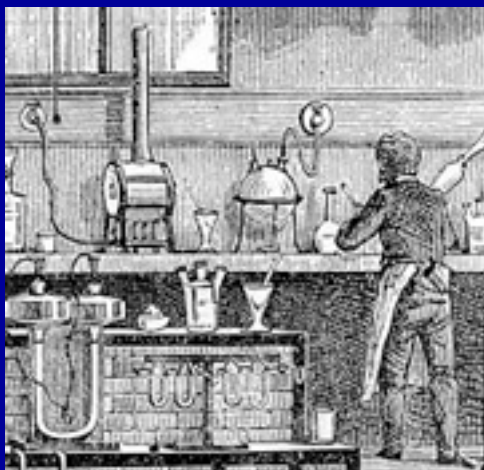




« L'Héritage : recherches en cours en catalyse homogène à l'IFP »

Hélène Olivier-Bourbigou

« ce qui est connu est fini; ce qui est inconnu, infini »



1960-65 : création du groupe de catalyse homogène par Y. Chauvin



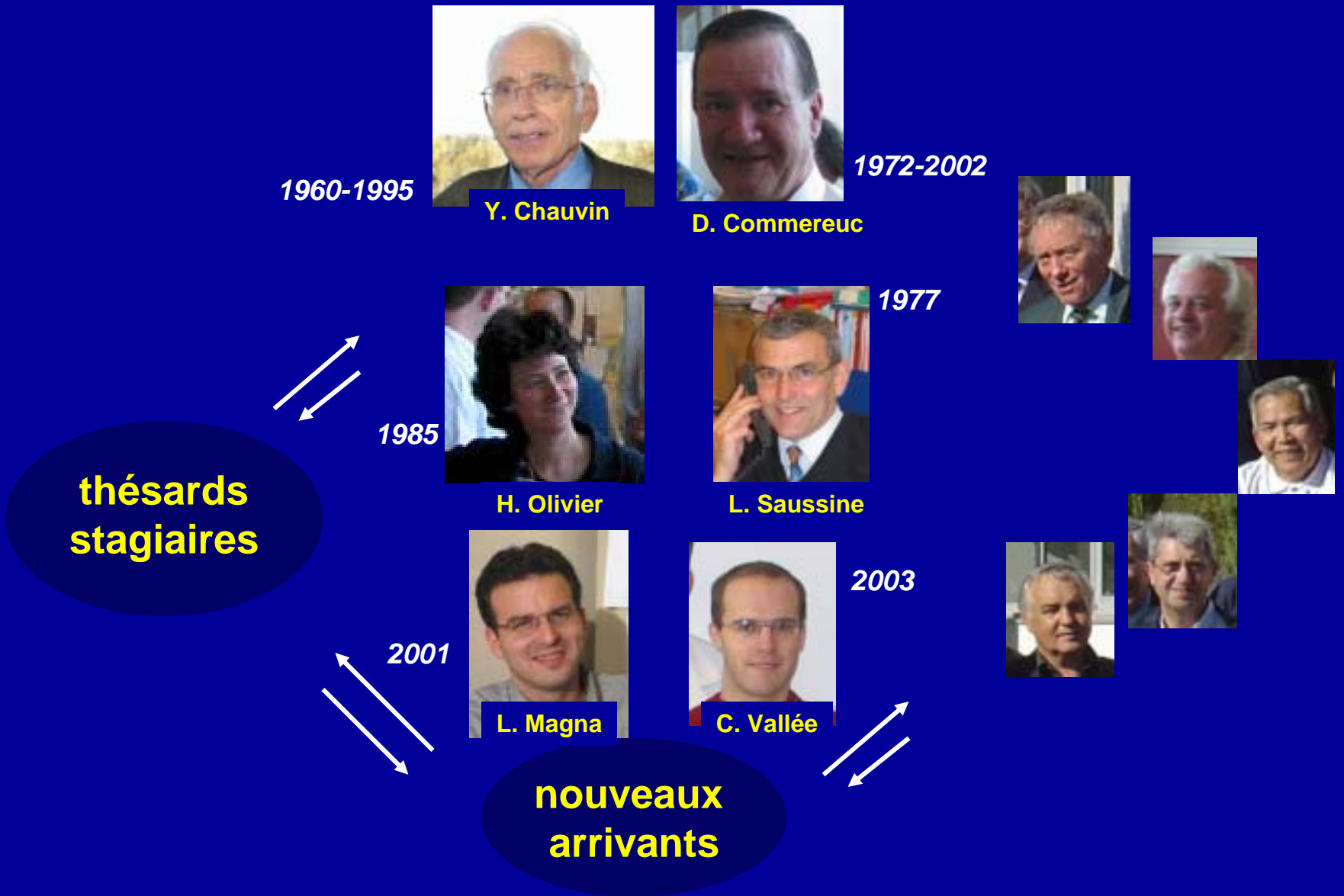
chimie organométallique
 métaux de transition
 série principale
 terres rares



environnement du métal
 synthèse de
 nouveaux ligands
 effet de solvants



mise en œuvre
 des catalyseurs



"Laissons nous le temps de lire "à côté"

*" Apprenons à rêver Monsieur et
peut-être finirons nous par découvrir la vérité"*



*"si vous voulez trouver quelque chose de nouveau ,
cherchez donc du nouveau"*



*« Evitez de faire des réactions
dont vous ne connaissez pas l'issue ! »*



« Un bon équilibre entre recherche de base et industrielle »

une relation étroite entre...

laboratoire



pilote



industrialisation



Procédé Dimersol X, Japon

collaborations universités, CNRS



J. Gaillard



A. Forestière



G. Léger



F. Hugues



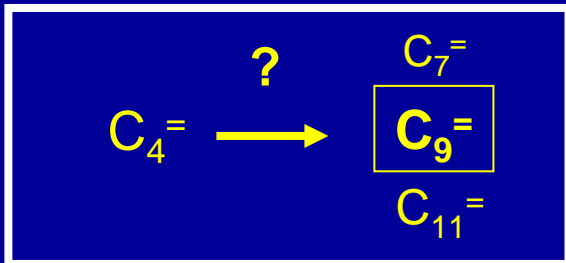
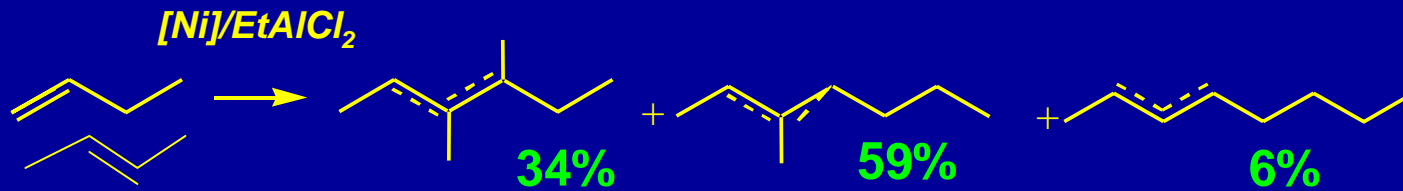
F. Favre



J.A. Chodorge

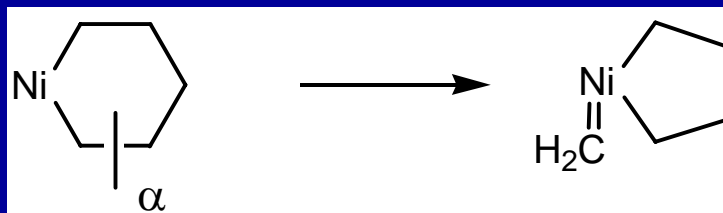
• **Dimerisation des butènes : option pétrochimie (Dimersol X)**

- mélange d'isooctènes utilisés pour la fabrication d'isononanol
- production de plastifiants pour PVC (200 000 t/a)

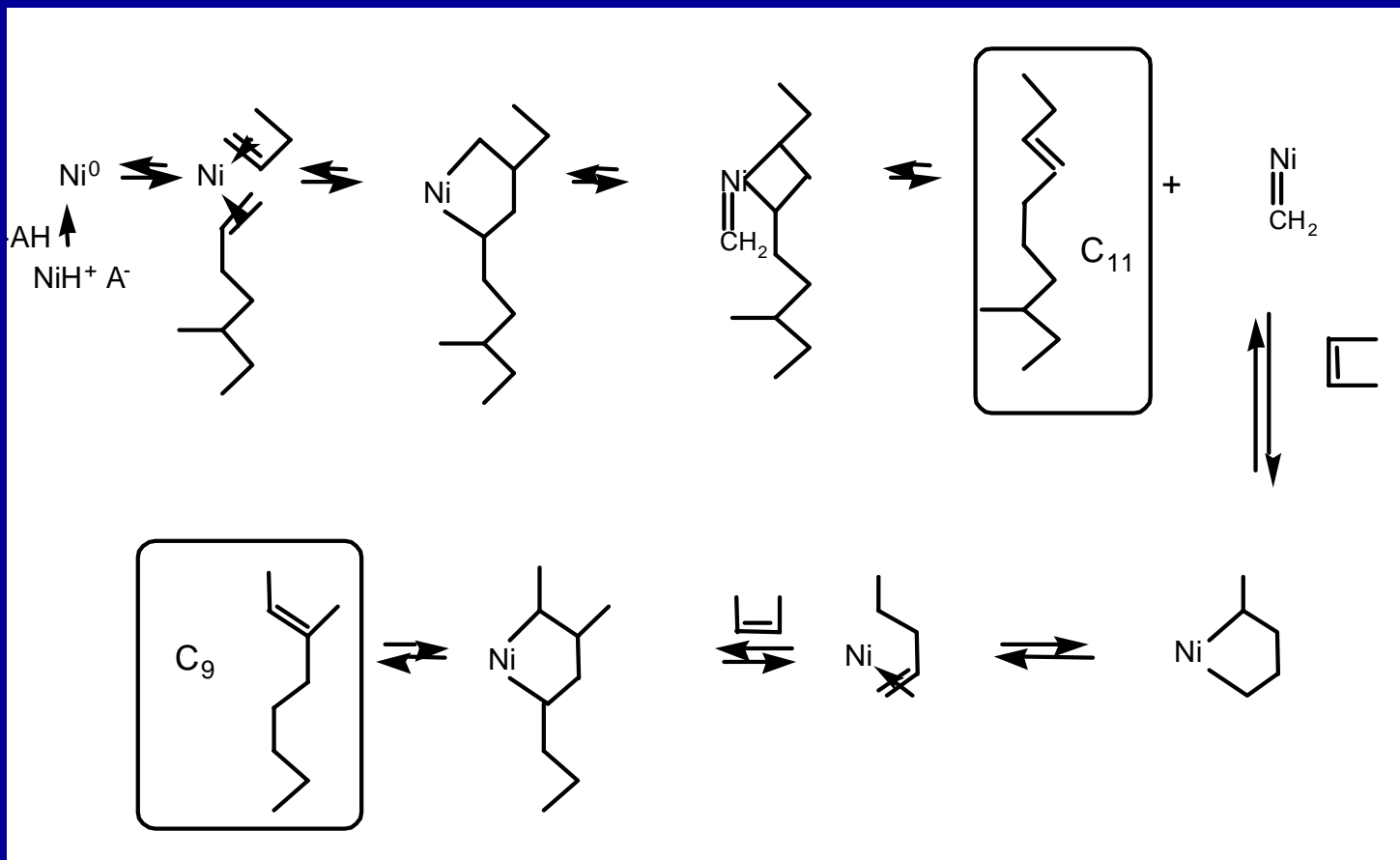


Nature des C ₉ hydrogénés	% poids
$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C-C-C \end{array}$	25
$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C-C-C \end{array}$	25
$\begin{array}{c} C \\ \\ C \\ \\ C-C-C-C-C-C \end{array}$	25
autres	25

Comment une recherche industrielle peut conduire à des découvertes intéressantes



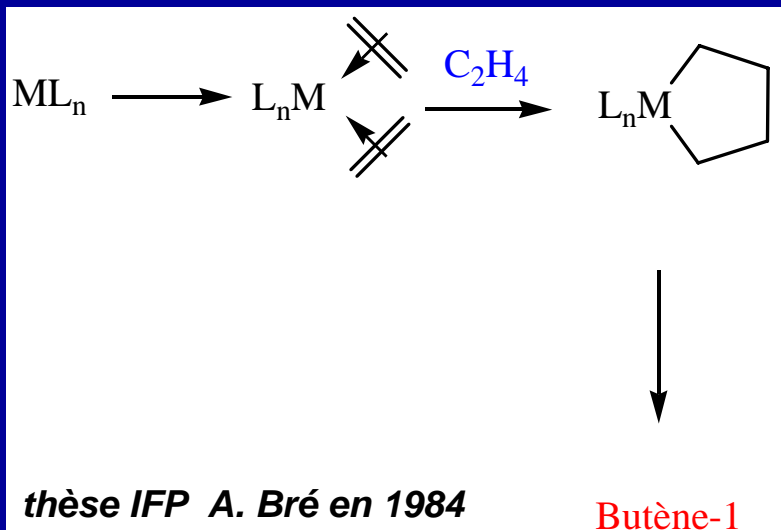
Grubbs, JACS (1978)



procédé Alphabutol (1987)

Ti(OR)₄
+ ligand + AlR₃
sans solvant, 50-55°C et 20 à 25 bars

butène-1 : 93%/produit



procédé Alphabutol (1987)

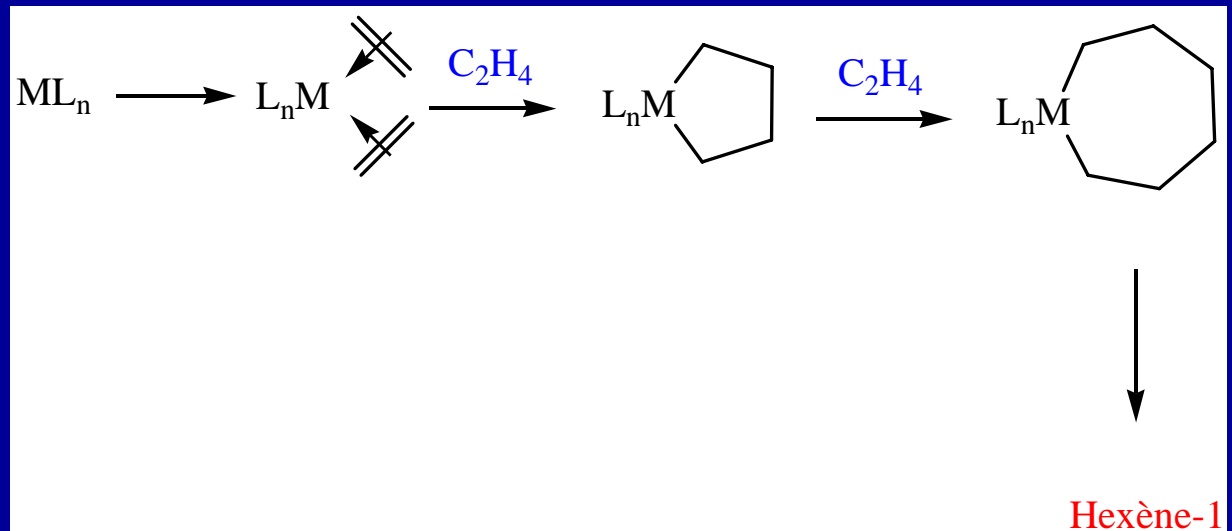
Ti(OR)₄
+ ligand + AlR₃
sans solvant, 50-55°C et 20 à 25 bars

butène-1 : 93%/produit

Aujourd'hui ... procédé Alphahexol

Cr(III)
+ ligand + AlR₃

hexène-1 : > 99%/C6



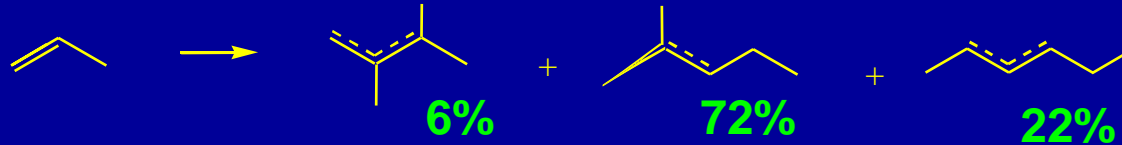


Un parallèle entre catalyse homogène et hétérogène : cas de la dimérisation du propylène

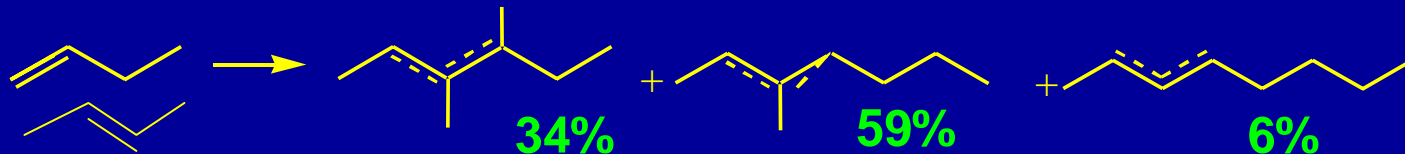
	<i>Hétérogène</i>	<i>Homogène</i>
conditions opératoires	phase liquide, 40-50°C, parfaitement agité sans solvant	
charge	propylène	
catalyseur	Ni(II)/Al ₂ O ₃	Ni(II)/EtAlCl ₂
conversion %	93	90-95
activité (g/gNi.h)	11	15000
sélectivité en dimères C6 (%)	61	85

choix de la technologie homogène

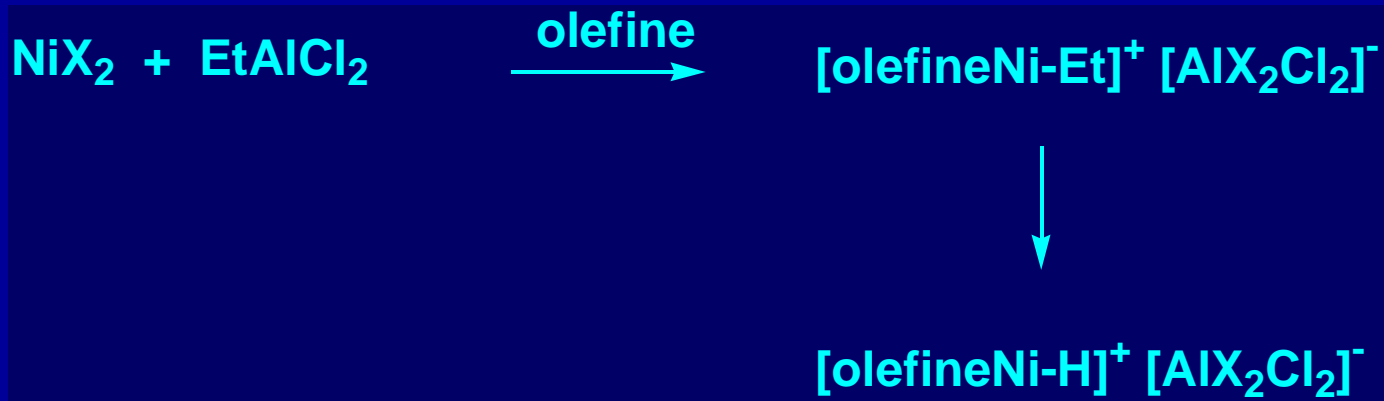
- **Dimerisation de coupe C3 : option carburant (Dimersol G)**
 - hexènes utilisés en mélange comme « booster » d'indice d'octane
 - 3.4 millions t/a



- **Dimerisation des butènes : option pétrochimie (Dimersol X)**
 - mélange d'isooctènes utilisés pour la fabrication d'isononanol
 - production de plastifiants pour PVC (200 000 t/a)



- formé "*in situ*" par réaction d'un sel de Ni(II) avec un alkylaluminium





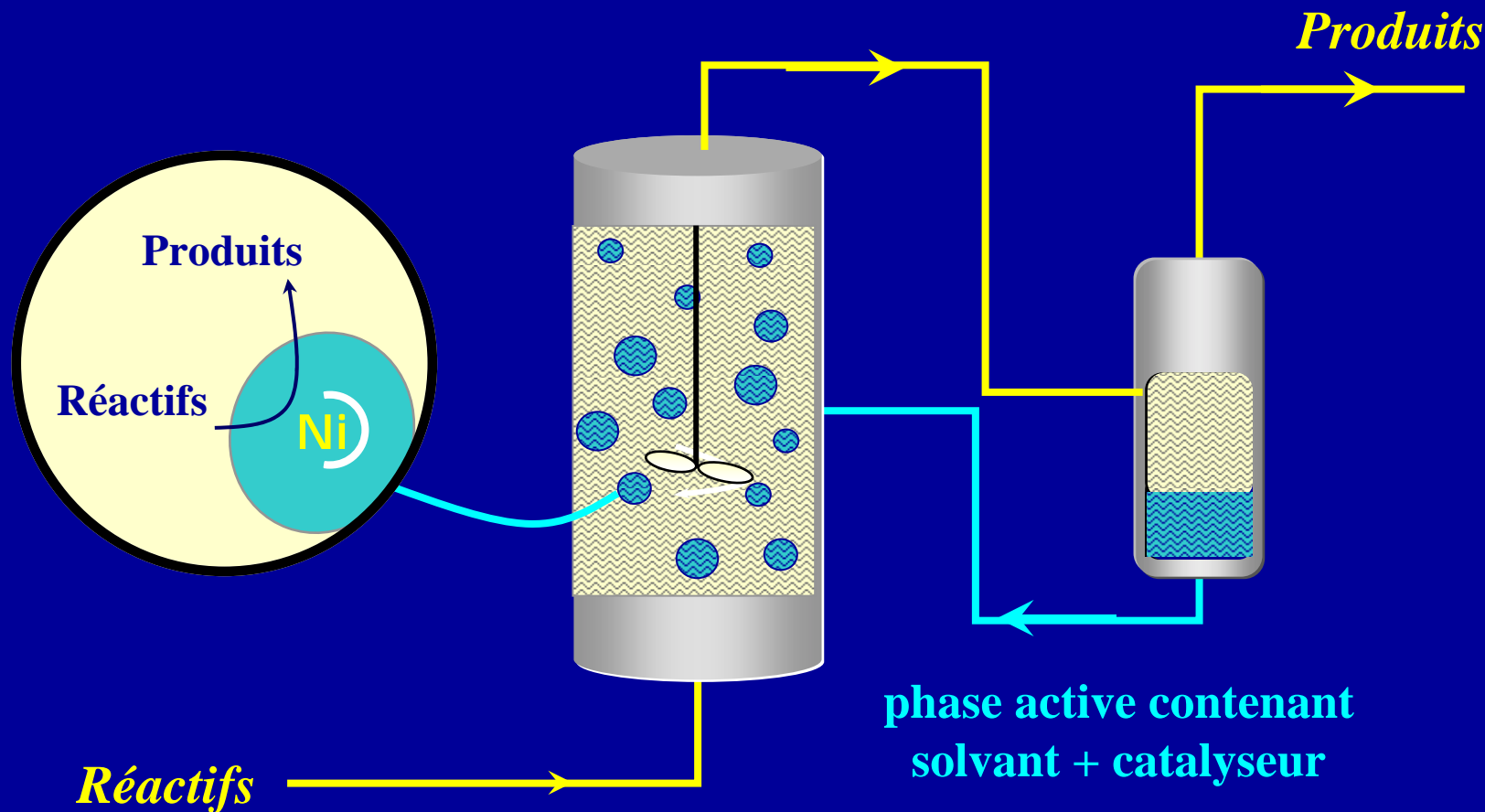
Le procédé Dimersol : les enseignements

- **souplesse de fonctionnement**
- **« ne coûte que quand on s'en sert »**
- **supporte les impuretés passagères**
- **pas de solvant, conditions opératoires douces**

- **fonctionne à catalyseur « perdu » : rejets**
- **on redoute les réactions consécutives (isomérisation, oligomérisation) dont l'importance dépend de la conversion :**
 - **à conversion élevée en oléfines, la sélectivité en dimères décroît**

Comment pallier ces limitations ?

Une alternative : la catalyse biphasique liquide-liquide



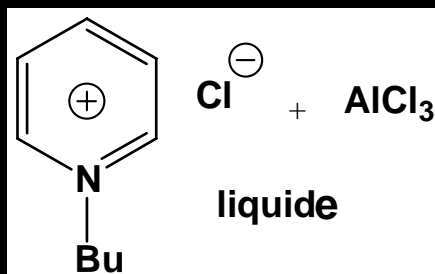
Concept démontré industriellement : 1979 (SHOP), 1987 (oxo-Ruhrchemie-RP)

mais quel solvant utiliser ?

Les liquides ioniques non aqueux : une passerelle entre l'électrochimie et la catalyse

1978

*R.J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung,
Inorg. Chem. , 17, 2728 (1978)*



1982

*J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey,
Inorg. Chem. 21, 1263 (1982)*

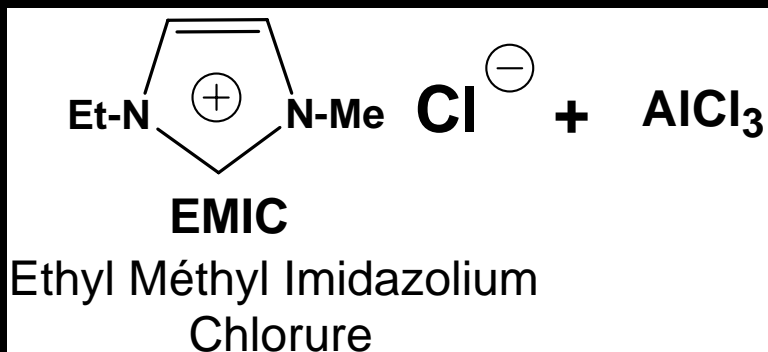
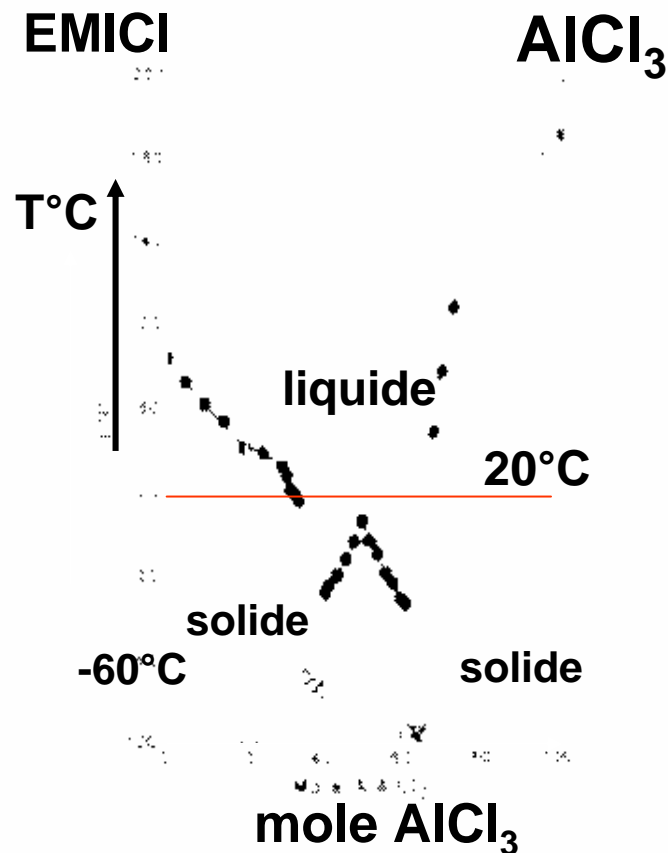


Diagramme de phases



Ces liquides ioniques présentaient de nombreuses propriétés intéressantes pour le « chimiste de coordination »

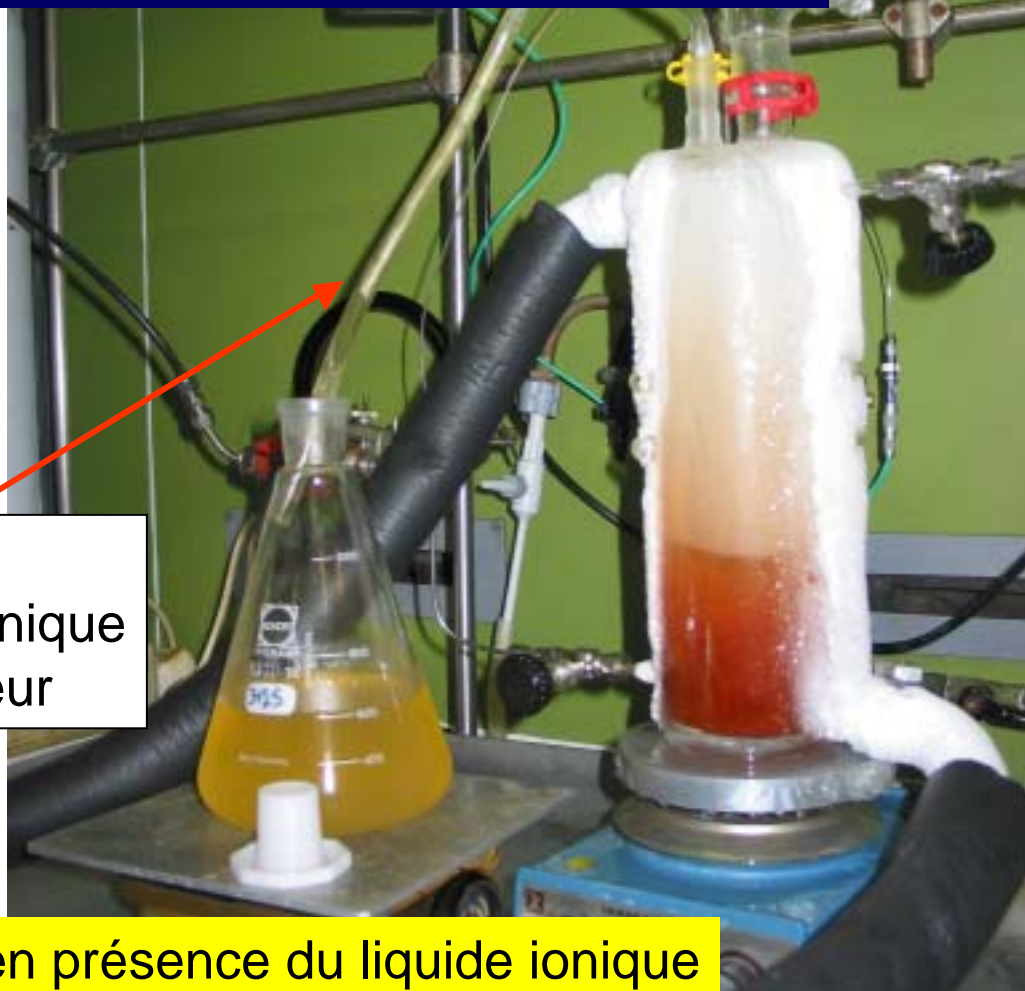
pourtant, ils n'avaient pas été développés pour la catalyse !

première application : thèse IFP I. Guibard en 1990 : ça marche !

Le liquide ionique est le solvant (support liquide du catalyseur)
ET le co-catalyseur

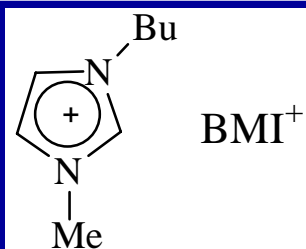
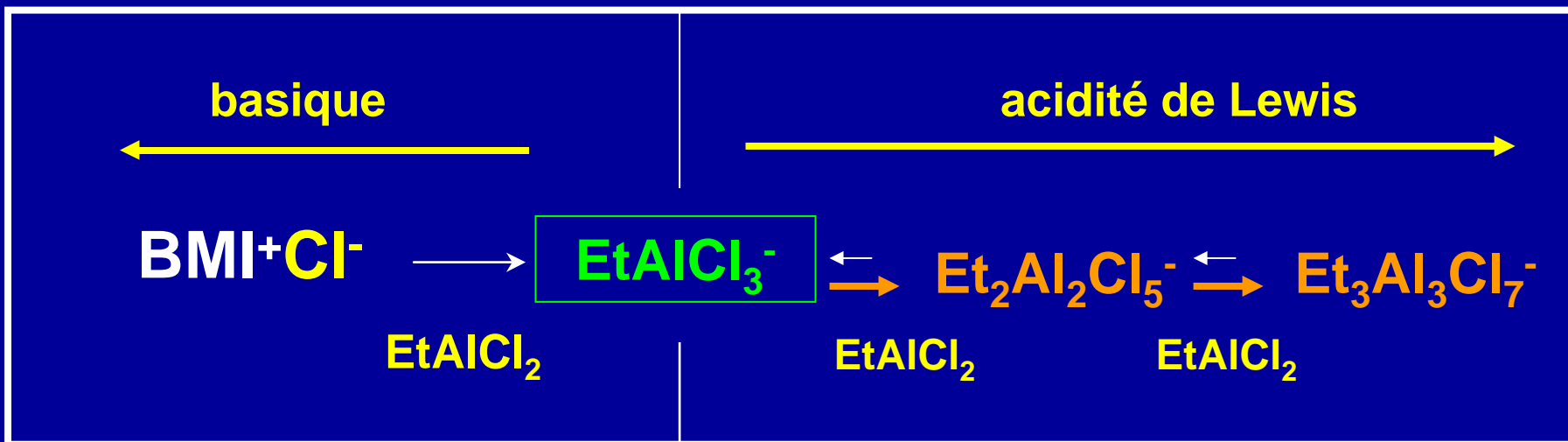
**mise en œuvre de
la dimérisation du
propylène au
laboratoire en
milieu biphasique:**

soutirage des produits
peu miscibles dans le liquide ionique
et **réutilisation** du catalyseur



formation de l'espèce active en présence du liquide ionique





Tous ces anions ont été identifiés et quantifiés par spectroscopie Raman

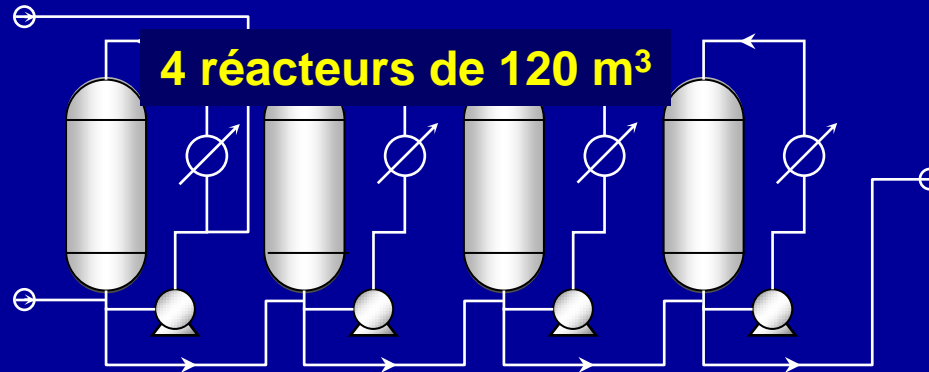
collaboration avec Prof. B. Gilbert

Vers l'application industrielle : procédé Difasol

Catalyseur

pour une capacité 20t/h

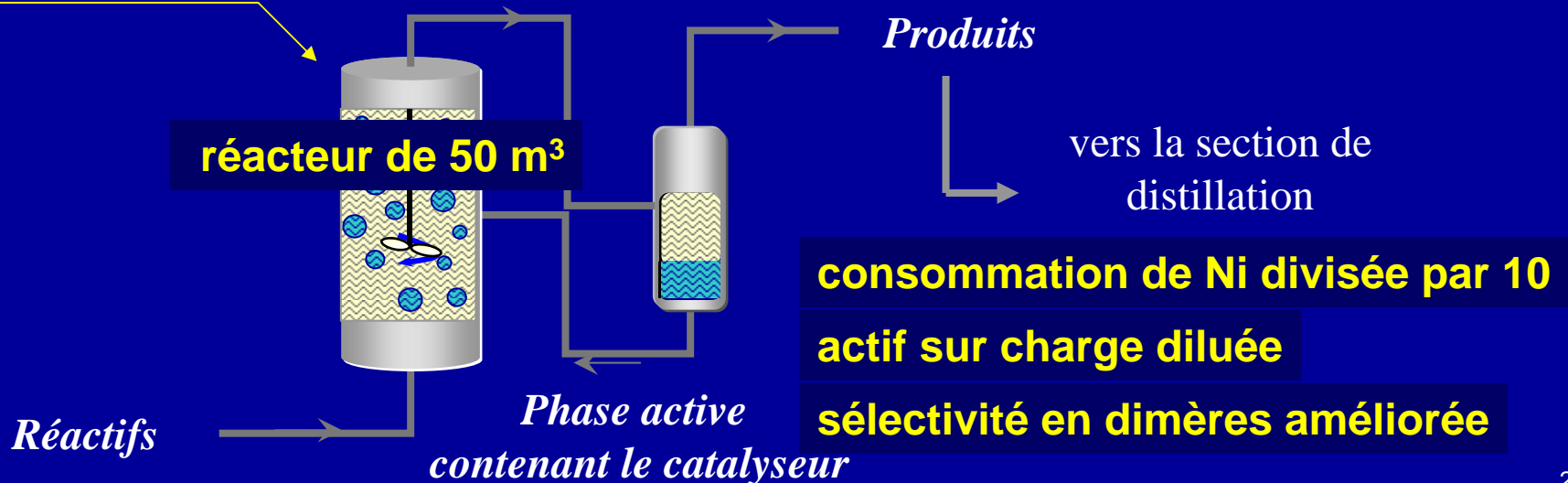
Butenes

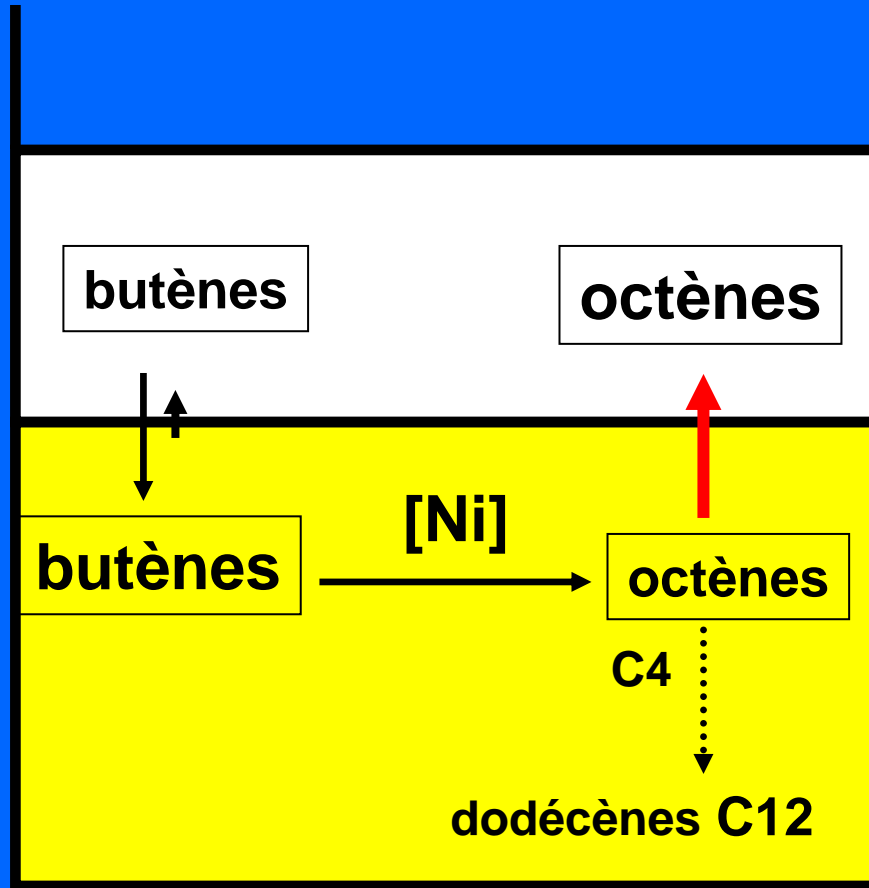


vers la section de lavage et de distillation

Procédé Dimersol

Procédé Difasol

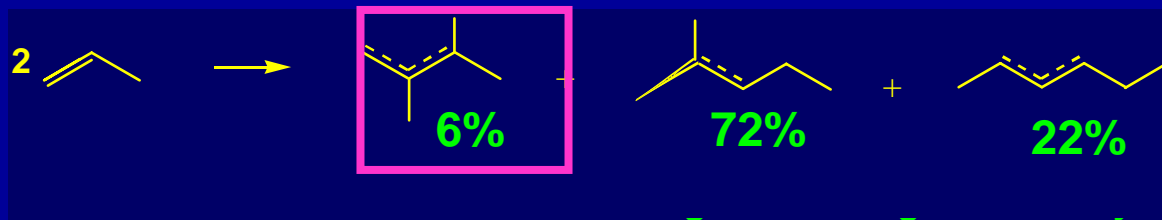




phase organique

liquide ionique :
- octènes très peu miscibles

les réactions consécutives des octènes sont défavorisées : leur miscibilité dans la phase liquide ionique plus faible que celle des butènes



● 2,3- dimethylbutenes :

- intermédiaires clés en chimie fine :

DMB-1 : précurseur pour parfum (Tonalid™) ou

DMB-2 : précurseur insecticide (Danitol™)



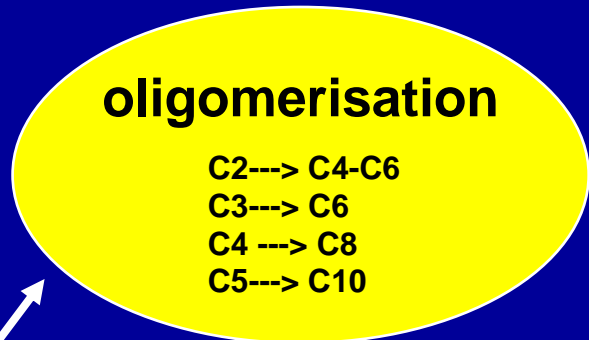
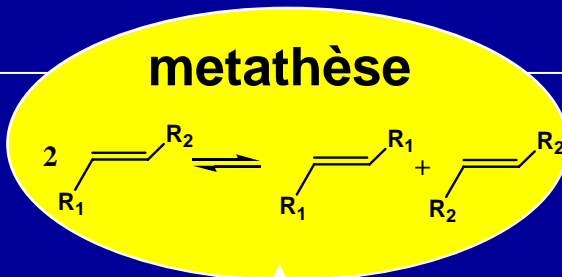
L = phosphine basique

en homogène,

$\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{PCy}_3) + \text{EtAlCl}_2$
 60-65% diméthylbutènes
 75-80% hexènes/produits totaux

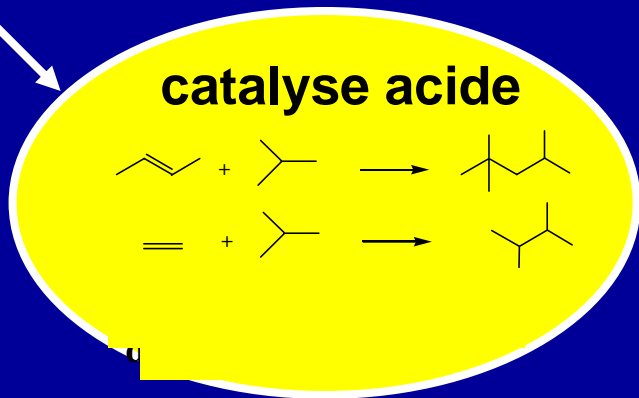
en biphasique, dans les chloroaluminates

$\text{Ni(II)} + \text{PCy}_3 + \text{hydrocarbure aromatique}$
 75-80% diméthylbutène-1
 80-81% hexènes/produits totaux



**liquides ioniques
chloroaluminates**

solvant + co-catalyseur
 $[\text{RNi}]^+\text{A}^-$



solvant + catalyseur

- préparation facile et extrapolable

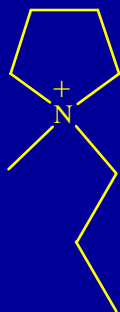
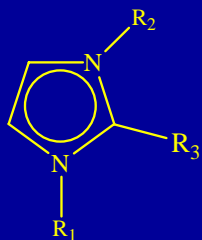
- acidité Lewis modulable

- superacides en présence de proton

W(IV)

$\text{H}^+ / \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$

cations



anions



1995 : les liquides ioniques une nouvelle classe de solvants en catalyse

3.001.1995



Ionic liquids as reaction solvents

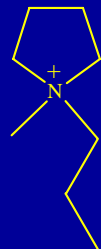
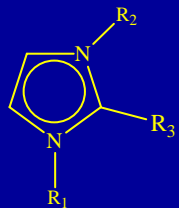
PAGE 36

Revues :

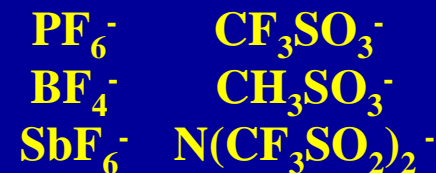
Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech*, 25, 26 (1995)

H. Olivier-Bourbigou, *J. Mol. Catal. A*, 146, 285 (1999)

H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal.* 182-183, 419 (2002)

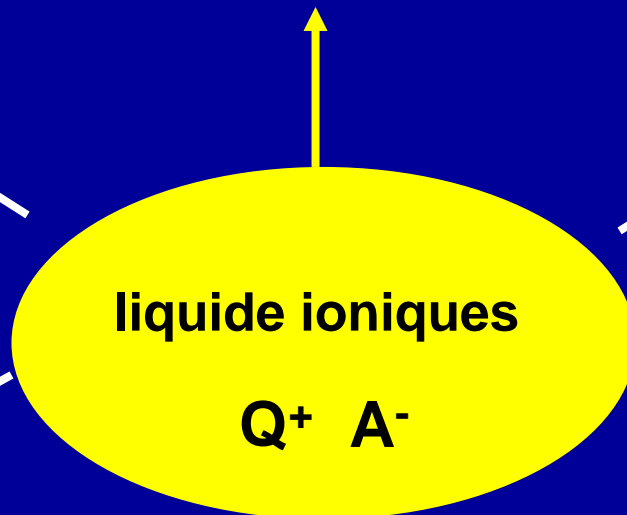


variation possible
de l'anion ET du cation



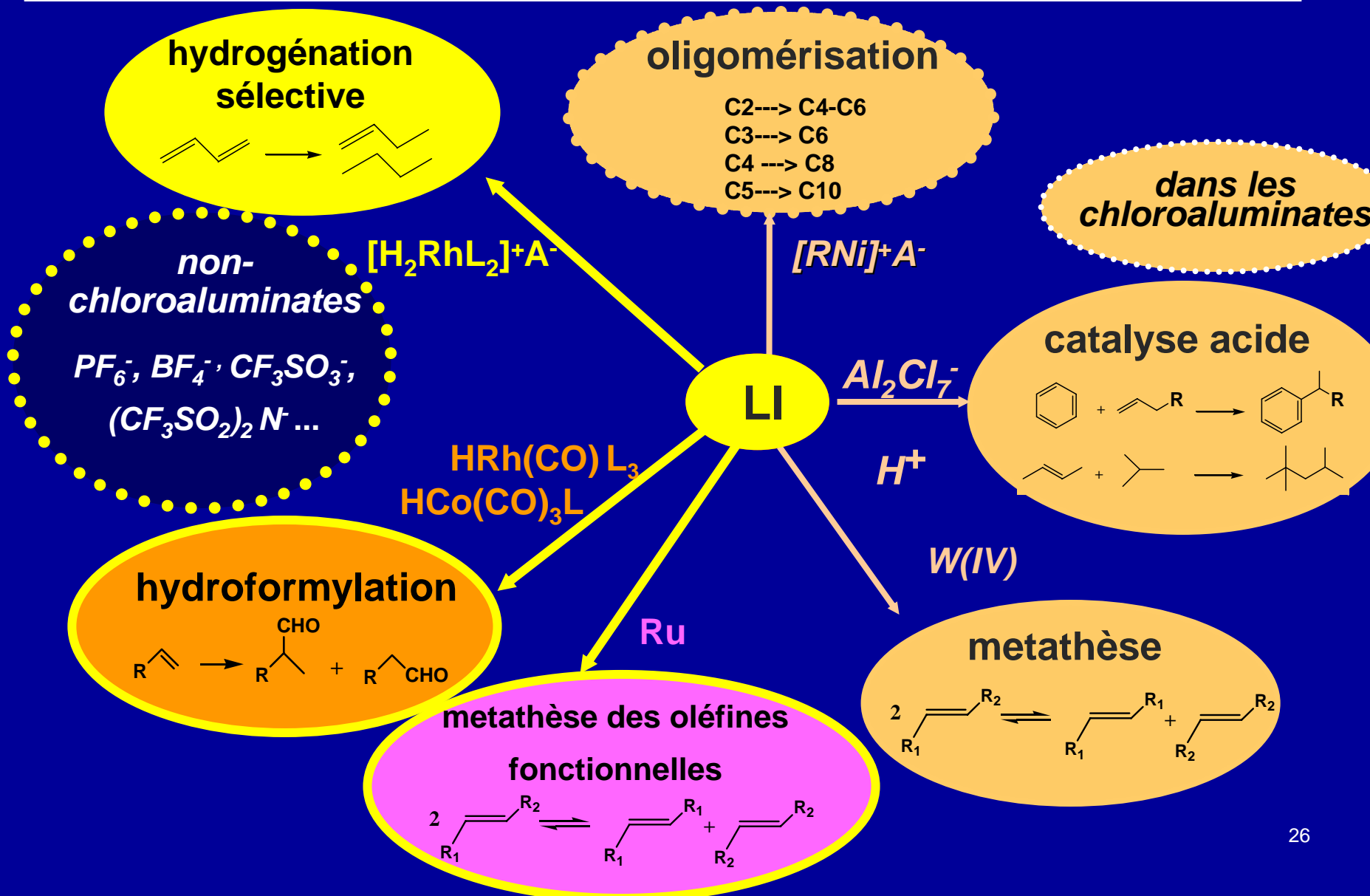
densité, viscosité,
stabilité : modulables

pouvoir solvatant
ajustable



miscibilité avec les
solvants organiques
et l'eau variable

flexibilité des propriétés
physico-chimiques





Félicitations, Monsieur Chauvin !





« ce qui est connu est fini, ce qui est inconnu infini

*...intellectuellement, nous nous trouvons sur un îlot
au milieu d'un océan illimité de matière
inexplicable. C'est l'affaire de chaque génération
que d'arracher aux flots un petit bout de terre en
plus, d'ajouter quelque chose à l'étendue et à la
solidité de nos possessions »*

Thomas Henry Huxley (1887)

*« L'expérience ne trompe jamais, c'est
votre jugement seul qui s'égare en se
promettant des résultats qui ne découlent
pas directement de votre
expérimentation »*

Léonard de Vinci (1510)

