

Thèse

Présentée à

L'Université Lille 1 Sciences et Technologies



Pour obtenir le titre de

Docteur en chimie

Science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Spécialité Molécules et Matières Condensées

Par

Cyrille GUILLON

Ammonoxydation du glycérol en acrylonitrile en phase gaz

Soutenue le 25 février 2014

Jury :

Rapporteur :

Mr Mario Pagliaro, Institute of Nanostructured Materials

Mr Pedro Maireles Torres, Université de Malaga

Examineur :

Mme Rosaria Ciriminna, Institute of Nanostructured Materials

Mr Axel Löfberg, Centre National de la Recherche Scientifique

Directeur :

Mr Franck Dumeignil, Université des Sciences et Technologie Lille 1

Co-directeur :

Mr Sébastien Paul, Ecole Centrale de Lille



Les résultats de cette thèse ont été obtenus au sein du laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide



Les résultats de ces travaux de thèse ont été obtenus dans le cadre d'un financement de l'European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) à travers l'accord de subvention n° 241718 EuroBioRef.



Résumé :

En raison de la raréfaction des ressources pétrolières, il est nécessaire de trouver de nouvelles voies permettant d'obtenir tous les produits issus de la pétrochimie. La production de biodiesel permet de remplacer une partie du gas-oil consommée actuellement. Durant la fabrication de ce biocarburant, une molécule intéressante en chimie, le glycérol, est produite et est encore mal valorisée. Afin de maximiser sa valorisation de nombreuses applications ont été trouvées. L'une d'elle est d'utiliser ce glycérol pour remplacer les intermédiaires chimiques issus de la pétrochimie. L'une des possibilités est la production d'acrylonitrile à partir de glycérol en remplacement du propylène.

Cette réaction a été étudiée dans un lit fixe, en utilisant un catalyseur à base de vanadium et d'antimoine supporté sur alumine. Mais la réaction s'est avérée difficile à mettre en œuvre à cause de l'activation non-catalytique du glycérol en présence d'oxygène. Après avoir conclu que cette réaction n'est pas possible, il a été décidé de se focaliser sur l'ammoxydation indirecte du glycérol.

Une étude sur le devenir des sous-produits issus de la déshydratation du glycérol a été menée. Elle a été réalisée avec un catalyseur fer-antimoine issu de travaux précédent sur l'ammoxydation de l'acroléine. Cette étude a permis d'identifier un sous-produit particulièrement efficace pour synthétiser de l'acrylonitrile, l'alcool allylique. Une optimisation des conditions a été effectuée, pour améliorer le rendement de la réaction. Après l'optimisation des conditions, l'identification de la phase active du catalyseur a été réalisée grâce à la synthèse d'un catalyseur composé uniquement de phase mixte.

Table des matières

I.	Introduction	8
II.	Bibliographie – Etat de l’art	12
1.	Procédé ex-propylène.....	13
2.	Procédé ex-propane	15
3.	Amoxydation du glycérol.....	17
A.	Voie directe	17
B.	Voie indirecte	23
III.	Partie expérimentale.....	35
1.	Synthèses des catalyseurs	35
A.	Synthèse de VSbO _x	35
B.	Synthèses de FeSb _y O _x	37
2.	Méthodes de caractérisation des catalyseurs	40
A.	Adsorption/désorption d’azote.....	40
B.	DRX.....	40
C.	EDS.....	40
D.	XPS.....	40
E.	LEIS	40
F.	TPD-NH ₃	41
G.	ATG.....	41
3.	Dispositif de mesure des performances catalytiques.....	41
A.	Calcul des conditions de réaction.....	41
B.	Calcul des performances catalytiques.....	41
C.	Plan d’expérience.....	42
D.	Bâti 1	43
E.	Bâti 2.....	45
F.	Partie analytique.....	47
IV.	Caractérisation des catalyseurs utilisés.....	49
1.	Catalyseurs à base d’oxydes de vanadium et d’antimoine	49
A.	Adsorption/désorption d’azote.....	49
B.	DRX.....	50
C.	TPD-NH ₃	52
2.	Catalyseurs à base d’oxydes de fer et d’antimoine.....	53

A.	ATG.....	53
B.	Adsorption/désorption d'azote.....	54
C.	DRX.....	55
D.	EDS.....	60
E.	XPS.....	70
F.	LEIS.....	75
3.	Conclusion.....	77
V.	Performances catalytiques.....	79
1.	Ammonoxydation directe du glycérol.....	79
A.	Tests préliminaires.....	79
B.	Tests catalytiques.....	81
C.	Réaction indirecte dans un seul réacteur.....	89
D.	Conclusion sur l'ammonoxydation directe du glycérol.....	91
2.	Ammonoxydation indirecte du glycérol.....	92
A.	Ammonoxydation des sous-produits de la déshydratation du glycérol.....	92
B.	Ammonoxydation de l'alcool allylique.....	96
C.	Conclusion.....	109
VI.	Discussion.....	111
1.	Ammonoxydation du glycérol en voie directe.....	111
2.	Etude de l'ammonoxydation des sous-produits.....	115
3.	Ammonoxydation de l'acroléine et de l'alcool allylique.....	117
4.	Identification de la phase active.....	122
A.	Cœur du grain de catalyseur.....	122
B.	Composition surfacique des catalyseurs.....	125
VII.	Conclusion.....	128
VIII.	Perspectives.....	131
IX.	Annexe 1 : Calculs statistiques du plan d'expérience.....	136
1.	Préambule.....	136
2.	Conversion.....	136
3.	Sélectivité Acrylonitrile.....	137
4.	Rendement Acrylonitrile.....	138
5.	Sélectivité Acroléine.....	139

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styène

ACN : Acrylonitrile

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BC : Bilan Carbone

BET : Brunauer-Emmet-Teller

C : Conversion

DRX : Diffraction des rayons X

EDS : Spectroscopie de rayon X Dispersive en Energie

GC : Chromatographie en phase gaz

GHSV : Vitesse volumique des gaz

HPLG : Chromatographie en phase liquide à haute pression

LEIS : Spectroscopie de diffusion d'ions de faible énergie

S_x : Sélectivité du produit X

SOHIO : Standard Oil of Ohio

TPD : Désorption à Température Programmée

XPS : Spectroscopie photoélectronique induits par rayons X

I. Introduction

Face à la raréfaction des ressources, et en particulier des ressources pétrolières, de nombreux secteurs industriels préparent leur mutation et doivent trouver de nouveaux moyens alternatifs afin de sécuriser leur approvisionnement en matières premières.

Le premier consommateur – pour un usage énergétique – est le secteur des transports à travers la consommation de carburants d'origine fossile. Près de 50% de la production de pétrole mondiale finit brûlée dans des moteurs thermiques. Pour tenter de se soustraire à cette dépendance, de nouveaux carburants d'origine végétale ont été mis au point, à savoir le bioéthanol et le biodiesel.

L'industrie chimique ne fait pas exception et doit trouver une alternative crédible pour remplacer le pétrole. En effet, les produits pétroliers ont actuellement un quasi-monopole dans la production de composés chimiques organiques. Par exemple, pour la production de plastiques, en 2010 seul 0,3% du tonnage total de plastique était bio-sourcé [1]. Il est donc nécessaire de trouver des voies de remplacement durables pour – dans un premier temps – diminuer la dépendance au pétrole et, à terme, essayer de remplacer cette source de matières premières (pour disposer de squelettes carbonés).

Ces dernières années, l'industrie du biodiesel a montré une très forte progression. A l'heure actuelle, le biodiesel, est principalement produit à base de soja ou de tournesol. Ces derniers donnent une huile comestible pouvant être utilisée pour la réaction de transestérification (**Figure 1**).

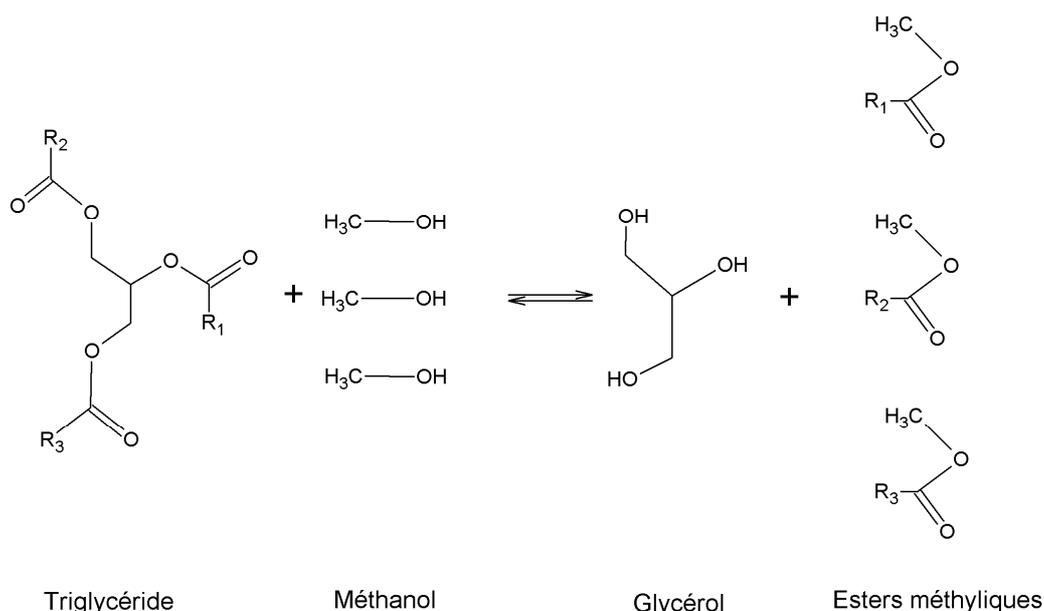


Figure 1 : Schéma réactionnel de la réaction de transestérification des triglycérides.

Lors de cette réaction, on fait réagir les triglycérides issus de l'huile végétale avec du méthanol en présence de catalyseur. Cette réaction extrêmement performante (près de 100% de rendement) produit des esters méthyliques que l'on nomme couramment 'biodiesel' ainsi qu'une solution aqueuse contenant le reste des produits de réaction ainsi que les réactifs non consommés (méthanol, eau, soude, glycérol, composés organiques...).

Le glycérol, co-produit de cette réaction, est actuellement l'une des molécules de base de la nouvelle chimie biosourcée. Les principaux secteurs consommateurs du glycérol en tant que tel sont l'industrie agro-alimentaire, en raison notamment du pouvoir sucrant du glycérol, et les industries des cosmétiques et de la pharmacologique en raison de son pouvoir hygroscopique.

Néanmoins, l'industrie chimique s'est aussi intéressée à cette matière première. La déshydratation du glycérol en acroléine [2] ou sa conversion en épichlorhydrine [3], sont respectivement en phase de recherche et de commercialisation. En effet, le glycérol présente, pour l'industrie chimique, beaucoup d'atouts, le premier étant son prix. En dehors de la période difficile du milieu de l'année 2008 (**Figure 2**) lors de laquelle le prix de toutes les matières premières a flambé, le prix du glycérol est au demeurant modéré. La production est supérieure à la demande, ce qui a tendance à tirer les prix vers le bas. Cette évolution a surtout été notable durant le début des années 2000 avant de se stabiliser.

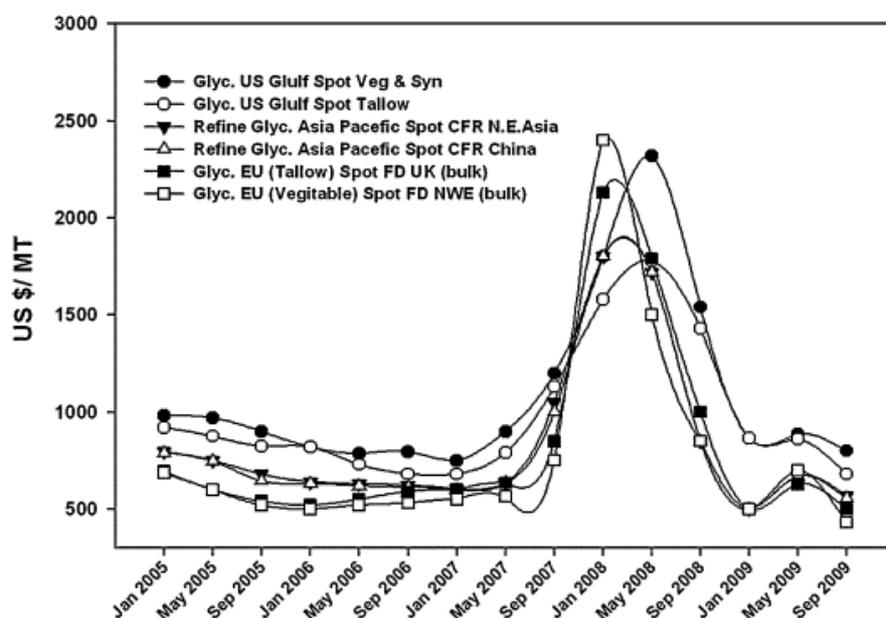


Figure 2 : Evolution du prix du glycérol brut et raffiné entre 2005 et 2009. [4]

Le second intérêt réside dans la réactivité de la molécule. Elle comprend trois groupements alcool, soit un par atome de carbone, ce qui lui confère une grande réactivité. Ceci représente un très grand avantage par rapport, par exemple, au propane (une autre molécule à 3 carbones largement accessible) dont le prix est aussi modéré, voire inférieur, mais qui réagit plus difficilement. Ainsi, très souvent, la

conversion observée lors d'une réaction mettant en jeu le glycérol est très proche de 100 % alors que, dans le cas du propane, pour approcher cette valeur, il faut apporter beaucoup d'énergie sous forme de chaleur au système et donc produire des oxydes de carbone non désirés et ainsi non valorisables.

Malgré cet avantage, le glycérol disponible n'est pas exempt défauts. Le premier concerne sa qualité. A la sortie du réacteur de transestérification, le glycérol n'est pas pur. Il contient du méthanol, des acides gras et des impuretés inorganiques. Il doit donc le plus souvent être raffiné avant utilisation dans des procédés avals, ce qui entraîne un surcoût (**Figure 2**). Le second problème est en lien avec le premier et consiste en une très grande volatilité du prix du glycérol dont l'une des causes est reliée à la nécessité de le raffiner avant utilisation. En effet, la variabilité de la qualité de la charge en glycérol récupérée en sortie des unités de production de biodiesel est parfois problématique, à cause, par exemple, de l'utilisation fortuite d'une trop grande quantité de méthanol pour la réaction de transestérification, ce qui entraîne *de facto* un surplus de méthanol dans le glycérol obtenu. Ceci provoque une vive tension sur le marché du glycérol raffiné comme cela a été observé début 2008 (**Figure 2**), où une grande partie de la glycérine brute produite aux Etats-Unis était de si mauvaise qualité qu'elle était inapte au raffinage. Notons par ailleurs que la production globale de biodiesel est elle aussi très variable, ce qui ajoute à la volatilité globale du prix du glycérol disponible sur le marché.

Malgré ces incertitudes, l'idée initiale sous-jacente aux présents travaux est de proposer un mode de synthèse « vert » et durable pour l'obtention d'acrylonitrile à partir de glycérol, soit par voie directe, soit en passant par une étape intermédiaire de formation d'acroléine à partir de laquelle l'acrylonitrile est communément synthétisé (avec conventionnellement le propène comme réactif primaire).

L'acrylonitrile est un produit chimique utilisé mondialement avec de forts tonnages pour la production de plastiques ou comme intermédiaire dans la synthèse en cascade d'autres molécules. Actuellement, comme susmentionné, il est obtenu à partir de propylène. Il est donc pétrosourcé à 100% bien qu'il soit tout à fait envisageable de le produire à partir d'acroléine biosourcée.

Les présents travaux font partie intégrante du projet Européen EuroBioRef (European Multilevel Integrated Biorefinery Design of Sustainable Biomass Processing). Ce projet est financé par le EU's Seventh Framework Program. Au sein de ce projet, l'objectif de la tâche idoine est de parvenir à mettre en œuvre la réaction d'ammoxydation du glycérol en acrylonitrile en phase gazeuse dans un seul réacteur, ce qui s'avèrera impossible nous conduisant à réorienter l'étude et à privilégier une (voire plusieurs) autre(s) voie(s) indirecte(s).

II. Bibliographie – Etat de l’art

L’acrylonitrile est un intermédiaire important dans la pétrochimie. En effet, la production et la consommation mondiale de ce composé en 2012 étaient d’environ 5,5 millions de tonnes (**Figure 3**) [5].

Il est actuellement utilisé dans la production de divers plastiques et autres élastomères. Il permet de synthétiser du polyacrylonitrile, des fibres acryliques, de l’A.B.S. (Acrylonitrile Butadiène Styrene) ou encore du caoutchouc synthétique.

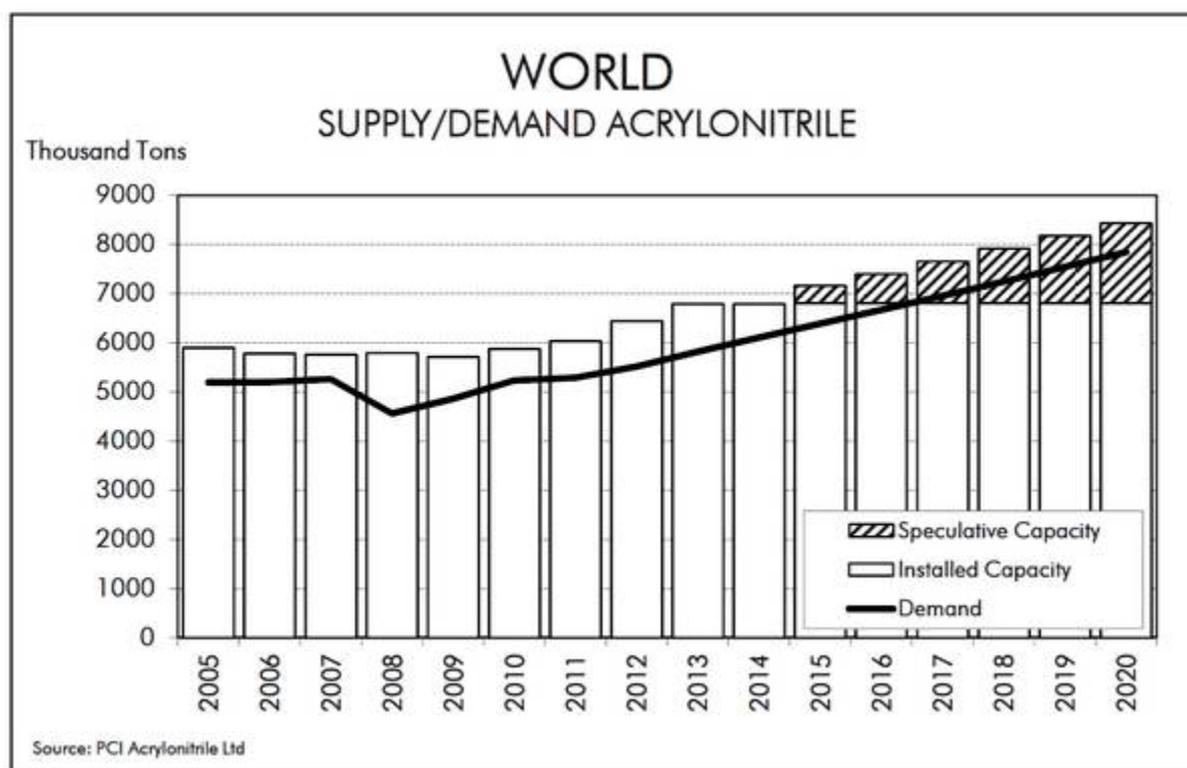


Figure 3 : Evolution et prévision de production et de consommation d’acrylonitrile [5].

L’acrylonitrile a été découvert à la fin du XIX^{ème} siècle (1893) par le français Ch. Moreau. Pour l’obtenir, ce dernier a déshydraté de l’éthylène cyanhydrine et de l’acrylamide pour produire de l’acrylonitrile (**Schéma 1**).

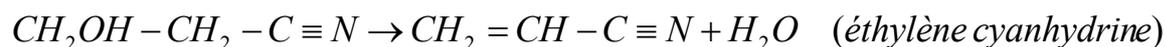


Schéma 1 : Schéma réactionnel des toutes premières synthèses laboratoire d’acrylonitrile.

Jusqu’aux années 30, le développement de l’acrylonitrile est resté marginal. En 1937, la découverte des premiers élastomères à base de nitriles va lancer son

exploitation à très grande échelle. A partir de ce tournant technologique, la méthode de production va changer pour s'adapter à la demande nouvelle en adoptant comme réactif l'acétylène ou l'éthylène cyanhydrine (**Schéma 2**).

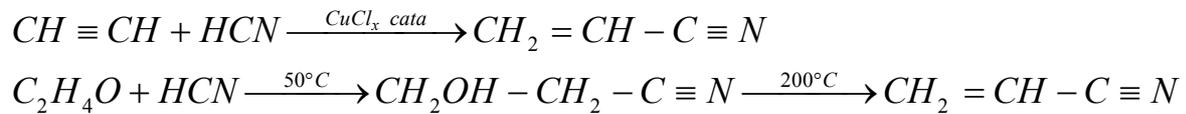


Schéma 2 : Schéma réactionnel des premières synthèses industrielles d'acrylonitrile.

Les défauts de ces deux voies sont cependant :

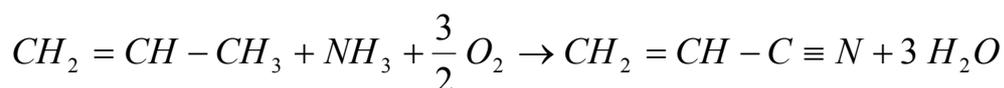
- le prix des matières premières bien trop élevé (l'acétylène coûte environ 2,5 US\$/lbs) ;
- La quantité de sous-produits (surtout pour la première voie).

Ces deux types de production vont perdurer jusqu'aux années 60 et même, dans certaines usines, jusqu'au début des années 70. Cependant, une nouvelle réaction va sonner le glas de ces technologies, en se basant sur le propylène comme matière première

1. Procédé ex-propylène

Cette réaction a été dévoilée dans les années 60. Elle a été découverte et brevetée par la *Standard Oil Company of Ohio*. Le procédé est d'ailleurs encore communément appelé aujourd'hui 'procédé SOHIO'.

Le principe de cette réaction est de réaliser l'ammoxydation du propylène dans un lit fluidisé en faisant réagir du propylène avec de l'ammoniac en présence d'un oxydant comme l'oxygène (**Schéma 3**). La réaction est très exothermique et c'est l'une des raisons pour lesquelles elle est mise en œuvre dans un lit fluidisé avec une charge limitée en réactifs (seulement entre 1 et 2 % de propylène dans le flux gazeux). La seconde raison réside dans le fait que cela permet de s'écarter de la limite d'explosivité oxygène/propylène (2% de propylène dans l'air à 20°C).



$$\Delta H_r = -512.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schéma 3 : Réaction mise en œuvre dans le procédé SOHIO.

Les principales caractéristiques de cette réaction sont [6] :

- une température comprise entre 400 et 500°C ;

- Une pression comprise entre 0,5 et 2 bars ;
- Une conversion quasi-totale du propène (environ 98 %) ;
- Un rendement en acrylonitrile d'environ 75 % ;
- Des coproduits principaux comme suit :
 - acide cyanhydrique : environ 10 % de rendement ;
 - Acétonitrile : environ 3% de rendement ;
 - Acroléine : intermédiaire de réaction qui n'est pas totalement converti.

La conversion observée est excellente car la double liaison de la molécule de propène la rend facilement activable, par rapport à du propane, par exemple. Le rendement est globalement très bon et c'est l'une des raisons qui a poussé au départ la promotion de l'utilisation de cette matière première et qui contribue à la pérennité remarquable de son utilisation depuis les années 60.

Le procédé SOHIO est basé sur des catalyseurs comprenant des oxydes mixtes de plusieurs éléments métalliques dans leur formulation. Dans ce cadre, on trouve principalement des BiMoO_x . Certains catalyseurs industriels complexes peuvent contenir près de 6 à 7 oxydes différents comme, par exemple, le MoBiFeCoNiKO_x [6].

Malgré sa longévité évoquée ci-dessus, actuellement, la voie utilisant le propylène comme réactif est de plus en plus remise en question. En effet, plusieurs désavantages remettent en cause la justesse de ce choix en tant qu'unique réactif. En premier lieu, on trouve le prix de la matière première. Même si dans les années 60 le propylène a été choisi à la place de l'acétylène pour une raison économique, il est dorénavant considéré comme trop cher. En effet, le prix du propylène en juin 2012 était d'environ 1100 € la tonne [7] et ce chiffre est en hausse rapide. Depuis 10 ans, l'augmentation est en effet de plus de 100% (**Figure 4**).



Figure 4 : Evolution du prix du propylène sur 10 ans. [8]

Un autre problème réside dans lien direct avec le prix est la disponibilité de la matière première. On observe de temps en temps un pic de demande ou une baisse de la production comme cela s'est produit au début de l'année 2010, avec, ainsi, une disponibilité limitée du propène. La capacité de production n'est pas extensible à court terme alors que la demande restera forte. La prévision de croissance de la demande en propylène est de 5% par an dans les cinq prochaines années [9]. Cela est un point hautement stratégique pour un industriel qui devrait, s'il est à cours de matière première, réduire sa production voire l'arrêter complètement, ce qui n'est évidemment pas souhaitable. Ces problèmes d'offre et de demande ont une influence très marquée sur le prix de cette molécule qui augmente plus vite que le prix du pétrole brut.

C'est pour s'affranchir de ces problèmes que la recherche s'est tournée vers un nouveau candidat comme source alternative complémentaire au propylène : le propane.

2. Procédé ex-propane

C'est la voie qui intéresse actuellement le plus les chercheurs pour proposer une manière alternative de synthétiser de l'acrylonitrile. En effet, l'utilisation de ce composé permet d'éviter les principaux problèmes décrits ci-dessus pour l'ammoxydation du propylène.

En premier lieu, le prix du propane est bien moindre que celui du propylène. Le prix de la matière première propane en mai 2010 était d'environ 400 € la tonne [10], ce qui représente rapport d'environ 2,5 entre le prix du propylène et celui du propane. Cette matière première est donc bien plus économique et intéressante que le propylène et permet d'envisager de réaliser la réaction à moindre frais. Les dernières estimations du coût d'une unité d'ammoxydation du propane prévoient une légère augmentation de l'investissement initial par rapport à une usine consommant du propylène mais également une chute de près de 20% du coût d'exploitation de l'usine par la suite, en grande partie grâce au prix plus avantageux du propane [9].

En outre, la disponibilité du propane est bien plus grande que celle du propylène. Cette matière première est présente jusqu'à 2 Vol.% dans le gaz naturel (propylène < 0,001 Vol.%). Cette molécule est bien plus facilement récupérable que le propylène, mais aujourd'hui très peu valorisée hormis en tant que combustible.

La réaction d'ammoxydation du propane est globalement similaire à celle d'ammoxydation du propylène (**Schéma 4**).

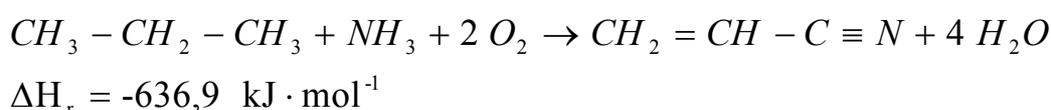


Schéma 4 : Réaction d'ammoxydation du propane.

Du point de vue des sous-produits de réaction, on retrouve en grande partie les mêmes molécules que lors de l'utilisation de propylène. La plus grosse différence concerne surtout leurs sélectivités respectives. On observe en effet des sélectivités moins élevées en partant du propane pour tous les sous-produits, hors oxydes de carbone. De plus, la production de ces derniers augmente avec la hausse de la température de réaction. Or, cette dernière est plus haute dans le cas du propane qui est plus difficilement activable que le propène. On forme donc toujours des sous-produits valorisables mais dangereux comme l'HCN ou l'acétonitrile mais avec une plus faible sélectivité (environ 5%).

En conséquence, l'ammoxydation du propane est toujours en phase de développement pour en améliorer le rendement. Le meilleur résultat est actuellement d'un peu moins de 59% [12] et a été obtenu par une entreprise japonaise, Asahi Chemical. Asahi Chemical a déjà testé la reconversion d'une usine de 70000 t/an en remplaçant le propène par le propane [13]. Une usine de 200000 t/an uniquement basée sur le propane est actuellement en fonctionnement.

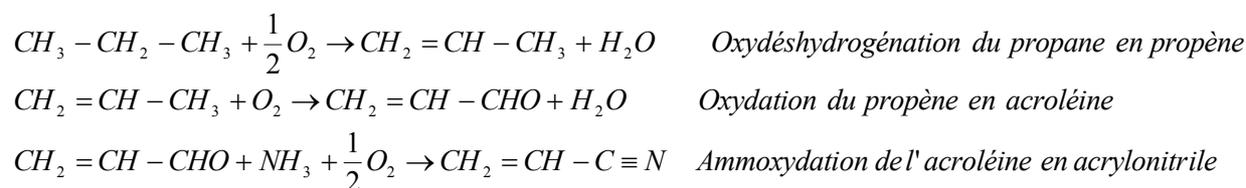


Schéma 5 : Séquence d'étapes de la réaction d'ammoxydation du propane.

Le schéma réactionnel de du **Schéma 5** est privilégié pour la réaction d'ammoxydation du propane et présente deux intermédiaires, le propène et l'acroléine.

Les conditions de réaction optimales ne sont pas aussi bien connues que dans le cas du propylène qui est étudié depuis environ 50 ans. Les performances sont bonnes, mais pas autant que pour la réaction industrielle actuelle, même si l'effort de recherche a connu un essor considérable il y a environ 15 ans.

Les catalyseurs utilisés pour cette réaction ont été initialement directement copiés sur ceux utilisés pour la réaction du propène, soit des BiMoO_x avec, optionnellement, d'autres oxydes en mélange. Actuellement, on trouve une abondante littérature concernant les mélanges d'oxyde à base de VSb_yO_x ou FeSb_yO_x + dopant (Cu, Nb, Te...), très souvent en absence de support. [14], [15], [16]

Un obstacle de taille bloque cependant la démocratisation de cette voie de conversion : Une conversion encore peu satisfaisante En effet, la molécule de propane est bien moins réactive que la molécule de propène et les conversions obtenues sont comparativement bien moindres, très souvent en dessous de 50%. Ceci impose de sur-dimensionner les installations et d'y adjoindre une étape de séparation suffisamment efficace pour pouvoir récupérer et recycler le propane

n'ayant pas réagi. Une autre solution consiste à augmenter la température de travail afin d'augmenter la réactivité du propane, mais au détriment de la sélectivité avec une production accrue d'oxydes de carbone.

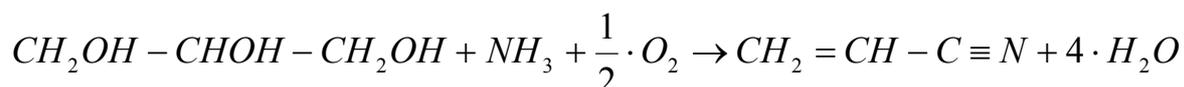
Le meilleur résultat actuel, évoqué plus haut, rapporte une conversion du propane de 93% pour une sélectivité en acrylonitrile de 63%, le tout à 420 °C sur un catalyseur $\text{Mo}_1\text{V}_{0.33}\text{Nb}_{0.11}\text{Te}_{0.22}\text{O}_x$ [12], ce qui donne un rendement de 59% à comparer avec le rendement moyen de 75% pour le propène.

Ces problèmes incitent à explorer de nouvelles possibilités, et d'envisager de nouvelles molécules permettant de synthétiser à moindre coût l'acrylonitrile. L'essor du secteur du biocarburant permet d'envisager l'utilisation à grande échelle d'une nouvelle molécule mentionnée plus haut, le glycérol.

3. Amoxydation du glycérol

L'idée initiale des travaux présentés dans ce manuscrit est d'essayer d'obtenir de l'acrylonitrile « vert » et durable partir de glycérol, soit par voie directe, soit en passant par l'acroléine (ou d'autres molécules) comme intermédiaire. Le premier groupe à avoir publié sur la réaction d'amoxydation du glycérol a été Arkema en 2008 [17]. Cette piste de recherche n'est donc explorée que depuis très récemment.

La réaction cible est, bien entendu, une amoxydation (Schéma 6). L'idée est de faire réagir le glycérol avec de l'ammoniac en présence d'oxygène pour former de l'acrylonitrile et de l'eau selon la réaction :



$$\Delta H_r = -154.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schéma 6 : Réaction d'amoxydation du glycérol.

A. Voie directe

Le but de cette étude est de trouver le moyen le plus simple possible pour produire de l'acrylonitrile à partir de glycérol. Ainsi, nous avons envisagé dans un premier temps d'effectuer la réaction en une seule étape. L'avantage d'une telle approche réside dans l'utilisation d'un seul réacteur avec un seul lit catalytique. Mentionnons ici que dans certains travaux portant, par exemple, sur la conversion du glycérol en acide acrylique [18], des lits doubles contenant deux catalyseurs différents sont utilisés tout en présentant le processus comme une réaction en voie directe. Dans le projet, ce cas spécifique sera considéré comme une réaction 'indirecte' (voir dans la suite).

a. Synthèse directe en phase gazeuse

Banares *et coll.* [19] ont travaillé sur la réaction directe de production d'acrylonitrile à partir de glycérol et argué que la réaction est possible avec un rendement acceptable. Les chercheurs se sont intéressés avant tout à des catalyseurs connus pour la conversion des divers produits en acrylonitrile, à savoir des catalyseurs à base d'oxydes mixtes, principalement de vanadium, d'antimoine et de niobium. Ces trois métaux, sous leur forme oxyde, sont en effet très étudiés dans le cadre de l'ammoxydation du propane en acrylonitrile [14], [20]. Le support utilisé pour tous les essais était de l'alumine et 5 systèmes catalytiques ont été testés : les oxydes de VO_x , SbO_x et NbO_x seuls, puis des oxydes mixtes $VSbO_x$ et $VSbNbO_x$.

Les résultats présentés dans le Tableau 1, montrent que la présence de vanadium dans le catalyseur est nécessaire pour l'activation du glycérol mais qu'il ne permet pas à lui seul la production d'acrylonitrile. Par contre, les oxydes de Sb et de Nb permettent la production d'acrylonitrile même si leur teneur est très faible. Le premier mélange d'oxydes envisagé ($VSbO_x$) permet la formation de la liaison CN nécessaire, tout en conservant une bonne conversion. Le rendement global de la réaction étant alors de 40% en acrylonitrile par rapport au glycérol. Le second mélange (ternaire cette fois) permet d'améliorer encore le système avec une sélectivité en acrylonitrile et une conversion du glycérol supérieures (rendement de 48%). Cependant, une désactivation du catalyseur est observée après seulement 2 h sous flux, attribuée à la formation de coke en surface ainsi qu'à la présence d'autres composés lourds. Ce coke provient supposément de la formation de phénols lors de la réaction de conversion du glycérol [21].

Le chemin réactionnel n'est pas encore clairement établi. Il est supposé que la réaction a pour intermédiaire l'acroléine (**Schéma 7**), étant donné que la production d'acroléine par déshydratation de glycérol est plutôt aisée. La phase active du catalyseur est supposée être la phase mixte $VSbO_4$.

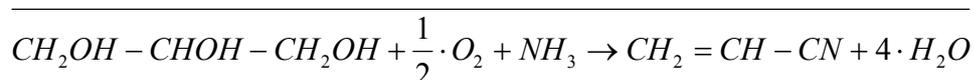
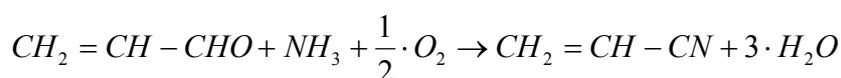
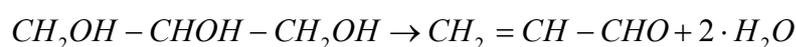


Schéma 7 : Chemin réactionnel de synthèse d'acrylonitrile à partir de glycérol faisant intervenir la formation intermédiaire d'acroléine.

Tableau 1 : Résultats de la conversion du glycérol en acrylonitrile en phase gazeuse [19] Conditions : $T_{réaction} = 400^{\circ}\text{C}$; $m_{cata} = 50 \text{ mg}$; Ratio gaz He/O₂/NH₃ = 0,66/0,25/0,09 ; Débit_{glycérol} = 30 mL.h⁻¹.

Catalyseur	Conversion (en %)	Sélectivité (en %)											
	Glycérol	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	1,2- propanediol	Acétonitrile	Propanal	Acroléine	Acrylonitrile
SbO _x /Al ₂ O ₃	10,4	0,5	7,7	< 0,1	-	-	-	-	28,1	19,2	14,4	28,9	1,2
NbO _x /Al ₂ O ₃	16,2	0,2	6,8	< 0,1	-	-	-	-	28,8	1,5	34,7	26,7	1,3
VO _x /Al ₂ O ₃	87,2	0,6	7,7	0,1	1,5	1,2	0,1	0,1	27,1	1,1	53,5	3,9	-
VSbO _x /Al ₂ O ₃	71,6	0,7	2,9	0,5	-	-	-	-	5,7	1,0	4,3	28,9	56
VSbNbO _x /Al ₂ O ₃	82,6	1,1	4,4	0,2	-	-	-	-	6,9	0,8	2,1	26,2	58,3

b. Synthèse directe en phase liquide

Banares *et coll.* ont travaillé plus tard sur un autre moyen d'effectuer cette réaction [22]. Les chercheurs n'ont pas cherché à changer le catalyseur comme cela est le plus souvent envisagé, mais ont modifié la manière d'activer le glycérol en remplaçant l'activation thermique en phase gaz par une activation en phase liquide assistée par micro-ondes.

Dans ce cas, les conditions opératoires sont plutôt douces. La température est d'environ 100°C au cœur du réacteur. Cinq catalyseurs ont été testés dans le cadre de cette étude : $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, du $\text{SbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec Sb_2O_3 comme précurseur, du $\text{SbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec des complexes de Sb-tartrate comme précurseurs, du $\text{VSbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec Sb_2O_3 comme précurseur, et du $\text{VSbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec des complexes de Sb-tartrate comme précurseurs. Les résultats sans micro-ondes à 100°C sont très peu probants avec une conversion proche de 0, cette température étant évidemment trop faible pour activer le glycérol.

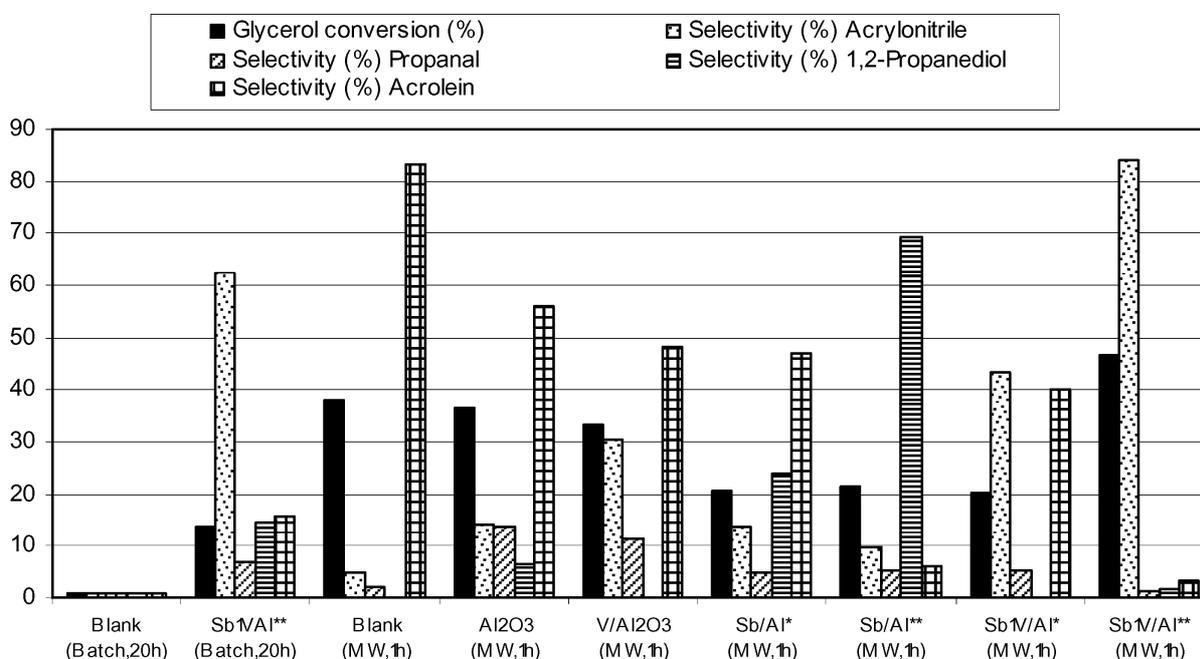


Figure 5 : Résultats de la réaction de conversion du glycérol en acrylonitrile en phase liquide. [22]

Les micro-ondes permettent une augmentation de la conversion et de la sélectivité, au moins pour ceux reportés sur la **Figure 5**. Leur action est donc réelle pour ces deux aspects. Ils permettent en plus de réduire considérablement le temps de réaction car l'on passe de résultats médiocres après 20 h de réaction à 100°C (conversion : 14%, sélectivité ACN : 62%) à des résultats corrects après 1 h de réaction sous un rayonnement continu de micro-ondes (conversion : 48%, sélectivité ACN : 84%).

Si l'on s'attarde de plus près sur le comportement des différents catalyseurs sous irradiation micro-ondes, plusieurs points peuvent être remarqués. En premier lieu,

l'oxyde d'antimoine ne montre aucune activité, quelle que soit la nature du précurseur. Il dégrade même les performances du support seul, surtout au niveau de la conversion (conversion sur antimoine : 22%, conversion sur le support : 38%). Par contre, le vanadium a un effet favorable sur la sélectivité en acrylonitrile (31% contre 5% pour le blanc) en abaissant très peu la conversion du glycérol (33% contre 38% pour le blanc). La plus grande partie du glycérol se transforme en acroléine et acrylonitrile sauf pour le cas de l'antimoine seul ajouté sous forme de tartrate qui produit principalement du 1,2-propanediol (sélectivité : 69%). Les mélanges d'oxydes permettent de fortement améliorer la sélectivité en acrylonitrile, au détriment de la conversion pour le VSbO_x /Al₂O₃ avec Sb₂O₃ comme précurseur (sélectivité ACN : 43% contre 5% pour le blanc, conversion : 21% contre 38% pour le blanc). Le VSbO_x /Al₂O₃ avec le tartrate d'antimoine comme précurseur augmente faiblement la conversion par rapport au blanc (48% contre 38% pour le blanc) mais améliore bien plus la sélectivité (83% contre 5%). Les deux tests, que ce soit par activation classique ou avec micro-ondes montrent que le catalyseur VSbO_x /Al₂O₃ avec des complexes de Sb-tartrate comme précurseur est le plus efficace.

L'effet du niobium dans le cadre de l'activation avec micro-ondes est plus discutable. Les résultats (**Tableau 2**), publiés par la même équipe [23], montrent un effet négatif de la présence de niobium comme dopant de la phase active. Il tend surtout à conduire à la production de 1,2-propanediol plutôt que d'acrylonitrile (sélectivité propanediol : 49% contre 2% sans niobium, sélectivité ACN : 15% contre 84%). Il est suggéré dans la publication que les micro-ondes tendraient à faire réagir l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de niobium pour former un autre oxyde mixte, le SbNbO_x, lequel s'avère inerte en ammoxydation.

Tableau 2 : Conversion et rendement en acrylonitrile lors de la réaction d'ammoxydation du glycérol avec et sans niobium comme dopant de la phase active, en phase liquide sous activation micro-ondes. [23]

Catalyseur	Conversion (en %)	Rendement (en %)	Sélectivité (en %)			
	Glycérol	Acrylonitrile	Acroléine	Acrylonitrile	Propanal	1,2-propanediol
Blanc	38,2	1,8	83,3	4,7	1,9	-
Al ₂ O ₃	36,4	5,1	56,0	14	13,0	6,3
NbO _x /Al ₂ O ₃	30,3	1,9	61,1	6,2	15,8	6,9
VO _x /Al ₂ O ₃	33,3	10,1	48,1	30,5	11,0	-
SbO _x /Al ₂ O ₃	20,5	2,8	47,0	13,9	5,0	24,1
SbO _x /Al ₂ O ₃ *	21,6	2,1	6,0	9,7	5,1	69,4
SbVO _x /Al ₂ O ₃	20,1	8,7	40,3	43,4	5,3	-
SbVO _x /Al ₂ O ₃ *	46,8	39,2	3,3	83,8	1,3	1,6
Sb ₃ VO _x /Al ₂ O ₃	12,0	7,3	17,4	60,7	12,5	9,4
Sb ₃ VO _x /Al ₂ O ₃ *	48,8	18,8	45,1	38,6	5,4	5,9
SbVNbO _x /Al ₂ O ₃	21,4	4,1	44,7	19,3	6,4	19,5
SbVNbO _x /Al ₂ O ₃ *	56,0	8,3	20,2	14,8	1,8	49,2
Sb ₃ VNbO _x /Al ₂ O ₃	51,1	2,4	72,7	4,7	1,6	7,2
Sb ₃ VNbO _x /Al ₂ O ₃ *	14,5	1,2	13,9	8,2	5,9	62,5

c. .Comparaison voie directe en phase gaz et en phase liquide

S'il est assez difficile de comparer directement ces deux choix technologiques, cela permet de choisir celui qui sera le plus adapté à l'objectif de nos travaux de recherche.

Le gros avantage de la réaction en phase liquide est de limiter l'apport énergétique pour atteindre la température de réaction, de limiter les risques d'oxydations non contrôlées, et, enfin, de limiter les risques de formation de points chauds. Cependant, la phase liquide présente de nombreux inconvénients. Le premier consistant en la nécessité de travailler sous micro-ondes afin d'activer le glycérol. Cette technologie est chère industriellement et peu pratique à grande échelle. Le second inconvénient concerne les résultats eux-mêmes qui sont moins probants que dans le cas de la phase gaz. Les avantages sont ainsi plutôt faibles par rapport aux inconvénients.

La réaction en phase gaz semble donc la plus appropriée pour permettre cette réaction dans de bonnes conditions, surtout si une transposition industrielle est envisagée.

B. Voie indirecte

Comme l'indique le **Schéma 5**, les réactions d'ammoxydation, tant pour le propane que pour le propylène, tendent à passer par l'acroléine comme intermédiaire réactionnel. Il est alors intéressant d'étudier la possibilité de la réaction par voie indirecte et de comparer les résultats avec ceux de la voie directe.

Premièrement, nous avons examiné la littérature quant aux molécules pouvant se former lors de la première étape de cette voie indirecte. Pour ce faire, trois publications décrivant la voie directe par Banares *et coll.* ont été étudiées ainsi que, bien entendu, la littérature portant sur la déshydratation du glycérol (**Figure 6**) [24]. Si l'on considère que toutes les molécules en C3 sont potentiellement des intermédiaires de réaction pouvant conduire à l'acrylonitrile, on obtient la liste suivante de molécules candidates, que l'on pourrait, le cas échéant, essayer de former dans une première étape de conversion du glycérol pour ensuite les convertir en acrylonitrile dans une seconde étape :

- l'acroléine, bien entendu ;
- Le propionaldéhyde ;
- Le 1,2-propanediol ;
- L'hydroxyacétone ;
- L'acétone ;
- L'alcool allylique ;

- L'acide acrylique ;
- Le 1- ou le 2-propanol ;
- Le propène ;
- Le propane.

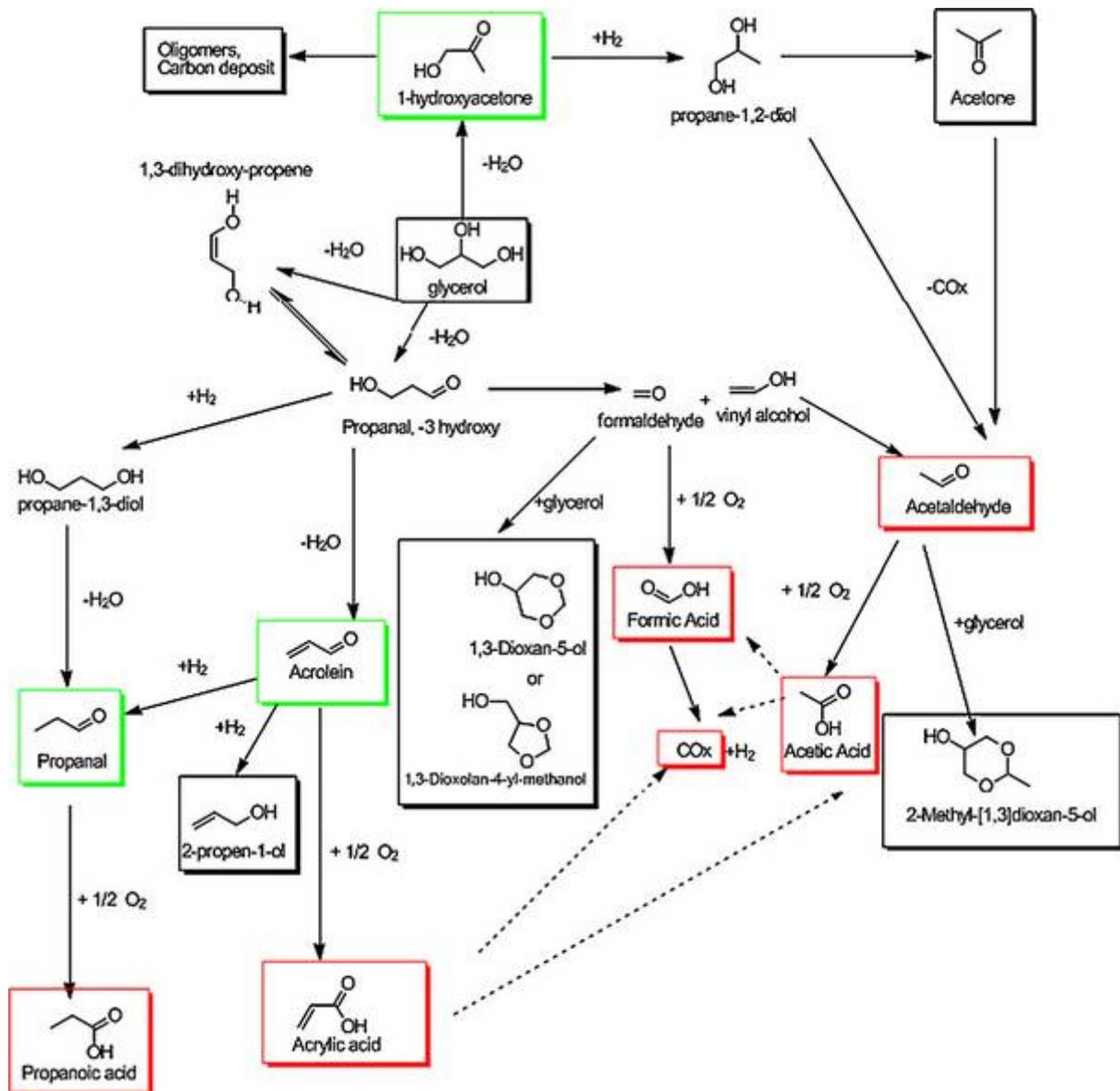


Figure 6 : Schéma réactionnel de la déshydratation du glycérol en acroléine. [24]

Cette liste servira de base pour éventuellement trouver un lien en termes de réactivité du glycérol vers l'acrylonitrile autre que l'acroléine qui est évident de prime abord. Cependant, notons qu'une structure chimique proche de celle de la molécule cible n'est pas nécessairement gage que la molécule considérée est un intermédiaire, ce qui devra être vérifié, le cas échéant, par l'expérience.

Nous avons, en première approche, cherché, notamment à l'aide de la littérature, si des réactions avaient déjà été considérées à partir de la liste de molécules énoncée plus haut, pour donner de l'acrylonitrile.

Tout d'abord, certaines molécules ont pu être éliminées :

- Dans le cas du propionaldéhyde, aucune des deux étapes n'est envisageable (1 : glycérol-propionaldéhyde, 2 : propionaldéhyde-acrylonitrile). Nous n'avons identifié aucune publication concernant l'une ou l'autre des réactions ;

- Concernant le propanediol, nous n'avons pas trouvé de document permettant d'identifier une quelconque réactivité en lien avec la réaction d'ammoxydation en acrylonitrile ;

- Quant à l'hydroxyacétone, la situation n'est pas bien différente. Si la première étape de conversion (du glycérol vers l'hydroxyacétone) est connue [25] (Catalyseur : Na/CeO₂, conversion : 40%, sélectivité : 60%), la seconde (vers l'acrylonitrile à partir de l'hydroxyacétone) n'est à notre connaissance pas évoquée dans la littérature ;

- Pour l'acétone, le groupement C=O semble très mal positionné dans la molécule. Ce n'est ainsi pas étonnant qu'aucune publication ne mentionne de lien entre le glycérol et l'acétone et entre l'acétone et l'acrylonitrile ;

- Enfin, concernant l'acide acrylique, quelques freins n'incitent pas à s'intéresser à cette réaction. Si Delaplanque *et coll.* ont publié des résultats sur la première étape (glycérol vers acide acrylique) [24], ils ont aussi montré que la réaction n'était pas aisée, avec un fort risque de suroxydation (catalyseur : MoVTenbO_x, conversion 100%, sélectivité_{Acide acrylique} : 28%, sélectivité C_{<3} : 71%). En dernier lieu, on ne trouve pas de références dans la littérature mentionnant la synthèse d'acrylonitrile à partir d'acide acrylique, même si cette réaction semble *a priori* parfaitement réalisable ;

- Concernant le 2-propanol, le cas est le même que pour le propionaldéhyde. Aucune publication n'a été trouvée permettant de le synthétiser à partir de glycérol, ni de l'ammoxyder en acrylonitrile.

Il nous reste alors comme intermédiaires envisageables :

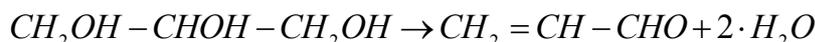
- l'acroléine ;
- L'alcool allylique ;
- Le 1-propanol ;
- Le propène ;
- Le propane.

a. Cas de l'acroléine comme intermédiaire

C'est l'intermédiaire incontournable de presque toutes les réactions de conversion du glycérol, obtenu par déshydratation du glycérol. Il fait partie des sous-produits de nombreuses réactions faisant intervenir le glycérol. Il est donc tout naturel de penser qu'en deux étapes, la production d'acrylonitrile est possible en passant par l'acroléine.

i. Glycérol → Acroléine

Cette première réaction est la déshydratation du glycérol en acroléine (**Schéma 8**).



$$\Delta H_r = 29.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schéma 8 : Réaction de déshydratation du glycérol en acroléine.

Cette réaction se déroule soit en phase liquide soit en phase gaz sur des catalyseurs acides. Dans le cas d'une application en phase gaz, les principaux catalyseurs reportés dans la littérature sont des zéolites, des oxydes de métaux (WO_3 , Al_2O_3 , etc.) ou des acides minéraux supportés (H_3PO_4 sur SiO_2). La température est généralement de l'ordre de 250 à 300°C à pression atmosphérique [26], [27]. On trouve plus de 120 articles et brevets concernant la déshydratation catalytique du glycérol en phase gaz. On peut résumer l'état de l'art comme suit : les zéolites sont des catalyseurs hautement productifs (rendement > 85%), simples à synthétiser et possédant la possibilité d'ajuster l'acidité de surface *via* le ratio alumine/silice. De plus, selon la structure choisie, la porosité des solides peut être modulée entre micropores et mésopores. Comparées aux autres catalyseurs hétérogènes, les zéolites nécessitent généralement une température de réaction plus élevée (300-330°C).

Les oxydes de métaux, quant à eux, sont, pour la plupart, des catalyseurs développant une acidité de Lewis. Ceci impacte les performances catalytiques selon deux points : la mise en régime de ces catalyseurs est plus longue (quelques heures) et la sélectivité en acroléine est légèrement plus faible (< 80%), en favorisant la sélectivité en acétol. Selon les métaux utilisés, l'acidité peut être variée *via* la température de calcination (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , etc.).

Les acides minéraux supportés sont eux généralement obtenus par imprégnation de la phase active sur un support du type silice, alumine, etc. La possibilité de choisir la phase active et le support individuellement permet d'ajuster l'acidité ainsi que la porosité dans une large gamme. Beaucoup d'études utilisent des hétéropolyacides comme phase active, ce qui permet, de plus, d'ajuster l'acidité *via* la composition de ces derniers [27]. Le plus grand désavantage de ce type de catalyseurs réside

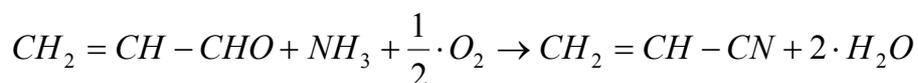
notamment dans la possible décomposition thermique de la phase active dans les conditions de réaction.

A ce jour, le meilleur résultat reporté dans la littérature utilise un hétéropolyacide de formule $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ comme catalyseur. On obtient dans ce cas, une conversion de 100% et une sélectivité de 98%. Le rendement est donc de 98%, mais le catalyseur n'est pas stable et le rendement baisse très rapidement. La température de la réaction est de 275°C [26].

Certaines caractéristiques sont communes à presque tous les catalyseurs de déshydratation du glycérol en acroléine. La première est que la réaction est toujours effectuée avec une grande quantité d'eau dans l'alimentation. La seconde est que la température de réaction est pratiquement toujours comprise entre 270 et 330°C. Enfin, une dernière caractéristique fâcheuse commune existe. Tous les catalyseurs de déshydratation du glycérol en acroléine montrent une tendance plus ou moins marquée à se désactiver, dans la majorité des cas très rapidement (perte sensible des performances catalytiques souvent observée au bout de quelques heures de réaction). Cette désactivation est due à formation de cokes à la surface des catalyseurs.

ii. Acroléine → Acrylonitrile

Cette réaction est la suivante (**Schéma 9**) :



$$\Delta H_r = -184.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schéma 9 : Réaction d'ammoxydation de l'acroléine en acrylonitrile.

Elle est souvent effectuée à une température significativement plus élevée que celle de déshydratation du glycérol en acroléine (de l'ordre de 350 à 500°C). Les catalyseurs les plus utilisés sont des catalyseurs oxydes mixtes, possédant aussi des sites acides capables d'activer l'ammoniac.

Les meilleurs résultats publiés sont basés sur un catalyseur à base de fer, d'arsenic et de cobalt décrit par Eygen *et coll.* [28]. Il est utilisé à 350°C et à pression atmosphérique en phase gaz. Le flux gazeux est exempt d'eau et ne contient que de l'ammoniac, de l'air et de l'acroléine. La conversion de l'acroléine est de 100% et la sélectivité en acrylonitrile est de 94%, avec seulement 5% de sélectivité en acide cyanhydrique. Cependant, notons que l'utilisation d'arsenic est largement déraisonnable si l'on veut industrialiser le procédé correspondant.

A la vue des conditions de la première étape d'obtention d'acroléine en présence d'eau que nous souhaiterions coupler en série avec une deuxième étape de conversion vers l'acrylonitrile, il convient d'examiner *a minima* le cas de cette

dernière réaction en présence d'eau qui a été étudié par Eygen *et coll.* [28]. La réaction est effectuée à 400°C à pression atmosphérique sur un catalyseur à base d'arsenic et de fer. La conversion reste de 100% mais avec une sélectivité moindre (87%) au profit de la sélectivité en HCN (7%). Cette différence provient du fait que l'acrylonitrile manquant par rapport au test sans eau est converti à la place en oxyde de carbone, (CO et CO₂), ce qui ne se produit pas en absence d'eau.

Quoi qu'il en soit, la présence d'eau dans le test susmentionné est une condition qui rapproche cette réaction de celle qui serait effectuée en mode tandem tel qu'envisagé dans les présents travaux. Si l'on considère maintenant par un calcul simple que l'on peut combiner en série deux réacteurs de manière à bénéficier des meilleurs résultats de la littérature pour chaque étape prise séparément, on trouve une conversion de glycérol de 100% pour une sélectivité en acrylonitrile de 74% en utilisant les résultats de Ulgen *et coll.* [2] (sélectivité de 85% en acroléine) et le résultat de Eygen *et coll.* [28] utilisant de l'eau dans le flux (sélectivité de 87% en acrylonitrile), ce qui donne un rendement global de 74%. Ce calcul suppose que les sous-produits de la première étape n'interfèrent pas sur la réactivité de l'acroléine et que l'acroléine réagisse comme l'ammoxydation de l'acroléine seule.

Cependant, comme déjà évoqué, cette performance serait obtenue avec un catalyseur qui contient de l'arsenic, et nous allons donc examiner le cas de catalyseurs contenant des éléments à juste titre moins controversables.

Le meilleur résultat est obtenu à 400°C et pression atmosphérique avec un catalyseur de molybdène sur silice décrit par Bellringer *et coll.* [29]. Le flux d'entrée est un mélange d'acroléine, d'ammoniac, d'air et d'azote inerte. Avec ce catalyseur, une conversion en acroléine de 97% et une sélectivité en acrylonitrile de 84,5% sont obtenus, ce qui donne un rendement global en acrylonitrile de 82%. Par contre, l'ajout d'eau à une influence très néfaste car elle limite à 12% le rendement maximum observé pour la réaction. Certains catalyseurs permettent d'obtenir un meilleur rendement en acrylonitrile en présence d'eau, comme publié par Rafikov [30], qui a travaillé avec un catalyseur SnVO_x donnant 45% de rendement en acrylonitrile (pression atmosphérique, température : 400°C).

Bien qu'une grande partie des travaux cités ci-dessus datent des années 60-70, l'équipe d'accueil de cette thèse a récemment recommencé à explorer cette thématique en lien avec les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit. Nous avons ainsi publié, dans le cadre du contrat EuroBioRef, sur l'ammoxydation du glycérol en acrylonitrile en passant par l'acroléine [31]. La réaction d'ammoxydation s'effectue avec une majorité d'eau dans le flux réactionnel (> 50%). Le catalyseur utilisé est un FeSb_{0,6}O_x [31] dont la phase active supposée est la phase mixte FeSbO₄. Le meilleur résultat obtenu est de 81% de conversion du glycérol pour une sélectivité en acroléine de 44%. Sur ce catalyseur, l'eau possède un léger impact positif, Le rendement diminue de 36% en présence d'eau à 20% en absence d'eau). Ces

travaux effectués en commun avec la RWTH ont ensuite été repris comme base à l'étude spécifique présentée dans ce manuscrit.

b. Cas de l'alcool allylique comme intermédiaire

Cette molécule présente une similarité évidente avec l'acroléine, les deux molécules étant de la même famille, l'une l'alcool et l'autre l'aldéhyde. L'alcool allylique est obtenu en quantités non négligeables lors de l'activation thermique du glycérol. Il nous est ainsi apparu opportun d'étudier la probabilité que cette molécule joue un rôle en tant qu'intermédiaire de réaction. C'est ainsi que dans la suite, nous nous intéressons à cette molécule qui s'avèrera centrale dans le déroulement de notre étude :

i. Glycérol → Alcool allylique

La réaction impliquée se décline potentiellement de deux façons (**Schéma 10**) :

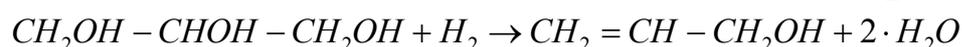
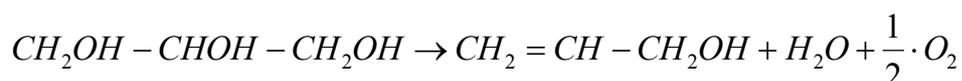


Schéma 10 : Réactions possibles pour décrire la conversion du glycérol en alcool allylique.

Peu de travaux rapportent la conversion directe du glycérol en alcool allylique, tout d'abord en phase gaz :

Höelderich *et coll.* [32] reportent l'utilisation de catalyseur à base de tungstène et de molybdène supporté sur du dioxyde de titane. Ce catalyseur permet d'obtenir pour une conversion de 75 % une sélectivité de 31%. Les conditions pour ce test sont : température de réaction de 280°C, pression atmosphérique.

Liu *et coll.* [33] rapportent que l'utilisation d'oxyde de fer incluant du phosphore permet d'obtenir des rendements de l'ordre de 25% à partir de glycérol. Les auteurs expliquent que la partie délicate concerne l'hydrogénation sélective de l'acroléine en alcool allylique sur le catalyseur. Ils supposent que l'hydrogénation se produit grâce à une réaction entre l'acroléine et le glycérol. Ce dernier céderait deux atomes d'hydrogène d'une fonction alcool. Si cela se confirme, si l'on n'ajoute pas d'hydrogène dans le flux, le rendement global de la réaction ne pourra jamais dépasser les 50%, vu qu'il faut dans ce cas deux molécules d'hydrogène pour produire une molécule d'alcool allylique.

En plus des procédés en phase gaz, deux tentatives en phase liquide sont reportées dans la littérature :

La première [34] consiste en une réaction en réacteur fermé entre du glycérol et de l'acide formique. La réaction se déroule à 250°C avec un flux d'inerte bullant au travers de la solution dans le bouilleur d'une colonne à distiller. Le glycérol forme

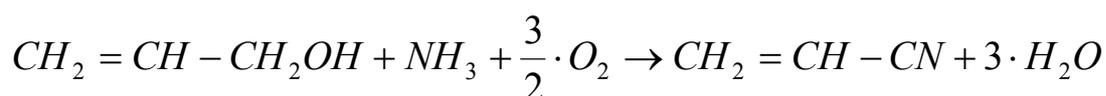
avec l'acide formique du glycérolmonoformate qui donne spontanément de l'alcool allylique, de l'eau, et du CO₂. Les auteurs ont obtenu un rendement maximal de 80% en alcool allylique par rapport au glycérol. Il est nécessaire de faire buller de l'azote car il semble que le produit lui-même est inhibiteur de la réaction. Le flux de gaz permet de l'entraîner pour que la réaction puisse continuer à se dérouler sans problème.

La seconde [35] est une réaction à partir de glycérol brut. Là aussi, la réaction est conduite en réacteur fermé. Il s'agit de dégrader le glycérol sous haute pression d'eau à haute température. La réaction se déroule sous 30 MPa à environ 400°C. La sélectivité étant au bout de 30 minutes de 96% en alcool allylique pour une conversion d'environ 50%.

Cette réaction est donc possible même si le rendement reste faible pour les réactions compatibles avec la voie directe.

ii. Alcool allylique → Acrylonitrile

La réaction concernée est la suivante (**Schéma 11**) :



$$\Delta H_r = -366.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schéma 11 : Réaction d'ammoxydation de l'alcool allylique en acrylonitrile

Cette réaction n'a pas été beaucoup étudiée à l'heure actuelle.

Bellringer *et coll.* [29] reportent, en même temps que l'ammoxydation de l'acroléine, un exemple d'ammoxydation d'alcool allylique, dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'acroléine. Les catalyseurs testés sont des catalyseurs à base de nanoparticules de fer dopées au phosphore. Les tests sur ces réactifs ont été réalisés sans eau. Le meilleur résultat obtenu est de 80% de rendement en acrylonitrile, avec un catalyseur à base de molybdène travaillant à une température de réaction de 420°C.

Burrington *et coll.* [36] ont aussi publié quelques résultats sur ce sujet, même si leur objectif premier était d'étudier l'ammoxydation du propylène, principalement en utilisant la famille de catalyseurs BiMo. Les tests sur l'alcool allylique étaient principalement réalisés pour essayer de comprendre comment fonctionnait le catalyseur avec les intermédiaires allyliques dans la réaction avec le propylène. Là encore, la réaction se déroulait sans eau. Le principal résultat obtenu est un rendement de 70 % en acrylonitrile à partir d'alcool allylique.

Les résultats ainsi obtenus sont assez disparates. La compatibilité entre les résultats n'est pas très grande. La présence d'eau pour l'étape alcool allylique-acrylonitrile n'a pas encore été étudiée dans la littérature.

c. Cas du 1-propanol comme intermédiaire

Le propanol est une molécule obtenue par double hydrogénation du glycérol, pour lui retirer deux groupements OH.

i. Glycérol → 1-Propanol

Cette réaction est la même que celle permettant d'obtenir des propanediols mais elle fait appel à une double hydrogénation (**Schéma 12**).

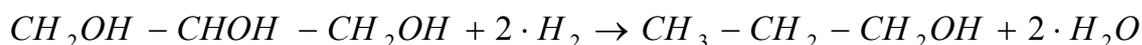


Schéma 12 : Réaction de conversion du glycérol en 1-propanol.

Dans le cas de la réaction directe, le meilleur résultat est obtenu par Zhang [37] sur un catalyseur au cuivre (10% massique) et au chrome (12% massique) supporté sur silice. La réaction est effectuée à 220°C avec une pression de 3 bars d'hydrogène en phase gazeuse. La conversion en glycérol est de 96% avec une sélectivité en 1-propanol de 88%, ce qui donne *in fine* un rendement de 84%.

Rabello *et coll.* [38] reportent un assez bon rendement. Dans ce cas, le catalyseur est un palladium-platine sur alumine. La réaction est réalisée en phase liquide à une température de 240°C à une pression d'environ 35 bars d'hydrogène. Les résultats sont alors une conversion en glycérol de 89% avec une sélectivité en 1-propanol de 79%.

Ces deux exemples montrent qu'il est possible d'obtenir un bon rendement en propanol. La réaction se produit en phase gazeuse aux environs de 250°C et sous une pression de 1 à 10 bars. La réaction en phase liquide risque d'être plus difficile à mettre en œuvre étant donné la pression nécessaire.

ii. 1-Propanol → Acrylonitrile

Il s'agit ici de transformer le propanol en acrylonitrile (**Schéma 13**). Cette fois, l'intermédiaire est en réalité le propène (obtenu par déshydratation du 1-propanol).

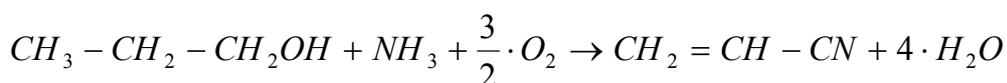


Schéma 13 : Réaction d'ammoxydation du 1-propanol en acrylonitrile.

Cette réaction n'est pas décrite en voie directe avec un seul lit catalytique dans un seul réacteur. Seule une réaction dans un unique réacteur mais contenant deux lits successifs est décrite par Stiles *et coll.* [39]. La première couche de catalyseur permet la déshydratation du propanol en propène, puis la seconde permet d'ammoxyder ce dernier en acrylonitrile. Cela revient, pour la seconde étape, à la réaction classique de production de l'acrylonitrile. Dans la meilleure configuration testée, le premier catalyseur est BPO₄ et le second est un mélange complexe d'oxyde de Ni, Co, Fe, Bi, P, Mo, and K sur de la silice. La température de la réaction est de 428°C et cette dernière est effectuée en absence d'eau en entrée. Le résultat final est un rendement en acrylonitrile de 58%. On peut noter que la réaction produit de petites quantités d'HCN et de grandes quantités d'acétonitrile (environ 25%).

Il est difficile de combiner les résultats des deux étapes. En effet, les résultats de l'étape propanol acrylonitrile sont obtenus avec un flux anhydre alors que l'étape glycérol-propanol implique la présence d'eau. Il sera donc difficile d'obtenir le rendement maximum. Si on le calcule grâce aux deux meilleurs résultats (glycérol-propanol : rendement 84%, propanol-acrylonitrile : 58%), on trouve un rendement de 49%.

d. Cas du propène comme intermédiaire

Le propène est le réactif principal dans la production d'acrylonitrile selon le procédé SOHIO. Cette réaction a été la voie royale pendant des années. Actuellement, le propène provient de la filière du raffinage et de la pétrochimie, donc d'une source non renouvelable. Cette voie permet de réutiliser toutes les connaissances accumulées depuis des années sur le procédé SOHIO.

i. Glycérol → Propène

Si dans le futur cette réaction devient compétitive, il serait possible qu'elle supplante bon nombre de réactions au sein de la filière chimie durable. En effet, elle permettrait alors d'obtenir l'une des briques de la pétrochimie à partir de bioressources, et surtout de conserver les mêmes procédés qu'actuellement pour obtenir l'ensemble des molécules chimiques. Il est bien évident que la quantité de glycérol disponible ne sera pas suffisante, au moins jusqu'à moyen terme. De plus cette réaction pourrait entrer en concurrence avec d'autre mode de synthèse de propène biosourcé (exemple éthanol → propène [40])

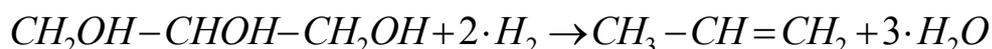


Schéma 14 : Réaction de conversion du glycérol en propène.

La recherche dans le domaine de la voie directe de production de propène à partir de glycérol ne fait l'objet que d'une seule référence relativement récente (2009) [41].

Avant cette dernière, la réaction était envisagée selon trois réacteurs qui seraient placés en série, le premier pour la déshydratation, le deuxième pour l'hydrogénation, et enfin, le troisième pour une dernière déshydratation (**Schéma 15**) [42].

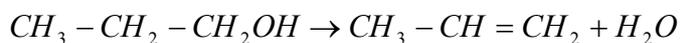
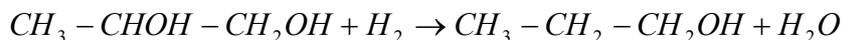
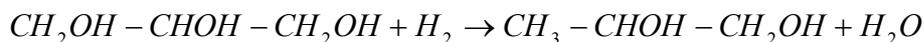


Schéma 15 : Réaction de conversion du glycérol en propène selon trois étapes.

Concernant la voie directe susmentionnée [41], elle s'effectue sur un catalyseur comprenant du fer et de l'oxyde de molybdène supportés sur un charbon actif, en phase gaz à 300°C en présence d'hydrogène. Une conversion de 100% avec une sélectivité de 90% en propène sont obtenus. Les coproduits de la réaction sont le méthane, l'éthane, et le propane.

Le propène est en soit une molécule très intéressante à produire mais cela ne semble pas une option très intéressante à partir de glycérol, à savoir le défonctionnaliser quasi-complètement pour le re-fonctionnaliser ensuite. Par ailleurs, on pourra se questionner sur le fait que ce brevet est orphelin depuis 2009.

ii. Propène → Acrylonitrile

Cette voie est la plus connue (**Schéma 3**) car la plus étudiée pour mieux comprendre le procédé SOHIO.

La littérature abondante sur le sujet nous oblige ici à faire des choix, et nous nous concentrons sur les résultats proposés dans le brevet de Brazdil *et coll.* [43], [42] en présence d'eau bien que la température soit un petit peu élevée (460°C). Le catalyseur est le solide CsBiCeWMoO_x supporté sur silice mis en oeuvre à une pression comprise entre 1 et 3 atm. De l'acide cyanhydrique est formé lors du processus (rendement en HCN de 3,1%). La conversion en propène est de 99,5% et la sélectivité en acrylonitrile est de 82%, ce qui donne un rendement d'un peu moins de 82%.

Par ailleurs, Takashita *et coll.* [44] ont breveté cette réaction sur un catalyseur composé d'une base fer et antimoine Fe₁Sb₆O_x supportée sur silice. Dans le cas de ce catalyseur, la phase active identifiée est la phase mixte FeSbO₄. Dans ce cas, la température est très légèrement inférieure (450°C). La sélectivité en acrylonitrile est de 79% pour une conversion du propène de 94%

Cette voie semble intéressante pour un industriel possédant déjà la technologie de production d'acrylonitrile à partir de propène car elle permet une grande flexibilité en étant capable de réaliser la production à partir de glycérol et de propène. L'étape glycérol vers propène semble néanmoins moins évidente et demande d'être réalisée en absence d'eau.

A la vue de ces résultats sur le propène, il semble peu utile de se plonger plus en avant sur le propane. En effet, la voie propène est déjà suffisamment difficile et ajouter une nouvelle étape dans les réacteurs semble déraisonnable. De plus, comme indiqué plus haut dans le manuscrit, les résultats avec le propane sont moins bons que ceux obtenus avec le propène. L'utilisation du propane en tant qu'intermédiaire dans l'ammoxydation indirecte du glycérol en acrylonitrile n'apparaît donc pas comme une option d'intérêt.

e. Conclusion

L'étude du procédé d'ammoxydation du glycérol par la voie indirecte ne laisse que 4 candidats possible pour la molécule intermédiaire, à savoir l'acroléine, l'alcool allylique, le 1-propanol, le propène, le cas du propanol étant atypique vu qu'en réalité, la réaction est dans ce cas en trois étapes, et revient à l'ammoxydation en passant par le propène. Le cas du propène peut aussi être en réalité écarté, le nombre conséquent de transformations nécessaires rendant la réaction risquée et peu raisonnable.

Concernant l'alcool allylique, l'idée est prometteuse mais encore exploratoire. En effet, la première étape de transformation du glycérol vers l'alcool allylique n'est pour le moment pas assez avancée. La deuxième étape, quant à elle, n'a pas été étudiée dans la littérature.

Le meilleur choix reste bien entendu l'acroléine, et c'est pour cela que notre étude s'est focalisée en priorité sur cette molécule. L'acroléine est relativement aisée à obtenir à partir de glycérol et la réaction impliquée est fortement documentée dans la littérature. Son seul défaut est la désactivation des catalyseurs par cokage. La seconde étape est elle aussi documentée dans la littérature, mais surtout en absence d'eau dans la charge, ainsi qu'en absence d'autres composés organiques tels qu'on peut les trouver si l'on fait directement réagir une charge issue de la déshydratation du glycérol.

III. Partie expérimentale

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'état de l'art sur le concept de réaction cascade étudié lors des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, avant d'en dégager les conclusions et enseignements principaux. Dans cette deuxième partie, les techniques expérimentales employées sont décrites. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse puis aux méthodes de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs ainsi mis en œuvre. Enfin, le bâti de test employé pour évaluer leurs performances sera décrit avant de détailler les méthodes de calcul.

1. Synthèses des catalyseurs

L'étude bibliographique nous a permis de dégager les tendances principales concernant les catalyseurs les plus intéressants pour notre étude. Le choix s'est ainsi porté sur les catalyseurs à base de Sb, V pour la synthèse en voie directe et de Sb, Fe pour la deuxième étape d'ammoxydation de la synthèse en voie indirecte, les catalyseurs pour la première étape étant déjà largement développés dans la littérature. Dans la suite, nous décrivons les protocoles de synthèse afférents.

A. Synthèse de VSbO_x

Dans un premier temps, les catalyseurs revendiqués par Guerrero-Perez *et coll.* [19], [22], [23] ont été préparés en reproduisant les protocoles décrits dans les publications de cette équipe Espagnole.

Toutes les synthèses identifiées font appel à une imprégnation de la phase active (oxydes mixtes vanadium antimoine) sur un support gamma alumine. Dans la publication principale, le type exact du support n'est pas clairement défini, mais d'autres publications de la même équipe font mention de Puralox (Sasol) [45]. Il a donc été supposé que pour les catalyseurs d'ammoxydation du glycérol, le support utilisé était le même [19], [22], [23].

Trois synthèses ont donc été réalisées pour reproduire les catalyseurs utilisés pour la voie directe. Ces trois synthèses diffèrent sur plusieurs points : le complexant, le précurseur d'antimoine et la préparation de la solution d'imprégnation.

Pour le calcul des quantités de précurseurs à ajouter à la solution, nous avons utilisé le même mode de calcul que celui proposé pour la synthèse de référence [23]. Dans cette publication, Guerrero-Perez *et coll.* ont choisi comme objectif d'obtenir une monocouche de vanadium à la surface du catalyseur. Cette monocouche est estimée à 9 atomes de vanadium par nanomètre carré de support. La quantité

d'antimoine est ensuite adaptée à cette valeur en maintenant un ratio de 1 entre les deux éléments.

a. Synthèse dans l'eau pure [19]

Pour cette synthèse dans de l'eau pure, 1,1 g d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 (Aldrich) sont partiellement dissous dans 100 mL d'eau. La solution est ensuite chauffée sous agitation jusqu'à 80°C jusqu'à dissolution complète. Il faut ensuite ajouter 0,9 g de métavanadate d'ammonium (Aldrich). La solution ainsi obtenue est laissée à 80°C pendant 80 minutes. Ensuite, 3 g d'alumine Puralox sont ajoutés. Une fois la solution résultante bien homogène, cette dernière est placée dans un évaporateur rotatif pendant 90 minutes à 80°C sous 0,3 bar. Le solide obtenu est ensuite séché dans une étuve à 115°C pendant 24 h. Le catalyseur est finalement calciné sous air statique à 400°C pendant 4 h avec une rampe de 5°C/min. Le catalyseur ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre fine d'une couleur tirant sur le marron.

b. Synthèse avec l'acide oxalique [19]

Cette synthèse utilise un complexant permettant une meilleure dissolution du précurseur d'antimoine et permet ainsi d'atteindre une meilleure homogénéité du catalyseur final.

Pour cette synthèse, 1,2 g d'acide oxalique (Aldrich) sont dissous dans 100 mL d'eau (0,5 M). 1,1 g d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont ensuite ajoutés à la solution qui est alors chauffée à 80°C jusqu'à complète dissolution. Une fois cette étape effectuée, 0,9 g de métavanadate d'ammonium sont ajoutés. La solution est laissée en maturation à 80°C pendant 80 minutes. Ensuite, 3 g d'alumine Puralox sont ajoutés. Une fois la solution résultante bien homogène, celle-ci est placée dans un évaporateur rotatif pendant 90 minutes à 80°C sous 0,3 bar. Le solide résultant est ensuite séché à 115°C pendant 24 heures. Le catalyseur est finalement calciné sous air à 400°C pendant 4 heures avec une rampe de 5°C/min. Après calcination, le catalyseur sera récupéré sous la forme d'une poudre noire.

c. Synthèse dans l'acide tartrique [22]

La troisième synthèse est décrite par Calvino-Casilda *et coll.* [22]. Il s'agit de la synthèse d'oxyde mixte $VSbO_x$ donnant les meilleurs résultats pour l'ammoxydation du glycérol. Elle est aussi, selon leurs auteurs, la synthèse donnant la plus grande quantité de phase mixte $VSbO_4$.

Pour cette synthèse, 4,5 g d'acide tartrique (Aldrich), représentant une concentration finale de 0,3 molaire, sont dissous dans 100 mL d'eau. A cette solution sont ajoutés 2,3 g d'acétate d'antimoine (Aldrich). La solution est alors agitée

pendant 30 minutes jusqu'à dissolution complète. Une fois cette étape effectuée, le précurseur de vanadium (NH_4VO_3) est ajouté. La solution est alors laissée à maturation à température ambiante pendant 80 minutes, à la suite de quoi 3 g d'alumine sont ajoutés. Une fois la solution résultante bien homogène, celle-ci est évaporée dans un évaporateur rotatif pendant 90 minutes à 80°C sous 0,3 atm. Le solide résultant est ensuite séché à 115°C pendant 24 heures. Le catalyseur est ensuite calciné sous air à 400°C pendant 4 heures avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le solide est récupéré sous la forme d'une poudre noire et fine.

B. Synthèses de FeSb_yO_x

Dans cette partie, nous décrivons les deux synthèses différentes qui ont été réalisées. La première est effectuée en suspension, tandis que la seconde consiste en une coprécipitation à l'aide d'ammoniac.

a. Synthèse de $\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$

Cette synthèse s'appuie sur les travaux de Li *et coll.* [46] et repose sur la formation d'une suspension. Dans cette étude, le ratio Sb/Fe a été maintenu à 0,6.

2,25 g d'acide oxalique sont dissous dans 500 mL d'eau pour atteindre une concentration de 0,1 molaire. La solution est alors chauffée à 80°C . Ensuite, 140,98 g de nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) sont ajoutés à la solution qui est alors agitée jusqu'à dissolution complète. 30,55 g d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont ensuite ajoutés. La solution est laissée à évaporer jusqu'à obtention d'une consistance épaisse. La solution pâteuse obtenue est séchée à 120°C pendant 72 heures. La poudre restante est pressée, broyée et tamisée jusqu'à obtention de particules de taille comprise entre 250 et 630 micromètres. L'étape de pressage revêt deux intérêts. Le premier est d'augmenter la taille de particule pour diminuer la perte de charge dans le réacteur. Le second est d'augmenter la stabilité mécanique des particules. En effet, les grains obtenus initialement sont fragiles et risquent de se briser dans le réacteur par attrition. Le catalyseur ainsi mis en forme est ensuite calciné sous air à 500°C pendant 8 heures avec une rampe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Notons qu'après séchage, le catalyseur se présente sous la forme d'une poudre rouge. Cette couleur est conservée après calcination, ce qui peut directement suggérer la présence d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Ce catalyseur sera noté 0,6-SbFe-500-S.

b. Synthèse de FeSbO_4

Cette synthèse a été réalisée afin d'obtenir une phase mixte pure. Elle met en œuvre une co-précipitation et propose une adaptation du protocole décrit par Allen *et coll.* [47] consistant à dissoudre les précurseurs dans l'eau plutôt que n'utiliser que l'eau de cristallisation. 24,3 g de nitrate de fer nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sont

dissous dans 100 mL d'eau. La solution est alors chauffée sous agitation jusqu'à 60°C. Dès que cette température est atteinte, 8,68 g d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sont ajoutés à la préparation. La température est alors portée à 77°C avant ajout lent d'une solution d'ammoniac à 30% afin d'ajuster le pH à 3 pour faire précipiter la solution. Le mélange est ensuite filtré et la galette ainsi récupérée est séchée à 127°C pendant 16 h. Ensuite, la poudre est mise en forme par pressage, broyage puis tamisage pour obtenir une taille de particules comprises entre 250 et 630 micromètres. Les particules obtenues sont alors calcinées sous air statique à 900°C pendant 7 heures. Le catalyseur noté 1-SbFe-900-C se présente sous la forme d'une poudre marron.

c. Tableau des synthèses réalisées

Dans le cadre de cette étude, différentes formes de catalyseurs fer antimoine ont été utilisés. Ces derniers seront désignés sous la forme X-SbFe-Y-S ou C. Dans cette nomenclature, X est le ratio Sb/Fe, Y est la température de calcination et S et C correspondent au mode de synthèse, pour 'suspension' et 'coprécipitation', respectivement.

Le **Tableau 3** ci-après résume ces différentes synthèses et calcinations.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs préparés dans le cadre de cette étude.

Code	Formule	Synthèse						Calcination		
		Mode	Solvant	Acide oxalique	Ammoniaque	Nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$	Oxyde d'antimoine Sb_2O_3	Température	Rampe	Temps
0,6-SbFe-500-S	$\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$	Slurry	Eau 500 mL	2,3 g	Non	141,0 g	30,6 g	500 °C	1 °C/min	8 h
0,6-SbFe-500-C	$\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$	Coprécipitation	Eau 100 mL	-	Oui	40,4 g	8,8 g	900 °C	1 °C/min	7 h
0,6-SbFe-900-C	$\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$	Coprécipitation	Eau 100 mL	-	Oui	48,7 g	10,6 g	900 °C	1 °C/min	7 h
1-SbFe-900-C	FeSbO_4	Coprécipitation	Eau 50 mL	-	Oui	24,1 g	8,7 g	900 °C	1 °C/min	7 h
1-SbFe-900-S	FeSbO_4	Slurry	Eau 100 mL	0,9 g	Non	40,5 g	14,6 g	500 °C	1 °C/min	8 h
2-SbFe-900-C	FeSb_2O_x	Coprécipitation	Eau 100 mL	-	Oui	40,5 g	29,3 g	900 °C	1 °C/min	7 h

2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs

A. Adsorption/désorption d'azote

La surface spécifique (S_{BET}) et le volume poreux (V_p) ont été déterminés par la technique de physisorption / désorption d'azote, en utilisant un analyseur Micromeritics ASAP 2010 à la température de condensation de l'azote (-196°C). La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode Brunauer-Emmett-Teller. Le volume poreux a été déterminé en utilisant le point à la pression relative P/P_0 de 0.995. Avant analyse, les échantillons ont été dégazés à 150°C durant 3 h.

B. DRX

La diffraction des rayons X (DRX), a été utilisée pour déterminer la structure cristalline des catalyseurs. Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, en utilisant la radiation $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5506 \text{ \AA}$) comme source. Le programme d'analyse utilisé est $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ avec un pas de 0.1° et un temps d'acquisition de 1 seconde.

C. EDS

L'analyse élémentaire a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie sur un microscope électronique Hitachi S3600N équipé d'un détecteur EDS Thermo Ultradry utilisant une tension d'accélération de 25 kV.

D. XPS

Les analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X ont été menées à l'aide d'un appareil Kratos Axis Ultra DLD équipé d'un analyseur hémisphérique et d'un détecteur en ligne. Les spectres ont été acquis à l'aide d'une source monochromatique aluminium (10 kV, 15 mA) avec une énergie de passage de 40 eV (0,1 eV/pas) pour une haute résolution et d'une énergie de 160 eV (1 eV/pas), pour l'étude spectrale en mode hybride ainsi qu'en mode lentillé.

E. LEIS

Les spectres LEIS ont été mesurés sur un spectromètre Qtac¹⁰⁰ utilisant un faisceau d'ions Hélium $^4He^+$ à 3 keV. Supposant un arrachage de 0,1 atome par ion hélium pour le courant utilisé de 5 nA, seuls $1,9 \times 10^{15}$ atomes par cm^{-2} sont arrachés de la surface de l'échantillon.

F. TPD-NH₃

L'acidité des catalyseurs a été mesurée à l'aide de désorption de NH₃ en température programmée. Les conditions de l'analyse utilisées sont : 50 mg de catalyseur ; Prétraitement à 250°C ; Flux d'hélium de 30 mL/min ; Adsorption d'ammoniac par pulses à 130°C jusqu'à saturation ; Désorption avec un chauffage à 10°C/min jusqu'à 700°C ; Analyse sur un TCD et un MS.

G. ATG

La décomposition thermique des catalyseurs a été mesurée à l'aide d'un ATG sur un Labsys TGA-DTA 1600. Les catalyseurs ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 900°C, sous un flux d'air de 30 mL/min.

3. Dispositif de mesure des performances catalytiques

Dans cette partie, le fonctionnement des différents dispositifs utilisés pour les tests catalytiques est décrit.

A. Calcul des conditions de réaction

Les temps de séjour et les temps de contacts ont été calculés en utilisant les formules suivantes :

$$t_{\text{séjour}} = \frac{V_{\text{réacteur}}}{D_v}$$

$$t_{\text{contact}} = \frac{V_{\text{catalyseur}}}{D_{v,\text{réactif}}}$$

Où $V_{\text{réacteur}}$ représente le volume vide du réacteur, D_v le débit volumique du flux d'entrée, $V_{\text{catalyseur}}$ le volume de catalyseur et $D_{v,\text{réactif}}$ le débit volumique du réactif.

B. Calcul des performances catalytiques

Les conversions du glycérol ou des autres réactifs testés ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$C_X = \frac{n_{X,\text{entrée}} - n_{X,\text{sortie}}}{n_{X,\text{entrée}}}$$

Où X est le réactif considéré, $n_{entrée}$ le nombre de moles injectées en entrée de réacteur, et n_{sortie} le nombre de moles récupérées en sortie de réacteur.

Les sélectivités en produits par rapport au réactif testé ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$S_{Y,X} = \frac{y \cdot n_{Y,sortie}}{x \cdot n_{X,entrée} - x \cdot n_{X,sortie}}$$

Où X est le réactif considéré, Y le produit formé considéré, $n_{entrée}$ le nombre de moles injectées en entrée de réacteur, et n_{sortie} le nombre de moles récupérées en sortie de réacteur.

Les bilans carbones ont par ailleurs été calculés en utilisant la formule suivante :

$$BC = \frac{\sum y_i \cdot n_{Y_i,sortie} + x \cdot n_{X,sortie}}{x \cdot n_{X,entrée}}$$

Où X est le réactif considéré, Y_i les produits formés, $n_{entrée}$ le nombre de moles injectées en entrée de réacteur, $n_{y_i,sortie}$ le nombre de moles de Y_i récupérées en sortie de réacteur, y_i le nombre de carbones du produit Y_i , et x le nombre de carbones du produit X .

C. Plan d'expérience

Le plan d'expérience permet d'optimiser les conditions du test pour trouver l'optimum et ainsi améliorer le rendement de la réaction tout en ne nécessitant l'acquisition que d'un minimum de données expérimentales. Les conditions initiales de test ont été choisies en fonction des conditions optimisées lors de la thèse de Carsten Liebig [31], soit une température de 400°C, un ratio d'oxygène sur réactif de 3,5, un ratio d'ammoniac sur réactif de 1,5 et une masse de catalyseur de 5 grammes.

Les conditions retenues pour le plan d'expérience sont :

- Plan de type Box Behnken à 3 niveaux et 3 paramètres ;
- Température de réaction = 350°C ; 400°C ; 450°C ;
- Ratio NH₃/Alcool allylique = 1 ; 2 ; 3 ;
- Masse de catalyseur = 3 g ; 5 g ; 7 g.

L'intérêt de ce plan d'expérience testé sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S est qu'il permet un nombre quasi minimum d'expériences avec trois niveaux.

Par ailleurs, quelques points ont été acquis plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des tests catalytiques.

D. Bâti 1

Ce bâti catalytique a été utilisé pour déterminer les performances catalytiques en ammoxydation directe du glycérol en acrylonitrile.

a. Partie réaction

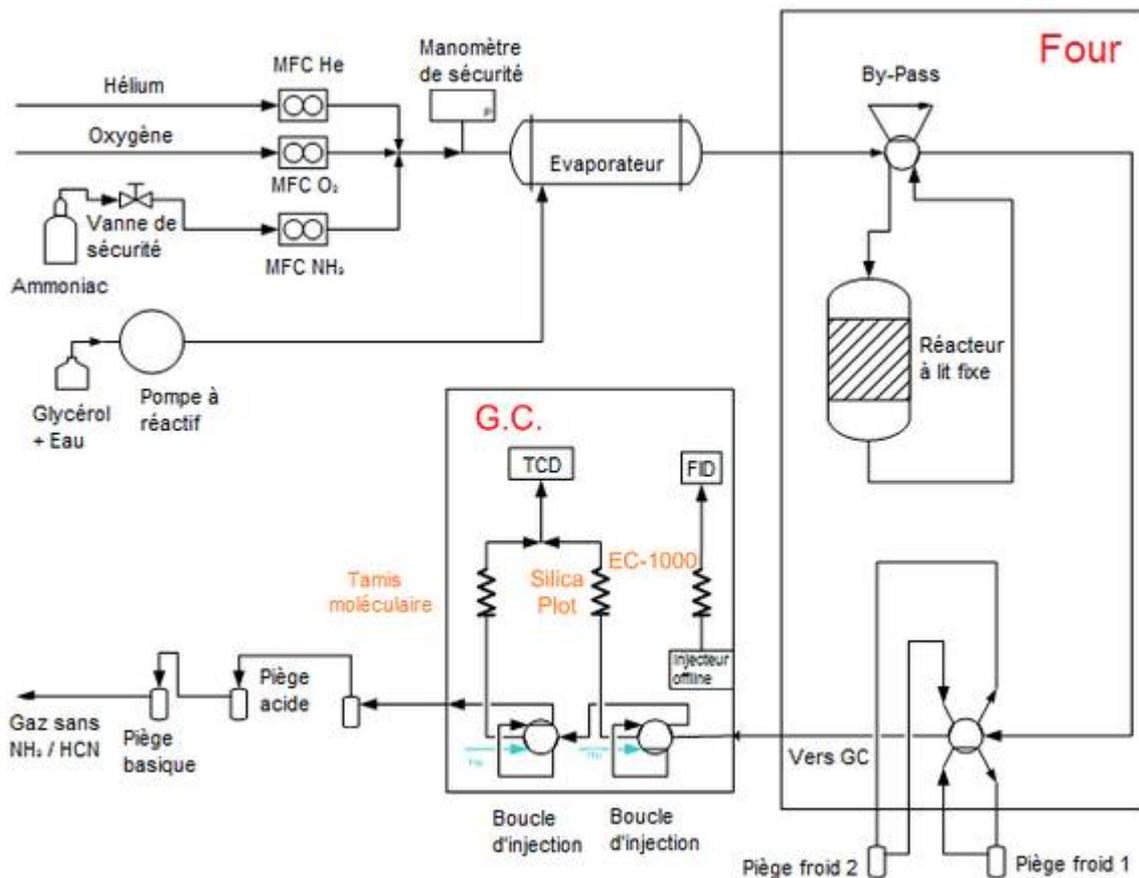


Figure 7 : Schéma de l'installation catalytique utilisée pour évaluer les performances en ammoxydation directe du glycérol.

La réaction est réalisée sous pression atmosphérique. Le réacteur est un lit fixe. Il se compose d'un tube en acier inoxydable de 17 mm de diamètre et de 15 cm de long. Il est fixé à ses deux extrémités par des boulons du même métal. La connexion est étanchéifiée par des joints en graphite, capables de résister à la température de réaction. La partie haute est traversée par un puits thermométrique permettant de contrôler et de réguler la température de réaction. Ce puits traverse tout le réacteur et permet de placer le thermocouple au cœur du lit catalytique. Le réacteur est chauffé par un bloc chauffant en cuivre permettant de maintenir la température constante sur une longueur de 7 à 8 cm. Ce système permet d'atteindre au cœur de

la zone de réaction des températures supérieures à 450°C. Le réacteur est rempli d'environ 25 g de SiC et de 0,5 à 2 g de catalyseur selon le temps de contact désiré. Une grille très fine retient la charge dans le réacteur.

La partie réactionnelle est installée dans une boîte chauffante portée à 220°C, permettant de maintenir sous forme gazeuse le flux de réactif tout en prévenant de surcroît la formation de points froids pouvant amener la polymérisation de certains produits en sortie de réacteur.

En amont du réacteur, un évaporateur d'environ 30 cm pour 6 mm de diamètre intérieur est directement connecté au réacteur. Il est rempli de billes de quartz permettant d'augmenter la surface de contact pour optimiser l'évaporation. Le flux réactionnel traverse un simple tube, isolé thermiquement pour rejoindre le réacteur. Deux entrées sont présentes, l'une pour les gaz et l'autre pour les liquides. Une pompe HPLC (Gilson) injecte le liquide dans l'évaporateur. L'autre entrée alimente le système en gaz de réaction. Ils sont délivrés par trois débitmètres massiques (BROOKS). Un manomètre à cadran permet de relever la pression interne. Ce dernier peut couper l'alimentation électrique d'une vanne électronique située sur le réseau ammoniac en cas de surpression.

En aval du réacteur, le flux de sortie est dirigé vers une vanne de sélection. Cette dernière permet d'envoyer le flux sur deux pièges froids, plongés chacun dans une solution glycolée refroidie à 1°C par un cryostat. Ce montage permet de condenser les produits les moins volatils. L'acétaldéhyde est le produit le plus léger qui est capté par le piège. Les pièges sont remplis d'eau au démarrage. La sortie du piège froid est connectée au chromatographe en phase gaz.

b. Description du protocole typique de test

Dans cette partie, un protocole de test typique va être décrit. Une couche de 5 g de SiC de 2 mm de diamètre est insérée dans le réacteur, en la répartissant de manière homogène autour du puits thermométrique. Une couche de 5 g de SiC taille 0,5 mm est ajoutée au-dessus. Ensuite, la masse de catalyseur choisie (entre 0,5 et 2 g) est mélangée avec une quantité de SiC taille 0,21 mm pour obtenir un mélange de 5 g. Une couche de 5 g de SiC 0,5 mm et une couche supplémentaire de 5 g de SiC 1 mm sont ensuite superposées, ce permet de remplir complètement le réacteur sans laisser de volume mort.

Par la suite, le four et le bloc chauffant sont placés à la température de 220°C. Une fois le four en température, un débit d'hélium de 35 mL/min est injecté alors que le flux est envoyé sur le by-pass. La pompe à glycérol est alors amorcée pour une stabilisation de l'alimentation d'au moins 12 h. Le débit de glycérol utilisé est de 4 mL/h et la concentration de 10% massique.

Après la période de stabilisation, le four est chauffé à la température de réaction, soit en général 400°C. Quand la température du réacteur est atteinte, les gaz de réaction sont ajoutés au flux et le flux dans son ensemble est orienté vers le réacteur. Les produits condensables sont accumulés par piégeage pendant 90 minutes et les produits non-condensables par GC en ligne toutes les 30 minutes. Le contenu des pièges est alors analysé par GC et HPLC. Les injections sont effectuées en parallèle sur la ligne offline et la ligne online, la méthode étant adaptée à cette simultanéité.

c. Conditions standards de tests

Le tableau suivant (**Tableau 4**) reprend les conditions standards utilisées pour les tests d'ammoxydation directe du glycérol.

Tableau 4 : Tableau des conditions standards utilisées pour l'ammoxydation du glycérol.

Condition	Température d'évaporation	Température de réaction	Concentration du réactif dans l'eau	Débit liquide
Ammoxydation du glycérol	220 °C	400 °C	10 % massique	4 mL / h
Condition	Masse de catalyseur	Débit gazeux	Composition du gaz He / O ₂ / NH ₃	Temps de contact
Ammoxydation du glycérol	1 g	53 mL / h	67,5 / 25 / 7,5	0,2 s

E. Bâti 2

Les tests d'ammoxydation des sous-produits ont été effectués à l'aide du dispositif suivant :

a. Partie réaction

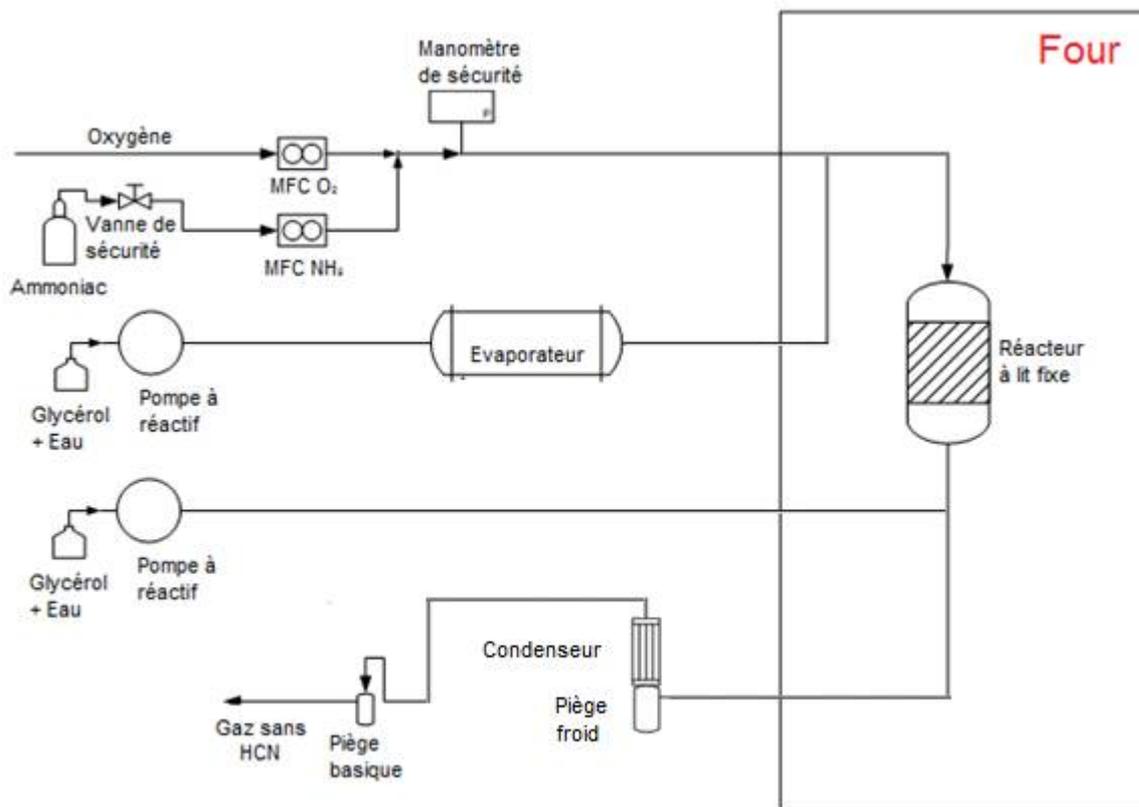


Figure 8 : Schéma de l'installation dédiée à l'ammoxydation de l'acroléine.

La réaction est réalisée à pression atmosphérique. Le réacteur est un lit fixe. Il se compose d'un tube en acier inoxydable de 6 mm de diamètre et de 70 cm de long enroulé sous la forme d'une spirale. Le réacteur est placé dans un four équipé de résistances et d'un ventilateur pour homogénéiser la température. En amont, un évaporateur constitué d'un tube chauffé par un cordon chauffant est installé après la pompe à palette (Fink) servant à injecter le réactif. Le mélange avec les gaz de réaction (O₂, NH₃) injectés à l'aide de deux débitmètres massiques (BROOKS) préalablement chauffés à 200°C est effectué dans le four, juste avant le réacteur. En sortie, une solution d'acide acétique est injectée pour neutraliser l'excès d'ammoniac, et empêcher que ce dernier ne provoque la réaction de polymérisation de l'acroléine. Le tube de sortie est chauffé à 200°C pour éviter la formation d'un point froid, avant de plonger dans le système de piégeage, constitué d'un piège froid et d'une colonne de condensation. La température du piège est de -5°C et est maintenue par un cryostat. Dans le piège, une solution d'acide acétique à 5% permet d'éviter la congélation du liquide et la polymérisation de l'acroléine par l'intermédiaire de l'ammoniac. Le flux de gaz sortant du condenseur est envoyé sur un piège composé de javel et de soude pour piéger le HCN restant. Dans le réacteur, le catalyseur doit avoir une granulométrie suffisante pour éviter une trop forte perte de charge qui perturberait le bon fonctionnement du bâti, et plus particulièrement du débitmètre

d'ammoniac. En cas de montée en pression, le débit d'ammoniac commence à fluctuer, ce qui est préjudiciable au test.

b. Description du protocole typique de test

Dans cette partie, un protocole de test typique va être décrit.

Le réacteur est rempli avec la masse désirée de catalyseur et installé dans le four. Une fois que la température du four a atteint la valeur souhaitée (entre 350 et 450°C), les alimentations en acide acétique, en gaz et en réactif sont lancées simultanément. Les produits sont collectés toutes les 90 minutes par piégeage pendant 5 heures et ensuite analysés par GC.

c. Conditions standards de tests

Le tableau suivant (**Tableau 5**) reprend les conditions classiques utilisées pour les tests d'ammoxydation de l'acroléine ou de l'alcool allylique.

Tableau 5 : Conditions standards utilisées pour l'ammoxydation de l'acroléine et de l'alcool allylique.

Condition	Température d'évaporation	Température de réaction	Concentration du réactif dans l'eau	Débit liquide
Ammoxydation de l'alcool allylique	190 °C	450 °C	7,3 % massique	47,7 mL / h
Condition	Masse de catalyseur	Débit gazeux	Composition du gaz He / O ₂ / NH ₃	Temps de contact
Ammoxydation de l'alcool allylique	5 g	152 mL / h	0 / 54 / 46	0,11 s

Dans ce tableau, la composition de la phase gaz correspond à un ratio O₂/réactif de 3,5 et un ratio NH₃/réactif de 3.

Pour l'ammoxydation des sous-produits, la composition du liquide a été calculée de manière à conserver un ratio molaire constant.

F. Partie analytique

Différents appareillages ont été utilisés pour analyser les flux en sortie du réacteur.

Pour l'analyse du contenu des pièges, un chromatographe en phase gazeuse (GC) HP 5980 série II est utilisé. Cet appareil est équipé de deux lignes indépendantes. La première permet une injection manuelle. Une colonne EC-1000 (Alltech, longueur : 30 m, diamètre : 0,53 mm, épaisseur du film : 1,2 µm) permet de

séparer les produits qui sont ensuite envoyés sur un détecteur à ionisation de flamme. Ce dispositif permet d'analyser le contenu des pièges froids. La pression d'hélium est fixée à 60 kPa. La seconde ligne est destinée à l'analyse des gaz ne se condensant pas dans le piège tels que l'oxygène, le CO, le CO₂, le diazote, l'ammoniac et le krypton qui sert d'étalon interne pour pouvoir recalculer le débit réel de gaz. Le gaz sortant du piège est envoyé dans une première vanne intégrée à la GC. Cette vanne permet le remplissage d'une boucle d'injection de 1 µL par le flux, et l'injection de ce volume de gaz sur une colonne silicaPlot (Alltech, longueur : 30 m, diamètre : 0,32 mm, épaisseur du film : 4 µm) permettant la quantification du CO₂, balayé par un flux d'hélium de 30 kPa. Le flux sortant de la vanne est envoyé sur une seconde vanne équipée de la même manière et permet d'injecter le contenu de la seconde boucle sur un tamis moléculaire, destiné à quantifier les autres gaz (O₂, N₂, Kr, CO, NH₃) et balayé par un flux d'hélium de 25 kPa. Les deux colonnes sont reliées en sortie avant que le flux ne soit envoyé sur un catharomètre (TCD) utilisant comme référence l'hélium.

Toutes les colonnes étant placées dans le même four, le programme de température est donc *de facto* commun. La température initiale est de 40°C pendant 15 min avec une rampe de 20°C/min jusqu'à 240°C, température qui est ensuite maintenue pendant 5 min.

Le second appareil utilisé est un chromatographe en phase liquide (HPLC). Ce dernier permet d'analyser le contenu des pièges froids. Il a pour principal intérêt de pouvoir estimer finement la quantité de glycérol dans le piège, ce qui est impossible sur la GC. L'appareil est de marque Thermo équipé d'un détecteur à index de réfraction et d'une colonne Phémonemex Rezex RoA-Organic Acid, ayant une longueur de 300 mm et un diamètre de 7,8 mm, non chauffée. La phase mobile est une solution aqueuse à 5 mM d'acide sulfurique, pompée avec un débit de 0,45 mL/min.

Le troisième appareil est un GC-MS qui permet d'avoir une idée de la nature des sous-produits. Le modèle utilisé est un Varian CP3800 équipé d'une colonne Varian capillary CP-Wax 58 (FFAP) CB (longueur : 25 m, diamètre : 0,25 mm, épaisseur du film : 0,2 µm). Le gaz porteur est de l'hélium Alphagaz 2 avec un flux de 1 mL/min. Le programme de température utilisé est 35°C pendant 3 min suivi d'une rampe de 20°C par minutes jusqu'à 100°C pour un palier de 5 minutes, puis 10°C par minutes jusqu'à 130°C pour un nouveau palier de 5 minutes, puis 20°C par minutes jusqu'à 200°C en maintenant cette température pendant 7 minutes. La température de l'injecteur est de 240°C et le facteur de split est de 50.

IV. Caractérisation des catalyseurs utilisés

1. Catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et d'antimoine

L'objectif de la synthèse était tout d'abord de reproduire les catalyseurs de Guerrero-Perez *et coll.* [19], [22], [23]. Des caractérisations ont ainsi été effectuées pour s'assurer que les catalyseurs synthétisés sont conformes et qu'ils contiennent notamment bien la phase recherchée.

A. Adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales des catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et d'antimoine supportés sur alumine sont reportées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Propriétés texturales des catalyseurs vanadium antimoine préparés par imprégnation d'alumine.

Catalyseur	Support (données fournisseur)	VSb _{eau} / Al ₂ O ₃	VSb _{oxalique} / Al ₂ O ₃	VSb _{tartrique} / Al ₂ O ₃
BET (en m ² /g)	170	94	111	92
% de perte par rapport au support seul	-	45%	35%	46%
% de phase active imprégnée	-	38%	38%	38%
Volume poreux (en cm ³ /g)	0,45	0,23	0,33	0,27

Le support utilisé est une alumine de surface spécifique 170 m²/g. La surface spécifique perdue par imprégnation correspond à l'augmentation de masse engendrée par l'imprégnation du support, avec une diminution qui se situe entre 35 et 46% pour une teneur en phase active de 38%. Ainsi, cette diminution est 'mécanique' et ne suggère pas de bouchage des pores. Le volume poreux a par ailleurs diminué par rapport au support pour les trois catalyseurs, passant de 0,45 cm³/g à une gamme de 0,23 à 0,33 cm³/g.

La comparaison avec les synthèses de Guerrero-Pérez *et coll.* [19], [22],[23] ayant servi de référence pour la synthèse est difficile, car, comme indiqué dans le premier chapitre, le support utilisé dans leur étude n'est pas précisé. Dans leur cas, les auteurs ont obtenu avec la méthode oxalate une surface spécifique de 118 contre 111 m²/g dans les présents travaux, ce qui est très proche, alors que pour la

méthode tartrate, une surface spécifique de 139 m²/g, contre 92 m²/g dans nos travaux, a été obtenue.

B. DRX

La DRX est une technique de choix permettant de déterminer les phases cristallisées en présence dans le catalyseur. Dans le cas des catalyseurs vanadium antimoine considérés, elle permet de s'assurer de la réussite de la synthèse en déterminant si la phase mixte désirée a été correctement synthétisée.

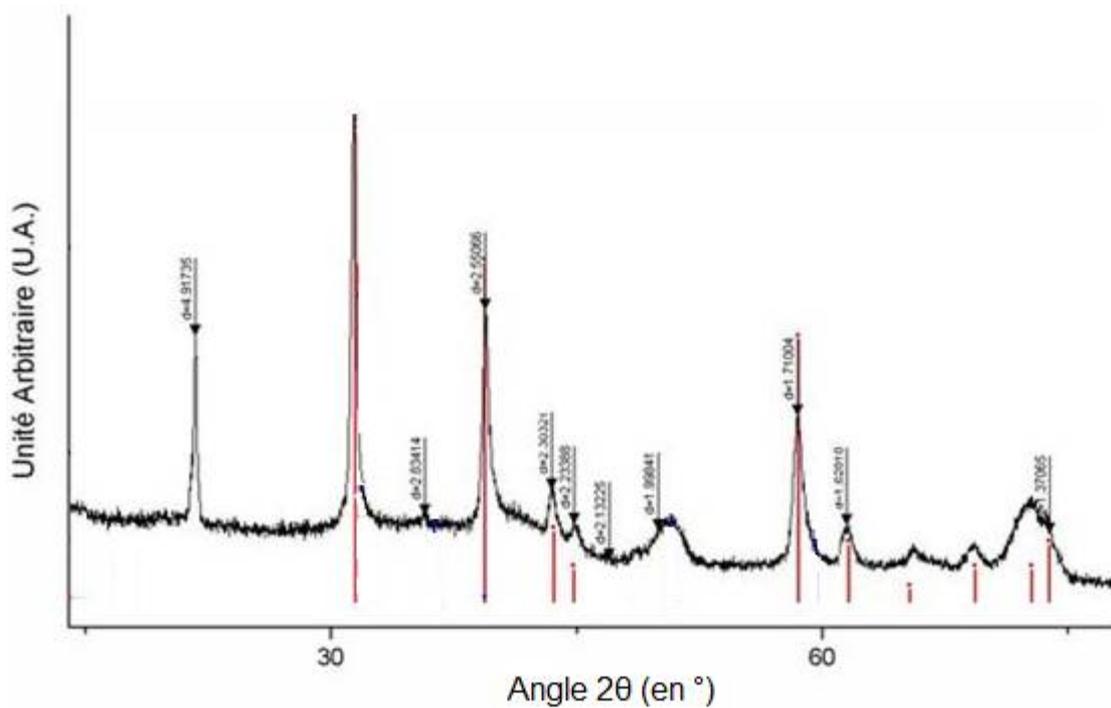


Figure 9 : Diffractogramme DRX de l'échantillon préparé avec l'acide tartrique. En rouge les pics de diffraction théoriques de l'oxyde mixte VSbO₄.

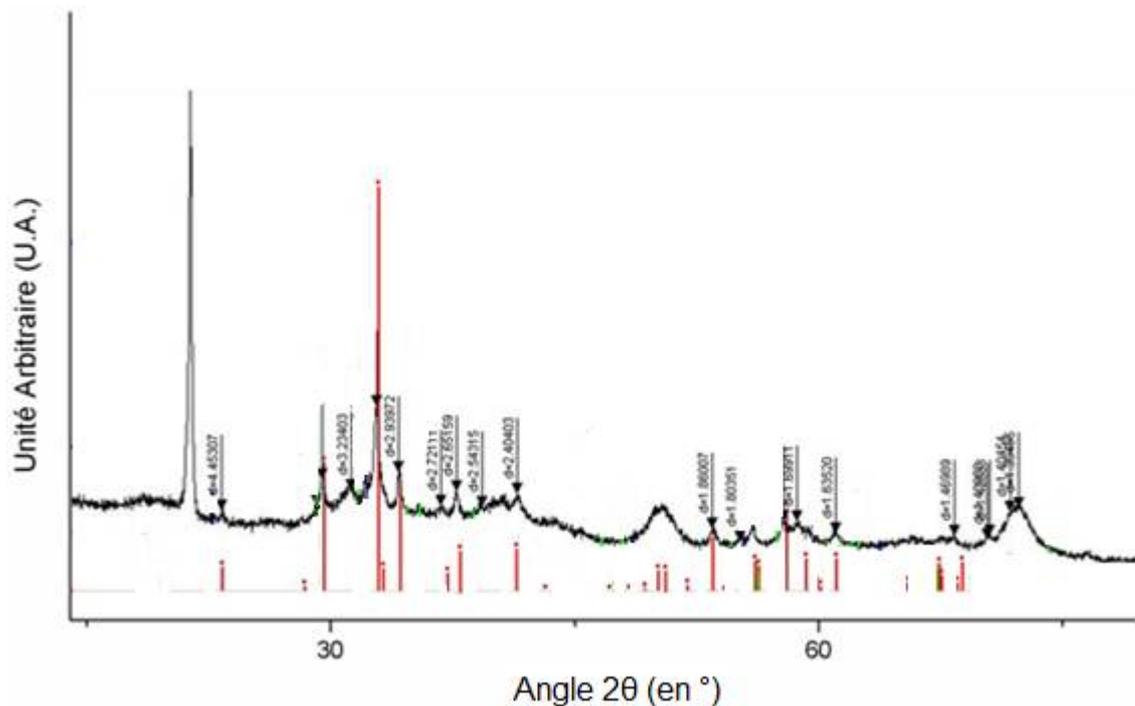


Figure 10 : Diffractogramme DRX de l'échantillon préparé avec l'eau. En rouge les pics de diffraction théoriques de la cervantite (Sb_2O_4).

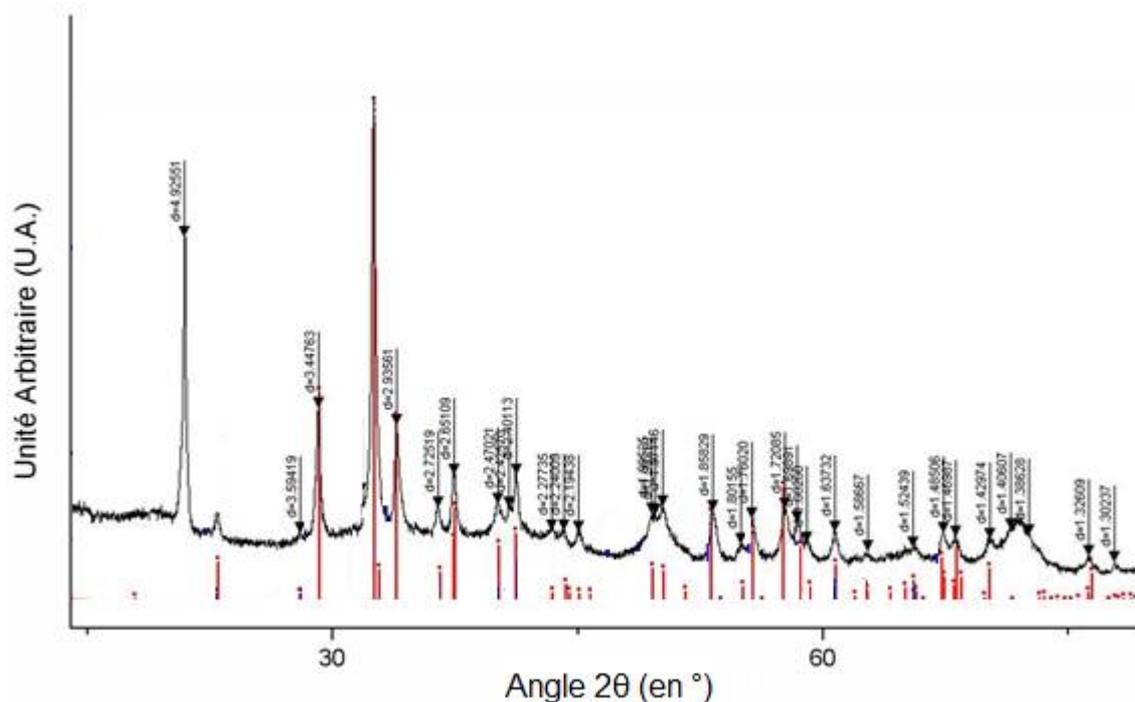


Figure 11 : Diffractogramme DRX de l'échantillon préparé avec l'acide oxalique. En rouge les pics de diffraction théoriques de la cervantite (Sb_2O_4).

Les trois catalyseurs ont ainsi été analysés par DRX, dont les diffractogrammes sont donnés sur les **Figure 9**, **Figure 10**, et **Figure 11**. Les 3 diffractogrammes obtenus sont relativement différents. Le catalyseur issu de la synthèse avec l'acide tartrique comme complexant (**Figure 9**) est composé de la phase mixte désirée, le

VSbO_4 (JCPDS : 32-042). Par contre, les deux synthèses avec l'eau pure ou l'acide oxalique comme complexant, ne montrent aucune phase cristallisée contenant du vanadium. Seul l'oxyde d'antimoine Sb_2O_4 (JCPDS : 11-694) est présent dans ces catalyseurs. La non-détection d'une phase de vanadium peut s'expliquer soit par le fait qu'elle est amorphe, soit par une très faible taille de cristallites. Sur chacun des diffractogrammes (**Figure 9**, **Figure 10**, **Figure 11**), des pics sont non identifiés. Tous les diffractogrammes théoriques contenant du vanadium ou de l'antimoine ou de l'aluminium ont été testés. Aucun ne correspond aux pics supplémentaires.

C. TPD- NH_3

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de sites acides d'un catalyseur, ainsi que leur force. Cette propriété est particulièrement importante dans le cadre de l'étape de déshydratation du glycérol, laquelle est connue pour nécessiter des sites acides relativement faibles, les sites acides plus forts étant responsables du cokage. De plus, la réaction implique de l'ammoniac qui est utilisé dans la deuxième étape d'ammoxydation. Il est donc utile de savoir à quelle température l'ammoniac se désorbe du solide pour libérer des sites acides pour la déshydratation du glycérol.

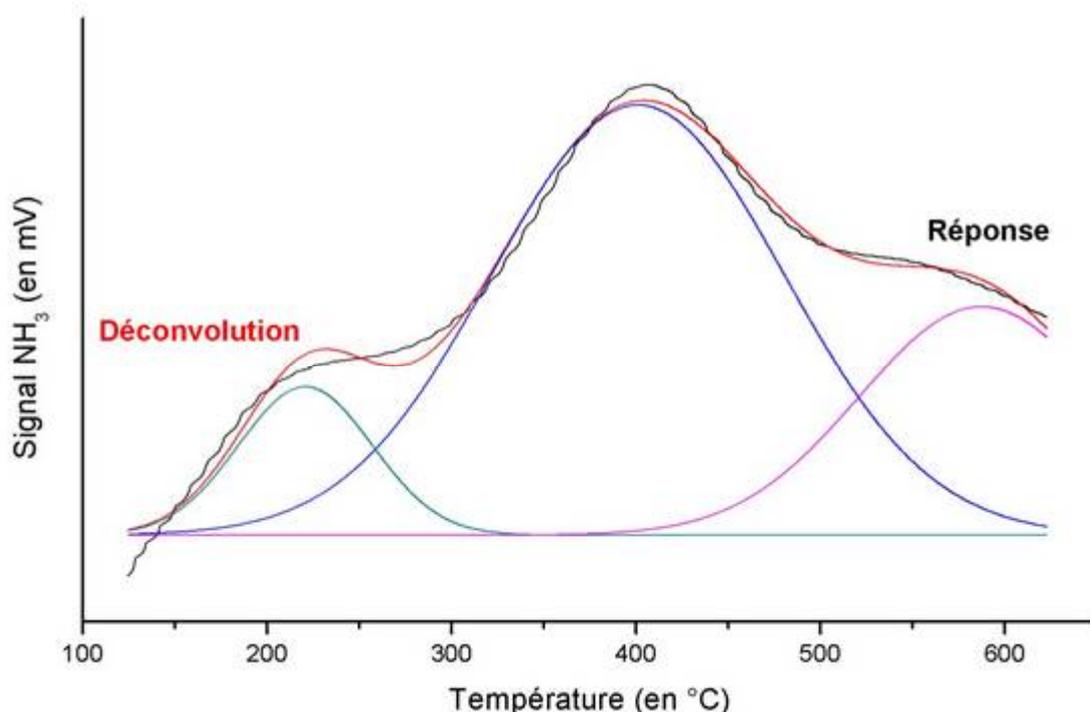


Figure 12 : Résultats TPD pour le catalyseur $\text{VSb}_{\text{tartrique}}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Sur la **Figure 12**, la déconvolution du signal ammoniac suggère la présence de trois types de sites acides sur le catalyseur vanadium antimoine préparé avec de l'acide tartrique. L'ammoniac désorbant entre 130 et 250°C est attribué aux sites

faibles. Pour les sites de force moyenne, l'ammoniac est désorbé entre 250 et 450°C. Quant aux sites forts (courbe rose), ils ne libèrent l'ammoniac qu'à partir de 450°C et plus.

Tableau 7 : Résultat de la déconvolution du profil TPD-NH₃ obtenu sur le catalyseur vanadium antimoine préparé avec de l'acide tartrique.

Pic	Température du centrage du pic (en °C)	NH ₃ libérée (en µmol/g)
1	221	15
2	401	58
3	587	39

Le **Tableau 7** présente les résultats de la déconvolution du profil présenté sur la Figure 4. Le pic le plus important est celui correspondant aux sites d'acidité moyenne, avec 58 µmol/g_{cata} d'ammoniac libéré. Le pic de site acide faible est le moins important avec 15 µmol/g_{cata}. La quantité totale d'ammoniac désorbée est de 112 µmol/g_{cata}. Il semble donc que ce catalyseur, au vu des commentaires plus haut, ne possède pas une gamme d'acidité propice à une bonne conduite de la réaction de double déshydratation du glycérol.

2. Catalyseurs à base d'oxydes de fer et d'antimoine

De même que pour les catalyseurs V-Sb, notre premier objectif est de s'assurer que le catalyseur contient la phase active désirée pour la réaction catalytique envisagée à l'aide de méthodes de caractérisation appropriées.

A. ATG

Cette technique permet de connaître la température minimale de calcination pour permettre de décomposer les précurseurs utilisés lors de la synthèse (nitrates).

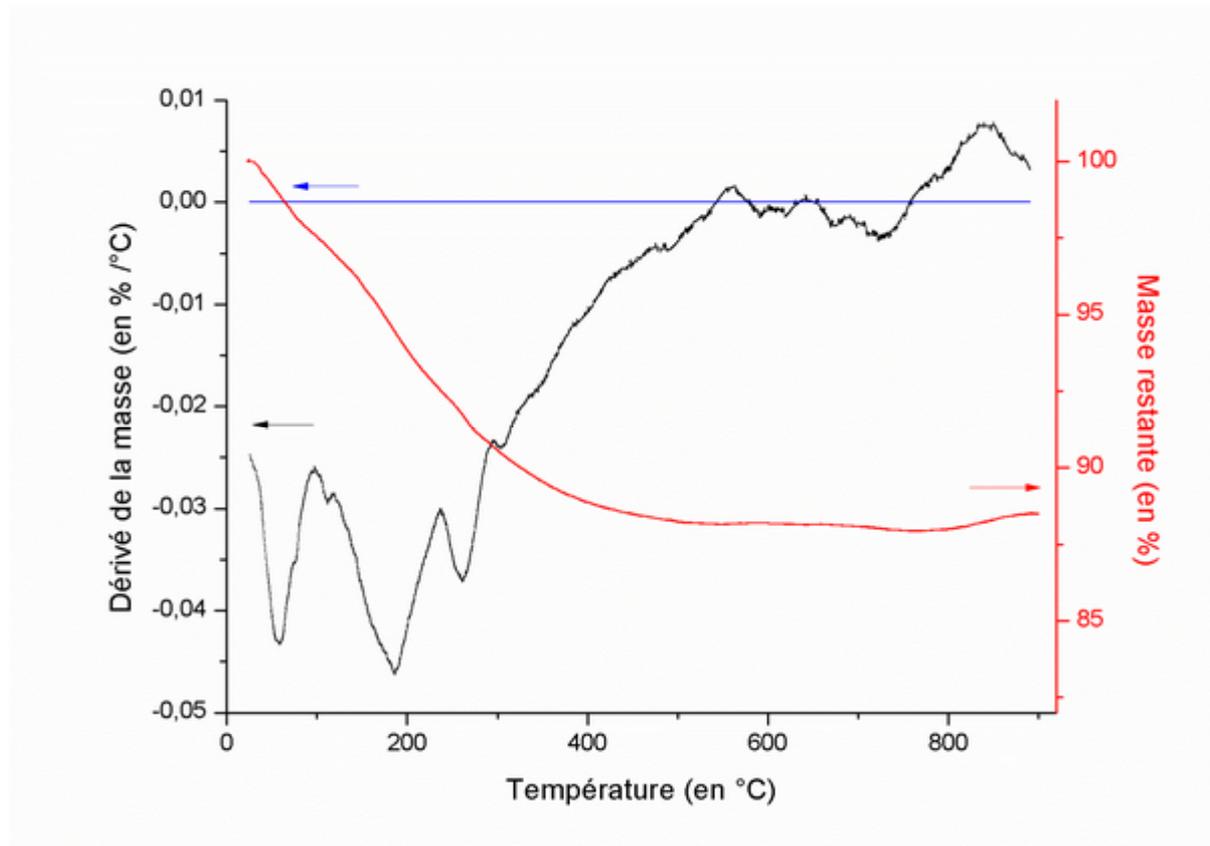


Figure 13 : Perte de masse du catalyseur 0,6-SbFe-500-S observée par ATG.

Sur la **Figure 13**, le profil ATG du catalyseur 0,6-SbFe-500-S est représenté. La courbe en noir correspond à la dérivée de la perte de masse. On peut distinguer deux zones : en dessous de 500°C, la masse du catalyseur diminue, ce qui correspond à la décomposition des résidus de nitrates et à l'élimination de l'eau adsorbée sur la surface. Autour de 550°C, on peut observer une augmentation de la masse. Celle-ci correspond à l'oxydation du Sb_2O_3 en Sb_2O_4 . Une deuxième augmentation a lieu au-delà de 800°C, plus importante que la première, et correspond à la formation de la phase mixte $FeSbO_4$. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Huang *et coll.* [48].

Cette courbe indique que la température minimale de calcination doit être de 500°C pour s'assurer de la décomposition des précurseurs et que, pour former la phase mixte pure, une étape de calcination à une température supérieure à 800°C doit être effectuée.

B. Adsorption/désorption d'azote

Les propriétés texturales des catalyseurs à base d'oxydes de fer et d'antimoine sont reportées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Propriétés texturales des catalyseurs 0,6-SbFe-500-S et 1-SbFe-900-C avant et après test.

Catalyseur	Etat	Surface (en m ² /g)	Volume poreux (en cm ³ /g)
0,6-SbFe-500-S	Calciné	23	0,08
0,6-SbFe-500-S	Usé	14	0,04
1-SbFe-900-C	Calciné	11	0,03
1-SbFe-900-C	Usé	9	0,02

Les surfaces des deux catalyseurs calcinés sont relativement faibles, avec 23 m²/g pour le catalyseur 0,6-SbFe-500-S contre 11 m²/g pour le catalyseur 1-SbFe-900-C.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs après test diminuent, passant de 23 à 14 m²/g pour le catalyseur avec Sb/Fe = 0,6, par exemple. Pour le catalyseur 1-SbFe-900-C, la surface passe de 11 m²/g à 9 m²/g après test. Le volume poreux suit la même tendance. Pour le catalyseur 0,6-SbFe-500-S, le volume poreux passe de 0,08 cm³/g à 0,04 cm³/g après test. Pour le catalyseur 1-SbFe-900-C, le volume poreux passe de 0,03 à 0,02 cm³/g.

C. DRX

Il est couramment admis que pour l'ammoxydation, la phase active des catalyseurs à base de fer et d'antimoine est la phase mixte FeSbO₄. [47] Il faut donc s'assurer par DRX que cette dernière est bien obtenue.

a. Catalyseur préparé par méthode de slurry

Le catalyseur avec Sb/Fe=0,6 synthétisé par la méthode slurry a été caractérisé par DRX avant calcination, après calcination et après test (**Figure 14**).

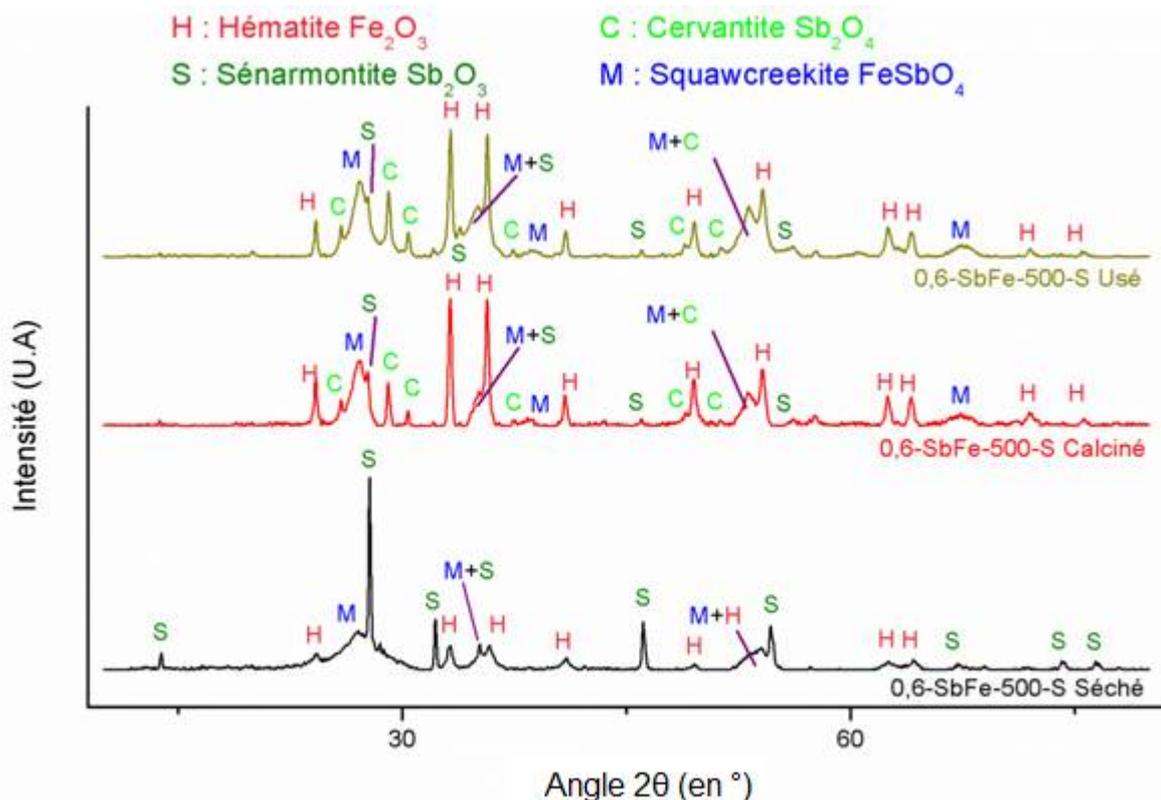


Figure 14 : Diffractogramme du catalyseur 0.6-SbFe-500-S sous ses formes séchée, calcinée et usée.

Dans le catalyseur séché, la phase cristallisée principale identifiée est l'oxyde d'antimoine III (Sb_2O_3 , JPCDS : 11-0689). Cela est cohérent avec le mode de préparation du catalyseur. En effet, la solution est préparée à partir d'une solution de nitrate de fer dans laquelle est ajouté ce précurseur.

Le catalyseur après la calcination à 500°C a déjà fortement changé. En effet, la phase de sénarmonite (Sb_2O_3) a quasiment disparu du diffractogramme au profit de la phase de cervantite (Sb_2O_4 , JPCDS : 11-0694) ainsi que de la phase mixte (FeSbO_4 , JPCDS : 34-0372). Le nombre de phases cristallisées présentes après calcination montre que le catalyseur n'est pas homogène.

Le diffractogramme du catalyseur après test montre une faible augmentation de l'intensité des pics correspondants à la phase mixte au détriment des phases d'oxyde d'antimoine et de fer. La réaction de formation de la phase mixte cristallisée semble donc continuer sous flux réactionnel.

b. Catalyseur préparé par co-précipitation

La même étude que précédemment a été effectuée pour le catalyseur 1-SbFe-900-C issu de la technique de coprécipitation sous sa forme séchée, calcinée à 900°C et usée. La **Figure 15** représente les trois diffractogrammes correspondants.

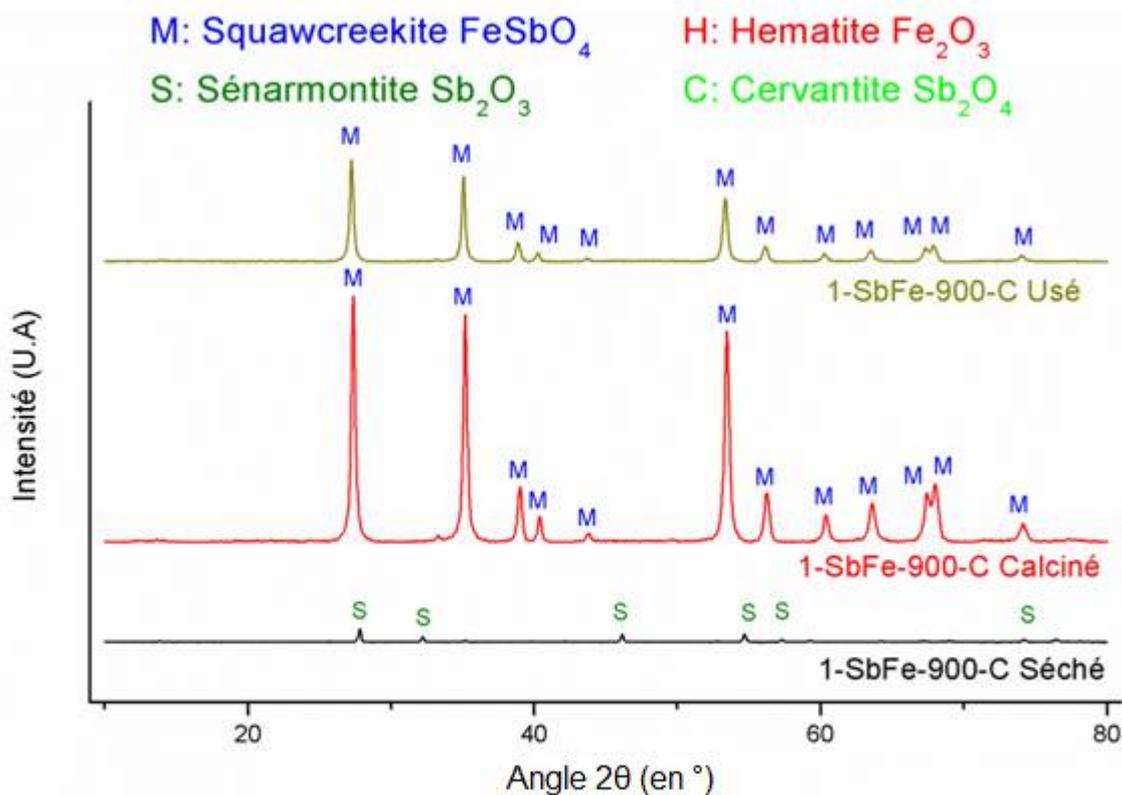


Figure 15 : Diffractogramme du catalyseur 1-SbFe-900-C sous ses formes séchée, calcinée et usée.

Le catalyseur séché ne montre qu'une phase de sénarmontite (Sb_2O_3). Cette dernière est formée à partir de l'antimoine n'ayant pas réagi après la synthèse. Par contre, aucune phase cristallisée contenant du fer n'est visible.

Après calcination, le diffractogramme montre exclusivement la phase d'oxyde mixte FeSbO_4 recherchée.

Le catalyseur après test montre le même diffractogramme que celui de sa forme calcinée. Seule la phase mixte de squawcreekite (FeSbO_4) est identifiée. De plus, la largeur des pics à mi-hauteur reste inchangée. Après normalisation par rapport au premier pic à $27,3^\circ$, les deux diffractogramme se superposent parfaitement. La taille des cristallites, par exemple, ne change donc pas au cours de la réaction.

c. DRX en température

La DRX en température sous flux d'air permet de déterminer la température de formation des diverses phases, et ainsi de sélectionner, par exemple, la température de calcination d'un solide pour former les phases souhaitées.

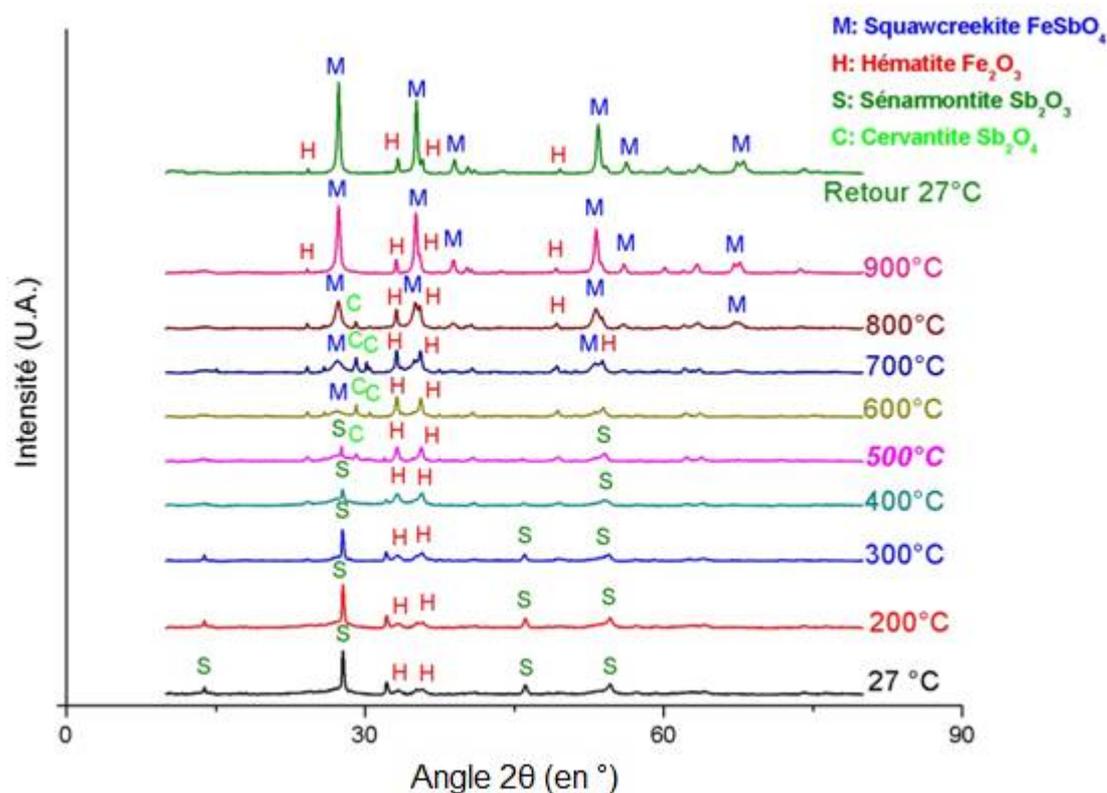


Figure 16 : Diffractogrammes du catalyseur 0,6-SbFe-500-S enregistrés en température à partir du solide séché.

Le catalyseur 0,6-SbFe-500-S séché dans son état initial est composé principalement de sénarmonite (Sb_2O_3) (**Figure 16**). Le diffractogramme ne change pas jusqu'à 400°C. C'est à partir de 500°C que la seconde forme d'oxyde d'antimoine, la cervantite (Sb_2O_4), apparaît grâce à l'oxydation de la sénarmonite. Dans le même temps, commence à apparaître la phase mixte (FeSbO_4). L'intensité des pics de diffraction de l'autre phase d'antimoine, le Sb_2O_3 , diminue fortement. A partir de 600°C, toute la phase de sénarmonite (Sb_2O_3) semble complètement consommée à la faveur des deux autres phases contenant de l'antimoine. A 800°C, l'intensité des pics dus à la phase Sb_2O_4 recommence à diminuer, contrairement à celle des pics de la phase mixte (FeSbO_4) alors que la phase d'hématite (Fe_2O_3 , JPCDS : 33-0664) reste toujours présente sans modification apparente des pics afférents. A 900°C, seules deux phases sont présentes avec l'oxyde mixte FeSbO_4 et l'hématite Fe_2O_3 . La phase d'oxyde de fer n'est présente qu'à la faveur de l'excès de fer dans le catalyseur au démarrage ($\text{Sb}/\text{Fe} = 0,6$). Le retour à la température ambiante n'induit aucun changement du diffractogramme observé à haute température, ce qui indique la stabilité de la structure ainsi obtenue.

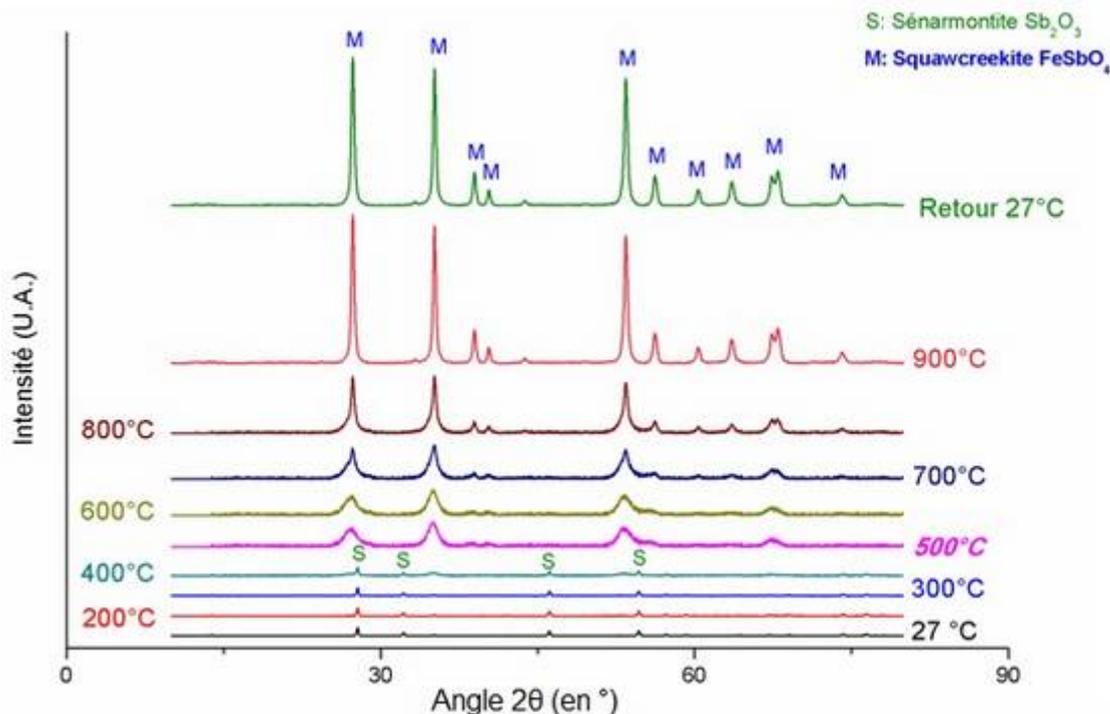


Figure 17 : Diffractogrammes du catalyseur 1-SbFe-500-C enregistrés en température à partir du solide séché.

Pour le catalyseur 1-SbFe-500-C dans son état initial seule une phase de sénarmontite (Sb₂O₃) est détectée (**Figure 17**). Le diffractogramme ne change pas jusqu'à 400°C. Entre 400°C et 500°C, la phase de sénarmontite disparaît du diffractogramme, au profit d'une phase de squawcreekite (FeSbO₄). Cette phase subsiste jusqu'à la température maximale de 900°C. Entre 500°C et 700°C, les pics restent identiques. A partir de 800°C, la largeur à mi-hauteur des pics diminue, suggérant une augmentation de la taille des cristallites. Le retour à la température ambiante n'induit aucun changement, ce qui révèle la stabilité de la structure.

d. Effet de la synthèse

Comme nous l'avons annoncé dans la partie expérimentale, deux modes de synthèse ont été utilisés. Pour chaque mode de synthèse des catalyseurs avec deux ratios Sb/Fe différents ont été préparés. Il convient donc maintenant d'étudier l'influence du mode de synthèse sur la structure des catalyseurs.

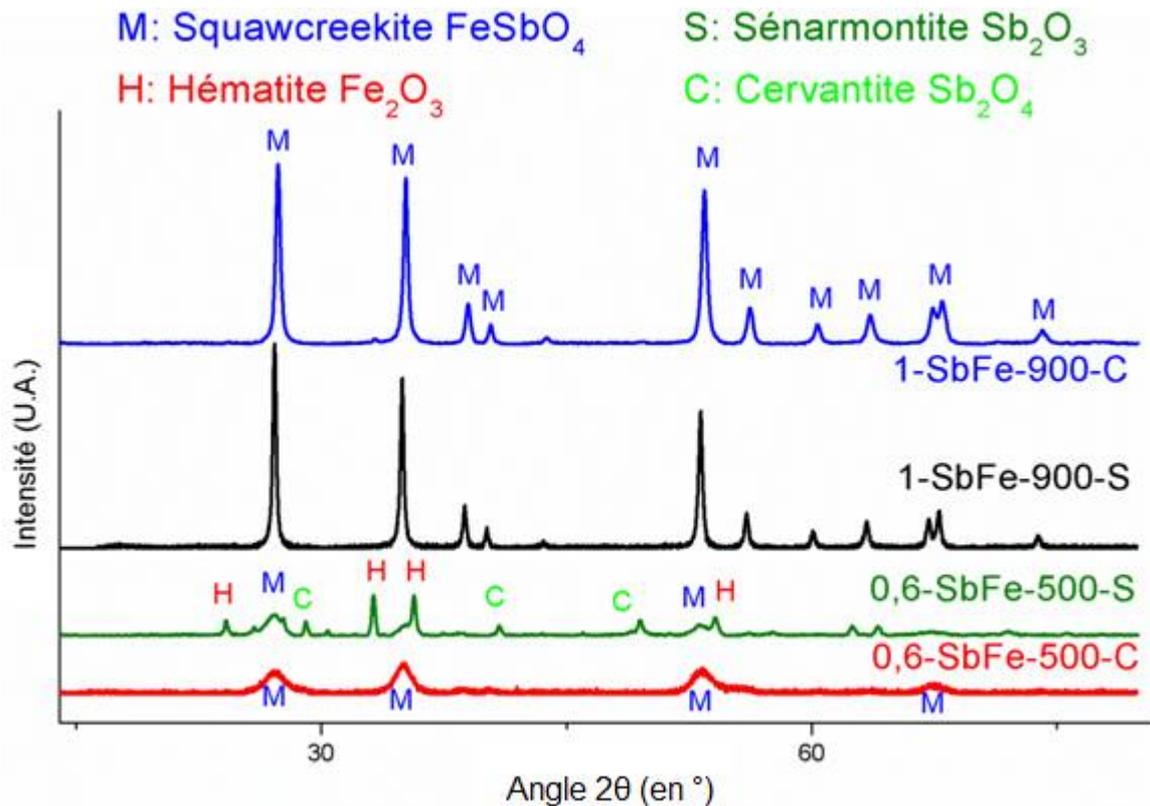


Figure 18 : Diffractogrammes des catalyseurs 0,6-SbFe-500-C et S, et 1-SbFe-900-C et S

Sur la **Figure 18** sont donnés les diffractogrammes des solides préparés selon différents modes de synthèse. Dans le cas du ratio 1, les deux diffractogrammes sont rigoureusement identiques. Dans les deux cas, une seule phase d'oxyde mixte est formée. Par contre, dans le cas du ratio 0,6, on observe clairement une différence entre les diffractogrammes des solides obtenus par les deux voies de synthèse différentes. En dehors d'une phase d'oxyde mixte faiblement définie sur le diffractogramme, le catalyseur de coprécipitation est quasi-amorphe. Par contre, celui provenant d'une synthèse slurry est composé de plusieurs phases, comme montré précédemment (**Figure 14**).

D. EDS

Cette technique permet d'avoir une idée (précision d'environ 20%) de la composition d'un catalyseur sur une profondeur de l'ordre d'1 μm . Dans le cas de nos catalyseurs massiques fer antimoine, cette analyse donne une estimation de la composition atomique du catalyseur.

Cette technique permet aussi d'obtenir une cartographie de l'intérieur du grain pour évaluer la répartition de chaque élément. Ceci permet de voir si des phases autres que la phase active d'oxyde mixte se forment à la surface des grains, ce qui serait préjudiciable au bon fonctionnement du catalyseur.

a. Cartographie

L'analyse a été réalisée sur deux catalyseurs, le 0,6-SbFe-500-S et le 1-SbFe-900-C.

i. Catalyseur 0,6-SbFe-séché

Le catalyseur 0,6-SbFe-séché a tout d'abord été analysé.

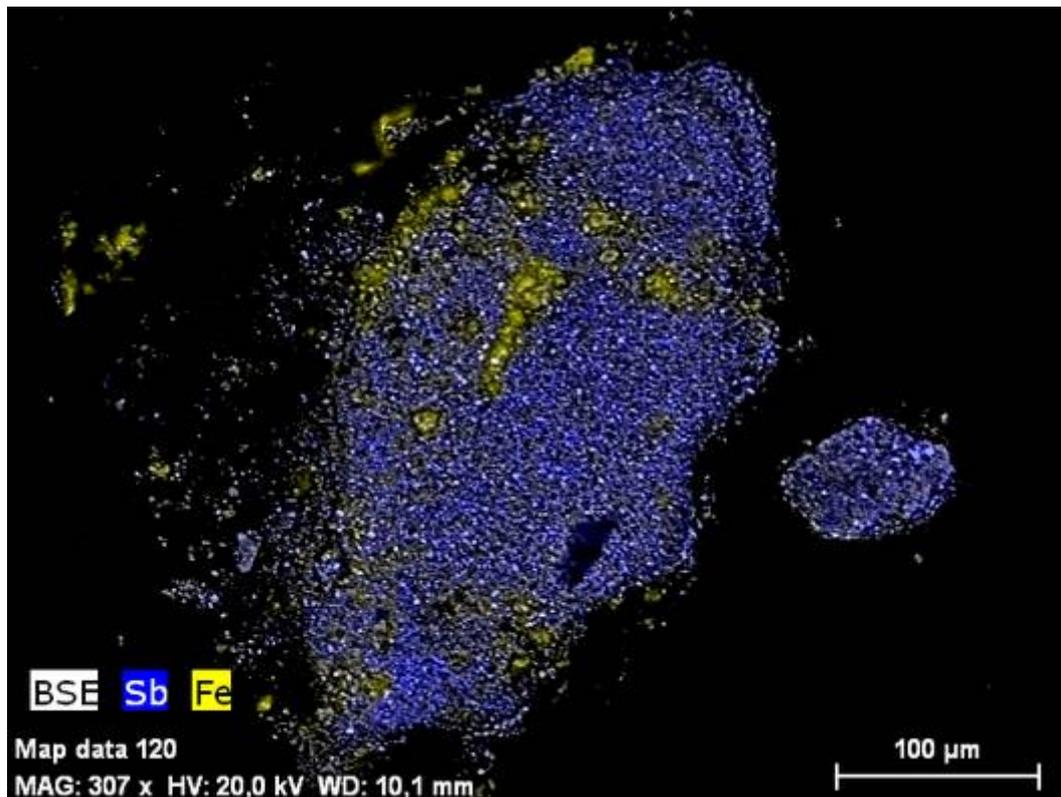


Figure 19 : Cartographie EDS du catalyseur 0,6-SbFe-séché montrant le fer (en jaune) et l'antimoine (en bleu).

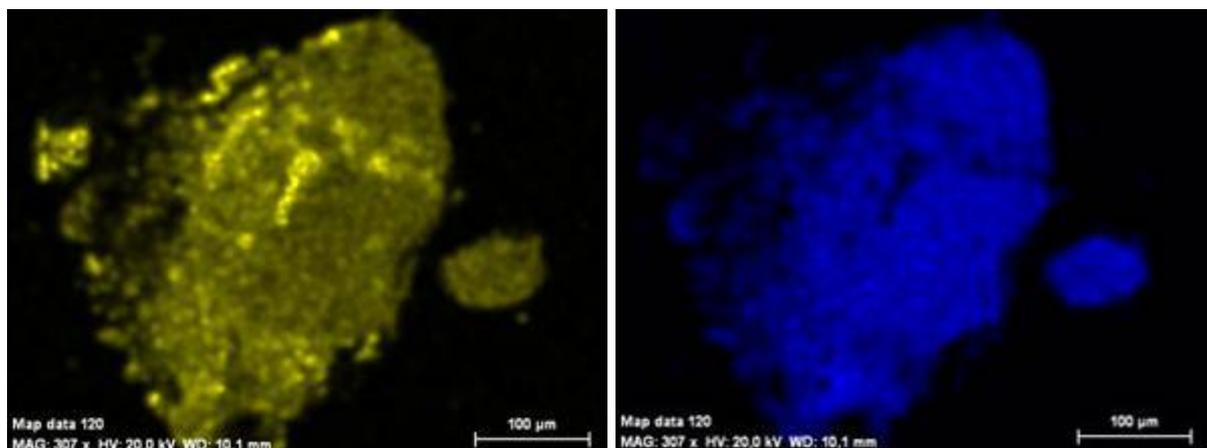


Figure 20 : Cartographie EDS pour chaque élément (correspondant à la Figure 19), le fer étant en jaune et l'antimoine en bleu.

Sur la **Figure 19** et la **Figure 20**, la répartition entre le fer et l'antimoine est représentée. Globalement, l'homogénéité de la dispersion des éléments est tout à fait correcte. Néanmoins, certaines zones contiennent principalement du fer. Sur la **Figure 20**, on voit bien que le fer est présent partout, mais que certaines zones sont très intenses, suggérant un fort excès en fer. En revanche, ces mêmes zones apparaissent sombres du côté de l'antimoine.

ii. Catalyseur calciné 0,6-SbFe-500-S

Le catalyseur 0,6-SbFe-500-S a ensuite été analysé de la même manière après calcination à 500°C.

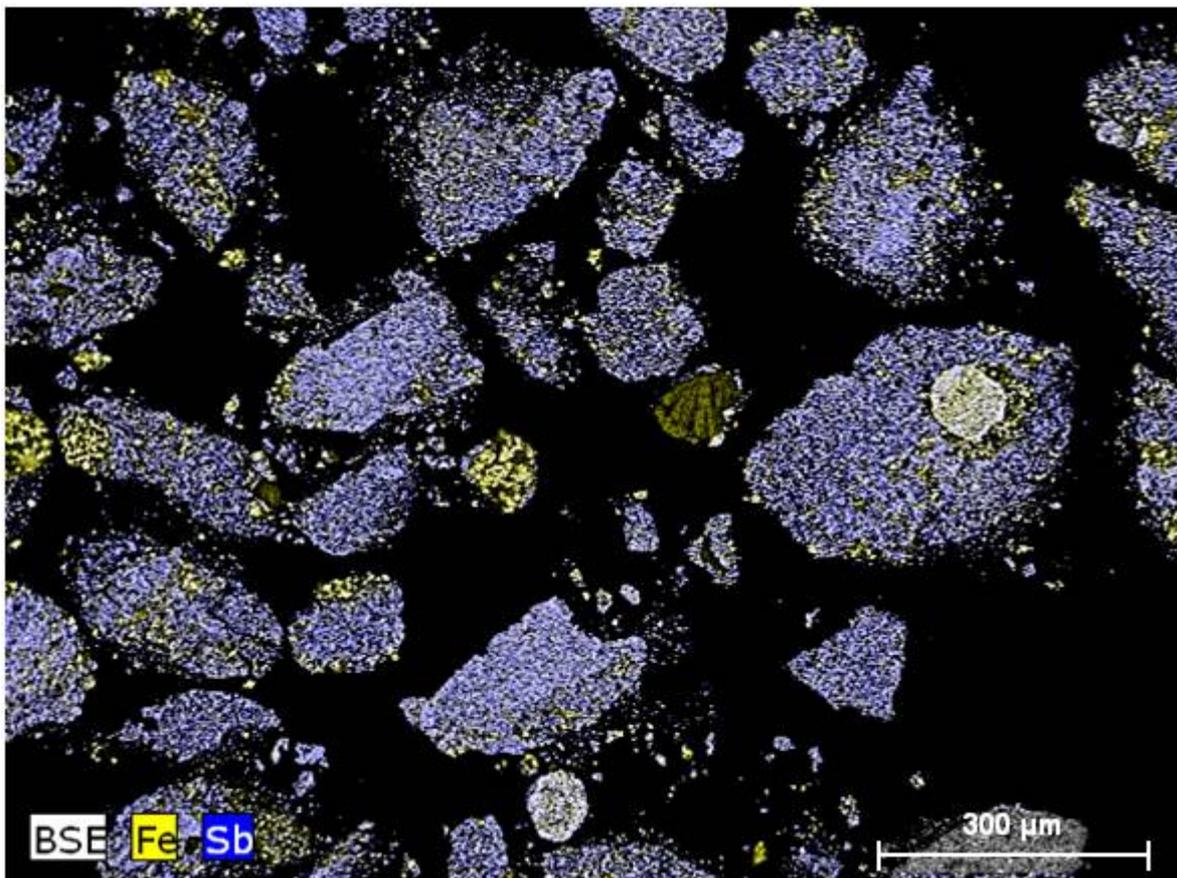


Figure 21 : Cartographie EDS du catalyseur 0,6-SbFe-500-S calciné à 500°C montrant le fer (en jaune) et l'antimoine (en bleu).

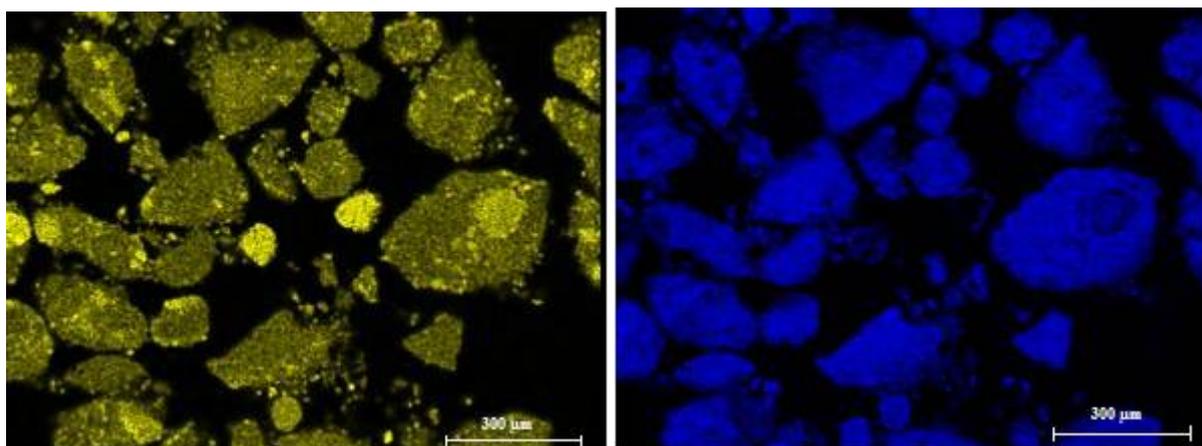


Figure 22 : Cartographie EDS pour chaque élément (correspondant à la Figure 21), le fer étant en jaune et l'antimoine en bleu.

Sur la **Figure 21** et la **Figure 22**, la répartition au sein des grains semble légèrement plus homogène que sur la **Figure 20**, mais l'excès d'oxyde de fer est complètement ségrégué pour donner le plus vraisemblablement des grains indépendants d'oxyde de fer. Comparé au catalyseur séché, la distinction est cependant relativement ténue. Cela montre que la calcination a peu d'effet visible par cette technique sur le catalyseur tout du moins sur la répartition des phases à l'échelle mésoscopique.

iii. Catalyseur 1-SbFe-900-C

Ensuite le catalyseur 1-SbFe-900-C a été analysé.

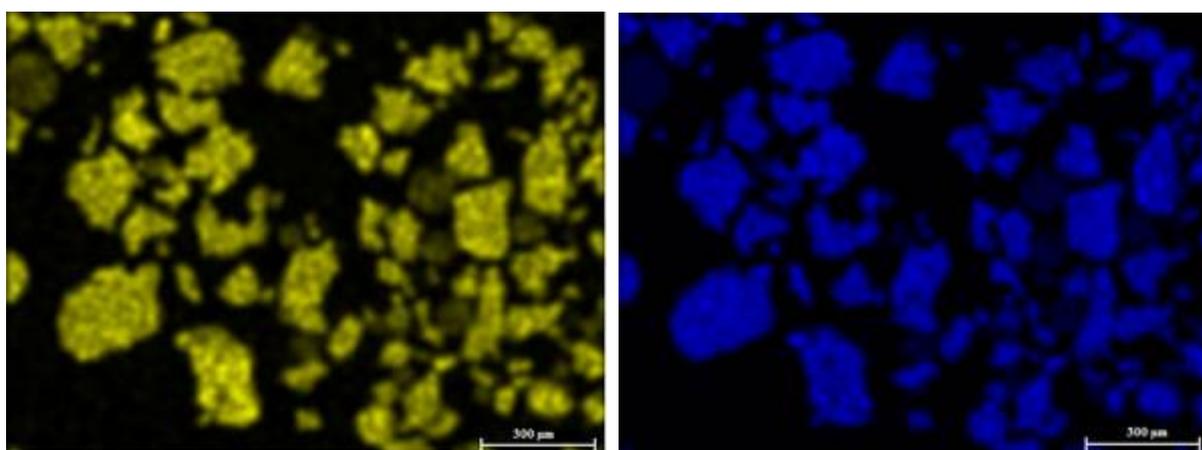


Figure 23 : Cartographie EDS pour chaque élément, le fer en jaune et l'antimoine en bleu pour le catalyseur 1-SbFe-900-S.

La **Figure 23** confirme que la répartition des éléments est bien plus homogène que dans les deux cas précédents. Il y a peu de zones d'une couleur jaune différenciée. Le fer est mieux réparti par rapport aux deux catalyseurs précédents. Peu de zones semblent enrichies en fer. Tous les grains présentent une couleur

similaire. Ce résultat est en parfait accord avec la DRX montrant exclusivement la formation de la phase mixte (SbFeO_4).

b. Quantification

Après avoir observé globalement les particules pour en évaluer l'homogénéité, les quantités relatives des deux composants ont été analysées pour avoir une estimation de la composition du catalyseur.

i. Catalyseur séché 0,6-SbFe-séché

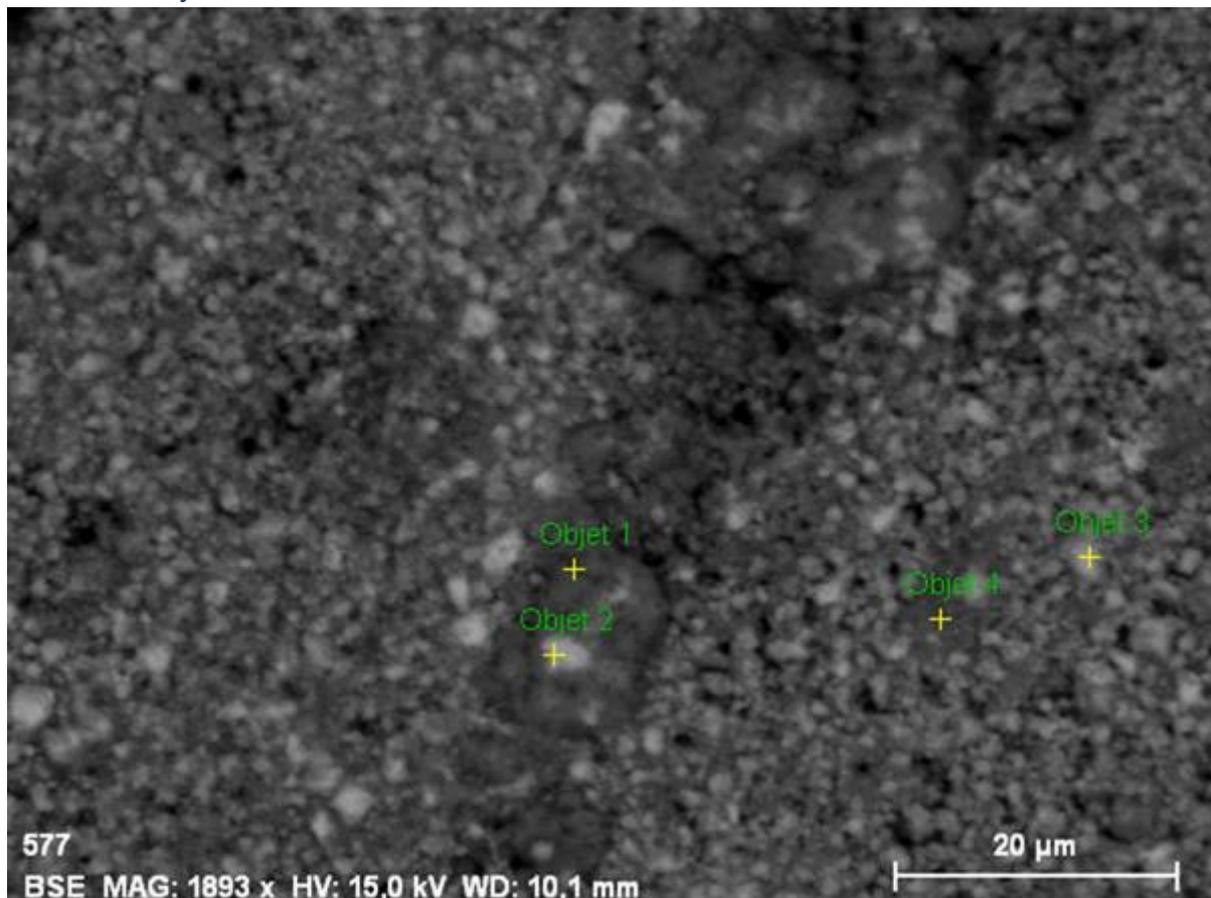


Figure 24 : Image EDS d'un grain de catalyseur séché.

La **Figure 24** montre l'image d'un grain de catalyseur séché 0,6-SbFe-500-S. Il s'agit du même grain que celui utilisé pour la cartographie de la **Figure 19**. Le zoom a été réalisé sur la zone centrale contenant du fer, pour en vérifier la composition et ensuite analyser la zone environnante.

Tableau 9 : Tableau des compositions relatives pour les points de la Figure 24 sur le catalyseur 0,6-SbFe-séché.

Objet	Fe	Sb
1	97 %	3 %
2	13 %	87 %
3	6 %	94 %
4	70 %	30 %
Moyenne	46 %	54 %

Le **Tableau 9** résume la composition élémentaire sur chaque point sondé. L'homogénéité du catalyseur est effectivement faible. L'objet 1 correspond bien à un grain d'oxyde de fer presque pur (97% de fer par rapport à l'antimoine). Les objets 2 et 3 correspondent à des grains d'oxyde antimoine. Lors du séchage, le précurseur de fer n'ayant pas réagi avec l'antimoine se dépose autour des grains d'oxyde d'antimoine restant. Cette phase forme une gangue liant les grains d'oxyde d'antimoine. Ce résultat est en accord avec l'analyse DRX (**Figure 14**).

ii. Catalyseur calciné 0,6-SbFe-500-S

Sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S, de nombreux points ont été analysés pour déterminer la composition locale du catalyseur.

Tableau 10: Tableau donnant la composition locale du catalyseur 0,6-SbFe-500-S sur plusieurs points.

Objet	Fe	Sb
1	100 %	0 %
2	71 %	29 %
3	53 %	47 %
4	51 %	49 %
5	50 %	50 %
6	50 %	50 %
7	65 %	35 %
Moyenne	63 %	37 %

Le **Tableau 10** reporte les quantifications pour le fer et l'antimoine obtenues sur différents points du catalyseur 0,6-SbFe-500-S. La composition moyenne est très représentative du ratio désiré. Le ratio utilisé lors de la synthèse étant de 0,6 pour un ratio moyen analysé de 0,59. Cependant, dans le détail, trois valeurs locales déviant de la tendance générale sont observées. L'objet 1 correspond à un grain d'oxyde fer presque pur. L'objet 2 et l'objet 7 correspondent à des grains enrichis en fer. Les autres points correspondent à la phase mixte formée. On peut donc conclure que la composition du catalyseur correspond à la synthèse, mais la dispersion des éléments n'est pas tout à fait homogène suite à la formation de différentes phases cristallines discrètes (voir l'analyse DRX de la **Figure 14**).

iii. Phase mixte pure 1-SbFe-900-C

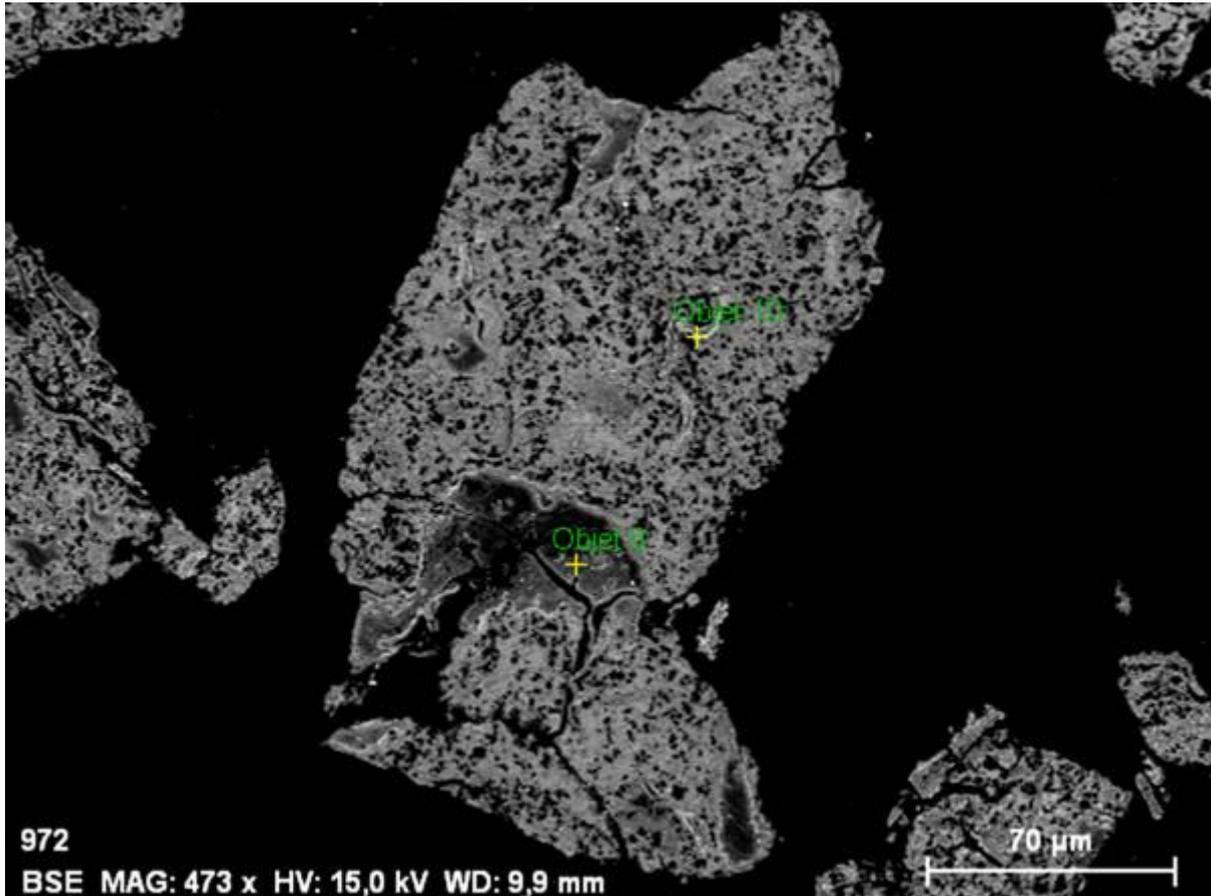


Figure 25 : Image EDS d'un grain de catalyseur 1-SbFe-900-C calciné à 900°C.

La **Figure 25** montre l'image d'un grain de catalyseur 1-SbFe-900-C calciné. L'homogénéité du catalyseur au niveau global apparaît meilleure que dans le cas du catalyseur 0,6-SbFe-séché (Figure 24). Aucun grain d'oxyde d'antimoine ou d'oxyde de fer d'une taille équivalente à celle aperçue dans le cas du catalyseur 0,6-SbFe-500-S n'est visible. Grâce à un zoom de la **Figure 25**, sur la **Figure 26** on apprécie mieux l'homogénéité de la phase au cœur du grain. La mince zone blanche perceptible au bord du grain n'est pas due à un enrichissement en antimoine, mais à un effet de bord.

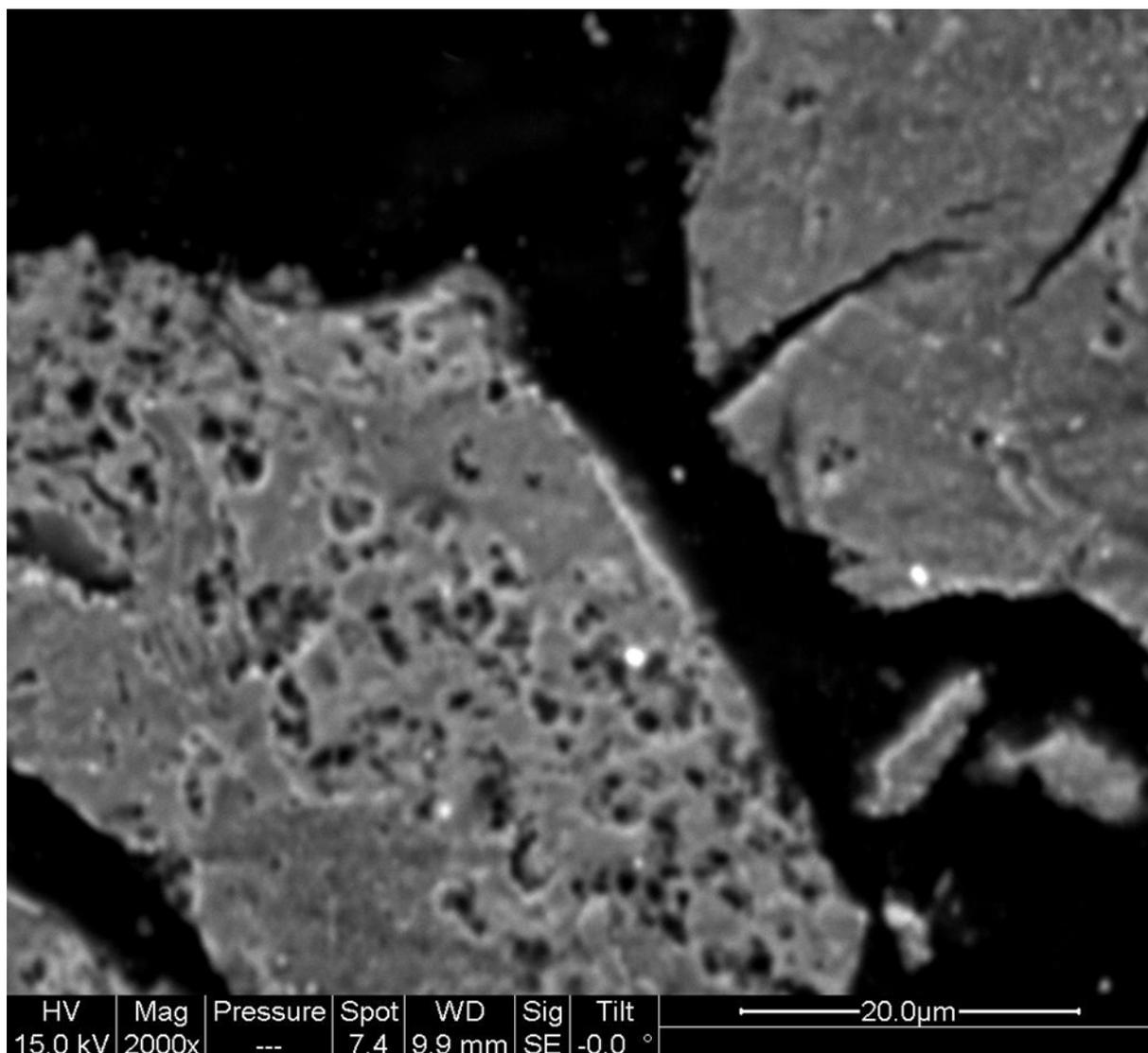


Figure 26 : Zoom sur le cœur d'un grain du catalyseur 1-SbFe-900-C correspondant à un agrandissement de la Figure 25.

Tableau 11 : Tableau donnant la composition locale du catalyseur 1-SbFe-900-C sur plusieurs points de la Figure 25.

Objet	Fe	Sb
1	48 %	52 %
2	51 %	49 %
3	59 %	41 %
4	49 %	51 %
5	51 %	49 %
6	63 %	37 %
7	57 %	43 %
8	51 %	49 %
9	50 %	50 %
Moyenne	53 %	47 %

Le **Tableau 11** montre la composition locale multipoints du catalyseur 1-SbFe-900-C. La moyenne du ratio Sb/Fe est de 0,88 contre un ratio 1 théorique. Néanmoins, la répartition des éléments est bien plus homogène que pour le catalyseur avec une Sb/Fe = 0,6.

E. XPS

Cette technique permet d'avoir une idée de la composition de la surface des catalyseurs sur une profondeur de l'ordre de 10 nm. En particulier, nous nous intéresserons au ratio atomique entre l'antimoine et le fer ainsi qu'aux degrés d'oxydation de ces deux métaux.

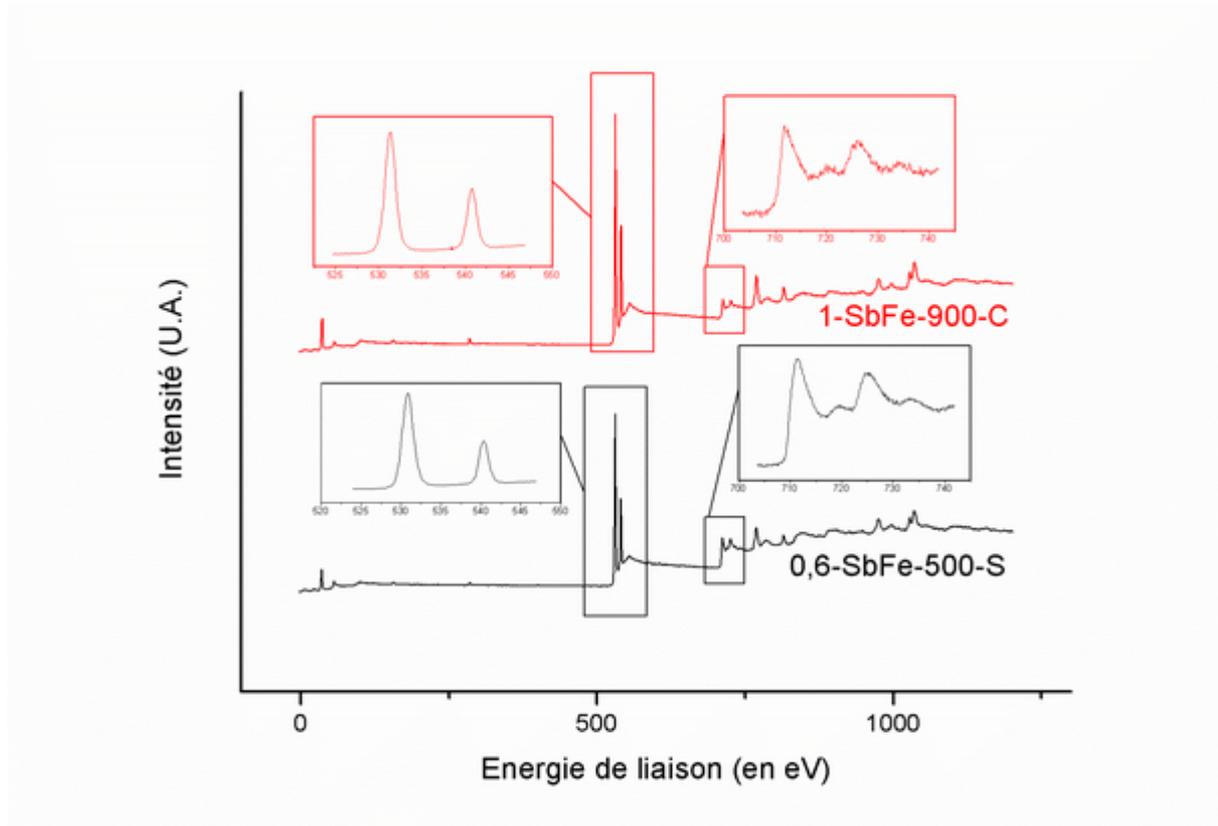


Figure 27 : Spectres XPS de 0,6-SbFe-500-S et de 1-SbFe-900-C, encarts sous forme de zooms des zones 510-550 eV et 700-740 eV.

La **Figure 27** montre un exemple de spectres XPS. Les deux zones d'intérêt ici (510-550 eV et 700-740 eV) confirment, s'il le fallait encore, la présence de fer et d'antimoine dans le catalyseur. La comparaison entre les deux spectres montre une certaine similitude.

Tableau 12 : Tables des orbitales atomiques détectées sur les analyses XPS et leurs domaines d'énergie de liaison.

Niveau	Sb 3d _{3/2}	Sb 3d _{5/2}	Fe 2p _{3/2}	O 1s	C 1s	N 1s	
Energie de liaison (en eV)	539,6 – 540,7	530,3 – 531,4	710,0 – 712,1	530,3	532,2	285,0	402,0

Tableau 13 : Table d'identification des degrés d'oxydation détectables pour le fer et l'antimoine et énergies de liaison associées

Niveau	Sb 3d _{3/2}		Fe 2p _{3/2}	
Degré d'oxydation détecté	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Energie de liaison (en eV)	539,6	540,5	710,0	711,6

Sur le **Tableau 12** sont reportés les principaux photopics détectés lors des analyses XPS. Les résultats du **Tableau 13** ont été obtenus à partir des spectres des phases d'oxydes purs (Sb₂O₃, Sb₂O₅, FeO, Fe₂O₃). L'écart énergétique du niveau Sb 3d_{3/2} entre le Sb³⁺ et le Sb⁵⁺ est très faible (de moins de 1 eV). De plus, le second pic visible caractéristique de l'antimoine, correspondant au niveau Sb 3d_{5/2} est superposé au pic de l'oxygène 1s, donc difficilement exploitable. Dans ce cadre, il est très difficile d'identifier la présence ou non des deux degrés d'oxydation simultanément. S'il est possible de connaître le degré d'oxydation principal, il est impossible d'être sûr, le cas échéant, de l'absence de Sb³⁺.

Le cas de l'antimoine est bien documenté et les solutions permettant d'identifier de manière sûre les états d'oxydations en présence sont propres à chaque étude. Huang *et coll.* [49] ont par exemple utilisé la largeur du pic à mi-hauteur pour servir de référence. Ils ont remarqué que le pic Sb 3d_{3/2} du Sb₂O₄ est beaucoup plus large que le pic Sb 3d_{3/2} du Sb₂O₃ ou du Sb₂O₅. Cette différence peut permettre d'avoir au moins une idée de la présence ou non d'antimoine III.

a. Catalyseur 0,6-SbFe-500-S

Ce catalyseur a été analysée par XPS afin de déterminer la composition de la couche de surface et, quand c'est possible, le degré d'oxydation des éléments en présence, sous sa forme séchée, calcinée, et testée. Les résultats sont disponibles dans le **Tableau 14**.

Premièrement, en examinant les énergies de liaison associées au pic Sb 3d_{3/2}, la forme majoritaire d'antimoine présente est la forme Sb(V). Les pics sont proches de la référence du Sb(V) de 540,5 eV (**Tableau 13**). Il en va de même pour le fer. Tous les pics de Fe 2p_{3/2} (711,5, 711,4, 711,6 eV), sont caractéristiques de la présence de Fe(III) (711,6 eV) (**Tableau 14**).

Le ratio entre l'antimoine et le fer est très proche dans cette série de mesures et se situe autour du ratio de préparation (*c.à.d.* Sb/Fe = 0.6).

Tableau 14 : Résultat d'XPS pour les catalyseurs 0,6-SbFe-500-S.

Catalyseur	Quantification			Energie de liaison (en eV)		Ratio	
	Sb	Fe	O	Sb 3d _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	Sb/Fe	O/Sb
0,6-SbFe-séché	8 %	18 %	60 %	540,7	711,5	0,4	7,7
0,6-SbFe-500-S	12 %	20 %	58 %	540,5	711,4	0,6	4,9
0,6-SbFe-500-S usé	19 %	12 %	60 %	540,6	711,6	1,6	3,2

Pour le catalyseur après test, on note que le ratio antimoine sur fer passe du ratio de synthèse 0,6 à un ratio bien supérieur de 1,5. Durant le test catalytique, un enrichissement de surface en antimoine semble donc se produire.

b. Phase mixte 1-SbFe-900-C

Comme dans le cas des catalyseurs avec Sb/Fe = 0,6 (**Tableau 14**), la position des pics du Sb 3d_{3/2} (540,7-540,9 eV) et du Fe 2p_{3/2} (711,8-712,1 eV) est proche de celle observée pour des espèces antimoine V (540,5 eV) et fer III (712 eV), respectivement (**Tableau 15**). Les quantités respectives de Sb(III) et de Fe(II) semblent ainsi négligeables.

Tableau 15 : Résultat de spectroscopie XPS pour les catalyseurs constitués uniquement de phase mixte.

Catalyseur	Quantification			Energie de liaison (en eV)		Ratio	
	Sb	Fe	O	Sb 3d _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	Sb/Fe	O/Sb
1-SbFe-900-C	16 %	11 %	59 %	540,7	711,8	1,5	3,6
1-SbFe-900-C usé	17 %	11 %	59 %	540,7	712,1	1,6	3,4
1-SbFe-900-S	18 %	10 %	60 %	540,9	712,0	1,8	3,3

Un enrichissement de surface en antimoine est observable dès la calcination. Les trois échantillons ont été préparés avec un ratio antimoine sur fer de 1. Or, le ratio de surface est de 1,5. L'enrichissement est donc de 50%, ce qui est significatif.

On note après test un enrichissement supplémentaire cette fois très modéré. En effet, ce ratio passe de 1,5 après calcination à 1,6 après test sur le catalyseur préparé avec un ratio nominal Sb/Fe = 0,6. Le ratio optimal de surface semble atteint, et l'antimoine ne diffuse plus à l'intérieur du grain de catalyseur. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où, après une calcination à 900°C, la mobilité a été portée à son maximum, le test catalytique est réalisé comparativement dans des conditions relativement douces.

Le catalyseur 1-SbFe-900-S est le même que le 1-SbFe-900-C, à ceci près qu'il a été obtenu à partir d'une synthèse slurry et non par coprécipitation. Si la DRX ne permet pas de détecter de différence caractéristique (**Figure 18**), l'XPS en présente une majeure. En effet, le ratio de surface entre l'antimoine et le fer est supérieur pour le catalyseur slurry par rapport au catalyseur obtenu par coprécipitation (Sb/Fe = 1,8 contre 1,5). L'une des explications possibles à ce phénomène est que, lors de la synthèse slurry, des grains d'oxyde d'antimoine (Sb₂O₃ en dessous de 500°C ou Sb₂O₄ au-dessus) subsistent dans le catalyseur, ce qui n'est pas le cas pour la coprécipitation. Cet antimoine piégé est plus mobile que sous la forme FeSbO₄.

c. Influence du ratio de départ Sb/Fe

Le ratio du Sb/Fe est très important pour l'obtention de la phase catalytique désirée.

Tableau 16 : Influence du ratio de synthèse sur les résultats de spectroscopie XPS.

Catalyseur	Quantification			Energie de liaison (en eV)		Ratio	
	Sb	Fe	O	Sb 3d _{3/2}	Fe 2p _{3/2}	Sb/Fe	O/Sb
0,6-SbFe-900-C	13 %	18 %	59 %	540,6	711,8	0,7	4,6
1-SbFe-900-C	16 %	11 %	60 %	540,7	711,8	1,5	3,7
2-SbFe-900-C	21 %	7 %	62 %	540,9	712,0	2,9	3,0

Dans le **Tableau 16**, l'influence du ratio de synthèse sur le ratio de surface du catalyseur est reportée. Dans tous les cas, la surface est enrichie en antimoine par rapport au ratio de synthèse. Si l'on compare le ratio antimoine sur fer de synthèse et le ratio de surface, l'enrichissement en antimoine est de 1,5 pour les catalyseurs 1-SbFe-900-C et 2-SbFe-900-C, et de 1,2 pour le catalyseur 0,6-SbFe-900-C.

d. Droite de Wagner

Ce type de représentation est un moyen de choix pour déterminer l'état chimique du catalyseur et notamment déterminer de manière sûre l'état d'oxydation du Sb en surface (0, +III ou +V).

Sur la **Figure 28**, les points représentatifs des divers catalyseurs forment une droite, ce qui est cohérent car ils font tous partie d'une famille d'oxydes d'antimoine.

Leur répartition le long de cette droite est intéressante. En effet, tous les points représentatifs des catalyseurs fer antimoine sont situés à droite du point représentatif de Sb₂O₅ au contraire du point représentatif de Sb₂O₃ qui se trouve sur la gauche. Normalement, si l'antimoine était composé à la fois d'antimoine III et V, ces points seraient censés être placés entre les points représentatifs des deux oxydes d'antimoine suscités. Or, tous les catalyseurs sont situés à l'opposé du Sb₂O₃ par rapport au Sb₂O₅. Cela suggère très fortement que seul l'antimoine V est présent dans le catalyseur.

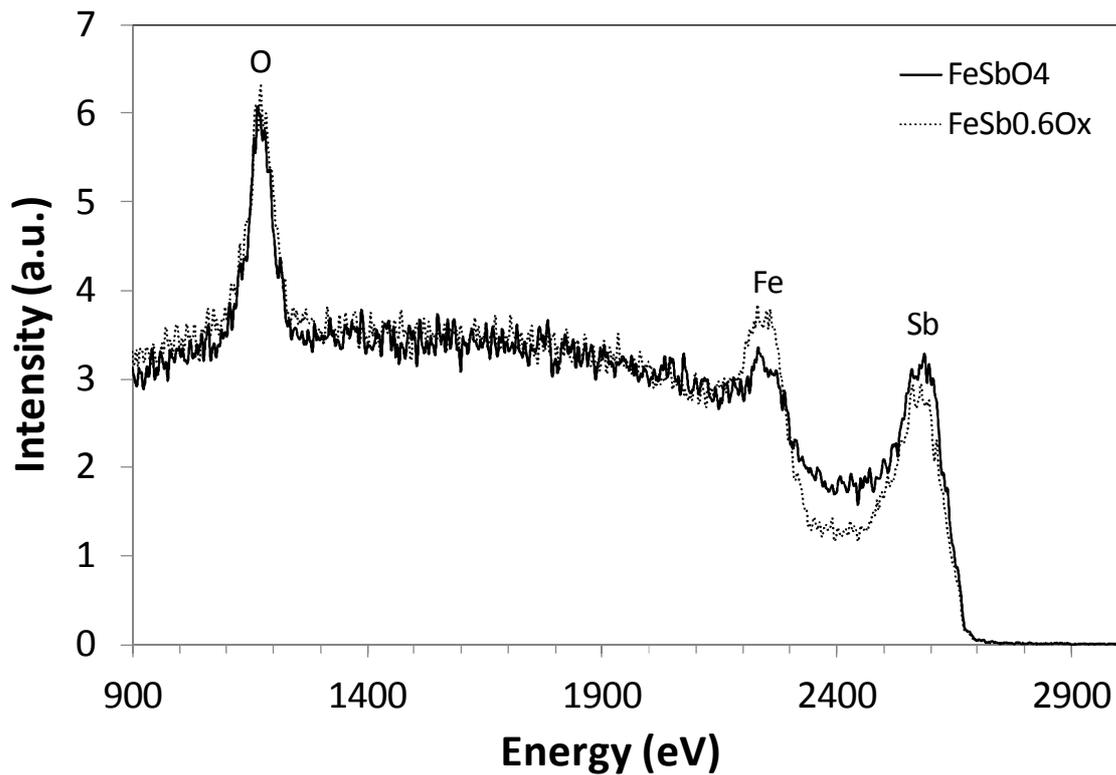


Figure 29 : Spectres LEIS obtenus après un traitement au plasma d'oxygène pour les catalyseurs 1-SbFe-900-C (FeSbO_4) et 0,6-SbFe-500-S ($\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$).

Le taux d'enrichissement en Sb en surface par rapport à la composition de la masse du catalyseur est extrêmement proche pour les deux catalyseurs (33% pour le catalyseur 0,6-SbFe-500-S et 40% pour 1-SbFe-900-C).

3. Conclusion

Pour les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et d'antimoine, les caractérisations ont permis de mettre en évidence que deux des trois voies synthèses étudiées ne sont pas concluantes. L'objectif était d'obtenir la phase mixte VSbO₄. Or, les diffractogrammes (**Figure 9**, **Figure 10**, **Figure 11**) montrent que seul le catalyseur VSb_{tartrique}/Al₂O₃ contient cette phase. Par ailleurs, l'analyse BET de ces catalyseurs (**Tableau 6**) permet de confirmer la bonne imprégnation du support, sans bouchage des pores. La TPD-NH₃, sur le catalyseur VSb_{tartrique}/Al₂O₃ (**Figure 12**) montre que ce dernier présente des propriétés acides, mais que celles-ci correspondent plutôt à des sites de force moyenne et forte, plutôt que faible alors que ce sont les sites faibles qui sont actifs et sélectifs pour la première étape de double déshydratation de l'acroléine.

Pour les catalyseurs à base d'oxydes de fer et d'antimoine, les caractérisations ont permis de mettre en lumière des différences significatives entre les modes de synthèse. Le catalyseur synthétisé par la méthode slurry (0,6-SbFe-500-S) présente un diffractogramme complexe (**Figure 14**) avec quatre phases présentes après calcination (Sb₂O₃, Sb₂O₄, FeSbO₄, Fe₂O₃). L'EDS (**Figure 22**) permet de montrer l'inhomogénéité de ce catalyseur avec la présence de grains d'oxyde d'antimoine pur au cœur de la masse du catalyseur, ainsi que la présence de grains d'oxyde de fer isolés. Au niveau global, l'estimation de la composition des grains de catalyseur est de 0,6, soit le même que le ratio de synthèse. L'XPS montre un enrichissement de la surface des grains de catalyseur en antimoine après réaction. La quantité relative d'antimoine et de fer passant de 0,6 avant test (le ratio de synthèse), à 1,5 sur le catalyseur utilisé.

Le catalyseur obtenu par coprécipitation (1-SbFe-900-C) présente un diffractogramme (**Figure 15**) beaucoup plus simple. Après calcination, une seule phase est détectée, l'oxyde mixte FeSbO₄. L'EDS montre par ailleurs une beaucoup plus grande homogénéité de composition que celle du catalyseur 0,6-SbFe-500-S. En effet, sur les cartographies par éléments (**Figure 23**), la teinte de l'intérieur des grains est uniforme, que ce soit pour l'antimoine ou le fer. L'estimation de la composition du catalyseur montre un ratio antimoine sur fer de 0,9 au cœur des grains, pour un ratio de synthèse de 1. Cette différence (10%) est inférieure à l'ordre de grandeur de la précision de la technique d'EDS (~20%). Au niveau de l'XPS de ce catalyseur, un enrichissement en antimoine est mis en évidence dès la calcination. La quantité relative d'antimoine et de fer est de 1,5 alors que le ratio de synthèse est de 1. Par contre, l'utilisation de ce catalyseur au cours d'un test catalytique résulte en une augmentation très modérée de ce ratio de surface de 0,1 point, atteignant donc une valeur de 1,6.

Les caractérisations du catalyseur 0,6-SbFe-500-S (ATG [**Figure 13**], DRX [**Figure 14**]) ont aussi permis de confirmer le processus de formation principal de la phase mixte cristalline. Si durant la synthèse une phase de FeSbO₄ est formée et détectée sur le diffractogramme, les principales réactions observées sont une

oxydation de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 en Sb_2O_4 autour de $500\text{-}550^\circ\text{C}$, puis une oxydation de l'oxyde d'antimoine nouvellement formé avec l'oxyde de fer déjà présent (Fe_2O_3), pour donner la phase mixte (FeSbO_4) autour de $800\text{-}900^\circ\text{C}$.

V. Performances catalytiques

Après avoir présenté dans le chapitre précédent les méthodes de synthèses des catalyseurs, les moyens expérimentaux utilisés pour les tests catalytiques, pour l'analyse des produits de réaction, les principaux résultats catalytiques seront présentés dans ce chapitre en commençant par l'ammoxydation directe du glycérol.

1. Ammoxydation directe du glycérol

A. Tests préliminaires

Avant de pouvoir commencer à évaluer les performances catalytiques des catalyseurs préparés, il a été nécessaire d'effectuer une série de tests préliminaires pour valider le bâti catalytique que nous avons élaboré.

Les objectifs de ces tests sont :

- La vérification de la stabilité du glycérol lors de la phase d'évaporation ;
- La détermination du temps de stabilisation de la concentration en glycérol dans l'alimentation afin d'être sûr que le débit de glycérol soit constant et stable dans le temps durant les tests ;
- La vérification que l'activation purement thermique dans le réacteur est la plus faible possible ;
- La vérification que tous les produits formés sont bien détectés, soit dans le piège froid, soit par l'analyse en ligne.

a. Evaluation de la stabilité du glycérol dans l'évaporateur et du temps de stabilisation de la composition de l'alimentation

Ces deux tests ont été menés simultanément. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour un test standard (**Tableau 4**), si ce n'est que le réacteur est porté à la même température que la boîte chauffante (220°C).

Initialement, une conversion du glycérol non nulle est observée (régime transitoire) mais, au bout de 12 h, elle finit par s'annuler et 100% du glycérol en entrée de réacteur sont récupérés en sortie. Le régime permanent est alors atteint. La procédure employée pour le démarrage des tests a donc consisté à stabiliser l'alimentation pendant une nuit en by-passant le réacteur afin de pouvoir commencer le test le lendemain matin en dirigeant le mélange réactionnel stabilisé vers le réacteur préalablement chargé et mis en température.

b. Validation du piégeage des produits de la réaction

Afin de s'assurer de l'efficacité du piégeage des produits de réaction, un flux composé du liquide le plus léger devant être piégé et d'inerte a été injecté dans le réacteur vide. Si ce composé léger peut être récupéré complètement, les autres produits moins volatils le seront *a fortiori* aussi. Le composé utilisé a été l'acétaldéhyde.

Lors de ce test, nous avons récupéré 100% de l'acétaldéhyde dans le piège, à condition d'utiliser une température de -5°C et que le piège soit suffisamment rempli de solvant pour en augmenter l'efficacité par barbotage. Les conditions ainsi déterminées ont orienté le choix de la solution de piégeage vers une solution d'acide acétique à 5% qui autorise l'abaissement de température désiré tout en prévenant tout risque de solidification dans le piège. L'utilisation de cet acide carboxylique permet par ailleurs de piéger et neutraliser l'excès d'ammoniac en sortie de réacteur.

c. Test à blanc

Ce test permet de s'assurer que les réactifs dans les conditions de test ne s'activent pas thermiquement et qu'ils atteignent bien la zone catalytique sans changement préalable. Dans le cas du glycérol, ce test est très important. Ce composé a en effet tendance à s'activer thermiquement à haute température. Il faut donc s'assurer que cette activation thermique, bien qu'inévitable, est négligeable dans les conditions de réaction choisies.

Pour ce test, les conditions opératoires de la publication de Guerrero Perez *et coll.* [19] ont été initialement utilisées. Comme le montre la **Figure 30**, le test à blanc à 400°C présente une conversion de 100%. Les sélectivités en acrylonitrile, et en produit appartenant au groupe des nitriles (acétonitrile, propionitrile) sont nulles. La sélectivité en acroléine est faible (1,2%). Le bilan carbone est de 14% sans capacité de détection de CO_2 pour ce test. La température a été ensuite diminuée à 350°C puis à 300°C (La **Figure 30**). A 350°C , la conversion est là aussi complète et la réaction est aussi peu sélective qu'à 400°C avec un bilan carbone à 18%. A 300°C , la conversion est de 5%. A cette température, le niveau de conversion est ainsi acceptable pour pouvoir étudier les performances d'un catalyseur. Les principaux produits détectés sont l'acétaldéhyde (sélectivité de 6%), le propionaldéhyde (sélectivité de 2%), l'acétone (sélectivité de 1%) et l'acide acétique (sélectivité de 3%).

Notons que les résultats de Guerrero-Perez *et Coll.* [19] indiquent à 400°C une conversion non totale lors de leurs tests catalytiques, ce que nous n'avons pu reproduire malgré de nombreuses tentatives en changeant la nature de l'inerte, en modifiant le volume du réacteur pour limiter les volumes mort, ou en changeant le ratio $\text{O}_2/\text{glycérol}$ pour limiter l'oxydation totale du glycérol.

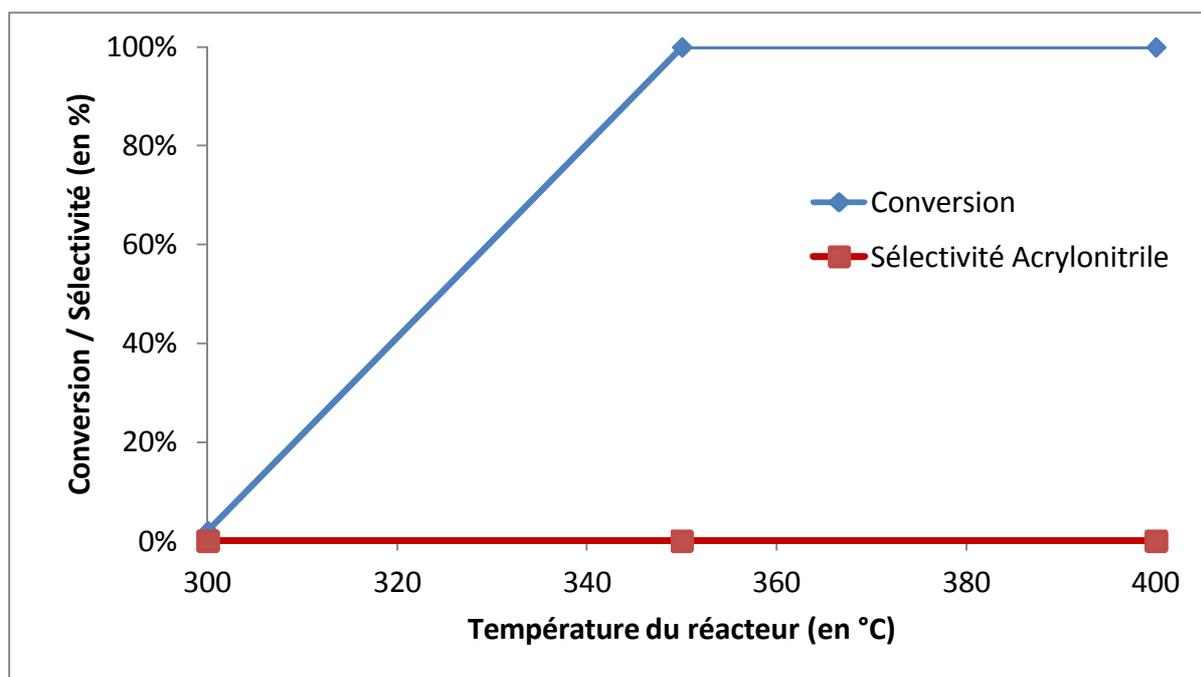


Figure 30 : Résultats des tests à blanc. Conditions : débit liquide : 4 g/h ; Ratios molaires : O_2/Gly : 4 ; NH_3/O_2 : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée des tests : 24 h ; Concentration massique Glycérol : 10% dans l'eau.

En conclusion, ces tests montrent qu'au-delà de 300°C il ne sera pas possible de mesurer une véritable activité catalytique dans notre dispositif expérimental puisque la part de l'activation thermique devient alors prépondérante.

B. Tests catalytiques

Suite à cette vérification préliminaire, nous avons testé nos catalyseurs en ammoxydation directe du glycérol, en commençant par étudier l'effet de la température.

a. Effet de la température

Le catalyseur le plus prometteur car contenant la phase active désirée au départ ($VSb_{\text{tartrique}}/Al_2O_3$), a été testé à 300°C afin de vérifier si l'ammoxydation est possible à cette température.

A cette température (**Figure 31**), le catalyseur est actif avec 95% de conversion, alors que, comme nous l'avons vu plus haut, l'activation thermique est négligeable. Par contre, la sélectivité en acrylonitrile est nulle, et la sélectivité en nitriles est négligeable (1%). le produit principal est le CO_2 avec une sélectivité de 78%.

Ces résultats montrent donc qu'à cette température, la mise en œuvre de la réaction d'ammoxydation n'est pas envisageable. Deux tests ont été réalisés à plus

haute température, pour tout de même étudier l'influence de ce paramètre sur la réaction d'ammoxydation.

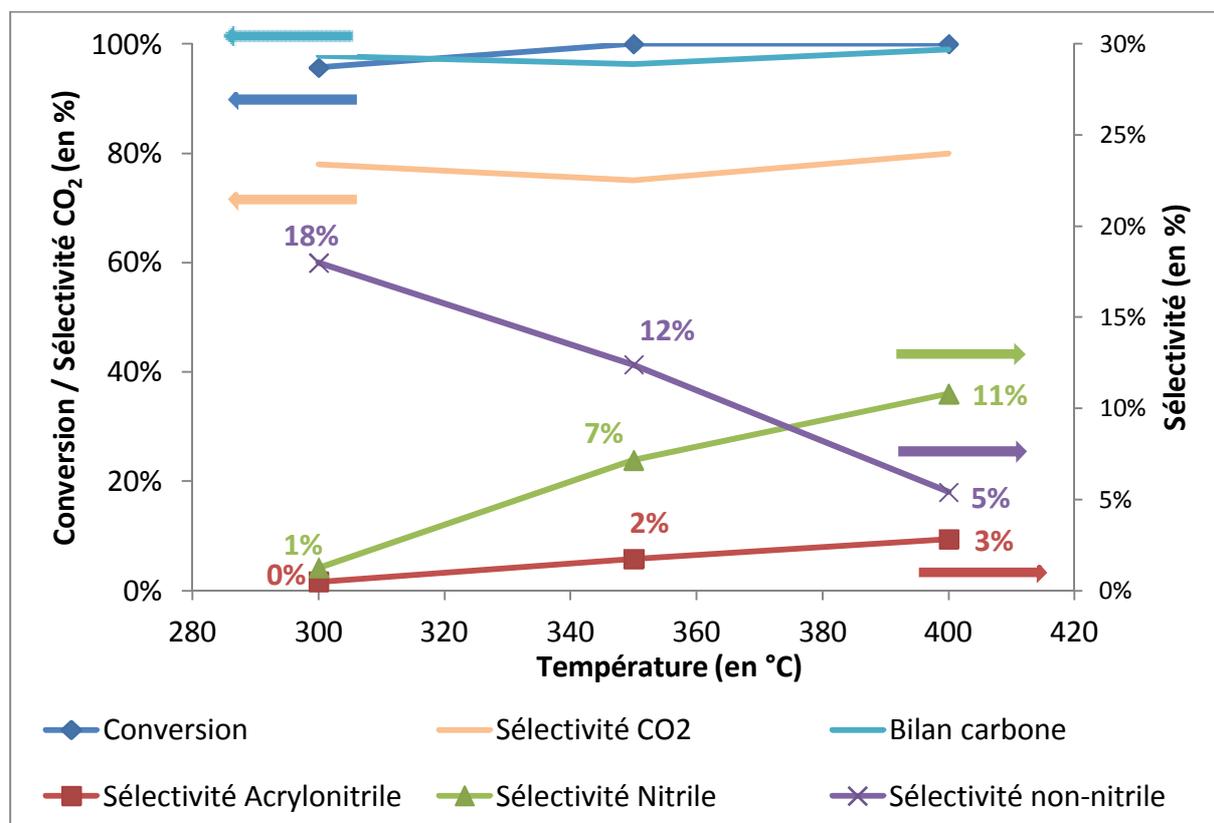


Figure 31 : Résultats catalytiques avec le catalyseur $Vsb_{Tartrique}/Al_2O_3$ en fonction de la température. Conditions : débit liquide : 4 g/h ; O_2/Gly : 3 ; NH_3/Gly : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée des tests : 24 h ; Concentration massique de la solution de glycérol : 10% dans l'eau ; Température de réaction : 400°C ; Temps de séjour : 5 s ; Temps de contact : 0,2 s.

La **Figure 31** montre que l'influence de la température est importante. Si à 300°C la sélectivité en acrylonitrile est nulle, cette dernière augmente à 2% à 350°C et à 3% à 400°C. Pour la sélectivité en nitriles, la tendance est identique. A 300°C, la sélectivité en nitriles (acrylonitrile, acétonitrile, propionitrile) est de 1%. Quand la température passe à 350°C, cette sélectivité est de 7%. A 400°C, la sélectivité augmente jusqu'à 11%. Pour les trois températures, la sélectivité en CO₂ est proche de 80% (300°C : 78%, 350°C : 76%, 400°C : 80%).

Ces résultats montrent que la température minimale pour que la réaction d'ammoxydation se déroule, est de 350°C et qu'en dessous, aucun nitrile n'est observé.

b. Les différents catalyseurs VSbO_x

A la vue des résultats ci-dessus concernant l'influence de la température, la température de réaction a été fixée à 400°C. Les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et d'antimoine préparés par les différentes méthodes présentées dans le chapitre 2 ont ainsi été testés à cette température.

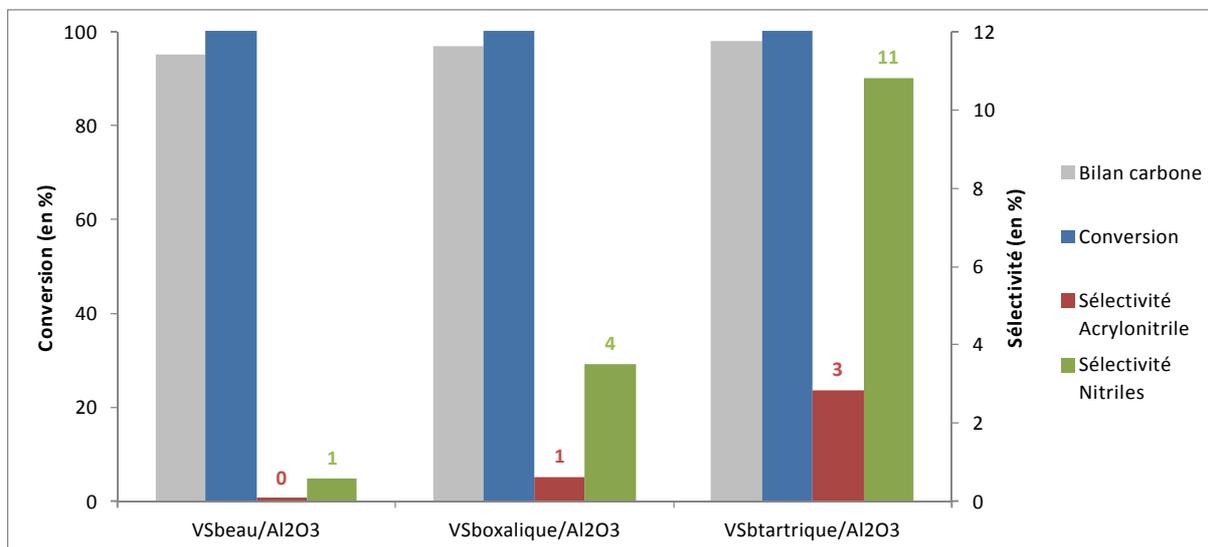


Figure 32 : Effet de la méthode de synthèse sur la production de nitriles (acrylonitrile, acétonitrile, propionitrile). Conditions : débit liquide : 4 g/h ; O₂/Gly : 3 ; NH₃/Gly : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée des tests : 24 h ; Concentration massique de la solution de glycérol : 10% dans l'eau ; Température de réaction : 400°C ; Temps de séjour : 5 s ; Temps de contact : 0,2 s.

Sur la **Figure 32** sont donnés les résultats obtenus dans les conditions de test standard. La conversion du glycérol est totale pour tous les catalyseurs mais les sélectivités en nitriles varient sensiblement entre les échantillons.

Ainsi, le catalyseur préparé par la méthode tartrique est un peu plus performant (sélectivité ACN : 3%, sélectivité nitriles : 11%) que celui préparé par la méthode oxalique (sélectivité ACN : 1%, sélectivité nitriles : 4%). Le catalyseur préparé dans l'eau n'est, quant à lui, pas du tout sélectif (sélectivité ACN : 0%, sélectivité nitriles : 1%).

Notons que les bilans carbonés de ces tests sont situés entre 95 et 98%.

c. Variation des temps de séjour et de contact.

Etant donnée l'importante activation thermique du glycérol, l'étape suivante a été de diminuer le temps de contact et le temps de séjour afin de tenter de réduire cet effet indésirable et d'améliorer la sélectivité en nitriles. Le volume total du réacteur a ainsi été diminué d'un facteur 6. Les conditions de ces tests à blanc sont les mêmes que celles de la **Figure 31**, avec une température de 400°C. Le temps de séjour a

ainsi été modifié, de 5 s à 0,9 s. La conversion est alors restée à 98%. La diminution d'un facteur 5 du temps de séjour n'est donc pas suffisante pour endiguer l'activation thermique à 400°C. Or, une limite expérimentale est alors atteinte car le volume du réacteur ne peut plus être diminué sauf à modifier complètement le bâti, sans savoir si une diminution supplémentaire du temps de séjour serait suffisante dans ce cas. Le débit ne peut plus être augmenté, sous peine de surpression dans le réacteur.

Devant ce constat, plusieurs temps de contact compatibles avec le dispositif expérimental ont tout de même été testés en présence de catalyseur, afin d'essayer d'optimiser le rendement en acrylonitrile.

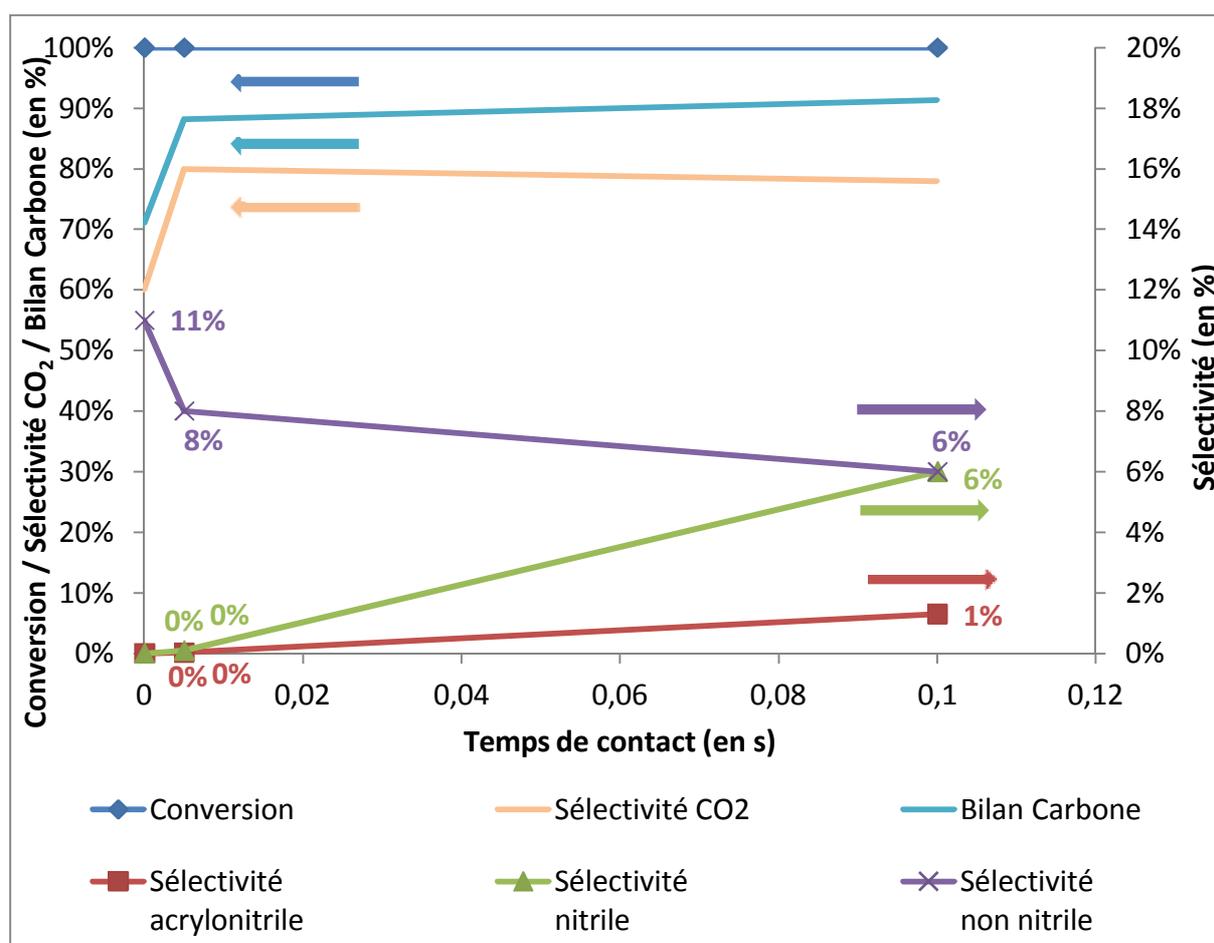


Figure 33 : Evolution des résultats catalytiques (VSb_{tartrique}/Al₂O₃) en fonction du temps de contact ; Conditions : débit liquide : 8 g/h ; O₂/Gly : 4 ; NH₃/Gly : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée des tests : 24 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 0,9 s ; Température 400°C.

La **Figure 33** représente l'influence du temps de contact sur les performances catalytiques du catalyseur préparé en présence d'acide tartrique. Le test à blanc (temps de contact = 0 s) a été ajouté sur la figure. L'activation thermique étant inévitable, la conversion reste totale même en absence de catalyseur. Cette réaction

ne produit toujours pas de nitriles et est largement non sélective, excepté, si l'on peut dire, pour la production indésirable de CO₂ qui atteint environ 60%.

En présence de catalyseur, la production de CO₂ augmente encore pour atteindre 80% de sélectivité, ce qui tend à montrer que le catalyseur lui aussi suroxyde le réactif pour donner du dioxyde de carbone.

Ces résultats montrent que jouer sur les temps caractéristiques ne peut permettre de résoudre les problèmes posés par l'activation thermique et la production de CO₂ associée.

d. Variation de la quantité d'oxygène

Après avoir montré que la variation du temps de contact et du temps de séjour ne permettent pas d'améliorer la situation, nous avons testé l'hypothèse suivante, à savoir que la quantité d'oxygène serait peut-être trop grande dans nos tests pour que l'ammoxydation prime sur la suroxydation du glycérol.

Pour cela, des tests avec une quantité réduite d'oxygène (le ratio stœchiométrique entre le dioxygène et le glycérol étant de 0,5) ont été effectués, pour voir, notamment, si la quantité de CO₂ produite dans ce cas diminue.

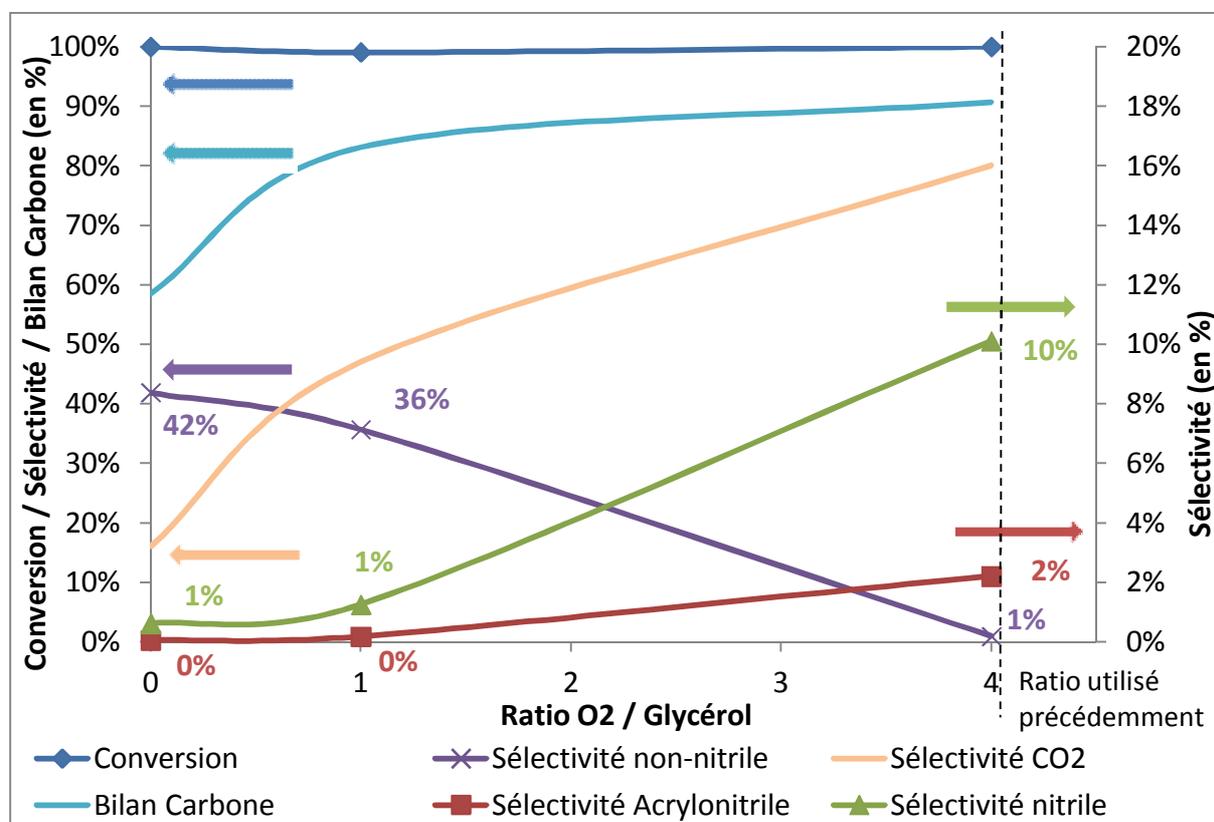


Figure 34 : Evolution des résultats catalytiques (VSb_{tartrique}/Al₂O₃) en fonction de la quantité d'oxygène. Conditions : débit liquide : 8 g/h ; NH₃/Gly : 1 ; Temps

de stabilisation : 14 h ; Durée des tests : 36 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 0,9 s ; Température 400°C.

La **Figure 34** montre l'évolution des performances catalytiques avec la quantité d'oxygène. La diminution du taux d'oxygène diminue la sélectivité de nitriles. La sélectivité en acrylonitrile est de 2% pour un ratio O_2 /Glycérol de 4 et de 0% pour les ratios 1 et 0. Cependant, dans le même temps et comme on pouvait s'y attendre, la diminution de la proportion d'oxygène permet de diminuer la formation de CO_2 . La sélectivité en CO_2 passe de 80% pour un ratio de 4 à 18% sans oxygène dans le flux. La sélectivité en composés hors nitriles augmente fortement avec la diminution de la proportion d'oxygène passant de 1% pour un ratio de 4 à 42% en absence d'oxygène. Les sous-produits majoritaires sont l'acide acétique (18% de sélectivité avec un ratio de 1) et l'acétaldéhyde (7% de sélectivité avec un ratio de 1).

Sur la **Figure 35**, la répartition des sous-produits en absence d'oxygène et d'ammoniac montre que la réaction est non maîtrisée sur le catalyseur. La conversion est totale et aucun sous-produit n'est vraiment majoritaire. La plus grande sélectivité reste celle vers l'acide acétique avec 15% et vers le CO_2 avec 18%. Cette famille de catalyseurs semble donc ne pas convenir pour réaliser la réaction d'ammoxydation en voie directe du glycérol, ne permettant pas de correctement réaliser la première étape de réaction.

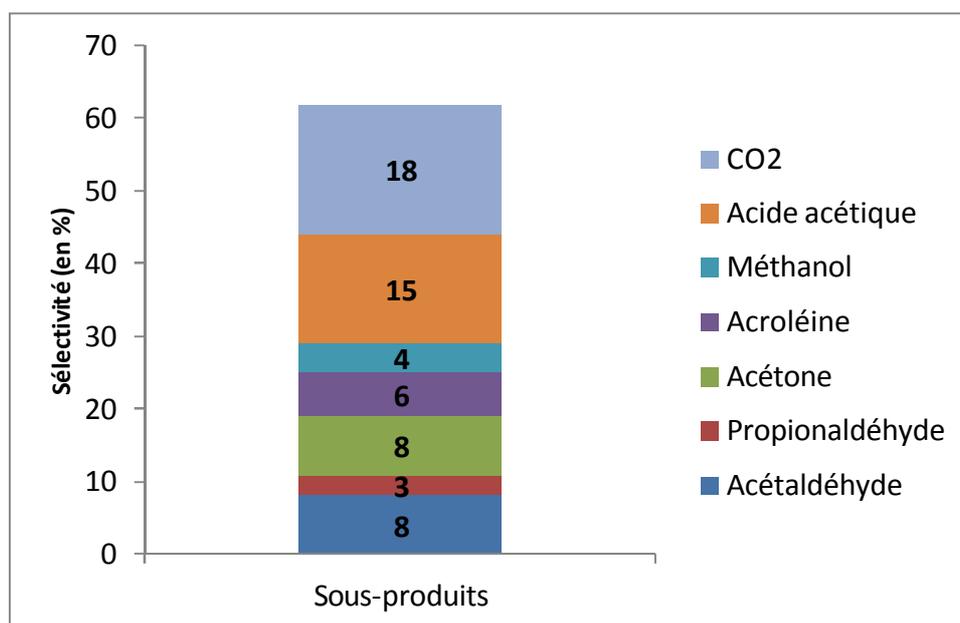


Figure 35 : Répartition des sous-produits pour une réaction sur $VSb_{tartrique}/Al_2O_3$ sans oxygène ni ammoniac. Conditions : débit liquide : 4 g/h ; O_2 /Gly : 0 ; NH_3 /Gly : 0 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée du test : 8 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 0,9 s ; Temps de contact : 0,2 s.

Après avoir étudié l'effet du taux d'oxygène dans le flux de gaz entrant dans le réacteur, sur la **Figure 36** et la **Figure 37**, est montrée la variation dans le temps des

performances catalytiques pour un ratio O_2 /glycérol de 1 et de 4. Le catalyseur utilisé est le $Vsb_{\text{tartrique}}/Al_2O_3$.

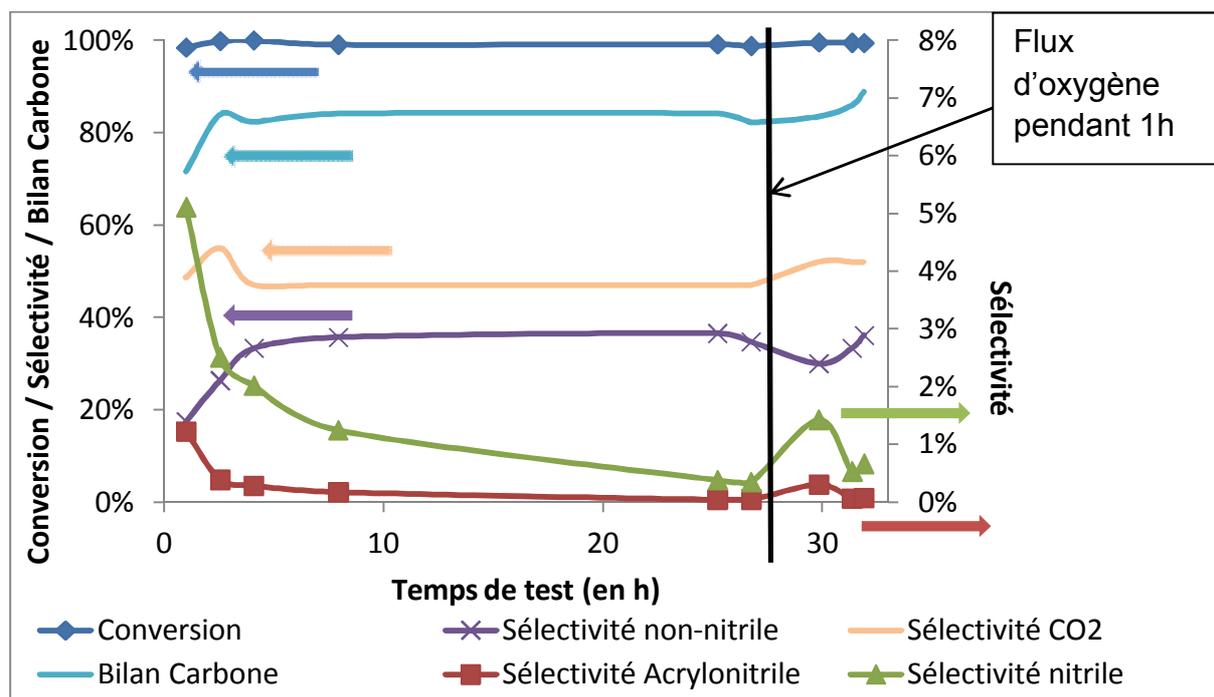


Figure 36 : Evolution des résultats catalytiques ($Vsb_{\text{tartrique}}/Al_2O_3$) dans le temps pour un ratio d'oxygène de 1. Conditions : débit liquide : 4 g/h ; NH_3 /Gly : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée du test : 36 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 5 s ; Temps de contact : 0,2 s ; Température : 400°C.

La conversion du glycérol reste au-delà de 99% durant les 36 h de test. Par contre, la sélectivité en nitriles chute brutalement au court des premières heures de tests passant de 5% au bout de 1h30 à 0,3% au bout de 24 h. Pour vérifier si cette chute de sélectivité est irréversible, un flux riche en oxygène (75% He, 25% O_2) a été envoyé dans le réacteur pendant 1 h pour tenter de régénérer le catalyseur, à la suite de quoi la quantité de nitriles produite est effectivement repartie à la hausse, repassant temporairement à 1,5% avant de retomber à nouveau à 0,3%.

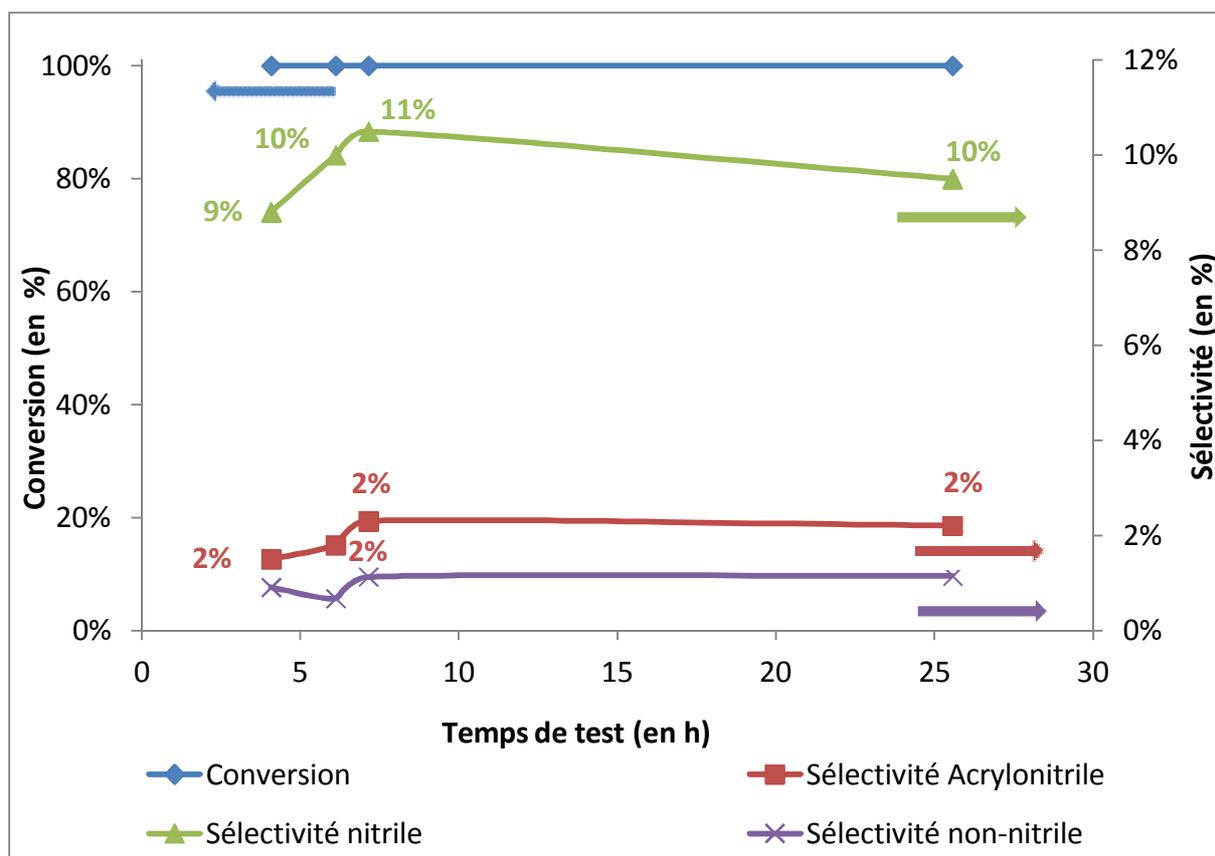


Figure 37 : Evolution des résultats catalytique (VSb_{tartrique}/Al₂O₃) dans le temps pour un ratio d'oxygène de 4. Conditions : débit liquide : 4 g/h ; NH₃/Gly : 1 ; Temps de stabilisation : 14 h ; Durée du test : 28 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 5 s ; Temps de contact : 0,2 s ; Température : 400°C.

La comparaison des résultats de stabilité dans le temps avec un ratio O₂/Glycérol de 1 (Figure 36) et de 4 (Figure 37) permet de s'apercevoir qu'en début de test avec un ratio de 1, la production de nitriles et d'acrylonitrile (respectivement 5 % et 1%) est inférieure à la quantité produite avec un ratio de 4 (respectivement 9% et 2%). Dans le cas d'un ratio 4, la quantité produite est assez stable dans le temps tandis que dans le cas avec un ratio de 1, la sélectivité en nitriles diminue jusqu'à 0,3%.

Si la réduction de la teneur en oxygène permet de diminuer la quantité de CO₂ produite, elle ne permet pas de prévenir le craquage de la molécule de glycérol. Le principal sous-produit détecté en dehors du CO₂ est l'acide acétique. Pour un ratio O₂/Glycérol de 1, sa sélectivité atteint 19%. Pour un ratio O₂/Glycérol de 4, cette même sélectivité n'est que de 0,5%. Cela montre bien l'étendue du craquage catalytique de la molécule de glycérol si les conditions de réaction ne sont pas correctement choisies.

C. Réaction indirecte dans un seul réacteur

Une autre idée qui a été testée pour tenter de résoudre les problèmes de l'incompatibilité de conditions entre les réactions de déshydratation et l'ammoxydation a consisté à essayer de convertir thermiquement le glycérol en acroléine dans un lit de SiC sans autre gaz porteur que l'hélium, puis ensuite d'injecter l'oxygène et l'ammoniac juste avant le lit catalytique. Cela permet de réduire le temps de séjour du glycérol en présence d'oxygène et ainsi très probablement de réduire l'effet de l'activation thermique.

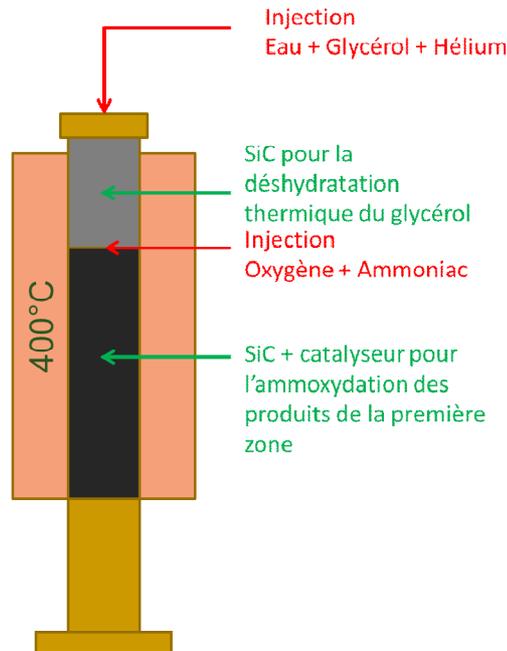


Figure 38 : Schéma de principe du réacteur pour la réaction indirecte dans un seul réacteur.

En premier lieu, il convient d'effectuer des tests préliminaires pour estimer la position optimale d'injection d'ammoniac et d'oxygène. Il faut en effet obtenir un maximum de conversion utile dans la première zone, et ainsi adapter le temps de séjour pour maximiser la conversion en acroléine tout en minimisant la formation de sous-produits de craquage.

Les premiers essais se sont portés sur la déshydratation thermique du glycérol sans oxygène ni ammoniac à plusieurs températures et en testant plusieurs temps de contact afin de déterminer le temps de séjour idéal pour optimiser la réaction.

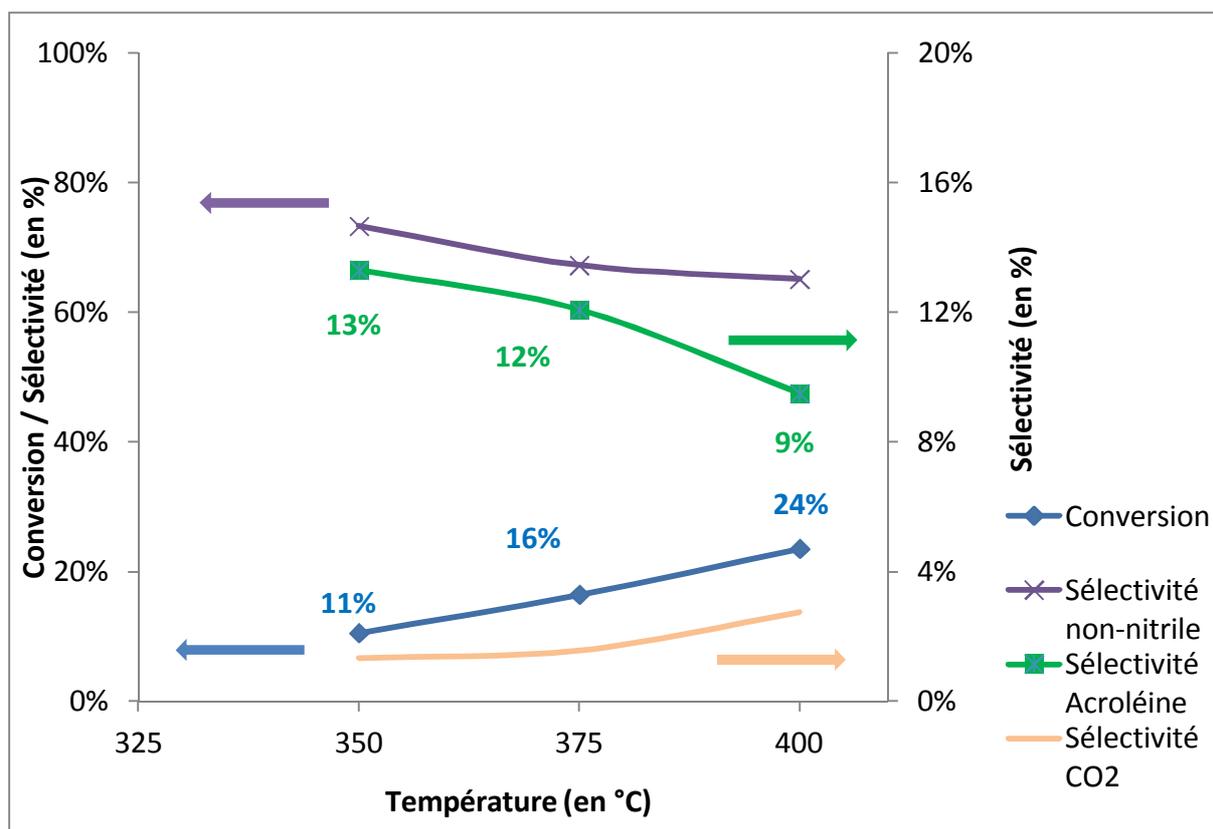


Figure 39 : Evolution des résultats de l'activation thermique du glycérol en fonction de la température. Conditions : débit liquide : 11 g/h ; Temps de stabilisation 14 h ; Durée du test : 24 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 0,8 s.

Sur la **Figure 39**, est reportée l'évolution de la conversion en fonction de la température. La conversion est très nettement inférieure à 100% avec 23 % au maximum à 400°C, ce qui conforte bien le fait, s'il le fallait encore, que l'oxygène possède une responsabilité majeure dans l'activation thermique du glycérol et qu'il faut, pour réaliser la réaction désirée, l'injecter le plus tard possible, juste avant le lit catalytique destiné à l'ammoxydation. La **Figure 40** montre la répartition des sélectivités entre les différents sous-produits. L'augmentation de la température est assez peu favorable à la formation d'acroléine dont la sélectivité chute de 13% à 9%, La sélectivité en alcool allylique elle aussi chute fortement avec la température de 24 à 12%. En outre, la sélectivité cumulée des sous-produits composés de 2 carbones ou moins augmente avec la température, passant de 17% à 24% entre 350°C et 400°C. Dans le même temps, la sélectivité en produits possédant 3 carbones chute de 61% à 44% lorsque l'on augmente la température de 350°C à 400°C.

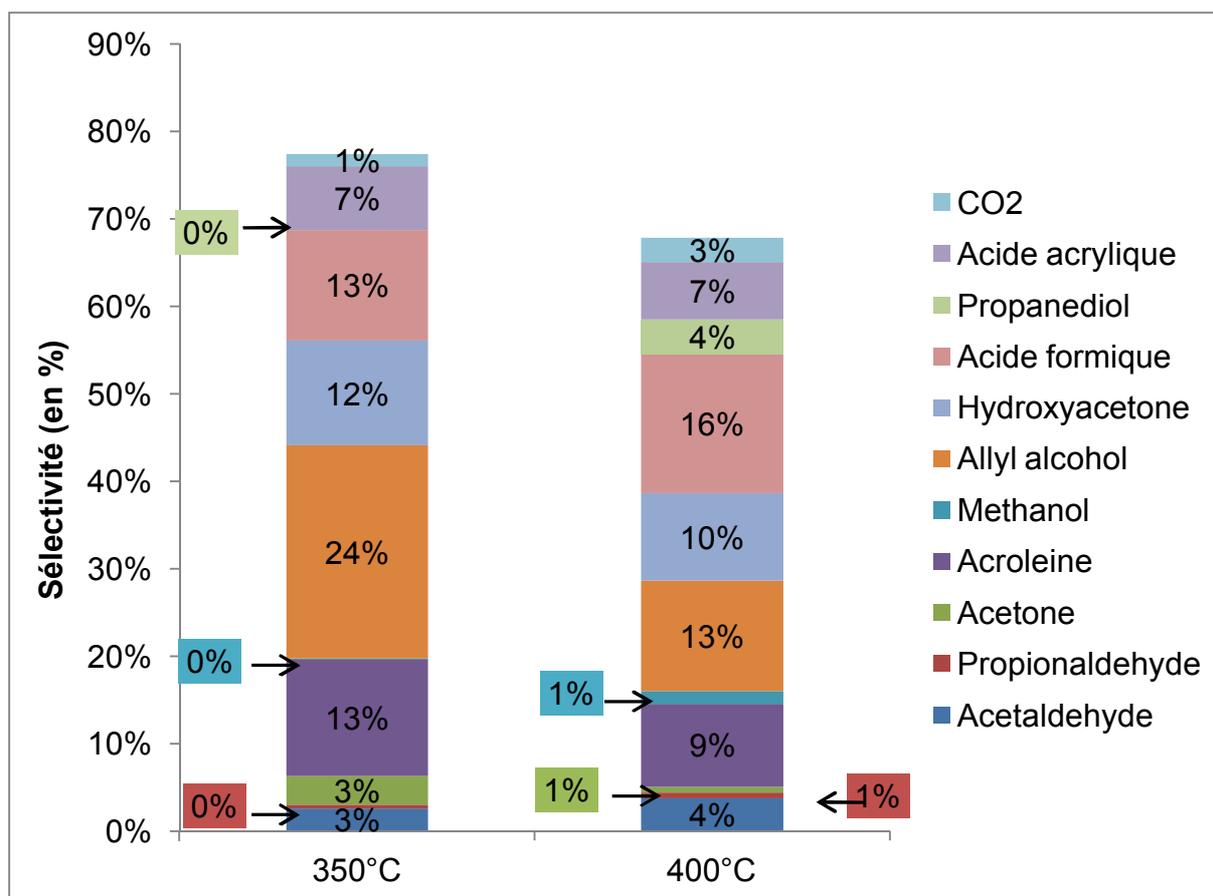


Figure 40 : Sélectivités lors de l'activation thermique du glycérol en absence d'oxygène en fonction de la température. Conditions : débit liquide : 11 g/h ; Temps de stabilisation 14 h ; Durée du test : 24 h ; Concentration massique de glycérol : 10% dans l'eau ; Temps de séjour : 0,8 s.

Ces tests démontrent la non viabilité de ce concept pour obtenir un rendement important en acrylonitrile, vu que la production d'acroléine est, quoi qu'il arrive, faible. La conversion thermique est trop faible et trop peu sélective pour permettre d'en utiliser les effets dans le réacteur.

D. Conclusion sur l'ammoxydation directe du glycérol

Au final, l'ammoxydation directe du glycérol s'est avérée décevante. L'activation thermique du glycérol en présence d'oxygène est très forte à 400°C, avec 100% de conversion. Pour pallier ce problème spécifique, la solution la plus simple est de baisser la température pour diminuer l'activation thermique. Cependant, dans ce cas, la réactivité pour l'ammoxydation diminue en parallèle. Plusieurs modifications ont alors été essayées pour réduire l'activation thermique et augmenter la synthèse d'acrylonitrile. La modification la plus efficace, bien qu'extrêmement loin d'être satisfaisante, consiste en la baisse du ratio oxygène sur glycérol. Cependant, si la baisse de la quantité d'oxygène injecté permet en effet de réduire la suroxydation,

elle a aussi pour conséquence de diminuer la formation d'acrylonitrile et des autres nitriles.

Les catalyseurs issus des résultats de Banares *et coll.* [19] sont peu sélectifs dans toutes les conditions testées dans ce travail. L'adaptation des résultats de Banares *et coll.* [19] à une échelle compatible avec les contraintes de notre bâti de test (en passant de 50 mg à 1 g de catalyseur) s'est avérée un échec. La sélectivité maximale en acrylonitrile obtenue est de 3%. Devant ce constat indiscutable, cette voie d'étude a ainsi été abandonnée pour se concentrer sur l'ammoxydation des sous-produits issus de la réaction de déshydratation du glycérol, dans un procédé indirect que nous avons tout naturellement commencé à étudier en passant par l'acroléine avant d'identifier un intermédiaire de réaction encore plus prometteur, à savoir l'alcool allylique.

2. Ammoxydation indirecte du glycérol

Pour cette seconde partie de l'étude, et à la vue des résultats précédents, les tests ont été orientés en direction de l'ammoxydation indirecte du glycérol en acrylonitrile, l'ammoxydation directe engendrant des problèmes inextricables.

A. Ammoxydation des sous-produits de la déshydratation du glycérol

Afin de compléter les études déjà réalisées sur l'ammoxydation de l'acroléine en acrylonitrile lors de la thèse de M. Carsten Liebig effectuée en quasi-parallèle à la présente étude [31], une étude sur le devenir des sous-produits de la réaction de déshydratation du glycérol a été menée. Cette étude permet de déterminer la nature des produits dérivés des sous-produits de la première réaction qui peuvent eux aussi réagir sur le catalyseur de la seconde étape.

a. *Déshydratation du glycérol*

Afin de pouvoir mener l'étude du devenir des sous-produits, il faut tout d'abord les identifier et aussi en connaître l'importance relative dans les conditions choisies. Dans le Chapitre 1, la **Figure 6** montre l'ensemble des produits provenant de la déshydratation du glycérol. Une réaction de déshydratation du glycérol utilisant le même catalyseur (14,4% en masse de WO_3 sur TiO_2) que celui utilisé lors de la thèse de M. Carsten Liebig [31] mais dans notre réacteur et nos conditions de réaction a donc été réalisée pour pouvoir identifier et quantifier les sous-produits intermédiaires d'intérêt.

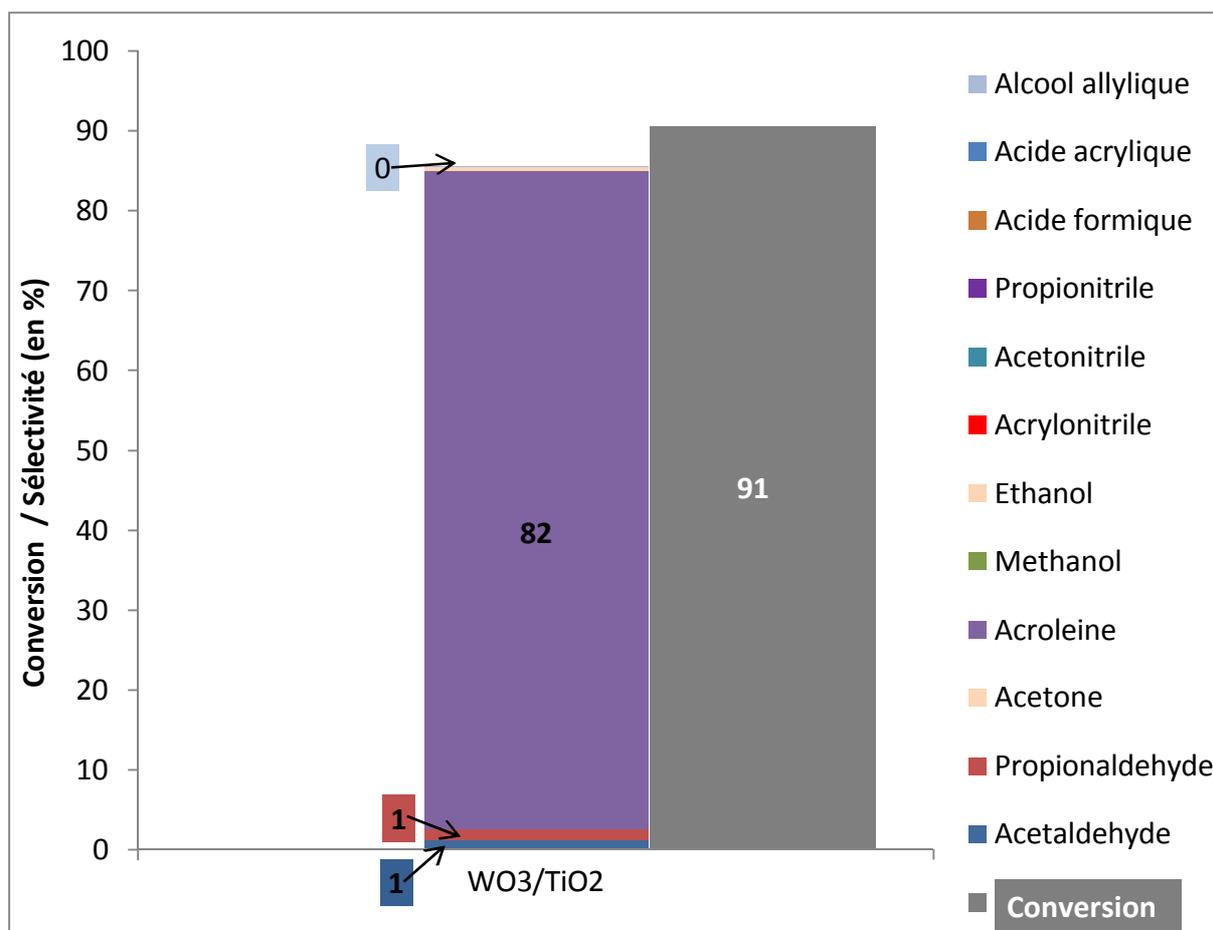


Figure 41 : Déshydratation du glycérol. Conditions : débit liquide : 23 g/h ; concentration de glycérol : 20% dans l'eau ; O_2/Gly : 0,6 ; temps de contact : 0,36 s ; température : 280°C.

La **Figure 41** représente les résultats catalytiques de la déshydratation du glycérol sur le catalyseur susmentionné. Comme attendu sur ce catalyseur, la conversion du glycérol est élevée avec une valeur de 91% et la réaction est sélective avec 82% de sélectivité en acroléine. Plusieurs sous-produits – minoritaires – sont détectés comme l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde et l'alcool allylique avec entre 1 et 2% de sélectivité. Notons que le bilan carbone observé lors de ce test est de 88%.

b. Ammoxydation des sous-produits

Après avoir identifié les sous-produits, ces derniers ont été utilisés en tant que réactifs sur le catalyseur 0.6-SbFe-500-S pour déterminer leur devenir dans la seconde étape de réaction.

Tableau 17 : Résultats de l'ammoxydation des sous-produits de l'étape de déshydratation.

Réactif	Conversion (en %)	Sélectivité (en %)										Bilan Carbone (en %)
		Acétaldéhyde	Acétone	Acroléine	Méthanol	Ethanol	Acrylonitrile	Acétonitrile	Propionitrile	Acide formique	Acide acrylique	
Hydroxyacétone	100	14	4	0	3	0	0	4	0	0	0	26
Acétone	39	2	/	0	1	0	0	3	0	0	4	65
1,2-propanediol	100	22	0	2	2	0	0	6	0	0	0	33
Acétaldéhyde	72	/	0	0	0	0	0	36	0	0	0	54
Propionaldéhyde	99	4	2	5	1	0	6	7	3	0	4	33
Alcool allylique	99	1	1	23	0	0	55	2	1	0	4	87
Acroléine	81	1	1	/	0	0	44	4	1	0	1	60
Acide acrylique	53	3	0	0	0	0	21	5	0	0	/	62

Lors des tests afférents, le rapport molaire entre l'eau et les différents réactifs a été maintenu constant. La concentration molaire est la même que celle utilisée lors des tests effectués dans les travaux de thèse de M. Carsten Liebieg [31] (acroléine : 2,3% molaire correspondant à 7,1% massique dans l'eau). Les conditions de ces tests sont ainsi les suivantes : débit liquide : 48 g/h ; Durée : 5 h ; Concentration molaire : 2,3% dans l'eau ; Temps de contact : 0,11 s ; O₂/Réactif : 3,5 ; NH₃/Réactif : 1,5 ; Catalyseur : 0.6-SbFe-500-S ; Masse de catalyseur : 5 g pour un débit liquide de 47,7 g/h, avec une concentration massique en alcool allylique de 7,2% dans l'eau

L'ensemble des résultats catalytique est reporté dans le

Tableau 17.

Les sélectivités en acrylonitrile des réactifs appartenant à la branche du 1,2-propanediol (hydroxyacétone, acétone, 1,2-propanediol), visibles dans la **Figure 6**, sont nulles. Ces trois réactifs produisent de l'acétonitrile (respectivement 4%, 3%, et 6% de sélectivité) et de l'acétaldéhyde (respectivement 14%, 2%, et 22% de sélectivité). Leur réactivité diffère au niveau de la conversion. Si cette dernière est totale dans le cas de l'hydroxyacétone et du propanediol, celle-ci n'atteint que 39% dans le cas de l'acétone.

Les sélectivités des réactifs appartenant à la branche du 1,3-propanediol (propionaldéhyde, alcool allylique, acroléine, acide acrylique) sont là aussi assez proches. Ces quatre réactifs produisent tous de l'acrylonitrile. Si la sélectivité à partir de propionaldéhyde est faible (6%), celle issue des trois autres molécules est non négligeable, voire excellente, à savoir 55% pour l'alcool allylique, 44% pour l'acroléine et 21% pour l'acide acrylique. Pour ces réactifs, certains sous-produits sont communs comme l'acétaldéhyde (respectivement 3%, 1%, 1% et 3% de sélectivité) ainsi que l'acétonitrile (respectivement 7%, 2%, 4%, 5% de sélectivité). La conversion est élevée pour ces quatre réactifs. Elle est même totale pour le propionaldéhyde et l'alcool allylique, tandis que celle de l'acroléine est de 81% et celle de l'acide acrylique n'est que de 53%.

Le dernier réactif utilisé est l'acétaldéhyde. Ce dernier n'appartient à aucune des catégories précédentes. Le seul produit remarquable est l'acétonitrile avec 36% de sélectivité pour une conversion de 72%.

Dans le cas de l'alcool allylique, les résultats sont donc extrêmement intéressants avec une conversion totale, une sélectivité de 55% en acrylonitrile et de 23% en acroléine. Cela donne un rendement en acrylonitrile de 54% contre 36% pour l'acroléine, avec de surcroît un bilan carbone meilleur dans le cas de la réaction à partir de l'alcool allylique (87% contre 48%).

B. Ammoxydation de l'alcool allylique

A la vue des résultats prometteurs lors de l'étude de l'ammoxydation des sous-produits (**Tableau 17**), il a été décidé de se pencher plus en détail sur l'ammoxydation de l'alcool allylique afin d'essayer d'améliorer encore le rendement en acrylonitrile. Les catalyseurs utilisés sont les catalyseurs fer-antimoine décrits dans le Chapitre 2. L'alcool allylique pourrait s'avérer un intermédiaire de réaction plus intéressant que l'acroléine pour la voie indirecte.

a. Optimisation des performances à l'aide d'un plan d'expériences

A la suite du test concluant d'ammoxydation de l'alcool allylique, il a été décidé d'essayer d'améliorer le rendement en acrylonitrile en optimisant les conditions utilisées. En effet, les conditions précédentes provenaient de l'exécution d'un plan d'expérience portant sur l'ammoxydation de l'acroléine [31]. Les conditions optimales en utilisant l'acroléine comme réactif étaient : une température de réaction de 400°C, un ratio d'oxygène sur réactif de 3,5, un ratio d'ammoniac sur réactif de 1,5 et une masse de catalyseur de 5 g, pour un débit liquide de 47,7g/h et une concentration massique en alcool allylique de 7,2% dans l'eau.

Ces conditions sont adaptées pour l'acroléine, mais il convient de vérifier leur validité pour l'alcool allylique.

La **Figure 42** montre la conversion de l'alcool allylique en fonction du ratio ammoniac sur réactif et de la température. Plus la température augmente, naturellement plus la conversion augmente. Il s'agit du paramètre ayant le plus d'influence sur la conversion. L'influence du ratio ammoniac sur réactif est bien plus faible, même si les calculs statistiques montrent que le paramètre est significatif (Facteur de Student < 0,001) (Annexe 1 : Conversion)

La **Figure 43** montre la sélectivité en alcool allylique en fonction du ratio ammoniac sur réactif et de la température. Là encore la température a un effet positif sur la sélectivité en acrylonitrile. Sur cette figure, la sélectivité passe de 15% à 350°C pour un ratio de 3, à un peu moins de 86% pour une température de 430°C. De même, le ratio ammoniac sur réactif a un effet positif sur la sélectivité. Pour une température de 450°C, la sélectivité en acrylonitrile passe de 47% avec un ratio de 1 à 83% avec un ratio de 3. Comme pour les résultats de la figure précédente, les calculs statistiques montrent que la masse de catalyseur est un paramètre significatif (Facteur de Student < 0,001) (Annexe 1 : Sélectivité Acrylonitrile).

La **Figure 44** montre la sélectivité vers l'alcool allylique en fonction de la masse de catalyseur introduite et de la température. Comme précédemment, la température a un effet positif sur la sélectivité. Il en va de même pour l'impact de la masse de catalyseur. Pour une température de 450°C, la sélectivité passe de 67% pour une masse de 3 g à 83% pour une masse de 7 g. La masse de catalyseur est le facteur ayant le moins d'impact sur la sélectivité en acrylonitrile dans ce cas.

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Temperature

Y = Ratio NH₃/C₃H₆O

Actual Constants:

Mass catalyst = 6.48

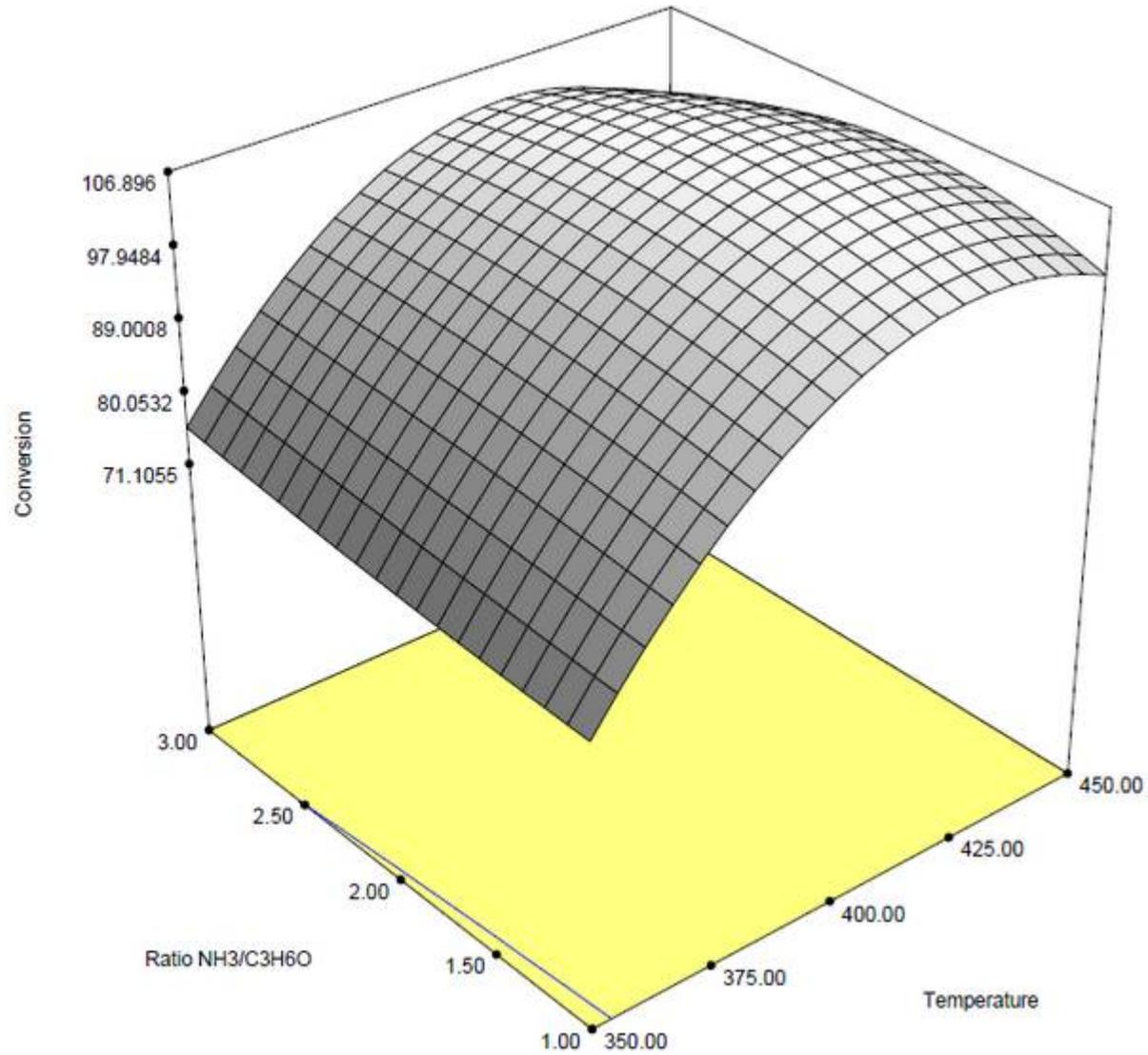


Figure 42 : Conversion de l'alcool allylique en fonction de la température et du ratio NH₃/C₃H₆O pour une masse de catalyseur de 6,48 g.

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Temperature

Y = Ratio NH₃/C₃H₆O

Actual Constants:

Mass catalyst = 6.48

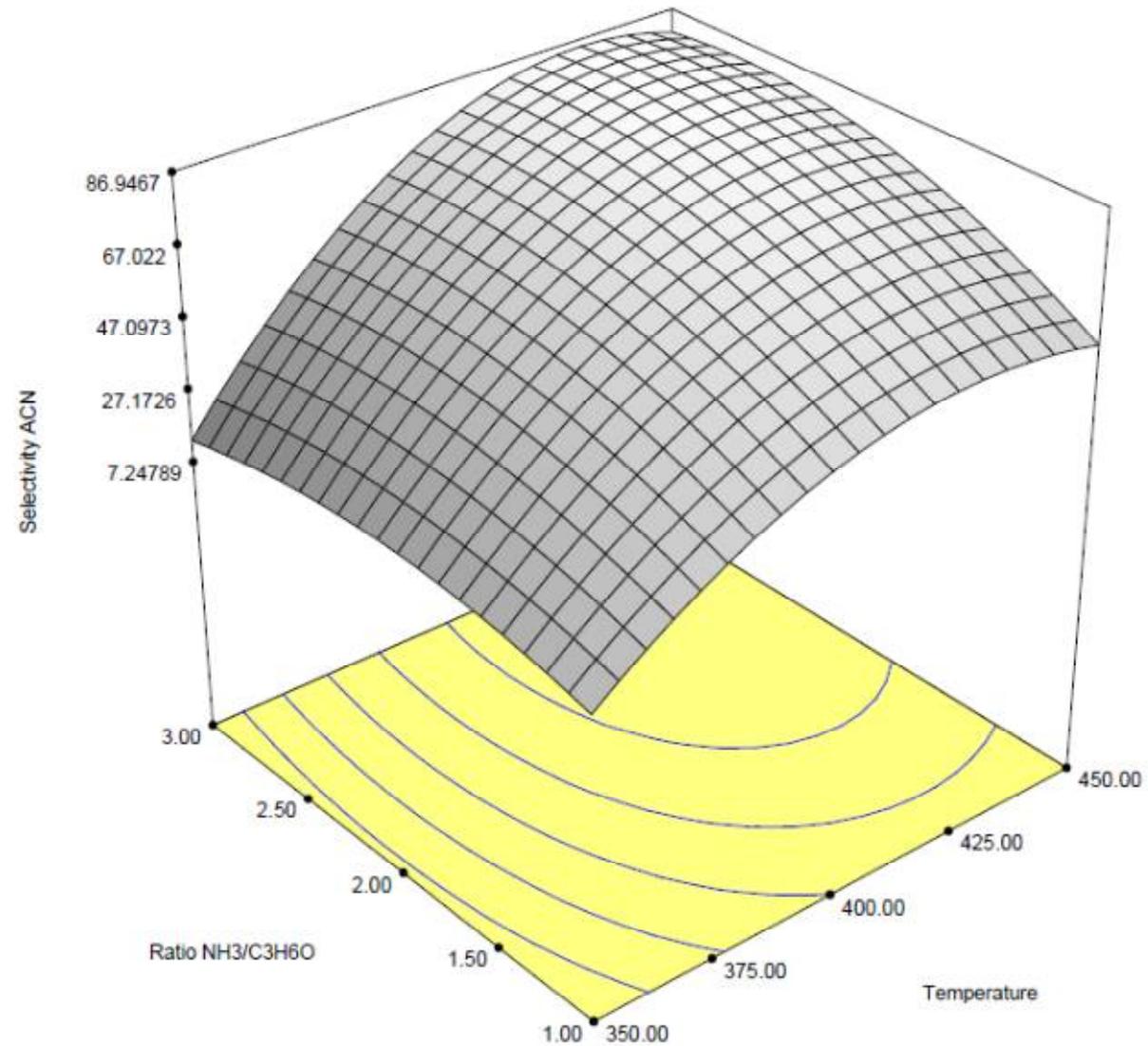


Figure 43 : Sélectivité en acrylonitrile en fonction de la température et du ratio NH₃/Acroléine pour une masse de catalyseur de 6,48 g.

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Temperature

Y = Mass catalyst

Actual Constants:

Ratio NH₃/C₃H₆O = 2.69

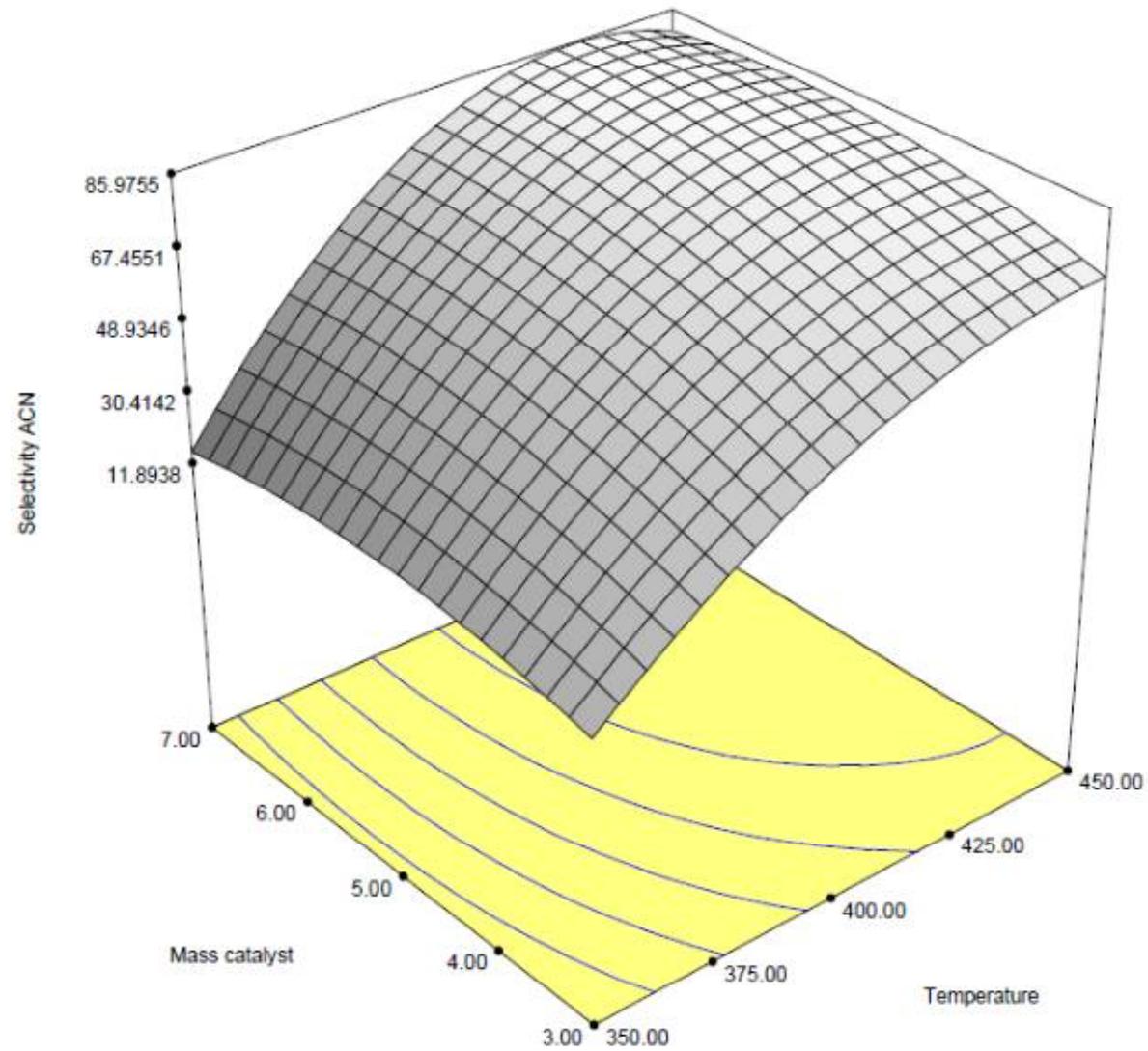


Figure 44 : Sélectivité en acrylonitrile en fonction de la température et de la masse de catalyseur pour un ratio en ammoniac de 2,69.

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Temperature

Y = Ratio NH₃/C₃H₆O

Actual Constants:

Mass catalyst = 6.48

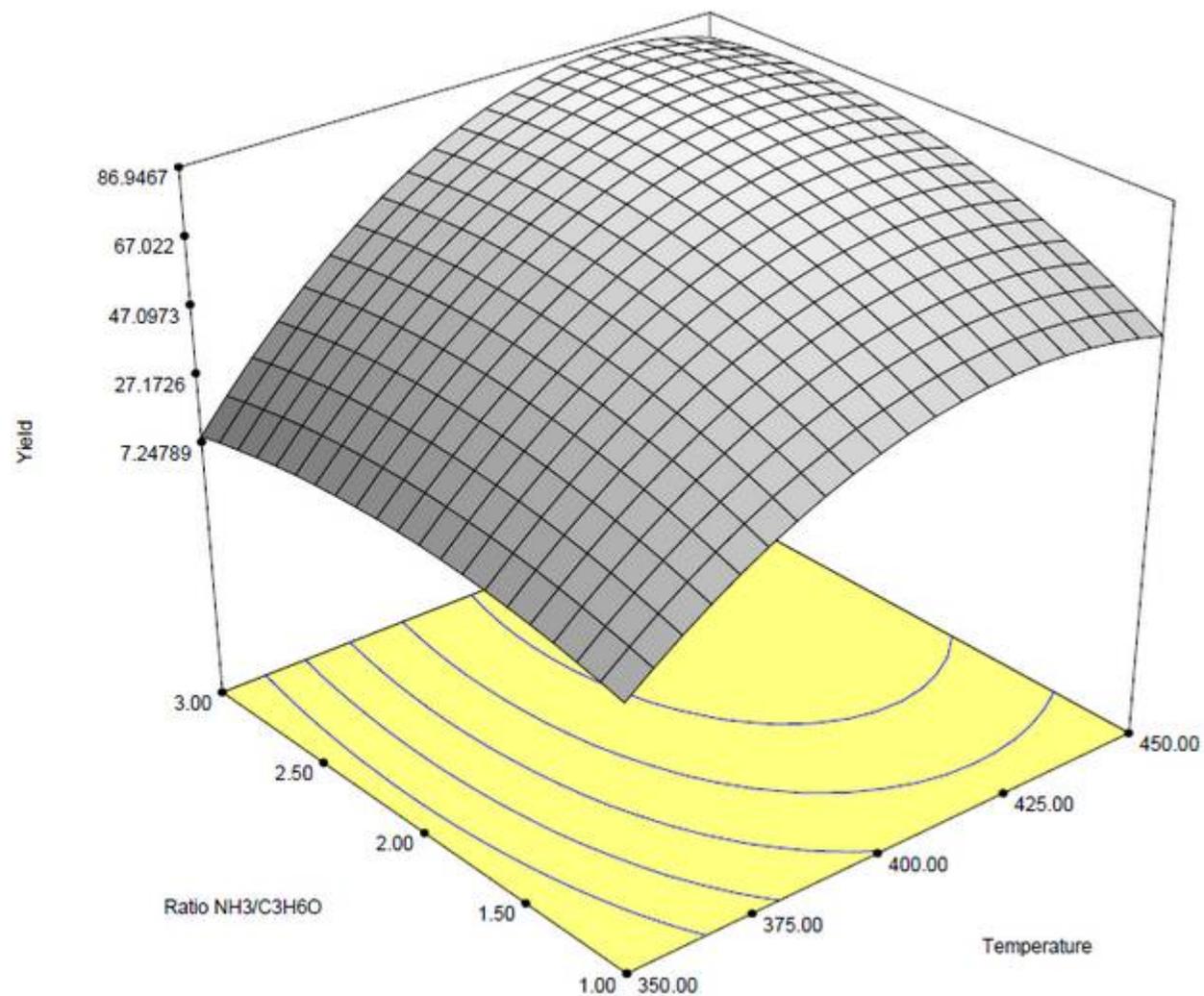


Figure 45 : Rendement en Acrylonitrile en fonction de la température et du ratio NH₃/Acroléine pour une masse de catalyseur de 6,48 g.

Sur la **Figure 45** est représenté le rendement en acrylonitrile à partir d'alcool allylique en fonction du ratio ammoniac sur réactif et de la température de réaction. Conformément aux résultats précédents, la température et le ratio ammoniac sur réactif ont un impact positif sur le rendement. A 350°C, le rendement est faible, de l'ordre de 8% quelle que soit la quantité d'ammoniac injectée. Par contre, à 450°C, le rendement est élevé, passant de 47% pour un ratio de 1 jusqu'à 83% pour un ratio de 3. A l'inverse, quel que soit le ratio d'ammoniac fixé, la température possède une influence marquée. Pour un ratio de 2, le rendement en acrylonitrile passe de 8% pour une température de 350°C à 81% pour une température de 450°C.

Pour les conditions choisies, les meilleurs résultats calculés et testés sont les suivants (**Tableau 18**) :

Tableau 18 : Paramètres initiaux et optimaux déterminés par le plan d'expérience et vérifications expérimentales sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S.

Paramètre	Point avant le plan		Point optimal après le plan	
	Testés sur le bâti	Calculés grâce au plan	Testés sur le bâti	Calculés grâce au plan
Température de réaction	400 °C	400 °C	450 °C	450 °C
Ratio NH ₃ / Alcool allylique	1,5	1,5	3	3
Masse de catalyseur	5 g	5 g	5 g	6 g
Sélectivité Acrylonitrile	55 %	59 %	83 %	86 %
Conversion	99 %	97 %	100 %	100 %
Rendement	54 %	57 %	83 %	86 %
Sélectivité Acroléine	23 %	20 %	4 %	2 %

Le **Tableau 18** est divisé en deux parties. Les deux première colonnes sont dédiées au test effectué dans les conditions utilisées pendant l'ammoxydation des sous-produits. La première colonne, contient les résultats obtenus grâce au test catalytique, tandis que la second contient les résultats obtenus par le calcul du plan d'expérience, en utilisant les mêmes conditions. Dans le cas du test catalytique, la sélectivité en acrylonitrile et en acroléine est de 55% et 23%. Dans les mêmes conditions (température de réaction de 400°C, ratio NH₃/réactif de 1,5, et masse de catalyseur de 5 g), le plan d'expérience donne une sélectivité de 59% en acrylonitrile et de 20% en acroléine. La conversion est de 99% pour le test et 97% pour le plan.

Au global, le rendement en acrylonitrile est de 54% pour le test catalytique alors qu'il est de 57% pour le calcul issu du plan d'expérience. L'écart n'est que de 3% de rendement entre le test et le calcul théorique, ce qui est excellent.

Dans les deux dernières colonnes, sont reportés les résultats pour le point optimal du plan d'expérience. La première colonne contient les résultats obtenus grâce au test catalytique (température de réaction de 450°C, ratio NH₃/réactif de 3, masse de catalyseur de 5 g). La seconde colonne montre le point optimal du plan d'expérience et les valeurs théoriques associées. La sélectivité maximale lors du test catalytique est de 83% en acrylonitrile et 4% en acroléine. La valeur calculée pour les mêmes conditions est de 86% en acrylonitrile et 2% en acroléine. La conversion est totale pour le test et le calcul. Au global, le rendement est de 83% pour le test catalytique et de 86% pour le calcul du plan d'expérience. Là encore l'écart est de 3% de rendement entre les deux, ce qui démontre une précision remarquable de la méthode couplée au test.

L'optimisation des conditions de test a ainsi permis d'augmenter significativement le rendement de la réaction d'ammoxydation de l'alcool allylique. Avant le plan d'expérience, la sélectivité en acrylonitrile était de 55% pour une conversion de 99%. Après le plan d'expérience, la sélectivité est de 83% pour une conversion de 100%. Le rendement de la réaction a ainsi été augmenté de 29 points, passant de 54% ($T : 400^{\circ}\text{C}$, $R_{\text{NH}_3} : 1,5$, $m_{\text{cata}} : 5 \text{ g}$) à 83% ($T : 450^{\circ}\text{C}$, $R_{\text{NH}_3} : 3$, $m_{\text{cata}} : 5 \text{ g}$).

Ensuite, les tests ont été réalisés selon ces conditions optimales déterminées par plan d'expérience.

b. Influence du mode de synthèse

Dans la partie expérimentale, deux modes de synthèse différents ont été présentés pour obtenir le catalyseur à base de fer et d'antimoine. La première consiste en une synthèse en « slurry » (0,6-SbFe-500-S et 1-SbFe-900-S). Le second consiste en une coprécipitation avec de l'ammoniac (0,6-SbFe-500-C et 1-SbFe-900-C). Dans ce paragraphe, l'effet du mode de synthèse sur les performances catalytiques des catalyseurs avec un ratio Sb/Fe de 0,6 (0,6-SbFe-500-S ; 0,6-SbFe-500-C) et des catalyseurs avec un ratio Sb/Fe de 1 (1-SbFe-900-S ; 1-SbFe-900-C) est analysé, pour la réaction d'ammoxydation de l'alcool allylique.

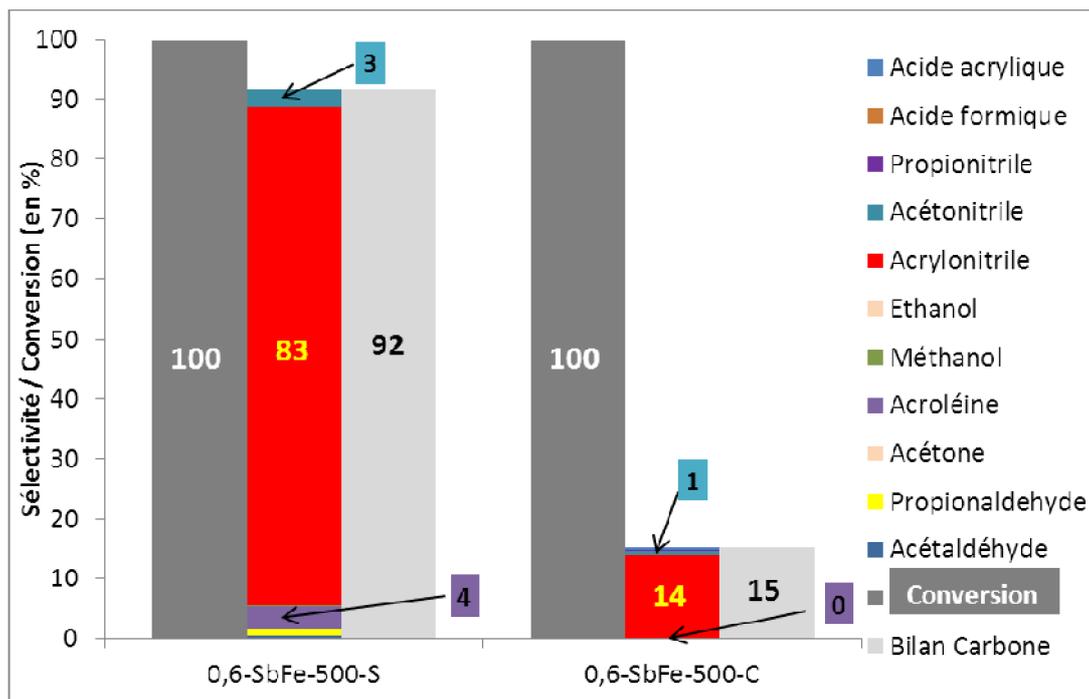


Figure 46 : Effet du mode de synthèse du catalyseur $\text{FeSb}_{0.6}\text{O}_x$ sur les performances catalytiques. Conditions : débit liquide : 48 g/h ; Durée du test : 5 h ; Alcool allylique : 7,2% dans l'eau ; $\text{O}_2/\text{Alcool allylique}$: 3,5 ; $\text{NH}_3/\text{Alcool allylique}$: 3 ; Masse de catalyseur : 5 g ; Température de réaction : 450°C.

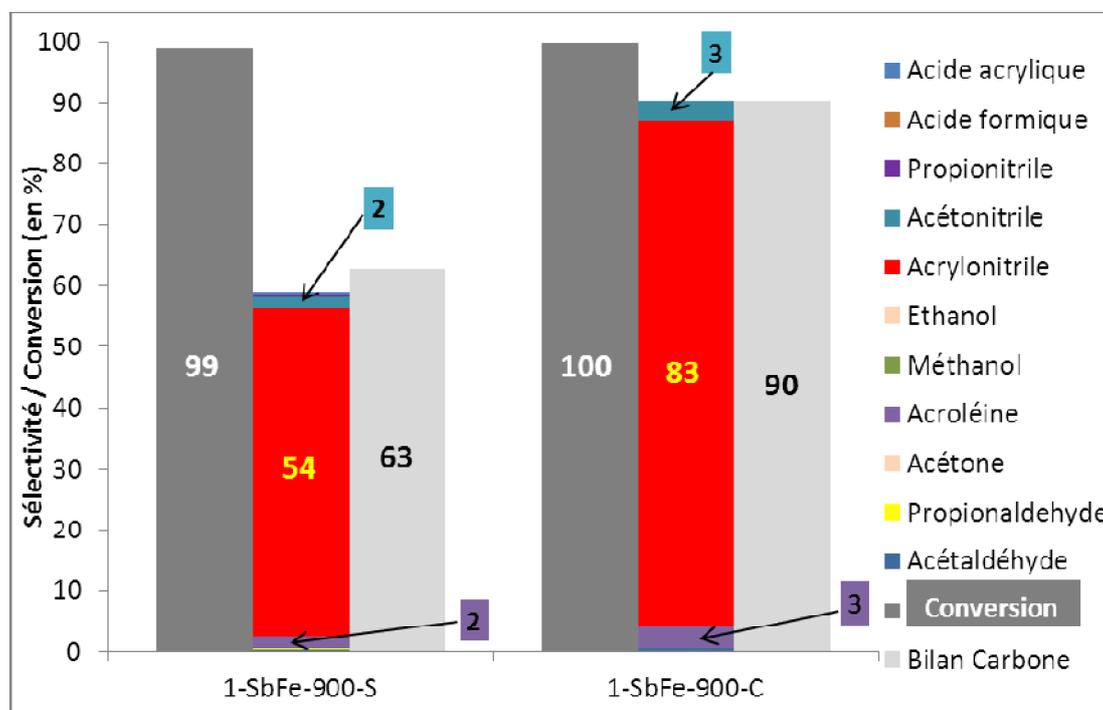


Figure 47 : Effet du mode de synthèse sur les performances du catalyseur FeSbO_4 . Conditions : débit liquide : 48 g/h ; Durée du test : 5 h ; Alcool allylique : 7,2% dans l'eau ; $\text{O}_2/\text{Alcool allylique}$: 3,5 ; $\text{NH}_3/\text{Alcool allylique}$: 3 ; Masse de catalyseur : 5 g ; Température de réaction : 450°C.

La **Figure 46** montre la différence de réactivité entre les catalyseurs préparés par les deux méthodes de synthèse susmentionnées pour un ratio Sb/Fe de 0,6. La sélectivité en acrylonitrile est bien plus faible lorsque la synthèse est une coprécipitation avec 14% de sélectivité contre 83% en « slurry ». Dans les deux cas, la conversion est totale.

A l'inverse, pour un ratio de 1 entre l'antimoine et le fer (**Figure 47**), la sélectivité en acrylonitrile est plus élevée pour le catalyseur issu de la coprécipitation (83% de sélectivité) que pour le catalyseur issu de la méthode « slurry » (54% de sélectivité). Là encore, la conversion est totale dans les deux cas.

Notons que la sélectivité et la conversion sont identiques pour le catalyseur 0,6-SbFe-500-S et le catalyseur 1-SbFe-900-C.

c. Effet du ratio Fe/Sb

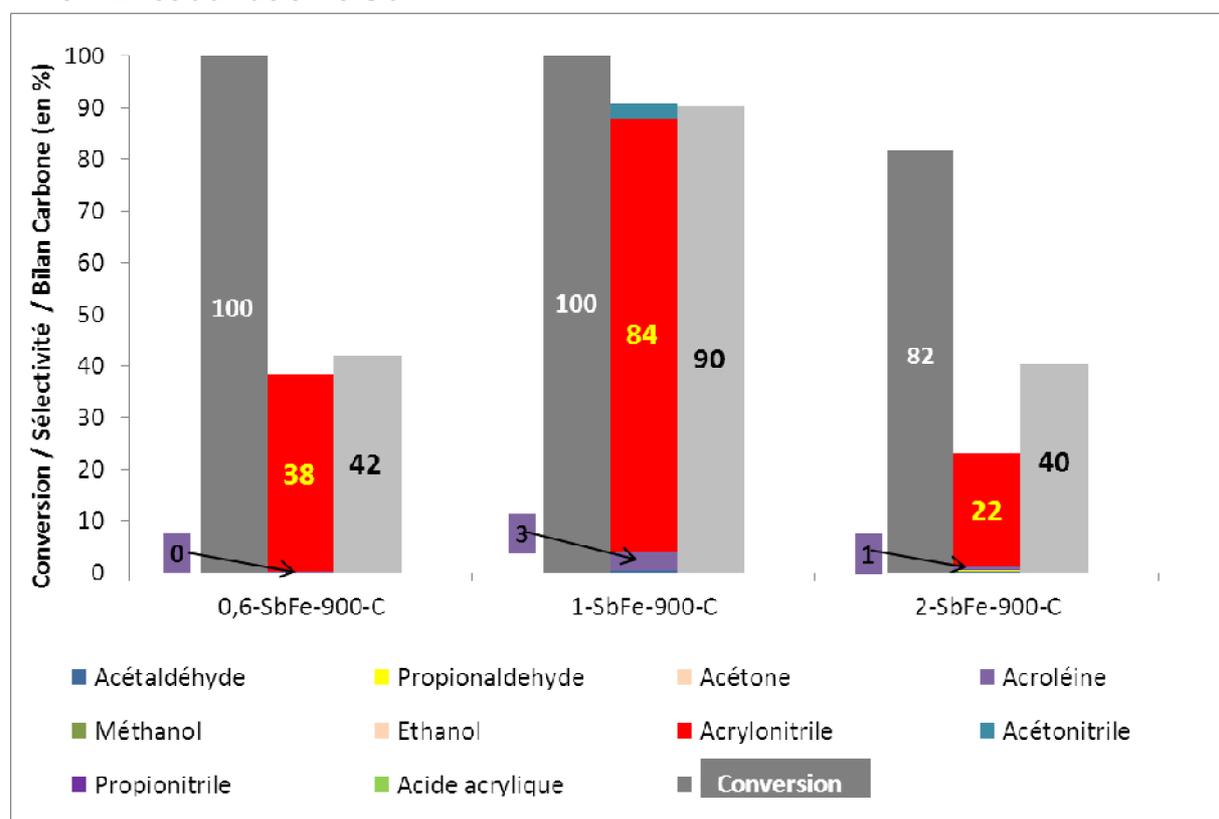


Figure 48 : Effet du ratio de synthèse sur les performances du catalyseur issu de coprécipitation Conditions : débit liquide : 48 g/h ; Durée du test : 5 h ; Alcool allylique : 7,2% dans l'eau ; O₂/Alcool allylique : 3,5 ; NH₃/Alcool allylique : 3 ; Masse de catalyseur : 5 g ; Température de réaction : 450°C.

Si l'effet du ratio sur la réaction de conversion de l'acroléine en acrylonitrile en présence du catalyseur préparé par méthode slurry a déjà été étudié auparavant [31], le même effet restait à étudier avec l'alcool allylique. Le but de cette synthèse est principalement d'obtenir la phase mixte pure FeSbO₄ qui présente donc un ratio

Fe/Sb = 1. Cependant, dans la littérature [47], on trouve d'autres ratios de synthèse qui permettent de générer cette phase.

Sur la **Figure 48**, les résultats catalytiques obtenus en utilisant trois ratios Sb/Fe sont reportés. Le meilleur résultat est obtenu pour le ratio de 1, avec 83% de rendement (Conversion : 100%, Sélectivité : 83%). Comme montré précédemment, pour le ratio de 0,6, la conversion est la même avec 100%, mais avec une sélectivité bien plus faible (38%). Pour un ratio de 2, la réactivité diminue avec 78% de conversion et une sélectivité de 22%.

d. Période de mise en régime du catalyseur

Au cours des tests catalytiques, l'observation de l'évolution des performances durant la réaction a montré que ces dernières ne sont pas constantes dans le temps. Cette évolution est reportée sur la **Figure 49** pour les catalyseurs 0,6-SbFe-500-S et 1-SbFe-900-C.

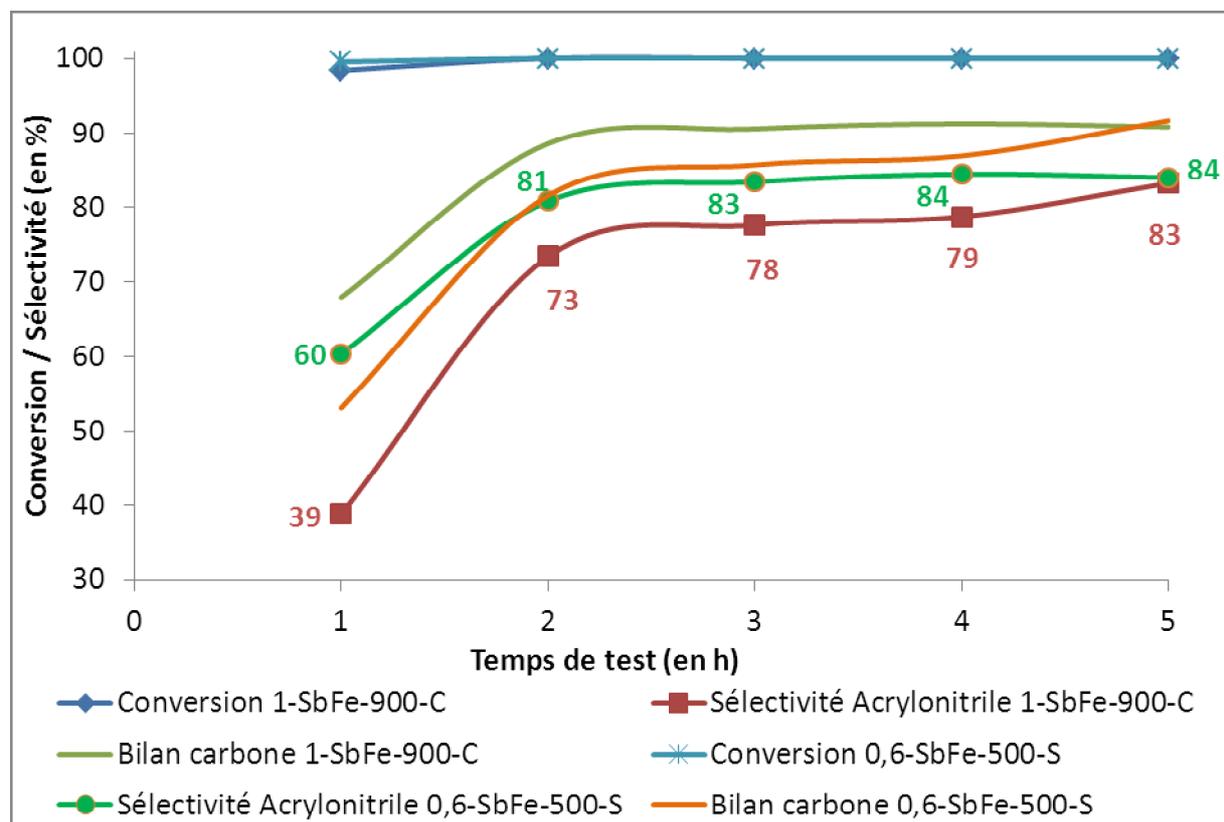


Figure 49 : Evolution comparative des résultats catalytique dans le temps pour les catalyseurs 0,6-SbFe-500-S et 1-SbFe-900-C. Conditions : débit liquide : 48 g/h ; Durée du test : 5 h ; Alcool allylique : 7,2% dans l'eau ; O₂/Alcool allylique : 3,5 ; NH₃/Alcool allylique : 3 ; Masse de catalyseur : 5 g ; Température de réaction : 450°C.

La comparaison des courbes de la **Figure 49** permet de tirer plusieurs enseignements. Pour les deux catalyseurs, la conversion est totale. Cela n'est guère

étonnant à cette température de 450°C à laquelle l'activation de l'alcool allylique est assez aisée. Notons que la conversion reste totale durant les 5 heures des tests.

Le catalyseur 1-SbFe-900-C, après une courte période d'activation et de mise en régime de test s'avère rapidement très actif. Au bout de trois heures, le catalyseur développe déjà sa sélectivité maximale de 84%, qu'il va conserver les deux heures suivantes.

Le catalyseur 0,6-SbFe-500-S est, quant à lui, beaucoup plus long à se mettre en régime. Pendant la première heure, la sélectivité en acrylonitrile provenant du catalyseur est faible par rapport à 1-SbFe-900-C. Entre la deuxième et la cinquième heure, l'augmentation de la sélectivité est de 10% contre 2% pour le 1-SbFe-900-C.

e. Principaux sous-produits de l'ammoxydation de l'alcool allylique

Tous les sous-produits ne sont pas montrés sur les figures précédentes et certains des plus importants ne sont pas reportés. Le principal sous-produit est le CO₂. Il est certain qu'il s'agit d'un des principaux sous-produits de l'ammoxydation. Cela est dû à la présence d'oxygène dans le flux concomitamment à celle de sites redox sur le catalyseur. Le second bâti n'a pas été conçu pour permettre l'analyse des gaz incondensables à la température de -5°C. Ce manque a été ponctuellement pallié à l'aide d'un spectromètre de masse. Ce dernier a été calibré pour la détection de certains gaz (O₂, CO₂, N₂, Ar) et pour déterminer les concentrations relatives entre ces derniers. Ceci nous a permis d'obtenir une idée de la composition du gaz de sortie, mais pour pouvoir inclure le CO₂ dans le bilan carbone, nous avons aussi besoin de connaître le débit de gaz en sortie de réacteur. Or, la mesure du débit de sortie n'est pas suffisamment stable et fiable pour pouvoir assurer un calcul correct de la sélectivité en CO₂. Tout au plus, une estimation est possible. Selon les conditions, nous avons estimé que cette sélectivité peut varier de 2% à 25%. Les facteurs influençant ce pourcentage sont la température en positif, le taux d'ammoniac en négatif, et la masse de catalyseur en positif. Le résultat de 2% provient des tests à 350°C, tandis qu'avec un test à la température de 450°C, pour un ratio 1 entre l'ammoniac et l'alcool allylique et une masse de catalyseur de 5 g, la sélectivité en CO₂ est de 23%.

Par contre l'évolution au cours du temps est très intéressante.

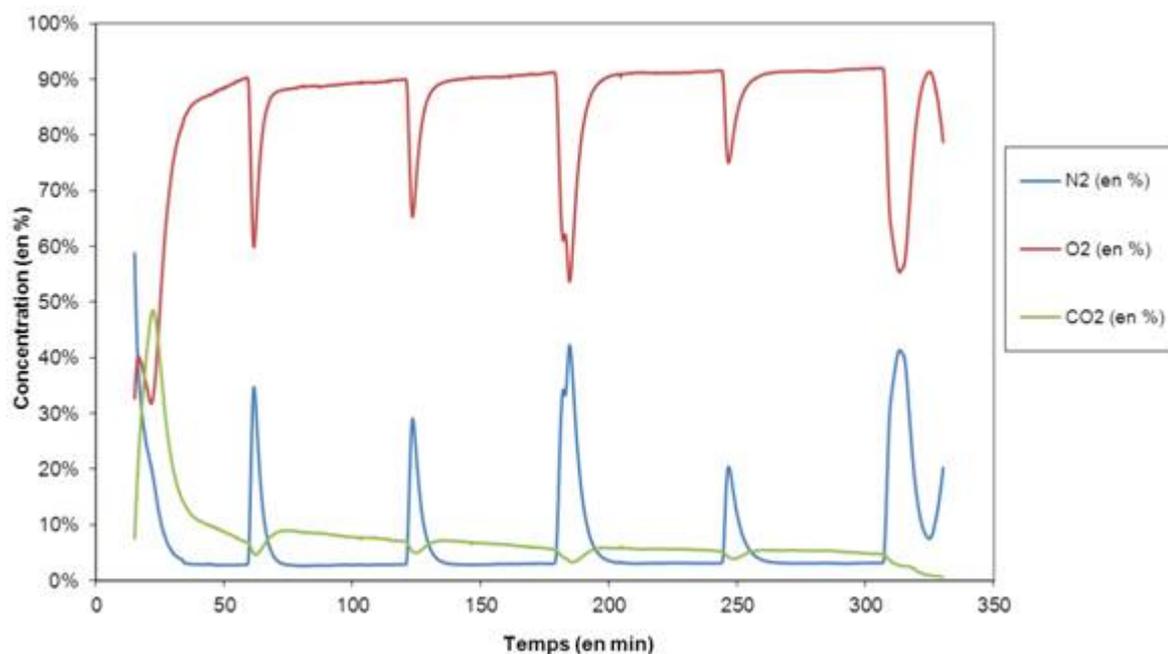


Figure 50 : Evolution au cours du temps du taux en CO₂, O₂ et N₂ dans le flux d'incondensable en sortie de piège froid. Conditions : débit liquide : 48 g/h ; Durée du test : 5 h ; Alcool allylique : 7,2% dans l'eau ; O₂/Alcool allylique : 3,5 ; NH₃/Alcool allylique : 2 ; Masse de catalyseur : 5 g ; Température de réaction : 400°C.

Concernant les résultats présentés sur la **Figure 50**, le spectromètre de masse n'a été installé que quelques instants après le démarrage du test. Les pics détectés chaque heure correspondent au remplacement du piège froid, lequel s'accompagne d'un afflux d'air dans le système. La quantité de CO₂ produite est élevée pendant la première heure. La concentration monte jusqu'à 50%. Par contre, plus on avance dans la durée du test, plus la production de CO₂ devient faible. Entre le début de la 2^{ème} heure et la fin de la 5^{ème}, la concentration passe de 9% à 4,5%. L'oxydation totale tend donc à diminuer avec le temps de réaction.

La GC-MS a permis d'identifier les principaux sous-produits détectables en dehors de ceux donnés dans la littérature. On peut classer les sous-produits identifiés dans le **Tableau 19** dans deux catégories, à savoir les produits de sur-oxydation et les produits azotés.

Tableau 19 : Liste non-exhaustive des sous-produits identifiés pour l'ammoxydation de l'acroléine et de l'alcool allylique et estimation de leur sélectivité durant les tests.

	Produit de sur-oxydation		Produits azotés	
	Molécule	Domaine de sélectivité	Molécule	Domaine de sélectivité
Produit identifié par GC-MS et prouvé par calibration	Acétaldéhyde	1 – 5 %	Pyridine	0 – 4 %
	Acide acrylique	0 – 5 %	3 – méthylpyridine	1 – 6 %
	Acide formique	/	Propionitrile	0 – 1 %
	Acide acétique	/	HCN	0 – 5 %
	Méthanol	0 – 2 %	Acétonitrile	1 – 5 %
	CO ₂	2 – 25 %		
Produit identifié uniquement par GC-MS	CO	/	3 - pyridinecarbonitrile	/
	Formaldéhyde	/	2 – butènedinitrile	/
			Acétonitrile - hydroxy	/

Deux sous-produits inclassables dans ces deux catégories doivent être en outre ajoutés. Il s'agit du propionaldéhyde et de l'acétone.

Après le CO₂, les sous-produits les plus importants sont l'acétonitrile et la 3-méthylpyridine. Cette dernière, avec la pyridine et l'HCN, doivent faire l'objet d'une attention toute particulière eu égard leur toxicité.

Le sous-produit le plus difficile à quantifier est le HCN car son pic était mal défini et inclus dans la traîne du pic d'acrylonitrile en GC. Sa concentration a été estimée à l'aide du détecteur de gaz de sécurité. Il a été ainsi possible d'estimer la concentration en HCN dans la phase liquide en utilisant la loi de Henry à partir de la concentration de la phase gazeuse en équilibre avec le liquide ($H_{HCN} = 0,084 \text{ atm.L/mol}$ [50]).

Ceci a aussi permis de mesurer la dangerosité des pièges froids. En effet, la teneur maximale gazeuse obtenue est de 6000 ppm en équilibre dans le récipient contenant le liquide de piégeage. Pour rappel, la DL_{50} pour ce composé est de moins de 500 ppm. La valeur dans les pièges est donc 10 fois supérieure, ce qui demande une attention toute particulière quant à la manipulation des résidus du test.

C. Conclusion

Après le constat que la réaction d'ammoxydation directe du glycérol est impossible à réaliser, l'étude a été réorientée en direction de l'ammoxydation subséquente des sous-produits de la réaction de déshydratation du glycérol mise en œuvre lors de la thèse de Carsten Liebieg [31].

De ces tests, deux conclusions peuvent être tirées. La première est qu'une des deux voies de transformation du glycérol (passant par le 1,2-propanediol) ne conduit pas à la synthèse successive d'acrylonitrile. Aucun des sous-produits découlant de cet intermédiaire (hydroxyacétone, acétone, etc...) – y compris directement de lui-même – ne permet d'obtenir de l'acrylonitrile dans nos conditions. A l'inverse, tous les sous-produits découlant de l'autre voie de dégradation du glycérol (passant par le 1,3-propanediol) permettent la synthèse d'acrylonitrile. La seconde conclusion concerne le réactif intermédiaire le plus intéressant pour produire de l'acrylonitrile. Sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S ce n'est pas l'acroléine (rendement en acrylonitrile : 36%), mais l'alcool allylique (rendement en acrylonitrile : 55%) qui permet d'obtenir le plus haut rendement en acrylonitrile.

L'étude s'est donc portée ensuite sur l'ammoxydation de l'alcool allylique. Les conditions utilisées jusqu'alors dans ces travaux correspondaient à celles nécessaires pour obtenir l'optimum de rendement à partir de l'acroléine, l'intermédiaire conventionnellement envisagé pour la réaction indirecte. Un plan d'expérience a permis de déterminer l'optimum dans le cas de l'alcool allylique, avec comme paramètres testés la température, le ratio ammoniac sur réactif et la masse de catalyseur. Ceci nous a permis d'augmenter de 40% le rendement en acrylonitrile, celui-ci passant de 54% avant le plan d'expérience à la valeur remarquable de 83% après exécution et validation de ce plan d'expérience.

Après avoir amélioré le rendement de la réaction en améliorant les conditions des tests, l'impact de deux paramètres de synthèse du catalyseur a été étudié, à savoir le mode de synthèse en premier lieu puis le ratio entre les éléments constituant le catalyseur. Les tests sur le type de synthèse montrent que pour les deux ratios de synthèse testés, la méthode de synthèse la plus efficace pour optimiser la réaction est différente. Dans le cas du ratio antimoine sur fer de 1, la coprécipitation (1-SbFe-900-C) permet d'obtenir une sélectivité en acrylonitrile de 84%, tandis qu'avec la méthode dite « slurry », la sélectivité est de 58%. Pour le ratio de 0,6, le « slurry » donne une sélectivité de 83% contre 14% pour la coprécipitation.

Pour l'étude spécifique de l'impact du ratio de synthèse sur la coprécipitation, trois ratios ont été testés, 0,6, 1, et 2. Les résultats catalytiques montrent que le meilleur ratio est de 1, avec 84% de sélectivité en acrylonitrile. Pour le ratio de 0,6, la sélectivité est de 38% tandis que pour le ratio de 2, la sélectivité est de 22%. Pour les ratios de 0,6 et de 1, la conversion est totale, tandis que pour le ratio de 2, la conversion est plus faible avec 82%.

Au final, les résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs 0,6-SbFe-500-S et 1-SbFe-900-C sont très proches avec, respectivement, 83 et 84% de sélectivité en acrylonitrile et 100% de conversion dans les deux cas. La réaction est donc très sélective en acrylonitrile, mais produit aussi un nombre très important de sous-produits, principalement provenant de suroxydation, ou de la formation de produits azotés (famille des nitriles, famille des pyridines).

VI. Discussion

1. Amoxydation du glycérol en voie directe

L'amoxydation du glycérol a été réalisée dans les conditions les plus proches possibles de la publication de Banares *et coll.* [19] tout en s'adaptant aux contraintes inhérentes à la morphologie du réacteur de notre bâti de test. Les résultats se sont avérés extrêmement décevants et bien loin des performances revendiquées dans la publication sus-citée.

La principale raison de cette différence pourrait provenir d'un manque de données précises dans cette publication qui pourrait ne pas permettre de reproduire complètement les résultats décrits [51]. Dans le **Tableau 20**, sont reportées les principales conditions utilisées pour les tests catalytiques. Les points d'interrogation sont les données importantes manquantes.

Tableau 20 : Comparaison entre les conditions de la publication de Banares *et coll.* [19] et celles utilisées lors de nos tests comparatifs.

Condition	Publication	Notre étude
Température d'évaporation	300 °C	220 °C
Température de réaction	400 °C	400 °C
Concentration du glycérol injecté	?	10 %
Débit de liquide injecté	30 mL / h	4 mL / h
Débit de gaz injecté	?	53 mL / h
Composition de la phase gaz	He / O ₂ / NH ₃ 66,4 / 25 / 8,6	He / O ₂ / NH ₃ 67,5 / 25 / 7,5
Masse de catalyseur utilisée	50 mg	1 g
Temps de contact	?	0,2 s

Il nous a ainsi fallu nous affranchir des données manquantes en proposant notre propre jeu de conditions de la manière la plus adéquate possible. La concentration en glycérol (10% en masse) a été choisie pour obtenir une viscosité compatible avec

une bonne circulation du glycérol dans le système d'introduction. Une fois cette donnée choisie, le temps de contact a été fixé à 0,2 secondes. Cette valeur, correspond à une GHSV de 18000 s^{-1} . Enfin, le débit de gaz a été ajusté pour conserver un ratio $\text{O}_2/\text{glycérol}$ de 4.

Les tests blancs selon ces conditions ont montré une importante activation non-catalytique du glycérol. Dans la suite, l'influence de différents paramètres opératoires sur l'activation thermique du glycérol a été étudiée :

- La température ;
- Le temps de séjour ;
- Le temps de contact ;
- La concentration en oxygène ;
- Le catalyseur ;
- ...

Seuls deux paramètres peuvent être modulés pour réduire l'activation thermique : le taux d'oxygène dans le mélange de réactifs et la température. En effet, en absence d'oxygène, la conversion était 20% au lieu de 100% lorsque le ratio oxygène sur glycérol est de 4 (**Figure 34**).

Concernant l'influence de la température, on constate qu'en dessous de 300°C , l'activation thermique est quasi inexistante (**Figure 30**). Dans le même temps, l'activation de l'ammoniac est très limitée à cette température relativement basse. Typiquement, la gamme de températures optimales pour la réaction d'ammoxydation se situe plutôt entre 350 et 550°C , ce qui est au-dessus de la température limite permettant d'éviter l'activation thermique incontrôlée du glycérol. La réaction d'ammoxydation nécessite une température relativement élevée à cause de la nécessité de déshydrogéner l'ammoniac avant de l'insérer dans la molécule pour produire l'acrylonitrile [52]. En dessous de 350°C , cette réaction se produit très difficilement. En conséquence, à 300°C , température à laquelle l'activation thermique peut être négligée, la production en nitriles est très faible, avec moins de 1% de sélectivité (**Figure 31**). Le produit majoritaire dans ces conditions est le CO_2 issu de la dégradation thermique incontrôlée du glycérol.

Ce problème de production très limitée de nitriles à faible température s'explique par le fait que l'ammoniac reste fortement chimisorbé sur les sites acides du catalyseur qui sont donc bloqués. Comme on peut le voir sur le profil TPD d'ammoniac (**Figure 12**), la désorption de NH_3 ne commence qu'autour de 300°C avec un maximum à 400°C . Ceci signifie qu'en dessous de 300°C , l'ammoniac bloque les sites acides, et que seulement une partie des sites acides faibles est éventuellement accessible. Une partie du glycérol peut donc réagir sur ces sites d'acidité faible pour donner de l'acroléine, avec un maximum de 6% de sélectivité dans les conditions de réaction. Le reste du glycérol réagit sur les sites redox du catalyseur. La réaction sur ces sites conduit à une oxydation sévère et à une réaction

non sélective, donnant comme produit principal du CO_2 (**Figure 31**). La quantité d'oxygène est alors suffisante pour réoxyder aisément les sites redox après réaction et les rendre de nouveau disponibles pour oxyder le glycérol (mécanisme communément admis de Mars & Van Krevelen) [53].

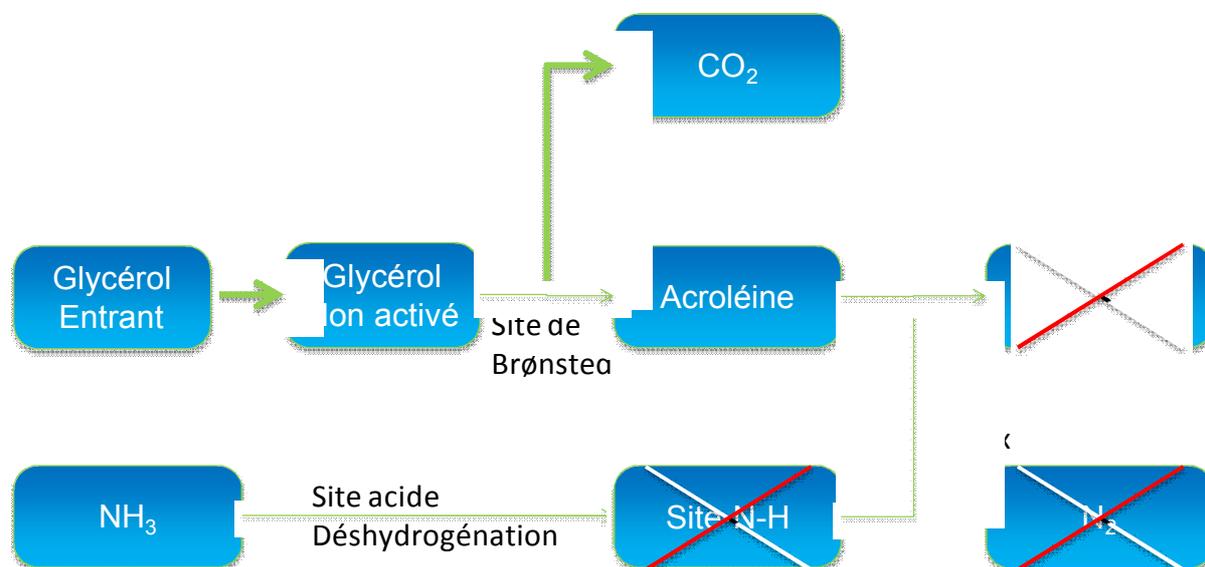


Figure 51 : Explication schématique de l'absence de réactivité du glycérol vers l'acrylonitrile à basse température (< 300 °C).

Au-delà de 350°C, les sites acides de force moyenne commencent à être libérés par activation/désorption de l'ammoniac. Le problème est qu'à 350°C, l'activation, notamment non-catalytique, du glycérol est très importante. En conséquence, le glycérol qui n'est pas activé thermiquement entre en contact avec le catalyseur et réagit sur tous les sites (acide ou redox). Notamment, l'activation du glycérol et de ses produits de dégradation thermique sur les sites redox du catalyseur cause la formation importante de CO_2 et d'acétaldéhyde. A une température élevée, la synthèse de nitriles est alors envisageable mais la dégradation du glycérol par oxydation préalable réduit la sélectivité en nitriles à 11% (à 400°C, **Figure 31**).

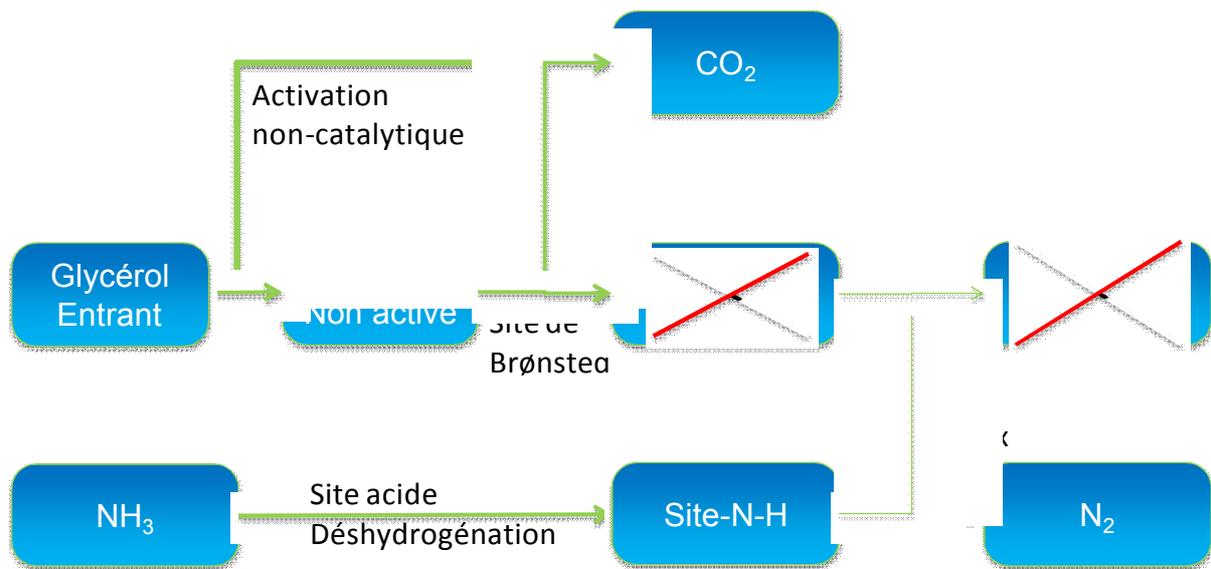


Figure 52 : Explication schématique de la réactivité limitée du glycérol vers l'acrylonitrile à haute température (> 350 °C).

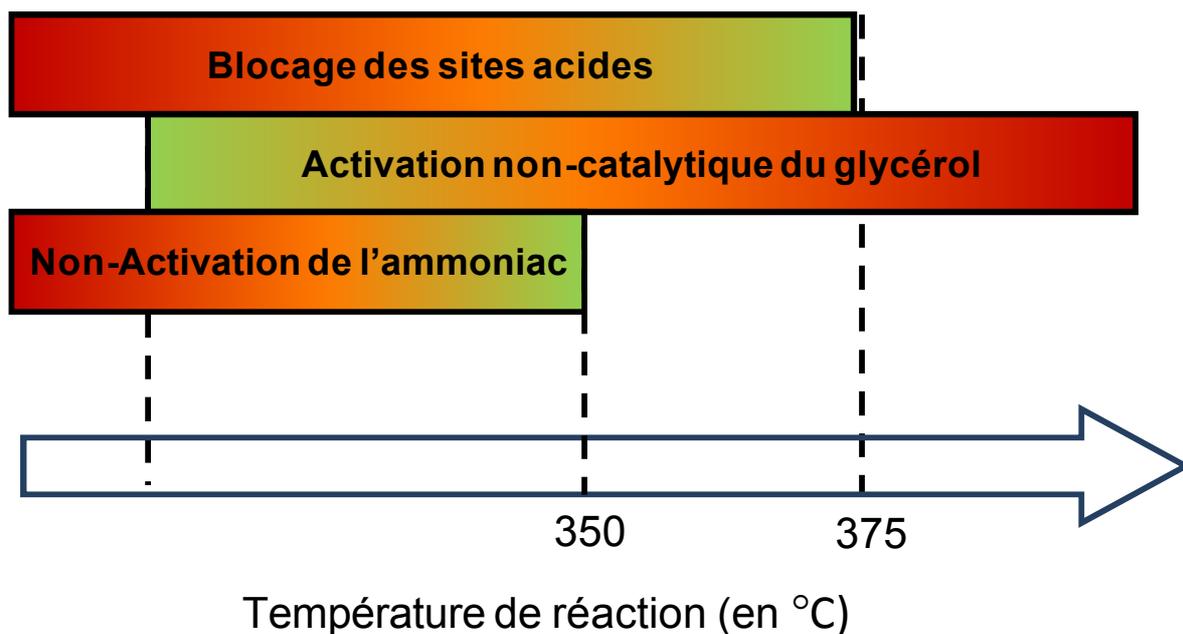


Figure 53 : Représentation schématique des différentes zones thermiques de réactivité sur le catalyseur.

La **Figure 53** illustre le fait qu'il n'existe aucune zone de température permettant la mise en œuvre de la réaction dans des conditions optimales. Dans toutes les gammes de température, il y a un point bloquant pour la réaction d'ammoxydation du glycérol. A faible température (< 350°C), l'ammoniac pose problème en bloquant les sites acides et en ne s'activant pas. Entre 350°C et 375°C, l'ammoniac commence à s'activer, mais les sites actifs sont toujours en grande partie bloqués. Aux températures supérieures à 300°C, le glycérol commence à s'activer thermiquement de manière incontrôlée.

Au final sans gamme de température permettant de mettre en œuvre de façon satisfaisante les deux réactions successives de manière couplée, la chance de parvenir à mettre au point cette réaction est nulle. Le glycérol n'est pas assez stable thermiquement pour supporter la température nécessaire à la réaction d'ammoxydation. Devant cette impossibilité de réaliser l'ammoxydation du glycérol en acrylonitrile, l'étude s'est ensuite portée sur l'ammoxydation indirecte du glycérol.

2. Etude de l'ammoxydation des sous-produits

Cette étude a été réalisée pour étudier la réactivité des sous-produits issus de l'étape de déshydratation du glycérol en acroléine lors de l'étape d'ammoxydation (**Tableau 17**), l'ammoxydation de l'acroléine elle-même ayant été déjà étudiée dans le cadre de la thèse parallèle de M. Carsten Liebig [31]. L'ammoxydation indirecte du glycérol en mode couplé dans des réacteurs tandem impose de conserver *de facto* l'ensemble des composés issus du premier réacteur, et ces derniers développent ainsi leur propre réactivité dans les conditions du second réacteur, ce qui a motivé en premier lieu cette étude spécifique.

Tableau 21 : Liste des sous-produits issus de la déshydratation du glycérol et composition du flux obtenu sur le catalyseur de déshydratation du glycérol choisi dans cette étude [31].

Produit	Sélectivité
Acétaldéhyde	1 %
Propionaldéhyde	1 %
Acroléine	82 %
Alcool allylique	1 %
1,2 - propanediol	< 1 %
Hydroxyacétone	< 1 %
Acétone	< 1 %
Acide acrylique	< 1 %

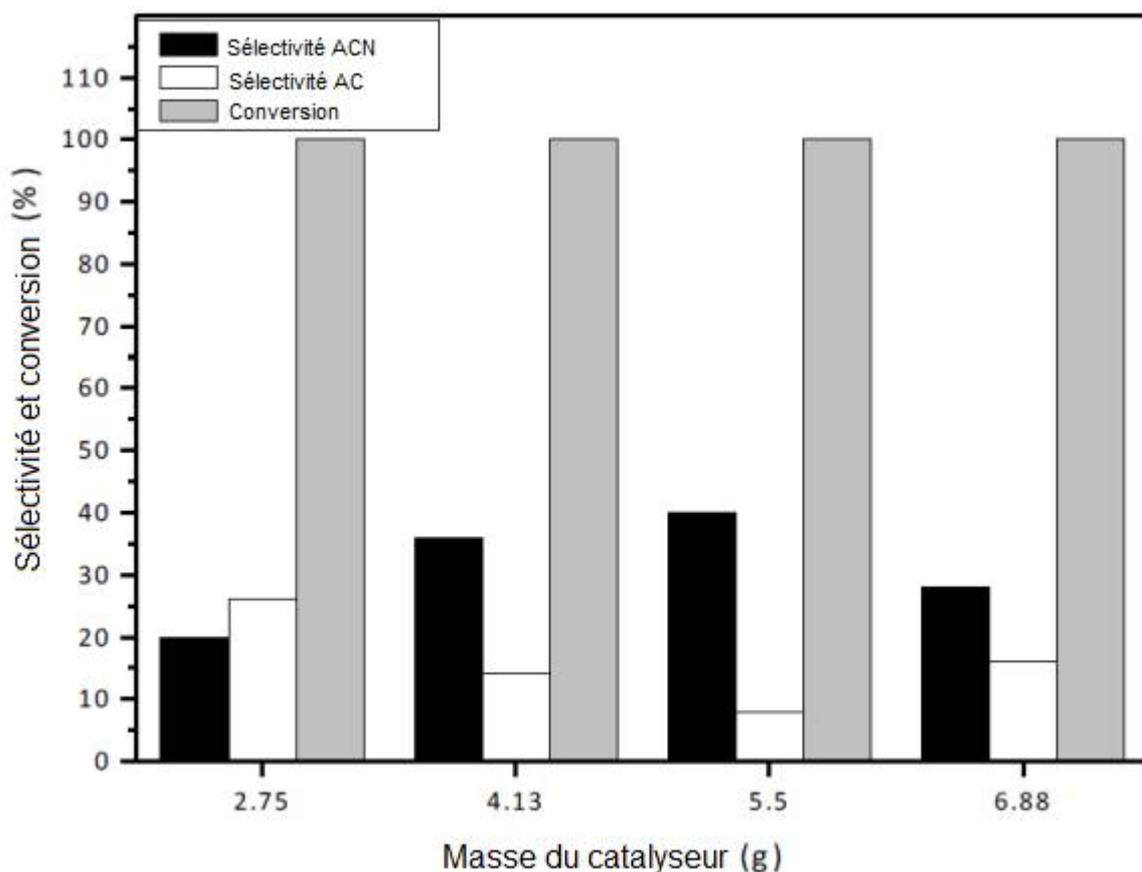


Figure 54 : Résultat catalytique de l'ammoxydation du glycérol dans deux réacteurs placés en série (fonctionnement en mode tandem) [31].

Le résultat de l'ammoxydation de l'acroléine sur 0,6-SbFe-500-S obtenu lors de la thèse de Carsten Liebig [31] dans des conditions opératoires optimisées est de 81% de conversion pour 44% de sélectivité en acrylonitrile.

Si l'on combine le résultat précédent avec le résultat du **Tableau 21** concernant les performances de la première étape de déshydratation du glycérol évaluée de manière découplée, le résultat attendu théorique du tandem est une conversion en glycérol de 100% pour une sélectivité en acrylonitrile de 27%. Or le résultat expérimentalement en couplant physiquement les deux réacteurs en série (**Figure 54**) est une conversion de 100% pour une sélectivité de 40%. Ce résultat est 13 points au-dessus de celui attendu. Ceci pourrait être attribué à la réactivité de sous-produits de la première réaction conduisant à l'acrylonitrile. Comme expliqué auparavant, la première réaction produit un grand nombre de sous-produit comme de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde... Suite aux résultats obtenus sur les tests d'ammoxydation des sous-produits, on peut confirmer que certains d'entre eux (**Tableau 17**), comme le propionaldéhyde, l'alcool allylique, ou l'acide acrylique sont convertis, avec diverses efficacités, en acrylonitrile. Ceci explique une partie de l'augmentation de rendement de la réaction tandem, En prenant en compte la réactivité de tous les sous-produits identifiés que nous avons déterminée de manière

découplée (**Tableau 17**), le rendement théorique passe à 29%, ce qui est cependant encore loin des 40% observés lors des tests effectués en tandem.

En prenant en compte les résultats des tests portant sur l'ammoxydation des sous-produits, le schéma réactionnel suivant peut être proposé (**Figure 55**) : en vert figurent les molécules ayant été utilisées en tant que réactifs pour la réaction d'ammoxydation. En noir et en rouge, figurent les molécules identifiées comme produits des réactions d'ammoxydation. Toutes les molécules avec trois carbones peuvent conduire à l'acétaldéhyde, lequel est un sous-produit d'oxydation.

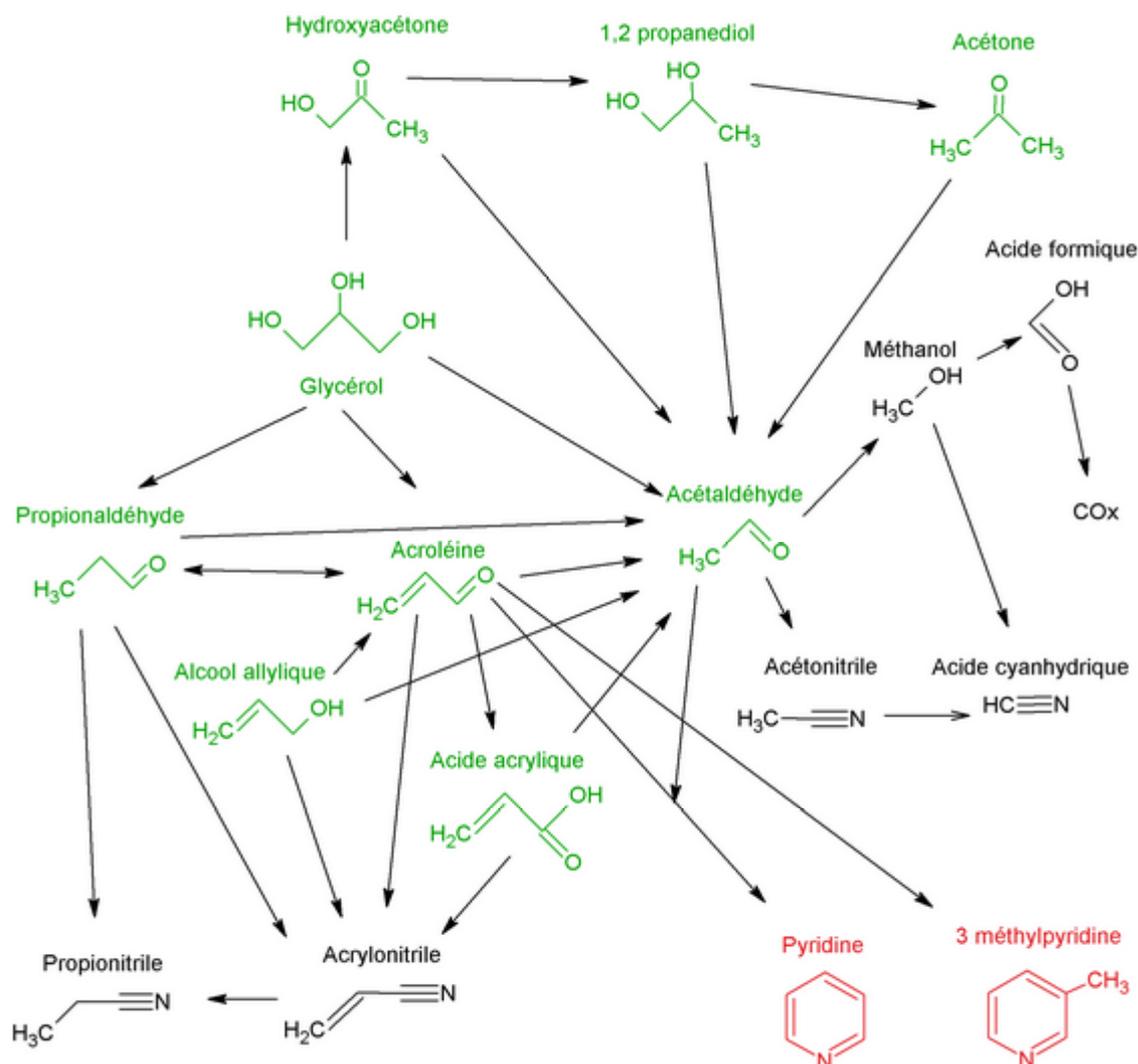


Figure 55 : Proposition de schéma réactionnel déduit des résultats de cette étude.

3. Ammoxydation de l'acroléine et de l'alcool allylique

En comparant les résultats de l'ammoxydation de l'acroléine et de l'alcool allylique, on note quelques différences. A partir d'acroléine, le meilleur résultat obtenu est de 81% de conversion avec 44% de sélectivité pour un rendement de

36%, sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S [31]. A partir d'alcool allylique, le meilleur résultat obtenu est de 100% de conversion et de 83% de sélectivité pour un rendement de 83% soit 47% au-dessus du précédent, sur le même catalyseur, ce qui est remarquable (**Tableau 18**). Or, la réaction à partir d'alcool allylique demande globalement une étape d'oxydation de plus qu'à partir de l'acroléine. Logiquement, la réaction en partant de l'alcool devrait présenter un rendement inférieur – si le même type de mécanisme était impliqué dans la réaction.

Dans la littérature, il est possible de trouver un début d'explication à cette observation assez surprenante. Certains auteurs pensent, comme van Steen *et coll.* [54], que dans la réaction d'ammoxydation du propylène, l'intermédiaire de réaction n'est pas l'acroléine comme escompté, mais un intermédiaire allylique (**Schéma 16**). Or, s'il est relativement aisé de passer de l'alcool allylique à l'intermédiaire allylique par le remplacement de la fonction alcool pour une liaison carbone-métal, cette transformation est autrement plus difficile à effectuer avec l'acroléine. Il y a moins d'atomes d'hydrogène dans l'acroléine que dans l'intermédiaire allylique (4 contre 5). Le chemin réactionnel est donc différent dans les deux cas. Le milieu réactionnel est oxydant, il est donc hautement improbable que la réaction à partir d'acroléine ait comme intermédiaire un intermédiaire allylique.

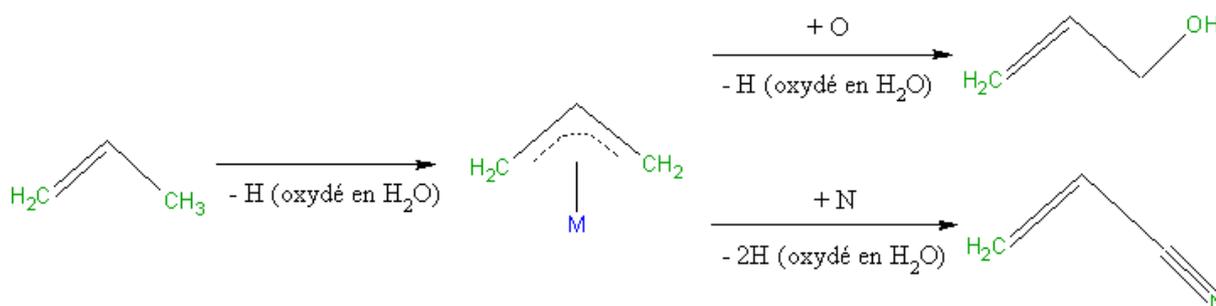


Schéma 16 : Schéma réactionnel d'oxydation et d'ammoxydation du propène et son intermédiaire

Cependant, l'ammoxydation de l'acroléine est possible avec de forts rendements sur d'autres systèmes catalytiques ([28], [29]). Sur ce principe, il est possible d'avancer une hypothèse basée sur le mécanisme réactionnel proposé par Grasselli *et coll.* [55] (**Figure 56**), mais modifié (**Figure 57**) pour mieux correspondre aux observations de nos travaux. Dans le mécanisme proposé, la réaction se déroule sur un catalyseur constitué uniquement de ponts oxygènes entre les atomes métalliques d'antimoine. Dans cette configuration, il n'existe que peu de façons d'insérer le réactif. Il faut soit casser une liaison oxygène-métal en induisant une déshydrogénation, soit créer une liaison faible. Toutes les transformations destinées à former par exemple des doubles liaisons sont difficiles à mettre en œuvre car elles exigent de casser plusieurs liaisons autour des atomes Sb^{5+} . Or, dans le cas de l'acroléine, il est impossible de réaliser cette étape, sauf à garder la fonction aldéhyde, mais qui gêne la suite de la réaction. L'acroléine interagirait alors avec la surface du catalyseur *via* une liaison faible, plus fragile qu'une liaison covalente. Ceci

peut permettre d'expliquer par exemple la comparativement faible conversion de l'acroléine à 400°C qui est de 63% au lieu de 100% pour l'alcool allylique. L'acroléine est une molécule très réactive, et ce constat est surprenant de prime abord. Cette différence de type d'interaction entre les réactifs considérés et le catalyseur peut expliquer la différence de réactivité observée.

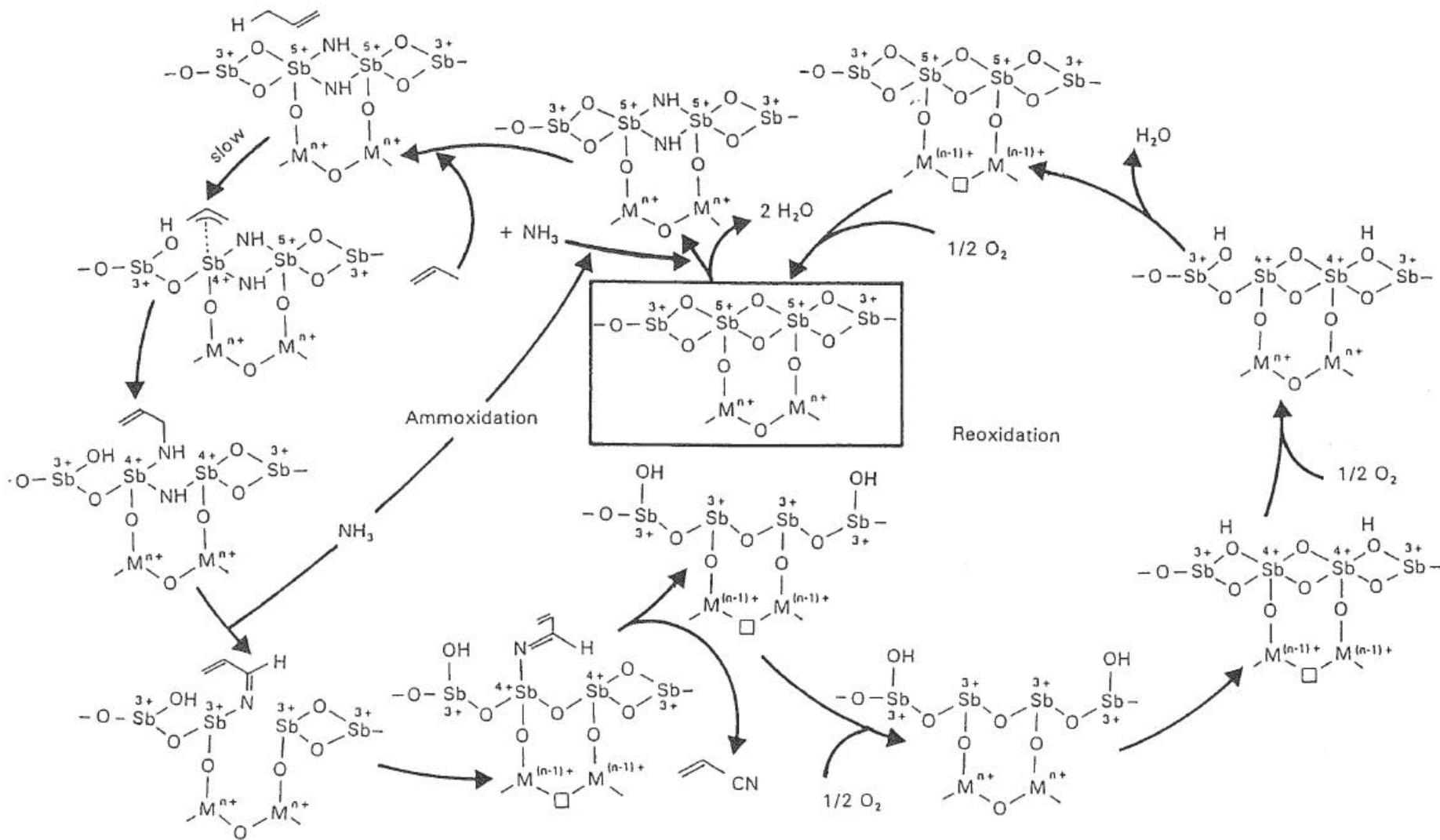


Figure 56 : Schéma réactionnel de l'ammoxydation du propylène sur FeSbO_4 proposé par Grasselli *et coll.* [55]

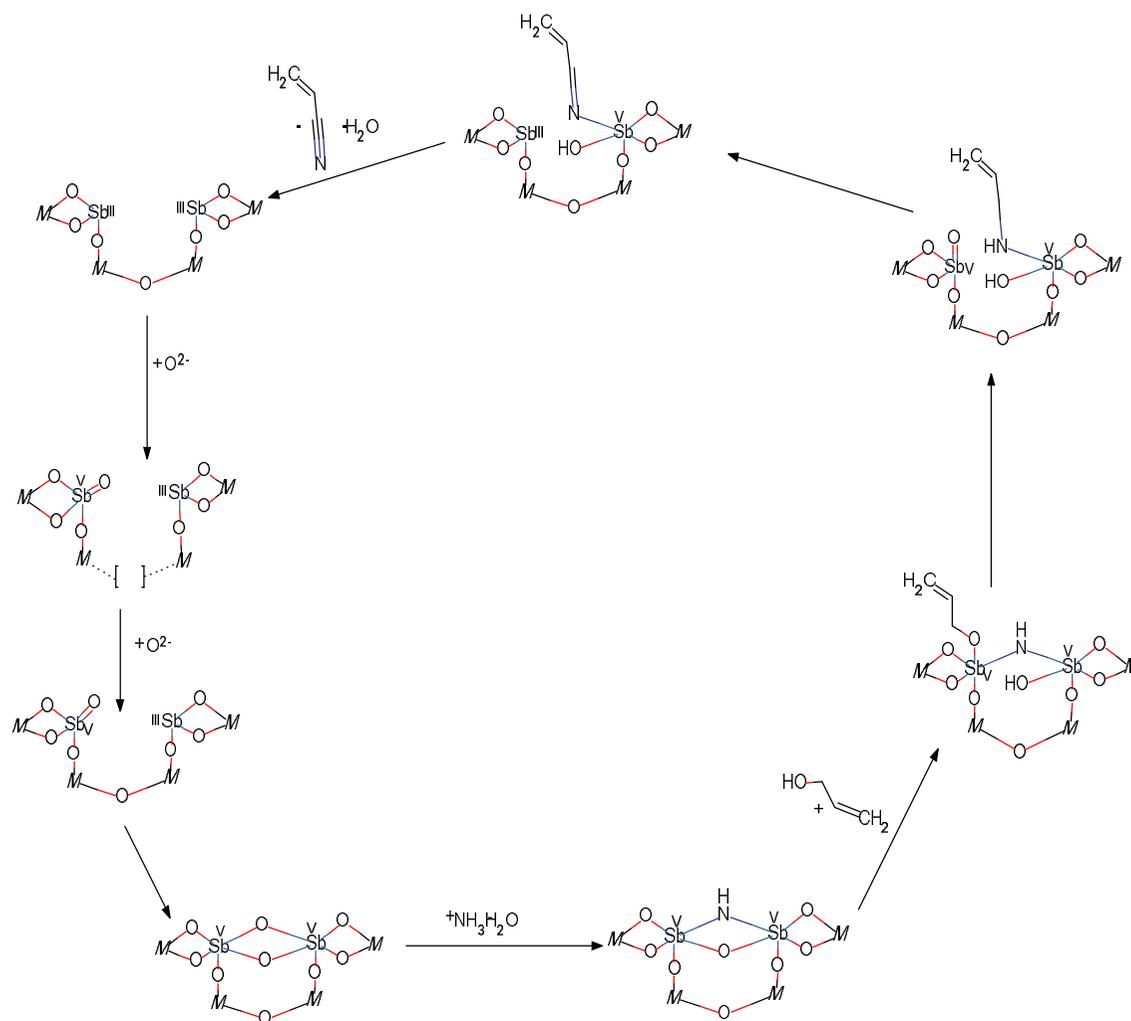


Figure 57 : Schéma réactionnel proposé pour l'ammoxidation de l'alcool allylique sur le FeSbO₄.

4. Identification de la phase active

L'identification de la phase active pour la réaction d'ammoxydation se heurte aux mêmes difficultés que lors des études précédentes sur le catalyseur fer-antimoine [47]. En effet, le problème réside dans le moyen de déterminer l'état d'oxydation de l'antimoine en surface du catalyseur en fonctionnement. Bien qu'il soit ainsi impossible de trancher entre les différentes hypothèses sur la nature de la phase présente en surface, il est possible d'avoir une idée sur la composition idéale à la surface du catalyseur et la composition idéale au cœur du grain de catalyseur.

A. Cœur du grain de catalyseur

Le premier catalyseur utilisé dans ce cadre pour l'ammoxydation de l'alcool allylique est un $\text{FeSb}_{0,6}\text{O}_x$ (0,6-SbFe-500-S). Le diffractogramme de ce catalyseur (**Figure 14**) indique la présence de 3 ou 4 phases (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Fe_2O_3 et FeSbO_4). Il convient de déterminer si l'une de ces phases est active dans la réaction qui nous intéresse, ou si une synergie est nécessaire. Pour les trois premiers oxydes pris de manière indépendante, des résultats sont déjà disponibles dans la littérature concernant la réaction d'ammoxydation du propène. Pour le Fe_2O_3 , la conversion est totale pour une sélectivité nulle (température de 400°C). Pour le Sb_2O_3 et le Sb_2O_4 , la conversion est nulle [56], [57]. La phase mixte doit être testée. Ainsi, le catalyseur 1-SbFe-900-C semble particulièrement approprié pour ce faire, car ce dernier ne comprend, comme le montre la **Figure 15**, qu'une seule phase cristalline, à savoir la phase mixte FeSbO_4 qui nous intéresse.

La **Figure 49** montre la différence entre les résultats de l'ammoxydation de l'alcool allylique, avec le catalyseur 0,6-SbFe-500-S et la phase mixte. Les résultats sont sensiblement les mêmes. Si le catalyseur (0,6-SbFe-500-S) se modifie lentement, passant de 73% de sélectivité en acrylonitrile durant la deuxième heure à 83% durant la cinquième heure, la phase mixte est déjà à sa sélectivité maximale après 2 heures. Elle passe de 81% de sélectivité après 2 h à 84% après 5 h. Après la période d'activation, les résultats sont identiques pour les deux catalyseurs.

Sur les analyses EDS (**Figure 21**, **Figure 22**), trois phases différentes sont observables sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S. De grandes quantités d'oxyde de fer Fe_2O_3 forment des grains séparés du reste du catalyseur. Les deux autres phases sont mélangées. Des grains d'oxyde d'antimoine sont piégés dans une gangue composée d'un mélange de fer et d'antimoine avec un ratio Sb/Fe de 1. Ces grains d'antimoine sont composés de la fraction d'antimoine qui n'a pas réagi durant la maturation du catalyseur lors de la synthèse. Leur taille moyenne passe de 5 μm avant synthèse à 1 μm après calcination. En moyenne, le ratio entre l'antimoine et le fer est de 0,6, soit le même que le ratio initial utilisé lors de la synthèse.

A l'inverse, l'EDS du catalyseur 1-SbFe-900-C donne un résultat beaucoup plus tranché. Le catalyseur est homogène. La moyenne des points mesurés s'approche du ratio de synthèse de 1 avec une moyenne de 0,89 pour le ratio antimoine sur fer.

L'homogénéité et le ratio indiquent que le catalyseur est constitué uniquement de phase mixte, ce qui est confirmé par la DRX (**Figure 15**).

A la vue de l'importance de cette phase, il convient de comprendre la manière dont elle se forme. On trouve deux modes de formation de FeSbO₄ dans la littérature.

Le premier fait appel à la période de maturation du catalyseur, mais elle n'est présente que dans le cas du catalyseur préparé en mode « slurry ». Sur la figure DRX du catalyseur 0,6-SbFe-séchés-S (**Figure 14**), la phase mixte est en effet déjà présente. Les réactions permettant d'obtenir cette phase lors de la synthèse, sont décrites par Sasaki [58]. Le **Schéma 17**, montre les réactions chimiques impliquées dans la formation de l'oxyde mixte dans ce cas.

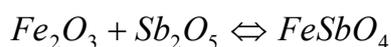
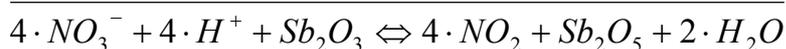
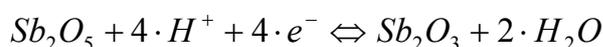
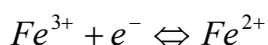
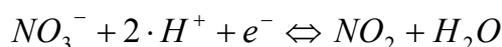


Schéma 17 : Equation redox de formation du FeSbO₄ pendant la phase de maturation du catalyseur.

La seconde voie possible de formation de FeSbO₄ a lieu pendant la calcination.

Elle est observée sur l'expérience DRX en température du catalyseur 0,6-SbFe-500-S. Sur les diffractogrammes obtenus (**Figure 16**), deux transitions sont visibles. La première commence un peu avant 500°C. Une partie de la sénarmonite s'oxyde pour former de la cervantite. Cette transition est terminée à 600°C, avec la consommation complète du Sb₂O₃. La seconde transition semble commencer très modérément autour de 600°C, avec l'oxydation de la cervantite et sa réaction avec l'oxyde de fer pour former l'oxyde mixte. Cette transition s'achève après 800°C par la disparition de l'oxyde d'antimoine.

Ce constat est corroboré par les résultats d'ATG. Ces derniers (**Figure 13**) montrent deux pics de gain de masse. L'un, situé autour de 550°C, correspond à l'oxydation de l'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ en Sb₂O₄, et l'autre, commençant à 800°C, correspond à l'oxydation croisée du Fe₂O₃ et du Sb₂O₄ pour former l'oxyde mixte FeSbO₄. Ce résultat est conforme avec ceux d'une étude de Huang *et coll.* [48]. Dans leur cas, la synthèse est effectuée à partir d'un mélange mécanique des oxydes de métaux traité en température, ainsi sans étape de décomposition de nitrates. Les pics sont donc plus nets que dans l'analyse de cette étude. Dans les

deux analyses (celle de cette étude (**Figure 13**) et celle de Huang et coll. [48]), les pics positifs à 550°C et 800°C apparaissent aux mêmes températures.

On peut expliquer ce qui se passe lors de la calcination dans ce cas. Pour former la phase d'oxyde mixte, il faut mettre en contact l'oxyde de fer avec l'oxyde d'antimoine. Or, l'oxyde d'antimoine est en partie bloqué dans les grains. Même si la réaction est possible en surface de ces grains, la diffusion de l'antimoine au milieu du fer doit permettre une formation de phase mixte répartie dans tout le grain. Cette diffusion de l'antimoine commence à la température de Tammann [59] qui est de 210°C pour l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 ($T_{fusion} = 656^\circ C$ [60]) (**Figure 58**). Cette température dépend de l'oxyde considéré. Dans ce cadre, l'oxyde Sb_2O_4 est beaucoup moins efficace ($T_{fusion} = 1350^\circ C$ [61] ; $T_{tammann} = 571^\circ C$). La diffusion de l'antimoine à partir de cet oxyde est plus difficile, et demande une température supérieure par rapport au Sb_2O_3 . Cette température correspond aussi à la température de début de frittage.

$$T_{Tammann} (enK) = 0.52 \times T_{fusion} (enK)$$

Figure 58 : Formule de calcul de la température de Tammann [62]

Pendant la calcination, entre 300°C et 500°C, la sénarmontite est mobile. L'antimoine de cette phase se déplace des grains d'oxyde d'antimoine restant pour diffuser dans le reste du catalyseur. En présence d'oxygène, une partie de l'oxyde d'antimoine réagit avec l'oxyde de fer pour donner de la phase mixte. Mais cette réaction reste limitée, comme le montre la DRX en température (**Figure 16**). L'intensité des pics de phase mixte augmente légèrement entre la température ambiante et 500°C.

A partir de 500°C et jusqu'à 700°C, deux possibilités existent pour le Sb_2O_3 . Il peut toujours être mobile dans le catalyseur ou être oxydé en Sb_2O_4 . Les résultats de la DRX (**Figure 16**) montrent bien que l'oxydation est prépondérante. A partir de 500°C, les pics de Sb_2O_4 apparaissent et augmentent fortement tandis que les pics de phase mixte ne change pas. Comme la mobilité à ces températures est quasi nulle pour le Sb_2O_4 , la formation de phase mixte est stoppée.

Au-delà de 700°C, le Sb_2O_4 redevient mobile. La formation de la phase mixte peut se dérouler de nouveau pour finalement être complète. Cependant, dans le cas d'une non-stœchiométrie, comme, pour exemple, dans le cas du catalyseur 0,6-SbFe-900-C, la formation de la phase mixte utilise la totalité de l'antimoine disponible et une ségrégation des phases laisse une phase de fer libre détectée par DRX (**Figure 18**). Cette phase de fer va engendrer de la suroxydation de par ses propriétés catalytiques. Ceci permet d'expliquer la différence de sélectivité entre ce catalyseur (38% de sélectivité en acrylonitrile) et le catalyseur stœchiométrique (84% de sélectivité) (**Figure 47**).

Cependant, la présence de phase mixte est nécessaire mais n'est pas suffisante. Sur la **Figure 14**, seule une phase de FeSbO_4 est détectée par DRX sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-C. Par contre, sur la **Figure 46**, le résultat du test catalytique effectué avec ce catalyseur donne une sélectivité de 14% en acrylonitrile, bien loin des 83% obtenus avec le catalyseur 0,6-SbFe-500-S, alors que seule la phase mixte est détectée. Le problème pour ce catalyseur est que le ratio de synthèse n'est pas stœchiométrique. Or, la seule phase détectée par DRX l'est. Il est donc probable qu'une phase composée principalement de fer mais non ou peu cristallisée voire avec des tailles de particules trop faibles ne soit pas détectée par cette technique. Cependant, la présence de cette phase (FeSbO_4) ne peut être la seule raison expliquant la production d'acrylonitrile. En effet, les diffractogrammes des catalyseurs 1-SbFe-900-C et 1-SbFe-900-S sont identiques (**Figure 18**) et pour ces deux catalyseurs une seule phase est présente, les deux figures sont exactement superposables, la largeur des pics est la même. Tout ceci suggère que la structure des catalyseurs est identique. Par contre, les résultats catalytiques sont différents. Pour le catalyseur 1-SbFe-900-C, la sélectivité en acrylonitrile est de 84% contre 53% pour le catalyseur 1-SbFe-900-S (**Figure 47**).

Un autre facteur doit donc être invoqué pour expliquer la réactivité catalytique pour produire l'acrylonitrile.

B. Composition surfacique des catalyseurs

Le facteur permettant d'expliquer les différences de réactivité entre les catalyseurs composés de phase mixte FeSbO_4 réside dans la différence de composition surfacique des catalyseurs.

Tableau 22 : Résultat comparatif du ratio de surface Sb/Fe et des résultats catalytiques pour les catalyseurs synthétisés dans cette étude.

Catalyseur	XPS ratio de surface		Résultats catalytiques	
	Calciné	Usé	Conversion	Sélectivité
0,6-SbFe-500-S	0,6	1,6	100 %	83 %
0,6-SbFe-500-C	/	/	100 %	14 %
0,6-SbFe-900-C	0,7	/	100 %	38 %
1-SbFe-900-S	1,8	/	98 %	53 %
1-SbFe-900-C	1,5	1,6	100 %	84 %
2-SbFe-900-C	2,9	/	78 %	21 %

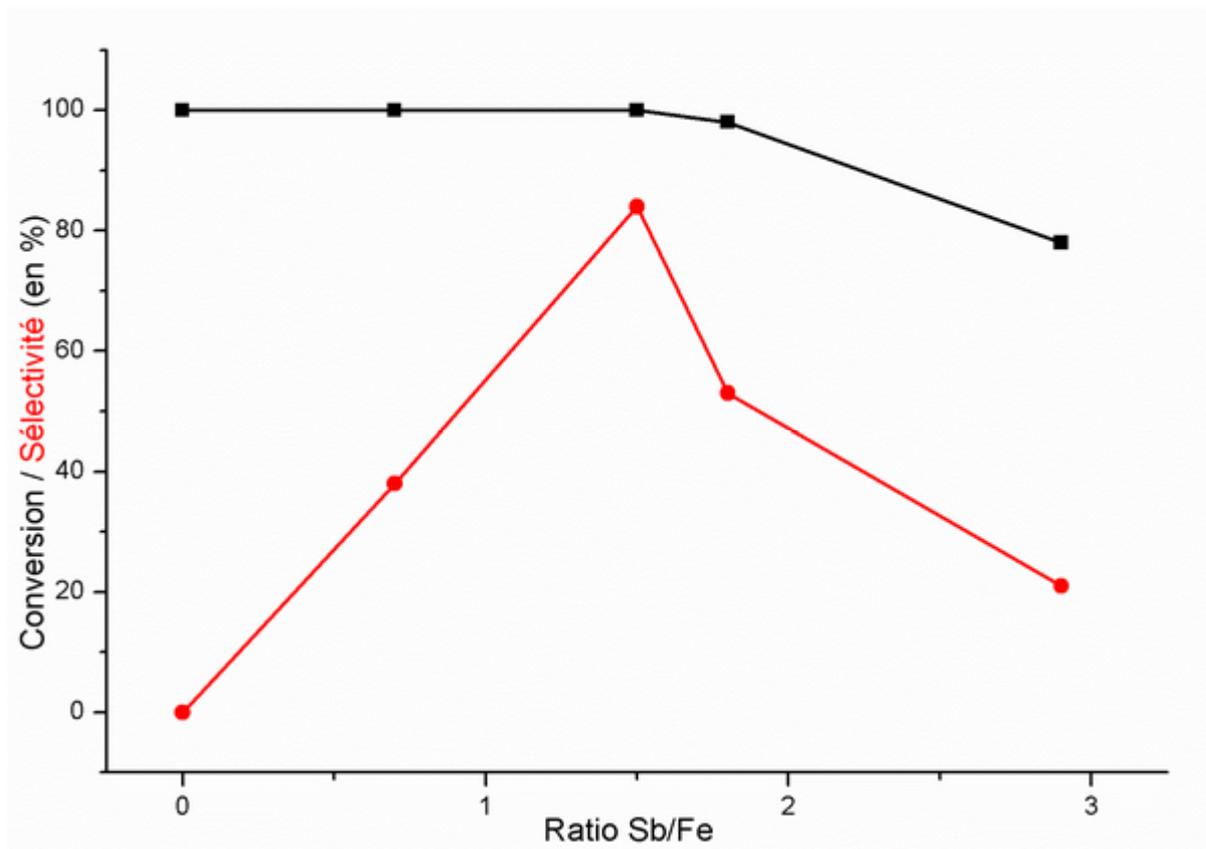


Figure 59 : Résultats catalytiques en fonction du ratio de surface obtenu par XPS après calcination à 900°C.

La Figure 59 illustre l'influence du ratio Sb/Fe de surface (obtenu par XPS) sur les performances catalytiques. On constate que la conversion diminue avec la quantité d'antimoine, ce qui est en accord avec les résultats de Bowker *et coll.*, observés lors de l'ammoxydation du propane [63]. Pour un ratio de 2 dans le catalyseur, le catalyseur présente, après calcination, un ratio de surface Sb/Fe de 2,9 et une conversion de 78%.

Concernant la sélectivité, le résultat est plus surprenant. Même si le nombre de points est insuffisant pour dégager une tendance claire et précise, un optimum peut être observé pour un ratio de surface de 1,5. S'il y a un excès de fer, la sélectivité chute fortement. En cas d'excès d'antimoine, la sélectivité chute aussi fortement. Dans la littérature [64], pour l'ammoxydation du propène, la sélectivité augmente avec le ratio, pour les ratios entre 1 et 2.

Le ratio de surface optimal est supérieur au ratio du cœur du catalyseur.

Dans la littérature, certaines suppositions sont avancées pour expliquer l'organisation de la surface :

- La formation d'une phase mixte instable supportée sur le FeSbO_4 ($\text{Fe}^{2+}(\text{Sb}^{5+})_2\text{O}_6$ [65] ou $\text{Fe}^{3+}(\text{Sb}^{3+})_{0,5}(\text{Sb}^{5+})_{1,5}\text{O}_6$ [49]) ;
- La coexistence de deux phases sur la surface ($\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{FeSbO}_4$ [66]) ;

- La formation d'un gradient de concentration de l'antimoine ([67]).

L'hypothèse de la présence d'un gradient de concentrations est réfutée par les analyses LEIS effectuées (**Figure 29**). Dans le cas de la phase mixte pure, FeSbO_4 , le ratio Sb/Fe de la couche de surface est de 1,4, tandis que celui de la surface donnée par XPS est de 1,5 (**Tableau 15**). Cela signifie que la composition moyenne de la couche de 10 nm, située à la surface des grains est la même que la composition de la toute première couche du catalyseur. Si cela n'est pas une preuve absolue que la composition de la couche de 10 nm est constante sur toute sa profondeur, cette hypothèse peut être prise en considération très sérieusement.

L'EDS effectué sur le catalyseur 1-SbFe-900-C composé de phase mixte (**Figure 23**) ne montre pas de ratio Sb/Fe différent à la surface du grain à la taille du micromètre. Tous les points enregistrés à la surface montrent un ratio entre le fer et l'antimoine constant. Cela confirme qu'à cette échelle, le ratio est le même que le ratio de synthèse et donc que la composition est de nouveau celle du cœur du grain. Le ratio revient donc à la normale dans la zone entre 10 nm (Ratio donnée par XPS : 1,4) et 1 μm (Ratio donnée par EDS : 0,9).

La coexistence de deux phases semble aussi une hypothèse à mettre de côté. Teller *et coll.* [66] ont supposé qu'une couche d'oxyde d'antimoine pure venait recouvrir la phase mixte. Cette hypothèse est contredite par la présence de fer à la surface sur l'analyse LEIS (**Figure 29**). De plus, aucun oxyde d'antimoine n'est détecté sur le diffractogramme DRX du catalyseur (**Figure 15**). Il ne reste donc qu'une seule possibilité, celle d'une phase d'oxyde d'antimoine amorphe en surface ou ayant des tailles de cristallites inférieures à la limite de détection. Cependant, l'absence d'antimoine III, supposé par la droite de Wagner (**Figure 28**), rend très questionnable la présence éventuelle de cervantite à la surface du catalyseur. La seule possibilité restant est alors la présence de Sb_2O_5 . Or, les conditions de synthèse de cet oxyde ne sont pas réunies pour parvenir à l'obtenir. La coexistence de plusieurs phases (de surface) est donc incompatible avec nos résultats.

Pour ce qui est de la dernière possibilité, elle semble à la vue de ces résultats la plus probable. Le fait que la composition reste stable sur une profondeur donnée peut laisser penser à l'existence d'une phase indépendante, qui serait conservée sur toute la surface. Mais les résultats actuels ne permettent pas de confirmer ce point, ni de donner la composition théorique de cet oxyde. En effet, l'impossibilité de mesurer de manière irréfutable l'état d'oxydation de l'antimoine dans la couche de surface, ne permet pas de connaître précisément la formule associée. Malgré tout, la droite de Wagner tracée pour l'antimoine suggère fortement l'absence d'antimoine III. Dans ce cas, la formule la plus probable serait donc $(\text{Fe}^{\text{III}})_4(\text{Sb}^{\text{V}})_6\text{O}_{21}$.

VII. Conclusion

L'ammoxydation directe du glycérol en phase gaz a été étudié dans un réacteur à lit fixe, en utilisant les conditions et les catalyseurs de Banares *et coll.* [19], qui sont les seuls à avoir publié des résultats probant pour cette réaction. Ces catalyseurs ont été caractérisés par adsorption d'azote, DRX et TPD-NH₃. Sur les trois catalyseurs testés, seul celui synthétisé avec l'acide tartrique comme complexant, contient la phase recherchée (le VSbO₄).

L'activation thermique du glycérol durant les tests blancs est totale au-delà d'une température de réacteur de 350°C. Il est nécessaire de redescendre à une température de 300°C pour s'affranchir de ce problème. Cependant, à cette température, la réaction d'ammoxydation ne se produit pas, et la sélectivité en nitriles (acrylonitrile, acétonitrile, propionitrile) reste négligeable (1%). Pour réussir à synthétiser des nitriles, il convient d'augmenter la température à 400°C (3% de sélectivité en acrylonitrile et 11% de sélectivité en nitrile). A cette température, l'activation non-catalytique (et donc thermique) du glycérol est prédominante et le produit majoritaire est le CO₂. Forts de ce constat nous avons ensuite essayé – sans succès – d'adapter plusieurs paramètres pour espérer diminuer l'influence de l'activation thermique, et ainsi augmenter la sélectivité en acrylonitrile tout en diminuant la sélectivité en CO₂. La diminution du taux d'oxygène permet naturellement de diminuer la production de CO₂, mais aussi celle d'acrylonitrile, ce qui est tout à fait contre-productif. La diminution du temps de contact s'est aussi avérée sans effet notable pour promouvoir la synthèse d'acrylonitrile.

L'idée suivante pour tenter de contourner le problème de l'activation thermique du glycérol avec l'oxygène a été de réaliser une activation thermique du glycérol en absence d'oxygène, avant d'envoyer le flux restant (oxygène et ammoniac) sur un catalyseur d'ammoxydation. Les résultats obtenus pour l'étape d'activation thermique montrent que cette activation en absence d'oxygène est trop faible pour être utilisable, avec 20% de conversion à 400°C. Cette idée ne permet pas de consommer l'ensemble du glycérol avant de passer dans la zone catalytique d'ammoxydation.

Au final, les conditions idéales pour permettre l'ammoxydation du glycérol sont incompatibles entre elles. Si une faible température est nécessaire pour prévenir la dégradation du glycérol, cette température n'est pas suffisante pour permettre la réaction d'ammoxydation dans de bonnes conditions. Tous les essais ultérieurs n'ont pas permis de s'affranchir de cette limite. C'est pour cette raison que l'ammoxydation directe du glycérol est impossible à mettre au point.

A la suite de ce dernier résultat, il a été décidé de se focaliser sur l'ammoxydation indirecte du glycérol sur catalyseurs fer-antimoine. Dans un premier temps, en étudiant le devenir des sous-produits de l'étape de déshydratation du glycérol en

acroléine sur un catalyseur préalablement optimisé. Cette étude a montré que certains des sous-produits réagissent dans les conditions propices à l'ammoxydation de l'acroléine, pour donner de l'acrylonitrile. C'est particulièrement le cas de l'alcool allylique ($C : 100\%$, $S_{ACN} : 54\%$), mais aussi de l'acide acrylique ($C : 53\%$, $S_{ACN} : 21\%$) et dans une moindre mesure du propionaldéhyde ($C : 100\%$, $S_{ACN} : 7\%$). Ce résultat permet d'expliquer une partie seulement de l'augmentation de sélectivité en acrylonitrile à partir de glycérol lorsque la réaction est réalisée dans un réacteur tandem, plutôt que celle attendue en combinant les résultats obtenus en effectuant les deux réactions de manière totalement découplée sur les réactifs purs [31].

Au cours de ces tests, un résultat intéressant sur l'ammoxydation de l'alcool allylique a été mis à jour, et il a été décidé de poursuivre une étude spécifique sur cette réaction. Dans un premier temps, un plan d'expérience a été réalisé. Il a permis d'optimiser les conditions de réaction utilisées précédemment, optimisées par rapport à la réaction d'ammoxydation de l'acroléine (température réaction : 400°C ; ratio $\text{NH}_3/\text{Réactif} : 1,5$; masse de catalyseur : 5 g). Les nouvelles conditions (température réaction : 450°C ; ratio $\text{NH}_3/\text{Réactif} : 3$; masse de catalyseur : 5 g) ont permis d'obtenir une sélectivité en acrylonitrile de 83% contre 55% précédemment, tout en maintenant la conversion totale. Ce résultat remarquable est clairement supérieur à ce que l'on obtient en ammoxydation de l'acroléine sur le même catalyseur 0,6-SbFe-500-S (sélectivité en acrylonitrile de 44% ; conversion de 81%). Cela s'explique par une voie de réaction différente entre les deux molécules. L'alcool allylique est très proche de l'intermédiaire allylique qui peut interagir facilement avec la surface du catalyseur pour donner une réaction proche de celle observée en ammoxydation du propène, tandis que l'acroléine ne peut avoir comme intermédiaire l'intermédiaire allylique.

L'étape suivante fut de comprendre la nature fine du catalyseur. Les diffractogrammes du catalyseur 0,6-SbFe-500-S ont montré que le catalyseur après calcination contient 4 phases cristallisées (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Fe_2O_3 , FeSbO_4). Le catalyseur 1-SbFe-900-C a été synthétisé dans le but d'obtenir un catalyseur uniquement composé de la phase mixte FeSbO_4 , ce qui a été validé par DRX et EDS. Les résultats des tests catalytiques en présence de ce catalyseur ($S_{ACN} : 84\%$; $C : 100\%$) donnent les mêmes résultats que sur le catalyseur 0,6-SbFe-500-S ($S_{ACN} : 83\%$; $C : 100\%$). Ceci suggère très fortement que la phase mixte est la phase active pour la réaction d'ammoxydation de l'alcool allylique.

L'analyse de la surface du catalyseur a montré une forte dépendance des résultats catalytiques en fonction du ratio de surface détecté par XPS, après calcination à 900°C . Un optimum a été trouvé pour un ratio antimoine sur fer de 1,5 en surface, pour lequel la sélectivité en acrylonitrile atteint 84%. Lorsque ce ratio augmente, la sélectivité est dégradée ainsi que la conversion en alcool allylique, à cause de la présence de phases oxydes catalytiquement moins performantes pour notre réaction. Lorsque ce ratio diminue, seule la sélectivité baisse. Cette chute provient de la formation d'une phase non sélective pour la réaction envisagée

d'oxyde de fer Fe_2O_3 avec le fer en excès. En utilisant les résultats LEIS, il est possible de se faire une idée de l'organisation de la surface de la phase mixte et ainsi de choisir entre les différentes hypothèses présentes dans la littérature. L'hypothèse la plus vraisemblable est celle de la présence d'une phase à la surface différente de la phase constituant le cœur du grain. La composition de la surface sur la toute première couche atomique ainsi que sur les quelques 10 nm de profondeur suivants est de 1,5. L'ensemble des résultats nous amène à proposer une phase active $(\text{Fe}^{\text{III}})_4(\text{Sb}^{\text{V}})_6\text{O}_{21}$ supportée sur FeSbO_4 .

VIII. Perspectives

Cette étude prouve que la voie d'ammoxydation directe du glycérol est sans issue.

Par contre, les résultats de l'ammoxydation de l'alcool allylique (qui ont débouché sur le dépôt d'une publication [68]) ouvrent un large éventail de possibilités. En premier lieu, il conviendrait d'étudier la réaction de conversion du glycérol en alcool allylique. Cette réaction n'en est actuellement qu'au début de sa phase recherche, et les meilleurs résultats ne sont obtenus qu'en réacteur batch. Une adaptation de ces réactions à un lit fixe en phase gaz permettrait d'envisager d'associer en tandem les deux réacteurs pour réaliser l'ammoxydation indirecte du glycérol en acrylonitrile en utilisant l'alcool allylique comme intermédiaire plutôt que l'acroléine.

- [1]. www.ifpenergiesnouvelles.fr/content/download/71828/1530762/
- [2]. A. Ulgen, W. F. Hoelderich°; *Appl. Catal. A:-Gen.* ; 2011°; **411**°; 34-38
- [3]. W. Kanzler°; WO2010022422°; 2010
- [4]. M. Ayoub, A. Z. Abdullah ; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ; 2012 ; **16** ; 2671-2686
- [5]. *Acrylonitrile and Derivatives World Supply/Demand Report 2011/12* ; PCI Acrylonitrile Ltd
- [6]. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of chemical technology*; 5th edition
- [7]. http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage50.asp
- [8]. <http://www.icis.com/Articles/2012/04/16/9549968/on-purpose-technologies-ready-to-fill-propylene-gap.html>
- [9]. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/propylene.aspx>
- [10]. <http://integrityenergy.com/propane-prices-html>
- [11]. <http://www.bp.com/genericarticle.do?categoryId=2012968&contentId=2000975>
- [12]. H. Hidenori, K. Satoru°; US6063728°; 2000
- [13]. <http://www.thefreelibrary.com/Asahi+Kasei+Announces+Commercial+Start-up+of+Propane-process...-a0158739309>
- [14]. T. Shishido, T. Konishi, I. Matsuura, Y. Wang, K. Takaki, K. Takehira°; *Catal. Tod.* ; 2001°; **71** ; 77-82
- [15]. M. Cimini, J.M.M. Millet, N. Ballarini, F. Cavani, C. Ciardelli, C. Ferrari ; *Catal. Tod.* ; 2004 ; **91-92** ; 259-264
- [16]. C. Papparizos, M. J. Seely, J. F. JR. Brazdil, B. C. Sutradhar°; WO2009048553°; 2009
- [17]. J.-L. Dubois°; WO2008113927°; 2008
- [18]. A.Witsuthammakul, T.Sooknoi°; *Appl. Catal. A:-Gen.* ; 2012°; **413-414**°; 109-116
- [19]. M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Banares ; *ChemSusChem* ; 2008 ; **1** ; 511-513
- [20]. J.M. Oliver, J.M. Lopez Nieto, P. Botella°; *Catal. Tod.*°; 2004°; **96**°; 241–249

- [21]. J.L. Dubois, C. Duquenne, W. Hoelderich; J. Kervennal°; WO2006087084°; 2006
- [22]. V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares°; Green Chem.°; 2009°; **11**°; 939–941
- [23]. V. Calvino-Casilda, M. O. Guerrero-Perez, M.A. Banares°; Appl.Catal. B°; 2010 ; **95**°; 192-196
- [24]. J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda ; Catal. Tod. ; 2010°; **157** ; 351–358
- [25]. A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y. Kyu Hwang, J.-S. Chang ; Catal. Comm. ; 2010 ; **11** ; 620-623
- [26]. A) B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil°; Green Chem. ; 2010°; **12**°; 2079-2098; b) B. Katryniok, S. Paul, F. Dumeignil°; ACS Catalysis°;2013°; **3**°; 1019-1034.
- [27]. A. Martin, U. Armbruster, H. Atia, Eur. J. Lipid. Sci. Tech. 2012, **114**, 10-23.
- [28]. C. Eygen, P. Lambert, A. Hendrickx°; GB1019372°; 1962
- [29]. F.J. Bellringer, T. Bewley, H.M. Stanley°; GB709337°; 1951
- [30]. S.R. Rafikov°; Zhurnal Obshchei Khimii°; 1962°; **32**°; 839-841
- [31]. C. Liebieg, S. Paul, B. Katryniok C. Guillon, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, W.F. Hoelderich°; Appl. Catal B°: Environmental°; 2013°; **132-133**°; 170-182
- [32]. W. F. Hoelderich, A. Ulgen°; DE102008031828A1°; 2008
- [33]. Y. Liu, H. Tüysüz, C. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A. Lu, W. Schmidt and F. Schüth°; Chem. Commun°; 2010°; **46**°; 1238–1240
- [34]. E. Arceo, P. Marsden, R. G. Bergman, and J. A. Ellman°; Chem. Commun. °; 2009°; 3357–3359
- [35]. L. Qadariyah, Mahfud, Sumarno, S. Machmudah, Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto°; Bioresource Technology ; 2011°; **102** ; 9267–9271
- [36]. J.D. Burrington, C.T.Kartisek°; J. Catal.°; 1980°; **63**°; 235–254
- [37]. C.N. Zhang°; CN101054339°; 2007
- [38]. C.R.K. Rabello, B.G. Siqueira, R.B. De Menezes°; EP1978075 ; 2008
- [39]. A.B. Stiles, D.C. England°; US4138430°; 1979

- [40]. M. Iwamoto, S. Mizuno, M. Tanaka; 2013 ; **19** ; 7214-7220
- [41]. J.C. Souza Fadigas, R. Gambetta, C.J. de Araujo Mota., G.V. Conceicao°; WO2009155674°; 2009
- [42]. K. Murata, I. Takahara, M. Inaba ; *React. Kinet. Catal. Lett.* ; 2008 ; **93** ; 59-66
- [43]. J.J.F Brazdil Jr.,D. Suresh Dev, R.K. Grasselli°; US4746753°; 1988
- [44]. Y. Takachika; S. Shigeru; S. Yutaka; N. Isao°; US3542843°; 1970
- [45]. M. O. Guerrero-Perez, L.J. Alemany ; *Appl. Catal. A : General* ; 2008 ; **341**; 119-126
- [46]. K.-T. Li, C.-S. Yen, N.-S. Shyu ; *Applied Catalysis A: General* ; 1997 ; **156** ; 117-130
- [47]. M.D. Allen, S. Poulston, E.G. Bitchell, M.J. Goringe, M. Bowker ; *Journal of Catalysis* ; 1996 ; **163** ; 204-214
- [48]. Y Huang, P Ruiz ; *J. Phys. Chem. B* ; 2005 ; **109** ; 22420-22425
- [49]. Y Huang, P Ruiz ; *Applied Surface Science* ; 2006 ; **252** ; 7849–7855
- [50]. A.R. Heath, J.A. Rumball, R.E. Browner ; *MineralsEngineering* ; 1998 ; **11** ; 749-761
- [51]. C. Liebieg, S. Paul, B. Katryniok C. Guillon, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, W.F. Hoelderich APCATB-D-13-01664 ; *Manuscrit soumis*
- [52]. E. Rojas, M. Calatayud, M.O. Guerrero-Perez, A. Banares ; *Catal. Today* ; **158** ; 178-185
- [53]. P. Mars, W. Van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng Sci.*, 1954, **3**, 41-59
- [54]. E. van Steen, A. R. Landa-Canovas, S. Hansen, A. Anderson ; *Third World Congress on Oxidation Catalysis* ; 423-432
- [55]. R. K. Grasselli, *Ammoxidation in : Handbook of Heterogeneous Catalysis* ; Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp ; Vol. 5 ; VCH, Weinhei ; 1997 ; 2302-2326
- [56]. H. Liu, E.M. Gaigneaux, H. Imoto, T. Shido, Y. Iwasawa ; *Catalysis Letters* ; 2001 ; **71** ; 75-79
- [57]. Y. Kubokawa, T. Ono ; *Bulletin of the Chemical Society of Japan* ; 1978 ; **51** ; 3435-3437
- [58]. Y. Sasaki ; *Appl. Catal A* ; 2000 ; **194-195** ; 497-505

- [59]. Y. Huang, G.Wang, R. X. Valenzuela, V. C. Corbera'n ; *Applied Surface Science* ; 2003 ; **210** ; 346–352
- [60]. <http://www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-198/ft198.pdf>
- [61]. J.L. Waring, R.S. Roth H.S. Parker, W.S. Brower Jr. ; *Journal of Research of the National Bureau of Standards* ; 1976 ; **80A** ; 761-774
- [62]. http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2003_2004/jentoft_calcination_311003.pdf
- [63]. M. Bowker, C. R. Bicknell, P.Kerwin ; *Applied Catalysis A: General* ; 1996 ; **136** ; 205-229
- [64]. E. van Steen, M. Schnobel, R. Walsh, T. Riedel ; *Appl. Catal. A : General* ; 1997 ; **165** ; 349-356
- [65]. N. Yamazoe, I. Aso, T. Amamoto, T. Seiyama ; *Studies in surface science and catalysis* ; 7 ; 1239-1248
- [66]. R.G. Teller, J.F. Brazdil and R.K. Grasselli ; *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1* ; 1985 ; **81** ; 1693
- [67]. M.D. Allen, M. Bowker ; *Catalysis Letters*; 1995 ; **33** ; 269-277
- [68]. C. Guillon, C. Liebieg, S. Paul, A.-S. Mamede, W. F. Hölderich, F. Dumeignil, B. Katryniok, *Green Chem.* ; 2013 ; **15** ; 3015-3019

IX. Annexe 1 : Calculs statistiques du plan d'expérience

1. Préambule

Les calculs statistiques ont été réalisés avec les tests ANOVA (analyse de la variance), en utilisant la loi de Fisher pour vérifier la validité des hypothèses non nulles.

Pour ces calculs, les facteurs utilisés ont été les facteurs réduits définis par :

$$T_r = \frac{T - 400}{50} \quad T \text{ entre } 350 \text{ et } 450^\circ\text{C}, T_r \text{ entre } -1 \text{ et } 1$$

$$r_r = r - 2 \quad r \text{ entre } 1 \text{ et } 3, r_r \text{ entre } -1 \text{ et } 1$$

$$m_r = \frac{m - 5}{2} \quad m \text{ entre } 3 \text{ et } 7, m_r \text{ entre } -1 \text{ et } 1$$

Les coefficients seront notés de la manière suivant : $t_r j m_k$, ce qui correspond au facteur $(T_r)^i (r_r)^j (m_r)^k$

Le calcul final suivant ces choix sera :

$$X = \sum_{i,j,k} t_i r_j m_k \cdot T_r^i r_r^j m_r^k$$

2. Conversion

	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	Facteur de Fisher	Probabilité de modèle nul
Modèle	3533,16	12	294,43	12734,9	< 0,0001
Résidu	0,092	4	0,023		
Erreur pure	0,092	4	0,023		
Total	3533,25	16			

Conversion			
Facteur	Coefficient	Coefficient de Student	Probabilité Facteur non significatif
$t_0r_0m_0$	99,35	-	-
$t_1r_0m_0$	17,82	234,43	< 0,0001
$t_0r_1m_0$	3,41	44,85	< 0,0001
$t_0r_0m_1$	10,19	134,03	< 0,0001
$t_2r_0m_0$	-10,63	-143,44	< 0,0001
$t_0r_2m_0$	-2,99	-40,37	< 0,0001
$t_0r_0m_2$	-6,82	-92,06	< 0,0001
$t_1r_1m_0$	-2,43	-32,00	< 0,0001
$t_1r_0m_1$	-3,72	-48,96	< 0,0001
$t_0r_1m_1$	-3,43	-45,05	< 0,0001
$t_2r_1m_0$	-0,98	-9,09	0,0008
$t_2r_0m_1$	-6,19	-57,55	< 0,0001
$t_1r_2m_0$	-3,55	-33,02	< 0,0001

3. Sélectivité Acrylonitrile

	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	Facteur de Fisher	Probabilité de modèle nul
Modèle	8934,78	11	812,25	3189,0	< 0,0001
Résidu	1,27	5	0,25		
Erreur pure	1,13	4	0,28		
Total	8936,05	16			

Sélectivité Acrylonitrile			
Facteur	Coefficient	Coefficient de Student	Probabilité Facteur non significatif
$t_0r_0m_0$	67,55	-	-
$t_1r_0m_0$	26,55	105,22	< 0,0001
$t_0r_1m_0$	12,46	49,39	< 0,0001
$t_0r_0m_1$	11,22	44,47	< 0,0001
$t_2r_0m_0$	-17,48	-71,08	< 0,0001
$t_0r_2m_0$	-9,86	-40,09	< 0,0001
$t_0r_0m_2$	-6,47	-26,33	< 0,0001
$t_1r_1m_0$	7,45	29,50	< 0,0001
$t_1r_0m_1$	2,00	7,91	0,0005
$t_2r_1m_0$	-4,89	-13,71	< 0,0001
$t_2r_0m_1$	-7,77	-21,78	< 0,0001
$t_1r_2m_0$	-1,92	-5,37	0,0030

Dans le cas de la sélectivité acrylonitrile, le facteur $t_0r_1m_1$ a été supprimée car il est non significatif (probabilité de facteur nul de 0,8). Cela signifie qu'il n'y a pas d'effet d'interaction entre le ratio ammoniac sur réactif et la masse de catalyseur.

4. Rendement Acrylonitrile

	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	Facteur de Fisher	Probabilité de modèle nul
Modèle	10815,6	11	983,24	6579,6	< 0,0001
Résidu	0,75	5	0,15		
Erreur pure	0,73	4	0,18		
Total	10816,3	16			

Rendement Acrylonitrile			
Facteur	Coefficient	Coefficient de Student	Probabilité Facteur non significatif
$t_0r_0m_0$	67,11	-	-
$t_1r_0m_0$	29,46	152,44	< 0,0001
$t_0r_1m_0$	12,54	64,88	< 0,0001
$t_0r_0m_1$	14,85	76,81	< 0,0001
$t_2r_0m_0$	-18,02	-95,66	< 0,0001
$t_0r_2m_0$	-11,1	-58,92	< 0,0001
$t_0r_0m_2$	-8,59	-45,60	< 0,0001
$t_1r_1m_0$	7,08	36,65	< 0,0001
$t_1r_0m_1$	1,69	8,74	0,0003
$t_2r_1m_0$	-4,61	-16,86	< 0,0001
$t_2r_0m_1$	-10,91	-39,91	< 0,0001
$t_1r_2m_0$	-2,61	-9,55	0,0002

Dans le cas du rendement en acrylonitrile, le facteur $t_0r_1m_1$ a été supprimée car il est non significatif (probabilité de facteur nul de 0,7). Cela signifie qu'il n'y a pas d'effet d'interaction entre le ratio ammoniac sur réactif et la masse de catalyseur.

5. Sélectivité Acroléine

	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne des carrés	Facteur de Fisher	Probabilité de modèle nul
Modèle	2905,82	12	242,15	141,03	0,0001
Résidu	6,87	4	1,72		
Erreur pure	6,87	4	1,72		
Total	2912,69	16			

Sélectivité Acroléine			
Facteur	Coefficient	Coefficient de Student	Probabilité Facteur non significatif
$t_0r_0m_0$	9,46		
$t_1r_0m_0$	1,81	2,76	0,0511
$t_0r_1m_0$	-16,67	-25,44	< 0,0001
$t_0r_0m_1$	-6,27	-9,57	0,0007
$t_2r_0m_0$	0,01	0,01	0,9888
$t_0r_2m_0$	9,84	15,42	0,0001
$t_0r_0m_2$	0,73	1,14	0,3170
$t_1r_1m_0$	5,37	8,20	0,0012
$t_1r_0m_1$	-1,19	-1,82	0,1435
$t_0r_1m_1$	3,78	5,77	0,0045
$t_2r_1m_0$	2,12	2,28	0,0845
$t_2r_0m_1$	4,23	4,57	0,0103
$t_1r_2m_0$	-8,24	-8,89	0,0009

Dans ce cas, il a été laissé tous les facteurs tels que calculés par le modèle. Le choix de la valeur de la probabilité fixant la limite de la zone de signification du facteur est à la discrétion de l'utilisateur. Dans cette étude, la limite a été fixée à 0,005. Cela signifie que 6 facteurs du tableau précédent doivent être retirés.

$$S_{acroléine} = t_0r_0m_0 + t_1r_0m_0 \cdot T_r + t_0r_1m_0 \cdot r_r + t_0r_0m_1 \cdot m_r + t_0r_2m_0 \cdot r_r^2 + t_1r_1m_0 \cdot T_r \cdot r_r + t_0r_1m_1 \cdot r_r \cdot m_r + t_1r_2m_0 \cdot T_r \cdot r_r^2$$

$$S_{acroléine} = 9,46 + 1,81 \cdot T_r - 16,67 \cdot r_r - 6,27 \cdot m_r + 0,73 \cdot r_r^2 + 5,37 \cdot T_r \cdot r_r + 3,78 \cdot r_r \cdot m_r - 8,24 \cdot T_r \cdot r_r^2$$



Les résultats de ces travaux de thèse ont été obtenus dans le cadre d'un financement de l'European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) à travers l'accord de subvention n° 241718 EuroBioRef.



