

N° d'ordre : H 680

Université Lille 1 - Sciences et Technologies

Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité Sciences Physiques

présentée par

Sébastien PAUL

*Maître de Conférences à l'Ecole Centrale de Lille
Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR CNRS 8181)*

Nouveaux procédés catalytiques de synthèse de grands intermédiaires de la chimie organique industrielle

Soutenue le 27 novembre 2009 devant la commission d'examen composée de:

Jean-Marc Millet

Directeur de recherche CNRS, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Villeurbanne, France. Rapporteur.

Guy Marin

Professeur, Laboratory for Chemical Technology, Gand, Belgique. Rapporteur.

Claude De Bellefon

Directeur de recherche CNRS, Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, Villeurbanne, France. Rapporteur.

Virginie Bellière-Baca

Ingénieur R&D, Rhodia, Aubervilliers, France. Examinatrice.

Edmond Payen

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France. Examineur.

Franck Dumeignil

Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille, France. Examineur.

Elisabeth Bordes-Richard

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France. Directrice.

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR CNRS 8181) dirigée par le Professeur Edmond Payen. Je tiens à le remercier pour son intérêt constant pour mes activités de recherche et son soutien sans faille durant ces dernières années.

Je voudrais exprimer ici ma profonde gratitude au Professeur Elisabeth Bordes-Richard pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée lors de la préparation de ce mémoire et plus largement lors des nombreuses discussions enrichissantes que nous avons pu avoir sur les travaux décrits ici. Sa sympathie naturelle et sa très grande disponibilité se doivent également d'être soulignées.

Je remercie également chaleureusement Véronique Le Courtois pour m'avoir constamment encouragé depuis le début de ma carrière d'enseignant-chercheur et pour m'avoir fait confiance en me confiant des responsabilités au sein de l'Ecole Centrale de Lille.

Le Professeur Franck Dumeignil m'a initié à la passionnante problématique de la valorisation des composés issus de la biomasse. Le climat à la fois convivial et rigoureux qui règne dans son équipe permet un travail de recherche stimulant et fructueux. Qu'il soit sincèrement remercié ici de m'y avoir associé.

Je remercie les directions et l'ensemble des personnels de l'UCCS et de l'Ecole Centrale de Lille avec qui j'ai collaboré ces dernières années. Tous contribuent à développer une atmosphère de travail conviviale et motivante.

Je remercie le Pr. Guy Marin et les Dr. Jean-Marc Millet et Claude de Bellefon d'avoir accepté de rapporter mon mémoire. J'exprime également ma gratitude à Virginie Bellière-Baca pour avoir accepté de participer à mon jury d'HDR.

Je pense bien entendu également ici à mes proches qui m'ont apporté tout le soutien nécessaire à l'accomplissement d'une tâche aussi ardue et de longue haleine que la rédaction d'une HDR. Mylène, Jade, Maddly, je vous remercie de votre patience, vous embrasse et vous dédie ces longues heures de travail.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans avoir une pensée émue et respectueuse pour celui qui m'a donné le goût de la recherche, le Professeur Dominique Vanhove, qui nous a bien trop rapidement quitté.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIÈRES	2
CURRICULUM VITAE, ACTIVITES ET PRODUCTION SCIENTIFIQUE	5
PRÉSENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE	18
INTRODUCTION GENERALE	19
THEME 1 : TRANSFORMATION DE COMPOSES ISSUS DU PETROLE.....	22
1. INTRODUCTION.....	23
AXE 1 : VALORISATION DES ALCANES	26
2. OXYDATION SÉLECTIVE DE L'ISOBUTANE EN ACIDE MÉTHACRYLIQUE.....	27
2.1 Contexte de l'étude.....	27
2.2 Rôle des divers constituants des catalyseurs HPA	28
2.2.1 Action de recherche associée.....	28
2.2.2 Valorisation scientifique.....	28
2.2.3 Démarche expérimentale.....	28
2.2.4 Principaux résultats.....	29
2.2.5 Conclusion intermédiaire	32
2.3 Préparation contrôlée de supports à base hétéropolyanionique.....	33
2.3.1 Actions de recherche associées.....	33
2.3.2 Valorisation scientifique.....	33
2.3.3 Introduction.....	33
2.3.4 Démarche expérimentale.....	34
2.3.5 Principaux résultats.....	35
2.3.6 Conclusion intermédiaire	35
2.4 Influence des propriétés texturales des catalyseurs HPA supportés sur leurs performances catalytiques.....	36
2.4.1 Action de recherche associée.....	36
2.4.2 Valorisation scientifique.....	36
2.4.3 Introduction.....	36
2.4.4 Démarche expérimentale.....	36
2.4.5 Principaux résultats.....	36
2.4.6 Conclusion intermédiaire	39
2.5 Conclusions et perspectives de recherche.....	39
3. OXYDATION SÉLECTIVE DU PROPANE EN ACIDE ACRYLIQUE.....	40
3.1 Remarque préalable.....	40
3.2 Action de recherche associée.....	40
3.3 Valorisation scientifique.....	40
3.4 Contexte de l'étude.....	40

3.5 Démarche expérimentale.....	42
3.6 Principaux résultats.....	42
3.6.1 Faisabilité du mode redox découplé	42
3.6.2 Optimisation de la phase d'activation.....	43
3.6.3 Conditions limites d'utilisation du catalyseur fourni	44
3.6.4 Modélisation cinétique.....	44
3.7 Conclusions	45
4. OXYDATION DÉSHYDROGÉNANTE DU PROPANE EN PROPÈNE	47
4.1 Actions de recherche associées	47
4.2 Contexte de l'étude.....	47
4.3 Catalyseurs innovants de type Keggin	47
4.3.1 Valorisation scientifique.....	47
4.3.2 Introduction.....	47
4.3.3 Méthodes expérimentales	48
4.3.4 Principaux résultats	50
4.3.5 Conclusions.....	50
4.4 Catalyseurs à base isopolyanionique	51
4.4.1 Valorisation scientifique.....	51
4.4.2 Introduction.....	51
4.4.3 Méthodes expérimentales	51
4.4.4 Principaux résultats	52
4.4.5 Conclusions et perspectives	59
5. RÉACTEURS STRUCTURÉS	60
5.1 Actions de recherche associées	60
5.2 Valorisation scientifique.....	60
5.3 Contexte de l'étude.....	60
5.4 Contribution apportée – Principaux résultats.....	61
5.5 Conclusions et perspectives.....	65
AXE 2 : OPTIMISATION DE PROCÉDES INDUSTRIELS EXISTANTS.....	66
6. OXYDATION SÉLECTIVE DU PROPÈNE EN ACIDE ACRYLIQUE	67
6.1 Action de recherche associée.....	67
6.2 Valorisation scientifique.....	67
6.3 Contexte de l'étude.....	67
6.4 Contribution apportée	67
6.5 Principaux résultats.....	67
7. OXYDATION SÉLECTIVE DU PROPÈNE EN ACROLÉINE.....	68
7.1 Actions de recherche associées	68
7.2 Valorisation scientifique.....	68
7.3 Enjeux et objectifs de l'étude.....	68

7.4 Principaux résultats.....	70
7.4.1 Mise au point des méthodes d'analyse des sous-produits	70
7.4.2 Performances catalytiques de divers prototypes de catalyseur	70
7.5 Conclusions	72
THEME 2 : TRANSFORMATION D'UN COMPOSE ISSU DE LA BIOMASSE	73
8. DÉSHYDRATATION DU GLYCÉROL EN ACROLÉINE.....	74
8.1 Action de recherche	74
8.2 Valorisation scientifique.....	74
8.3 Contexte de l'étude.....	74
8.4 Démarche scientifique	75
8.5 Principaux résultats.....	75
8.5.1 Utilisation de supports hétéropolysels alcalins.....	75
8.5.2 Modification de la phase active	77
8.5.3 Essai de régénération	79
8.6 Conclusions et perspectives.....	80
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE</u>	<u>81</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>85</u>
<u>PRINCIPALES PUBLICATIONS</u>	<u>101</u>

CURRICULUM VITAE,
ACTIVITES ET PRODUCTION
SCIENTIFIQUE

Curriculum Vitae

Sébastien PAUL

né le 07/06/1969 à Laon (02)

Marié, 1 enfant



Adresse professionnelle

Ecole Centrale de Lille
Cité Scientifique
Bd Paul Langevin BP 48
59651 Villeneuve d'Ascq Cedex
Tel : 03 20 33 54 57
Fax : 03 20 33 54 99
E-mail : sebastien.paul@ec-lille.fr

Fonction actuellement exercée

Maître de Conférences à l'**Ecole Centrale de Lille**. Chef du département « Sciences de la matière ».

Maître de Conférences à l'**Ecole Centrale de Lille** dirigée par le Pr. Etienne Craye, j'y effectue mon enseignement.

Mes activités de recherche se font au sein de l'**Unité de Catalyse et de Chimie du Solide** (UCCS - UMR CNRS 8181) dirigée par Edmond Payen (professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille), dans le groupe « Valorisation des alcanes et des composés issus de la biomasse » (Axe Catalyse Hétérogène), dirigé par Franck Dumeignil, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Mes travaux ont donné lieu à :

- **10 articles dans des revues de rang A,**
- 1 article dans une autre revue,
- **5 communications orales dans des congrès nationaux ou internationaux,**
- 4 autres communications orales,
- **19 communications par affiches,**
- **plus de 10 rapports d'activité dans le cadre de partenariats industriels.**

Ils m'ont permis d'encadrer ou de participer à l'encadrement de :

- 7 doctorants,
- 6 post-docs,
- 6 mastères,
- 11 autres stagiaires (licence, DUT...).

Formation et évolution professionnelle

DIPLOMES

- **1996 : Doctorat en Génie des Procédés Industriels** de l'Université de Technologie de Compiègne, mention "très honorable avec félicitations du jury".
Financée par Elf-Atochem. Directeur de thèse : Pr. Dominique Vanhove
Titre : Cinétique et mise en œuvre de catalyseurs pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique.
- **1992 : D.E.A. en Génie des Procédés Industriels** de l'Université de Technologie de Compiègne, mention bien.
Titres : Modélisation d'une colonne de distillation de mélanges Zinc-Cadmium.
Collaboration avec la société Metaleurop.
- **1992 : Diplôme d'Ingénieur Chimiste** de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

EVOLUTION PROFESSIONNELLE

- **Depuis 1998** : Maître de conférences à l'Ecole Centrale de Lille
- **1996-1998** : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherches à l'Ecole Centrale de Lille

ACTIVITES ADMINISTRATIVES ET RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE

- **Depuis mai 2009** : Chef du département « Sciences de la matière » de l'Ecole Centrale de Lille rassemblant 20 enseignants-chercheurs, une secrétaire, un ingénieur et un technicien.
- **De 2004 à 2009** : Chef du département « Génie des Procédés » de l'Ecole Centrale de Lille rassemblant 4 enseignants-chercheurs, 1 secrétaire, un ingénieur et un technicien.
- **Depuis 2004** : Membre du Conseil d'Unité de l'UCCS.
- **De 1998 à 2008** : Membre élu de la Commission de Spécialistes d'Etablissement à l'Ecole Centrale de Lille.
- **Depuis 2002** : Membre du Comité Hygiène et Sécurité de l'Ecole Centrale de Lille.
- **Depuis 2005** : Membre du Comité Hygiène et Sécurité de l'UCCS.
- **Depuis 2005** : Sauveteur Secouriste du Travail.
- **Depuis 2006** : Membre du Conseil Scientifique de l'Ecole Centrale de Lille.
- Membre de la Société Chimique de France, de la Société Française de Génie des Procédés et de l'Union de Génie des Procédés et d'Energétique du Nord Pas-de-Calais.
- Membre du comité d'organisation du 6^{ème} Congrès Mondial sur la Catalyse d'Oxydation (6WCOC) à Lille en juillet 2009.
- Membre du comité d'organisation du 11^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés prévu à Lille en 2011.
- Referee pour Applied Catalysis A: General.
- Participation au jury de thèse de Johann Tête (15/12/2003).

Encadrements et co-encadrements¹

STAGES POST-DOCTORAUX

- PD1.** Florence DELMAIRE : 1998 (50%)
PD2. Pascaline LEROI : 2005-2006 (100%)
PD3. Thierry GIORNELLI : 2006-2007 (100%)
PD4. Martial ROUSSEL : 2007-2010 (100%)
PD5. Julien GORNAY : 2009 (100%)
PD6. Svetlana HEYTE : 2009-2010 (70%)

THESES

- THE1.** Manzoor SULTAN (1999) (50%)
Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique: méthodologie de sélection et de design de nouveaux catalyseurs.
Dir.: Pr. D. Vanhove – Financement gouvernement pakistanais.
- THE2.** Leïla ZAIR (2003) (50%)
Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques : influence de la texture sur les performances catalytiques.
Dir. : Pr. M. Fournier – Financement industriel Atofina.
- THE3.** Anna DI CAPUA (2007) (50%)
Oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique sur des hétéropolyanions de type Keggin. Etude du schéma réactionnel.
Dir. : Pr. M. Fournier – Financement industriel Arkema.
- THE4.** Johann TETE (2003) (50%)
Oxydation catalytique du propane en acide acrylique, optimisation des performances en mode pulsé et cinétique de réoxydation.
Dir. : Pr. D. Vanhove – Financement industriel Arkema.
- THE5.** Loïc GUILLOU (2005) (20%)
Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi.
Dir. : Pr. D. Vanhove – Financement MRT.
- THE6.** Benjamin KATRYNIOK (soutenance prévue en 2010) (50%)
Nouvelle voie de synthèse d'un grand intermédiaire chimique : l'acroléine.
Dir. : Pr. F. Dumeignil – Financement industriel Adisseo.
- THE7.** Fangli JING (soutenance prévue en 2012) (75%)
Valorisation d'alcane légers pour la production d'intermédiaires de synthèse
Dir. : Pr. E. Bordes-Richard – Financement Chinese Scholarship Council.

¹ % encadrement entre parenthèses.

STAGES DEA et MASTERS (100% encadrement)

- Nicolas GOLLES - DEA Génie des Procédés Industriels (UTC) - 2004
- Rudy PETIT - Mastère Catalyse et Procédés (Ecole Centrale de Lille) - 2008
- Andrés RON MINO - Mastère Catalyse et Procédés - 2009

Ainsi que dans le cadre de collaborations avec l'étranger :

- Koen MANSHOVEN - Mastère en Chimie de l'Université KH Limburg, Belgique - 2006
- Kaew-Arpha THAVORNPRASERT - Mastère en Génie Chimique
Programme Duo entre l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et l'Université de Kasetsart, Bangkok, Thaïlande - 2007
- Stéphanie SAENEN - Mastère en Chimie de l'Université KH Limburg, Belgique - 2009

AUTRES STAGES ENCADRES (divers)

- Pierre ROUX - DUT Chimie Lille - 2000
- Vincent DUBROMEZ - DUT Chimie Lille - 2001
- Arnaud PREBE - DUT Chimie Lille - 2002
- Aurélie TURLETTI - DUT Chimie Lille - 2004
- Lamine OUGOUGHI - 3^{ème} année ENSCL - 2005
- Driss ZAROIL - 2^{ème} année Ecole Centrale de Lille - 2005
- Claire TILLIER - 2^{ème} année Ecole Centrale de Lille - 2006
- Rudy CRYSTEL - DUT Chimie Lille - 2007
- Olivier DUPONT - 3^{ème} année ENSCL - 2007
- Alizée CHABIN - Licence Physique-Chimie - 2008
- Jimmy DECOSTER - DUT Chimie Lille - 2009

Participation à des programmes

ANR blancs

- **MILICAT (2007-2010)** : *Dépôts catalytiques pour réacteurs micro- et milli-structurés.*
Partenariat avec le Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques de Villeurbanne (V. Meille) et le Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux de Lille (P. Supiot).
Coordinatrice : Pr. E. Bordes-Richard.
- **NG2M (2007-2010)** : *Nouvelles Générations de Matériaux Moléculaires pour l'oxydation des alcanes légers.*
Partenariat avec l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles Saint-Quentin (E. Cadot) et l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (J.M. Millet).
Coordinateur : Pr. E. Cadot.

Collaborations internationales

- **Depuis 2004** : Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'Institut de Chimie de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro, Brésil. Dans le cadre d'un Programme de Recherche en Réseau.
Contact : Prof. Jean-Guillaume Eon.
- **Depuis 2006** : Key Laboratory of Green Chemistry & Technology of Ministry of Education (MOE) and College of Chemical Engineering, Université de Sichuan, Chine.
Contact : Prof. Chu Wei.
Une thèse a démarré en octobre 2009 (Fangli Jing).
- **Depuis 2009** : Catalysis Research Center, Université de Hokkaido, Japon.
Contact: Prof. W. Ueda.

Activités d'enseignement

RESPONSABILITES EXERCEES

- **Depuis mai 2009 (mandat de 5 ans)** : Responsable de l'Unité d'Enseignement «Sciences de la Matière » qui comprend les composantes Mécanique des Fluides, Sciences des Matériaux, Physique du Solide et Génie Chimique.
Les deux promotions d'étudiants concernées (tronc commun EC Lille) représentent au total environ 500 élèves. L'équipe pédagogique à animer rassemble une vingtaine d'enseignants-chercheurs permanent et de nombreux non permanents (moniteurs, vacataires...).
- **2004-2009** : Responsable de l'Unité d'Enseignement « Génie Chimique » (tronc commun EC Lille, 500 élèves, équipe pédagogique de 4 EC permanents).

ENSEIGNEMENTS DISPENSES

Tronc commun de l'Ecole Centrale de Lille (1^{ère} et 2^{ème} années)

- Transfert de chaleur (Cours-TD 12 h élève) – 2 groupes.
Création en 2009 dans le cadre de la réforme du tronc commun de l'EC Lille.
- 2009 : Transfert de matière (Cours-TD 6 h élève) – 2 groupes.
- 1998-2008 : Principes élémentaires du Génie Chimique (Cours-TD 16 h élève)
- 1998-2009 : Opérations de séparation du Génie Chimique (Cours-TD-TP 45 h élève)
Création de ressources pédagogiques en ligne (plateforme Moodle)
- 2005-2009 : Elaboration du cours Procédés chimiques industriels (Cours 12 h élève)
- 2005-2009 : Elaboration du cours Procédés de l'environnement (Cours 12 h élève)
- Electif disciplinaire « Procédés d'aujourd'hui et de demain »
Création en 2009 dans le cadre de la réforme du tronc commun de l'EC Lille.
- Encadrement de projets de 18 mois en tant que directeur scientifique ou pilote (consultant en gestion de projet)
- Encadrement d'activités professionnalisantes.
- Encadrement de stages divers.

3^{ème} année (option Matière, énergie et vivant)

- Transfert thermique (Cours-TD 10 h élève)
Enseignement mis en place en 2000
- Echangeurs de chaleur (Cours-TD 14 h élève)
Enseignement mis en place en 2000
- Techniques de séparation membranaire (Cours 4 h élève)
Création en 2007
- Calcul de réacteurs (Cours-TD 10 h élève)
Création en 2002 – cours commun avec les étudiants du Mastère Catalyse et Procédés

Enseignements dispensés hors Ecole Centrale de Lille

- **2001-2006** : TP de Génie Chimique en DUT de chimie (formations initiale et par apprentissage). IUT de Lille I.
- **2002-2003** : TP de Génie Chimique IUP Qualité Environnement Production Industrielle de Lille I.
- **2004-2005** : TP de Génie Chimique ENSCL.
- **2003** : Cours de calcul de réacteur, IUP Qualité Environnement Production Industrielle de Lille I.

Liste des publications et communications

Articles dans des revues de rang A

- ART1.** Kinetic investigation of isobutane selective oxidation over a heteropolyanion catalyst
S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (8), 3391-3399 (1997)
Facteur d'impact 2006: 1.518
- ART2.** Kinetics effects of chemical modifications of PMO₁₂ catalysts for the selective oxidation of isobutane
M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 122, 283-290 (1999)
Facteur d'impact 2006: 0.489
- ART3.** Control of the textural properties of Cesium 12-molybdophosphate-based supports
S. Paul, V. Dubromez, D. Vanhove, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143, 481 (2002)
Facteur d'impact 2006: 0.489
- ART4.** Evaluation and design of heteropolycompound catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid
M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. Gen. A*, 259, 2, 141-152 (2004)
Facteur d'impact 2004: 2.378
- ART5.** Synthesis and structural characterisation of a new nanoporous-like Keggin heteropolyanion salt: K₃(H₂O)₄[H₂SiVW₁₁O₄₀](H₂O)_{8+x}
R. de Paiva Floro Bonfim, L. C. de Moura, H. Pizzala, S. Caldarelli, S. Paul, J. G. Eon, O. Mentré, M. Capron, L. Delevoeye, E. Payen, *Inorg. Chem.*, 46(18), 7371-7377 (2007)
Facteur d'impact 2006: 3.911
- ART6.** Catalytic Wall Reactor. Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO₂ and Co/SiO₂ catalysts
T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, V. Le Courtois, S. Paul, E. Bordes-Richard, *Catal. Today*, 128, 204-207 (2007)
Facteur d'impact 2006: 2.148
- ART7.** Investigation of H₂ staging effects on CO conversion and product distribution for Fischer-Tropsch synthesis in a structured microchannel reactor
L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, *Chem. Eng. J.*, 136, 66-76 (2008)
Facteur d'impact 2006: 1.594
- ART8.** On the way to sustainable production of acrolein by glycerol dehydration
B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, S. Paul, *ChemSusChem*, 2(8), 719-730 (2009).
Pas encore de facteur d'impact.

Cette revue sur le sujet de la déshydratation du glycérol en acroléine a fait l'objet de la couverture du numéro 2(8) du journal ChemSusChem (Figure 8.1).



Figure 8.1 : Couverture du numéro 2(8) de ChemSusChem - 2009

- ART9.** Oxidative dehydrogenation of propane under steady-state and transient regimes over alumina-supported catalysts prepared from mixed $V_2W_4O_{19}^{4-}$ hexametallate precursors
S. Paul, E. Berrier, M. C. Kaezer França, J.-G. Eon, *J. Nat. Gas Chem.*, accepté.
Pas encore de facteur d'impact.
- ART10.** Keggin-type $H_4PVMo_{11}O_{40}$ -based catalysts for the oxidation of isobutane.
S. Paul, W. Chu, E. Bordes-Richard, *ChemCatChem*, soumis.

Autre article

- ART11.** Dispositif et méthode de synthèse contrôlée de catalyseurs de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, *Réc. Prog. Gén. Proc.*, 96 (2007).

Communications orales dans des congrès nationaux et internationaux²

- COM1.** Kinetic investigation of isobutane selective oxidation to methacrolein and methacrylic acid
S. Paul, D. Vanhove, *1st HS Taylor Conference, Student Meeting, Septembre 1996*, Nottingham, England.
- COM2.** Kinetic effects of chemical modifications of PMO₁₂ catalysts for the selective oxidation of isobutane
M. Sultan, S. Paul, D. Vanhove, *Symposium Reaction kinetics and the development of catalytic processes, Avril 1999*, Brugge, Belgique.
- COM3.** Ancrage et dépôt de films d'oxydes catalytiques sur des parois métalliques : VO_x/TiO₂ et Co/SiO₂ sur inox
T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, *Matériaux 2006, Novembre 2006*, Dijon.
- COM4.** Oxidative dehydrogenation of propane under steady-state and transient regimes over alumina-supported isopolyanionic catalysts
S. Paul, M. França Kaezar, J.G. Eon, ECCE-6 Books of abstracts, vol.2, p. 695, *6th European Congress on Chemical Engineering, Septembre 2007*, Copenhague (Danemark).
- COM5.** Liquid Phase Glycerol Catalytic Oxidation over Gold Based Catalysts: Activity and Dynamic Measurement of Dissolved Oxygen Concentration
R. Ducoulombier, P. Fongarland, M. Capron, B. Katryniok, M. Bonne, J. Girardon, N. Mimura, S. Paul, S. Royer, P. Marécot, F. Dumeignil, *6th World Congress on Oxidation Catalysis, Juillet 2009*, Lille.

Autres communications orales

- COM6.** Etude cinétique de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, D. Vanhove, *4^{ème} colloque des doctorants des Ecoles Centrales, Juin 1996*, Lille.
- COM7.** Cinétique et mise en œuvre de catalyseurs pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, D. Vanhove, *5^{ème} colloque des doctorants des Ecoles Centrales, Juillet 1997*, Nantes.
- COM8.** Mise en évidence de comportements cinétiques différents de l'oxydation sélective de l'isobutane sur catalyseurs oxydes
S. Paul, D. Vanhove, *29^{èmes} Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène, Mars 1998*, Orsay.
- COM9.** Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur catalyseurs hétéropolyanioniques
M. Sultan, S. Paul, D. Vanhove, *6^{ème} colloque des doctorants des Ecoles Centrales, Juin 1998*, Paris.

² Le nom du présentateur est souligné.

Communications par affiche

- POS1.** Etude et modélisation d'une colonne industrielle de rectification continue de mélanges zinc-cadmium (procédé New Jersey)
D. Vanhove, V. Le Courtois, S. Paul, R. Kollar, *4^{ème} Congrès français de Génie des Procédés*, **1993**, p. 117-8, Grenoble.
- POS2.** Kinetic investigation of isobutane selective oxidation to methacrolein and methacrylic acid
S. Paul, D. Vanhove, C. Pham, *1st HS Taylor Conference*, **Septembre 1996**, Nottingham, Angleterre.
- POS3.** Modélisation cinétique de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, D. Vanhove, *ADER 1997*, **Avril 1997**, Marcq en Baroeul.
- POS4.** Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur catalyseur hétéropolyanionique
S. Paul, D. Vanhove, *2^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs - SFC*, **Novembre 1997**, Villeneuve d'Ascq.
- POS5.** Etude de l'oxydation ménagée de la méthacroléine en réacteur pulsé
M. Sultan, S. Paul, D. Vanhove, *2^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs - SFC*, **Novembre 1997**, Villeneuve d'Ascq.
- POS6.** Kinetic and engineering limitations in methacrylic acid synthesis from isobutane over HPA catalysts
D. Vanhove, S. Paul, *5th Natural Gas Chemistry Symposium*, **Septembre 1998**, Giardini Naxos, Italie.
- POS7.** Supported and unsupported $H_4PMo_{11}VO_{40}$ catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid
M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *12th European Conference on Catalysis*, **Juillet 1999**, Strasbourg.
- POS8.** Effets cinétiques de modifications chimiques de catalyseurs hétéropolyanioniques de type PMo_{12} pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, M. Sultan, D. Vanhove, *GECAT*, **2002**, Aussois.
- POS9.** Optimisation des conditions de préparation d'hétéropolyanions poreux
S. Paul, V. Dubromez, D. Vanhove, *GECAT*, **2002**, Aussois.
- POS10.** Role of Cesium ions in heteropolycompounds
M. Sultan, S. Paul, D. Vanhove, *17th Canadian Symposium on Catalysis*, **2002**, Vancouver, Canada.
- POS11.** Control of the textural properties of Cesium 12-molybdophosphate-based supports
S. Paul, V. Dubromez, L. Zair, M. Fournier, D. Vanhove, *Scientific Bases for the preparation of heterogeneous catalysis*, **2002**, Louvain-la-Neuve, Belgique.
- POS12.** Measurements of the catalytic performances of selective oxidation catalysts under transient regime. Application to the propane selective oxidation into acrylic acid over a MoVTenbO catalyst
S. Paul, J. Tête, D. Garrait, J. L. Dubois, D. Vanhove, *13th International Congress on Catalysis*, **2004**, Paris.
- POS13.** Synthèse d'hétéropolyanions poreux
S. Paul, A. Turlotti, V. Dubromez, *10^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, **2005**, Toulouse.

- POS14.** Coatings of stainless steel plates by VO_x/TiO₂ and Co/SiO₂ catalysts
T. Giornelli, L. Guillou, A. Löfberg, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, *Europacat VIII*, **2007**, Turku/Åbo, Finlande.
- POS15.** Dispositif et méthode de synthèse contrôlée de catalyseurs de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique
S. Paul, *11^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, **2007**, Saint-Etienne.
- POS16.** Dépôt sur parois de catalyseurs pour réacteurs métalliques structurés
T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, *11^{ème} congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, **2007**, Saint-Etienne.
- POS17.** RMN du ⁵¹V, un outil pour le développement de matériaux nouveaux d'intérêt catalytique
De Paiva Floro Bonfim R., De Moura L. C., Eon J.-G., Pizzala H., Caldarelli S., Paul S., Mentré O., Capron M., Delevoye L., Payen E., *9^{ème} Workshop sur la RMN des solides*, **2006**, France
- POS18.** Controlled synthesis of heteropolyanionic porous supports and catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid.
C. Wei, M. Sultan, B. Katryniok, S. Paul, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, **Juillet 2009**, Lille (France).
- POS19.** Development of analytical methods for the quantification of minor products during the selective oxidation of propene into acrolein
M. Roussel, S. Paul, E. Bordes-Richard, *6th World Congress on Oxidation Catalysis*, **Juillet 2009**, Lille (France).

Rapports écrits dans le cadre de collaborations industrielles³

- Rapports d'avancement mensuels en anglais pour tous les projets réalisés en partenariat avec Adisseo depuis **2006**.
- Un rapport bibliographique sur l'oxydation sélective du propène en acroléine, M. Roussel, S. Paul, **septembre 2007**.
- Deux rapports bibliographiques sur des sujets confidentiels (**2009**).
- Principaux rapports d'activité :
 - *Méthodes pour l'analyse des principaux produits de l'oxydation sélective du propylène sur catalyseurs BiMo* (durée 12 mois), P. Leroi, S. Paul, **mai 2006**.
 - *Improvement of the industrial catalyst for the selective oxidation of propylene into acrolein* (durée 6 mois), T. Giornelli, S. Paul, **décembre 2006**.
 - *Improvement of the industrial catalyst for the selective oxidation of propylene into acrolein* (durée 4 mois), T. Giornelli, S. Paul, **avril 2007**.
 - *Improvement of the industrial catalyst for the selective oxidation of propylene into acrolein* (durée 6 mois), M. Roussel, S. Paul, **novembre 2007**.
 - *Improvement of the industrial catalyst for the selective oxidation of propylene into acrolein* (durée 12 mois), M. Rousel, S. Paul, **janvier 2009**.

³ Certains projets de recherche industriels sont confidentiels et ne peuvent pas être cités dans ce mémoire. La liste des rapports n'est donc pas exhaustive. Elle est donnée à titre indicatif.

PRÉSENTATION DES TRAVAUX DE **RECHERCHE**

INTRODUCTION GENERALE

L'Humanité est aujourd'hui confrontée à une profonde mutation de ses modes de développement. Depuis longtemps exprimée comme une véritable nécessité, cette évolution est maintenant accélérée par les effets directement quantifiables et ressentis de l'empreinte que laisse les activités de l'Homme sur son Environnement. Le réchauffement climatique en est l'exemple le plus flagrant. Ainsi, le concept de Développement Durable, décliné selon ses trois volets (environnemental, économique et social) est aujourd'hui largement présent dans les esprits et au cœur des préoccupations des pays développés.

Le secteur industriel de la Chimie ne fait pas exception à la règle et de profonds changements sont en train de s'y opérer. La recherche de procédés plus performants a bien entendu toujours été d'actualité mais aujourd'hui on ajoute inévitablement à ces réflexions des contraintes supplémentaires d'ordre environnemental et de sûreté. Bien entendu, la diminution progressive des ressources pétrolières à l'origine de la plupart des grands intermédiaires de synthèse organique de l'industrie chimique et l'augmentation concomitante du prix du baril « catalyse » encore ce processus d'évolution. Les batailles d'experts font rage pour déterminer avec précision le pic de production de l'or noir (le fameux « peak-oil ») mais la quasi-unanimité s'entend sur le fait qu'il ne reste pas plus de quelques dizaines d'années de ressources pétrolières à l'humanité.⁴ A terme, les chimies du gaz naturel, du charbon, ou des composés issus de la biomasse, devront être à même de prendre la relève mais les technologies qu'elles nécessitent ne sont pas toujours matures et du temps sera nécessaire aux chercheurs pour continuer de les mettre au point.

Dans ce contexte, mes travaux de recherche contribuent au développement de procédés catalytiques de la chimie industrielle qui sont plus sûrs, plus respectueux de l'environnement et plus performants que les procédés dits stœchiométriques. En effet, la catalyse permet de concevoir des procédés durables en moins d'étapes, avec plus de sélectivité donc moins de sous-produits peu ou non valorisables (économie d'atomes) et en dépensant moins d'énergie.

Ce sont plus particulièrement les procédés de synthèse de grands intermédiaires organiques de l'industrie chimique dont la demande ne cesse de croître (tels que le propène ou les acides acrylique ou méthacrylique comme précurseurs de monomères) qui sont étudiés ici. La démarche suivie dans mes travaux est **basée sur les concepts de la catalyse et utilise les méthodes du génie des procédés** pour transformer des molécules issues des ressources pétrolières (**Thème 1**) ou de matières premières renouvelables (**Thème 2**).

L'essentiel de mes travaux passés et en cours concerne le premier thème. Il s'agit d'utiliser plus efficacement les ressources pétrolières encore disponibles afin de retarder l'épuisement complet de cette matière première et ainsi de donner du temps à la recherche pour développer les procédés alternatifs de demain. Deux axes se dégagent alors. Le premier consiste à **valoriser les alcanes** légers des fractions pétrolières ou des composés issus du traitement du pétrole brut, aujourd'hui principalement utilisés comme combustibles. Dans ce cadre, je me suis intéressé à la valorisation du propane et de l'isobutane par **oxydation sélective en présence d'un catalyseur hétérogène (Axe 1)**. Le second axe consiste à optimiser les procédés industriels existants dont la matière première principale est issue du pétrole. C'est sur les procédés d'oxydation sélective catalytique du propène en acide acrylique et en acroléine (intermédiaire pour la nutrition animale) que mes efforts se sont alors portés (**Axe 2**). Dans ces cas comme dans celui de la valorisation des alcanes, et même si les ressources fossiles sont en voie d'épuisement semble-t-il, les perspectives ne manquent pas si l'on travaille à des mises en œuvre particulières des catalyseurs. Nous verrons

⁴ J.-L. Wingert, « La vie après le pétrole », Editions Autrement, Paris, 2005.

notamment l'intérêt des **régimes non stationnaires** et des **réacteurs structurés** qui autorisent des transferts de chaleur et de matière accrus.

Le second thème, beaucoup plus récent, traite de l'utilisation de matières premières renouvelables pour produire des intermédiaires de la chimie industrielle actuellement issus de la pétrochimie. Ainsi, depuis peu, une partie de mes recherches consiste à mettre au point une voie de valorisation du glycérol issu de la filière biodiesel en le transformant en acroléine.

Ce mémoire de recherche présente donc la contribution que j'ai apportée ces dernières années à la **mise au point** de nouvelles (ou plus efficaces) **formules catalytiques** pour les réactions citées, mais également à la **mise en œuvre** de ces catalyseurs dans des **réacteurs innovants** plus adaptés à leurs spécificités. Dans le cas le plus courant, les catalyseurs (supportés ou massiques) sont préparés par nos soins et leurs propriétés texturales (surface spécifique, distribution poreuse, etc...), et structurales (DRX, spectroscopies infrarouge et Raman, XPS, ISS, microscopie à balayage, analyse élémentaire, etc...) sont analysées. Les propriétés catalytiques sont étudiées grâce à des bancs de test avec analyses en ligne et hors-ligne des effluents, les catalyseurs en poudre étant mis en œuvre le plus souvent en réacteur à lit fixe. Dans certains cas des réacteurs ou des régimes particuliers sont employés et la cinétique des réactions étudiée. Le Tableau 1 présente une vision globale et synthétique de l'ensemble de mes travaux ainsi que des ressources humaines et de la production scientifique associées.

Dans la première partie du mémoire sont présentés et discutés les résultats les plus marquants de mes activités. L'accent est mis sur les méthodologies employées. Par souci de concision et de clarté, les détails expérimentaux ou d'exploitation des données recueillies sont reportés en annexe. Le lecteur qui souhaitera approfondir ces points peut donc s'y reporter. J'ai choisi de présenter les travaux par réaction étudiée car **le trio réaction/catalyseur/réacteur** est spécifique à chacune d'elle. Chaque section rappelle le contexte du sujet, les actions de recherche menées, la valorisation de mes travaux, les démarches de recherche suivies et les principales avancées obtenues. Chaque section est close par une conclusion résumant ma contribution suivie par l'exposé de mes perspectives de recherche sur le sujet.

Tableau 1 : Vue synthétique des travaux de recherche effectués

Couple Réaction/Catalyseur	Préparation	Mise en forme	Analyses structurales et texturales	Catalyse	Cinétique	Couple Réacteur/Régime	Collab. indust.	Master/Doc./Postdoc.	Publications	En cours
Isobutane-acide méthacrylique/HPC ^a	Nouvelles phases	Optimisation	+	+	+	Lit Fixe/Permanent	-	2/1/0	6	+
Propane-acide acrylique/ MoVNbTeO	-	-	-	+	+	Lit Fixe/Pulsé	+	0/1/0	0 ^c	-
Propène-acide acrylique/ MoVO	-	-	-	+	-	Lit Fixe/Pulsé	+	0/0/1	0 ^c	-
Propène-acroléine/ BiMoO MC ^b	-	-	-	+	-	Lit Fixe/Permanent	+	0/0/3	0 ^c	+
Propane-propène/ VO _x /TiO ₂ /inox	+	+	+	+	-	Réacteurs structurés/Permanent	-	0/1/0	1	+
Propane-propène/ VO _x sur Al ₂ O ₃	Nouvelles phases	+	+	+	-	Lit fixe/Permanent et pulsé	-	0/0/1	2	-
Glycérol-Acroléine/ HPC supportés	+	+	+	+	-	Lit Fixe/Permanent	+	0/1/0	1 ^d	+

^a HPC : Hétéropolycomposés ; ^b MC : multicomposant ; ^c sujets confidentiels sans possibilité de publier ; ^d brevet en cours de rédaction.

THEME 1 : TRANSFORMATION DE COMPOSES

ISSUS DU PETROLE

1. Introduction

Un quart des réactions catalysées à débouché industriel utilise des catalyseurs d'oxydation (sans compter la catalyse de dépollution). La grande majorité des procédés industriels **d'oxydation sélective** en intermédiaires de base pour les polymères ou autres utilités fait appel aux **hydrocarbures insaturés** des coupes légères (hydrochloration de l'éthylène, acroléine et acide acrylique issus du propène, anhydrides maléique et phtalique issus du benzène et de l'o-xylène, etc...) et à la catalyse hétérogène pour pouvoir les transformer sélectivement. **Le remplacement des hydrocarbures insaturés par les alcanes homologues**, et de façon plus générale la valorisation des alcanes C₁ à C₅ fait l'objet d'études poussées depuis les années 1980 (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Réactions d'oxydation sélective de catalyse hétérogène industrialisées ou à l'étude⁵

Type de réaction	Réactif(s) ^a	Produit(s)	Nb d'e ^{-b}	Catalyseur(s) ^c	Rend ^t max. (mol %)	N.B. ^d
Couplage oxydant	Méthane	Ethane	2	Li/MgO	25	N.I.
		+ Ethylène	4			
Oxydation déshydrogénante	Ethane	Ethylène	2	Pt, oxydes	58	N.I.
	Propane	Propène	2	Pt, oxydes	25	R
	n-Butane	Butènes	2	Molybdates métalliques	38	N.I.
		Butadiène	4			
	Ethyl-benzène	Styrène	2	FeO, AlPO ₄	70	P
	Méthanol	Formaldéhyde	4	FeMoO	81	I
	Acide isobutyrique	Acide méthacrylique	2	Phosphates de Fe, POM ^d	75 ^f	N.I.
Oxychloration	Ethylène + Cl ₂	Chlorure vinyle	2	CuPdCl	90	I
	Ethane + Cl ₂		4	AgMnCoO	15	N.I.
Oxydation	Méthane	CO + H ₂	2	Pt, Ni	80	R
		Formaldéhyde	4	MoSnPO	16	R
		Oxyde d'éthyl.	2	Ag/Al ₂ O ₃	8	I
	Ethylène	Acétaldéhyde, acide acétique	2	V ₂ O ₅ + PdCl ₂ ^e	50	I
			4			
	Ethane	Acide acétique	6	MoVNBpDO	10	I
	Propène	Acroléine	4	BiCoFeMoO	86 ^f	I
	Propane	Acide acrylique	6	MoVNBTeO	8	P
	n-Butane	Anh. maléique	14	(VO) ₂ P ₂ O ₇	70	I
	i-Butène	Méthacroléine	6	SnSbO	65	I
i-Butane	8		Oxydes, HPA ^g	11	R	
o-Xylène	Anh. phtalique	12	V ₂ O ₅ /TiO ₂	82	I	
Ammonoxydation	Propène + NH ₃	Acrylonitrile	6	MoBiFeCoNiO	80	I
	Propane + NH ₃		8	VSbO, MoVO	30	P

^a Co-réactif air ou oxygène

^b Nombre d'électrons échangés

^c Catalyseur principal

^d N.I. = non (encore) industrialisé, I = industrialisé ; P = pilote ; R = recherche

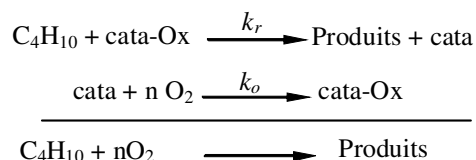
^e Type procédé Wacker

^f Rendement cumulé (méth)acroléine et acide (méth)acrylique

^g HPA = hétéropolyacides.

⁵ E. Bordes-Richard, *l'Actualité chimique*, (2002) 38-44.

Ces réactions sont presque toutes catalysées par des oxydes dont les formulations contiennent généralement du molybdène et/ou du vanadium. Il a été montré pour les alcènes que ces solides fonctionnent selon un mécanisme redox mis en évidence par Mars et Van Krevelen.⁶ Ce modèle implique la participation des ions oxydes O²⁻ du solide. Dans une première étape ils sont insérés dans le produit final comme démontré par marquage isotopique avec ¹⁸O²⁻ en l'absence d'air et confèrent donc une sélectivité particulière.⁷ En même temps, le ou les cations partenaires se réduisent plus ou moins fortement. Dans la deuxième étape les lacunes d'oxygène sont renflouées par le dioxygène qui est co-alimenté avec le réactif. Ce mécanisme s'applique également à l'oxydation sélective des alcanes. Ainsi dans le cas de l'isobutane par exemple, on a les étapes suivantes :



Le modèle cinétique comporte donc deux paramètres correspondant aux constantes des étapes de réduction et d'oxydation des sites catalytiques. Ici, la vitesse de consommation de l'isobutane s'exprime alors par la relation :

$$r = \frac{k_r k_o p_{iBu} p_{O_2}}{k_r p_{iBu} + k_o p_{O_2}} N_s$$

où N_s représente la concentration en sites actifs (impossible à identifier expérimentalement).

La difficulté supplémentaire rencontrée avec les alcanes est leur relative inertie chimique qui conduit à augmenter la température pour atteindre un taux de conversion significatif, d'où une augmentation des réactions de dégradation. Selon les alcanes la conversion sur des catalyseurs actifs et suffisamment sélectifs va de 3-5% pour le méthane (en formaldéhyde) à 15-30% pour les C₂-C₄, le n-butane étant le plus réactif (70-80% pour des sélectivités du même ordre en anhydride maléique). Dans certains travaux une certaine acidité des sites est présentée comme nécessaire, ce qui sous-entend que les meilleurs catalyseurs doivent être bi-fonctionnels. Il faut au moins deux types d'oxygène O²⁻ associés au(x) cation(s), un qui va déshydrogéner et former de l'eau et un autre qui va être inséré dans le produit.

Etant donné que cela fait vingt ans que l'on cherche à valoriser les alcanes avec un succès mitigé, on peut se demander s'il est possible de relever le challenge. Mis à part le développement de catalyseurs innovants, il reste à optimiser la mise en contact des phases. En effet les réactions de dégradation de l'alcane et des produits sont favorisées par la présence de O₂ qui est co-alimenté avec le réactif dans les réacteurs traditionnels (lit fixe, lit fluidisé). Des réacteurs où le mécanisme redox est découplé peuvent conduire à une amélioration des performances. Une bonne démonstration a été fournie par la première unité industrielle montée par DuPont de Nemours en Espagne (unité vendue depuis) sur la réaction n-butane-anhydride maléique. On peut figurer ce fonctionnement avec des réacteurs à alimentation pulsée ou périodique, ce qui peut conduire à l'étude de régimes non stationnaires. Une autre façon de minimiser les réactions de dégradation est d'augmenter fortement l'efficacité des transferts de chaleur pour ces réactions fortement exothermiques : des réacteurs-échangeurs peuvent donc aussi être envisagés.

Nous avons étudié l'oxydation sélective d'alcanes légers (isobutane et propane) sous divers aspects, de la préparation et la mise en forme de catalyseurs à leur mise en œuvre en régime ou réacteur approprié. Comme présenté dans le Tableau 1 c'est l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique (cf. §2) qui illustre l'ensemble de la démarche, les autres sujets étant traités en

⁶ P. Mars et W. Van Krevelen, *Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci.*, 3, **1954**, 41-59.

⁷ E. R. S. Winter, *Adv. Catal.*, 10, **1958**, 196-241.

focalisant sur l'un ou l'autres des aspects plus particuliers. Dans le cas de la synthèse de l'acide acrylique à partir du propane l'accent a été mis sur l'étude du fonctionnement en régime transitoire de manière à envisager son application dans un réacteur à lit entraîné (cf. §3). L'étude de l'oxydéshydrogénation du propane en propène s'est intéressée au développement de catalyseurs innovants basé sur des précurseurs hétéro- ou isopolyanioniques (cf. §4) mais aussi au développement de réacteurs structurés pour mettre en œuvre la réaction (cf. §5).

L'amélioration des procédés industriels actuels utilisant le propène en tant que matière première pour produire de l'acide acrylique (cf. §6) ou de l'acroléine (cf. §7) a aussi été étudiée. Ces études ont été systématiquement réalisées en partenariat avec les industriels développant et exploitant ces procédés.

AXE 1 : VALORISATION DES ALCANES

2. Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique

2.1 Contexte de l'étude

La très grande majorité des quelques deux millions de tonnes de méthacrylate de méthyle (MAM) produites chaque année dans le monde est issue du procédé acétone cyanhydrine mis au point dans les années 1930 qui comporte trois étapes (Figure 2.1). Outre l'emploi d'acides dangereux en quantités stœchiométriques, une mole d'hydrogénosulfate d'ammonium difficilement valorisable est également produite par mole de MAM, ce qui constitue un des inconvénients majeurs de ce procédé par ailleurs très performant (rendement de l'ordre de 90%).

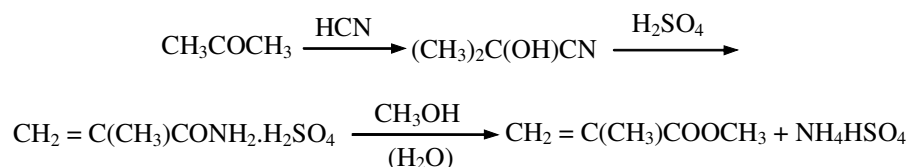


Figure 2.1 : Le procédé acétone cyanhydrine

D'autres voies d'accès au MAM comportant souvent une ou plusieurs étapes catalytiques sont utilisées, notamment au Japon (procédé Mitsubishi Gas Chemical), mais le procédé acétone cyanhydrine, malgré ses inconvénients, reste très bien implanté car très performant et conduit dans des unités depuis longtemps amorties.

La « voie royale » découverte au début des années 1980 est la transformation directe de l'isobutane (iBan) en méthacroléine (MACO) et en acide méthacrylique (AMA) à l'aide de catalyseurs hétéropolyacides (HPA) à structure de Keggin, conduisant à un procédé en deux étapes dont une utilisant un alcane peu cher (Figure 2.2).

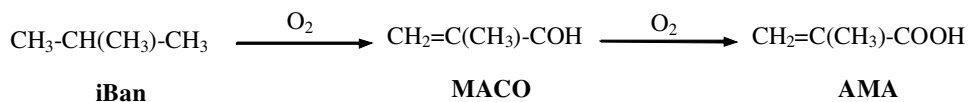


Figure 2.2 : Procédé ex-isobutane

Ce procédé serait peu coûteux en termes de matière première comme d'investissement et plus respectueux de l'environnement que le procédé actuel. La perspective économique est fort séduisante pour peu qu'un catalyseur suffisamment actif, sélectif et stable soit disponible.

Une part importante de mes travaux de recherches de ces dix dernières années a concerné ce thème. Une première étude visant à mieux **comprendre le rôle des éléments revendiqués** dans les formulations de catalyseurs les plus performantes (sel mixte de césium et d'ammonium de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) a été basée sur l'utilisation du **modèle cinétique** de type Mars et Van Krevelen développé au cours de ma thèse.⁸ Le rôle important du césium qui forme un sel alcalin hétéropolyanionique jouant le rôle de support, à la surface duquel se disperse la phase active hétéropolyacide, a ainsi pu être mis en évidence (cf. §2.2).

Une étude a rapporté la forte influence des propriétés texturales de tels catalyseurs sur les performances obtenues dans l'oxydation du propane en acide acrylique qui est une réaction analogue.⁹ La seconde partie rassemble mes travaux visant à la **maîtrise des propriétés texturales** de sels de césium utilisés eux-mêmes comme supports, et également des catalyseurs supportés à l'aide d'un réacteur de préparation instrumenté (cf. §2.3). Ce travail a permis de confirmer la relation

⁸ S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (8), 1997, 3391-3399.

⁹ A. F. Volpe, J. E. Lyons, P. E. Ellis, S. Karmakar, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 44(2), 1999, 156.

directe entre propriétés texturales et performances catalytiques (§2.4). Cette relation est très courante pour la plupart des catalyseurs acides ou métalliques, mais dans le cas des catalyseurs massiques l'influence de la texture sur les performances d'oxydation sélective est généralement faible.

2.2 Rôle des divers constituants des catalyseurs HPA

2.2.1 Action de recherche associée

- **THE1** - Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I de Manzoor Sultan
Financement gouvernement pakistanais - Soutenue le 19/07/1999.
Directeur de thèse : Pr. D. Vanhove.

2.2.2 Valorisation scientifique

- **ART2** – “Kinetic effects of chemical modifications of PMo_{12} catalysts for the selective oxidation of isobutane”, M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 122, 283-290 (1999).
- **ART4** - “Evaluation and design of heteropolycompound catalysts for the selective oxidation of isobutane into methacrylic acid”, M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. Gen. A*, 259, 2, 141-152 (2004).

2.2.3 Démarche expérimentale

Les brevets rapportant les meilleurs résultats pour l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique revendiquent l'utilisation de catalyseurs hétéropolycomposés (HPC) à structure de Keggin dont les formulations contiennent presque systématiquement des cations alcalins (K^+ et Cs^+ principalement), du vanadium et souvent des ions ammonium. La démarche a donc consisté à prendre l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ comme catalyseur de référence et à modifier ses structures primaire et secondaire (Figure 2.3).

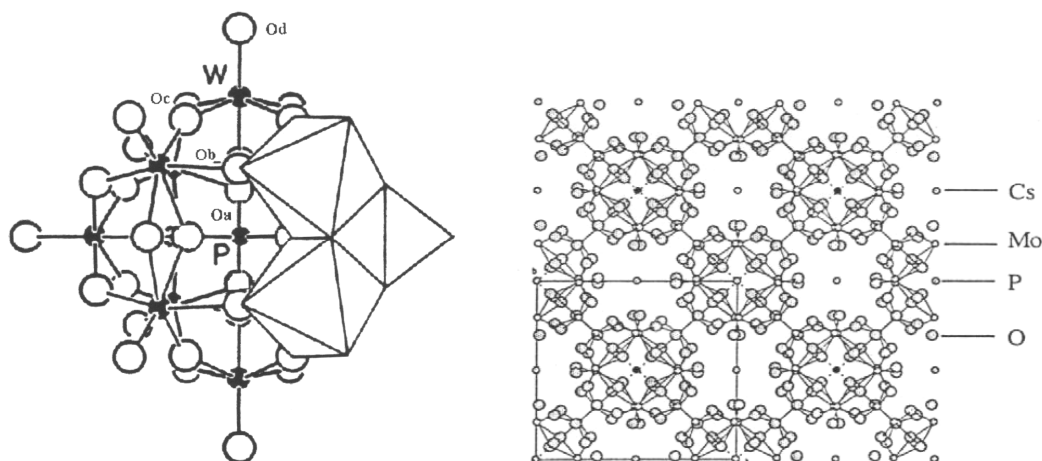


Figure 2.3 : Structures primaire (à gauche) et secondaire (à droite) d'un HPC de type Keggin

La modification de la structure primaire par substitution d'un atome de Mo par un atome de vanadium conduit à $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, ce qui modifie simultanément les propriétés redox et acide de Brønsted de l'hétéropolycomposé initial. La modification de la structure secondaire est obtenue en substituant tout ou partie des protons par des contre-cations Cs^+ et NH_4^+ . Le détail des synthèses de ces hétéropolycomposés est donné en Annexe I (p. 86). Chacune des modifications du catalyseur a fait l'objet d'une étude de caractérisation structurale et texturale. Une étude cinétique (cf. Annexe I, p. 86) effectuée pour chaque catalyseur en réacteur à lit fixe a permis d'évaluer les constantes de réaction selon le modèle de Mars et Van Krevelen. Ces constantes ont été utilisées comme un véritable outil d'évaluation quantitative des effets catalytiques dus aux modifications de la préparation, de la formulation et donc de la structure des catalyseurs.

2.2.4 Principaux résultats

Une série de catalyseurs dérivés de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ a été préparée (cf. Annexe I, p. 86). Elle est constituée :

- Des hétéropolyacides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4PMo_{11}VO_{40}$ notés H_3 et H_4 respectivement dans la suite.
- Des sels d'ammonium de ces acides : $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ et $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ notés $(NH_4)_3$ et $(NH_4)_3H$ respectivement.
- De sels acides mixtes de $H_4PMo_{11}VO_{40}$: $Cs_{1,15}(NH_4)_{1,85}HPMo_{11}VO_{40}$, $Cs_{1,75}(NH_4)_{1,25}HPMo_{11}VO_{40}$, $Cs_{2,4}(NH_4)_{0,6}HPMo_{11}VO_{40}$. Ils ont été obtenus par mise en suspension dans l'eau des sels insolubles de césium et d'ammonium et seront notés M_i ci-dessous.
- D'un sel acide mixte de $H_4PMo_{11}VO_{40}$: $Cs_{1,13}(NH_4)_{1,87}HPMo_{11}VO_{40}$. Il a été obtenu par coprécipitation et sera noté CP1.
- D'un hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supporté sur $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ (de formule globale $Cs_{1,78}H_{2,22}PMo_{11}VO_{40}$). Il sera noté H_4/Cs_3H ci-dessous.

Dans le cas de ce dernier, un sel de césium (insoluble) jouant le rôle de support a été imprégné par $H_4PMo_{11}VO_{40}$. Après séchage une nuit à 120°C les catalyseurs sont placés à 350°C sous flux d'azote dans le but de les stabiliser avant test.

Les performances catalytiques obtenues pour chaque catalyseur dans des conditions opératoires dites « standard » (Cf. Annexe I) sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Performances catalytiques dans les conditions « standard »

Catalyseur	Réf.	X_{iBu} (%) [*]	S_{AMA} (%) [*]	S_{MACO} (%) [*]	S_{tot} (%) [*]
$H_3PMo_{12}O_{40}$	H_3	4,1	4	12	16
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	$(NH_4)_3$	3,8	33	21	54
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	H_4	2,5	25	39	64
$(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$	$(NH_4)_3H$	2,3	49	32	81
$Cs_{1,15}(NH_4)_{1,85}HPMo_{11}VO_{40}$ (suspension)	M_1	6,0	45	15	60
$Cs_{1,75}(NH_4)_{1,25}HPMo_{11}VO_{40}$ (suspension)	M_2	10,3	32	8	40
$Cs_{2,4}(NH_4)_{0,6}HPMo_{11}VO_{40}$ (suspension)	M_3	2,1	10	16	26
$Cs_{1,78}H_{2,22}PMo_{11}VO_{40}$ (supporté)	H_4/Cs_3H	11,4	24	7	31
$Cs_{1,13}(NH_4)_{1,87}HPMo_{11}VO_{40}$ (coprécipité)	CP1	4,1	45	23	68

* X_{iBu} : conversion de l'isobutane ; S_{AMA} et S_{MACO} : sélectivités en acide méthacrylique et méthacroléine respectivement ; S_{tot} : sélectivité en AMA + MACO; conditions de test: iBan:O₂:H₂O:N₂ (mol.%) 26:13:12:49, T=340°C, Débit total = 3 NL/h, P=101 kPa, m_{cata} = 3 g.

En toute rigueur, les sélectivités de différents catalyseurs ne peuvent être comparées que pour des taux de conversion X_{iBu} du même ordre, comme pour H_3 et $(NH_4)_3$ d'une part, et pour H_4 et $(NH_4)_3H$ d'autre part. On constate que **la présence d'ions ammonium** dans la formulation initiale a un **effet très favorable sur la sélectivité en AMA**, y compris en comparant le catalyseur supporté H_4/Cs_3H avec M_2 (activité du même ordre). L'activité du coprécipité CP1 est proche de H_3 et $(NH_4)_3$ mais la sélectivité est plus élevée en AMA et MACO. Comme on le verra plus loin, l'activité des catalyseurs mixtes $Cs^+-NH_4^+$ (M_i) augmente jusqu'à 1,75 Cs par unité de Keggin puis chute brutalement pour une teneur plus élevée. Les sélectivités varient de façon plus complexe.

L'influence de chaque modification de la composition et de la structure de $H_3PMo_{12}O_{40}$ ne peut pas être déterminée en comparant simplement ces performances catalytiques dans des conditions standard, les paramètres cinétiques du modèle type Mars et Van Krevelen ont donc été déterminés (Tableau 2.2) (cf. Annexe I).

Tableau 2.2 : Constantes cinétiques du modèle MVK pour les différents catalyseurs (T=340°C)

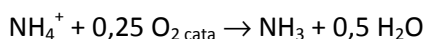
Catalyseur	Réf.	$k_r N_s \cdot 10^5$ (mol/kPa/g _{cata} /h)	$k_o N_s \cdot 10^5$ (mol/kPa/g _{cata} /h)	k_r/k_o
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	H ₃	2,6	11,2	0,23
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	(NH ₄) ₃	2,7	7,0	0,39
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	H ₄	2,6	3,3	0,79
(NH ₄) ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀	(NH ₄) ₃ H	1,3	5,1	0,25
Cs _{1.15} (NH ₄) _{1.85} HPMo ₁₁ VO ₄₀	M ₁	3,4	16,5	0,21
Cs _{1.75} (NH ₄) _{1.25} HPMo ₁₁ VO ₄₀	M ₂	7,6	23,7	0,32
Cs _{2.4} (NH ₄) _{0.6} HPMo ₁₁ VO ₄₀	M ₃	1,0	7,0	0,14
Cs _{1.78} H _{2.22} PMo ₁₁ VO ₄₀ (supporté)	H ₄ /Cs ₃ H	14,5	19,9	0,72
Cs _{1.13} (NH ₄) _{1.87} HPMo ₁₁ VO ₄₀ (co-précipité)	CP ₁	2,4	10,7	0,22

Une tendance générale peut être dégagée : la réoxydation est toujours plus rapide que la réduction ($k_o \cdot N_s > k_r \cdot N_s$) ce qui montre, sans surprise, que **l'activation de l'alcane** (et non la réoxydation du catalyseur) **est l'étape limitante** de la réaction.

Une analyse plus poussée des données, notamment du rapport k_r/k_o , permet de mettre en évidence le rôle des divers constituants des catalyseurs, par rapport à H₃ qui est considéré comme le solide de référence puisque toutes les autres formulations en découlent par une modification structurale donnée.

Comparaison H₃/(NH₄)₃

L'étape de réoxydation du site actif est fortement modifiée par la présence initiale d'ions ammonium, $k_o \cdot N_s$ diminuant d'un facteur 1,6 à $k_r \cdot N_s$ constant (k_r/k_o augmente). Il est notable que le screening classique dans les conditions « standard » n'aurait pas permis de mettre en évidence ce résultat car l'activité de H₃ et (NH₄)₃ est la même. **L'étude de caractérisation** physico-chimique permet d'expliquer cette différence de comportement. Notamment l'analyse élémentaire montre que la majeure partie des ions NH₄⁺ est éliminée lors du traitement thermique initial en utilisant les O²⁻ du solide selon la réaction :



Une légère réduction du molybdène par le NH₃ évacué lors de la décomposition thermique des ions ammonium sous azote explique l'effet sur la constante de réoxydation du catalyseur. Il est en effet connu que la structure d'un hétéropolycomposé réduit en surface est modifiée et conduit à un solide beaucoup plus difficile à réoxyder en raison d'une forte mobilité électronique.¹⁰

Comparaison H₄/H₃

La substitution d'un Mo par un atome de V conduit à une augmentation spectaculaire du rapport k_r/k_o (0,79 pour le catalyseur H₄). $k_r \cdot N_s$ reste là-encore le même que pour H₃ mais $k_o \cdot N_s$ est trop fois plus faible pour H₄. Après réaction catalytique la couleur bleue foncée de H₄ est caractéristique d'un état réduit (Mo⁵⁺ et/ou V⁴⁺), en accord avec la réduction du vanadium observée en XPS, tandis que H₃ reste jaune. Une fois encore la variation de $k_o \cdot N_s$ peut donc être attribuée à l'état réduit que peut atteindre H₄ grâce ici à la présence du vanadium.

Comparaison H₄/(NH₄)₃H

La tendance observée en comparant les valeurs obtenues avec H₃ et son sel d'ammonium (NH₄)₃ n'est pas retrouvée pour les composés vanadiés H₄ et (NH₄)₃H. Le rapport k_r/k_o de (NH₄)₃H est en effet proche de celui de H₃ mais les $k_r \cdot N_s$ sont deux fois plus faibles. L'effet couplé de la présence de vanadium et d'ions ammonium semble donc assez complexe, et bien différent de l'action isolée

¹⁰ M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L. P. Zazansky, *Chem. Phys. Lett.*, 223, 1994, 297.

du vanadium (qui se réduit plus facilement que Mo) ou des NH_4^+ seuls. Il est proposé que le déplacement des atomes de V de la structure primaire s'opère avant l'élimination thermique des ions ammonium. Par conséquent, les atomes V ne peuvent alors pas occuper une position contre-cationique et sont expulsés de la structure secondaire de l'HPA. Le vanadium se retrouverait alors à l'extérieur de l'HPA sous forme d'espèces vanadiées distinctes.¹¹ Ainsi l'élimination plus tardive des ions ammonium conduirait à une phase active proche de celle issue de H_3 dispersée sur un sel d'ammonium comme le suggèrent les spectres IR. Les valeurs plus faibles observées pour les paramètres cinétiques s'expliqueraient alors par le nombre plus réduit de sites actifs disponibles (N_s plus faible).

Influence de Cs dans les sels mixtes M_i

Les constantes cinétiques augmentent jusqu'à un optimum aux alentours de 1,75 at. Cs/Keggin (Figure 2.4). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Mizuno et al.¹²

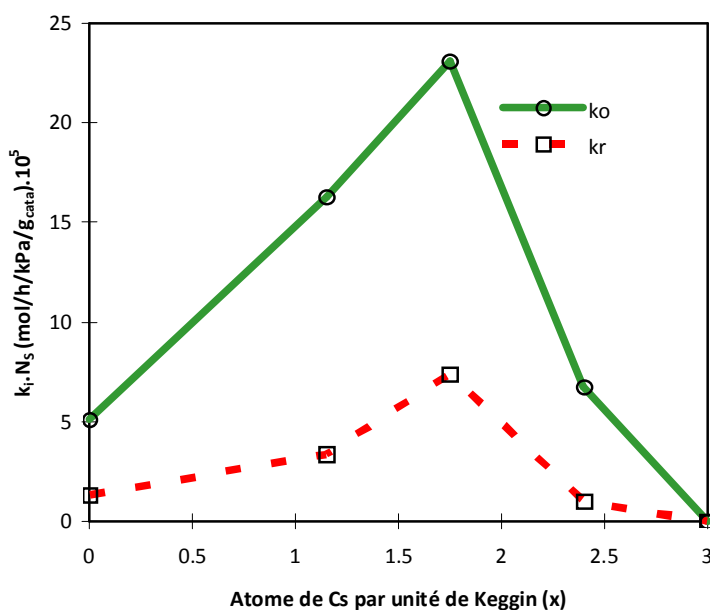


Figure 2.4 : Variation de $k_o N_s$, $k_r N_s$ avec x ($x=0-3$, valeurs théoriques) dans $\text{Cs}_x(\text{NH}_4)_{3-x}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Ce comportement s'explique par le fait que le césium tend à constituer des entités $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ jouant le rôle de support sur lequel se place une **phase active dérivée du sel d'ammonium**. Les évolutions de morphologie observées par microscope électronique à balayage et les aires spécifiques relativement élevées des solides contenant du césium supportent cette idée. Une augmentation de Cs, donc de la « quantité » de support, permet une meilleure dispersion de la phase active, d'où plus de sites actifs accessibles et par conséquent $k_o N_s$ et $k_r N_s$ augmentent. Au-delà d'une certaine quantité de support, la taille des cristallites de phase active ne peut plus être diminuée et une large part de la surface du sel de césium n'est plus couverte, d'où une chute importante de l'activité. Le fait que M_1 , mélange riche en sel d'ammonium, présente le même rapport k_r/k_o que $(\text{NH}_4)_3\text{H}$ supporte cette idée. Les différences de k_r/k_o observées pour les trois mixtes M_i peuvent être expliquées par une influence différente du traitement thermique sur ces solides dont la teneur en sel d'ammonium varie. Des essais complémentaires (analyse thermogravimétrique par exemple) seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse, mais néanmoins le fait que M_1 , mélange riche en sel d'ammonium, présente le même rapport k_r/k_o que $(\text{NH}_4)_3\text{H}$ supporte également cette idée.

¹¹ Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun, R. Schlögl, *J. Catal.*, 153, 1995, 275-292.

¹² N. Mizuno, H. Yahiro, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998, 437.

Comparaison CP1 / M₁ / (NH₄)₃H

Le rapport k_r/k_o d'un catalyseur mixte de formulation proche de celle de M₁ mais préparé par coprécipitation cette fois (CP1) est identique à celui obtenu pour M₁ et (NH₄)₃H (Tableau 2.2). Ceci signifie que ces trois catalyseurs ont probablement la même phase active mais dispersée différemment (i.e. qu'ils ont des concentrations N_s en sites actifs différentes). Divers modes de préparation de catalyseurs de même formulation conduisent donc à des rapports k_r/k_o identiques. Cependant les valeurs absolues des constantes sont très différentes ce qui montre clairement que le **degré de dispersion de la phase active est intimement liée au mode de synthèse**. La coprécipitation ne serait donc pas une méthode aussi efficace que la mise en suspension des deux sels pour préparer un mixte césium-ammonium.

Comparaison avec H₄/Cs₃H

H₄ et H₄/Cs₃H ont le même rapport k_r/k_o (Tableau 2.2). On peut donc penser que la même phase active est présente, comme cela était prévu (la teneur en phase active H₄PMo₁₁VO₄₀ n'a pas été optimisée mais choisie pour avoir la teneur optimale en Cs mise en évidence précédemment pour M₂). Les analyses XPS et ISS du catalyseur supporté montrent clairement la formation d'une couche d'acide HPA à la surface d'un « noyau » constitué de sel de césium. Cependant, les valeurs de $k_r.N_s$ et de $k_o.N_s$ sont six fois plus importantes pour le catalyseur supporté alors que la quantité de phase active H₄PMo₁₁VO₄₀ est 2,6 fois plus faible que dans H₄. L'activité rapportée à la quantité de phase active est donc **15 fois plus grande** pour le catalyseur supporté. Ce résultat peut être relié à la différence de surface spécifique des deux catalyseurs (3 et 60 m²/g respectivement avant test) ce qui signifie que le sel de césium joue bien le rôle de support et que l'accessibilité aux sites actifs s'en trouve donc grandement améliorée. De plus, ce catalyseur supporté a fait preuve d'une **rapidité de mise en régime et d'une stabilité sous flux réactionnel exceptionnelles**. Ce comportement pourrait être lié à une interaction forte entre le support et la phase active, tout deux du même type structural HPA. En effet, le diffractogramme RX du catalyseur supporté ne présente plus que les raies d'une **structure cubique**, alors que l'acide seul est triclinique. Il semble raisonnable de proposer que le support oriente la maille cristalline de l'acide lors de l'imprégnation par un phénomène de croissance de type épitaxiale déjà proposé dans la littérature.¹³

2.2.5 Conclusion intermédiaire

Une analyse statistique des résultats (non présentée ici) a montré la bonne précision obtenue sur les constantes $k_r.N_s$ et $k_o.N_s$. Les paramètres nécessaires à une bonne description du phénomène sont donc bien déterminés, ce qui atteste également de **l'adéquation du modèle cinétique**. L'influence de la formulation des catalyseurs sur les performances est forte comme le montrent les valeurs des constantes cinétiques qui peuvent passer parfois du simple au double. Elle indique également que le **screening catalytique** réalisé dans des conditions « standard » sur un seul point de mesure des performances **ne peut pas rendre compte du potentiel d'un catalyseur**.

L'application d'une méthodologie couplant l'évaluation quantitative des performances et la cinétique de la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique et méthacroléine et la caractérisation physico-chimique des catalyseurs a permis de clarifier l'influence de divers facteurs liés à la formulation :

Présence de vanadium

Il est aisément extrait de la structure primaire de Keggin lors du traitement thermique ou dans les conditions de réaction. Il peut se mettre sous forme de contre-cation vanadyle (VO²⁺), voire former des espèces indépendantes en regard du Keggin (e.g. polyvanadates en surface). Le vanadium ne semble pas nécessaire pour l'activation de l'isobutane.

¹³ C. Desquilles, M. J. Bartoli, E. Bordes, G. Hecquet, P. Courtine, *Erdol Erdgas Kohle*, 109(3), **1993**, 130.

Présence de contre-ions ammonium et traitement thermique

Lors du traitement thermique, l'élimination (au moins partielle) des ions ammonium conduit à la réduction partielle des Mo et/ou V du catalyseur et modifie ainsi ses propriétés redox. **Un bénéfice important en termes de sélectivité** y est associé.

Présence de contre-ions césium

Le sel de césium est complètement inactif et n'intervient donc pas dans la réaction. Cependant en raison de son aire spécifique et son volume poreux élevés il peut jouer le rôle de support de la phase active. **La dispersion de la phase active sur ce support est un élément clé de l'activité et de la stabilité du catalyseur**, et les résultats montrent que la méthode de préparation du catalyseur joue un rôle capital sur les performances obtenues. La dispersion de la phase active sur le support est améliorée dans l'ordre suivant : coprécipitation < mélange mécanique < imprégnation.

Les conclusions de cette étude fournissent donc **un fondement nouveau pour l'élaboration de catalyseurs plus actifs, plus stables et plus sélectifs** en agissant, d'une part, sur la nature de la phase active et, d'autre part, sur sa dispersion sur un support à propriétés contrôlées. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à maîtriser ces propriétés texturales comme nous allons le voir.

2.3 Préparation contrôlée de supports à base hétéropolyanionique

2.3.1 Actions de recherche associées

- Stages DUT Chimie V. Dubromez, A. Turletti
- Stage Licence A. Chabin
- Stage Master A. Mino Ron
- Stage Master N. Golles

2.3.2 Valorisation scientifique

- **ART3** - "Control of the textural properties of Cesium 12-molybdophosphate-based supports", S. Paul, V. Dubromez, D. Vanhove, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 143, 481 (2002).
- **ART11** - « Dispositif et méthode de synthèse contrôlée de catalyseurs de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique », S. Paul, *Réc. Prog. Gén. Proc.*, 96 (2007).

2.3.3 Introduction

Pour de nombreuses réactions conduites sur catalyseurs HPA supportés il a été montré que les performances obtenues dépendent directement de leurs propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, distribution de la taille des pores), elles-mêmes évidemment orientées par celles du support.^{14,15,16} Or, les propriétés texturales de Cs₃PMo₁₂O₄₀ publiées dans la littérature sont très variées pour une même formulation. L'objectif de mes travaux est donc de **comprendre les phénomènes se produisant lors de la préparation des supports afin de pouvoir les maîtriser**. Dans un deuxième temps, la relation propriétés texturales – performances catalytiques pourra être validée pour la réaction et il sera alors possible **d'optimiser les propriétés texturales** pour améliorer les performances catalytiques.

¹⁴ A. F. Volpe, J. E. Lyons, P. E. Ellis, S. Karmakar, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 44(2), 1999, 156.

¹⁵ E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Cat. Comm.*, 8, 2007, 1349-1353.

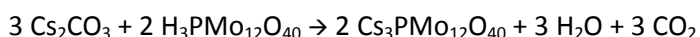
¹⁶ M.J. Bartoli, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72, 1992, 165-179.

La littérature montre que la dispersion de phases actives de type Keggin sur les supports conventionnels de la catalyse hétérogène (silice, alumine, carbone, oxyde de titane, etc...) conduit souvent à des problèmes de stabilité difficiles à maîtriser. Ainsi, sur la base des résultats précédents (cf. §2.2) et de quelques publications pionnières sur le sujet, des supports HPC dérivés de sels de césium des acides phosphomolybdique et phospho-vanado-molybdique ont été utilisés. Leur avantage est d'être structurellement compatible avec la phase active HPA utilisée.

Dans ce contexte une réflexion sur les processus mis en jeu lors de la préparation des supports HPC a été menée. Elle a conduit à la conception d'un réacteur de synthèse permettant le **contrôle rigoureux des paramètres opératoires** et donc à la préparation reproductible des supports. Un plan d'expérience a permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur les principales propriétés texturales (aire spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores et distribution de la taille des pores).

2.3.4 Démarche expérimentale

Les supports de type $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ont été obtenus par échange cationique en solution aqueuse entre Cs_2CO_3 et $H_3PMo_{12}O_{40}$ (solubles). Le sel de césium formé est insoluble dans l'eau et précipite donc selon :



On s'intéresse donc ici à une **opération de cristallisation**. La théorie montre que les paramètres opératoires fondamentaux à maîtriser sont les concentrations des réactifs et la température de la réaction puisqu'ils interviennent directement dans les cinétiques des étapes de germination et de croissance des cristaux. La distribution de la taille des cristaux obtenues et, par là même, les propriétés texturales du support seront donc fortement dépendantes de ces conditions opératoires. Elles doivent évidemment être constantes dans tout le volume réactionnel si on veut obtenir un précipité présentant des propriétés texturales maîtrisées. A ce titre le réacteur de synthèse doit se comporter le plus possible comme un réacteur parfaitement agité ce qui sous-entend aussi que la vitesse d'ajout du réactif qui influe sur le temps de mélange doit être assez grande. Les travaux de Lapham et al. montrent que, bien qu'important, le contrôle de ces conditions opératoires est difficile, voire impossible à réaliser avec les outils classiquement utilisés en laboratoire.¹⁷ Des dispositifs et protocoles expérimentaux particuliers ont donc été spécialement développés pour réaliser ces synthèses (Figure 2.5) (Cf. Annexe I, p. 86).

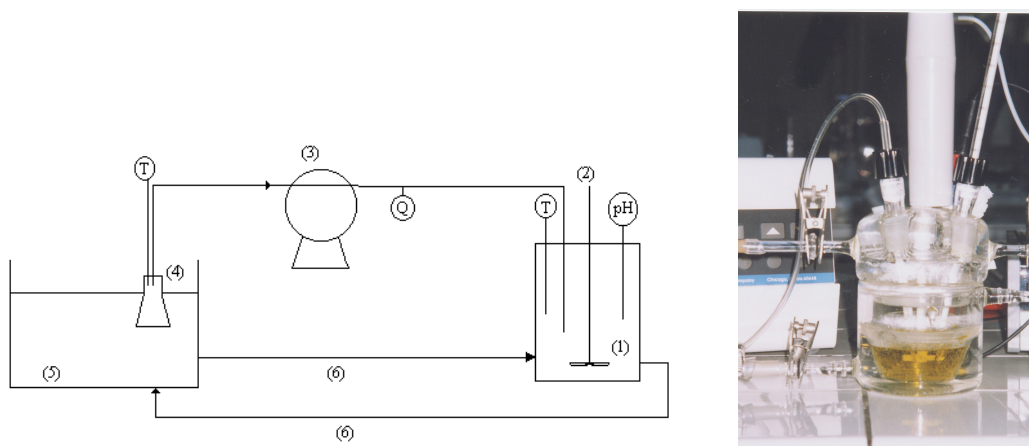


Figure 2.5 : Schéma et photographie du dispositif de synthèse contrôlée : (1) réacteur à double enveloppe, (2) agitateur, (3) pompe péristaltique, (4) réservoir de réactif, (5) bain thermostaté, (6) fluide caloporteur.

¹⁷ D. Lapham, J. B. Moffat, *Langmuir*, 7, 1991, 2273.

Sept conditions opératoires indépendantes et potentiellement influentes sur les propriétés texturales ont été retenues : stœchiométrie, concentrations des réactifs, température de réaction, vitesse d'ajout du réactif, ordre d'ajout, durée de la phase de maturation et procédure du traitement thermique final. Un test de reproductibilité préliminaire a permis de valider le fait que les paramètres opératoires sont parfaitement contrôlés dans le dispositif développé. Un plan d'expérience construit sur la base d'une matrice d'Hadamard a été ensuite suivi afin d'estimer l'influence de chaque paramètre opératoire sur chaque propriété texturale étudiée (surface spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores et distribution de la taille des pores) (cf. Annexe I, p. 86).

2.3.5 Principaux résultats

L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote qui sont de type IV indique que les supports préparés sont tous mésoporeux mais qu'une partie de la porosité est également apportée par les micropores. Après vérification de la très bonne reproductibilité de la méthode, que ce soit au niveau de la synthèse même ou du traitement thermique final (Annexe I, p. 86), les résultats (Tableau 2.3) montrent, comme il était attendu, que l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés texturales (quelles qu'elles soient) est très forte.

Tableau 2.3 : Propriétés texturales des supports dérivés de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

Synthèse	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (μL/g)	Ø moyen des pores BJH (Å)	Distribution du volume poreux (en % du volume poreux total)	
				Rayon des pores >50 Å	Rayon des pores >100 Å
1	61	76	71	58	10
2	82	101	75	58	28
3	67	90	50	37	17
4	15	80	220	94	71
5	16	76	176	85	64
6	28	92	100	57	38
7	45	67	67	53	46
8	23	71	99	62	33

Les tendances suivantes ont pu être dégagées à partir d'une analyse fine des effets des variations des conditions opératoires (Annexe I, p. 86):

- L'utilisation d'un excès de Cs_2CO_3 conduit systématiquement à la diminution de l'aire spécifique (synthèses 4, 5, 6 et 8). Ceci n'est pas étonnant car Cs_2CO_3 n'étant pas éliminé lors de la synthèse il vient probablement colmater une partie des pores de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$. Les concentrations en réactif, la vitesse d'addition et la durée de maturation influent aussi sur l'aire spécifique mais dans une moindre mesure.
- L'influence des concentrations de réactifs sur le volume poreux V_p est très nette. Une diminution de moitié (0,1 à 0,05M) conduit à une perte de $\approx 25\%$ du V_p moyen.
- La distribution de la taille des pores est également influencée par les conditions opératoires. Cependant on verra cependant plus loin que ce paramètre ne semble pas influencer sur les performances des catalyseurs et les résultats ne seront donc pas développés ici. De même le broyage manuel au mortier pourrait induire des différences de tailles mais aucun effet direct n'a été remarqué.

2.3.6 Conclusion intermédiaire

Cette étude a permis de développer une méthode de synthèse contrôlée et reproductible en terme de propriétés texturales de supports de type Keggin. Le plan d'expérience a permis d'identifier sept conditions opératoires de la préparation influant sur les propriétés texturales, propriétés qu'il est donc possible de moduler. Nous pouvons disposer dorénavant de tout un panel de supports présentant des propriétés texturales très diverses et utilisables pour préparer des catalyseurs de l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique.

2.4 Influence des propriétés texturales des catalyseurs HPA supportés sur leurs performances catalytiques

2.4.1 Action de recherche associée

- Stage Master N. Golles

2.4.2 Valorisation scientifique

- **ART11** - « Dispositif et méthode de synthèse contrôlée de catalyseurs de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique », S. Paul, *Réc. Prog. Gén. Proc.*, 96 (2007).

2.4.3 Introduction

La maîtrise de la synthèse des supports étant assurée il convenait de préparer les catalyseurs en dispersant une phase active sur leur surface pour étudier l'influence des propriétés texturales sur leurs performances catalytiques, et le cas échéant de les optimiser après analyses.

Dans ce travail exploratoire la phase active $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (acide 1-vanado, 11-molybdo-phosphorique) a été choisie à la teneur de 40% en masse dans le catalyseur de manière à recouvrir (théoriquement) la totalité de la surface du support. La réactivité des catalyseurs ainsi préparés a été étudiée dans les mêmes conditions que précédemment.

2.4.4 Démarche expérimentale

Des supports HPC alcalins (notés Cs_3-i ou Cs_3H) ont été préparés dans des conditions opératoires variées en utilisant les protocoles et dispositifs expérimentaux présentés ci-dessus. Les catalyseurs constitués d'hétéropolyacide H_4 déposé sur un sel alcalin d'hétéropolyacide (Cs_3-i ou Cs_3H) seront notés H_4/Cs_3-i ou H_4/Cs_3H . Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation des supports Cs_3-i ou Cs_3H dispersés dans 50 ml d'une solution de H_4 à température ambiante à raison de 40 % masse de H_4 . Après séchage sous vide à 50°C, les catalyseurs ont été séchés une nuit à 120°C et enfin placés à 200°C sous air statique pendant 24 h.

Les conditions de synthèse des supports, les propriétés texturales mesurées avant (supports) et après imprégnation (catalyseurs) et les conditions opératoires des tests catalytiques sont précisées en Annexe I, p. 86.

2.4.5 Principaux résultats

La forte influence des propriétés texturales des catalyseurs, qui ont pourtant une **phase active identique (même nature et même quantité)**, sur leurs performances catalytiques est démontrée par les valeurs de conversion de l'isobutane allant de 1,8 à 11,4% et de rendement total en AMA+MACO allant de 0,9 et 3,5%, valeurs obtenues pour des **conditions de test identiques** (Tableau 2.4). En outre H_4/Cs_3-1 et H_4/Cs_3-1' présentent les mêmes performances catalytiques ce qui démontre non seulement que la procédure de test de réactivité est bien reproductible mais également que **la corrélation entre performances catalytiques et propriétés texturales est directe**.

Tableau 2.4 : Propriétés catalytiques en oxydation sélective de l'isobutane en AMA et MACO

Référence	Conversions (%)		Sélectivités (%)				Rendement total	Bilans (%)	
	Isobutane	O ₂	Méthacroléine (MACO)	Acide méthacrylique (AMA)	CO	CO ₂	AMA+MACO	C	O
H ₄ /Cs ₃ -1	3,1	19,3	27,8	29,5	19,2	16,4	1,8	101	101
H ₄ /Cs ₃ -1'	3,8	22,8	25,2	34,1	18,0	14,3	2,3	102	100
H ₄ /Cs ₃ -2	2,7	17,2	25,7	26,2	23,7	18,1	1,4	99	99
H ₄ /Cs ₃ -3	2,4	18,0	24,6	15,7	31,6	22,9	1,0	101	103
H ₄ /Cs ₃ -4	1,8	12,0	31,5	19,1	17,1	25,4	0,9	100	98
H ₄ /Cs ₃ -5	4,6	27,2	17,4	41,8	12,2	19,5	2,7	101	100
H ₄ /Cs ₃ -6	3,5	20,5	22,3	38,6	13,4	16,9	2,1	99	96
H ₄ /Cs ₃ -7	2,9	17,0	27,9	31,5	20,6	12,7	1,7	101	99
H ₄ /Cs ₃ -8	2,7	17,5	25,9	27,2	23,9	16,5	1,4	99	98
H ₄ /Cs ₃ H	11,4	86,3	6,7	24,0	9,1	17,7	3,5	100	94
H ₄	2,4	14,0	38,9	25,0	28,4	30,8	1,5	100	98

N.B. Les supports Cs₃H et Cs₃-i ont été trouvés totalement inactifs

Un point d'intérêt est de déterminer si une des propriétés texturales a plus d'influence sur les propriétés catalytiques qu'une autre. En oxydation sélective du propane en acide acrylique sur des catalyseurs similaires, Volpe et al.¹⁸ avaient trouvé une corrélation claire entre le volume poreux (attribué à des pores de diamètre supérieur à 20 nm) et la sélectivité en AMA. Dans notre cas on n'observe pas de telle corrélation. Cependant les conversions de l'isobutane et de l'oxygène augmentent nettement avec l'aire spécifique, comme avec le volume poreux des catalyseurs supportés (Figure 2.6).

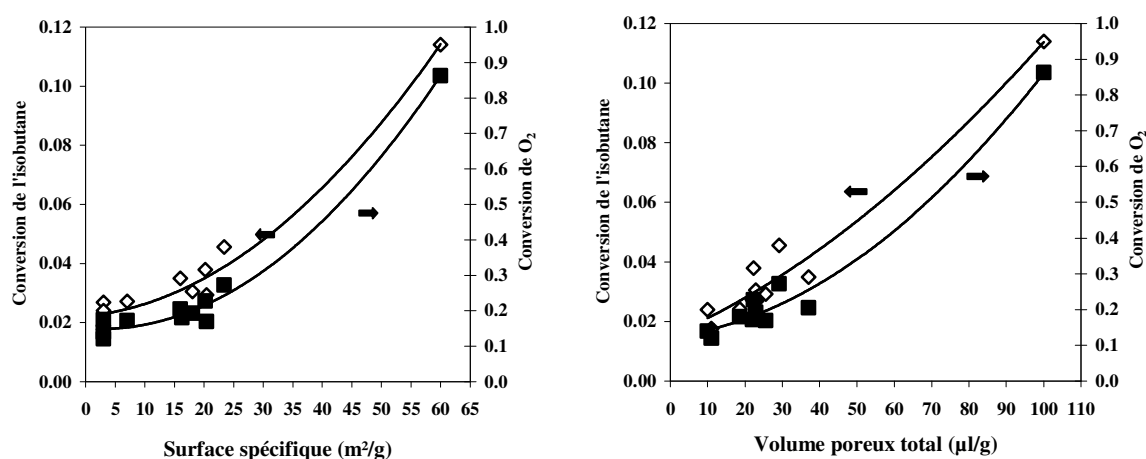


Figure 2.6 : Influence de la surface spécifique et du volume poreux des catalyseurs sur la conversion

L'augmentation des conversions avec l'aire spécifique montre que **l'oxydation sélective de l'isobutane est bien une réaction qui se déroule en surface**, ce qui justifie donc la nécessité de disperser la phase active de type Keggin sur un support afin d'atteindre un niveau d'activité suffisant. Nous proposons aussi que **la nature du (ou des) site(s) actif(s)** est directement liée à la structure moléculaire et **est responsable de la sélectivité**, alors que **les propriétés texturales** dont

¹⁸ A. F. Volpe, J. E. Lyons, P. E. Ellis, S. Karmakar, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 44(2), 1999, 156.

dépendent l'accessibilité et l'environnement des sites actifs **sont responsables de l'activité et de la stabilité du catalyseur.**

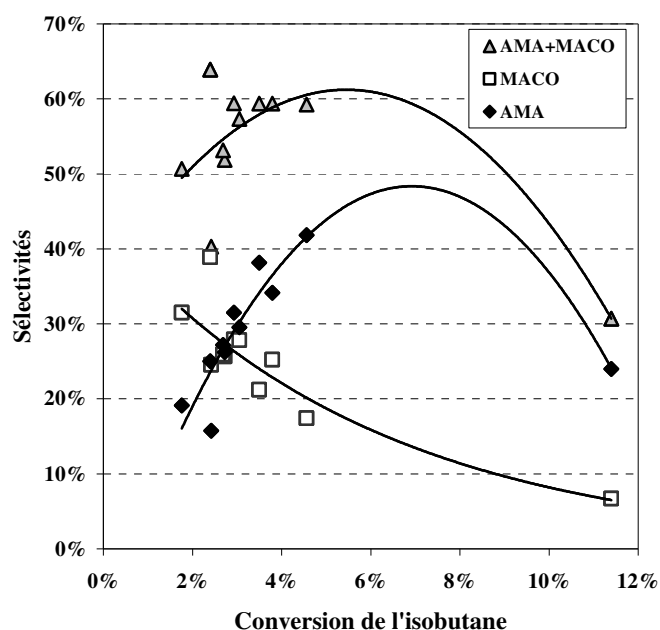


Figure 2.7: Sélectivités en fonction de la conversion de l'isobutane

La Figure 2.7 montre l'évolution des sélectivités en AMA, MACO et AMA+MACO en fonction de la conversion de l'isobutane. Comme déjà observé dans nos études précédentes¹⁹ toutes les données se placent sur une seule et même courbe. La sélectivité en MACO diminue continûment avec l'augmentation de X_{iBU} . Ce comportement est typique d'un composé intermédiaire qui se forme à partir d'isobutane puis s'oxyde, soit en acide méthacrylique, soit en oxydes de carbone. Par extrapolation sur la courbe on voit que la sélectivité initiale en MACO (i.e. à conversion nulle) est différente de zéro ce qui confirme que la méthacroléine est un produit primaire de la réaction. Au contraire la sélectivité initiale AMA tend vers zéro, l'acide est donc un produit secondaire qui se dégrade ensuite en CO_x (Figure 2.8). La sélectivité totale en produits valorisables suit la même tendance. Le rendement maximum étant toujours obtenu pour la conversion de l'isobutane la plus grande, la mise au point de catalyseurs encore plus actifs (mais sélectifs) est nécessaire.

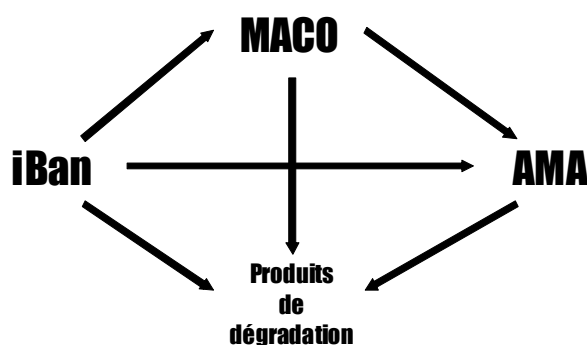


Figure 2.8: Schéma réactionnel formel de la synthèse de méthacroléine (MACO) et d'acide méthacrylique (AMA) à partir d'isobutane (iBan)

¹⁹ S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(8), 1997, 3391.

2.4.6 Conclusion intermédiaire

Une **corrélation directe entre les propriétés texturales du catalyseur supporté** (et donc indirectement du support utilisé pour sa préparation) **et ses propriétés catalytiques** pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique et méthacroléine a été établie. Le nombre de sites actifs, leur environnement chimique et leur accessibilité sont fortement dépendants des conditions de préparation des catalyseurs, c'est-à-dire des conditions de cristallisation du sel alcalin support, de son traitement thermique et des modifications texturales induites par l'étape d'imprégnation. **Un contrôle précis de tous les paramètres opératoires permet d'obtenir des propriétés texturales reproductibles et donc des propriétés catalytiques également répétables.** Il est proposé que la nature du (ou des) site(s) actif(s) est directement liée à la structure moléculaire de la phase active et est responsable de la sélectivité. Les propriétés texturales seraient au contraire à l'origine de l'accessibilité et de l'environnement de ces sites actifs et donc responsables respectivement de l'activité et de la stabilité du catalyseur. Ces résultats ouvrent donc **une nouvelle voie de développement** de catalyseurs plus performants pour la réaction étudiée.

2.5 Conclusions et perspectives de recherche

Ces travaux ayant permis de mettre en lumière l'importance de la présence du césium dans la formulation des catalyseurs les plus actifs pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique et de maîtriser la préparation des supports qu'il contribue à former, il est nécessaire maintenant d'étudier des phases actives plus sélectives que H_4 qui permettront de développer des catalyseurs performants pour la réaction étudiée. De même il conviendra d'optimiser la quantité de phase active qu'il faut disperser à la surface des supports. En effet la quantité de phase active à disperser conditionne la taille des cristallites de phase active et donc l'accessibilité des sites actifs.

Puisque l'importance du vanadium dans la phase active et surtout le gain en sélectivité très important dû aux ions ammonium (qui modifie indirectement le rapport de concentration V^{5+}/V^{4+}) ont été soulignés, une procédure de dépôt d'un sel ammonium de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sur un support hétéropolysel alcalin va être développée. Cependant une nouvelle technique d'imprégnation devra être développée à la place des techniques classiques car le support alcalin et le sel d'ammonium sont tous deux insolubles dans l'eau. D'autres dopants peuvent avoir un effet bénéfique sur la sélectivité (Ni, Cu...). Ils pourront à terme rentrer dans une formulation plus complexe de la phase active.

D'autres types de supports tels que des silices mésostructurées dopées par des ions alcalins pourraient également être utilisés. Ces silices présentent une surface spécifique et un volume poreux plus grands que les hétéropolysels alcalins mais à la température de réaction leur compatibilité avec les phases actives de type Keggin reste à démontrer, surtout en présence de vapeur d'eau.

Pour étudier ces voies d'amélioration des catalyseurs une thèse en collaboration avec l'université de Sichuan (Chine) a démarré en octobre 2009.

3. Oxydation sélective du propane en acide acrylique

3.1 Remarque préalable

Ce sujet a été traité en collaboration avec la société ATOFINA et revêt un caractère confidentiel. Pour cette raison les conditions de test ne sont pas précisées dans le texte.

3.2 Action de recherche associée

- **THE4** - Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne de Johann Tête
Financement Cifre Atofina - Soutenue le 15/12/2003.
Directeur de thèse : Pr. D. Vanhove.

3.3 Valorisation scientifique

Mémoire de thèse de Johann Tête et poster suivant :

- **POS12** - "Measurements of the catalytic performances of selective oxidation catalysts under transient regime. Application to the propane selective oxidation into acrylic acid over a MoVTeNbO catalyst", S. Paul, J. Tête, D. Garrait, J. L. Dubois, D. Vanhove, *13th International Congress on Catalysis*, **2004**, Paris.

3.4 Contexte de l'étude

Il est prévu que la demande en acide acrylique (un peu plus de 3 millions de tonnes par an) augmente d'environ 4% par an sur la période 2006-2011 notamment grâce au développement important des marchés des superabsorbants et de l'acrylate de n-butyle qui entre dans la composition de peintures et colles.²⁰ Pour répondre à cette demande, la totalité des unités industrielles de production met en œuvre l'oxydation sélective du propène en acide acrylique dans des réacteurs à lit fixe multitubulaires et à deux étages. Le propène est oxydé sélectivement en acroléine (ACO) dans le premier étage sur des catalyseurs multicomposants à base Bi-Mo (BiFeCoMoO_x) à une température d'environ 325°C. Le rendement de cette étape est proche de 90%. Dans le second étage l'acroléine obtenue est oxydée en acide acrylique (ACRY) sur catalyseur multicomposant à base V-Mo (VMoCuFeMnMgPO_x). A 210-250°C le rendement obtenu est de l'ordre de 97%. Le rendement global de l'opération est de l'ordre de 88% avec des sélectivités supérieures à 96% pour chaque étape.

Néanmoins, la demande en propène augmentant bien plus vite que l'offre, son prix (qui représente entre 50 et 80% du prix de revient de l'acide acrylique) augmente trop vite en comparaison avec le prix de vente de l'acide (croissance de 15% par an pour la matière première contre 5% par an seulement pour le produit). Cette évolution défavorable du marché incite donc les industriels à trouver une nouvelle méthode de synthèse de l'acide acrylique moins coûteuse, d'autant plus que la forte dilution du propène dans l'alimentation, imposée par les contraintes de sécurité, vient encore grever la productivité du procédé actuel. Par exemple, de nombreux travaux ont tenté de simplifier le procédé en n'utilisant plus qu'un seul étage de réacteur. Cependant la température unique de réaction alors imposée implique une perte importante de sélectivité non compensée par les gains réalisés lors de l'investissement initial.

Une alternative potentielle (cf. §6) mais plus radicale est alors d'envisager l'utilisation d'un réacteur à lit circulant (RLC) permettant la séparation des étapes de réduction et d'oxydation du catalyseur (Figure 3.1) comme cela a été fait auparavant avec succès pour la réaction d'oxydation

²⁰ J. Glauser, M. Blagoev, K. Fujita, « Acrylic Acid and Esters », *CEH Marketing Research Report, SRI Consulting*, **2007**.

sélective du n-butane en anhydride maléique sur catalyseur VPO.^{21,22} Cependant une solution encore plus durable consisterait à substituer le propène par le propane.

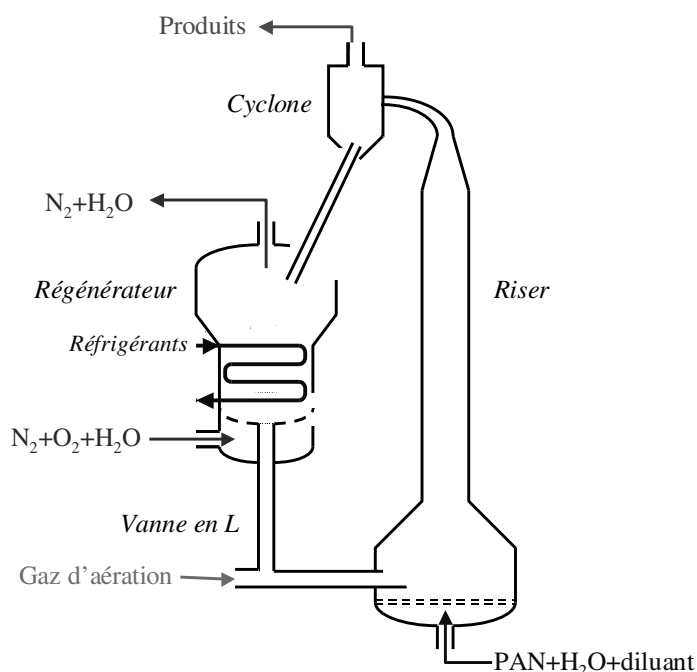


Figure 3.1 : Schéma de principe d'un Réacteur à Lit Circulant (RLC)

Afin de mettre au point un tel procédé capable de synthétiser l'acide acrylique en une étape unique à partir de propane, la société ATOFINA a constitué entre 2000 et 2003 un groupe de travail unissant plusieurs laboratoires universitaires de compétences complémentaires : synthèse et caractérisation de catalyseurs, étude de réactivité et cinétique, étude hydrodynamique, etc... Les catalyseurs employés pour la synthèse de l'acide acrylique à partir de propène n'étant pas adaptés à l'activation du propane, il a donc fallu en premier lieu en trouver de nouveaux. Les projets concurrents en Allemagne et au Japon ont mis en évidence des formulations proches de celle du 2^e étage (ACO-ACRY) de type MoV, dopées avec Te (ou Sb) et Nb qui ont été étudiées par le groupe de travail.²³

Notre laboratoire s'est vu confier l'étude de l'optimisation des conditions opératoires de fonctionnement d'un catalyseur MoVNbTe Arkema²⁴ en mode redox découplé. Un outil de test catalytique à l'échelle du laboratoire permettant de prendre en considération les contraintes liées à l'utilisation d'un réacteur à lit circulant a été développé. Etant uniquement chargés d'étudier le fonctionnement chimique du catalyseur et non l'hydrodynamique du réacteur, nous avons opté pour un découplage temporel des phases d'oxydation et de réduction du catalyseur plutôt que pour un découplage spatial. En d'autres termes, dans le réacteur à lit circulant le catalyseur est en mouvement et se déplace de la zone de réaction où il se réduit vers la zone de régénération où il se réoxyde, alors que dans notre dispositif le catalyseur est immobile et c'est la composition de l'alimentation (alternativement réductrice puis oxydante) qui change.

²¹ R. M. Contractor, *Chem.Eng. Sci.*, 54 (22), **1999**, 5627-5632.

²² G. Emig, K. Uihlein, C.-J. Häcker, *New Dev. in Sel. Oxidation Catal. II*, Elsevier, Amsterdam, **1994**, 243-251.

²³ J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Dumas, *Appl. Catal. A: Gen.*, **232**, **2003**, 77.

²⁴ S. Serreau, J.-L. Dubois, J. Jacquel, **WO 03045886, 05/06/2003**.

Les objectifs principaux qui nous ont été assignés étaient les suivants :

- Confirmer la possibilité de travailler en mode redox découplé avec le catalyseur fourni.
- Quantifier l'influence des variations des conditions opératoires appliquées dans les phases de réduction et de réoxydation sur les performances catalytiques obtenues.
- Optimiser la phase d'activation du catalyseur.
- Préciser les conditions limites d'utilisation du catalyseur fourni.
- Proposer une modélisation cinétique des réactions mises en jeu.

3.5 Démarche expérimentale

Le MAT (pour Micro Activity Test) est un des dispositifs expérimentaux les plus souvent employés pour mener ce type d'étude. Les réactifs sont introduits automatiquement par des injections discontinues (« pulses ») dans un flux continu de gaz inerte balayant le réacteur. Ici un tel dispositif doté d'un système d'analyse chromatographique en ligne complète des gaz issus du réacteur a été mise au point (Cf. ANNEXE II - p. 93).

Tous les essais ont été réalisés sur le même lot de catalyseur, synthétisé et calciné en une seule fois.

3.6 Principaux résultats

3.6.1 Faisabilité du mode redox découplé

Les premiers essais ont montré la possibilité de réaliser la réaction **d'oxydation sélective du propane en acide acrylique en absence d'oxygène** sur le catalyseur fourni (en accord avec la 1^{ère} étape du mécanisme de Mars et Van Krevelen). Les cycles réalisés dans des conditions opératoires identiques conduisent à des résultats catalytiques répétables. Les expériences confirment la faisabilité d'une application industrielle en mode redox découplé, du moins du point de vue purement chimique. Cependant l'influence des fréquences des injections dans les phases de réduction et d'oxydation du catalyseur, autrement dit des temps de séjour du catalyseur dans les zones de réduction et de réoxydation du RLC, devra être prise en considération. En effet, la conversion reste identique quelle que soit la fréquence d'injection des pulses réducteurs alors que la sélectivité en acide acrylique décroît lorsque l'injection des pulses est plus rapprochée (Figure 3.2). Cette perte d'ACRY se fait au profit de composés en C₃ (ACO, acétone) et en C₂ (acide acétique) principalement. Le même comportement est observé lorsqu'on fait varier la fréquence d'injection des pulses oxydants (Figure 3.3). Ce résultat a été attribué à un **effet de relaxation** du solide lié à une vitesse lente de migration des O²⁻ du catalyseur entre la surface et le cœur. En effet, une augmentation de la température permet de minimiser, voire d'éliminer, cet effet de relaxation.

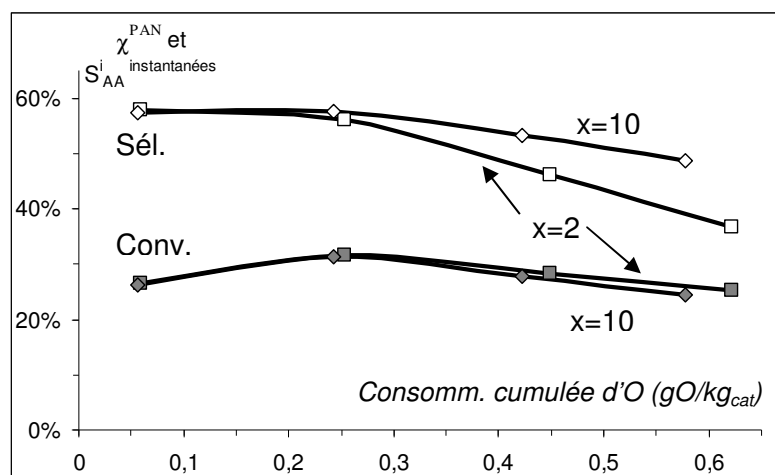


Figure 3.2 : Influence de la fréquence d'injection (1 injection/x min) en phase de réduction

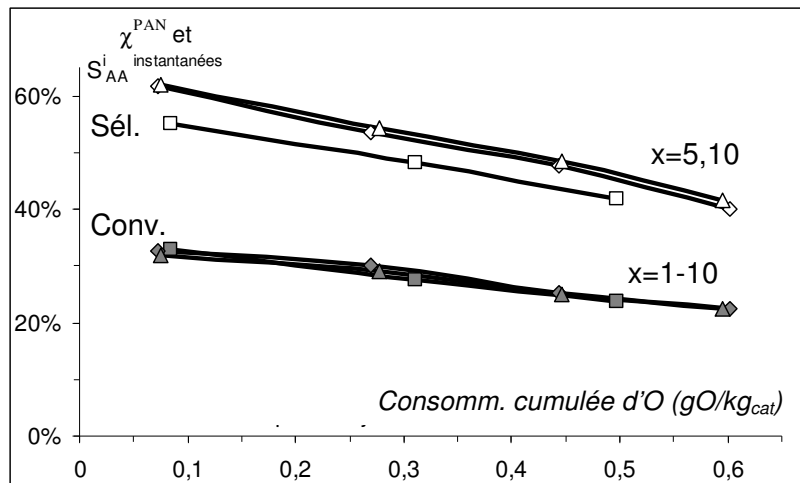


Figure 3.3 : Influence de la fréquence d'injection (1 injection O_2/x min) en phase de réoxydation

3.6.2 Optimisation de la phase d'activation

La phase d'activation initiale du catalyseur est extrêmement importante car le comportement ultérieur du catalyseur en réaction en dépend. Plus la quantité d'oxygène incorporée est grande plus les conversions en propane augmentent significativement et durablement dans les cycles suivants (Figure 3.4). L'influence sur la sélectivité n'est pas aussi nette (Figure 3.5) mais cependant la sélectivité en ACRY est maintenue plus longtemps lors des réductions ultérieures du catalyseur. La phase d'activation peut donc être vue comme une sorte de « formatage » initial du catalyseur, encore appelé « équilibrage » ("equilibration") dans la littérature, qui conditionnera de manière irréversible ses performances futures : les phénomènes de réduction/oxydation notamment de Mo et V conduisent à une **restructuration du solide** devant conduire finalement à un état stationnaire.

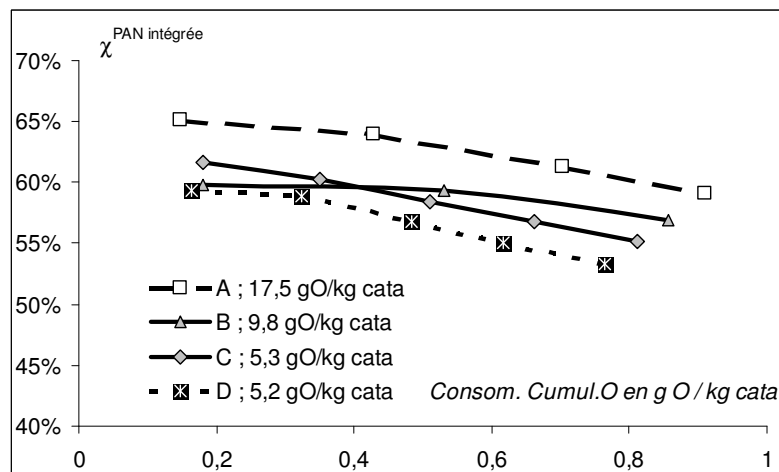


Figure 3.4 : Evolution de la conversion en propane en fonction de la quantité d'oxygène injectée en phase d'activation

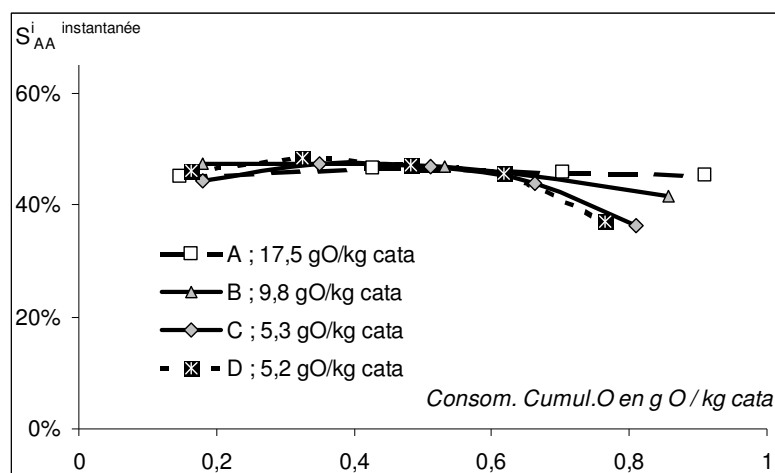


Figure 3.5 : Evolution de la sélectivité en acide acrylique en fonction de la quantité d'oxygène injectée en phase activation

3.6.3 Conditions limites d'utilisation du catalyseur fourni

Les limites d'utilisation du catalyseur fourni ont également été recherchées. Diverses dégradations de performances (perte réversible ou irréversible de sélectivité en acide acrylique, perte irréversible d'activité) ont été provoquées par modification des conditions opératoires. Ainsi, les processus de dégradation irréversible sont toujours provoqués par des réductions excessives du catalyseur et une limite chiffrée a pu être proposée. Une suroxydation du catalyseur provoque par contre une perte réversible de sélectivité en acide acrylique au profit des CO_x . Il convient donc de parfaitement maîtriser l'état d'oxydation du catalyseur lors de chaque étape de son fonctionnement. Les quantités d'oxygène incorporé et de dioxygène injecté durant la phase de réoxydation dépendent l'une de l'autre (Figure 3.6) quel que soit l'essai réalisé, d'où le domaine optimal de réoxydation : à gauche du changement de pente la quantité d'oxygène incorporé n'est pas suffisante alors que trop à droite la suroxydation est néfaste.

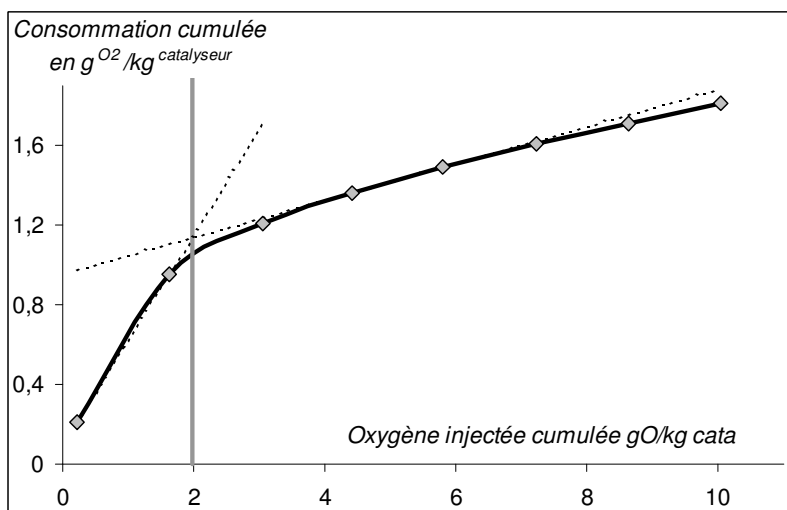


Figure 3.6 : Allure générale d'une courbe de réoxydation

3.6.4 Modélisation cinétique

Une étude cinétique a été menée sur la phase de réoxydation du catalyseur. Les résultats expérimentaux suggèrent l'existence de deux types de sites actifs distincts dont l'un conduit à la dégradation du propane en CO_x . La sélectivité des sites à l'origine des produits d'oxydation ménagée semble variable en fonction de leur degré d'oxydation (ACRY à fort état d'oxydation, acroléine et acétone ensuite). Le phénomène de relaxation observé suggère qu'une fois ces sites de surface

réoxydés, les espèces oxygénées migrent vers le cœur du solide (à l'inverse de l'étape de réduction). Le cœur du catalyseur sert de **réservoir d'espèces oxygénées** conformément au mécanisme de Mars et Van Krevelen.

Toutefois, un modèle cinétique pouvant tenir compte de toutes ces étapes comporterait un nombre de paramètres trop grand vis-à-vis du nombre d'expériences réalisées. Il a donc fallu simplifier grandement les équations pour parvenir à un modèle réaliste. Celui qui permet de rendre compte le mieux des résultats expérimentaux comporte 5 paramètres (facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation des deux réactions d'oxydation des deux types de sites et proportion en chaque type de sites) et néglige l'état d'oxydation intermédiaire des sites sélectifs ainsi que l'étape de la migration des O^{2-} vers le cœur. Le choix des ordres 1 par rapport à l'oxygène et aux sites permet d'aboutir à un accord satisfaisant avec l'expérience comme le montre sur un exemple la Figure 3.7.

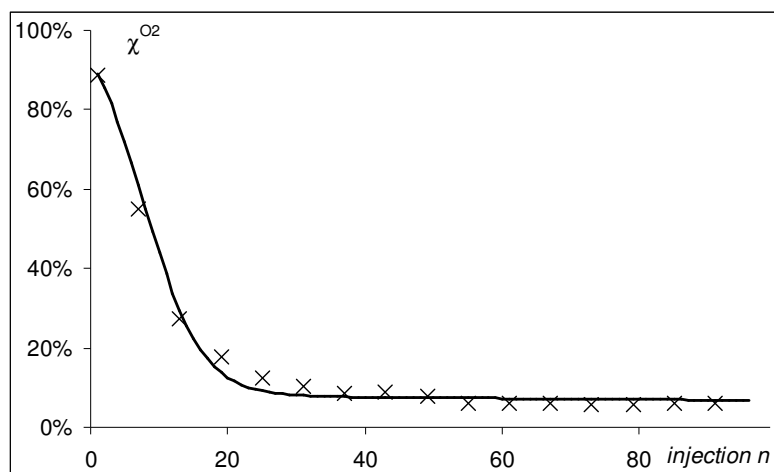


Figure 3.7 : Modélisation cinétique (trait plein) et expérience (points) en réoxydation

3.7 Conclusions

L'étude de l'évolution des performances d'un catalyseur fonctionnant en mode redox découplé à l'échelle du laboratoire nécessite l'emploi d'outils spécifiques non traditionnels. Aussi un test catalytique à alimentation pulsée a été conçu, réalisé et mis en œuvre. Sa particularité vis-à-vis des réacteurs existants (type MAT par exemple) réside dans la possibilité de suivre beaucoup plus finement l'évolution de l'ensemble des performances catalytiques en fonction de l'état de réduction du catalyseur grâce à un système d'analyse entièrement en ligne.

Les résultats issus de ce travail confirment que le catalyseur MoVTeNbO fourni par notre partenaire industriel peut être régénéré de façon répétable et qu'il possède une capacité de stockage suffisante des espèces oxygénées requises pour effectuer la synthèse d'acide acrylique en l'absence d' O_2 dans la phase gazeuse. **Une application en mode redox découplé est donc tout à fait envisageable avec ce solide**, du moins d'un point de vue purement chimique.

Ces travaux ont permis de proposer des conditions de mise en œuvre optimales du catalyseur permettant **la maîtrise permanente de son état d'oxydation**, paramètre-clé vis-à-vis des performances catalytiques obtenues.

En premier lieu la phase d'**activation initiale** du solide doit être soignée. En effet, ce qu'on peut qualifier de véritable formatage initial du catalyseur a **une influence décisive et irréversible sur son fonctionnement à long terme**. Bien qu'aucune étude de caractérisation du solide n'ait pu être réalisée par nos soins en parallèle à cette étude de réactivité et cinétique, il est clair que des réorganisations structurales importantes en sont à l'origine. Cette restructuration est couramment observée pour les catalyseurs à base de vanadium comme $VOPO_4$ ou V_2O_5 ²⁵ car la vitesse de

²⁵ E. Bordes, *C.R. Acad. Sci. Série IIc, Chimie*, 3, **2000**, 725-733.

réduction de ces solides est plus grande que la vitesse de réoxydation. Dans le cas des MoVNbTeO, la littérature suggère par exemple une migration du tellure en surface du catalyseur qui le rendrait ainsi plus sélectif, ainsi qu'une migration du vanadium dans le cœur du catalyseur le rendant plus apte à stocker des espèces oxygénées.²⁶ Cette restructuration dépendant très fortement des conditions d'activation, il est possible d'expliquer la grande disparité des résultats publiés par des équipes travaillant dans des conditions opératoires proches, mais sur des solides ayant subi des prétraitements différents, qui, en retour, ont modifié irréversiblement leurs propriétés catalytiques. Nos travaux ont permis de proposer un jeu de conditions opératoires optimisées (température, quantité d'oxygène injecté et incorporé, durée du traitement, vapeur d'eau) pour cette première étape.

Une fois cette première étape maîtrisée il convient également de maintenir l'état de réduction du catalyseur dans une gamme optimale (éviter la sur-réduction irréversible) pour éviter les phénomènes de dégradation des performances catalytiques. Ainsi, par exemple, une perte irréversible d'activité sans affection de la sélectivité est observée lorsqu'une quantité excessive d'ions oxygène (O^{2-}) est consommée. La perte de sélectivité est engendrée par une suroxydation du catalyseur qui est réversible puisqu'une fois la quantité d'oxygène en excès évacuée on retrouve les performances normales. La présence d'espèces oxygénées non sélectives à la surface du catalyseur peut en être la cause.

Du point de vue procédé il est préconisé de travailler avec des températures d'oxydation et de réduction du catalyseur distinctes. En effet, utiliser une température de réoxydation plus élevée permet d'incorporer une quantité importante d'oxygène dans le solide dans un laps de temps réduit, ce qui influe sur le taux de conversion du propane lors de la phase de réduction suivante. L'utilisation d'une température modérée lors de cette phase de réduction permet de conserver une meilleure sélectivité en acide acrylique. Par contre aucun résultat n'a justifié de l'intérêt d'utiliser de l'eau durant la phase de régénération, alors qu'en phase de réduction une forte teneur en eau favorise la production d'acides en facilitant la désorption des produits et en limitant les points chauds par évacuation de la chaleur de réaction.

Les évolutions de sélectivités observées n'ont pu être expliquées que par l'existence d'au moins deux types de sites catalytiques. Le premier serait à l'origine de la formation des produits d'oxydation ménagée (acide acrylique, acroléine, acétone) tandis que le second, très majoritaire mais moins réactif, conduirait aux produits de dégradation. Les conditions opératoires employées lors de la phase de réoxydation influent sur les vitesses d'oxydation de ces sites conditionnant alors la sélectivité observée ensuite en réaction. Un modèle cinétique simplifié rendant compte de ce comportement a été proposé. Selon le schéma retenu les sites de natures différentes (correspondant peut-être aux deux phases M1 et M2 revendiquées dans la littérature) seraient oxydés parallèlement.

Aucune suite à cette étude n'est envisagée actuellement mais le test catalytique spécifique développé ici a été réemployé pour étudier d'autres réactions.

²⁶ W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitry, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catalysis Surveys from Japan*, 6 (1-2), **2002**, 33-44.

4. Oxydation déshydrogénante du propane en propène

4.1 Actions de recherche associées

- Collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'Institut de Chimie de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro (UFRJ), Brésil. Pr. J.-G. Eon.
- Mission effectuée à l'UFRJ du 7 au 19/02/2004.
- Deux invitations d'un mois du Pr. J.-G. Eon à l'École Centrale de Lille en 2005 et 2006.

4.2 Contexte de l'étude

La réaction d'oxydation déshydrogénante (ODH) du propane en propène, exothermique et complète, se présente comme une alternative avantageuse de la déshydrogénation directe, endothermique, équilibrée et conduisant à un cokage rapide des catalyseurs. Cependant, à ce jour, des efforts restent à fournir pour mettre au point des catalyseurs susceptibles de dépasser 20 à 30% de rendement en propène. Une partie de mes activités de recherche a été consacrée à ces études, plus particulièrement dans le cadre d'une collaboration initiée en 2004 avec le Pr. Jean-Guillaume Eon (UFRJ).

Dans un premier temps, des hétéropolycomposés SiVWO de type Keggin associant les propriétés acides du tungstène aux propriétés redox du vanadium ont été préparés, caractérisés et testés. Ce travail a permis de préparer des solides parfaitement définis alors qu'ils n'avaient jamais été parfaitement identifiés. L'insertion de niobium aux propriétés « intermédiaires » entre le tungstène et le vanadium a également été tentée.

Les tests de réactivité catalytique sur ces HPC de type Keggin n'ayant pas conduit à des résultats satisfaisants, d'autres catalyseurs, isopolyanioniques VWO de type Linqvist cette fois, et supportés sur alumine, ont été utilisés. Comme ils ont permis d'atteindre des performances plus encourageantes, une démarche intégrée de développement simultané d'un catalyseur innovant et des conditions de sa mise en œuvre a alors été suivie. Pour ce faire l'influence du mode de préparation du catalyseur et le rôle de l'eau dans l'alimentation ont été étudiés.

4.3 Catalyseurs innovants de type Keggin

4.3.1 Valorisation scientifique

- **ART5** - "Synthesis and structural characterisation of a new nanoporous-like Keggin heteropolyanion salt: $K_3(H_2O)_4[H_2SiVW_{11}O_{40}](H_2O)_{8+x}$ ", R. de Paiva Floro Bonfim, L. C. de Moura, H. Pizzala, S. Caldarelli, S. Paul, J. G. Eon, O. Mentré, M. Capron, L. Delevoye, E. Payen, *Inorg. Chem.*, 46(18), 7371-7377 (2007).

4.3.2 Introduction

Le Brésil disposant de ressources importantes en propane mais aussi en niobium il a été jugé pertinent d'essayer d'insérer cet élément, dont les propriétés catalytiques sont généralement intéressantes, dans une formulation catalytique innovante pour mener à bien l'ODH du propane. Des sels alcalins des HPA $\alpha-SiW_{12}O_{40}^{4-}$, $\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$ et $\alpha-SiW_9O_{34}^{10-}$, choisis pour leur relative stabilité, ont été préparés suivant des modes opératoires décrits dans la littérature.²⁷ Par la suite, on a tenté de compléter la structure monolacunaire $\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$ par un atome V ou Nb, et la structure trilacunaire $\alpha-SiW_9O_{34}^{10-}$ par les mêmes atomes ou une combinaison des deux (composés mixtes V/Nb). Ce travail a permis de mettre au point une méthode de **synthèse reproductible** du composé $K_3(H_2O)_4[H_2SiVW_{11}O_{40}](H_2O)_{8+x}$ dont un **monocristal** a pu être recueilli et analysé par EDS, DRX, IR, Raman et RMN 1H , ^{51}V et ^{29}Si . La **structure** cristalline de ce composé résolue dans le groupe a été

²⁷ A. P. Ginsberg, *Inorg. Synth.*, Vol. 27, 1990, Wiley Interscience.

trouvée isomorphique de celle des sels de molybdosilicate ou de tungstosilicate non substitués établies par Gao et al.²⁸ Les analyses montrent clairement que le vanadium s'est bien inséré dans la structure initialement lacunaire.

4.3.3 Méthodes expérimentales

4.3.3.1 Synthèse des hétéropolycomposés

Les composés suivants ont été préparés (cf. Tableau 4.1 et ANNEXE III - P. 96).

Tableau 4.1 : Hétéropolycomposés préparés

Hétéropolycomposé	Formule
Composé de référence *	$K_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}], 17 H_2O$
Monolacunaire	$K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}], 13 H_2O$
Trilacunaire	$Na_{10}[\alpha-SiW_9O_{34}], 18 H_2O$
Insertion de V *	$K_7[\alpha-SiW_9V_3O_{40}], 10 H_2O$
Insertion de V *	$K_3H_2SiW_{11}VO_{40}, x H_2O$
Insertion de Nb *	$K_5[\alpha-SiW_{11}NbO_{40}], x H_2O$
Insertion de Nb *	$K_7[\alpha-SiW_9Nb_3O_{40}], x H_2O$
Insertion simultanée de V et de Nb *	$K_7[\alpha-SiW_9Nb_2VO_{40}], x H_2O$
Insertion simultanée de V et de Nb *	$K_7[\alpha-SiW_9NbV_2O_{40}], x H_2O$

* non lacunaire

Tous les solides préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. Les méthodes de synthèses appliquées ou mises au point conduisent aux composés attendus. En effet, les raies caractéristiques de la structure de Keggin sont systématiquement retrouvées en infrarouge. Aucune raie parasite ou non attribuée n'apparaît dans les spectres.

La caractérisation plus poussée d'un monocristal issu de la préparation de $K_3H_2SiW_{11}VO_{40}, x H_2O$ a permis d'établir que le composé préparé a une structure de Keggin non lacunaire et que le vanadium est bien inséré dans la lacune du composé de départ (Figure 4.1). Il a été également possible de résoudre sa structure cristalline exacte (Figure 4.2).

²⁸ S. Gao, R. Cao, W. Bi, X. Li, Z. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 80, **2005**, 139.

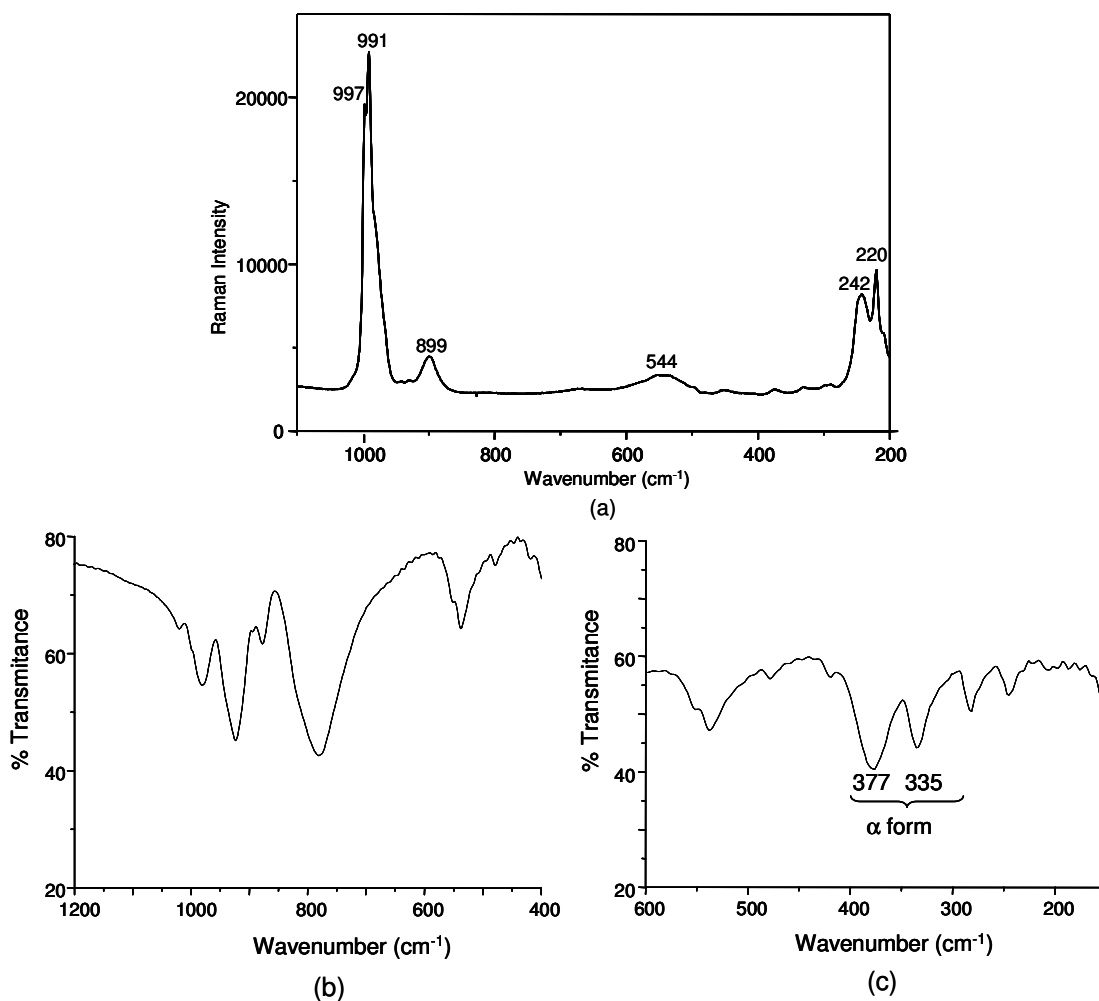


Figure 4.1 : Spectres (a) Raman et infrarouge (b et c) de $K_3H_2SiVW_{11}O_{40}, xH_2O$

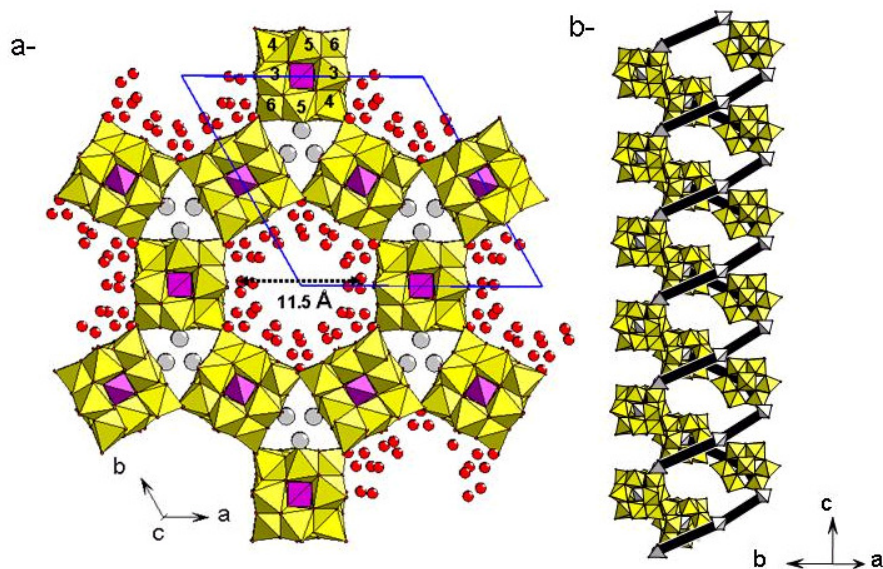


Figure 4.2 : Arrangement cristallographique (a) de l'HPA et (b) de la double hélice de $[SiVW_{11}O_{40}H_2]^{3-}$

4.3.3.2 Propriétés catalytiques

Les performances catalytiques des HPA au vanadium, niobium ou mixtes ont été mesurées en ODH du propane, en lit fixe à pression atmosphérique et en augmentant progressivement la température de 275 à 450°C.

4.3.4 Principaux résultats

Les résultats catalytiques sont très décevants. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour le composé de référence $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et les HPA au vanadium sont présentés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Performances catalytiques pour l'ODH du propane

	$\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{K}_3\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{K}_7\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$
Bilans C / O (%)	101 / 104	99 / 100	101 / 100
Conversions Propane / O_2	0,4 / 1,8	1 / 4,2	1 / 4
Sélectivités			
Propène	55	47	50
CO	5	6	7
CO_2	40	47	43

Conditions opératoires: 450°C ; PAN/air/eau/He=20/47/12,4/20,6 ; débit total : 5 NmL/min/ $\text{g}_{\text{catalyseur}}$

Comme on peut le voir l'insertion de V dans la structure de Keggin n'a que très peu d'effet sur les performances catalytiques obtenues. En effet, les solides sont très peu actifs et conduisent à des sélectivités assez similaires. A l'image du sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ inactif dans l'oxydation de l'isobutane, il est probable que la raison en est la très faible acidité de Brønsted résiduelle. Or cette acidité est indispensable à l'activation de la molécule de propane. Le potassium avait été choisi pour faciliter la préparation mais sa présence ne conduit pas à des catalyseurs actifs.

Les résultats catalytiques des HPA contenant du Nb ne sont pas présentés ici car les formulations sont totalement instables sous flux et aucune performance n'a pu être mesurée en régime établi (bilan carbone très déficitaire). La présence de 3 Nb ou de 2 V et un Nb dans l'HPA de départ conduit à une conversion totale du propane mais avec une sélectivité nulle en propène (combustion). Ainsi, la théorie initiale selon laquelle cet élément agirait en synergie avec le vanadium dans le cas des oxydes n'est pas confortée dans le cas des HPC. Les très faibles rendements en propène indiquent donc que les différents catalyseurs synthétisés ne sont pas appropriés pour l'ODH du propane.

4.3.5 Conclusions

L'objectif de cette première collaboration avec l'UFRJ était de tenter de mettre au point des méthodes de synthèse de nouveaux HPC vanadiés et/ou niobiés et d'étudier leur intérêt éventuel en tant que catalyseur de l'ODH du propane. Ainsi des hétéropolycomposés dérivés de $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ où un ou trois atomes de tungstène ont été substitués par V et/ou Nb ont été préparés et caractérisés par infrarouge. Ce travail a permis de mettre au point une méthode de synthèse reproductible du composé $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{H}_2\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_{8+x}$ dont un monocristal a pu être recueilli et sa structure a été résolue. **Des avancées ont donc été obtenues en termes de préparation** de ce type de solide.

Malheureusement ces solides se sont avérés de piètres catalyseurs de l'ODH du propane. La piste des HPC de type Keggin a donc été abandonnée au profit de catalyseurs à base d'isopolyanions (de type Linqvist) supportés sur alumine qui semblent plus prometteurs.

4.4 Catalyseurs à base isopolyanionique²⁹

4.4.1 Valorisation scientifique

- **ART9** - « Oxidative dehydrogenation of propane under steady-state and transient regimes over alumina-supported catalysts prepared from mixed $V_2W_4O_{19}^{4-}$ hexametalate precursors », S. Paul, E. Berrier, M. C. Kaezer França, J.-G. Eon, *J. Nat. Gas Chem.*, accepté.

4.4.2 Introduction

De l'analyse de la très abondante littérature sur l'ODH du propane on peut tirer deux caractéristiques principales pour les catalyseurs les plus prometteurs à base d'oxydes de vanadium supportés : (i) le support doit posséder une surface spécifique élevée afin de permettre une grande dispersion des espèces actives VO_x , et (ii) l'isolation du site actif est très souvent directement corrélée à la sélectivité en propène. Par ailleurs, dans une étude antérieure³⁰, un effet de synergie entre les espèces VO_x et WO_x a été mis en évidence par l'équipe du Pr. Eon.

Sur ces bases nous avons poursuivi les travaux amorcés par l'équipe brésilienne qui utilise l'isopolyanion de type Linqvist $V_2W_4O_{19}^{4-}$ en tant que précurseur des espèces actives VO_x à disperser sur un support d'aire spécifique élevée mais d'acidité faible : l'alumine α . Par décomposition thermique ou par hydrolyse de l'isopolyanion à la surface du support les espèces VO_x et WO_x sont mieux réparties et on peut espérer une meilleure isolation des sites actifs pouvant conduire à une amélioration de la sélectivité en propène, à plus forte conversion du propane grâce à la dispersion sur support.

Dans ce travail collaboratif nous avons tenté améliorer encore cet effet d'isolation de sites en testant l'influence de la présence de gros cations tétraméthylammonium (TMA) dans la formulation du catalyseur. La méthode d'équilibre d'adsorption a systématiquement été choisie afin de tenter de déposer moins d'une monocouche à la surface du support, toujours dans le souci de disperser au mieux les sites actifs. Les conditions opératoires optimales pour mener l'ODH du propane en régime stationnaire ont été étudiées, en particulier le rôle de la vapeur d'eau souvent revendiqué comme étant un facteur bénéfique sur la sélectivité mais sans que cela ne soit vraiment expliqué clairement.

4.4.3 Méthodes expérimentales

4.4.3.1 Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les isopolysels $K_4V_2W_4O_{19}$ et $TMA_4V_2W_4O_{19}$ ont été imprégnés sur de l'alumine α par la méthode d'équilibre d'adsorption pour conduire aux catalyseurs ci-après référencés V_2W_4 et $TMAV_2W_4$ respectivement. Les catalyseurs ont été analysés par spectroscopies EDS, XPS et RAMAN, à l'état frais, après stockage sous atmosphère ambiante pendant plusieurs semaines et enfin après traitement thermique in-situ de l'ambiante jusqu'à 450°C. Le détail des conditions de préparation est donné en ANNEXE III - P. 96.

4.4.3.2 Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe avec ou sans eau dans l'alimentation (cf. ANNEXE III - p. 96).

²⁹ Les catalyseurs isopolyanioniques utilisés dans cette étude ont été préparés lors du stage postdoctoral de M. C. Kaezar França effectué dans notre laboratoire en 2004.

³⁰ M. C. Kaezer França, R. Aguiar da Silva San Gil, J.-G. Eon, *Catal. Today*, 78, **2003**,105.

4.4.4 Principaux résultats

4.4.4.1 Caractérisation des catalyseurs par EDS et XPS

Les compositions moyennes (EDS) et de surface (XPS) des catalyseurs frais V_2W_4 et $TMAV_2W_4$ sont données dans le Tableau 4.4. Les analyses de surface ont également été réalisées après test catalytique et sont reportées dans ce même tableau.

Les énergies de liaisons restent inchangées après test ce qui illustre la stabilité du degré d'oxydation des différents éléments. Une teneur significative en sodium est détectée à la surface de V_2W_4 , ce qui indique que le sodium issu de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (précurseur) s'est adsorbé à la surface de l'alumine de manière compétitive à l'isopolyanion. Ce résultat est d'importance car il est connu que le sodium a un effet inhibiteur sur l'activité des catalyseurs à base de VO_x supportés.^{31,32} Au contraire aucune trace de Na n'est détectée à la surface du support lorsque le TMA est utilisé car les ions Na^+ sont alors totalement échangés par des ions TMA. De manière plus surprenante aucune trace d'azote n'est détectée à la surface du catalyseur $TMAV_2W_4$ frais. Ceci est probablement dû à la grande taille des cations TMA (faible rapport charge/taille) empêchant son adsorption sur le support.

Les valeurs des rapports W/V et $(V+W)/Al$ de cœur et de surface des catalyseurs frais calculées à partir des données du Tableau 4.4 montrent que les proportions de V et de W sont toujours plus grandes lorsque le TMA est utilisé dans la synthèse (Tableau 4.3). Ce résultat est important car il a une influence directe sur les performances catalytiques.

Tableau 4.3: Rapports W/V et $(V+W)/Al$ de cœur et de surface des catalyseurs frais

	V_2W_4		$TMAV_2W_4$	
	Cœur	Surface	Cœur	Surface
W/V	0.7	0.6	1.4	1.1
$(V+W)/Al$	0.07	0.03	0.13	0.05

Les rapports W/V sont toujours inférieurs à la valeur théorique de 2 pour le cœur et la surface des catalyseurs. Un large excès de vanadium est observé pour V_2W_4 ($W/V \approx 0,6$) alors que pour $TMAV_2W_4$ le rapport est de 1,1. Ces résultats suggèrent qu'une hydrolyse des ions hexamétallates s'opère en solution par simple contact avec la surface de l'alumine pendant l'imprégnation. Les rapports en surface étant plus faibles que la valeur attendue il est proposé que les oxoanions vanadiés sont adsorbés préférentiellement aux oxoanions tungstés sur l'alumine. La même concentration en isopolyanion en solution ayant été utilisée pour les deux catalyseurs le large déficit de W pour V_2W_4 suggère que l'hydrolyse est plus forte. Cette interprétation est en accord avec la caractérisation par spectroscopie Raman présentée ci-après.

Le rapport $(V+W)/Al$ de cœur est toujours plus grand que celui de surface, ce qui signifie que les oxydes de métaux de transition ne sont pas complètement dispersés à la surface de l'alumine et qu'ils se ségrégent au moins partiellement comme des clusters d'oxydes mixtes. Ceci est malheureusement préjudiciable à l'obtention de bons résultats catalytiques si on se réfère au concept d'isolation de site.³³

³¹ A. A. Lemonidou, L. Nalbandian, I. A. Vasalos, *Catal. Today*, 61, **2000**, 333.

³² S. Irusta, A. J. Marchi, E. A. Lombardo, E. E. Miro, *Catal. Lett.*, 40, **1996**, 9.

³³ J.G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.*, 145(2), **1994**, 318.

Tableau 4.4: Compositions moyennes (EDS) et de surface (XPS)

Catalyseur V ₂ W ₄					
Elément/photopic	Frais			Après test	
	Composition moyenne (%at.)	Composition de surface (%at.)	Energie de liaison (eV)	Composition de surface (%at.)	Energie de liaison (eV)
Na/1s		0,9	1072,7	1,6	1072,7
O/1s		59,7	531,3	59,8	531,4
V/2p3/2	4,0	0,6	517,6	0,6	517,7
C/1s		4,6	285,5	4,1	285,0
Al/2p1/2	93,2	33,8	74,6	33,6	74,6
W/4f5/2	2,8	0,3	35,9	0,3	35,9
Catalyseur TMAV ₂ W ₄					
Elément/photopic	Frais			Après test	
	Composition moyenne (%at.)	Composition de surface (%at.)	Energie de liaison (eV)	Composition de surface (%at.)	Energie de liaison (eV)
O/1s		60,6	531,4	61,1	531,8
V/2p3/2	5,0	0,8	517,6	0,7	517,4
C/1s		4,9	285,0	8,8	284,7
Al/2p1/2	88,2	32,8	74,6	28,5	74,6
W/4f5/2	6,8	0,9	35,8	0,9	36,1

4.4.4.2 Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie RAMAN

Les spectres Raman des catalyseurs V_2W_4 et $TMAV_2W_4$ fraîchement préparés ainsi que du composé pur $TMA_4V_2W_4$ cristallin sont présentés sur la Figure 4.3. Les trois spectres sont assez similaires à l'exception de celui de V_2W_4 .

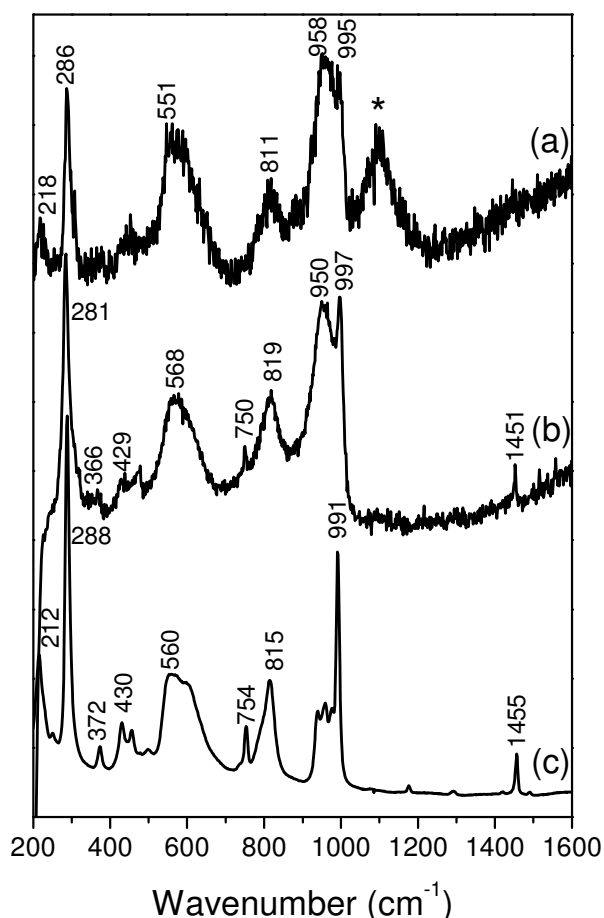


Figure 4.3: Spectres Raman de (a) V_2W_4 , (b) $TMAV_2W_4$ et (c) de cristaux de $TMA_4V_2W_4O_{19}$ (le symbole * correspond aux raies du verre)

Le spectre des cristaux de $TMA_4V_2W_4$ présente deux raies étroites et intenses à 288 et 991 cm^{-1} qui sont respectivement attribuées aux vibrations des liaisons $M-O_b-M$ (O_b = oxygène pontant lié à deux atomes métalliques $M=V$ ou W) et $M=O_t$ (O_t = oxygène terminaux). Les spectres Raman des catalyseurs V_2W_4 et $TMAV_2W_4$ fraîchement préparés présentent également ces raies qui montrent que la structure des ions hexamétallates est préservée au moins partiellement après imprégnation. L'hydrolyse est liée à l'augmentation d'intensité de la raie à 950 cm^{-1} et à la diminution de la raie à 288 cm^{-1} . La raie à 950 cm^{-1} est en effet la superposition de deux raies à 941 cm^{-1} et 953 cm^{-1} attribuées respectivement à un oxyde de vanadium tétraédrique et à l'oxyde de tungstène déposés sur alumine.³⁴ Le catalyseur V_2W_4 est donc probablement le plus hydrolysé des deux.

Plusieurs semaines plus tard des spectres Raman des catalyseurs ont été enregistrés in-situ en augmentant progressivement la température de la cellule sous un flux $He/O_2 = 4/1$. Les spectres de V_2W_4 et $TMAV_2W_4$ sont présentés Figure 4.4 et Figure 4.5. A température ambiante le spectre de V_2W_4 est très différent de celui du catalyseur frais. En particulier les raies caractéristiques de la structure de Linqvist ne sont plus présentes après quelques semaines de stockage dans des

³⁴ M. C. Kaezer França, mémoire de thèse, Université Fédérale de Rio de Janeiro, Brésil, 2005.

conditions ambiantes. La structure isopolyanionique est hydrolysée probablement sous l'effet combinée de l'humidité de l'air et du contact avec la surface du support. Au contraire, la structure isopolyanionique de TMAV_2W_4 frais est encore détectée après la période de stockage, ce qui indique que le **TMA joue un rôle de prévention de l'hydrolyse de la structure.**

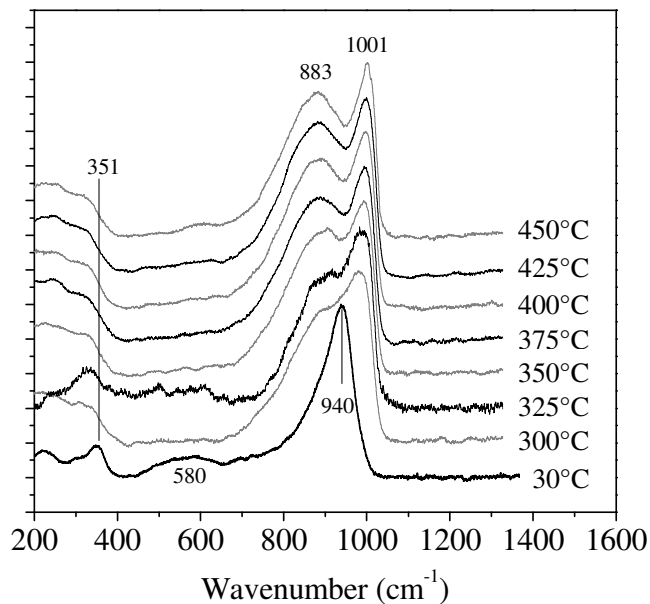


Figure 4.4: Spectres Raman de V_2W_4 en fonction de la température sous flux d' He/O_2 (80/20 %mol.)

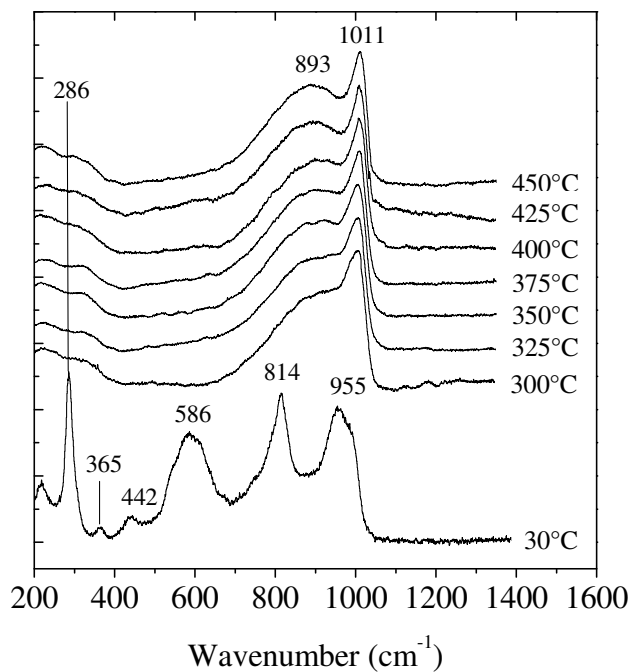


Figure 4.5: Spectres Raman de TMAV_2W_4 en fonction de la température sous flux d' He/O_2 (80/20 %mol.)

Lors de la montée en température, la fréquence de la raie principale (notée ν_1 sur la Figure 4.6) évolue avec la température de 955 à 1011 cm^{-1} pour TMAV_2W_4 et de 940 à 1001 cm^{-1} pour V_2W_4 . Les tendances sont semblables mais les évolutions se font à plus basse température pour TMAV_2W_4 (plateau 300-350°C) que pour V_2W_4 (plateau 375-425°C), ces plateaux correspondant à des structures relativement stables.

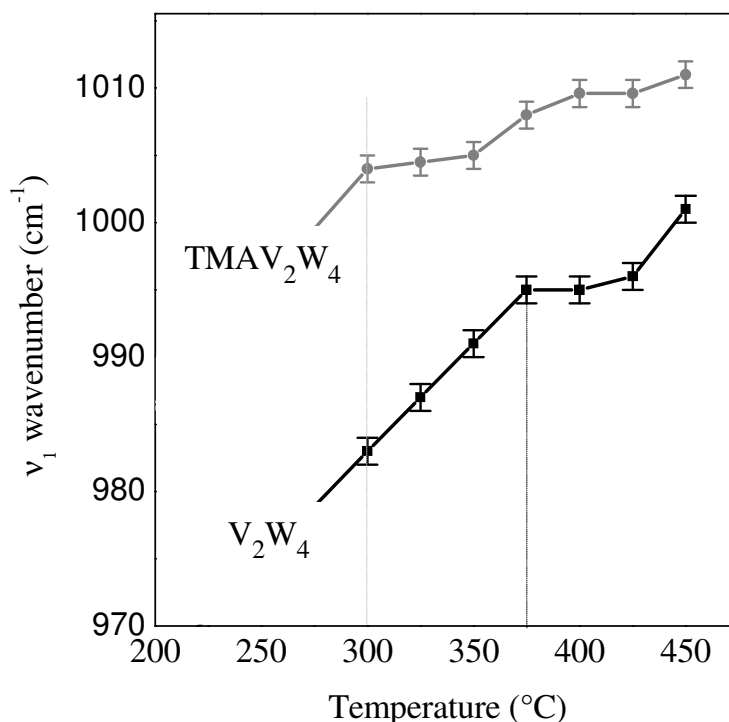


Figure 4.6: Evolution de la raie principale des spectres Raman en fonction de la température pour V_2W_4 et TMAV_2W_4

Bien que proche de celle attendue pour l'élongation symétrique d'une liaison $\text{M}=\text{O}$ (où $\text{M}=\text{W}$ ou V), la fréquence de ν_1 est assez différente de ce qui a été rapporté dans la littérature pour des catalyseurs mixtes $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ supportés.^{35,36} Ceci indique que dans le cas des catalyseurs V_2W_4 et TMAV_2W_4 la phase active n'est pas présente sous une forme simple d'oxyde lié à la surface de l'alumine. Pour une série d'oxydes mixtes de vanadium et de molybdène supportés sur alumine Bañares et Khatib³⁷ ont proposé une possible interaction entre Mo, V et le support pour conduire à des espèces Mo-O-V. Dans ce cas un glissement des raies a été mis en évidence et a été attribué à une distorsion géométrique des structures induite par la présence des agents modifiants. En se basant sur ces résultats on peut proposer que les phases actives des catalyseurs V_2W_4 et TMAV_2W_4 consistent en un oxyde mixte plus ou moins amorphe dont la structure dérive de la structure isopolyanionique initiale. Dans ce cas, le mode ν_1 pourrait être attribué aux vibrations des $\text{V}=\text{O}$ terminaux affectés significativement par des interactions avec des espèces tungstées. La large bande vers 800-900 cm^{-1} correspondrait alors à l'élongation des liaisons V-O-W.

4.4.4.3 Tests catalytiques

L'influence de la température de réaction dans la gamme 300-450°C sur les performances catalytiques du catalyseur V_2W_4 dans des conditions d'alimentation sèche est reportée sur la Figure 4.7. Comme attendu, une augmentation constante des conversions du propane et de l'oxygène est observée avec la température. La consommation d'oxygène est quasi-totale à 450°C. Les seuls

³⁵ Mitra B., Wachs I. E., Deo G., *J. Catal.*, 240, 2006, 151.

³⁶ Toda Y., Ohno T., Hatayama F., Miyata H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1999, 1615.

³⁷ Bañares M. A., Khatib S., *Catal. Today*, 96, 2004, 251.

produits observés sont le propène et les oxydes de carbone. La sélectivité en propène est maximale aux alentours de 46-47% entre 350 et 400°C ce qui correspond précisément d'après les analyses Raman à la température nécessaire pour stabiliser la phase active (stabilisation de la fréquence ν_1). A plus basse température la sélectivité en propène décroît au profit de CO_2 . A plus haute température elle décroît aussi mais cette fois au profit de CO probablement à cause du manque d'oxygène. Le rendement en propène augmente toujours avec la température en raison de l'accroissement de la conversion du propane. Un maximum proche de 9% est atteint à 450°C dans les conditions d'alimentation sèche. Ce résultat reste décevant au regard des meilleurs catalyseurs revendiqués dans la littérature. On a cependant vu que la méthode de synthèse est encore bien perfectible.

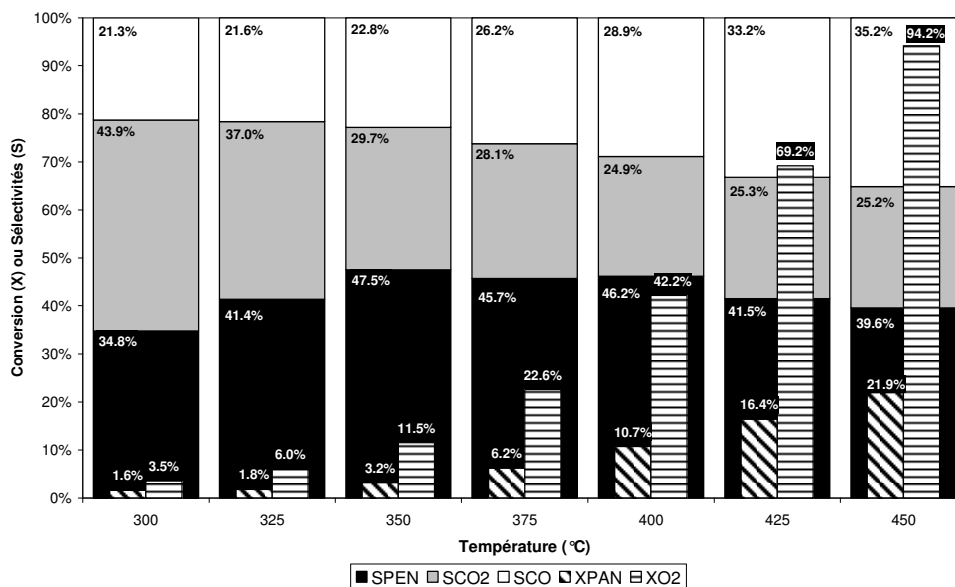


Figure 4.7: Influence de la température de réaction sur les performances catalytiques de V_2W_4 . Conditions de tests: débit total = 5 NmL/min - PAN/Air/He=20/50/30 (%mol.), $P=101$ kPa, masse de $\text{V}_2\text{W}_4=300$ mg

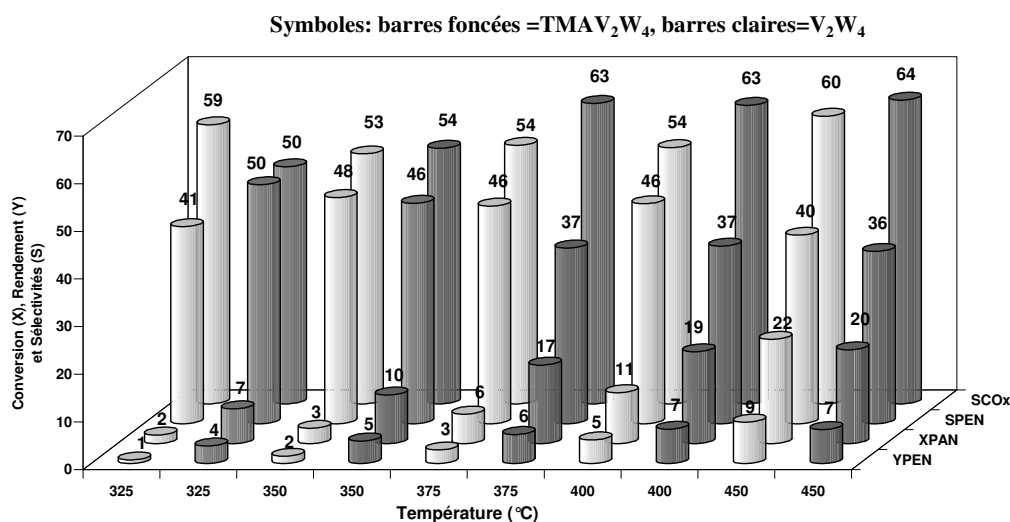


Figure 4.8: Influence de la présence de TMA sur les performances catalytiques. Conditions des tests: débit total = 5 NmL/min - PAN/Air/He=20/50/30 (%mol.), $P=101$ kPa, masse de catalyseur = 300mg

La présence de cations TMA dans la préparation du catalyseur (Figure 4.8) conduit à un solide beaucoup plus actif. En effet pour toutes les températures inférieures à 400°C les conversions en O_2

et propane sont plus élevées avec TMAV_2W_4 qu'avec V_2W_4 . Cet effet bénéfique est attribué à une plus forte concentration en espèces actives, ainsi qu'à l'absence de sodium à la surface de l'alumine. Par contre la sélectivité paraît peu affectée puisqu'à un niveau de conversion équivalent (i.e. 10.2% à 350°C pour TMAV_2W_4 et 10.7% à 400°C pour V_2W_4 respectivement) les sélectivités sont les mêmes. Ce résultat est cohérent avec le fait que les catalyseurs présentent au final la même structure de phase active mais à des températures différentes, comme l'a montré l'évolution de la fréquence ν_1 lors de l'étude Raman in-situ. Sauf à 450°C où la conversion en O_2 est totale, le rendement en propène est toujours bien meilleur sur TMAV_2W_4 en comparaison de V_2W_4 dans des conditions opératoires identiques en raison de la plus forte activité de TMAV_2W_4 .

La Figure 4.9 rassemble les sélectivités-conversions obtenues avec TMAV_2W_4 et V_2W_4 quelles que soient les conditions opératoires. A basse température (entre 300 et 375°C) les conversions du propane et la sélectivité en propène augmentent pour V_2W_4 . Au-delà de cette température (i.e. pour $X_{\text{PAN}} > 5\%$) les performances catalytiques de V_2W_4 s'alignent sur celles de TMAV_2W_4 quelles que soient les conditions opératoires. Ce résultat est à mettre en regard de l'évolution moins rapide de V_2W_4 vers la phase active stable observée précédemment lors de l'étude Raman in-situ. En effet, la vibration ν_1 (V=O terminales) était stabilisée dès 300°C pour TMAV_2W_4 alors qu'elle évoluait jusqu'à 350°C pour V_2W_4 (cf. Figure 4.6). L'évolution des performances catalytiques suggère donc fortement que les V=O terminaux sont directement ou indirectement impliqués dans les sites actifs pour la transformation sélective du propane en propène. Après la stabilisation de ces sites actifs il est alors clair que la modification des conditions opératoires ne permet que de se déplacer sur la courbe unique représentée sur la partie droite (conversion du propane supérieure à 5%) de la courbe sélectivité-conversion. Ni la présence de sodium à la surface du catalyseur, ni la présence d'eau dans l'alimentation (étudiée également) ne permettent de modifier la nature des sites actifs et le mécanisme de la réaction. Ces facteurs influent uniquement sur le niveau d'activité des catalyseurs, la sélectivité restant uniquement liée au niveau de conversion du propane.

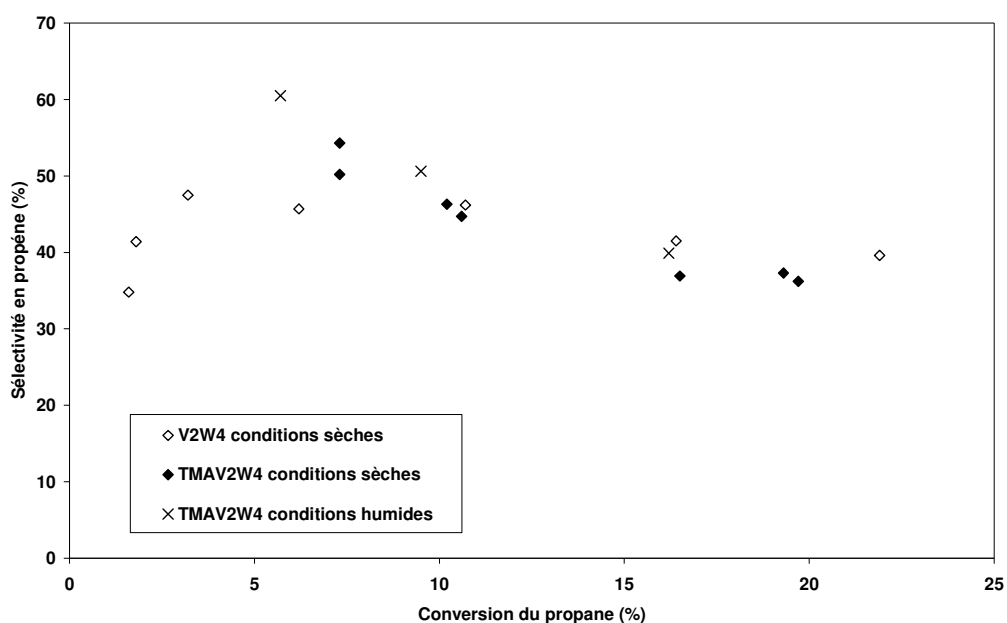


Figure 4.9: Graphe sélectivité-conversion

4.4.5 Conclusions et perspectives

Une optimisation des conditions opératoires utilisées pour mener l'ODH du propane sur des catalyseurs innovants a été réalisée au cours de ce travail collaboratif avec une équipe brésilienne de l'Université Fédérale de Rio de Janeiro. Les résultats obtenus montrent que l'isopolyanion $V_2W_4O_{19}^{4-}$ de type Linqvist est un précurseur intéressant pour la préparation de catalyseur de type VO_x supporté sur alumine. Nos résultats suggèrent que les V=O terminaux facilement caractérisés par Raman sont représentatifs des sites actifs sélectifs pour la transformation du propane en propène. La méthode de préparation des catalyseurs doit encore être améliorée afin de mieux disperser la phase active mais on sait d'ores et déjà que l'utilisation des cations TMA est favorable à la stabilisation de la phase active à plus basse température comparé au cas où des ions sodium sont introduits dans la formulation. L'ajout d'eau dans l'alimentation ne permet aucune modification de la nature des sites actifs ou du mécanisme réactionnel, mais uniquement un glissement le long de courbe sélectivité-conversion unique.

5. Réacteurs structurés

5.1 Actions de recherche associées

- **THE5** - Thèse de doctorat conjointement délivrée par l'Université de Technologie de Compiègne et l'École Centrale de Lille intitulée « Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi » par Loïc Guillou, 2003-2005. Participation à l'encadrement à partir de 2005. Directeur de thèse : Pr. D. Vanhove.
- Programme blanc ANR Millicat 2007-2010. Thèse Adil Essakhi (soutenance prévue en 2010).
- Contrat de recherche avec une société française (confidentiel) 2009-2010. Participation à l'encadrement de S. Heyte, post-doc.

5.2 Valorisation scientifique

- **ART7** - "Investigation of H₂ staging effects on CO conversion and product distribution for Fischer-Tropsch synthesis in a structured microchannel reactor", L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, *Chem. Eng. J.*, 136, 66-76 (2008).
- **ART6** - "Catalytic Wall Reactor. Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO₂ and Co/SiO₂ catalysts", T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, V. Le Courtois, S. Paul, E. Bordes-Richard, *Catal. Today*, 128, 201-207 (2007).

5.3 Contexte de l'étude

Les travaux menés dans notre laboratoire depuis de nombreuses années ont permis de mettre en évidence les particularités des réactions d'oxydation sélective d'alcane légers et les difficultés qui en découlent lors de leur mise en œuvre dans les traditionnels réacteurs à lit fixe.³⁸ Un des principaux obstacles à leur utilisation réside dans le fait que les produits recherchés sont en général beaucoup plus réactifs que l'alcane et donc facilement dégradables par réactions consécutives. Or, pour vaincre la relative inertie chimique des alcanes et atteindre un taux de transformation significatif il est nécessaire d'appliquer des conditions opératoires relativement sévères en termes de température, de pressions partielles et de temps de contact. Les réactions d'oxydation étant très exothermiques ceci peut avoir des conséquences dramatiques sur la température réelle de la surface du catalyseur (a fortiori à l'échelle du laboratoire où les vitesses d'écoulement dans les réacteurs sont faibles). Ces conditions peuvent aller jusqu'à l'emballement thermique du réacteur et, par là même, jusqu'à la dégradation des produits formés (faible sélectivité) voire du catalyseur lui-même (désactivation). Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'évacuation des calories au sein du réacteur est difficile ce qui est le cas dans les réacteurs tubulaires à lit fixe classiquement utilisés. La simple mesure des propriétés catalytiques à l'échelle du laboratoire est donc déjà problématique. Même à l'échelle industrielle où les vitesses d'écoulement des gaz sont plus grandes, le réacteur multitubulaire en lit fixe ne semble pas être l'outil le plus adapté dans le cas de l'oxydation sélective des alcanes légers.

Concomitamment à la recherche de nouvelles phases actives il est souhaitable de développer de **nouvelles technologies de réacteurs**. Il semble clair que le développement de nouveaux procédés industriels d'oxydation sélective des alcanes ne pourra se faire sans **une approche intégrée de développement du trio « réaction/catalyseur/réacteur »**. Une excellente illustration de cette approche a été donnée par le travail de la société Dupont de Nemours (dès 1982) qui a construit une unité industrielle de production de l'anhydride maléique en Espagne par oxydation sélective du n-butane. Une formulation du catalyseur compatible avec une utilisation en réacteur à lit circulant (RLC) où le cycle redox du catalyseur est découpé^{39,40} a été mise au point. Cette approche a été

³⁸ D. Vanhove, *Appl. Catal. A : Gen.*, 138, 1996, 215-234.

³⁹ R. M. Contractor, A. W. Sleight, *Catal. Today*, 3, 1998, 175-184.

⁴⁰ E. Bordes et R. Contractor, *Réc. Progr. Génie Proc.*, 9, 1995, 99-104 ; E. Bordes et R. Contractor, *Topics Catal.*, 3, 1996, 365-375.

transposée à d'autres réactions d'oxydation (cf. §3) ou d'ammoxydation mais en restant au stade mini-pilote (installations de 4 m de haut) jusqu'à présent.

Plus récemment une approche qui présente l'avantage d'être universelle (indépendante du mécanisme cinétique, e.g. Mars & van Krevelen) consiste à utiliser des réacteurs structurés permettant une meilleure évacuation (ou apport) des calories. Dans ce cas, le catalyseur est déposé sur une paroi solide (réacteur à parois catalytiques) qui souvent présente des structurations micro-millimétriques conduisant aussi à de meilleurs transports de matière.⁴¹ Le choix de parois métalliques présentant une bonne conduction thermique peut assurer le maintien de conditions isothermes dans le réacteur. En oxydation, non seulement l'amélioration des performances est notable comme récemment montré par Capannelli et al. pour l'ODH du propane,⁴² mais encore on peut envisager l'étude des **cinétiques intrinsèques** et des mécanismes souvent mal connus. Un autre avantage de ce type de réacteur réside dans une transposition plus aisée des performances obtenues en laboratoire à l'échelle industrielle. L'**intensification des procédés**⁴³ consiste en effet à multiplier des modules élémentaires répliques de celui testé en laboratoire (« scale-out ») plutôt qu'à accroître la taille du réacteur (« scale-up ») qui s'accompagne de complications liées à la modification du rapport surface/volume.

Une des difficultés premières dans ce contexte est d'accrocher le catalyseur sur la paroi du réacteur métallique, surtout quand il s'agit d'un oxyde. En effet le dépôt catalytique doit être mécaniquement, thermiquement et chimiquement stable tout en conservant (ou mieux, améliorant) ses propriétés catalytiques. Plusieurs études dans notre laboratoire ont permis d'avancer significativement sur ce plan ces dernières années.^{44,45,46}

5.4 Contribution apportée – Principaux résultats

Ma contribution sur ce sujet a d'abord consisté à participer à l'encadrement de la fin de thèse de Loïc Guillou (2005) suite au brusque décès de son directeur de thèse (Pr. D. Vanhove). J'ai principalement aidé à la finalisation du mémoire de thèse ainsi qu'à la rédaction des publications associées.

Dans ce travail une méthode de greffage de catalyseurs Co/SiO₂ de la réaction de Fischer-Tropsch (FT) sur les parois d'un réacteur en inox a été développée.⁴⁷ Elle comprend plusieurs étapes. En premier lieu, un prétraitement par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD) permet la formation d'un film de pré-accroche à base de polysiloxane à la surface de l'acier inoxydable 316L (Figure 5.1).

La seconde étape consiste à appliquer un traitement thermique afin de minéraliser ce film et de former ainsi une couche d'oxyde de silicium compatible (SiO_x/inox) avec l'adhésion du catalyseur lui-même. Les catalyseurs FT étant en général supportés sur silice, des conditions favorables à un greffage d'un catalyseur sont en effet obtenues. Cette couche agit également comme barrière à la diffusion des réactifs et produits vers l'inox, et inversement la diffusion d'éléments de l'inox (Cr, Fe) vers la surface, limitant de ce fait les possibles réactions secondaires au contact du métal. La troisième et dernière étape conduit à des films catalytiques Co/SiO₂/SiO_x/inox d'épaisseur contrôlée :

⁴¹ J.J. Lerou, M.P. Harold, J. Ashmead, T.C. O'Brien, M. Johnson, J. Perrotto, C.T. Blaisdell, T.A. Rensi, J. Nyquist, *Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors. Dechema monographs*, 132, **1996**, 51.

⁴² G. Capannelli, E. Carosini, F. Cavani, O. Monticelli, F. Trifiro, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (10), **1996**, 1817-1826.

⁴³ K.F. Jensen, *Chem. Eng. Sci.*, 56, **2001**, 293.

⁴⁴ T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, *Thin Solid Films*, 479, **2005**, 64-72.

⁴⁵ T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, *Appl. Catal. A : Gen.*, 305, **2006**, 197-203.

⁴⁶ L. Guillou, P. Supiot, V. Le Courtois, Brevet européen EP 1741495 A1, **10/01/2007**.

⁴⁷ L. Guillou, D. Balloy, P. Supiot, V. Le Courtois, *Appl. Catal. A : Gen.*, 324, **2007**, 42-51.

un sol constitué de tétraéthoxy-orthosilane (TEOS) et de nitrate de cobalt hexahydraté est pulvérisé (appareil conçu au Laboratoire) et l'ensemble est calciné à 650°C.

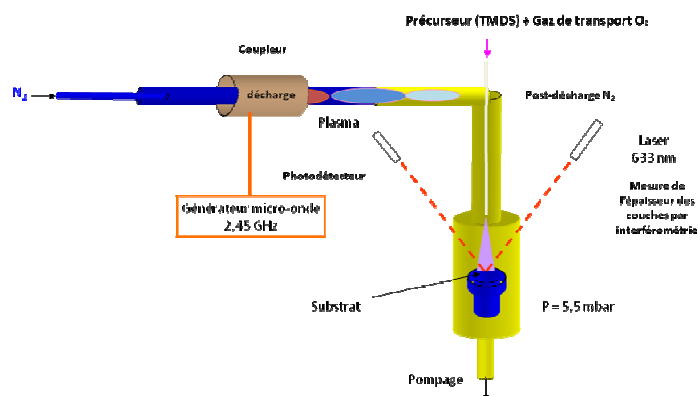


Figure 5.1 : Schéma de fonctionnement de la PACVD.

Dans la continuité de ce travail de recherche, je suis également associé au programme blanc de l'ANR (MILLICAT) encore en cours et qui a débuté en 2007. Ce programme vise à, (i) déterminer les paramètres pour obtenir des films stables et poreux à la surface de substrats métalliques et pour déposer la phase active par voie chimique ou plasma, (ii) caractériser les dépôts à chaque étape de la préparation et aussi après réaction (propriétés texturales et structurales des films de support et de la phase active), (iii) étudier la réactivité et le vieillissement dans les conditions de réaction, (iv) déterminer les activités/sélectivités catalytiques dans des réacteurs adaptés, (v) déterminer la cinétique et modéliser un ou deux des trios réaction/catalyseur/réacteur les plus prometteurs. La réaction modèle choisie pour ce travail est l'oxydeshydrogénation du propane en propène sur catalyseur de type VO_x supporté sur TiO_2 .

Dans le cadre de ce programme je participe à l'encadrement de la thèse d'Adil Essakhi qui a débuté en octobre 2007. Dans un premier temps une étude de l'optimisation de l'étape de dépôt du film de pré-accroche par PACVD sur une plaque en inox 316L a été réalisée. La cinétique de croissance du film a été établie par deux méthodes distinctes (interférométrie et microsonde). Les deux approches conduisent à des résultats identiques : la croissance de l'épaisseur de la couche de pré-accroche est une fonction linéaire du temps de traitement. La vitesse de dépôt est de l'ordre de $1 \pm 0,1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les conditions opératoires choisies (i.e. $P \approx 2.10^{-2}$ mbar, $P_{\text{dépôt}} \approx 5,5$ mbar, Débits (en mL/min): $N_2/O_2/TMDSO = 1800/25/5$, Puissance transmise : 200 W). L'analyse spectroscopique du film obtenu par spectroscopies Raman et IR a permis de confirmer sa nature polymérique. Dans un second temps la procédure de traitement thermique menant à la minéralisation du film a été étudiée par une approche de type plan d'expérience. Le premier résultat obtenu montre que la calcination sous air permet de travailler à plus basse température que sous azote (450 et 750°C respectivement). Ce travail a permis d'établir un jeu de paramètres opératoires permettant d'obtenir un film homogène, stable mécaniquement et continu (Figure 5.2 et Figure 5.3).

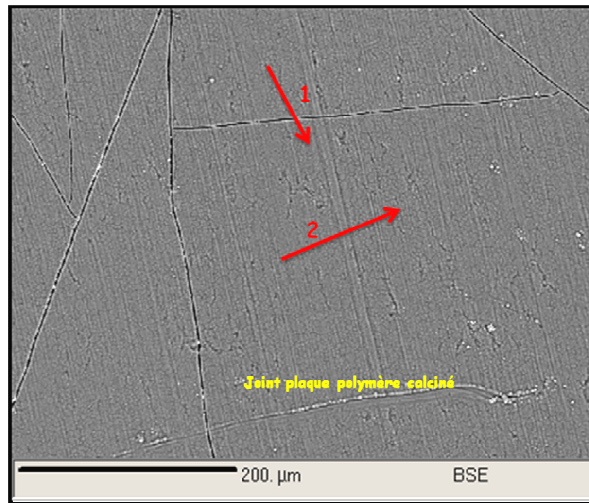


Figure 5.2 : Image et analyse microsonde de la couche de pré-accroche de SiO_x .

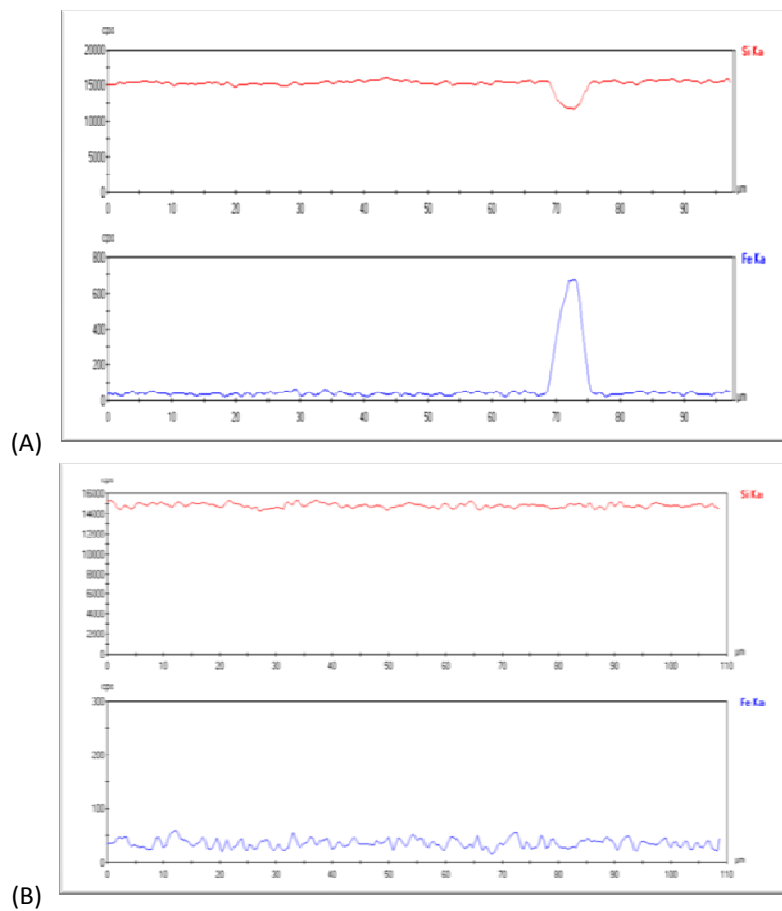


Figure 5.3 : Profils de concentrations en éléments Si et Fe selon les axes 1 (A) et 2 (B) de la Figure 5.2

L'étape suivante a consisté à transposer cette méthode de préparation mise au point pour des substrats 2D (parois planes) vers des structures tridimensionnelles de type mousses en acier inox (Figure 5.4).

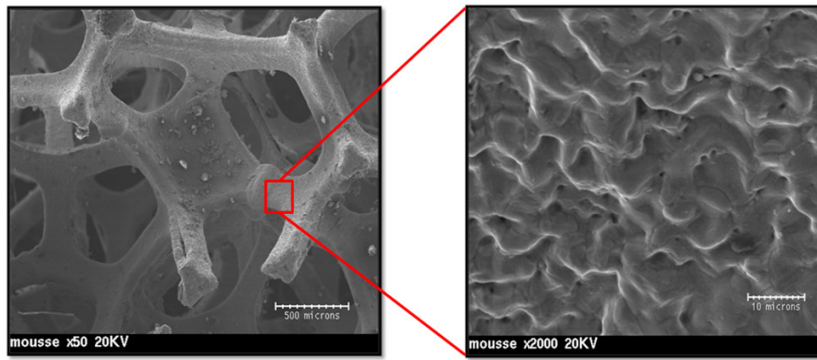


Figure 5.4 : Cliché MEB des mousses métalliques (Recemat)

La principale difficulté consiste à obtenir des dépôts de polymère homogène au sein de la matrice du substrat. Pour assurer cette homogénéité, le montage expérimental a été modifié afin d'obliger le flux de gaz contenant le monomère activé dans la post-décharge plasma à traverser la mousse (Figure 5.5).

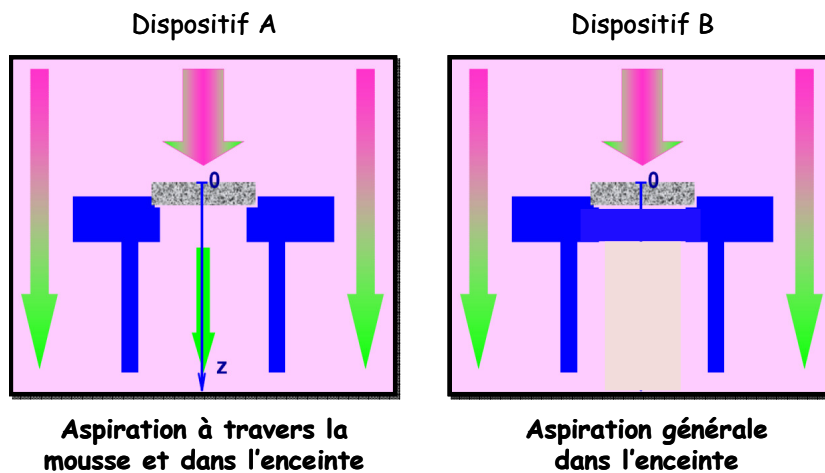


Figure 5.5 : Nouvelle (A) et ancienne (B) configurations de pompage sur l'installation de PACVD

Cette nouvelle configuration du système permet effectivement d'obtenir des dépôts homogènes. Ces derniers ont fait l'objet de calcinations afin de minéraliser la couche protectrice. Dans le cas des mousses, un optimum de stabilité et d'homogénéité a été obtenu pour une couche de SiO_2 de l'ordre de $15 \mu\text{m}$ (Figure 5.6). Diverses méthodes d'analyse physico-chimique sont mises en œuvre pour caractériser les dépôts au cours des étapes de fabrication (spectroscopie Raman, MEB, microsonde, XPS...).

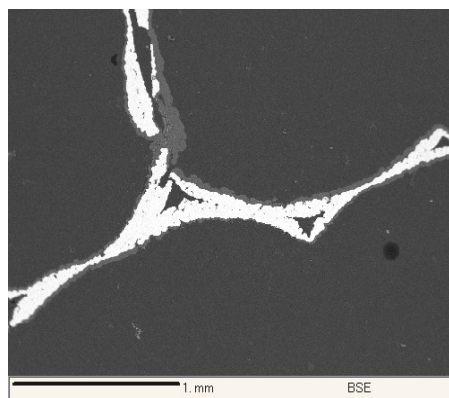


Figure 5.6 : Imagerie microsonde sur une coupe de mousse inox (les zones gris clair correspondent à SiO_x , le blanc à l'inox de la mousse).

5.5 Conclusions et perspectives

Actuellement le dépôt de la couche de support catalytique TiO_2 est en cours. Il sera suivi par le greffage de la phase active (V_2O_5) selon la technique déjà mise au point au laboratoire. Un nouveau bâti réactionnel est également en cours de mise au point. Il permettra de tester ces nouveaux matériaux et de comparer leurs performances avec celles de catalyseurs en poudre « traditionnels » pour l'oxydation déshydrogénante du propane en propène. Un réacteur permettant de placer la mousse métallique est en cours de conception. Il est prévu d'étudier la cinétique de la réaction une fois les problèmes technologiques réglés. Enfin le contrat de recherche avec deux sociétés françaises (confidentiel) qui a débuté en 2009 devrait permettre d'avancer sur les problèmes technologiques (post-doc S. Heyte).

AXE 2 : OPTIMISATION DE PROCÉDES
INDUSTRIELS EXISTANTS

6. Oxydation sélective du propène en acide acrylique

6.1 Action de recherche associée

- **PD1** - Stage postdoctoral de 12 mois de Florence Delmaire (1997-1998), financement Elf-Atochem.

6.2 Valorisation scientifique

Deux rapports d'activité ont été rédigés.

6.3 Contexte de l'étude

Ce projet visait à une étude de faisabilité de la conversion directe du propène en acide acrylique dans un réacteur à lit circulant (RLC). Un mélange des phases actives des 1^{er} et 2nd étages du procédé classique en lit fixe était envisagé. Dans la configuration RLC, le propène se trouve donc au contact du catalyseur oxydé du second étage dont on sait qu'il transforme sélectivement l'acroléine en acide acrylique mais également qu'il attaque le propène pour le dégrader en CO_x et acide acétique ce qui altère la sélectivité globale du procédé. La diminution de la réaction non sélective entre le solide du second étage et le propène constituait donc un challenge important. L'objectif de ce post-doc a consisté principalement à déterminer si les deux réactifs (propène et acroléine) réagissent sur le même site catalytique ou pas.

6.4 Contribution apportée

La méthode choisie a consisté à mesurer en réacteur pulsé l'effet de la présence d'un des deux réactifs sur la réactivité de l'autre. Ma contribution principale a résidé en la conception, le montage et la mise au point d'un nouveau test catalytique de laboratoire permettant l'injection automatique de pulses et l'analyse en ligne des effluents.

6.5 Principaux résultats

La variation de la pression partielle d'eau dans les pulses n'a que très peu d'effet sur la sélectivité obtenue. Néanmoins l'injection de pulses totalement secs conduit à de très mauvaises performances. **L'eau est donc indispensable dans l'alimentation.**

Des injections de pulses de propène et d'acroléine purs ou en mélange ont montré que les conversions étaient indépendantes de la présence de l'autre réactif. Cela ne suffit cependant pas à conclure que les sites catalytiques mis en jeu ne sont pas les mêmes du fait de la forte conversion systématique de l'acroléine très réactive.

Afin d'affiner ce point des injections couplées de propène et de propionaldéhyde, d'une part, et d'acroléine et de propionaldéhyde, d'autre part, ont été réalisées afin d'étudier l'influence de la co-présence d'une aldéhyde saturée dans les pulses injectés. Dans les deux cas on assiste à une **diminution de la conversion du réactif principal** (propène ou acroléine). Il existe donc bien un effet de compétition entre la propionaldéhyde et le propène (ou la propionaldéhyde et l'acroléine), effet qui a pu être interprété comme **une compétition** non pas pour l'adsorption sur un site catalytique mais pour **la réaction avec les O² disponibles en surface** qui sont presque totalement consommés par le premier pulse.

7. Oxydation sélective du propène en acroléine

7.1 Actions de recherche associées

- **PD2, PD3, PD4** - Plusieurs stages postdoctoraux en collaboration avec la société ADISSEO se sont succédés sans interruption depuis mai 2005.

7.2 Valorisation scientifique

Ce sujet de recherche est particulier car il concerne une réaction appliquée industriellement depuis les années 70 avec des tonnages extrêmement grands. Aucune étude de caractérisation des catalyseurs n'a été possible pour des raisons contractuelles, et les formulations mêmes n'ont pas été communiquées. Pour les mêmes raisons de confidentialité, les conditions de test des catalyseurs ne seront pas précisées et les performances catalytiques seront présentées ci-dessous par rapport à celles d'un catalyseur de référence.

Ce projet ayant fait l'objet de la signature d'un engagement de confidentialité, aucune publication n'a donc été produite sur ce sujet. De nombreux rapports bibliographiques et d'activité (1/mois) en anglais ont cependant été rédigés.

7.3 Enjeux et objectifs de l'étude

L'acroléine est un important intermédiaire de la chimie industrielle principalement utilisé sous sa forme isolée pour préparer la DL-méthionine. Cette dernière est un acide aminé essentiel qui ne peut être synthétisé par les organismes vivants. Elle est largement utilisée dans le secteur de l'alimentation animale afin d'accélérer la croissance du bétail. Les sources naturelles de méthionine telles que certaines plantes n'offrent que des concentrations trop faibles en cette molécule et une synthèse à l'échelle industrielle est donc indispensable pour répondre à la demande croissante du marché (estimée entre 3 et 7% par an en fonction des régions du globe). Cette croissance de la demande est directement liée à l'augmentation constante de la population mondiale et au besoin alimentaire qui en découle. La production annuelle mondiale de DL-méthionine a été estimée en 2005 à environ 500 000 tonnes.⁴⁸

L'acroléine est préparée industriellement par oxydation sélective du propène sur des catalyseurs multi-composants contenant principalement des phases oxydes de type Bi-Mo(W)-O modifiées par divers éléments métalliques tels que Fe, Co, Ni... Même s'il est très bon, le rendement en acroléine n'est pas de 100% (Tableau 7.1) et de complexes et coûteuses étapes de purification sont nécessaires afin de séparer l'acroléine du grand nombre de sous-produits issus des réactions parasites/secondaires (Figure 7.1). Parmi eux on ne citera ici que les principaux : CO₂, acide acrylique, acétaldéhyde...

Une première possibilité pour répondre à la demande mondiale croissante en acroléine est bien entendu de construire des nouvelles unités de production, comme en Chine actuellement. Le choix du meilleur catalyseur à charger dans le nouveau réacteur se fonde sur le rendement en acroléine obtenu en test pilote mais également sur la distribution des sous-produits et la stabilité du catalyseur dans le temps. En effet, le chargement du réacteur est une étape coûteuse qui doit être renouvelée le moins souvent possible. Une durée de vie de plusieurs mois est indispensable à la rentabilité de l'unité de production. On peut donc opter pour la sécurité en utilisant un catalyseur de référence déjà bien connu ou miser sur une nouvelle formule potentiellement plus performante mais avec un risque plus important lié à sa relative méconnaissance.

⁴⁸ M. P. Malveda, H. Janshekar, K. Yokose, *CEH Marketing Research Report* – SRI Consulting, Major Amino Acids, 2006.

Une seconde approche consiste à améliorer les performances du catalyseur utilisé dans le procédé industriel actuel. C'est sur les conditions opératoires qu'on peut tenter de jouer, ajustement qui peut d'ailleurs se faire au fur et à mesure du vieillissement du catalyseur et de la diminution de ses performances.

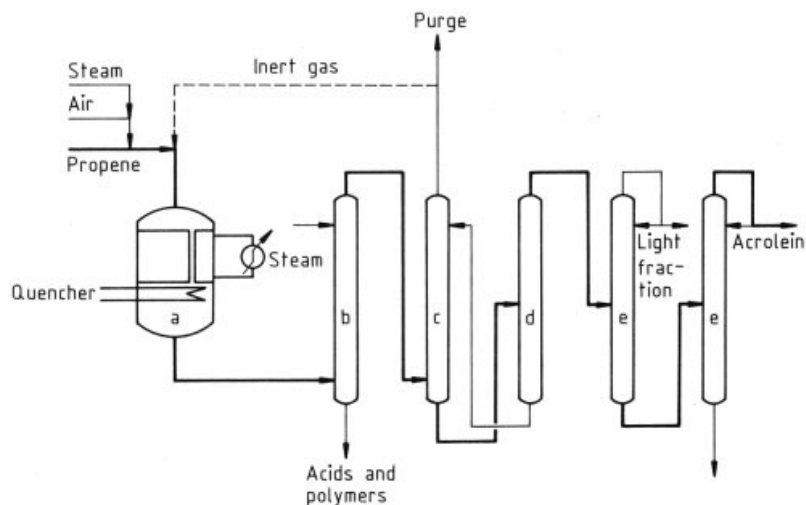


Figure 7.1 : Schéma simplifié d'un atelier de production de l'acroléine par oxydation du propène⁴⁹
a) réacteur d'oxydation; b) entraînement à la vapeur; c) absorption; d) désorption; e) colonnes de distillation

Tableau 7.1 : Performances catalytiques revendiquées pour l'oxydation du propène en acroléine⁴⁹

Catalyseur	T(°C)	Conversion du propène (%)	Rendement en acroléine (%)	Rendement en acide acrylique (%)	Société	Réf.
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.75}\text{Co}_8\text{O}_x+\text{Sb},\text{K}$	350	87	84,5	1,4	-	50
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_2\text{Bi}_{1.5}\text{Co}_{4.4}\text{K}_{0.06}\text{O}_x$	320	99	89,6	1,6	LG Chem.	51
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2,4}\text{Bi}_{1,08}\text{Co}_{9,6}\text{Al}_{1,48}\text{V}_{0,056}\text{Ag}_{0,1764}\text{Pd}_{0,0019}\text{K}_{0,064}\text{O}_x$	342	97	95,6	-	Sabic	52
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2,94}\text{Bi}_{0,8}\text{Co}_7\text{Si}_{1,52}\text{K}_{0,08}\text{O}_x$	318	95	87,1	4,1	BASF	53
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1,3}\text{Bi}_{1,3}\text{Co}_6\text{Ni}_{2,0}\text{Si}_{2,0}\text{K}_{0,08}\text{O}_x$	310	98,2		92,4*	Nippon Shokubai	54
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1,8}\text{Bi}_{1,7}\text{Ni}_{2,8}\text{Co}_{5,2}\text{K}_{0,1}\text{O}_x$	346	97	84,8	7,4	Nippon Kayaku	55
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{0,6}\text{Bi}_{1,0}\text{Co}_{3,3}\text{Ni}_{3,3}\text{B}_{0,2}\text{K}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Si}_{24}\text{O}_x$	315	98,5	90,1	4,2	Mitsubishi	56

* somme des rendements en acroléine et acide acrylique

⁴⁹ D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2007.

⁵⁰ D. P. Shashikin, O. V. Udalova, M. D. Shibanova, O. V. Krylov, *Kinet. Catal.*, 46, 2005, 545–549.

⁵¹ J.-H. Kang, W.-H. Lee, M.-H. Kil, S.-H. Moon, B.Y. Jo, **WO 2005/079980**.

⁵² K. Karim, Y.S. Bhat, S.I. Zaheer, A.B. Nafisa, **WO 2000/009260, US 6143928**.

⁵³ H. Arnold, K. Harth, H.-P. Neumann, U. Hammon, R. Felder, **EP 1005908, 1998**.

⁵⁴ T. Kimura, M. Tanimoto, H. Onodera, **EP1055455, 2000**.

⁵⁵ K. Wada, A. Iwamoto, Y. Seo, A. Sudo, F. Sakai, K. Shiraishi, H. Miki, **EP 807465, 1997**.

⁵⁶ N. Kanuka, I. Teshigahara, **US 2005/159620**.

7.4 Principaux résultats

Dans le cadre de ce projet de recherche un des objectifs majeurs a été de classer divers prototypes de catalyseur selon leurs activités, sélectivités et distribution en sous-produits et à les comparer au catalyseur de référence actuellement chargé dans le réacteur industriel. Pour répondre à cette attente il a fallu dans un premier temps mettre au point des techniques d'analyse fine des divers sous-produits de la réaction.

7.4.1 Mise au point des méthodes d'analyse des sous-produits

La réaction d'oxydation sélective du propène en acroléine est accompagnée de nombreuses réactions secondaires non souhaitées et la liste des sous-produits à analyser compte plusieurs dizaines d'espèces. Après la mise au point d'un test catalytique adapté à la mesure des performances des prototypes de catalyseurs, des méthodes d'analyse des produits et sous-produits de la réaction ont été développées. La chromatographie en phase gaz a été utilisée pour les analyses en ligne d'échantillon de l'alimentation et de l'effluent du réacteur (détecteur à ionisation de flamme et à conductivité thermique). L'effluent du réacteur a également été piégé dans une enceinte réfrigérée de manière à être analysé hors-ligne, d'une part sur un chromatographe en phase gaz équipé cette fois d'un détecteur à spectrométrie de masse et d'autre part, sur un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC).

Ce travail de mise au point réalisé en 2005-2006 a permis d'analyser qualitativement et quantitativement près de trente espèces rassemblées dans le Tableau 7.2. Par ailleurs, la présence de plus de 20 composés supplémentaires dans l'effluent du réacteur (parfois à l'état de traces) a pu être établie.

Tableau 7.2 : Techniques d'analyse en ligne (GC/TCD et GC/FID) et hors-ligne (GC/MS et HPLC) utilisées pour détecter et quantifier les réactifs et produits de réaction.
(✓) identification effective, analyse quantitative (☑)

Composés	GC/ TCD	GC/ FID	HPLC	GC/ MS	Composés	GC/ FID	HPLC	GC/ MS
Propène	☑	✓			Benzène			✓
Oxygène	☑				Furfuraldéhyde		✓	☑
Eau	✓				Méthylfurfuraldéhyde		✓	☑
Azote	☑				Salicyaldéhyde		✓	☑
CO	☑				Acétone	☑	✓	✓
CO ₂	☑				Propionaldéhyde	☑	✓	✓
Acroléine	☑	✓	✓	✓	Formaldéhyde		☑	
Acide maléique			☑		Acide propionique		✓	☑
Acide acrylique		☑	✓	✓	Paraxylène			✓
Acide acétique		☑	✓	✓	Coumarine			☑
Acétaldéhyde		☑	✓	✓	Anhydride phtalique			✓
Benzaldéhyde		☑	✓	✓	Acide téréphtalique		✓	
Alcool allylique		☑		✓	Acide isophtalique		✓	
Phénol		☑		✓	Acide formique		✓	

7.4.2 Performances catalytiques de divers prototypes de catalyseur

En utilisant ces nouveaux outils les performances catalytiques de 5 prototypes de catalyseurs (notés A'1, B1, C1, E1 et D1 dans la suite) ont été ensuite comparées à celles du catalyseur industriel de référence (noté Ref), et ceci dans plusieurs jeux de conditions opératoires. Les solides ont été préalablement activés dans un monotube pendant plusieurs heures par notre partenaire industriel, extrait au même niveau du tube puis broyés et tamisés afin de nous livrer une gamme granulométrique équivalente pour tous les prototypes. Afin de comparer et classer les catalyseurs en activité et sélectivité toutes les mesures ont été faites à isoconversion (variable d'action :

température du four) après une période de stabilisation des catalyseurs sous flux. Ainsi, la représentation de la sélectivité en acroléine obtenue en fonction de la température du four nécessaire pour atteindre le niveau de conversion souhaité permet de bien se représenter les performances catalytiques des solides testés.

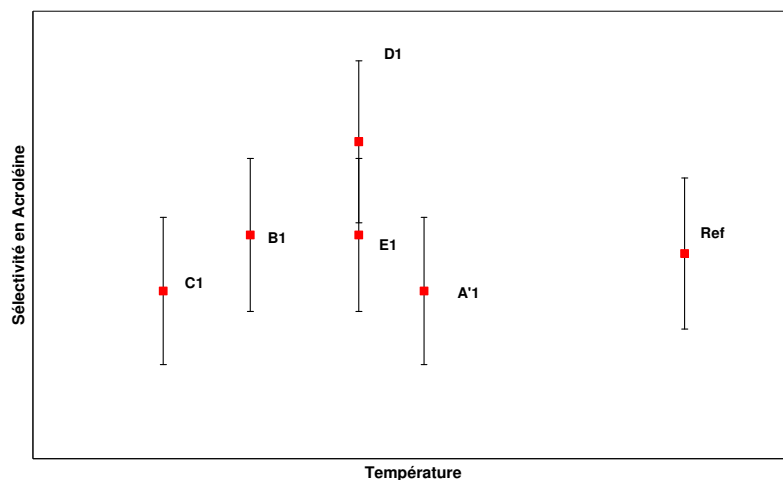


Figure 7.2 : Performances des catalyseurs testés à isoconversion

Par exemple, on voit clairement sur la Figure 7.2 que tous les prototypes sont plus actifs que la référence puisqu'ils atteignent la même conversion que ce dernier à plus basse température. La sélectivité atteinte est par contre généralement du même ordre que pour le catalyseur industriel de référence sauf pour D1 qui se démarque assez nettement avec un gain de plusieurs points de sélectivité.

Sur la base de ces résultats un test à l'échelle du pilote a été effectué sur le prototype D1 mais n'a malheureusement pas permis de retrouver des résultats aussi probants qu'à l'échelle du laboratoire. Il a donc fallu s'interroger sur la pertinence de nos résultats et la représentativité de nos tests. La différence principale entre le monotube pilote et le réacteur de laboratoire réside bien entendu dans leurs tailles d'où des profils de concentrations et de température plus fortement marqués dans le réacteur industriel que dans le réacteur de laboratoire. Pour cette raison, il a été décidé d'étudier l'influence de la position axiale du catalyseur dans le monotube sur ses performances catalytiques. Après activation des échantillons des prototypes et du catalyseur de référence ont été prélevés par nos partenaires dans 3 zones. Dans la partie supérieure du lit catalytique (Zone 1), le catalyseur est très actif à sa mise sous flux, la température y est donc élevée et les teneurs en réactifs sont encore assez grandes. Dans le milieu du lit (Zone 2) les conditions sont les plus sévères car la température y est toujours très élevée mais en plus les pressions partielles en réactifs (notamment en O_2) y deviennent très faibles en raison du taux de conversion élevé. Près de la sortie de l'effluent (Zone 3) la température est plus basse et même si la pression partielle en O_2 y est faible, le catalyseur n'y travaille plus qu'en termes de finition. C'est donc cette zone qui est la moins potentiellement agressive pour le catalyseur.

On a ainsi pu établir un classement des catalyseurs par zone. Il s'est avéré que le prototype D1 est excellent en zone 1 mais qu'en zones 2 et 3 il n'est pas efficace. Il est moins actif et beaucoup moins sélectif que la référence car il est trop fragile pour supporter les conditions de ces zones, y compris en zone 3 en raison de sa grande sensibilité à la teneur en oxygène. Ces résultats ont ainsi pu expliquer le comportement du prototype D1 dans le pilote industriel.

7.5 Conclusions

Ce travail de recherche, très appliqué, a permis de développer des outils d'analyse à même de déterminer la présence et les concentrations (même très faibles) de nombreux sous-produits de la réaction d'oxydation sélective du propène en acroléine sur catalyseurs industriels de type BiMo (nombre de ces sous-produits ne sont pas analysés dans l'industrie). La comparaison de divers prototypes avec le catalyseur de référence a permis de mettre en évidence les progrès réalisés en termes d'activité. Cependant les prototypes ne se comportent pas tous de la même façon en fonction de leur position axiale dans le monotube et selon les conditions opératoires. Par exemple, le prototype D1 initialement identifié comme un excellent successeur potentiel au catalyseur de référence n'a pas donné les résultats escomptés dans le pilote. Notre étude a permis de montrer qu'il est en fait très performant à l'entrée du lit catalytique mais bien trop fragile dans le cœur du monotube, où la température est élevée et la pression partielle en oxygène faible, pour pouvoir être utilisé industriellement.

THEME 2 : TRANSFORMATION D'UN
COMPOSE ISSU DE LA BIOMASSE

8. Déshydratation du glycérol en acroléine

8.1 Action de recherche

- **THE6** - Thèse de Benjamin Katryniok (*encadrement 50%*)
Nouvelle voie de synthèse d'un grand intermédiaire chimique : l'acroléine
Financement CNRS-ADISSEO – Soutenance prévue en 2010.
Dir. : Pr. F. Dumeignil

8.2 Valorisation scientifique

- **ART8** – “*On the way to sustainable production of acrolein by glycerol dehydration*”
B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, S. Paul, *ChemSusChem*, 2(8), 719-730 (2009).
- Brevet est en cours de rédaction.

8.3 Contexte de l'étude

A partir de mi-2007 ont débuté mes travaux dans le nouveau thème qui a trait à la valorisation par voie catalytique d'un composé issu de la filière biomasse, le glycérol, qui est un sous-produit de la synthèse des biodiesels. La réaction de transesterification des triglycérides utilisée pour obtenir ce biocarburant génère en effet des tonnages très importants de glycérol (100 Kg glycérol/t biodiesel soit $\approx 1,2$ Mt glycérol générées en 2010⁵⁷). Il est maintenant reconnu que cette filière biodiesel, fortement soutenue par le gouvernement français, ne pourra être pérennisée que si une application lucrative est développée pour le glycérol, c'est-à-dire un procédé de catalyse hétérogène associant un volume de production élevé et un produit final à forte valeur ajoutée. Comme nous l'avons vu (cf. §7), la méthionine, massivement utilisée dans le secteur de l'alimentation animale (production mondiale actuelle $\approx 0,5$ Mt/an) et dont la demande est en forte croissance (3 à 7% par an selon les régions du monde),⁵⁸ est produite à partir de l'acroléine issue du propène. Sa production par déshydratation du glycérol deviendrait rapidement compétitive pour peu qu'un système catalytique performant soit mis au point et permette l'obtention d'une activité et d'une sélectivité élevées, avec une bonne stabilité sous flux réactionnel compatible avec les exigences industrielles.

De nombreux catalyseurs présentant les propriétés acides requises sont déjà revendiqués. Les systèmes catalytiques les plus prometteurs rapportés à ce jour dans la littérature ouverte et brevet sont, basés sur des hétéropolycomposés déposés sur des supports silice à mésoporosité bien définie.⁵⁹ Les performances catalytiques obtenues sont d'ores et déjà très encourageantes (rendement en acroléine supérieur à 85%). Le principal sous-produit est l'hydroxyacétone (ou acétol). Cependant, un problème majeur reste à résoudre : celui de la stabilité des catalyseurs qui se désactivent très rapidement (après quelques heures) par formation de coke à leur surface. Outre son intérêt intrinsèque, le sujet fait donc partie de mon domaine de compétences. La synthèse de catalyseurs HPA supportés à propriétés texturales contrôlées (cf. §2.3), la mise au point de systèmes analytiques complexes (cf. §7.4.1) ou encore la conduite de tests en mode pulsé (cf. §3 et §6) trouvent ici un nouveau champ d'application.

⁵⁷ L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.*, 8, 2006, 214.

⁵⁸ M. P. Malveda, H. Janshekar, K. Yokose, *Chemical Economics Handbook—SRI Consulting*, 2006.

⁵⁹ a) E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi and T. Sodesawa, *Cat. Comm.*, 8, 2007, 1349-1353 ; b) B-Q. Xu, S-H. Chai, T. Takahashi, M. Shima, S. Sato, R. Takahashi (Nippon Catalytic Chem. Ind.), **WO 2007058221**, 2007 ; c) T. Sato, R. Takahashi (Nippon Catalytic Chem. Ind.), **JP 2008088149**, 2008.

8.4 Démarche scientifique

La complémentarité de mes compétences en catalyse hétérogène et en génie des réacteurs permet d'envisager une approche globale du problème. Le catalyseur est constitué d'une phase active dispersée à la surface d'un support. La phase active doit apporter l'acidité nécessaire à l'activation du glycérol pour le déshydrater, et le support est responsable de la texture finale du catalyseur qui doit être contrôlée. Dans le contexte de la mise en œuvre des catalyseurs, et si leur désactivation progressive par formation de coke à leur surface ne peut pas être totalement évitée, il conviendra de prévoir une procédure de régénération.

Ma contribution au développement du catalyseur consiste à mettre au point des sels alcalins d'hétéropolyacide afin de les utiliser comme supports des phases actives hétéropolyacides. Les performances de ces catalyseurs, jamais revendiqués dans la littérature à notre connaissance, seront comparées à celles d'un catalyseur de référence supporté sur une silice mésoporeuse commerciale (Cariact de chez Fuji Silysia Chemical LTD, Japon). De plus, plusieurs phases actives hétéropolyacides (à structure de Keggin) dont les propriétés sont facilement modulables par modification de formulation seront testées.

Pour l'étude de la régénération un test catalytique en phase gaz conduit en régime stationnaire ou en mode pulsé a été mis au point grâce à l'expérience développée en oxydation sélective des alcanes. Il comporte outre un système d'alimentation classique, un réacteur à lit fixe et un système d'analyse en ligne composé de deux chromatographes en phase gaz. Ce dispositif expérimental est très flexible en termes de variations des conditions opératoires. Outre les chromatographes en ligne disponibles sur le bâti un système d'analyse off-line basé sur une chaîne HPLC muni d'un détecteur U.V. et d'un détecteur réfractométrique a été mis au point. Celui-ci, complété par des analyses en GC-MS, devrait permettre la détection et la quantification de la plupart des sous-produits de la réaction envisagée. Ces méthodes d'analyse sont une retombée du travail effectué dans le cadre de l'optimisation des catalyseurs industriels d'oxydation du propène en acroléine (cf. §7) qui a permis de rapidement disposer d'un arsenal analytique performant.

8.5 Principaux résultats

8.5.1 Utilisation de supports hétéropolysels alcalins

La méthode de préparation contrôlée de sels de césium de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ mise au point précédemment (cf. §2.3) a été utilisée afin de synthétiser deux supports conduisant à des catalyseurs (notés A et B dans la suite) de propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux) très différentes (cf. Tableau 8.1).

Tableau 8.1: Propriétés texturales des catalyseurs supportés sur des hétéropolysels alcalins

Catalyseur	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Diam. moyen des pores (nm)
A	26	0,10	4
B	110	0,18	4

Ces catalyseurs ont été obtenus par imprégnation du support par 20% en masse de $H_4SiW_{12}O_{40}$. Ils ont été testés à 275°C, sous pression atmosphérique en alimentant le réacteur avec une solution aqueuse de glycérol à 10% en masse à raison de 1,5 mL/h vaporisés à 200°C. La masse de catalyseur chargée est de l'ordre de 300 mg. 30 mL/min d'un mélange He/Kr sont ajoutés à l'alimentation pour faciliter le transport du glycérol et servir d'étalon interne pour l'analyse (Kr). Les performances catalytiques ont été mesurées chaque heure les 5 premières heures sous flux puis au bout de 24h.

Les performances catalytiques obtenues avec les catalyseurs A et B (Figure 8.1 et Figure 8.2) sont assez faibles mais le catalyseur B, qui présente une aire spécifique et un volume poreux plus grands que ceux de A, est meilleur. Un phénomène de désactivation rapide est constaté pour les deux catalyseurs.

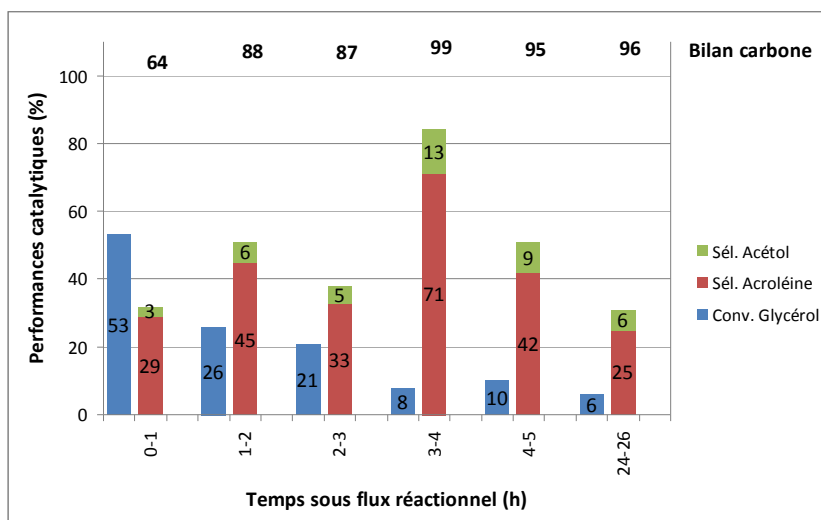


Figure 8.1: Performances catalytiques du catalyseur A

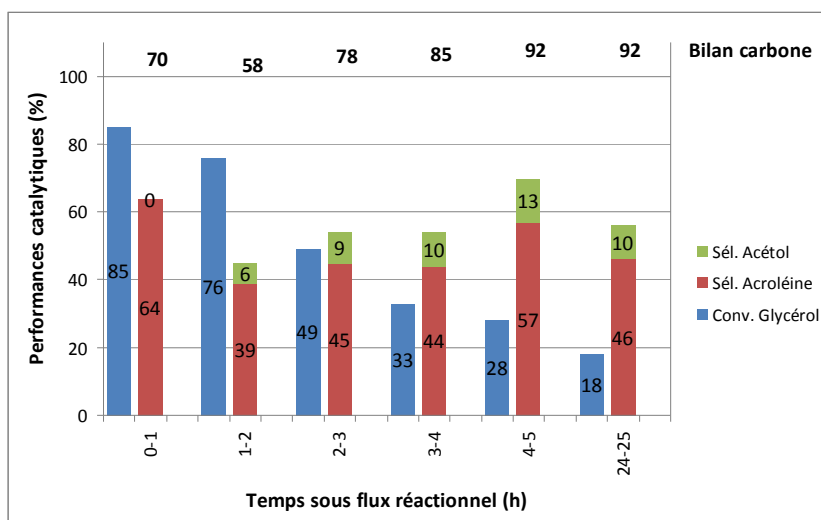


Figure 8.2: Performances catalytiques du catalyseur B

A titre de comparaison, un catalyseur employant la même phase active (même nature et même quantité) mais cette fois supportée sur une silice commerciale CARIACT a été testé. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord ceux de la littérature (Figure 8.3), notamment avec ceux d'un essai identique publiés par Tsukuda et al. précédemment.⁶⁰

⁶⁰ E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Cat. Comm.*, 8, 2007, 1349-1353.

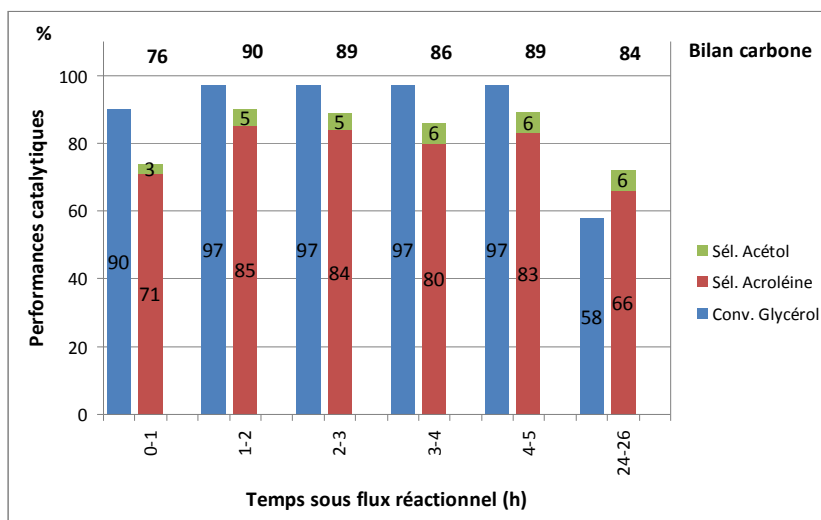


Figure 8.3 : Performances catalytiques du catalyseur $H_4SiW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARICT.

Les performances catalytiques de ce solide sont bien plus intéressantes que celles obtenues en utilisant un catalyseur supporté sur un hétéropolyssel alcalin quel qu'il soit, probablement en raison de la grande aire spécifique ($272 \text{ m}^2/\text{g}$) et du volume poreux élevé ($1,26 \text{ cm}^3/\text{g}$) qu'il développe. Après 5h sous flux le rendement en acroléine obtenu est supérieur à 80%, donc au niveau des très bons catalyseurs revendiqués dans la littérature. A noter aussi une meilleure tenue des performances dans les premières heures sous flux lorsque la silice est utilisée. Néanmoins, une forte désactivation est tout de même constatée après 24h de réaction.

8.5.2 Modification de la phase active

Afin de moduler les propriétés acides nécessaires à l'activation de la molécule de glycérol différentes phases actives hétéropolyacides ont été testées. Ainsi, les acides phosphomolybdique, vanado-phosphomolybdique (substitution d'1 ou 2 Mo par V), phosphotungstique et silicotungstique, tous à structure de Keggin ont été préparés et dispersés par imprégnation (20% mass/ SiO_2 CARICT). Ces catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites plus haut (Figure 8.4 pour $H_3PMo_{12}O_{40}$, Figure 8.5 pour $H_4PVMo_{11}O_{40}$, Figure 8.6 pour $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, et Figure 8.7 pour $H_3PW_{12}O_{40}$).

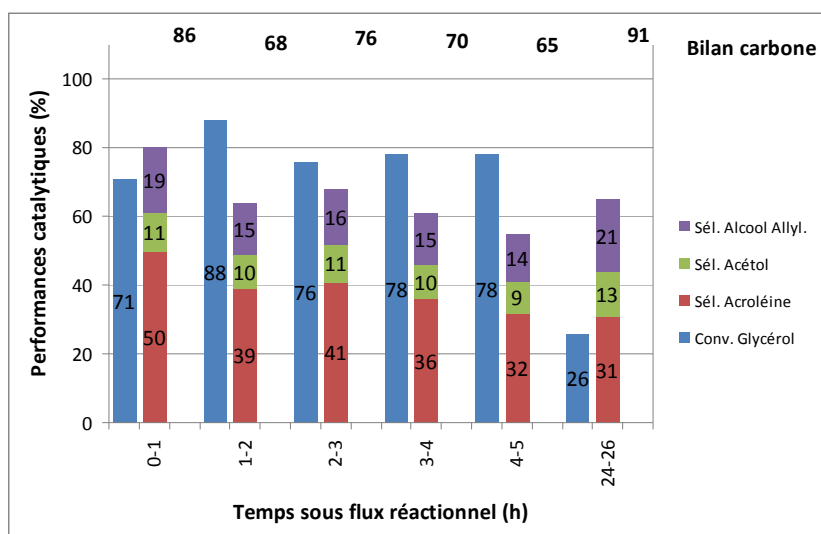


Figure 8.4 : Performances catalytiques du catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARICT

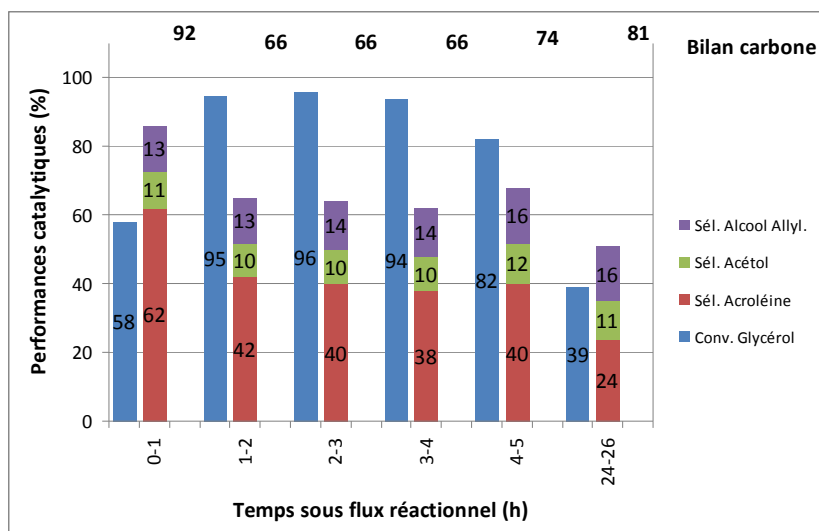


Figure 8.5 : Performances catalytiques du catalyseur $H_4PVMo_{11}O_{40}$ déposé sur silice CARICT

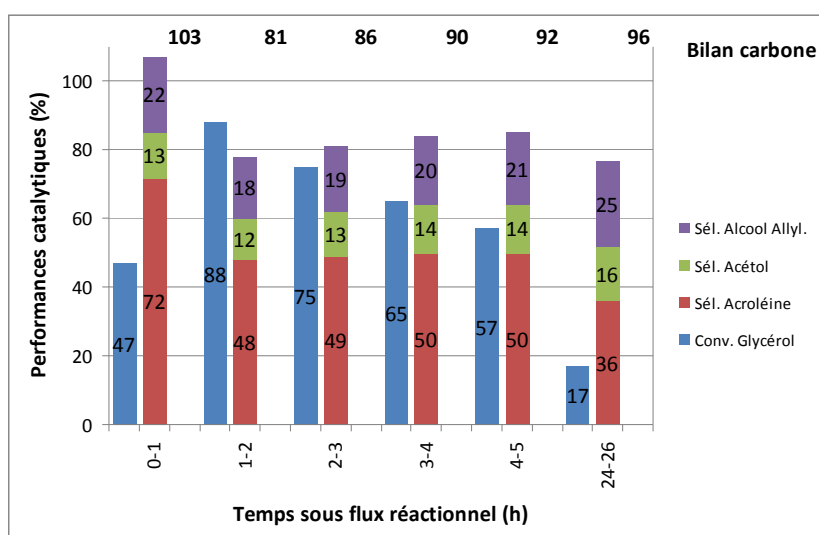


Figure 8.6 : Performances catalytiques du catalyseur $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ déposé sur silice CARICT

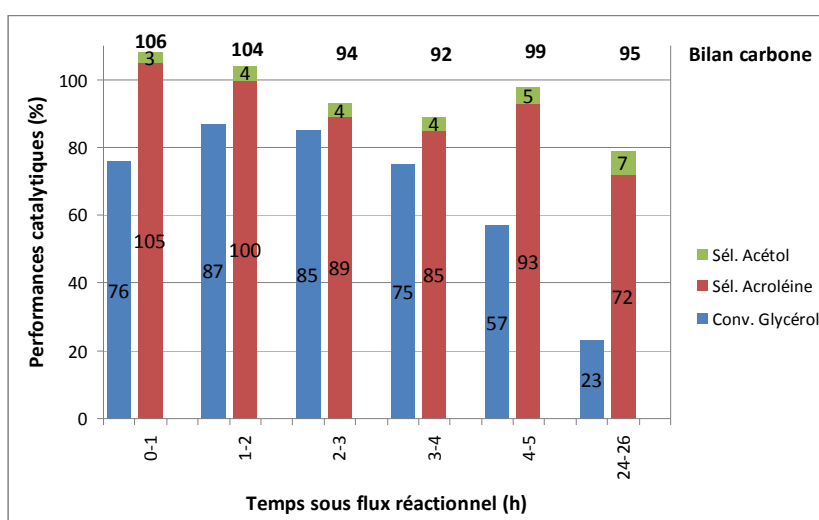


Figure 8.7 : Performances catalytiques du catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARICT

Les résultats les plus prometteurs sont obtenus sur $H_3PW_{12}O_{40}$ (Figure 8.7) et $H_4SiW_{12}O_{40}$ (Figure 8.3), qui ont une forte activité liée à leur forte acidité. Ces phases ne présentent pas non

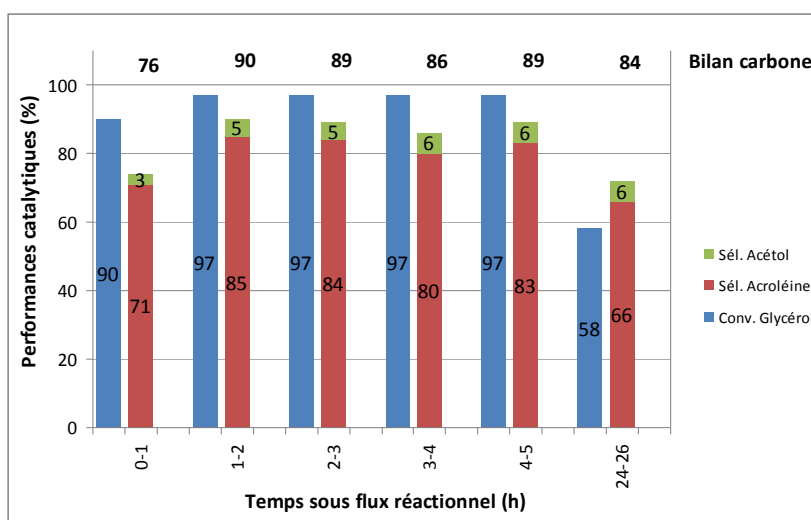
plus de propriétés redox au contraire des autres hétéropolyacides - contenant Mo et surtout V - qui conduisent à la formation de sous-produits tels que l'alcool allylique par exemple.

Une dégradation importante des performances est observée après 24h sous flux et ce quel que soit l'hétéropolyacide utilisé. Cependant, dans cette étude préliminaire la phase active $H_4SiW_{12}O_{40}$ donne des performances parmi les plus encourageantes. Un essai de régénération de ce catalyseur a donc été entrepris.

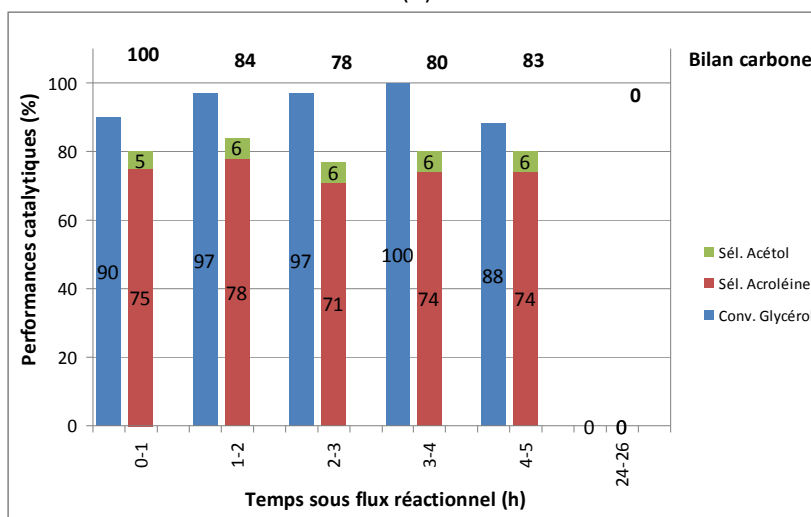
8.5.3 Essai de régénération

Cet essai a été mené sur le catalyseur $H_4SiW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARIACT après une utilisation en réaction pendant 26h. La régénération a été effectuée par balayage sous air pendant 2h à une température de 275 °C afin de tenter d'éliminer le coke déposé à la surface.

A la suite de ce traitement un nouveau test catalytique effectué dans les mêmes conditions que précédemment a conduit aux résultats présentés sur la Figure 8.8.



(A)



(B)

Figure 8.8 : Performances catalytiques du catalyseur $H_4SiW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARIACT : (A) catalyseur frais, (B) après régénération

Ce premier essai est encourageant puisqu'une activité similaire à celle relevée lors du premier cycle d'utilisation est retrouvée. Par contre, sur ce second cycle, la sélectivité en acroléine est inférieure et la désactivation du catalyseur un peu plus rapide. Ce premier essai montre la faisabilité du processus de régénération mais une optimisation reste à faire.

8.6 Conclusions et perspectives

L'objectif de ce projet est de développer un catalyseur industriel qui, par conséquent, devra répondre aux critères inhérents aux besoins des applications réelles, à savoir une forte activité permettant de convertir la plus grande partie du glycérol alimenté, une sélectivité élevée en acroléine et, une durée de vie compatible avec la viabilité économique du procédé. Les deux premières conditions ont été respectées avec un catalyseur de type $H_4SiW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARIACT. Mais **le verrou technologique** à lever est **la durée de vie de ce catalyseur**. Le succès de ce procédé semble intimement liée à la maîtrise du taux de cokage des catalyseurs ou, du moins, à la mise au point d'un procédé de régénération efficace. Nos essais préliminaires montrent la faisabilité d'une telle régénération mais les conditions restent encore à optimiser.

Cette étude a en outre permis de montrer que **l'hétéropolyacide $H_4SiW_{12}O_{40}$ est une phase active plus performante** que les autres hétéropolyacides testés en raison de sa **forte acidité** et de son absence de propriétés redox. Il a été également montré ici que son dépôt sur un hétéropolysel alcalin conduit à un catalyseur beaucoup moins performant que si on utilise une silice CARIACT comme support.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET **PERSPECTIVES DE RECHERCHE**

La demande mondiale en grands intermédiaires de la chimie organique industrielle ne cesse de croître et des solutions doivent être trouvées pour la satisfaire. Ce travail a permis d'apporter une contribution au développement des procédés catalytiques qui permettront d'y accéder à partir de matières premières aujourd'hui peu ou pas exploitées tels que les alcanes légers ou le glycérol issu de la filière biomasse. Cependant du chemin reste à parcourir avant de développer des procédés industriels.

Les travaux de recherche exposés ici suivent une démarche **basée sur les concepts de la catalyse et utilise les méthodes du génie des procédés**. L'ensemble de mes travaux reposent sur le **trio réaction/catalyseur/réacteur**. On peut travailler à améliorer l'un ou l'autre des « partenaires » du trio, surtout lorsque les procédés existent déjà (par exemple propène-acroléine), mais il me paraît nécessaire d'utiliser une démarche intégrée lorsque les difficultés sont patentées (oxydation des alcanes) ou lorsque les sujets sont de développement récent (valorisation des produits issus de la biomasse). Donc même si la recherche d'un système catalytique performant est souvent l'étape vers laquelle on se tourne spontanément, les conditions réelles de mise en œuvre des catalyseurs n'en sont pas moins importantes à étudier. Pour ces raisons mes travaux ont été présentés suivant les réactions (/catalyseur/réacteur) étudiées. On peut en tirer des conclusions et proposer des perspectives pour les plus importantes d'entr'elles.

Oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique

Le rôle des différents constituants des meilleurs catalyseurs hétéropolycomposés a été mis en valeur à travers une étude cinétique approfondie. Ainsi la formation d'un sel alcalin jouant le rôle de support a été mise en évidence grâce à l'utilisation de la cinétique comme outil indirect de caractérisation de la nature de la phase active pendant son travail. Ce support stabilise la phase active acide de même type structural dispersée à sa surface et permet ainsi d'obtenir une activité plus forte dans cette réaction de surface. La présence de vanadium et d'ions ammonium (qui modifient indirectement le rapport de concentration V^{5+}/V^{4+}) dans la phase active hétéropolyacide conduit à un gain en sélectivité très important. Le mode de préparation des supports alcalins puis des catalyseurs a été rationalisé de manière à contrôler et optimiser les propriétés texturales influant sur les performances catalytiques. Cette approche innovante **permet d'envisager le développement raisonné d'un bon catalyseur pour cette réaction**.

L'objectif de fabriquer l'acide méthacrylique par cette réaction semble encore loin tant les catalyseurs actuels et uniques (les HPC de type Keggin) sont relativement peu actifs. Sans acidité de Brønsted ils ne sont pas actifs mais sous la forme acide ils sont instables dans les conditions de la réaction. L'équation semble difficile à résoudre. Pourtant nous avons vu que l'utilisation d'un support adéquat permet à la fois de stabiliser les phases actives acides et de rendre les sites actifs plus accessibles aux réactifs. Trouver un support adapté, aux propriétés bien calibrées, et disperser une phase active plus complexe que le simple acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ constituera sans nul doute le challenge des années à venir pour cette réaction. En ce qui concerne ma contribution, une thèse (**THE7**) vient de débiter sur le sujet. Le contrôle et l'optimisation de la préparation des supports sels alcalins seront encore améliorés car notre équipe vient de faire l'acquisition d'un réacteur de caractéristiques très proches de celles d'un réacteur parfaitement agité. Les concentrations locales et instantanées en réactifs étant mieux contrôlées les cinétiques de germination et de croissance des cristaux devraient à leur tour être mieux contrôlées, la distribution granulométrique des particules plus resserrée et les propriétés texturales mieux maîtrisées.

Oxydation sélective du propane en acide acrylique

Cette étude a donné l'occasion d'illustrer un aspect technologique du mécanisme redox en découplant les deux étapes de façon temporelle : ce mode **redox découplé** a nécessité la conception, la réalisation et la mise en œuvre d'un test catalytique avec un réacteur à alimentation pulsée. Sa particularité vis-à-vis des réacteurs existants réside dans la possibilité de suivre beaucoup plus finement l'évolution de l'ensemble des performances catalytiques en fonction de l'état de réduction/oxydation du catalyseur grâce à un système d'analyse en ligne. Les résultats confirment que le catalyseur MoVTenbO fourni par notre partenaire industriel peut être régénéré de façon répétable et qu'il possède une capacité de stockage suffisante des espèces oxygénées requises pour effectuer la synthèse d'acide acrylique en l'absence d'O₂ dans la phase gazeuse. Ces travaux ont permis en outre de proposer des conditions de mise en œuvre optimales du catalyseur afin de **maîtriser de façon permanente son état d'oxydation**, paramètre-clé vis-à-vis des performances catalytiques obtenues. Les conditions opératoires employées lors de la phase de réoxydation influent sur les vitesses d'oxydation de ces sites conditionnant alors la sélectivité observée en réaction. Un modèle cinétique rendant compte de ce comportement avec deux sites de nature différente a été proposé.

Les travaux sur cette réaction très intéressante et dont le procédé n'a été industrialisé que très récemment par BASF n'ont pas été poursuivis mais la méthodologie est acquise et est mise en œuvre dans d'autres cas. Il est notamment nécessaire de considérer les phénomènes de restructuration du solide lors de l'établissement de l'état stationnaire. L'outil « réacteur pulsé » est tout-à-fait adapté à cette tâche et les résultats qui en découlent peuvent bénéficier des méthodes d'analyse in situ développées actuellement au Laboratoire.

Oxydéshydrogénation oxydante du propane en propène

Cette réaction toujours en cours d'examen est abordée indépendamment en considérant un des couples du trio, réaction/catalyseur (collaboration UFRJ), ou le trio lui-même (ANR Millicat).

Des méthodes de synthèse de nouveaux catalyseurs massiques vanadiés et/ou niobiés de type Keggin puis de type Linqvist supportés sur alumine ont été mises au point et les composés caractérisés. Un ou trois atomes de tungstène de K₄SiW₁₂O₄₀ ont été substitués par V et/ou Nb, ce qui a permis de synthétiser de façon reproductible le sel K₃(H₂O)₄[H₂SiVW₁₁O₄₀](H₂O)_{8+x} dont un monocristal a pu être recueilli et sa structure résolue. **Des avancées ont donc été obtenues en terme de préparation** de ce type de solide. En raison de leurs piètres propriétés catalytiques ces solides ont été abandonnés au profit de catalyseurs à base d'isopolyanion de type Linqvist V₂W₄O₁₉⁴⁻ qui semblent plus prometteurs. L'étude structurale par EDX, XPS et spectroscopie Raman in situ a montré que l'isopolyanion Linqvist est un précurseur intéressant pour préparer des catalyseurs de type V(W)O_x supportés sur alumine. Nos résultats suggèrent que les V=O terminaux facilement caractérisés par Raman sont représentatifs des sites actifs sélectifs pour la transformation du propane en propène. La méthode de préparation des catalyseurs doit encore être améliorée afin de mieux disperser la phase active mais on sait d'ores et déjà que l'utilisation de sels avec cations tetraméthylammonium est favorable à la stabilisation de la phase active à plus basse température. La méthode de dispersion à la surface de l'alumine reste à optimiser pour mieux isoler les sites actifs ce qui semble indispensable à l'obtention de bonnes performances.

Pour cette même réaction d'ODH, les compétences développées lors de la mise au point d'un dépôt catalytique Co/SiO₂ sur une surface métallique pour la réaction Fischer-Tropsch ont permis d'adapter la technique de PACVD au dépôt de silice sur mousse métallique. Les dépôts sont homogènes et ont une bonne tenue en température, y compris après dépôt de TiO₂. Le recouvrement de TiO₂/SiO₂/inox par des espèces vanadiées est en cours. Il reste à développer un réacteur adapté à l'utilisation des mousses et à comparer les performances d'un catalyseur VO_x/TiO₂ pulvérulent avec VO_x/TiO₂/SiO₂/inox (sur mousse ou paroi) afin de démontrer les avantages des réacteurs structurés.

La conception et la mise en œuvre de réacteurs structurés à parois catalytiques adaptés aux études cinétiques et mécanistiques des réactions d'oxydation ou autres seront au cœur de mes

préoccupations. L'étude des diverses méthodes de traitement des surfaces métalliques constituant les réacteurs sera poursuivie. Les mousses métalliques comme substrat de catalyseurs d'oxydation seront développées en raison de leurs avantages. Elles permettent en effet (i) d'améliorer les transferts de matière et d'énergie grâce au chemin tortueux suivi en leur sein par le flux gazeux, (ii) de diminuer la perte de charge dans les réacteurs en comparaison au lit fixe, (iii) de simplifier les opérations de chargement-déchargement des réacteurs, (iv) d'obtenir des rapports surface sur volume importants propice à l'obtention d'une activité importante par unité de volume de réacteur.

La principale difficulté rencontrée concerne le dépôt de la phase catalytique à leur surface de manière homogène, tout en conservant stabilité et propriétés catalytiques. Il s'agit là d'un véritable challenge combinant chimie du solide (dépôts et tenue des dépôts), catalyse et technologie de réacteurs, qui paraît sous-estimé.

Oxydation du propène en acroléine

Le travail de recherche contractuelle sur cette réaction qui est toujours en cours a permis notamment de développer des outils analytiques à même de déterminer la présence et les concentrations (même très faibles) de nombreux sous-produits de la réaction. Un schéma réactionnel a été proposé mais il devra être amélioré pour mieux comprendre la formation des sous-produits. Les divers prototypes comparés avec le catalyseur industriel de référence ont mis en évidence les progrès qui peuvent être réalisés en termes d'activité. Le prototype D1 initialement identifié comme un excellent successeur au catalyseur industriel actuel n'a pas donné les résultats escomptés dans le pilote. En fait cet exemple souligne combien les conditions opératoires qui, dans la réalité d'un réacteur pilote (ou industriel), ne sont pas identiques dans toutes les parties du lit catalytique, façonnent le solide même s'il a été activé au préalable. Notre étude a montré que D1 qui est très performant dans les conditions prévalant à l'entrée du lit catalytique est bien trop fragile dans le cœur du monotube en raison de la température élevée et de la pression partielle en oxygène faible. La conception d'un catalyseur doit tenir compte de l'hétérogénéité des conditions réactionnelles dans le réacteur considéré et même si nous ne pouvions pas accéder à l'un des partenaires du trio (le catalyseur), nous avons mis en évidence les interactions qui s'exercent entre les trois.

Glycérol-acroléine

Une voie de valorisation du glycérol ex-biomasse qui est un enjeu capital pour la pérennisation de la filière biodiesel est la formation d'acroléine. Nos travaux sur cette réaction de déshydratation ont permis de mettre au point un catalyseur de type $H_4SiW_{12}O_{40}$ déposé sur silice CARIACT dont les performances initiales sont excellentes. Cependant, la durée de vie de ce catalyseur doit être fortement améliorée. Le succès de ce procédé semble intimement lié à la maîtrise du taux de cokage du catalyseur ou, du moins, à la mise au point d'un procédé de régénération efficace du catalyseur. Nos essais préliminaires montrent la faisabilité d'une telle régénération mais les conditions restent encore à optimiser. Des modifications des formulations catalytiques sont en cours pour y parvenir et un brevet est en cours de dépôt.

Les travaux seront poursuivis dans cette voie qui ne peut être détaillée ici pour des raisons évidentes de confidentialité. Il est à noter que les travaux effectués, tant en oxydation de l'isobutane qu'en ODH du propane, ont constitué une base solide, et pas seulement du point de vue mise au point de catalyseurs hétéropolycomposés supportés. En effet le problème de désactivation rapide des catalyseurs pourra être étudié sous l'angle du découplage, cette fois, entre la réaction et la régénération.

La déshydratation du glycérol en acroléine est une première incursion de ma part dans le domaine de la valorisation des composés issus de la biomasse. Elle devrait être suivie par d'autres tant le sujet est vaste et promis à un bel avenir. On peut penser à la valorisation de l'acide lactique pour produire de l'acide acrylique ou encore à des voies de valorisation différentes du glycérol.

ANNEXES

ANNEXE I - Données complémentaires concernant l'étude de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique

A1.1 Rôle des divers constituants des catalyseurs hétéropolycomposés

A1.1.1 Préparation des catalyseurs

Les hétéropolyacides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ont été préparés selon des modes opératoires bien établis. Une extraction à l'éther permet d'obtenir des hétéropolyacides d'une pureté satisfaisante.

Les hétéropolysels sont obtenus en solution par simple échange des protons avec les cations désirés (Cs^+ , NH_4^+). Les sels insolubles d'hétéropolyacide précipitent alors lors de l'ajout des précurseurs. Un catalyseur coprécipité (noté CP1) a été préparé en ajoutant simultanément les précurseurs contenant les ions ammonium et césium à une solution aqueuse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$.

Les sels mixtes césium - ammonium (notés M_i) sont préparés en mettant en suspension dans l'eau les quantités souhaitées des sels insolubles de césium et d'ammonium avant évaporation du solvant.

Enfin, un catalyseur supporté (noté H_4/Cs_3H) a été préparé en versant une solution aqueuse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sur du $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ solide mis en suspension dans de l'eau. Le support ainsi imprégné a ensuite été totalement séché dans un évaporateur rotatif.

Les catalyseurs sont séchés une nuit à $120^\circ C$ puis traités thermiquement à $350^\circ C$ sous azote avant test catalytique.

A1.1.2 Tests catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés sur un banc de test.⁶¹ Il est principalement constitué d'un réacteur à lit fixe différentiel (travail à faible conversion), d'un système de contrôle des débits de réactifs et de diluant et d'un système d'analyse totalement en ligne (chromatographes équipés de détecteurs FID et TCD) permettant de déterminer les performances catalytiques chaque heure environ. Les résultats catalytiques relevés après une période de stabilisation de 12h sous flux ne sont retenus que lorsque le bilan carbone est correct.

Afin d'obtenir des constantes cinétiques statistiquement fiables, il faut effectuer un nombre suffisant d'expériences dans différentes conditions opératoires (cf. Tableau A1.1). Dans cette étude 9 tests ont été réalisés dans des conditions de température et de pression constantes en faisant varier les pressions partielles en isobutane et en oxygène.

Les catalyseurs ont été mis sous flux dans un premier temps dans des conditions opératoires dites « standard » inspirées de la littérature (rapports molaires $iBan/O_2/N_2/H_2O = 26/13/49/12$) et ce pendant une durée suffisante à l'obtention de performances stables. Afin de vérifier la stabilité des catalyseurs au cours de la série de neuf mesures effectuées, ce point a été répété au moins deux fois par des manipulations dites « en retour ». Cette méthode permet de vérifier la bonne tenue des catalyseurs employés et ainsi de déterminer des paramètres cinétiques fiables.

⁶¹ S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (8), 1997, 3391-3399.

Tableau A1.1: Conditions opératoires des tests de l'étude cinétique

Volume du catalyseur (mL)	3
Prétraitement (°C)	360 pendant 5h sous N ₂
Température de réaction (°C)	340
Pression (kPa)	101
Débit total (NL/h)	3
Temps de contact (s)	3,6
% mol. d'isobutane	9, 17 et 26
% mol. d'oxygène	6,5 ; 13 et 20
% mol. d'eau	12
Diluant	N ₂

Les constantes cinétiques $k_i.N_s$ ont été déterminés avec une bonne précision grâce à l'utilisation d'une méthode de régression non-linéaire de type Marquardt. Les catalyseurs peuvent alors être comparés selon les constantes $k_o.N_s$ (réoxydation du catalyseur réduit) et $k_r.N_s$ (réduction du catalyseur qui oxyde l'hydrocarbure) ainsi que par le rapport k_r/k_o qui est caractéristique du fonctionnement redox du site actif.

A1.2 Synthèse contrôlée des supports de type Cs₃PMo₁₂O₄₀

A1.2.1 Protocole expérimental

Un dispositif expérimental particulier a été spécialement développé pour ces synthèses. Il est principalement constitué d'un réacteur fermé à double enveloppe d'une capacité de 200 ml équipé de contre pales évitant la création de vortex dans le volume réactionnel, d'un agitateur à pales, d'une pompe péristaltique permettant le contrôle du débit d'ajout du réactif, d'un bain thermostaté permettant, d'une part, de faire circuler le fluide caloporteur et, d'autre part, de maintenir le réservoir de réactif à la température de réaction. Les températures sont mesurées en divers points et le pH peut être suivi en temps réel dans le volume réactionnel. A noter qu'une canne d'ajout a été mise en place de manière à injecter le réactif dans la zone d'aspiration des pales de l'agitateur.

Pendant la période de maturation qui suit la fin de l'addition des réactifs, le réacteur est maintenu sous la même agitation et à la même température que lors de la réaction. L'excès de solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide à 50°C et le support solide alors obtenu broyé à la main dans un mortier. Les supports ainsi obtenus sont enfin traités thermiquement jusqu'à 350°C, température choisie pour obtenir un solide stable.

Un test de reproductibilité préliminaire a permis de valider la procédure employée (Tableau A1.2 et Figure A1.1).

Tableau A1.2 : Test de reproductibilité de la méthode développée

Synthèse	S _{BET} totale (m ² /g)	Volume poreux (mL/g)	Ø moyen des pores BJH (nm)	Volume poreux en mL/g et distribution ^a			
				Rp >5 nm	%	Rp >10 nm	%
1	40	0,160	17	0,136	85	0,110	69
2	38	0,148	16	0,125	84	0,099	68

^aRp = rayon des pores

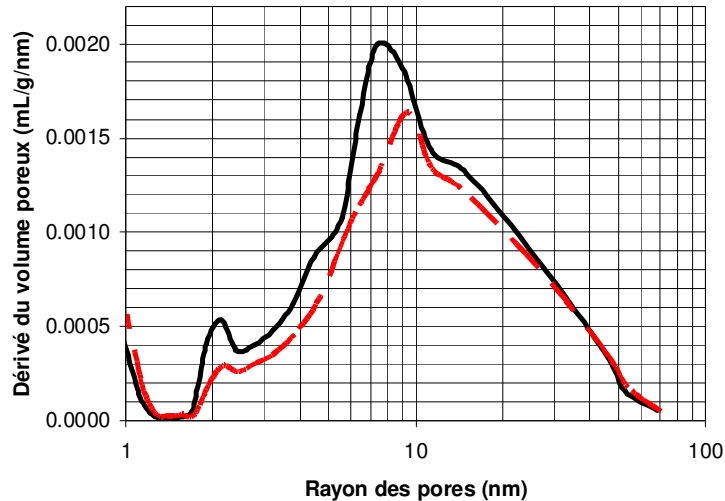


Figure A1.1 : Test de reproductibilité de la distribution de la taille des pores

Sept conditions opératoires indépendantes et potentiellement influentes sur les propriétés texturales ont été retenues pour l'étude : stœchiométrie, concentrations des réactifs, température de réaction, vitesse d'ajout du réactif, ordre d'ajout, durée de la phase de maturation et procédure du traitement thermique final. Le plan d'expérience du Tableau A1.3 construit sur la base d'une matrice d'Hadamard a été suivi afin d'estimer l'influence de chaque paramètre opératoire sur chaque propriété texturale étudiée (surface spécifique, volume poreux, diamètre moyen des pores et distribution de la taille des pores).

Tableau A1.3: Conditions de préparation des supports dérivés de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

Réf.	Conc. en réactif (mol/l)	Excès Cs (% mol.)	Réactif injecté	T réaction et maturation (°C)	Traitement thermique initial (°C)	Vitesse d'addition (mL/min)	Durée de la maturation (h)
1	0,05	0	Cs_2CO_3	45	100	2	2
2	0,1	0	Cs_2CO_3	65	200	10	2
3	0,1	0	H_3	45	100	10	17
4	0,1	20	Cs_2CO_3	65	100	2	17
5	0,05	20	Cs_2CO_3	45	200	10	17
6	0,1	20	H_3	45	200	2	2
7	0,05	0	H_3	65	200	2	17
8	0,05	20	H_3	65	100	10	2

A1.2.2 Résultats détaillés

Les résultats (Tableau A1.4) montrent, comme il était attendu, que l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés texturales (quelles qu'elles soient) est très forte. L'utilisation d'un excès de $CsCO_3$ conduit systématiquement à la diminution de l'aire spécifique avec une augmentation du diamètre moyen des pores (synthèses 4, 5, 6 et 8). Ceci n'est pas étonnant car n'étant pas éliminé lors de la synthèse il vient probablement colmater une partie des pores de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$. Les concentrations en réactif, la vitesse d'addition et la durée de maturation influent aussi sur l'aire spécifique dans une moindre mesure. En résumé pour obtenir un support de grande surface il faudra travailler dans les conditions stœchiométriques, avec des concentrations en réactifs de 0,1M, une vitesse d'addition de 10 ml/min et une durée de maturation courte.

Tableau A1.4: Propriétés texturales des supports dérivés de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

Synthèse	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (μL/g)	∅ moyen des pores BJH (nm)	Distribution du volume poreux (en % du volume poreux total) ^a	
				Rp>5 nm	Rp>10 nm
1	61	76	7	58	10
2	82	101	8	58	28
3	67	90	5	37	17
4	15	80	22	94	71
5	16	76	18	85	64
6	28	92	10	57	38
7	45	67	7	53	46
8	23	71	10	62	33

^aRp = rayon des pores

Mais une analyse plus fine des résultats peut être faite en calculant les effets des sept conditions opératoires étudiées sur les différentes propriétés texturales (Tableau A1.5). Les valeurs qui y sont reportées représentent la moitié de la variation moyenne observée lorsque le niveau d'une condition opératoire passe d'un niveau à un autre. Par exemple lorsqu'on utilise des conditions stœchiométriques plutôt qu'un excès de 20% molaire de carbonate de césium la surface spécifique augmente en moyenne de 43,2 m²/g, le volume poreux de 4 μl/g, etc...

Tableau A1.5: Effets des modifications des conditions opératoires sur les propriétés texturales

Paramètres ^a	Conc. réactifs	Excès Cs	Réactif ajouté	T réaction et de maturation	Traitement thermique initial	Vitesse d'addition	Durée de la maturation
Variation	de 0,1 à 0,05 mol/L	de 20% à 0% mol.	de H ₃ à Cs ₂ CO ₃	de 45 à 65°C	de 200 à 100°C	de 2 à 10 mL/min	de 2 à 17 h
S_{BET} (m ² /g)	-6,0	+21,6	+1,4	-0,9	-0,6	+5,0	-6,3
Vp (μL/g)	-9	+2	+2	-2	-2	+3	-3
% Vp (Rp<5nm)	-2	+12	-11	-4	0	+2	-4
% Vp (Rp=5-10nm)	+2	+2	+6	-2	+6	0	-7
% Vp (Rp>10nm)	0	-13	+5	+6	-6	-3	+11

^aRp = rayon des pores

A1.3 Influence des propriétés texturales des catalyseurs HPA supportés sur leurs performances catalytiques

A1.3.1 Conditions de synthèse des supports alcalins de type Keggin

De nouveaux supports ont été préparés en jouant comme précédemment sur les conditions opératoires. Le Tableau A1.6 rassemble les conditions de préparation de ce nouveau jeu de supports. Comme on le voit chaque préparation a été doublée afin de confirmer la reproductibilité dans toute la gamme de conditions opératoires couverte.

Tableau A1.6: Conditions de préparation des supports dérivés de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

Référence	Concentration en réactif (mol/l)	Vitesse d'addition (ml/min)	Température de réaction et de maturation (°C)	Durée de maturation (h)	Traitement thermique initial (°C)	Réactif ajouté	Excès vs. stœchiométrie Cs
Cs ₃ -1	0,1	10	45	17	100	H ₃	Non
Cs ₃ -2	0,1	10	45	17	100	H ₃	Non
Cs ₃ -3	0,05	2	65	17	200	H ₃	Non
Cs ₃ -4	0,05	2	65	17	200	H ₃	Non
Cs ₃ -5	0,1	1	65	48	200	Cs ₂ CO ₃	Oui
Cs ₃ -6	0,1	1	65	48	200	Cs ₂ CO ₃	Oui
Cs ₃ -7	0,1	36	25	48	200	Cs ₂ CO ₃	Non
Cs ₃ -8	0,1	36	25	48	200	Cs ₂ CO ₃	Non

Un support dérivé de $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ (noté Cs₃H) a été préparé séparément par addition rapide d'une solution aqueuse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (0,25M) à une solution aqueuse contenant une quantité de CsCl dix fois supérieure à la stœchiométrie. Le précipité est lavé par de l'eau déionisée afin d'éliminer les ions chlorures en excès (test au nitrate d'argent). Après filtration et séchage à température ambiante, le solide a été calciné dans un four à 120°C pendant une nuit.

A1.3.2 Propriétés texturales des supports

Le Tableau A1.7 rassemble les propriétés texturales de tous les supports préparés. Les mesures montrent qu'une bonne reproductibilité n'est obtenue que lorsque de faibles débits d'addition de réactif sont employés (1 à 2 mL/min), c'est-à-dire pour les supports Cs₃-3 à Cs₃-6. Au contraire, les propriétés texturales ne sont pas retrouvées lorsque la vitesse d'addition est de 10 ou de 36 mL/min. La dispersion des résultats observés pour les plus forts débits montre les limitations du système d'agitation utilisé. Il ne semble pas assez puissant pour maintenir une bonne homogénéité du milieu réactionnel dans ces conditions. Nous avons récemment fait l'acquisition d'un nouveau réacteur agité pour palier ce problème.

Comme observé précédemment, un excès de Cs₂CO₃ conduit systématiquement à une faible aire spécifique (Cs₃-5 et Cs₃-6). Dans le cas de Cs₃H, l'excès de CsCl aurait dû être éliminé par les nombreux lavages mais les résultats montrent ici que tel n'est pas le cas. L'occlusion des pores par l'excès de Cs₂CO₃ (ou du CsCl résiduel dans le cas de Cs₃H) explique ce résultat. Le fait que l'imprégnation de ces supports par l'acide H₄ de faible aire spécifique conduise à une surprenante augmentation de l'aire spécifique (Tableau A1.8) supporte cette hypothèse. En effet, l'eau utilisée pour disperser les supports lors de la phase d'imprégnation conduit à la solubilisation de l'excès de Cs₂CO₃ (ou de CsCl) bloquant les pores. Il faut noter que H₄ en solution pourrait réagir avec le précurseur de Cs dissous pour donner une phase de type Cs₃H et que par conséquent moins de H₄ que prévu (< 40%) serait dispersé sur le support.

Tableau A1.7: Propriétés texturales des supports

Référence	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux total (μl/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Distribution du volume poreux (en % du volume poreux total) ^a			
				Dp<5 nm	Dp=5-10 nm	Dp=10-20 nm	Dp>20nm
Cs ₃ -1	68	94	5	52	13	19	16
Cs ₃ -2	28	102	14	4	19	32	45
Cs ₃ -3	45	65	7	39	8	8	46
Cs ₃ -4	31	67	7	36	9	7	47
Cs ₃ -5	13	72	23	2	4	19	76
Cs ₃ -6	14	78	25	1	3	14	82
Cs ₃ -7	77	88	5	42	46	4	7
Cs ₃ -8	5	25	10	5	32	47	15
Cs ₃ H	6	12	6	44	31	10	15

^a Dp=diamètre des pores

Au contraire, dans les conditions stœchiométriques, les surfaces spécifiques des supports sont plus grandes. Sans surprise, la part des micropores est également plus importante qu'en présence d'un excès de Cs. Ce résultat est en effet en parfait accord avec le fait connu qu'un sel alcalin d'hétéropolyacide est microporeux en raison de la formation de canaux internes au réseau cristallin dus à la séparation anion-anion et à la réorientation des anions à cause de la taille des cations alcalins.⁶²

A1.3.3 Propriétés texturales des catalyseurs

L'aire spécifique des catalyseurs dont les supports sont issus d'une synthèse effectuée dans des conditions stœchiométriques est systématiquement plus faible que celle du support initial, en raison de la très faible aire spécifique de H₄ (Tableau A1.8). Le blocage des pores du support par l'hétéropolyacide explique en effet très bien cette observation. La reproductibilité de la procédure d'imprégnation a été vérifiée dans le cas de H₄/Cs₃-1 et H₄/Cs₃-1'. Comme on peut le voir dans le Tableau A1.8 la procédure est totalement validée.

A1.3.4 Mesure des propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique (AMA) et méthacroléine (MACO) ont été mesurées sur un dispositif constitué d'un réacteur à lit fixe chargé dans sa section isotherme par 3 ml de catalyseur dilué volume à volume par du SiC de granulométrie 250 μm. Les catalyseurs ont systématiquement été calcinés in situ à 360°C sous N₂ pendant 5h afin de stabiliser l'état des solides avant les tests de réactivité.

L'analyse des effluents a été effectuée par chromatographie en phase gaz en ligne. D'une part un appareil équipé d'un détecteur TCD et de deux colonnes remplies en série (Porapak Q à 135°C pour la séparation de CO₂ et de l'isobutane et un Tamis Moléculaire 13X à température ambiante pour la séparation de O₂, N₂ et CO) a été utilisé. En amont de cet appareil l'eau et les composés organiques lourds sont piégés par des cartouches de MgSO₄ et de SiO₂. D'autre part, un chromatographe FID à programmation de température a été employé pour l'analyse des aldéhydes, acides et autres oxygénés condensables (colonne remplie LAC 2R446).

⁶² J. B. Mc Monagle, J. B. Moffat, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 101(2), 1984, 479.

Tableau A1.8: Propriétés texturales des catalyseurs

Référence	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux total (μl/g)	Volume poreux pour Dp>10 nm ^a (μl/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Distribution du volume poreux (en % du volume poreux total) ^a			
					Dp<5 nm	Dp=5-10 nm	Dp=10-20 nm	Dp>20nm
H ₄ /Cs ₃ -1	20	22	12	9	24	23	8	45
H ₄ /Cs ₃ -1'	18	23	10	8	28	29	7	37
H ₄ /Cs ₃ -2	7	22	12	1	34	14	7	46
H ₄ /Cs ₃ -3	16	19	11	5	17	25	25	33
H ₄ /Cs ₃ -4	3	11	8	16	2	24	21	53
H ₄ /Cs ₃ -5	23	29	22	12	14	12	11	63
H ₄ /Cs ₃ -6	16	37	26	8	21	9	7	64
H ₄ /Cs ₃ -7	20	26	17	9	28	6	13	53
H ₄ /Cs ₃ -8	3	23	22	32	2	1	3	94
H ₄ /Cs ₃ H	60	99	61	7	36	4	8	53
H ₄	3	11	9	16	10	4	14	72

^a Dp=diamètre des pores

L'alimentation du réacteur (3 NL/h au total) est constituée d'isobutane (26 kPa), d'oxygène (13 kPa), de vapeur d'eau (12 kPa) et d'azote. La pression totale de travail est de 100 kPa et la température des tests fixée à 340°C.

Généralement les HPA subissent une légère désactivation au cours des premières heures sous flux. Les analyses ont donc été faites après 24h de réaction et pendant une durée de 12h en régime permanent. Les bilans carbone et oxygène sont dans la gamme 96-100%.

ANNEXE II - Données complémentaire concernant l'étude de l'oxydation sélective du propane en acide acrylique

A2.1 Catalyseur employé

Le catalyseur utilisé dans cette étude a été fourni par le partenaire industriel. Il s'agit d'un oxyde mixte de type MoVTaNbO synthétisé selon la méthode décrite dans un brevet déposé par la société Atofina.⁶³ Tous les essais ont été réalisés sur le même lot de catalyseur, synthétisé et calciné en une seule fois. Aucune modification physique de type broyage par exemple n'a été apportée au catalyseur livré.

A2.2 Test catalytique pulsé

Le bâti de test développé comporte un réacteur en verre de diamètre intérieur 10 mm maintenu entre 300 et 420°C. Les tests ont été réalisés sur 1 g de catalyseur dilué par 1 g de carborundum de granulométrie 100µm. L'effluent du réacteur est analysé en ligne par analyse chromatographique. Le schéma général du test catalytique qui a été conçu et réalisé est présenté en Figure A2.2. Il comporte trois zones : l'alimentation, la zone de réaction et la zone d'analyse.

La première zone est constituée d'un ensemble de trois régulateurs de débit massique (RDM) permettant le contrôle de l'injection des gaz (propane, oxygène ou air et diluant (ici l'hélium)) dans le test. A noter qu'une vanne 3 voies a été prévue en amont du RDM hélium afin de pouvoir injecter un mélange étalon gazeux pour la calibration du TCD. Cette zone est complétée par une pompe HPLC permettant l'injection d'eau liquide à très faible débit. Le système de vaporisation de l'eau et l'ajout d'azote dans les mélanges réducteurs (étalon interne) ne sont pas représentés sur la Figure A2.2.

La seconde zone constitue le cœur du dispositif et ne compte pas moins de 5 vannes Valco apportant toute sa flexibilité au système. En effet la vanne 1 permet de prélever un échantillon du flux gazeux alimentant la zone afin de l'injecter sur le réacteur ou dans le système d'analyse. La vanne 2 permet de choisir entre le mode d'alimentation du réacteur : continu ou pulsé. La vanne 3 permet de by-passer le réacteur lors des opérations de changement de catalyseur par exemple ou lorsqu'on souhaite analyser un pulse d'alimentation. La vanne 4 permet de choisir l'orientation du pulse injecté : vers l'analyse ou à l'évent. Elle rend indépendantes les fréquences d'analyse et d'injection des pulses. La vanne 5 permet de prélever un échantillon du flux sortant du réacteur en mode continu afin de l'injecter dans le système d'analyse.

La dernière zone constitue la partie analytique du dispositif. Elle comprend deux chromatographes en phase gaz, l'un équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et le second d'un catharomètre. Le pulse provenant de la zone réactionnelle passe sur la pré-colonne EC1000® (Altech) afin de séparer les gaz permanents et autres composés légers des oxygénés plus lourds formés dans le réacteur. Les premiers sont dirigés vers le TCD où ils sont analysés tandis que les seconds sont quantifiés sur le FID. Les méthodes analytiques mises au point ont permis l'analyse en 30 minutes environ d'O₂, N₂, CO, CO₂, du propane et du propène sur le TCD et de 23 composés parmi lesquels l'acide acrylique, l'acroléine et l'acide acétique bien sûr mais aussi l'acétone, l'isopropanol, l'acide propionique, etc..., sur le FID.

L'ensemble du dispositif est piloté par un automate déclenchant les commutations des vannes, le démarrage des chromatographes ainsi que l'acquisition des signaux issus des détecteurs. Ceci permet d'assurer une meilleure répétabilité des essais. Les essais retenus présentent tous des bilans carbone vérifiés à 5% près et une somme des sélectivités comprises entre 80 et 120%. Les résultats présentés sont des moyennes obtenues à l'issue de séries de 5 cycles de mesures (un cycle= x pulses

⁶³ S. Serreau, J.-L. Dubois, J. Jacquelin, **WO 03045886, 05/06/2003.**

réducteurs + γ pulses oxydants) effectuées sur un catalyseur stabilisé c'est-à-dire après l'activation (oxydation) initiale (cf. Figure A2.1).

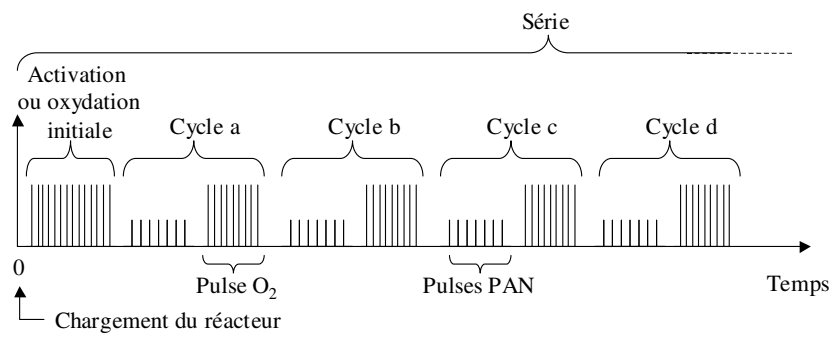


Figure A2.1: Séquençage des essais

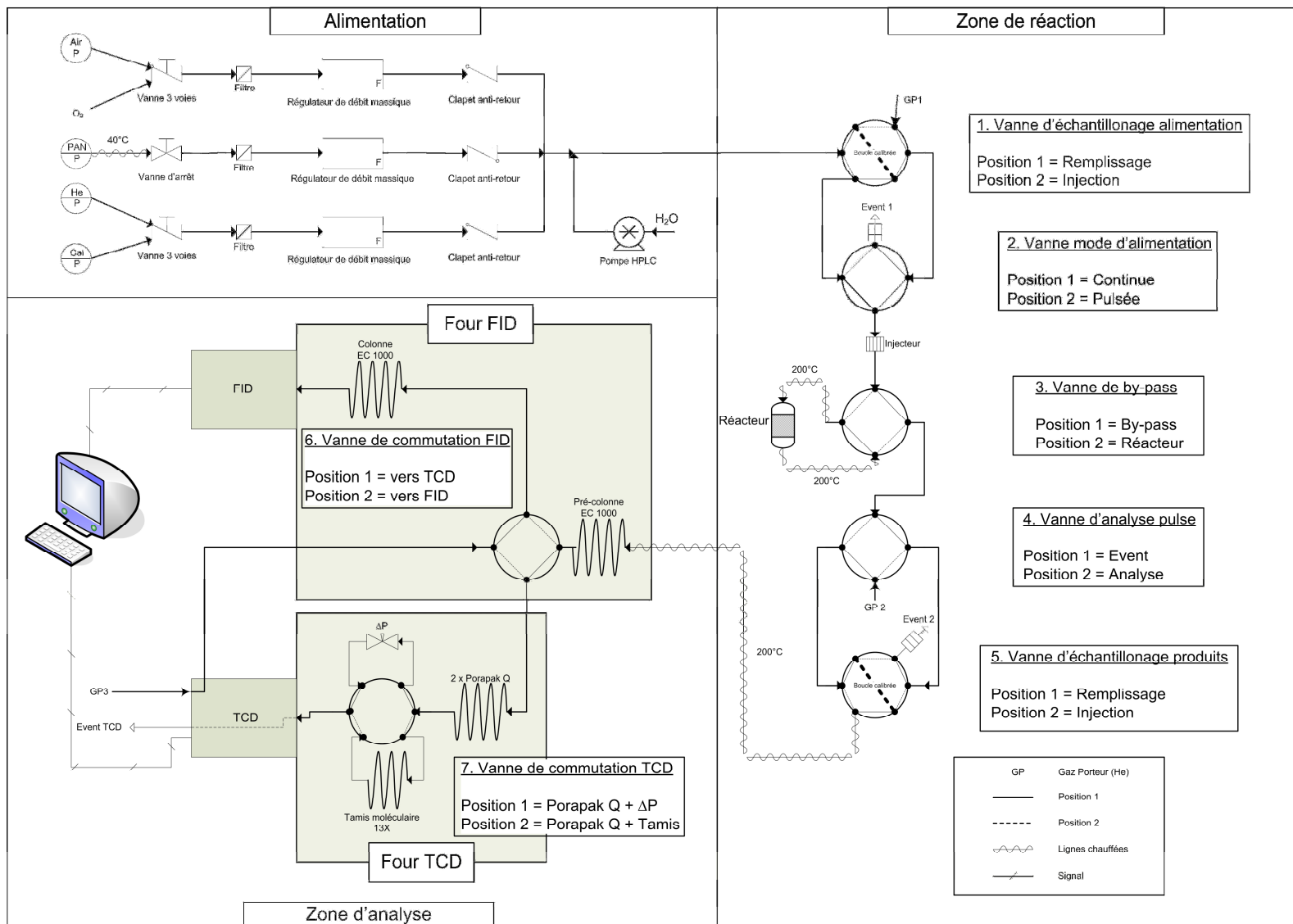


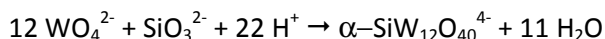
Figure A2.2: Schéma général du test catalytique pulsé

ANNEXE III - Données complémentaires concernant l'étude de l'oxydation déshydrogénante du propane en propène

A3.1 Catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin

A3.1.1 Composé de référence $K_4SiW_{12}O_{40}, 17 H_2O$

Cette méthode de synthèse est bien décrite dans la littérature.⁶⁴ La réaction mise en jeu est la suivante :



Deux solutions A et B sont préparées à partir de Na_2SiO_3 , Na_2WO_4 et HCl.

Solution A : 0,71 g (2,5 mmol) de métasilicate de sodium sont dissous sous agitation à température ambiante dans 5 mL d'eau distillée.

Solution B : Dans un ballon de 250 mL, 9,1 g (27,6 mmol) de tungstate de sodium sont dissous dans 15 mL d'eau distillée portée à ébullition (reflux) et sous agitation. Sous agitation vigoureuse sont ajoutés goutte à goutte 8,25 mL d'HCl 4M (33 mmol). Un précipité jaunâtre d'acide tungstique se forme lors de l'ajout de chaque goutte mais se redissout rapidement.

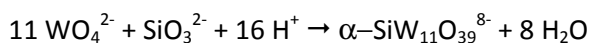
La Solution A est ajoutée à la solution B précédente, et 2,5 mL (10 mmol) d'HCl 4M sont ajoutés rapidement. Le pH est alors d'environ 5. Le mélange est laissé à reflux pendant 1h. Ensuite 2,5 mL (2,5 mmol) d'une solution de tungstate de sodium 1M immédiatement suivis par 4mL (16 mmol) d'HCl 4M sont ajoutés à la solution qui est alors refroidie à la température ambiante puis filtrée. Son pH est alors proche de 0.

Afin d'obtenir le sel de potassium, le pH est ajusté à 2 par ajout de 5 mL d'une solution molaire de KOH. La précipitation est obtenue par ajout de 2,5 g (33,5 mmol) de KCl solide. Le solide obtenu est filtré sur Büchner, séché à l'air une nuit, puis recristallisé par un minimum d'eau à 50°C dont le pH a été ajusté à 2 après solubilisation complète du solide. Des cristaux blancs jaunâtres (2,4 g) sont récupérés après 24 h. Rendement : 29%.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infrarouge des cristaux (en cm^{-1}) : 1020, 981, 924, 893 (sh), 878, 777, 551, 538, 478, 419, 335, 282, 246, 205, 189.

A3.1.2 Monolacunaire $K_8SiW_{11}O_{39}, 13 H_2O$

La réaction mise en jeu est la suivante⁶⁴ :



Les deux solutions A et B sont reproduites mais avec des quantités différentes.

Solution A : 1,42 g (5 mmol) Na_2SiO_3 dans 10 mL H_2O ; Solution B : 18,2 g (55 mmol) de Na_2WO_4 dans 30 mL H_2O d'où pH =10, puis 16,5 mL d'HCl 4M (66 mmol), donnant finalement pH = 7.

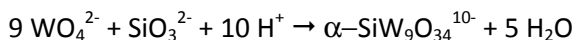
La Solution A est ajoutée à B, rapidement suivie par l'ajout de 5 mL (20 mmol) d'HCl 4M (pH \approx 5-6). Le mélange est laissé à reflux pendant 1 h puis refroidi à la température ambiante. La précipitation du sel de potassium est obtenue par ajout de 15 g (201 mmol) de KCl solide. La solution est laissée une nuit sous agitation à température ambiante. Le solide obtenu est filtré sur Büchner, lavé par deux fractions de 10 mL de KCl (1M) et une fraction de 10 mL d'eau froide puis séché à l'air. Les cristaux blancs obtenus (15g) sont récupérés après 24h et utilisés sans recristallisation pour les synthèses suivantes. Rendement : 93%.

⁶⁴ A. P. Ginsberg, *Inorg. Synth.*, Vol. 27, 1990, Wiley Interscience.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infrarouge du solide recueilli (en cm^{-1}) : 998, 963, 900, 798, 728, 538, 514, 474, 368, 334, 280, 266, 206, 195. Les valeurs concordent avec celles de la littérature.

A3.1.3 Trilacunaire $\text{Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34}, 18 \text{ H}_2\text{O}$

La réaction mise en jeu est la suivante⁶⁴ :



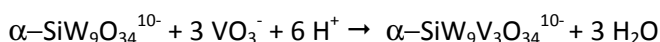
1,42 g (5 mmol) de Na_2SiO_3 et 18,2 g (55 mmol) de Na_2WO_4 sont dissous dans 20 mL d' H_2O suivi d'un reflux sous agitation. 13 mL d' HCl 6M (78 mmol) ont ajoutés goutte à goutte sous agitation vigoureuse. Le volume de la solution est alors réduit à environ 30 mL par évaporation. La solution est filtrée (Solution A).

La Solution B (5 g de Na_2CO_3 dissous dans 15 mL H_2O) est ajoutée lentement à la solution A sous agitation modérée. Une précipitation lente s'opère. Au bout de 4 h le solide obtenu est filtrée sur Büchner, lavé par dispersion dans 100 mL d'une solution de NaCl 4M puis à nouveau filtré sur Büchner et lavé par deux fractions de 10 mL d'éthanol et une fraction de 10 mL de diéthyléther. Le solide est séché sous vide. Les cristaux blancs obtenus (11,6 g) sont utilisés sans recristallisation pour les synthèses suivantes. Rendement : 84%.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infrarouge (en cm^{-1}) : 984, 940, 862, 806, 702, 681, 556, 527, 500, 486, 437, 373, 332, 292, 255, 218, 169. Les valeurs concordent avec celles de la littérature.

A3.1.4 Insertion de V : préparation de $\text{K}_7\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}, 10 \text{ H}_2\text{O}$

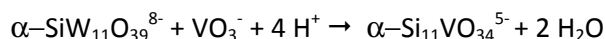
La synthèse de ce composé a été réalisée suivant un mode opératoire décrit par Cadot *et al.*⁶⁵



Dans un bécher, 0,16 g (1,33 mmoles) de NaVO_3 (métavanadate de sodium) sont dissous dans 5 mL d'eau bouillante sous agitation. 1,21 g de $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, 18 H_2O (0,43 mmoles) sont ajoutés sous forme solide à la solution précédente pour former une solution orange. Après refroidissement 1,55 mL d'une solution d' H_2SO_4 6M sont ajoutés à température ambiante et la solution de couleur rouge est laissée sous agitation pendant 45 minutes. Le pH est ajusté à 6-7 par ajout de K_2CO_3 . Un précipité orange, formé par l'addition de 0,67g de KCl , est filtré sur Büchner et séché à l'air. Masse obtenue : 0,6 g soit un rendement de 47%.

A3.1.1.4 Insertion de V : préparation de $\text{K}_3\text{H}_2\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}, x \text{ H}_2\text{O}$

La synthèse de ce composé est **nouvelle**. Elle a été réalisée en modifiant les conditions stœchiométriques et en apportant quelques modifications au mode opératoire précédent. La réaction est la suivante :



3,8654 g (1,2 mmol) de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, 13 H_2O sont dissous dans 45 mL d'eau bouillante sous agitation. Après refroidissement à température ambiante le pH de la solution est ajusté à 5,8 par une solution d' HCl à 0,5M. 45mL d'une solution aqueuse contenant 0,147 mg (1,2 mmol) de métavanadate de sodium est ajoutée sous agitation tandis que le pH est maintenu à 5,8 par ajout de solution d' HCl à 0,5M. La solution est laissée sous agitation pendant 5 minutes puis le pH est amené à 2.0 par addition d'une solution d' HCl 1M. La solution orange est laissée sous agitation à ce même pH pendant 45 minutes. Un début de cristallisation s'opère, il est complété par l'addition de 3g de KCl .

⁶⁵ E. Cadot, R. Thouvenot, A. Tézé, G. Hervé, *Inorg. Chem.*, 31(20), **1992**, 4128

Le volume de la solution est alors réduit de moitié par évaporation. Un solide orange clair est obtenu après 24 h. Il est alors filtré sur Büchner et séché à l'air puis recristallisé dans l'eau chaude.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infrarouge (en cm^{-1}) : 998(ép.), 981, 924, 894(ép.), 878, 781, 377(ép.).

La caractérisation poussée d'un monocristal issu de cette préparation a permis d'établir que le composé préparé a une structure de Keggin non lacunaire et que le vanadium est bien inséré dans la lacune du composé de départ. Il a été également possible de décrire la structure exacte de ce composé $\text{K}_3(\text{H}_2\text{O})_4[\text{H}_2\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}](\text{H}_2\text{O})_{8+x}$.

A3.1.5 Insertion de Nb : préparation de $\text{K}_5\text{SiW}_{11}\text{NbO}_{40,x} \text{H}_2\text{O}$

L'insertion d'atome de niobium dans les HPA n'est pas inédite. En effet, on trouve dans la littérature les descriptions de modes de synthèse de nombreux dérivés de l'anion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ contenant du niobium.^{66,67} Cependant, les méthodes décrites sont souvent complexes et comportent de nombreuses étapes.

Récemment Labinger et al.⁶⁸ ont proposé d'utiliser une « voie oxalate » pour introduire plus directement le niobium dans une structure lacunaire de type PMo_{11} . Nous inspirant de ces travaux nous proposons ici une voie de synthèse **inédite**, passant par un oxalate de niobium et insérant un ou plusieurs atomes de niobium dans les structures lacunaires de type SiW_{11} ou SiW_9 .

Dans un bécher, 0,25 g d'acide oxalique sont dissous dans 10 mL d'eau distillée à 60°C. 0,25g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x} \text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés sous forme solide. La dissolution étant incomplète, 10 mL d'eau sont encore ajoutés. La solution reste trouble. Le pH est ajusté à 6 par ajout de K_2CO_3 . Un précipité blanc commence à se former. La solution est évaporée à sec. Un solide blanc (2,8 g) est récupéré.

La suite de la préparation peut alors être réalisée.

Dans un bécher, 1 g de $\text{K}_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, 13 H_2O (0,31 mmoles) est dissous dans 20 mL d'eau distillée à 45°C sous agitation (solution A). Dans un autre bécher, 0,08 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x} \text{H}_2\text{O}$ sont totalement dissous dans 10 mL d'une solution 0,8M d'acide oxalique. Le pH de cette solution B est alors de 1,6.

La solution B est ajoutée à la solution A sous agitation. Après refroidissement partiel le pH est ajusté à 6 par ajout de K_2CO_3 . La température de la solution est de 45°C. La solution est laissée sous agitation modérée pendant 2 h puis son volume est réduit à 5 mL par évaporation. Un début de cristallisation s'opère mais une évaporation complète du solvant est nécessaire pour précipiter un solide blanc ensuite laissé sécher à l'air. Masse finale obtenue : 1,52 g.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infra-rouge (en cm^{-1}) : 999, 963, 904, 794, 742, 633, 521, 477, 368, 333, 280, 160.

A3.1.6 Insertion de Nb : préparation de $\text{K}_7\text{SiW}_9\text{Nb}_3\text{O}_{40,x} \text{H}_2\text{O}$

Dans un bécher, 1g de $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, 18 H_2O (0,36 mmoles) est dissous dans 25 mL d'eau distillée à 54°C sous agitation (solution A). Séparément 0,27 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x} \text{H}_2\text{O}$ sont

⁶⁶ R. G. Finke, M. W. Droegge, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, **1984**, 7274.

⁶⁷ G. Kim, H. Zeng, W. A. Neiwert, J. J. Cowan, D. VanDerveer, C. L. Hill, I. A. Weinstock, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 5537.

⁶⁸ M. E. Davis, C. J. Dillon, J. H. Holles, J. Labinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (5), **2002**, 858 ; C. J. Dillon, J. H. Holles, M. E. Davis, J. A. Labinger, *Catal. Today*, 81, **2003**, 189 ; J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.*, 218, **2003**, 42 ; C. J. Dillon, J. H. Holles, R. J. Davis, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.*, 218, **2003**, 54.

totallement dissous à 50°C dans 20 mL d'une solution 0,1M d'acide oxalique. Le pH de cette solution B est alors de 5.

La solution B est ajoutée à la solution A sous agitation. La solution est laissée pour la nuit à température ambiante. Un début de cristallisation s'opère mais une évaporation complète du solvant est nécessaire pour précipiter un solide blanc ensuite laissé séché à l'air. Masse finale obtenue : 1,28 g.

Les principales bandes caractéristiques de la structure de Keggin sont présentes sur le spectre infra-rouge (en cm^{-1}) : 1009, 967, 912, 774, 657, 515, 379, 333, 282, 252, 245, 224, 189, 165.

A3.1.7 Insertion simultanée de V et de Nb : préparation de $\text{K}_7\text{SiW}_9\text{Nb}_2\text{VO}_{40,x}\text{H}_2\text{O}$

L'insertion simultanée d'atomes de vanadium et de niobium dans une structure lacunaire de type SiW_9 n'a jamais été tentée à notre connaissance. Il est probable que les vitesses d'insertion du vanadium et du niobium seront différentes. Cependant, on peut penser que l'utilisation de la voie oxalate favorisera l'entrée de ce dernier dans la structure de Keggin. Aussi, il a été choisi de mettre l'hétéropolyanion lacunaire simultanément en présence des atomes de vanadium (sous la forme de métavanadate) et de niobium (sous la forme oxalate). La méthode de synthèse étant de nature **exploratoire** deux procédures différentes sont proposées.

Procédure 1

Dans un bécher, 0,18 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x}\text{H}_2\text{O}$ et 44 mg de métavanadate de sodium sont dissous dans 20 mL d'une solution 0,1M d'acide oxalique portée à 38°C. Le pH de la solution A est 2. Des particules oranges insolubles subsistent. Séparément 1g de $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, 18 H_2O (0,36 mmoles) est dissous dans 25 mL d'eau distillée à 50°C sous agitation (solution B).

La solution A est ajoutée à la solution B (57°C ; pH = 4,6) d'où une solution jaune claire. Le pH est ajusté à 6 par ajout d'une pointe de spatule de K_2CO_3 . La solution est laissée 2 h sous agitation à 60°C puis ramenée à température ambiante (pH = 6,8). Elle prend alors une coloration jaune citron trouble. Son volume est réduit d'un facteur 2 et une très petite quantité de solide est recueillie par filtration. Masse finale obtenue : 0,02 g.

Cette méthode n'étant pas satisfaisante du point de vue quantitatif, une variante est proposée ci-dessous.

Procédure 2

Dans un bécher, 0,18 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x}\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 20 mL d'une solution 0,07M d'acide oxalique portée à 48°C (Solution A). Dans un autre bécher, 1g de $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, 18 H_2O (0,36 mmoles) est dissous dans 25 mL d'eau distillée à 50°C sous agitation : Solution B.

La Solution B est versée dans la Solution A (pH = 5 ; 48°C) puis le pH est ajusté à 7 par ajout de K_2CO_3 . 44 mg de métavanadate de sodium solide sont alors ajoutés à cette solution, la dissolution est progressive à 51°C mais la solution devient finalement limpide et légèrement jaune (pH=7,3). Cette coloration s'intensifie avec le temps et en parallèle le pH augmente pour tendre vers 8. Une évaporation complète du solvant est nécessaire pour précipiter le solide ensuite recueilli par filtration et laissé sécher à l'air. Masse finale obtenue : 0,53 g.

A3.1.8 Insertion simultanée de V et de Nb : préparation de $\text{K}_7\text{SiW}_9\text{NbV}_2\text{O}_{40,x}\text{H}_2\text{O}$

Procédure 1

Dans un bécher, 0,09 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,x}\text{H}_2\text{O}$ et 88 mg de métavanadate de sodium sont dissous dans 20 mL d'une solution 0,1M d'acide oxalique portée à 57°C (solution A, pH = 1,7). Dans un autre bécher, 1 g de $\text{Na}_{10}[\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34}]$, 18 H_2O (0,36 mmoles) est dissous dans 25 mL d'eau distillée à 50°C sous agitation (solution B).

La solution A est ajoutée à la solution B (62°C ; pH = 4,1) donnant une solution jaune clair. Le pH est ajusté à 6,2 par ajout de K_2CO_3 . La solution qui prend alors une teinte marron très sombre est

laissée 2 h sous agitation à 60°C (pH = 7,1) puis ramenée à température ambiante. Après évaporation du solvant une très petite quantité de solide est recueillie par filtration. Masse finale obtenue : 0,06 g.

Comme précédemment, cette méthode n'étant pas satisfaisante du point de vue quantitatif, une variante est proposée ci-dessous.

Procédure 2

Dans un bécher, 0,09 g de $K_8Nb_6O_{19} \cdot xH_2O$ sont dissous dans 20 mL d'une solution 0,035M d'acide oxalique portée à 40°C. La solution A obtenue est alors incolore et son pH vaut 2,6. Dans un autre bécher, 1 g de $Na_{10}[\alpha-SiW_9O_{34}]$, 18 H₂O (0,36 mmoles) est dissous dans 25 mL d'eau distillée à 50°C sous agitation (solution B).

La solution B est ajoutée à la solution A (40°C ; pH = 7,4) donnant une solution incolore (pH proche de 7). 88 mg de métavanadate de sodium solide sont ajoutés à la solution, la dissolution est progressive à 43°C mais la solution jaune orangé devient finalement limpide (pH = 8,2). La solution est laissée sous agitation pendant 2 h puis évaporée à sec. Des cristaux marrons sont recueillis puis laissés sécher à l'air. Masse finale obtenue : 0,31 g.

A3.2 Catalyseurs isopolyanioniques de type Linqvist

A3.2.1 Préparation des catalyseurs

L'isopolyanion $V_2W_4O_{19}^{4-}$ est préparé selon la méthode décrite par Flynn et Pope⁶⁹ à partir d'une solution de NH_4VO_3 , $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ et d'acide acétique (1:2:6). La solution obtenue sert ensuite directement pour l'imprégnation du support (alumine α Engelhard de surface BET 200 m².g⁻¹). Le catalyseur supporté ainsi préparé est noté V_2W_4 .

Dans une variante le sel de tétraméthylammonium (TMA) $TMA_4V_2W_4O_{19}$ est précipité et isolé. Après imprégnation du support il permet d'obtenir un second catalyseur supporté noté $TMAV_2W_4$.

Les imprégnations ont été réalisées par la méthode d'équilibre d'adsorption à partir de solutions à 0,01M des précurseurs (1g/100 ml à pH 4 sous agitation pendant 2h à température ambiante). Les solides sont ensuite filtrés et séchés à température ambiante dans un dessiccateur.

A3.2.2 Tests catalytiques

Des charges de 0,3 g de catalyseur dilué dans la même masse de SiC de granulométrie 105 μ m ont été utilisées pour tous les tests. Aucun traitement thermique préalable n'a été appliqué aux catalyseurs avant leur mise sous flux. Un test à blanc a été réalisé en remplissant le réacteur de SiC. Aucune activité n'a été observée aux températures usuelles de travail (300-450°C). Tous les bilans carbone sont dans la gamme 99-101%. Le débit total est de 5 Nml/min. Les fractions molaires en propane, air, eau et hélium sont respectivement de 20, 50, 16,6 et 13,4 ou 20, 50, 0 et 30 dans les conditions humides ou sèches d'alimentation. Le rapport propane/oxygène est donc stœchiométrique. La pression de travail a été de 101 kPa. La gamme de température étudiée s'est étendue de 300 à 450°C. La reproductibilité de la préparation des catalyseurs et des tests catalytiques a été vérifiée et validée.

⁶⁹ C. M. Flynn, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, 10, **1971**, 2524.

PRINCIPALES PUBLICACIONES