

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

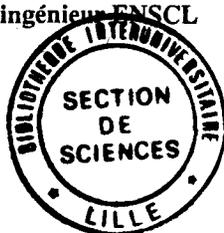
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Nathalie BOISDRON

ingénieur ENSCL



**OXYDATION SELECTIVE DU PROPANE:
PERFORMANCES CATALYTIQUES DE SYSTEMES OXYDES
ET ETUDE MECANISTIQUE
DE L'OXYDESHYDROGENATION EN PROPENE**

Soutenu le 17 octobre 1991 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
	P. COURTINE	Rapporteur
	F. TRIFIRO	Examineur
	B. GRZYBOWSKA	Examineur
	J.C. VOLTA	Examineur
	Y. BARBAUX	Examineur
	G. HECQUET	Examineur

Ce travail a été réalisé au sein du service catalyse ATOCHEM de Mazingarbe et dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'Université de Lille-Flandres Artois, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S n°402.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. P. BONNELLE, Directeur de l'URA 402 pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je suis heureuse de témoigner à Monsieur G. HECQUET, successivement Chef du Service Catalyse de Mazingarbe puis Délégue Recherche ATOCHEM à Paris, ma très sincère reconnaissance pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Monsieur P. COURTINE, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, a accepté d'examiner de façon approfondie ce travail et de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Je suis très honorée de la présence dans ce Jury, de Monsieur F. TRIFIRO, Professeur à l'université de Bologne. Je le remercie de l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

Madame B. GRZYBOWSKA, Professeur de l'Académie des Sciences de Cracovie me fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

Je remercie sincèrement Monsieur J.C. VOLTA, Directeur de Recherches à l'Institut de Catalyse de Villeurbanne pour avoir accepté de participer au Jury.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Mademoiselle Y. BARBAUX, Professeur, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi cette étude. Je lui suis très reconnaissante pour l'aide morale et scientifique qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'utilisation du spectromètre XPS; à Monsieur J. C. MARCHAL, Ingénieur C.N.R.S, pour ses multiples interventions sur la cellule de potentiel de surface; à Madame C. GUELTON pour la détermination des aires spécifiques; à Messieurs M. CLEMENT et D. CLAYES pour la réalisation ou la maintenance mécanique et électrique.

Monsieur M. SIMON, actuel Chef du Service Catalyse ATOCHEM de Mazingarbe a bien voulu m'accorder sa confiance, je l'en remercie sincèrement. Je ne saurais oublier les ingénieurs: Monsieur D. HUCHETTE, Madame F. LIU, Mesdemoiselles D. SIEW et D. GHOUSOUB, les techniciens ou autres employés du Centre de Recherche de Mazingarbe que j'ai côtoyés pendant ces trois ans et que je remercie vivement pour l'aide scientifique et technique qu'ils m'ont apportée ainsi que pour les bons moments passés ensemble.

Enfin il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous les thésards et autres membres du Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille pour leur humour et leur sympathie.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	3
I- LES REACTIONS D'OXYDATION SELECTIVE DU PROPANE.....	3
I-1 La filière acrylique.....	3
I-2 L'ammoxydation.....	13
II- LES REACTIONS D'OXYDATION SELECTIVE DES AUTRES ALCANES....	14
II-1 Le méthane.....	14
II-2 L'éthane.....	18
II-3 Le butane.....	21
II-4 L'isobutane.....	22
III- CONCLUSION.....	23
 <u>CHAPITRE II</u> : PRESENTATION ET JUSTIFICATION DES SYSTEMES UTILISES.....	 31
I- LES PHOSPHATES.....	33
II- LES MOLYBDATES.....	34
III- LES HETEROPOLYANIONS.....	34
IV- LES CATALYSEURS d'OXYDATION DU METHANE.....	37
V- LES V ₂ O ₅ SUPPORTES.....	37
VI- LES SULFATES DE VANADIUM.....	38

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	43
I- LES PHOSPHATES.....	43
II- LES TELLUROMOLYBDATES DE MANGANESE.....	45
III- LES HETEROPOLYANIONS.....	46
III-1 L'acide silicomolybdique massique.....	46
III-2 Les catalyseurs supportés.....	47
IV- LES CATALYSEURS "METHANE".....	49
V- LES V ₂ O ₅ SUPPORTES.....	50
V-1 Les supports.....	50
V-2 Les catalyseurs.....	53
VI- LES SULFATES DE VANADYLE.....	54

CHAPITRE IV : TESTS CATALYTIQUES PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE.....	57
I- TEST A BLANC.....	57
II- LES PHOSPHATES.....	59
III- LES TELLUROMOLYBDATES DE MANGANESE.....	62
IV- LES HETEROPOLYANIONS.....	63
IV-1 L'acide vanadophosphomolybdique.....	63
IV-2 Les acides silicomolybdiques ou MoO ₃ supportés.....	63
V- LES CATALYSEURS "METHANE".....	69
VI- LES OXYDES DE VANADIUM SUPPORTES.....	71
VI-1 V ₂ O ₅ massique.....	71
VI-2 Les supports.....	71
VI-3 Les catalyseurs.....	75
VII- PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE POUR L'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE.....	79

VIII- CLASSEMENT DES SYSTEMES TESTES.....	86
XIX- CONCLUSION.....	89
<u>CHAPITRE V</u> : LES V_2O_5/TiO_2	92
I- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	92
II- EXPLOITATION DES MESURES CATALYTIQUES.....	93
II-1 Influence du support.....	93
II-2 Influence de la température.....	96
II-3 Influence de la quantité de V_2O_5	98
III- MESURES XPS-PROPOSITION D'UN MODELE DE RECOUVREMENT.....	99
III-1 Analyse qualitative.....	99
III-2 Analyse quantitative.....	103
III-3 Répartition superficielle du vanadium.....	105
IV- CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE.	108
V- MESURES DE POTENTIEL DE SURFACE.....	112
V-1 Rappels.....	112
V-2 Valeurs du potentiel sous différentes atmosphères.....	113
V-3 Détermination des espèces oxygène réactives.....	114
V-4 Détermination des vitesses d'attaque des sites oxydés par le propane ou le propène.....	118
VI- CORRELATION TEST CATALYTIQUE-POTENTIEL DE SURFACE.....	122
VI-1 Influence de la pression d'oxygène sur les performances catalytiques.....	122
VI-2 Energies d'activation.....	122
VI-3 Rapport des vitesses d'oxydation du propane et du propène.....	123
VII- CONCLUSION.....	123

CONCLUSION GENERALE.....	128
ANNEXE I : LE TEST CATALYTIQUE.....	130
ANNEXE II : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.....	137
ANNEXE III : LE POTENTIEL DE SURFACE.....	141

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Les études sur l'oxydation sélective du propane, effectuées durant cette thèse, s'inscrivent dans un projet de recherche développé par ATOCHEM concernant l'activation et la fonctionnalisation catalytique du propane et de l'isobutane. L'objectif est de généraliser l'emploi de ces derniers comme matières premières en remplacement du propylène et de l'isobutylène dans la production industrielle des acides acrylique et méthacrylique. L'enjeu est économiquement et stratégiquement considérable. En effet, on peut considérer qu'en moyenne le prix de revient des alcanes est environ la moitié du prix de revient des oléfines correspondantes et, point essentiel, que cette différence de coût ne devrait pas baisser en cas de hausse de prix du brut.

L'objet de ce travail est la recherche de catalyseurs performants pour la réaction d'oxydeshydrogénation du propane (\rightarrow propène) ou pour les réactions de fonctionnalisation (\rightarrow acroléine ou acide acrylique). Dans un premier temps, il nous est paru intéressant de faire le point sur les recherches menées jusqu'à présent et de replacer ces dernières dans le cadre plus général de l'activation des alcanes. Les travaux traitant de l'oxydation du propane sont peu nombreux et ne proposent pas de catalyseurs performants pour la réaction d'oxydeshydrogénation ou pour les réactions de fonctionnalisation; nous ne possédions donc pas suffisamment d'éléments pour centrer nos études sur un système catalytique spécifique et unique, aussi avons nous choisi d'effectuer un screening de catalyseurs potentiels.

Après une présentation des critères utilisés pour sélectionner les solides testés dans le cadre de cette thèse, nous proposons un résumé des propriétés catalytiques générales des familles auxquelles appartiennent ces solides: phosphates, molybdates, hétéropolyanions, catalyseurs d'oxydation du méthane, oxydes et sulfates de vanadium.

La préparation et la caractérisation des catalyseurs testés dans le cadre de cette étude sont ensuite détaillées.

Les résultats d'une première série de tests catalytiques sont donnés, permettant la classification qualitative des solides suivant leur aptitude à oxydeshydrogéner ou à fonctionnaliser. Un modèle cinétique pour la réaction d'oxydeshydrogénation est alors proposé et discuté.

Dans un deuxième temps nous nous sommes consacrés uniquement à l'étude des V_2O_5/TiO_2 pour la réaction d'oxydeshydrogénation. L'influence des paramètres susceptibles de modifier les performances catalytiques (nature du support, quantité de V_2O_5 , température de la catalyse, composition du mélange réactionnel) est discutée. Une caractérisation par XPS est proposée afin de mieux connaître la répartition du vanadium en surface.

Pour mieux connaître le mécanisme de la réaction d'oxydeshydrogénation nous avons entrepris plusieurs études sur le catalyseur le plus sélectif: une étude cinétique permettant de déterminer les ordres par rapport aux hydrocarbures et à l'oxygène, une étude de potentiel de surface fournissant de multiples renseignements sur l'interaction catalyseur-oxygène-propane-propène.

En dernier lieu nous proposons une discussion sur la cohérence des résultats obtenus par les différentes techniques.

CHAPITRE I

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

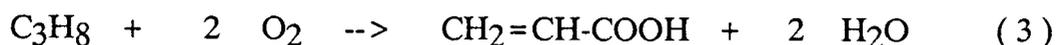
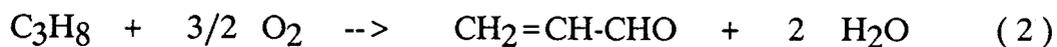
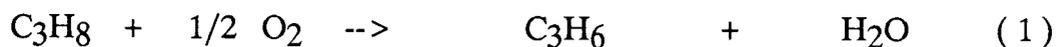
Depuis 10 ans, de très gros efforts de recherche ont été consacrés au niveau mondial à l'activation des alcanes. Les travaux traitant de l'oxydation sélective par catalyse hétérogène représentent une part importante de l'effort fourni. Cependant, si le méthane et le butane font effectivement l'objet d'un grand nombre de publications, le propane fait figure de parent pauvre.

I- LES REACTIONS D'OXYDATION SELECTIVE DU PROPANE

I-1 La filière acrylique

Actuellement l'acide acrylique produit par ATOCHEM est obtenu à partir du propène avec un rendement de 83% par un procédé en deux étapes : propène --> acroléine et acroléine --> acide acrylique. Les catalyseurs sont des oxydes multicomposants à base de molybdène brevetés par NIPPON SHOKUBAI [1].

La production d'acide acrylique à partir du propane peut être envisagée à travers différentes réactions :



Les 3 réactions sont potentiellement intéressantes dans la mesure où les transformations propène --> acroléine, et acroléine --> acide acrylique ne posent pas de problème.

Aucune n'est utilisée industriellement car les rendements sont encore beaucoup trop faibles.

La première réaction n'est pas le seul moyen d'obtenir du propylène à partir du propane; la deshydrogénation catalytique classique est industrialisée depuis longtemps [2] mais présente des inconvénients importants auxquels pourrait remédier l'oxydeshydrogénation:

- limitation thermodynamique
- régénération fréquente des catalyseurs
- coûts de séparation alcane-alcène-hydrogène importants

L'oxygène n'est pas le seul oxydant possible, l'utilisation d'halogènes est reportée dans beaucoup de brevets. La formation de sous-produits et la corrosion de l'installation sont les inconvénients majeurs de ce type de procédé aussi avons nous choisi de ne parler que des réactions qui utilisent l'oxygène comme oxydant.

Après ces remarques préliminaires nous allons voir maintenant les catalyseurs de la littérature qui ont été utilisés pour l'une ou l'autre de ces trois réactions d'oxydation.

I-1-1 Les systèmes catalytiques

- Les vanadates et vanadium supportés

Les vanadates de magnésium ont été particulièrement étudiés dans l'oxydation du propane. Ce sont d'abord Kung et al. qui ont mis en évidence les propriétés oxydeshydrogénantes de ces composés pour le butane [3] puis pour le propane [4]. Volta et al. ont effectué un travail de caractérisation important [5, 6] permettant de corréler la sélectivité du catalyseur avec la nature des phases présentes; la phase pyrovanadate s'avère être la plus sélective.

Un screening de vanadium supportés [7, 8] et d'orthovanadates de métaux alcalins ou alcalino-terreux [9] a été effectué par des équipes chinoise, espagnole et hollandaise.

Le tableau page suivante résume les performances obtenues par les différentes équipes, les rendements les plus importants en propylène sont obtenus avec des V-Mg-O (15%) et des V-Fe-Nd-Al-O (25%). Les performances de ce dernier système doivent cependant être considérées avec prudence puisqu'il est fort possible que la consommation d'oxygène soit totale; on aurait dans ce cas plutôt un mécanisme de déshydrogénation sur métaux. D'autres résultats ont apparemment été obtenus à consommation d'oxygène totale, des bilans oxygène laissent même penser que certains résultats ont été obtenus avec la participation de l'oxygène du catalyseur; une grande prudence s'impose donc dans l'exploitation des résultats bibliographiques.

Afin de faciliter la compréhension du lecteur nous allons définir ici quelques abréviations qui seront utilisées dans le tableau suivant ou ultérieurement :

- $C_3H_8/O_2/D$: % des différents constituants, D = diluant = He ou N_2 ; si la pression totale n'est pas précisée les résultats ont été obtenus à pression atmosphérique.

- Conv. : conversion du propane en %

- S.X : sélectivité en produit X, ramenée au nombre d'atomes de carbone du propane

- CO_x : CO + CO_2

- x V-M-O : x% massique en V_2O_5

Cata.	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /D	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂	S.CO _X
V ₂ O ₅	[4]	540	4/8/88	22	18	-	82
V ₂ O ₅	[5]	550	2/20/78	9	53	?	?
V ₂ O ₅ *	[9]	600	30/5/65	17.3	43.6	-	56.4
19 V-Mg-O	[4]	540	4/8/88	35.8	42.4	2.3	55.3
19 V-Mg-O	[7]	400	30/15/55	15	26	-	74
19 V-Mg-O	[7]	400	30/60/10	20	30	-	70
60 V-Mg-O	[5]	550	2/20/78	35	33	?	?
Mg ₃ (VO ₄) ₂	[9]	600	30/5/65	7.6	58.6	-	30.8
Ca ₃ (VO ₄) ₂	[9]	600	30/5/65	4.7	20	14.0	59.9
Sr ₃ (VO ₄) ₂	[9]	600	30/5/65	3.2	24.5	17.7	47.4
Ba ₃ (VO ₄) ₂	[9]	600	30/5/65	0.3	-	-	100
Li ₃ VO ₄	[9]	600	30/5/65	3.0	28.9	17.9	40
Cs ₃ VO ₄	[9]	600	30/5/65	0.2	-	-	100
19 V-Si-O*	[7]	400	30/15/55	16.4	12	-	88
19 V-Al-O*	[7]	400	30/15/55	21.4	14	-	86
V-Fe-Al-O*	[8]	580	C ₃ /O ₂ = 2	23.8	50.1	?	?
V-Fe-Nd-Al-O*	[8]	580	"	24.3	59.3	?	?
V-Fe-Nd-Al-O*	[8]	625	"	40.3	66.20	?	?
8 V-Ti-O*	[7]	400	30/15/55	15.8	12	-	88
8 V-Ti-O	[7]	400	30/60/10	12.8	27	-	73
19 V-Ti-O*	[7]	400	30/15/55	40.8	21	-	79
19 V-Ti-O	[7]	400	30/60/10	16.3	6	-	94
19 V-La-O	[7]	400	30/15/55	13.6	21	4	75
LaVO ₄	[7]	400	30/15/55	8.3	22	-	77
19 V-Sm-O	[7]	400	30/15/55	12.1	23	1	76
SmVO ₄	[7]	400	30/15/55	11	29	-	70
19 V-Bi-O*	[7]	400	30/15/55	23.8	35	18	43
BiVO ₄	[7]	400	30/15/55	2.3	30	-	70

* Consommation d'oxygène probablement totale ou bilan O₂ > 100

- Les molybdates

Ces composés ont été principalement étudiés par Moro-Oka et al. [10]. Ils présentent une sélectivité en acroléine intéressante, le catalyseur le plus sélectif étant un vanado-molybdate de bismuth dopé à l'argent; il est d'ailleurs intéressant de noter que la sélectivité en propène est nulle avec ce dernier solide.

Des telluromolybdates déposés sur support, dopés ou non par des halogénures de cadmium ont été testés par Giordano et al. [11]. La sélectivité en acroléine reste peu élevée.

Cata.	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /D	Conv.	S.acroléine
Te ₂ MoO ₇ /Al ₂ O ₃ 25% / 75 %	[11]	500	?	10	20
V Sb Mo ₄ O _x	[10]	496	34/57/9	16	2
V Mo O _x	[10]	440	34/57/9	55	10
V Mo ₂ O _x	[10]	439	34/57/9	56	15
Bi ₂ Mo O ₆ γ	[10]	475	45.5/45.5/9	36	18
Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ α	[10]	484	43/48/9	37	24
Bi ₂ Mo ₂ O ₉ β	[10]	500	34/57/9	20	34
Bi Mo ₁₂ Fe ₃ Co ₈ O _x	[10]	500	34/57/9	10	8
Bi _{0.85} V _{0.55} Mo _{0.45} O ₄	[10]	473	40/51/9	35	31
Ag _{0.01} Bi _{0.85} V _{0.54} Mo _{0.45} O ₄	[10]	500	32/59/9	13	64

Les publications traitant de la formation d'acide acrylique sont suffisamment rares pour signaler les performances obtenues sur un Sb-P-Mo-O. On peut penser que ce système appartient au groupe des hétéropolyanions, même s'il n'est pas revendiqué comme tel dans le brevet.

Catalyseur	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	Conv.	S.acrylique
Sb-P-Mo-O	[12]	340	15/10/35/40 P tot. = 20 psig	10	19

- Les phosphates

Des V-P-O (catalyseurs butane --> maléique) ont été testés par différentes équipes [13-16]; Ai est le seul à trouver ces catalyseurs sélectifs en acide acrylique, les meilleurs résultats sont obtenus avec un solide dopé au tellure.

Le phosphate de bore testé par Otsuka et al. [13] est intéressant dans la mesure où la sélectivité en oxydes de carbone est peu élevée, on note cependant un grand nombre de produits (propène, éthylène, oxygénés).

Les autres phosphates présentent une conversion et des sélectivités variables, peu intéressantes; seul le pyrophosphate de manganèse forme de l'acroléine en quantité significative.

Cata.	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/D	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.acroléine	S.acrylique	S.CO _x
V P _{0,9} O _x	[16]	360-400	1.85/76/22.15/0	17	-	-	15	85
V P _{1.15} O _x	[16]	360-400	1.85/76/22.15/0	35	-	-	18	82
V P _{1.15} Te _{0.1}	[16]	360-400	1.85/76/22.15/0	29	-	-	30	70
V P O _x	[13]	550	15/15/0/70	9.2	25	10		21.8
V P _{1.04} O _x	[15]	300	2.3/23/0/74.7	22	8	-	traces	92
VOPO ₄	[14]	400	62.5/10/17.5/10	8.3	3.37	4.4	-	28
(VO) ₂ P ₂ O ₇	[14]	400	40/20/30/10	6.3	3.35	4.3	?	21.8
B-P-O	[13]	550	15/15/0/70	22	47	13		10
P-Mn-O	[13]	550	15/15/0/70	0.8	0	4		80
Mn ₂ P ₂ O ₇	[14]	370	40/20/30/10	21.2	26.5	11.5	-	25.6
P-Cu-O	[13]	550	15/15/0/70	1.4	0	5		94
Cu ₂ P ₂ O ₇	[14]	350	62.5/10/17.5/10	8.6	25.3	1.9	-	17.6
NiP ₂ O ₇	[14]	360	40/20/30/10	22.6	22.3	2.0	-	29.5
LaPO ₄	[14]	350	40/20/30/10	21.5	23.6	0.4	-	33.6
Co ₂ P ₂ O ₇	[14]	400	40/20/30/10	2.9	50.7	8.1	-	19.0
Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	[14]	380	40/20/30/10	7.4	27.4	0.7	-	56.1
(ZrO) ₂ P ₂ O ₇	[14]	400	40/20/30/10	3.5	31.2	-	-	58.9
CePO ₄	[14]	450	40/20/30/10	10.9	37.6	0.1	-	58.8

- Les sulfates

Les résultats présentés ci-après sont l'objet d'une publication de Osipova et al. [17]. Les produits obtenus sont uniquement des oléfines et des oxydes de carbone, le sulfate de manganèse est le système le plus intéressant; on note cependant une sélectivité en éthylène importante et un temps de contact élevé (20 s).

Cata.	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /D	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂	S.CO _X
Cr ₂ (SO ₄) ₃	[17]	400	10/10/80	9.00	27.2	-	75.8
CoSO ₄	[17]	350	10/10/80	6.95	18.2	-	81.7
NiSO ₄	[17]	400	10/10/80	5.70	39.9	-	59.8
MnSO ₄	[17]	550	10/10/80	31.9	55.6	18.4	26.0
MgSO ₄	[17]	580	10/10/80	33.0	22.6	-	77.2
BaSO ₄	[17]	580	10/10/80	32.5	24.1	21.7	54.2
CaSO ₄	[17]	580	10/10/80	9.40	50.6	28.2	18.8
ZnSO ₄	[17]	580	10/10/80	3.97	60.8	23.5	6.4
PbSO ₄	[17]	580	10/10/80	9.19	42.3	29.8	28.0
Tl ₂ SO ₄	[17]	580	10/10/80	0.75	79.9	13.6	6.5

- Autres systèmes

Des phases perovskites ont été synthétisées et testées par Conner et al. Les produits obtenus sont nombreux (méthanol, acétaldéhyde, acroléine, méthane, éthylène, oxydes de carbone), la sélectivité en acroléine est faible.

Catalyseur	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /D	Conv.	S.acroléine
Ba _{1.85} Bi _{1.1} Ø _{0.05} (Bi _{2/3} Ø _{1/3} Te) O ₆	[18]	390	51.3/23.4/25.3	21	8

Ross et al. ont voulu mettre en évidence les propriétés oxydeshydrogénantes de l'oxyde de niobium [19], on peut regretter les faibles conversions utilisées (1%) qui rendent les interprétations hasardeuses.

Cata.	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /D	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.CH ₄ +C ₂ H ₄	S.CO _X
Nb ₂ O ₅	[19]	550	30/5/65	1.54	77.5	6.9	15.6

- Discussion

Comme nous venons de le voir beaucoup de systèmes sont capables d'activer une liaison C-H du propane, la difficulté réside donc dans la fonctionnalisation et dans le contrôle des réactions de dégradation. Il est intéressant de constater qu'un même système catalytique (V-P-O par exemple) peut donner des résultats très différents selon les publications, la répartition des produits subissant parfois des modifications importantes. Nous ne nous lancerons pas ici dans une tentative d'explication de ces nombreuses différences; les paramètres réactionnels tels que la nature du mélange réactionnel, la température, le temps de contact, le matériau du réacteur, la structure cristalline du catalyseur... représentent en effet un nombre de variables trop élevé.

Ceci met en évidence la difficulté de classer avec certitude les systèmes catalytiques utilisés, nous allons donc ici nous contenter de souligner les résultats les plus intéressants pour les 3 réactions d'oxydation; nous avons volontairement écarté les V-Fe-Al-O [8] dont les performances nous paraissent peu sûres.

	Système	Réf.	T°C	Conv.	Sél.	Rdt
propane -> propène	V-Mg-O	[4]	540	35.8	42.4	15.2
propane -> acroléine	Ag-Bi-V-Mo-O	[10]	500	13	64	8.3
propane -> ac.acrylique	V-Te-P-O	[16]	360-400	29	30	8.7

Comme nous pouvons le constater les rendements restent très modestes; à travers ces 3 systèmes nous allons voir maintenant l'influence de certains paramètres réactionnels et les différents mécanismes proposés.

I-1-2 Influence des paramètres réactionnels - Mécanismes proposés

- propane --> propène: V-Mg-O

Kung et Volta [4,5] mettent en évidence la baisse de la sélectivité en propène quand la conversion du propane augmente, la chute étant beaucoup plus rapide pour le V₂O₅ que pour les V-Mg-O. A isoconversion la sélectivité augmente légèrement quand la température passe de 500 à 540°C [4].

La cinétique apparente de la réaction étudiée par Kung indique un ordre nul par rapport à l'oxygène et égal à 0.6 pour le propane:

$$\frac{dp_{C_3H_8}}{dt} = -k p_{C_3H_8}^{0.6}$$

Pour Kung la sélectivité importante en propène serait due à la basicité des catalyseurs qui faciliterait la désorption de l'oléfine [4]. La première étape de la réaction serait la rupture d'une liaison C-H (méthylène) pour donner un groupement OH et une espèce radicalaire adsorbée de type propyl, cette espèce pouvant évoluer différemment suivant la température. Si cette dernière est inférieure à 556°C, l'espèce propyle peut donner du propène ou des oxydes de carbone qui désorbent alors de la surface. Pour les températures supérieures on doit considérer, en plus de ces réactions de surface, la désorption et la réaction des espèces radicalaires dans le volume post-catalytique; on a alors un mécanisme hétéro-homogène [20,21].

- propane --> acroléine: Ag-Bi-V-Mo-O

Les différentes observations relevées sur ce type de catalyseur sont inhabituelles en catalyse hétérogène d'oxydation: l'oxydation du propane commence soudainement à 400°C, température optimum pour la conversion, et la sélectivité en acroléine augmente avec la température. Ce qui est plus surprenant c'est qu'il n'y a pas de réaction si la somme des pressions propane + oxygène est inférieure à 60% ou si le rapport C₃H₈/O₂ est inférieur à 0.14.

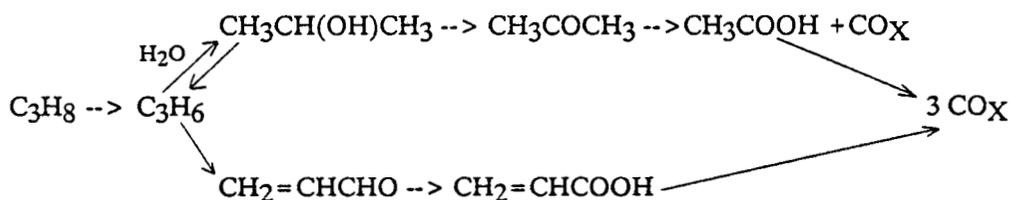
Ces observations permettent de supposer que le catalyseur n'est pas responsable de l'activation du propane. En effet, des quantités importantes de propène se forment sans

catalyseur dans les conditions réactionnelles utilisées; les catalyseurs ne seraient alors que des catalyseurs d'oxydation du propène en acroléine, capables de travailler à haute température, là où les phénomènes d'oxydation homogène du propane sont importants [10].

- propane --> acide acrylique: V-P-Te-O

Les pressions des différents constituants jouent ici également un rôle important. La vitesse d'oxydation du propane est quasiment proportionnelle à la pression de propane, elle augmente de façon importante avec la pression d'oxygène et est quasiment indépendante de la pression d'eau. La sélectivité en acide acrylique est favorisée par des pressions d'eau et d'oxygène élevées, une température et une pression de propane faibles.

Le schéma réactionnel proposé par Ai est le suivant [16]:



L'absence de propylène, d'acroléine ou d'acide acétique dans les produits de la réaction est expliquée par une grande réactivité de ces composés par rapport au propane. Ai propose un classement de ces produits suivant leur stabilité pour le catalyseur considéré: propane > acide acrylique > acide acétique > propylène > acroléine

I-1-3 Conclusion

Cette étude bibliographique permet de mieux cerner les difficultés du sujet:

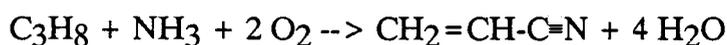
- pas de systèmes performants dans la littérature
- peu de travaux publiés

- résultats contradictoires pour un même système
- difficultés de compréhension des mécanismes réactionnels (homogène, hétérogène, hétéro-homogène ?)
- importance de la configuration du réacteur, de la composition du mélange réactionnel en cas de réactions homogènes

I-2 L'ammoxydation

Bien que cette réaction n'ait pas été étudiée dans le cadre de cette thèse il nous est paru intéressant de résumer les travaux les plus significatifs, les mécanismes d'oxydation classique et d'ammoxydation étant probablement voisins.

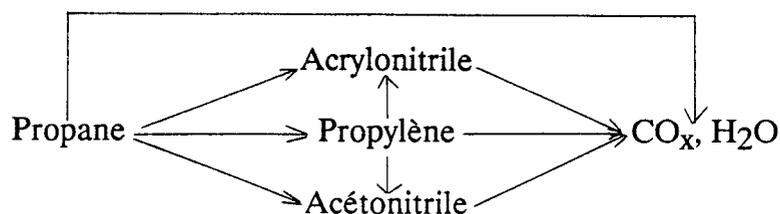
L'acrylonitrile (AN) comme l'acide acrylique est actuellement produit à partir de propène avec un bon rendement (75%). Pour les raisons économiques citées précédemment il serait avantageux d'ammoxyder directement le propane :



Les publications sur le sujet sont peu nombreuses; différents solides n'ont donné que de faibles rendements en acrylonitrile (V-,Mo- et Bi-Mo supportés [22]; Ga-Sb-O [23]; V-P-O, V-Ti-O, Fe-Sb-O [24]). Les meilleurs catalyseurs sont actuellement des oxydes mixtes de vanadium et d'antimoine, un grand nombre de brevets [25, 26] ont été déposés sur ce sujet par la STANDARD OIL. Nous avons sélectionné un résultat particulièrement intéressant:

Catalyseur	Réf.	T°C	C ₃ H ₈ /NH ₃ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	Sél.AN	Rdt.AN
V Sb ₅ W _{0,5} Te _{0,5} Sn _{0,5} O _x	[26]	500	6.45/12.9/12.9/48.4/19.35	68.8	56.7	39.0

Centi et al. [27] proposent le schéma réactionnel suivant pour des V-Sb-O :



L'acrylonitrile et l'acétonitrile (ACN) seraient formés soit par transformation directe du propane soit par oxydation consécutive du propène; la chute des rendements en propène, AN et ACN aux conversions élevées serait due à l'oxydation consécutive en oxydes de carbone [27].

Les rendements en acrylonitrile sont nettement supérieurs à ceux de l'oxydation en acroléine ou en acide acrylique. Moro-Oka et al.[10] ont comparé les résultats des tests catalytiques, effectués sur une même série de catalyseurs, pour les réactions d'ammoxydation et d'oxydation en acroléine :

Catalyseur	Ammoxydation --> Acrylonitrile		Oxydation --> Acroléine	
	Conv.	Sél.	Conv.	Sél.
$\text{Bi}_3 \text{Fe Mo}_2 \text{O}_{12}$	12.8	51.5	14.3	17.0
$\text{Bi}_3 \text{Ga Mo}_2 \text{O}_{12}$	10.1	65.3	11.7	34.5
$\text{Ag}_{0.01} \text{Bi}_{0.85} \text{V}_{0.54} \text{Mo}_{0.45} \text{O}_4$	13.1	67.0	13.4	63.0

On constate donc que pour un même catalyseur il est souvent plus difficile d'oxyder sélectivement le propane que de l'ammoxyder, ceci peut être expliqué par la différence de stabilité des produits formés; l'acrylonitrile est en effet plus stable que l'acroléine dans les conditions réactionnelles utilisées [10].

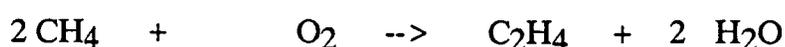
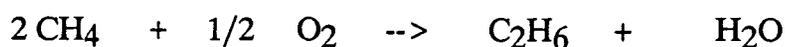
II- L'OXYDATION SELECTIVE DES AUTRES ALCANES

II-1 Le méthane

La dimérisation oxydante du méthane et l'oxydation ménagée en formol sont deux voies de valorisation du méthane par conversion directe. Les rendements obtenus restent comme pour le propane très modestes.

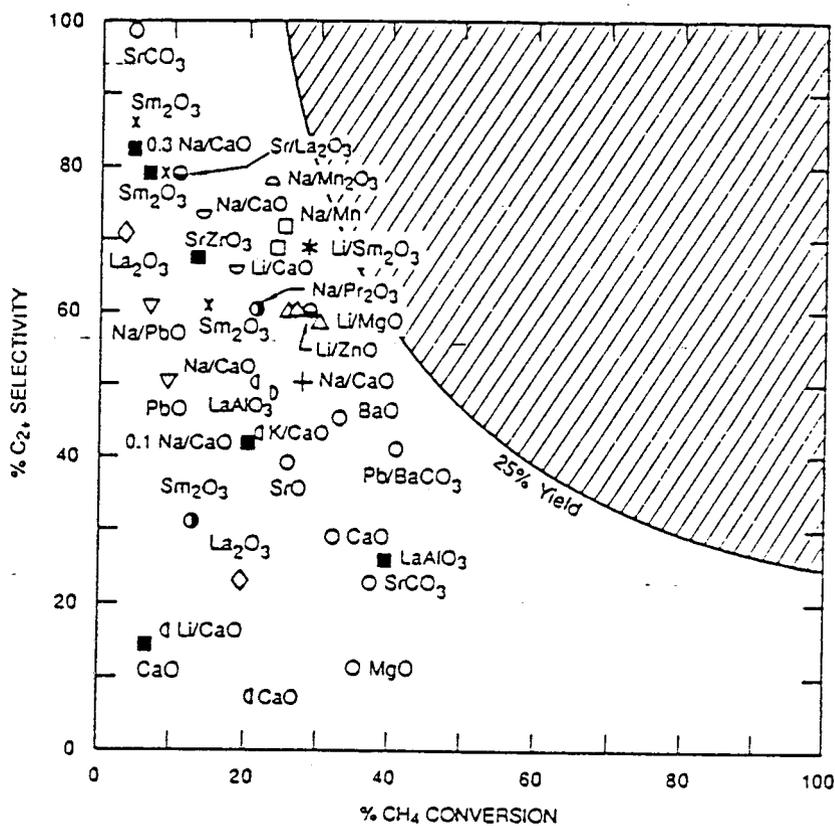
II-1-1 La dimérisation oxydante

La découverte en 1982 par G.E. Keller et M. Bashin (UNION CARBIDE) [28] de la réaction de couplage oxydant du méthane en éthane et en éthylène a été suivie d'une "explosion" quantitative des recherches menées sur ce sujet. Les réactions globales mises en jeu sont les suivantes:



Malheureusement il a été montré depuis, que le rendement de la réaction en produits de couplage était limité à une valeur proche de 25%. Mc Carty et al. [29] ont tracé la courbe sélectivité-conversion reproduite ci-après, reprenant les travaux d'un certain nombre d'équipes travaillant sur la réaction. Ce graphe est caricatural, il montre la multiplicité des résultats mais a l'avantage de présenter cette limite fatidique de 25%. Suivant les équipes, cette limitation peut être expliquée par un mécanisme hétérogène [30-33] ou homogène [29, 34-36]. Les oxydes de Pr Tb et Ce dopés aux alcalins [37], La-MgO [38], Li-MgO [39, 40] et les oxydes de Mn [41, 42] dopés aux alcalins font partie des meilleurs catalyseurs.

Les performances de la dimérisation oxydante apparaissent trop justes pour que le risque d'une première mise en oeuvre industrielle puisse être pris. Néanmoins les chercheurs d'ARCO ont développé un procédé [43] qui pourrait être rentable dans un contexte économique où le prix du baril de pétrole serait de trente dollars et le prix du gaz non indexé sur celui du pétrole. Le réacteur est un lit catalytique circulant dans 2 zones séparées, l'une pour la conversion du méthane, l'autre pour la réoxydation du catalyseur par de l'air. Les catalyseurs sont des B-Mn-MgO dopés aux alcalins, la sélectivité en C₂ est de 75% pour une conversion de 25% et une température de l'ordre de 850°C.

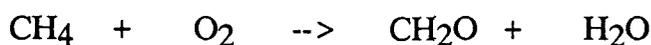


- This work
- Aika et al. (Tokyo), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1210.
- Jones et al. (ARCO), Energy and Fuels 1, 12 (1987).
- △ Ito et al. (Texas A & M), J. Am. Chem. Soc. 107, 5062 (1985).
- * Otsuka et al. (Tokyo), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 586.
- ▽ Hinsen et al. (Berlin) 8th Int. Cong. Catal., 1984.
- X Otsuka et al. (Tokyo), J. Catal. 100, 353 (1986).
- + Lunsford et al. (Tokyo), Texas A & M (to be published 1987).
- ◇ Lin et al. (Texas A & M), J. Phys. Chem. 90, 534 (1986).
- ◊ Kimble and Kolts (Phillips Pat.), Energy Progress 6, 226 (1986).
- ◻ Lin et al. (Texas A & M), J. Am. Chem. Soc. 109, 4808 (1987).
- ◐ Jones and Sotranko (ARCO), J. Catal. 103, 311 (1987).
- ◑ Imai and Tagawa (Tokyo), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 52.
- Deboy and Hicks (W.R. Grace), J. Catal. 113, 517 (1988).
- ⊙ Gaffney et al. (ARCO), J. Catal. 114, 422 (1988)
- ⊙ Zhang et al. (Texas A & M), J. Catal. 112, 366 (1988).

Courbe tirée de la communication de J.C. McCARTY, A.B. McEWEN, M.A. QUINLAN
 New Developments in Selective Oxidation, RIMINI, Septembre 1989

II-1-2 L'oxydation sélective en formaldéhyde

Contrairement à la dimérisation oxydante peu d'équipes ont choisi d'explorer cette voie pourtant très intéressante du point de vue économique. Les agents oxydants sont de deux sortes: O₂ et N₂O, donnant lieu aux deux réactions suivantes :

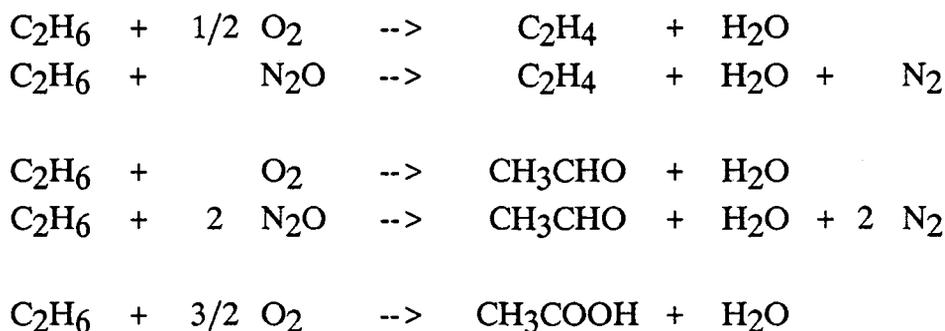


Les systèmes utilisés sont principalement des MoO₃/SiO₂ [44-49]] et des hétéropolyanions supportés [50, 51], les MoO₃/SiO₂ pouvant eux-mêmes être considérés comme des hétéropolyanions (silicomolybdates) dans certains cas. Les meilleurs résultats sont obtenus avec des MoO₃/SiO₂ en prenant N₂O comme oxydant, le tableau ci-après résume quelques performances. On constate que les conversions et donc les rendements restent très faibles.

Catalyseur	Réf.	T°C	CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O/D	Conv. CH ₄	Sél. CH ₂ O	Sél. CH ₃ OH
MoO ₃ /SiO ₂ 4.3% Mo	[45]	590	13/42/0/45	8	30	0
MoO ₃ /SiO ₂ 1.7% MoO ₃	[44]	570	10/35/35/20	1.2	44	18
MoO ₃ /SiO ₂ 1.7% MoO ₃	[47]	570	10/35/35/20	2.9	64.3	13.8

II-2 L'éthane

Le nombre restreint de publications sur l'oxydation sélective de l'éthane peut s'expliquer par le fait que ce dernier soit une bonne charge de vapocraquage; la sélectivité en éthylène est en effet de 74% pour une conversion de l'éthane de 65%. La production d'acétaldéhyde ou d'acide acétique à partir d'éthane ainsi que l'obtention d'éthylène par oxydeshydrogénation peuvent être tout de même des voies intéressantes pour l'industrie si les rendements sont suffisamment importants. Comme pour le méthane l'oxydant rencontré dans la littérature peut être soit l'oxygène soit le protoxyde d'azote donnant lieu aux réactions suivantes :



Les rendements en éthylène par oxydeshydrogénation sont nettement supérieurs aux rendements en propène (ex propane) pour le même type de réaction. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un oxyde mixte de cobalt et de zirconium dopé avec du sodium, du potassium, du phosphore et du soufre [52]. On notera également l'activité importante à basse température (300°C) d'oxydes mixtes de vanadium et de molybdène [53-55]. Le tableau ci-après résume quelques performances de la littérature :

Catalyseur	Réf.	T°C	C ₂ H ₆ /O ₂ /D	Conv.	S.C ₂ H ₄	S.CH ₃ CHO
Li/MgO 3% Li	[56]	600	12.5/6.2/81.3	40	75	-
B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 30% B ₂ O ₃	[57]	550	20/20/60	38	58	2.7
CrPO ₄	[58]	550	6/3/91	30	60	-
Sn P _{0.625} O _x *	[59]	550	50/10/40 P totale = 13.2 bars	64.3	93.3	-
Li _{2.5} Ti O _x	[60]	650	25/15/60	46.9	74.6	-
Co-Zr-Na-K-P-S-O	[52]	670	25/15/60 P totale = 3 psig	85	86.4	-
Mo-V-Nb-Sb-Ca-O	[54]	400	8/6.5/85.5	73	71	-

* consommation totale de l'oxygène

Le protoxyde d'azote a également été utilisé par Iwamoto et al. [61] pour former de l'éthylène sur différents solides, le meilleur rendement est obtenu avec ZnO:
conversion = 52%, sélectivité = 80%

Différentes études cinétiques et mécanistiques de la réaction d'oxydeshydrogénation ont été entreprises sur des V₂O₅ supportés [62-67], sur du Co-MgO [68] ou sur du La₂O₃ [69], nous ne rentrerons pas dans les détails ici; ce qui est certain c'est que comme pour le propane la question de la nature du mécanisme se pose (hétérogène, homogène, hétéro-homogène ?). Pour le Li-MgO [56] Lunsford et Morales proposent un mécanisme hétéro-homogène; le catalyseur provoquerait la formation de radicaux C₂H₅· sur la surface, radicaux qui réagiraient ensuite en phase gaz avec l'oxygène pour donner de l'éthylène.

Si pour le propane nous avons pu remarquer qu'il existait un système formant uniquement l'aldéhyde (acroléine) à l'exclusion du propène, il n'en est pas de même pour l'éthane puisque les catalyseurs qui forment de l'acétaldéhyde produisent également de l'éthylène. La formation d'acétaldéhyde est reportée par Lunsford [70] et par Solymosi [71] sur des MoO₃/SiO₂ en prenant N₂O comme agent oxydant; la sélectivité dépend du mode de préparation, de la silice et du % de Mo :

Catalyseur	Réf.	T°C	Conv.	S.CH ₃ CHO	S.C ₂ H ₄
MoO ₃ /SiO ₂ 2% Mo	[70]	575	6.7	30.5	40.4
MoO ₃ /SiO ₂ 2% MoO ₃	[71]	550	1.0	21.0	31.0

La formation d'acide acétique a été observée par Thorsteinson et al. [53] sur des oxydes mixtes de vanadium et de molybdène dopés au niobium pour des pressions de 20 atm et une température de 300°C. Courtine et al. ont obtenu récemment de très bonnes sélectivités en acide acétique sur des VO₂ (B), et des Mo-V-Nb-O [72] à pression atmosphérique et à basse température:

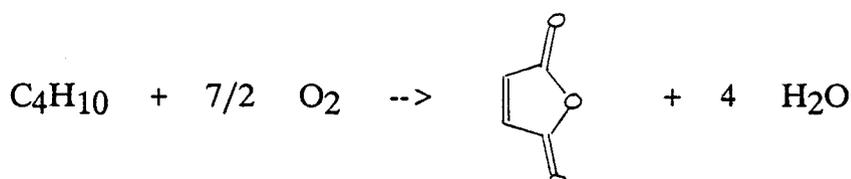
Catalyseur	Réf.	T°C	C ₂ H ₆ : O ₂	Conversion	S.CH ₃ COOH
VO ₂ (B) / TiO ₂ anatase	[72]	193	5 : 1	2.6	99
Mo _{0.73} V _{0.18} Nb _{0.09} O _x	[72]	250	3 : 2	7.5	96

En résumé nous pouvons constater que les réactions de fonctionnalisation de l'éthane (acétaldéhyde ou acide acétique) sont encore très loin de l'industrialisation; les performances de l'oxydeshydrogénation sont intéressantes mais la stabilité des catalyseurs n'est pas assurée.

II-3 Le butane

L' utilisation, couronnée de succès, de catalyseurs V-P-O pour la transformation butane --> anhydride maléique a prouvé qu'il était possible d'activer sélectivement un alcane par catalyse hétérogène. Depuis le milieu des années 70 les procédés ex butane remplacent progressivement les procédés ex benzène (catalyseur: $V_2O_5-MoO_3$), le benzène est en effet plus cher que le butane et sa toxicité impose des normes de sécurité draconiennes; à l'heure actuelle la production américaine d'anhydride maléique provient à 100% d'unités ex butane [73].

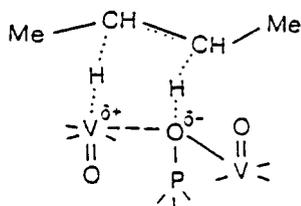
La réaction mise en jeu est la suivante :



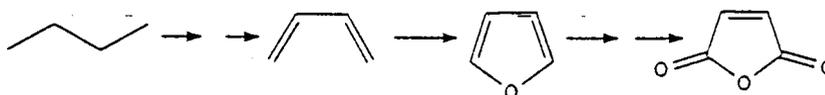
Différentes technologies (Monsanto, ALMA, BP/UCB, Mitsubishi...) ont été mises au point [73]; les technologies les plus anciennes, utilisent un réacteur à lit fixe, le rendement obtenu est de l'ordre de 55% pour une température de 380°C et un mélange réactionnel comprenant 2% de butane dans l'air. Actuellement il semble que le réacteur à lit fluidisé circulant dans deux zones séparées (une zone réactionnelle sans oxygène en phase gaz et une zone régénératrice) ait un avenir prometteur [74]. Ce système permet en effet l'utilisation d'une pression partielle de butane élevée (risque d'explosion supprimé) et limite fortement la dégradation de l'anhydride maléique par l'oxygène de la phase gaz ou l'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur.

De multiples études ont été effectuées pour essayer de comprendre le fonctionnement du catalyseur et le mécanisme réactionnel, deux ouvrages [75, 76] rassemblent les principaux travaux antérieurs à 1987. Pour la caractérisation du système V-P-O on notera l'importance des travaux de E. Bordes et P. Courtine [77-79] ainsi que ceux de J.C. Volta [80, 81]. Le pyrophosphate de vanadyle ($(VO)_2P_2O_7$) est actuellement considéré comme la phase active du catalyseur par la plupart des auteurs, l'oxydation du butane se faisant préférentiellement sur le plan (100); l'importance et le rôle des variétés polymorphiques de $VOPO_4$ pour la catalyse restent encore mal compris. La morphologie du catalyseur et donc ses performances dépendent fortement de la méthode de préparation, du rapport

P/V et de l'atmosphère de la catalyse. Pour le schéma réactionnel, Trifiro et al. [15, 82-84] proposent la chose suivante; la première étape serait un arrachement concerté de deux atomes d'hydrogène par un site acido-basique:



L'espèce butène adsorbé se transformerait alors en anhydride maléique en passant par plusieurs intermédiaires adsorbés (butadiène, dihydrofuranne, furanne) :



La non-désorption des intermédiaires en phase gaz expliquerait la sélectivité importante en anhydride maléique.

II-4 L'isobutane

Les publications traitant de l'oxydation sélective de l'isobutane sont très rares. La conversion directe de l'isobutane en méthacroléine (MAL) ou en acide méthacrylique (AMA) est pourtant d'un grand intérêt économique; l'acide méthacrylique est en effet utilisé pour la synthèse du polyméthacrylate de méthyle (Altuglas ou Plexiglas). Les réactions globales sont les suivantes :



Deux brevets japonais récents [85, 86] revendiquent la formation de l'aldéhyde et de l'acide sur des hétéropolyanions; nous donnons également les résultats d'un brevet américain [12] obtenus sur un Sb-P-Mo-O qui est très vraisemblablement un hétéropolyanion.

Catalyseur	Réf.	T°C	iC ₄ H ₁₀ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	Conv.	S.MAL	S.AMA
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	[85]	340	60/20/20/0	6.0	22.3	46.3
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	[85]	340	60/20/20/0	10.5	21.1	18.3
Fe _{0.5} H _{1.5} PMo ₁₂ O ₄₀	[86]	370	60/20/20/0	7.8	15.3	41.8
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	[86]	370	60/20/20/0	10.3	18.5	15.3
Sb-P-Mo-O	[12]	340	10/13/30/48 P totale = 20 psig	10.0	20.0	50.0

Les sélectivités sont intéressantes, les conversions restent encore cependant trop faibles pour envisager une industrialisation.

III-CONCLUSION

La conversion du butane en anhydride maléique est pour l'instant la seule réaction qui puisse répondre à des exigences industrielles, le catalyseur V-P-O est d'ailleurs jusqu'à maintenant le seul système qui catalyse de manière vraiment sélective cette transformation. Pour le propane aucun solide n'est jusqu'à présent performant, que ce soit pour les réactions de fonctionnalisation ou la réaction d'oxydeshydrogénation; ceci a donc justifié à nos yeux la poursuite de la recherche systématique de catalyseurs sélectifs tout en essayant bien sûr de mieux comprendre les mécanismes des différentes réactions. Le Chapitre suivant présente les systèmes utilisés et les raisons de notre choix.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] NIPPON SHOKUBAI
Fr. 2 093 773 (1971) et Fr. 2 222 349 (1974)
- [2] G.F. Hornaday
Advances in Petroleum Chemistry and Refining, 4, 451-488 (1961)
- [3] M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung
J. Catal., 105, 483-498 (1987)
- [4] M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung
J. Catal., 109, 463-467 (1988)
- [5] D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta
J. Catal., 123, 417-435 (1990)
- [6] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrmann,
J.C. Volta
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- [7] A. Corma, J.M. Lopez-Nieto, N. Paredes, M. Pérez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- [8] H. Zuyao, Y. Jingen, Z. Guotai
J. of East China Institute of Chemical Technology, 14 (4), 512 (1988)
- [9] K. Seshan, H.M. Swaan, R.H.H. Smits, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 505 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [10] Y.C. Kim, W. Ueda, Y.Moro-Oka
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 491 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [11] N. Giordano, J.C.J. Bart, P. Vitarelli, S. Cavallaro
Oxidation Communications, 7, 99-111 (1984)
- [12] H. Krieger, L.S. Kirch (ROHM and HAAS)
US. 4 260 822 (1981)

- [13] T. Komatsu, Y. Uragami, K. Otsuka
Chem. Lett., 1903-1906 (1988)
- [14] Y. Takita, H. Yamashita, K. Moritaka
Chem. Lett., 1733-1746 (1989)
- [15] G. Centi, F. Trifiro
Catal. Today, 3, 151-162 (1988)
- [16] M. Ai
J. Catal., 101, 389-395 (1986)
- [17] S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, S.V. Ketchik
Kinet. Katal., 29, 1, 222-226 (1988)
- [18] W.C. Conner, S. Soled, A. Signorelli
Studies in Surface Science and Catalysis, 7B, 1224 (1981)
Editeurs: T. Seiyama et K. Tanabe
- [19] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- [20] K.T. Nguyen, H.H. Kung
J. Catal., 122, 415-428 (1990)
- [21] K.T. Nguyen, H.H. Kung
Ind. Eng. Chem. Res., 30, 352-361 (1991)
- [22] G. Minow, K.H. Schnabel, G. Ohlmann
React. Kinet. Catal. Lett., 22, 399 (1983)
- [23] Z. Osipova, V.D. Sokolovskii
Kinet. Katal., 20, 510 (1979) et 20, 910 (1979)
- [24] G. Centi, D. Pesheva, F. Trifiro
Appl. Catal., 33, 343-359 (1987)
- [25] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Toft (STANDARD OIL)
US. 4 767 739, 4 769 355, 4 783 545 (1988)
US. 4 801 727, 4 835 125, 4 837 191, 4 837 233, 4 871 706, 4 874 738 (1989)
- [26] J.F. Brazdil, A.T. Guttman, R.K. Grasselli (STANDARD OIL)
EP. 337 028 (1988)

- [27] G. Centi, R.K. Grasselli, E. Patane, F. Trifiro
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 515 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [28] J. Saint-Just, J.M. Basset, J. Bousquet, G.A. Martin
La Recherche, 21, 730 (1990)
- [29] J.G. McCarty, A.B. McEwen, M.A. Quinlan
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 405 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [30] E. Iwamatsu, K.I. Aika
J. Catal., 117, 416 (1989)
- [31] S. Wada, T. Tagawa, H. Imai
Appl. Catal., 47, 277 (1989)
- [32] J.H. Deboy, R.F. Hicks
J. Catal., 113, 517 (1988)
- [33] V.T. Amorebieta, A.J. Colussi
J. Phys. Chem., 92, 4576 (1988)
- [34] M. Yu Sinev, V.N. Korchak, O.V. Krylov
Kinet. Catal., 28, 1188 (1987)
- [35] V.I. Bedeneev, M. Yal Gol'Denberg, N.I. Gorban, M.A. Teitelboim
Kinet. Catal., 29, 1 (1988)
- [36] J.A. Labinger, K.C. Ott
J. Phys. Chem., 91, 2982 (1987)
- [37] A.M. Gaffney, C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko
A.C.S. Symposium on Direct Conversion of Methane, Los Angeles, 445 (1988)
J. Catal., 114, 422 (1988)
- [38] V.R. Choudhary, S.T. Chaudhari, A.M. Rajput, V.H. Rane
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 555 (1989)
- [39] I. Matsuura, Y. Utsumi, T. Doi, Y. Yoshida
Appl. Catal., 47, 299 (1989)

- [40] T. Ito, J.X. Wang, C.H. Lin, J.H. Lunsford
J. Am. Chem. Soc., 107, 5062 (1985)
- [41] Kh.M. Minachev, N.Ya. Usachev, Yu.S. Khodakov, V.N. Udut, P.A. Makarov
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 9, 2124 (1987)
- [42] C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko
J. Catal., 103, 311 (1987)
- [43] ARCO
US. 4 777 313
- [44] M.M. Khan, G.A. Somorjai
J. Catal., 91, 263-271 (1985)
- [45] Y. Barbaux, A.R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, B. Grzybowska
Appl. Catal., 44, 117-132 (1988)
- [46] R.S. Liu, M. Iwamoto, J.H. Lunsford
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 78, 79 (1982)
- [47] H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford
J. Am. Chem. Soc., 106, 4117 (1984)
- [48] E. McGiolla Coda, B.K. Hodnett
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 459 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [49] N.D. Spencer
J. Catal., 109, 187-197 (1988)
- [50] S. Ahmed, J.B. Moffat
Appl. Catal., 40, 101-118 (1988)
- [51] S. Kasztelan, J.B. Moffat
J. Catal., 106, 512-524 (1987)
J. Catal., 109, 206-211 (1988)
J. Catal., 112, 54-65 (1988)
J. Catal., 116, 82-94 (1989)
- [52] A.D. Eastman, J.P. Guillory, C.F. Cook, J.B. Kimble (PHILLIPS PETROLEUM)
US. 4 835 127 (1989)

- [53] E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai
J. Catal., 52, 116-132 (1978)
- [54] J.H. McCain (UNION CARBIDE)
brevets canadiens 1 229 351 et 1 229 352 (1987)
- [55] R.M. Manyik, J.L. Brockwell, J.E. Kendall (UNION CARBIDE)
US. 4 899 003 (1990)
- [56] E. Morales, J.H. Lunsford
J. Catal., 118, 255-265 (1989)
- [57] Y. Murakami, K. Otsuka, Y. Wada, A. Morikawa
Chem. Lett., 535-538 (1989)
- [58] M. Loukah, G. Coudurier, J.C. Védrine
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- [59] P.G. Harrison, A. Argent (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT)
EP. 189 282 (1989)
- [60] A. D. Eastman, J.B. Kimble (PHILLIPS PETROLEUM)
US. 4 482 646 (1984)
- [61] M. Iwamoto, T. Taga, S. Kagawa
Chem. Lett., 1469-1472 (1982)
- [62] A. Erdöhelhy, F. Solymosi
J. Catal., 123, 31-42 (1990)
- [63] S.T. Oyama
J. Catal., 128, 210-217 (1991)
- [64] A. Erdöhelyi, F. Solymosi
Appl. Catal., 39, L11-L14 (1988)
- [65] E. Iwamatsu, K.I. Aika, T. Onishi
Bull. Chem. Soc. Jpn, 59, 1665-1669 (1986)
- [66] S.T. Oyama, G.A. Somorjai
J. Phys. Chem., 94, 5022-5033 (1990)
- [67] J. Le Bars, A. Auroux, J.C. Vedrine
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints

- [68] K.I. Aika, M. Isobe, K. Kido, T. Moriyama, T. Onishi
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 83 (10), 3139-3148 (1987)
- [69] S. Bernal, G.A. Martin, P. Moral, V. Perrichon
Catal. Letters, 6, 221-238 (1990)
- [70] L. Mendelovici, J.H. Lunsford
J. Catal., 94, 37-50 (1985)
- [71] A. Erdöhelhyi, F. Maté, F. Solymosi
Catal. Letters, 8, 229-236 (1991)
- [72] M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine
New developments in Selective Oxidation, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- [73] G. Stefani, F. Budi, C. Fumagalli, G.D. Suci
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 537 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [74] R. Contractor, J. Ebner, M.J. Mummey
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 553 (1990)
- [75] Catalysis Today, 1 (5) (1987)
- [76] B.K. Hodnett
Catal. Rev. Sci. Eng., 27 (3), 373-424 (1985)
- [77] J. Ziolkowski, E. Bordes, P. Courtine
J. Catal., 122, 126 (1990)
- [78] E. Bordes, P. Courtine
J. Catal., 57, 236 (1977)
- [79] E. Bordes, P. Courtine, J.W. Johnson
J. Solid State Chem., 55, 270 (1984)
- [80] N. Guilhaume, M. Rouillet, G. Pajonk, J.C. Volta
New Developments in Selective Oxidation, Louvain, 8-10/4/91, Preprints
- [81] G. Bergeret, M. David, J.P. Broyer, J.C. Volta, G. Hecquet
Catal. Today, 1, 37 (1987)
- [82] F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro
Appl. Catal., 9, 191 (1984)

- [83] G. Centi, F. Trifiro, G. Busca, J.R. Ebner, J.T. Gleaves
Faraday Discuss. Chem. Soc., 87, 215 (1989)
- [84] G. Centi, G. Golinelli, F. Trifiro
Appl. Catal., 48, 13 (1989)
- [85] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi (ASAHI CHEMICAL)
JP. 02 42 032 (1990)
Chem. Abs., 113, 41525v (1990)
- [86] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi (ASAHI CHEMICAL)
JP. 02 42 034 (1990)
Chem. Abs., 113, 41526w (1990)

CHAPITRE II

PRESENTATION ET JUSTIFICATION DES SYSTEMES UTILISES

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, différents systèmes ont fait l'objet de tests pour l'oxydation sélective du propane; personne n'a pu pour l'instant établir de règles précises quant à l'efficacité d'un catalyseur pour les réactions d'oxydeshydrogénation ou de fonctionnalisation. Les critères de sélection utilisés par les chercheurs restent donc souvent empiriques; on peut mentionner ici les idées directrices citées dans la littérature, et discuter de leur validité:

- Les catalyseurs d'oxydation des oléfines peuvent également oxyder les alcanes.

Cette idée peut être justifiée par l'aptitude des V-P-O à produire de l'anhydride maléique à partir de butène comme de butane. Moro-Oka et al. [1] ont essayé d'obtenir de l'acroléine ex propane sur un catalyseur propène --> acroléine (Bi Mo₁₂ Fe₃ Co₃ O_x), les résultats sont décevants puisqu'ils n'obtiennent que 8% de sélectivité à 10% de conversion; les mêmes auteurs ont cependant montré que la modification d'une formulation de base pouvait donner des résultats intéressants (système Ag-Bi-V-Mo-O).

En conclusion, s'il peut sembler que les catalyseurs aptes à fonctionnaliser un alcane soient également capables de fonctionnaliser l'oléfine correspondante la réciproque est loin d'être systématiquement vérifiée.

- Les bons catalyseurs d'oxydation du butane, du méthane, de l'éthane ... peuvent être de bons catalyseurs pour le propane.

Les V-P-O ont été testés par plusieurs équipes [2-5] dans l'espoir de former de l'acide acrylique directement à partir du propane; les résultats obtenus sont décevants puisque Ai est le seul à trouver des sélectivités significatives en acide acrylique, le rendement reste de toutes façons bien inférieur à celui de la réaction butane --> maléique. Cette idée a par contre été appliquée avec succès pour les V-Mg-O; ce système possède en effet des propriétés oxydeshydrogénantes pour le butane [6] et pour le propane [7, 8].

En résumé nous pouvons dire que ces deux voies peuvent conduire aussi bien à des résultats intéressants qu'à des impasses; la démarche que nous avons suivie s'inspire de ces deux voies mais repose également sur les idées suivantes:

- Réactions de fonctionnalisation (propane --> acroléine ou acide acrylique)

La dégradation de ces produits en oxydes de carbone est favorisée par une température élevée, les catalyseurs devront donc être actifs à relativement basse température (400°C); leur formulation sera complexe, il s'agit en effet d'insérer de l'oxygène réticulaire dans un complexe adsorbé, ceci sans détruire la structure du catalyseur. La géométrie des sites superficiels sera de très grande importance, les catalyseurs choisis devront posséder deux types d'oxygène superficiels: des oxygènes mobiles pouvant être arrachés et réinsérés aisément, et des oxygènes rigides permettant de maintenir la structure. Les systèmes que nous avons choisis sont les suivants: les phosphates (métal contenu dans le cation), les molybdates et les hétéropolyanions (métal contenu dans l'anion).

- Réaction d'oxydeshydrogénation (propane --> propène)

La difficulté de cette réaction n'est pas dans l'activation du propane mais dans l'importante réactivité du propène qui entraîne sa dégradation en oxydes de carbone; les relatives bonnes performances des V-Mg-O pour cette réaction nous ont incités à tester des catalyseurs à base de vanadium (vanadium supportés) et des catalyseurs basiques testés dans la dimérisation oxydante du méthane (oxydes de lanthane ou de samarium, Li-MgO).

Avant de présenter les différents systèmes il nous paraît important de faire plusieurs remarques:

- La bibliographie sur le propane est très récente et souvent postérieure au début de cette thèse, nous ne disposons donc pas de toutes les références citées dans le premier chapitre lorsque les tests ont été effectués.

- Comme nous l'avons dit en introduction les études menées pendant cette thèse s'inscrivent dans un projet de recherches développé par ATOCHEM; d'autres équipes travaillant sur le même sujet, nous avons donc pour des questions d'efficacité évidentes évité de travailler sur certains systèmes déjà étudiés ou en cours d'études.

I- LES PHOSPHATES

Les phosphates ont été jusqu'à maintenant beaucoup plus utilisés dans la catalyse acido-basique (déshydrogénation, isomérisation, deshydratation, hydrolyse) que dans la catalyse d'oxydation. Dans ce dernier domaine, un seul système connaît une utilisation industrielle: les V-P-O pour la réaction butane --> maléique.

Pour l'oxydation des alcanes légers, autres que le butane, de rares études ont été publiées:

Un article récent [9] décrit les résultats de tests catalytiques de phosphates de fer dans la dimérisation oxydante du méthane; les performances obtenues (8% de conversion, 45% de sélectivité en C₂) ne sont pas supérieures à celles du Li-MgO mais présentent l'avantage d'être obtenues à plus basse température (575°C). Les formulations les plus efficaces correspondent à un rapport P/Fe de 1,66.

Dans le chapitre précédent nous avons reporté les performances obtenues par différentes équipes dans le test de phosphates pour l'oxydation sélective du propane; nous ne rapporterons pas ici les différents résultats. Ces derniers sont souvent contradictoires; ainsi pour les phosphates de Mn et de Cu, Otsuka et al. [2] trouvent une faible conversion et une sélectivité en oxydes de carbone avoisinant 100% alors que Takita et al. [3] annoncent des conversions plus élevées et une sélectivité en oxydes de carbone ne dépassant pas les 25%. D'après les données bibliographiques il est également difficile de savoir si les phosphates favorisent plus les réactions de fonctionnalisation que la réaction d'oxydeshydrogénation; les sélectivités en produits oxygénés varient en effet d'un système à l'autre et surtout d'une équipe à l'autre. Pour les phosphates qui produisent de l'acroléine directement à partir de propane, le propène peut être un intermédiaire de la réaction, il est donc intéressant de connaître les produits de la réaction d'oxydation du propène sur différents phosphates. T. Seiyama et al. reportent dans une publication [10] les résultats obtenus sur quelques phosphates: on constate que seule la forme monazite du phosphate de bismuth présente une sélectivité en acroléine importante, les autres phosphates orientent la réaction vers l'oxydation totale. Ces derniers résultats ne sont cependant pas suffisants pour éliminer les phosphates de notre screening car on peut espérer former de l'acroléine directement à partir du propane sans passer par le propène en phase gaz.

II- LES MOLYBDATES

La famille des molybdates est largement utilisée dans la catalyse d'oxydation, en particulier pour l'oxydation des oléfines. Les composés et les réactions étant nombreuses nous ne rentrerons pas ici dans le détail d'une bibliographie.

Les composés que nous avons testés ($Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$) appartiennent à la famille des telluromolybdates de manganèse, solides synthétisés en 1978 par Sloczinski [11]. Grzybowska et al. [12] ont montré que les $Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$ étaient des solides actifs et sélectifs dans la transformation du toluène en benzaldéhyde. Aucune indication n'est donnée dans la littérature quant à l'activité ou la sélectivité de ces composés dans l'oxydation du propane.

Le choix de tester des composés au tellure repose sur différentes études [13, 5] qui montrent l'influence bénéfique de cet élément sur les sélectivités en produits d'oxydation ménagée.

III- LES HETEROPOLYANIONS

Les hétéropolyanions sont des oxoanions polymérisés formés par condensation à pH acide de plus de deux oxoanions différents. A l'état solide ils sont entourés de cations et souvent d'eau de cristallisation; on distingue une structure primaire (structure des hétéropolyanions mêmes) et une structure secondaire (arrangement tridimensionnel des anions, contre-ions et eau de cristallisation).

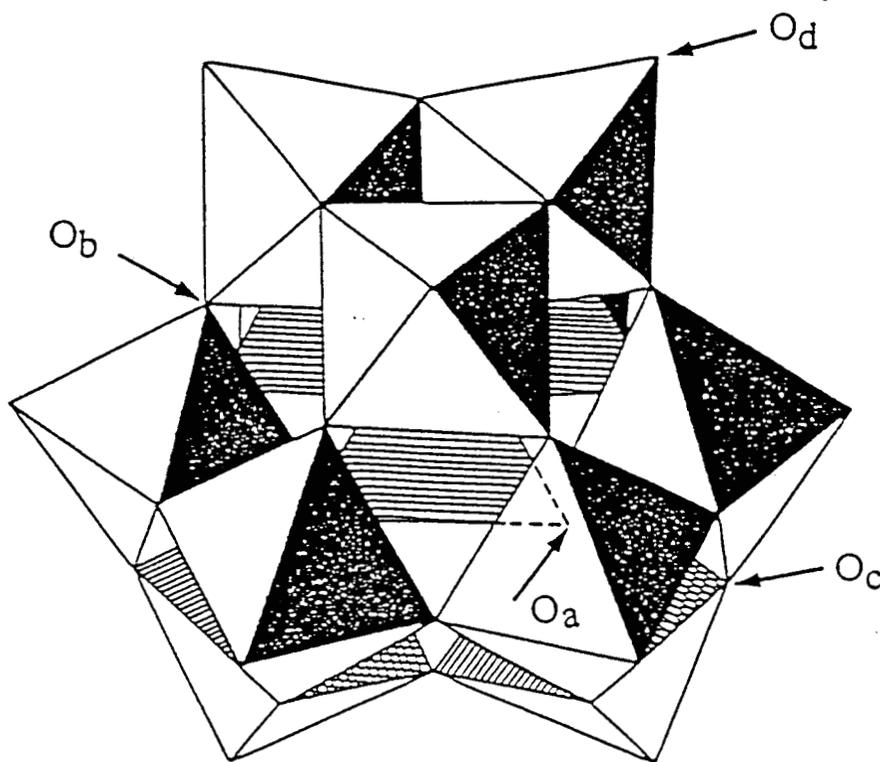
Les travaux traitant des propriétés physiques et catalytiques des HPA sont fort nombreux, il n'est pas question ici d'en faire une synthèse complète; différentes revues et thèses [14-21] donneront au lecteur une bonne connaissance de ces solides. Nous nous proposons juste de replacer, dans un contexte plus général, les performances obtenues dans l'activation des alcanes.

III-1 Structure

- Structure primaire

Les 12-hétéropolyanions ont la composition générale $XM_{12}O_{40}^{n-}$, où l'hétéroatome X peut être P^V , Si^{IV} , Ge^{IV} , As^V ...; le polyatome M est Mo^{VI} ou W^{VI} , il peut être aussi partiellement substitué par d'autres éléments tels que V, Nb, Ni, Co

Les 12-HPA ont la structure de Keggin de symétrie T_d . Cette dernière est basée sur un tétraèdre central XO_4 entouré par 12 MO_6 octaédriques arrangés en 4 groupes d'octaèdres M_3O_{13} liés entre eux et avec le tétraèdre central par des sommets; les octaèdres du même groupe étant connectés par 3 arêtes (figure ci-après).



Keggin avait distingué 4 familles d'atomes d'oxygène :

- O_a (4 oxygènes internes connectant X et M)
- O_b (12 oxygènes liant les différents groupes M_3O_{13} par des sommets)
- O_c (12 oxygènes liant les différents octaèdres d'un même groupe M_3O_{13} par des arêtes)
- O_d (12 oxygènes terminaux liés à un seul atome métallique M)

- Structure secondaire

C'est l'arrangement tridimensionnel d'hétéropolyanions, de cations et des molécules d'eau de cristallisation. En opposition avec la rigidité de la structure moléculaire des 12-HPA, la structure secondaire est en général flexible; elle varie avec la composition chimique, les conditions de synthèse et le traitement thermique.

III-2 Catalyse

- Catalyse acide

Les hétéropolyanions sont des acides de Brønsted forts, beaucoup plus que les acides inorganiques usuels tels que HCl ou H₂SO₄. Cette forte acidité est causée par la délocalisation de la charge négative sur toute la sphère de Keggin et par la polarisation des liaisons externes M--O_d. Les HPA sont solubles dans les solvants oxygénés, ils sont stables à l'état solide, ce qui leur permet d'avoir des applications en catalyse homogène et hétérogène.

Les tungstiques sont les HPA préférés en catalyse acide, ceci grâce à leur acidité élevée, leur stabilité thermique et hydrolytique, et leur potentiel d'oxydation assez bas comparé à celui des acides au Mo et V. Leur domaine d'application s'étend sur les réactions de déshydratation, éthération, estérification, alkylation et isomérisation.

- Catalyse d'oxydation

Les hétéropolyanions, à l'état solide comme en solution, sont des oxydants puissants, facilement réduits en donnant des produits intensément colorés, les "heteropoly blues", qui conservent généralement la structure de Keggin. Les propriétés oxydantes des HPA dépendent de la nature des ligandes et de l'atome central. Le pouvoir oxydant diminue selon V > Mo > W et As > P > Si ~ Ge > B.

Les réactions d'oxydation sélective catalysées par des HPA sont nombreuses: oxydation du propylène et de l'isobutylène en acides acrylique et méthacrylique, du propène en acroléine, oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique ... A notre connaissance, la seule réaction d'oxydation sélective menée industriellement sur des hétéropolyoxométalates, revendiqués comme tels, est l'oxydation de la méthacroléine

en acide méthacrylique par une société japonaise. L'utilisation des HPA comme catalyseurs industriels se heurte au problème de leur stabilité; leur décomposition en oxydes se produit en effet souvent à une température proche (ou même inférieure) de celle de la catalyse.

Le méthane est l'alcane qui a suscité le plus grand nombre d'études dans la catalyse d'oxydation par HPA [22-27]; ceci peut apparaître paradoxal quand on connaît la température de catalyse du méthane (550°C-600°C) et les températures de dégradation des HPA. Kasztelan et Moffat montrent l'effet de stabilisation apporté par le support (SiO_2) [23]; en effet, si l'acide phosphomolybdique massique se décompose à 340-350°C, des unités de Keggin sont encore présentes pour un acide phosphomolybdique supporté, après 16h de calcination à 640°C [23]. Les acides silicomolybdique, phosphomolybdique et vanadophosphomolybdiques sont les HPA qui donnent les meilleures sélectivités en formaldéhyde; on notera l'activité quasiment nulle des tungstiques supportés [23] et donc l'importance du pouvoir oxydant pour la catalyse.

Quelques autres études ont été effectuées sur les autres alcanes: pentane, isobutane [28-30] et propane [30]. Pour ce dernier un brevet américain [30] revendique 19% de sélectivité en acide acrylique pour 10% de conversion sur un Sb-P-Mo-O assimilable à un hétéropolyanion, ce résultat est loin d'être négligeable quand on connaît les performances obtenues pour ce genre de réaction.

IV-LES CATALYSEURS D'OXYDATION DU METHANE

Les catalyseurs de dimérisation oxydante du méthane ont fait l'objet de nombreux travaux mais aucune étude n'a été publiée quant à leurs performances dans l'oxydation sélective du propane. Nous avons donc décidé de tester quelques catalyseurs tels le Li-MgO qui présente de bonnes performances dans la dimérisation oxydante.

V-LES V_2O_5 SUPPORTES

Les V_2O_5 supportés font certainement partie des catalyseurs d'oxydation les plus étudiés. Depuis les années 70 on s'est aperçu que le rôle du support ne se limitait pas à l'augmentation de l'aire spécifique mais que des interactions de type divers pouvaient conduire à la modification de la structure, de la texture ou des propriétés électroniques

des solides. De multiples études ont été effectuées pour essayer de comprendre les effets de synergie; on notera la création toute récente d'un groupe de travail sur les V_2O_5/TiO_2 : "Eurocat", qui concerne une quinzaine de laboratoire européens.

Les V_2O_5/TiO_2 ont différentes applications dans la catalyse; dans le domaine de la dépollution, la réduction des NO_x en présence de NH_3 est catalysée avec succès par ces solides. En catalyse d'oxydation les V_2O_5/TiO_2 ne connaissent qu'une seule application industrielle [31]: la transformation de l'o-xylène en anhydride phtalique, mais ont été étudiés pour beaucoup d'autres réactions:

- butène et butadiène --> anhydride maléique [32]
- benzène --> anhydride maléique [33]
- butène --> acide acétique [34]
- toluène et dérivés --> benzaldéhyde ou acide benzoïque et dérivés [35-38]
- éthanol --> acétaldéhyde [39, 40]
- propène --> acroléine [41]
- propène --> acide acétique [42]
- isobutène --> méthacroléine + acide acétique [43]
- ammoxydation des alkylaromatiques [44-49]

Dans l'oxydation du propane on notera une seule référence pour les V_2O_5/TiO_2 [50], les auteurs obtiennent un rendement maximum de 8% en propène à 400°C avec un bilan oxygène nettement supérieur à 100.

A notre connaissance les V_2O_5/SiO_2 ne connaissent pas d'application industrielle en oxydation sélective mais de nombreuses études ont permis de faire progresser la compréhension de mécanismes réactionnels. Dans l'activation des alcanes, des études concernant le méthane [51] et l'éthane [52] ont été publiées; pour le propane on notera un seul résultat [50]: 12% de sélectivité en C_3H_6 pour 16.4% de conversion à 400°C.

VI-LES SULFATES DE VANADIUM

Les sulfates de vanadium ($VOSO_4-K_2SO_4$) sont les catalyseurs industriels de l'oxydation du SO_2 en SO_3 [53], ils ont également fait l'objet d'études pour d'autres réactions d'oxydation: naphthalène --> anhydride phtalique [54], benzène --> anhydride maléique [55]...

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro-Oka
Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 491 (1990)
Editeurs: G. Centi et F. Trifiro
- [2] T. Komatsu, Y. Urugami, K. Otsuka
Chem. Lett., 1903-1906 (1988)
- [3] Y. Takita, H. Yamashita, K. Moritaka
Chem. Lett., 1733-1736 (1989)
- [4] G. Centi, F. Trifiro
Catal. Today., 3, 151-162 (1988)
- [5] M. Ai
J. Catal., 101, 389-395 (1986)
- [6] M.A. Char, D. Patel, M.C. Kung et H.H. Kung
J. Catal., 105, 483-498 (1987)
- [7] M.A. Char, D. Patel, H.H. Kung
J. Catal., 109, 463-467 (1988)
- [8] D. Siew-Hew-Sam, V. Soenen, J.C. Volta
J. Catal., 123, 417-435 (1990)
- [9] A.V. Annapragada, E. Gulari
J. Catal., 123, 130-146 (1990)
- [10] T. Seiyama, M. Egashira, T. Sakamoto, I. Aso
J. Catal., 24, 76 (1972)
- [11] J. Sliczynski, B. Sliwa
Z. anorg. allg. Chemie, 438, 295 (1978)
- [12] B. Grzybowska, M. Czerwenka, J. Sloczynski
Catal. Today, 1, 157-165 (1987)

- [13] B. Grzybowska, A. Mazurkiewicz, J. Sloczynski
Appl. Catal., 13, 223-243 (1985)
- [14] D. Ghossoub
Thèse USTL, 547 (1990)
- [15] M. Prévost
Thèse USTL, 387 (1989)
- [16] V. Ernst
Thèse UTC (1986)
- [17] M.J. Bartoli
Thèse UTC (1990)
- [18] C. Feumi-Jantou
Thèse Paris VI (1989)
- [19] M.T. Pope
Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Springer-Verlag (1983)
- [20] M. Misono
Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (2-3), 269 (1987)
- [21] G.A. Tsigdinos
Topics in Current Chemistry, 76, 1, Springer-Verlag (1978)
- [22] S. Kasztelan, J. B. Moffat
J. Catal., 106, 512-524 (1987)
- [23] S. Kasztelan, J. B. Moffat
J. Catal., 109, 206-211 (1988)
- [24] S. Kasztelan, J. B. Moffat
J. Catal., 112, 54-65 (1988)
- [25] S. Kasztelan, J. B. Moffat
J. Catal., 116, 82-94 (1989)
- [26] Y. Barbaux, A. R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Grzybowska
Appl. Catal., 44, 117-132 (1988)
- [27] S. Ahmed, J. B. Moffat
Appl. Catal., 40, 101-118 (1988)

- [28] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi (ASAHI CHEMICAL)
JP. 02 42032 (1990)
Chem. Abs., 113, 41525v (1990)
- [29] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi (ASAHI CHEMICAL)
JP. 02 42034 (1990)
Chem. Abs., 113, 41526 w (1990)
- [30] H. Krieger, L. S. Kirch (ROHM and HAAS)
US. 4 260 822 (1981)
- [31] B. Grzybowska
Catal. Today, 1, 341-346 (1987)
- [32] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 13-34 (1986)
- [33] W. Janiszewski, M. Gasior, B. Grzybowska
Bull. Pol. Ac.: Chem., 34 (11-12), 471 (1986)
- [34] W. E. Slinkard, P. B. Degroot
J. Catal., 68, 423-432 (1981)
- [35] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83 (11), 3303-3315 (1987)
- [36] M. Czerwenka, B. Grzybowska, M. Gasior
Bull. Pol. Ac.: Chem., 35 (9-10), 353 (1987)
- [37] B. Grzybowska, M. Czerwenka, J. Sloczinski
Catal. Today, 1, 157-165 (1987)
- [38] B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson, S. Lars T. Andersson
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 (10), 3547 (1988)
- [39] Y. Nakagawa, T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79, 2929-2936 (1983)
- [40] N. E. Quaranta, V. Cortes Corberan, J. L. G. Fierro
New Developments in Selective Oxidation, Louvain, 8-10/4/91, Preprints
- [41] C. Martin, V. Rives
J. Mol. Catal., 48, 381-391 (1988)

- [42] J. M. Lopez Nieto, G. Kremenic, J. L. G. Fierro
Appl. Catal., 61, 235-251 (1990)
- [43] J. L. G. Fierro, L. A. Arrua, J. M. Lopez Nieto, G. Kremenic
Appl. Catal., 37, 323-338 (1988)
- [44] F. Cavani, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca
J. Catal., 106, 251-262 (1987)
- [45] G. Busca, F. Cavani, F. Trifiro
J. Catal., 106, 471-482 (1987)
- [46] P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifiro, M. El Sawi
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (4), 804 (1987)
- [47] P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifiro
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (4), 639 (1987)
- [48] F. Cavani, F. Trifiro
La chimica de l'industria, 70 (4), 58 (1988)
- [49] M. Sanati, A. Andersson
J. Mol. Catal., 59, 233-255 (1990)
- [50] A. Corma, J. M. Lopez Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S. L. Suib
New Developments in Selective Oxidation, Louvain, 8-10/4/91, Preprints
- [51] N. D. Spencer, C. J. Pereira
J. Catal., 116, 399-406 (1989)
- [52] A. Erdöhelyi, F. Solymosi
J. Catal., 123, 31-42 (1990)
- [53] K. C. Xie, A. Nobile Jr
J. Catal., 94, 323-334 (1985)
- [54] D. W. B. Westerman, N. R. Foster, M. S. Wainwright
Appl. Catal., 3, 141 (1982)
- [55] S. Vorlow, M. S. Wainwright, D. L. Trimm
Appl. Catal., 17, 87-125 (1985)

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Ce chapitre décrit la préparation de tous les catalyseurs qui ont été testés dans le cadre de cette thèse. Les % des différents éléments ont été déterminés par le service d'analyse élémentaire CNRS de Solaize. Les spectres de diffraction X ont été réalisés par le laboratoire d'analyse d'ATOCHEM à Mazingarbe dans les conditions suivantes: anode $\text{Cu K}\alpha, \lambda = 1.54 \text{ \AA}$, dépôt de l'échantillon sur un support en aluminium. Les aires spécifiques BET ont été mesurées au laboratoire de Lille par adsorption d'azote.

I- LES PHOSPHATES

- Préparation

Des phosphates de Mn, Co, Ni, Bi ont été préparés lors de cette étude; un phosphate de fer préparé précédemment à Mazingarbe a également été testé. Le tableau page suivante résume les conditions opératoires:

La ludox utilisée est une solution aqueuse à 40% en masse de silice. Le support United Catalysts est une silice qui se présente sous forme de petits grains de forme irrégulière tamisés entre 0.8 et 1.6 mm, l'aire spécifique est peu élevée ($\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$); une analyse XPS révèle la présence de fer (4 atomes pour cent de Si) et de potassium (4% également).

Catalyseurs	Support	Matières premières	Type de préparation	Séchage	Calcination
MnP2	SiO ₂ (ludox)	Mn(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O H ₃ PO ₄ 85%	Evaporation à sec	1 nuit à 120°C 4h à 180°C	4h sous N ₂ in situ à 500°C
MnP3	-	MnCl ₂ , 4H ₂ O Na ₄ P ₂ O ₇ , 10H ₂ O	Précipitation	1 nuit à 130°C	1 nuit sous N ₂ in situ à 500°C
MnP4	-	Mn(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O H ₃ PO ₄ 85%	Evaporation à sec	1 nuit à 180°C	4h à 460°C air ambiant
CoP	SiO ₂ (ludox)	Co(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O H ₃ PO ₄ 85%	Evaporation à sec	1 nuit à 120°C 4h à 180°C	3h à 300°C 3h à 520°C air ambiant
NiP	SiO ₂ United Catalysts	Ni(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O H ₃ PO ₄ 85%	Imprégnation 1 h	1 nuit à 120°C 4h à 180°C	-
BiP	-	Bi(NO ₃) ₃ , 5H ₂ O H ₃ PO ₄ 85%	Précipitation	4h à 120°C 4h à 180°C	-
FeCsP	SiO ₂ United Catalysts	Fe(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O CsNO ₃ H ₃ PO ₄ 85%	double Imprégnation	double séchage 1 nuit à 120°C 4h à 180°C	16h à 460°C air ambiant

- Analyse élémentaire, Diffraction X et aire spécifique

Catalyseur	Analyse élémentaire			RX	Aire BET
	% M	% P	P/M	Phases détectées	m ² /g
MnP2	20.10	12.58	1.11	Mn ₂ P ₂ O ₇	32.9
MnP3	29.87	18.86	1.12	Mn ₂ P ₂ O ₇	6.4
MnP4	30.94	17.40	1.00	Mn ₂ P ₂ O ₇	5.3
CoP	11.19	6.13	1.04	amorphe	55.2
NiP	7.98	4.63	1.10	SiO ₂ tridymite	1.9
BiP	68.46	10.03	0.99	BiPO ₄ monasite	0.6
FeCsP*	-	-	1.23	-	~2

* Cs/Fe = 0.15, % de matières actives = 44.2%

II- LES TELLUROMOLYBDATES DE MANGANESE

Les catalyseurs de ce type ont été préparés, antérieurement à cette étude par le service catalyse de Mazingarbe, dans le but d'obtenir les phases $Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$ ou $Mn Mo Te O_6$. Trois solides ont été testés dans l'oxydation sélective du propane: BZH 50, BZH 54A et BZH 53B.

- Préparation

Catalyseur	Matières premières	Mode de préparation
BZH 50	$Mn(NO_3)_2, 6H_2O$ Na_2MoO_4 H_6TeO_6	précipitation
BZH 54A	"	"
BZH 53B	$Mn(NO_3)_2, 6H_2O$ K_2MoO_4 TeO_2	"

Le précipité obtenu est traité de différentes manières suivant le catalyseur :

BZH 50	BZH 54A	BZH 53B
séché 15h à 100°C	séché 15h à 100°C	séché 24h à 100°C
calciné 5h à 400°C	calciné 15h à 450°C	
lavé HCl 1/4	lavé HCl 1/4	
séché 15h à 100°C		
addition de 40% en masse de SiO_2	addition de 40% en masse de SiO_2	ajout du TeO_2 + ajout de 20% en masse de SiO_2
séché 15h à 100°C	séché 15h à 100°C	séché 15h à 100°C
calciné 15 h à 550°C	calciné 15h à 550°C	calciné 15h à 550°C

- Analyse élémentaire

Catalyseur	% Mn	% Mo	% Te	Formule stoechiométrique
BZH 50	12.71	20.80	12.48	$Mn_{2,4} Te Mo_{2,2} O_x$
BZH 54A	7.47	13.99	4.66	$Mn_{3,7} Te Mo_{4,0} O_x$
BZH 53B	10.34	15.99	26.64	$Mn_{0,9} Te Mo_{0,8} O_x$

- Diffraction X et aire spécifique

Catalyseur	RX Phases détectées	Aire spécifique m^2/g
BZH 50	$Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$	22
BZH 54A	$Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$	18
BZH 53B	$Mn_3 Te Mo_2 O_{12}$	7.4

III- LES HETEROPOLYANIONS

Nous avons testé un acide vanadophosphomolybdique supporté, préparé précédemment à Mazingarbe, ainsi que des silicomolybdiques supportés, préparés pour cette étude; nous avons également décrit dans ce paragraphe la préparation de MoO_3/SiO_2 obtenus à partir d'heptamolybdate d'ammonium tout en étant conscients que la structure HPA puisse être contestée.

III-1 Préparation de l'acide silicomolybdique massique (ASM)

Nous nous sommes inspirés de la préparation décrite par Strickland [1].

Produits de départ : - $Na_2MoO_4, 2H_2O$
 - Silicate de sodium en solution $d = 1.33$

- Principe :**
- Extraction par l'éther du complexe, formé dans une solution de molybdate et de silicate acidifiée par HCl 5N
 - Ajout d'un 1/2 volume équivalent en eau
 - Evaporation de l'éther à température ambiante
 - Séchage au dessiccateur sous vide

Formule présumée : $H_4 Si Mo_{12} O_{40}, 8.08 H_2O$ soit 58.48% de Mo et 1.43% de Si
L'analyse élémentaire nous donne 55.70% de Mo et 2.20% de Si
soit un rapport Mo/Si = 7.41

III-2 Préparation des catalyseurs supportés

- Présentation des supports

L'ASM ou l'heptamolybdate d'ammonium ont été déposés sur de la silice Aerosil 200 Degussa; celle-ci se présente sous forme d'une poudre extrêmement fine de faible densité apparente. Avant utilisation, la silice est agglomérée dans de l'eau puis séchée à l'étuve à 110°C. Les principales caractéristiques de l'Aerosil 200 sont précisées dans le tableau ci-après, le spectre XPS confirme la seule présence des éléments silicium et oxygène, la diffraction X montre que ce support est amorphe.

Aerosil 200 Degussa	Caractéristiques
Aire spécifique (m ² /g)	173
Granulométrie (Å)	120
volume poreux	nul
% SiO ₂	99.8
% Al ₂ O ₃	< 0.05
% Fe ₂ O ₃	< 0.003
% TiO ₂	< 0.03
% HCl	< 0.025

L'acide vanadophosphomolybdique a été déposé in situ sur un support silice Shell. Ce support se présente sous forme de petites billes sphériques, ses caractéristiques sont précisées dans un tableau ci-après:

SiO ₂ Shell S980G	Caractéristiques
Ø des sphères (mm)	2.3
volume poreux (ml/g)	1.0
Ø des pores (nm)	50
Aire spécifique (m ² /g)	80
% Na	<0.05
% Ti	<0.06
% Al	<0.2
% S	<0.05

- Préparation

Le tableau suivant résume les conditions de préparation des catalyseurs que nous avons testés:

Catalyseurs	Support	Matières premières	Type de préparation	Séchage	Calcination
ASM1-A	Aerosil	ASM	Evaporation à 60°C d'une solution d'ASM	1 nuit à 110°C	4h à 500°C air ambient
Mo1-A	Aerosil	Heptamolybdate d'ammonium	Evaporation à 60°C d'une solution d'heptamolybdate	1 nuit à 110°C	4h à 500°C air ambient
ASMAg-A	Aerosil	ASM + AgNO ₃	Evaporation à 60°C d'une solution d'ASM et d'AgNO ₃	1 nuit à 110°C	4h à 500°C air ambient
HPMoV-S	Shell	MoO ₃ + V ₂ O ₅ + H ₃ PO ₄	"Mazingarbe"		

- Analyse élémentaire

Catalyseurs	% massique
ASM1-A	% Mo = 3.55
Mo1-A	% Mo = 7.36
ASMAg-A	% Mo = 6.39 % Ag = 0.32 Mo/Ag = 22.5

L'acide vanadophosphomolybdique est un $H_4PMo_{11}VO_{40}$, le % de matières actives déposé sur le support est de 57%.

IV- LES CATALYSEURS "METHANE"

Nous avons testé l'oxyde de samarium pur, l'oxyde de lanthane pur ou déposé sur silice ou MgO, ainsi que du Li/MgO. Ce dernier catalyseur nous a été aimablement fourni par le service préparation de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne.

Catalyseurs	Support	Matières premières	Type de traitement	Séchage	Calcination
Sm-O	-	Sm ₂ O ₃ Fluka 99,9%	Agglomération	1 nuit à 180°C	1 nuit à 600°C in situ sous air
La-O	-	La ₂ O ₃ Fluka 99,98%	Agglomération	1 nuit à 180°C	20h à 600°C in situ sous air
La/SiO ₂	SiO ₂ United Catalysts petits grains	La(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	Imprégnation 1h	2h30 à 120°C 4h à 180°C	1 nuit à 600°C in situ sous air
La/MgO	MgO Prolabo 95%	"	Evaporation à sec	1 nuit à 180°C	16h à 600°C in situ sous air
Li/MgO	MgO Aldrich 98%	Li ₂ CO ₃ 99%	Evaporation à sec	Atomisation	3h à 470°C T amb --> 800°C sous air

- Analyse élémentaire et aire spécifique

Catalyseur	% massique	Aire spécifique (m ² /g)
La/SiO ₂	% La = 16.04	~2
La/MgO	% La = 21.30	2.5
Li/MgO	% Li ~ 5	0.7

V- LES V₂O₅ SUPPORTES

Nous avons utilisé 3 familles de support (SiO₂, SiC, TiO₂), tous les catalyseurs ont été préparés par évaporation à sec d'une solution de métavanadate d'ammonium LABOSI 99%.

V-1 Les supports

V-1-1 Les SiO₂

Trois silices ont été utilisées: l'Extrusil, la Durosil et l'Aerosil 200, commercialisées toutes les trois par Degussa. Le tableau suivant précise les caractéristiques de ces 3 supports.

	Durosil	Extrusil	Aerosil 200
BET (m ² /g)	60	35	173
% SiO ₂	98	91	> 99.8
% Na ₂ O	1	2	-
% Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	< 0.003
% Al ₂ O ₃	-	-	< 0.05
% TiO ₂	-	-	< 0.03
% SO ₃	0.3	-	-
% CaO	-	6	-
% HCl	-	0.8	-

Une analyse XPS a été réalisée pour les 3 supports afin de connaître la répartition des impuretés en surface, les résultats sont consignés dans le tableau suivant, seul l'Extrusil comporte des impuretés en quantité significative :

Support	Nombre d'atomes pour 100 Si		
	O	Ca	Na
Aerosil 200	173	-	-
Extrusil	182	5	4
Durosil	173	-	-

V-1-2 Les carbures de silicium

Les carbures de silicium utilisés sont fournis par la firme Norton, ils se présentent sous la forme d'une poudre de couleur ocre. Les trois SiC étudiés présentent tous le même spectre de diffraction X; la comparaison avec les fiches ASTM nous permet de dire que la structure est hexagonale et très proche de l'isotype "SiC 6H" [2]. Ces supports ne comportent pas d'impuretés superficielles si ce n'est de l'oxygène, témoin de l'existence d'une couche de SiO₂ superficielle. Les autres caractéristiques sont précisées dans le tableau ci-après.

	SiC-5	SiC-10	SiC-15
Ø moyen des grains (µm)	1.44	1.28	0.59
Aire spécifique (m ² /g)	6.6	7	11

V-1-3 Les dioxydes de titane

Nous avons utilisé 5 supports qui diffèrent par leur aire spécifique, leur forme cristallographique et leurs impuretés. Ils sont commercialisés par Prolabo, Tioxide ou Degussa.

- aire spécifique et diffraction X

Le TiO_2 présente deux structures allotropiques: l'anatase et le rutile. L'anatase est la forme stable à basse température, elle se transforme en rutile à partir de 700°C ; cette température de transition diminue avec la présence d'impuretés (K, P,...) ou d'oxydes métalliques (V_2O_5 par exemple). Pour apprécier l'importance relative des deux structures dans les différents supports, nous avons utilisé une formule [3] représentée ci-dessous qui donne la fraction d'anatase x_a en fonction de I_a et de I_r , intensités des pics RX correspondant à $d = 3.53$ et 3.26 \AA , signaux les plus intenses respectivement pour l'anatase et le rutile.

$$x_a = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_r}{I_a}}$$

Support	Aire spécifique m^2/g	Diffraction X	
		% Anatase	% Rutile
Anatase Tioxide	27.4	100.0	0
Anatase Prolabo	8.7	95.34	4.66
Eurotitania Tioxide	47.0	90.04	9.95
P25 Degussa	53.2	60.36	39.64
Rutile Prolabo	10.2	3.67	96.33

- Impuretés en surface

Les impuretés superficielles ont été déterminées par L. Lemoine dans le cadre de son DEA [4], la technique utilisée est l'XPS.

Support	nombre d'atomes pour 100 Ti					
	O	K	P	Ca	Al	Si
Anatase Tioxide	188	-	-	-	-	-
Anatase Prolabo	191	9	7	-	-	-
Eurotitania	204	-	-	-	-	-
P25 Degussa	190	-	-	-	-	-
Rutile Prolabo	904	-	-	-	148	117

V-2 Les catalyseurs

- Préparation

Catalyseurs	Support	Séchage	Calcination
VSC-5	SiC-5 Norton	1 nuit à 130°C	4h à 550°C
VSC-10	SiC-10 Norton	"	"
VSC-15	SiC-15 Norton	"	"
VS-D	Durosil	"	" montée accidentelle et brève à 600°C
VS-E	Extrusil	"	"
VS-A	Aerosil	1 nuit à 120°C	4h à 500°C
VT-AP-2	Anatase Prolabo	1 nuit à 130°C	4h à 550°C
VT-AP-4	"	"	"
VT-AP-40	"	"	"
VT-AT	Anatase Tioxide	"	"
VT-P25	P25 Degussa	"	"
VT-RP	Rutile Prolabo	"	"
VT-ET	Eurotitania Tioxide	"	"

- Analyse élémentaire, aire spécifique et diffraction X

Catalyseur	Analyse élémentaire % V	Aire spécifique m ² /g	Diffraction X Phases détectées
VSC-5	1.50	3.8	SiC 6H
VSC-10	2.66	4.8	SiC 6H
VSC-15	3.73	9.6	V ₂ O ₅ , SiC 6H
VS-D	21.07	25.8	V ₂ O ₅
VS-E	9.63	13.0	-
VS-A	7.38	145.4	traces de V ₂ O ₅
VT-AP-2	1.45	7.4	TiO ₂ (A: 95.03 %, R: 4.97 %)
VT-AP-4	2.90	6.6	TiO ₂ (A: 94.33 %, R: 5.67 %)
VT-AP-40	18.47	5.2	TiO ₂ (A: 92.72 %, R: 7.28 %) V ₂ O ₅
VT-AT	10.63	23.5	TiO ₂ (A: 100.00 %, R: 0 %) V ₂ O ₅
VT-P25	12.12	22.0	TiO ₂ (A: 52.71 %, R: 47.29 %) V ₂ O ₅
VT-RP	3.45	7.2	TiO ₂ (A:0 %, R: 100 %)
VT-ET	10.18	26.4	TiO ₂ (A: 87.41 %, R: 12.59 %) V ₂ O ₅

VI- LES SULFATES DE VANADYLE

Nous avons testé un catalyseur de ce type, le BZH 18, préparé précédemment à Mazingarbe.

- Préparation

Une solution de V₂O₅, à 10% en H₂SO₄, est réduite par SO₂ pendant 1h30 à une température voisine de 70°C. A cette solution on ajoute le mélange d'une solution de K₂SO₄ et de ludox (40% en SiO₂). Le tout est laissé sous agitation à 60°C pendant une nuit puis évaporé sous vide à 70°C. Le catalyseur est séché sous vide et calciné 15h à 350°C.

- Analyse élémentaire, aire spécifique

Catalyseur	Analyse élémentaire			stoechiométrie	Aire spécifique m ² /g
	% V	% S	% K		
BZH 18	4.75	7.28	12.17	V S _{2.43} K _{3.36}	26

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] J. D. H. Strickland
J. Am. Chem. Soc., 74, 862 (1952)
- [2] M. Prévost
Thèse Lille, 387 (1989)
- [3] R. A. Sprurr, M. M. Yers
Anal. Chem., 29, 760 (1957)
- [4] L. Lemoine
DEA Lille (1988)

CHAPITRE IV

TESTS CATALYTIQUES PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE

Pour tester les catalyseurs préparés nous avons du monter un test catalytique dont la description est faite en annexe I. Une analyse en ligne automatisée permet le dosage des composés gazeux à température ambiante; le dosage des acides, aldéhydes et autres composés est effectué après solubilisation de ces derniers dans de l'eau glacée. Cette dernière analyse n'est pas systématique, elle n'est effectuée que dans le cas où le bilan carbone laisse supposer la formation de produits non détectés par l'analyse en ligne.

A chaque fois que nous l'avons pu nous avons exprimé les sélectivités sur la base du propane consommé et non sur la base des produits obtenus. Pour les faibles conversions cette méthode peut aboutir à des sélectivités aberrantes en regard de la précision de l'analyse, nous avons donc dans certains cas ramener les bilans à 100; la valeur du bilan carbone est dans ce cas précédée d'un astérisque (*100).

I-TEST A BLANC

- signification

Le test à blanc (ou test sans catalyseur) permet de connaître le taux de transformation du produit initial provoqué par les parois du réacteur, l'inerte éventuel ou tout simplement une activation thermique homogène. Il se réalise dans les conditions expérimentales utilisées pour tester les catalyseurs. Dans notre cas nous avons effectué les tests à blanc en remplissant la première moitié du réacteur de grains de quartz tamisés entre 0.8 et 1.6 mm. Pour la composition du mélange réactionnel nous avons choisi des conditions couramment utilisées par la suite dans le test des catalyseurs: 5% d'hydrocarbure, 15% d'oxygène, 80% d'azote. Il nous est paru intéressant de connaître également le taux de transformation du propène pour les catalyseurs qui favorisent la réaction d'oxydeshydrogénation; les conditions sont cependant différentes du test catalytique puisqu'ici le propène traverse tout le réacteur et non seulement la deuxième moitié.

Le fait de trouver une conversion négligeable du produit initial dans un test à blanc n'implique pas l'absence de réactions homogènes dans le processus catalytique; en effet, des radicaux générés par le catalyseur peuvent réagir en phase gaz.

- tests

Le débit total est de 50 ml/mn (CNTP), CO/CO₂ indique le rapport molaire des deux oxydes de carbone; BC est le bilan carbone global de l'analyse.

a) propane

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	0.77	41.04	-	12.99	0	99.6
500	5/15/80	0.96	71.74	-	18.42	0	99.9
550	5/15/80	1.84	81.41	1.23	15.04	0	100.0

On constate que le propane n'est pratiquement pas touché, le produit majoritaire est le propène.

b) propène

T°C	C ₃ H ₆ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80	1.29	-	10.66	0	98.8
400	5/15/80	2.24	-	25.82	0	98.3
450	5/15/80	4.59	-	53.74	0.66	97.9
500	5/15/80	10.28	0.43	60.35	1.05	96.0
550	5/15/80	19.49	0.88	65.80	1.44	93.5

Comme on pouvait s'y attendre le propène est beaucoup plus sensible que le propane à l'augmentation de température, il est majoritairement dégradé en oxydes de carbone; un bilan carbone mauvais indique la présence vraisemblable d'autres produits condensables.

En conclusion on peut dire que des températures supérieures à 500°C sont nuisibles à la sélectivité en propène puisque ce dernier se dégrade partiellement en oxydes de carbone.

II-LES PHOSPHATES

II-1 Le phosphate de fer

Ce catalyseur a été testé avec ou sans eau; la présence d'eau est en effet de première importance pour ce type de catalyseur dans certaines réactions telle l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.

- masse de catalyseur: 1.98 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	BC
451	5/15.6/79.4/0	1.06	53.99	2.41	-	99.5
451	5/15.6/58.8/20.6	1.32	65.74	4.20	-	99.6
502	5/15.6/79.4/0	6.30	58.99	7.03	13.41*	98.7
502	5/15.6/58.8/20.6	2.46	56.79	3.99	-	99.0

* CO uniquement

II-2 Le phosphate de bismuth (BiPO₄)

- masse de catalyseur: 4.90 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	BC
451	5/15.6/79.4/0	0.97	26.76	1.51	-	99.3
502	5/15.6/79.4/0	1.04	80.77	7.89	-	99.9
549	5/15.6/79.4/0	3.80	66.45	12.72	-	99.2

II-3 Le phosphate de nickel

- masse de catalyseur: 1.55 g
- debit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	BC
502	5/15.6/79.4/0	1.94	49.90	1.67	-	99.1
502	5/15.6/58.8/20.6	2.16	57.44	4.72	-	99.2

II-4 Le phosphate de cobalt

- masse de catalyseur: 2.29 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	BC
502	5/15.6/79.4	1.84	37.87	2.93	1.17	-	98.9
546	5/15.6/79.4	2.70	45.58	6.13	2.35	-	98.8

II-5 Les phosphates de manganèse

Le point commun de tous les phosphates testés jusqu'à présent est la faible conversion du propane, pourtant une publication japonaise [1] revendique des conversions importantes pour plusieurs phosphates de métaux de transition; le phosphate de manganèse est le plus intéressant puisqu'une sélectivité de plus de 10% en acroléine est revendiquée. Nous nous sommes donc inspirés de cette publication pour choisir les conditions de test: calcination sous azote pour MnP2 et MnP3, % élevé de propane et d'eau dans le mélange réactionnel.

*** MnP2**

- masse de catalyseur: 2.20 g
- débit total: 44 ml/mn
- VVH: 880

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	40/33/27	0.75	19.65	1.53	-	13.19	1.03	99.5
450	40/33/27	1.59	65.79	7.38	-	31.83	2.50	100.1
500	40/33/27	3.10	50.00	7.85	1.88	27.32	4.40	99.6

*** MnP3**

- masse de catalyseur: 1.18 g
- débit total: 44 ml/mn
- VVH: 880

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	40/30/30	1.52	1.89	-	-	7.39	1.31	98.6
449	40/30/30	0.96	24.81	0.84	-	49.91	2.04	99.8
500	40/30/30	2.92	33.79	2.72	0.16	56.28	3.02	99.8

*** MnP4**

- masse de catalyseur: 2.57 g
- débit total: 50* ou 44** ml/mn
- VVH: 1000* ou 880**

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450*	5/15/80/0	5.46	21.59	3.41	-	63.35	3.23	99.4
450**	40/30/0/30	3.34	42.68	4.95	-	52.37	4.29	*100

On constate que ces tests sont bien décevants, quelles que soient les conditions utilisées les conversions restent faibles. Devant ces résultats nous avons décidé de ne pas poursuivre cette étude.

III-LES TELLUROMOLYBDATES DE MANGANESE

* BZH 53B

- masse de catalyseur: 3.33 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
451	5/15.6/79.4	1.07	43.23	0.63	-	-	-	99.4
502	5/15.6/79.4	2.61	53.48	4.33	-	-	-	98.9
546	5/15.6/79.4	6.02	47.25	9.39	0.32	26.25	0	99.0

* BZH 54A

- masse de catalyseur: 2.59 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
451	5/15.6/79.4	0.75	94.05	-	-	-	-	100.0
502	5/15.6/79.4	1.86	69.77	2.17	-	-	-	99.5
546	5/15.6/79.4	8.94	29.87	3.13	-	73.24	0.35	100.6

* BZH 50

- masse de catalyseur: 3.40 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
546	5/15.6/79.4	9.27	41.19	9.22	0.17	55.89	0.23	100.6

Les trois catalyseurs testés sont peu actifs, il est donc difficile d'exploiter de façon plus détaillée ces résultats. Nous avons décidé là aussi de ne pas approfondir cette voie.

IV-LES HETEROPOLYANIONS

IV-1 L'acide vanadophosphomolybdique: HPMoV-S ($H_4PMo_{11}VO_{40}$)

- masse de catalyseur: 2.77 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
353	5/15.6/79.4/0	34.06	4.47	0.42	86.98	2.34	97.2
353	5/15.6/58.8/20.6	11.10	18.06	0.54	78.26	1.91	99.7

Ce catalyseur est actif mais la sélectivité en oxydes de carbone est très importante, le dosage des condensables n'a pas été effectué car la somme des sélectivités est proche de 100. On remarque que la présence d'eau nuit à la conversion du propane; la durée du test du catalyseur (quelques heures) est insuffisante pour juger la stabilité du catalyseur.

IV-2 Les acides silicomolybdiques ou MoO₃ supportés

IV-2-1 Résultats des tests

* Support: aerosil 200

Comme les catalyseurs le support a été calciné 4h à 500°C.

- masse de support: 0.90 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
500	10/30/39/21	0.77	73.69	3.65	15.89	-	99.9
500	10/30/60/0	2.30	34.93	1.93	3.11	-	98.6
550	10/30/39/21	2.18	72.67	6.97	6.95	-	99.7
550	10/30/60/0	6.36	48.95	6.51	10.13	1.25	97.8

* ASM1-A

- masse de catalyseur: 0.88 g

- débit total: 50 ml/mn

- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂
527	10/30/39/21	11.16	34.96	2.05	32.20	2.48
550	10/30/39/21	37.61	19.13	3.01	49.61	3.00
550	10/30/60/0	29.92	23.72	3.85	41.43	3.24

Nous avons effectué un dosage de produits oxygénés, les sélectivités sont indiquées ci-dessous; le bilan carbone indiqué tient compte de tous les produits.

S.éthanal	S.acétique	S.acroléine	S.acrylique	BC
4.96	0.76	4.69	0.30	97.8
4.14	0.60	4.38	0.25	92.9
4.19	0.31	4.70	0.13	93.5

*** Mo1-A**

- masse de catalyseur: 0.88 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂
525	10/30/39/21	1.99	71.64	1.30	12.46	-
525	10/30/60/0	14.35	22.41	1.32	41.56	2.28
550	10/30/39/21	25.27	24.35	2.38	46.23	2.75
550	10/30/60/0	46.06	10.42	1.77	74.93	2.70

S.éthanal	S.acétique	S.acroléine	S.acrylique	BC
-	-	-	-	99.7
2.12	0.15	5.78	0.40	96.2
2.15	0.25	3.86	0.42	94.9
1.58	0.12	3.91	0.15	96.7

*** ASMAg-A**

Nous avons décidé de doper un de nos catalyseurs à l'argent après avoir lu une publication de Moffat et Kasztelan [2] traitant des propriétés des sels de l'acide 12-molybdophosphorique déposés sur silice, étude ayant été effectuée pour l'oxydation sélective du méthane. Les protons des HPA peuvent être substitués par une grande variété de cations organiques ou inorganiques, cet échange peut avoir plusieurs effets sur les catalyseurs supportés:

- Blocage complet de la réaction d'oxydation si la substitution des protons est totale.
- Effet électronique important se traduisant par une nette augmentation du turn-over des sites non bloqués, en cas de substitution partielle.

Kasztelan et Moffat montrent que seul l'effet électronique est influencé par la nature du cation; ils calculent un facteur de promotion mettant en évidence l'intérêt d'une substitution partielle des protons de l'acide molybdophosphorique par des ions argent.

- masse de catalyseur: 0.94 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂
525	10/30/39/21	4.40	53.72	2.45	19.91	0.67

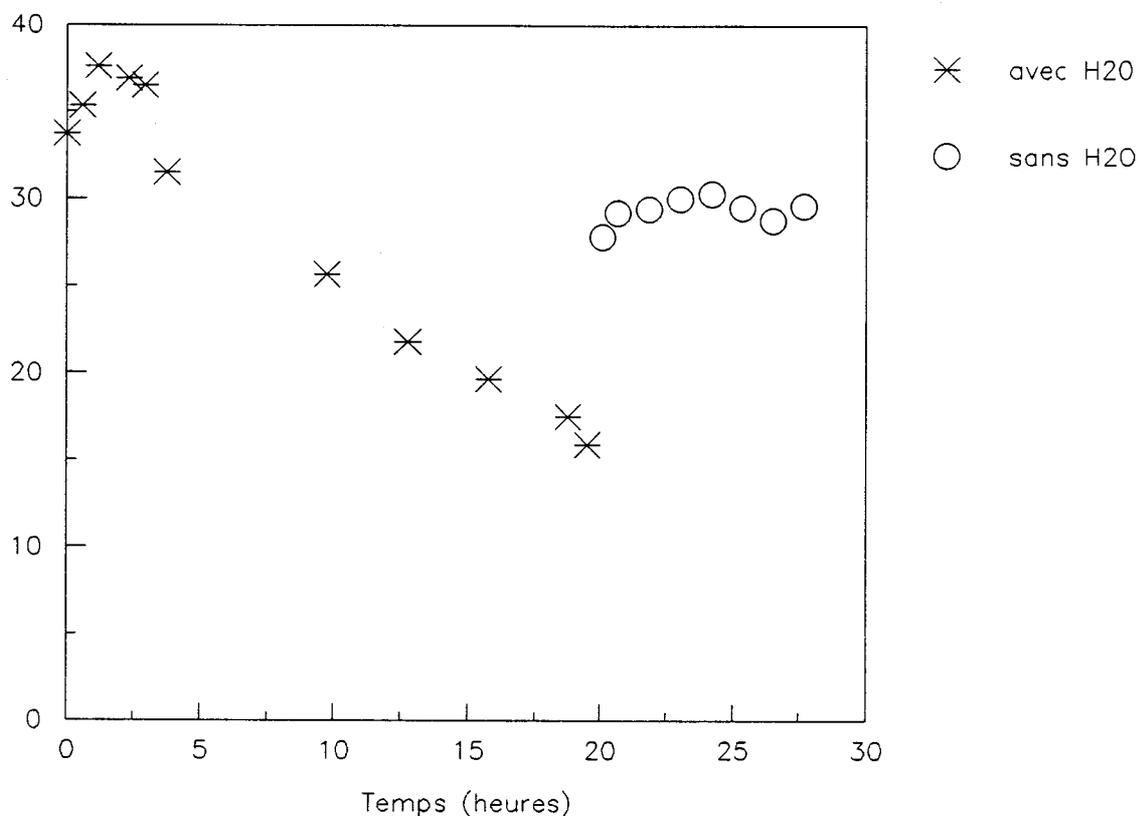
S.éthanal	S.acétique	S.acroléine	S.acrylique	BC
1.17	-	5.05	0.64	99.2

IV-2-2 Observations et conclusions

- activité des catalyseurs

Les solides sont actifs à partir de 500°C. Le support est peu actif, on vérifie ainsi que l'activité ne provient pas uniquement de la silice. Les performances des différents catalyseurs ne sont pas stables dans le temps. Après une période d'activation du catalyseur de 1 à 2 heures la conversion se stabilise pendant une période variable (de 2-3 h à 48h) suivant le solide et les conditions de la catalyse; à la fin de cette période on commence à assister à une désactivation plus ou moins rapide. Il semble que la désactivation soit accélérée par la présence d'eau; le schéma ci-après représente l'évolution de la conversion du ASM1-A en fonction du temps. La première série de points a été obtenue en présence d'eau (10% C₃H₈, 30% O₂, 21% H₂O, 39% N₂); l'eau a été remplacée par de l'azote dans la deuxième série. On constate que l'arrêt de l'alimentation en eau provoque une augmentation immédiate de la conversion.

Conversion C₃H₈



Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la chute de l'activité des catalyseurs. La température est suffisamment élevée pour avoir une perte de molybdène, donc une diminution des sites actifs; ces sites peuvent être également détruits par les conditions réactionnelles. L'instabilité des catalyseurs rend difficile la comparaison des activités intrinsèques de chaque solide, il semble tout de même que la présence d'argent diminue l'activité du solide.

- Sélectivité des catalyseurs

Les solides utilisés forment beaucoup de produits. Les bilans carbone sont mauvais, on peut supposer la formation de produits non dosés comme l'acétone, le méthanol... La somme des sélectivités acroléine + acide acrylique ne dépasse pas 6 ou 7%, ce chiffre modeste est peu sensible aux changements des conditions de test (mode de préparation du catalyseur, présence d'eau dans le milieu réactionnel, présence d'argent dans le catalyseur). L'argent diminue nettement le rapport CO/CO₂, ceci a déjà été constaté par Kasztelan et Moffat dans l'oxydation du méthane [2].

- Nature des sites actifs

Les Mo/SiO₂ ont fait l'objet de plusieurs travaux qui essaient de mieux caractériser ces solides, plusieurs questions se posent:

- Sous quelle(s) forme(s) se trouve le molybdène ?
- Stabilité des espèces ?
- Influence des modes de préparation ?

Barboux et al. [3] ont proposé un modèle de répartition des différentes espèces ou phases à base de molybdène sur la silice Aerosil 200, la caractérisation a été effectuée sur des échantillons préparés par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium et calcination à 600°C. Entre 1 et 5% de Mo (% massique) le molybdène se trouve principalement sous forme d'acide silicomolybdique qui recouvre uniformément la surface. Entre 5 et 10% la présence d'espèces polymolybdates est observée sur la couche d'acide silicomolybdique. Pour des % plus élevés la quantité d'ASM décroît progressivement, elle est nulle à partir de 15% de molybdène.

Moffat et al. [4] présument que la répartition des 3 espèces (ASM, heptamolybdate, MoO₃) dépend de plusieurs paramètres: pH de la solution d'imprégnation, % de Mo et conditions de calcination. Les mêmes auteurs annoncent que des espèces silicomolybdiques sont encore présentes après une calcination à 500°C.

Pour Fournier et al [5, 6] on ne peut pas parler d'acide silicomolybdique pour des échantillons calcinés à haute température; ces auteurs contredisent plusieurs travaux en affirmant que non seulement la silice ne stabilise pas la structure de Keggin mais qu'elle la déstabilise. Pour des teneurs inférieures à 10% en Mo les espèces actives seraient des groupes trimolybdiques, fragments de l'unité de Keggin en interaction avec la silice.

Que l'espèce active ait la structure de Keggin ou non, les Mo/SiO₂ présentent des propriétés catalytiques particulières, différentes de celles de MoO₃. Les deux modes de préparation utilisés ne conduisent pas à des sélectivités ou des conversions très différentes ce qui montre que l'espèce active peut être obtenue aussi bien à partir d'acide silicomolybdique que d'heptamolybdate d'ammonium.

V-LES CATALYSEURS "METHANE"

V-1 Les résultats catalytiques

* Sm-O

- masse de catalyseur: 1.05 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 3000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	36.08	2.47	1.14	0.10	96.29	0.16	*100
500	5/15/80	63.59	2.33	4.84	0.43	92.40	0.16	*100

* La-O

- masse de catalyseur: 2.93 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	5/15/80	9.16	2.46	0.26	-	88.39	0.21	99.2
450	5/15/80	26.13	3.77	0.93	0.07	90.62	0.25	98.8
500	5/15/80	50.94	5.26	3.36	0.18	91.20	0.26	100
550	5/15/80	76.21	5.04	10.16	0.63	84.17	0.22	*100

* La/SiO₂

- masse de catalyseur: 2.06 g
- debit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
451	5/15.6/79.4	1.29	30.60	-	-	-	-	99.1
546	5/15.6/79.4	28.49	14.61	4.67	0.32	76.42	0.83	98.9

*** La/MgO**

- masse de catalyseur: 0.70 g
- débit total: *50 ou **40 ml/mn
- VVH: *3000 ou **2400

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
*500	5/15/80	23.63	8.65	3.65	0.16	83.47	0.48	99.0
**500	40/60/0	16.86	9.23	2.13	0.12	76.09	0.41	97.9

*** Li/MgO**

- masse de catalyseur: 3.05 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CH ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	1.80	20.61	-	-	79.39	0	*100
500	5/15/80	6.70	30.60	-	-	69.40	0.24	*100
550	5/15/80	14.03	35.77	10.72	0.02	53.49	0.19	*100

V-2 Observations et conclusions

Les oxydes de lanthane et de samarium massiques ne forment principalement que des oxydes de carbone. Les autres systèmes essayés ont une sélectivité en propylène plus importante mais la sélectivité en éthylène devient élevée quand la température dépasse 500°C.

VI- LES OXYDES DE VANADIUM SUPPORTES

Afin d'étudier la synergie éventuelle du V_2O_5 avec les supports nous avons testé dans un premier temps tous les supports seuls et le V_2O_5 massique.

VI-1 V_2O_5 massique

Le V_2O_5 testé a été obtenu par calcination de métavanadate d'ammonium Labosi 99% (4h à 550°C), son aire spécifique est de 3.4 m²/g.

- masse de catalyseur: 1.26 g
- débit total: 100 ml/mn
- VVH: 6000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80	2.44	49.77	-	11.48	0	99.1
400	5/15/80	5.51	32.20	-	68.81	3.11	100.1
450	5/15/80	12.91	16.87	-	84.00	3.32	100.1
500	5/15/80	29.62	7.84	0.09	90.38	3.41	99.5
525	5/15/80	36.19	6.34	0.13	93.38	3.29	99.9
550	5/15/80	39.03	6.09	0.19	94.87	3.24	100.4

VI-2 Les supports

Tous les supports testés ont subi le même traitement que les catalyseurs: agglomération, séchage à 120 ou 130°C, calcination 4h à 550°C.

VI-2-1 Le carbure de silicium

Nous avons testé uniquement le SiC-15

- masse de support: 1.97 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1360

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	10.51	19.72	1.07	64.98	0.71	98.5
500	5/15/80	15.55	16.36	1.73	75.65	0.62	99.0
550	5/15/80	23.44	13.90	2.97	76.30	0.60	98.4

VI-2-2 Les supports silice

* Durosil Degussa

- masse de support: 0.57 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
500	5/15/80	1.33	57.70	4.29	38.01	0	*100
550	5/15/80	4.93	46.27	8.21	28.58	0.16	99.2

* Extrusil Degussa

- masse de support: 0.78 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
500	5/15/80	0.90	91.03	6.07	0	-	100.0
550	5/15/80	3.60	60.07	9.70	12.76	0	99.4

*** Aerosil 200**

Ce support a déjà été testé pour l'étude des hétéropolyanions (paragraphe IV), il est peu actif jusqu'à 550°C.

VI-2-3 Les supports dioxyde de titane

*** Anatase Prolabo**

- masse de support: 0.53 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 6000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	5/15/80	0.45	26.39	-	73.61	0	*100
450	5/15/80	0.83	38.68	-	61.32	0	*100
500	5/15/80	1.81	39.88	-	50.88	0	99.8

*** Anatase Tioxide**

- masse de support: 0.15 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 10000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80	2.03	38.02	0.39	27.23	0	99.3
400	5/15/80	5.74	27.78	1.48	54.39	1.11	99.1
450	5/15/80	11.77	27.65	2.04	63.85	1.63	99.2
500	5/15/80	12.97	31.42	1.92	62.43	2.54	99.5

*** Eurotitania 1 Tioxide**

- masse de support: 0.36 g
- débit total: 100 ml/mn
- VVH: 12000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80	2.42	27.52	-	103.4	0.84	100.7
400	5/15/80	9.12	24.32	0.29	82.62	1.22	100.7
450	5/15/80	16.69	25.43	0.71	74.99	1.83	100.2
500	5/15/80	20.79	26.31	1.25	73.45	2.62	100.2

*** P25 Degussa**

- masse de support: 0.41 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 6000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
300	5/15/80	1.78	4.70	-	10.78	0	98.5
350	5/15/80	5.89	9.72	-	29.66	0.49	96.4
400	5/15/80	12.11	17.00	-	62.82	1.13	97.6

*** Rutile Prolabo**

- masse de support: 1.22 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 2000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	0.73	63.20	-	36.80	0	*100
500	5/15/80	1.62	65.66	1.11	34.64	0	100.0
550	5/15/80	3.50	54.24	2.51	47.04	0.53	100.1

VI-3 Les catalyseurs

VI-3-1 Les V₂O₅/SiC

* VSC-5

- masse de catalyseur: 3.15 g

- débit total: 50 ml/mn

- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	6.56	37.40	-	64.06	0.29	100.1
500	5/15/80	15.39	26.43	0.19	73.12	0.91	100.0
550	5/15/80	42.87	12.73	0.35	86.66	1.54	99.9

* VSC-10

- masse de catalyseur: 2.97 g

- débit total: 50 ml/mn

- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
450	5/15/80	10.82	23.73	-	76.42	0.69	100.0
500	5/15/80	23.46	16.97	0.13	80.51	1.23	99.4
550	5/15/80	58.07	8.63	0.22	92.21	1.67	100.6

*** VSC-15**

- masse de catalyseur: 1.74 g
- débit total: * 50 ou ** 100 ml/mn
- VVH: * 1360 ou ** 2720

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
*450	5/15/80	7.49	34.47	-	57.18	1.80	99.4
*500	5/15/80	25.08	18.56	0.16	73.13	2.10	98.0
**550	5/15/80	41.01	17.43	0.28	77.40	2.20	98.0

VI-3-2 Les V₂O₅/Silice

*** V₂O₅/Durosil (VS-D)**

- masse de catalyseur: 0.82 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	5/15/80	7.68	20.42	-	53.95	2.05	98.0
450	5/15/80	14.91	14.20	0.05	74.97	2.23	98.4
500	5/15/80	29.90	8.58	0.17	86.39	2.50	98.5

*** V₂O₅/Extrusil (VS-E)**

- masse de catalyseur: 0.97 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
400	5/15/80	1.94	14.81	-	9.36	0	98.5
450	5/15/80	6.37	33.29	-	35.93	0.34	98.0
500	5/15/80	18.71	36.26	0.67	52.63	0.60	98.0
550	5/15/80	19.15	42.04	1.69	46.95	0.35	98.2

* V_2O_5 /Aerosil (VS-A)

- masse de catalyseur: 1.00 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 1000

T°C	$C_3H_8/O_2/N_2$	Conv.	S. C_3H_6	S. C_2H_4	S. CO_x	CO/ CO_2	BC
450	5/15/80	28.36	9.62	0.07	83.34	2.62	98.0
500	5/15/80	72.06	2.65	0.10	100.5	2.40	102.3

VI-3-3 Les V_2O_5/TiO_2 * V_2O_5 /Rutile Prolabo (VT-RP)

- masse de catalyseur: 1.60 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 2000

T°C	$C_3H_8/O_2/N_2$	Conv.	S. C_3H_6	S. C_2H_4	S. CO_x	CO/ CO_2	BC
400	5/15/80	7.07	45.19	-	49.14	2.28	99.6
450	5/15/80	16.19	25.91	-	75.13	2.86	100.2
500	5/15/80	36.23	11.96	-	87.55	2.79	99.8
550	5/15/80	53.32	8.47	-	92.93	2.46	100.7

* $V_2O_5/P25$ Degussa (VT-P25)

- masse de catalyseur: 0.39 g
- débit total: 50 ou * 100 ml/mn
- VVH: 6000 ou * 12000

T°C	$C_3H_8/O_2/N_2$	Conv.	S. C_3H_6	S. C_2H_4	S. CO_x	CO/ CO_2	BC
300	5/15/80	23.59	9.95	-	82.17	2.50	98.1
350	5/15/80	56.70	2.85	-	97.15	2.80	*100
*350	5/15/80	44.70	4.42	-	95.58	3.02	*100
*400	5/15/80	69.64	1.35	-	98.65	3.11	*100

*** V₂O₅/Eurotitania 1 Tioxide (VT-ET)**

- masse de catalyseur: 0.34 g
- débit total: 100 ml/mn
- VVH: 12000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
355	5/15/80	54.78	3.45	-	96.55	2.31	*100
413	5/15/80	74.81	2.00	-	98.00	2.51	*100

*** V₂O₅/Anatase Tioxide (VT-AT)**

- masse de catalyseur: 0.16 g
- débit total: 50 ml/mn ou *100 ml/mn
- VVH: 10000 ou *20000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80/0	41.21	7.69	-	89.09	2.71	98.7
350	30/50/20/0	43.29	8.70	-	90.61	2.67	99.7
350	5/15/40/40	30.09	8.31	-	81.33	2.51	96.9
*400	5/15/80/0	52.85	6.33	-	95.21	3.02	100.8

*** V₂O₅/Anatase Prolabo (VT-AP-4)**

- masse de catalyseur: 1.64 g
- débit total: 50 ml/mn
- VVH: 2000

T°C	C ₃ H ₈ /O ₂ /N ₂	Conv.	S.C ₃ H ₆	S.C ₂ H ₄	S.CO _x	CO/CO ₂	BC
350	5/15/80	6.04	59.50	-	40.89	1.10	100.0
400	5/15/80	19.49	35.65	-	64.35	1.51	*100
450	5/15/80	37.49	20.65	0.09	79.26	1.55	*100
500	5/15/80	56.51	10.87	0.13	89.00	1.33	*100

Les VVH utilisées montrent que les V_2O_5/TiO_2 sont des catalyseurs très actifs à des températures modérées. Ils forment du propène et des oxydes de carbone; des traces d'acide acétique sont détectées par dosage des solutions aqueuses.

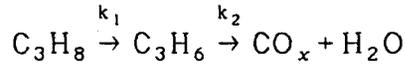
Le screening que nous avons effectué n'est intéressant que si on peut classer les différents catalyseurs entre eux. Le classement peut prendre en compte plusieurs critères: activité, sélectivité, rendement... Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre l'activité n'est pas le problème principal puisque de nombreux systèmes sont capables d'activer une liaison C-H du propane; les rendements en produits valorisables sont par contre peu élevés car comme nous pouvons le constater pour nos propres résultats la sélectivité en propylène diminue quand la conversion augmente. La variation de la sélectivité en fonction de la conversion nous impose donc théoriquement de comparer les résultats à isoconversion, ceci peut paraître fastidieux dans la mesure où on ne connaît pas à l'avance l'activité du catalyseur testé. Dans le paragraphe suivant nous allons donc essayer de voir si on ne peut pas corréler nos résultats avec un modèle cinétique.

VII- PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE POUR L'O.D.H DU PROPANE

Les résultats présentés précédemment ne sont pas suffisants pour proposer un modèle cinétique car ils n'ont pas été obtenus à isotherme. Pour obtenir une courbe sélectivité-conversion à une même température nous avons utilisé différentes VVH, obtenues par variation de la masse catalytique ou du débit total. Cette étude a été effectuée sur le V_2O_5/TiO_2 Anatase Prolabo (VT-AP-4) à 450°C, la composition initiale du mélange réactionnel a été maintenue constante (5% C_3H_8 , 15% O_2 , 80% N_2).

Conversion	Sélectivité	Rendement
12.78	48.69	6.22
22.58	32.85	7.42
35.12	22.92	8.05
41.95	18.79	7.88
53.8	12.47	6.71
62.36	8.92	5.56

Nous constatons que la sélectivité diminue quand la conversion augmente et que le rendement en propylène passe par un maximum. Ces deux faits font penser à un mécanisme d'oxydation consécutive [7] dont le schéma réactionnel pourrait être le suivant:



Pour des catalyseurs non poreux et des réactions du premier ordre le rendement en produit intermédiaire (propène dans notre cas) peut être déterminé par les équations suivantes :

$$-\frac{dp_{C_3H_8}}{dt} = k_1 p_{C_3H_8} \tag{1}$$

$$\frac{dp_{C_3H_6}}{dt} = k_1 p_{C_3H_8} - k_2 p_{C_3H_6} \tag{2}$$

$p_{C_3H_8}$ et $p_{C_3H_6}$ sont les pressions partielles de propane et de propène en un point du réacteur; en divisant (2) par (1) on obtient :

$$-\frac{dp_{C_3H_6}}{dp_{C_3H_8}} = 1 - \frac{1}{K} \frac{p_{C_3H_6}}{p_{C_3H_8}} \tag{3}$$

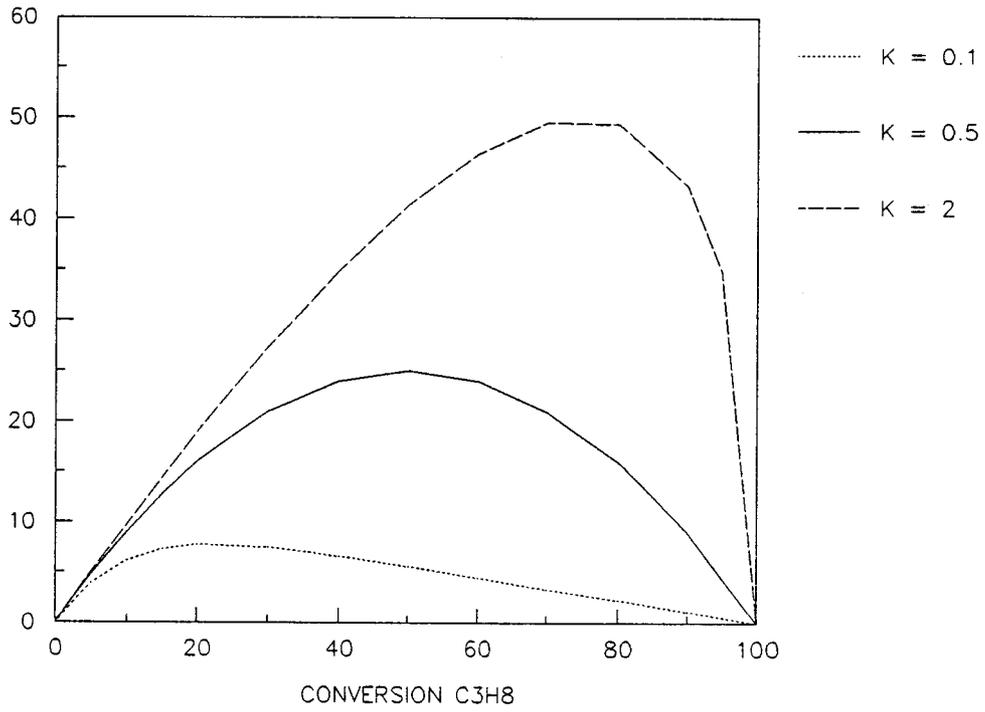
K est le facteur de sélectivité k_1/k_2 . L'intégration de (3) donne la sélectivité en propène (S) en fonction de la conversion du propane (C) (débit total constant):

$$S = \frac{K}{(K-1)} \frac{(1-C)}{C} [(1-C)^{-[1-(1/K)]} - 1]$$

On peut tracer ainsi les courbes théoriques rendement-conversion et sélectivité-conversion à différentes valeurs de K (0.1, 0.5 et 2).

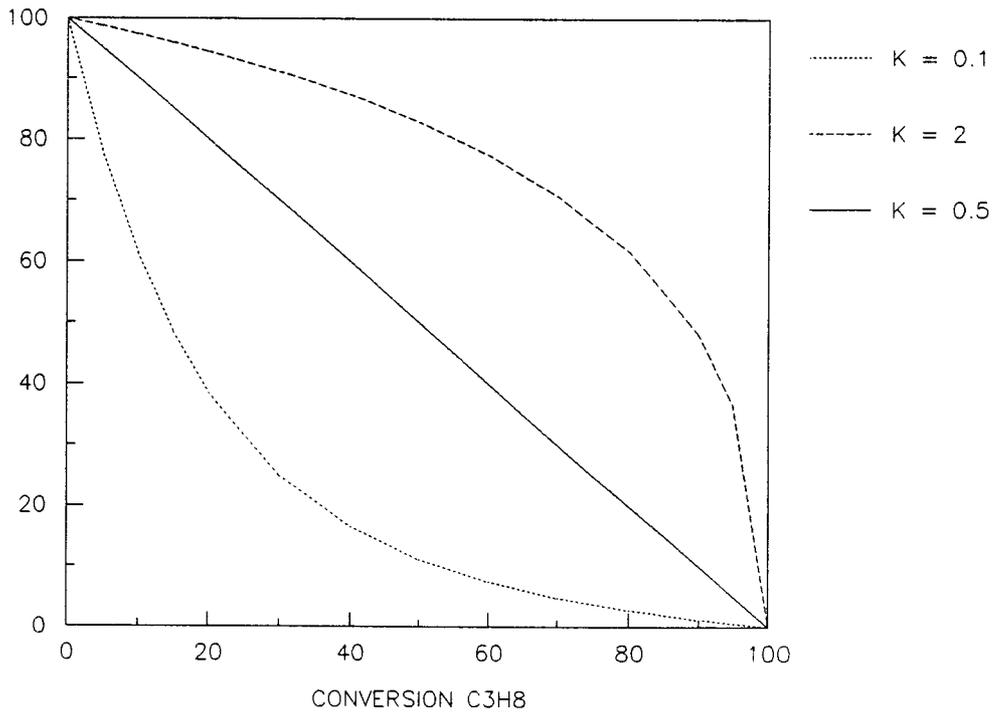
MODELE THEORIQUE

RENDEMENT C3H6



MODELE THEORIQUE

SELECTIVITE C3H6

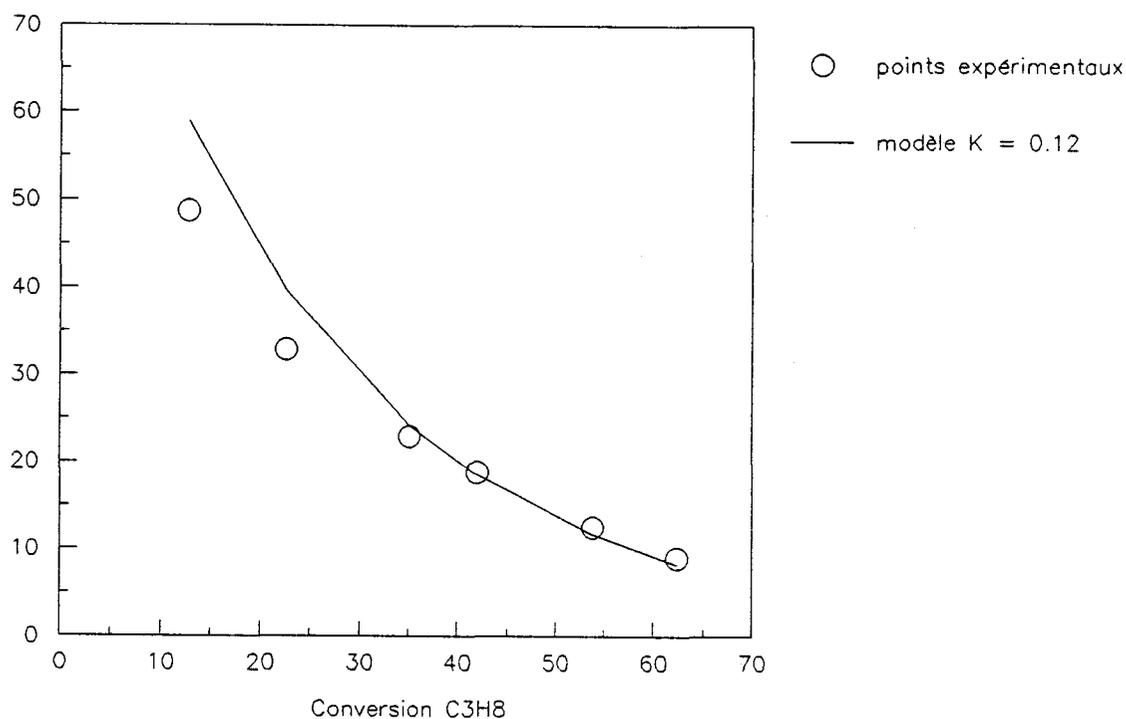


Essayons de voir maintenant si ce modèle est satisfaisant pour les résultats que nous avons obtenus, nous disposons pour cela de plusieurs possibilités: nous pouvons effectuer une régression non linéaire et regarder si la corrélation est correcte; il est également possible de calculer le facteur de sélectivité K pour chaque couple de valeurs (conversion-sélectivité), si il y a une bonne adéquation avec le modèle la valeur de K doit rester quasiment constante. Nous avons choisi cette dernière solution afin de voir si un seul couple de points expérimentaux suffit pour déterminer une valeur de K représentative.

Conversion	Sélectivité	K
12.78	48.69	0.084
22.58	32.85	0.095
35.12	22.92	0.114
41.95	18.79	0.122
53.8	12.47	0.127
62.36	8.92	0.129

Nous constatons que K n'est pas vraiment constant sur toute la gamme de conversion utilisée, sa valeur augmente sensiblement jusqu'à 35% de conversion pour tendre progressivement vers une valeur égale à 0.13. Ces observations nous montrent que le modèle n'est pas complètement adapté à notre problème, si nous traçons la courbe théorique sélectivité-conversion pour $K = 0.12$ nous constatons que les points expérimentaux s'écartent de la courbe aux faibles conversions:

Comparaison expérience-modèle

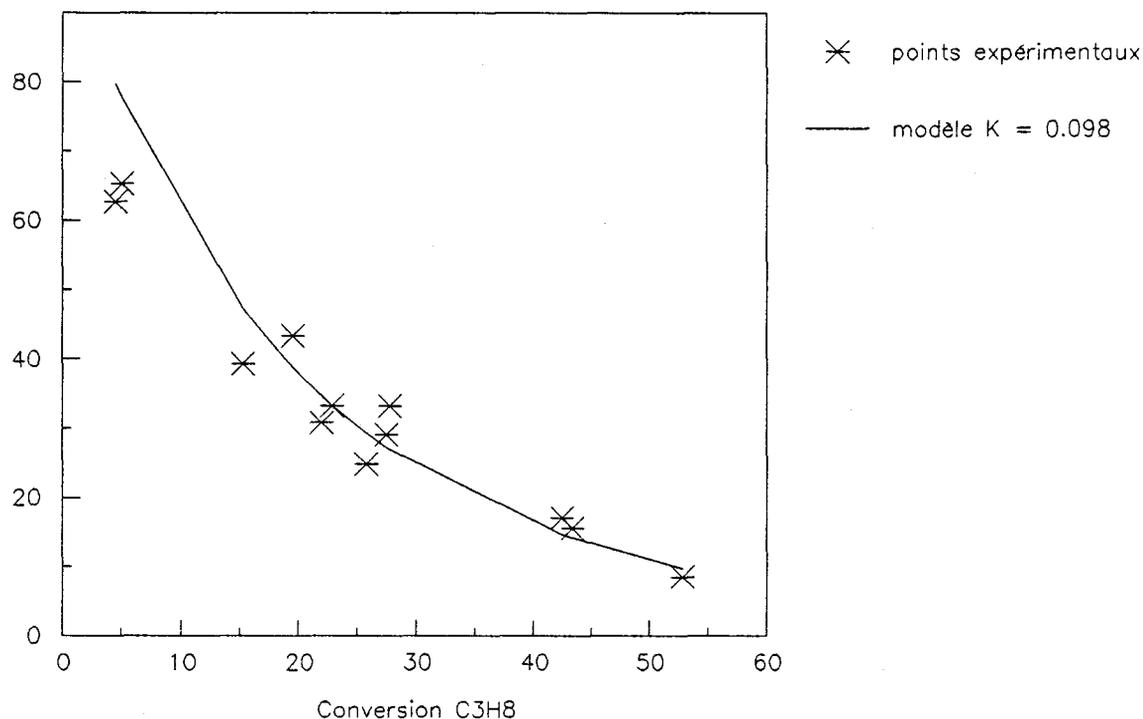
Sélectivité C₃H₆

L'évolution de la valeur de K en fonction de la conversion nous indique que le rapport des vitesses d'oxydation du propane et du propène n'est pas constant sur toute la gamme de conversion. Les raisons de cette variation peuvent être multiples: modèle trop simple ne prenant pas en compte toutes les réactions, problèmes de diffusion, changement de l'état de surface du catalyseur en fonction de la conversion... Ce modèle imparfait permet tout de même d'avoir l'ordre de grandeur du rapport des vitesses d'oxydation sélective du propane et de dégradation du propène, si nous prenons $K = 0.12$ cela veut dire que le propène se dégrade 8 fois plus facilement que le propane ne s'oxyde, on comprend ainsi aisément la difficulté d'obtenir un rendement élevé en propylène. Nous pouvons nous demander si tous les catalyseurs que nous avons testés suivent la même loi cinétique, nous pouvons examiner les résultats obtenus sur un VOSO_4 , le BZH 18; ce catalyseur présente la particularité de se désactiver très rapidement si bien que certains couples de points expérimentaux (sélectivité-conversion) ont été obtenus à VVH constante en suivant tout simplement la désactivation au cours du temps. Le tableau suivant rassemble les coordonnées des points expérimentaux obtenus à 502°C pour des VVH allant de 250 à 2000 et deux mélanges réactionnels (5% C₃H₈, 15% O₂, 80% N₂ et 5% C₃H₈, 5% O₂, 90% N₂).

Conversion	Sélectivité	Rendement	K
4.49	62.70	2.82	0.046
5.03	65.26	3.28	0.056
15.26	39.32	6.00	0.075
19.53	43.32	8.46	0.114
21.98	30.83	6.78	0.085
22.88	33.29	7.62	0.098
25.70	24.81	6.38	0.082
27.46	29.02	7.97	0.105
27.72	33.32	9.24	0.125
42.44	16.96	7.20	0.113
43.35	15.50	6.72	0.107
52.79	8.47	4.47	0.087

Les valeurs expérimentales sont assez dispersées, ceci peut être expliqué par l'instabilité du catalyseur. La mesure des aires spécifiques avant et après test nous permet de dire que la diminution de la conversion peut être attribuée principalement à la chute de l'aire spécifique. Nous avons déterminé une valeur de K par régression non linéaire ($K = 0.098$), le graphe ci-après représente les points expérimentaux et la courbe moyenne.

Sélectivité C₃H₆



Nous constatons que la corrélation est satisfaisante, seuls les points expérimentaux obtenus à moins de 10 % de conversion s'écartent du modèle; ceci peut être expliqué par un manque de précision sur les sélectivités obtenues à faible conversion ou, comme pour le VT-AP-4, à une variation du rapport des vitesses d'oxydation du propane et du propène en fonction de la conversion.

En résumé nous pouvons dire que le modèle proposé corrèle assez bien les résultats expérimentaux. Pour ce qui est du classement des différents catalyseurs la détermination d'une valeur de K à partir d'un seul couple de points expérimentaux paraît insuffisante car les variations de K peuvent être importantes surtout à basse conversion. Pour avoir un classement indicatif on peut calculer K à des conversions importantes (> 30%).

VIII- CLASSEMENT DES SYSTEMES TESTES

VIII-1 Les systèmes non actifs

Les phosphates de métaux de transition et les telluromolybdates de manganèse que nous avons testés appartiennent à cette catégorie.

VIII-2 Les systèmes qui "craquent"

Les catalyseurs utilisés pour la dimérisation oxydante du méthane peuvent être rangés dans cette catégorie; à basse température ils ne forment principalement que des oxydes de carbone, à plus haute température la sélectivité en oxydes de carbone diminue mais la sélectivité en éthylène devient importante (Li-MgO).

VIII-3 Les systèmes "mixtes" propène-oxygénés

Les oxydes de molybdène sur silice sont les seuls à produire des oxygénés en quantité significative, on observe également une sélectivité en propène relativement importante.

VIII-4 Les systèmes "propène"

Rentrent dans cette catégorie les V_2O_5 supportés; pour essayer de classer les solides testés suivant leur aptitude à produire du propène de manière sélective nous avons calculé, pour chaque solide, le facteur de sélectivité K défini précédemment. Pour obtenir un classement significatif nous avons calculé K pour des conversions les plus élevées possibles. Le tableau suivant repertorie les performances des différents systèmes à différentes VVH.

Catalyseur	T°C	Conversion	Sélectivité	K
V ₂ O ₅	550	39.03	6.09	0.038
VSC-5	550	42.87	12.73	0.087
VSC-10	550	58.07	8.63	0.107
VSC-15	550	41.01	17.43	0.109
VS-D	500	29.90	8.58	0.035
VS-E	500	18.71	36.26	0.086
VS-A	500	72.06	2.65	0.064
VT-RP	450	16.19	25.91	0.049
VT-P25	400	69.64	1.35	0.030
VT-ET	413	74.81	2.00	0.056
VT-AT	400	52.85	6.33	0.066
VT-AP-4	450	62.36	8.92	0.129

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les catalyseurs les plus sélectifs pour chaque type de support:

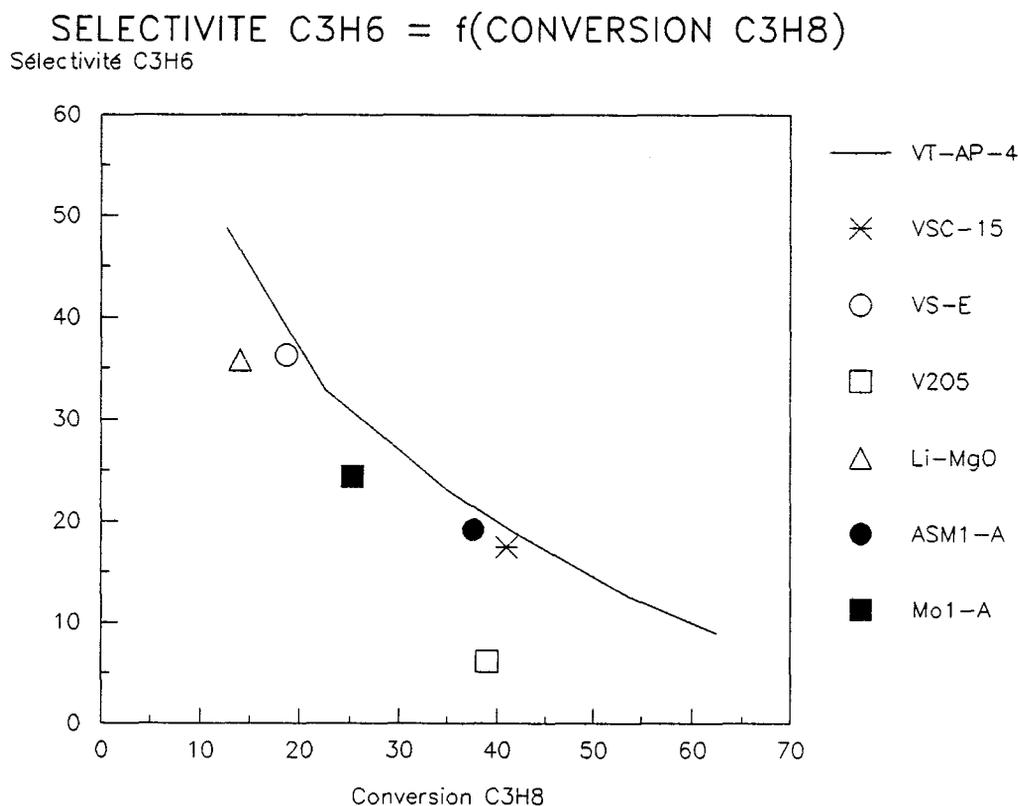
Catalyseur	T°C	Conversion	Sélectivité	K
VT-AP-4	450	62.36	8.92	0.129
VSC-15	550	41.01	17.43	0.109
VS-E	500	18.71	36.26	0.086
V ₂ O ₅	550	39.03	6.09	0.038

Nous constatons que les trois supports améliorent les performances du V₂O₅ massique, le classement des trois supports demande de la prudence car les conversions sont différentes et comme nous l'avons vu précédemment avec le V₂O₅/Anatase Prolabo la valeur de K diminue aux faibles conversions.

Nous pouvons intégrer dans ce classement d'autres systèmes tels les oxydes de Mo ou le Li/MgO qui produisent d'autres produits que le propylène ou les oxydes de carbone.

Catalyseur	T°C	Conversion	Sélectivité	K
Li-MgO	550	14.03	35.77	0.061
ASM1-A	550	37.61	19.13	0.105
Mo1-A	550	25.27	24.35	0.078

Si nous regardons les valeurs de K nous voyons que le V₂O₅/Anatase Prolabo (VT-AP-4) est celui qui a la valeur la plus élevée, pour avoir une idée plus précise du classement de ces catalyseurs nous avons repris la courbe sélectivité-conversion du VT-AP-4 à 450°C et nous avons reporté les points d'autres catalyseurs.

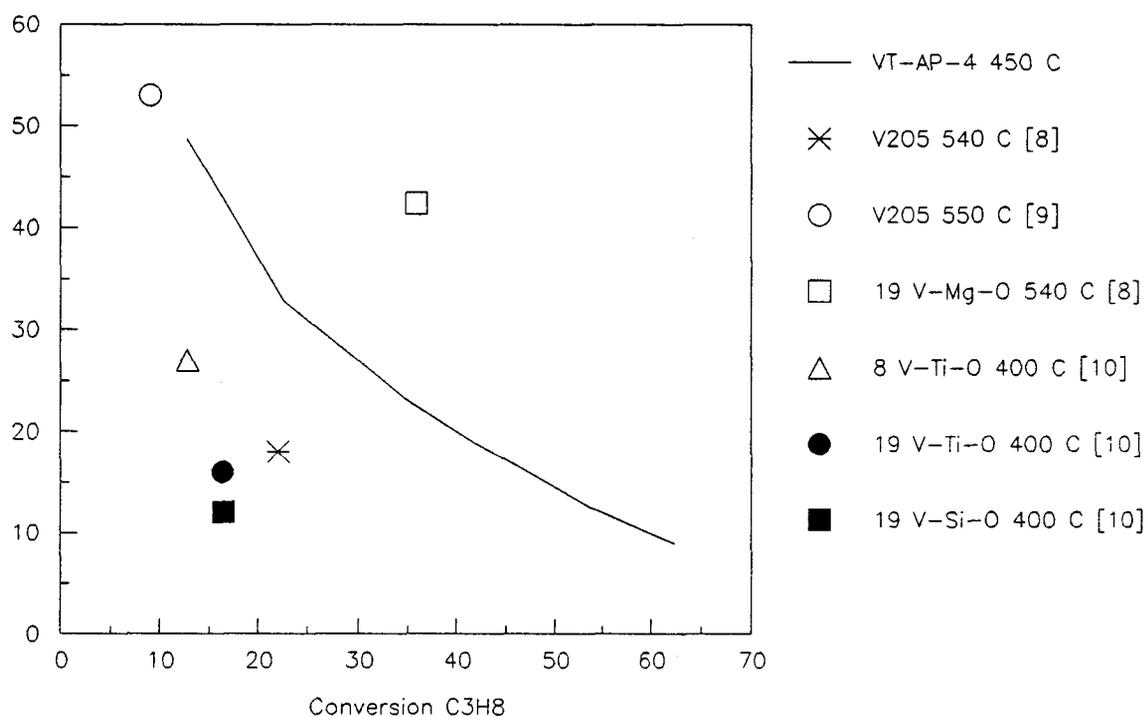


Nous constatons que tous les points se situent en dessous de la courbe du VT-AP-4, ce dernier solide est donc le plus sélectif des catalyseurs que nous ayons testés. On notera que le VSC-15 et le VS-E se situent très près de la courbe; le support TiO₂ Anatase Prolabo n'amène donc pas d'amélioration importante quant à la sélectivité en propylène, il présente par contre un avantage certain pour ce qui est de l'activité puisque la conversion est significative dès 350-400°C. Afin de situer les performances du VT-AP-4 par rapport aux

résultats publiés sur différents systèmes nous avons effectué la même démarche que précédemment en reportant les points de la littérature sur la courbe sélectivité-conversion du VT-AP-4.

SELECTIVITE C3H6 = f(CONVERSION C3H8)

Sélectivité C3H6



En regardant ce graphe nous voyons tout de suite que les V-Mg-O sont nettement plus sélectifs que les autres V₂O₅ supportés et restent pour l'instant les meilleurs catalyseurs de la littérature pour la réaction d'oxydeshydrogénation du propane en propène.

IX- CONCLUSION

- Réaction d'oxydeshydrogénation:

Les catalyseurs capables de former du propène sont nombreux; la réaction d'oxydeshydrogénation du propane est facile, malheureusement pour tous les catalyseurs testés la réactivité du propène est supérieure à la réactivité du propane ce qui conduit à une

limitation du rendement. Le catalyseur le plus sélectif que nous ayons testé est le V_2O_5 /Anatase Prolabo (VT-AP-4), ses performances restent cependant inférieures à celles des V-Mg-O.

- Réactions de fonctionnalisation (acroléine, acide acrylique):

Les réactions de fonctionnalisation du propane sont difficiles. De tous les catalyseurs testés les hétéropolyanions ou assimilés (silicomolybdates) sont les seuls à produire un mélange d'acides et d'aldéhydes en C_3 ou C_2 . Les hétéropolyanions représentent donc un espoir important pour fonctionnaliser le propane même si les rendements obtenus jusqu'ici restent modestes.

Nous avons choisi de consacrer la suite de ce travail à l'étude plus détaillée des V_2O_5/TiO_2 pour essayer de mieux comprendre le mécanisme de la réaction d'oxydes-hydrogénation et étudier l'influence des paramètres réactionnels sur les performances catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] Y. Takita, H. Yamashita, K. Moritaka
Chem. Lett., 1733-1736 (1989)
- [2] S. Kasztelan, J. B. Moffat
J. Catal., 116, 82-94 (1989)
- [3] Y. Barbaux, A.R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Grzybowska
Appl. Catal., 44, 117-132 (1988)
- [4] S. Kasztelan, E. Payen, J. B. Moffat
J. Catal., 112, 320-324 (1988)
- [5] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Che, J. M. Tatibouët, M. Fournier
J. Catal., 125, 292-310 (1990)
- [6] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J. M. Tatibouët
J. Catal., 126, 591-599 (1990)
- [7] A. Wheeler
Advances in Catalysis, 3, 316 (1950)
- [8] M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung
J. Catal., 109, 463-467 (1988)
- [9] D. Siew-Hew-Sam, V. Soenen, J. C. Volta
J. Catal., 123, 417-435 (1990)
- [10] A. Corma, J. M. Lopez-Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S. L. Suib
New Developments in Selective Oxidation, Louvain, 8-10/4/91, Preprints

CHAPITRE V

LES V_2O_5/TiO_2

I- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

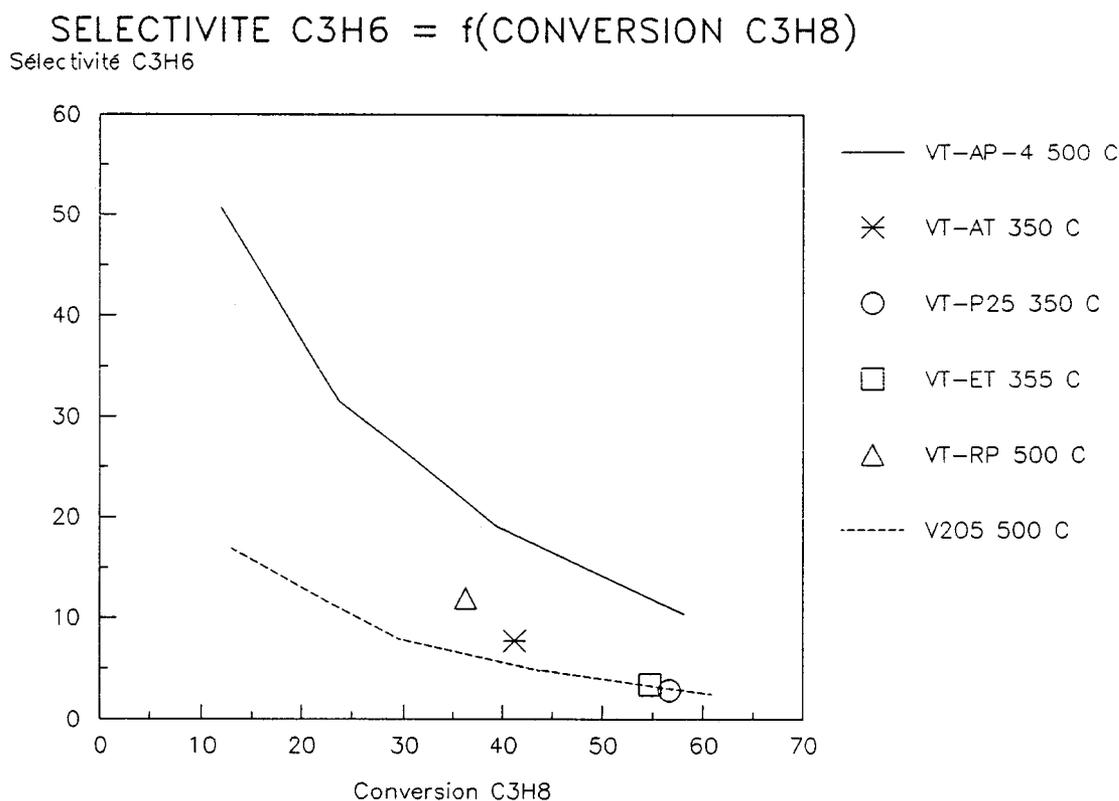
A la suite de l'utilisation industrielle de catalyseurs V_2O_5/TiO_2 pour l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique, un grand nombre de travaux concernant l'étude physicochimique et la caractérisation structurale du système ont été effectués dans le but d'expliquer et de mieux comprendre l'effet de synergie; le dépôt d'espèces vanadium sur le TiO_2 conduit en effet à une amélioration des performances catalytiques par la modification des propriétés physicochimiques du V_2O_5 . L'importance de la phase cristalline du dioxyde de titane dans les caractéristiques de la phase active fait l'objet d'un débat controversé. Il est généralement admis que les $V_2O_5/Anatase$ fournissent des performances catalytiques supérieures aux $V_2O_5/Rutile$ [1-10]; l'utilisation de la forme anatase dans les catalyseurs industriels conforte cette hypothèse, de même il est reconnu que la transformation partielle anatase --> rutile, qui se traduit par la chute de l'aire spécifique et la destruction de la "monocouche" d'espèces vanadium à la surface de l'anatase, entraîne une diminution des performances catalytiques pour la réaction d'oxydation de l'o-xylène. Cependant pour cette même réaction [11] ou pour l'ammoxydation des alkylaromatiques [12] certains auteurs ont trouvé qu'il n'y avait quasiment aucune différence entre les deux structures, d'autres trouvent que l'emploi d'un $V_2O_5/Rutile$ est préférable pour les réactions d'oxydation du butène en acide acétique ou du butadiène en anhydride maléique [13, 14].

Les bonnes performances des $V_2O_5/Anatase$ sont souvent expliquées par la formation d'une monocouche amorphe d'espèces vanadium recouvrant la surface de l'anatase; cette monocouche serait la phase active alors que le V_2O_5 en excès serait quasiment inactif [8]. La définition de la monocouche donnée par Bond [5,7] correspond à environ un atome de vanadium pour 10 \AA^2 ; cette définition permet ainsi de calculer un nombre d'"équivalent-monocouches" quel que soit le support utilisé. La nature des espèces actives, le mécanisme par lequel les propriétés du V_2O_5 sont modifiées sont l'objet de nombreux travaux depuis une vingtaine d'années [15-24]; les explications fournies sont presque toutes d'ordre structural ou électronique, nous n'en ferons pas la description ici car nous sommes plus intéressés à la cinétique de la réaction qu'à l'explication des propriétés intrinsèques du solide.

II- EXPLOITATION DES MESURES CATALYTIQUES

II-1 Influence du support

Nous avons testé cinq dioxydes de titane qui diffèrent par leur phase cristallographique, leur aire spécifique ou leurs impuretés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent le catalyseur le plus sélectif semble être le V_2O_5 /Anatase Prolabo, nous avons reporté dans le graphe suivant les courbes sélectivité-conversion du V_2O_5 , du VT-AP-4 et les points expérimentaux des autres V_2O_5/TiO_2 qui, comme le VT-AP-4, comportent 4 "équivalent-monocouches":



Les activités des catalyseurs étant différentes selon les supports (de 3 à $442 \cdot 10^{-4}$ mol/h/g de catalyseur à 400°C) il est difficile de tester les catalyseurs dans la même zone de température. Cependant comme nous le verrons dans un paragraphe ultérieur la température a une influence négligeable sur la sélectivité aussi pouvons nous comparer des résultats obtenus à des températures différentes. Le graphe nous donne donc le classement suivant pour la sélectivité en propylène:

VT-AP-4 > VT-RP > VT-AT > VT-ET ~ VT-P25 ~ V₂O₅

Cette différence de sélectivité entre les catalyseurs peut être provoquée par plusieurs choses: activité et sélectivité des supports seuls, aire spécifique, phase cristallographique, impuretés en surface...

- Activité des supports :

Les performances catalytiques des supports peuvent être importantes si l'on suppose que le V_2O_5 ne recouvre pas toute la surface du dioxyde de titane; nous rappelons que les catalyseurs testés comportent tous 4 "équivalent-monocouches". Comparons dans un premier temps les activités des supports, du V_2O_5 et des catalyseurs; les valeurs sont exprimées en moles de propane transformées par heure et par m^2 de surface, les chiffres entre parenthèses expriment les activités en mol/h/g de catalyseur. Ces mesures ont été déterminées à $400^\circ C$ avec la composition de mélange réactionnel suivante: 5% C_3H_8 , 15% O_2 , 80% N_2 .

	Activités * 10^4 mol/h/ m^2 ou (mol/h/g)		
	Support	V_2O_5	Catalyseur
Anatase Prolabo	0.065 (0.57)	1.72 (5.85)	1.21 (7.99)
Anatase Tioxide	0.93 (25.5)	1.72 (5.85)	18.8 (442)
Eurotitania 1	0.72 (33.8)	1.72 (5.85)	11.2 (296)
P 25 Degussa	0.37 (19.7)	1.72 (5.85)	10.9 (240)
Rutile Prolabo	0.018 (0.18)	1.72 (5.85)	0.41 (2.95)

On constate une nette augmentation de l'activité, par rapport au V_2O_5 , pour 3 solides (VT-AT, VT-ET et VT-P25); pour le VT-AP-4 et le VT-RP l'activité des catalyseurs se situe entre celle des supports et celle du V_2O_5 , ce qui semble indiquer pour ces deux solides que le dépôt sur TiO_2 n'a pas d'effet promoteur sur l'activité. La différence de comportement entre ces deux groupes de solides peut être expliquée par les impuretés superficielles, l'Anatase Prolabo et le Rutile Prolabo sont en effet les deux seuls supports à présenter des impuretés (K et P pour l'Anatase, Si et Al pour le Rutile). Les rapports d'activité entre les supports et les catalyseurs sont tels qu'on ne peut pas expliquer les différences de sélectivité des V_2O_5/TiO_2 par la sélectivité plus ou moins élevée des supports, d'autres paramètres sont donc à prendre en compte.

- phase cristallographique :

Rappelons ici les % d'anatase et de rutile pour chaque solide:

	% Anatase	% Rutile
VT-AP-4	94.33	5.67
VT-ET	87.41	12.59
VT-AT	100	0
VT-P25	52.71	47.29
VT-RP	0	100

Le V_2O_5 /Anatase Tioxide dont tout le TiO_2 est sous forme anatase n'est pas le catalyseur le plus sélectif, on ne peut donc pas attribuer la supériorité des performances du V_2O_5 /Anatase Prolabo uniquement à la forme du TiO_2 . Il est difficile de discuter des performances du V_2O_5 /Rutile Prolabo car le support comporte plus de silicium et d'aluminium en surface que de titane. La conclusion que nous pouvons tirer de nos mesures est que l'anatase n'est pas le facteur explicatif de l'augmentation de la sélectivité du VT-AP-4 par rapport au V_2O_5 .

- Aire spécifique et impuretés :

Rappelons tout d'abord l'aire spécifique des différents catalyseurs :

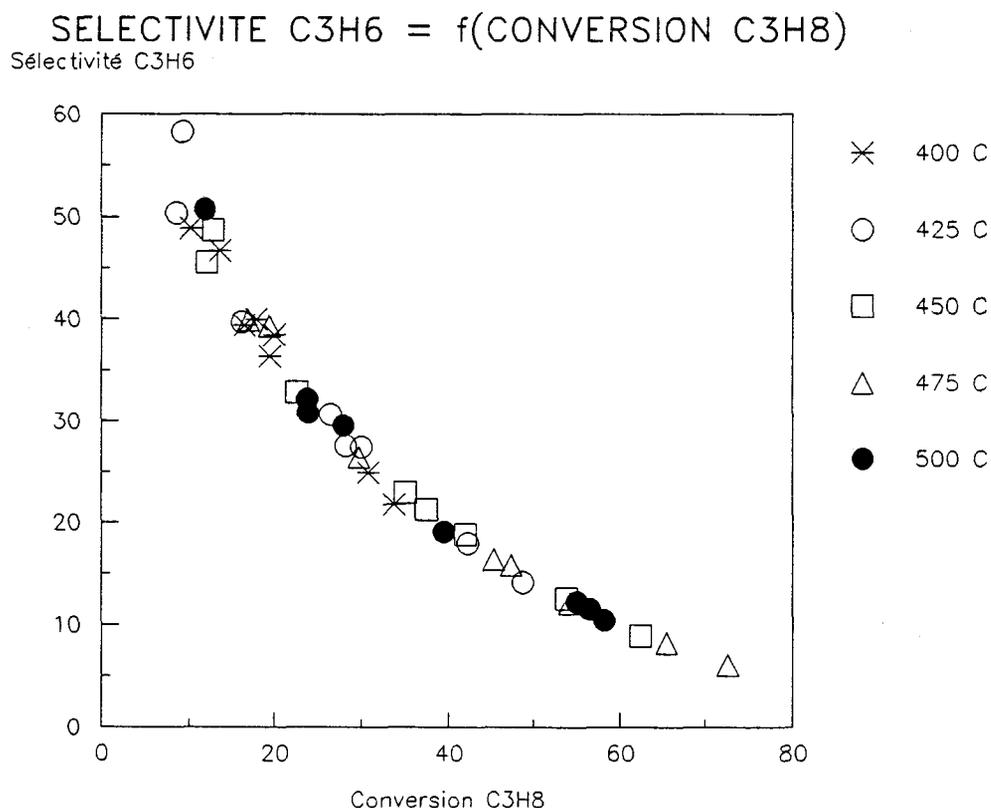
	Aire spécifique (m^2/g)
VT-AP-4	6.6
VT-ET	26.4
VT-AT	23.5
VT-P25	22.0
VT-RP	7.2

Si le facteur cristallographique ne peut expliquer les différences de performances, l'aire spécifique ou la présence d'impuretés doivent être des critères importants. Malheureusement les catalyseurs de faible aire spécifique contiennent des impuretés alors que ceux d'aire spécifique plus élevée n'en contiennent pas. On ne peut donc pas étudier ces deux paramètres séparément.

En conclusion nous pouvons expliquer la supériorité du VT-AP-4 par une faible aire spécifique ou la présence des impuretés K et P. Nos mesures ne permettent pas d'estimer l'importance de la structure cristallographique dans les résultats catalytiques. De façon plus générale nous voyons qu'il faut se montrer prudent quand on veut déterminer les paramètres essentiels à une bonne sélectivité pour les réactions catalysées par des V_2O_5/TiO_2 ; en effet il apparaît difficile d'étudier un paramètre indépendamment des autres.

II-2 Influence de la température

Nous avons reporté dans le graphe suivant les points expérimentaux sélectivité-conversion obtenues sur le VT-AP-4 à différentes températures et différentes VVH (variation du débit ou de la masse catalytique).

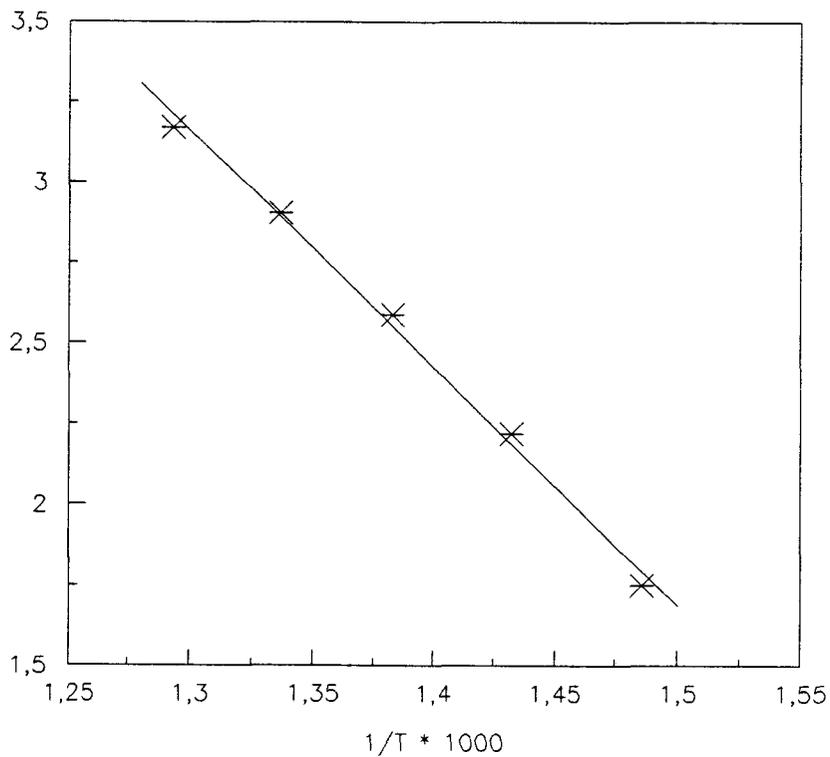


Nous constatons que tous les points obtenus de 400°C à 500°C peuvent faire partie d'une même courbe, la température n'a donc pas d'influence apparente sur le facteur de sélectivité. Si nous reprenons notre modèle cinétique cela veut dire que le rapport entre

les vitesses d'oxydation du propane et du propène est constant entre 400°C et 500°C; on peut donc arriver à la conclusion que les deux réactions d'oxydation ont quasiment la même énergie d'activation. Nous avons suivi la conversion du propane en fonction de la température pour déterminer l'énergie d'activation, la composition du mélange réactionnel était la suivante: 5% d'hydrocarbure, 15% d'oxygène, 80% d'azote; la masse de catalyseur était de 0.50 g.

Conversion de l'hydrocarbure					
	400°C	425°C	450°C	475°C	500°C
C ₃ H ₈	5.76	9.21	13.30	18.25	23.84

Ln Conversion



L'énergie d'activation du propane ainsi déterminée est égale à 14.7 kcal/mol.

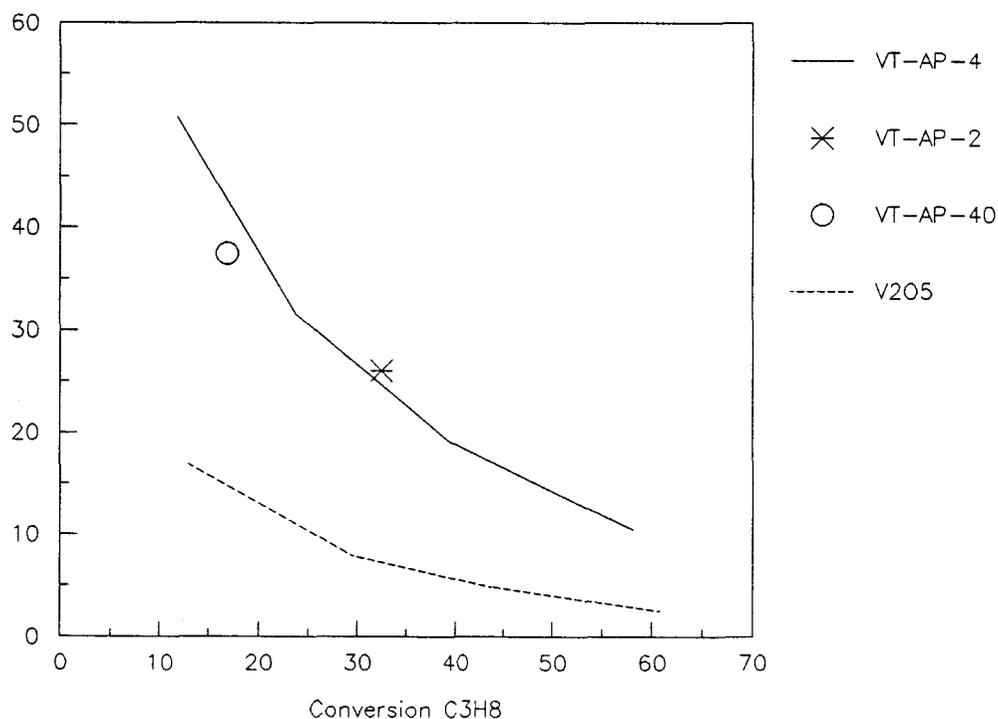
II-3 Influence de la quantité de V₂O₅

Nous avons testé 3 V₂O₅/Anatase Prolabo comprenant des quantités variables d'oxyde de vanadium, précisées dans le tableau suivant:

	% V massique	% V ₂ O ₅ massique	% V ₂ O ₅ molaire	nombre de "monocouches"
VT-AP-2	1.45	2.59	1.15	2.0
VT-AP-4	2.90	5.18	2.34	4.2
VT-AP-40	18.47	32.97	17.76	37.4

Le nombre de "monocouches" a été calculé en prenant la définition de Bond [5,7], soit un atome de vanadium / 10 Å² pour la monocouche. Nous avons testé ces solides à 500°C, le graphe ci-après comporte les courbes sélectivité-conversion du V₂O₅, du VT-AP-4 et les points expérimentaux des autres VT-AP.

SELECTIVITE C₃H₆ = f(CONVERSION C₃H₈)
Sélectivité C₃H₆



On constate que les points expérimentaux des VT-AP-2 et VT-AP-40 se situent près de la courbe du VT-AP-4, la quantité de V_2O_5 n'a donc pas beaucoup d'influence sur la sélectivité dans la gamme de concentration utilisée. Comparons maintenant les activités des différents catalyseurs, mesurées à 500°C pour la composition initiale suivante: 5% C_3H_8 , 15% O_2 , 80% N_2 .

	Support	VT-AP-2	VT-AP-4	VT-AP-40	V_2O_5
Activité * 10^4 (mol/h/m ²)	0.26	5.53	3.95	4.74	9.23

Les activités des 3 VT-AP sont du même ordre de grandeur, elles sont inférieures à celle du V_2O_5 massique.

On peut faire ici une analogie avec la réaction de l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique. Grzybowska et al. [4] ont en effet montré que pour des V_2O_5 /Anatase d'aire spécifique voisine de 6 m²/g, la sélectivité en C₈ et la conversion de l'o-xylène restaient constantes pour une concentration molaire de V_2O_5 variant de 1.2 % à 20 %; la sélectivité en C₈ des catalyseurs supportés sur anatase restant nettement supérieure à celle du V_2O_5 massique.

III- MESURES XPS - PROPOSITION D'UN MODELE DE RECOUVREMENT

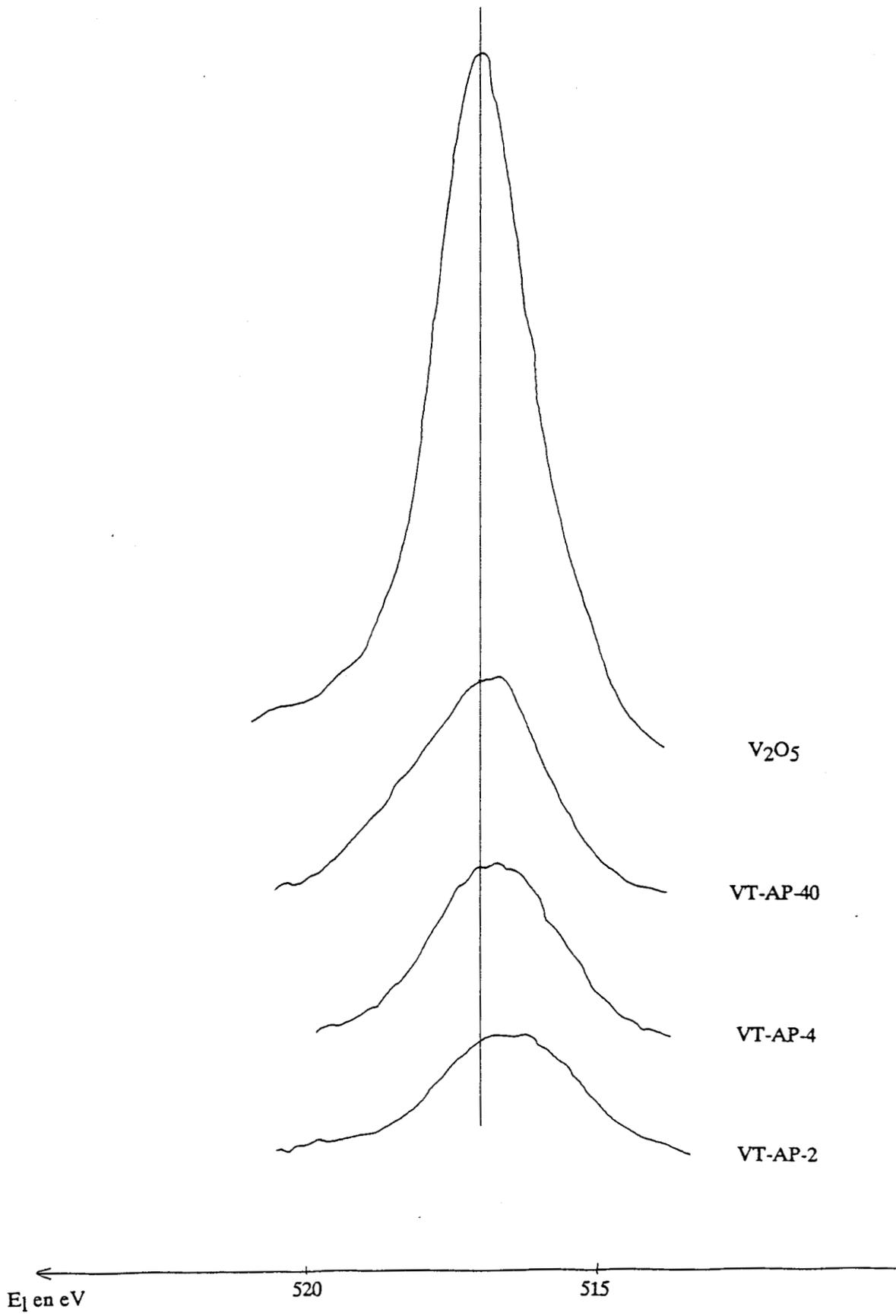
La technique XPS, décrite en annexe II, a été utilisée par plusieurs chercheurs pour compléter la caractérisation de leurs V_2O_5/TiO_2 [25-33]. Une partie de ces travaux est consacrée à l'étude du mode de recouvrement du dioxyde de titane par l'oxyde de vanadium [30-33]. Les mesures XPS que nous avons effectuées concernent le V_2O_5 massique, le support Anatase Prolabo et les trois catalyseurs VT-AP, ces derniers ont été passés avant et après test.

III-1 Analyse qualitative

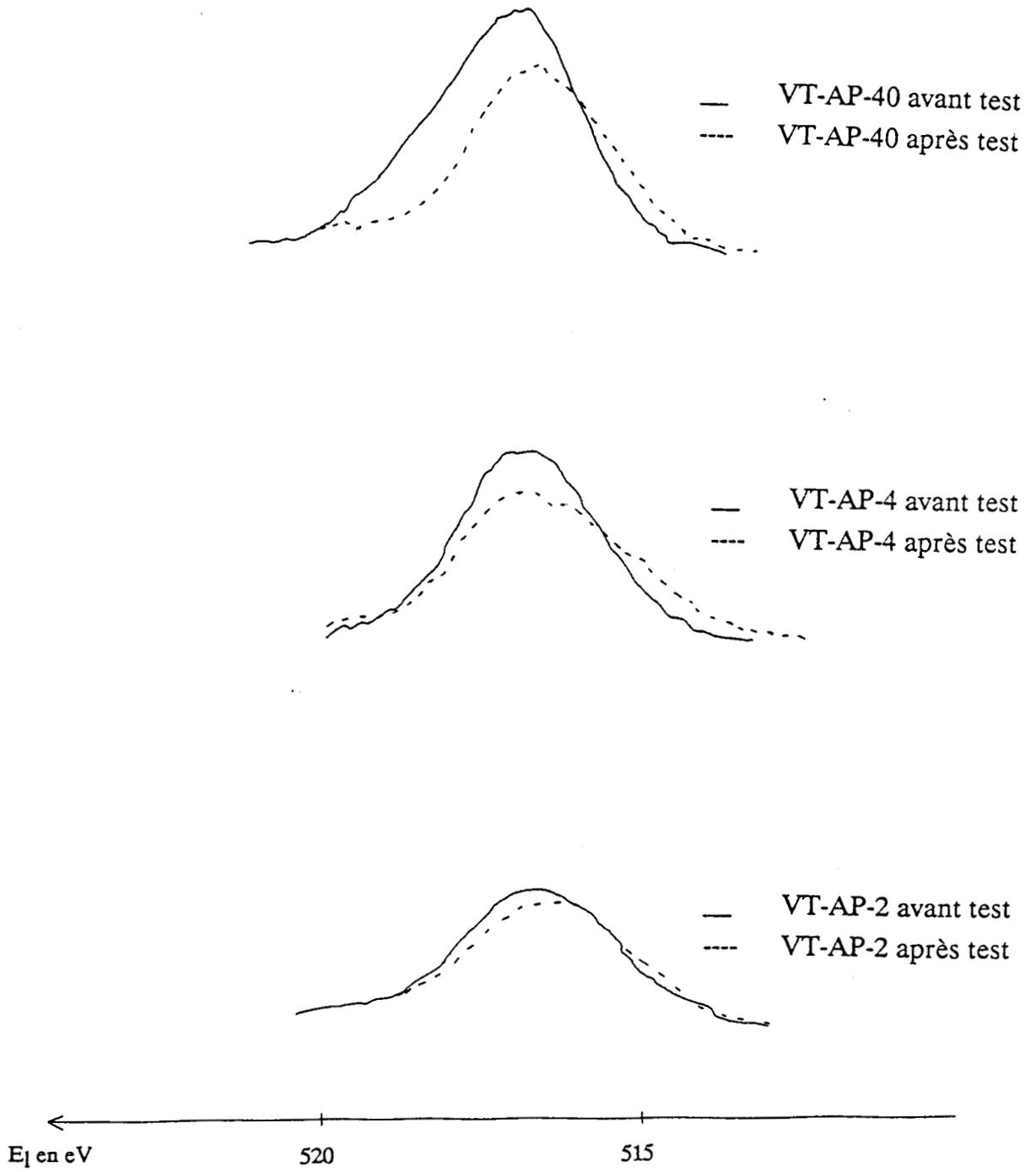
Nous avons pris pour référence le pic O_{1s} à 530 eV; Mendialdua [34] a en effet montré que, pour les V_2O_5/TiO_2 , le pic O_{1s} était une référence préférable au pic C_{1s} , habituellement utilisé. Le tableau suivant regroupe les énergies de liaison et les largeurs à mi-hauteurs des différents pics, exprimées en eV:

	Ti _{2p} ^{3/2}	V _{2p} ^{3/2}	O _{1s}	Remarques
TiO ₂	458.20 <1.60>	-	530 <1.85>	C _{1s} 284.70 K _{2p} 292.90 P _{2p} 133.40
VT-AP-2	458.35 <2.15>	516.65 <2.80>	530 <2.20>	C _{1s} 284.75 K _{2p} 292.25 P _{2p} 132.80
VT-AP-4	458.35 <1.90>	517.00 <2.75>	530 <2.25>	C _{1s} 284.60 K _{2p} 292.25 P _{2p} 132.90
VT-AP-40	458.60 <2.40>	516.95 <2.75>	530 <2.80>	C _{1s} 284.65 K _{2p} 293.10 P _{2p} 133.55
VT-AP-2 après test	458.30 <1.80>	516.60 <2.85>	530 <2.00>	C _{1s} 284.40 K _{2p} 292.60 P _{2p} 133.15
VT-AP-4 après test	457.90 <2.50>	516.90 <3.20>	530 <2.40>	C _{1s} 284.60 K _{2p} 292.70 P _{2p} 132.20
VT-AP-40 après test	458.20 <1.70>	516.70 <2.60>	530 <1.90>	C _{1s} 284.30 K _{2p} 292.40 P _{2p} 133.10
V _{2O} ₅	-	517.10 <1.90>	530 <2.00>	C _{1s} 284.15

Le pic du V_{2p}^{3/2} est représenté pages suivantes. On constate une réduction partielle du V_{2O}₅ en présence d'anatase, réduction d'autant plus sensible que la quantité de vanadium déposée est faible; la largeur à mi-hauteur est indépendante de la quantité de vanadium déposée. Sur les catalyseurs après test on constate une réduction plus ou moins marquée du vanadium qui augmente avec la quantité de vanadium déposée, pour le VT-AP-2 il n'y a quasiment aucune différence entre l'énergie de liaison du V_{2p}^{3/2} avant et après test. Ces constatations permettent d'aboutir aux conclusions suivantes: plus le vanadium est en interaction avec le titane plus il est réduit et plus il est stabilisé sous mélange réactionnel.



Raie XPS $V_{2p}^{3/2}$ (contribution $K\alpha_3 \alpha_4$ soustraite)



Raie XPS $V_{2p}^{3/2}$ (contribution $K\alpha_3\alpha_4$ soustraite)

III-2 Analyse quantitative

L'appareil que nous avons utilisé ne disposant pas de monochromateur, l'intégration de la surface du pic $V_{2p}^{3/2}$ pose problème car nous avons les pics O_{1s} dus aux raies $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ de l'aluminium et les pics du vanadium V_{2p} qui ont des énergies cinétiques voisines. Pour se débarrasser de cette contrainte nous avons utilisé le logiciel de traitement de données qui permet de soustraire la contribution de $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$. Pour avoir un ensemble de résultats cohérents nous avons normalisé nos surfaces sur le pic de l'oxygène, cette normalisation est tout à fait adaptée puisque les densités atomiques de l'oxygène pour l'anatase et le V_2O_5 sont très proches ($5.88 \cdot 10^{-2}/\text{\AA}^3$ et $5.58 \cdot 10^{-2}/\text{\AA}^3$ respectivement).

- Intensités des différents pics (unité arbitraire)

	Ti_{2p}	$V_{2p}^{3/2}$	O_{1s}
TiO₂	21711	-	13463
VT-AP-2	17405	2257	13463
VT-AP-4	15435	3185	13463
VT-AP-40	15029	3381	13463
VT-AP-2 après test	17771	2155	13463
VT-AP-4 après test	15478	2176	13463
VT-AP-40 après test	15260	3000	13463
V₂O₅	-	9504	13463

- stoechiométrie superficielle

	n_{O}/n_{Ti}	n_{V}/n_{Ti}	n_{K}/n_{Ti}	n_{P}/n_{Ti}
TiO₂	1.91	-	0.087	0.069
VT-AP-2	2.37	0.179	0.041	0.033
VT-AP-4	2.68	0.284	0.056	0.024
VT-AP-40	2.75	0.310	0.048	0.035
VT-AP-2 après test	2.32	0.167	0.031	0.036
VT-AP-4 après test	2.62	0.190	0.047	0.030
VT-AP-40 après test	2.71	0.271	0.046	0.027

- discussion

La stoechiométrie superficielle des catalyseurs varie au cours du test catalytique; le rapport V/Ti diminue pour les trois catalyseurs, la variation la plus importante est obtenue pour le VT-AP-4 (0.290 --> 0.184), on notera que ce dernier solide est resté sous mélange réactionnel pendant une durée plus importante que les deux autres solides. La "disparition" du vanadium en surface peut être expliquée par plusieurs phénomènes: transformation anatase --> rutile au cours du test catalytique qui entraînerait une partie du vanadium dans une solution solide ou bien alors augmentation de la taille des blocs de vanadium. Les % relatifs d'anatase et de rutile avant et après test étant identiques, on ne peut pas retenir le premier argument, l'augmentation de la taille des blocs de vanadium au cours du test catalytique paraît donc l'explication la plus plausible.

III-3 Répartition superficielle du vanadium

Nous avons essayé d'appliquer à nos échantillons différents modèles de recouvrement proposés précédemment par Mendialdua [33, 34]: couche homogène, blocs, blocs sur monocouche.

- couche homogène

Considérons un grain de TiO_2 , recouvert de manière uniforme par l'oxyde de vanadium. Connaissant la masse volumique du catalyseur, l'aire spécifique et le % de V_2O_5 , le calcul de l'épaisseur théorique de la couche de V_2O_5 est possible moyennant quelques approximations:

- le grain de support est une sphère de rayon R dont on peut déterminer la valeur
- le V_2O_5 se dépose en une couche d'épaisseur d_{th} , avec $d_{th} < R$

Les rayons des grains et les épaisseurs théoriques d_{th} sont reportés dans le tableau suivant. On peut tout de suite faire la remarque suivante: si ce modèle était juste on ne devrait pas observer de titane pour le VT-AP-40, ce qui est contraire à nos mesures. L'épaisseur expérimentale d de la couche de vanadium peut être déterminé en prenant comme référence l'intensité des pics du TiO_2 (d_{Ti}) ou l'intensité des pics du V_2O_5 (d_V).

$$\frac{I_V}{I_{V\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_V}\right) \quad \lambda_V = 15 \text{ \AA}$$

$$\frac{I_{Ti}}{I_{Ti\infty}} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ti}}\right) \quad \lambda_{Ti} = 16 \text{ \AA}$$

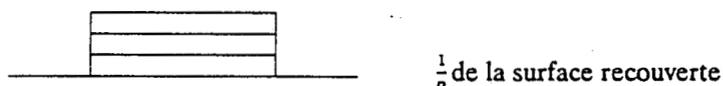
λ est le libre parcours moyen émis par l'élément considéré, $I_{V\infty}$ et $I_{Ti\infty}$ sont les intensités respectivement des pics $V_{2p}^{3/2}$ et Ti_{2p} pour le V_2O_5 et le TiO_2 massiques. Les valeurs de λ pour V et Ti étant voisines, la somme $I_V/I_{V\infty} + I_{Ti}/I_{Ti\infty}$ doit être proche de 1. Un calcul d'incertitudes sur d a été effectué en prenant 10% d'erreur sur les aires des pics.

	R (Å)	d _{th} (Å)	d _v (Å)	d _{Ti} (Å)	$\frac{I_v}{I_{v_0}} + \frac{I_{Ti}}{I_{Ti_0}}$
VT-AP-2	1044	10.38	4.07 ± 0.5	3.54 ± 1.6	1.04
VT-AP-4	1175	23.27	6.12 ± 0.8	5.46 ± 1.6	1.05
VT-AP-40	1556	188.0	6.59 ± 0.8	5.89 ± 1.6	1.05

L'analyse de ce tableau montre qu'il y a un bon accord entre les valeurs de d calculées à partir des intensités des pics de V et Ti, ces valeurs étant elles-mêmes très différentes de d_{th}. L'épaisseur de la couche de vanadium déterminée par les données XPS est quasiment constante quand le % massique de V₂O₅ passe de 5 à 33%. L'appauvrissement de la surface en vanadium peut être du à un autre mode de répartition.

- Répartition par blocs

On suppose dans ce cas que le vanadium est déposé sous formes de blocs d'épaisseur "n.d_{th}", proportionnelle au taux de surface recouverte.



Les expressions donnant les intensités des pics sont les suivantes:

$$I_v = \frac{1}{n} I_{v_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{nd_{th}}{\lambda_v}\right) \right]$$

$$I_{Ti} = \frac{n-1}{n} I_{Ti_0} + \frac{1}{n} I_{Ti_0} \exp\left(-\frac{nd_{th}}{\lambda_{Ti}}\right)$$

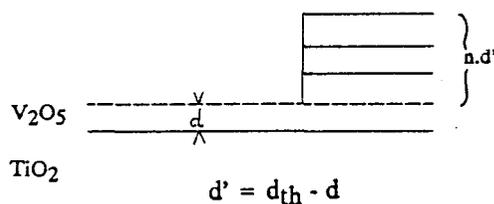
Une incertitude de 10% sur l'intensité des pics permet de déterminer la fourchette dans laquelle n se situe. Les valeurs sont reportées dans le tableau suivant:

	n_V	n_{Ti}	hauteur des blocs (Å)
VT-AP-2	$3.5 < n < 4.5$	$3.1 < n$	$36 < h < 47$
VT-AP-4	$2.7 < n < 3.3$	$2.7 < n$	$63 < h < 77$
VT-AP-40	$2.6 < n < 3.1$	$2.6 < n$	$490 < h < 583$

Nous constatons que les valeurs de n calculées à partir des intensités des pics du titane et du vanadium sont cohérentes; ces valeurs nous indiquent que suivant les échantillons 25 à 35% de la surface sont recouverts par des blocs de V_2O_5 de taille variable, la majorité de la surface du support restant "nue".

- Répartition par blocs sur une couche homogène

Une autre hypothèse est la formation de blocs de vanadium d'épaisseur variable sur une surface de TiO_2 recouverte d'une monocouche de vanadium. Pour déterminer les expressions des intensités on considère des blocs de vanadium d'épaisseur " $n \cdot d$ " occupant $1/n$ de la surface, avec $d' = d_{th} - d$ où d est l'épaisseur de la monocouche. La valeur de d (3 \AA) a été déterminée précédemment par Mendialdua [34] sur un échantillon préparé par greffage.



$$\frac{I_V}{I_{V_s}} = \frac{n-1}{n} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_V}\right) \right\} + \frac{1}{n} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{nd_{th} - (n-1)d}{\lambda_V}\right) \right\}$$

$$\frac{I_{Ti}}{I_{Ti_s}} = \frac{n-1}{n} \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Ti}}\right) + \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{nd_{th} - (n-1)d}{\lambda_{Ti}}\right)$$

	n_V	n_{Ti}	hauteur des blocs (Å)
VT-AP-2	$10 < n < 26$	$6 < n$	$74 < h < 192$
VT-AP-4	$4 < n < 7$	$4 < n$	$111 < h < 142$
VT-AP-40	$4 < n < 6$	$4 < n$	$740 < h < 1110$

Les valeurs de n sont également cohérentes pour ce modèle. La fraction de surface recouverte par des blocs de vanadium varie ici de 6 à 20 % avec une taille de cristallites de V_2O_5 variant de 71 à plus de 1000 Å.

- discussion

Les résultats XPS ne sont pas suffisants pour trancher entre les deux modèles de répartition par blocs. Des mesures ISS permettraient théoriquement de savoir si la dernière couche comporte du titane, malheureusement le vanadium et le titane ont des masses atomiques trop proches pour que ces deux éléments puissent être distingués par ISS. On peut cependant penser par analogie avec des travaux précédemment effectués [33] que le modèle de blocs sur une monocouche est le mieux adapté.

IV- CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE

Nous avons étudié l'influence des pressions d'hydrocarbure et d'oxygène sur la vitesse des réactions d'oxydeshydrogénation du propane et de dégradation du propène. La vitesse des deux réactions peut s'écrire sous la forme suivante:

$$v = k \cdot P_{HC}^\alpha \cdot P_{O_2}^\beta$$

α et β sont respectivement les ordres partiels des réactions par rapport à l'hydrocarbure (HC = propane ou propène) et à l'oxygène. Pour déterminer les ordres α et β nous avons réalisé des mesures catalytiques sur le VT-AP-4, le tableau suivant résume les conditions de test.

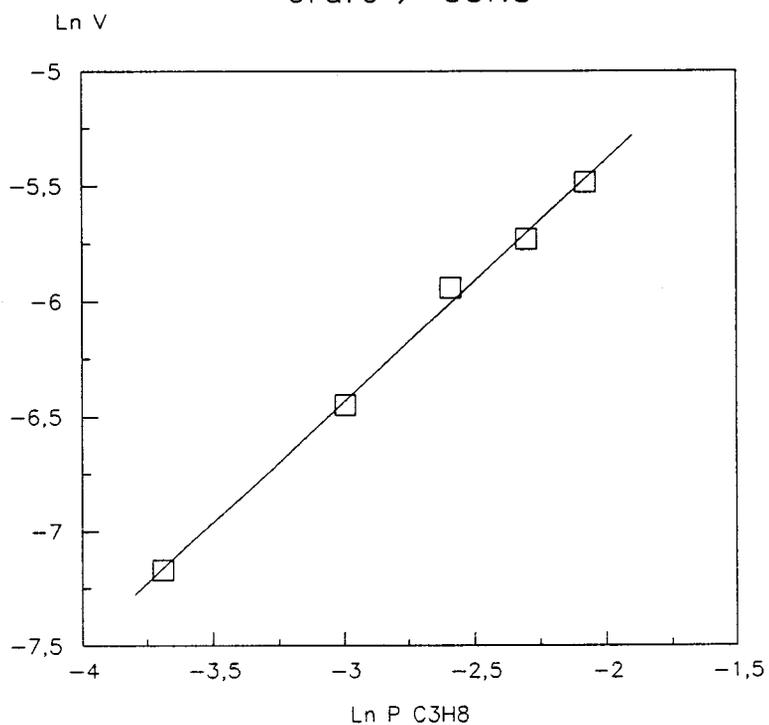
		ODH propane	Dégradation propène
t° du catalyseur (°C)		473	347
masse de catalyseur (g)		0.50	0.50
débit total (ml/mn)		50	50
ordre / HC	% HC	2.5 < % < 12.5	2.5 < % < 12.5
	% O ₂	50	50
ordre / O ₂	% HC	5	5
	% O ₂	10 < % < 50	10 < % < 50

Afin de s'affranchir des problèmes de diffusion nous avons choisi de travailler à temps de contact constant pour le propane et le propène; les températures de test sont donc nécessairement différentes pour obtenir une conversion de l'hydrocarbure de l'ordre de 10-15 %. Les vitesses de disparition du propane et du propène, exprimées en mol/h/g de catalyseur, sont regroupées dans le tableau suivant:

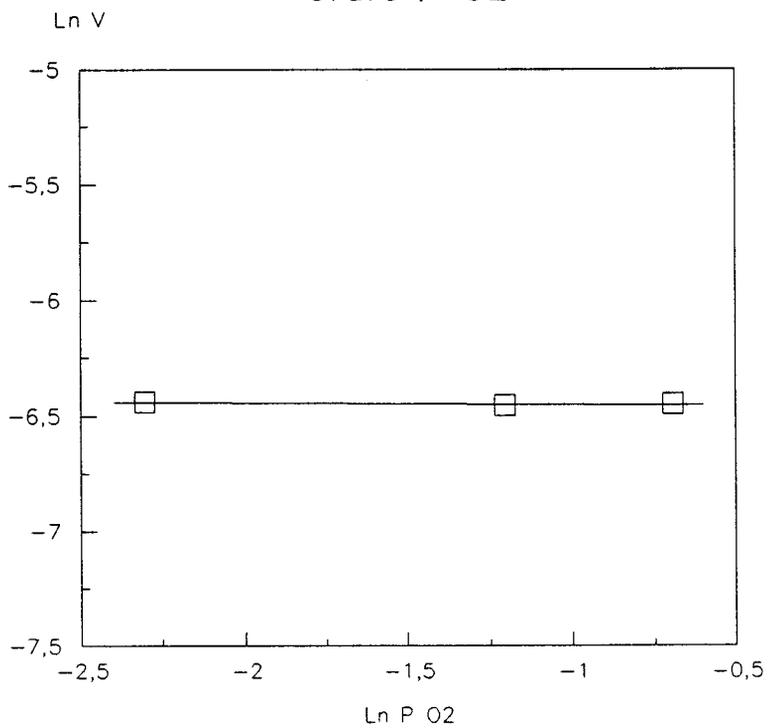
% HC	% O ₂	Vitesses de disparition * 10 ⁴	
		C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
2.5	50	7.70	9.91
5	50	15.80	21.29
7.5	50	26.32	25.92
10	50	32.41	35.89
12.5	50	41.52	45.20
5	10	15.94	17.54
5	30	15.67	16.74

Les ordres sont obtenus en traçant $\ln v = f(\ln P_{HC})$ et $\ln v = f(\ln P_{O_2})$ (graphes pages suivantes).

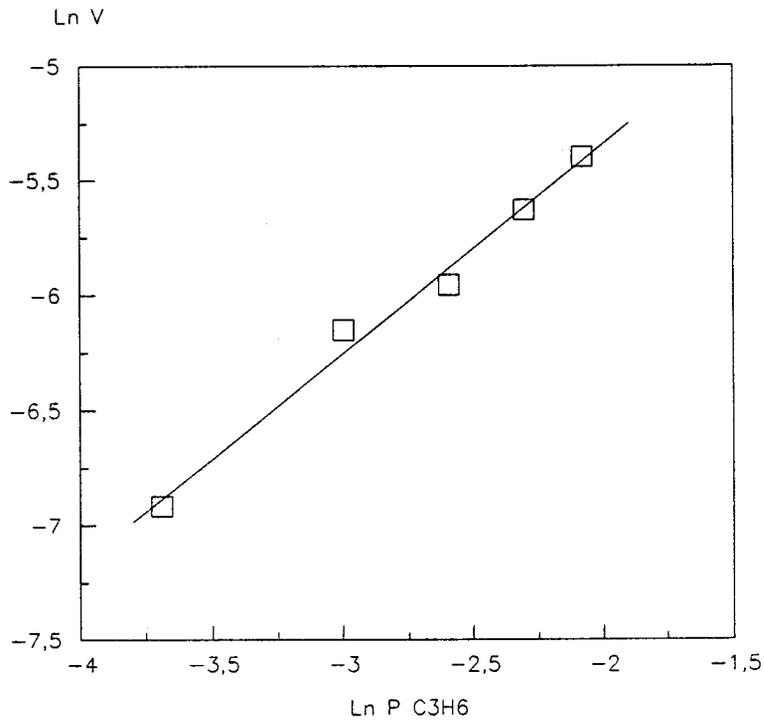
ODH DU PROPANE
ordre / C3H8



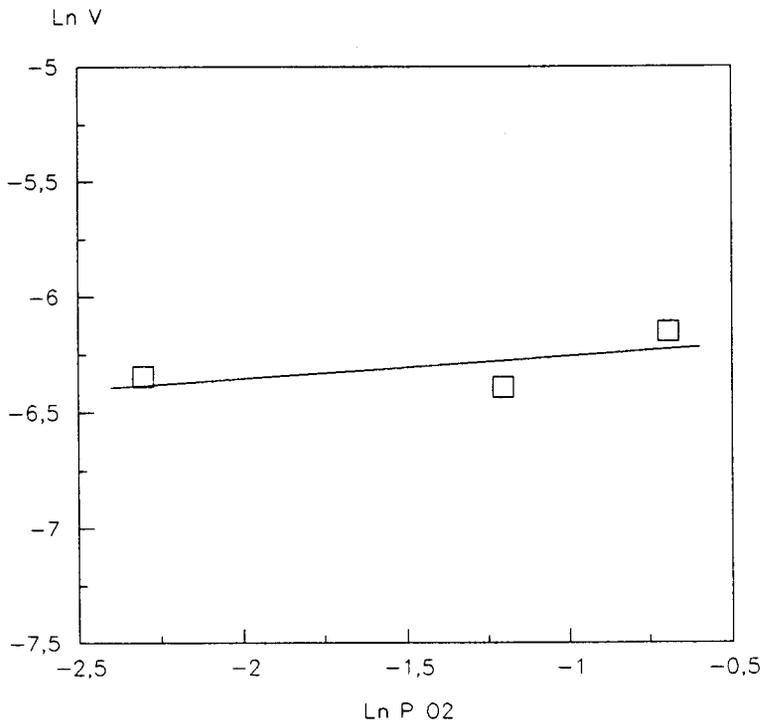
ODH DU PROPANE
ordre / O2



REACTION DE DEGRADATION DU PROPENE
ordre / C3H6



REACTION DE DEGRADATION DU PROPENE
ordre / O2



	ODH du propane	dégradation du propène
ordre α	1.05	0.91
ordre β	~ 0	0.09

Ces résultats montrent que seule la pression partielle de propane a une influence sur la réaction d'oxydeshydrogénation du propane. Pour la réaction du propène l'ordre par rapport à l'oxygène est plus important même s'il reste proche de zéro, il semble donc que la pression d'oxygène joue légèrement sur la vitesse de la réaction. Pour ces deux réactions l'étape déterminante qui régit la vitesse globale est la réaction d'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure.

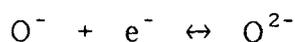
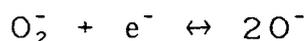
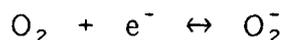
V- MESURES DE POTENTIEL DE SURFACE

La technique du potentiel de surface, décrite en annexe III, permet d'étudier l'interaction des catalyseurs avec l'oxygène gazeux dans une large gamme de température et de pression, notamment dans les conditions catalytiques. Les informations fournies par les mesures sont tout d'abord la nature des espèces oxygène chargées, adsorbées à la surface du catalyseur et ensuite leur interaction avec le solide et la molécule à oxyder.

Dans notre étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'interaction catalyseur-oxygène-hydrocarbure (propane ou propène), ce qui nous a permis de déterminer les espèces oxygène réagissant avec le propane ou le propène ainsi que le rapport des vitesses d'attaque des sites oxydés par le propane et le propène. Toute l'étude a été menée sur un seul solide: le VT-AP-4.

V-1 Rappels

L'oxygène gazeux peut s'adsorber à la surface d'un oxyde sous la forme d'espèces chargées selon les équilibres suivants:



L'étude de la variation du potentiel de surface en fonction du logarithme de la pression d'oxygène permet de déterminer les domaines d'existence des différentes espèces. Ce type d'étude a été effectué par Grzybowska et al. sur un V_2O_5/TiO_2 anatase [35]; 3 domaines ont été mis en évidence:

zone de température	espèce oxygène adsorbée
$t^\circ < 100^\circ C$	O_2^-
$100^\circ C < t^\circ < 380^\circ C$	O^-
$t^\circ C > 380^\circ C$	O^{2-}

V-2 Valeurs du potentiel sous différentes atmosphères

Nous avons placé le VT-AP-4 sous différentes atmosphères à une même température ($475^\circ C$). Le tableau suivant indique les valeurs du potentiel et précise les pressions utilisées en atm. Les valeurs de potentiel données expriment la différence de potentiel entre la référence (graphite) et le V_2O_5/TiO_2 qui constitue l'électrode négative ($V = V_{réf} - V_{cat}$). Une augmentation de potentiel signifie donc que la surface du catalyseur devient plus négative.

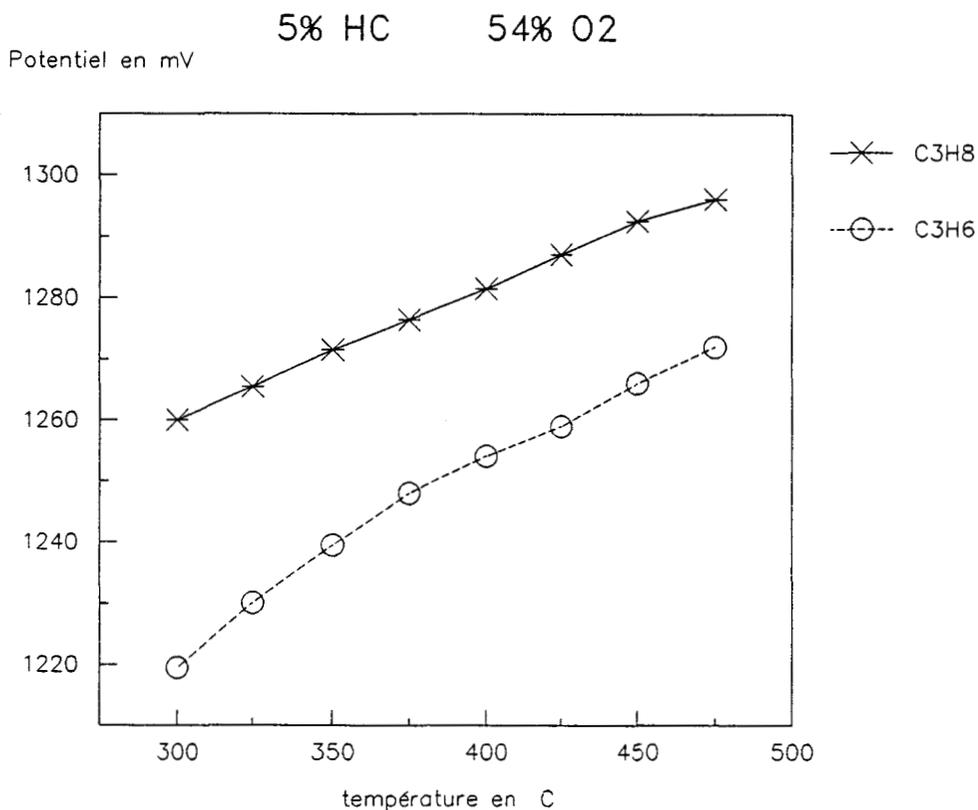
	$O_2 + Ar$ 0.16 + 0.84	$O_2 + Ar + C_3H_8$ 0.54 + 0.41 + 0.05	$O_2 + Ar + C_3H_6$ 0.54 + 0.41 + 0.05	$Ar + C_3H_8$ 0.94 + 0.06	$Ar + C_3H_6$ 0.94 + 0.06
Potentiel en mV à $475^\circ C$	1336	1296	1272	-68	-140

Les valeurs extrêmes de potentiel (1336 et -140) correspondent respectivement aux états oxydé et réduit du catalyseur. Les valeurs sous mélange réactionnel ($O_2 + Ar + hydrocarbure$) sont très proches de la valeur de l'état oxydé, ceci signifie que la surface du catalyseur n'est que faiblement réduite par la réaction catalytique et que le nombre de sites oxydés disponibles pour la réaction est très important.

- Influence de la température

Sous mélange $O_2 + Ar$, la température n'a quasiment pas d'influence (de 300 à $500^\circ C$) sur la valeur du potentiel qui reste comprise entre 1.33 et 1.34 V. Les variations du potentiel sous mélange réactionnel sont par contre plus importantes. Le graphe ci-

dessous représente le potentiel en fonction de la température (de 300 à 475°C) pour les deux mélanges (oxygène + argon + propane) et (oxygène + argon + propène), ($O_2 = 54\%$, $Ar = 41\%$, $HC = 5\%$).



On constate que sur toute la gamme de température les valeurs sous propène sont inférieures aux valeurs sous propane, ceci indique donc que le catalyseur est légèrement plus réduit par un mélange réactionnel contenant du propène que par un mélange contenant du propane. On observe également pour les deux mélanges une augmentation du potentiel avec la température; ceci signifie que l'énergie d'activation d'oxydation des sites est plus importante que l'énergie d'activation de réduction.

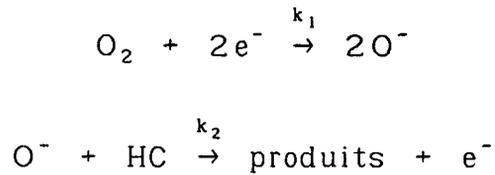
V-3 Détermination des espèces oxygène réactives

L'étude de Grzybowska et al. [35] permet de supposer que dans le domaine de température de la réaction d'oxydation du propane (400-500°C) l'espèce chimisorbée à la surface de notre solide est O^{2-} . Ceci ne veut pas dire pour autant que le propane ou le propène ne puissent réagir qu'avec l'espèce O^{2-} . En effet, l'oxygène gazeux, avant d'être chimisorbé sous forme O^{2-} , passe nécessairement par les formes O_2^- et O^- (équilibre O_2

$\leftrightarrow O_2^- \leftrightarrow O^- \leftrightarrow O^{2-}$). Si, par exemple, la vitesse d'attaque de l'espèce O^- par l'hydrocarbure est supérieure à la vitesse de formation des O^{2-} , l'espèce réactive sera O^- car les O^{2-} n'auront pas le temps de se former.

- hypothèse 1: espèce réactive O^-

Si on considère que les vitesses d'oxydation de l'hydrocarbure adsorbé et de désorption des produits sont très rapides on peut écrire le mécanisme suivant:



Les vitesses d'oxydation et de réduction s'expriment de la façon suivante:

$$v_{ox} = k_1 P_{O_2} \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right)$$

$$v_{red} = k_2 P_{HC} \{O^-\}$$

En régime stationnaire $v_{red} = 2 v_{ox}$

$$v = 2v_{ox} = v_{red} = 2k_1 P_{O_2} \exp\left(-\frac{2eV}{kT}\right) = k_2 P_{HC} \{O^-\}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme:

$$\frac{2eV}{kT} = \text{Ln} \frac{k_1 P_{O_2}}{k_2 P_{HC}} + \text{Ln} \frac{2}{\{O^-\}}$$

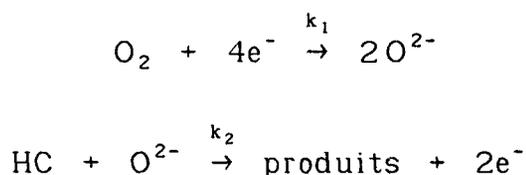
On peut négliger les variations de $\text{Ln} \{O^-\}$ devant celles de V , l'équation peut s'écrire:

$$V = \frac{kT}{2e} \text{Ln} \frac{P_{O_2}}{P_{HC}} + \text{constante}$$

Pour vérifier cette hypothèse les courbes représentatives des variations de V en fonction de $\text{Ln} P_{O_2}$ et $\text{Ln} P_{HC}$ doivent être des droites de pente égales à $kT/2e$.

- hypothèse 2: espèce réactive O²⁻

De la même manière que précédemment on peut définir un mécanisme représentatif du phénomène catalytique:



En suivant les mêmes raisonnements que précédemment on obtient l'équation suivante:

$$V = \frac{kT}{4e} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{HC}} + \text{constante}$$

Pour vérifier cette hypothèse les courbes représentatives des variations de V en fonction de Ln P_{O₂} et Ln P_{HC} doivent être des droites de pente égales à kT/4e .

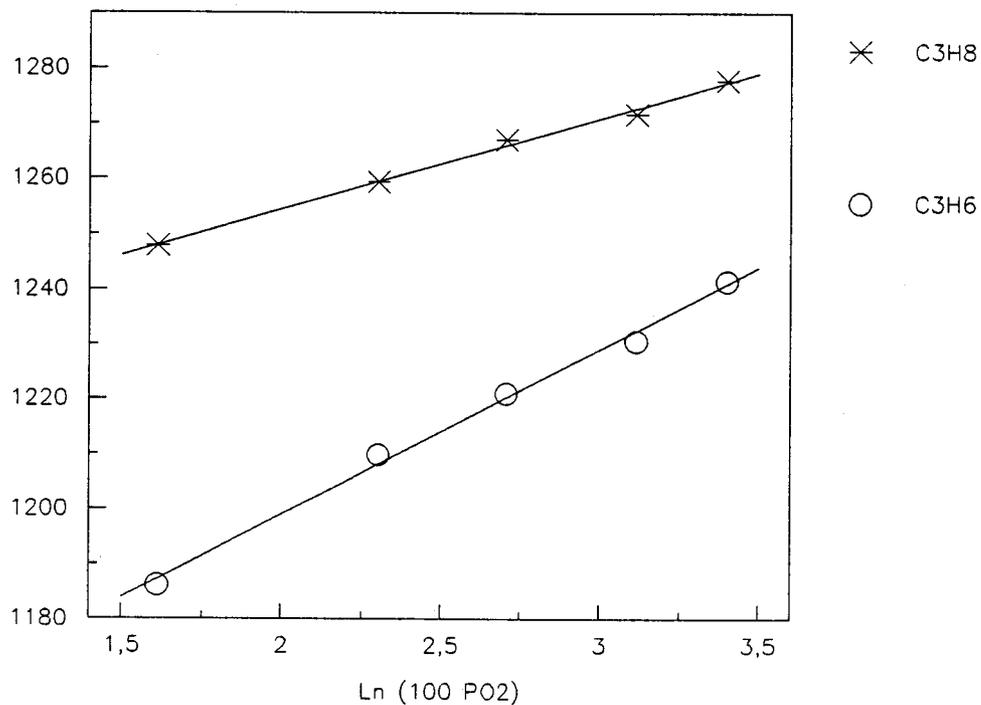
- mesures expérimentales

Le tableau suivant rassemble les différentes mesures, les graphes représentant les variations de V en fonction du logarithme des pressions sont représentés ci-après.

mélange	T°C	P _{HC} atm	P _{O₂} atm	Pente mv	kT/eP
C ₃ H ₈ + O ₂ + Ar	425	0.03 à 0.11	0.15	17.8	3.4
C ₃ H ₈ + O ₂ + Ar	425	0.05	0.05 à 0.30	16.3	3.7
C ₃ H ₆ + O ₂ + Ar	425	0.03 à 0.11	0.15	33.3	1.8
C ₃ H ₆ + O ₂ + Ar	425	0.05	0.05 à 0.30	30.0	2.0

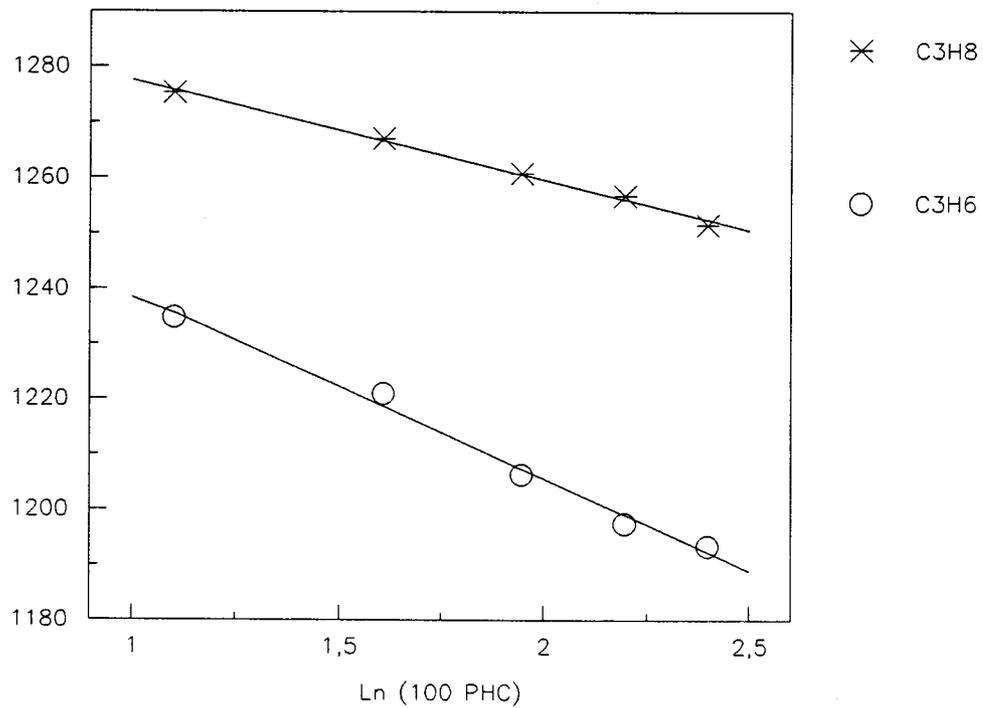
425 C 5% Hydrocarbure

Potentiel en mV



425 C 15% O2

Potentiel en mV



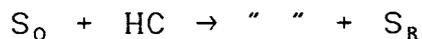
- Discussion

Nos mesures nous permettent de conclure que le propane réagit avec l'espèce O^{2-} et que le propène réagit avec l'espèce O^- . Pratiquement cela signifie que la vitesse d'attaque des O^- par l'hydrocarbure est inférieure à la vitesse de formation des O^{2-} pour le propane, et supérieure pour le propène. En régime catalytique nous avons un mélange de propane et de propène, nous pouvons nous demander si les deux hydrocarbures continuent à réagir avec des espèces oxygène différentes. On peut raisonnablement penser qu'à partir d'une certaine pression de propène dans le mélange réactionnel l'oléfine impose la seule espèce oxygène O^- pour les deux hydrocarbures; la nature de l'espèce oxygène réactive pour le propane dépendrait alors de la composition du mélange réactionnel.

V-4 Détermination des vitesses d'attaque des sites oxydés par le propane ou le propène

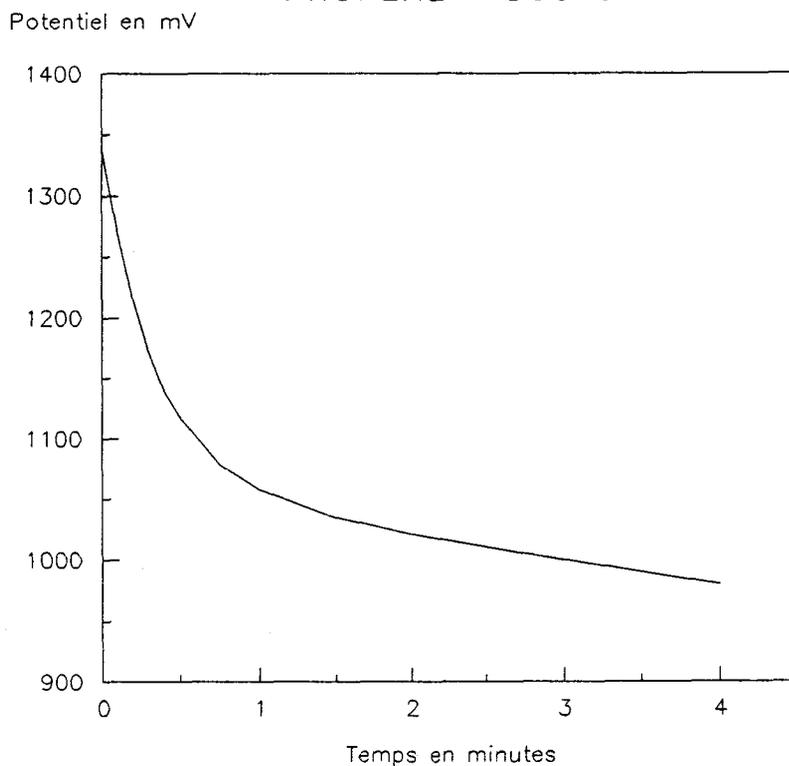
- Principe

Nous avons mesuré les vitesses de réduction pour des températures comprises entre $300^{\circ}C$ et $475^{\circ}C$ et une composition de mélange réactionnel maintenue constante ($Ar = 16$ l/h et $HC = 1$ l/h). Comment peut-on déterminer ces vitesses pratiquement ? Si nous prenons un catalyseur oxydé et que nous laissons la valeur du potentiel se stabiliser sous flux d'argon à la température désirée nous obtenons un recouvrement de la surface supérieur au recouvrement critique car l'argon contient quelques ppm d'oxygène résiduel. L'introduction de propane ou de propène dans le flux d'argon provoque alors une baisse du potentiel traduisant ainsi l'attaque des sites oxydés (S_O) par l'hydrocarbure:



Si on laisse le potentiel se stabiliser on atteint alors V^{∞} qui correspond à un recouvrement nul de la surface. Le graphe ci-après est un exemple de l'évolution du potentiel en fonction du temps lors de l'introduction d'un réducteur dans le flux d'argon:

PROPENE 300 C



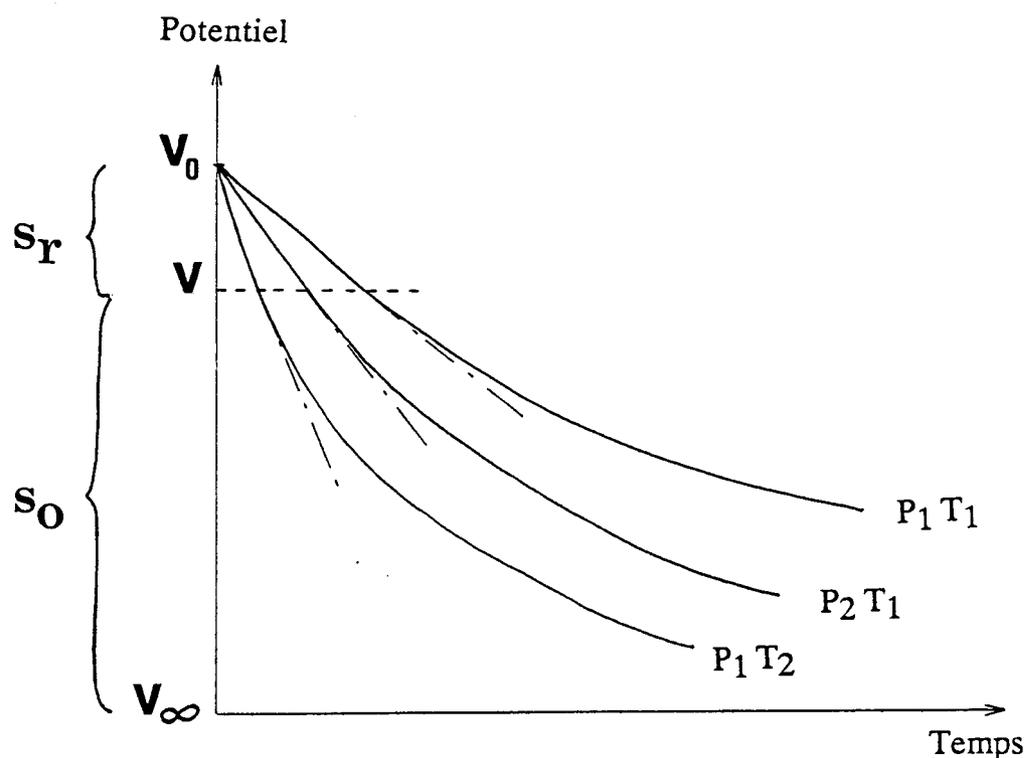
La variation du potentiel en fonction du temps peut être décrite par l'équation suivante:

$$-\frac{d[S_o]}{dt} = -\frac{dV}{dt} = k_1 (V_\infty - V) p_{HC}$$

En intégrant on obtient:

$$\ln(V_\infty - V) = -k_1 p_{HC} t + \ln(V_\infty - V_0)$$

Le tracé de $\ln(V_\infty - V)$ en fonction du temps nous permet d'accéder à la constante de vitesse k_1 . Une autre méthode, celle que nous avons utilisée, consiste à mesurer dV/dt directement sur l'enregistrement en traçant les tangentes à potentiel constant V (graphe ci-après); $V - V_\infty$ représente le nombre de sites oxydés, $V_0 - V$ le nombre de sites réduits. La mesure de dV/dt à p_{HC} constante et à température variable permet de déterminer l'énergie d'activation de l'étape de réduction.



- Protocole opératoire

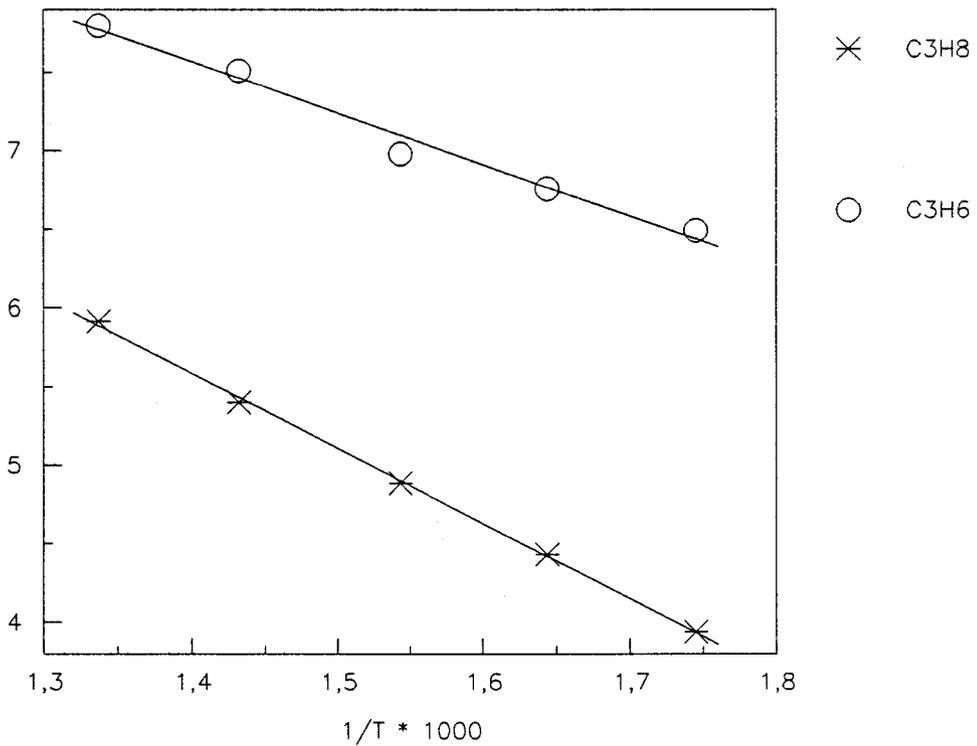
On purge l'oxygène du circuit gaz en laissant le catalyseur sous flux d'argon pendant une heure à la température de travail, on introduit alors un flux d'hydrocarbure dans le flux d'argon et on suit l'évolution du potentiel en fonction du temps. Dès que l'enregistrement est suffisant pour permettre une exploitation (quelques dizaines de secondes à quelques minutes), on arrête le flux d'hydrocarbure afin de ne pas réduire le catalyseur de façon importante puis on le réoxyde sous mélange $O_2 + Ar$ pendant une demi-heure pour prendre une autre mesure.

Pratiquement on trace les tangentes à un potentiel égal à V_0 , la courbe est alors quasiment linéaire, ce qui permet de minimiser l'incertitude sur dV/dt ; les valeurs mesurées représentent donc dV/dt initial.

- Détermination des énergies d'activation

T°C	vitesse initiale en mV/mn	
	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
300	51.4	660
335	84.0	860
375	132	1075
425	222	1818
475	371	2427

Ln (vitesse en mV/mn)



Le tracé de Ln v en fonction de 1/T nous permet d'obtenir deux droites (graphes ci-avant) et de déterminer les énergies d'activation de l'étape de réduction pour le propane: 9.6 kcal/mol et le propène: 6.5 kcal/mol. Ces mesures nous permettent également de calculer le rapport des vitesses d'attaque des sites oxydés par le propane et le propène aux différentes températures:

T°C	Rapport des vitesses C ₃ H ₈ / C ₃ H ₆
300	0.078
335	0.098
375	0.123
425	0.122
475	0.153

VI- CORRELATION TEST CATALYTIQUE-POTENTIEL DE SURFACE

VI-1 Influence de la pression d'oxygène sur les performances catalytiques

La cinétique que nous avons effectuée nous a permis de montrer que l'ordre par rapport à l'oxygène était nul pour le propane et très proche de zéro pour le propène. Les mesures de potentiel de surface sont tout à fait en accord avec ces résultats puisque la valeur du potentiel sous mélange réactionnel (Ar + O₂ + HC) est très proche de la valeur sous mélange Ar + O₂, pour le propane comme pour le propène. Ceci indique que l'on travaille avec un catalyseur très oxydé et que l'étape limitante des réactions d'ODH du propane ou de dégradation du propène est l'attaque du site oxydé par l'hydrocarbure.

VI-2 Energies d'activation

Les mesures catalytiques nous ont permis de montrer que les énergies d'activation apparentes pour l'oxydation du propane et du propène étaient très proches l'une de l'autre puisqu'on n'observe quasiment aucune différence entre les sélectivités en propylène à 400°C et 500°C pour la réaction d'ODH du propane. L'énergie d'activation de cette dernière réaction est égale à 14.7 kcal/mol.

Les énergies d'activation de l'étape de réduction, déterminées par potentiel de surface, sont plus faibles mais restent proches l'une de l'autre: 9.5 kcal/mol pour le propane et 6.7 kcal/mol pour le propène. Ces dernières valeurs correspondent à une étape élémentaire alors que la valeur de 14.7 kcal/mol est une énergie apparente; on ne s'étonnera donc pas de la différence entre les deux groupes de valeur, différence qui reste modeste.

VI-3 Rapport des vitesses d'oxydation du propane et du propène

Le modèle des réactions consécutives nous a permis de déterminer le rapport des vitesses d'oxydation du propane et du propène à partir de nos mesures catalytiques; on trouve un rapport voisin de 0.12 pour les conversions élevées (> 40%) dans l'intervalle de température 400-500°C. Regardons maintenant les résultats obtenus par potentiel de surface:

T°C	Rapport des vitesses C ₃ H ₈ / C ₃ H ₆
375	0.123
425	0.122
475	0.153

On constate que le rapport des vitesses d'attaque des sites oxydés par le propane et le propène est exactement du même ordre que le rapport apparent déterminé par nos mesures catalytiques à l'aide du modèle cinétique des réactions consécutives.

VII- CONCLUSION

La présence d'impuretés (K,P) ou la faible aire spécifique du support Anatase Prolabo sont responsables au moins en partie de la relative bonne sélectivité du VT-AP-4 par rapport aux autres V₂O₅/TiO₂. La température et la quantité de V₂O₅ n'ont que peu d'influence sur la courbe sélectivité-conversion des catalyseurs V₂O₅/Anatase Prolabo dans les domaines étudiés.

La cinétique de la réaction d'ODH du propane et de dégradation du propène nous indique que l'étape déterminante de ces deux réactions est la réaction d'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure. Les mesures de potentiel de surface sont en accord avec ce résultat ; elles permettent également de vérifier que l'évolution de la sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane peut être expliquée par une plus grande réactivité du propène vis à vis des sites oxydés. L'espèce oxygène avec

laquelle réagit le propène est l'espèce O^- , pour le propane on peut penser que l'espèce réactive soit O^{2-} quand la pression de propène est peu élevée, et O^- quand la pression de propène atteint une certaine valeur qui reste à définir.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] A. Vejux, P. Courtine
J. Solid State Chem., 23, 93 (1978)
- [2] M. Gasiior, T. Machej
J. Catal., 83, 472 (1983)
- [3] R. Grabowski, B. Grzybowska, J. Haber, J. Sloczynski
React. Kinet. Catal. Lett., 2, 81 (1975)
- [4] M. Gasiior, I. Gasiior, B. Grzybowska
Appl. Catal., 10, 87 (1984)
- [5] G. C. Bond, K. Brückman
Faraday Discuss. Chem. Soc., 72, 235 (1981)
- [6] G. C. Bond, P. Koenig
J. Catal., 77, 309 (1982)
- [7] G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. G. van Ommen, B. J. Kip
Appl. Catal., 22, 361 (1986)
- [8] I. E. Wachs, R. Y. Saleh, S. S. Chan, C. C. Chersich
Appl. Catal., 15, 339 (1985)
- [9] R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich
J. Catal., 98, 102 (1986)
- [10] J. Haber, A. Kozłowska, R. Kozłowski
J. Catal., 102, 52 (1986)
- [11] M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakamo
J. Phys. Chem., 87, 754 (1983)
- [12] F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 237-254 (1988)

- [13] W. E. Slinkard, P. B. de Groot
J. Catal., 68, 423 (1981)
- [14] G. C. Bond, A. J. Sarkany, G. D. Parfitt
J. Catal., 57, 476 (1979)
- [15] A. Vejux, P. Courtine
J. Solid State Chem., 63, 179 (1986)
- [16] C. Cristiani, P. Forzatti, G. Busca
J. Catal., 116, 586-589 (1989)
- [17] B. Grzybowska
Catal. Today., 1, 341-346 (1987)
- [18] Z. C. Kang, Q. X. Bao
Appl. Catal., 26, 251 (1986)
- [19] R. Kozlowski, R. F. Pettifer, J. M. Thomas
J. Phys. Chem., 87, 5176 (1983)
- [20] G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifiro
Langmuir, 2, 568 (1986)
- [21] G.C. Bond
J. Catal., 116, 531-539 (1989)
- [22] Z. X. Liu, Q. X. Bao, N. J. Wu
J. Catal., 113, 45-51 (1988)
- [23] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro
J. Mol. Catal., 59, 221-231 (1990)
- [24] T. Machej, P. Ruiz, B. Delmon
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 715-738 (1990)
- [25] S. Lars T. Andersson
J. Chem. Soc. Faraday Trans.1, 75, 1356-1370 (1979)
- [26] P. Mériaudeau, J. C. Védrine
Nouveau Journal de Chimie, 2 (2), 133 (1978)
- [27] J. L. G. Fierro, L. A. Arrua, J. M. Lopez Nieto, G. Kremenec
Appl. Catal., 37, 323-338 (1988)

- [28] G. C. Bond, S. Flamerz
Appl. Catal., 46, 89-102 (1989)
- [29] J. Nickl, R. Schlögl, A. Baiker, H. Knözinger, G. Ertl
Catal. Lett., 3, 379-388 (1989)
- [30] L. G. Pinaeva, A. A. Rar, A. V. Kalinkin, V. I. Zaikovski, V. P. Ivanov, B. S. Balzhinimaev
React. Kinet. Catal. Lett., 41 (2), 375-379 (1990)
- [31] G. C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz
Appl. Catal., 27, 353-362 (1986)
- [32] Z. X. Liu, Z. D. Lin, H. J. Fan, F. H. Li, Q. Bao, S. Zhang
Appl. Phys. A 45, 159-164 (1988)
- [33] J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J-P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior
Bull. Ac. Pol.: Chim., 35 (5-6), 213 (1987)
- [34] J. Mendialdua
Thèse, 599, Lille (1983)
- [35] B. Grzybowska, Y. Barbaux, J-P Bonnelle
J. Chem. Research (S), 48-49 (1981)
J. Chem. Research (M), 650-663 (1981)

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Le test de plusieurs familles de catalyseurs dans l'oxydation sélective du propane nous a permis de classer les solides, testés dans le cadre de cette thèse, suivant leur aptitude à oxydeshydrogéner ou à fonctionnaliser le propane:

- Les phosphates et les telluromolybdates de manganèse testés sont peu actifs dans l'oxydation du propane.

- Les catalyseurs d'oxydation du méthane sont actifs, ils forment principalement des oxydes de carbone, l'augmentation de température favorise la sélectivité en propylène mais elle favorise également les réactions de cracking (--> éthylène).

- Les oxydes de molybdène sur silice préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium ou d'acide silicomolybdique sont actifs à partir de 500°C, les produits formés sont multiples: propène, acroléine, acétaldéhyde, acides acrylique et acétique, oxydes de carbone... . De tous les catalyseurs testés ces solides sont les seuls à former des oxygénés.

- Les oxydes ou sulfates de vanadium supportés favorisent la réaction d'oxydeshydrogénation. Une bonne corrélation est établie entre les résultats expérimentaux et le modèle des réactions consécutives ($C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 \rightarrow CO_x + H_2O$). Le solide le plus sélectif est un V_2O_5/TiO_2 (Anatase Prolabo), les performances de ce dernier catalyseur sont stables sur plusieurs jours.

Une étude plus approfondie de la réaction d'oxydeshydrogénation sur des V_2O_5/TiO_2 a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- La nature du support TiO_2 est importante pour l'activité et la sélectivité du catalyseur, le support qui permet d'obtenir la sélectivité la plus élevée en propène est sous forme anatase, a une faible aire spécifique, et comporte des impuretés superficielles. La forme anatase ne peut expliquer à elle-seule l'augmentation de sélectivité.

- La quantité de V_2O_5 déposée n'a que très peu d'influence sur la sélectivité en propène dans la gamme de concentration utilisée (de 2 à 37 monocouches théoriques).

- Les énergies d'activation apparentes des réactions d'oxydeshydrogénation du propane et de dégradation du propène sont de l'ordre de 15 kcal/mol. L'étape déterminante de ces deux réactions est la réaction d'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure. L'espèce oxygène avec laquelle réagit le propène est O^- ; pour le propane on peut penser que l'espèce est O^{2-} quand la pression de propène est peu élevée, et O^- quand la pression de propène atteint une certaine valeur qui reste à définir.

- Le propène attaque les sites oxydés environ 8 fois plus vite que le propane pour le V_2O_5/TiO_2 le plus sélectif, ceci est en accord avec le modèle cinétique des réactions consécutives.

La comparaison de nos résultats avec la littérature montre que le système V-Mg-O reste le système le plus sélectif dans l'oxydeshydrogénation du propane en propène; le propène réagit environ 4 fois plus vite que le propane sur les meilleurs catalyseurs de ce système. Pour augmenter la sélectivité en propylène de manière importante il faudrait trouver des catalyseurs qui soient plus réactifs vis à vis du propane que du propène. Pour l'instant aucun élément ne permet d'affirmer qu'il est possible de trouver un tel catalyseur; la découverte d'un solide assurant la transformation directe propane --> acroléine ou acide acrylique, sans passage de l'intermédiaire propylène en phase gaz, permettrait d'éviter l'écueil de la plus grande réactivité du propylène par rapport au propane. Comme nous avons pu le constater les réactions de fonctionnalisation sont difficiles, parmi tous les catalyseurs les silicomolybdates sont les seuls à produire un mélange d'acides et d'aldéhydes. La voie des hétéropolyanions mériterait donc d'être explorée de façon détaillée, la combinaison des propriétés acides et redox de ces solides permettrait peut-être d'apporter une réponse au problème de la fonctionnalisation du propane.

ANNEXES

ANNEXE I

LE TEST CATALYTIQUE

Le montage expérimental que nous avons réalisé est schématisé fig.1. Nous allons détailler ici les différentes parties qui le composent.

I-ALIMENTATION

Les fluides que nous avons utilisés sont au nombre de six: propane, propène, oxygène, air, azote, eau. La régulation des débits est assurée par des débitmètres massiques BROOKS pour les gaz et par une pompe GILSON 302 pour l'eau. Les gammes de débit des gaz sont indiquées dans le tableau suivant:

	propane	propène	oxygène	air	azote
débit en ml/mn	0-20	0-24	0-50	0-50	0-100

II-PARTIE REACTIONNELLE

Un vaporiseur garni d'anneaux Raschig, en amont du réacteur, permet l'homogénéisation du mélange réactionnel. Le chauffage est assuré par une résistance de type ruban ISOPAD. La température est maintenue entre 150 et 200°C.

Le mélange préchauffé passe ensuite dans le réacteur dont la première moitié est remplie de grains de quartz ($0.8 < \varnothing < 1.6$ mm); le catalyseur est situé au milieu du réacteur, il est déposé sur de la laine de quartz retenue par une grille perforée en inox.

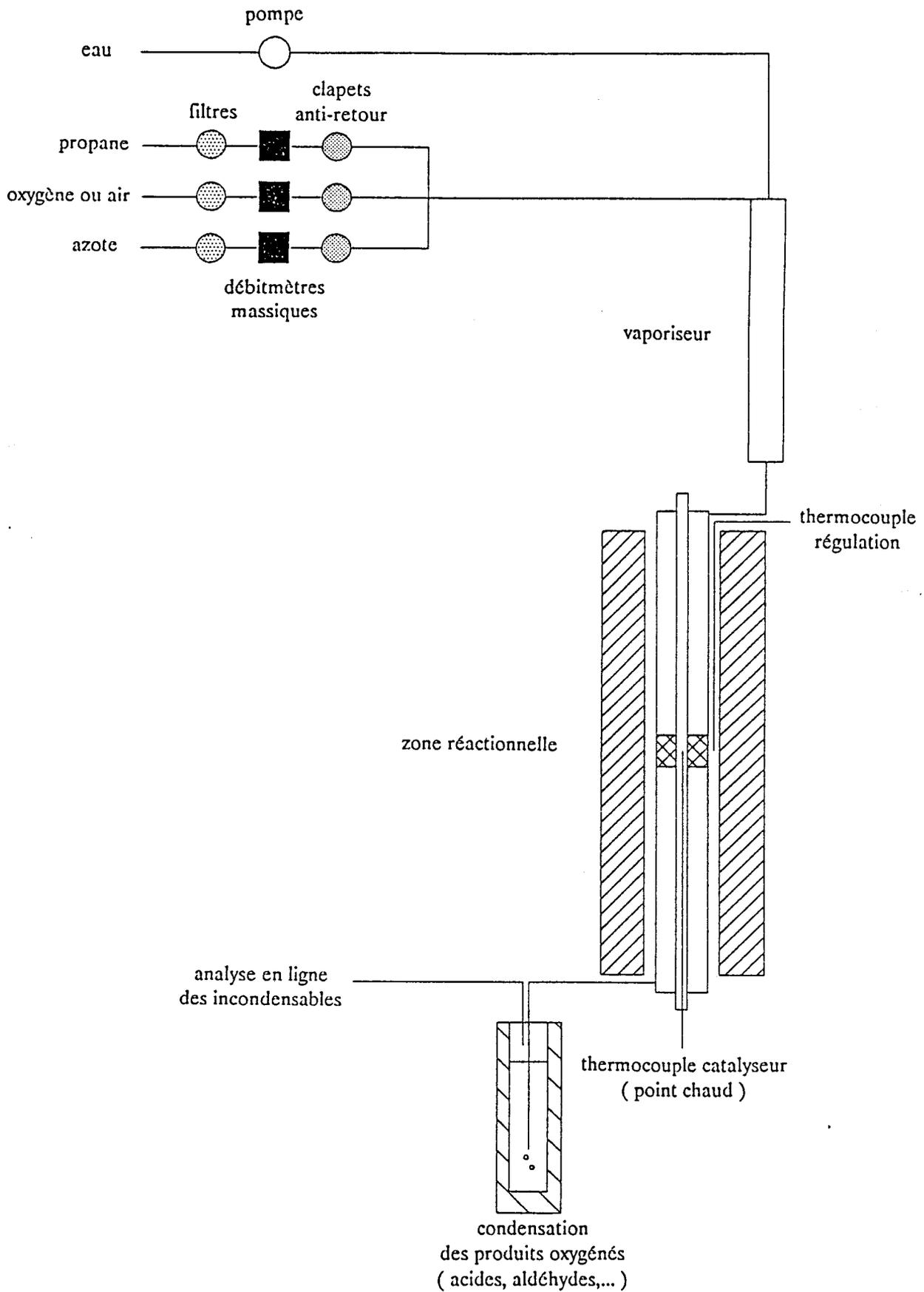
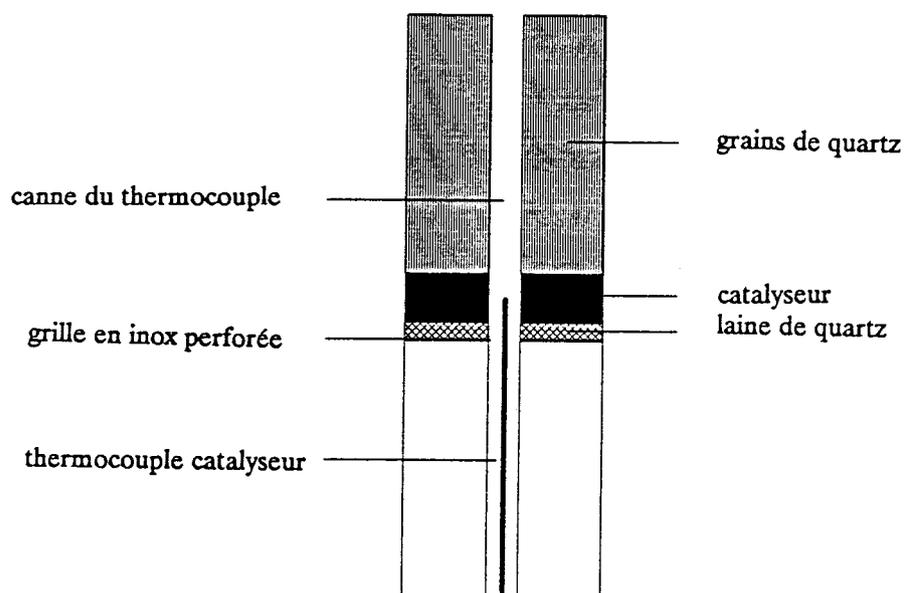


FIG.1 SCHEMA DU TEST CATALYTIQUE

Un four électrique permet le chauffage du four, la régulation de la température est assurée par un minicor, le thermocouple étant situé entre les parois du four et du réacteur. Un deuxième capteur de température nous donne la température effective du lit catalytique par l'intermédiaire d'un numécocor.

Un schéma, figure 2, détaille la zone réactionnelle; différentes caractéristiques sont précisées dans un tableau ci-après.

Fig.2 zone réactionnelle



	réacteur	vaporiseur	canne du thermocouple	thermocouple catalyseur
matériau	inox 316	inox 316	inox 316	chromel/alumel
Ø int.	15	12	4	-
Ø ext.	21	17	6	3.2
longueur	300	500	-	-

III-SECURITES

Le montage est muni de différentes sécurités température et pression :

En cas de pertes de charge supérieures à 0.2 bars, il y a coupure automatique des fluides et du chauffage. Si la température du catalyseur dépasse la consigne autorisée tout est également arrêté et de l'azote balaie le catalyseur par l'intermédiaire d'une électrovanne.

IV-ANALYSE

Les différents constituants sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les incondensables (O₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆) sont analysés en ligne alors que les autres produits (acides, aldéhydes) sont condensés dans de l'eau glacée en sortie de réacteur. Un logiciel d'acquisition de données (LAS 4 Hewlett-Packard) permet de traiter les chromatogrammes.

IV-1 Les incondensables

Le chromatographe utilisé est un SHIMADZU GC 9-A. Nous avons résumé les conditions expérimentales dans le tableau suivant:

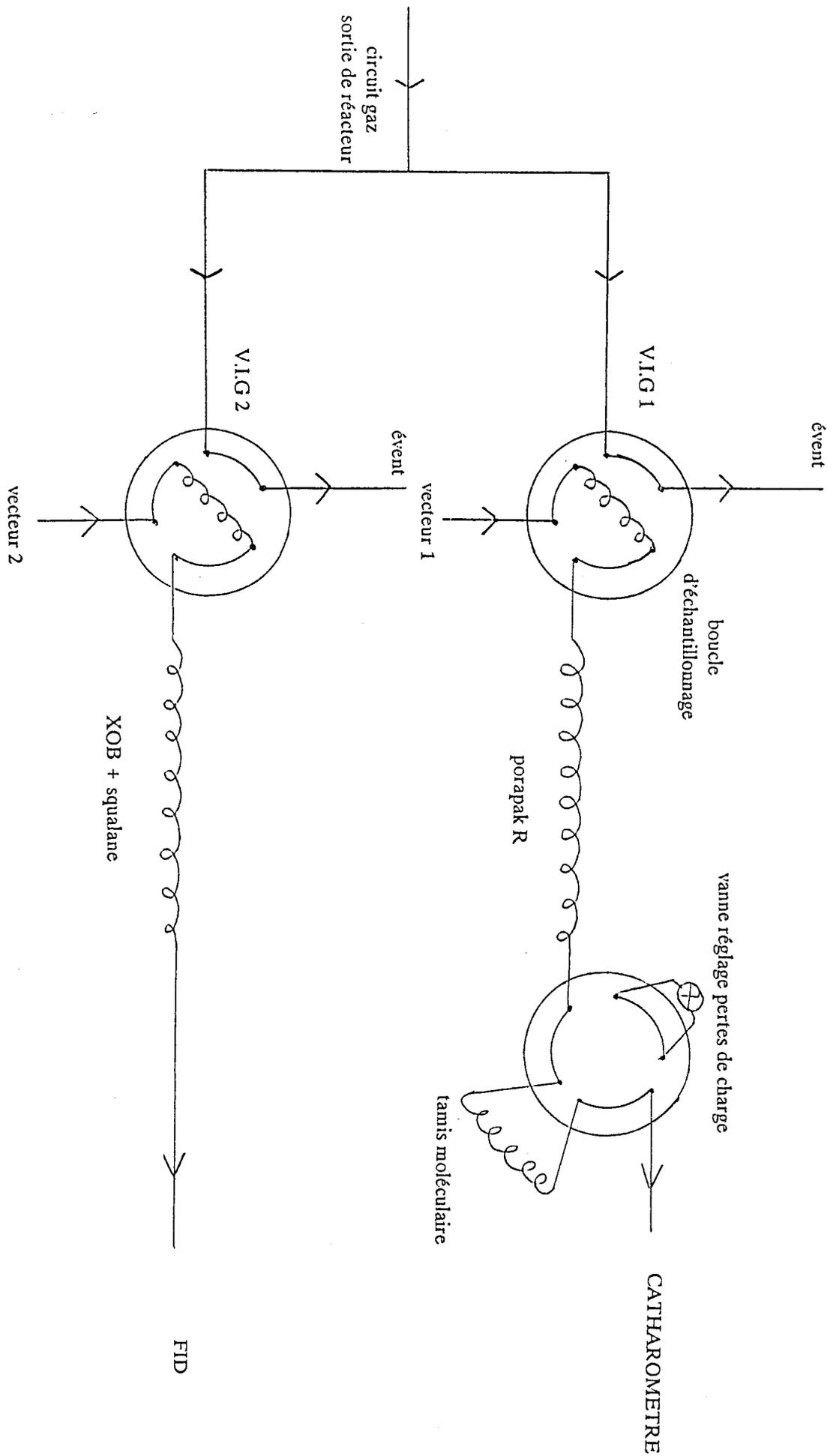
	VOIE 1		VOIE 2	
produits dosés par ordre d'élution	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	
colonnes	porapak R inox 1/8 " 2.50 m 80/100	tamis moléculaire 5Å nickel 1/8 " 2.50 m 60/80	XOB 0.75 / spherosil inox 1/8 " 0.60 m	squalane 10% / porasil C inox 1/8 " 2.50 m 80/100
vecteur	Helium 35 ml/mn		Helium 10 ml/mn	
détecteur	catharomètre 160°C, 160 mA		F.I.D 150°C	
mode d'injection	V.I.G 1 t° ambiante		V.I.G 2 t° ambiante	
programmation de température	55°C pendant 7.40 mn 30°C/mn --> 70°C pendant 18 mn			

Le schéma fig.3 présente le montage expérimental. Les injections dans les 2 voies sont simultanées, une interface bivoies permettant de traiter les deux signaux en même temps.

IV-2 Les condensables

Les acides, aldéhydes, alcools, cétones sont solubilisés pendant un temps donné. Les solutions ainsi obtenues sont dosées par C.P.G. La méthode d'analyse a été mise au point au centre de recherches ATOCHEM de Mazingarbe par M. J.C DETHOOR et Melle F.SORAYE.

Fig.3 ANALYSE EN LIGNE DES INCONDENSABLES



chromatographe	DELSI 700
produits dosés * par ordre d'éluion	éthanal, acroléine, acide acétique, acide acrylique acide valérique (étalon interne)
colonne	semi-capillaire OV 351 30 m * 0.53 mm 1 μ
vecteur	Helium 0.32 bars
détecteur	F.I.D 250°C
mode d'injection	seringue 2 μl t° injecteur : 150°C
programmation de température	40°C pendant 1 mn 10°C/mn --> 190°C

* Seuls sont indiqués ici les produits pour lesquels un étalonnage a été réalisé, d'autres produits peuvent être détectés qualitativement.

V- CALCULS DE LA CONVERSION ET DES SELECTIVITES

Soient N_i : nombre de moles initial de propane
 N_f : nombre de moles final de propane
 N_X : nombre de moles du produit X
 C_X : nombre d'atomes de carbone du produit X

Conversion propane	Sélectivité en produit X	Bilan carbone global
$\frac{N_i - N_f}{N_i} \cdot 100$	$\frac{N_X \cdot C_X}{(N_i - N_f)3} \cdot 100$	$\frac{\sum C_X N_X + 3N_f}{3N_i} \cdot 100$

ANNEXE II

**SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS
INDUITS PAR RAYONS X**

I- PRINCIPE

Lorsqu'on irradie un matériau par un faisceau de rayons X monoénergétiques, on a émission de photoélectrons dont on peut mesurer l'énergie cinétique. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir en première approximation la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_c) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_i):

$$E_{c_i} = h\nu - E_{i_i} \quad (1)$$

$h\nu$: énergie d'un photon X incident

E_{i_i} : énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré

E_{c_i} : énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

II- INFORMATIONS DONNEES PAR L'XPS

II-1 Analyse qualitative

Il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie incidente ($K\alpha_{Al} = 1486.6$ eV). On peut donc atteindre certains niveaux électroniques de coeur, caractéristiques d'un élément donné. L'XPS permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He.

Les raies de base d'un spectre XPS sont naturellement les pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de l'atome. Ces raies photoélectriques sont facilement distinguées des raies Auger dont l'énergie ne dépend pas de celle des rayons X incidents. Aux côtés de ces deux familles de raies se trouvent souvent des raies, dites satellites, d'origines diverses. En l'absence d'un monochromateur les rayonnements $X K\alpha_3 \alpha_4$ provoquent un dédoublement parfois gênant de toutes les raies photoélectriques. Au cours du processus d'ionisation, un autre électron de l'atome peut être excité (shake-up) ou éjecté aussi (shake-off). Il en résulte pour le photoélectron étudié l'apparition de raies (dans le cas shake-up) et d'un fond continu (dans le cas shake-off) à plus basse énergie que la raie photoélectrique normale.

II-2 Déplacement chimique

La spectroscopie XPS permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat d'un élément par l'influence de ces paramètres sur l'énergie de liaison.

II-3 L'énergie de liaison

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_{sp}$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est contournée en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Dans la plupart des cas, et dans la mesure où l'échantillon ne contient pas lui-même de carbone, on utilise comme référence le carbone de contamination: pic C_{1s} à 285 eV.

II-4 Analyse quantitative

L'intensité d'un signal XPS est fonction de la concentration de l'élément mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux:

$$I = F.N.\sigma.\lambda.T.\left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin \theta}\right)\right]$$

- F : flux de photons incidents
- N : nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon
- σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron
- λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron
- T : facteur de transmission du spectromètre
- Z : profondeur analysée
- θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient:

$$I_{\infty} = F.\sigma.N.T.\lambda \tag{2}$$

Il est difficile d'évaluer les facteurs T et F, pour contourner cette difficulté on utilise le rapport d'intensité des niveaux de deux éléments A et B de l'échantillon. D'après (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et j de l'élément B s'écrit:

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \frac{T_{A_i}}{T_{B_j}} \cdot \frac{\lambda_{A_i}}{\lambda_{B_j}} \tag{3}$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique et λ dépend de E_c selon une relation empirique de la forme:

$$\lambda = b.E_c^\alpha \quad \text{avec} \quad 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (3) devient alors :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}}\right)^{1+\alpha}$$

On utilise généralement les valeurs de Scofield [1] pour les sections efficaces.

III- APPAREILLAGE

Le spectromètre est du type KRATOS AEI ES 200 B.

III-1 La source

La source de rayons X est la raie $K\alpha_1 \alpha_2$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

III-2 L'analyseur

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

III-3 La détection et l'acquisition

La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur, les signaux pouvant ainsi être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition).

III-4 Le vide

Un vide poussé est nécessaire pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons, il est de l'ordre de 10^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

III-5 Mise en oeuvre de l'échantillon

Les échantillons sont broyés puis pressés sur un support en cuivre recouvert par de l'indium.

ANNEXE III

LE POTENTIEL DE SURFACE

I- RAPPELS THEORIQUES

I-1 Travail d'extraction électronique

Selon la thermodynamique, le travail d'extraction électronique Φ est donné par la différence de potentiel électrochimique entre l'intérieur d'une phase et un point extérieur au voisinage de la surface :

$$\Phi = -e V_e - \mu$$

e : charge de l'électron

V_e : potentiel électrostatique au voisinage de la surface à l'extérieur de la phase

μ : potentiel électrochimique des électrons à l'intérieur de la phase

I-2 Potentiel de Volta

Considérons le système suivant en équilibre thermodynamique: un condensateur dont les plaques de matières différentes sont reliées entre elles. μ_1 et μ_2 étant les potentiels électrochimiques des armatures, la condition d'équilibre thermodynamique s'écrit:
 $\mu_1 = \mu_2$

Si Φ_1 et Φ_2 sont respectivement les travaux d'extraction des deux armatures, on a:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = -e(V_{e1} - V_{e2})$$

Lorsque les travaux d'extraction des surfaces en regard sont différents, les potentiels électrostatiques, hors des solides, au voisinage des surfaces sont également différents. Le condensateur est donc chargé sous la différence de potentiel $V_{e1} - V_{e2}$ appelée différence de potentiel de Volta.

I-3 Potentiel de surface

Le potentiel électrochimique à l'intérieur d'une phase est défini par:

$$\bar{\mu} = \mu - e V_i$$

μ représentant le potentiel chimique interne des électrons et V_i le potentiel électrique interne calculé à partir du potentiel ponctuel dans la phase et supposé constant dans la région considérée.

Le travail d'extraction est alors donné par la relation:

$$\Phi = -e(V_e - V_i) - \mu$$

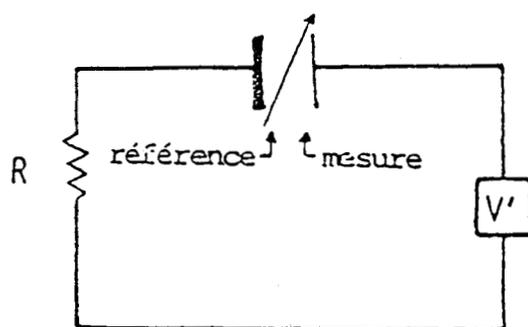
La différence $V_e - V_i$ est appelée potentiel de surface. Le travail d'extraction dépend donc de deux paramètres: le potentiel chimique interne μ , propriété massique, ne dépendant pas de la surface, et le potentiel de surface: $V_s = V_e - V_i$, représentant la barrière de potentiel que doit surmonter l'électron franchissant la frontière de phases.

II- SOURCES DE VARIATION DU POTENTIEL DE VOLTA

Toute modification des potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la phase provoquera une variation du potentiel de Volta. En catalyse, lorsque des molécules s'adsorbent, se désorbent ou se transforment, elles peuvent modifier la répartition électronique entre le réseau et la surface du catalyseur; elles influent également sur la structure dipolaire inhérente à la surface. Il y aura donc généralement variation du potentiel de Volta.

III- MESURE DU POTENTIEL DE VOLTA

On utilise la méthode de Kelvin dont le principe est le suivant: on intercale entre les deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma ci-après.



Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge :

$$Q = C (V + V')$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité C et donc la charge varient périodiquement, produisant un courant alternatif sinusoïdal détecté aux bornes de R. En pratique, V' est une force électromotrice qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R. La charge est alors nulle et $V + V' = 0$.

IV- MONTAGE EXPERIMENTAL

IV-1 La cellule

La cellule en acier inoxydable est constituée de deux parties (figure 1) :

- Un plateau sous lequel sont soudées trois brides. La bride A reçoit le support de l'électrode vibrante. Sur la bride B sont soudées d'une part, un passage céramique haut isolement pour le raccordement électrique de l'électrode vibrante, et d'autre part, deux bagues en céramique au travers desquelles passent le conducteur chauffant de l'électrode fixe, ainsi que le thermocouple.

- Un couvercle en forme de cloche muni de deux brides dont l'axe est parallèle au plan des faces des électrodes et situées à mi-hauteur. Ces brides permettent le passage du gaz. Sur la partie inférieure de la cloche est usinée une bride permettant la fixation sur le plateau. L'étanchéité est assurée par l'écrasement d'un joint de cuivre.

IV-2 L'électrode de mesure

L'électrode est fixée sur un support en forme de L dont la partie horizontale coulisse dans une rainure usinée sur le plateau de la cellule, une vis de serrage permet de caler l'électrode à la position choisie.

L'ensemble four-électrode est constituée d'une boîte parallélépipédique en acier inoxydable dans laquelle est enroulé le conducteur chauffant "thermocoax".

La face externe, d'épaisseur 1 mm est lisse; elle reçoit la feuille d'or porte-échantillon. Sur sa face interne est usinée une petite rainure destinée à recevoir le thermocouple pour la mesure et la régulation de la température.

L'échantillon, broyé et mis en suspension dans de l'alcool amylique tertiaire est déposé sur la feuille d'or. Compte tenu de la mauvaise conductibilité thermique de l'acier inoxydable, un étalonnage est effectué afin de corriger l'écart entre la température mesurée à l'intérieur de l'électrode et celle de l'échantillon.

IV-3 L'électrode de référence

Le support utilisé est schématisé figure 2. Le vibreur est un vibreur de haut-parleur transmettant les vibrations à une tige de laiton horizontale. Cette tige s'articule perpendiculairement à une autre tige fixée sur l'axe du support de l'électrode. Un soufflet assure la mobilité de l'ensemble. Le mouvement de vibration se transmet à l'électrode autour d'un point fixe situé à mi-distance entre l'axe du vibreur et l'électrode.

L'électrode proprement dite est fixée sur ce support, elle est constituée d'une plaque de graphite de 3 mm d'épaisseur. L'isolement électrique est assuré par une bague de stéatite. L'utilisation de graphite comme référence a été justifié antérieurement par Barbaux et al. [2,3].

IV-4 Le circuit gazeux

Il est représenté figure 3, il permet de réaliser un mélange gazeux de deux ou trois constituants.

figure 1

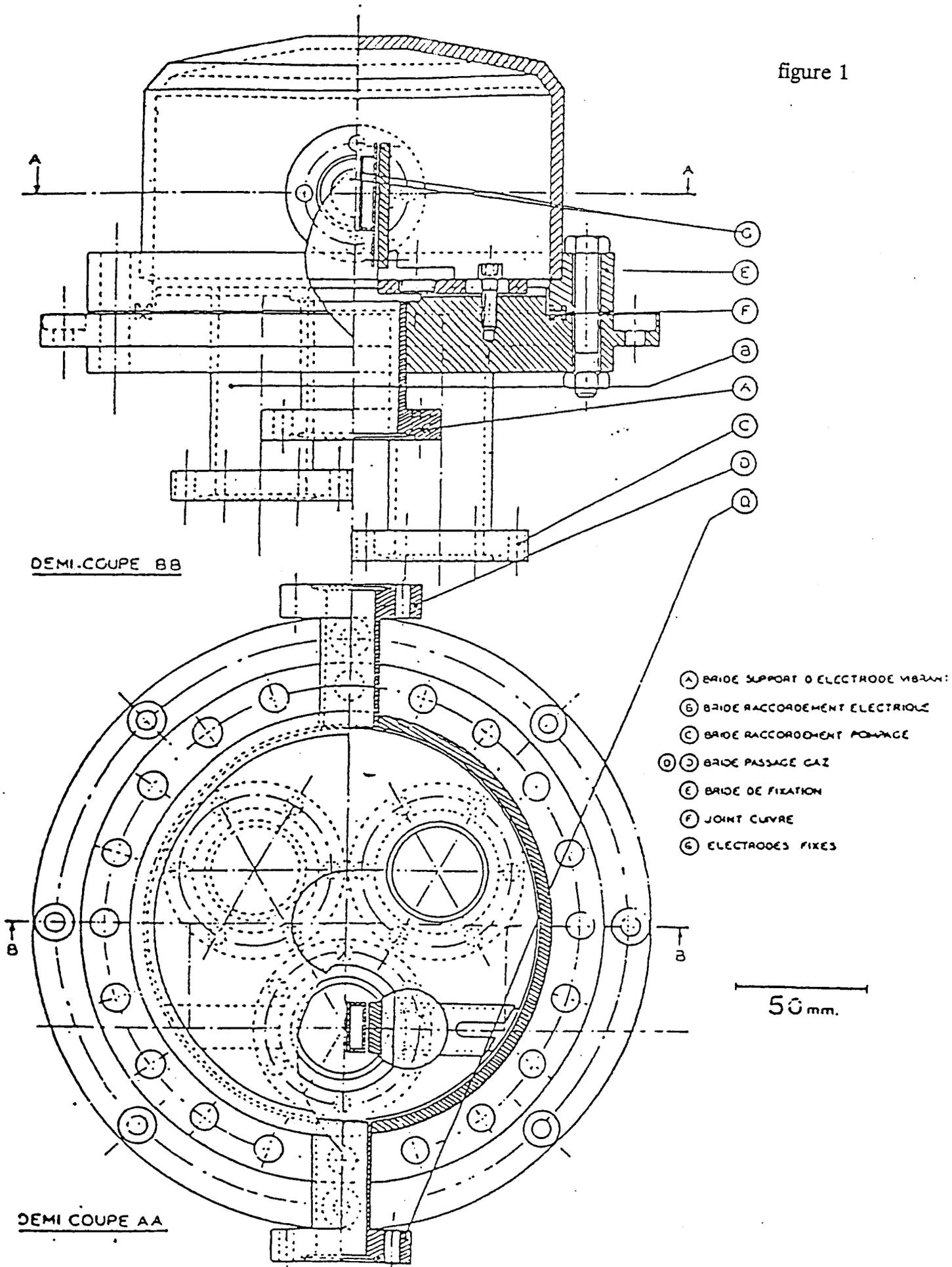


figure 2

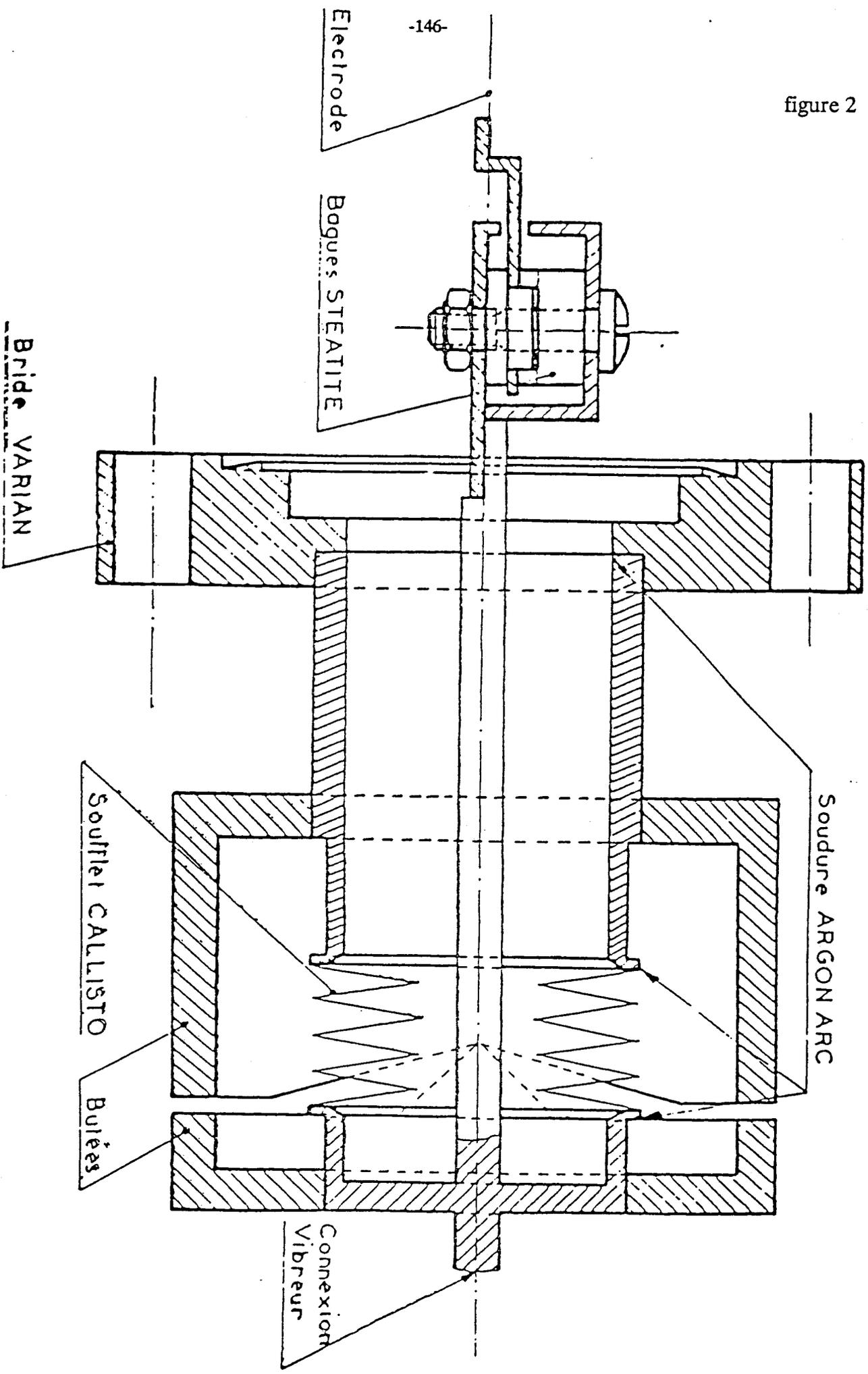
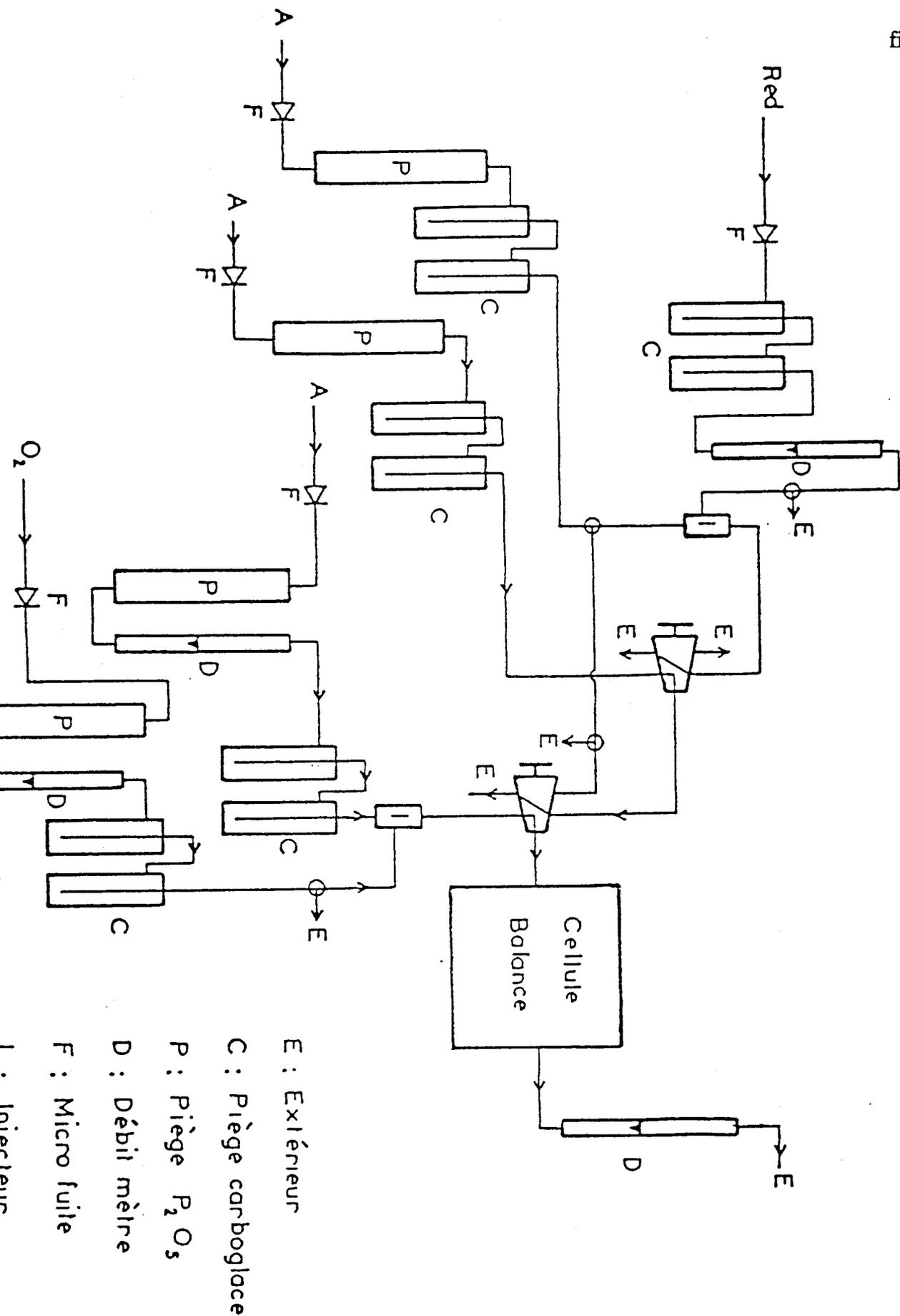


figure 3



I : Injecteur

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- [1] J. H. Scofield
J. Electr. Spectr., 8, 129 (1976)

- [2] Y. Barbaux
Thèse, 425, Lille (1978)

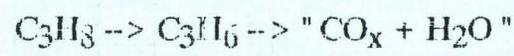
- [3] Y. Barbaux, J. P. Bonnelle, J. P. Beaufiles
J. Chim. Phys., 73, 25 (1976)



RESUME

L'objet de ce travail est la recherche de catalyseurs sélectifs dans l'oxydation du propane. Dans une première partie le point est fait sur les recherches menées jusqu'à présent. Les travaux publiés ne proposent pas de catalyseurs performants pour la réaction d'oxydeshydrogénation (--> propène) ou pour les réactions de fonctionnalisation (--> acroléine ou acide acrylique), nous avons donc choisi d'effectuer un screening de catalyseurs potentiels dont nous justifions le choix.

Après une description de la préparation des solides testés, une première série de tests catalytiques permet de classer les catalyseurs suivant leur aptitude à oxydeshydrogéner ou à fonctionnaliser. La formation de produits oxygénés n'est observée que sur les oxydes de Mo sur silice, le catalyseur le plus sélectif pour la réaction d'oxydeshydrogénation est un V₂O₅/TiO₂. Pour cette dernière réaction les performances catalytiques peuvent être corréliées avec le modèle cinétique des réactions consécutives:



La dernière partie du travail est consacrée à l'étude des V₂O₅/TiO₂ dans la réaction d'oxydeshydrogénation. La nature du support est importante pour la sélectivité en propylène, la quantité de V₂O₅ déposée et la température n'ont par contre que peu d'influence dans les domaines étudiés. Une étude cinétique des réactions d'oxydeshydrogénation du propane et de dégradation du propène montre que l'étape limitante de ces deux réactions est l'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure. La technique du potentiel de surface permet la détermination des espèces oxygène réactives: O⁻ pour le propène et O²⁻ pour le propane; cette même technique, en accord avec le modèle des réactions consécutives, montre que le propène est 8 fois plus réactif que le propane pour le catalyseur le plus sélectif.

MOTS CLES

- catalyse d'oxydation
- propane
- vanadium
- dioxyde de titane
- potentiel de surface