



LA DIMERISATION DE L'ETHYLENE EN PRESENCE DES COMPLEXES M^{II} (2,2'-BIPYRIDINE) ($M^{II} = Fe, Co$) SUPPORTES SUR ZEOLITHE Y♦

Rodica Zăvoianu¹, Ruxandra Bîrjega², Octavian Dumitru Pavel¹,
Anca Cruceanu¹, Emilian Angelescu¹

¹*Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Département de Chimie
Technologique et Catalyse; Bd Regina Elisabeta, No. 4-12, S3, 030018,
Bucarest, Roumanie; E-mail: rodicazavoianu@gmail.com*

²*Institut National de la Physique de Plasma Lasers et Radiations, Bucarest,
Roumanie, E-mail: rbirjega@gmail.com*

Abstract: The work presents the preparation and characterization of Fe and Co complexes with 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy) ligands supported on Y zeolite as well as their catalytic activity for ethylene dimerisation. The catalysts were characterized by using XRD, FTIR, DR-UV-Vis spectroscopy and TG-DTA analysis. It was found that $Co(2,2'-bpy)_2Cl_2$ supported on Y zeolite has an exceptional good selectivity (>95%) to the formation of 1-butene.

Keywords: *iron complexes, cobalt complexes, 2,2'-bipyridine, ethylene dimerisation*

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

Récemment on a trouvé qu'on peut diriger la dimérisation de l'éthylène vers la formation de *n*-butènes en présence de complexes comme Pd(2,2'-bipyridine)Cl₂, Pt(2,2'-bipyridine)Cl₂, Ni(4,4'-bipyridine)Cl₂ ainsi que Ni(2,2'-bipyridine)₂Cl₂ supportés sur la zéolithe Y [1-4]. Différents auteurs ont montré qu'il y a aussi d'autres complexes du Ni avec des ligands basiques déposés sur différents supports comme zéolithes, silice ou alumine-silice supportés sur qui présentent une sélectivité supérieure pour la formation de *n*-butènes. [5-10]. Quand même, outre les complexes du Ni, usuellement utilisés dans la dimérisation, la littérature donne des informations concernant l'activité pour la dimérisation et l'oligomérisation des complexes du Fe et du Co avec des ligands tridentés du type pyridine-bisimine [11, 12].

À notre connaissance, l'activité des complexes du Co ou Fe avec des ligands 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy) pour la dimérisation sélective n'a pas été rapportée jusqu'à présent. Les deux métaux de transition peuvent former différents complexes avec le ligand 2,2'-bpy comme: M^{II}(2,2'-bpy)Cl₂, M^{II}(2,2'-bpy)₂Cl₂ ou M^{II}(2,2'-bpy)₃Cl₂ où M^{II}=Co ou Fe [13-16]. Lorsqu'ils sont encapsulés dans la zéolithe Y, ces complexes peuvent présenter différentes activités pour la dimérisation de l'éthylène en fonction de l'état de coordination de l'atome de métal de transition dans la structure et les contraintes stériques induites. Considérant le taux de saturation de la coordination du métal de transition dans les complexes susmentionnés il est probable que M^{II}(2,2'-bpy)₂Cl₂ induirait des effets de sélectivité plus importants que M^{II}(2,2'-bpy)Cl₂ ainsi qu'il soit plus actif que M^{II}(2,2'-bpy)₃Cl₂ dont la coordination est saturée.

Compte tenu de ceux-ci, le but de cet ouvrage est la préparation et la caractérisation des complexes du Fe et Co aux ligands 2,2'bipyridine (2,2'-bpy) déposés sur zéolithe Y ainsi que leur activité catalytique pour la dimérisation de l'éthylène.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

La méthode appliquée pour la préparation des complexes supportés se fonde sur la technique d'encapsulation par la méthode du ligand flexible [17, 18]. On prépare les catalyseurs à partir d'une zéolithe NH₄NaY (Si/Al = 2,5, Na = 2 % masse) qu'on soumet à l'échange ionique à 25 °C pendant 168 h avec une solution aqueuse (0,01M) du chlorure de Fe(II) et respectivement Co(II). Les solides récupérés par filtration sont lavés successivement à l'eau distillée (jusqu'à l'absence du Cl dans l'eau de lavage), puis ils sont séchés dans l'étuve à 120 °C pendant 24 h et calcinés à 500 °C pendant 4 h. Les solides ainsi obtenus sont dénommés Fe₅Y et Co₅Y (où le sous script indique la concentration en masse de métal transitionnel). Toutes les opérations sont réalisées sous un courant de gaz inerte pour éviter l'oxydation du métal. Pour obtenir les catalyseurs complexes supportés, on met en contact sous agitation pendant 2 heures à 75 °C les solides (Fe₅Y, Co₅Y) avec une solution alcoolique de 2,2'-bpy en excès (2,2'-bpy : M = 3 : 1, M = Fe ou Co) et on ajuste le pH du mélange à 4. Ensuite on soumet les solides à trois extractions successives (à C₂H₅OH, CH₃OH et à l'acétone) dans un appareil

Soxhlet pour éliminer le ligand en excès et le complexe existant sur la surface extérieure de la zéolithe. Après, le solide a été séché et traité sous agitation à 80 °C durant 4 h avec une solution NaCl 10% pour éliminer les espèces de métal non-complexés. Le solide séparé par filtration, a été lavé à l'eau distillée et ensuite séché à 120 °C pendant 12 h. Les produits finaux ainsi obtenus sont dénommés $K_{Fe}Y$ (4,5 % masse Fe) et respectivement $K_{Co}Y$ (4,3 % masse Co). Les résultats de l'analyse de la composition chimique des solides ont montré que dans les deux catalyseurs K_MY (où $M = Fe, Co$) le rapport : $M : N : C : Cl$ est 1 : 4 : 20 : 2.

On a déterminé le contenu de métal transitionnel par spectrométrie d'absorption atomique sur un spectromètre PYE-UNICAM AAS. L'azote et le carbone ont été déterminés par analyse élémentaire sur un analyseur automatique Carlo Erba. Le contenu de chlore a été déterminé par l'analyse volumétrique de la solution utilisée pour l'absorption des gaz dégagés suite à la combustion de l'échantillon par la méthode Schöniger.

On a caractérisé les catalyseurs par diffraction des rayons X, spectroscopie de réflexion diffuse UV-VIS, FTIR, et analyse thermique différentielle.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec un diffractomètre DRON DART UM-2 muni d'une anode de cuivre et monochromateur en graphite. Les enregistrements sur le domaine $2\theta = 5 - 60^\circ$ ont été faites à un pas de $0,05^\circ$ et un temps d'acquisition pour chaque pas de 1 s. Pour l'approximation du spectre on a utilisé une fonction de profile type Voigt. Pour l'approximation de la matière amorphe présente dans les échantillons on a considéré un polynôme du second ordre et comme fond une fonction linéaire.

Les spectres DR – UV-Vis ont été enregistrés dans le domaine 200-800 nm à la température ambiante avec un spectromètre SPECORD M40 –Carl Zeiss Jena, utilisant MgO comme référence.

Les spectres d'infrarouge dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$ (résolution 4 cm^{-1} , 64 scans) ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 1600 FTIR, utilisant la technique de disques à KBr.

L'analyse thermique différentielle a été réalisée avec une thermo-balance SETARAM en utilisant l'alpha Al_2O_3 comme étalon. Les échantillons (50 mg) ont été chauffés de 20 à 500 °C avec une vitesse de chauffage a été 5 °C/min sous un courant d'azote (10mL/min).

Les tests pour la dimérisation de C_2H_4 ont été réalisés en régime continu à pression atmosphérique dans le domaine de température 20-200 °C et $V_v = 0,2-10\text{ g } C_2H_4/(g\text{ cat}\cdot h)$.

L'analyse par gaz-chromatographie du réactif et des produits de réactions a été réalisé sur un chromatographe de gaz Thermoquest muni d'un détecteur d'ionisation en flamme

et colonne capillaire d'Al₂O₃ fonctionnalisée (l = 30 m) qui permet la séparation des hydrocarbures. On a utilisé N₂ (p_{N2} = 100 kPa; 8 mL/min) comme gaz porteur et un programme de température sur le domaine 30-100 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

Les caractéristiques structurales des catalyseurs obtenues par l'analyse par diffraction des rayons X sont présentées dans le Tableau 1. Tous les spectres de rayons X correspondent à une zéolithe Y à réseau du type FAU. Le réseau du type FAU a une symétrie cubique dans le groupe spatial $F_{d\bar{3}m}$. Les indices Miller des principales réflexions sont indiqués sur les spectres présentés comme exemple dans les figures 1-3. Les positions de ces plans ont servi pour déterminer le paramètre de réseau. L'aire au-dessous du maximum amorphe donne une indication concernant la quantité de phase amorphe dans chaque échantillon.

Les spectres de diffraction de rayons X ont montré une augmentation de la constante de réseau et une dilatation du volume de la cellule élémentaire suite à l'encapsulation des complexes dans la matrice zéolithique. En général la diminution des maximums de diffraction aux petits angles indique un taux d'occupation supérieure des positions cationiques dans les pores et les cavités de la zéolithe. Des variations des intensités I_{111}/I_{533} ou I_{331}/I_{533} on peut déduire que l'échantillon Co-Y présente le plus élevé taux d'occupation des positions cationiques probablement autant ceux de la grande cavité que ceux dans le système secondaire de canaux et de cavités de la zéolithe Y.

Les augmentations sont plus significatives pour K_{Fe}Y, ce qui peut être une conséquence de la plus grande concentration du complexe dans ce cas. Pour les deux catalyseurs la formation du complexe mène à une légère amorphisation de la zéolithe probablement suite à l'extraction partielle de l'Al du réseau cristallin de la zéolithe.

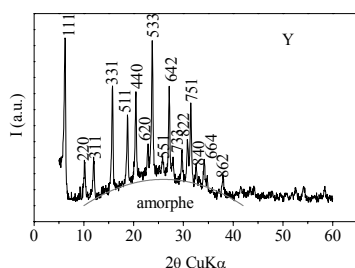


Figure 1. Le spectre de diffraction de rayons X de la zéolithe parente (Y)

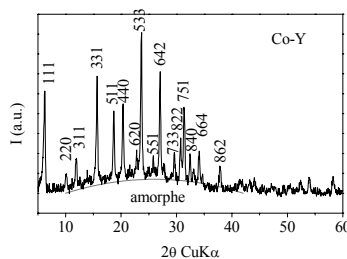


Figure 2. Le spectre de diffraction de rayons X de la zéolithe Y modifiée par échange ionique avec Co

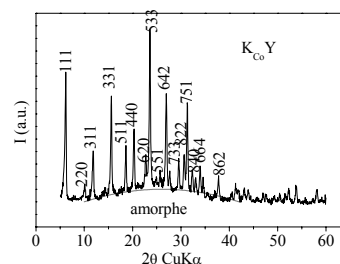


Figure 3. Le spectre de diffraction de rayons X du catalyseur K_{Co}Y

Tableau 1. Caractéristiques structurales obtenues par la diffraction de rayons X

Échantillon	Constante de réseau a (Å)	Intensités relatives			Aire phase amorphe (2θ*I)
		I ₁₁₁ /I ₅₃₃	I ₃₃₁ /I ₅₃₃	I ₃₃₁ /I ₆₄₂	
Y-base	24,595	1,042	0,760	1,19	3531
Co-Y	24,691	0,668	0,713	1,03	1525
K _{Co} -Y	24,765	0,786	0,610	1,04	2165
Fe-Y	24,707	0,648	0,700	1,01	1630
K _{Fe} -Y	24,785	0,723	0,690	1,02	2200

Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie IR

Le spectre de la zéolithe Y a les bandes caractéristiques à : 420 (liaisons entre les unités TO₄), 460, 700, 780 (vibrations des liaisons TO dans les unités TO₄), 570, 650, (vibrations dans les unités D4R, D6R), 1000 (ν_{asym} des liaisons Si-O-Si, Si-O-Al), 1100 (ν_{sym} Si-O-Si), 1370, et respectivement 1620 cm⁻¹ (vibration de déformation des OH associés aux cations renfermés par la structure) [19, 20]. Le spectre IR du complexe Co(2,2'-bpy)₂Cl₂ (Figure 4) a les bandes les plus intenses à 761, (pliage du H vers l'extérieur du plane), 1425 (élongation du noyau + pliage du H), 1589 cm⁻¹ (élongation du noyau C=C, C=N) [21]. Les bandes caractéristiques pour les vibrations des liaisons Co-N, Co-Cl apparaissent en dehors du domaine investigué, à 254 (forte), 236 (forte), 353 (faible), 398 (épaule). [15]. Suite à l'échange ionique au Co, dans le spectre de Co₅Y, les bandes de la zéolithe parente caractéristiques aux vibrations des anneaux D6R, D4R à 570, 650 ainsi que la bande de 780 cm⁻¹ sont déplacées à 600, 683 et respectivement 746 cm⁻¹ tandis que les positions des bandes spécifiques aux vibrations Si-O-Si et Si-O-Al à 1000 et 1100 cm⁻¹ ne souffrent pas des modifications. Les deux bandes à 420, 460 cm⁻¹ sont réunies dans une bande plus large apparaissant à 440cm⁻¹. Ces modifications indiquent l'interaction du Co avec les O du réseau du solide, confirmant ainsi les conclusions des analyses de diffraction de rayons X qui indiquaient le taux élevé d'occupation des positions cationiques situées dans la cage sodalitique ainsi que dans les pores et les canaux de la zéolithe parente. Suite à l'encapsulation du complexe, les deux bandes caractéristiques de la zéolithe parente à 420 et 460 cm⁻¹, réapparaissent dans le spectre de K_{Co}Y, indiquant la scission des liaisons Co-O.

Les positions des bandes spécifiques à la zéolithe parente de 570, 700, 780 cm⁻¹ sont sensiblement déplacées vers des chiffres d'onde inférieurs (512, 680 et 722 cm⁻¹) ce qui indique la diminution des énergies de liaison probablement à cause d'une forte perturbation provoquée par l'accommodation du complexe dans les pores de la zéolithe. En plus, la superposition des bandes du complexe de 1589 cm⁻¹ et de la bande de la zéolithe à 1620 cm⁻¹ mène à l'apparition d'une bande résultante à 1600 cm⁻¹. Sur le spectre de K_{Co}Y, la bande caractéristique du complexe à 1425 cm⁻¹ est parfaitement visible tandis qu'on n'observe plus la bande de la zéolithe à 1370 cm⁻¹. Ces faits suggèrent que le complexe du Co flotte dans les cages de la zéolithe.

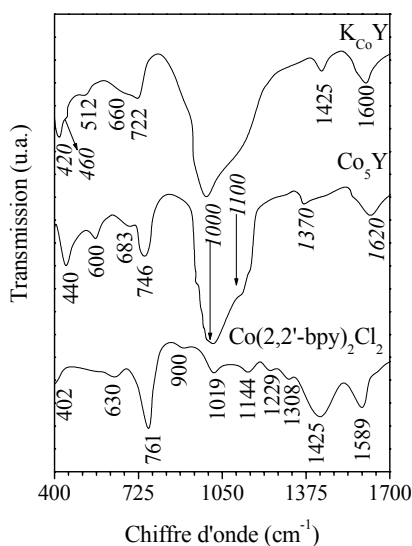


Figure 4. Les spectres IR des catalyseurs au Co. (les bandes caractéristiques de la zéolithe parente sont marquées par les caractères italiques)

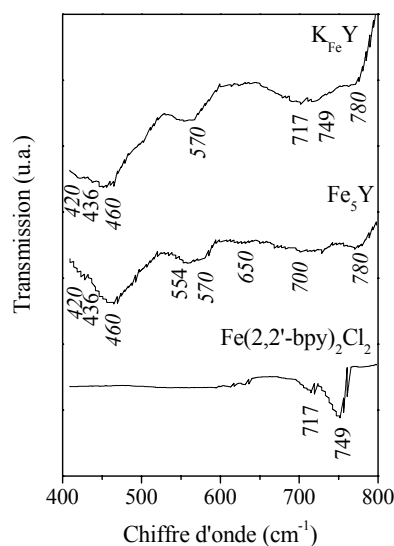


Figure 5. Les spectres IR des catalyseurs au Fe. (les bandes caractéristiques de la zéolithe parente sont marquées par les caractères italiques)

Le spectre IR du complexe $\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ présente les plus intenses bandes à 717, 749, 900, 1500, 1520, 1600, 3000 cm^{-1} [21]. La plupart des bandes sont couvertes par les bandes de la zéolithe. Seules les deux bandes de 717 et 749 cm^{-1} se trouvent dans une région où il n'y a pas des bandes intenses caractéristiques à la zéolithe Y. Dans le spectre de Fe_5Y , les maximums caractéristiques aux vibrations des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al dans la zéolithe parente à 1000 et 1100 cm^{-1} , ne sont pas modifiés ce qui dénote que la structure de Y n'est pas affectée par l'échange ionique. C'est à cause de ces aspects que sur la figure 5 on présente seulement le domaine 400-800 cm^{-1} du spectre infrarouge. Sur le spectre de Fe_5Y , on observe que l'introduction du Fe a comme effet la perturbation des anneaux D4R, D6R, ce qui mène à l'apparition d'une épaule à 554 cm^{-1} sur la bande de 570 cm^{-1} et la disparition de la bande à 650 cm^{-1} . En plus, on observe l'atténuation des bandes à 460, 700 et 780 cm^{-1} indiquant la perturbation des liaisons T-O dans la structure de la zéolithe. Dans le domaine 400-500 cm^{-1} , à part les deux bandes de la zéolithe (420 et 460 cm^{-1}) apparaît une épaule à 436 cm^{-1} indiquant les vibrations d'élongation dans les liaisons Fe-O. Sur la figure 5, on voit que les deux bandes caractéristiques du complexe se retrouvent assez atténuées dans le spectre du KFeY suite à la faible concentration du complexe dans le catalyseur. La bande à 554 cm^{-1} disparaît tandis que les bandes de la zéolithe parente à 420, 460 et 780 cm^{-1} augmentent leur intensité. En même temps la bande de 436 cm^{-1} est beaucoup atténuée. Ces observations mènent à la conclusion qu'une partie des liaisons Fe-O se rompent mais il y a quand même des traces de Fe non-complexé. Compte tenu des observations faites par l'analyse des spectres IR, soutiennent les résultats des analyses de diffraction de rayons X qui indiquaient une quantité plus grande d'amorphe dans les échantillons renfermant du Fe.

Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie UV-Vis

Les longueurs d'onde où le ligand 2,2'-bpy présente les valeurs maximales de l'absorbance sont : 227, 256, 313, 370 et 550 nm [1]. Sur la figure 6, on observe que le spectre du Co_5Y présente les maximums d'absorption caractéristiques pour les transitions d-d dans les ions métalliques en coordination avec les atomes d'oxygène du réseau de la zéolithe [22], ce qui prouve l'immobilisation du Co sur la zéolithe suite à l'échange ionique. Le spectre du complexe $\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ est caractéristique pour une configuration octaédrique. On peut observer trois bandes larges d'absorption dans les domaines 200-500 nm (transfert de charge), 500-600 nm et 600-800 nm (transitions d-d). Par dé-convolution du spectre on a obtenu les valeurs de six maximums d'absorption, deux dans le domaine correspondant au transfert de charge, à 290 et 390 nm, et quatre dans le domaine caractéristique pour les transitions d-d. Ainsi, il y a quatre bandes d'absorption à 536, 630, 679 et 720 nm car les courbes pour les deux transitions d-d vers les niveaux ${}^2\text{T}_1(\text{G})$ et ${}^2\text{T}_2(\text{G})$ sont splittés suite à l'effet combiné du couplage spin-orbite et la configuration cis ou trans du complexe [23]. Sur le spectre de KCoY on a isolé par dé-convolution 6 maximums d'absorption à 235, 309, 336, 456, 592, 644 nm. Aucune de ces bandes ne correspond au complexe $\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_3\text{Cl}_2$ encapsulé dans la zéolithe Y qui devra avoir deux maximums : à 490 correspondant au complexe de spin bas et respectivement à 520 nm caractéristique pour le premier transfert électronique dans le complexe de spin haut [24], ce qui signifie qu'on n'a pas encapsulé des traces du complexe tris-bipyridine Co. Quand même le spectre du complexe encapsulé prouve les fortes interactions avec le réseau de la zéolithe. On observe l'apparition d'une bande à 456 nm caractérisant le transfert de charge ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, ainsi que seulement deux maximums d'absorption dans la zone 500-800 nm : à 552 (au lieu de 536 nm dans le complexe libre) et 644 nm (au lieu de 630 nm dans le complexe libre) ce qui indique la préférence pour la configuration cis du complexe. Le déplacement des positions de ces maximums vers des longueurs d'ondes supérieures dénote l'affaiblissement de l'énergie de liaison suite aux interactions avec le réseau de la zéolithe.

Sur la Figure 7 on observe que le spectre du KFeY garde seulement trois des 6 bandes isolées par dé-convolution dans le spectre du complexe libre. Ainsi, la bande de transfert de charge qui apparaît à 380 nm pour le complexe libre $\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ est déplacée vers 389 nm dans le spectre de KFeY . Les trois bandes correspondant aux transitions d-d dans le complexe libre (471, 522 et 568 nm) sont réunies dans une seule bande large ayant le maximum à 474 nm ce qui indique une préférence pour la configuration cis du complexe. En plus il y a une forte bande de transfert de charge à 295 nm indiquant les interactions intenses avec le réseau de la zéolithe.

Caractérisation des catalyseurs par l'analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques différentielles des échantillons ont démontré que les catalyseurs au Fe ont une stabilité thermique plus élevée que ceux aux Co et que l'encapsulation a comme effet l'augmentation de la stabilité thermique pour les deux complexes. Le complexe $\text{Co}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ est stable jusqu'à 248 °C tandis que KCoY ne se décompose pas jusqu'à 353 °C. Le complexe libre $\text{Fe}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ est stable jusqu'à

300 °C et suite à l'encapsulation il commence à se décomposer après 350 °C. Par conséquent les catalyseurs peuvent être utilisés aisément dans des réactions qui ont lieu au-dessous de ces limites de température.

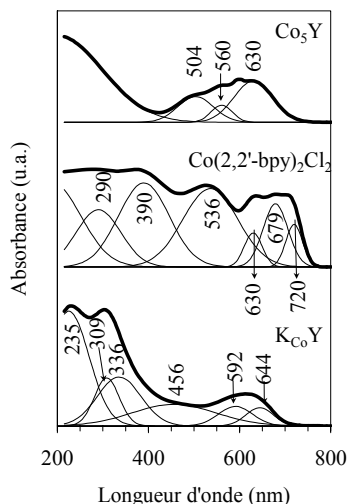


Figure 6. Spectres UV-Vis de réflexion diffuse pour les catalyseurs au Co

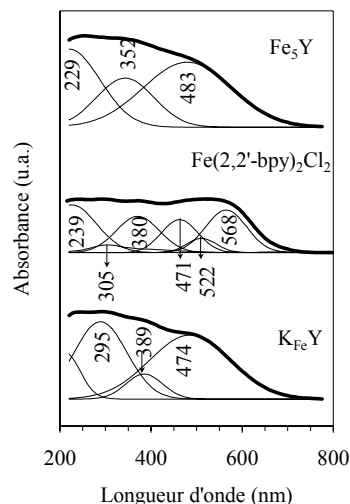


Figure 7. Spectres UV-Vis de réflexion diffuse pour les catalyseurs au Fe

Résultats des essais catalytiques

Les essais catalytique ont eu comme but de déterminer l'activité des catalyseurs complexes du Co et Fe déposés sur la zéolithe Y pour la dimérisation de l'éthylène et l'influence des paramètres opérationnels (température et débit massique) sur la conversion de l'éthylène et la sélectivité de la transformation (vers la formation de n-butènes et oligomères).

Compte tenu du fait que dans le cas du complexe $\text{Ni}(2,2'\text{-bpy})_2\text{Cl}_2$ supporté sur la même zéolithe Y on a obtenu les meilleurs résultats à 60 °C [4] pour les complexes analogues du Fe et du Co on a déroulé d'abord une série de tests à pression atmosphérique et différents débits massiques de l'éthylène [$\text{g C}_2\text{H}_4/(\text{g cat}\cdot\text{h})$] dans le domaine 0,2-10 h^{-1} . Les résultats sont présentés dans les figures 8-9 et le Tableau 2.

Sur la figure 8 on observe que pour les deux catalyseurs, la conversion de l'éthylène diminue à l'augmentation du débit massique. Les valeurs pour le catalyseur KCoY sont toujours supérieures à celles obtenues pour le catalyseur KFeY . Néanmoins, les valeurs de la conversion ne dépassent pas 15%. Cette valeur apparemment basse est explicable par le fait qu'on travaille à pression atmosphérique.

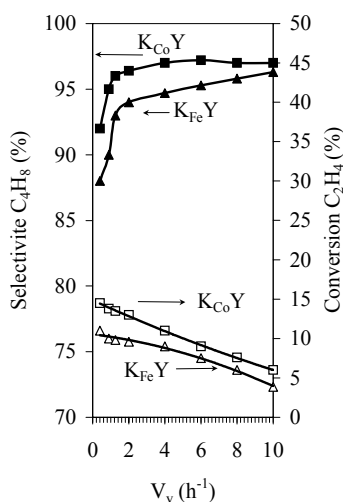


Figure 8. Variation de la conversion de C_2H_4 et de la sélectivité en C_4H_8 en fonction de débit massique, $T = 60^\circ C$, durée de réaction 1 h, Conversion : Catalyseurs \square - $K_{Co}Y$, Δ - $K_{Fe}Y$, Sélectivité en C_4H_8 : Catalyseurs \blacksquare - $K_{Co}Y$, \blacktriangle - $K_{Fe}Y$

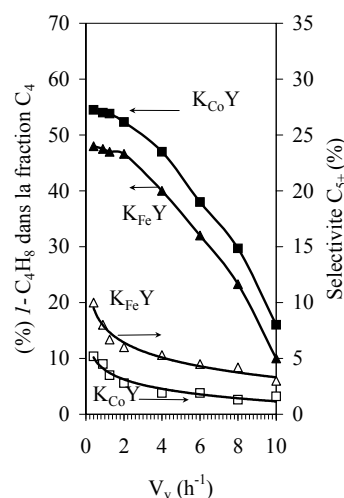


Figure 9. Variation de la concentration d'isomère 1- C_4H_8 dans la fraction C4 et de la sélectivité en oligomères C_{5+} en fonction de débit massique, $T = 60^\circ C$, durée de réaction 1 h, % 1- C_4H_8 dans la fraction C4: Catalyseurs \blacksquare - $K_{Co}Y$, \blacktriangle - $K_{Fe}Y$ Sélectivité C_{5+} : Catalyseurs \square - $K_{Co}Y$, Δ - $K_{Fe}Y$,

En même temps la sélectivité pour l'obtention des butènes linéaires est assez élevée (plus de 85%) et elle augmente avec le débit massique du réactif jusqu'à une valeur maximale de 97 %. $K_{Co}Y$ est plus sélectif pour la dimérisation que $K_{Fe}Y$. Aux débits massiques dépassant 4 h^{-1} , la sélectivité ne varie plus significativement. Sur la figure 9 on voit que les deux catalyseurs sont très sélectifs pour l'obtention de 1- C_4H_8 car ses concentrations dans la fraction C_4 dépassent toujours la valeur correspondant aux conditions d'équilibre thermodynamique à $60^\circ C$, respectivement 3,83%. Une fois encore, le catalyseur $K_{Co}Y$ est plus sélectif que $K_{Fe}Y$. Néanmoins, l'augmentation du débit massique aux valeurs supérieures à 4 h^{-1} conduit à une diminution drastique de la concentration du 1- C_4H_8 . Ce fait corroboré à la diminution sensible de la conversion dans ce domaine de débits suggère que dans ces situations l'activité du catalyseur est due seulement aux sites situés sur la surface extérieure des granules qui sont accessibles aux molécules du flux de réactif tandis que la diffusion interne dans les pores du catalyseur est freinée. Comparatif au $K_{Co}Y$, le catalyseur $K_{Fe}Y$ est beaucoup plus sélectif pour la formation des oligomères C_{5+} . Dans le Tableau 2, on présente en détail les résultats obtenus pour le débit massique $0,9\text{ h}^{-1}$, lorsque la conversion a eu les valeurs presque maximales et la sélectivité pour la dimérisation est supérieure à 90 %.

On voit que la fréquence de cycle pour la formation des butènes pour le catalyseur $K_{Fe}Y$ ($0,5\text{ s}^{-1}$) est sensiblement inférieure à celle du catalyseur $K_{Co}Y$ ($0,8\text{ s}^{-1}$). Dans des conditions similaires pour le catalyseur $Ni(2,2'\text{-bpy})_2Cl_2$ supporté sur zéolithe Y, la

valeur de la fréquence de cycle a été $0,9 \text{ s}^{-1}$. On observe qu'on obtient aussi d'autres produits à part les butènes et les oligomères. Ceux-ci résultent suite aux réactions secondaires de disproportionation :



Tableau 2. Performances catalytiques des catalyseurs $\text{K}_{\text{Co}}\text{Y}$ et $\text{K}_{\text{Fe}}\text{Y}$.
 $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,5 \text{ g catalyseur}$; $V_v = 0,9 \text{ g C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})^{-1}$

Cataly- seur	Conv. C_2H_4 (%)	Sélectivité (% moles)					FC ⁽¹⁾ (s^{-1})	$\frac{I-\text{C}_4\text{H}_8^{(2)}}{2-\text{C}_4\text{H}_8}$	$\frac{2-\text{trans}-\text{C}_4\text{H}_8^{(3)}}{2-\text{cis}-\text{C}_4\text{H}_8}$
		C_1	C_3	C_4H_8	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_6$	C_{5+}			
$\text{K}_{\text{Co}}\text{Y}$	13.0	0	0.3	95	0.2	4.5	0.8	1.17	0.58
$\text{K}_{\text{Fe}}\text{Y}$	9.6	0.3	0.4	90	1.3	8	0.5	0.90	1.07

⁽¹⁾ FC (fréquence de cycle) = $\text{mmoles C}_4\text{H}_8 \text{ formé} \cdot (\text{atg M} \cdot \text{s})^{-1}$

⁽²⁾ valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ = 0.0398

⁽³⁾ valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ = 2.75

C_{5+} - oligomères

Compte tenu du fait qu'aux débits massiques inférieurs à 4 h^{-1} on a obtenu des conversions acceptables ainsi que des valeurs élevées et pratiquement constantes de la sélectivité en butènes et spécialement pour l'isomère $I-\text{C}_4\text{H}_8$, on a effectué une seconde série de tests catalytiques à débit massique 2 h^{-1} et températures comprises dans l'intervalle $20\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 10 (A-C) et sur la figure 11. On peut constater que l'augmentation de la température est suivie par la croissance constante de la conversion jusqu'à 20% pour le catalyseur le plus actif : $\text{K}_{\text{Co}}\text{Y}$.

On observe aussi que les catalyseurs obtenus par échange ionique : Co_5Y et respectivement Fe_5Y , sont moins actifs que les complexes supportés correspondants. La sélectivité en C_4H_8 diminue graduellement avec la température, cet effet étant plus marquant pour les catalyseurs complexes.

La figure 10B montre que la sélectivité pour l'oligomérisation des catalyseurs préparés par échange ionique est supérieure aux celles des catalyseurs complexes supportés. Ce fait est une conséquence des restrictions stériques au trafic moléculaire dans les pores du catalyseur suite à l'encapsulation du complexe. L'effet des restrictions stériques est ressenti aussi dans la variation de la concentration du $I-\text{C}_4\text{H}_8$ dans la fraction C_4 , ainsi que dans celle du rapport entre les isomères *trans* et *cis* du $2-\text{C}_4\text{H}_8$ présentée sur la figure 11. Ceux-ci montrent que les catalyseurs complexes supportés sont beaucoup plus sélectifs pour l'obtention de $I-\text{C}_4\text{H}_8$ et *cis*- $2-\text{C}_4\text{H}_8$ que les zéolithes modifiées par échange ionique. Les catalyseurs au Fe sont moins actifs et moins sélectifs que ceux au Co dans toutes les situations. Une explication possible de ce fait serait la concentration plus élevée de phase amorphe dans ces échantillons par comparaison à ceux contenant

du Co. En même temps les catalyseurs au Fe favorisent aussi l'obtention des produits secondaires déshydrogénés du type diène obtenus conformément à la réaction 1.

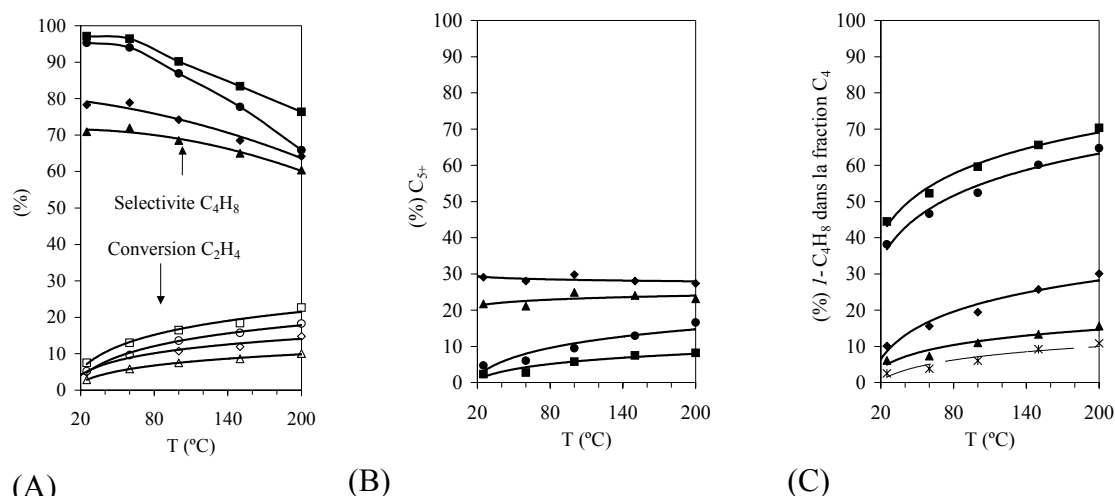


Figure 10. Variation des performances catalytiques en fonction de la température. $V_v = 2 \text{ h}^{-1}$, durée de réaction 1 h, A) Conversion : Catalyseurs \square - $K_{Co}Y$, \circ - $K_{Fe}Y$, \diamond - Co_5Y , Δ - Fe_5Y ; A) Sélectivité en C_4H_8 ; B) Sélectivité en C_{5+} ; C) Concentration du 1- C_4H_8 dans la fraction C_4 : Catalyseurs \blacksquare - $K_{Co}Y$, \bullet - $K_{Fe}Y$, \blacklozenge - Co_5Y , \blacktriangle - Fe_5Y ; \times - concentration correspondant à l'équilibre thermodynamique

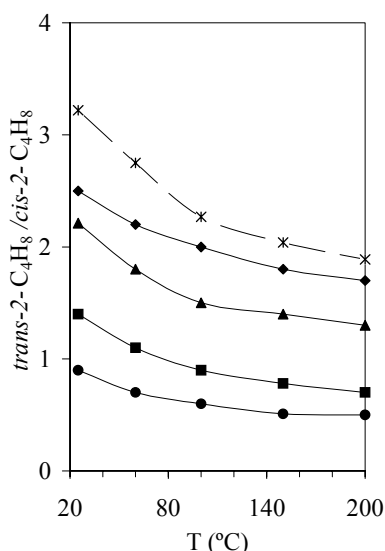


Figure 11. Variation du rapport des isomères $trans$ et cis du 2- C_4H_8 en fonction de la température de réaction. $V_v = 2 \text{ h}^{-1}$, durée de réaction 1 h, Catalyseurs : \blacksquare - $K_{Co}Y$, \bullet - $K_{Fe}Y$, \blacklozenge - Co_5Y , \blacktriangle - Fe_5Y ; \times - rapport correspondant à l'équilibre thermodynamique

CONCLUSIONS

Les spectres UV-VIS et FTIR ainsi que l'analyse élémentaire et l'analyse du métal ont montré que, suite à l'encapsulation, l'espèce complexe supportée est celle correspondant à la formule $M(2,2'\text{-bpy})_2Cl_2$ ($M = Fe$ ou Co).

Les résultats des essais catalytiques ont montré que, même si les deux catalyseurs sont sélectifs pour la dimérisation (la sélectivité en $n\text{-}C_4H_8$ dépasse 90 %), $K_{Fe}Y$ est un catalyseur moins actif que $K_{Co}Y$ car la fréquence de cycle pour la formation du $n\text{-}C_4H_8$ exprimée comme $\text{mmoles } C_4H_8 \text{ formé} \cdot (\text{atg } M \cdot s)^{-1}$ ($M = Fe, Co$) est 0,5 ($K_{Fe}Y$) par comparaison à 0,8 ($K_{Co}Y$), valeur qui est très proche de celle obtenue pour le complexe $Ni(2,2'\text{-bpy})_2Cl_2$ encapsulé en zéolithe Y (0,9).

L'encapsulation des complexes a comme principal effet l'augmentation de l'activité catalytique du métal de transition probablement du à sa dispersion au niveau

moléculaire dans les pores du support. Un autre effet signifiant est la sélectivité élevée pour l'isomère *I*-C₄H₈ par conséquent des restrictions stériques imposées par la présence du complexe dans les cages de la zéolithe. Du point de vue des conditions d'opération les tests préliminaires à pression atmosphérique ont conduit à la conclusion que le domaine de température de 20-80 °C est optimum pour la dimérisation tandis que le débit massique ne doit pas dépasser 4 h⁻¹.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Zăvoianu, R., Angelescu, E., Nenu, C., Năstase, N.: *Rev. Roum. Chimie, Romanian Academy*, **1999**, 44(11-12), 1101-1107.
2. Zăvoianu, R., Angelescu, E.: *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, 135, 4031-4039.
3. Angelescu, E., Che, M., Andruh, M., Zăvoianu, R., Costentin, G., Mirică, C., Pavel, O.D. : *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, 219, 13-22.
4. Zăvoianu, R., Nenu, C., Angelescu, E. : *Catalysis Communications*, **2005**, 6(6), 415-420.
5. Yashima, T., Ushida, Y., Ebisawa, M., Hara, N. : *J. Catal.*, **1975**, 36, 320.
6. Elev, I.V., Shelimov, B.N., Kazanski, V.B. : *J. Catal.*, **1984**, 89, 470.
7. Cai, F.X., Lepetit, C., Kermarec, M., Olivier, D. : *J. Mol. Catal.*, **1987**, 43, 93.
8. Lepetit, C., Kermarec, M., Olivier, D. : *J. Mol. Catal.*, **1989**, 51, 73.
9. Kermarec, M., Lepetit, C., Cai, F.X., Olivier, D. : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 1991.
10. Nicolescu, I.V., Botez, L., Angelescu, E. : *Rev. Roum. Chimie, Romanian Academy*, **1990**, 35(2), 199.
11. Moulijn, J.A., van Leeuwen, P.W.N.M., van Santen, R.A. : *An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier Science, **1993**, 45-48.
12. Small, B.L., Brookhard, M. : *Journal of American Chemical Society*, **1998**, 120, 7143-7144.
13. McWhinnie, W.R., Miller, J.D. : *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1969**, 12, 135.
14. Inskeep, R.G. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 763.
15. Clark, R.J.H., Williams, C.S. : *Spectrochimica Acta*, **1967**, 23A, 1055-1059.
16. Hutchinson, B., Takemoto, J., Nakamoto, K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92(11) 3335.
17. DeVos, D.E., Jacobs, P.A. : *Studies in Surface Science and Catalysis, second ed. Introduction to Zeolite Science and Practice*, **2001**, 137, 966.
18. Schulz-Ekloff, G., Ernst, S. : dans *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley, VCH, Weinheim, Germany, **1999**, 355.
19. Flannigen, F. M., Khatami, H.A., Symanski, H.A. : *Molecular Sieve Zeolites Adv. Chem. Ser.* **1971**, 101, 201.
20. Scherzer, J., Fort, D. : *J. Catal.*, **1981**, 71, 111.
21. Strukl, J. S., Walter, J.L. : *Spectrochimica Acta*, **1971**, 27A, 223-238.
22. De Vos, D.E., Knops-Gerrits, P., Parton, R.F., Weckuysen, B.M., Jacobs, P.A., Schoonheydt, R.A. : *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, 21, 185-213.
23. Palmer, R. A., Piper, T.S. : *Inorganic Chemistry*, **1965**, 864-878.
24. Zanchichi, M.A., Tabatabaian, K., Hosseinzadeh, F. : *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2005**, 31(8), 585-587.