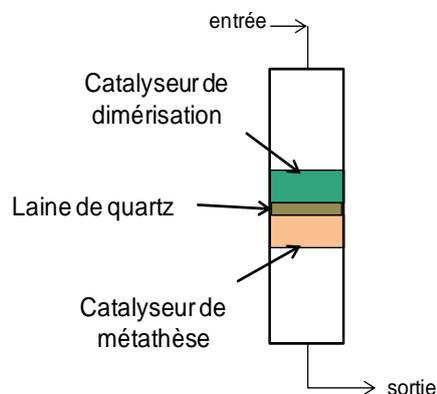


Figure II.13. Schéma du chargement du réacteur avec les catalyseurs de dimérisation et de métathèse

Les produits sortant du réacteur sont ensuite dirigés vers le système d'analyse par des lignes chauffées à environ 80°C.

II. 3.2.2. Catalyseur à base de tungstène : Montage et procédure expérimentale

Les conditions de réaction trop différentes (pression et température) ne permettent pas d'étudier le catalyseur de dimérisation et les catalyseurs à base de tungstène dans le même réacteur. Pour cette raison, le couplage dimérisation /métathèse utilisant les catalyseurs à base de tungstène a été réalisé dans deux réacteurs tubulaires à lit fixe montés en série.

Le montage complet de ce système de deux réacteurs en série est présenté en Figure II.14.

Le réacteur 1 de la Figure II.14 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** correspond au réacteur tubulaire en acier utilisé dans les expériences de dimérisation et de couplage dimérisation-métathèse avec le rhénium. Un système de vannes quatre voies permet de diriger le gaz soit vers le réacteur 2 soit directement vers le système d'analyse. Le réacteur 2 (Figure II.14, à droite) est un réacteur tubulaire à lit fixe en verre réalisé sur mesure équipé d'un fritté, et de 45 cm de longueur et 20 mm de diamètre interne. La réaction de métathèse se fait dans ce réacteur à pression atmosphérique. Celui-ci est également placé dans un four tubulaire équipé d'un thermocouple au niveau de ses parois pour chauffer et contrôler la température. Un second thermocouple est plongé au sein du lit catalytique pour mesurer la température du milieu. Les produits sont ensuite redirigés dans des lignes chauffées jusqu'au système d'analyse.

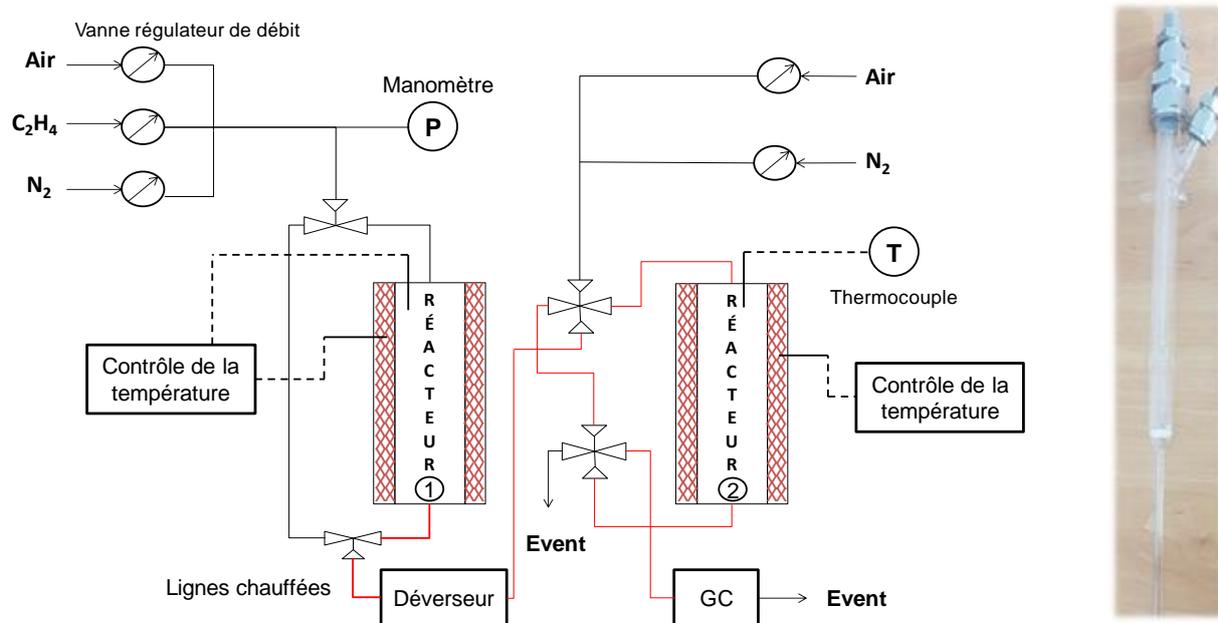


Figure II.14. A gauche, schéma du montage expérimental des réacteurs en série pour les expériences de couplage de dimérisation et métathèse avec les catalyseurs à base de tungstène. A droite, photo du réacteur 2 sur le schéma de gauche.

Lors d'un test, les catalyseurs sont chargés dans leurs réacteurs respectifs. Le catalyseur de dimérisation est chargé en suivant la même procédure que celle développée précédemment (Figure II.11).

Le catalyseur de métathèse à base de tungstène est chargé seul dans le réacteur 2 sans dilution dans le quartz. Par contre, le réacteur 2 est garni de billes de verre de 2 mm de diamètre pour chauffer plus efficacement les réactifs avant qu'ils n'atteignent le lit catalytique. La pièce de verre a été faite de manière à ce que le lit catalytique se trouve directement dans la zone isotherme du four. Les catalyseurs subissent ensuite un prétraitement thermique dans les réacteurs à 550 °C pendant 8 h en appliquant une rampe de 1 °C/min sous flux d'azote dans le réacteur 1 tandis qu'il se fait sous flux d'air dans le réacteur 2. Les réacteurs sont ensuite portés aux températures de réaction respectives (entre 60 °C et 150 °C pour le réacteur 1 et entre 400 °C et 500 °C pour le réacteur 2) puis sont placés sous flux d'éthylène dilué dans l'azote.

Les produits sortant du réacteur 1 sont alors dirigés vers le réacteur 2 par des lignes chauffées à environ 80 °C puis redirigés vers le chromatographe pour analyse.

II. 3.2.3. Analyse chromatographique et exploitation des résultats

Les analyses sont effectuées sur le même chromatographe que les expériences de dimérisation et le même protocole d'analyse est mis en place. Les analyses ont donc aussi une durée de 23 min et sont répétées automatiquement. Un chromatogramme typique est représenté en

Figure II.15 pour illustrer l'identification des produits observés dans les tests de couplage dimérisation-métathèse.

Les espèces observées lors des expériences de réaction couplées dimérisation et métathèse sont les mêmes en utilisant un catalyseur au rhénium ou au tungstène et seules les proportions varient. Le pourcentage des aires des différents produits sert ensuite de base pour calculer la sélectivité et l'activité des systèmes catalytiques. La conversion et la sélectivité d'un produit *i* sont calculées en utilisant respectivement l'Équation II.3 et l'Équation II.5. La conversion calculée correspond donc à la conversion totale du système dimérisation-métathèse.

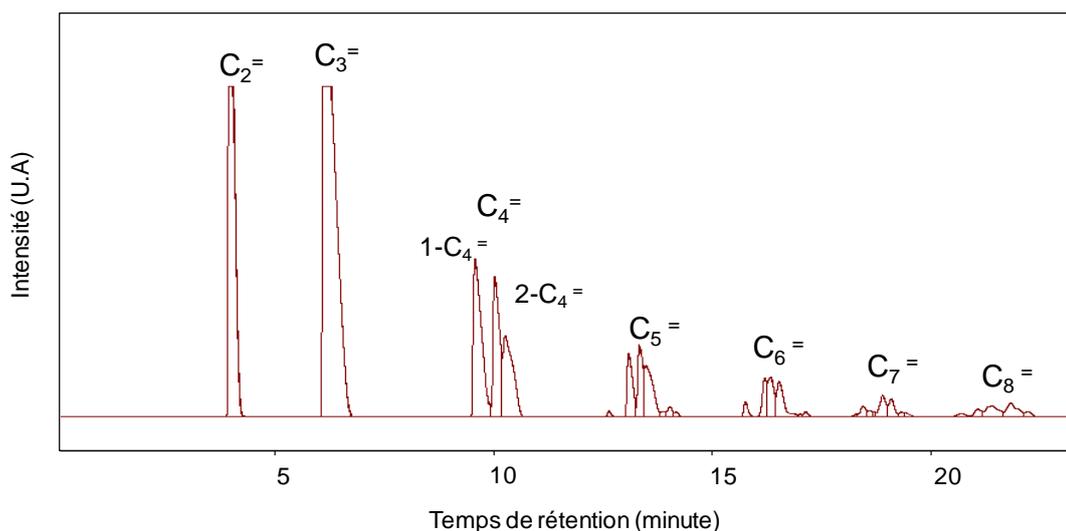


Figure II.15. Exemple de chromatogramme obtenu par analyse des produits des réactions couplées de dimérisation et de métathèse

II.4. BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Kleitz, S. Hei Choi and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2003, **17**, 2136–2137.
- 2 F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I.-S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 14296–14300.
- 3 T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7601–7610.
- 4 F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C.-M. Yang and M. Thommes, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9344–9355.
- 5 A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernard, P. Turek and F. Garin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **155**, 131–142.
- 6 S. Lwin and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 272–278.

**Chapitre III. Etude de la dimérisation de
l'éthylène et de l'isomérisation du 1-
butène en catalyse hétérogène**

III.1. INTRODUCTION

La dimérisation et l'isomérisation de l'éthylène correspondent aux premières étapes de la conversion catalytique de l'éthylène en propylène par des réactions/procédés en cascade (Figure III.1).

Comme discuté dans le chapitre bibliographique, en catalyse hétérogène, les systèmes à base de nickel supporté sur des matériaux inorganiques montrent une très bonne activité et sélectivité. Ce chapitre regroupe les résultats originaux de l'étude du catalyseur à base de nickel synthétisé dans notre laboratoire dans les réactions de dimérisation et isomérisation de l'éthylène. Cette étude est présentée en trois parties.

Tout d'abord, les aspects liés à la préparation et à la caractérisation du catalyseur de dimérisation seront discutés.

Ensuite, une étude thermodynamique portant sur la dimérisation de l'éthylène et l'isomérisation du 1-butène sera décrite pour déterminer les conditions les plus favorables et les fractions à l'équilibre des différents produits de réaction.

Le comportement du catalyseur pour la conversion de l'éthylène en 2-butène sera ensuite évalué. Dans cette partie, les performances du catalyseur ainsi que des aspects cinétiques et mécanistiques seront abordés.

Enfin, nous étudierons le catalyseur sur une longue durée et analyserons la désactivation de celui-ci. Dans cette dernière partie, nous traiterons également de la régénération possible de ce catalyseur.

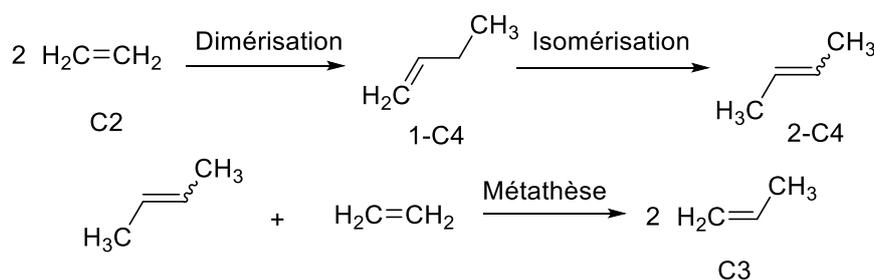


Figure III.1. Schéma réactionnel de conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade

III.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU CATALYSEUR NI-AL-KIT-6

Comme montré dans la partie bibliographique, les meilleurs catalyseurs solides pour effectuer la dimérisation de l'éthylène sont les aluminosilicates mésoporeux échangés au Ni. Dans les études précédentes réalisées par Radu Andrei au sein du groupe MACS, le catalyseur Ni-Al-SBA-15 s'est montré à la fois actif, sélectif et stable dans les réactions d'oligomérisation de l'éthylène.¹ Sur la base de ces résultats, un catalyseur de dimérisation à base de nickel ionique dispersé sur une aluminosilicate de structure KIT-6 a été choisi pour ce travail de thèse. Ce catalyseur sera nommé Ni-Al-KIT-6 dans la suite de ce travail.

La silice mésoporeuse ordonnée de type KIT-6 (KIT = Korea Institute of Technology) a été développée en 2003 par l'équipe de Ryoo.² Contrairement à d'autres silices mésoporeuses ordonnées de symétrie 2D, comme MCM-41 ou SBA-15, la KIT-6 est constituée de deux sous-réseaux mésoporeux entrelacés donnant une structure 3D assez similaires à celle de la MCM-48. Les pores de la structure KIT-6 sont cependant bien plus larges que ceux de la MCM-48 (8 nm pour la KIT-6 contre environ 4 nm avec MCM-48³). En principe, une silice mésoporeuse avec un réseau 3D permet une meilleure diffusion des espèces à travers sa porosité par rapport à un solide mésoporeux de symétrie 2D, du fait de l'interconnectivité des pores de réseau 3D.^{4,5} Cette meilleure diffusivité permettrait à la structure KIT-6 d'être également plus stable à la désactivation par dépôt de coke.^{6,7}

Le catalyseur de dimérisation Ni-Al-KIT-6 est préparé en plusieurs étapes (détaillées dans le chapitre II), selon la Figure III.2.

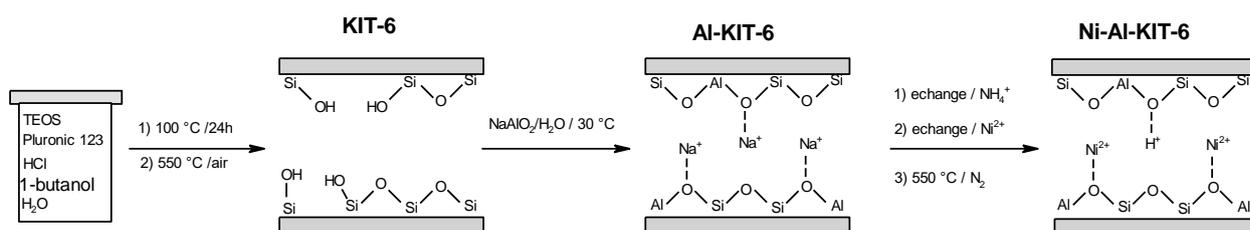


Figure III.2. Etapes principales de préparation du catalyseur Ni-Al-KIT-6

III.2.1. Préparation et caractérisations de la silice KIT-6

La silice KIT-6 a été préparée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale (section II.1), en accord avec la méthode originale proposée par l'équipe de Ryoo.² Après la synthèse hydrothermale réalisée à 100 °C pendant 24 h, le solide est séparé, séché et calciné sous air à 550 °C afin de libérer la porosité. Le rendement de la synthèse par rapport au silicium initial est de 90%. La structure de la silice KIT-6 a été caractérisée par DRX, volumétrie d'azote et TEM.

La Figure III.3 permet de comparer le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X de la silice synthétisée au laboratoire au diffractogramme de la littérature pour une silice de type KIT-6 (provenant de l'équipe de Ryoo).²

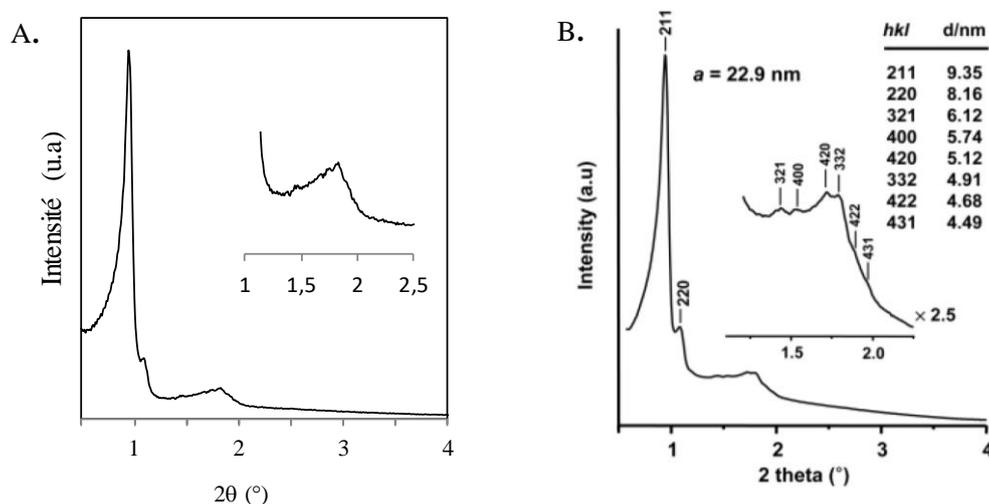


Figure III.3. Comparaison des diffractogrammes de silices KIT-6 pour (A.) un échantillon synthétisé et calciné selon le protocole décrit dans le chapitre expérimental. (B.) référence obtenue par l'étude de Ryoo.²

Les diffractogrammes sont similaires, indiquant une structure proche. Trois pics de diffractions sont reportés à des angles de 0,9°, 1,1° et 1,8° sur le diffractogramme de notre silice synthétisée. Par comparaison, nous pouvons alors identifier le pic à 0,9° comme le pic correspondant au plan (211) et les pics à 1,1° et 1,8° sont indexés respectivement comme les plans (220) et (420). Le matériau synthétisé possède donc une structure cubique Ia3d, caractéristique d'une structure KIT-6. Dans le cadre d'une structure cubique Ia3d, le paramètre de maille a_0 est calculé selon l'équation III.1. Les calculs du paramètre de maille sont basés sur le pic du plan (211).

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Équation III.1. Détermination du paramètre de maille dans le cadre d'une structure cubique

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau III.1 qui regroupe les caractéristiques générales de la silice KIT-6.

Tableau III.1. Caractéristiques texturales et structurales de la silice KIT-6

	d_{211}^a (nm)	a_0^b (nm)	S_{BET}^c (m ² /g)	V_p^d (cm ³ /g)	$V_{p\text{micro}}^e$ (cm ³ /g)	$V_{p\text{meso}}^f$ (cm ³ /g)	t^g (nm)	p^h (nm)
KIT-6	9,4	23,0	750	1	0,23	0,77	8,2	3,3

^a Distance d_{211} ; ^b Paramètre de maille ; ^c Surface spécifique ; ^d Volume poreux total ; ^e Volume microporeux ; ^f Volume mésoporeux ; ^g Diamètre des pores ; ^h Épaisseur de paroi des pores

Les propriétés texturales ont été évaluées par adsorption-désorption d'azote. L'isotherme obtenue à 77 K est présentée en Figure III.4.

Une isotherme de type IV, caractéristique de solides mésoporeux, a été obtenue, confirmant la structure mésoporeuse. La forme verticale des branches de l'hystérésis montre bien l'uniformité de taille des mésopores. Une microporosité est également observée à faible pression relative (P/P° : 0,001- 0,2). La surface spécifique BET, le volume poreux et le diamètre des mésopores sont déterminés à partir de l'isotherme selon les méthodes décrites dans le chapitre II et reportés dans le Tableau III.1.

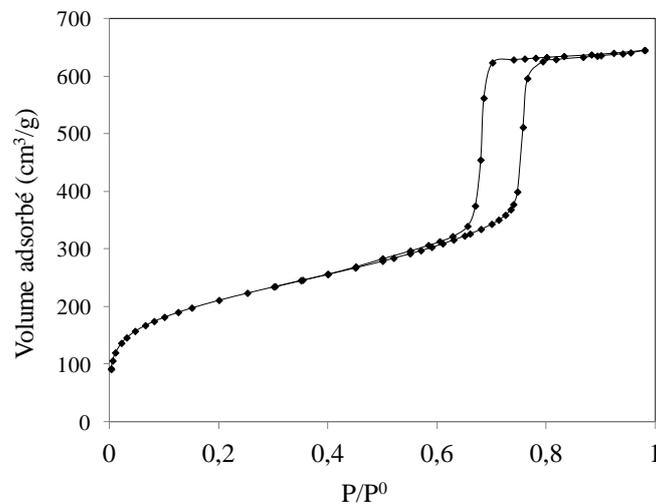


Figure III.4. Isotherme de sorption d'azote de la silice mésoporeuse KIT-6 (à 77 K)

L'épaisseur des parois p est calculée en se basant sur les travaux de Galarneau *et al.* sur la caractérisation de solide poreux à structure cubique de type Ia3d (Équation III.2).⁸

$$p = \frac{a_0}{2} - t$$

Équation III.2. Détermination de l'épaisseur des parois dans un matériau mésoporeux de structure cubique de type Ia3d avec a_0 : paramètre de maille et t : diamètre des pores.

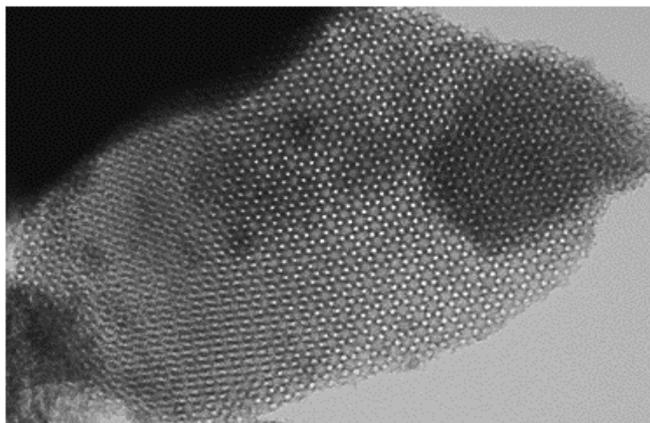


Figure III.5. Images de microscopie électronique à transmission (MET) de la KIT-6 synthétisée

Des clichés de microscopie électronique à transmission de la KIT-6 ont été réalisés, afin de mettre en évidence la structure cubique de la silice (Figure III.5).

Nous observons sur le cliché MET une structuration à grande échelle de notre silice. En se basant sur la littérature, il est possible de déterminer que le motif observé est caractéristique d'une structure cubique Ia3d selon un plan (111).²

Enfin, l'environnement chimique du silicium est analysé par RMN MAS. Le spectre de la silice KIT-6 est présenté sur la Figure III.6. Trois signaux peuvent être identifiés par déconvolution à -110 ppm, -100 ppm et -91 ppm sur le spectre de la silice. Ils correspondent respectivement aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_4$ nommées Q^4 , aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ nommées Q^3 et aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_2\text{OH}_2$ nommées Q^2 . Les atomes Q^4 représentent le cœur du matériau, tandis que les atomes en Q^3 et Q^2 se retrouvent en surface, leurs groupements silanols peuvent être exploités pour le greffage d'espèces.

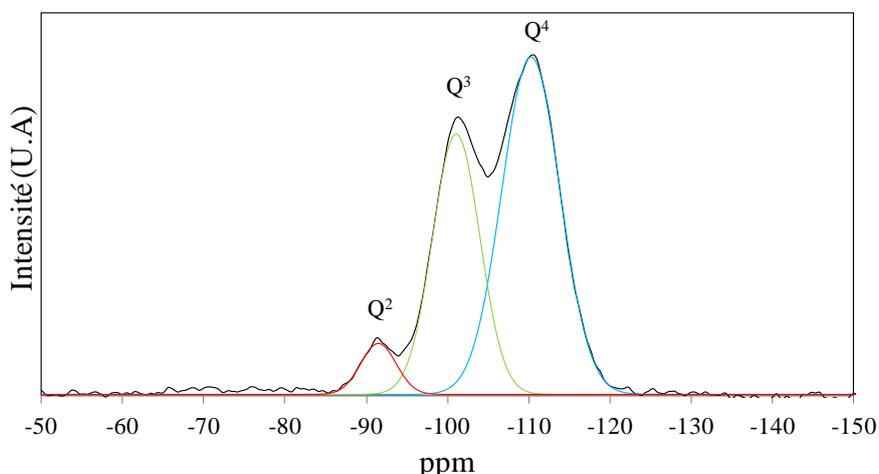


Figure III.6. Spectre RMN MAS de ^{29}Si de KIT-6 en noir et déconvolution en trois signaux distincts

III.2.2. Préparation et caractérisations du matériaux Al-KIT-6 (aluminium de la silice KIT-6)

Les silices ayant des micropores et mésopores, ordonnés ou non, sont des matériaux très utiles pour des procédés d'adsorption et de catalyse hétérogène. Afin d'améliorer leur efficacité dans ces applications, les silices doivent être fonctionnalisées. Par exemple, l'introduction d'atomes d'aluminium dans la matrice de la silice (opération connue sous le nom d'alumination) génère des sites d'échange d'ions ou des sites acides.

Dans les années 1980, l'alumination a été utilisée pour modifier les zéolithes ayant un très haut rapport Si/Al. Chang *et al.* ont réussi à introduire l'aluminium dans le réseau d'une zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 13 000) par des traitements en phase gazeuse (avec AlCl_3 ou AlBr_3) et en phase liquide (avec $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$).⁹ L'incorporation tétraédrique de l'Al dans la matrice a été confirmée par RMN MAS ^{27}Al . Il a été proposé que les précurseurs d'Al réagissent avec les fonctions Si-OH de la silice (Figure III.7) générant des sites acides par échange d'ions ammonium suivi d'un traitement thermique.

L'importance de l'alumination de la silice a beaucoup augmenté dans les années 1990, suite au développement des silices mésoporeuses ordonnées. Si des matériaux à topologie MCM-41 aluminés peuvent être obtenus par synthèse directe (réalisée à pH basique), d'autres topologies, notamment la SBA-15, élaborées en milieu acide fort, ne peuvent pas être préparées ainsi. Différentes approches ont été étudiées afin d'incorporer l'aluminium dans le réseau silicique de la SBA-15.

La synthèse directe¹⁰⁻¹³ et la synthèse modifiée par ajustement de pH^{14,15} ne sont efficaces que pour obtenir des matériaux avec un rapport Si/Al supérieur à 15. En revanche, les modifications post-synthèse, basées sur le greffage des espèces aluminées à la surface de la silice, se sont montrées performantes même pour des rapports Si/Al compris entre 5 et 15.¹⁶⁻¹⁹

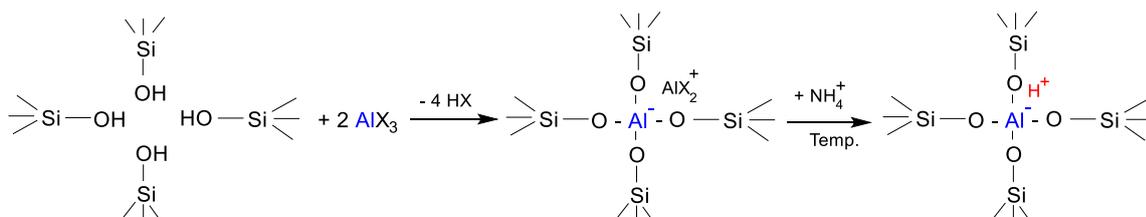


Figure III.7. Insertion des atomes d'Al dans la matrice de silice⁹

Les principales sources d'aluminium utilisées dans ces traitements sont: l' AlCl_3 , l'isopropoxyde d'aluminium, l'aluminate de sodium,¹⁶ l'alkylaluminium,^{20,21} et l'hexafluoroaluminate d'ammonium.¹⁹

Luan *et al.* ont testé plusieurs méthodes et précurseurs pour l'incorporation post-synthèse d'aluminium dans une silice SBA-15.¹⁶ Ils ont alors montré que la méthode la plus efficace et la plus simple à mettre en œuvre (milieu non anhydre) est l'alumination avec de l'aluminate de sodium, en milieu aqueux et à température ambiante. Cette méthode a été validée par l'équipe de Montpellier, dans les études précédentes.¹

Dans ce travail de thèse, nous avons appliqué pour la première fois la méthode d'alumination de la silice KIT-6 avec de l'aluminate de sodium. L'influence du greffage d'aluminium sur le support KIT-6 est évaluée par DRX, volumétrie d'azote, RMN d'Al et de Si et par TPD d'ammoniac.

La variation de structure et de texture est analysée par diffraction des rayons X et par adsorption-désorption d'azote. Les résultats sont illustrés en Figure III.8.

L'allure similaire des diffractogrammes (Figure III.8 A.) indique que la structure KIT-6 est conservée après alumination. Un léger déplacement vers les grands angles du pic de diffraction (211) est observé, indiquant une diminution du paramètre de maille.

L'analyse de l'isotherme (Figure III.8 B.) nous indique une baisse du volume poreux et plus spécifiquement du volume microporeux (résultats dans le Tableau III.2).

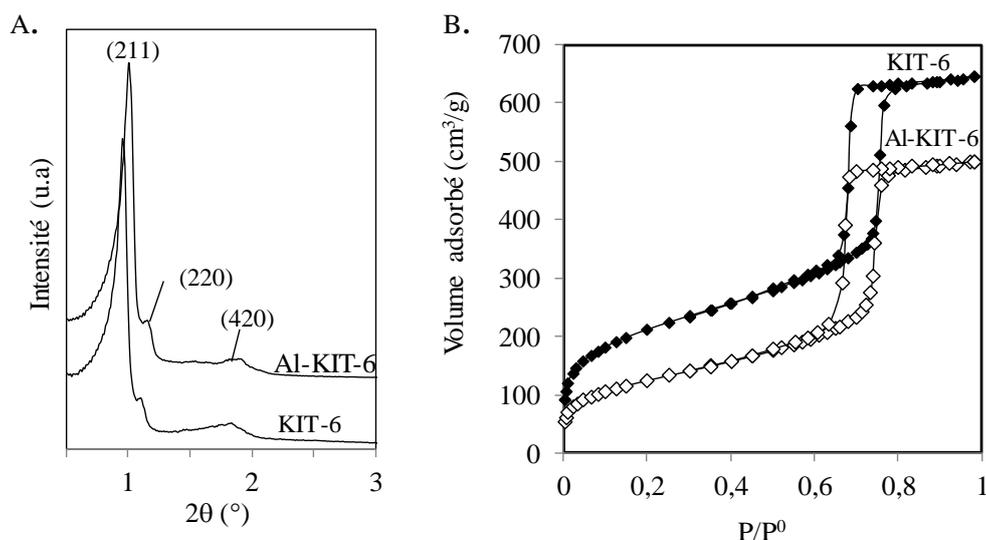


Figure III.8. (A.) Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X aux petits angles (B.) Isothermes de sorption d'azote à 77 K de KIT-6 et de Al-KIT-6

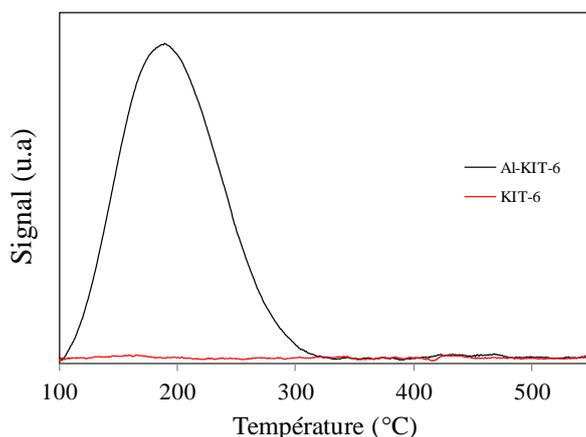


Figure III.9. Profil TPD d'ammoniac de KIT-6 (rouge) et Al-KIT-6 (noir)

Cette diminution de la porosité après l'alumination a également été reportée par Galarneau *et al.* sur des silices mésoporeuses de type SBA-15 et MCM-41.²² L'équipe propose que le matériau subisse une solubilisation-réorganisation, lors de l'alumination, entraînant la réduction du nombre des pores de petit diamètre et donc une baisse du volume poreux. En effet, les micropores sont plus sensibles à ce mécanisme et se dégradent plus facilement.

Le rapport Si/Al est déterminé par analyse EDX sur un appareil FEI Quanta 200F (15 kV) en rétrodiffusion. L'analyse de plusieurs échantillons de type Ni-Al-KIT-6 montre que le rapport Si/Al varie entre 10,9 et 11,8 pour un ratio moyen de $11 \pm 0,6$.

L'impact de l'ajout d'aluminium sur l'acidité de surface est étudié par une analyse de désorption thermo programmée d'ammoniac (TPD) dont le profil est présenté en Figure III.9.

Un pic centré à environ 200 °C est reporté sur le profil TPD de Al-KIT-6 (en forme sodium) tandis qu'aucun pic n'est observé sur le profil de la KIT-6. Ce pic de désorption symétrique indique une relative homogénéité des sites acides de surface, qui sont tous de faible force. L'ajout d'aluminium apporte donc une acidité (de Lewis) à la surface du solide. L'acidité totale des solides, déterminée par intégration du signal est reporté dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Principales caractéristiques des matériaux KIT-6 et Al-KIT-6

	Ratio Si/Al	a_0^a (nm)	S_{BET}^b (m ² /g)	V_p^c (cm ³ /g)	V_{pmicro}^d (cm ³ /g)	V_{pmeso}^e (cm ³ /g)	t (nm) ^f	Acidité (mmol/g)
KIT-6	-	23,0	750	1	0,23	0,77	8,2	$2,42 \times 10^{-2}$
Al-KIT-6	11	21,8	447	0,77	0,12	0,65	7,8	0,20

^a Paramètre de maille; ^b Surface spécifique; ^c Volume poreux total; ^d Volume microporeux; ^e Volume mésoporeux; ^f Diamètre des pores

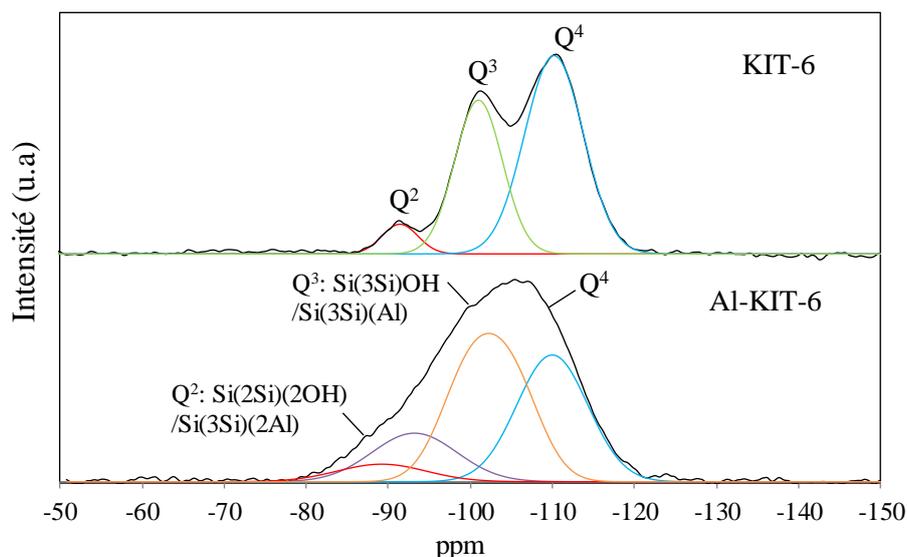


Figure III.10. Spectres RMN MAS ^{29}Si de KIT-6 (en haut) et Al-KIT-6 (en bas) en noir ainsi que les déconvolution obtenues (pics repérés par dérivée seconde du signal)

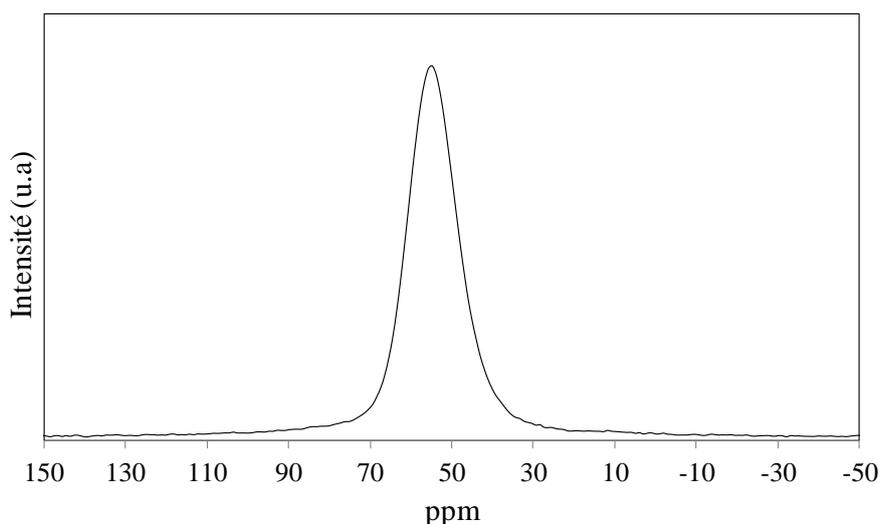


Figure III.11. Spectres RMN MAS ^{27}Al de Al-KIT-6

L'incorporation d'aluminium est également étudiée par spectrométrie RMN MAS de ^{29}Si et de ^{27}Al (Figure III.10, Figure III.11). Les spectres obtenus par RMN MAS de ^{29}Si pour Al-KIT-6 et KIT-6 (Figure III.10) ont été analysés en détail. Le large signal entre -80 ppm et -120 ppm a ainsi été attribué, par déconvolution, à la superposition de quatre signaux (au moins) respectivement centrés à -88 ppm, -92 ppm, -102 ppm et -110 ppm. D'après les résultats RMN de Hamdan *et al.* sur l'alumination de MCM-41²³, le signal à -110 ppm correspond aux siliciums Q⁴. Le signal à -102 ppm représente les Q³ n'ayant pas d'aluminium dans son environnement chimique et les Q³ de type Si(3Si)Al. Les signaux à -92 ppm et -88 ppm

correspondent quant à eux, aux populations de Q² de type Si(2Si)2Al et Si(2Si)2OH. Nous remarquons que le signal de Q⁴ reste stable, après alumination, tandis que l'intensité des signaux Q³ et Q² évolue du fait de la formation de nouvelles espèces Q³ et Q² liées à un ou plusieurs atomes d'aluminium. L'aluminium se greffe bien sur les groupements silanols en surface.

Le spectre RMN ²⁷Al (Figure III.11) de Al-KIT-6 présente un signal à 55 ppm, qui est caractéristique de l'aluminium tétraédrique, intégré au réseau de silice. L'incorporation d'aluminium est donc bien faite. L'aluminium dans le réseau forme ainsi des sites d'échange ioniques indispensables pour le dépôt du nickel.

Pour conclure, le support Al-KIT-6 est préparé en suivant un protocole de synthèse de la silice et d'alumination. Durant la procédure, le solide conserve la topologie KIT-6. Les atomes d'aluminium ont bien été insérés en positions tétraédriques dans la matrice silicique, selon le modèle décrit par la Figure III.12.

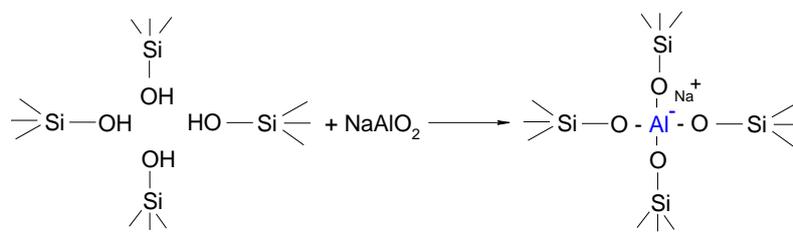


Figure III.12. Alumination de la silice par NaAlO₂

III.2.3. Préparation et caractérisations du catalyseur Ni-Al-KIT-6

Après alumination nous avons obtenu un aluminosilicate avec une structure KIT-6, contenant des ions Na⁺ en position d'échange. Afin d'obtenir le catalyseur de dimérisation au Ni, dans un premier temps, le sodium est échangé par des ions ammonium pour former le solide NH₄⁺-Al-KIT-6. Ensuite, les ions ammonium sont partiellement échangés par les ions Ni²⁺. Après traitement thermique à 550 °C, les ions NH₄⁺ restants se décomposent en ammoniac et H⁺, pour obtenir finalement le catalyseur qui contient des centres actifs de type Ni²⁺ et H⁺. Les protocoles d'échange sont détaillés dans le chapitre expérimental.

Le catalyseur obtenu a été caractérisé par DRX, volumétrie d'azote, RMN MAS ²⁷Al et ²⁹Si, TPD d'ammoniac et spectrométrie de photoélectron à rayons X (XPS). L'analyse de diffraction des rayons X aux petits angles effectuée sur le catalyseur Ni-Al-KIT-6 révèle que la topologie KIT-6 est conservée (Figure III.13.). L'analyse de diffraction des rayons X aux grands angles de Ni-Al-KIT-6 est également réalisée (Figure III.14.A) et le résultat est comparé à un diffractogramme de nanoparticules de NiO provenant de la littérature (Figure III.14.B).²⁴

La comparaison des deux diffractogrammes ne révèle aucune trace de cristaux d'oxyde de nickel à la surface de Ni-Al-KIT-6.

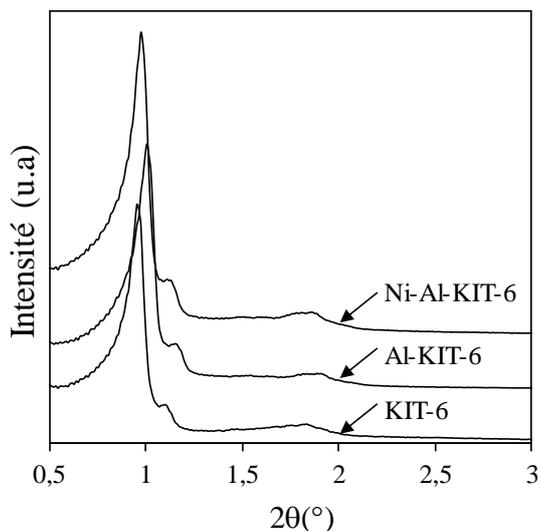


Figure III.13. Diffractogrammes aux petits angles de KIT-6, Al-KIT-6 et Ni-Al-KIT-6

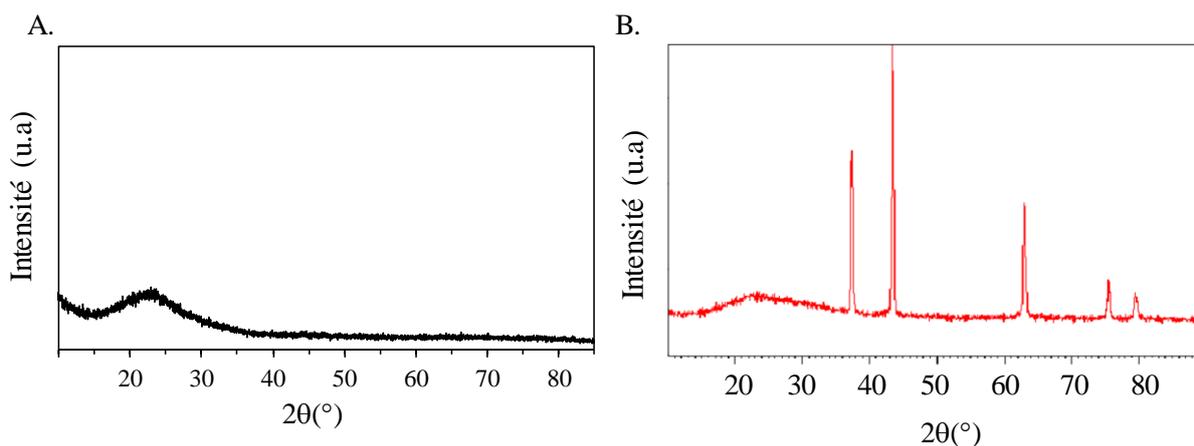


Figure III.14. Diffractogrammes aux grands angles de (A) Ni-Al-KIT-6 et de (B) nanoparticules ($d=12,2$ nm) de NiO de la littérature²⁴

L'analyse de l'isotherme de sorption d'azote à 77 K de Ni-Al-KIT-6 (Figure III.15) nous indique une faible diminution du volume poreux (passant de 0,77 à 0,73 cm³/g), probablement liée à une réorganisation de la silice dans l'eau lors des différents échanges ioniques. Le catalyseur conserve néanmoins une grande mésoporosité.

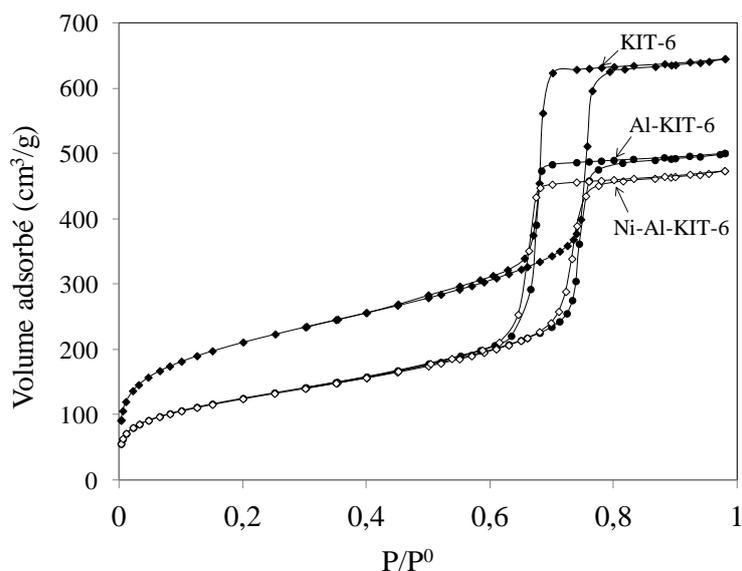


Figure III.15. Isothermes de sorption d'azote de KIT-6, Al-KIT-6 et Ni-Al-KIT-6

Le taux de nickel est quantifié par spectroscopie d'absorption atomique dont la méthode est détaillée dans le chapitre expérimental. Les analyses, réalisées sur 8 échantillons provenant de synthèses différentes, montrent que le taux massique de nickel est de $2,0 \pm 0,2$ %. La méthode d'échange ionique a été optimisée par de nombreuses études au sein du laboratoire. Il a été montré que l'activité du nickel ionique atteint un palier au-delà de 2%.²⁵

Nous avons analysé par spectrométrie EDX les rapports Na/Al et Ni/Al à la suite des différentes étapes d'échange afin d'évaluer leur efficacité et identifier les proportions de chaque site. Ces valeurs ont ensuite été utilisées pour déterminer le pourcentage de sites occupés par les ions Na^+ , NH_4^+ et Ni^{2+} (Tableau III.3). Nous considérons que seul ces ions occupent une place de compensateur de charge, que tous les atomes d'aluminium sont en position tétraédriques et accessibles et que les atomes de nickel sont que des cations 2^+ en position d'échange.

Tableau III.3. Pourcentage d'occupation des sites d'échange par les différents cations

	Na^+ ^a	NH_4^+ ^b	Ni^{2+} ^c
Al-KIT-6	97,2	-	-
NH_4 -Al-KIT-6	4,6	95,4	-
Ni-Al-KIT-6	1,2	41,0	57,8

^a déterminé le calcul : $\%a(\text{Na})/\%a(\text{Al}) \times 100$ avec $\%a(X)$ le pourcentage atomique de l'élément X. ^b déterminé par le calcul : $100 - (\%) \text{ site Na} - (\%) \text{ site Ni}$. ^c déterminé par $\%a(\text{Ni})/\%a(\text{Al}) \times 100$

Tout d'abord, sur la silice Al-KIT-6, le ratio Al/Na nous indique que 97,2% des ions compensateurs de charge sur Al-KIT-6 sont des ions sodium. Les 2,8% restants sont probablement des cations minéraux (K, Mg, Ca) présents en très faibles quantités dans l'eau utilisée (eau milli-Q). Dans la suite, l'impact de ces ions sera négligé. Ensuite, nous observons une baisse importante de l'occupation du sodium après les différents échanges ioniques jusqu'à un taux d'occupation de 1,2% sur Ni-Al-KIT-6. De plus, le taux d'échange du nickel est d'environ 58% par rapport à la valeur théorique si tous les sites étaient échangés.

L'acidité des surfaces a été mesurée par TPD d'ammoniac. La Figure III.16A. montre le profil TPD de l'échantillon NH₄-Al-KIT-6 calciné. Par calcination, l'ion ammonium se décompose en ammoniac (qui se libère) et en H⁺, qui forme le site acide de Bronsted. Ce profil est très différent de Na-Al-KIT-6-illustré en Figure III.9.

Une déconvolution du signal est effectuée pour analyser plus précisément les résultats. L'aire relative des différents pics de déconvolutions par rapport au signal global, est donnée dans le Tableau III.4. Le pic d'acidité faible centrée à environ 170 °C (orange) correspond aux sites acides du matériau Al-KIT-6. Nous observons sur le profil TPD d'ammoniac, qu'après les échanges à l'ammonium deux pics centrés respectivement à 220 °C et 300 °C (bleu et violet) apparaissent. L'échange d'ammonium améliore l'acidité du support par la création de nouveaux sites acides de Bronsted.

Pour rappel, l'échantillon Ni-Al-KIT-6 a été obtenu par échange au Ni²⁺ du solide NH₄-Al-KIT-6. Une partie des ions ammonium ont été remplacés par les ions nickel, ainsi, après calcination, sur la surface, des ions Ni²⁺ et H⁺ sont présents. Le profil TPD de l'échantillon Ni-Al-KIT-6 (Figure III.16 B.), est différent de celui de l'échantillon NH₄-Al-KIT-6 calciné. Nous observons un glissement de position de bandes de désorption après l'ajout de nickel.

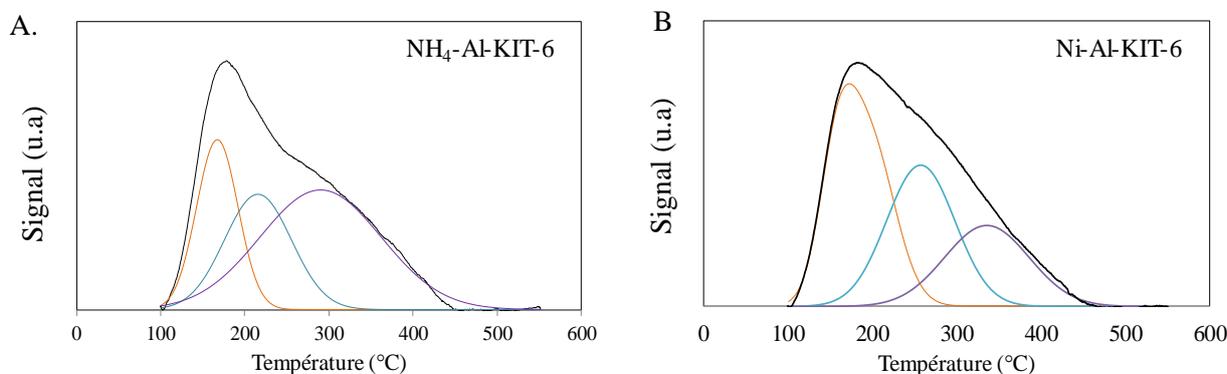


Figure III.16. Profil TPD d'ammoniac sur solide calciné : (A.) NH₄-Al-KIT-6 et (B.) Ni-Al-KIT-6

Tableau III.4. Aire relative des signaux de déconvolution des profils TPD d'ammoniac de NH_4 -Al-KIT-6 et Ni-Al-KIT-6

NH_4-Al-KIT-6	Signal 1	Signal 2	Signal 3
Température au maximum (°C)	165	221	296
Aire relative (%)	50,1	25,5	23,3
Ni-Al-KIT-6	Signal 1	Signal 2	Signal 3
Température au maximum (°C)	167	257	335
Aire relative (%)	44	32,7	23,3

Ce glissement s'observe notamment pour le pic intermédiaire centré à 260 °C au lieu de 220 °C. L'intensité de ce signal est également plus importante puisque son aire relative augmente de 25,5 à 32,7 %. Dans une étude antérieure effectuée au laboratoire (thèse de Michael Lallemand), par des mesures de spectroscopie IR de la pyridine adsorbée sur Ni-Al-MCM-41, il a été montré que le nickel ionique se comporte comme un acide de Lewis d'une force plutôt intermédiaire.²⁶ De plus, le nickel augmente l'acidité de la surface, ce qui montre que plus qu'une molécule d'ammoniac s'adsorbe sur un site de nickel. En effet, l'acidité totale, mesurée par intégration du signal, augmente de 0,20 mmol/g à 0,32 mmol/g après l'échange à l'ammonium et à 0,38 mmol/g après l'échange au nickel.

Les spectres RMN MAS de ^{29}Si et ^{27}Al du catalyseur Ni-Al-KIT-6 sont comparés aux spectres de KIT-6 et Al-KIT-6 en Figure III.17 et Figure III.18.

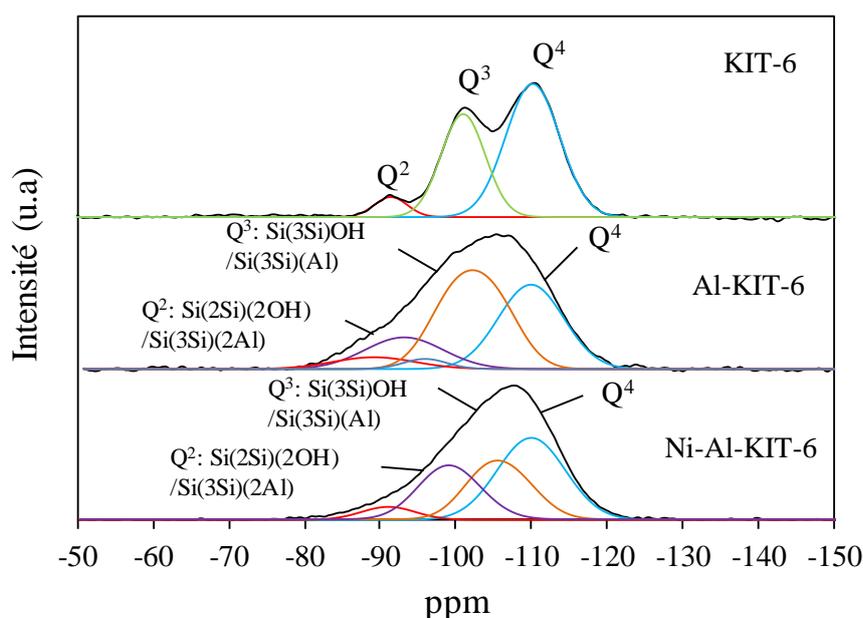


Figure III.17. Spectre RMN MAS ^{29}Si des catalyseurs KIT-6, Al-KIT-6 et Ni-Al-KIT-6

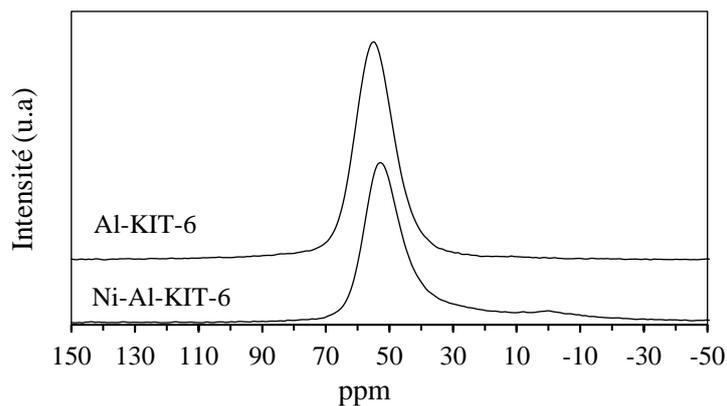


Figure III.18. Spectre RMN MAS de ^{27}Al du catalyseur Ni-Al-KIT-6

Le spectre RMN ^{29}Si du catalyseur Ni-Al-KIT-6 nous montre des légères variations par rapport au spectre de Al-KIT-6. Le signal des siliciums Q^4 est observé à -110°ppm et ne varie pas. Le signal à -102 ppm englobe les signaux des Q^3 en présence ou non d'aluminium dans leur voisinage. L'intensité de ce signal semble plus faible sur le spectre de Ni-Al-KIT-6 par rapport à Al-KIT-6. Les signaux à -92 ppm et -88 ppm concentrent les signaux Q^2 contenant aucun, un ou deux aluminium dans leur voisinage. Le signal à -92 ppm est également plus intense sur Ni-Al-KIT-6 que sur Al-KIT-6.

Sur le spectre RMN ^{27}Al de l'échantillon Ni-Al-KIT-6, deux pics à 50 ppm et à 0 ppm sont observés. Le pic à 50 ppm correspond à de l'aluminium tétraédrique tandis que le pic à 0 ppm correspond à de l'aluminium octaédrique. L'aluminium octaédrique n'étant pas reporté sur le spectre ^{27}Al de Al-KIT-6, celui-ci s'est formé à la suite des échanges ioniques. L'échange ionique a donc participé à la création de défauts en surface du catalyseur, tout en conservant une grande majorité de l'aluminium dans le réseau.

Enfin, l'état du nickel en surface de l'échantillon est caractérisé par une analyse de réduction thermoprogrammée (TPR) et par spectrométrie de photoélectron à rayons X (XPS). Le profil TPR obtenu est représenté en Figure III.19.A.

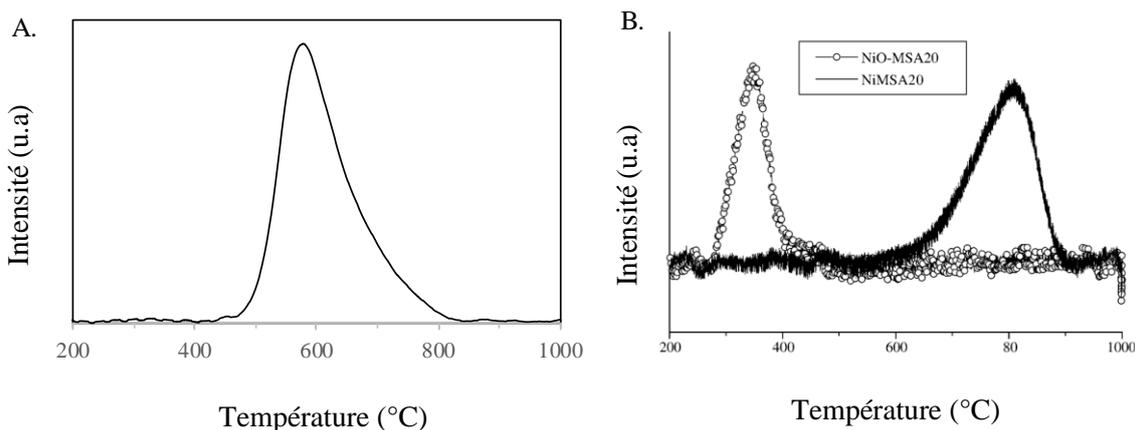


Figure III.19. Profils TPR de (A) Ni-Al-KIT-6 et de (B) NiO-MCM-41 (NiO-MSA20, \circ) et Ni-Al-MCM-41 (NiMSA20, \bullet) obtenus par Hulea et Fajula ²⁷

Le profil TPR du matériau Ni-Al-KIT-6 indique un pic de réduction centré à 600 °C. Ce signal est attribué à la réduction de Ni²⁺ en Ni⁰. De plus, en s'appuyant sur les résultats obtenus au sein du laboratoire,²⁷ nous constatons qu'aucun signal de réduction d'espèce NiO n'est observé, dont la réduction s'observe avant 400 °C. L'analyse TPR nous indique donc que le nickel est dans un état ionique et confirme l'absence de phase d'oxyde NiO.

Le spectre de Ni 2p, obtenu à la suite de l'analyse XPS de notre matériau est représenté en Figure III.20.

Trois signaux sont observés sur le spectre XPS de Ni2p_{3/2} de l'échantillon Ni-Al-KIT-6 non calciné. Le principal signal avec une énergie de liaison de 857,7eV est attribué aux espèces Ni(II) par comparaison au spectre expérimental de l'étude de Moussa *et al.*²⁸ Ce résultat est confirmé par la présence de son pic satellite primaire à 863 eV. D'après l'étude de Baran *et al.*, cette espèce Ni(II) correspondrait plus précisément à du Ni(II) de coordination tétraédrique.²⁹ Le signal plus faible à 854,2 eV marque la présence de NiO (en se référant au spectre de la littérature (Figure III.20B.)). Ces espèces NiO sont cependant très minoritaires et en quantité suffisamment faible pour ne pas être détecté par DRX et TPR.

Les analyses XPS montrent donc que le nickel forme principalement des sites isolés Ni(II) et la majorité de ces sites sont des espèces tétraédriques. De plus, des traces d'oxyde de nickel ont été détectées. Les propriétés principales du catalyseur Ni-Al-KIT-6 sont détaillées dans le Tableau III.5.

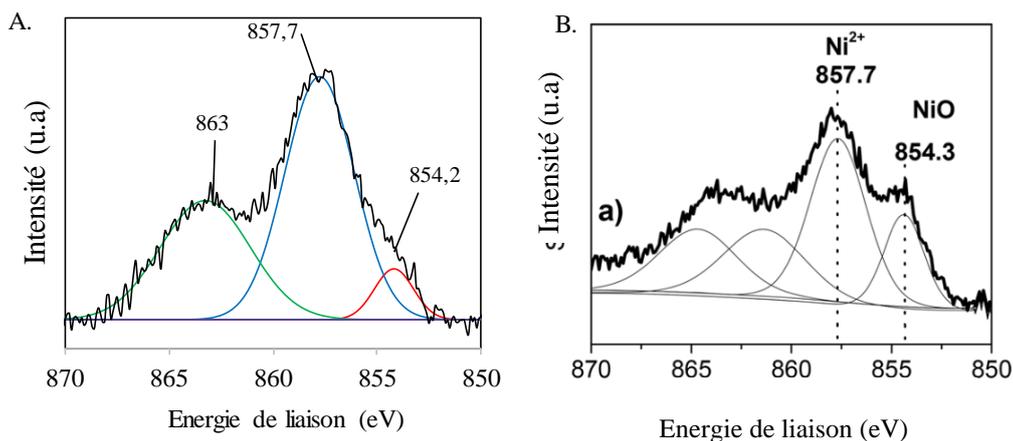


Figure III.20. (A) Spectre XPS à température ambiante de $Ni2p_{3/2}$ de l'échantillon Ni-Al-KIT-6 non calciné
(B) Spectre XPS $Ni2p_{3/2}$ de Ni-beta obtenu par Moussa et al.²⁸

Tableau III.5. Principales caractéristiques du catalyseur Ni-Al-KIT-6

	% mass Ni	Rapport Si/Al	a_0 (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$V_{p\text{micro}}$ (cm^3/g)	$V_{p\text{meso}}$ (cm^3/g)	t^a (nm)	Acidité (mmol/g)
Ni-Al-KIT-6	1,94	11	22,5	443	0,73	0,12	0,61	7,9	0,38

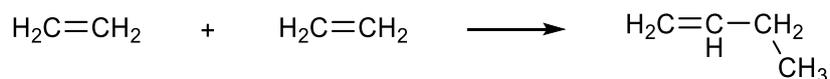
En résumé, nous avons préparé un catalyseur de dimérisation/isomérisation de type Ni-Al-KIT-6, avec une mésoporosité 3D ordonnée, avec des pores de taille uniforme d'environ 8 nm, qui possède des monosites de nickel ionique en état d'échange de type Ni^{2+} (~ 2% en masse) et H^+ qui seront les centres catalytiques pour respectivement les réactions de dimérisation et d'isomérisation.

III.3. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE DIMERISATION DE L'ETHYLENE ET D'ISOMERISATION DU 1-BUTENE

III.3.1. Etude thermodynamique de la dimérisation de l'éthylène

Une brève étude thermodynamique de la dimérisation de l'éthylène en 1-butène (Équation III.3) a été réalisée afin de déterminer les fractions à l'équilibre et les conditions dans lesquelles ces réactions sont favorisées. Ces études reposent sur un environnement en phase gaz des réactions.

Équation III.3. Equation de dimérisation de l'éthylène en 1-butène



Les valeurs d'enthalpie et d'entropie standards de dimérisation ont été calculées à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation des réactifs et des produits. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III.6.

Tableau III.6. Données thermodynamiques de formation d'éthylène et 1-butène et de la réaction de dimérisation

	$\Delta_f H(\text{kJ/mol})^a$	$\Delta_f S(\text{J}/(\text{mol.K}))^a$	$\Delta_d H(\text{kJ/mol})$	$\Delta_d S(\text{J}/(\text{mol.K}))$
Ethylène	52,51	219,2	-	-
1-Butène	-0,54	307,75	-	-
Dimérisation	-	-	-105,56	-130,65

^a données obtenues dans le *Perry's chemical engineer's Handbook Edition 1999* (valeurs données à 298 K)

Nous pouvons observer que la réaction de dimérisation est fortement exothermique. Nous remarquons également que l'entropie de la réaction est négative. Cette observation est cohérente étant donné que la dimérisation conduit à la diminution du nombre de molécules.

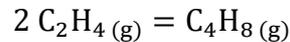
En se basant sur ces valeurs d'enthalpie et d'entropie, la constante d'équilibre a été calculée en fonction de la température grâce à l'Équation III.4 qui provient de l'expression de l'enthalpie libre de dimérisation $\Delta_d G$ à l'équilibre.

Équation III.4. Expression de la constante d'équilibre K en fonction de la température

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_d H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_d S^\circ}{R}$$

Les fractions molaires de l'éthylène et du butène sont ensuite calculées en fonction de la température en se basant pour la réaction de dimérisation en phase gazeuse (Équation III.5) sur l'expression de la constante d'équilibre K (Équation III.6)

Équation III.5. Equation de dimérisation de l'éthylène en phase gazeuse



Dans ce calcul, nous considérons que la loi de Dalton s'applique et que l'activité des réactifs et des produits correspond à leur pression partielle dans le milieu.

Équation III.6. Calcul des fractions molaires en fonction de K(T) avec ye la fraction molaire d'éthylène. P_{but} et P_{eth} sont respectivement les pressions partielles en butène et éthylène à l'équilibre

$$K(T) = \frac{P_{\text{but}}}{P_{\text{eth}}^2} = \frac{(1 - y_e)}{y_e^2 \cdot P/P^0}$$

La Figure III.21 représente les calculs des fractions molaires en fonction de la température (la constante d'équilibre variant avec la température). Le tracé de ce graphique se fait en considérant un mélange composé uniquement d'éthylène et de butène. De plus, la pression a été fixée à 0,1 MPa pour le tracé de ce graphique.

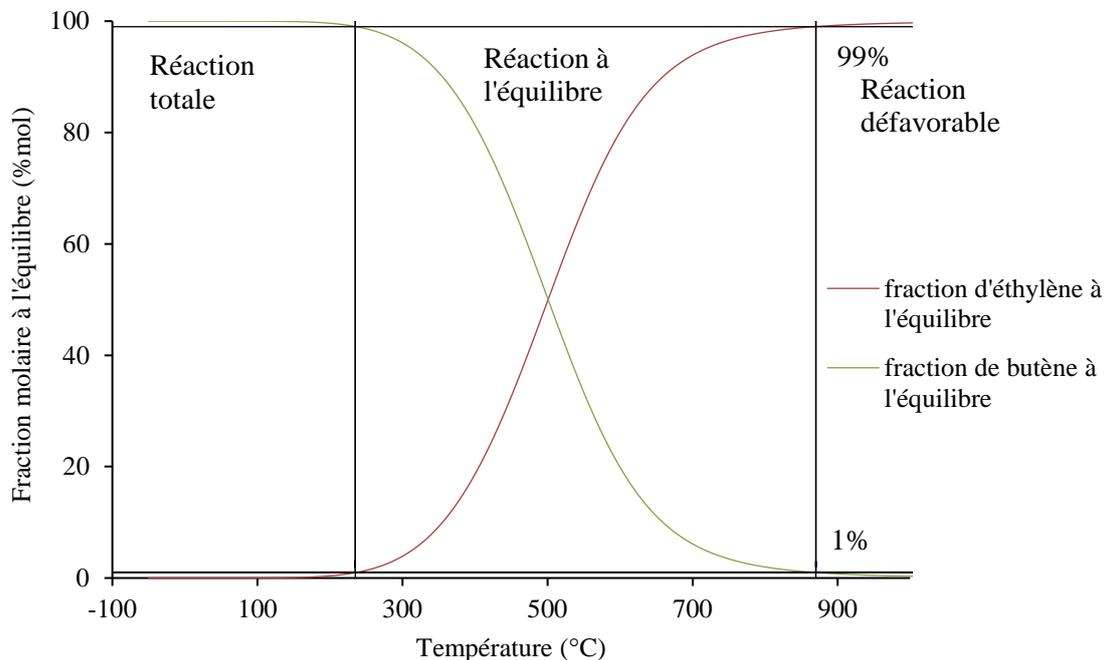


Figure III.21. Représentation des fractions molaires à l'équilibre en fonction de la température. La pression a été fixée à 0,1 MPa

L'analyse des fractions à l'équilibre nous permet de prédire le comportement de la dimérisation en fonction de la température. Nous considérons que la réaction est complète si la fraction en

éthylène à l'équilibre est inférieure à 1%. A l'inverse, la réaction est considérée comme défavorable si la fraction à l'équilibre de l'éthylène est supérieure à 99%. En se basant sur ces définitions, trois grands domaines de température peuvent être découverts. Dans le premier domaine, la fraction d'éthylène à l'équilibre est inférieure à 1% et la réaction est donc considérée comme totale. Ce domaine se situe de la température d'ébullition de l'éthylène sous pression atmosphérique (-103 °C, température limite du modèle), jusqu'à 235 °C. De 870 °C à des températures beaucoup plus élevées, la réaction est thermodynamiquement défavorable (la fraction d'éthylène à l'équilibre est supérieure à 99%). Dans le domaine intermédiaire, qui s'étend de 235 °C à 870 °C, la fraction en éthylène à l'équilibre varie avec la température de 1 à 99%. Dans ce domaine, la réaction de dimérisation est considérée comme possible et le rendement maximal théorique dépend fortement de la température.

D'après l'Équation III.6, la pression totale a une influence sur les fractions molaires des composés à l'équilibre. Cette influence a été étudiée en calculant les fractions molaires en butène à l'équilibre en fonction de la température à différentes pressions. La Figure III.22 illustre cette étude.

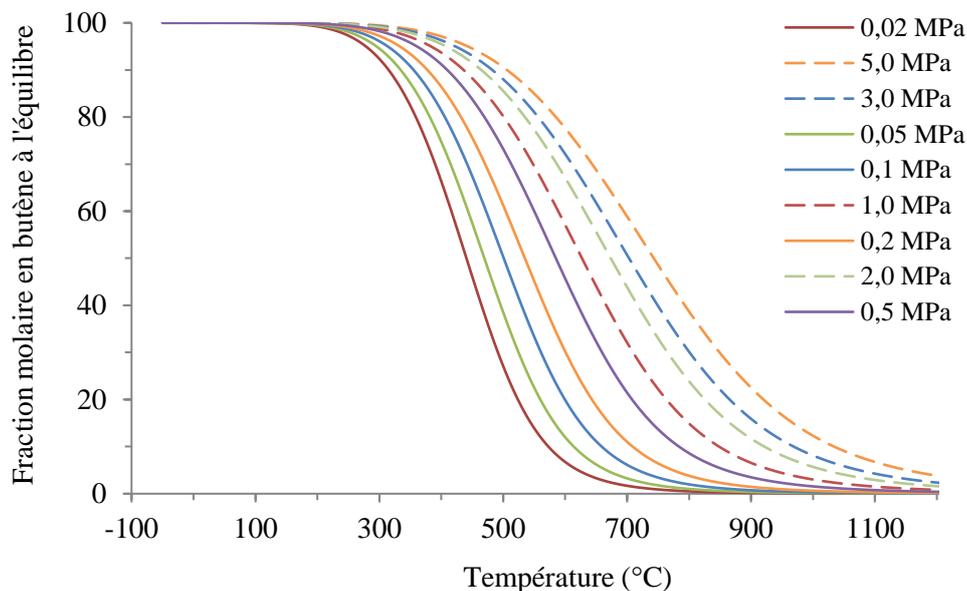


Figure III.22. Influence de la pression et de la température sur les fractions molaires en butène à l'équilibre.

L'analyse de la Figure III.22, nous indique que plus la pression augmente, plus le domaine d'équilibre et le domaine de réaction totale s'étendent vers les hautes températures. On observe aussi que l'augmentation de pression peut être une solution à une température donnée afin d'augmenter la fraction d'équilibre en butène et ainsi améliorer la conversion.

Nous déduisons que les meilleures conditions pour réaliser la réaction de dimérisation à des faibles températures est de privilégier une pression élevée pour être dans un domaine où la réaction est totale.

Enfin, il est important de s'interroger sur les limites du modèle obtenu dans cette étude. En effet, ce travail considère que l'éthylène et le 1-butène sont en phase gazeuse sur les plages de pressions et de températures étudiées. Les diagrammes de phases de l'éthylène et du 1-butène se retrouvent en Figure III.23 et Figure III.24. L'analyse du diagramme de phase de l'éthylène nous indique que celui-ci reste gazeux à pression atmosphérique sur toute la plage de température étudiée. Il reste par contre gazeux à toutes les pressions étudiées à partir de 8 °C (température de vaporisation de l'éthylène à 5,0 MPa). Pour le 1-butène, une analyse de son diagramme de phase nous indique que celui-ci est gazeux à pression atmosphérique à partir de -6 °C. De plus, à des pressions plus élevées, le butène est liquide à des températures plus hautes. Il n'est, par exemple, gazeux qu'à partir de 150 °C à 4,0 MPa et n'est jamais gazeux pour une pression de 5,0 MPa. Il faut donc prendre du recul sur les diagrammes obtenus aux basses températures et pour les hautes pressions du fait de la liquéfaction potentielle du 1-butène. La liquéfaction du 1-butène bouleverse l'équilibre thermodynamique de la dimérisation par création d'une nouvelle phase. De plus, le modèle n'est probablement pas fiable pour des températures très élevées ($T > 700$ °C) puisque des phénomènes de décomposition entrent en compte et détruisent les réactifs et les produits.

En conclusion, la réaction de dimérisation est favorisée à relativement basses températures (<245 °C) pour être dans le domaine où la réaction est totale (d'après la Figure III.21). De plus, de hautes pressions peuvent induire soit un déplacement du domaine de la réaction totale soit une liquéfaction du 1-butène, cette dernière conduisant à un déplacement d'équilibre et une conversion totale en réactif.

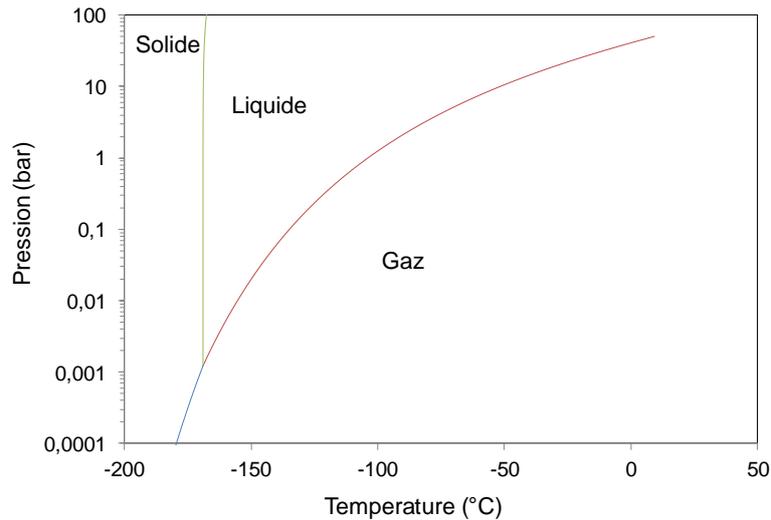


Figure III.23. Diagramme de phase de l'éthylène tracé à partir de données fournies par la Gas encyclopedia tenue par Air Liquide et le Perry's chemical engineer's Handbook Edition 1999

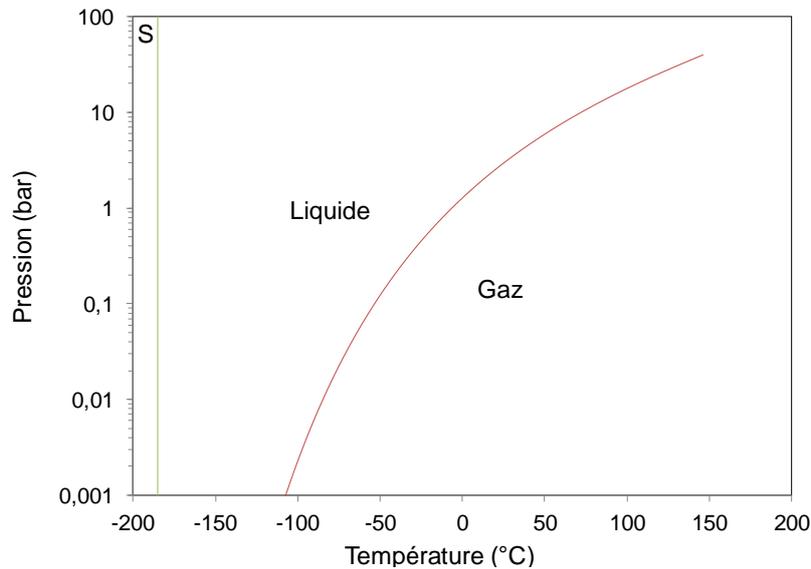


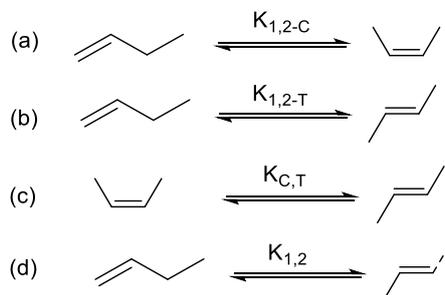
Figure III.24. Diagramme de phase du 1-butène tracé à partir de données fournies par la Gas encyclopedia tenue par Air Liquide et le Perry's chemical engineer's Handbook Edition 1999

III.3.2. Etude thermodynamique de l'isomérisation du 1-butène

Dans cette partie l'isomérisation du 1-butène en 2-butène a été étudiée afin de déterminer les proportions d'isomères à l'équilibre. Etant donné que le butène se liquéfie à environ $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique, cet équilibre ne sera pas étudié pour des températures inférieures à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour cela, trois réactions sont prises en compte (Équation III.7) (a) l'isomérisation du 1-butène (1-C4) en *cis*-2-butène (*cis*-2-C4), (b) l'isomérisation du 1-butène (1-C4) en *trans*-2-

butène (*trans*-2-C4) et (c) l'isomérisation du *cis*-2-butène en *trans*-2-butène. L'isobutène n'est pas pris en compte car il n'est pas observé dans les produits de réaction.

Équation III.7. Equilibres étudiés entre les isomères du butène



Les valeurs d'enthalpie et d'entropie standards de dimérisation ont été calculées à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie de formation des réactifs et produits. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III.6.

Tableau III.7. Données thermodynamiques de formation et d'isomérisation du 1-butène

	$\Delta_f H$ (kJ/mol) ^a	$\Delta_f S$ (J/(mol.K)) ^a	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (J/(mol.K))
1-butène	-0,54	307,75	-	-
<i>cis</i> -2-butène	-7,4	301,2	-	-
<i>trans</i> -2-butène	-11	296,5	-	-
isomérisation 1 → <i>cis</i>	-	-	-6,86	-6,55
isomérisation 1 → <i>trans</i>	-	-	-10,46	-11,25
Isomérisation <i>trans</i> → <i>cis</i>	-	-	3,6	4,7

^a données obtenues dans le *Perry's chemical engineer's Handbook Edition 1999 à 298 K*)

Nous avons tout d'abord calculé, les constantes d'équilibre $K_{1,2-C}$ et $K_{1,2-T}$ des réactions décrites dans l'Équation III.7, en fonction de la température selon la méthode décrite dans l'étude précédente sur la dimérisation de l'éthylène (Équation III.4). La constante d'équilibre $K_{1,2}$ de la réaction décrite en Équation III.7 est ensuite déterminée selon $K_{1,2-C}$ et $K_{1,2-T}$ d'après l'expression décrite dans l'Équation III.8.

Équation III.8. Calcul de la constante $K_{1,2}$ en fonction d'autres constantes d'équilibres $K_{1,2-cis}$ et $K_{1,2-trans}$, avec X_{1-C4} et X_{2-C4} les fractions respectives en 1-butène et 2-butène.

$$K_{1,2} = \frac{X_{2-C4}}{X_{1-C4}} = K_{1,2-cis} + K_{1,2-trans}$$

La Figure III.25 illustre les fractions à l'équilibre de 1-butène et de 2-butène en fonction de la température. Ces valeurs ont été obtenues à partir de la constante d'équilibre $K_{1,2}$.

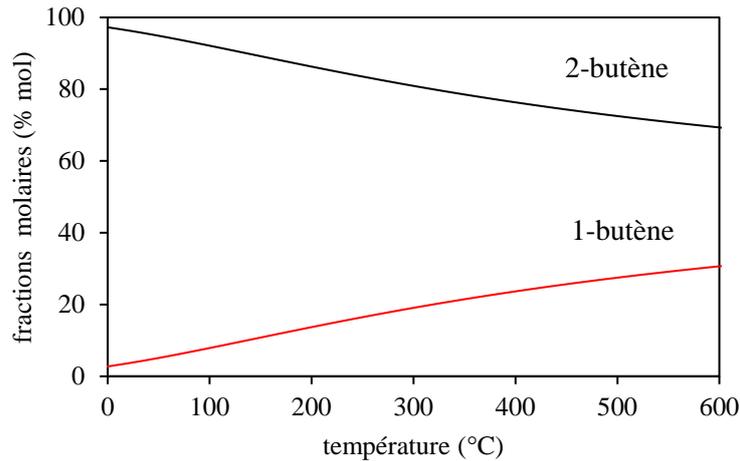


Figure III.25. Fractions molaires à l'équilibre du 1-butène et du 2-butène

Nous avons ensuite calculé la proportion de 2-butène *trans* et de *cis*. Pour cela, nous avons déterminé la constante d'équilibre de l'Équation III.7 (c) en fonction de la température en utilisant la même méthode (Équation III.4). Les fractions molaires à l'équilibre de *cis* et *trans* ont ensuite été calculées à partir de l'Équation III.9.

Équation III.9. Calcul des fractions molaires en fonction de $K_{(c)}(T)$ avec y_t , la fraction molaire de cis-butène. P_{trans} et P_{cis} respectivement les pressions partielles en *trans*-butène et *cis*-butène à l'équilibre

$$K_{(c)}(T) = \frac{P_{cis}}{P_{trans}} = \frac{(1 - y_t)}{y_t}$$

La Figure III.26 représente les fractions à l'équilibre de *cis*-2-butène et de *trans*-2-butène. Le tracé de ce graphique ne se fait que dans le cadre où le mélange n'est composé que de *cis*-butène et de *trans*-butène.

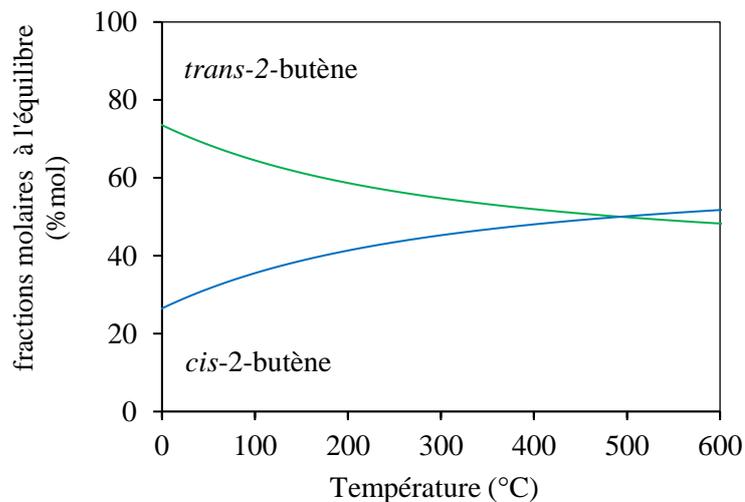


Figure III.26. Fractions molaires à l'équilibre du *cis*-2-butène et du *trans*-2-butène en fonction de la température.

Ainsi, la majorité des 2-butène est constituée de *trans*-butène. Cette proportion diminue quand la température augmente et s'inverse à partir de 500 °C.

En combinant l'équilibre *cis/trans* des 2-butène avec l'équilibre 1-butène/2-butène, nous obtenons les fractions des différents isomères étudiés en fonction de la température (Figure III.27). Les fractions molaires à différentes températures sont comparées aux résultats décrits dans une étude de Vogé et May³⁰ dans le Tableau III.87.

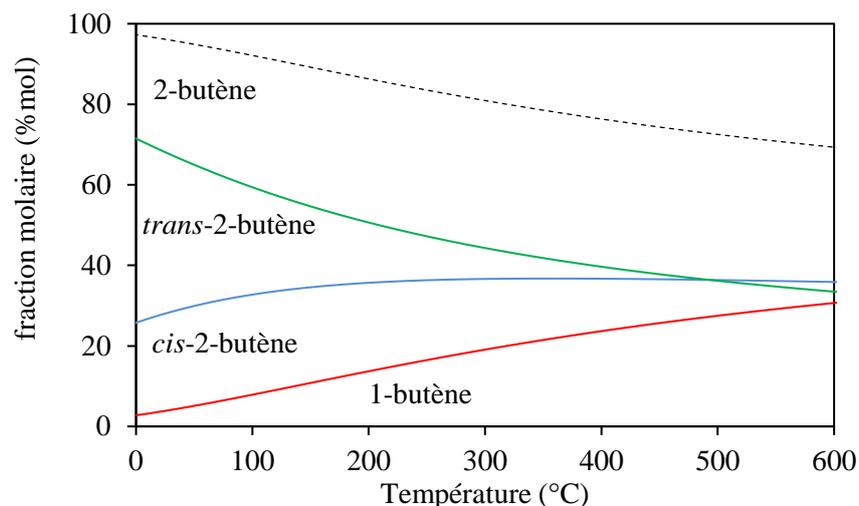


Figure III.27. Fractions molaires à l'équilibre des isomères du butène en fonction de la température.

Tableau III.8. Fractions en isomères de butènes obtenues à partir de notre modèle

T (°C)	Fraction molaire (notre modèle)			Fraction molaire (littérature) *		
	1-C4	<i>trans</i> -2-C4	<i>cis</i> -2-C4	1-C4	<i>trans</i> -2-C4	<i>cis</i> -2-C4
60	5,6	63,8	30,6	-	-	-
127	9,3	56,9	33,7	7,5	61,9	30,6
227	15,1	48,9	36,0	13,7	53,0	33,3
327	20,3	43,0	36,7	20,2	46,6	33,3
427	24,7	38,7	36,6	25,7	42,1	32,2
527	28,3	35,4	36,2	30,5	39,3	30,2
627	31,4	32,9	35,7	34,5	37,3	28,2

* Calculées à partir des équilibres déterminés par Vogé et May³⁰

Nous remarquons sur la Figure III.27, que l'isomérisation du 1-butène en 2-butène n'est pas totale sur le domaine de température analysé. Par contre, la proportion de 2-butène à l'équilibre est à 98% à 0 °C et diminue lorsque la température augmente jusqu'à atteindre 70% à 600 °C.

L'isomérisation est donc favorisée à basse température. La comparaison des fractions molaires données par notre modèle avec les résultats d'un modèle proposé par Voge et May, en se basant sur des observations expérimentales, permet de constater une convergence des fractions. Nous observons cependant une divergence des résultats dans la composition entre trans et cis butène, due à des différences dans la constante d'équilibre K_c (Équation III.9).

Les limites de ce modèle sont les mêmes que le modèle développé pour la dimérisation de l'éthylène. A des pressions élevées, le butène se liquéfie à des températures positives (par exemple $T_{eb}=150\text{ °C}$ à $P=4,0\text{ MPa}$). Il faut prendre du recul sur les diagrammes obtenus aux basses températures et pour les hautes pressions du fait de la liquéfaction potentielle des butènes.

En conclusion, l'isomérisation des butènes est une réaction équilibrée dont la proportion en 2-butène est favorisée à basses températures. Notre étude a permis de déterminer les fractions de chaque isomère en fonction de la température.

III.4. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DIMÉRISATION DE L'ÉTHYLENE PAR NI-AL-KIT-6

Cette étude porte sur la dimérisation de l'éthylène, qui correspond au couplage de deux molécules d'éthylène entre elles pour donner du 1-butène. Cette réaction peut être considérée comme étant la première étape de l'oligomérisation de l'éthylène pour former des hexènes, octènes, etc. Comme expliqué dans le chapitre I, les catalyseurs de nickel utilisés pour cette réaction sont également actifs pour l'oligomérisation.

Les conditions de réaction sont le levier permettant de favoriser essentiellement la dimérisation. Par contre, il n'est pas possible d'avoir 100% de butène. Des trimères (hexène) et tétramères (octène) se forment aussi en moindre quantité. De plus, le catalyseur utilisé dans l'étude (Ni-Al-KIT-6) possède à la fois des sites métalliques pour réaliser l'oligomérisation, et des sites acides qui sont actifs pour l'isomérisation des produits de réaction. Dans la fraction des butènes, nous n'avons donc pas uniquement du 1-butène étant donné qu'une fraction de celui-ci s'isomérisé à 2-butène. Les produits obtenus sont donc majoritairement les butènes (1-butène, *cis* 2-butène et *trans* 2-butène), une fraction plus faible d'hexènes et une fraction encore plus faible d'octènes. Dans nos conditions de réactions, il n'y a pas formation d'hydrocarbures saturés et d'oléfines à nombre impair d'atomes de carbone.

L'objectif de l'étude présentée dans les paragraphes qui suivent est de déterminer les conditions optimales de dimérisation de l'éthylène avec notre catalyseur Ni-Al-KIT-6.

III.4.1 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

Tout d'abord, afin de déterminer les conditions pour lesquelles le système est en régime cinétique, des mesures de diffusion externe et interne ont été réalisées. Les vérifications des limitations diffusionnelles sont effectuées à 60 °C et 3,0 MPa sous un flux d'éthylène pur.

Tout d'abord, des tests avec des catalyseurs à différentes granulométries et temps de contact constant ont été effectués afin de vérifier que la cinétique chimique n'est pas affectée par la diffusion interne. La Figure III.28 illustre les résultats obtenus pour ces différents tests.

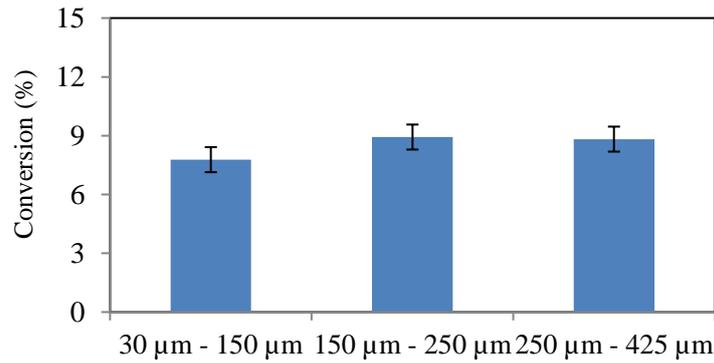


Figure III.28. Conversion de l'éthylène à différentes granulométries du catalyseur ($T=60^{\circ}\text{C}$, $P=3\text{ MPa}$, $\tau_c = 27,3\text{ s}$) Conditions opératoires : 60°C , $3,0\text{ MPa}$, 10 mg de catalyseur dilué dans 400 mg de quartz, 1 L/h d'éthylène, $\tau_c = 27,3\text{ s}$

Les faibles différences de conversion entre les plages de granulométries étudiées rentrent dans la barre d'erreur. Il n'y a donc pas de limitation diffusionnelle interne dans nos conditions. La granulométrie choisie pour la suite des études est entre $150\text{ }\mu\text{m}$ et $250\text{ }\mu\text{m}$ et ne pose donc aucun problème de limitation diffusionnelle interne.

Les limitations diffusionnelles externes ont également été évaluées dans les mêmes conditions de température, pression et sous flux d'éthylène pur. Plusieurs débits ont été testés tout en conservant le rapport $\frac{F}{m}$ constant (temps de contact constant). Les résultats obtenus sont illustrés en Figure III.29. On observe un plateau de conversion à partir $0,7\text{ L/h}$. Il n'y a donc pas de limitation par diffusion externe à partir d'un débit total de $0,7\text{ L/h}$.

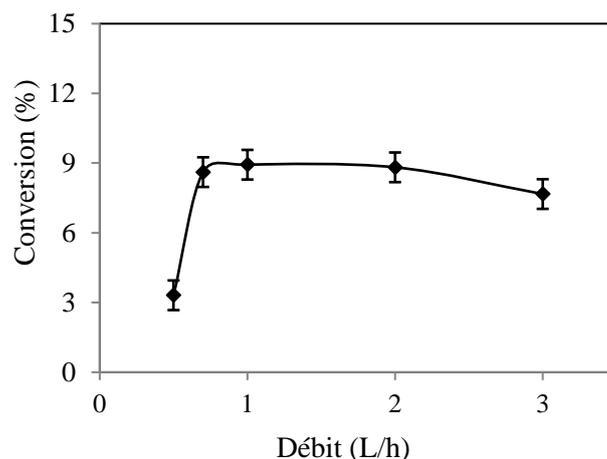


Figure III.29. Conversion de l'éthylène en fonction du débit à temps de contact constant. Conditions opératoires : 60°C , $3,0\text{ MPa}$, $0,26\text{ g/h} < F < 3,95\text{ g/h}$, $2\text{ mg} < m < 30\text{ mg}$, $\tau_c = 27,3\text{ s}$

En conclusion, nous avons étudié les limitations externes et internes afin de nous placer dans des conditions où l'on peut s'en affranchir et se placer en régime chimique. Par la suite, la granulométrie retenue est comprise entre 150 μm et 250 μm , tandis que le débit doit être supérieur à 0,7 L/h.

III.4.2. Influence de la pression partielle d'éthylène

La cinétique de dimérisation a été étudiée en fonction de la pression partielle de l'éthylène. En plus de mettre en évidence un effet de la pression partielle sur la sélectivité, cette étude permet aussi de mesurer l'ordre apparent de réaction. La variation de pression partielle s'est faite par dilution de l'éthylène dans de l'azote à température, pression et débit total constants. Les conditions opératoires utilisées sont: 60 °C, 3,0 MPa, 100 mg de catalyseur dilué dans 1,5 g de quartz (Sigma-Aldrich 50-70 mesh) (rapport 1:15), et un débit total de 6 L/h. La Figure III.30 compile les résultats de conversion au cours du temps de réaction de tous les tests à différentes pressions partielles d'éthylène.

Nous observons que quelle que soit la pression partielle d'éthylène, la conversion diminue en fonction du temps, notamment au début de la réaction. Les conversions semblent néanmoins se stabiliser sur un plateau à partir de 2 h. Les valeurs de conversion et de sélectivités sont donc collectées à partir de 2 h de réaction afin de se trouver sur un plateau (Tableau III.9).

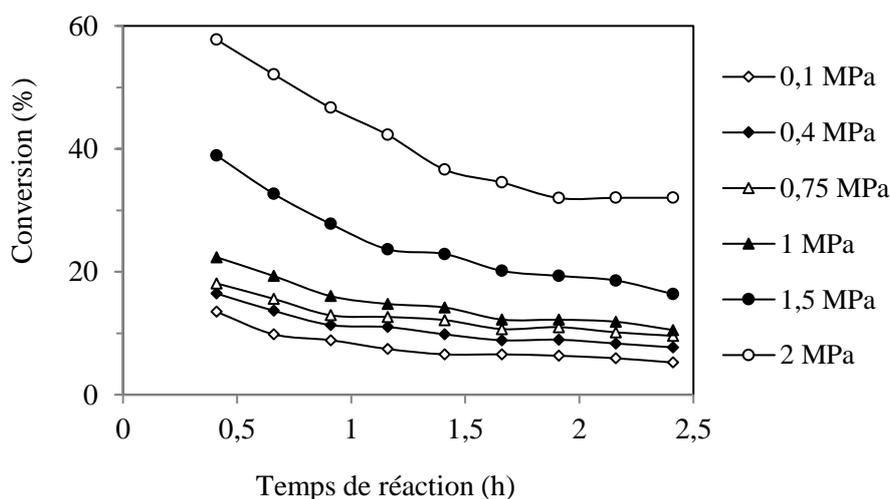


Figure III.30. Conversion de l'éthylène en fonction de sa pression partielle ($P_{\text{total}} = 3,0 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ °C}$, débit total = 6 L/h)

Tableau III.9. Sélectivités et proportion en 1-butène à différentes pressions partielles d'éthylènes à 2h de réaction ($P_{totale} = 3,0 \text{ MPa}$, $T = 60^\circ\text{C}$, débit total = 6 L/h)

P_e^a	Conv. b (%)	r^c ($\text{mmol}_{\text{C}_2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$)	Sélectivité produits (%)			Sélectivité C4 (%)		
			C4	C6	C8	1-C4	cis-2-C4	trans-2-C4
0,4	8,3	0,89	84,8	11,5	3,6	73,5	13,2	13,3
0,75	10,1	2,04	85,8	10,6	3,5	78,3	10,9	10,7
1,0	11,9	3,03	85,1	12,1	2,7	81,0	9,5	9,5
1,5	18,6	7,2	82,9	12,0	5,0	82,9	8,5	8,6
2	32,0	16	79,5	12,9	7,6	77,3	11,5	11,2

a Pression partielle de l'éthylène; b Conversion de l'éthylène; c Vitesse de consommation de l'éthylène

La vitesse de consommation de l'éthylène en fonction de la pression partielle d'éthylène est représentée en Figure III.31.

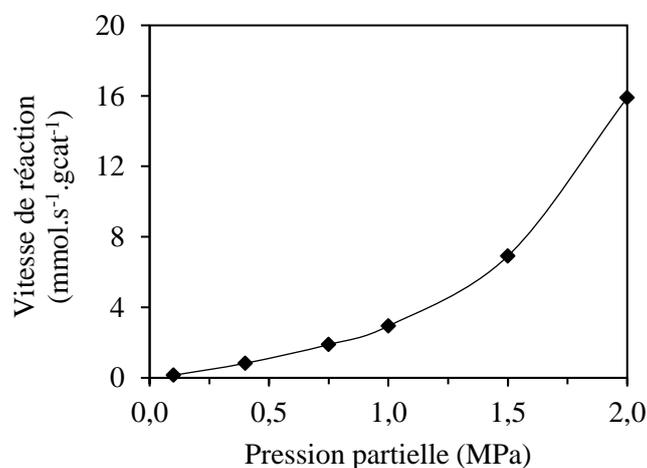


Figure III.31. Vitesse de consommation (r) de l'éthylène en fonction de sa pression partielle ($P_{totale} = 3,0 \text{ MPa}$, $T = 60^\circ\text{C}$, débit total = 6 L/h)

Aux faibles pressions partielles (0,1–1,0 MPa), pour conserver le régime chimique, la linéarisation de l'équation générale de la vitesse de réaction (Équation III.10), permet de déterminer l'ordre global de réaction α , celui-ci correspondant au coefficient directeur de la droite obtenue.

Équation III.10. Equation générale de la cinétique de dimérisation de l'éthylène en fonction de sa pression partielle

$$r = k \times P_{\text{C}_2}^\alpha$$

- r : vitesse de réaction
- k : coefficient de vitesse
- P_{C_2} : pression partielle d'éthylène
- α : ordre global de réaction

La linéarisation par le logarithme est donc appliquée à nos résultats (Figure III.32).

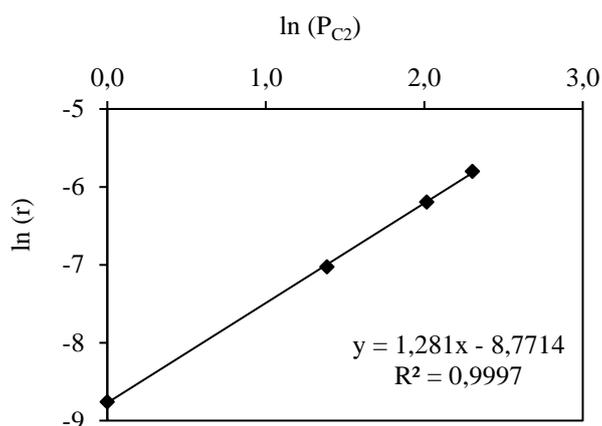


Figure III.32. Logarithme de la vitesse de réaction en fonction du logarithme de la pression partielle en éthylène à faible pression partielle (0,1-1,0 MPa)

Une droite dont le coefficient directeur vaut donc 1,28 (correspondant à l'ordre global de la dimérisation) est obtenue par transformation par logarithme de la courbe présentée en Figure III.31.

D'autres études cinétiques ont déterminé l'ordre cinétique de dimérisation de l'éthylène avec des catalyseurs à base de nickel supporté sur aluminosilicates. Ng et Creaser ont étudié la réaction de dimérisation de l'éthylène entre 50 °C et 70 °C et ont montré que celle-ci s'effectue selon un ordre 1.³¹ Zhang et Dalla Lana ont également déterminé que la réaction s'effectue selon une cinétique de premier ordre.³² Avec notre ordre global mesuré de 1,28 dans nos conditions, nous nous approchons des valeurs de la littérature.

D'après les études développées dans le chapitre bibliographique, le mécanisme de dimérisation peut être décomposé selon plusieurs étapes élémentaires.

L'analyse du Tableau III.9 nous indique qu'en augmentant la pression d'éthylène, la sélectivité en butène a tendance à diminuer au profit des hexènes et octènes. Deux causes sont possibles pour expliquer cette modification. Soit il s'agit d'un effet direct de la variation de la pression partielle sur la sélectivité, soit l'augmentation de la conversion (induite par une pression partielle plus élevée) implique des changements de sélectivité. Afin de discriminer les deux hypothèses, les résultats de sélectivités à isoconversion (mais à pressions partielles différentes) sont présentés dans le Tableau III.10. Ces résultats ont été obtenus à des temps de réaction différents pour les deux tests.

Tableau III.10. Sélectivités et proportion du 1-butène (par rapport au 2-butène) à isoconversion et à différentes pressions partielles d'éthylène

P ^a (MPa)	Conv. ^b (%)	t ^c (h)	Sélectivité produits (%)			Sélectivité C4 (%)		
			C4	C6	C8	1-C4	cis-2-C4	trans-2-C4
1,5	18,5	2,1	82,9	12,0	5,0	82,9	8,3	8,7
2	18,3	4,6	82,1	12,5	5,4	83	8,4	8,6

^a Pression partielle de l'éthylène; ^b Conversion de l'éthylène; ^c Temps de réaction

A isoconversion, les sélectivités ne semblent pas être affectées par la pression partielle d'éthylène. Par conséquent, les différences de sélectivité observées dans le Tableau III.9 semblent être dues aux différences de conversion.

Comme décrit précédemment, plus la conversion est élevée et plus la sélectivité en butènes baisse tandis que la sélectivité en hexènes et surtout en octènes augmentent. En effet, malgré l'augmentation de la conversion impliquant une plus grande quantité de butènes produits, ces butènes sont ensuite capables de réagir avec une molécule d'éthylène pour donner des hexènes ou de dimériser entre eux pour donner des octènes.³³

III.4.3. Influence de la température

L'influence de la température sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ni-Al-KIT-6 a été évaluée et sera présentée dans ce paragraphe. Cette étude permet également de mesurer l'énergie d'activation apparente de la réaction.

La variation de température est faite à pression partielle d'éthylène et débit total constants. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes : P_{totale} = 3,0 MPa, P_{C2} = 0,75 MPa, P_{N2} = 2,25 MPa, 100 mg de catalyseur dilué dans 1,5 g de quartz (ratio 1:15), et un débit total de 6 L/h. Les résultats de conversion au cours du temps de tous les tests à différentes températures sont reportés en Figure III.33.

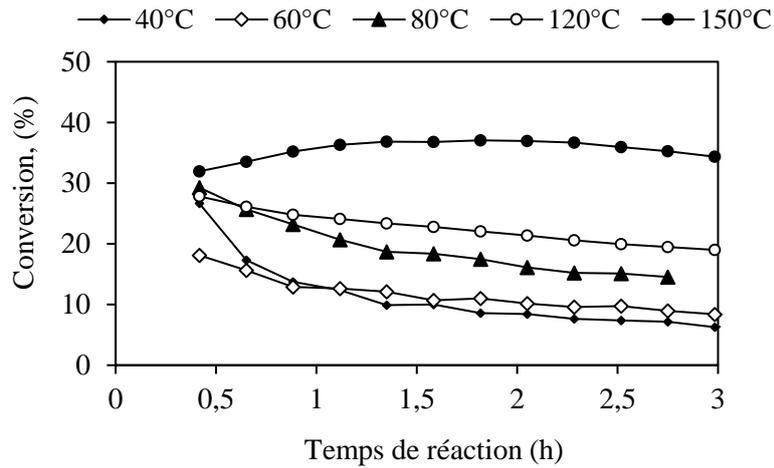


Figure III.33. Conversion de l'éthylène en fonction de la température ($P_{totale}=3,0$ MPa, $P_{C_2}=0,75$ MPa, débit total= 6 L/h)

Tout comme l'étude de la vitesse en fonction de la pression partielle, les conversions atteignent un plateau à partir de 2 h de réaction. Les résultats des différents tests sont donc collectés à 2,7 h de réaction. La vitesse de réaction en fonction de la température est représentée en Figure III.34. Nous pouvons ensuite déterminer l'énergie d'activation apparente grâce à la loi d'Arrhénius.

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Équation III.11. Loi d'Arrhénius

- k : le coefficient de vitesse
- A : le facteur pré-exponentiel
- E_a : l'énergie d'activation
- R : la constante des gaz parfaits et T la température

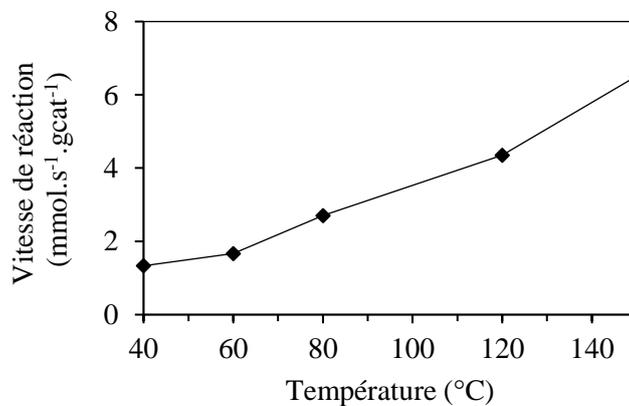


Figure III.34. Vitesse de réaction (r) en fonction de la température ($P_{totale}=3,0$ MPa, débit total= 6 L/h) conversion à 2,7 h de réaction

L'application du logarithme à cette équation permet de linéariser l'expression. Le tracé de la loi d'Arrhénius appliqué aux données expérimentales est représenté en Figure III.35. Le tracé de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ donne une droite dont le coefficient directeur vaut $-E_a/R$. L'énergie d'activation est alors isolée et calculée. Il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs de k car à pression d'éthylène constante, la vitesse de réaction est proportionnelle au coefficient k . Dans ces conditions, la pente reste proportionnelle à $-E_a/R$ et seul l'ordonnée à l'origine varie. Il est donc possible de calculer l'énergie d'activation directement avec les vitesses de réactions mesurées. Une énergie d'activation de 15,2 kJ/mol est déduite de la pente de la droite obtenue. De plus, nous remarquons sur la Figure III.35, qu'il n'y a pas de rupture de pente. Il n'y a donc pas de changement de régime de réaction sur la plage de température étudiée.

Des valeurs d'énergie d'activation comparables avec la valeur obtenue dans cette étude ont été rapportées dans des études précédentes. Ainsi, Seufitelli et Resende ont présenté les résultats d'une étude qu'ils ont menée sur l'oligomérisation de l'éthylène au congrès AICHE 2018 ³⁴. Cette équipe a travaillé avec un catalyseur à base de nickel déposé sur une zéolite β . Dans leurs conditions expérimentales, ils ont déterminé une énergie d'activation de 11 kJ/mol. Il y a une similarité entre le catalyseur testé par cette équipe et notre matériau (même sites actifs et support aluminosilicate). Les études respectives de Zhang et Dalla Lana ³² et de Volkov, Buluchevsky et Lavrenov ³⁵ menées avec du nickel déposé sur alumine ont donné une énergie d'activation apparente respectivement de 16,3 kJ/mol et entre 17 et 22 kJ/mol. Nos résultats sont donc cohérents par rapport aux autres résultats de littérature.

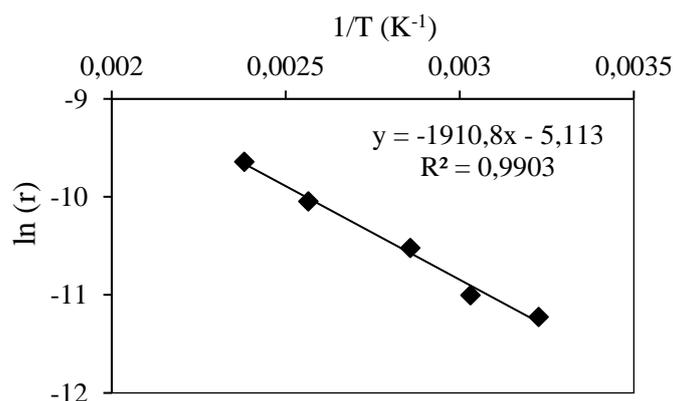


Figure III.35. Tracé de la loi d'Arrhenius sur les résultats expérimentaux présentés en Figure III.34.

Tableau III.11. Sélectivités et proportion en 1-butène en fonction de la température ($P_{totale} = 3,0$ MPa, débit total = 6 L/h) ; résultats à 2,7 h

T ^a (°C)	Conv. ^b (%)	r ^c (mmol.s ⁻¹ .gcat ⁻¹)	Sélectivité produits (%)			Sélectivité C4 (%)		
			C4	C6	C8	1-C4	cis-2-C4	trans-2-C4
40	7,4	1,4	85,6	11,5	2,9	85	7,2	7,8
60	9,7	1,98	85,9	10,7	3,3	78	10,9	11,1
80	15,1	2,7	83,0	13,9	3,0	69	15,2	15,7
120	20	4,3	81,6	14,1	4,2	37	28,4	34,6
150	36,7	6,5	81,6	15,3	3,0	17	35,7	47,3

^a Température de réaction; ^b Conversion de l'éthylène, ^c Vitesse de réaction

L'étude des sélectivités (présentées dans le Tableau III.11) montre que les sélectivités aux différents produits varient peu selon les différentes températures. Par contre, la proportion de 1-butène par rapport au 2-butène chute beaucoup à hautes températures, signe d'une isomérisation de plus en plus forte. Deux causes peuvent expliquer cette isomérisation plus importante. Soit l'augmentation de la conversion a conduit à une plus grande isomérisation, soit l'augmentation de la température est responsable du phénomène.

Le Tableau III.12 présente les sélectivités à deux températures différentes (80 °C et 120 °C) à isoconversion. Nous remarquons tout d'abord que les sélectivités de C4, C6 et C8 sont proches. Il n'y a donc pas d'influence de la température sur les sélectivités. Par contre, la proportion en 1-butène est plus faible à 120 °C qu'à 80 °C. La cinétique d'isomérisation est donc améliorée avec la température.

Tableau III.12. Comparaison des sélectivités à isoconversion

T ^a (°C)	Conv. ^b (%)	t ^c (h)	Sélectivité produits (%)			Sélectivité C4 (%)		
			C4	C6	C8	1-C4	cis-2-C4	trans-2-C4
80	17,4	1,8	83,1	13,2	3,6	67	16,1	16,9
120	17,9	4,1	82,7	13,5	3,7	36	31,6	32,4

^a Température de réaction; ^b Conversion en éthylène, ^c Temps de réaction

III.4.4. Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact sur la cinétique de réaction a également été étudiée. La variation du temps de contact est réalisée à température et pression partielle d'éthylène constantes. Les conditions opératoires choisies sont les suivantes: $P_{\text{totale}} = 3,0 \text{ MPa}$, $P_{\text{C}_2} = 0,75 \text{ MPa}$, $P_{\text{N}_2} = 2,25 \text{ MPa}$, et $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus montrent une augmentation linéaire de la conversion en éthylène par rapport au temps de contact (Figure III.36).

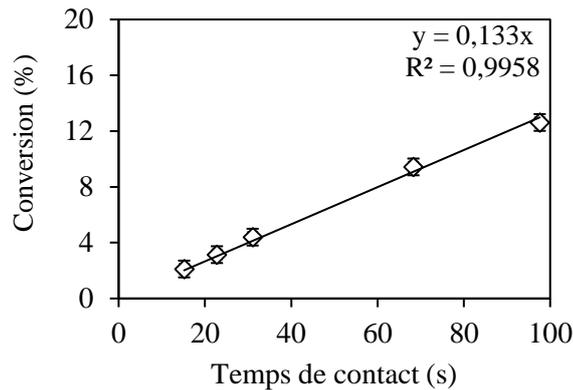


Figure III.36. Influence du temps de contact sur la conversion en éthylène ($P_{\text{totale}} = 3,0 \text{ MPa}$ et $P_{\text{C}_2} = 0,75 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

De plus, d'après la Figure III.37, la vitesse reste constante ($\approx 0,0012 \text{ mol/s/g}_{\text{cata}}$) aux différents temps de contacts. Le temps de contact n'a donc pas d'influence sur la vitesse de réaction. Étant donné que la vitesse de réaction est constante, l'augmentation de la conversion en éthylène est simplement liée à temps de séjour plus long.

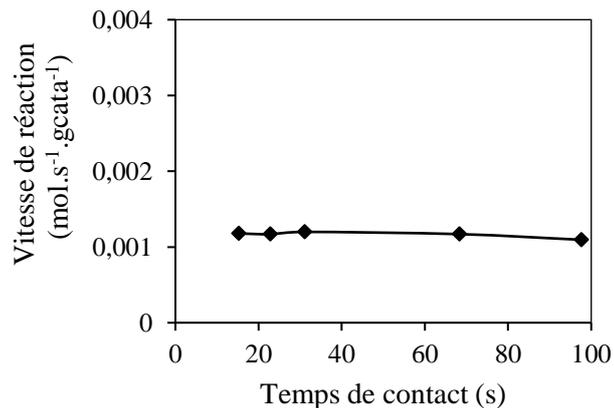


Figure III.37. Influence du temps de contact sur la vitesse de réaction ($P_{\text{totale}} = 3,0 \text{ MPa}$ et $P_{\text{C}_2} = 0,75 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)

La variation du temps de contact est donc un moyen d'étudier la réaction à plusieurs conversions sans pour autant modifier la vitesse de réaction.

Tableau III.13. Sélectivités et proportion en 1-butène en fonction de la conversion/temps de contact ($P_{totale} = 3,0 \text{ MPa}$ et $P_{C_2} = 0,75 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ °C}$)

τ_c^a (s)	Conv. ^b (%)	r^c (mmol.s ⁻¹ .gcat ⁻¹)	Sélectivité produits (%)			Sélectivité C4 (%)		
			C4	C6	C8	1-C4	cis-2-C4	trans-2-C4
98	12,6	1,2	86,2	12,5	1,2	68,9	15,6	15,4
68	9,4	1,2	86,1	12,2	1,6	72,0	13,6	14,4
31	4,4	1,2	87,9	9,8	2,4	80,1	10,1	9,8
15	2,3	1,2	88,4	9,8	1,8	93,0	3,5	3,5

^a Temps de contact, ^b Conversion de l'éthylène, ^c Vitesse de réaction

Le Tableau III.13 permet d'analyser les sélectivités en fonction de la conversion. Ainsi, la conversion en éthylène diminue passant de 12,6% à 2,3% lorsque le temps de contact passe de 98 s à 15 s dans nos conditions opératoires.

Nous constatons que la sélectivité en butènes augmente légèrement de 86% à 88% lorsque la conversion diminue de 12,6% à 2,3%. De plus, la proportion de 1-butène augmente de 69% à 93 % dans le même temps.

III.4.5. Distribution des produits

D'après la Figure III.38, nous constatons que la composition en produits suit une distribution d'Anderson-Schultz-Flory, caractéristique d'une oligomérisation linéaire. Ceci est illustré par la relation linéaire entre le logarithme des fractions massiques des produits en fonction de leurs nombre de carbone ^{36,37}. Une distribution de Schultz-Flory nous indique que dans nos conditions, il n'y a pas de réactions secondaires indésirables comme du craquage ou de la co-oligomérisation, catalysées par les sites acides. ³⁸⁻⁴¹

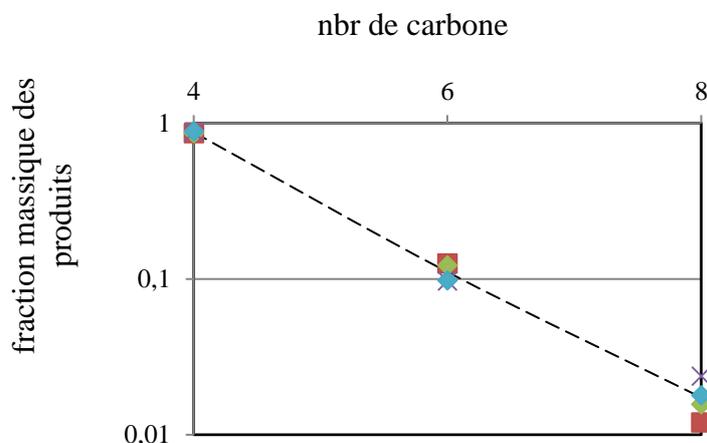


Figure III.38. Distribution des produits en fonction de leur nombre de carbone. Compilation des tests présentés dans le Tableau III.13. ($P_{totale} = 3,0 \text{ MPa}$ et $P_{C_2} = 0,75 \text{ MPa}$, $T = 60 \text{ °C}$)

La distribution de Schultz-Flory Anderson est régie par l'Équation III.12.

$$f_i = i(1 - \alpha)^2 \times \alpha^{i-1}$$

Équation III.12. Equation de distribution de Schulz Flory Anderson

- f_i ; fraction massique du produit i
- i ; nombre de carbone du produit i
- α ; constante de probabilité de croissance

Le coefficient α (compris entre 0 et 1) correspond à la probabilité que la chaîne grandisse d'une unité au lieu d'être désorbée du site actif. Plus ce chiffre est faible, et, plus la distribution des oligomères tend vers des masses molaires faibles. Dans notre cas, la dimérisation est favorisée lorsque α tend vers zéro.

En considérant que ce coefficient est constant quelle que soit la longueur la chaîne, la linéarisation de l'Équation III.12 par le logarithme nous permet d'isoler α par le tracé de $\ln(f_i/i)$ en fonction de $(i-1)$ (Équation III.13). α est alors déterminé grâce au coefficient directeur de la droite obtenue qui vaut $\ln(\alpha)$.

Équation III.13. Linéarisation de la distribution de Schultz Flory Anderson

$$\ln\left(\frac{f_i}{i}\right) = 2 \ln(1 - \alpha) + (i - 1) \ln(\alpha)$$

En appliquant ces équations aux fractions massiques relatives à nos résultats illustrés en Figure III.38, nous calculons une constante de probabilité de croissance α de 0,3. Cette valeur relativement faible ($\alpha < 0,5$) implique donc une grande proportion d'oligomères de faibles masses molaires.⁴² Le résultat obtenu est donc cohérent avec nos données expérimentales où les produits obtenus se limitent aux dimères, trimères et tétramères.

III.4.5. Conclusion de l'étude cinétique

La dimérisation de l'éthylène catalysée par Ni-Al-KIT-6 a été étudiée en fonction de différents paramètres. Nous avons montré que la pression partielle d'éthylène n'influence pas la sélectivité en produits de réaction. De plus, nous avons déterminé que l'ordre apparent de réaction avec notre catalyseur est de 1,28. Nous avons mis en évidence que la température a une influence sur l'isomérisation des butènes mais pas sur la sélectivité des produits de dimérisation. L'énergie d'activation apparente est de 15,2 kJ/mol dans le domaine de température étudié (40 °C-150 °C). De plus, il n'y a pas de rupture de pente sur le domaine étudié et il n'y a donc pas de changement de régime de réaction.

Etant donné que la vitesse de réaction ne varie pas selon le temps de contact, la variation du temps de contact est un moyen efficace pour étudier la réaction à plusieurs conversions sans pour autant, modifier la vitesse de réaction. La sélectivité des produits est fortement influencée par la conversion. Plus la conversion est faible et plus la sélectivité en butène augmente tandis que la proportion d'hexène et d'octène diminue.

La proportion d'oligomères suit une loi de distribution de Schulz-Flory. Dans nos conditions et avec notre catalyseur, le coefficient de probabilité de croissance α est de 0,3. Un coefficient inférieur à 0,5 implique la présence de petits oligomères. Cependant, cette valeur est relativement élevée pour de la dimérisation seule ($>0,1$).³⁷ Ceci est cohérent avec la formation d'hexènes et d'octènes comme produits primaires.

En résumé, la sélectivité des produits est principalement influencée par la conversion. Les conditions de réactions (pression, température, temps de contact) permettent de faire varier la conversion et indirectement les sélectivités.

Cette étude nous permet de mieux comprendre l'implication des paramètres principaux sur la dimérisation réalisée par notre catalyseur Ni-Al-KIT-6.

III.5. ETUDE MECANISTIQUE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE PAR NI-AL-KIT-6

Dans cette partie, en se basant sur nos résultats expérimentaux et sur la littérature un mécanisme de dimérisation de l'éthylène dans nos conditions de réaction sera proposé. La nature des sites ainsi que l'état d'oxydation du nickel seront tout d'abord brièvement discutés à partir d'éléments provenant d'études antérieures.

Nous analyserons ensuite les mécanismes déjà proposés dans la littérature. Une analyse de la composition des produits en fonction de la conversion obtenue, ainsi qu'une extrapolation de la distribution à conversion nulle seront présentées. Enfin, un mécanisme en adéquation avec la distribution observée sera proposé.

III.5.1. Nature du site de dimérisation de l'éthylène sur les aluminosilicates au nickel

Les aluminosilicates au nickel ont été fréquemment utilisés comme catalyseurs de dimérisation/isomérisation, et mis en œuvre de différentes manières (statique, flux, batch) et à différents paramètres de réaction. Les conclusions générales de ces études sont les suivantes : (i) la présence des espèces de nickel dans ces matériaux est indispensable pour une activité catalytique, notamment à basses températures ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$); (ii) les catalyseurs à base de NiO présentent une activité catalytique plus faible que par les matériaux poreux contenant des ions de Ni isolés; (iii) la distribution des produits dépend du rapport entre les sites nickel et les sites acides ainsi que des paramètres de réaction. Cependant, la nature précise du site Ni impliqué dans la réaction de dimérisation demeure encore sans réponse claire.

Dans une étude de dimérisation de l'éthylène sur Ni-MCM-41 réalisée par le groupe d'Iglesia, quatre types de sites de Ni sont proposés (Figure III.39).⁴³

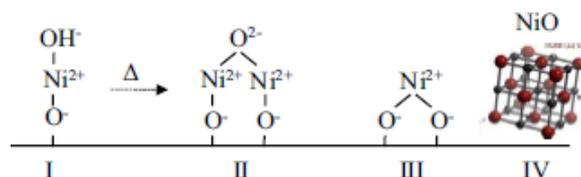


Figure III.39. Espèces de nickel présentes sur Ni-Al-MCM-41 : (I) site isolé Ni²⁺ hydroxylé, (II) dimère de Ni²⁺ formé après un traitement thermique de l'espèce I, (III) monomère Ni²⁺ échangé sur deux sites (IV) phase cristalline d'oxyde de nickel (selon Agirrezabal-Telleria et E. Iglesia)⁴³

Selon cette étude, les sites actifs sont constitués de $(\text{Ni-OH})^+$ greffés sur des sites d'échange dans Al-MCM-41 (site I, Figure III.39), comme l'indique la vitesse de dimérisation (par masse de catalyseur) qui augmente avec la teneur en Ni jusqu'à des taux d'échange à saturation. NiO est considérée comme une espèce complètement inactive.

Dans une autre étude, Moussa *et al.* considèrent que les ions de nickel les plus actifs en dimérisation sont ceux greffés sur les fonctions silanols de la surface.²⁸ Les liaisons entre le nickel et les atomes d'oxygène du support ont été précédemment mises en évidence par Gallezot et Imelik⁴⁴ et par le groupe de Pascale Massiani.⁴⁵ Ces derniers ont utilisé la méthode Dispersive-EXAFS *in situ* pour étudier l'évolution de l'environnement des ions Ni^{2+} dans les faujasites en fonction du degré de déshydratation. Initialement, dans la zéolithe hydratée, les ions de nickel sont entourés par six molécules d'eau, tout à fait similaire au composé $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après déshydratation, la position de l'ion Ni^{2+} dans les cages de la zéolithe change, et des liaisons de coordination se forment entre l'ion de nickel et les atomes d'oxygène du réseau zéolithique. La distance Ni-O est d'environ 2,10 Å et le nombre d'atomes d'oxygène en position de ligands peut être au maximum de 6.

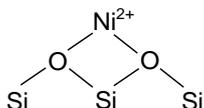


Figure III.40. Modèle de site de dimérisation proposé par Moussa *et al.*²⁸

III.5.2. Etat d'oxydation pour les ions de nickel actifs

Comme il a été montré dans la partie état de l'art, les deux formes Ni^+ et Ni^{2+} ont été mises en évidence sur les matériaux Ni-aluminosilicates déshydratés par traitement thermique entre 450 et 550 °C. Nous rappelons ici quelques résultats représentatifs.

Par des mesures *in-situ* par spectroscopie IR du CO adsorbé sur la zéolithe β échangée au nickel, Moussa *et al.*²⁸ et Joshi *et al.*⁴⁶ ont également mis en évidence la présence de sites isolés Ni^{2+} et proposent que ces espèces soient les centres actifs.

Lallemand *et al.* ont étudié par spectroscopie IR du CO adsorbé, l'influence du traitement thermique sur l'état d'oxydation du nickel sur Ni-Y et Ni-MCM-41.⁴⁷ Il a été établi que le traitement en atmosphère sèche conduit à la déshydratation de Ni^{2+} et/ou une possible réduction en Ni^+ .

De plus, ils ont observé que l'activité augmente fortement lorsque la température du traitement augmente de 200 °C à 550 °C. L'équipe a donc suggéré que le Ni⁺ et le Ni²⁺ déshydraté sont tous les deux actifs pour l'oligomérisation de l'éthylène.

Cependant, il est difficile de donner un avis précis sur l'état du nickel pendant la réaction de dimérisation/oligomérisation. Moussa *et al.* ont observé que durant la réaction de dimérisation des espèces Ni⁺ sont apparues, plus probablement après réduction des ions Ni²⁺ par l'éthylène.²⁸

Compte tenu de ces informations nous considérons que la structure la plus plausible pour les sites actifs dans nos catalyseurs consiste en un cation de nickel en position d'échange, à côté des atomes d'aluminium du réseau et également lié aux atomes d'oxygène du solide par des liaisons de coordination. Les atomes d'oxygène jouent donc le rôle des ligands. Etant donné que les états d'oxydation I et II du nickel ont été identifiées dans différentes études, nous pourrions utiliser la formule suivante pour décrire le site de dimérisation : Ni^{δ+}(O_s)_n, où δ = 1 ou 2 et O_s = oxygène de surface, n ≤ 6.

III.5.3. Mécanisme de dimérisation en présence des catalyseurs au nickel

Comme nous l'avons décrit en chapitre bibliographique, en catalyse homogène, la dimérisation de l'éthylène peut avoir lieu selon deux mécanismes: le mécanisme de Cossee-Arlman (avec hydrure) et avec intermédiaire métallacyclique (Figure III.41)^{48,49}.

Les complexes de nickel fonctionnent selon un mécanisme de Cossee-Arlman et nécessitent un co-catalyseur.⁵⁰⁻⁵³ Ce mécanisme se retrouve en catalyse hétérogène avec des catalyseurs de type MOF dopés au nickel.⁵⁴ Par contre, dans le cas des catalyseurs de type nickel sur support inorganique, qui ne nécessitent pas de co-catalyseur, les deux mécanismes ont été proposés.

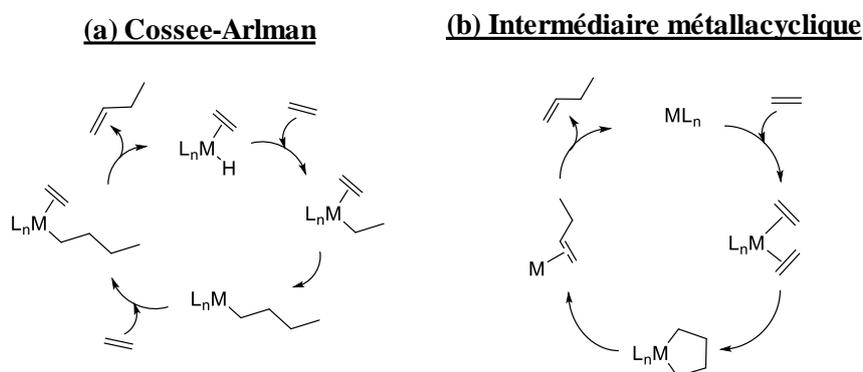


Figure III.41. Mécanismes de dimérisation de l'éthylène en catalyse homogène: (a) le mécanisme de Cossee-Arlman (avec un intermédiaire hydrure) et (b) le mécanisme avec intermédiaire métallacyclique.^{48,49}

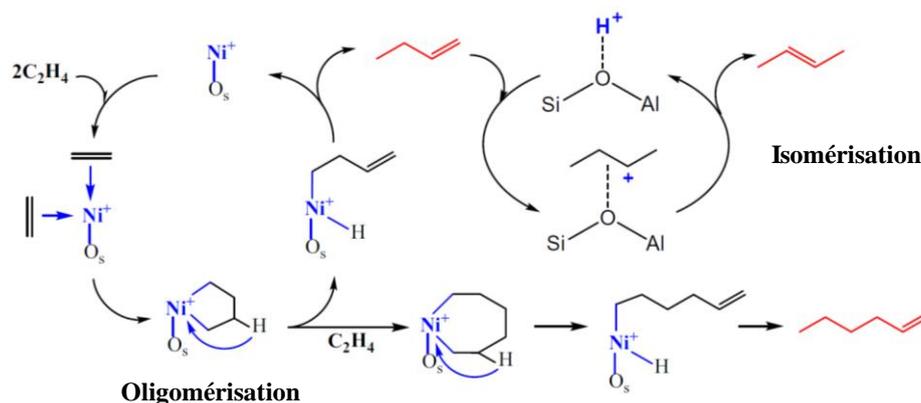


Figure III.42. Mécanisme proposé par Andrei et al. pour la dimérisation et l'oligomérisation de l'éthylène catalysés par Ni-Al-SBA-15. ¹

A priori, si aucun co-catalyseur n'est utilisé, alors aucune liaison métal-hydruure ou métal-alkyle n'est formée initialement. Dans une étude effectuée au laboratoire sur Ni-Al-SBA-15, Andrei *et al.* s'appuient sur leurs observations expérimentales et proposent que la dimérisation de l'éthylène s'effectue avec un intermédiaire de type métallacyclopentane.¹ La dimérisation se ferait au niveau des sites de nickel et le 1-butène, libéré par un transfert de β -hydruure, s'isomériserait sur les sites acides (Figure III.42).¹

D'autres équipes de recherche défendent le mécanisme de coordination-insertion (Cossee-Arlman), même en absence de co-catalyseur. Le Tableau III.14 compare les deux types de mécanismes sur divers critères.

Tableau III.14. Comparaison entre le mécanisme de coordination-insertion et le mécanisme de type métallacycle

	Coordination-insertion	Métallacycle
Site actif	$[\text{Ni}(\text{II})\text{-H}]^+$	$\text{Ni}^{\delta+}$
Co-catalyseur	Nécessaire dans la plupart des cas	Pas nécessaire
Etat d'oxydation du Ni	+2	$\delta, \delta+2$
Produits primaires	1-butène, <i>cis,trans</i> -2-butène	1-butène

Toch *et al.* ont étudié la cinétique de dimérisation en utilisant du nickel sur aluminosilicate amorphe et ont développé un modèle microcinétique. Ils proposent que la dimérisation s'effectue par un mécanisme de « degenerate polymerization »³⁷ proche de Cossee-Arlman. Toutefois, un mécanisme de type métallacycle n'est pas exclu par les auteurs.

Brogaard et Olsbye ont cherché à déterminer le mécanisme le plus probable par calcul de l'énergie d'activation des chemins réactionnels de Cossee-Arlman et du métallacycle pour une zéolithe SSZ-24 possédant des sites Ni²⁺, Ni⁺ et Ni⁰.⁵⁵ Le résultat de leur étude indique que le mécanisme de type Cossee-Arlman semble privilégié. Olsbye *et al.* ont ensuite étudié expérimentalement ce catalyseur. L'équipe a observé que les butènes linéaires, regroupant 1-butène et *cis/trans* 2-butène sont les produits primaires. La formation du 2-butène est expliqué par une isomérisation avant élimination, étape uniquement compatible dans un mécanisme de Cossee-Arlman.⁵⁶

Moussa *et al.* ont étudié la formation d'intermédiaires par FTIR lors de la mise en contact de l'éthylène et du Ni déposé sur zéolithe β.²⁸ L'équipe a détecté des intermédiaires, comme des espèces vinyliques, qui ne permettent pas de discriminer l'un ou l'autre des mécanismes (Figure III.43). En revanche, ils déclarent avoir observé des hydrures de nickel, intermédiaires caractéristiques d'un mécanisme de Cossee-Arlman. Selon cette équipe, les hydrures ne se forment pas durant le traitement thermique mais suite au premier contact entre l'éthylène et le catalyseur.

Dans cette partie, nous nous sommes basés sur les résultats de l'étude précédente afin de déterminer les produits primaires de dimérisation. Nous définissons les produits primaires comme les produits obtenus après réaction à une conversion proche de zéro. La nature et la proportion de ces produits primaires sont identifiées par extrapolation de la sélectivité du produit lorsque la conversion tend vers zéro.

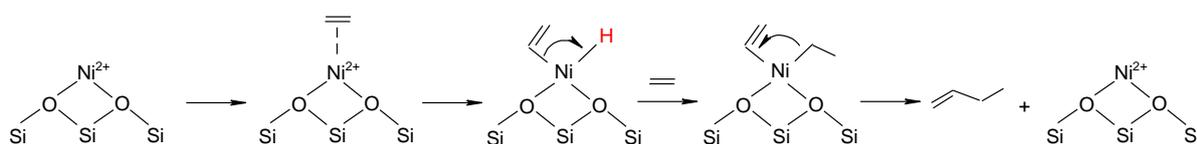


Figure III.43. Mécanisme de dimérisation proposé par Moussa *et al.*²⁸

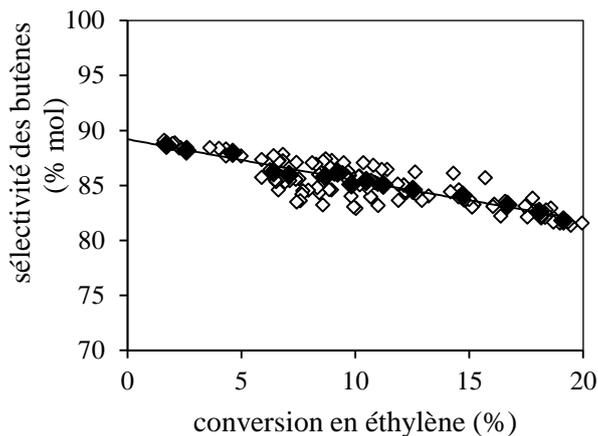


Figure III.44. Sélectivité molaire des butènes en fonction de la conversion. Les points blancs (\diamond) représentent les points expérimentaux collectés à différentes températures ($40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressions partielles d'éthylène ($0,4\text{ MPa} < P_{\text{éth}} < 2\text{ MPa}$ et $P_{\text{totale}} = 3,0\text{ MPa}$) et temps de contact ($15\text{ s} < \tau_c < 98\text{ s}$). Les points noirs (\blacklozenge) représentent les moyennes locales des points expérimentaux, l'extrapolation est réalisée à partir de ces derniers

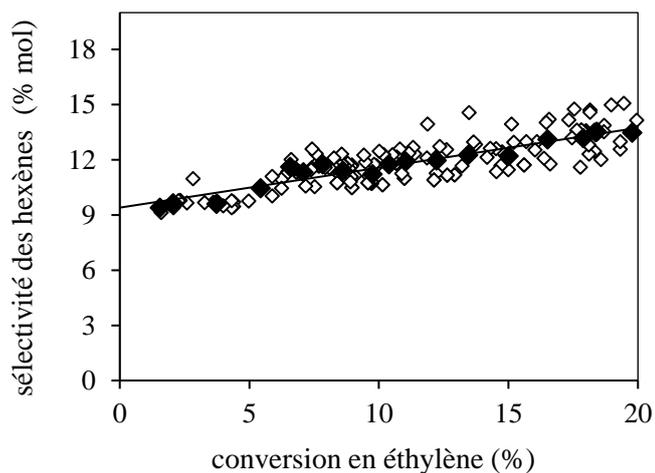


Figure III.45. Sélectivité molaire des hexènes en fonction de la conversion. Les points blancs (\diamond) représentent les points expérimentaux collectés à différentes températures ($40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressions partielles d'éthylène ($0,4\text{ MPa} < P_{\text{éth}} < 2\text{ MPa}$ et $P_{\text{totale}} = 3,0\text{ MPa}$) temps de contact ($15\text{ s} < \tau_c < 98\text{ s}$). Les points noirs (\blacklozenge) représentent les moyennes locales des points expérimentaux, l'extrapolation est réalisée à partir de ces derniers.

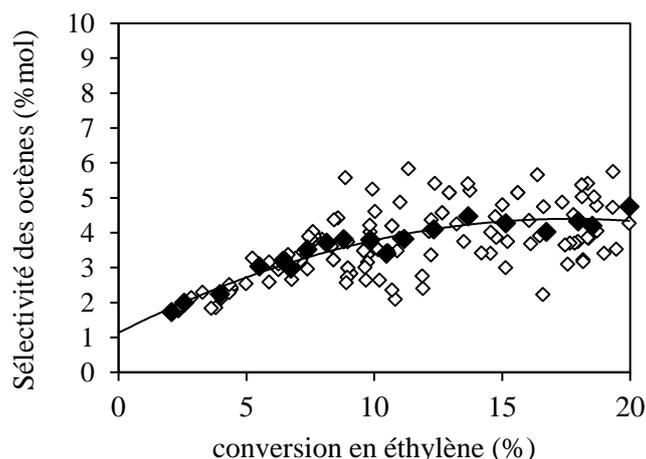


Figure III.46. Sélectivité molaire des octènes en fonction de la conversion. Les points blancs (\diamond) représentent les points expérimentaux collectés à différentes températures ($40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressions partielles d'éthylène ($0,4\text{ MPa} < P_{\text{éth}} < 2\text{ MPa}$ et $P_{\text{totale}} = 3,0\text{ MPa}$) et temps de contact ($15\text{ s} < \tau_c < 98\text{ s}$). Les points noirs (\blacklozenge) représentent les moyennes locales des points expérimentaux, l'extrapolation est réalisée à partir de ces points.

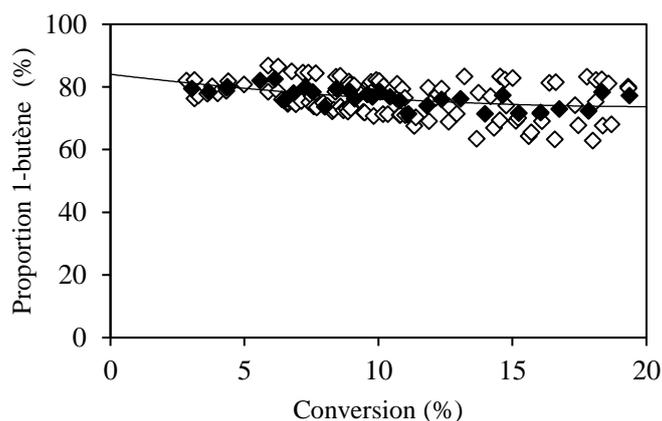


Figure III.47. Proportion du 1-butène dans la composition totale des butènes en fonction de la conversion d'éthylène. Les points blancs (\diamond) représentent les points expérimentaux collectés à différentes températures ($40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressions partielles d'éthylène ($0,4\text{ MPa} < P_{\text{éth}} < 2\text{ MPa}$ et $P_{\text{totale}} = 3,0\text{ MPa}$) et temps de contact ($15\text{ s} < \tau_c < 98\text{ s}$). Les points noirs (\blacklozenge) représentent les moyennes locales des points expérimentaux, l'extrapolation est réalisée à partir de ces points.

D'après les Figure III.44, Figure III.45 et Figure III.46 les valeurs de sélectivité lorsque la conversion est proche de zéro peuvent être extrapolées. A partir de ces figures, les sélectivités en butène, hexène et octènes à des conversions proches de zéro sont respectivement de 90%, 9% et 1%. Ces trois espèces sont donc des produits primaires, avec le butène qui est largement majoritaire. Nous avons ensuite analysé la proportion de 1-butène dans les isomères lorsque la conversion tend vers zéro (Figure III.47).

D'après la Figure III.47, nous constatons alors que les 1-butènes représentent 85% de la fraction des butènes initialement produits, 15% du butène formé initialement est donc du 2-butène.

L'identification des produits primaires par cette méthode d'extrapolation est également présente dans l'étude de Agirrezabal-Telleria et Iglesia sur la dimérisation de l'éthylène au contact de Ni-Al-MCM-41.⁴³ Les auteurs ont mis en évidence, qu'à -30 °C, seul le butène est un produit primaire. Les conditions de réaction sont cependant bien différentes entre notre étude et ces résultats publiés : en effet, nous avons mis en œuvre la réaction à une température comprise entre 40 °C et 120 °C contre -30 °C de cette étude. Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence que l'isomérisation est favorisée avec l'augmentation de la température. La température basse de l'étude de Agirrezabal-Telleria et Iglesia expliquerait la présence exclusive de 1-butène. Dans notre cas, le 2-butène observé à conversion très faible est donc probablement formé par isomérisation d'une partie du 1-butène. De plus, Agirrezabal-Telleria et Iglesia ont constaté que le rapport C6/C4 tend vers zéro lorsque la conversion est nulle. Selon les auteurs, ceci suggère que la formation d'hexène s'effectue par étapes successives et une réadsorption du produit de dimérisation sur le site actif. Il est donc possible que dans nos conditions, la réadsorption de produit est observée même à des conversions très faibles, expliquant la formation d'hexène et d'octène comme produits primaires.

Enfin, nous avons étudié la distribution des isomères des hexènes. Différents isomères sont détectés sur les chromatogrammes (Figure III.48) : le 1-hexène, le 2-hexène, le 3-méthylpentène et le 3-méthyl-2 pentène.

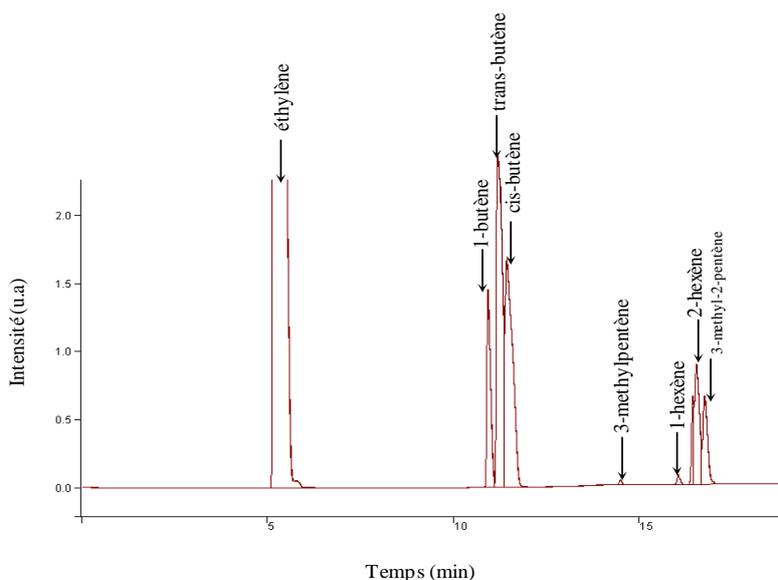


Figure III.48. Attribution des pics d'analyse de chromatographie gazeuse d'une oligomérisation de l'éthylène typique

Nous concentrerons notre étude sur les trois isomères qui constituent le massif des hexènes : le 1-hexène, le 2-hexène et le 3-méthyl-2 pentène. En effet, le 3-méthylpentène n'est pas toujours observé et se retrouve tout le temps dans des proportions très faibles.

La proportion entre les trois isomères est étudiée en fonction de la conversion et illustrée en Figure III.49.

Nous observons une stagnation du 1-hexène avec la conversion tandis que le 2-hexène augmente et le 3-méthyl-2 pentène diminue lorsque la conversion tend vers zéro. L'extrapolation nous permet de déterminer les proportions à conversion infinitésimale. Dans ces conditions, les proportions primaires d'isomères sont respectivement 80%, 16,5% et 3,5% pour le 2-hexène, le 3-méthyl-2 pentène et le 1-hexène. On retrouve donc chacun de ces isomères à très basses conversions. La relative faible proportion de 1-hexène est liée à l'isomérisation de celui-ci en 2-hexène. Précédemment, il a été montré que l'isomérisation du 1-hexène en 2-hexène au contact de MCM-41, à une température similaire à notre gamme (70 °C) est très rapide.⁵⁷ La présence d'hexène branché est également liée à la réadsorption des produits. En effet, Andrei *et al.* proposent que ces hexènes sont obtenus par un mécanisme impliquant la réadsorption de butène sur le site actif (Figure III.50).¹

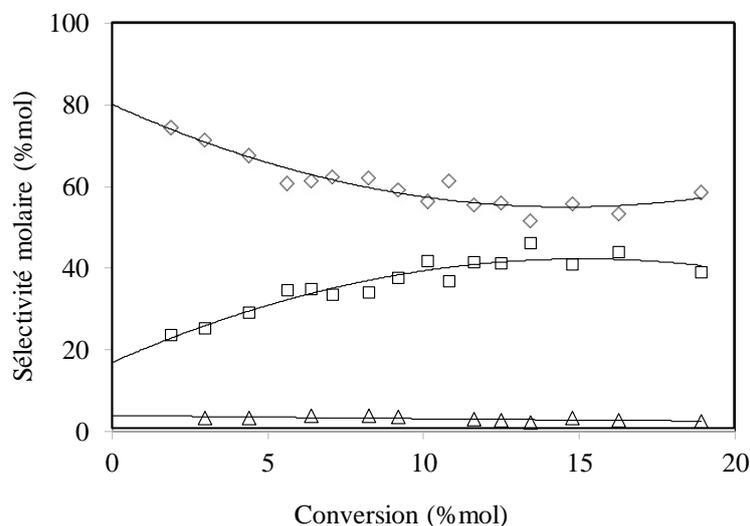


Figure III.49. Proportion des isomères de l'hexène ((◇)2-hexène (□) 3-méthyl-2-pentène (Δ)1-hexène) en fonction de la conversion. Les points expérimentaux collectés sont les moyennes locales des résultats collectés à différentes températures ($40\text{ °C} < T < 80\text{ °C}$), pressions partielles d'éthylène ($0,4\text{ MPa} < P_{\text{éth}} < 2\text{ MPa}$ et $P_{\text{totale}} = 3,0\text{ MPa}$) et temps de contact ($15\text{ s} < \tau_c < 98\text{ s}$).

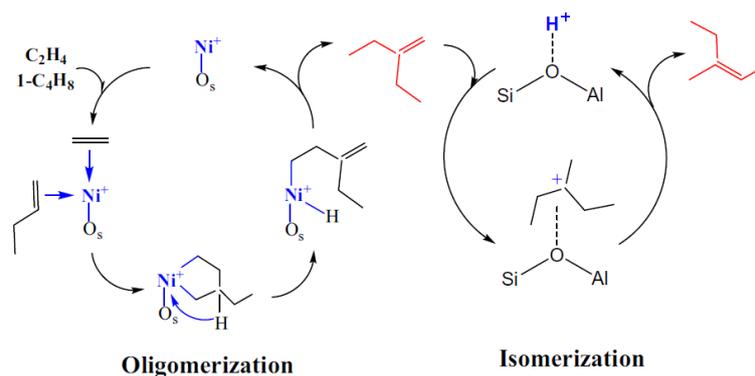


Figure III.50. Mécanisme de formation d'hexène branché proposé par Andrei et al.¹

Tableau III.15. Produits identifiés et sélectivité molaire de chacun de ces produits lorsque la conversion tend vers zéro

	Butènes		Hexènes			Octènes	
	1-C4	2-C4	3-méthyl-pentène	1-C6	2-C6		3-méthyl-2 pentène
Sélectivité molaire (%)	76,5	13,5	Traces (>0,01%)	0,31	7,2	1,49	1

Le Tableau III.15 répertorie les différents produits identifiés lorsque la conversion tend vers zéro ainsi que leur proportion. Une grande variété de produits est observée, comme par exemple plusieurs isomères de butène et d'hexène. La présence de 2-butène et de 2-hexène est le signe d'une isomérisation rapide même à basse conversion du fait des conditions opératoires, notamment la température.

De plus, la présence d'hexènes branchés est un signe d'une réadsorption des produits sur un site actif suivi d'un couplage avec une molécule d'éthylène. Enfin, la distribution des produits suivant une loi de Schulz-Flory, nous pouvons affirmer que la co-oligomérisation des produits ne prend pas place dans nos conditions d'étude.³⁸⁻⁴¹

Les études les plus récentes sur le mécanisme de dimérisation du nickel semblent converger vers un mécanisme proche de Cossee-Arlman. De plus, le couplage des éthylènes dans un mécanisme métallacycle nécessite l'oxydation δ du métal à un état d'oxydation $\delta + 2$. Dans le cas du nickel, cela signifie un centre actif à un état d'oxydation +3 ou +4. Or, à l'heure actuelle, les études de caractérisation *in situ* en contact d'éthylène, n'ont pas identifié de centre métallique à ces degrés élevés d'oxydation.^{28,46}

Il semble donc raisonnable de suggérer que la dimérisation de l'éthylène avec notre catalyseur suit un mécanisme de coordination insertion proche de Cossee-Arlman. Le mécanisme que nous proposons pour la première étape de réaction (formation du 1-butène) est illustré en Figure III.51.

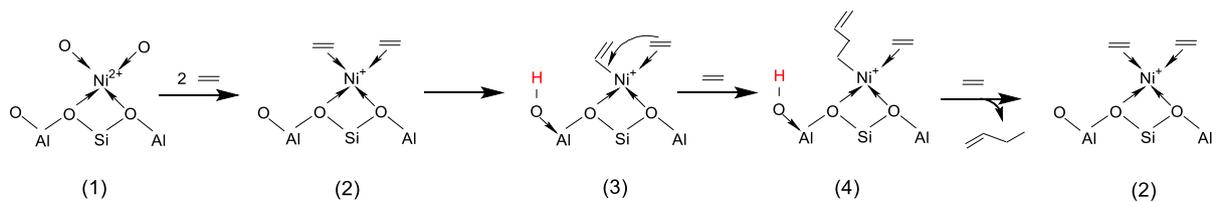


Figure III.51. Mécanisme proposé pour la dimérisation de l'éthylène par Ni-Al-KIT-6

Initialement, (1) le nickel est lié par complexation à des oxygènes de la surface du support. La première étape du mécanisme est la complexation de molécules d'éthylène sur le nickel (2). Cette étape explique l'activité uniquement sous pression élevée de ces catalyseurs hétérogènes. L'application de pression permet de déplacer l'équilibre vers la complexation de l'éthylène. L'étape suivante est la formation d'un intermédiaire métal-vinyle (3) par couplage oxydant d'une molécule d'éthylène et transfert d'un proton. Ensuite, l'insertion d'éthylène coordonné dans la liaison métal-alkyle mène à la formation du 1-butène (4). L'élimination du produit et la coordination de nouvelles molécules d'éthylène permettent de revenir à l'étape initiale. Nous obtenons donc un cycle catalytique de dimérisation de l'éthylène.

Dans la Figure III.52, nous proposons le schéma des réactions qui peut expliquer la formation des autres produits primaires. L'espèce de départ (en haut) est une formule simplifiée de la structure (3) dans la Figure III.51.

Ce mécanisme prend en compte la réadsorption des butènes produits afin de former les différents hexènes observés. La variété des hexènes produits est lié à l'orientation de ces espèces lors du couplage oxydant sur le nickel pour donner l'intermédiaire nickel-alkyle. L'isomérisation des doubles liaisons a lieu sur les sites acides des surfaces, ce qui implique la formation des carbocations, selon la Figure III.42

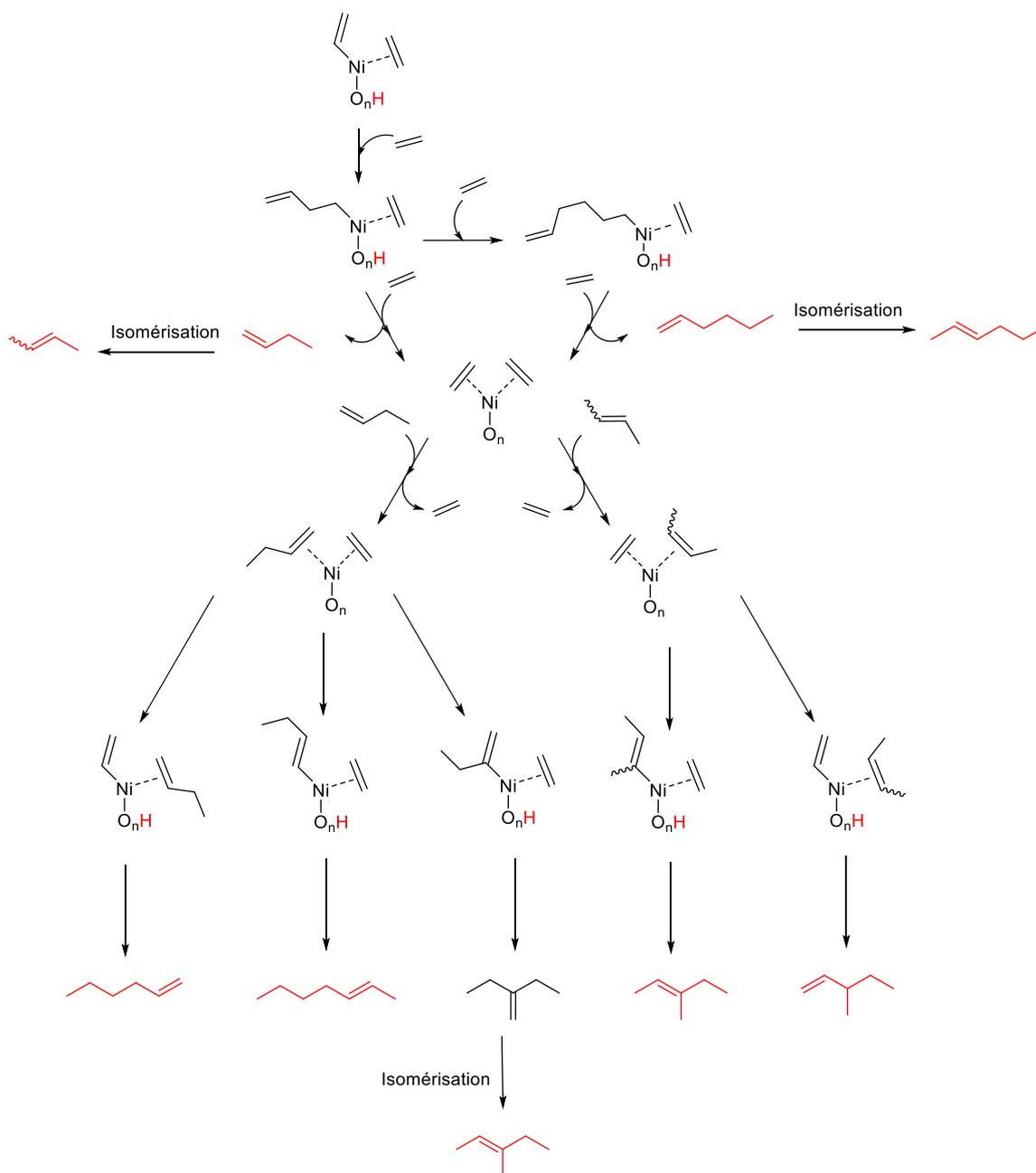


Figure III.52. Mécanisme proposé pour la formation des différentes molécules observées à faibles conversions sur Ni-Al-KIT-6

III.5.4. Conclusion de l'étude mécanistique

Dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur la littérature afin de mieux comprendre la nature des sites actifs ainsi que l'état d'oxydation du nickel. L'oxyde de nickel est considéré comme une espèce inactive et les sites de nickel sont identifiés en position d'échange avec deux aluminiums du réseau. De plus, le nickel est également capable de créer des liaisons de coordination avec des oxygènes du support.

Les études récentes sur l'état d'oxydation du nickel, ont mis en évidence la présence de Ni^+ et Ni^{2+} . Même si la réduction de Ni^{2+} en Ni^+ est observé, il ne fait pas consensus que Ni^+ soit le seul site actif. Nous avons donc défini les sites actifs *via* la formule $Ni^{\delta+}(O_s)_n$, où $\delta = 1$ ou 2 et $O_s =$ oxygène de surface, $n \leq 6$.

Nous nous sommes ensuite intéressés au mécanisme décrit dans la littérature avec ce type de catalyseurs à base de nickel. D'après les études les plus récentes, le mécanisme de type Cossee-Arlman semble plus probable qu'un mécanisme métallacycle.

Ensuite, en se basant sur des expériences à faibles conversions, nous avons extrapolé la sélectivité des produits à conversion nulle afin de déterminer les produits primaires. Le 1-butène et le 2-butène représentent 90% des produits primaires suivis de 9% par les différents isomères d'hexènes et de 1% d'octène. Une étude de Agirrezabal-Telleria et Iglesia sur la dimérisation de l'éthylène, à faibles températures,⁴³ indique que le produit primaire principal est le 1-butène mais aussi que de la réadsorption de produits sur les sites actifs est possible dans nos conditions de réaction.

A partir de ces différentes informations, nous avons proposé un mécanisme proche de Cossee-Arlman qui explique la formation des différents produits observés à faible conversion. Le mécanisme commence par la complexation d'éthylène par le nickel suivi de la formation d'un intermédiaire métal-alkyle par couplage oxydant. L'insertion d'une molécule d'éthylène dans la liaison métal-alkyle conduit à la formation du produit. La désorption réductrice du produit et la complexation de deux nouvelles molécules d'éthylène permettent de régénérer l'espèce initiale.

La réadsorption des produits formés sur d'autres sites actifs, ainsi que l'isomérisation au contact des sites acides, conduisent à la grande variété d'hexènes observée initialement.

III.6. ETUDE LONGUE DUREE DE LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE PAR NI-AL-KIT-6

La dimérisation de l'éthylène catalysée par Ni-Al-KIT-6 sera réalisée à une conversion modérée et sur une longue durée afin d'étudier le comportement de notre catalyseur en conditions favorables au couplage dimérisation-métathèse. En effet, dans notre procédé, il ne faut pas que la conversion soit trop importante car il est nécessaire de conserver suffisamment d'éthylène pour réaliser l'étape de métathèse. La conversion doit donc être inférieure à 50%. Dans la partie précédente, nous avons montré que la température, la pression et le temps de contact n'ont pas d'influence directe sur la sélectivité des produits.

Comme il a été développé dans le paragraphe de métathèse du chapitre bibliographique, les catalyseurs à base de rhénium sont actifs à basses températures (40 °C – 120 °C). Nous avons donc étudié la dimérisation de l'éthylène à 60 °C puisque nous envisageons d'étudier le rhénium pour notre procédé de dimérisation-métathèse de l'éthylène.

Les conditions opératoires choisies pour les tests de longue durée sont les suivantes: 60 °C, 3,0 MPa, 250 mg de catalyseur dilué dans 3 g de quartz (Sigma-Aldrich 50-70 mesh) (rapport 1:15), et un débit d'éthylène de 2 L/h dilué dans un flux d'azote (débit total de 4 L/h). La conversion et les sélectivités mesurées en fonction du temps sont présentées en Figure III.53.

Nous observons tout d'abord une baisse de la conversion jusqu'à un plateau de la conversion en éthylène à environ 20%. Sur la durée du test, la sélectivité en butène, hexène et octène varie respectivement de 75% à 70%, reste stable à 20% et augmente de 5% à 10%.

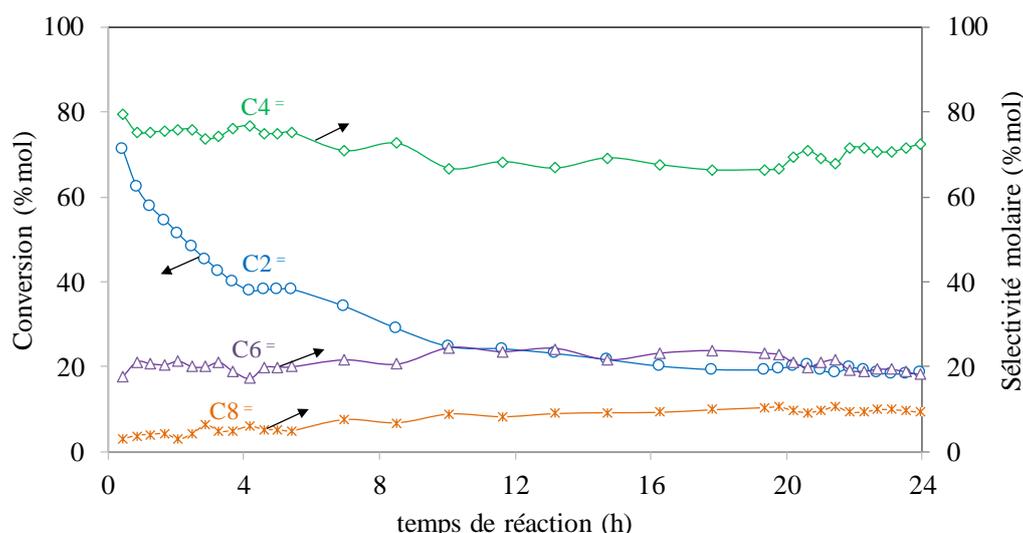


Figure III.53. Conversion de l'éthylène et sélectivité des produits en dimérisation de l'éthylène par Ni-Al-KIT-6. (T=60 °C P_{totale}=3,0 MPa, P_{C2}=1,5 MPa, débit total= 4 L/h, m_{cata}=250 mg)

Le « turn over frequency », TOF, rapporté aux sites de Ni, diminue de 812 à 217 h⁻¹ et l'activité de notre catalyseur varie entre 7,51 g_{produit}.g_{cata}⁻¹.h⁻¹ et 2,0 g_{produit}.g_{cata}⁻¹.h⁻¹. La chute de la conversion est due à une désactivation du catalyseur au cours du temps. Plusieurs études ont mis en évidence que la désactivation des catalyseurs de type nickel supporté est principalement due au blocage de l'accès aux sites par des espèces carbonées de hautes masses molaires.^{54,58-60} Cette hypothèse est privilégiée pour expliquer la désactivation de notre système.

La distribution des produits reste constante au cours de la désactivation. D'après les observations de Foley *et al.*, cette observation est caractéristique d'une désactivation non-sélective, où le nombre de sites actifs diminue et où la perte d'activité peut se modéliser comme une diminution du temps de contact.⁶¹ Il n'y a pas de transformation de la nature des sites pouvant bouleverser la distribution des produits.

En étudiant plus en détails, la proportion de 1-butène et de 2-butène (Figure III.54), nous observons une chute des 2-butènes corrélée à la baisse de la conversion. Tout comme la conversion, la proportion de 2-butène initialement à 85%, chute rapidement au cours des premières heures de test, puis décroît plus faiblement jusqu'à atteindre un pseudo-plateau à environ 35% de proportion.

Cette diminution de proportion de 2-butène est symptomatique d'une baisse d'activité de l'isomérisation. Cette baisse d'isomérisation est probablement liée à une désactivation des sites acides. Les sites acides sont sensibles à la désactivation par adsorption de produits lourds et peuvent favoriser leur création en catalysant des réactions secondaires indésirables telles que la co-oligomérisation ou le craquage.^{26,27,59,62-64}

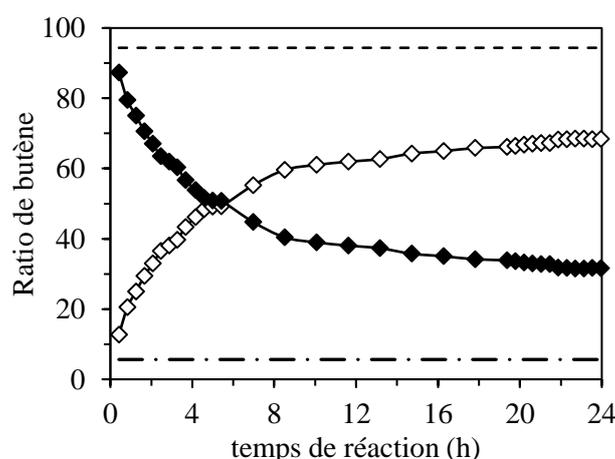


Figure III.54. Proportion des isomères du butène (◇) 1-butène (◆) 2-butène (cis + trans) en fonction du temps de réaction. Les traits en tiret représentent les proportions à l'équilibre thermodynamique. Conditions opératoires : (T = 60 °C, P_{totale} = 3,0 MPa, P_{C2} = 1,5 MPa, débit total = 4 L/h, m_{cata} = 250 mg)

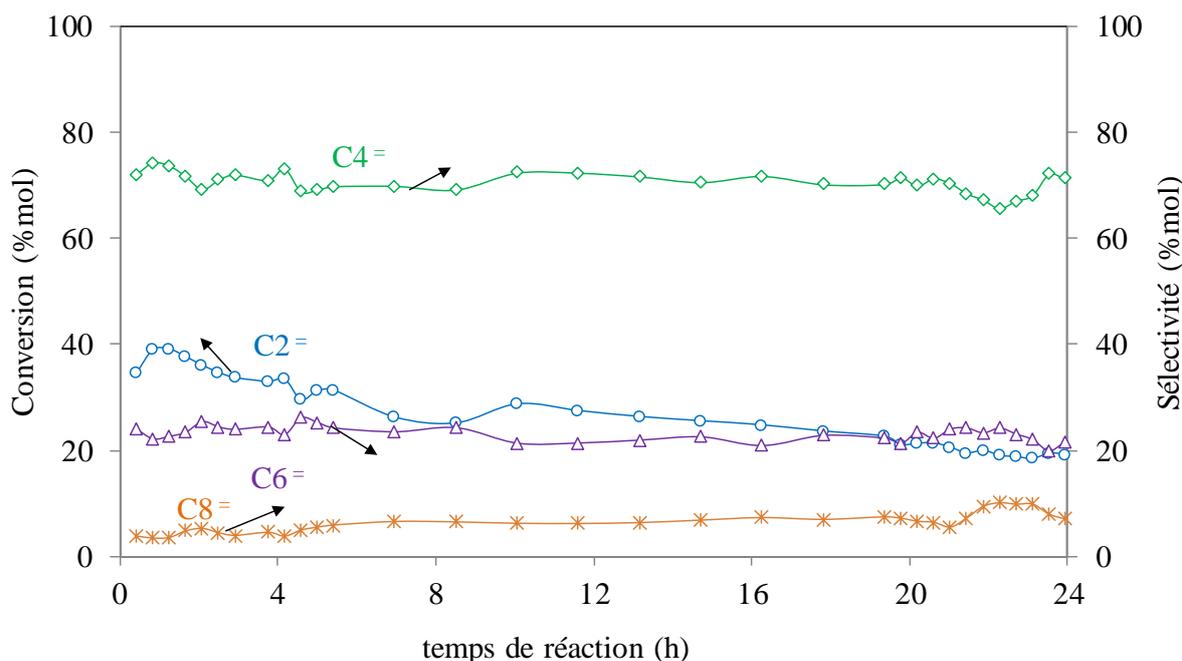


Figure III.55. Conversion de l'éthylène et sélectivité des produits en dimérisation de l'éthylène par Ni-Al-KIT-6. ($T=120\text{ °C}$, $P_{\text{totale}}=3,0\text{ MPa}$, $P_{C_2}=1,5\text{ MPa}$, débit total = 6 L/h, $m_{\text{cata}}=250\text{ mg}$)

Nous avons également réalisé un test de longue durée à une température plus élevée (120 °C). Dans ce cas, la conversion est modulée en utilisant un temps de contact plus court. Les conditions opératoires dans ce cas sont les suivantes : 120 °C, 3,0 MPa, 250 mg de catalyseur dilué dans 3 g de quartz (Sigma-Aldrich 50-70 mesh) (rapport 1:15), et un débit d'éthylène de 3 L/h dilué dans un flux d'azote (débit total de 6 L/h). La conversion et les sélectivités mesurées en fonction du temps sont reportées en Figure III.55.

Nous observons une nouvelle fois une diminution de la conversion au cours du temps, celle-ci chute de 40% à 20% en 24 h. Le TOF de la réaction diminue de 653 à 326 h⁻¹ et l'activité de notre catalyseur varie entre 6,0 g_{produit}.g_{cata}⁻¹.h⁻¹ et 3,0 g_{produit}.g_{cata}⁻¹.h⁻¹. L'augmentation de la température permet donc une amélioration du TOF et de l'activité du catalyseur.

Durant toute la durée du test, les sélectivités des butènes, des hexènes et des octènes sont comprises respectivement entre 68% et 75%, 20% et 25%, 5% et 10%. Globalement, tout comme dans le test précédent, la sélectivité est stable. Si l'on compare les valeurs de sélectivité, nous pouvons confirmer que la température n'a pas d'effet significatif sur la distribution des produits.

La distribution des isomères du butène est également étudiée en Figure III.56.

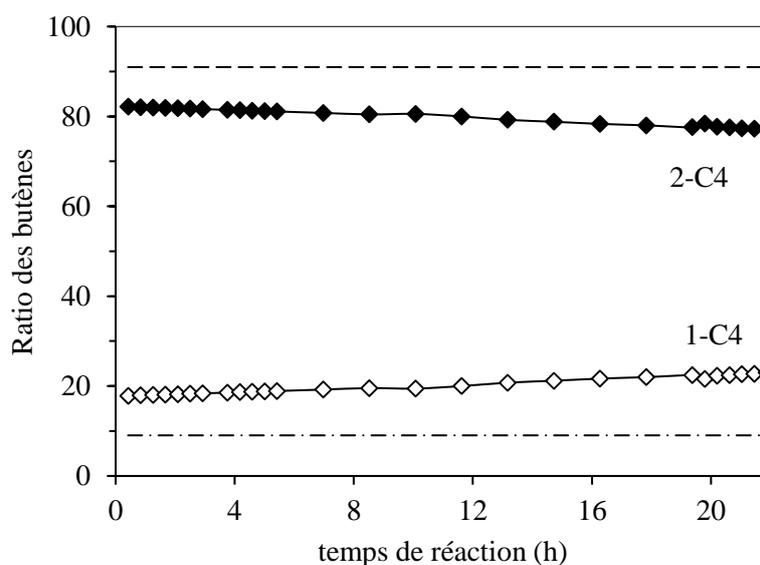


Figure III.56. Proportion des isomères du butène (\diamond) 1-butène (\blacklozenge) 2-butène (cis + trans) en fonction du temps de réaction. Les traits pointillés correspondent au ratio à l'équilibre thermodynamique. Conditions opératoires : ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{totale}}=3,0\text{ MPa}$, $P_{\text{C}_2}=1,5\text{ MPa}$, débit total= 4 L/h, $m_{\text{cata}}=250\text{ mg}$)

Contrairement aux résultats obtenus à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous observons une proportion élevée de 2-butène (80 %). De plus, cette proportion reste stable durant le temps. L'isomérisation ne perd donc pas en activité dans cette réaction. Ceci confirme l'effet positif de la température sur l'activité et la stabilité de l'isomérisation du butène.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de la littérature. Le Tableau III.16 compile l'activité et la sélectivité de catalyseurs de dimérisation évalués dans des réacteurs en flux continu de la littérature ainsi que notre système Ni-Al-KIT-6.

Le catalyseur Ni-Al-KIT-6 montre de très bonnes performances en termes d'activité et de sélectivité. La production de butène de notre système est comparable aux systèmes les plus efficaces développés dans la littérature.

Tableau III.16. Activité et sélectivité de plusieurs systèmes de dimérisation évalués en flux continu

Catalyseur	Ni (%mass)	T (°C)	P (MPa)	TOF ^b (h ⁻¹)	Production C4 (mmol/ g/h) ^a	Sélectivité (% molaire)				Ref
						C4	C6	C8	C10+ _c	
NiO/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,0	200	1,0	23,1*	5,9*	73, 8	20,2	5,1	0,9	65
Ni-NaY	5,6	70	4,1	15*	7,2*	67, 3	32,7	-	-	66
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1,8	200	3,5	2,1*	0,36*	85	12	3	-	37
Ni-Al ₂ O ₃ sulfaté **	1,7	50	0,07	752*	108,7*	88, 8	11,2	-	-	67
Ni-Al-SBA-15	2,6	150	3,0	733*	162,2*	45	31	19	5	1
Ni-K10	1,1	250	3,0	572*	53,5*	71, 7	16,3	6,2	6,5**	68
Ni-Al-SBA-15	0,9	120	5,32	1 089*	83,2*	73	15	4,5	7,5	69
Ni-Al-KIT-6	1,93	60	3,0	812 - 217	133,8 - 35,6	75	20	5	-	Cette étude
Ni-Al-KIT-6	1,93	120	3,0	653 - 326	106,9 - 53,5	75	20	5	-	Cette étude

^a mmol_{C4}.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹, ^b mol_{éthylène}.mol_{Ni}⁻¹.h⁻¹, ^c Espèces contenant 10 carbones et plus * Résultat le plus haut de chaque étude, ** Uniquement produits de craquage (C₃, C₅, C₇)

III.7. ETUDE DE LA DESACTIVATION ET REGENERATION DE NI-AL-KIT-6

III.7.1. Caractérisation du catalyseur Ni-Al-KIT-6 après usage

Nous avons observé une désactivation du catalyseur au cours des tests réalisés. Plusieurs études attribuent cette désactivation à un dépôt carboné capable de bloquer les sites actifs. Nous privilégions également cette hypothèse.

De plus, la distribution des produits ne semble pas affectée par la désactivation. Ce constat implique que la désactivation s'effectue par une baisse de la quantité de site actifs pour la réaction. La nature des sites n'évolue pas.

Dans cette partie, nous étudierons le catalyseur après réaction afin de vérifier la cause de désactivation de notre système. Tout d'abord, l'analyse du diffractogramme avant et après réaction (Figure III.57) nous indique aucune détérioration structurelle du support KIT-6 suite à l'utilisation du catalyseur.

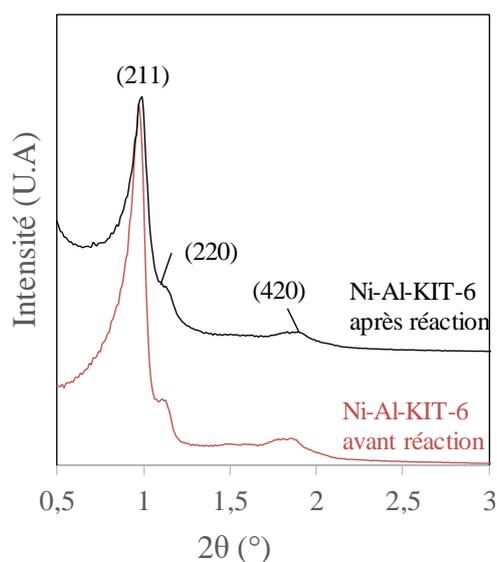


Figure III.57. Diffractogramme d'un catalyseur Ni-Al-KIT-6 avant et après réaction ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{totale}}=3,0\text{ MPa}$, $P_{C2}=1,5\text{ MPa}$, débit total= 4 L/h, $m_{\text{cata}}=250\text{ mg}$, 24 h en réacteur en flux)

Une analyse de la texture par volumétrie de sorption d'azote a été effectuée sur les catalyseurs avant réaction et après réaction à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les isothermes obtenues sont représentées dans la Figure III.58 A et B.

Les caractéristiques texturales du catalyseur avant et après réaction sont présentées dans le Tableau III.17. Nous remarquons une forte diminution du volume poreux pour le catalyseur après réaction, s'accroissant avec l'augmentation de la température de réaction, avec une baisse de $0,70\text{ cm}^3/\text{g}$ jusqu'à $0,34\text{ cm}^3/\text{g}$ pour la réaction effectuée à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

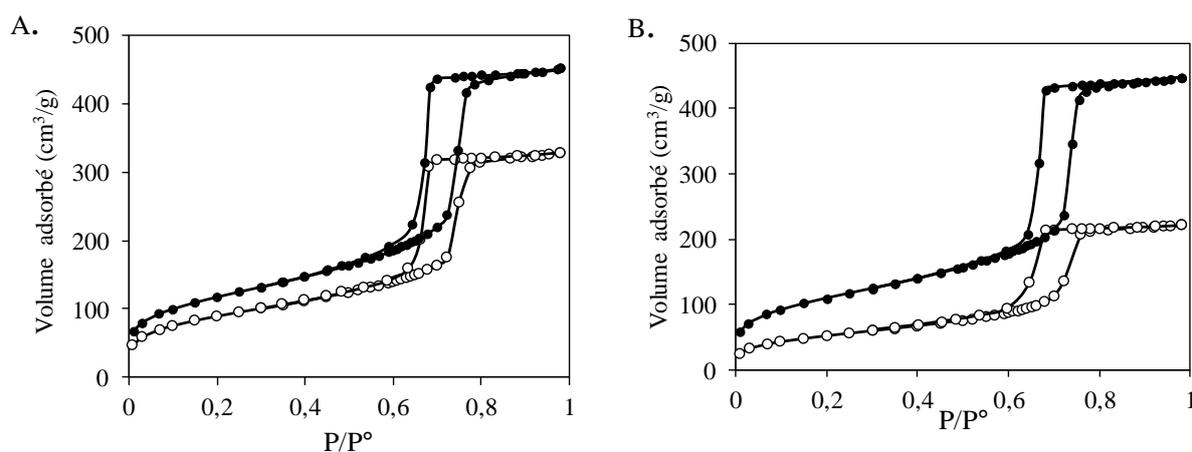


Figure III.58. Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K du catalyseur Ni-Al-KIT-6 avant réaction (●) et après réaction (○). pour la réaction effectuée à (A) $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (B) $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($P_{\text{totale}}=3,0\text{ MPa}$, $P_{C2}=1,5\text{ MPa}$, débit total= 4 L/h, $m_{\text{cata}}=250\text{ mg}$, 24 h en réacteur en flux).

Tableau III.17. Caractéristiques texturales du catalyseur avant et après réaction à 60 °C et 120 °C ($P_{totale}=3,0$ MPa, $P_{C_2}=1,5$ MPa, débit total= 4 L/h, $m_{cata}=250$ mg, 24 h en réacteur en flux)

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$V_{p_{micro}}$ (cm^3/g)	$V_{p_{meso}}$ (cm^3/g)	t^a (nm)
Ni-Al-KIT-6 avant réaction	409	0,70	0,12	0,58	7,9
Ni-Al-KIT-6 après réaction à 60 °C	312	0,51	0,077	0,43	7,9
Ni-Al-KIT-6 après réaction à 120 °C	188	0,34	0,04	0,30	7,4

^a Diamètre moyen des pores

Cette diminution de volume poreux semble répartie de manière homogène puisqu'à la fois le volume microporeux et mésoporeux ont diminué.

Cette diminution globale de la porosité peut s'expliquer par le blocage de pores par des molécules adsorbées à la surface du catalyseur.

La quantité d'espèces carbonées est ensuite mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'air. La Figure III.59 montre respectivement la perte de masse ainsi que la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour nos catalyseurs après réaction à 60 °C et à 120 °C

Nous observons un profil similaire de perte masse pour les catalyseurs après utilisation à 60 °C et 120 °C et une perte de masse de 40% et 55% pour le catalyseur après 24 h de réaction respectivement à 60 °C et 120 °C. Cette perte de masse correspond à la quantité d'espèces carbonées présentes à la surface du catalyseur. On peut remarquer qu'une augmentation de la température a donc pour effet un dépôt d'espèces carbonées plus important.

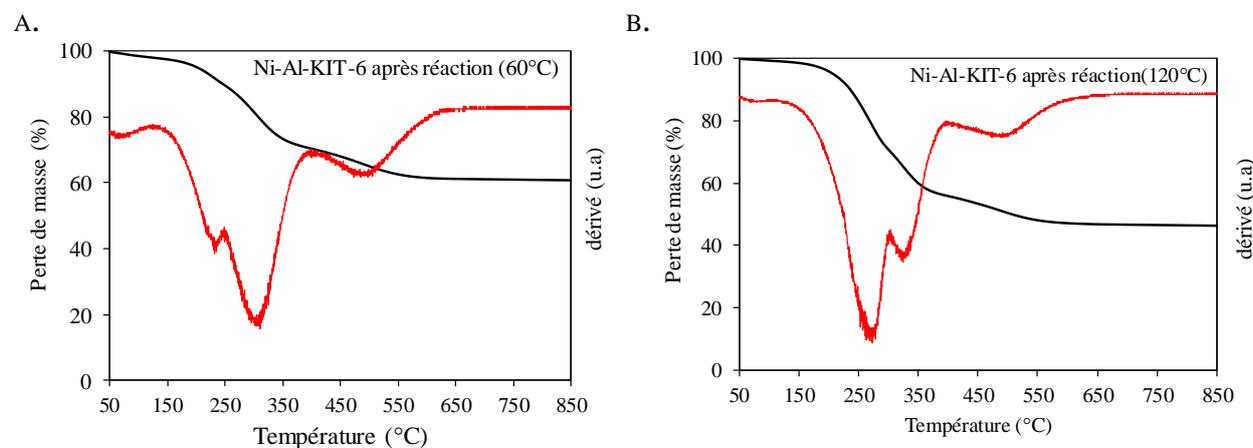


Figure III.59. Analyses thermogravimétriques des catalyseurs Ni-Al-KIT-6 après réaction à (A) 60 °C et (B) 120 °C ($P_{totale}=3,0$ MPa, $P_{C_2}=1,5$ MPa, débit total= 4 L/h, $m_{cata}=250$ mg, 24 h en réacteur en flux)

L'analyse de la dérivée nous montre trois pics distinctifs de perte de masse centrés à environ 230, 300 et 500 °C après réaction à 60 °C et à environ 275, 330 et 500 °C après réaction à 120 °C. Nous avons donc deux types d'espèces adsorbées. Pour le catalyseur après réaction à 60°C, les deux premiers pics représentent environ 73% de la perte de masse totale, contre 80% pour le catalyseur utilisé à 120 °C. Ces espèces se dégradent à trop basses températures pour être attribuées à la formation de coke et doivent surtout correspondre à des molécules organiques « faiblement » adsorbées. Cependant, le pic centré à 500 °C représente des espèces plus fortement adsorbées et peut être attribué à du coke. Nous avons donc bien une quantité importante de molécules capables de s'adsorber à la surface du catalyseur, de bloquer les pores et de provoquer une désactivation du catalyseur.

Nous avons réalisé des analyses XPS afin de d'étudier un changement de la nature du nickel à la surface des catalyseurs lors de l'utilisation de ces derniers. Les spectres XPS du catalyseur avant réaction et après réaction à 60 °C et à 120 °C sont reportés en

Figure III.60.

Les spectres ont le même profil que le catalyseur avant réaction et les pics centrés à 857 eV et 863 eV se retrouvent sur le spectre avant réaction et sur les spectres après réaction.

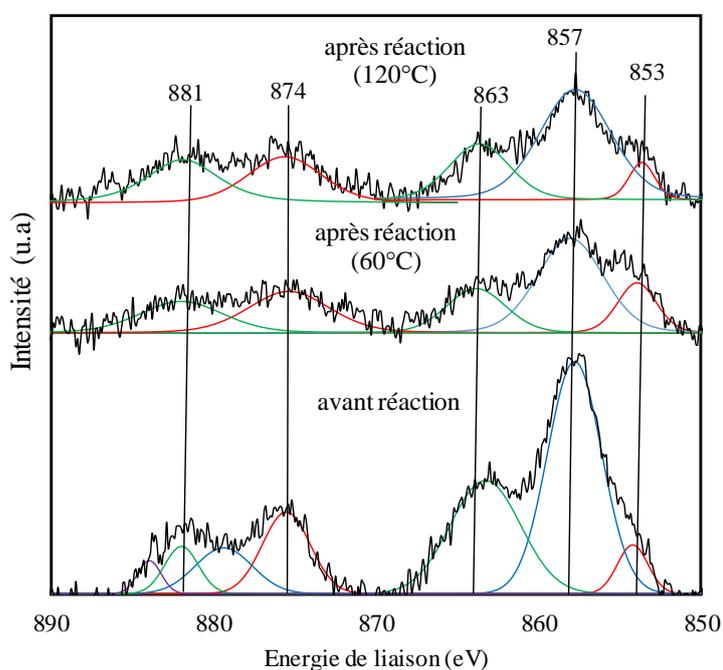


Figure III.60. Spectres XPS à température ambiante de Ni 2p du catalyseur Ni-Al-KIT-6 avant et après réaction à 60 °C ou à 120 °C

Ces pics correspondent aux signaux de $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du nickel II ionique assigné comme compensateur de charge.⁷⁰ Les pics centrés à 874 eV et 881 eV se retrouvent également avant et après réaction. Ces pics sont attribués aux signaux de nickel II de la configuration tétraédrique.

Le pic à 853,5 eV, identifié sur chaque spectre, est caractéristique d'espèces NiO d'après une étude de Garbarino *et al.*⁷¹ Cependant, la proportion de ces espèces semble augmenter après la réaction. Il est donc possible qu'une partie des sites de nickel ait évolué en NiO. Or, comme il a été montré par de nombreuses études, l'oxyde de nickel est une espèce inactive pour la dimérisation des oléfines.^{25,26,59}

En conclusion des résultats d'XPS, bien que la majorité des sites n'ait pas évolué après la réaction, une partie du nickel s'est transformé en NiO. La transformation d'une partie des sites en une espèce inactive participe donc à la désactivation du catalyseur.

Enfin, une analyse RMN MAS ^{27}Al du catalyseur après réaction est effectuée. Cette analyse a ne été réalisée sur Ni-Al-KIT-6 après réaction à 60 °C. Le spectre obtenu est comparé au spectre de Ni-Al-KIT-6 avant réaction en Figure III.61. Le spectre du catalyseur après réaction est constitué de trois massifs distincts à 50 ppm, entre 30 et 10 ppm et à 0 ppm. Les signaux à 50 et 0 ppm se retrouvent également sur le spectre de Ni-Al-KIT-6 avant réaction et correspondent respectivement à de l'aluminium tétraédrique et octaédrique. Le massif intermédiaire correspond à de l'aluminium pentaédrique.^{72,73} Par comparaison des deux spectres, nous constatons une augmentation des sites octaédriques.

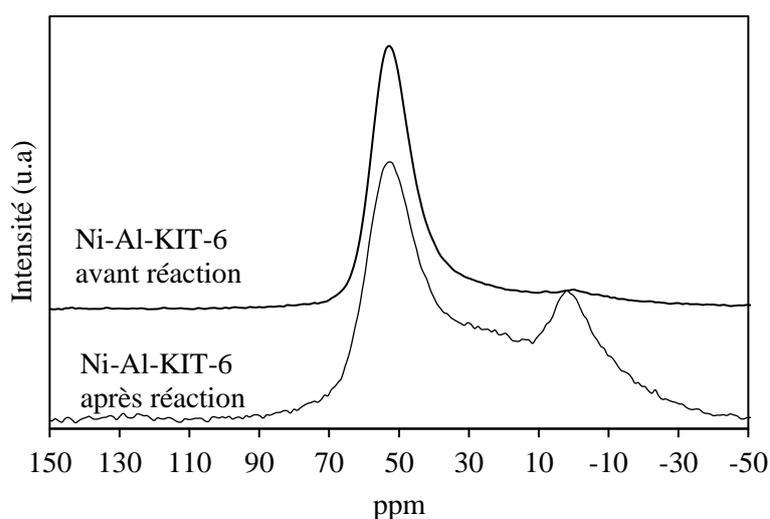


Figure III.61. Spectre RMN ^{27}Al de Ni-Al-KIT-6 avant réaction (haut) et après réaction à 60 °C (bas)

La présence plus importante d'aluminium pentacoordonné et hexacoordonné après réaction, implique que les conditions de réaction conduisent à la création de défauts dans le réseau pouvant engendrer une baisse de performances.

En conclusion, nous pouvons attribuer la diminution de l'activité au cours du temps, à deux mécanismes de désactivation des sites. Tout d'abord, la désactivation s'effectue en partie par adsorption d'espèces carbonées à la surface qui bloquent la porosité, entraînant une inaccessibilité des sites actifs. Ensuite, nous avons observé un changement partiel des sites de nickel. Une partie s'est transformée de Ni^{2+} à NiO . Etant donné que cette espèce n'est pas active en dimérisation, alors cette transformation implique également une baisse globale de l'activité. Enfin, une augmentation de l'aluminium extra-réseau met en évidence un changement partiel de structure du catalyseur, pouvant mener à sa désactivation.

III.7.2. Régénération du catalyseur Ni-Al-KIT-6

Dans la littérature, différents protocoles de régénération ont été étudiés. La régénération thermique sous atmosphère oxydante est reportée comme moyennement efficace. Espinoza *et al.* ont régénéré leurs catalyseur Ni-SiO₂-Al₂O₃ à 500 °C sous un flux d'air pendant 16 h.⁴¹ Ils ont constaté que le catalyseur retrouve seulement 80% de son activité initiale. Ils déduisent qu'une partie de la désactivation est irréversible.

Andrei *et al.* ont réalisé une régénération des catalyseurs Ni-Al-SBA-15 à 550 °C pendant 8 h sous un flux gazeux composé d'air et d'azote (1/4 d'air, 3/4 d'azote).¹ Après cette régénération, les catalyseurs retrouvent complètement leurs performances en terme d'activité et de sélectivité. Ces conditions de régénération ont donné un résultat similaire pour des catalyseurs à base de nickel supporté sur des argiles.⁶⁸

La dilution de l'air semble indispensable pour une régénération complète. Lee *et al.* ont régénéré leurs catalyseurs à base de SIRAL-30 imprégné au nickel, à 550 °C sous un flux d'air non dilué et ils ont constaté une activité plus faible et des sélectivités différentes après régénération.⁷⁴

Dans leur étude, Agirrezabal-Telleria et Iglesia reportent que la régénération thermique ne nécessite pas forcément une atmosphère oxydante et peut être réalisée sous gaz inerte (azote, hélium).⁴³

Une autre stratégie de régénération a été suggérée par Jan *et al.*⁶⁹ Dans leur étude, l'équipe a constaté que les molécules lourdes responsables de la désactivation peuvent se solubiliser dans l'éthylène supercritique à 30 °C. Ils suggèrent donc d'appliquer cette méthode afin de régénérer le catalyseur.

Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Andrei *et al.* pour réaliser la régénération du catalyseur.¹ Dans cette étude réalisée au laboratoire, la régénération est effectuée par traitement thermique sous un flux de mélange gazeux d'air et d'azote. L'objectif de cette régénération est de brûler les molécules organiques adsorbées à la surface du catalyseur. Il est nécessaire de diluer l'air dans le flux gazeux pour limiter les phénomènes de surchauffe locale. En effet, la dégradation des espèces est fortement exothermique ce qui peut provoquer un échauffement local important pouvant modifier la structure du matériau. De plus, la combustion des espèces adsorbées génère de la vapeur d'eau qui peut également endommager la structure. La dilution de l'air permet également de limiter l'activité de cette vapeur. Nous avons effectué le protocole de régénération suivant : chauffage à 1 °C/min jusqu'à 550 °C pendant 8h sous un flux de 2 L/h d'un mélange air/azote dans un ratio volumique 1/4.

Le catalyseur après régénération est étudié par adsorption-désorption d'azote et analyse thermogravimétrique. La Figure III.62 illustre les différentes isothermes de sorption d'azote à 77 K du catalyseur avant réaction, après réaction à 60 °C et après régénération. Le Tableau III.18 reprend les caractéristiques texturales du catalyseur obtenues à partir des isothermes de la Figure III.62.

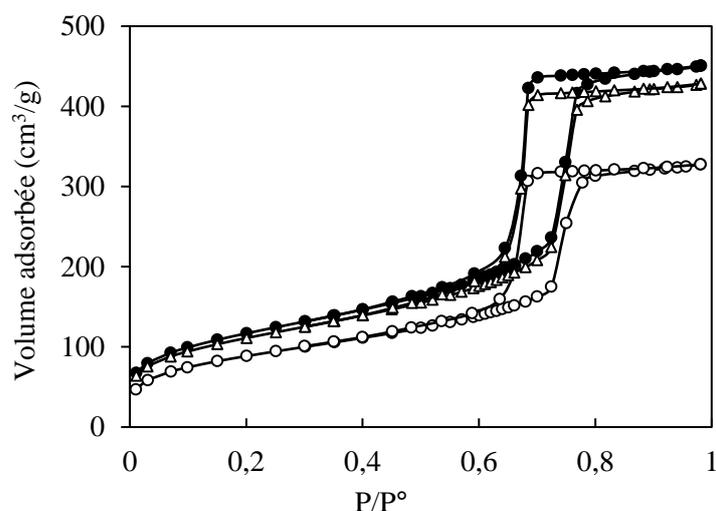


Figure III.62. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K du catalyseur Ni-Al-KIT-6 avant réaction (●), après réaction (○) et après régénération à 550 °C (Δ)

Tableau III.18. Caractéristiques texturales du catalyseur de dimérisation avant et après réaction et après régénération

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{pmicro} (cm^3/g)	V_{pmeso} (cm^3/g)	t^a (nm)
Ni-Al-KIT-6 avant réaction	409	0,70	0,12	0,58	7,9
Ni-Al-KIT-6 après réaction	312	0,51	0,077	0,43	7,9
Ni-Al-KIT-6 après régénération	389	0,66	0,11	0,55	7,9

^a Diamètre moyen des pores

Nous remarquons qu'après la régénération, le catalyseur regagne en volume poreux ($0,66 \text{ cm}^3/\text{g}$ contre $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ avant usage) et surface spécifique ($389 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $409 \text{ m}^2/\text{g}$ avant usage). La microporosité est presque totalement restaurée ($0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ contre $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$ avant usage) tandis que la mésoporosité est libérée partiellement. D'après ces résultats, notre protocole de régénération est efficace pour évacuer une grande partie des molécules organiques adsorbées à la surface.

Cependant, il est possible que des espèces soient encore présentes en surfaces puisque la porosité n'est pas totalement retrouvée.

Une ATG a également été effectuée pour observer la diminution de la quantité d'espèces adsorbées après régénération (Figure III.63).

Après régénération, la perte de masse totale est de 9% entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $580 \text{ }^\circ\text{C}$ et s'effectue majoritairement à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. L'eau constitue la majorité de la perte de masse observée et s'est probablement adsorbée après la régénération. D'après l'ATG avant régénération, illustrée en Figure III.59, la perte de masse avant régénération est de 40%.

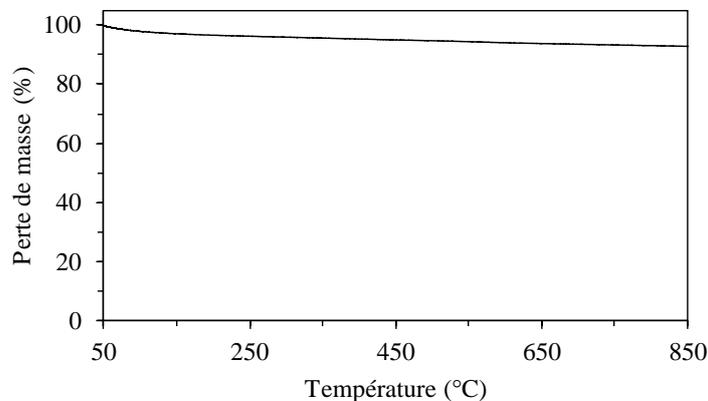


Figure III.63. Analyse thermogravimétrique du catalyseur Ni-Al-KIT-6 après régénération à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ Conditions de réaction : $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{totale}}=3,0 \text{ MPa}$, $P_{\text{C}_2}=1,5 \text{ MPa}$, débit total= 4 L/h .

En considérant que cette perte est principalement due aux espèces adsorbées, nous constatons que la régénération a bien permis de réduire la quantité de molécules carbonées.

La régénération par traitement thermique en présence d'air dilué est donc adaptée à la désorption et la dégradation des espèces carbonées qui bloquent la porosité.

Les performances du catalyseur après régénération ont été évaluées dans les mêmes conditions qu'avant la régénération (60 °C, 3,0 MPa, 3 L/h). La Figure III.64 illustre le résultat de l'activité et les sélectivités au cours du temps du catalyseur après régénération.

Nous remarquons un comportement similaire du catalyseur avant régénération et après régénération. La conversion chute en fonction du temps de réaction et la sélectivité en butène, hexène et octène est stable respectivement à 75%, 20% et 5%. Cependant, la désactivation est plus rapide que lors de la réaction avant régénération. En effet, la conversion diminue de 70% à 20% en 4 h 30 min contre une chute de 75% à 20% en 10 h avant régénération. La sélectivité reste constante et ne semble pas impactée par la régénération.

Notre protocole de régénération permet donc de regagner en activité mais les performances du catalyseur semblent plus faibles sur la durée. Cette désactivation plus rapide est probablement liée à un mécanisme de désactivation irréversible, causé par un changement de structure des sites de nickel, mis en évidence par l'analyse XPS et RMN ²⁷Al du catalyseur après réaction.

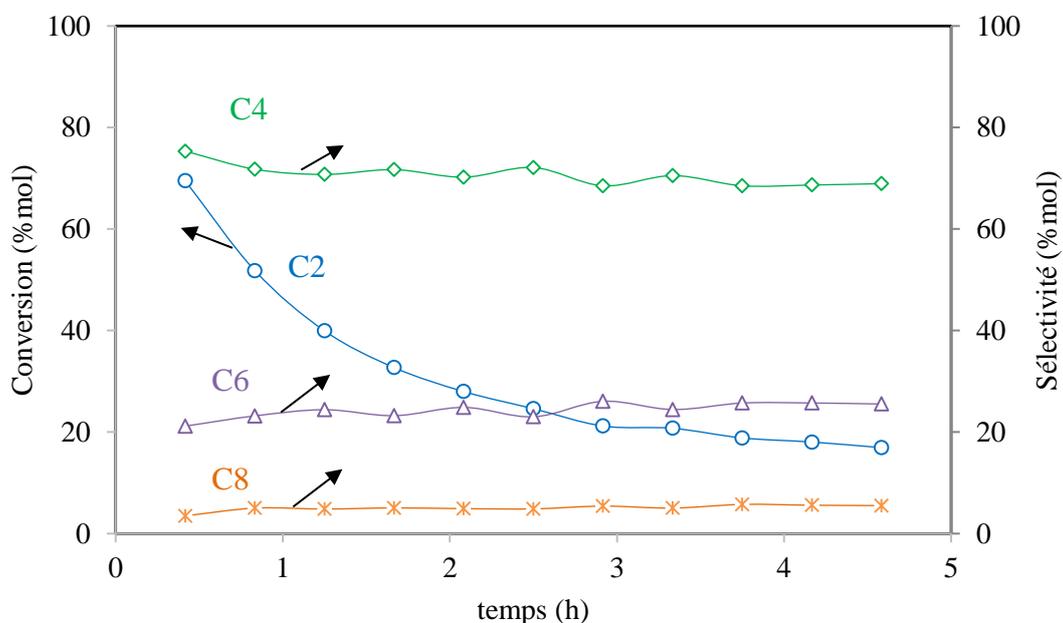


Figure III.64. Conversion de l'éthylène et sélectivité des produits en dimérisation de l'éthylène par Ni-Al-KIT-6. (T=60 °C P_{totale}=3,0 MPa, P_{C2}=1,5 MPa, débit total= 4 L/h, m_{cata}=250 mg)

III.7.3. Conclusion de l'étude de désactivation et régénération

Les performances du catalyseur Ni-Al-KIT-6 ont été évaluées en fonction du temps. Notre système Ni-Al-KIT-6 donne de très bons résultats en termes d'activité et de sélectivité, avec une production moyenne de butène de 38,1 mmol.g_{cat}.h⁻¹ à 60 °C et 35,4 mmol.g_{cat}.h⁻¹ à 120 °C.

La conversion en éthylène est volontairement modeste afin de garantir un approvisionnement suffisant d'éthylène lors du procédé de couplage de dimérisation et de métathèse.

Nous avons relevé une désactivation du catalyseur après 24 h de test. Des analyses du catalyseur après réaction ont mis en évidence deux causes principales de désactivation. La première cause est l'adsorption de molécules carbonées à la surface du catalyseur entraînant un bouchage de la porosité et limitant l'accès de l'éthylène jusqu'aux sites actifs. Nous avons également observé par XPS, que le signal correspondant à NiO est proportionnellement plus important après réaction qu'avant réaction. Nous en déduisons qu'au cours de la réaction, une fraction des sites de nickel s'est transformée en oxyde de nickel, inactif en dimérisation. L'analyse RMN ²⁷Al a aussi révélé une augmentation de l'aluminium extra-réseau, indiquant des changements de structure des sites de nickel.

Une régénération partielle du catalyseur est obtenue par traitement thermique sous un flux dilué d'air dans l'azote. Cette régénération permet d'éliminer les espèces adsorbées et l'activité du catalyseur est retrouvée mais celui-ci semble catalytique se désactiver plus rapidement, lors du second test, probablement dû fait de changements structuraux irréversibles d'une partie des sites.

III.8. CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous avons étudié notre matériau Ni-Al-KIT-6 comme catalyseur de dimérisation de l'éthylène et d'isomérisation du 1-butène. Nous avons, tout d'abord, développé la caractérisation du catalyseur à base de nickel. Ce solide possède des monosites de nickel en position d'échange, mais aussi des sites acides de Brønsted, obtenus par échange ionique et dégradation thermique, de cations NH_4^+ . Ni-Al-KIT-6 est donc un catalyseur bifonctionnel, où le nickel permet de réaliser la dimérisation de l'éthylène et où l'acidité de Brønsted catalyse l'isomérisation du 1-butène en 2-butène.

Ensuite, notre système Ni-Al-KIT-6 a été évalué en flux continu pour la dimérisation de l'éthylène sous une pression de 3,0 MPa. L'analyse de ses performances montre de très bons résultats en termes d'activité et de sélectivité, avec une production moyenne de butène de 38,1 mmol.gcat.h⁻¹ à 60 °C et 35,4 mmol.gcat.h⁻¹ à 120 °C et une sélectivité d'environ 75% en C4.

Une étude cinétique a montré que cette transformation s'effectue selon un ordre de 1,28 pour l'éthylène et à une énergie d'activation apparente de 15,2 kJ/mol dans le domaine de température étudié (40 °C-150 °C). L'influence de la température, de la pression partielle d'éthylène et du temps de contact ont également été étudiés et ont révélé que ces paramètres n'ont pas d'effet direct sur la sélectivité des produits de dimérisation. Ces paramètres ont néanmoins un impact sur la conversion en éthylène. La conversion est le seul facteur qui influence sur la sélectivité des produits de dimérisation. Nous avons cependant détecté un effet de la température sur l'isomérisation du 1-butène. Celle-ci est plus efficace à 120 °C qu'à 60 °C.

En s'appuyant sur la distribution des produits à faibles conversions et sur la littérature, nous avons proposé un mécanisme pour expliquer la dimérisation de l'éthylène à partir de notre catalyseur Ni-Al-KIT-6. Le mécanisme proposé s'inspire du mécanisme de Cossee-Arlman et prend en compte l'isomérisation et la réadsorption des produits.

Enfin, nous avons étudié la désactivation du catalyseur à 60 °C et 120 °C. Nous avons montré par analyse thermogravimétrique la présence d'un dépôt important d'espèces carbonées engendrant un blocage des pores. De plus, les analyses XPS et RMN de ²⁷Al ont enregistré des changements de structure d'une partie des sites de nickel, entraînant une désactivation. Une régénération du catalyseur par traitement thermique à 550 °C sous un mélange d'air et d'azote 1 :1 permet cependant un regain d'activité.

Notre catalyseur Ni-Al-KIT-6 est donc adapté pour la dimérisation de l'éthylène et l'isomérisation du 1-butène, qui constituent les premières étapes de notre procédé de conversion

de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade. Dans le chapitre suivant, il sera étudié, en couplage avec des catalyseurs de métathèse pour réaliser cette transformation ETP.

III.9. BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula and V. Hulea, *J. Catal.*, 2015, **323**, 76–84.
- 2 F. Kleitz, S. Hei Choi and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2003, **17**, 2136–2137.
- 3 A. Galarneau, M.-F. Driole, C. Petitto, B. Chiche, B. Bonelli, M. Armandi, B. Onida, E. Garrone, F. di Renzo and F. Fajula, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **83**, 172–180.
- 4 Q. Liu, J. Li, Z. Zhao, M. Gao, L. Kong, J. Liu and Y. Wei, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5927–5941.
- 5 J. P. Ruelas-Leyva, A. Mata-Martinez, A. Talavera-López, S. A. Gómez, S. A. Jimenez-Lam and G. A. Fuentes, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2018, **16**, 10–20.
- 6 K. Soni, K. C. Mouli, A. K. Dalai and J. Adjaye, *Catal. Lett.*, 2010, **136**, 116–125.
- 7 Y. H. Guo, C. Xia and B. S. Liu, *Chem. Eng. J.*, 2014, **237**, 421–429.
- 8 A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre and F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 297–308.
- 9 C. D. Chang, C. T. W. Chu, J. N. Miale, R. F. Bridger and R. B. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 8143–8146.
- 10 Y. Yue, A. Gédéon, J.-L. Bonardet, J.-B. D'Espinoise, J. Fraissard and N. Melosh, *Chem. Commun.*, 1999, 1967–1968.
- 11 A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann and M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 11496–11505.
- 12 T. Jiang, H. Tao, J. Ren, X. Liu, Y. Wang and G. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **142**, 341–346.
- 13 S. Lin, L. Shi, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. J. M. Carrott, J. Rocha, M. R. Li and X. D. Zou, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **142**, 526–534.
- 14 S. Wu, Y. Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu and F.-S. Xiao, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 486–492.
- 15 A. Ungureanu, B. Dragoi, V. Hulea, T. Cacciaguerra, D. Meloni, V. Solinas and E. Dumitriu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **163**, 51–64.
- 16 Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou and L. Kevan, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1621–1627.
- 17 M. C. Wang, K. Sakurai, F. Kumuta, T. Saito, T. Komatsu and T. Yashima, *Chem Lett*, 1999, **2**, 131–132.
- 18 S. Sumiya, Y. Oumi, T. Uozumi and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1111–1115.
- 19 H.-M. Kao, C.-C. Ting and S.-W. Chao, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2005, **235**, 200–208.
- 20 J. Li, J. A. DiVerdi and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17093–17101.
- 21 A. Kermagoret, R. N. Kerber, M. P. Conley, E. Callens, P. Florian, D. Massiot, C. Copéret, F. Delbecq, X. Rozanska and P. Sautet, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 12681–12688.
- 22 A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo and A. Gedeon, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 8268–8277.
- 23 H. Hamdan, S. Endud, H. He, M. N. M. Muhid and J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 2311–2316.
- 24 M. Nowsath Rifaya, T. Theivasanthi and M. Alagar, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2012, **2**, 134–138.
- 25 A. Lacarriere, J. Robin, D. Świerczyński, A. Finiels, F. Fajula, F. Luck and V. Hulea, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1787–1792.
- 26 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Appl. Catal., A*, 2006, **301**, 196–201.
- 27 V. Hulea, F. Fajula, *J. Catal.*, 2004, **225**, 213–222.

- 28 S. Moussa, P. Concepción, M. A. Arribas and A. Martínez, *ACS Catal.*, 2018, 3903–3912.
- 29 R. Baran, I. I. Kamińska, A. Śrębowata and S. Dzwigaj, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **169**, 120–127.
- 30 H. H. Voge and N. C. May, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 550–553.
- 31 F. T. T. Ng and D. C. Creaser, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1992, **73**, 123–131.
- 32 Q. Zhang and I. G. Dalla Lana, *Chem. Eng. Sci.*, 1997, **52**, 4187–4195.
- 33 M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, S. Van Donk and J. P. Dath, *Appl. Catal., A.*, 2012, **413–414**, 62–77.
- 34 G. Seufitelli and F. Resende, presented in part at the AIChE2018, October, 2018.
- 35 A. Volkov, E. Buluchevskii and A. V. Lavrenov, *J. Sib. Fed. Univ. - Chem.*, 2013, **6**, 352–360.
- 36 A. Tavakoli, M. Sohrabi and A. Kargari, *Chem. Eng. J.*, 2008, **136**, 358–363.
- 37 K. Toch, J. W. Thybaut and G. B. Marin, *Appl. Catal., A.*, 2015, **489**, 292–304.
- 38 V. Hulea, *ACS Catal.*, 2018, 3263–3279.
- 39 J. Heveling, A. van der Beek and M. de Pender, *Appl. Catal., A.*, 1988, **42**, 325–336.
- 40 O. Jan and F. L. P. Resende, *Fuel Process. Technol.*, 2018, **179**, 269–276.
- 41 R. L. Espinoza, C. P. Nicolaidis, C. J. Korf and R. Snel, *Appl. Catal., A.*, 1987, **31**, 259–266.
- 42 G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. McGuinness, J. Nobbs, A. K. Tomov, A. Wadsley and C. Young, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **5**, 6922–6925.
- 43 I. Agirrezabal-Telleria and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2017, **352**, 505–514.
- 44 B. Imelik and P. Gallezot, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 652–656.
- 45 J.-F. Groust, C. Pommier, L. Stievano, F. Villain, C. Giorgetti, F. Baudelet and P. Massiani, *Catal. Lett.*, 2005, **102**, 257–260.
- 46 R. Joshi, G. Zhang, J. T. Miller and R. Gounder, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11407–11422.
- 47 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 20360–20364.
- 48 A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani and A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today*, 1992, **14**, 1–121.
- 49 D. S. McGuinness, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2321–2341.
- 50 K. Kimura, A.-I. Hideo and A. Osaki, *J. Catal.*, 1970, **18**, 271–280.
- 51 K. Takahashi, H. Tezuka, S. Kitamura, T. Satoh and R. Katoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1963–1970.
- 52 T. Matsuda, H. Miura, K. Sugiyama, N. Ohno, S. Keino and A. Kaise, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 1979, **75**, 1513.
- 53 D. Roy and R. B. Sunoj, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 1040.
- 54 E. D. Metzger, R. J. Comito, C. H. Hendon and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 757–762.
- 55 R. Y. Brogaard and U. Olsbye, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1205–1214.
- 56 R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkhanelou, R. Y. Brogaard, L. Lu, K.-J. Jens, G. Berlier and U. Olsbye, *Catal. Today*, 2018, **299**, 154–163.
- 57 S. Pariente, P. Trens, F. Fajula, F. Di Renzo and N. Tanchoux, *Appl. Catal., A.*, 2006, **307**, 51–57.
- 58 J.-C. Carlu and C. Caze, *React. Polym.*, 1990, **13**, 153–160.
- 59 A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Catal Sci Technol*, 2014, **4**, 2412–2426.
- 60 M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, **170**, 1863–1869.
- 61 B. L. Foley, B. A. Johnson and A. Bhan, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 7065–7072.
- 62 J. R. Sohn and W. C. Park, *Appl. Catal., A.*, 2002, **230**, 11–18.

- 63 M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dimitriu, A. Finiels, F. Fajula and V. Hulea, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174**, 1139–1142.
- 64 J. Heveling and C. P. Nicolaidis, *Catal. Lett.*, 2006, **107**, 117–121.
- 65 A. V. Lavrenov, E. A. Buluchevskii, M. A. Moiseenko, V. A. Drozdov, A. B. Arbuzov, T. I. Gulyaeva, V. A. Likholobov and V. K. Duplyakin, *Kinet. Catal.*, 2010, **51**, 404–409.
- 66 F. T. T. Ng and D. C. Creaser, *Appl. Catal., A.*, 1994, **119**, 327–339.
- 67 Q. Zhang, M. Kantcheva and I. G. Dalla Lana, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 3433–3438.
- 68 A. Aid, R. D. Andrei, S. Amokrane, C. Cammarano, D. Nibou and V. Hulea, *Appl. Clay Sci.*, 2017, **146**, 432–438.
- 69 O. Jan, K. Song, A. Dichiara and F. L. P. Resende, *Chem. Eng. Sci.*, 2019, **197**, 212–222.
- 70 J. R. Sohn, W. C. Park and H. W. Kim, *J. Catal.*, 2002, **209**, 69–74.
- 71 G. Garbarino, P. Riani, A. Infantes-Molina, E. Rodriguez-Castellon and G. Busca, *Appl Catal A.*, 2016, **525**, 180–189.
- 72 T.-H. Chen, B. H. Wouters and P. J. Grobet, *Eur J Inorg Chem*, 2000, 5.
- 73 J.-P. Gilson, G. C. Edwards, A. W. Peters, K. Rajagopalan, R. F. Wormsbecher, T. G. Roberie and M. P. Shatlock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1987, **2**, 91–92.
- 74 M. Lee, J. W. Yoon, Y. Kim, J. S. Yoon, H.-J. Chae, Y.-H. Han and D. W. Hwang, *Appl. Catal., A.*, 2018, **562**, 87–93.

Chapitre IV. Conversion de l'éthylène en propylène : Couplage des réactions de dimérisation et de métathèse

Notre procédé de conversion catalytique de l'éthylène en propylène (ETP) se fait par trois étapes successives de : dimérisation, isomérisation et métathèse (Figure IV.1) Nous avons développé un catalyseur bifonctionnel Ni-Al-KIT-6 capable de réaliser la dimérisation et l'isomérisation de l'éthylène en 2-butène. L'étude détaillée de ce catalyseur a été présentée dans le chapitre précédent. Afin de réaliser la métathèse entre le 2-butène formé à l'issue de cette première étape et l'éthylène, il est nécessaire d'avoir un catalyseur spécifique. Comme détaillé dans le chapitre bibliographique, les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la métathèse sont constitués principalement d'oxyde de rhénium ou de tungstène comme phase active. Chacun de ces métaux possède des avantages et des inconvénients. L'oxyde de rhénium est actif à basse température et dans les mêmes conditions de réaction du catalyseur de dimérisation et isomérisation, Ni-Al-KIT-6. Cependant, il est décrit comme peu stable. L'oxyde de tungstène n'est actif qu'à hautes températures ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) et ne peut donc pas travailler dans les mêmes conditions que le catalyseur Ni-Al-KIT-6. Cependant, celui-ci est décrit comme beaucoup plus stable. En se basant sur la littérature, nous avons synthétisé des catalyseurs à base de rhénium et de tungstène, et nous avons évalué leurs performances pour la conversion de l'éthylène en propylène. Ce chapitre regroupe les résultats de l'étude de nos catalyseurs à base de rhénium et de tungstène et leur activité pour notre procédé de conversion ETP. Nous avons divisé ce travail expérimental en trois parties.

Tout d'abord, une étude thermodynamique portant sur la métathèse de l'éthylène et du 2-butène sera décrite pour déterminer les conditions les plus favorables et les fractions à l'équilibre des différents produits de réaction.

Ensuite, les caractérisations des catalyseurs à base de rhénium, ainsi que l'évaluation catalytique de leurs performances en ETP seront présentées. Dans cette partie, la désactivation et la régénération de ces catalyseurs seront aussi décrites.

De façon similaire, dans la troisième partie, les performances et les caractéristiques des catalyseurs à base de tungstène seront exposées.

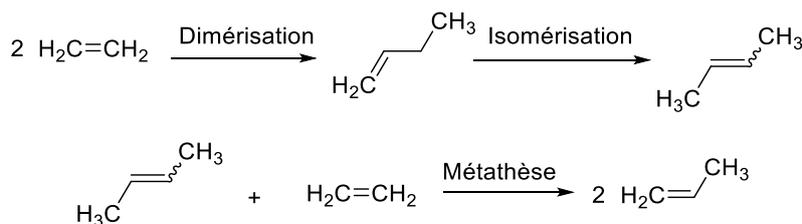


Figure IV.1. Schéma réactionnel de conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade

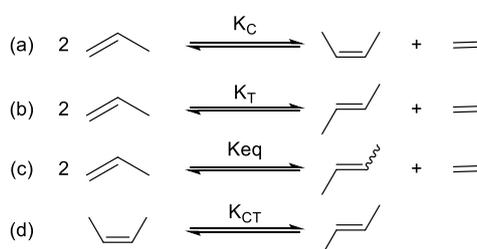
IV.1. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA METATHESE

La métathèse des oléfines est décrite dans la littérature comme une réaction équilibrée. Il est donc nécessaire de s'intéresser à l'équilibre de cette réaction afin de voir vers quelles fractions à l'équilibre notre système doit tendre. Cette étude repose sur un environnement réactionnel en phase gaz. Etant donné que le butène se liquéfie à environ $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique, cet équilibre ne sera pas étudié pour des températures inférieures à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Quatre réactions sont prises en compte afin de déterminer l'équilibre des fractions à l'équilibre de l'éthylène, du propylène, du *cis*-butène et du *trans*-butène: (a) l'auto-métathèse du propylène en *cis*-butène et en éthylène, (b) l'auto-métathèse du propylène en *trans*-butène et en éthylène (c) l'auto-métathèse du propylène en (*cis/trans*) butène et en éthylène, (d) l'isomérisation du *cis*-butène en *trans*-butène (Équation IV.1).

Le Tableau IV.1 regroupe les données thermodynamiques de formation des différentes espèces ainsi que les enthalpies et entropies de réaction déterminées à partir des enthalpies de formation à 298 K. Les constantes d'équilibre K_T et $K_{1,2\text{-trans}}$ des réactions décrites dans l'Équation IV.1 ont été tout d'abord calculées, en fonction de la température selon la méthode décrite dans le chapitre précédent (

Équation IV.2).



Équation IV.1. Réactions étudiées

Tableau IV.1. Données thermodynamiques de formation et de réaction ($T=298\text{ K}$)

	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) ^a	$\Delta_f S^\circ$ (J/(mol.K)) ^a	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	$\Delta_r S$ (J/(mol.K))
Ethylène	52,51	219,2	-	-
<i>Cis</i> -butène	-7,4	301,2	-	-
<i>Trans</i> butène	-11	296,5	-	-
Propylène	19,71	266,6	-	-
Réaction (a) Équation IV.1	-	-	5,69	-12,8
Réaction (b) Équation IV.1	-	-	2,09	-17,5
Réaction (d) Équation IV.1	-	-	3,6	4,7

^a Données obtenues dans le *Perry's chemical engineer's Handbook Edition 1999*

Équation IV.2. Calcul de la constante K_{eq} en fonction d'autres constantes d'équilibres K_C et K_T , avec X_{C3} , X_{C2} et X_{C4} les fractions respectives en propylène, éthylène et butène.

$$K_{eq} = \frac{X_{C2} \times X_{C4}}{X_{C3}^2} = K_T + K_C$$

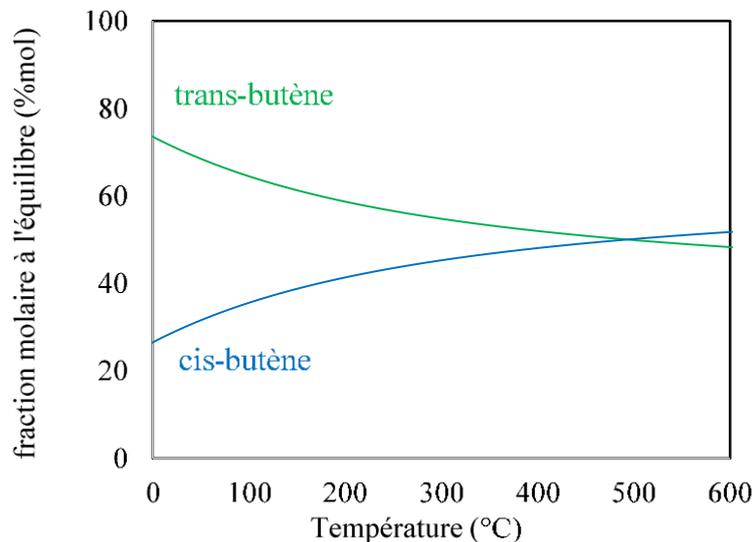


Figure IV.2 Fractions molaires à l'équilibre du cis-butène et du trans-butène en fonction de la température.

La constante d'équilibre K_{CT} et les fractions molaires entre cis et trans butène ont déjà été calculées dans l'étude thermodynamique de l'isomérisation. La Figure IV.2 reprend les résultats obtenus dans cette étude.

Si l'on combine l'équilibre d'isomérisation *cis/trans* des 2-butènes avec l'équilibre d'auto-métathèse du propylène, nous obtenons les fractions des différentes espèces étudiées en fonction de la température (Figure IV.3).

Sur la Figure IV.3, nous remarquons que l'auto-métathèse du propylène en 2-butène et éthylène n'est pas totale sur le domaine de température analysé. De plus à ces températures, la fraction à l'équilibre du propylène est au-dessus de 50%. La métathèse de l'éthylène et du 2-butène en condition stœchiométrique conduit donc à une conversion maximale en propylène entre 65% et 53%.

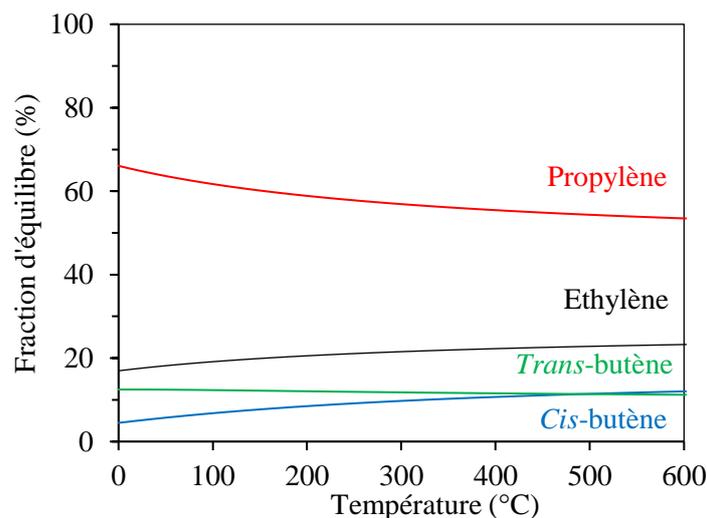


Figure IV.3. Fractions molaires à l'équilibre des espèces dans l'auto-métathèse du propylène en fonction de la température

Les fractions à l'équilibre des différentes espèces ont été étudiées expérimentalement par Kapteijn, Homburg et Mol en 1982.¹ Nous avons confronté notre modèle aux résultats expérimentaux et nous avons obtenu une bonne adéquation entre nos résultats et cette étude (Tableau IV.2).

Les limites de ce modèle sont les mêmes que le modèle développé pour la dimérisation de l'éthylène. A des pressions élevées, les espèces peuvent se liquéfier à des températures positives (par exemple pour le butène, $T_{eb}=150\text{ °C}$ à $P=4,0\text{ MPa}$). Il faut prendre du recul sur les diagrammes obtenus aux basses températures et pour les hautes pressions du fait de la liquéfaction potentielle des butènes.

En conclusion, l'auto-métathèse du propylène est une réaction équilibrée. La métathèse croisée de l'éthylène et du butène en propylène l'est donc également. Si l'on s'intéresse à cette dernière, la formation de propylène à l'équilibre est favorisée à basses températures.

Tableau IV.2. Fractions molaires déterminées par notre modèle à plusieurs températures et fractions molaires mesurées par Kapteijn, Homburg et Mol

T (°C)	Fractions molaires (notre modèle)				Fractions molaire (expérimentales) *			
	C2	C3	trans-C4	cis-C4	C2	C3	trans-C4	cis-C4
25	17,6	64,8	5,1	12,5	17,1	65,9	12,9	4,1
125	19,6	60,9	7,3	12,3	18,7	62,6	12,6	6,1
225	20,8	58,3	8,8	12,0	20,3	59,4	12,8	7,5
325	21,7	56,5	10,0	11,7	21,7	56,6	13,0	8,7

* Fractions mesurées par Kapteijn, Homburg et Mol¹

IV.2. CATALYSEURS DE METATHESE A BASE DE RHENIUM

Plusieurs catalyseurs à base de rhénium ont été synthétisés et leurs performances catalytiques ont été évaluées dans des réactions en cascade dimérisation-métathèse. Ces catalyseurs ont été obtenus par imprégnation à sec en utilisant le perrhénate de sodium comme précurseur. Dans la littérature, le rhénium est décrit comme plus actif à la surface d'une alumine. Une γ -alumine commerciale est donc utilisée comme support du catalyseur. En s'appuyant sur les taux de la littérature, des catalyseurs à des taux de rhénium à 4%, 8% et 12% ont été étudiés. Ces catalyseurs sont nommés X-Re-Al₂O₃ avec X le taux de rhénium théorique.

IV.2.1. Caractérisation des catalyseurs

Le taux précis de rhénium a été quantifié par analyse EDX et présenté dans le Tableau IV.3.. Les taux obtenus sont en adéquation avec les valeurs théoriques. Notre méthode d'imprégnation est donc fiable.

Tableau IV.3. Pourcentages massiques de rhénium mesurés à partir d'analyse EDX

	4-Re-Al ₂ O ₃	8-Re-Al ₂ O ₃	12-Re-Al ₂ O ₃
% massique Re	4,35	8,59	12,30

La texture des catalyseurs utilisés a été analysée par adsorption-désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de l'alumine commerciale et des catalyseurs de métathèse à base de rhénium aux différents taux de métal sont représentées en Figure IV.4.

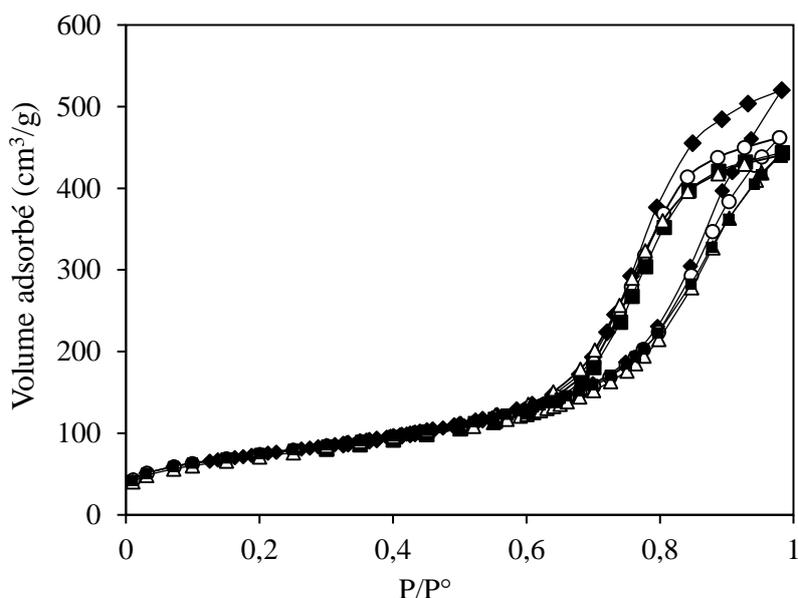


Figure IV.4. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de l'alumine commerciale (◆) du catalyseur 4-Re-Al₂O₃ (○), 8-Re-Al₂O₃ (Δ) et 12-Re-Al₂O₃ (■).

Nous obtenons une isotherme de type IV selon la définition IUPAC pour l'alumine commerciale et les différents catalyseurs à base de rhénium. Le

Tableau IV.4 résume les propriétés texturales mesurées et calculées à partir des isothermes des différents catalyseurs de métathèse à base de Re sur alumine. La mésoporosité représente une large majorité du volume poreux (plus de 75%).

Nous pouvons également observer que le dépôt de rhénium fait diminuer le volume poreux du support. Plus du rhénium est ajouté et plus le volume poreux diminue passant de 0,80 cm³/g pour l'alumine commerciale à 0,68 cm³/g pour un taux de rhénium de 12%. Néanmoins, cette diminution du volume poreux reste faible tout comme celle de la surface spécifique.

Tableau IV.4: Propriétés texturales des catalyseurs de métathèse à base de rhénium

	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{pmicro} (cm ³ /g)	V _{pmeso} (cm ³ /g)	t ^a (nm)
γ-Al ₂ O ₃	265	0,80	0,07	0,73	12,2
4-Re-Al ₂ O ₃	262	0,71	0,07	0,64	11,2
8-Re-Al ₂ O ₃	254	0,69	0,06	0,62	11,2
12-Re-Al ₂ O ₃	254	0,68	0,06	0,61	11,2

^a Diamètre moyen des pores

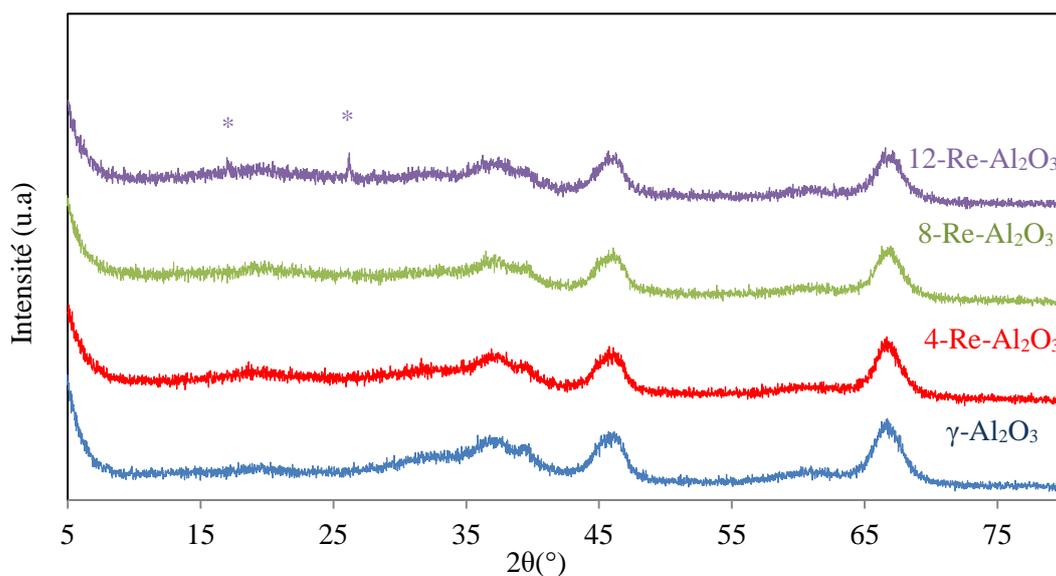


Figure IV.5. Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs à base de rhénium sur alumine

Des analyses de diffraction aux grands angles ont été réalisées sur les catalyseurs au rhénium pour déterminer la présence ou non de phases cristallines à la surface. La Figure IV.5 illustre les diffractogrammes des différents catalyseurs ainsi que celui du support d'alumine seul.

En comparant les diffractogrammes des catalyseurs contenant 4 et 8% de rhénium à l'alumine de départ, aucun pic supplémentaire de diffraction n'est observé. Il n'y a donc pas de phase cristalline sur ces deux catalyseurs. Par contre, deux pics à $2\theta=16^\circ$ et 26° sont observés sur le catalyseur contenant 12% de rhénium. Ces traces de cristaux correspondent probablement à du ReO_3 .²

Des analyses Raman ont été effectuées sur les catalyseurs à base de rhénium afin de caractériser les sites actifs des matériaux. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons ayant subi le même traitement thermique que celui avant la réaction (550°C sous flux d'air). La Figure IV.6 présente les différents spectres Raman obtenus pour les différents catalyseurs.

La dérivé de la ligne de base est due à des phénomènes de fluorescence du support de l'alumine. Deux pics majoritaires sont observés sur les échantillons contenant du rhénium à 340 cm^{-1} et 970 cm^{-1} . La bande à 340 cm^{-1} correspond à $\delta(\text{O-Re-O})$ (medium) tandis que la bande à 970 cm^{-1} correspond à $\nu_{\text{as}}(\text{Re=O})$.

Ces signaux sont caractéristiques d'espèces monomériques isolées ReO_4 .^{3,4} De plus, nous observons un élargissement du signal à 970 cm^{-1} lorsque le taux de rhénium augmente.

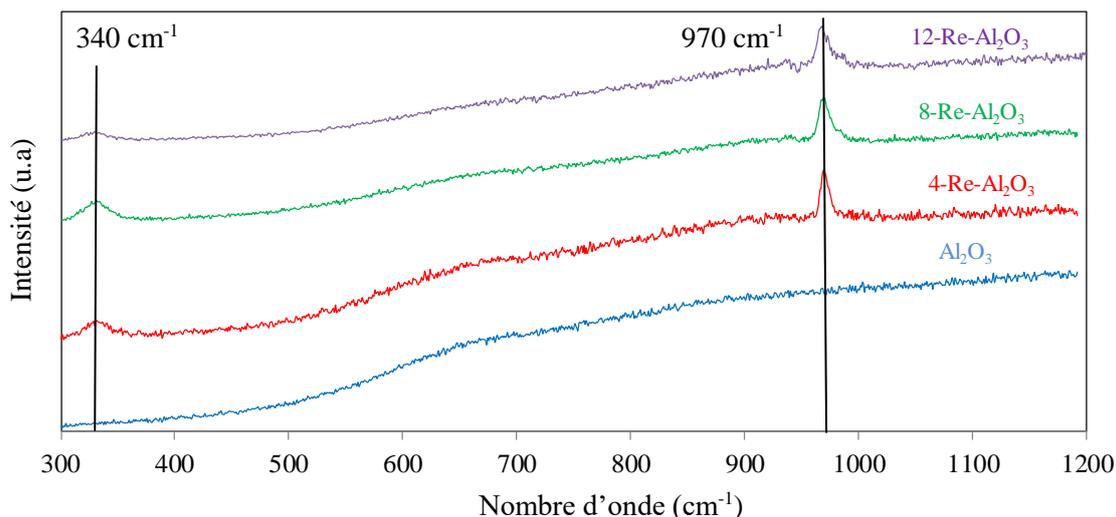


Figure IV.6. Spectres Raman des catalyseurs à base de rhénium et de la surface d'un support alumine
Comme ceci est développé dans le chapitre I, dans la partie sur les sites de rhénium, il a été montré que deux types de sites ReO_4 coexistent (Figure IV.7) (notés ReO_4 -I et ReO_4 -II).

ReO_4 -I se forme par ancrage sur les sites basiques tandis que les sites ReO_4 II sont formés par l'ancrage de rhénium sur les sites acides. Dans leur étude, l'équipe de Wachs a identifié ReO_4 -II comme plus actif en métathèse que ReO_4 -I.³

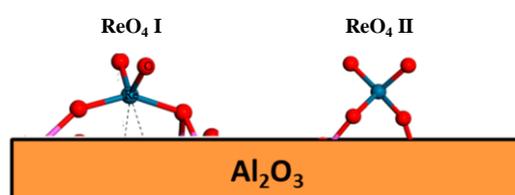


Figure IV.7. Sites tétraédriques identifiés par Wachs et al.³

Les sites de rhénium ont été également caractérisés par réduction thermoprogrammée (TPR). Tout comme pour les analyses Raman, les échantillons sont préalablement traités thermiquement sous flux d'air selon le protocole d'activation de ces catalyseurs avant la réaction. La Figure IV.8 reprend les profils de réduction des différents catalyseurs.

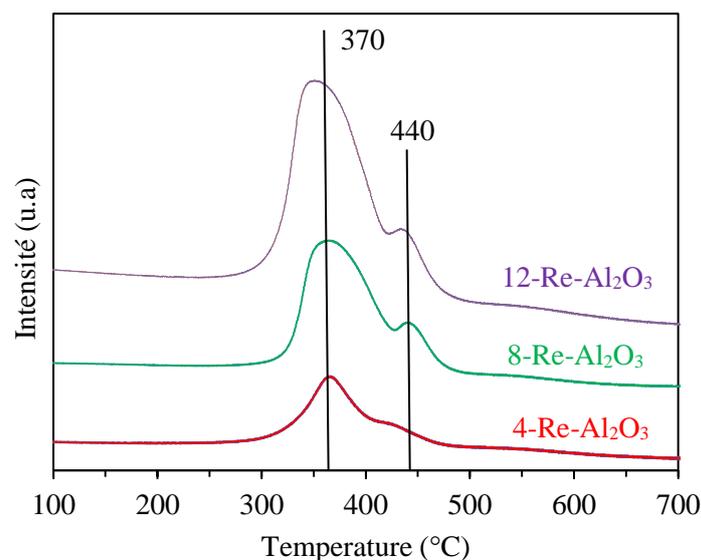


Figure IV.8. Profil de réduction thermoprogrammée des catalyseurs de rhénium

L'analyse TPR révèle deux pics à 370 °C et 440 °C. Dans la littérature, il est décrit que les espèces de Re se réduisent en une seule étape.⁴ Ces pics suggèrent donc qu'au moins deux espèces différentes de rhénium sont réduites. Le signal de réduction à 365 °C est attribué aux sites isolés ReO_4 tandis que le signal à 440 °C indique la présence d'espèces oligomériques Re^{7+} non détectées par Raman.⁴

Une analyse XPS de 4-Re- Al_2O_3 a également été effectuée et peut nous indiquer les différentes espèces de rhénium présentes à la surface du catalyseur. Le spectre XPS des électrons $\text{Re}4f$ du catalyseur après calcination est illustré en Figure IV.9.

Nous distinguons sur le spectre trois pics à 43,5, 46,0 et 48,5 eV. De plus, la déconvolution affiche deux pics superposés à 46,0 eV. Cette superposition est liée à l'outil de déconvolution et n'a pas de réalité physique. Nous considérons que les pics vert et jaune correspondent à la même espèce. En s'appuyant sur l'étude de Okal *et al.* portant sur l'analyse XPS de l'oxydation du rhénium en surface d'une alumine,⁵ les pics à 43,5 et 46,0 eV, sont attribués respectivement aux signaux $4f_{7/2}$ de Re (IV) et Re (VI). Le pic à 48,5 eV correspond au signal $\text{Re}4f_{5/2}$ de Re(VII). Le rhénium est donc bien sous plusieurs états d'oxydation à la surface de l'alumine. En analysant l'intensité des signaux de $4f_{7/2}$, nous trouvons que Re (IV) représente 32% du signal et Re (VI) représente 68%. Les espèces Re (VI) correspondent aux sites tétraédriques ReO_4 décrit dans la littérature et notamment par Wachs *et al.*³ (ReO_4 -I, ReO_4 -II, Figure IV.7,). D'après l'étude de Okal *et al.* les sites Re (IV) témoignent de la présence de phase ReO_2 probablement sous forme de cluster.⁵

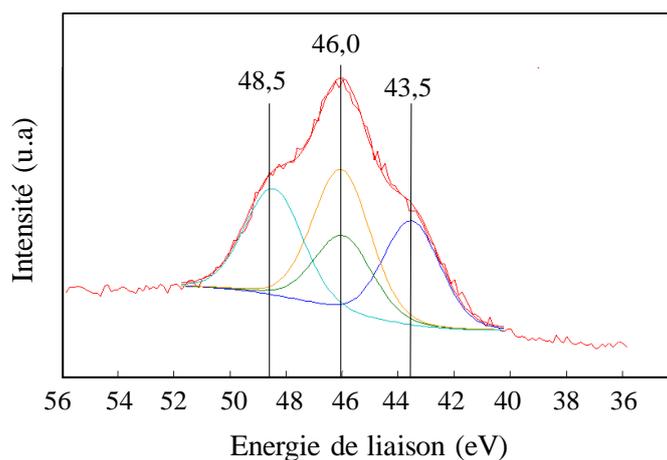


Figure IV.9. Spectre XPS Re 4f de 4-Re-Al₂O₃ (Signal total en rouge, déconvolutions des pics en bleu, jaune, violet et vert)

Les résultats d’XPS confirment la présence des différentes espèces détectées lors de l’analyse TPR. De plus, nous retrouvons la présence majoritaire de sites isolés et des clusters représentant une minorité du rhénium. Cependant, contrairement à l’analyse TPR, nous ne détectons pas d’espèces Re⁷⁺ par XPS mais Re⁴⁺. Il est donc plus probable que les espèces sous forme de cluster soient du ReO₂ plutôt que du Re₂O₇.

Pour résumer, le rhénium est dispersé majoritairement à la surface du support sous forme de sites isolés ReO₄. Des espèces ReO₂ sont également présente en surface du catalyseur sous forme de clusters.

IV.2.2. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de rhénium

Les performances des différents catalyseurs à base de rhénium ont été évaluées dans la conversion directe de l'éthylène en propylène. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement d'obtention en propylène. Les différentes expériences ont été menées dans le même réacteur contenant le catalyseur de dimérisation et d'isomérisation de type Ni-Al-KIT-6 et le catalyseur de métathèse à base de rhénium (Figure IV.10).

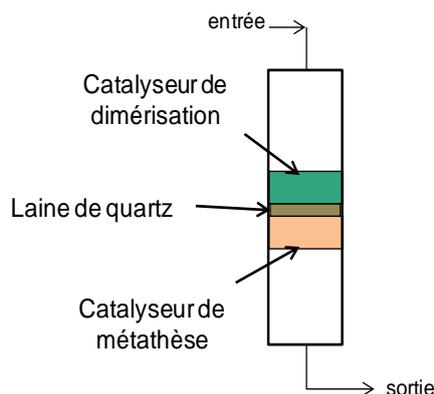


Figure IV.10. Schéma du réacteur utilisé avec les catalyseurs de dimérisation et de métathèse pour l'évaluation catalytique du rhénium

La sélectivité en butène du catalyseur de dimérisation n'étant pas de 100%, il faut s'attendre que des réactions de métathèse entre l'éthylène et d'autres oléfines plus lourdes aient lieu. Du pentène et de l'heptène (obtenus par métathèse de l'hexène et de l'octène avec l'éthylène) sont les produits majoritaires obtenus par ces réactions de métathèse non souhaitées. La Figure IV.11 regroupe les réactions de métathèse croisée possibles entre l'éthylène et les différents produits de dimérisation.

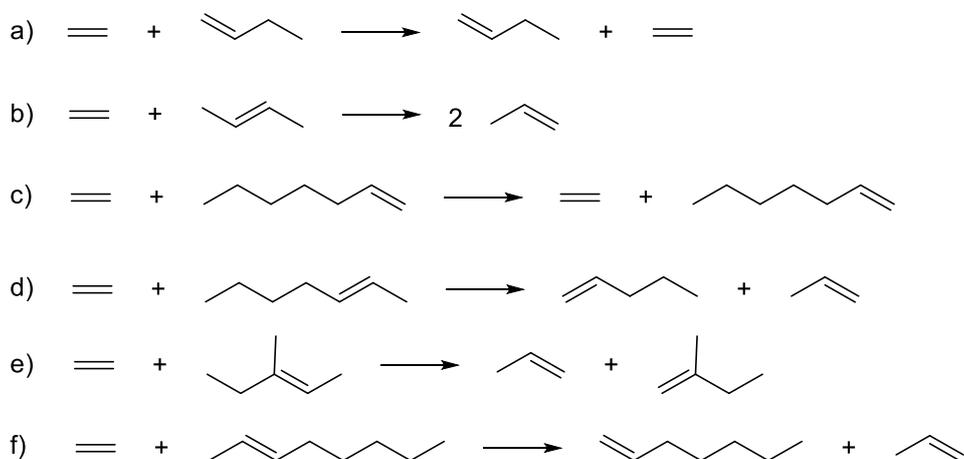


Figure IV.11. Réactions de métathèse croisée entre les oléfines produites par dimérisation et l'éthylène

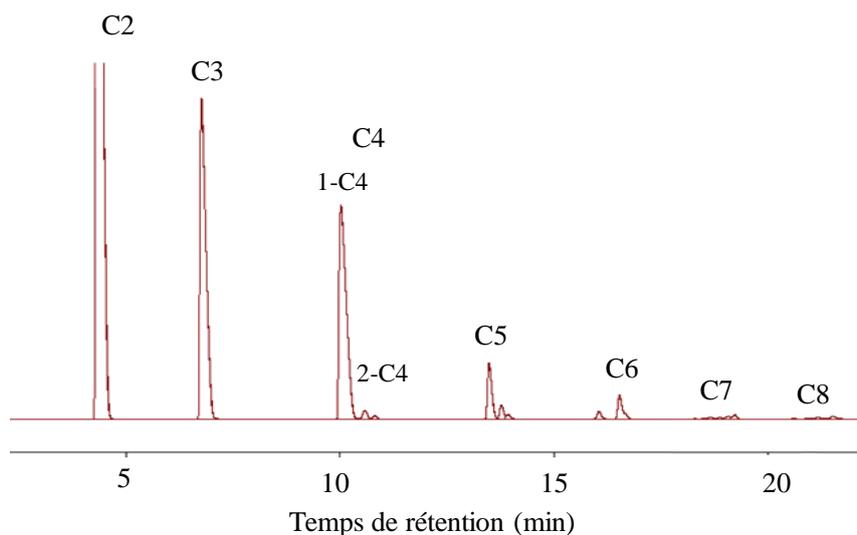


Figure IV 12. Exemple de chromatogramme des produits obtenus dans la réaction ETP avec les catalyseurs Ni-Al-KIT-6 et 4-Re-Al₂O₃ (Conditions : 60 °C, 3 MPa)

Les résultats expérimentaux confirment cette supposition, comme le montre le chromatogramme illustré dans la Figure IV.12.

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la température, de la pression et du taux de rhénium sur les performances catalytiques, notamment sur le rendement en propylène.

IV.2.2.1. Influence du taux de rhénium

Comme ceci est décrit dans le paragraphe précédent, des catalyseurs avec des taux de rhénium différent ont été préparés et caractérisés. Nous avons déduit de différentes analyses que le taux de rhénium influe sur la nature des sites. Plus la quantité de rhénium est élevée et plus les sites ReO₄-II, décrits comme les plus actifs dans la littérature, sont nombreux.

Nous avons évalué les performances des différents catalyseurs afin d'étudier l'influence du taux de rhénium sur l'étape de métathèse et le rendement en propylène. Les réactions ont été menées dans les conditions opératoires suivantes: catalyseurs Ni-Al-KIT-6 (200 mg) et X-Re-Al₂O₃ (500 mg), une température de 60 °C, une pression de 3,0 MPa, et un débit total de 2 L/h d'un mélange volumique éthylène/azote 50/50. Le lit catalytique est préalablement activé à 550 °C sous un flux de 2 L/h d'un mélange volumique d'air et d'azote 50/50.

Etant donné que la conversion n'est pas stable au cours du temps avec les catalyseurs 4-Re-Al₂O₃ et 8-Re-Al₂O₃ (voir plus bas les Figure IV.15 et Figure IV.16), nous avons choisi de comparer les performances des différents catalyseurs après environ 2 h de réaction., qui représente le début d'un pallier pour les conversions. La conversion totale de l'éthylène et les sélectivités après 2 h sont représentées en Figure IV.13.

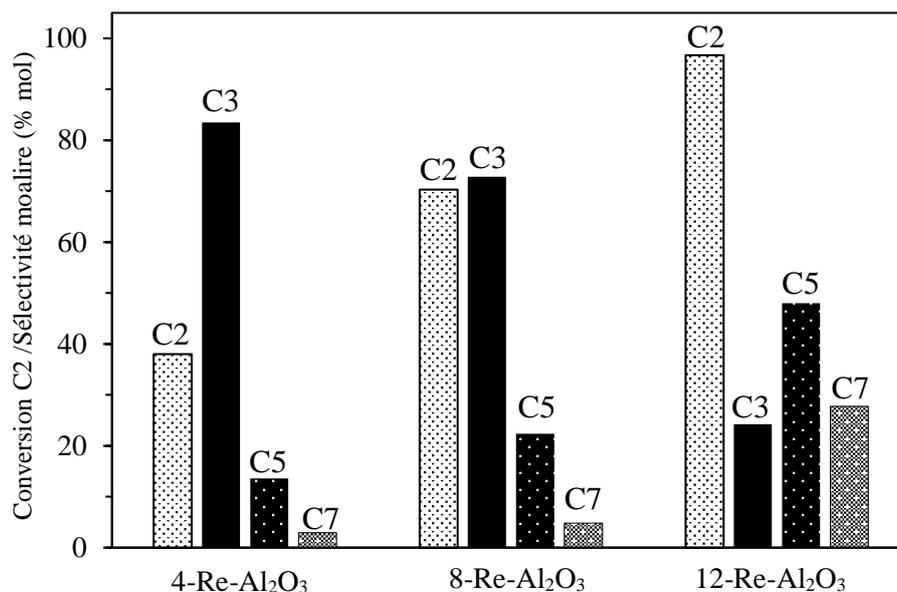


Figure IV.13. Conversion de l'éthylène et sélectivités en propylène, pentènes et heptènes après 2 h de réaction ETP à 60 °C, 3,0 MPA, en fonction du taux de rhénium

La sélectivité, en % mol est rapportée à la quantité totale des produits de métathèse C3, C5 et C7. ($S_{CX} = 100 \times \frac{n_{CX}}{\sum n_{CX}}$, avec $X = 3/5/7$). Les détails des résultats (conversion, distribution de tous les produits issus du réacteur) dans les mêmes conditions sont compilées dans le Tableau IV.5. Les résultats après la dimérisation sont également indiqués (ligne notée Dim.).

La conversion totale de l'éthylène augmente fortement avec le taux de rhénium jusqu'à atteindre 97 % à un taux de rhénium de 12%, ce qui est cohérent avec l'augmentation du nombre des sites métalliques présents à la surface du catalyseur.

En ce qui concerne la sélectivité en propylène, celle-ci est très élevée sur les catalyseurs à 4 et 8 % Re. Des valeurs jusqu'à 83 et 73% ont été obtenues respectivement avec 4 % de Re et 8% de Re.

Tableau IV.5. Conversion du C2 et distribution des produits après 2 h de dimérisation seule (Dim.) et de réaction ETP à 60 °C, 3,0 MPA, en fonction du taux de rhénium

% Re	Réaction	t ^a (h)	Conv. ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
-	Dim.	1,7	52	-	75,4	-	20,5	-	4,1	29,4	70,6
4	ETP	2,1	38	46,0	39,9	7,5	3,9	1,6	1,0	97,3	2,7
8	ETP	2,1	70	43,9	31,5	13,5	6,5	2,9	1,8	73,8	26,2
12	ETP	2,1	96,7	12,3	15,3	24,4	23,4	14,1	10,5	2,4	97,6

^a Temps de réaction, ^b Conversion de l'éthylène

Tableau VI.6. Proportion de 1-butène après dimérisation de l'éthylène en catalyse hétérogène

Catalyseur	% mass Me	T (°C)	P (MPa)	Sélectivité 1-C4 (%mol) ^a	Ref
Ni-MCM-41	5.0	-15	3,0	93	6
Cr-Co-C	13.0 (Co), 5.0 (Cr)	80	3,1	93.6	7
Ni-MOF ^b	10.0	25	3,0	95	8
Ni-MOF ^c	1.0	25	5,0	96,2	9
Ni-Al-KIT-6 / 4-Re-Al ₂ O ₃	2,0 (Ni), 4 (Re)	60	3,0	97,4	Cette étude

^a Sélectivité de 1-butène dans les butènes; ^b Et₂AlCl comme co-catalyseur; ^c MAO comme co-catalyseur

Dans un paragraphe ci-dessous, ces valeurs seront comparées avec les résultats représentatifs de la littérature. La sélectivité en propylène diminue lorsque la quantité de rhénium augmente vers 12% tandis que les sélectivités des pentènes et des heptènes augmentent. Ainsi, la sélectivité en heptènes passe de 3,4% à 14,4% lorsque la quantité de rhénium augmente de 8% à 12%.

Un autre aspect notable est la très haute sélectivité du 1-butène dans le mélange des dimères (Figure IV 12 et Tableau IV.5). Comme il a été montré dans le chapitre I, le 1-butène est un produit majeur dans la fabrication des polymères. Par exemple, en présence du catalyseur 4-Re-Al₂O₃, la distribution des butènes a été de 97,4% pour 1-C4, de 1,9% pour 2-*cis*-C4 et de 0,7% pour le 2-*trans*-C4. Cette valeur dépasse celles obtenues antérieurement sur des catalyseurs solides (Tableau VI.6) et est comparable à celle obtenue sur des MOF, avec co-catalyseur.¹⁰

En se basant sur des études précédentes, ce comportement catalytique peut être expliqué par le mécanisme suivant. Deux molécules d'éthylène se coordonnent sur le nickel ionique de Ni-Al-KIT-6 et se couplent pour former le 1-butène. Une partie de celui-ci migre vers les sites acides et s'isomérisé en *cis/trans* butène. Au contact du second catalyseur 4-Re-Al₂O₃, il s'effectue la métathèse croisée des butènes et de l'excès d'éthylène. La réaction entre l'éthylène et le *cis/trans* butène forme le propylène (a, Figure IV.11). Tandis que la métathèse croisée entre l'éthylène et le 1-butène donne une réaction symétrique qui conduit également au 1-butène et à l'éthylène (b, Figure IV.11). Seul le 2-butène est consommé.

Si l'on observe les performances des catalyseurs 8-Re-Al₂O₃ et 4-Re-Al₂O₃, nous constatons des différences de sélectivité. Afin de déterminer si ces différences de sélectivité proviennent d'une différence entre les catalyseurs ou du fait d'une conversion différente, la sélectivité à 50% de conversion des deux catalyseurs est illustrée Figure IV.14.

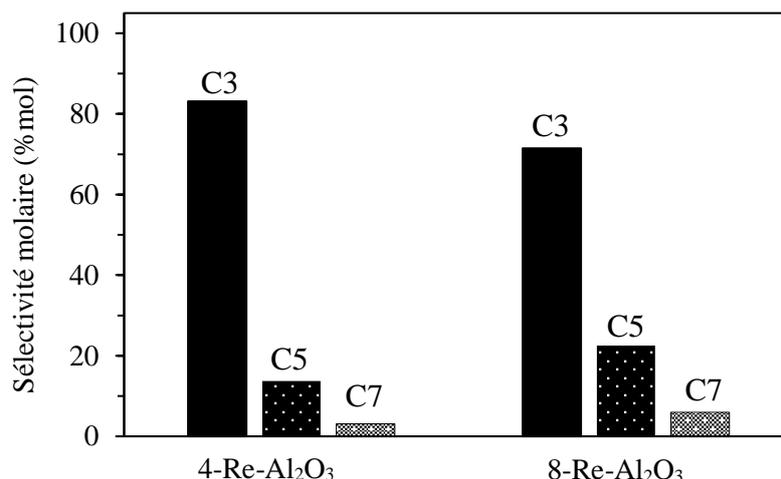


Figure IV.14. Sélectivités des produits de métathèse à 50% de conversion pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6. (200 mg) et X-Re-Al₂O₃ (500 mg) avec X =4 ou 8 à 3,0 MPa et 0,1 MPa

La sélectivité en propylène diminue de 83 % à 71 % et les sélectivités en pentènes et en heptènes augmentent respectivement de 13,7 % à 22,5 % et de 3,1 % à 6 %. Ceci confirme que l'augmentation du taux de rhénium augmente la formation de sous-produits. La distribution des différents produits est comparée à la dimérisation seule à isoconversion dans le Tableau IV.7.

En comparant les résultats des réactions ETP à la dimérisation seule, nous observons une consommation de butène, d'hexène et d'octène et la production de propylène, de pentène et d'heptène à la suite de la réaction ETP. Ces espèces sont obtenues à partir de la métathèse croisée des produits de dimérisation avec l'éthylène (Figure IV.11). Plus particulièrement pour les isomères du butène, nous constatons que la fraction de 2-butène (67 % du butène pour la dimérisation), diminue fortement jusqu'à atteindre respectivement 3,2 % et 5,8 % pour des taux de rhénium de 4 et 8%. Nous avons donc des catalyseurs efficaces capables de convertir le 2-butène et l'éthylène en propylène.

Tableau IV.7. Sélectivité des produits à isoconversion de la dimérisation seule (Dim.) et la réaction ETP à différent taux de rhénium

% Re	Réaction	Conv. ^a (%)	t ^b (h)	Sélectivité produits (%)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
-	Dim.	50,6	2,1	-	75,4	-	20,5	-	4,1	32,9	67,1
4	ETP	51,6	1,1	50,2	32,5	8,3	5,2	1,9	1,9	96,7	3,2
8	ETP	52,2	5,9	39,3	37,3	12,4	6,5	3,3	1,1	94,1	5,8

^a Conversion de l'éthylène, ^b Temps de réaction

La différence de sélectivité en propylène entre 4-Re-Al₂O₃ et 8-Re-Al₂O₃ dépend d'une conversion légèrement plus faible du butène par 8-Re-Al₂O₃. De plus, ce catalyseur, semble favoriser légèrement la formation de pentènes et d'heptènes.

Cependant, 8-Re-Al₂O₃ est intéressant du fait d'une conversion et d'une stabilité supérieure à 4-Re-Al₂O₃ comme le montre les Figure IV.15 et Figure IV.16.

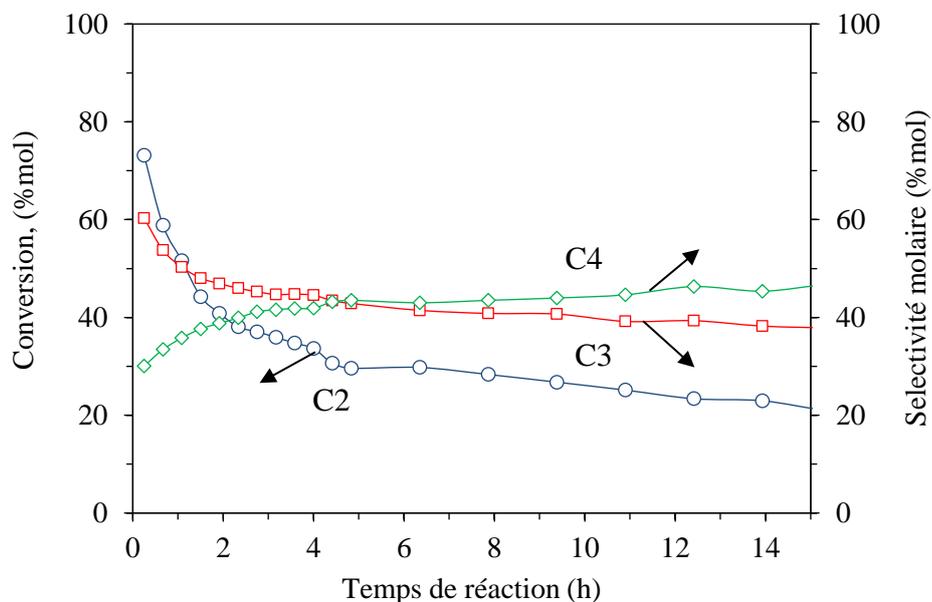


Figure IV.15. Conversion et sélectivités en propylène et en butènes en fonction du temps de notre réaction ETP par Ni-Al-KIT-6 et 4-Re-Al₂O₃ (60 °C, 3,0 MPa et 2 L/h)

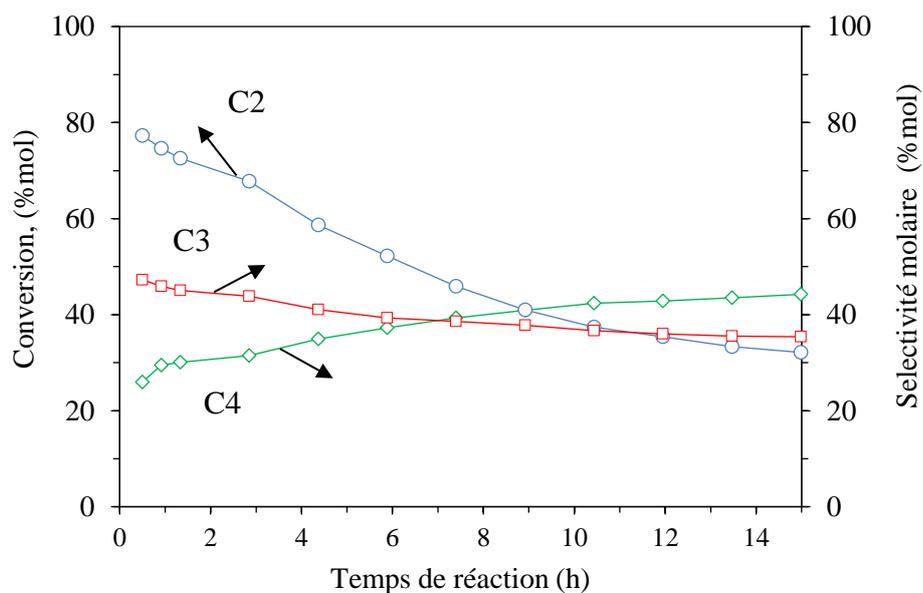


Figure IV.16. Conversion et sélectivités en propylène et en butènes en fonction du temps pour la réaction ETP par Ni-Al-KIT-6 et 8-Re-Al₂O₃ (60 °C, 3,0 MPa et 2 L/h)

Dans les deux systèmes, la sélectivité en propylène baisse au cours du temps tandis que la sélectivité en butènes augmente. Cela signifie que le catalyseur de métathèse perd en activité au cours du temps. Cependant, la conversion diminue moins avec 8-Re-Al₂O₃ qu'avec 4-Re-Al₂O₃. En effet, au bout de 15 h la conversion est de 32,2% contre 21% avec 4-Re-Al₂O₃.

Sur le catalyseur 12-Re-Al₂O₃, la sélectivité en propylène et en butènes sont très faibles. A l'inverse, les pentènes et les hexènes sont en proportion plus élevées. Enfin, les produits de plus hautes masses molaires tels que des heptènes et des octènes sont obtenus avec des sélectivités très importantes. La conversion est de 96,7% et 97,6% des butènes sont des 2-butènes. Si l'on compare aux sélectivités après la dimérisation, cette proportion en 2-butène est même supérieure à la proportion de dimérisation seule. Les sélectivités en hexènes et en octènes sont également supérieures à leur valeur après dimérisation. Cela signifie que du 2-butène, de l'hexènes et de l'octènes sont créés *via* des étapes de métathèse croisées.

Toutes ces observations traduisent une suractivité importante du catalyseur 12-Re-Al₂O₃. L'éthylène est presque entièrement consommé et des métathèses croisées entre les différentes oléfines créent davantage de produits non-désirés (hexène/heptène/octène). Des résultats similaires ont été observés avec une masse de catalyseur de 150 mg au lieu de 500 mg. L'activité supérieure des sites ReO₄-II et leur proportion plus élevée sur ce catalyseur explique ces résultats. 12-Re-Al₂O₃ est donc trop actif et non adaptée à notre application.

Le Tableau IV.8 résume les résultats de la littérature et présente pour chaque système catalytique la meilleure activité et sélectivité en propylène pour la réaction de conversion de l'éthylène en propylène. Le système Ni-Al-KIT-6/X-Re-Al₂O₃ développé pendant ce travail de thèse est également présenté.

Notre système possède de très bonnes performances en termes de productivité. La production de propylène de notre système est comparable aux systèmes les plus efficaces développés dans la littérature. De plus, notre système a l'avantage de consommer presque totalement le 2-butène. Etant donné que le propylène et le 1-butène représentent environ 80% des produits obtenus, nous avons ainsi développé un système très sélectif pour convertir l'éthylène à la fois en 1-butène et en propylène.

Tableau IV.8. Activité et sélectivité de plusieurs catalyseurs multifonctionnels de conversion ETP évalué en flux continu

Catalyseur	% Me ^a	T (°C)	P (MPa)	Productivité ^b (mmol/g/h)	Sélectivité C3(%) ^c	Ref
Ni-MCM-41	6,5	400	0,1	3,1	55	11
Ni/AlMCM-41 (Si/Al=60)	4,6	450	0,1	1,1	43	12
Ni-MCM-48	2,0	350	0,1	0,8	55	13
WH ₃ -Al ₂ O ₃	3,86	150	0,1	9,6	90	14
NiSO ₄ /Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	13/3,8	150	0,1	12,6	49	15
PdO-Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	0,5/5,0	80	1,0	2,8	71	16
Ni-Al-SBA-15, MoO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,6/6,5	80	3,0	48,0	70	17
Ni-Al-SBA-15, MoO _x /SBA-15	2,6/5,0	80	3,0	28,0	71	18
Ni-Al-Kit-6/4-Re-Al ₂ O ₃	2,0/4,0	60	3,0	38-8 ^{d,e}	60-38 ^d	Cette étude
Ni-Al-Kit-6/8-Re-Al ₂ O ₃	2,0/8,0	60	3,0	32-11 ^{d,e}	47-35 ^d	Cette étude

^a pourcentage de phase active métallique ^b mol_{propylène}·g_{catalyseur}⁻¹·h⁻¹ ^c Sélectivité molaire en propylène, calculée à partir de $S_{C3} = 100 \times \frac{n_{C3}}{\sum n_p}$ avec n_{C3} et n_p la quantité de C3 et des différents autres produits ^d résultat à 0,4 h et 15 h. ^e seule la masse de X-Re-Al₂O₃ est prise en compte

IV.2.2.2. Influence de la température

Comme vu dans le chapitre consacré à la dimérisation de l'éthylène par le catalyseur Ni-Al-KIT-6, l'augmentation de la température améliore l'activité et la stabilité de l'isomérisation du 1-butène en 2-butène. Il est donc intéressant de réaliser la réaction à hautes températures afin de maximiser un apport de 2-butène au catalyseur de métathèse et ainsi améliorer le rendement en propylène. Deux tests ont donc été réalisés avec Ni-Al-KIT-6 et 4-Re-Al₂O₃ à deux températures différentes, 60 °C et 120 °C. La conversion est modulée aux deux températures en faisant varier le temps de contact. Les conditions opératoires utilisées ont été les suivantes : 200 mg de Ni-Al-KIT-6, 500 mg de 4-Re-Al₂O₃, une pression totale de 3,0 MPa avec P_{eth} 1,5 MPa, un débit total de 2 L/h et 4 L/h respectivement pour 60 °C et 120 °C. Le lit catalytique est préalablement activé à 550 °C sous un flux de 2 L/h d'un mélange volumique d'air et d'azote 50/50.

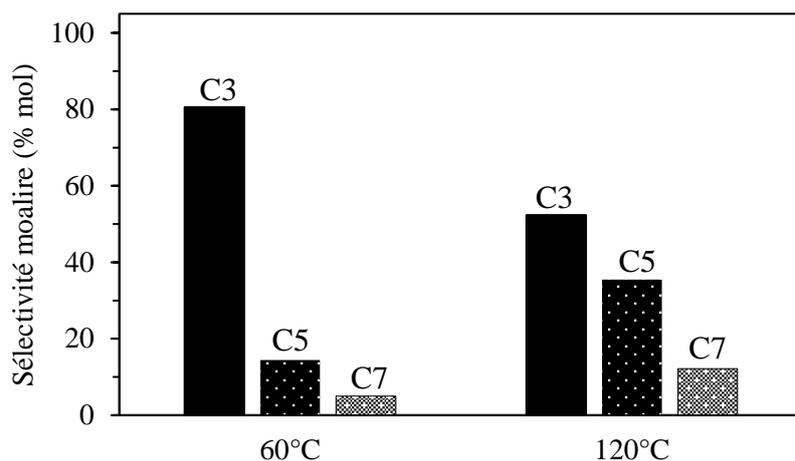


Figure IV.17. Sélectivités des produits de métathèse à 40% de conversion pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6 (200 mg) et 4-Re-Al₂O₃ (500 mg) à 60 °C et 120 °C.

Afin de détecter une influence de la température, nous comparons la sélectivité des produits de métathèse à isoconversion. La sélectivité des produits de métathèse à isoconversion (40%) est illustrée en Figure IV.17. La sélectivité est rapportée à la quantité totale des produits de métathèse C3, C5 et C7.

A isoconversion, lorsque la température augmente de 60 °C à 120 °C nous constatons que la sélectivité en propylène diminue de 80,5 à 52,3% alors que les sélectivités en pentènes et heptènes augmentent respectivement de 14,9 à 35,5% et de 5,0 à 12,1%. La sélectivité semble donc varier avec la température et une température élevée désavantage la sélectivité en propylène. Le Tableau IV.9 regroupe la sélectivité des différents produits des tests dimérisation seule (Dim.) et de réaction ETP à 60 °C et 120 °C. Tout d'abord, comme nous avons observé dans la partie précédente, la température n'influe pas la sélectivité de dimérisation. Seule la proportion de 2-butène est supérieure à haute température.

Tableau IV.9. Sélectivité des produits à isoconversion de la dimérisation seule (Dim.) et la réaction ETP à différentes températures

T ^a (°C)	Réaction	Conv. ^b (%)	t ^c (h)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
60	Dim.	38,2	4,6	-	75,0	-	19,8	-	5,2	48,4	51,6
60	ETP	40,8	1,9	43,5	38,4	7,8	5,8	2,7	1,85	96,7	3,2
120	Dim.	39,1	1,3	-	74,4	-	22,1	-	3,4	18,0	82,0
120	ETP	41,2	1,2	26,7	33,7	18,1	15,4	6,2	2,58	27,6	72,3

^a Température de réaction; ^b Conversion de l'éthylène; ^c Temps de réaction

Pour l'ETP, à 60 °C la sélectivité des butènes baisse de 75 % de la dimérisation seule à 38,4 %. La proportion 1-butène/2-butène vaut environ 50/50 en dimérisation seule se retrouve à 97/3 après réaction ETP. Ce nouveau rapport 1-butène/2-butène s'explique par une consommation du 2-butène. La baisse de sélectivité des butènes est donc la conséquence de la transformation presque totale du 2-butène en propylène. La sélectivité en hexènes et en octènes diminue également grâce à la production de pentènes et d'heptènes par métathèse avec l'éthylène (d, e, f, Figure IV.11). Ces réactions produisent également du propylène, en augmentant son rendement.

A 120 °C, la sélectivité en butènes baisse également de 74,4 % à 33,7 %. Cependant, bien que le rapport 1-butène/2-butène augmente de 0,25 à 0,37, la conversion de 2-butène en propylène est bien moins marquée. De plus, la sélectivité en hexènes diminue seulement de 22% à 15% tandis que celle en pentènes atteint 18%. La formation de pentènes ne s'explique pas uniquement par la métathèse du 2-hexène avec l'éthylène. D'autres réactions croisées telles que la métathèse entre le 1-butène et le 2-butène doivent se faire à la surface du catalyseur. La formation de l'heptène est similaire, la métathèse croisée d'octène et d'éthylène ne permettant pas d'expliquer leur proportion finale trop élevée. Des métathèses croisées entre d'autres oléfines conduisent donc à la formation de l'heptène.

La température a donc bien un effet sur le rendement en propylène. Les températures élevées facilitent les métathèses croisées autres que des réactions impliquant l'éthylène et d'autres produits. Ceci s'observe par la formation de pentènes et d'heptènes dans des proportions très élevées. Les faibles températures doivent donc être privilégiées pour l'étape de métathèse avec les catalyseurs à base d'oxyde de rhénium.

IV.2.2.3. Influence de la pression

Nous nous sommes par la suite intéressés à l'influence de la pression sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de rhénium. Etant donné que l'étape de dimérisation avec Ni-Al-KIT-6 ne s'effectue qu'à haute pression, nous avons comparé les performances du couple Ni-Al-KIT-6 et 4-Re-Al₂O₃ dans deux configurations de réacteurs (Figure IV.18).

Dans la configuration A. de la Figure IV.18, le catalyseur de métathèse est évalué sous une pression de 3,0 MPa tandis que dans la configuration B., celui-ci est dans le second réacteur à pression atmosphérique. Le catalyseur de dimérisation reste à 60 °C et 3,0 MPa dans les deux expériences. Les conditions de réaction de ces tests sont les suivantes : avec comme catalyseurs, Ni-Al-KIT-6 (200 mg) et 4-Re-Al₂O₃ (500 mg), une température de 60 °C, une pression dans la configuration A, P_{tot}=3,0 MPa, et dans la configuration B, P_{dim.}= 3,0 MPa et P_{meta} = 0,1 MPa, et un débit total de 2 L/h d'un mélange volumique éthylène/azote 50/50.

L'influence de la pression est mise en évidence en comparant la sélectivité des produits de métathèse à isoconversion. La sélectivité à 50% de conversion des produits de métathèse dans les deux conditions, est représentée en Figure IV.19.

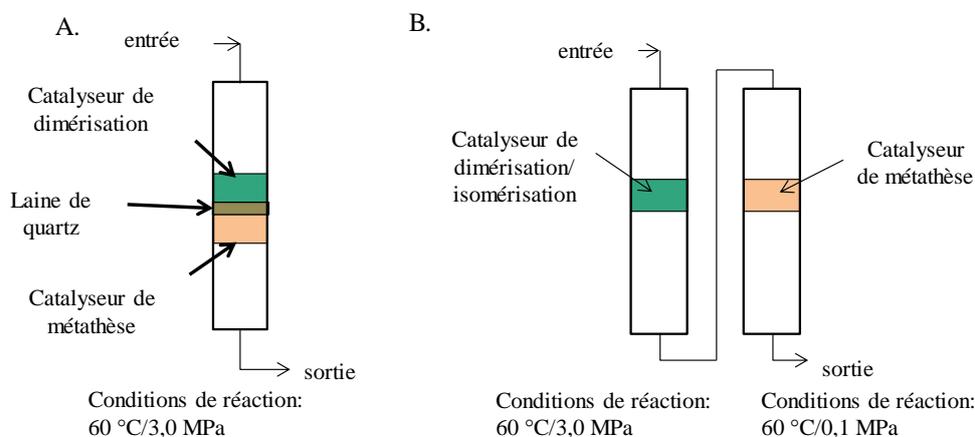


Figure IV.18. Configurations de réaction afin d'étudier l'influence de la pression sur les catalyseurs de métathèse.

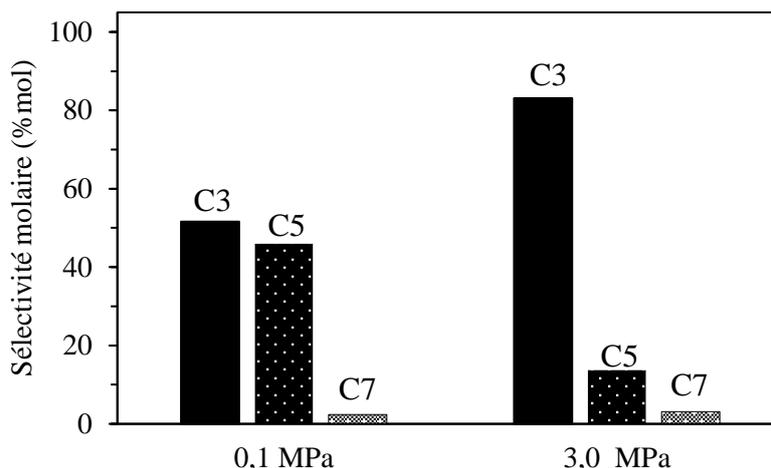


Figure IV.19. Sélectivité des produits de métathèse à 50% de conversion pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6. (200 mg) à 3,0 MPa et 4-Re-Al₂O₃ (500 mg) à 3,0 MPa et 0,1 MPa

Nous remarquons que la sélectivité en propylène est plus importante sous pression qu'à pression atmosphérique puisque celle-ci augmente de 51,6% à 83,1%. De plus, contrairement à l'augmentation de température, la diminution de pression favorise préférentiellement la formation de pentènes. La fraction d'heptènes reste faible.

Le Tableau IV.10 regroupe la distribution des différents produits après réaction des deux réactions, à 60 °C et à 3,0 ou 0,1 MPa. Ainsi que la distribution après dimérisation à 50% de conversion à 60 °C et 3,0 MPa.

Par rapport à la dimérisation seule, les résultats de métathèse à 3,0 MPa montrent une baisse de la sélectivité de butènes, d'hexènes et d'octènes jusqu'à respectivement 32,5 5,3 et 1,9 %. Cette baisse de sélectivité s'explique par la consommation d'une partie de ces produits par métathèse avec l'éthylène afin d'obtenir du propylène, des pentènes et des heptènes (b, d, e, f Figure IV.11). De plus la proportion de 1-butène augmente de 33% à 97%, illustrant la transformation du 2-butène en propylène.

Tableau IV.10. Sélectivité des produits à isoconversion de la dimérisation seule (Dim.) et la réaction ETP à différentes pressions

P ^a (MPa)	Réaction	Conv. ^b (%)	t ^c (h)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
3,0	Dim.	50,6	2,1	-	75,4	-	20,5	-	4,1	32,9	67,1
3,0	ETP	51,6	1,1	50,2	32,5	8,3	5,2	1,9	1,9	96,7	3,2
0,1	ETP	51,4	1,7	25,6	41,5	22,8	9,6	1,2	1,4	40,0	60,0

^a Pression de métathèse; ^b Conversion de l'éthylène; ^c Temps de réaction

Conversion de l'éthylène en propylène : couplage des réactions de dimérisation et de métathèse

Dans le résultat de métathèse à pression atmosphérique, nous observons également une baisse de la sélectivité en butènes, hexènes et octènes qui atteignent respectivement les valeurs de 41,5, 9,6 et 1,4 %, du fait de leur consommation en métathèse croisée. Cependant, la métathèse croisée entre le 2-butène et l'éthylène n'est pas efficace puisque la proportion de 1-butène dans les isomères du butène augmente seulement de 33% à 40%. De plus, la sélectivité en pentène et en propylène est proche. Dans ces conditions, il semble que la réaction favorisée soit la métathèse entre l'hexène et l'éthylène pour former du propylène et du pentène (d, e Figure IV.11). La proportion d'heptène reste faible dans les deux conditions.

La pression a donc une influence sur la métathèse des oléfines au contact de notre catalyseur à base de rhénium. La métathèse de l'hexène et de l'éthylène est largement privilégiée à basses pressions, au contraire de celle du 2-butène et de l'éthylène en propylène.

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, la métathèse des oléfines fait intervenir un intermédiaire de type métal-alkylidène. Or, il est possible que cet intermédiaire soit stabilisé par des effets inductifs lorsque les chaînes carbonées sont plus longues. De plus, dans notre réaction, la surface du catalyseur est couverte de sites métal-alkylidène de taille différente en fonction de l'alcène de départ (Figure IV.20)

Dans des conditions de pressions faibles, nous imaginons que la population d'intermédiaire métal-hexylidène est bien plus importante que les sites portant un métal-butyliène du fait d'une différence de stabilité. La métathèse de l'éthylène est donc bien plus favorisée avec les hexènes qu'avec les butènes. Cet équilibre serait modifié par augmentation de la pression et augmenterait la population de métal-butyliène. Nous pouvons conclure que dans nos conditions, la conversion de l'éthylène et du 2-butène en propylène est favorisée à haute pression (3,0 MPa).

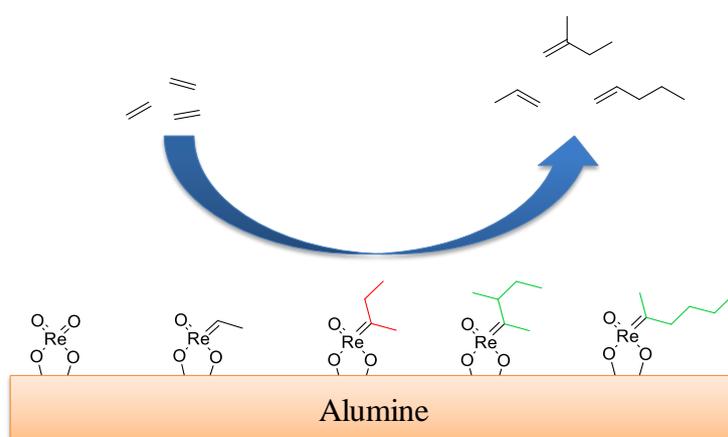


Figure IV.20. Intermédiaires métal-alkylidène à la surface de notre catalyseur $Re-Al_2O_3$ formé à partir de butène (en rouge) et à partir d'hexènes (en vert) nécessaires pour la métathèse croisée avec l'éthylène

IV.2.2.4. Désactivation et régénération

Dans la partie traitant de l'influence du taux de rhénium, nous avons mis en évidence que les catalyseurs à base de rhénium sont très actifs, mais subissent une désactivation au cours du temps. Dans cette partie, nous étudierons la désactivation du catalyseur afin d'en déterminer, si possible la cause.

La désactivation est étudiée sur 4-Re-Al₂O₃ dans la configuration de deux réacteurs en série (Figure IV.18, B) afin de pouvoir prélever des échantillons après désactivation et régénérer le catalyseur sans impacter la dimérisation. La dimérisation est réalisée dans le premier réacteur avec Ni-Al-KIT-6 (200 mg), à une température de 60 °C, une pression de 3,0 MPa, et un débit de 2 L/h d'un mélange volumique éthylène/azote 50/50. La métathèse est effectuée dans le second réacteur avec 4-Re-Al₂O₃ (150 mg), avec une température de 60 °C, et à pression atmosphérique. La conversion, et les sélectivités en butènes et en propylène sont représentées au cours du temps en Figure IV.21.

Tout comme dans la partie traitant de l'influence du taux de rhénium, nous observons que la conversion et la sélectivité en propylène diminue avec le temps passant respectivement de 53% à 27,8% et de 28% à 16,6% après 19 h de réaction. Sur la même période, la sélectivité en butènes augmente de 41% à 55%, signe de la désactivation du catalyseur de métathèse.

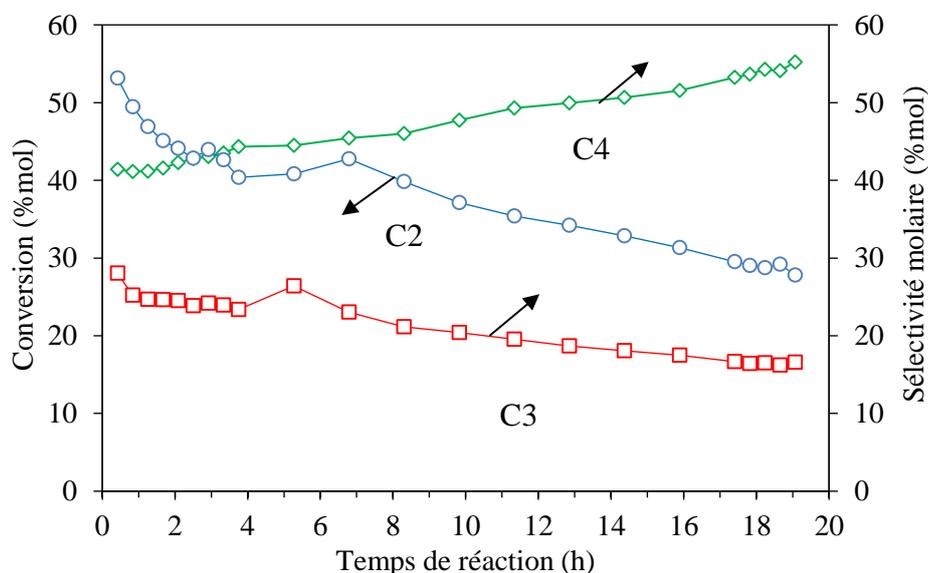


Figure IV.21. Conversion (o) et sélectivités en butènes (◇) et en propylène (□) d'une réaction ETP en configuration de deux réacteurs en série avec 200 mg de Ni-Al-KIT-6 et 150 mg 4-Re-Al₂O₃ (dimérisation : 60 °C 3,0 MPa métathèse : 60 °C, 0,1 MPa)

Le catalyseur après 19 h de réaction est analysé par ATG et XPS afin de déterminer si la désactivation est causée par un dépôt de molécules à la surface ou par un changement des sites actifs (oxydation/réduction). Le profil ATG du catalyseur est présenté en Figure IV.22.

Une perte de masse de 25% centrée à 240 °C est observée sur l'échantillon. Cette perte de masse traduit la présence d'espèces carbonées adsorbées à la surface du matériau. Ces espèces, faiblement adsorbées, représentent toutefois, une quantité relativement importante pouvant s'adsorber sur les sites actifs et bloquer la porosité. De plus, la désactivation de catalyseurs de métathèse à base de rhénium par adsorption d'impuretés a déjà été identifié par Commereuc *et al.*¹⁹ lors d'une étude sur la métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène. Dans notre situation, nous cherchons à favoriser cette réaction, mais du fait de la présence d'autres espèces issues de l'oligomérisation (1-butène, hexènes, octènes) la métathèse croisée forme un panel de molécules plus important. Certaines de ces molécules peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et provoquer sa désactivation.

Les spectres XPS du domaine Re4f du rhénium en surface avant réaction et après 19h sont illustrés en Figure IV.23. Le profil général des spectres est similaire avant réaction et après 19 h de réaction et nous retrouvons les mêmes pics. Nous observons aussi une légère augmentation d'intensité du pic à 43,5 eV correspondant à Re (IV). Après analyse des intensités du signal Re4f_{7/2}, nous observons que les proportions de Re (IV) et Re (III) sont respectivement de 59 % et 41 % après réaction, contre 57 % et 43 % avant réaction. Il y a donc réduction d'une partie des sites de rhénium.

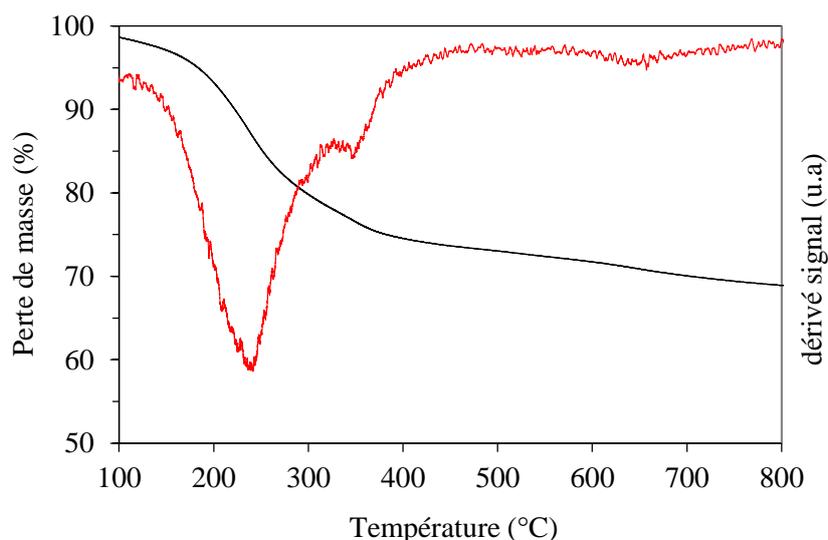


Figure IV.22. Profil ATG du catalyseur 4-Re-Al₂O₃ après 19 h de réaction ETP (noir) et la dérivée du signal (rouge)

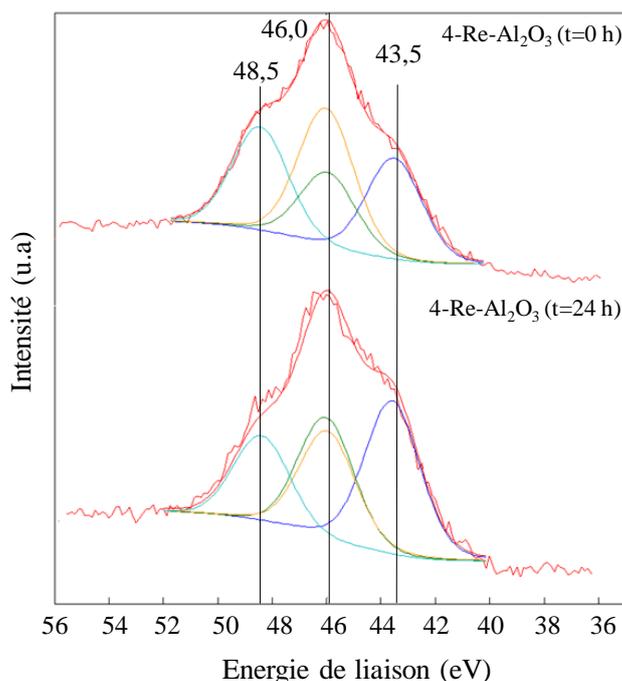


Figure IV.23. Spectres XPS $Re4f_{7/2}$ sur $4-Re-Al_2O_3$ avant réaction (en bas) et après 19h de test (en haut).

De plus, il a été montré que les sites de rhénium réellement actifs en métathèse ne représentent même pas 1% du rhénium.²⁰ Cette réduction d'une partie du rhénium est donc significative et peut engendrer de la désactivation. Spronk *et al.* ont proposé que cette réduction s'effectue lors de l'élimination d'un produit suivant le mécanisme décrit en Figure IV.24.

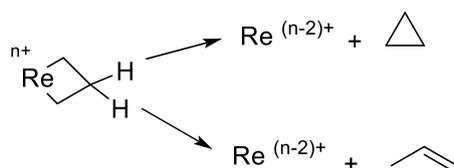


Figure IV.24. Mécanisme de réduction de Re^{n+} par élimination proposé par Spronk *et al.*^{21,22}

Les analyses ATG et XPS ont mis en évidence que deux phénomènes ont lieu pendant la réaction : dépôt d'espèces carbonées à la surface du catalyseur et réduction des sites de rhénium au cours du temps. Ces deux phénomènes peuvent indépendamment, provoquer la désactivation des catalyseurs de rhénium.

Afin de régénérer le catalyseur, il suffirait donc de réoxyder les sites actifs et d'éliminer les espèces carbonées adsorbées. Ceci pourrait être effectué par un traitement thermique sous atmosphère oxydante. Nous avons donc étudié la régénération du catalyseur de métathèse par un traitement thermique à 550 °C sous flux d'un mélange gazeux 50/50 d'air et d'azote.

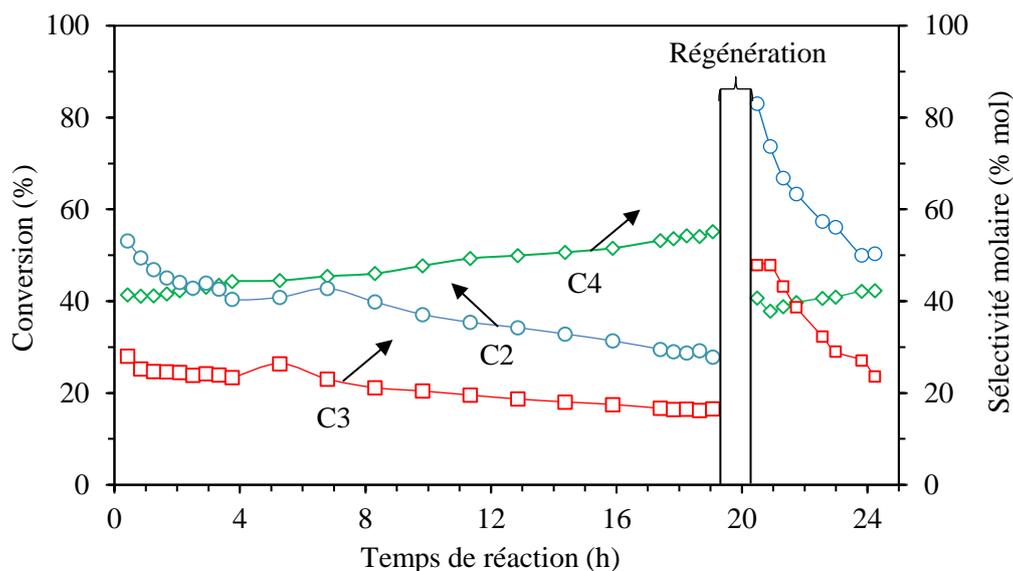


Figure IV.25. Conversion et sélectivités en butènes et en propylène d'une réaction ETP avec 200 mg de Ni-Al-KIT-6 et 150 mg 4-Re-Al₂O₃ avant régénération et après régénération (dimérisation : 60 °C 3,0 MPa métathèse : 60 °C, 0,1 MPa)

Tout comme lors de la régénération du catalyseur de dimérisation Ni-Al-KIT-6, la dilution de l'air permet de limiter les phénomènes locaux de surchauffage lors de la dégradation thermique des espèces carbonées qui pourraient altérer les sites de rhénium. Les conditions de régénération sont un chauffage à 1 °C/min jusqu'à 550 °C pendant 8 h sous un flux de 2 l/h d'un mélange air/azote dans un ratio volumique 1/1.

Nous avons ensuite mesuré l'activité du catalyseur après régénération. La conversion, les sélectivités en butènes et propylène sont représentées en fonction du temps sur la Figure IV.25. Après le traitement thermique sous air, la conversion augmente de 27 à 83%. La sélectivité en propylène augmente également de 16,5% avant régénération jusqu'à 47,8%. Le traitement thermique permet donc bien, un regain d'activité. Cependant, la conversion et la sélectivité en propylène baissent rapidement au bout de quelques heures. Après 3 h de réaction, la conversion atteint 50% et la sélectivité en propylène a atteint 24%. Ces valeurs sont proches de celles atteintes lors de la première utilisation. Il est donc possible de récupérer les propriétés des catalyseurs par oxydation contrôlée, mais une étude d'optimisation de cette étape est nécessaire pour le rendre efficace.

IV.2.3. Conclusion sur les catalyseurs à base de rhénium

Nous avons synthétisé différents catalyseurs à base d'oxyde de rhénium par imprégnation à sec d'une γ -alumine commerciale en faisant varier le taux de rhénium. Les différentes analyses réalisées ont montré que l'oxyde de rhénium est réparti à la fois sous forme de sites isolés ReO_4 et sous forme d'espèces d'oligomères oxo-rhénium Re (VII) .

L'évaluation des performances dans la conversion de l'éthylène en propylène a montré que les catalyseurs contenant 8% et 4% de rhénium sont les plus adaptés à notre procédé du fait d'une activité plus modérée qui limite les métathèses croisées indésirables. De plus, ces catalyseurs sont suffisamment actifs pour consommer presque la totalité du 2-butène formé, maximisant ainsi la formation de propylène. Par exemple, le système catalytique formé de Ni-Al-KIT-6 et 4-Re- Al_2O_3 est capable de transformer directement l'éthylène en propylène et 1-butène, dans un seul réacteur, à seulement 60 °C, avec une sélectivité d'environ 80%.

Nous avons ensuite mis en évidence que le rendement de propylène est optimisé à basse température (60 °C) et sous pression élevée (3,0 MPa). Les métathèses croisées secondaires sont limitées.

Enfin, nous avons prouvé que par ATG et XPS que la désactivation du catalyseur à base de rhénium était due à deux mécanismes simultanés : le blocage de la porosité par l'adsorption d'espèces carbonées et la réduction des sites rhénium. Une régénération par traitement thermique sous une atmosphère oxydante a permis de regagner en activité bien que la stabilité dans le temps soit plus faible pour le deuxième cycle.

IV.3. CATALYSEURS DE METATHESE A BASE DE TUNGSTENE

Afin d'améliorer la stabilité de l'étape de métathèse dans notre application de conversion de l'éthylène en propylène, nous avons synthétisé et évalué des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène. Ces catalyseurs ont été obtenus par imprégnation à sec d'un support avec du métatungstate d'ammonium comme sel métallique suivie d'une calcination sous air pour former l'oxyde. Les catalyseurs à base de tungstène rapportés dans la littérature sont majoritairement supportés sur silice ou aluminosilicate. Dans notre étude, les matériaux KIT-6, Al-KIT-6 et NH₄-Al-KIT-6 ont servi de support lors de la synthèse des catalyseurs. Le protocole de synthèse de ces matériaux est développé dans le chapitre expérimental et les caractéristiques physico-chimiques sont détaillés dans le chapitre III. Ces catalyseurs seront nommés X-W-KIT-6 (ou X-W-Na-Al-KIT-6) avec X le taux théorique de tungstène. L'utilisation de différents supports permet de faire varier l'acidité du catalyseur, qui est une propriété importante dans la réaction de métathèse.

Dans un premier temps, nous développerons les caractérisations des catalyseurs obtenus par imprégnation de tungstène sur différents supports. En nous basant sur les résultats de la littérature, nous avons choisi de travailler avec des catalyseurs contenant 5% massique d'oxyde de tungstène WO₃, soit 4% massique de tungstène. Dans un second temps, nous nous concentrerons sur l'évaluation des performances des catalyseurs dans le procédé ETP et nous discuterons de l'influence du support, du taux de tungstène et de la température sur la sélectivité et le rendement en propylène.

IV.3.1. Caractérisation des catalyseurs

Trois types de support ont été utilisés pour la préparation de catalyseurs de tungstène : (i) la silice mésostructurée KIT-6, (ii) l'aluminosilicate Na-Al-KIT-6, en forme sodium, obtenue par l'alumination de la KIT-6, (iii) l'aluminosilicate NH₄-Al-KIT-6 obtenue par échange ionique du matériau Al-KIT-6. Le protocole de préparation a été développé dans le chapitre II. Le support NH₄-Al-KIT-6 est imprégné sans traitement thermique préalable. Cependant, étant donné que l'imprégnation est suivie d'une calcination, nous pouvons considérer que les espèces NH₄⁺ se sont dégradé en site H⁺ et NH₃. Dans la suite de ce travail, le catalyseur obtenu par imprégnation de NH₄-Al-KIT-6, sera appelé 4-W-H-Al-KIT-6. Les catalyseurs à base de tungstène sur différents supports synthétisés ont été analysés par adsorption-désorption d'azote afin de caractériser leur texture (Figure IV.26). Pour rappel, les isothermes des supports KIT-6 et Al-KIT-6 ont été représentées dans le chapitre III (Figure III.8)

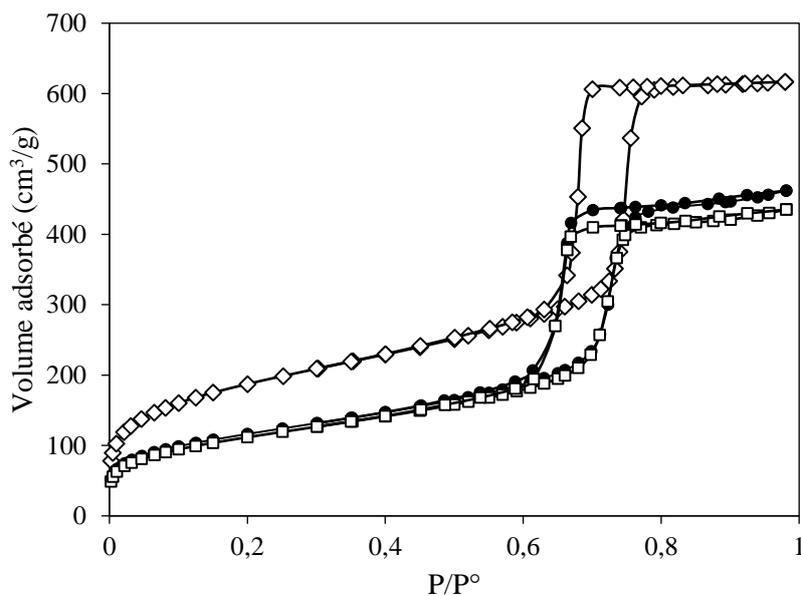


Figure IV.26. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des différents catalyseurs (\diamond)4-W-KIT-6, (\bullet) 4-W-Na-Al-KIT-6 et (\square) 4-W-H-Al-KIT-6.

Nous constatons que l'allure générale des isothermes des catalyseurs au tungstène est similaire à celle de leur support KIT-6. A savoir des isothermes de type IV d'après l'IUPAC, donc des matériaux constitués de mésopores et de micropores. L'homogénéité de la taille des pores est également mise en évidence par la forme verticale des branches de l'hystérisis. Les propriétés de texture des catalyseurs et de leur support KIT-6 et Al-KIT-6 sont décrites dans le Tableau IV.11. Après le dépôt de tungstène, le volume mésoporeux diminue passant de 0,77 à 0,72 cm^3/g pour KIT-6 et de 0,65 à 0,60 cm^3/g pour Al-KIT-6. Le volume microporeux est très peu impacté. Cela signifie que l'oxyde de tungstène se trouve principalement dans la mésoporosité. De plus, nous observons une baisse relativement faible (lors du dépôt de tungstène) de la surface B.E.T et du diamètre moyen des pores respectivement de 750 à 670 m^2/g et de 8,2 à 8,1 nm pour KIT-6 et de 447 à 416 m^2/g et 7,8 à 7,4 nm pour Al-KIT-6 après l'imprégnation et la calcination. Cette diminution est provoquée par l'ajout de l'oxyde dans la porosité.

Tableau IV.11. Propriétés texturales des catalyseurs de métathèse à base de tungstène

	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{pmicro} (cm^3/g)	V_{pmeso} (cm^3/g)	t^a (nm)
KIT-6	750	1	0,23	0,77	8,2
4-W-KIT-6	670	0,95	0,23	0,72	8,1
Al-KIT-6	447	0,77	0,12	0,65	7,8
4-W-Na-Al-KIT-6	416	0,71	0,11	0,60	7,4
4-W-H-Al-KIT-6	399	0,67	0,11	0,56	7,4

^a Diamètre moyen des pores

La structure mésoporeuse des catalyseurs est analysée par diffraction des rayons X aux petits angles. Les diffractogrammes des différents catalyseurs sont comparés au diffractogramme des supports KIT-6 et Al-KIT-6 en Figure IV.27.

L'allure des diffractogramme est similaire pour les différents solides et trois pics de diffractions se retrouvent à des angles entre $0,93$ et $1,0^\circ$, $1,10$ et $1,18^\circ$ et $1,83$ et $1,94^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux signaux de diffraction des plans (211), (220) et (420), caractéristiques de la structure KIT-6. La structure est donc conservée après le dépôt de tungstène. Une analyse de diffraction des rayons X aux grands angles a été effectuée afin de détecter la présence éventuelle de cristaux d'oxyde de tungstène. Les diffractogrammes des catalyseurs et des supports sont reportés en Figure IV.28.

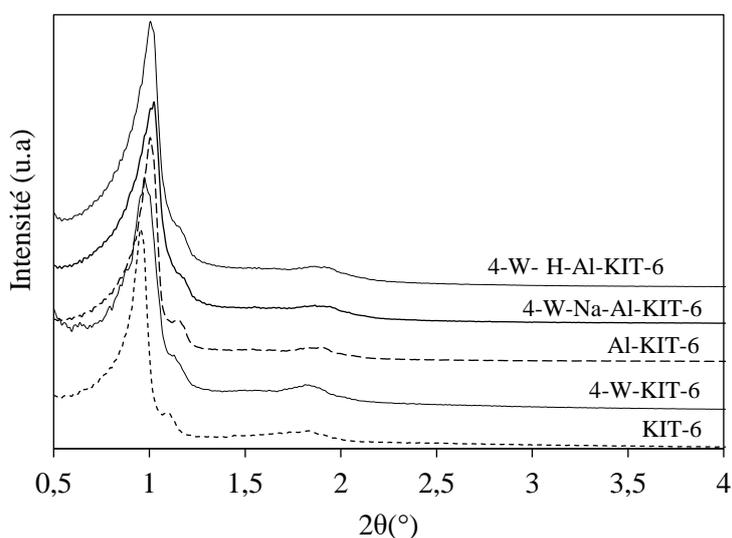


Figure IV.27. Diffractogrammes aux petits angles des catalyseurs au tungstène et des supports KIT-6 et Al-KIT-6

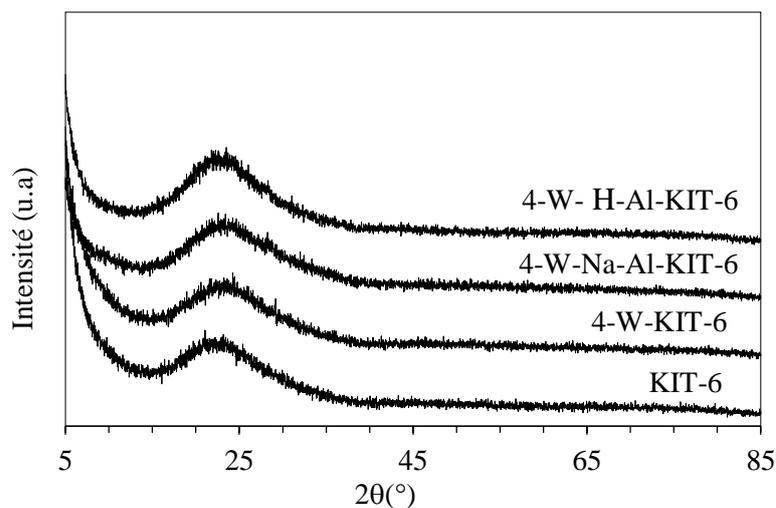


Figure IV.28. Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs au tungstène et du support KIT-6

Seul un signal à 24° est détecté pour tous les matériaux, y compris pour le support seul KIT-6. Ainsi, aucun pic de diffraction caractéristique de cristaux d'oxyde de tungstène n'est observé sur les catalyseurs. Le métal est donc bien dispersé à la surface du support.

L'acidité des catalyseurs a été analysée par désorption thermo-programmée d'ammoniac (TPD). Les profils TPD des catalyseurs de tungstène ainsi que leurs supports seuls sont reportés en Figure IV.29.

L'ammoniac s'adsorbe très faiblement à la surface de la silice KIT-6 dans nos conditions. Par contre, un pic de désorption d'ammoniac est observé sur le profil TPD de W-KIT-6. Ce pic atteint son maximum à environ 180 °C, indiquant ainsi la présence de sites acides faibles. De plus, nous observons ensuite une trainée de désorption jusqu'à environ 350 °C, indiquant la présence de sites de force moyenne. L'ajout de tungstène permet donc de créer de l'acidité en surface. Cette observation est également relevée dans des études sur des oxydes de tungstène dispersé sur silice.²³⁻²⁵

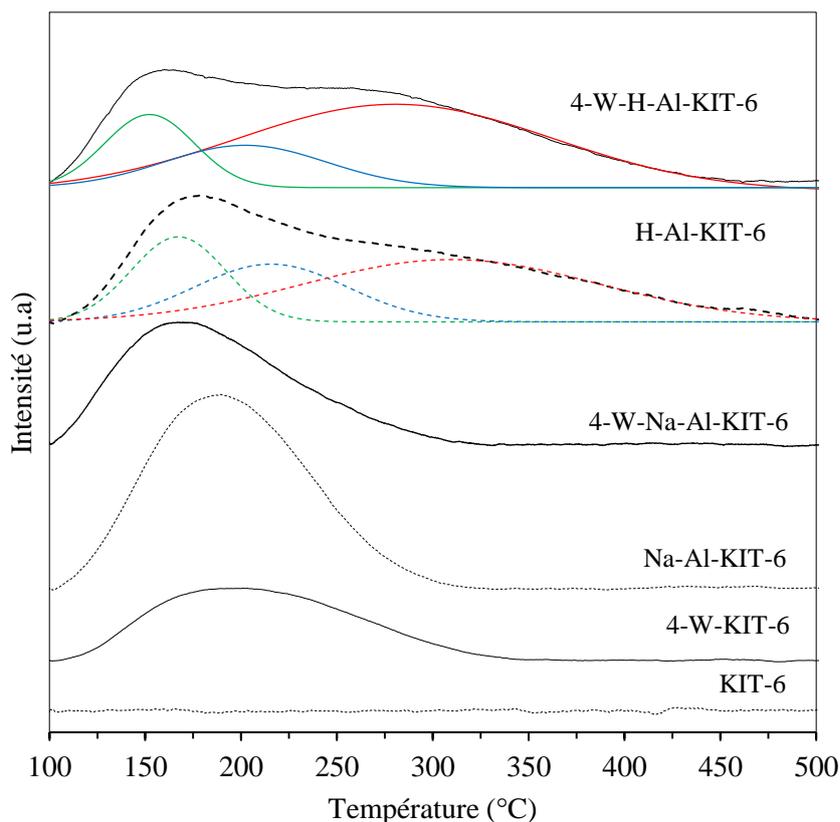


Figure IV.29. Profils TPD des catalyseurs au tungstène comparés aux supports

Martín *et al.* ont étudié l'acidité du tungstène par adsorption de pyridine couplée à de la spectroscopie IR et ont montré que l'oxyde de tungstène supporté sur silice apporte simultanément une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis.²⁵

Les profils de désorption de Na-Al-KIT-6 et W-Na-Al-KIT-6 sont caractérisés par un seul pic de désorption, centré respectivement à 190 °C et à 170 °C. Ces différences par rapport à W-KIT-6, montrent que les deux métaux, Al et W sont impliqués dans la création de sites acides de nature et de force différente. La trainée déjà observée pour W-KIT-6 se retrouve également sur le profil de W-Na-Al-KIT-6.

Le même résultat est observé avec H-Al-KIT-6 et W-H-Al-KIT-6. Les profils sont similaires et nous observons un massif dont la déconvolution des signaux fait apparaître trois signaux et donc, trois populations de sites acides de force : faible, moyenne et forte. Il y a un décalage du pic des sites faibles (vert) vers les basses températures sur le profil de W-H-Al-KIT-6 avec le maximum qui migre de 170 °C à 150 °C. De plus, le pic d'acide fort (rouge) est plus haut sur le profil de W-H-Al-KIT-6 que de H-Al-KIT-6. L'acidité des différents matériaux obtenue par ces analyses de désorption d'ammoniac est compilée dans le

Tableau IV.12.

Dans le cas du couple KIT-6 et 4-W-KIT-6, nous observons que les espèces de W apportent des sites acides. Pour les autres matériaux, l'acidité globale des catalyseurs est la même que l'acidité de leur support respectif. Lorsque le tungstène est dispersé sur un solide acide, les sites formés semblent être différents que ceux formés sur de la silice. Le manque d'augmentation d'acidité pourrait s'expliquer par un blocage des sites acides du support par les espèces de W déposées.

Tableau IV.12. Acidité des différents solides mesurée par désorption d'ammoniac

Catalyseur/ Support	4-W-KIT-6	Ni-Al- KIT-6	4-W-Na- Al-KIT-6	H-Al- KIT-6	4-W-H-Al- KIT-6
Acidité (mmol/g)	0,10	0,20	0,18	0,32	0,32

Une analyse de réduction thermoprogrammée (TPR) sous hydrogène est effectuée sur chaque catalyseur afin d'étudier l'état du tungstène. Etant donné la difficulté de la réduction, l'analyse est effectuée jusqu'à une température de réduction élevée (1 100 °C) suivie par un plateau pendant 30 min afin de finir la réduction. Les profils TPR des catalyseurs sont illustrés en Figure IV.30.

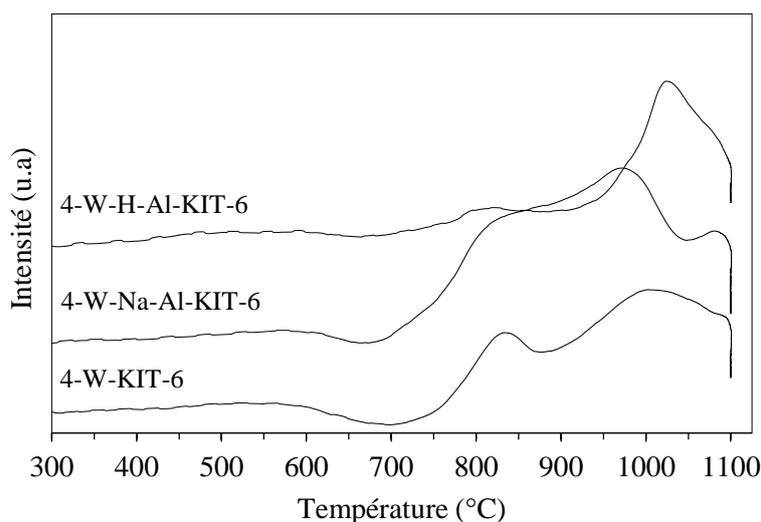


Figure IV.30. Profils TPR des catalyseurs au tungstène

Malgré les formes différentes des courbes TPR des trois catalyseurs, nous pouvons identifier pour chacun deux pics de réduction centrés dans les domaines de température de 800-840 °C, et 975-1000 °C. Il a été montré que les atomes de tungstène W^{6+} ne se réduisent pas directement mais en deux étapes : $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^0$.²⁶ Ces deux pics correspondent donc à cette réduction en deux étapes. De plus, le déplacement des pics de réduction vers les températures plus faibles de 4-W-Na-Al-KIT-6 s'explique par une interaction plus faible des espèces de tungstène à la surface d'un support Al-KIT-6 que sur KIT-6. Nous pouvons considérer la présence d'un troisième pic vers 1100 °C. Ce pic correspondrait à des espèces de tungstène très difficiles à réduire, traduisant une forte interaction de ces espèces avec le support. Le profil TPR du catalyseur 4-W-H-Al-KIT-6 comporte un pic de réduction spécifique à 1030 °C. Cela peut indiquer la présence d'espèces différentes de tungstène et interagissant fortement avec le support. La Figure IV.31 illustre l'analyse TPR de l'oxyde de tungstène WO_3 réalisée par Hua *et al.*²⁷ Deux massifs sont particulièrement visibles à 675 °C et 875 °C. Des pics intermédiaires sont également présents entre 680 °C et 725 °C. Les auteurs interprètent ces signaux comme la réduction multi-étapes de $W^{6+} \rightarrow W^{+5}/W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^0$.

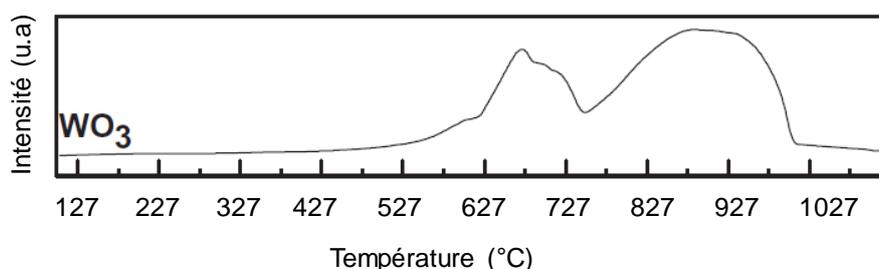


Figure IV.31. Profil TPR de WO_3 (Hua *et al.*)²⁷

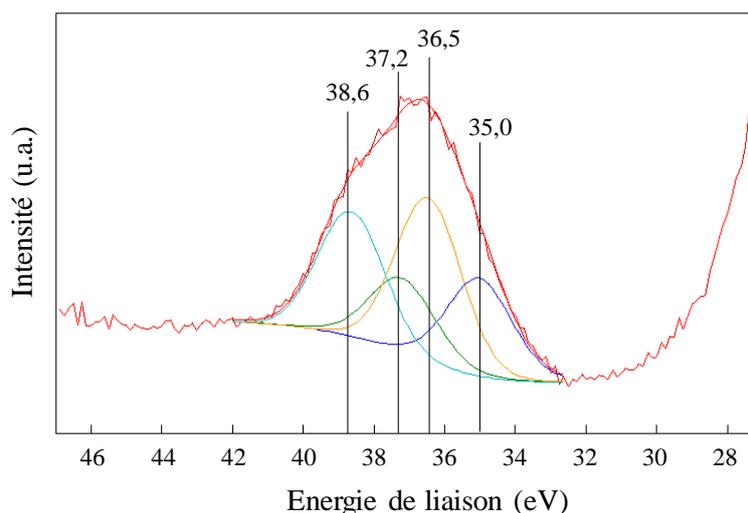


Figure IV.32. Spectre XPS du catalyseur 4-W-KIT-6 dans le domaine W4f

Les valeurs de réduction sont bien inférieures pour l'oxyde de tungstène que pour nos catalyseurs (675 °C pour l'oxyde libre contre 820 °C avec nos catalyseurs). Il n'y a donc aucune trace de phase cristalline d'oxyde à la surface des catalyseurs à base de tungstène. L'analyse confirme le résultat de la diffraction des rayons X.

Une analyse XPS a été réalisée sur 4-W-KIT-6 afin de caractériser plus en détail le tungstène à la surface du catalyseur.

Quatre pics se distinguent sur le spectre XPS de 4-W-KIT-6 à 35,0, 36,5, 37,2 et 38,6 eV. Ces pics se retrouvent dans un spectre XPS d'oxyde de tungstène déposé sur une KIT-6 réalisé par Hu *et al.*²⁸ Dans cette étude, les différents pics se situent à des positions similaires. Selon l'interprétation des auteurs et corroborées par plusieurs autres études,²⁸⁻³¹ les pics à 36,5 et 38,6 eV correspondent respectivement aux signaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ d'espèces W^{6+} . Les pics à 35,0 et 37,2 eV sont attribués aux signaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ de W^{5+} .^{28,30,31}

L'analyse des aires des signaux $4f_{7/2}$ nous permet de déterminer la proportion de W^{6+} et W^{5+} à la surface du catalyseur et nous obtenons que W^{6+} représente 61% du tungstène tandis que W^{5+} représente 39%. L'absence de WO_3 a été mise en évidence par diffraction des rayons X et par analyse TPR. Cette dernière, a mis en évidence une interaction entre le support et le tungstène. W^{6+} et W^{5+} se retrouvent donc très probablement sous forme de sites isolés WO_x à la surface de la silice. Pour le cas de W^{6+} , deux sites isolés ont été identifiés dans la littérature (Figure IV.33 a, b) (cf chapitre 1). Les sites W^{5+} sont probablement les mêmes espèces mais portant un hydroxyle (Figure IV.33 c, d).^{28,29}

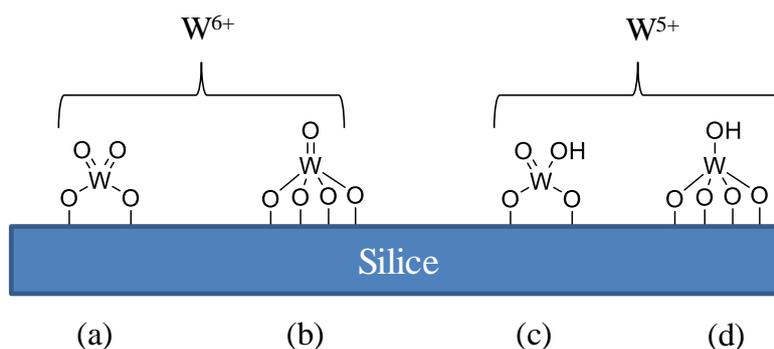


Figure IV.33. Sites isolés d'espèces W^{6+} et W^{5+} à la surface de la silice

Enfin, nous avons quantifié le taux de tungstène sur les catalyseurs par fluorescence X à l'aide d'une droite d'étalonnage (Tableau IV.13). Les taux sont légèrement supérieurs liés au faible excès de sel métallique lors de l'imprégnation des supports du fait des quantités pesées très faible de sel précurseur.

Tableau IV.13. Pourcentages massiques de rhénium mesurés à partir d'analyse de Fluorescence X

	4-W-KIT-6	4-W-Na-Al-KIT-6	4-W-H-Al-KIT-6
% massique W	4,47	4,62	4,53

IV.3.2. Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de tungstène

Le tungstène est connu pour être actif seulement à hautes températures ($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$) Ces conditions de réaction sont incompatibles avec la dimérisation et l'isomérisation avec Ni-Al-KIT-6. La conversion de l'éthylène en propylène est donc réalisée dans une configuration de deux réacteurs en série avec un seul catalyseur par réacteur (Figure IV.34).

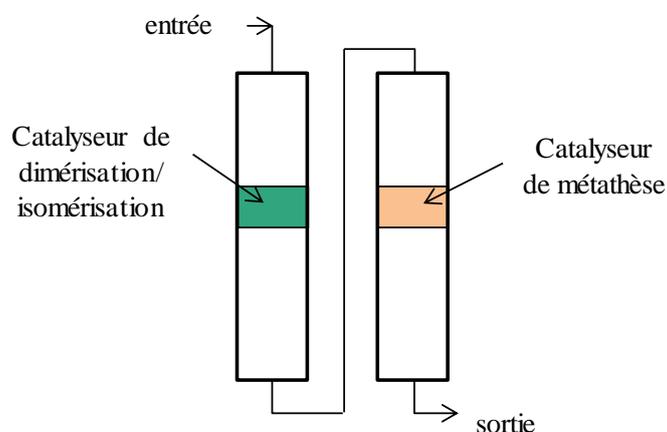


Figure IV.34. Réacteurs en série pour l'évaluation des catalyseurs à base de tungstène pour l'ETP

Contrairement à la dimérisation et Ni-Al-KIT-6, les catalyseurs à base de tungstène ne nécessitent pas de pression pour être actifs en métathèse. L'étape de métathèse est donc réalisée à hautes températures et à pression atmosphérique.

Pour rappel, les produits majoritaires de la dimérisation sont les butènes, mais des hexènes et des octènes se forment également en quantités plus faibles. Même si la réaction principale a lieu entre l'éthylène et les butènes, des réactions de métathèse entre l'éthylène et d'autres oléfines présentes dans le milieu réactionnel ont lieu, menant ainsi à la formation de pentènes et d'heptènes (Figure IV.35).

Il est également important de considérer l'aspect thermodynamique de la métathèse pour ne pas fausser les expériences. En effet, la réaction de métathèse est équilibrée et il est nécessaire de comparer nos catalyseurs dans des conditions où l'équilibre n'est pas atteint. Le contrôle de la conversion est un levier permettant de contrôler si le système est à l'équilibre ou non. Il ne faut pas que la conversion globale soit égale à la conversion maximale à l'équilibre. D'après le calcul développé en première partie, les conversions maximales d'éthylène à 450 °C et 500 °C sont respectivement 77,4% et 77,2%. L'influence des différents paramètres sera donc évaluée à des conversions inférieures à ces valeurs.

Dans cette partie, nous étudierons l'influence du support, du taux de métal et de la température, sur les performances catalytiques et notamment le rendement en propylène.

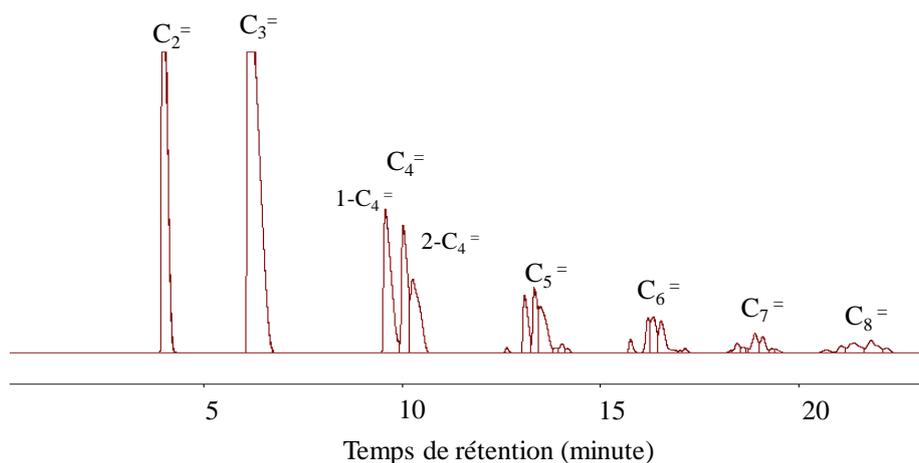


Figure IV.35. Exemple de chromatogramme des produits obtenus dans la réaction ETP avec les catalyseurs Ni-Al-KIT-6 et 4-W-KIT-6 (Dimérisation: 120 °C, 3,0 MPa Métathèse :450 °C, 0,1 MPa , conversion totale de 84%) Distribution molaire des produits : 51,5% C3, 28,9% C4, 8,7% C5, 6,8% C6, 1,6% C7, 1,8% C8.

IV.3.2.1. Influence du support

Comme ceci est décrit dans le paragraphe précédent, des catalyseurs de tungstène sur différents supports ont été préparés et caractérisés. Les analyses ont montré que les catalyseurs à base de tungstène supporté sur KIT-6 et Al-KIT-6 possèdent des sites actifs proches, composés probablement de sites isolés W^{6+} et W^{5+} (Figure IV.33). Seule l'acidité de surface de ces deux catalyseurs est différente. Une partie des sites de tungstène déposés sur H-Al-KIT-6 sont de nature autre qu'avec les autres supports et semblent interagir plus fortement à la surface. De plus ce catalyseur possède l'acidité la plus élevée.

Nous avons évalué les performances des catalyseurs afin de mettre en évidence l'influence du support sur l'étape de métathèse, notamment sur la sélectivité et le rendement en propylène. Les conditions opératoires pour la dimérisation dans le premier réacteur sont les suivantes : le catalyseur Ni-Al-KIT-6 (200 mg) dilué au quartz (ratio 1 :15), une température de 60 °C, une pression de 3,0 MPa, et un débit total 2 L/h d'un mélange volumique éthylène/azote 50/50. Les conditions de métathèse dans le second réacteur sont : le catalyseur 4-W-support (500 mg), une température de 450 °C et une pression de 0,1 MPa. Le lit catalytique de dimérisation est préalablement activé à 550 °C pendant 5 h sous un flux de 1 L/h d'azote et le catalyseur de métathèse à 550 °C sous flux de 1 L/h d'air.

Du fait de la grande stabilité des catalyseurs de tungstène, nous avons fait varier la conversion totale du système en s'appuyant sur la désactivation du catalyseur de dimérisation Ni-Al-KIT-6 à 60 °C. L'influence du support sur la sélectivité des produits de métathèses est étudiée à isoconversion. La sélectivité des produits de métathèse à 50% de conversion, rapportée à la quantité totale des produits de métathèse (C3, C5 et C7) est présentée en Figure IV.36.

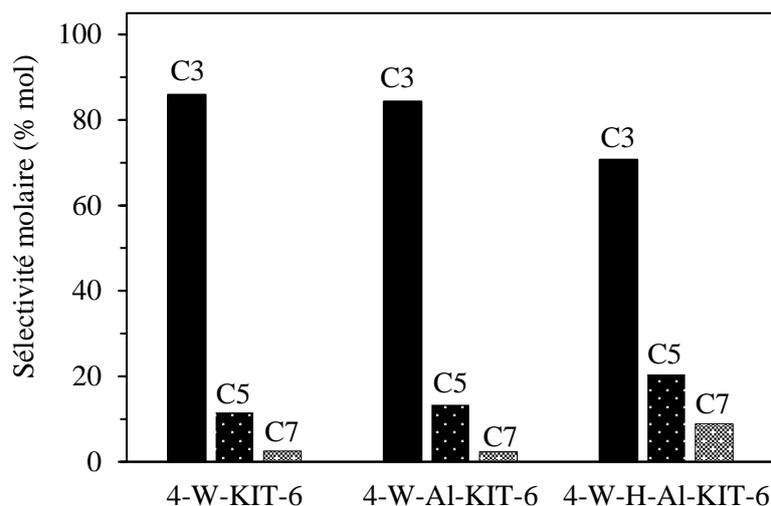


Figure IV.36. Sélectivité des produits de métathèse à 50% de conversion en éthylène pour l'ETP, avec Ni-Al-KIT-6 (200 mg) et catalyseurs au tungstène (500 mg) (dimérisation : 60 °C 3,0 MPa et métathèse : 450 °C 0,1 MPa)

Nous observons que la sélectivité en produits de métathèse sont très proches entre le support KIT-6 et Al-KIT-6. En effet, la sélectivité en propylène, pentènes et heptènes sont respectivement de 85,9, 11,58 et 2,52% pour W-KIT-6 et 84,3, 13,3 et 2,35 % pour W-Na-Al-KIT-6. Cette similarité provient très probablement de la nature très proche du tungstène à la surface de ces deux matériaux.

La sélectivité du propylène, des pentènes et des heptènes sont respectivement de 70,7, 20,4 et 8,9% pour le catalyseur supporté sur H-Al-KIT-6. Ce catalyseur semble favoriser davantage les produits de métathèse de plus hautes masses molaires par rapport au propylène.

La distribution de tous les produits issus du réacteur dans les mêmes conditions sont compilées dans le Tableau IV.14. Les résultats après la dimérisation sont également indiqués.

Tableau IV.14. Distribution des produits à isoconversion de la dimérisation seule (Dim. ; 60 °C, 3,0 MPa) et les réactions ETP avec des catalyseurs au tungstène sur différents supports (T= 450 °C, 0,1 MPa)

Catalyseurs	Réaction	t ^a (h)	Conv. ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
Ni-Al-KIT-6	Dim.	1,7	54,4	-	75,4	-	20,5	-	4,1	29,4	70,6
4-W-KIT-6 ^c	ETP	11,0	48,8	59,4	25,6	8,0	3,1	1,7	2,0	81,1	18,9
4-W-Na-Al-KIT-6 ^c	ETP	17,4	50,4	44,0	35,8	7,0	8,5	1,2	3,5	57,7	42,3
4-W-H-Al-KIT-6 ^c	ETP	3,1	56,2	36,1	30,6	10,4	16,0	4,5	2,3	41,6	58,4

^a Temps de réaction, ^b Conversion totale d'éthylène, ^c Dans le réacteur de métathèse

Tout d'abord, les systèmes à base de tungstène sont très sélectifs en propylène. Avec les trois catalyseurs, le propylène représente le produit principal. Celui-ci atteint presque 60% avec 4-W-KIT-6. La sélectivité en butènes diminue de 75,4 à 25,6% et la proportion de 1-butène augmente passant de 29,4 à 81,1% entre la dimérisation et la métathèse. Ceci confirme que la réaction majoritaire est la métathèse croisée entre l'éthylène et le 2-butène afin d'obtenir le propylène. Nous observons également une diminution de la quantité d'hexènes et d'octènes, réagissant majoritairement avec l'éthylène pour obtenir des pentènes, de l'heptènes et du propylène.

Ensuite, nous remarquons que la proportion de propylène décroît de 59,4 à 44,0% entre 4-W-KIT-6 et 4-W-Na-Al-KIT-6. Cette baisse est également remarquable sur les pentènes et sur les heptènes qui diminuent respectivement de 8,0 à 7,0% et de 1,7% à 1,2%. L'activité de métathèse de 4-W-Na-Al-KIT-6 est donc plus faible qu'avec 4-W-KIT-6.

La proportion de propylène de 4-W-H-Al-KIT-6 est également plus faible que 4-W-Na-Al-KIT-6. A l'inverse, la proportion est plus élevée pour les pentènes et pour les heptènes, résultat déjà observé sur la Figure IV.36 et lié à la nature différente des sites de tungstène entre les deux catalyseurs. De plus, à proportion finale de butènes similaire, nous constatons que la proportion de 1-butène est de 41,6% pour 4-W-H-Al-KIT-6 contre 57,7% pour 4-W-Na-Al-KIT-6. Ce résultat montre qu'à conversion égale de butènes, une partie de celui-ci s'isomérisé au contact de 4-W-H-Al-KIT-6 en 2-butène. Les sites acides de Brønsted à la surface du catalyseur sont donc capables de réaliser également l'isomérisation du butène dans nos conditions opératoires.

La proportion d'hexènes en sortie de réaction avec 4-W-H-Al-KIT-6, est de 16% contre 8,5% avec 4-W-Na-Al-KIT-6. Le pentène représente 10% des produits et est obtenu principalement par métathèse entre l'hexène et l'éthylène. Or une baisse de seulement 4% de la proportion en hexène est observé. La quantité d'hexènes est donc trop élevée et indique qu'une fraction de celui-ci a été créée dans le second réacteur.

La synthèse spécifique d'hexènes est possible par dimérisation du propylène. L'acidité de 4-W-H-Al-KIT-6 est élevée et ses sites acides sont plus forts que les catalyseurs issus de supports KIT-6 et Al-KIT-6. De plus, la dimérisation du propylène est observée dans d'autres études par catalyse acide à haute température (450 °C).^{32,33} Dans nos conditions, la température est suffisamment élevée pour envisager une dimérisation du propylène par catalyse acide. Il est donc très probable qu'une partie du propylène formé soit capable de dimériser au contact d'un site acide formant des hexènes (Figure IV.37).

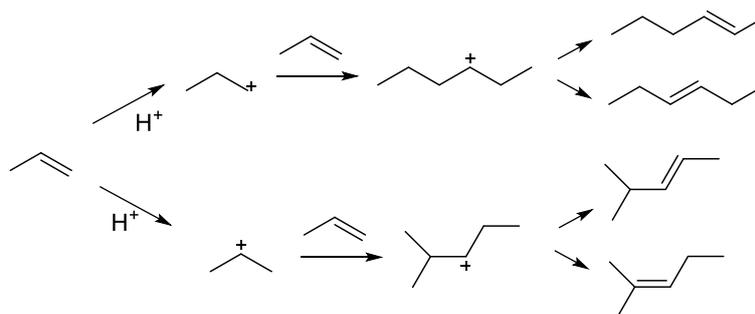


Figure IV.37. Schéma de dimérisation du propylène en hexènes par catalyse acide

Cette réaction secondaire explique la proportion plus faible de propylène par rapport aux autres catalyseurs mais aussi la proportion bien plus élevée d'hexènes.

En conclusion, nous avons obtenus des systèmes performants capables de réaliser majoritairement la métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène en propylène. De plus, l'ajout de d'aluminium au support KIT-6 ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité de la métathèse mais l'activité est plus faible que sur la silice KIT-6. Enfin, la sélectivité en propylène est plus faible avec le support H-Al-KIT-6. Cette sélectivité plus faible peut s'expliquer par l'acidité trop élevée du support, capable de causer dans nos conditions de réactions, la transformation d'une partie du propylène formé en hexène. La silice KIT-6 est donc la plus adaptée à notre application.

IV.3.2.2. Influence du taux de tungstène

Nous avons préparé un catalyseur contenant 8% de tungstène supporté sur une silice KIT-6. Ce catalyseur est préparé par imprégnation à sec et selon le même protocole que les autres matériaux.

Les performances catalytiques en réaction ETP ont ensuite été étudiées afin d'évaluer l'influence du taux de tungstène sur la sélectivité des produits et plus particulièrement du propylène. Les essais sont réalisés avec 200 mg de Ni-Al-KIT-6 dilué avec du quartz (ratio 1 :15) dans le premier réacteur et 500 mg de X-W-KIT-6 (X = 4 et 8) dans le second réacteur. Les conditions de réaction sont semblables aux tests précédents. La sélectivité à isoconversion de 4-W-KIT-6 et 8-W-KIT-6 est étudiée afin de déterminer une influence du taux de tungstène sur la sélectivité des produits de métathèse. La Figure IV.38 illustre la sélectivité des produits de métathèse à 50% de conversion pour les catalyseurs 4-W-KIT-6 et 8-W-KIT-6.

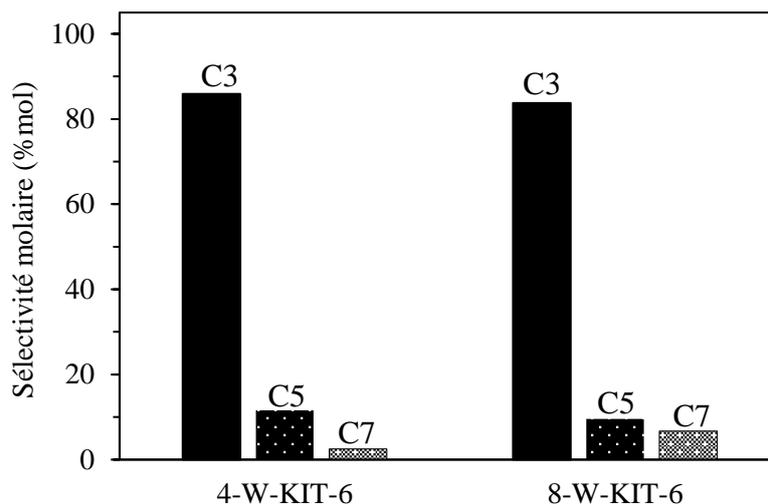


Figure IV.38. Sélectivité des produits de métathèse à 50% de conversion en éthylène pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6. (200 mg) et X-W-KIT-6 (500 mg) (dimérisation :60 °C 3,0 MPa et métathèse :450 °C 0,1 MPa)

Les sélectivités en propylène et en pentènes sont respectivement de 85,8 et 11,5 % pour 4-W-KIT-6 et de 83,7 et 9,6% pour 8-W-KIT-6. Les sélectivités en ces deux oléfines sont donc légèrement inférieures pour 8-W-KIT-6 mais restent très proches dans les deux cas. Cependant, la sélectivité en heptènes semble augmenter de 2,5 à 6,7% lorsque le taux de tungstène augmente de 4% à 8%. La distribution des produits des réactions avec les deux catalyseurs se trouve dans le Tableau IV.15. Ce tableau contient aussi la distribution des produits après uniquement l'étape de dimérisation. La proportion de propylène, pentènes et heptènes dans les produits finaux sont respectivement de 59,4, 8,0 et 1,7% pour 4-W-KIT-6 et de 44,2, 5,0 et 3,5% pour 8-W-Na-Al-KIT-6. De plus, la proportion en 1-butène après la réaction, augmente de 29,4 à 65,4% avec 8-W-KIT-6 et jusqu'à 81,1% avec 4-W-KIT-6. Nous observons bien que la réaction principale est la conversion de l'éthylène et du 2-butène en propylène.

Tableau IV.15. Distribution des produits à isoconversion de la dimérisation seule (Dim. ; 60 °C, 3,0 MPa) et la réaction ETP avec des catalyseurs de tungstène à taux de métal (T= 450 °C, 0,1 MPa)

Catalyseurs	Réaction	t ^a (h)	Conv. ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
Ni-Al-KIT-6	Dim.	1,7	54,4	-	75,4	-	20,5	-	4,1	29,4	70,6
4-W-KIT-6 ^c	ETP	11,0	48,8	59,4	25,6	8,0	3,1	1,7	2,0	81,1	18,9
8-W-KIT-6 ^c	ETP	3,75	48,1	44,2	32,8	5,0	7,8	3,5	6,5	65,4	34,6

^a Temps de réaction, ^b Conversion totale d'éthylène, ^c Dans le réacteur de métathèse

Hormis les heptènes, le propylène et les pentènes sont défavorisés lorsque le taux de tungstène augmente. De plus, les butènes et les hexènes sont en plus hautes quantités à 8% de tungstène qu'à 4%. L'augmentation du taux de tungstène dans le catalyseur semble donc faire baisser l'efficacité des métathèses croisées entre l'éthylène et les butènes et entre l'éthylène et les hexènes. La proportion des octènes s'élève à 6,5% après réaction avec 8-W-KIT-6 tandis que le taux après uniquement la dimérisation est de 5%. Cette présence plus élevée d'octènes traduit la métathèse croisée entre différentes oléfines. Ce type de métathèse croisée est ce que nous cherchons à limiter puisqu'il augmente la formation de produits non désirés. Tout comme nous l'avons vu dans le cas du rhénium, celle-ci est due à une suractivité du catalyseur.

En considérant que le catalyseur contenant 8% de tungstène est plus actif par augmentation du nombre de sites, alors dans nos conditions de réaction, le temps de contact est trop élevé et favorise les réactions secondaires non-désirables.

IV.3.2.3. Influence de la température

Les catalyseurs à base de tungstène sont décrits comme efficace à hautes températures. Les différentes études portant sur l'influence de la température sur l'activité des catalyseurs à base de tungstène en métathèse ont montré que l'augmentation de la température améliore l'activité.^{27,34,35}

Nous avons donc étudié l'influence de la température sur la réaction de métathèse de notre procédé d'ETP. Des tests ont été effectués à 400 °C, 450 °C et 500 °C. Nous nous focaliserons cependant sur les performances catalytiques de 4-W-KIT-6 évaluées à 450 °C et 500 °C, qui permettent une comparaison à isoconversion. Etant donné la très bonne stabilité du catalyseur de tungstène, les deux tests sont réalisés sur le même catalyseur. Après une attente de 3 h que la conversion et la distribution des produits soient stables, des mesures à 450 °C sont effectuées. La température du réacteur de métathèse est ensuite augmentée et maintenue à 500 °C puis les performances catalytiques sont mesurées. Afin de limiter l'effet de la désactivation du catalyseur de dimérisation 500 mg de Ni-Al-KIT-6 dilué dans du quartz (ratio 1 :5) sont utilisées. Les conditions de dimérisation sont les mêmes que précédemment (60 °C, 3,0 MPa). Les tests de métathèse sont réalisés avec 500 mg de 4-W-KIT-6 dans le second réacteur à pression atmosphérique. L'influence de la température sur la sélectivité des produits de métathèse est étudiée par comparaison des résultats aux deux températures à isoconversion. La sélectivité molaire des produits de métathèse à 70% de conversion en éthylène rapportées à la présence en C3, C5 et C7 sont présentées en fonction de la température en Figure IV.39.

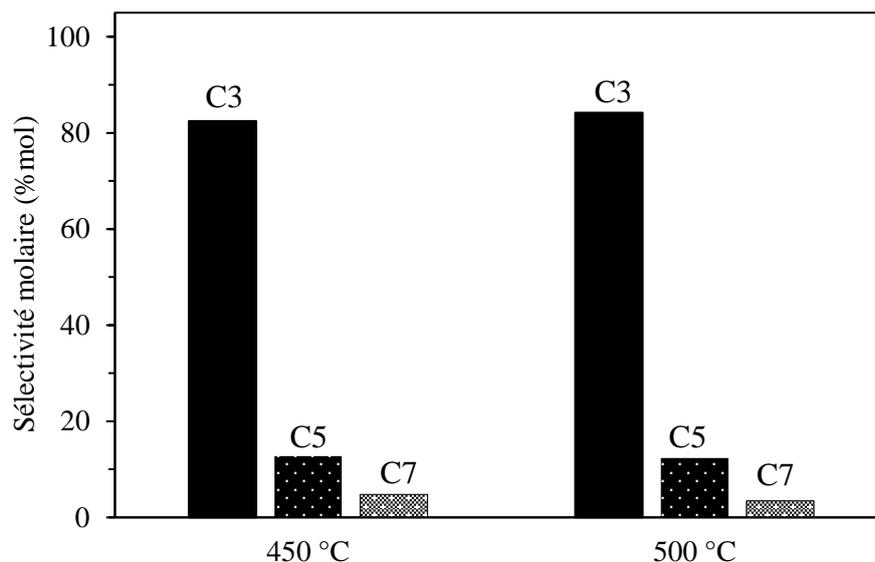


Figure IV.39. Sélectivité des produits de métathèse à 70% de conversion en éthylène pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6. (500 mg) et 4-W-KIT-6 (500 mg) (dimérisation : 60 °C 3,0 MPa et métathèse : 0,1 MPa)

A 450 °C et 500 °C, la sélectivité molaire du propylène, des pentènes et des heptènes sont respectivement de 82,5, 12,8 et 4,7% et de 84,2, 12,4 et 3,5%. Hormis avec les heptènes 0% la différence est faible, les sélectivités aux deux températures sont très proches. Nous pouvons considérer que la température a seulement un effet très limité sur la sélectivité des produits de métathèse. Le Tableau IV.16 compile la distribution des produits aux deux températures après réaction ETP et illustre également la distribution des produits après la dimérisation à haute conversion.

Par rapport à la dimérisation, dans le procédé ETP, pour les deux températures, nous observons une baisse importante de la fraction des butènes et plus précisément du 2-butène, qui diminue de 62,4% à 17,5% et 11,2%. Ensuite, nous constatons que la proportion des produits de métathèse (sauf les heptènes) est plus élevée à 500 °C qu'à 450 °C. Au contraire, les produits issus de la dimérisation se retrouvent en plus grande proportion à 450 °C. Enfin, le rendement en propylène à 450 °C est de 34,4% tandis qu'il est de 38,6% à 500 °C.

Tableau IV.16. Distribution des produits à isoconversion en éthylène pour la dimérisation seule (Dim.) et la réaction ETP avec 4-W-KIT-6 à différentes températures

Température (°C)	Réaction	Conv. ^a (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
			C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
60	Dim.	72,2	-	77,1	-	17,1	-	5,8	19,1	80,9
450 ^b	ETP	72,8	47,3	31,6	7,3	7,2	2,7	3,8	44,6	55,4
500 ^b	ETP	68,6	56,3	26,6	8,3	4,4	2,0	2,4	57,9	42,1

^a Conversion totale d'éthylène, ^b Dans le réacteur de métathèse

Ces éléments nous confirment le résultat de la littérature, l'augmentation de la température implique une augmentation de l'activité des catalyseurs à base de tungstène.

Bien que l'effet de la température sur la sélectivité en propylène soit faible, une température plus élevée permet d'améliorer le rendement global en propylène puisque plus de 2-butène sera converti.

IV.3.2.4. Evaluation des performances au cours du temps

Comme ceci a été observé pendant les différentes expériences, les catalyseurs à base de tungstène sont très stables. Contrairement aux catalyseurs à base de rhénium, ils n'ont présenté aucun signe de désactivation après quelques heures. Des tests ont été réalisés sur des temps plus longs afin d'observer une désactivation potentielle du catalyseur. Dans cette partie, nous détaillerons les résultats de ces tests effectués sur une longue durée.

Nous avons également comme double objectif de maximiser le rendement et la sélectivité en propylène avec ce système de catalyseurs. Les tests sont donc réalisés à haute conversion d'éthylène.

Le premier test réalisé à longue durée est effectué dans des conditions d'apport en 2-butène élevée. Pour cela, la dimérisation est effectuée à 120 °C et 3,0 MPa avec 500 mg de Ni-Al-KIT-6 dilué au quartz (ratio 1 :5) comme catalyseur. Dans ces conditions, l'isomérisation du 1-butène est favorisée. La métathèse est effectuée dans le second réacteur à 450 °C et pression atmosphérique avec 500 mg de 4-W-KIT-6. Etant donné la configuration des réacteurs, il est possible d'analyser uniquement les produits de dimérisation sortant du premier réacteur.

Dans cette première expérience, la stabilité de la dimérisation est contrôlée par des analyses régulières. La conversion totale d'éthylène ainsi que les sélectivités en propylène et en butènes sont décrites au cours du temps en Figure IV.40.

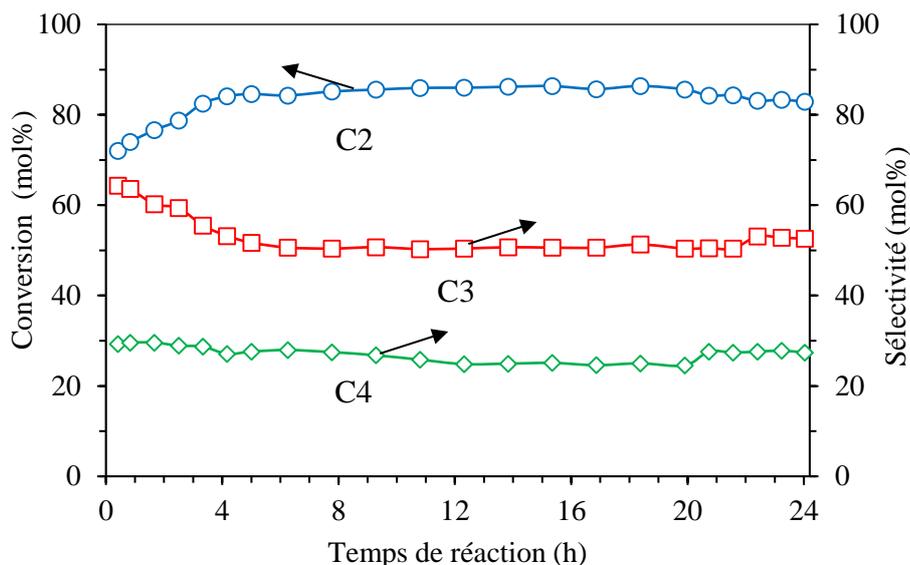


Figure IV.40. Conversion totale de l'éthylène et sélectivités en propylène et en butènes en fonction du temps pour le procédé ETP (Dimérisation : Ni-Al-KIT-6, 500 mg, 120 °C, 30 MPa et 2 L/h, Métathèse : 4-W-KIT-6, 500 mg, 450 °C, 0,1 MPa)

Après une première période d'augmentation de la conversion en éthylène, celle-ci se stabilise après 4 h de test à environ 85% de conversion. La conversion reste stable et est égale à 83% après 24 h de test. Les sélectivités en propylène et en butènes sont également très stables pendant 24 h et restent respectivement à 51% et 27%. Le rendement en propylène est d'environ 42%. Le Tableau IV.17 résume la distribution des produits à différents temps de réactions ainsi que la conversion.

En comparant, la conversion après la dimérisation et après le procédé global, nous observons que jusqu'à 30% d'éthylène est consommé lors de la métathèse. De plus, nous observons une baisse de la distribution des produits de dimérisation, indiquant une consommation de ceux-ci. La quantité des butènes baisse de 83,5% en sortie de dimérisation à 28% après ETP.

Tableau IV.17. Distribution des produits de la réaction ETP et de dimérisation seule (Dim) à différents temps de réaction (Dimérisation : Ni-Al-KIT-6, 200 mg, 120 °C, 3,0 MPa. Métathèse : 450 °C, 0,1 MPa)

Réaction	t ^a (h)	Conv. ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
			C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
Dim.	4,0	55,1	-	83,5	-	10,7	-	5,3	10,9	89,1
Dim.	22,0	60,0	-	76,8	-	12,2	-	8,0	12,1	87,9
ETP	6,0	83,8	51,5	28,9	8,7	3,8	1,6	4,8	38,1	61,9
ETP	21	84,3	50,5	27,6	9,0	4,2	4,5	3,6	37,2	62,8

^a Temps de réaction, ^b Conversion totale d'éthylène

Tableau IV.18. Comparaison des fractions molaires expérimentales (Figure IV.40) d'éthylène de propylène et de 2-butène et des fractions théoriques à l'équilibre.

	Fractions molaires		
	C2	C3	2-C4
Expérience (21 h)	21,8	58,0	20,2
Théorique (450 °C)	22,6	54,9	22,6

De plus, nous observons une consommation du 2-butène, la proportion de celles-ci diminuant de 89% à 60%. Le butène est majoritairement consommé par métathèse avec l'éthylène pour former du propylène. La métathèse croisée entre le 1-butène et le 2-butène pour former du propylène et du pentène consomme également une partie du butène. Dans cette réaction, la conversion globale d'éthylène est supérieure à la conversion d'équilibre de métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène, déterminée dans le paragraphe thermodynamique. Il est donc possible que l'équilibre thermodynamique de cette réaction soit atteint. Les fractions molaires d'éthylène, de propylène et de 2-butène rapportée à la seule présence de ces produits est calculée en sortie de réacteur. Ces résultats sont ensuite comparés aux fractions molaires à l'équilibre thermodynamique déterminées en début de chapitre (Tableau IV.18).

Nous constatons que les fractions expérimentales sont très proches des valeurs théoriques. Dans ces conditions de réaction, l'équilibre thermodynamique de la métathèse croisée de l'éthylène et du 2-butène est donc atteint et le rendement en propylène ne peut pas être amélioré *via* cette réaction. De plus, l'excès de propylène dans la fraction expérimentale, créé à partir de métathèses croisées différentes (2-hexène/éthylène, 2-octène/éthylène), pourrait même réagir *via* l'auto-métathèse du propylène. Dans cette configuration, nous avons atteint le rendement maximal en propylène.

Afin d'améliorer la sélectivité du propylène il est nécessaire de diminuer la conversion globale d'éthylène afin que cet équilibre ne soit pas atteint. Nous avons réalisé un second test sur une longue période à une conversion plus faible pour augmenter la sélectivité en propylène. La dimérisation est effectuée dans le premier réacteur avec 300 mg de Ni-Al-KIT-6, à 60 °C et 3,0 MPa. La métathèse est effectuée dans le second réacteur avec 500 mg de 4-W-KIT-6 à 500 °C. Avec cette masse plus faible de catalyseur de dimérisation, une désactivation entraînant une baisse de conversion et d'efficacité de l'isomérisation est attendue.

La conversion totale d'éthylène et les sélectivités molaires de butènes et de propylène sont représentées au cours du temps en Figure IV.41 pour ces conditions de réaction ETP.

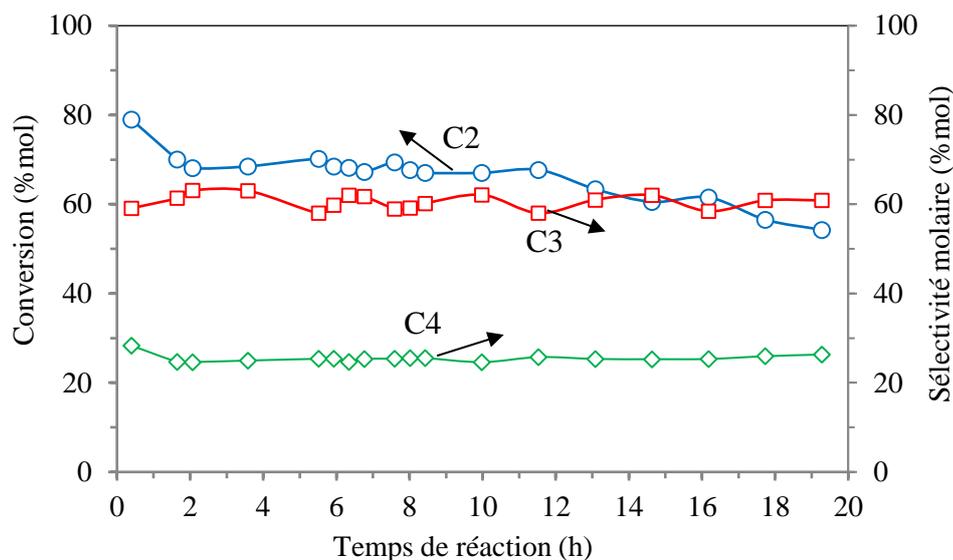


Figure IV.41. Conversion de l'éthylène et sélectivités en propylène et en butènes en fonction du temps de notre réaction ETP (Dimérisation : Ni-Al-KIT-6, 300 mg, 60 °C, 30 MPa et 2 L/h, Métathèse : 4-W-KIT-6, 500 mg, 500 °C, 0,1 MPa)

Nous remarquons que la conversion en éthylène diminue de 79% à 70% les premières heures puis se stabilisent aux alentours de 68%. La conversion diminue légèrement à partir de 12 h de réaction jusqu'à atteindre 54% après 19 h. Les sélectivités en propylène et en butènes restent stables durant toute la durée du test à environ 60% et 25%. Le Tableau IV.19 reprend la conversion et la distribution des produits à différents temps de réaction pour la dimérisation seule et pour la réaction ETP. Les valeurs de dimérisation proviennent du test de dimérisation seul mené dans les mêmes conditions. La sélectivité en propylène, pentènes et heptènes sont stables au cours du temps. De plus, la proportion en propylène est améliorée par rapport au test précédent, augmentant de 50 à plus de 60%.

Tableau IV.19. Distribution des produits de la réaction ETP avec Ni-Al-KIT-6 et 4-W-KIT-6 à différents temps de réaction (Dimérisation à 60 °C/3,0 MPa et métathèse à 450 °C/0,1 MPa)

Réaction	t ^a (h)	Conv. ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
			C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
Dim.	1,6	57,2	-	75,6	-	20,3	-	4,0	19,1	80,9
ETP	2	68,1	63,1	24,6	7,4	2,5	1,2	1,1	62,9	37,1
Dim.	11	52,2	-	74,2	-	20,5	-	5,3	37,3	62,7
ETP	10	67,0	62,1	24,6	7,7	2,8	1,4	1,4	69,1	30,9
Dim.	18	39,1	-	73,5	-	21,3	-	5,3	48,4	51,6
ETP	18	56,5	60,9	25,9	7,9	2,9	1,4	1,0	81,1	18,9

^a Temps de réaction, ^b Conversion totale d'éthylène

Nous remarquons également que la proportion de 2-butène diminue au cours du temps, de 37,1% à 2 h de réaction ETP jusqu'à 18,9% après 18 h de test. Cette évolution est probablement liée à la désactivation de l'isomérisation au cours du temps. Puisqu'en effet, la proportion de 2-butène après dimérisation chute de 80,9% après 2 h, à 51,6% après 18 h. Même si le catalyseur 4-W-KIT-6 est actif, et converti une grande partie du 2-butène, celui-ci ne parvient pas à en consommer la presque totalité comme les catalyseurs à base de rhénium. Enfin, la baisse de conversion observée après 18 h, est liée à la désactivation du catalyseur de dimérisation. Celle-ci diminue de 52 à 39,1% entre 11 h et 18 h.

La conversion globale étant en dessous de la valeur à l'équilibre, aucun risque que dans nos conditions, que l'équilibre soit atteint. Ceci explique que la sélectivité en propylène dans ce second test, est plus importante. Une conversion générale plus faible permet donc d'augmenter la sélectivité en propylène.

La productivité et la sélectivité obtenues dans cette partie avec Ni-Al-KIT-6 et 4-W-KIT-6 sont comparés dans le Tableau IV.20 aux autres catalyseurs de la littérature.

Tableau IV.20. Activité et sélectivité de plusieurs systèmes catalytique multifonctionnels de conversion ETP évalué en flux continu

Catalyseur	% Me ^a	T (°C)	P (MPa)	Productivité ^b (mmol/g/h)	Sélectivité C3(%)	Ref
Ni-MCM-41	6,5	400	0,1	3,1	55	11
Ni/AlMCM-41 (Si/Al=60)	4,6	450	0,1	1,1	43	12
Ni-MCM-48	2,0	350	0,1	0,8	55	13
WH ₃ -Al ₂ O ₃	3,86	150	0,1	9,6	90	14
NiSO ₄ /Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	13/3,8	150	0,1	12,6	49	15
PdO-Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	0,5/5,0	80	1,0	2,8	71	16
Ni-Al-SBA-15, MoO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2,6/6,5	80	3,0	48,0	70	17
Ni-Al-SBA-15, MoO _x /SBA-15	2,6/5,0	80	3,0	28,0	71	18
Ni-Al-KIT-6/ 4-W-KIT-6	2,0/4,0	120/ 450	3,0/ 0,1	39 ^{d,e}	51,5 ^e	Cette étude
Ni-Al-KIT-6/ 4-W-KIT-6	2,0/4,0	120/ 450	3,0/ 0,1	38 ^{d,f}	63,1 ^f	Cette étude

^a Pourcentage de phase active métallique ^b mol_{propylène}.g_{catalyseur}⁻¹.h⁻¹ ^c Résultat à 0,4 h et 15 h. ^d Seule la masse de 4-W-KIT-6 est prise en compte ^e Résultat à 6 h de réaction ^f Résultat à 2 h de réaction

Notre système possède de très bonnes performances en termes de productivité. La production de propylène de notre système est comparable aux systèmes les plus efficaces développés dans la littérature. De plus, notre système a l'avantage d'être très stable et ne présente que très peu de signe de désactivation même après plus de 20 h. Le système de conversion de l'éthylène en propylène associant le nickel et le tungstène est donc très efficace puisque productif sur une longue durée.

IV.3.2.5. Etat du catalyseur après réaction

Même si aucune baisse significative d'activité n'a été observée lors des différents tests, les catalyseurs à base de tungstène ont été caractérisés après réaction pour comprendre cette bonne stabilité.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée sur le catalyseur 4-W-KIT-6 suite au test à 450 °C présenté en Figure IV.40, après 24 h de réaction. Le profil obtenu ainsi que la dérivée du signal sont illustrés en Figure IV.42.

Deux pics de perte de masse sont enregistrés à 63 °C et 500 °C. Le pic centré à 63 °C correspond à de l'humidité adsorbée à la surface du matériau pendant sa récupération et son stockage. Le second pic à 500 °C correspond à un dépôt organique fortement adsorbé. Etant donné la température élevée de la métathèse, les espèces s'adsorbant à plus basses températures restent peu à la surface.

D'après cette analyse, très peu d'espèces s'adsorbent durablement à la surface. Le risque de désactivation du catalyseur par blocage de la porosité est donc faible.

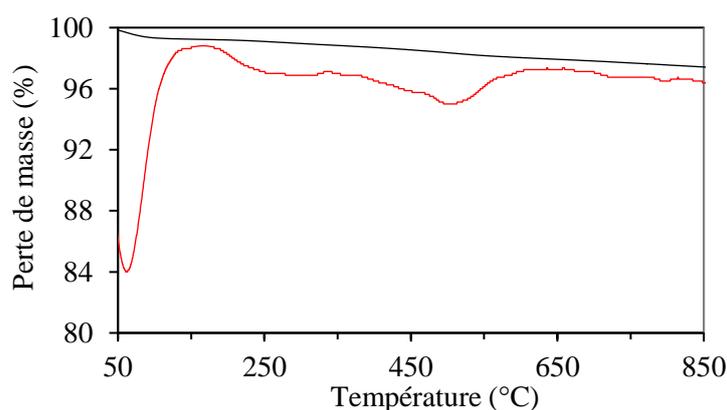


Figure IV.42. Analyse thermogravimétrique du catalyseur 4-W-KIT-6 après réaction ETP. Perte de masse en noir et dérivée du signal en rouge, (conditions de réaction : 450°C, 0,1 MPa, débit total 2 L/h, temps de réaction 24 h)

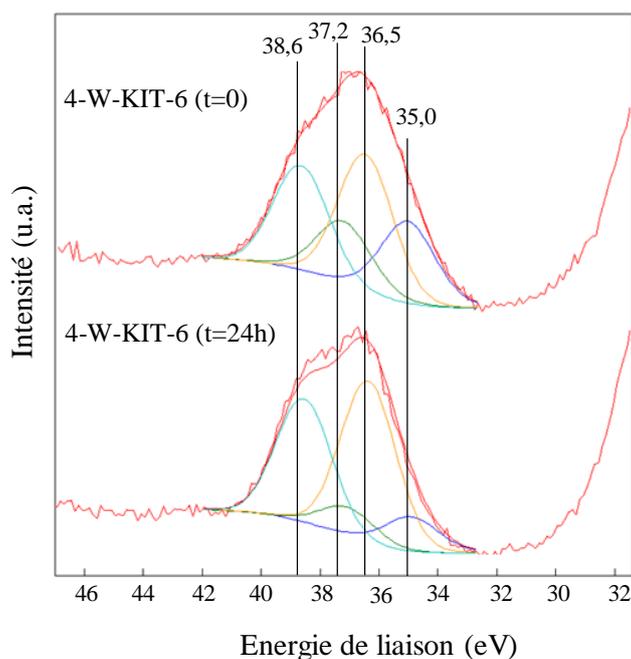


Figure IV.43. Spectre XPS de 4-W-KIT-6 dans le domaine W4f avant réaction ($t=0$) et après réaction ($t=24$ h)

L'état d'oxydation du tungstène en surface du catalyseur après 24 h de réaction est caractérisé par XPS. Afin de détecter un changement d'oxydation notable, 150 mg de catalyseur 4-W-KIT-6 ont été utilisés pour la réaction ETP à 450 °C pendant 24 h. Aucune désactivation n'a été observée. Les spectre XPS du domaine W4f du catalyseur avant réaction et après réaction sont représentés en Figure IV.43.

Les quatre pics identifiés à 35,0, 36,5, 37,2 et 38,6 eV du catalyseur avant réaction se retrouvent également sur le spectre du catalyseur utilisé sans apparition d'autre signal. Comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe précédent, ces pics correspondent aux signaux respectifs $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ d'espèces W^{6+} ²⁸⁻³¹ et W^{5+} ^{28,30,31}.

En étudiant l'intensité des pics, il apparait que les signaux de W^{5+} sont bien plus faibles après réaction qu'avant. La proportion de W^{6+} et W^{5+} à la surface du catalyseur est de nouveau déterminée par le rapport des aires des signaux $4f_{7/2}$. Après réaction, la proportion de W^{6+} est de 82% et celle de W^{5+} est de 18% contre 61 et 39% avant réaction. Il y a donc une augmentation de W^{6+} au cours de la réaction. Nous avons montré dans la partie caractérisation des catalyseurs, que W^{6+} peut représenter des sites isolés WO_x à la surface du solide et W^{5+} représente les mêmes espèces mais portant un hydroxyle (Figure IV.33). Cette diminution de W^{5+} peut donc traduire une diminution des hydroxyles à la surface du tungstène. Il est possible que la proportion d'hydroxyle soit réduite lors de l'activation sous air qui précède la réaction.

IV.3.3. Conclusion sur les catalyseurs à base de tungstène

Nous avons synthétisé des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène par imprégnation à sec de différents supports : la silice mésostructurée KIT-6, l'aluminosilicate Na-Al-KIT-6 et l'aluminosilicate échangée à l'ammonium (NH₄-Al-KIT-6). Le profil TPR des catalyseurs a montré que l'oxyde de tungstène forme des sites de natures différentes selon le support. En se basant sur des résultats de spectroscopie XPS et TPR, nous proposons que le tungstène se répartit selon des sites isolés WO_x (W⁶⁺ ou W⁵⁺) ancrés à la surface de KIT-6 et de Al-KIT-6.

L'évaluation des performances dans la conversion de l'éthylène en propylène a montré que les catalyseurs supportés sur KIT-6 sont plus adaptés car plus actifs que les catalyseurs supportés sur Al-KIT-6. De plus, l'acidité limitée de ce support limite les réactions secondaires indésirables réalisées à hautes températures sur des matériaux à l'acidité trop importante (dimérisation acide, craquage ...).

Le taux de 4% de tungstène sur le support est également le plus adapté à notre procédé du fait d'une activité plus modérée qui limite les métathèses croisées indésirables. Enfin, bien que la température n'ait que très peu d'influence sur la sélectivité des produits, une augmentation de celle-ci améliore l'activité du catalyseur.

Dans une étude sur l'amélioration du rendement en propylène, nous avons montré que la sélectivité de ce produit peut être améliorée en visant une conversion globale modérée. En effet, si la conversion est trop importante, l'équilibre de la métathèse de l'éthylène et du 2-butène est atteint et la réaction n'avance plus.

Bien que nécessitant une configuration de réacteur plus complexe (deux réacteurs en série au lieu d'un seul pour les deux étapes), les catalyseurs à bases de tungstène sont particulièrement adaptés à notre application du fait de leur productivité importante (39 mmol/g/h), de leur très bonne sélectivité, et surtout du fait leur stabilité remarquable (> 20 h).

Enfin, nous avons montré par ATG que peu d'espèces s'adsorbent à la surface des solides, limitant le blocage des pores et expliquant leur grande stabilité.

IV.4. COMPARAISON ENTRE LES PERFORMANCES DES CATALYSEURS A BASE DE RHENIUM ET DE TUNGSTENE

Dans ce chapitre, nous avons développé deux systèmes catalytiques pour réaliser la conversion de l'éthylène en propylène par des réactions successives. L'étape de dimérisation est effectuée par notre catalyseur Ni-Al-KIT-6, étudié dans le chapitre précédent. Des catalyseurs à base d'oxydes de rhénium et de tungstène ont été synthétisés et évalués pour l'étape de métathèse.

Dans cette partie, nous comparerons les performances à isoconversion des deux meilleurs systèmes à base de rhénium et de tungstène afin de détecter des différences de sélectivité ou d'activité entre les deux systèmes. Des résultats à isoconversion reportés dans les parties précédentes, sont utilisés pour cette comparaison. La dimérisation est toujours réalisée avec 200 mg de Ni-Al-KIT-6 à 60 °C et 3,0 MPa. La métathèse est réalisée avec 500 mg de 4-W-KIT-6 ou 4-Re-Al₂O₃.

La sélectivité molaire des produits de métathèse à 50% de conversion de 4-W-KIT-6 et 4-Re-Al₂O₃ sont illustrées en Figure IV.44 . Les sélectivités des produits sont très proches pour les deux catalyseurs. Pour 4-W-KIT-6, la sélectivité en propylène, pentènes et heptènes sont de 86, 11,6 et 2,5% tandis qu'elles sont de 83, 13,7 et 3,1%. Malgré des conditions et des phases actives différentes, nous retrouvons des valeurs similaires. Cette distribution est probablement liée à la composition des produits en sortie de dimérisation, qui varie peu. Les distributions des produits à 50% de conversion de la réaction ETP avec le catalyseur de rhénium et de tungstène sont illustrées dans le Tableau IV.21.

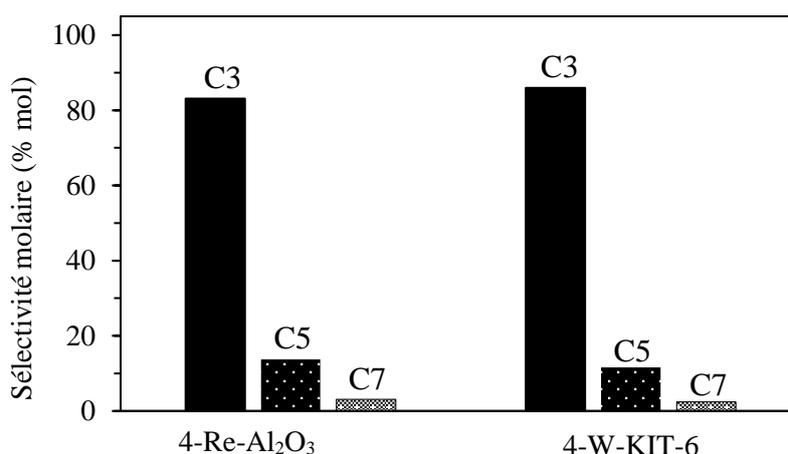


Figure IV.44. Sélectivités des produits de métathèse à 50% de conversion en éthylène pour l'ETP avec Ni-Al-KIT-6. (200 mg) et 4-W-KIT-6 ou 4-Re-Al₂O₃ (500 mg) pour la métathèse

Tableau IV.21. Distribution des produits à 50% conversion en éthylène pour la dimérisation seule (Dim.) et la réaction ETP avec des catalyseurs à base de rhénium et de tungstène.

Catalyseur	Réaction	T ^a (°C)	Conv ^b (%)	Distribution des produits (% mol)						Sélectivité C4	
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	1-C4	2-C4
Ni-Al-KIT-6	Dim.	60	50,6	-	75,4	-	20,5	-	4,1	32,9	67,1
4-Re-Al ₂ O ₃	ETP	60	51,6	50,2	32,5	8,3	5,2	1,9	1,9	96,7	3,2
4-W-KIT-6	ETP	450	48,8	59,4	25,6	8,0	3,1	1,7	2,0	81,1	18,9

^a Température de réaction ^b Conversion totale de l'éthylène

Dans les conditions du Tableau IV.21, les rendements en propylène sont de 29% pour le W et de 25,9% pour le Re. Cela est due à la plus haute sélectivité en propylène en présence du catalyseur au W. Pour les deux systèmes catalytiques, nous observons une très haute sélectivité en propylène et en butènes : 82,7% pour 4-Re-Al₂O₃ et 85% pour 4-W-KIT-6. La proportion de 2-butène restante en sortie de réacteur est différente en fonction des métaux utilisés de 1,0% pour 4-Re-Al₂O₃ contre 4,8% avec 4-W-KIT-6.

La plus faible proportion de 2-butène avec le catalyseur à base de tungstène est liée à la consommation de 1-butène plus importante. Or, seule la proportion de propylène est plus élevée pour W-KIT-6 que pour 4-Re-Al₂O₃ (ne pouvant expliquer la consommation de 1-butène). L'isomérisation du 1-butène sur un catalyseur à base de tungstène supporté sur silice est, quant à elle, décrite dans de nombreuses études.^{28,34,36-42} Une partie du 1-butène s'est donc isomérisé et transformée en propylène au contact W-KIT-6, expliquant l'écart de proportion entre le catalyseur à base de tungstène et celui à base de rhénium.

Du fait de l'isomérisation du 1-butène par W-KIT-6, la consommation très sélective du 2-butène semble inenvisageable. A l'inverse, étant donné que cette isomérisation n'a pas lieu à la surface de 4-Re-Al₂O₃, le 2-butène peut être consommé presque entièrement sans se reconstituer.

Les catalyseurs à base de tungstène, du fait d'une consommation plus élevée de butènes et de hexènes, sont donc plus actifs que les catalyseurs à base de rhénium. Leurs conditions optimales d'activité sont par contre très différentes, notamment au niveau des températures de réaction (60 °C pour les catalyseurs à base de rhénium contre 450 °C pour les catalyseurs à base de tungstène).

Un autre aspect important dans cette discussion est la stabilité à la désactivation des catalyseurs. Les profils de rendement en propylène en fonction du temps de réaction pour 4-Re-Al₂O₃ et 4-W-KIT-6 sont comparés dans la Figure IV.45.

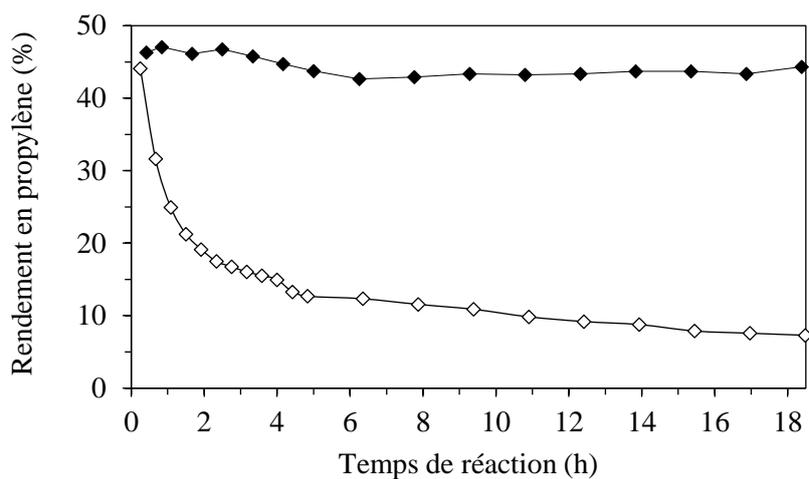


Figure IV.45. Comparaison des rendements en propylène au cours du temps pour la réaction ETP avec (◇) 4-Re-Al₂O₃ (Figure IV.15) et (◆) 4-W-KIT-6 (Figure IV.40)

Le rendement en propylène se situe à environ 44% pour 4-W-KIT-6 dans nos conditions de réaction et est très stable au cours du temps. A l'inverse, même si le rendement maximal en propylène pour 4-Re-Al₂O₃ se situe à 44%, celui-ci décroît rapidement et ne vaut plus que 25% après 1h de réaction, 15% après 4 h, et atteint 7,3% après 18 h de test.

Les catalyseurs à base de tungstène sont donc plus efficaces que les catalyseurs à base de rhénium pour des applications de longue durée.

IV.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié deux systèmes catalytiques afin de convertir l'éthylène en propylène par des réactions successives de dimérisation, isomérisation et métathèse.

Le premier système étudié utilise Ni-Al-KIT-6 comme catalyseur de dimérisation et de l'oxyde de rhénium déposé sur alumine nommé 4-Re-Al₂O₃ pour l'étape de métathèse. Ce couple de catalyseurs est actif dans les mêmes conditions, permettant l'empilement des lits catalytiques dans le même réacteur. Les performances de ce système ont été évalué à 60 °C et 3,0 MPa et ont montré une excellente performance en termes de productivité et de sélectivité. La productivité maximale enregistrée est de 38 mmol/g/h de propylène. De plus, nous avons montré que les catalyseurs à base de rhénium étaient suffisamment actifs pour consommer presque la totalité du 2-butène. Ce système est donc capable de convertir sélectivement l'éthylène en propylène et en 1-butène. Le potentiel de ce procédé est élevé car le 1-butène et le propylène sont des produits majeur de l'industrie des polymères. Par contre, ce système à l'inconvénient de perdre en activité en quelques heures (< 10 h) du fait de la désactivation du catalyseur au rhénium. Cette désactivation est due à l'adsorption d'espèces carbonées, résultant en un blocage de la porosité, mais également due à une réduction des centres actifs. Une régénération du catalyseur par traitement thermique sous air et azote (ratio volumique 1/1) permet cependant de regagner en activité. Une application cyclique semble donc possible.

Afin d'améliorer la stabilité de notre système, nous avons développé dans une seconde partie, des catalyseurs de métathèse à base d'oxyde de tungstène obtenu par imprégnation d'une silice KIT-6. Ces catalyseurs ne sont pas actifs à basses températures et nécessitent la mise en place d'un procédé comprenant deux réacteurs en série afin que les conditions de dimérisation et de métathèse soient différentes. Ce système catalytique s'est montré également très sélectif et productif avec la sélectivité maximale de 63% en propylène et une productivité de 38 mmol/g/h. De plus, la stabilité du système est excellente et aucune désactivation du catalyseur à base de tungstène n'a été observée. Une analyse thermogravimétrique a montré que le dépôt d'espèce après 24 h de test est très faible, expliquant cette stabilité élevée.

La comparaison des deux systèmes a montré que les catalyseurs à base de tungstène sont plus actifs que les catalyseurs à base de rhénium. Cependant, le tungstène opère à très hautes températures tandis que le second est actif à température beaucoup basse. Chaque système a donc ses avantages et ses inconvénients.

IV.6. BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Kapteijn, E. Homburg and J. C. Mol, *J Chem Thermodynamics*, 1983, **15**, 147–152.
- 2 C. A. Majid and M. A. Hussain, *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**, 255–259.
- 3 S. Lwin, C. Keturakis, J. Handzlik, P. Sautet, Y. Li, A. I. Frenkel and I. E. Wachs, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1432–1444.
- 4 W. Daniell, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2003, **204–205**, 519–526.
- 5 J. Okal, *J. Catal.*, 2004, **225**, 498–509.
- 6 I. Agirrezabal-Telleria and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2017, **352**, 505–514.
- 7 Z. Xu, J. P. Chada, L. Xu, D. Zhao, D. C. Rosenfeld, J. L. Rogers, I. Hermans, M. Mavrikakis and G. W. Huber, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 2488–2497.
- 8 J. Canivet, S. Aguado, Y. Schuurman and D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4195–4198.
- 9 E. D. Metzger, R. J. Comito, Z. Wu, G. Zhang, R. C. Dubey, W. Xu, J. T. Miller and M. Dincă, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6654–6661.
- 10 R. Beucher, R. D. Andrei, C. Cammarano, A. Galarneau, F. Fajula and V. Hulea, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 3636–3640.
- 11 M. Iwamoto and Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13–15.
- 12 L. Alvarado Perea, T. Wolff, P. Veit, L. Hilfert, F. T. Edelmann, C. Hamel and A. Seidel-Morgenstern, *J. Catal.*, 2013, **305**, 154–168.
- 13 A. S. Frey and O. Hinrichsen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 164–171.
- 14 M. Taoufik, E. Le Roux, J. Thivolle-Cazat and J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7202–7205.
- 15 L. Li, R. D. Palcheva and K.-J. Jens, *Top. Catal.*, 2013, **56**, 783–788.
- 16 E. A. Buluchevskii, M. Mikhailova and A. V. Lavrenov, *Chem. Sustain. Dev.*, 2013, **21**, 47–51.
- 17 R. D. Andrei, M. I. Popa, F. Fajula, C. Cammarano, A. A. Khudhair, K. Bouchmella, P. H. Mutin and V. Hulea, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 2774–2777.
- 18 R. D. Andrei, M. I. Popa, C. Cammarano and V. Hulea, *New J Chem*, 2016, **40**, 4146–4152.
- 19 P. Amigues, Y. Chauvin, D. Commereuc, C. T. Hong, C. C. Lai and Y. H. Liu, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 39–50.
- 20 Y. Chauvin and D. Commereuc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 462–464.
- 21 R. Spronk and J. C. Mol, *Appl. Catal. A*, 1991, **76**, 143–152.
- 22 R. Spronk, A. Andreini and J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, 219–235.
- 23 S. Maksasithorn, P. Praserthdam, K. Suriye and D. P. Debecker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **213**, 125–133.
- 24 Y. Wang, Q. Chen, W. Yang, Z. Xie, W. Xu and D. Huang, *Appl. Catal. A*, 2003, **250**, 25–37.
- 25 C. Martín, P. Malet, G. Solana and V. Rives, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2759–2768.
- 26 D. Vermaire and P. Van Berge, *J. Catal.*, 1989, **116**, 309–317.
- 27 D. Hua, S.-L. Chen, G. Yuan, Y. Wang, Q. Zhao, X. Wang and B. Fu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **143**, 320–325.
- 28 B. Hu, H. Liu, K. Tao, X. Chunrong and S. Zhou, *J. Phys. Chem.*, 2013, **117**, 26385–2695.
- 29 A. P. Shpak, A. M. Korduban, M. M. Medvedskij and V. O. Kandyba, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **156–158**, 172–175.
- 30 M. Seifollahi Bazarjani, M. Hojamberdiev, K. Morita, G. Zhu, G. Cherkashinin, C. Fasel, T. Herrmann, H. Breitzke, A. Gurlo and R. Riedel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4467–4475.
- 31 S. Watmanee, K. Suriye, P. Praserthdam and J. Panpranot, *Top. Catal.*, 2018, **61**, 1615–1623.
- 32 K. G. Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole and T. Behrsing, *Appl. Catal. A*, 1987, **31**, 339–359.

- 33 A. N. Mlinar, P. M. Zimmerman, F. E. Celik, M. Head-Gordon and A. T. Bell, *J. Catal.*, 2012, **288**, 65–73.
- 34 H. Liu, K. Tao, P. Zhang, W. Xu and S. Zhou, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 7971–7978.
- 35 T. I. Bhuiyan, P. Arudra, M. N. Akhtar, A. M. Aitani, R. H. Abudawoud, M. A. Al-Yami and S. S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A.*, 2013, **467**, 224–234.
- 36 H. Liu, K. Tao, H. Yu, C. Zhou, Z. Ma, D. Mao and S. Zhou, *Comptes Rendus Chim.*, 2015, **18**, 644–653.
- 37 L.-F. Chen, J.-C. Hu, Y.-D. Wang, K. Zhu, R. Richards, W.-M. Yang, Z.-C. Liu and W. Xu, *Mater. Lett.*, 2006, **60**, 3059–3062.
- 38 G. Zuo, Y. Xu, J. Zheng, F. Jiang and X. Liu, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 8372–8384.
- 39 B. Hu, C. Xiong, K. Tao and S. Zhou, *J. Porous Mater.*, 2015, **22**, 613–620.
- 40 L. Harmse, C. van Schalkwyk and E. van Steen, *Catal. Lett.*, 2010, **137**, 123–131.
- 41 H. Liu, L. Zhang, X. Li, S. Huang, S. Liu, W. Xin, S. Xie and L. Xu, *J. Nat. Gas Chem.*, 2009, **18**, 331–336.
- 42 G. Chen, M. Dong, J. Li, Z. Wu, G. Wang, Z. Qin, J. Wang and W. Fan, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5515–5525.

Conclusions et Perspectives

Dans un contexte d'accroissement de la demande en propylène et de manque de sélectivité des procédés traditionnels, le développement de procédés alternatifs est en plein essor. De plus, l'épuisement des ressources fossiles et les réglementations environnementales plus strictes entraînent une augmentation d'intérêt pour les ressources renouvelables. L'éthylène fait partie des molécules plateformes bio-sourcées les plus prometteuses. Bien que provenant majoritairement de la pétrochimie, son procédé d'obtention par déshydratation du bio-éthanol devient économiquement viable grâce à une technologie mature capable d'en fournir de hauts volumes. L'objectif de cette thèse était de développer un procédé innovant de conversion catalytique de l'éthylène en propylène (ETP).

Tout d'abord, dans le *chapitre I*, les transformations ETP de la littérature, ont été évaluées et comparées. Nous nous sommes concentrés uniquement sur les procédés de catalyse hétérogène. La conversion ETP peut s'effectuer soit par catalyse acide *via* un mécanisme d'oligomérisation et de craquage de l'éthylène, soit par catalyse métallique.

Les zéolithes sont largement utilisées du fait de leurs sites acides forts et de leur microporosité, qui favorisent le craquage des produits en propylène. Cependant, cette voie d'obtention n'est efficace qu'à hautes températures (400 °C). De plus, une désactivation rapide est relevée du fait du dépôt d'espèces carbonées lourdes à la surface des catalyseurs. Des catalyseurs à base de nickel déposé sur silice aluminée ont également été développés. Le chemin réactionnel est encore débattu, et ils ont également comme inconvénients d'être actifs qu'à hautes températures et de souffrir de désactivation due à un dépôt d'espèces carbonées.

La conversion ETP peut également suivre un second mécanisme impliquant la dimérisation de l'éthylène en 1-butène, suivie de l'isomérisation du 1-butène en 2-butène et de la métathèse du 2-butène et de l'éthylène en propylène (Figure V.1). Des catalyseurs métalliques supportés tels que les hydrures de tungstène supportés sur alumine et les systèmes bi-métalliques ($\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\text{Re}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) sont alors utilisés. D'autres systèmes composés de deux catalyseurs ont montré des résultats intéressants (Ni-Al-SBA-15 et $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni-Al-SBA-15 et $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$). Ces systèmes semblent les plus prometteurs car ils permettent une grande souplesse du fait du nombre élevé de combinaisons de catalyseurs. De plus, ces systèmes permettent de travailler dans des conditions plus douces que les catalyseurs précédents ($T = 80\text{-}150$ °C). Dans cette thèse, des matériaux catalytiques et des procédés originaux ont donc été développés suivant cette stratégie.

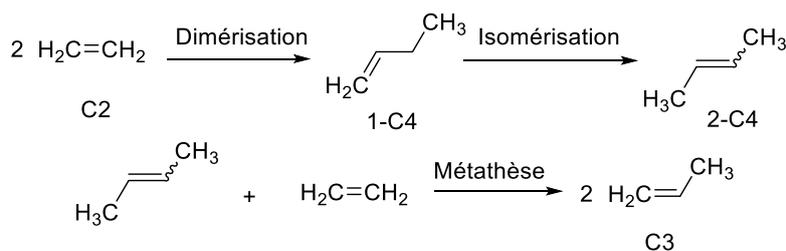


Figure V.1. Schéma réactionnel de conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade

Dans *le chapitre III*, nous reportons la synthèse d'un catalyseur original à base de nickel supporté sur une silice mésoporeuse KIT-6 nommé Ni-Al-KIT-6. Ce catalyseur multifonctionnel, possède des mono-sites de nickel en position d'échange, mais aussi des sites acides de Brönsted, obtenus par échange ionique et dégradation thermique, de cations NH_4^+ . Ni-Al-KIT-6 a été évalué en flux continu pour la dimérisation de l'éthylène et l'isomérisation du 1-butène sous une pression de 3,0 MPa. L'analyse de ses performances montre de très bons résultats en termes d'activité et de sélectivité, avec une production moyenne de butène de $38,1 \text{ mmol.gcat.h}^{-1}$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $35,4 \text{ mmol.gcat.h}^{-1}$ à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et une sélectivité d'environ 75% en C4. De plus, le 2-butène représente 80% des isomères du butène.

Dans une étude cinétique, nous avons montré que la pression partielle d'éthylène et la température, même si elles influent sur la conversion, n'ont pas d'impact sur la sélectivité de la dimérisation. Cependant, une amélioration de l'isomérisation du 1-butène en 2-butène avec la température a été mise en évidence.

Nous avons également proposé un mécanisme de formation des différents produits par notre catalyseur en s'appuyant sur la littérature et la distribution des produits à faible conversion. Le mécanisme proposé s'inspire du mécanisme de Cossee-Arlman et prend en compte l'isomérisation et la réadsorption des produits.

Enfin, l'étude de la désactivation du catalyseur à long terme a révélé la formation d'un dépôt important d'espèces carbonées engendrant un blocage de la porosité. De plus, des analyses XPS et RMN ^{27}Al ont enregistré un changement de structure d'une partie des sites de nickel. La distribution des produits n'évoluant pas au cours du temps, nous en déduisons que la désactivation se fait exclusivement par réduction du nombre de sites actifs. Une régénération du catalyseur par traitement thermique à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un mélange d'air et d'azote 1 :1 permet cependant un regain d'activité.

Dans le *chapitre IV*, nous avons reporté la synthèse et la caractérisation de différents catalyseurs de métathèse à base d'oxyde de rhénium supporté sur γ -alumine (Re-Al₂O₃) ou d'oxyde de tungstène supporté sur silice et aluminosilicate (W-KIT-6 et W-Al-KIT-6). Nous avons étudié la conversion de l'éthylène en propylène avec un système comprenant Ni-Al-KIT-6 pour la catalyse de la dimérisation et de l'isomérisation combiné avec les différents catalyseurs de métathèse.

L'évaluation des performances en lit fixe de la conversion ETP avec Ni-Al-KIT-6 et le catalyseur contenant 4% massique de rhénium 4-Re-Al₂O₃, a montré une très bonne activité à basses températures (60 °C), une sélectivité en propylène de 60% et une productivité maximale de 38 mmol/g/h. De plus, l'activité du rhénium est suffisamment élevée pour convertir presque totalement le 2-butène par métathèse. Ce système est donc très sélectif en propylène mais aussi en 1-butène, représentant à eux seuls, plus de 80% des produits. Par contre, ce système a l'inconvénient de perdre en activité en quelques heures (< 10 h) du fait de la désactivation du catalyseur de métathèse. Après analyse, il s'est avéré que cette désactivation est due à l'adsorption d'espèces carbonées, mais également à une réduction des centres actifs. Une régénération du catalyseur par traitement thermique sous air et azote (ratio 1/1) permet cependant de regagner en activité et une application cyclique semble envisageable.

Les catalyseurs à base d'oxyde de tungstène ont été développés dans le but d'améliorer la stabilité du système. Etant donné que ces catalyseurs ne sont actifs qu'à hautes températures (> 400 °C), nous avons mis en place un procédé comprenant deux réacteurs en série afin que les conditions de dimérisation et de métathèse ne soient pas liées. La combinaison de Ni-Al-KIT-6 avec W-KIT-6 a été évaluée pour la conversion ETP et s'est montré à la fois très sélective en propylène avec une sélectivité maximale de 63% et très productive avec une productivité de 38 mmol/g/h. De plus, contrairement au catalyseur à base de Re, la stabilité de ce système est excellente et aucune désactivation n'est observée après 24 h.

La comparaison des deux systèmes a montré que les catalyseurs à base de tungstène sont plus actifs que les catalyseurs à base de rhénium. Cependant, le tungstène opère à très hautes températures tandis que le second est actif à températures beaucoup basses. Chaque système a donc ses avantages et ses inconvénients. Cependant, du fait de l'isomérisation du 1-butène au contact de W-KIT-6, ce système est moins sélectif en 1-butène que les catalyseurs à base de rhénium.

Pour résumer, la conversion directe de l'éthylène en propylène reportée dans cette thèse est très efficace *via* des réactions catalytiques en cascade : dimérisation/isomérisation/métathèse. Nous avons développé un catalyseur hétérogène original et très efficace de dimérisation et d'isomérisation de l'éthylène. Il est stable, robuste, régénérable et travaille sans activateur ni co-catalyseur. Les deux systèmes catalytiques développés pour l'étape de métathèse ont chacun des avantages et des inconvénients. A basses températures, les catalyseurs à base de rhénium sont très actifs et sélectifs à la fois en propylène et en 1-butène. Par contre leur stabilité est plus faible et il faut envisager une application cyclique pour une activité de long terme. Les catalyseurs à base de tungstène conservent une très bonne activité au cours du temps. Cependant, le tungstène opère à très hautes températures, dans des conditions différentes de la dimérisation il est nécessaire de mettre en place un système plus complexe qu'avec les catalyseurs à base rhénium.

En perspectives plus générales de ce projet :

- Il est nécessaire de persévérer dans la compréhension du mécanisme de dimérisation mis en œuvre avec les catalyseurs hétérogènes à base de Ni, pour mieux identifier les sites actifs requis et ainsi, concevoir des catalyseurs solides plus sélectifs dans des procédés de synthèses multi-étapes.
- L'élaboration de catalyseurs multifonctionnels préparés par imprégnations successives ou par synthèse directe par sol-gel peut également avoir beaucoup de potentiel dans cette transformation, en simplifiant le procédé. Il sera par contre nécessaire de sélectionner des phases actives opérant dans des conditions similaires et d'équilibrer la quantité des différents sites.
- Le procédé pourrait être davantage optimisé pour maximiser le rendement en propylène obtenu. D'autres types de réacteurs peuvent être expérimenté (lit fluidisé par exemple).
- Enfin, ces résultats encourageants de conversion de l'éthylène en propylène permettent d'envisager une transformation de l'éthanol en propylène par des réactions sélectives multi-étapes. Dans ce procédé, la déshydratation de l'éthanol sera la première étape. Un tel procédé serait très innovant et s'affranchirait davantage des ressources fossiles.

Annexe A : Principes des techniques de caractérisation des catalyseurs

Annexe A :

A.1. PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Un cristal est constitué de plans réticulaires séparés d'une distance d . Ces plans sont étudiés en utilisant des vecteurs unitaires a , b et c représentant les distances minimales séparant les atomes dans les trois directions de l'espace. La combinaison de ces vecteurs donne les axes de la maille élémentaire, qui représente le cristal par translation à l'infini de la maille. Les plans réticulaires sont ensuite indexés selon ses indices de Miller qui définissent les intersections du plan et les vecteurs unitaires a , b et c . Par exemple, un plan d'indice (h, k, l) intercepte les axes de la maille en a/h , b/k , c/l . L'espacement d entre deux plans de mêmes indices (h, k, l) s'écrit d_{hkl} . Un pic de diffraction est observé lorsqu'il y a une interférence constructive des rayons X dispersés par les atomes (Figure A.1). Les conditions d'une interférence constructive à partir d'un plan espacé d'une distance d_{hkl} sont décrites par la loi de Bragg (Équation A.1).

$$2d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda$$

Équation A.1. Loi de Bragg

Avec :

- d_{hkl} : la distance entre deux plans réticulaires du plan (h, k, l)
- n : l'ordre de diffraction
- λ : la longueur d'onde du faisceau entrant
- θ : l'angle d'incidence du faisceau

La distance interréticulaire d_{hkl} est ensuite obtenue en l'isolant de la loi de Bragg. (Équation A.2)

$$d_{hkl} = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta}$$

Équation A.2. Distance interréticulaire à partir de la loi de Bragg

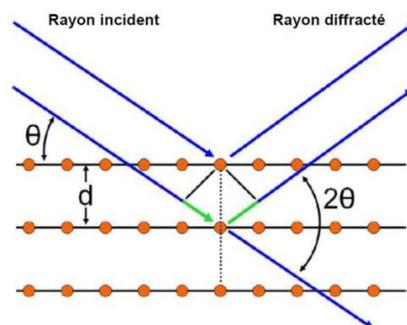


Figure A.1. Schéma des conditions d'observation d'une interférence constructive. Celle-ci est observée si la différence du chemin (marquée en vert) est un multiple entier de la longueur d'onde du rayon X incident

A.2. CALCUL DES PARAMETRES TEXTURAUX A PARTIR D'UNE ISOTHERME D'ADSORPTION D'AZOTE

A.2.1. CLASSEMENT DES ISOTHERME D'ADSORPTION D'AZOTE SELON L'IUPAC

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont classées en six types différents selon l'IUPAC (Figure A.2).

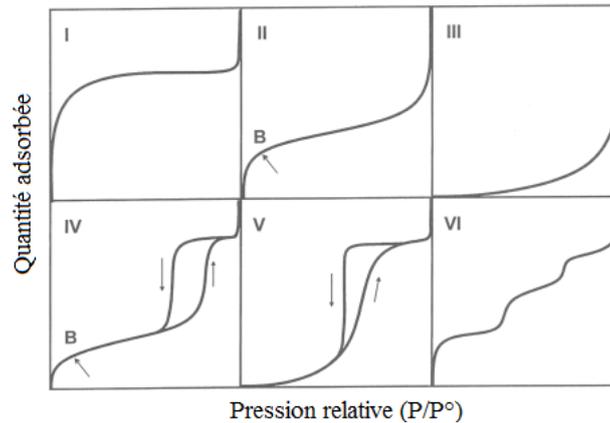


Figure A.2. Différents types d'isotherme d'adsorption/désorption selon l'IUPAC

L'isotherme de type I décrit les solides microporeux et les isothermes de type A et AI décrivent des solides macroporeux ou non poreux. Les solide mésoporeux sont représentés par des isothermes de type IV et V. Enfin l'isotherme de type VI est caractéristique des solides qui présentent une multi-porosité.

D'après l'IUPAC, les micropores sont définis par un diamètre de pore inférieur à 2 nm et les mésopores par un diamètre entre 2 nm et 50 nm. Les pores de diamètre supérieur à 50 nm sont définis comme des macropores.

A.2.2. EXEMPLES DE CALCULS A PARTIR D'UNE ISOTHERME DE SORPTION D'AZOTE

Il est possible de déterminer la surface spécifique B.E.T, les volumes microporeux et mésoporeux ainsi que la taille des mésopores à partir des données de l'isotherme d'adsorption d'azote d'un matériau. Dans cette partie, nous détaillerons les méthodes pour obtenir ces différents paramètres en s'appuyant sur une étude de cas. L'isotherme de sorption d'azote à 77 K d'une silice mésostructurée KIT-6 synthétisée pendant cette thèse, représentée en Figure A.3 sera notre exemple.

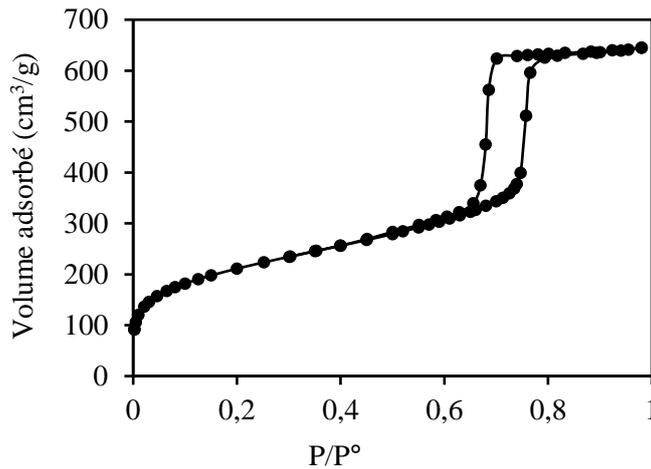


Figure A.3. Isotherme de sorption d'azote à 77 K d'une silice mésoporeuse KIT-6

Détermination de la surface spécifique B.E.T

La surface spécifique du matériau est déterminée par la méthode B.E.T. décrite par Stephen BRUNAUER, P.H. EMMETT et Edward TELLER ¹. Cette méthode est applicable dans un domaine correspondant à la monocouche d'azote et le début des multicouches. Les calculs de cette méthode reposent sur les hypothèses de travail suivantes : (i) l'adsorption des molécules d'azote se fait sur des sites homogènes de même énergie : les effets spatiaux qui créent des hétérogénéités entre les sites sont négligés, (A) les interactions latérales entre deux molécules adsorbées sont négligeables, (Ai) les phénomènes d'adsorption et de désorption sont à l'équilibre, (iv) l'adsorption s'effectue sur plusieurs couches et la monocouche inférieure sert de site d'adsorption à la couche suivante, (v) la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction dans les couches supérieures tandis que pour la première couche cette valeur est plus élevée.

La zone de pression partielle d'application de la méthode B.E.T a été déterminée en utilisant la méthode de Rouquerol.² Nous traçons tout d'abord $V \cdot (1 - P/P^\circ)$ en fonction de P/P° . Le tracé obtenu pour notre silice mésoporeuse de type KIT-6 est illustré en Figure A.4. La position du maximum de cette courbe nous donne la valeur de la pression partielle maximale qui doit être utilisée pour la l'application de la courbe B.E.T.

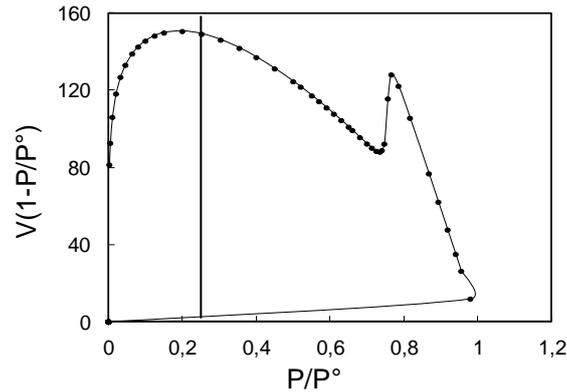


Figure A.4. Tracé de $V(1-P/P^\circ)$ en fonction de P/P° pour une silice mésoporeuse de type KIT-6

La surface spécifique des matériaux est donc calculée en utilisant un domaine linéaire de pression partielle dont l'extrémité maximale est vérifiée par la méthode ci-dessus. Dans notre exemple, nous obtenons un maximum de ce paramètre à une pression relative de 0,20. Pour les silices mésoporeuses présentées dans ces travaux de thèse, le domaine de pression partielle utilisé pour le calcul de la surface B.E.T est donc compris entre 0,01 et 0,20.

La détermination de la surface spécifique se fait en deux étapes. Premièrement le volume d'azote de la monocouche V_{mono} est calculé en appliquant l'équation de B.E.T (Équation A.3).

$$\frac{\frac{P}{P^\circ}}{V \left(1 - \frac{P}{P^\circ}\right)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \times C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \times C_{\text{BET}}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Équation A.3: Equation de BET

Avec :

- V : le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3/g)
- V_{mono} : le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche (cm^3/g)
- P° : la pression de saturation de la vapeur d'azote
- C_{BET} : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote (E_L). (plus C_{BET} est élevée et plus l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé est élevée).

Le tracé de $\frac{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{V \left(1 - \frac{P}{P^\circ}\right)} = f\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$ (Figure A.5) à partir des résultats expérimentaux sur le domaine de pression précédemment déterminé, donne une droite dont la pente vaut $a = \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \times C_{\text{BET}}}$ et l'ordonnée à l'origine vaut $b = \frac{1}{V_{\text{mono}} \times C_{\text{BET}}}$. Le volume de la monocouche V_{mono} et la constante C_{BET} sont ensuite déterminés par combinaison des équations.

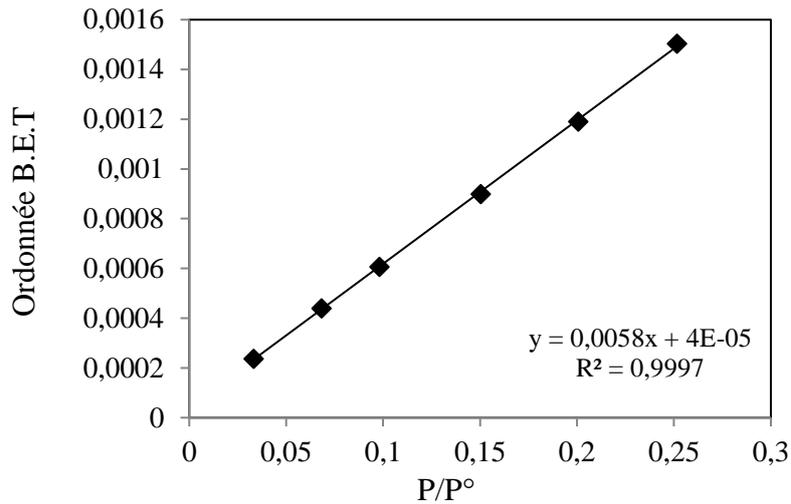


Figure A.5. Détermination du volume de monocouche (V_{mono}) et de la constante B.E.T pour le calcul de la surface spécifique B.E.T

La surface spécifique est ensuite déterminée à partir de l'Équation A.4.

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \cdot N \cdot \sigma}{V_{mol}} = 4,35 \cdot V_{mono}$$

Équation A.4. Détermination de la surface B.E.T

Avec :

- S_{BET} : la surface spécifique du matériau (m^2/g)
- V_{mol} : le volume molaire d'un gaz à pression et température standard (22,4 L/mol)
- N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$)

Détermination des volumes micro/mésoporeux

Le volume adsorbé d'azote représenté sur une isotherme d'adsorption correspond à un volume gazeux. Nous pouvons considérer que l'adsorbat est en phase condensée dans les pores de l'échantillon. La conversion du volume de gaz en liquide nous permet de déterminer le volume occupé par l'azote dans l'échantillon et donc le volume poreux. La conversion du volume gazeux en volume liquide peut se réaliser simplement grâce à Équation A.5.

Équation A.5. Conversion du volume de gaz adsorbé (V_g) en volume poreux (V_p)

$$V_p = \frac{V_g}{647}$$

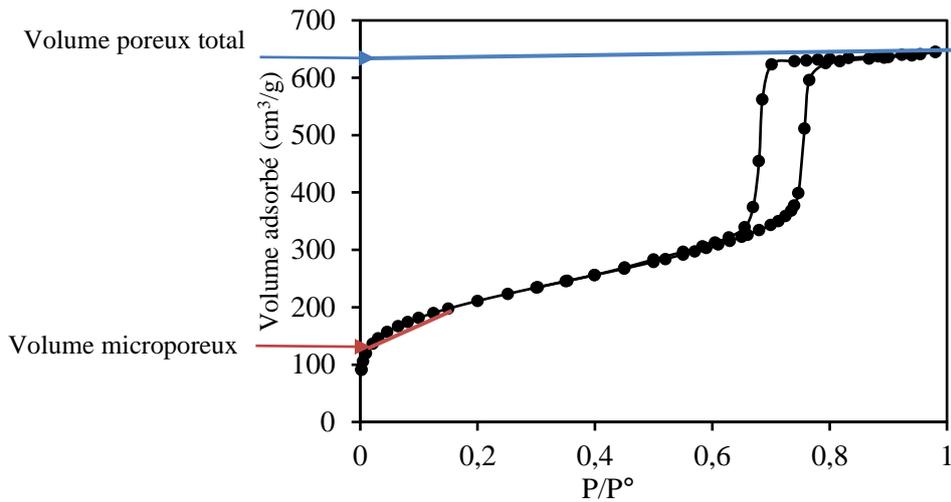


Figure A.6. Lecture du volume poreux total et du volume microporeux sur une isotherme d'adsorption

Le volume poreux total est déterminé à partir du volume adsorbé total, le volume microporeux est obtenu à partir du volume adsorbé dans la zone microporeuse (Figure A.6).

En appliquant l'Équation A.5, nous obtenons dans notre exemple que le volume poreux total vaut 1,00 mL/g et le volume microporeux est de 0,23 mL/g. Le volume mésoporeux est calculé en faisant la différence entre le volume total et le volume microporeux, soit dans notre cas 0,77 mL/g.

Détermination de la taille des mésopores

En milieu confiné, la transition gaz-liquide d'un fluide s'effectue à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, à température constante. La condensation de l'adsorbé à l'intérieur des pores est donc observée avant la pression de saturation de celui-ci. L'équation de Kelvin (Équation A.6) donne une corrélation thermodynamique entre la pression relative et le rayon de Kelvin lors de la condensation dans les pores :

$$r_k = \frac{-2 \times \gamma \times V_{mol}}{RT \times \ln \left(\frac{P}{P^o} \right)}$$

Équation A.6. Equation de Kelvin permettant de déterminer le rayon de Kelvin r_k , en fonction de la tension de surface γ et le volume molaire (V_{mol})

Le rayon de Kelvin décrit la courbure du film d'adsorbé sur la surface. Cette courbure est reliée au rayon de pores et au rayon du ménisque, tous les deux représentés en Figure A.7. L'Équation A.7 illustre la relation entre le rayon de Kelvin et les rayons des pores et du ménisque :

$$\frac{2}{r_k} = \frac{1}{r_p} + \frac{1}{r_m}$$

Équation A.7. Relation entre le rayon de Kelvin r_k et les rayons des pores r_p et du ménisque r_m

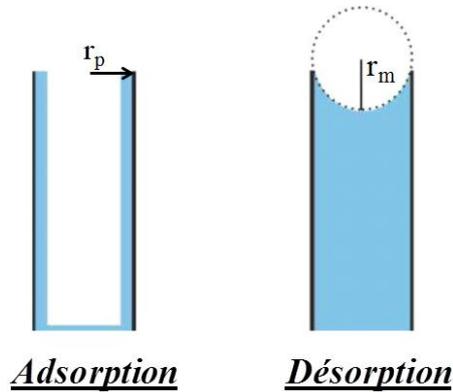


Figure A.7. Schéma de l'adsorption et de la désorption d'un adsorbat dans un pore cylindrique mésoporeux

Dans un pore cylindrique, pendant la désorption, nous avons la relation $r_p=r_m$ et toujours d'après Équation A.7, le rayon de Kelvin à la désorption r_{kdes} , est égal à r_p . Si l'on considère un mouillage complet, les parois des pores sont recouvertes d'un film multicouche au début de la condensation dans le pore. L'épaisseur de ce film multicouche est donc prise en compte pour le calcul du rayon de pores. Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon de pore est donc donné par l'Équation A.8.

$$r_p = r_k + t$$

Équation A.8. Détermination du rayon des pores r_p pour un pore cylindrique en tenant compte de l'épaisseur de la multicouche adsorbée t

Cette équation est à la base de nombreuses méthodes d'analyse appliquées aux mésopores dont celle développée par Barret, Joyner et Halenda (BJH),³ couramment utilisée pour calculer des tailles et des distributions de pores. Il a été démontré que le diamètre de pores obtenu par la méthode BJH est sous-estimé de 20 % lorsqu'elle est appliquée à des matériaux hydrophiles.⁴

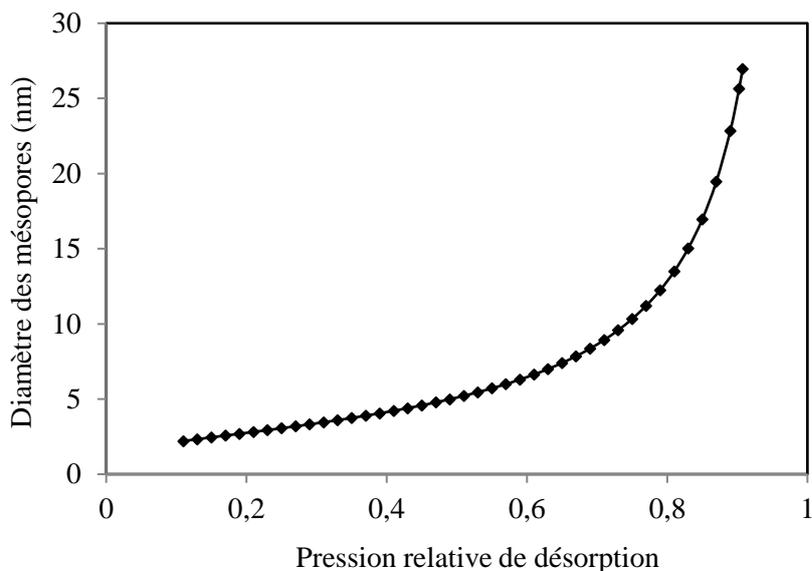


Figure A.8. Abaque de Broekhoff et De Boer qui donne une relation la relation entre la pression relative de désorption et le diamètre des mésopores.

La méthode de Broekhoff et De Boer (BdB) ⁵ donne des résultats plus proches du calcul géométrique sur les matériaux hydrophiles. Un abaque, (Figure A.8) tracé à partir des points donnés dans leur publication originale ⁵, exprime alors une relation entre la taille des mésopores et la pression partielle de désorption.

La pression partielle de désorption correspond au point d'inflexion sur la courbe de désorption de l'isotherme. Ce point d'inflexion est identifié à partir de la dérivée de l'isotherme de désorption. Le diamètre des pores est ainsi déterminé en reportant cette valeur dans l'abaque BdB en Figure A.8. Dans notre exemple, le point d'inflexion est identifié à un P/P° de 0,67 (Figure A.9), le diamètre des pores moyen est donc de 7,9 nm.

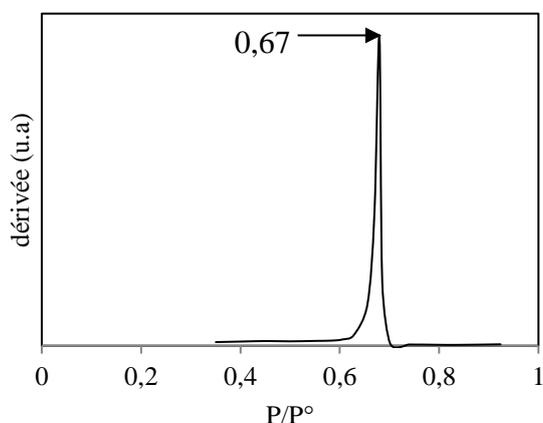


Figure A.9. Dérivée de l'isotherme de désorption d'azote de la silice KIT-6

Bibliographie

- 1 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 2 F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel and J. Rouquerol, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Technique de l'ingénieur, 2003.
- 3 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380.
- 4 A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre and F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 297–308.
- 5 J. C. P. Broekhoff and J. H. De Boer, *J. Catal.*, 1968, **10**, 391–400.

Annexe B : Contributions Scientifiques

B.1. Article

Titre : Selective Production of Propylene and 1-Butene from Ethylene by Catalytic Cascade Reactions

Auteurs : Rémi Beucher, Radu Dorin Andrei, Claudia Cammarano, Anne Galarneau, François Fajulas, Vasile Hulea

Journal : *ACS Catalysis* 8 (4), 2018, 3636-3640

DOI : 10.1021/acscatal.8b00663.

B.2. Communications Orales

Gecat 2018, Trégunc, 22 - 25 Mai 2018.

Titre : Conversion de l'éthylène en propylène par des réactions catalytiques en cascade: vers un procédé durable d'obtention du propylène

Auteurs : Rémi Beucher, Radu Dorin Andrei, Claudia Cammarano, Vasile Hulea

SCF 2018, Montpellier, 30 Juin - 4 Juillet 2018.

Titre : Ethylene to propylene by a cascade reaction: to a sustainable process to obtain propylene

Auteurs : Rémi Beucher, Radu Dorin Andrei, Claudia Cammarano, Vasile Hulea

GFZ 2019, Porquerolles, 02 - 04 Avril 2019.

Titre : Conversion de l'éthylène en propylène au contact d'un aluminosilicate mésoporeux de type KIT-6 par réaction catalytique en cascade

Auteurs : Rémi Beucher, Claudia Cammarano, Vasile Hulea

Annexe C : Article publié

Selective Production of Propylene and 1-Butene from Ethylene by Catalytic Cascade Reactions

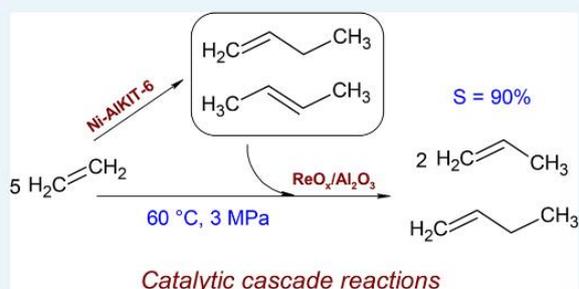
Rémi Beucher, Radu Dorin Andrei, Claudia Cammarano, Anne Galarneau, François Fajula, and Vasile Hulea*

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS-ENSCM-Univ Montpellier, Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé, 240 Avenue du Professeur Emile Jeanbrau, CS 60297, 34296 CEDEX 5 Montpellier, France

Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we report that ethylene can be simultaneously and selectively converted into propylene and 1-butene through one-pot catalytic cascade reactions. In a single-continuous-flow reactor and under identical mild conditions (60 °C, 3 MPa), without the use of cocatalyst, ethylene was first dimerized/isomerized over Ni-AIKIT-6 catalysts to form butenes, which reacted then with the excess of ethylene over $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ to produce propylene and 1-butene with more than 86% total selectivity. The selectivity for 1-butene was 97.4% in the C4 fraction. The initial ethylene conversion was 73% and stabilized at 35% after 4 h on stream, with around 45% selectivity in propylene and 42% selectivity in 1-butene.

KEYWORDS: heterogeneous catalysis, oligomerization, metathesis, ethylene, propylene, 1-butene



Annexe. C :

Selective Production of Propylene and 1-Butene from Ethylene by Catalytic Cascade Reactions

With stricter environmental regulation and depletion of fossil feedstocks, renewable resources have attracted increased interest in recent research. Various new bio-based molecules were proposed for replacing the platform chemicals based on crude oil, but there are not yet well established processes for producing these chemicals at large scale.¹⁻³ As a result, in the short to mid-term, a much larger impact might be expected from the production of bio-based molecules with a structure identical to today's bulk chemicals. Among them, ethylene is one of the most promising bio-based chemicals, mainly because its high-volume production by bioethanol dehydration became economically feasible. Additionally, ethylene is a key intermediate for producing other major platform molecules like 1-butene and propylene.

The dimerization of ethylene to 1-butene is a well-known reaction. The commercial processes use organic solvents and homogeneous catalysts.^{4,5} The challenge is to obtain 1-butene in greener dimerization processes based on heterogeneous catalysis. Among the main solid catalysts studied, namely immobilized complexes on polymers and oxides,⁶⁻⁹ metal organic frameworks (MOFs) materials¹⁰⁻¹³ and nickel supported on inorganic porous materials, the latter are the most promising. First, they are very robust and efficient catalysts for ethylene dimerization/oligomerization at temperatures lower than 150 °C.^{14,15} Moreover, unlike other catalysts, no activator or co-catalyst is required in this case. Despite these advantages, the main drawback associated with this method is that among the C4 isomers, 2-butenes predominate to 1-butene.

Propylene can be also produced from ethylene *via* well-established technology, i.e. cross-metathesis with 2-butene.¹⁷⁻¹⁹ This reaction is activated by Re, Mo and W-based catalysts and needs an equimolecular ethylene-butenes proportion. The high growth rate in the demand for propylene during the past decade and the need to develop sustainable feedstocks stimulated the interest for the conversion of ethylene to propylene without any addition of other hydrocarbons. Two methods, based on acid catalysts (at high temperature) and multifunctional heterogeneous catalysts (at lower temperature) are investigated.

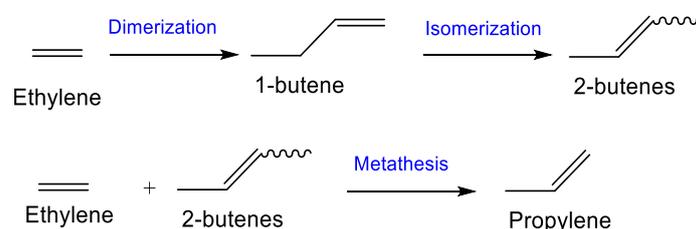
The conversion of ethylene to propylene (ETP) at temperatures higher than 450 °C is catalyzed by zeolites and SAPOs.²⁰⁻²² The negative aspect of the acid microporous catalysts in

this process are their severe deactivation with time on stream and the low selectivity to propylene.

On the other hand, some multifunctional catalysts and strategies have been recently proposed for producing propylene in ETP processes through successive dimerization/metathesis reactions using only ethylene as reactant. Iwamoto *et al.*²³, Seidel-Morgenstern²⁴ and Hinrichsen²⁵ groups reported that Ni-MCM-41 and Ni-MCM-48 catalysts prepared by "template ion exchange", catalyzed the conversion of ethylene to propylene at temperature higher than 350 °C. Basset *et al.*²⁶ reported the direct transformation of ethylene to propylene over tungsten hydride supported on γ -alumina at 150 °C. Li *et al.*²⁷ reported that a dual site bimetallic catalyst, NiSO₄/Re₂O₇/ γ -Al₂O₃, catalyzed the direct conversion of ethylene to propylene at 50 °C, in a reactor operated in pulse mode. A multicomponent catalyst, namely NiO/Re₂O₇/B₂O₃-Al₂O₃ was also able to activate the ETP reaction at 80 °C.²⁸ Conditions of reaction for these studies and the main experimental results will be summarized below.

More recently, we have reported an original method for converting ethylene to propylene involving cascade oligomerization/isomerization/metathesis reactions over two robust, air stable and highly active heterogeneous catalysts.^{29,30} In a single flow reactor and under identical conditions, ethylene was selectively dimerized/isomerized over Ni- AlSiBA-15 or Ni- AlSiO_2 catalysts to form 2-butenes, which then reacted with the excess of ethylene over Mo-based catalysts to produce propylene (Scheme 1).

At 80 °C and 3 MPa, the average conversion of ethylene was 40% leading to specific activities up to 48 mmol of propylene per gram of catalyst per hour, with a selectivity of 90% for propylene and a mixture of butenes, but with a majority of 2-butenes (20% 1-C₄ and 80 % 2-C₄).



Scheme 1. Conversion of ethylene to propylene in a cascade process

Herein we report on a new very efficient heterogeneous catalytic system associating Ni- AlKIT-6 and $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which is able to transform selectively ethylene into propylene and 1-butene. KIT-6 is an ideal support combining high surface area and large interconnected mesopores with homogeneous mesopore size distribution, which are key parameter for high

mass transfer properties.^{31,32} $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is a well-known metathesis catalyst able to work at low temperature.^{18,33}

The dimerization/isomerization catalyst, Ni-AIKIT-6, was prepared by grafting a KIT-6 silica support (prepared according to our previous work)³⁴ with sodium aluminate (NaAlO_2), followed by cation exchange, first with NH_4^+ then with Ni^{2+} . The exchanged sample was dried and then calcined for 5 h at 550°C . Ni-AIKIT-6 had a Si/Al ratio of 7.0 and a Ni content of 1.9 wt%. The corresponding Ni/Al ratio is 0.2, indicating a partial exchange level of NH_4^+ ions with Ni^{2+} . As a consequence, Ni-AIKIT-6 contains both Ni^{2+} and Brønsted-type acidic sites.

The metathesis catalyst, $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was prepared by incipient wetness impregnation using an aqueous solution of NH_4ReO_4 and commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. It contains 4.0 wt% Re (0.5 Re per nm^2), corresponding to a ReO_4 loading of 5.4 wt%. After impregnation and drying, the catalyst was calcined in air at 550°C for 8 h.

The composition of the catalysts and their main textural characteristics are summarized in Table 1. Both catalysts have pores larger than 7 nm.

Table 1. Composition and texture of the catalysts

Catalyst	Si/Al mol/mol	Me ^a wt%	D _P nm	V _P mL/g	S _{BET} m ² /g
Ni-AIKIT-6	7.0	1.9	7.0	0.71	390
$\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	4.0	13.5	0.73	260

^a Me = Ni or Re, BdB average pore diameter (D_P), total pore volume (V_P), BET specific surface area (S_{BET})

Nitrogen adsorption-desorption isotherm (Figure 1) of Ni-AIKIT-6 is of type IV, with a sharp capillary condensation step, characteristic of high-quality material with homogeneous mesopores. As previously reported,^{14,15} the large mesopores are very beneficial to the free diffusion of heavier oligomers/products inside the pore system, which results in a lower deactivation rate and higher activity in comparison to microporous materials as zeolites. $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibits mesopores with a large pore size distribution centered at 13 nm and a high surface area for alumina materials. Small-angle XRD pattern of Ni-AIKIT-6 (Figure 1S) indicated the long-range ordering of the mesopores and the bicontinuous cubic *Ia3d* symmetry characteristic of KIT-6 topology.³⁵

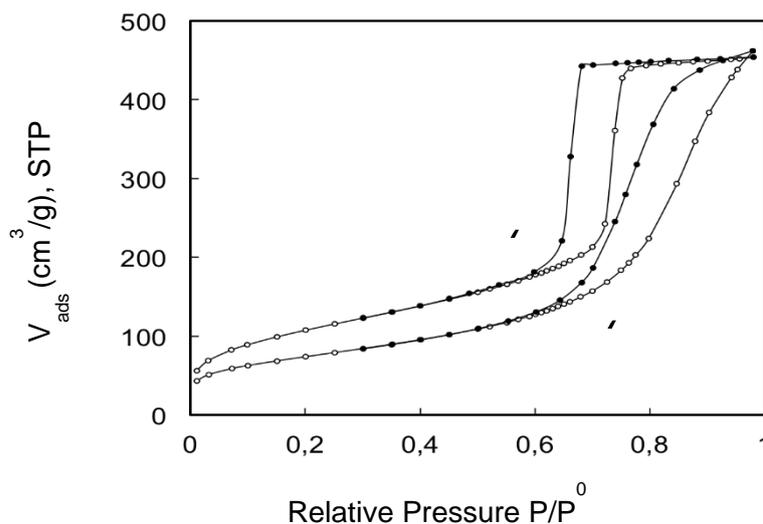


Figure 1. Nitrogen physisorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ of (a) Ni-AIKIT-6 and (b) $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts

$\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was amorphous to XRD, confirming the absence of crystalline ReO_x . The ^{27}Al MAS NMR spectrum (Figure 2S) confirmed the insertion of aluminum atoms as tetrahedron in the silica network of KIT-6. Raman spectrum of the $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (Figure 3S) indicated the presence of isolated ReO_4 species.^{36,37} TPR analysis of the Re-based catalyst revealed two peaks at 365 and $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 4S), which are assigned to reduction of Re^{7+} surface ions interacting with the support.³⁸ These peaks indicate that there are two different Re^{7+} species, although Raman spectroscopy detected only one monomeric tetrahedral species. The reduction signal at $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ is attributed to the isolated ReO_4 species, while that at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ indicates the presence of small and vibrationally undetected oligomeric rhenium oxo-surface species.³⁹

Before to perform the cascade reaction, the oligomerization reaction has been separately studied on Ni-AIKIT-6 catalyst. The ethylene transformation was carried out in a continuous flow reactor, at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 3 MPa . Using 0.2 g of catalyst and a gas feed consisting of ethylene and nitrogen ($5/1\text{ vol/vol}$, 20 mL min^{-1} , $\text{WHSV} = 7.5\text{ h}^{-1}$), the reaction products were butenes (80%), hexenes (19%) and octenes ($< 1\%$). In the C4 fraction, the only detected molecules were 1- and 2-butene. During 4 h on stream the molar ratio 1-C4/2-C4 varied from $35/65$ to $47/53$. The ethylene conversion decreased progressively from 47 to 27% (at 4 h on stream) and 16% (at 18 h on stream). The typical composition of C6 fraction was: 5% 1-C6, 40% 2-C6, 25% 3-C6, 25% 3-methyl-1-C5 and 5% 3-methyl-1-C5.

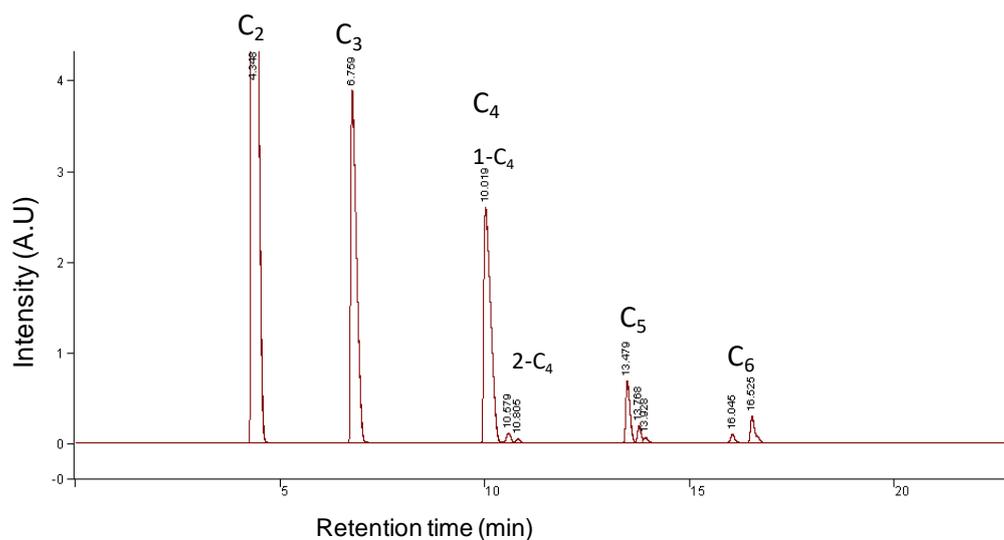


Figure 2. Typical chromatogram for ethylene conversion; all products are unsaturated hydrocarbons

To produce propylene from ethylene oligomerization-metathesis reactions, according to Scheme 1, two consecutive catalyst beds consisting of Ni-AIKIT-6 (0.2 g) and $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.5 g) were placed in the same reactor. Thus, the metathesis catalyst is in excess compared to the oligomerization catalyst. The reaction was conducted at 60 °C, 3 MPa and with a gas flow rate of 20 mL min⁻¹ (ethylene/nitrogen: 5/1 vol/vol). The low temperature limits the formation of high molecular weight oligomers in the oligomerization step, and increases the conversion in the metathesis step. Figure 2 shows a typical chromatogram obtained during the reaction. The major products were propylene and butenes (selectivity up to 86%). Some pentenes and hexenes were also detected in low concentration (selectivity of 10-12%). The presence of small amount of C5 olefins indicates that $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyzes also some metathesis reactions involving C6 olefins.

The selectivity for 1-butene in the C4 fraction was remarkably high: 97.4 % 1-C4, 1.9% 2-*cis*-C4 and 0.7% 2-*trans*-C4. This value exceeds the selectivity of the industrial ethylene dimerization process (i.e. 93% 1-butene in AlphaButol technology (AXENS/SABIC))⁵ and those obtained with various solid catalysts (Table 2). Moreover, the present selectivity is comparable to the highest ethylene dimerization selectivity ever obtained, which used MOF catalysts in the presence of co-catalyst, recently reported by Metzger *et al.*¹³

Table 2. 1-Butene selectivity in ethylene dimerization over selected catalysts ^a

Catalyst	Me, wt. %	T, °C	P, MPa	1-C4 selectivity, %	Ref
Ni-MCM-41	5.0	-15	3.0	93	40
Cr-Co-C	13.0 (Co), 5.0 (Cr)	80	3.1	93.6	41
Ni-MOF ^b	10.0	25	3.0	95	10
Ni-MOF ^c	1.0	25	5.0	96.2	13
Ni-KIT-6/ReOx/ γ -Al ₂ O ₃	1.9 (Ni), 4 (Re)	60	3.0	97.4	This study

^a 1-butene (% mol) among butenes; ^b co-catalyst Et₂AlCl ; ^c co-catalyst MAO

From a quantitative point of view, the process was also very efficient. The initial conversion of ethylene reached 73% and decreased progressively with the time on stream (TOS) to stabilize around 35% after 4 h (Figure 3). Deactivation is a systematic well-known drawback for both oligomerization and metathesis catalysts, most probably due to the poisoning of the active centers by strongly adsorbed products. The initial selectivity in propylene and 1-butene were 60 and 30 %. These values vary in time, to stabilize at 45 and 42 %, respectively, after 4 h on stream (Figure 3). The decrease of propylene and the increase of 1-butene are consistent with the oligomerization step results: 2-butene, responsible for propylene formation by metathesis, decreases from 65 to 53 %, while 1-butene increases from 35 to 47 %.

The turnover frequency (TOF) values varied from 503 to 235 mol_{C₂H₄}/mol_{Ni}·h⁻¹, and the turnover number (TON = TOF x TOS) after 4 h of reaction was more than 3000. Figure 4S shows the variation of the TOF and the overall amount of propylene and 1-butene vs. time on stream (TOS). The overall amounts of products obtained in 4 h on stream were 1025 mol_{C₃H₆}/mol_{Ni} (or 604 mol_{C₃H₆}/mol_{Re}) and 575 mol_{C₄H₈}/mol_{Ni} (or 340 mol_{C₄H₈}/mol_{Re}).

The direct conversion of ethylene into propylene, without addition of other hydrocarbons, has been investigated over various catalytic systems. The specific activity in propylene and 1-butene obtained in the present study is compared with those reported in literature (Table 3). The specific activity in propylene and 1-butene are among the highest achieved in such a process. In addition, this process is the only one leading to almost pure 1-butene (more than 97% in the C4 fraction).

Accordingly to previous studies,^{15,16,29,30} the present catalytic behavior can be explained as follow. Two ethylene molecules coordinated to a nickel ion on Ni-AIKIT-6 react to form 1-butene, some of them migrates to an acid sites to isomerize into *cis/trans*-2-butene.

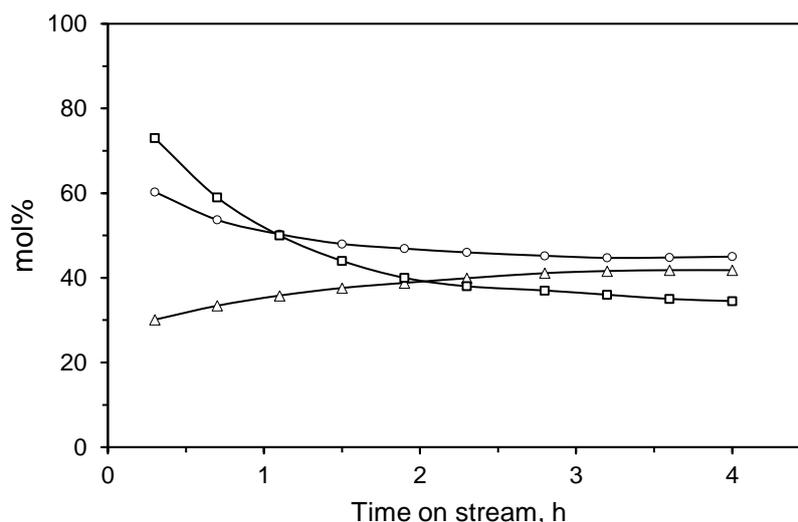


Figure 3. Ethylene conversion (□), propylene (○), and 1-butene (Δ) selectivity (%mol) as a function of time at 60°C.

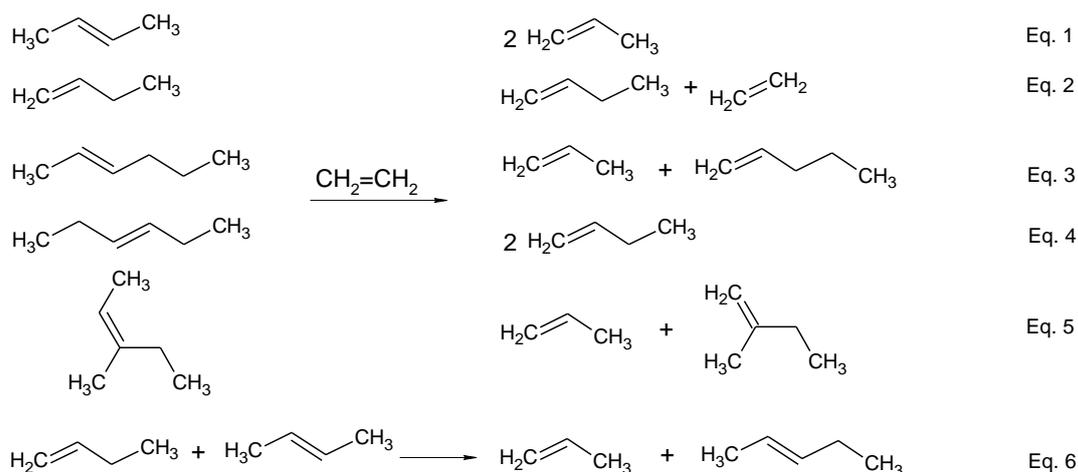
Table 3. Direct conversion of ethylene into propylene with multifunctional catalysts

Catalysts	T, °C	P, MPa	C2 conv., ^a %	C3, ^a mmol _{C3} g _{catal} ⁻¹ h ⁻¹	1-C4, ^a mmol _{C3} g _{catal} ⁻¹ h ⁻¹	Ref
Ni-MCM-41	400	0.1	68	3.1	2.8 ^d	23
Ni-ALMCM-41	400	0.1	75	1.1	0.1 ^e	24
Ni-MCM-48	350	0.1	48	0.8	0.1 ^d	25
W-H/ γ -Al ₂ O ₃	150	0.1	40-10 ^b	9.6-2 ^b	0.2 ^e	26
NiSO ₄ /Re ₂ O ₇ / γ -Al ₂ O ₃	50	0.1	60	12.6	4.5 ^d	27
Pd/Re ₂ O ₇ /B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	80	0.1	22	2.8	traces	28
Ni-ALISBA-15 + MoO ₃ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ *	80	3.0	40	48.0	10.0 ^e	29
Ni-ALSiO ₂ + MoO _x /(Al)SiO ₂ *	80	3.0	41	28.0	5.1 ^e	30
Ni-ALKIT-6 + ReO _x / γ -Al ₂ O ₃ *	60	3.0	73-35 ^c	26.0-9.3 ^c	13.0-8.7 ^{c,f}	This study

^a the highest values in each study; ^b 0.1-30 h on stream; ^c 0.3-4 h on stream; ^d 1-butene represents about 30 % among the C4 isomers; ^e 1-butene represents about 20 % among the C4 isomers; ^f 1-butene represents > 97 % among the C4 isomers

Over the second catalyst, ReO_x/ γ -Al₂O₃, the cross-metathesis between the excess of ethylene and butenes occurs (according to Scheme 1). The couple ethylene/(*cis/trans*-2-butene) gives propylene (Eq. 1), while ethylene/1-butene gives a symmetrical reaction leading to 1-butene and ethylene (Eq. 2, Scheme 2). The high selectivity in propylene and 1-butene is also due to the metathesis reactions between the C6 oligomers and ethylene (Eq. 3-5). The contribution of the metathesis reaction between 1-butene and 2-butenes, leading to propylene and 2-pentene, can be also considered (Eq. 6).

Annexe. C :



Scheme 2. The main metathesis reaction pathways

In summary, we propose for the first time a catalytic method allowing the one-pot synthesis of both propylene and 1-butene from ethylene. This method is based on the use of two robust and highly active heterogeneous catalysts featuring large mesopores for a better transport of products, which are able to activate the reactions at 60 °C. No co-catalyst is required. The preliminary results reported here are very promising in terms of global selectivity to C3 and 1-C4 olefins (more than 86%) and yields (26 mmol_{C3} g_{catal}⁻¹ h⁻¹ and 15 mmol_{1-C4} g_{catal}⁻¹ h⁻¹ at the beginning of the process).

References

1. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2011**, 13, 520-540.
2. Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. *Green Chem.* **2011**, 4, 754-793.
3. Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1538-1558
4. Al-Ali AlMa'adeed, M.; Krupa, I. Eds. *Polyolefin Compounds and Materials, Fundamentals and Industrial Applications*, Springer, Heidelberg, 2016
5. McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321-2341
6. de Souza, M. O.; Rodriguez, L. R.; Pastore, H. O.; Ruiz, J. A. C.; Gengembre, L.; Gauvin, R. M.; de Souza, R.F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, 96, 109-114.
7. Scholz, J.; Hager, V.; Wang, X.; Kohler, F. T. U.; Sternberg, M.; Haumann, M.; Szesni, N.; Meyer, K.; Wasserscheid, P. *ChemCatChem* **2014**, 6, 162-169.
8. Kohler, F. T. U.; Gärtner, K.; Hager, V.; Haumann, M.; Sternberg, M.; Wang, X.; Szesni, N.; Meyer, K.; Wasserscheid, P. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 936-947.
9. Rossetto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmao, K.; Pergher, S. B. C. *J. Catal.* **2015**, 323, 45-54.
10. Canivet, J.; Aguado, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4195-4198.

11. Liu, B.; Jie, S.; Bu, Z.; Li, B. G. *RSC Adv.* **2014**, 4, 62343–62346.
12. Madrahimov, S. T.; Gallagher, J. R.; Zhang, G.; Meinhart, Z.; Garibay, S. J.; Delferro, M.; Miller, J. T. T.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. B. *ACS Catal.* **2015**, 5, 6713-3718.
13. Metzger, E. D.; Brozek, C. K.; Comito, R. J.; Dinca, M. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 148-153
14. Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2412-2426
15. Andrei, R. D.; Popa, M. I.; Fajula, F.; Hulea, V. *J. Catal.* **2015**, 323, 76-84
16. Hulea, V.; Fajula, F. *J. Catal.* **2004**, 225, 213-222.
17. Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39-45.
18. Lwin, S.; Wachs, I. E. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2505-2520.
19. Gholampour, N.; Yusubov, M.; Verpoort, F. *Catal. Rev.* **2016**, 58, 113-156
20. Lin, B.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 10788-10795.
21. Zhou, H.; Wang, Y.; Wei, F.; Wang, D.; Wang, Z. *Appl. Catal. A* **2008**, 348, 135-141.
22. Oikawa, H.; Shibata, Y.; Inazu, K.; Iwase, Y.; Murai, K.; Hyodo, S.; Kobayashi, G.; Baba, T. *Appl. Catal. A* **2006**, 312, 181-185
23. Iwamoto, M.; Kosugi, Y. *J. Phys. Chem. C* **2006**, 111, 13-15
24. Perea, L. A.; Wolff, T.; Veit, P.; Hilfert, L.; Edelmann, F. T.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A. *J. Catal.* **2013**, 305, 154-168
25. Frey, A.; Hinrichsen, O. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 164, 164-171
26. Taoufik, M.; Le Roux, E.; Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7202-7205
27. Li, L.; Palcheva, R. D.; Jens, K. J. *Top. Catal.* **2013**, 56, 783-788.
28. Buluchevskii, E. A.; Mikhailova, M. S.; Lavrenov, A. V. *Chem. Sustainable Dev.* **2013**, 21, 47-51
29. Andrei, R. D.; Popa, M. I.; Fajula, F.; Cammarano, C.; Al Khudhair, A.; Bouchmella, K.; Mutin, P. H.; Hulea, V. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2774-2777.
30. Andrei, R. D.; Popa, M. I.; Cammarano, C.; Hulea, V. *New J. Chem.* **2016**, 40, 4146-4152.
31. Boulaoued, A.; Fechete, I.; Donnio, B.; Bernard, M.; Turek, P.; Garin, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 155, 131-142.
32. Hu, B.; Liu, H.; Tao, K.; Xiong, C.; Zhou, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 26385-26395.
33. Lwin, S.; Wachs, I. E. *ACS Catal.* **2016**, 6, 272-278.
34. Calin, N.; Galarneau, A.; Cacciaguera, T.; Denoyed, R.; Fajula, F. *C.R. Chim.* **2010**, 13, 199-206.
35. Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. *Catal. Commun.* **2003**, 2136-2137.
36. Edreva-Kardjieva, R.M.; Vuurman, M.A.; Mol, J.C. *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 297-305.
37. Vorakitkanvasin, S.; Phongsawat, W.; Suriye, K.; Praserttham, P.; Panpranot, J. *RSC Adv.* **2017**, 7, 38659-38665.
38. Arnoldy, P.; van Oeres, E. M.; Bruinsma, O. S. L.; de Beer, V. H. J.; Mouijn, J. A. J. *Catal.* **1985**, 93, 231-245.
39. Daniell, W.; Weingand, T.; Knözinger, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 204-205, 519-526
40. Agirrezabal-Telleria, I.; Iglesias, E. *J. Catal.* **2017**, 352, 505-514.
41. Xu, Z.; Chada, J. P.; Xu, L.; Zhao, D.; Rosenfeld, D. C.; Rogers, J. L.; Hermans, I.; Mavrikakis, M.; Hubert, G. W. *ACS Catal.* **2018**, DOI: 10.1021/acscatal.7b03205

Supplementary information

Small-angle XRD pattern of Ni-AlKIT-6 (Figure 1S) shows one diffraction peak d_{211} ($2\theta = 0.97^\circ$) and one peak d_{220} ($2\theta = 1.12^\circ$) characteristic of the long range ordering of the pores and of the bicontinuous cubic $Ia3d$ symmetry of KIT-6 materials [Kleitz, F.; Choi, S. H.; Ryoo, R. *Catal. Commun.* **2003**, 2136-2137]. $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was amorphous to XRD, confirming the absence of crystalline ReO_x .

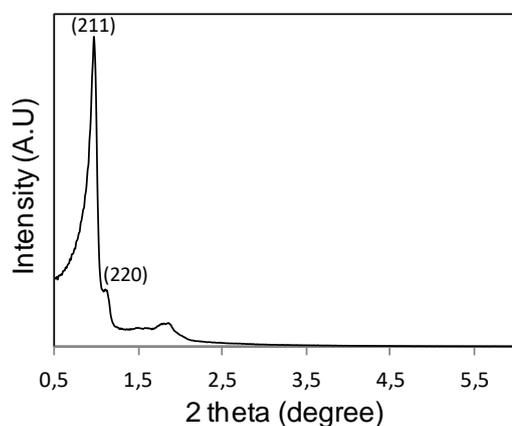


Figure 1S. X-Ray diffraction pattern of Ni-AlKIT-6

The ^{27}Al MAS NMR spectrum (Figure 2S) confirms the insertion of aluminum atoms as tetrahedron in the silica network of KIT-6. The intense signal centered at 55 ppm is characteristic for tetrahedrally coordinated aluminum species.

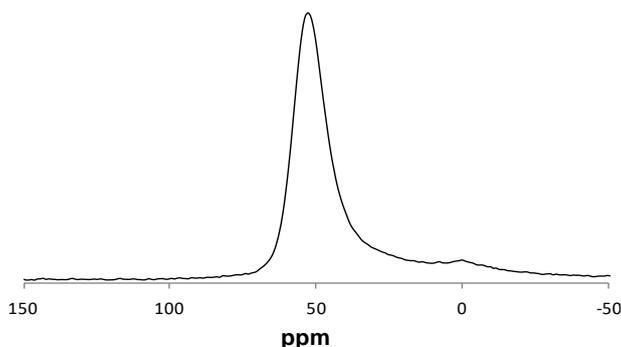


Figure 2S. ^{27}Al MAS NMR of Ni-AlKIT-6

The Raman spectrum of the $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst exhibited two bands at 970 cm^{-1} assigned to $\nu_s(\text{Re}=\text{O})$ and 340 cm^{-1} assigned to $\delta_{a,as}(\text{O}-\text{Re}-\text{O})$, which are typical of the presence of isolated ReO_4 species (Figure 3S) [Edreva-Kardjieva, R.M.; Vuurman, M.A.; Mol, J.C. *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 297-305; Vorakitkanvasin, S.; Phongsawat, W.; Suriye, K.; Praserttham, P.; Panpranot, J. *RSC Adv.* **2017**, 7, 38659-38665].

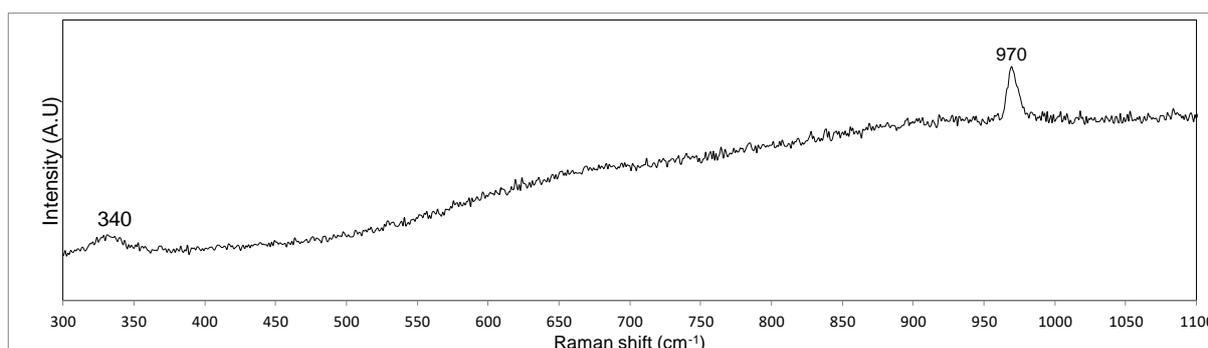


Figure 3S. Raman spectrum of $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

TPR analysis of the Re-based catalyst revealed two peaks at 365 and 420 °C (Figure 4S), which are assigned to reduction of Re^{7+} surface ions interacting with the support [Arnoldy, P.; van Oeres, E. M.; Bruinsma, O. S. L.; de Beer, V. H. J.; Mouijn, J. A. *J. Catal.* **1985**, 93, 231-245]. These peaks indicate that there are two different Re^{7+} species, although Raman spectroscopy detected only one monomeric tetrahedral species. The reduction signal at 365 °C is attributed to the isolated ReO_4 species, while that at 420 °C indicates the presence of small and vibrationally undetected oligomeric rhenium oxo-surface species [Daniell, W.; Weingand, T., Knözinger, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 204-205, 519-526].

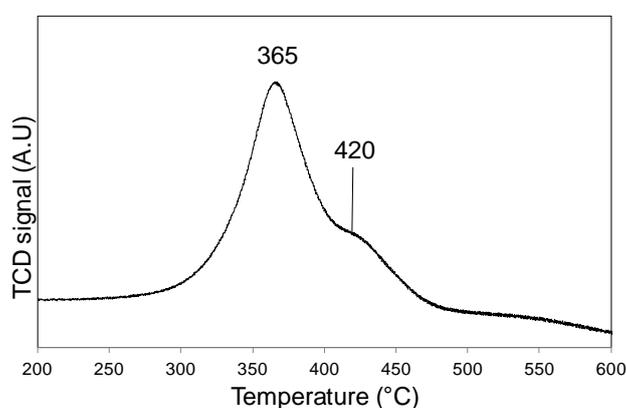


Figure 4S. TPR profile of $\text{ReO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

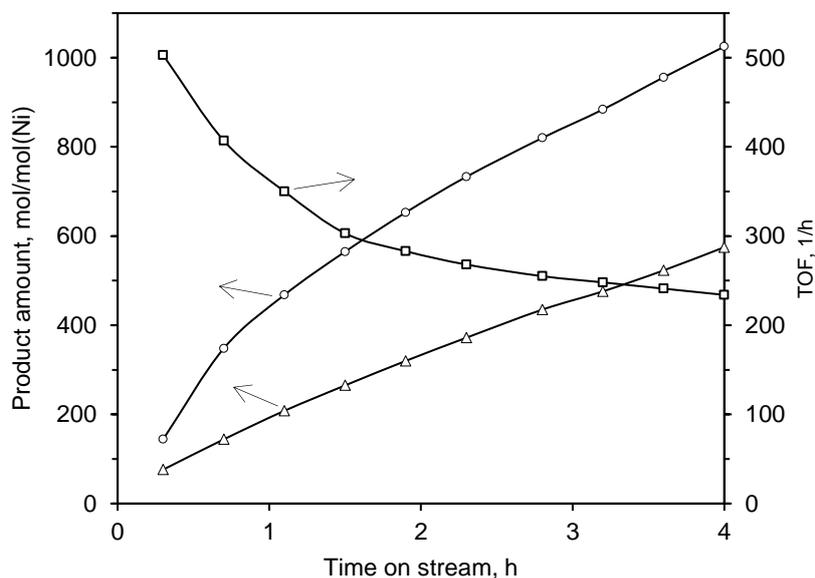


Figure 5S. Direct conversion of ethylene into propylene and 1-butene: TOF (□) and amount of propylene (○) and 1-butene (Δ) expressed by mol of Ni as a function of TOS

Formula

The conversion, selectivity, TOF, TON and productivity were calculated as:

$$\text{Ethylene conversion} = 100 \times (\text{ethylene in} - \text{ethylene out}) / \text{ethylene in}$$

$$\text{Product selectivity} = 100 \times \text{product (mol)} / \text{total products (mol)}$$

$$\text{TOF} = \text{ethylene feed (mol/h)} \times \text{conversion} / \text{Ni in catalyst (mol)}$$

$$\text{TON} = \text{TOF} \times \text{TOS}$$

$$\text{Overall product amount} = \text{TOS} \times \text{product (mol/h)}$$

Catalyse Multifonctionnelle d'Oligomérisation et de Métathèse

Le propylène est un intermédiaire et un monomère majeur de l'industrie. En raison d'une demande de plus en plus forte, les procédés traditionnels ne sont plus suffisants pour répondre à sa demande. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la conversion de l'éthylène en propylène par des réactions en cascade *via* la dimérisation de l'éthylène en 1-butène, suivie de l'isomérisation du 1-butène en 2-butène et de la métathèse entre l'éthylène et le 2-butène. L'éthylène est un intermédiaire disponible, et dans une perspective proche pourrait être bio-sourcé grâce, à un procédé mature de déshydratation du bio-éthanol. Des catalyseurs hétérogènes spécifiques ont été synthétisés : (i) un catalyseur original de dimérisation à base de nickel ionique supporté sur un aluminosilicate mésostructuré (Ni-Al-KIT-6) et (ii) des catalyseurs de métathèse à base d'oxyde de rhénium ou de tungstène supporté sur matériau mésoporeux (Re- γ -Al₂O₃ et W-KIT-6). La texture, la structure et l'état de la phase active, ont été caractérisés par N₂-sorption, DRX, TPD, TPR, RM et XPS. Les performances du système catalytique ont été étudiées dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Dans un premier temps, la dimérisation et l'isomérisation au contact de Ni-Al-KIT-6 ont été étudiés en conditions douces (60 °C - 120 °C). Une étude cinétique a mis en évidence que la dimérisation est d'ordre 1 en éthylène. Dans nos conditions, un mécanisme proche de Cossee-Arlman est proposé. En conservant une conversion inférieure à 50 % après l'étape de dimérisation, nous avons étudié la transformation de l'éthylène en propylène. Une sélectivité de 60 % et une productivité de 38 mmol/g/h en propylène sont obtenues avec les catalyseurs Re- γ -Al₂O₃ et W-KIT-6. Le système Re- γ -Al₂O₃ permet de réaliser la conversion en conditions douces au sein du même réacteur que la dimérisation (60 °C) tandis que W-KIT-6 opère à plus haute température (450 °C) impliquant une configuration de deux réacteurs en série. W-KIT-6 est bien plus stable que Re- γ -Al₂O₃ (stabilité de > 24 h contre une désactivation au bout de quelques heures). Tous les catalyseurs ont montré une propriété de régénéralité.

Mots clés : Catalyse hétérogène, Oligomérisation, Métathèse, Cinétique, Ethylène, Propylène, KIT-6

Multifunctional Catalysis for Oligomerization and Metathesis

Propylene is a major intermediate and monomer in the industry. Due to the increase in the demand, traditional processes are no longer sufficient to meet its demand. During this thesis, we investigated the conversion of ethylene to propylene by cascade reactions including the dimerization of ethylene to 1-butene, followed by the isomerization of 1-butene to 2-butene and the metathesis between ethylene and 2-butene. Ethylene has no supply problem and can be bio-sourced by a mature bioethanol dehydration process. Specific heterogeneous catalysts have been synthesized: (i) an original bi-functional catalyst with ionic nickel supported on a mesostructured aluminosilicate (Ni-Al-KIT-6) and (ii) metathesis catalysts based on rhenium oxide or tungsten supported on mesoporous materials (Re- γ -Al₂O₃, W-KIT-6). The texture, the structure and the state of the active phase, have been characterized by N₂-sorption, XRD, TPD, TPR, NMR and XPS. The performances of the catalytic system were evaluated in a fixed-bed tubular reactor. The dimerization and the isomerization with Ni-Al-KIT-6 were studied under mild conditions (60 °C - 120 °C). A kinetic study has shown that the dimerization follows a first order kinetic. Under our conditions, a mechanism similar to Cossee-Arlman is proposed. Keeping the conversion less than 50% after the dimerization step, we studied the conversion of ethylene to propylene. A selectivity of about 60% and a productivity of 38 mmol/g/h of propylene have been obtained with the Re- γ -Al₂O₃ and W-KIT-6 catalysts. The Re- γ -Al₂O₃ catalyst operates under mild conditions within the same reactor as the dimerization step (60 °C) while W-KIT-6 operates at a higher temperature (450 °C) involving a configuration of two reactors in series. The stability of W-KIT-6 was much higher than of Re- γ -Al₂O₃ (stability of more than 24 h versus deactivation after few hours). All catalysts have shown to be regenerable.

Key words : Heterogeneous Catalysis, Oligomerization, Metathesis, Kinetic, Ethylene, Propylene, KIT-6