



HAL
open science

Déshydrogénation oxydante du n-butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques

Ioan-Cezar Marcu

► **To cite this version:**

Ioan-Cezar Marcu. Déshydrogénation oxydante du n-butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2002. Français. NNT: . tel-00001474

HAL Id: tel-00001474

<https://theses.hal.science/tel-00001474>

Submitted on 28 Jun 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 64 – 2002

Année 2002

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT EN CO-TUTELLE

(arrêté du 18 janvier 1994)

soutenue publiquement le 12 juin 2002

par

Ioan-Cezar MARCU

Licencié en Chimie et Physique de l'Université de Bucarest

**DESHYDROGENATION OXYDANTE DU N-BUTANE
SUR DES CATALYSEURS
A BASE DE PYROPHOSPHATES METALLIQUES**

Directeurs de thèse :

MM. Jean-Marc M. MILLET / Ioan SĂNDULESCU

JURY: Mme. E. BORDES-RICHARD (Rapporteur)

M. M. CHE (Rapporteur)

M. J.-M. HERRMANN (Président)

M. J.-M. M. MILLET

M. I. SĂNDULESCU

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Vice-Président Fédération Santé	M. le Professeur J. DOURY
Vice-Président Fédération Sciences	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J. REMILLIEUX
Vice-Présidents Recherche	MM. les Professeurs J. CHEVALEYRE et D. REVEL
Vice-Président Etudes Doctorales	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme. J. GALLEZOT Maître de Conférences
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

FEDERATION SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J. DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme. le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur J.F. MORNEX
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

FERERATION SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur J.N. GENGE
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. GILLES
UFR de Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Y. KERBRAT
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 ^{er} cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

28/01/2002

UNIVERSITE DE BUCAREST

Recteur	M. le Professeur Ioan MIHĂILESCU
Vice-Recteur	M. le Professeur Constantin BUSE
Vice-Recteur	Mme. le Professeur Dana MARINESCU
Vice-Recteur	M. le Professeur Ion MUNTEANU
Vice-Recteur	M. le Professeur Ioan PÂNZARU
Secrétaire Scientifique du Sénat de l'Université	M. Bogdan LOGOFĂTU Maître de Conférences Adjoint
Secrétaire Général	Mme. Maria PRUNĂ

FACULTES

Biologie	Doyen : M. le Professeur C. TESIO
Chimie	Doyen : M. le Professeur V. MAGEARU
Droit	Doyen : M. le Professeur V.M. CIOBANU
Géographie	Doyen : M. le Professeur M. IELENICZ
Géologie et Géophysique	Doyen : M. le Professeur C. DINU
Histoire	Doyen : M. le Professeur A. BARNEA
Journalisme et Sciences de le Communication	Doyen : Mme. D. FRUMUSANI Maître de Conférences
Langues et Littératures Etrangères	Doyen : Mme. le Professeur S. REINHEIMER RĂPEANU
Lettres	Doyen : M. le Professeur D.H. MAZILU
Mathématique	Doyen : M. le Professeur V. PREDA
Philosophie	Doyen : M. le Professeur V. MURESAN
Physique	Doyen : M. le Professeur S. ANTOHE
Psychologie et Sciences de l'Education	Doyen : M. le Professeur D. POTOLEA
Sociologie et Assistance Sociale	Doyen : M. le Professeur C. ZAMFIR
Sciences Politiques	Doyen : M. G. VOICU Maître de Conférences
Théologie Baptiste	Doyen : M. le Professeur V. TALPOS
Théologie Orthodoxe	Doyen : M. le Professeur N. NECULA
Théologie Romano-Catholique et Assistance Sociale	Doyen : M. le Professeur I. MARTINICĂ

DEPARTEMENTS

Administration Publique	Directeur : Mme. M. PLATIS Maître de Conférences
Enseignement Ouvert à Distance	Directeur : M. B. LOGOFĂTU Maître de Conférences Adjoint

01/02/2002

FACULTE DE CHIMIE

Doyen :	M. le Professeur Vasile MAGEARU
Vice-Doyen :	Mme. le Professeur Cornelia CERCASOV
Vice-Doyen :	M. le Professeur Cornel PODINĂ
Secrétaire Scientifique :	Mme. le Professeur Elena CRISTUREAN
Secrétaire Général :	Mme. Cornelia FLOROIU

CHAIRES

Chimie Analytique	Chef de Chaire : M. le Professeur Valerică DUMITRESCU
Chimie Inorganique	Chef de Chaire : Mme. le Professeur Angela KRIZA
Chimie Organique	Chef de Chaire : M. le Professeur Ion BACIU
Chimie-Physique	Chef de Chaire : Mme. le Professeur Elena VOLANSCHI
Technologie Chimique et Catalyse	Chef de Chaire : M. le Professeur Ioan SÂNDULESCU
Physique	Chef de Chaire : M. le Professeur Constantin CIOACĂ
Mathématiques Appliquées et Programmation	Chef de Chaire : M. Paraschiv BALEA Maître de Conférences

**« La gloire de Dieu est de cacher une chose,
et la gloire des sages est de sonder une chose. »**

La Bible, Proverbes 25:2

A Mireille ...

A mes frères et mes parents ...

A mes beaux-parents ...

*... et à ceux qui m'ont insufflé la passion pour les sciences chimiques
et qui ont su rendre leur étude une entreprise fascinante.*

REMERCIEMENTS

Cette thèse en co-tutelle a été réalisée à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC), laboratoire propre du CNRS associé à l'Université Claude Bernard Lyon 1, et au Département de Technologie Chimique et Catalyse de l'Université de Bucarest, dans le cadre d'un programme MIRA (TEMPRA) financé par la Région Rhône-Alpes.

Je remercie *M. Bernard Bigot*, Directeur de l'IRC pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et permis de débiter ce travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à *M. Jean-Marc M. Millet*, Directeur de Recherches à l'IRC, dont la sympathie, le soutien et la disponibilité scientifique et humaine ont très largement dépassé le cadre de la thèse. Je tiens donc à le remercier chaleureusement pour avoir encadré cette thèse, pour son efficacité et ses conseils toujours très précieux.

Je remercie également tout particulièrement *M. Ioan Sandulescu*, Professeur à l'Université de Bucarest, qui a suivi ce travail et m'a dirigé dans mes recherches, pour sa gentillesse, sa compétence et son sens de l'humour. Aussi, je lui suis très reconnaissant de la très grande liberté qu'il m'a accordée et des encouragements qu'il a su me prodiguer.

Je suis très reconnaissant envers *M. Jean-Marie Herrmann*, Directeur de Recherches au CNRS, Ecole Centrale de Lyon, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et pour m'avoir initié dans l'étude de catalyseurs par mesures de conductivité électrique. Je suis également très reconnaissant à *Mme. Elisabeth Bordes-Richard*, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et à *M. Michel Che*, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

J'associe à mes remerciements *MM. Younes Ben Taarit, Stéphane Loridant et Yves Schuurman* et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et m'ont fait profiter de leur expérience scientifique.

Je voudrais remercier ici toutes les personnes des différents services techniques de l'IRC qui ont contribué à faire de ce travail une réussite. J'ai beaucoup apprécié l'aide, la disponibilité et la gentillesse de *Mme. Marie-Thérèse Gimenez (DRX)*, *Mme. Michèle Brun* et *M. Pierre Delichère (XPS)*, *Mmes. Pascale Mascunan et Noëlle Cristin (ICP)*, *Mme. Marie-Claude Durupty (RMN)* *M. Jean Billy (FTIR, UV-VIS)* et *M. Gerard Wicker (RPE)*.

J'exprime toute ma sympathie à tous les membres du groupe «Catalyse Par les Oxydes » de l'IRC qui m'ont toujours témoigné leur soutien et m'ont permis de mener à bien ce travail dans une ambiance chaleureuse et amicale. Mes vifs remerciements vont tout particulièrement à *Vincent Martin* pour son soutien technique et moral, sa disponibilité et sa gentillesse.

J'exprime également tous mes plus sincères remerciements à *M. Emilian Angelescu*, Professeur, à *Mme. Adriana Urda*, Maître de Conférences et à *M. George Lintes*, Maître de Conférences Adjoint à l'Université de Bucarest, pour leur soutien et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant notamment ces trois dernières années de thèse. J'aimerais aussi remercier tous les membres du Département de Technologie Chimique et Catalyse de l'Université de Bucarest qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Enfin et surtout, je tiens à exprimer mon immense gratitude à ma femme *Mireille*, pour son soutien permanent sans lequel je n'aurais jamais mené à bien ce travail.

TABLE DES MATIERES

<i>I. Introduction générale</i> _____	15
<i>II. Analyse bibliographique</i> _____	18
II.1. Introduction _____	19
II.2. La déshydrogénation oxydante des alcanes légers _____	19
II.2.1. Présentation générale _____	19
II.2.2. La déshydrogénation oxydante du <i>n</i> -butane _____	21
II.2.3. Mécanismes réactionnels _____	24
II.3. Les phosphates – catalyseurs de déshydrogénation oxydante des alcanes légers _____	30
<i>III. Techniques expérimentales</i> _____	35
III.1. Introduction _____	36
III.2. Les tests catalytiques _____	36
III.2.1. Test de déshydrogénation oxydante du <i>n</i> -butane _____	36
III.2.2. Test de déshydratation de l'isopropanol _____	40
III.3. Méthodes de caractérisation physico-chimique des catalyseurs _____	43
III.3.1. Mesures de surface spécifique _____	43
III.3.2. Diffraction de rayons X _____	43
III.3.3. Analyse chimique _____	44
III.3.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier _____	44
III.3.5. Microscopie électronique à balayage _____	44
III.3.6. Spectroscopie photoélectronique de rayons X _____	45
III.3.7. Résonance magnétique nucléaire _____	46
III.3.8. Résonance paramagnétique électronique _____	46
III.3.9. Mesures de conductivité électrique _____	47
III.3.10. Analyse temporelle de produits _____	49
III.3.11. Spectroscopie Raman _____	51
III.3.12. Spectroscopie Mössbauer _____	53

IV. Étude de catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques	55
IV.1. Introduction	56
IV.2. Étude de systèmes M-P-O (M = Ti, Zr, Ce) avec un rapport atomique P/M = 1	56
IV.2.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs	56
IV.2.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs	57
IV.2.3. Conclusion	58
IV.3. Étude du système Ti-P-O	59
IV.3.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs	59
IV.3.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs	67
IV.3.3. Conclusion	70
IV.4. Étude des phases pures MP_2O_7 (M = Ti, Zr, Ce, Sn)	72
IV.4.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs	72
IV.4.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs	82
IV.4.3. Conclusion	86
V. Étude du pyrophosphate de titane	88
V.1. Introduction	89
V.2. Influence de la méthode de préparation sur les propriétés catalytiques	89
V.2.1. Préparation des pyrophosphates de titane	89
V.2.2. Caractérisation des pyrophosphates de titane	91
V.2.3. Propriétés catalytiques des catalyseurs	98
V.2.4. Conclusion	102
V.3. Influence des différents paramètres réactionnels	103
V.3.1. Influence du temps de réaction	103
V.3.2. Influence de la température de réaction	103
V.3.3. Influence du temps de contact	104
V.3.4. Influence du rapport air/n-butane	106
V.3.5. Effet de l'ajout d'eau	108
V.3.6. Influence de la granulométrie du solide	109

V.3.7. Conclusion	110
VI. Étude générale du mécanisme réactionnel sur les pyrophosphates métalliques	111
VI.1. Introduction	112
VI.2. Mesures de conductivité électrique	112
VI.2.1. Introduction	112
VI.2.2. Cas du pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M1	113
VI.2.3. Cas du pyrophosphate de zirconium ZrP_2O_7	120
VI.2.4. Cas du pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M3	124
VI.2.5. Conclusion	128
VI.3. Étude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique	131
VI.3.1. Introduction	131
VI.3.2. Étude de TiP_2O_7 -M1	131
VI.3.3. Étude comparative des pyrophosphates de titane M1, M2 et M3	136
VI.3.4. Conclusion	137
VI.4. Étude par spectroscopie Raman	138
VI.4.1. Introduction	138
VI.4.2. Étude <i>in situ</i> du pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M1	138
VI.4.3. Conclusion	140
VI.5. Étude de la réaction par analyse temporelle de produits (TAP)	141
VI.5.1. Introduction	141
VI.5.2. Étude TAP sur le pyrophosphate de titane	141
VI.5.3. Étude TAP sur le pyrophosphate de zirconium	152
VI.5.4. Conclusion	158
VI.6. Discussion générale du mécanisme réactionnel	159
VII. Conclusion générale	165
Bibliographie	169
Publications	178

I. INTRODUCTION GENERALE

Les alcènes et les hydrocarbures aromatiques constituent actuellement les plus importantes matières premières dans l'industrie pétrochimique. Dans l'avenir, l'industrie pétrochimique utilisera probablement directement les alcanes qui sont moins chers par rapport aux alcènes correspondants et qui sont caractérisés par une toxicité inférieure par rapport aux hydrocarbures aromatiques. De plus, du fait de la demande croissante en oléfines, la capacité actuelle de production en raffinerie (vapocraquage du naphta et craquage catalytique fluide) pourrait se révéler insuffisante. Par conséquent, la demande croissante d'oléfinas sera principalement satisfaite par des procédés utilisant les alcanes comme matière première.

Toutes les réactions de déshydrogénation simple des alcanes légers sont réversibles et endothermiques et la conversion de l'alcane est limitée par l'équilibre thermodynamique. Afin de déplacer cet équilibre vers la formation des produits de déshydrogénation, les réactions sont réalisées à des températures élevées, allant de 550 à 650°C. Dans ces conditions qui entraînent une consommation importante d'énergie, le craquage des hydrocarbures limite la sélectivité de la réaction pour les produits de déshydrogénation et un dépôt de coke se forme à la surface des catalyseurs conduisant à la diminution de leur activité et nécessitant leur régénération fréquente.

Beaucoup de ces obstacles peuvent être éliminés en obtenant la chaleur nécessaire pour la réaction par l'oxydation "in situ" de l'hydrogène produit par la déshydrogénation de l'alcane en présence d'un catalyseur capable de transformer la réaction en une oxydation. La réaction qui devient exothermique se réalise à des températures souvent moins élevées sans formation d'un dépôt de coke. Enfin, la conversion n'est plus limitée par des facteurs thermodynamiques.

De plus, dans la réaction de l'alcane avec de l'oxygène, la formation de l'eau, produit très stable, fait que cette réaction est très favorable du point de vue thermodynamique. Ainsi, en principe, une conversion complète pourrait être obtenue, même à des températures basses et à des pressions élevées. La déshydrogénation oxydante des alcanes légers est donc une alternative attractive sur le plan économique, pour la production des hydrocarbures insaturés.

En réalité, plusieurs autres réactions entre l'oxygène et les hydrocarbures insaturés sont possibles et mènent à des produits oxygénés, tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides et des produits de combustion totale (oxydes de

carbone). Dans la plupart des cas, ces réactions secondaires sont thermodynamiquement plus favorisées que la réaction de déshydrogénation oxydante. Ainsi, c'est *le pouvoir orienteur du catalyseur* qui sera important pour accélérer seulement la séquence d'étapes élémentaires conduisant à la déshydrogénation oxydante et supprimer celles parallèles ou consécutives conduisant à l'oxydation ultérieure des produits de déshydrogénation.

Dans le travail qui va suivre, toutes les recherches ont été orientées principalement vers l'étude de la déshydrogénation oxydante du *n*-butane en butènes et butadiène sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques.

Après un aperçu bibliographique présenté dans le chapitre II, le chapitre III sera consacré à l'ensemble des techniques de caractérisation des catalyseurs utilisées au cours de ce travail. Le chapitre IV détaillera l'étude des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques: préparation, caractérisation physico-chimique et évaluation des propriétés catalytiques. Le chapitre V sera consacré à l'étude approfondie du pyrophosphate de titane et, enfin, le chapitre VI sera dédié à l'étude du mécanisme réactionnel par diverses techniques physiques. L'ensemble des résultats seront brièvement rappelés et discutés dans une conclusion finale.

II. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les principaux résultats trouvés dans la littérature concernant la déshydrogénation oxydante des alcanes légers. Ainsi, après une présentation générale du problème, nous rappellerons les principales données de littérature concernant la déshydrogénation oxydante du *n*-butane et les principales considérations concernant le mécanisme réactionnel impliqué dans la déshydrogénation oxydante des alcanes légers. Enfin, nous présentons un aperçu bibliographique sur les propriétés catalytiques des phosphates dans la déshydrogénation oxydante des alcanes légers.

II.2. LA DÉSHYDROGÉNATION OXYDANTE DES ALCANES LÉGERS

II.2.1. Présentation générale

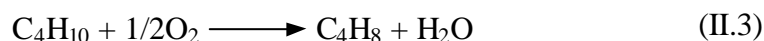
La réalisation de la déshydrogénation oxydante des alcanes légers avec des rendements susceptibles de conduire à des applications industrielles est un défi très important de la catalyse. De nombreuses études et revues ont été consacrées ces dix dernières années à ce sujet sans que des catalyseurs suffisamment actifs et sélectifs n'aient pu être mis au point [1-10].

Comme agents d'oxydation peuvent être utilisés l'oxygène moléculaire, les oxydes d'azote, les halogènes, le soufre élémentaire ou ses composés. Le réactif plus attractif pour des applications industrielles est l'oxygène moléculaire vu son prix bas et son impact moins sévère sur l'environnement. L'oxygène peut avoir différentes fonctions durant la réaction. Ainsi, il peut faciliter la réaction de déshydrogénation conventionnelle en transformant l'hydrogène moléculaire en l'eau en déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation des alcènes. Dans ce cas, le processus consiste en une séquence de deux réactions qui ont lieu soit sur des sites différents du même catalyseur soit sur des différents catalyseurs:



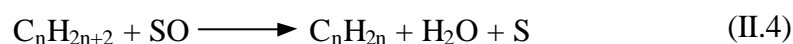
De plus, l'oxygène peut brûler le coke déposé sur la surface du catalyseur en prévenant ainsi la perte de l'activité catalytique. Il est évident que, dans ce type de réaction, qui peut être considérée comme une déshydrogénation assistée par l'oxygène, la vitesse de l'oxydation de l'hydrogène doit être comparable à celle de la déshydrogénation de l'hydrocarbure.

Dans un autre type de réaction, l'oxygène réagit directement avec la molécule de l'hydrocarbure sur la surface du catalyseur, menant à des produits de déshydrogénation oxydante:



La désorption de l'hydrogène dans la phase gazeuse ne se réalise pas dans ce cas. C'est pourquoi la réaction peut avoir lieu sur des catalyseurs qui ne sont pas actifs dans l'oxydation de l'hydrogène. Ce fait peut servir comme preuve en faveur de la réaction de déshydrogénation oxydante.

Dans le cas où le catalyseur est à base d'oxydes de métaux réductibles, il a été démontré [11-14] que l'alcane pouvait réagir avec l'oxygène du réseau du solide:



l'oxygène moléculaire réoxydant ultérieurement le solide catalytique:



ce qui correspond à un mécanisme redox hétérogène Mars et van Krevelen [15].

Trois types de catalyseurs actifs et sélectifs pour les réactions d'oxydation sélective des alcanes légers peuvent être distingués: des oxydes simples [16-31], des oxydes mixtes [32-63], des métaux nobles [64-66]. Du point de vue du mécanisme réactionnel ces catalyseurs sont regroupés en trois classes principales [5]:

1. Des catalyseurs pour lesquels correspond un mécanisme redox hétérogène. Ils correspondent à des solides à base d'oxydes de métaux réductibles (oxydes métalliques de transition).
2. Des catalyseurs pour lesquels le mécanisme est amorcé sur le catalyseur et ensuite transféré dans la phase gazeuse (ou, au moins, dans le proche voisinage de la surface du catalyseur). Ces catalyseurs sont à base d'oxydes de métaux non réductibles (ou très difficile à réduire dans les conditions de réaction)

3. Des catalyseurs qui sont usuellement considérés comme catalyseurs d'oxydation non sélective (ils sont utilisés pour la combustion). Ils correspondent à des métaux nobles et, dans des conditions particulières (température supérieure à 700°C, temps de contact extrêmement faibles), peuvent devenir sélectifs pour la déshydrogénation oxydante des alcanes. Dans ce cas, le mécanisme a lieu partiellement sur la surface du catalyseur et partiellement dans la phase gazeuse.

Malgré les nombreux travaux qui ont été menés, il subsiste toujours des interrogations sur les mécanismes réactionnels mis en jeu:

- quels sont les mécanismes d'activation de l'alcane et quelle influence a cette première étape sur les étapes suivantes de déshydrogénation oxydante ou d'oxydation ménagée?
- quels sont les facteurs favorisant respectivement la formation des hydrocarbures insaturés et les composés oxygénés?
- dans quelle mesure peut-on améliorer la sélectivité en hydrocarbures insaturés tout en éliminant les réactions secondaires?

II.2.2. La déshydrogénation oxydante du *n*-butane

Le *n*-butane est un alcane disponible en très grandes quantités, à un prix bas et stable. Actuellement, seule l'oxydation ménagée du *n*-butane sur des catalyseurs V-P-O est exploitée industriellement. Sa transformation en butadiène dans un processus de déshydrogénation conventionnelle ou de déshydrogénation oxydante fait l'objet d'études, mais les rendements obtenus jusqu'à aujourd'hui sont très faibles pour envisager une application industrielle. L'intérêt pour cette réaction a néanmoins baissé ces dernières années du fait de la production excédentaire du butadiène dans les raffineries [67]. Néanmoins, il est actuellement relancé car la déshydrogénation oxydante du *n*-butane en butadiène pourrait constituer la première étape d'un procédé non-conventionnel de synthèse du styrène qui consiste en la dimérisation du butadiène en 4-vinylcyclohexène (réaction de Diels-Alder) et la déshydrogénation oxydante de ce dernier en styrène (le procédé Dow) [32, 67]. Par conséquent, la mise au point d'un procédé permettant la synthèse du butadiène en une seule étape pourrait être attractive sur le plan industriel à moins que ce procédé soit économiquement comparable au procédé de séparation du butadiène de la coupe C₄.

Dans la littérature, plusieurs catalyseurs de déshydrogénation oxydante du *n*-butane, à base d'oxydes, ont été décrits et étudiés. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs et les conditions dans lesquelles elles ont été déterminées sont regroupées dans le tableau II.1 et sur la figure II.1. On constate dans le tableau II.1 que, dans la plupart des cas, le butadiène représente une fraction notable des produits de déshydrogénation. Bien que les rendements totaux en produits de déshydrogénation sont encore limités, les catalyseurs qui donnent les meilleurs rendements sont à base de phosphates métalliques ainsi qu'à base d'oxyde de vanadium. D'ailleurs, parmi ces derniers, le système V-Mg-O, qui est un de plus actifs et sélectifs catalyseurs, a fait l'objet de plusieurs études pendant ces dernières années [48-56].

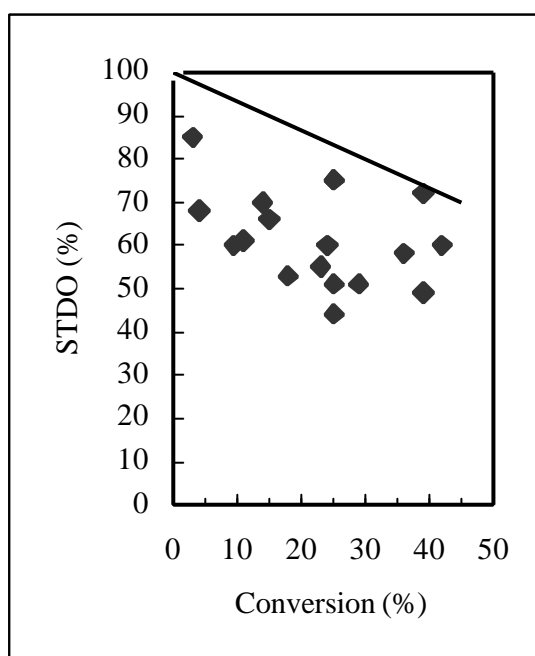
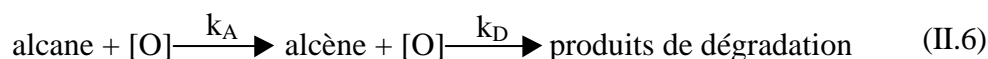


Figure II.1. Sélectivités pour les produits de déshydrogénation oxydante (STDO) du *n*-butane en fonction de la conversion pour différents catalyseurs

La dépendance de la sélectivité en butènes et butadiène envers la conversion du *n*-butane pour ces meilleurs catalyseurs, montre que cette sélectivité diminue systématiquement lorsque la conversion augmente (figure II.1). Cette évolution est en accord avec une voie de réaction globale, correspondant au schéma réactionnel (II.6), dans lequel les produits de déshydrogénation oxydante apparaissent comme intermédiaires:



où k_A est la constante de vitesse pour la transformation de l'alcane en alcène et k_D , la constante de vitesse pour la transformation ultérieure de l'alcène.

Tableau II.1. Principaux catalyseurs testés dans la déshydrogénation oxydante (DHO) du *n*-butane et leurs propriétés catalytiques

Catalyseur	Temp. ^a (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		Rendement DHO (%)	Réf.
			Butène	Butadiène		
V-Mg-O	475	4	53	15	3	[56]
		9,5 ^b	42	18	6	
	540	8,5	53	11	5	
		17 ^b	43	13	10	
	540	34,2	24,8	30,8	19	[54]
		59,2 ^b	9,7	33,2	25	
Ni-Mo-P-O	482	25			19	[59]
	538	39			28	
Ni-P-O	538	42			25	[61]
Mg-Ni-Sn-O	482	29	30	21	15	[60]
	565	39	19	30	19	
Mg-Ni-SO ₄	538	36	27	31	21	[60]
V-K-SO ₄	500	25			19	[62]
Mg-V-Mo-O	540	18,5	48,6	16,8	12	[38]
V/SiO ₂	520	25	41	10	13	[31]
Co-Mo-O	470	25			11	[40]

^a Température de réaction.

^b Valeurs correspondant aux temps de contact différents.

Il est bien connu que, si les réactions d'un alcane et d'un alcène sont, toutes les deux, d'ordre 1 par rapport à l'hydrocarbure, alors le rendement maximal pour l'alcène, d'environ 35%, pourra être atteint lorsque les constantes de vitesse, k_A et k_D , pour les deux réactions, sont égales. Si la constante k_D est supérieure à la constante k_A , c'est-à-dire l'alcène réagit plus vite que l'alcane, le rendement maximal sera inférieur.

Les données présentées sur la figure II.1. montrent donc qu'*aucun catalyseur de type oxyde connu, n'est plus actif dans l'oxydation du n-butane que dans l'oxydation des butènes*. Par exemple, sur un catalyseur de type V-Mg-O, très actif et sélectif, on estime que la vitesse de réaction des butènes est encore 4 fois plus grande que celle du butane [68].

II.2.3. Mécanismes réactionnels

Les systèmes catalytiques les plus étudiés pour la déshydrogénation oxydante des alcanes légers sont ceux à base d'oxyde de vanadium, principalement V_2O_5 massique et supporté. C'est pourquoi la plupart des interprétations et des conclusions concernant le mécanisme de cette réaction sont obtenues en analysant les données de réaction sur ces catalyseurs.

Au niveau de la littérature, de par les conditions de test très différentes, il est assez difficile de comparer les vitesses ou les conversions des différents alcanes sur un catalyseur donné. L'interprétation des résultats est encore plus difficile quand la méthode de préparation du même catalyseur est différente. Toutefois, plusieurs articles présentent l'oxydation ménagée des différents alcanes sur le même catalyseur dans des conditions similaires [49, 69, 70], nous permettant ainsi d'accéder aux réactivités relatives des alcanes envers ce catalyseur. Les données du tableau II.2 montrent que plus le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'alcane est grand, plus la réactivité de l'alcane est élevée. Dans le même sens diminue la force de la plus faible liaison C-H de la molécule d'alcane et augmente le nombre de telles liaisons. Une relation similaire a été obtenue dans une étude de l'oxydation totale d'alcanes $C_1 - C_6$ sur CuO [71]. Ces résultats sont en concordance avec la proposition que l'étape limitative de vitesse est la rupture de la première liaison C-H.

Il est donc généralement accepté que l'étape limitante de vitesse est la rupture de la première liaison C-H. Dans le cas du *n*-butane, il a été démontré que cette liaison est

une liaison secondaire [72]. Cette scission peut être soit hétérolytique, avec l'extraction d'un H et la formation d'un carbocation, soit homolytique avec la formation d'un radical alkyle. Un troisième type de scission de la liaison C–H, hétérolytique avec la formation d'un proton et d'un carbanion a été proposé. Dans ce dernier cas on devrait s'attendre à la diminution de la réactivité de l'alcane avec la longueur de sa chaîne, ce qui n'est pas le cas [71, 73]. Néanmoins, la présence des paires acide-base de type $M^{n+}O^{2-}$ sur la surface du catalyseur pourrait permettre une dissociation hétérolytique de la liaison C–H avec la formation d'un carbanion [2].

Tableau II.2. Comparaison des vitesses de transformation des alcanes légers ($C_2 - C_4$) sur différents catalyseurs.

Les valeurs sont normées par rapport à celles concernant l'éthane.

Catalyseur	Conditions de test		Vitesses relatives de transformation			Réf.
	T (°C)	C_n/O_2 (mol)	C_2	C_3	C_4	
$(VO)_2P_2O_7$	300	0,1	1,0	1,5	3,9	[69]
$(VO)_2P_2O_7$	400	0,05	1,0	1,5	1,8	[70]
$Mg_2V_2O_7$	540	0,5	1,0	4,4	6,3	[49]

Le mécanisme hétérolytique avec l'extraction d'un ion hydrure et formation d'un carbocation a été proposé pour la déshydrogénation du propane sur des catalyseurs de type $M^{5+}OPO_4$ [74] et du *n*-butane sur des phosphates de vanadium [75]. L'activation du *n*-butane sur des catalyseurs V-P-O est présentée schématiquement sur la figure II.2. Ce mode d'activation d'un alcane qui nécessite un site acide fort (les atomes V_b), est susceptible de se réaliser sur d'autres catalyseurs acides.

La dissociation homolytique de la liaison C–H est plus probable sur la surface des catalyseurs ayant des propriétés redox bien définies, tels que les vanadates de magnésium. Néanmoins, Sokolovskii [71], en analysant en termes généraux les probabilités de ces deux modes d'activation d'alcanes, homolytique et hétérolytique, arrive à la conclusion que la dissociation hétérolytique de la liaison C–H avec formation d'un carbanion, est plus probable que la dissociation homolytique puisque les sites radicalaires nécessaires pour l'activation homolytique peuvent également produire

l'apparition d'espèces d'oxygène radicalaires qui mèneront principalement à l'oxydation totale. Il a été montré que l'anion alkyle était instable et avait tendance à se décomposer avec la formation d'un ion hydruure et d'une molécule d'alcène [76]. De plus, par le transfert d'un électron au catalyseur, l'anion alkyle peut être transformé dans un radical qui peut être ultérieurement déshydrogéné en alcène. Une telle activation hétérolytique de l'alcane nécessite des sites basiques forts sur la surface du catalyseur pour l'extraction du proton. On devrait s'attendre à une corrélation entre la vitesse de la réaction et la basicité de l'oxygène superficiel. Néanmoins, aucune relation entre l'énergie de liaison de O1s (mesurée en XPS) pour différents orthovanadates et leurs activités et sélectivités catalytiques dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane n'a été révélée [33].

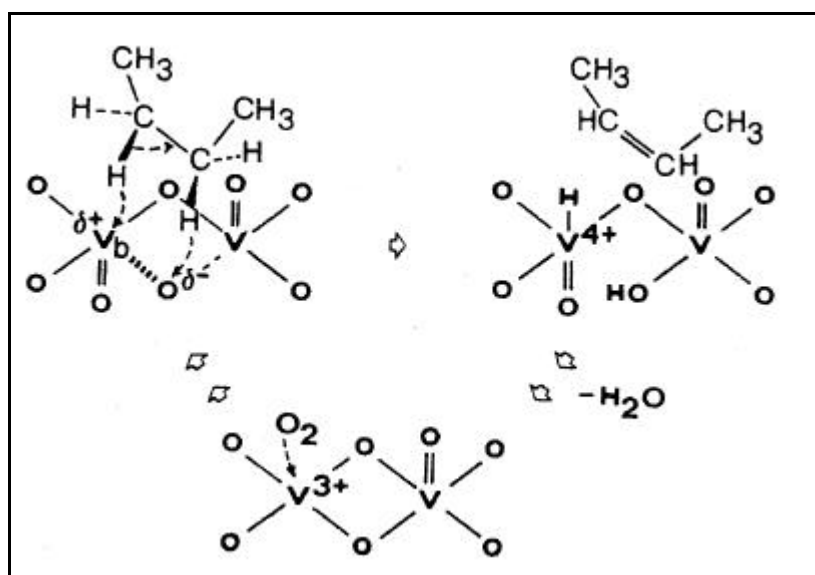


Figure II.2. Schéma du mécanisme d'activation du *n*-butane sur des catalyseurs V-P-O, d'après Busca *et al.* [75].

On constate en général que la sélectivité pour la déshydrogénation oxydante ne dépend que très peu de la température ce qui pourrait être expliqué par le fait que les énergies apparentes d'activation pour les deux réactions, de déshydrogénation oxydante et de combustion, diffèrent peu. L'étude de l'effet du temps de contact sur les performances de plusieurs catalyseurs montre que pour des temps de résidence courts, les produits de déshydrogénation et de combustion sont formés directement à partir de

l'alcane selon des réactions parallèles [77-81]. La sélectivité pour le dioxyde de carbone augmente au dépend de celle pour les hydrocarbures insaturés, lorsque la conversion augmente. Ceci implique l'existence de réactions consécutives de ces produits et des temps de résidence longs des molécules à la surface du catalyseur. La sélectivité pour le monoxyde de carbone tend à diminuer lorsque le temps de contact augmente. Ces résultats concordent avec un réseau de réactions parallèles et consécutives pour l'oxydation des alcanes légers, comparable à celui proposé par H.H. Kung [1] (figure II.3).

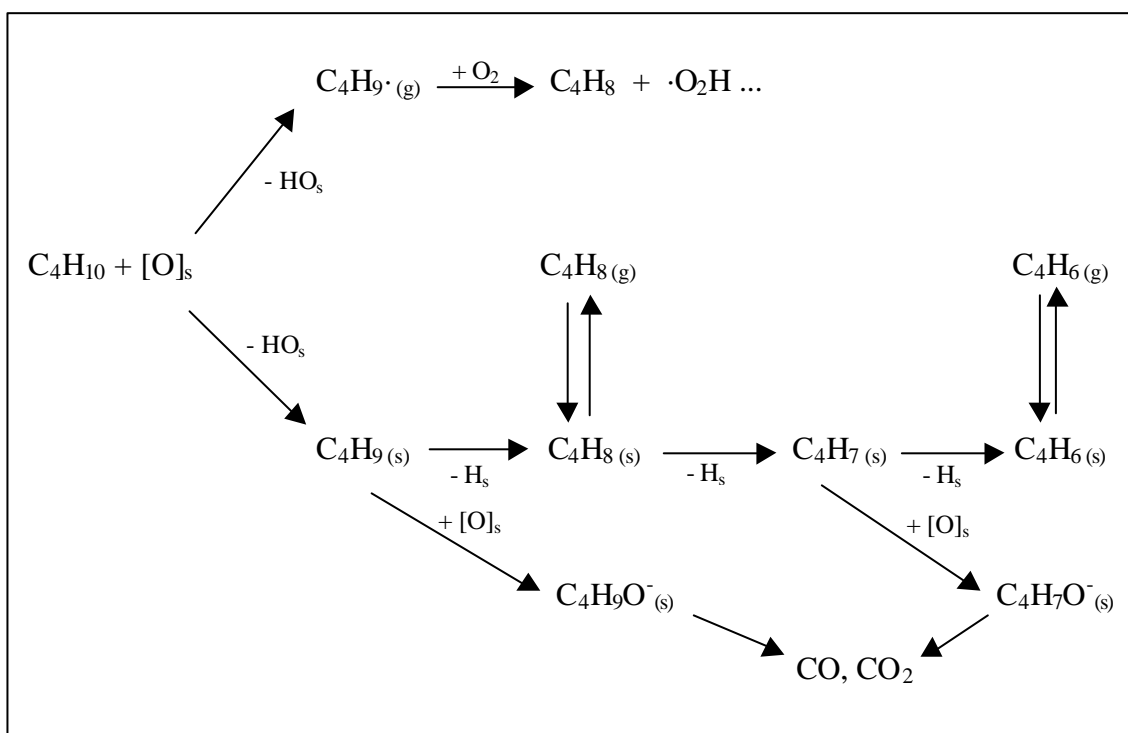


Figure II.3. Schéma du réseau de réactions correspondant à l'oxydation du *n*-butane proposé par Kung [1].

Ce réseau de réactions comprend deux voies de réaction parallèles, en fonction de la température [1]. Ainsi, après la rupture de la liaison secondaire C–H, les espèces alkyle peuvent réagir sur la surface du solide ou, à des températures suffisamment élevées désorber dans la phase gazeuse où elles réagiront avec l'oxygène moléculaire. Pour la réaction de surface de l'espèce alkyle deux voies compétitives peuvent être distinguées. Il est possible d'avoir soit une β -élimination de l'hydrogène conduisant à l'alcène, soit la formation d'une liaison C–O et d'une espèce alcoxyde superficielle

pouvant être ultérieurement oxydée éventuellement jusqu'aux oxydes de carbone. *Les vitesses relatives de ces deux processus, la dissociation de la liaison C–H et la formation de la liaison C–O, doivent déterminer la sélectivité pour la réaction de déshydrogénation oxydante.*

Il a été démontré que la déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur des catalyseurs à base de vanadium, se réalise avec la participation de l'oxygène du réseau du catalyseur [18, 81]. Selon Michalakos et al. [11], c'est l'oxygène lié à deux ions métalliques qui serait impliqué dans l'étape déterminant la sélectivité. Ils considèrent, dans le cas des catalyseurs à base de vanadium, que la formation des liaisons C–O menant à des molécules oxygénées implique les ions d'oxygène liés à deux ions vanadium réductibles et que la formation des produits de déshydrogénation est prédominante sur des catalyseurs, comme $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$, qui ne possèdent pas de tels ions oxygène. Ce concept explique très bien les résultats obtenus dans l'étude d'orthovanadates de différents métaux MVO_4 , dans laquelle les auteurs observent une augmentation de la sélectivité pour la déshydrogénation oxydante par rapport à l'oxydation lorsque la réductibilité du cation M diminue [33].

Il est intéressant de noter que Oyama [82] a suggéré l'existence sur la surface de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, de deux intermédiaires différents. Selon lui, la déshydrogénation oxydante se produirait par l'intermédiaire d'une espèce alkoxyde ($\text{V–O–C}_n\text{H}_{2n-1}$) et la combustion par l'intermédiaire d'une espèce alkyl directement lié au vanadium ($\text{V–C}_n\text{H}_{2n-1}$). Toutefois, ce concept basé sur deux modes d'adsorption de l'alcane n'est pas encore pleinement démontré.

Si les réactions de surface d'un alcane, présentées sur la figure II.2., sont communes pour tous les catalyseurs à base de métaux réductibles, alors la sélectivité pour la déshydrogénation oxydante par rapport à celle pour les oxygénés, dépendra de l'aptitude du catalyseur à former des liaisons M–O–C avec l'hydrocarbure superficiel, qui elle-même dépendra de la réactivité des espèces d'oxygène et du nombre d'espèces d'oxygène réactives disponibles par site actif. On retrouve de ce fait la dépendance des propriétés catalytiques envers la structure atomique du site catalytique ainsi que du rapport entre la vitesse de diffusion réticulaire de l'oxygène dans le catalyseur et la vitesse de la réaction de surface.

Finalement on notera que Owen et Kung [33] soulignent le fait que l'étape déterminante de sélectivité de la réaction est beaucoup plus sensible à la réactivité de l'oxygène du réseau que l'étape limitant la vitesse.

En conclusion, on peut dire que l'on ne possède pas actuellement une interprétation claire concernant l'activation des alcanes légers et que plusieurs mécanismes peuvent être impliqués selon le catalyseur mais aussi les conditions expérimentales de réaction.

II.3. LES PHOSPHATES – CATALYSEURS DE DÉSHYDROGÉNATION OXYDANTE DES ALCANES LÉGERS

Différents systèmes à base de pyrophosphates métalliques ont été étudiés pour l'activation des alcanes légers. Ainsi, Takita *et al.* [44, 45] ont testé les pyrophosphates de Ni, Ag, Zn, Mg, Cr, Co, Mn, Cu et Sn dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène. Les principaux résultats obtenus par ces auteurs sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Principaux résultats obtenus par Takita *et al.* [45] dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane sur des pyrophosphates métalliques ^a.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		<i>i</i> -C ₄ H ₈	Craquage ^b	Oxygénés ^c	CO _x ^d
Ni ₂ P ₂ O ₇	10,8	82,8	8,1	2,9	6,2
Ag ₂ P ₂ O ₇	12,7	57,3	32,1	7,4	3,2
Zn ₂ P ₂ O ₇	8,06	69,9	19,2	1,7	9,2
Mg ₂ P ₂ O ₇	6,38	59,6	28,7	0,3	11,4
Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	3,85	65,7	6,7	5,2	22,4
Co ₂ P ₂ O ₇	4,81	49,5	38,0	9,6	2,9
Mn ₂ P ₂ O ₇	4,30	44,2	26,0	3,3	26,5
Cu ₂ P ₂ O ₇	3,34	28,7	8,8	1,8	60,7
Sn ₂ P ₂ O ₇	2,37	43,8	8,5	7,2	40,5

^a Composition du gaz d'alimentation (% mol) : isobutane 75%, O₂ 5%, N₂ 20% ; température de réaction 550°C ; 5,5 cm³ catalyseur ; débit d'alimentation 30 mL.min⁻¹.

^b propène (majoritairement), méthane, éthylène.

^c aldéhydes C₂ – C₄, acétone, acide acétique.

^d CO + CO₂.

Le plus sélectif de ces pyrophosphates est le pyrophosphate de nickel, avec une sélectivité en isobutène de 82,2% pour une conversion de 10,8% à 550°C. Ag₂P₂O₇ et Zn₂P₂O₇ sont également actifs, mais ils conduisent à des sélectivités en isobutène inférieures. Ces sélectivités comme celles atteintes avec Mg₂P₂O₇, Cr₄(P₂O₇)₃, Co₂P₂O₇ et Mn₂P₂O₇ fluctuent entre 50 et 70%. Cu₂P₂O₇ et Sn₂P₂O₇ mènent principalement à

l'oxydation totale. Aucune corrélation entre l'activité catalytique et la réactivité de l'oxygène réticulaire n'a été trouvée, ce qui mènent les auteurs de cette étude à la conclusion que la réactivité de l'oxygène réticulaire n'est pas un facteur clé pour l'oxydation ménagée de l'isobutane. Par contre, les propriétés acides de ces solides semblent jouer un rôle essentiel pour la déshydrogénation oxydante de l'isobutane : les catalyseurs les plus acides apparaissent comme les plus actifs.

Al-Zahrani *et al.* [83] ont récemment étudié les propriétés catalytiques des pyrophosphates de Ni, Mg, Cr, Mn, Ce, Zr, Ba et V dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane, dans des conditions de test différentes. Les principaux résultats obtenus par ces auteurs sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Principaux résultats obtenus par Al-Zahrani *et al.* [82] dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane sur des pyrophosphates métalliques ^a.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%) ^b		
		<i>i</i> -C ₄ H ₈	Craquage ^c	CO _x ^d
Ni ₂ P ₂ O ₇	11	62	32	6
Cr ₄ (P ₂ O ₇) ₃	12	63	36	1
CeP ₂ O ₇	20	71	15	14
Mn ₂ P ₂ O ₇	25	55	39	6
Ba ₂ P ₂ O ₇	12	62	33	5
ZrP ₂ O ₇	16	58	30	12
Mg ₂ P ₂ O ₇	10	64	34	2
V ₄ (P ₂ O ₇) ₃	34	48	42	10

^a Composition du gaz d'alimentation (% mol) : isobutane 26,5%, O₂ 6,2%, He 67,3% ; température de réaction 500°C ; 2,1 cm³ catalyseur ; débit d'alimentation 75 mL.min⁻¹.

^b Traces d'oxygénés.

^c propène (majoritairement), méthane, éthylène.

^d CO + CO₂.

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec CeP₂O₇ qui présente la plus forte sélectivité (71%), mais le catalyseur le plus actif est V₄(P₂O₇)₃ avec une conversion de 34%. Notons que les pyrophosphates de Ni, Mg, Cr et Mn présentent des propriétés catalytiques très différentes par rapport aux mêmes solides testés dans la même réaction

par Takita *et al.* [45]. Cette différence est vraisemblablement due aux conditions de test choisies dans les deux études, également très différentes.

Des phosphates de terres rares, tels que CePO₄, LaPO₄, YPO₄, PrPO₄, NdPO₄, GdPO₄, ErPO₄ et YbPO₄, ont également été testés dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane [46]. Les principaux résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Principaux résultats obtenus par Takita *et al.* [46] dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane sur des phosphates de terres rares ^a.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		<i>i</i> -C ₄ H ₈	Craquage ^b	Oxygénés ^c	CO _x ^d
CePO ₄	10,2	86,4	8,2	0,4	5,0
LaPO ₄	8,2	84,2	8,8	0,8	6,2
YPO ₄	3,0	41,5	32,6		25,9
PrPO ₄	1,6	21,5	36,6		42,2
NdPO ₄	2,9	32,3	41,9		25,9
GdPO ₄	4,9	36,7	45,4		17,9
ErPO ₄	2,7	36,7	40,8		21,6
YbPO ₄	4,9	37,7	42,7		19,6

^a Composition du gaz d'alimentation (% mol) : isobutane 75%, O₂ 5%, N₂ 20% ; température de réaction 550°C ; 5,5 cm³ catalyseur ; débit d'alimentation 30 mL.min⁻¹.

^b propène (majoritairement), méthane, éthylène.

^c aldéhydes C₂ – C₄, acétone.

^d CO + CO₂.

Les catalyseurs les plus actifs et sélectifs sont CePO₄ et LaPO₄ avec, respectivement, 86,4% de sélectivité pour 10,2% de conversion et 84,2% de sélectivité pour 8,2% de conversion. Pour les autres phosphates, la sélectivité en isobutène est limitée à 20-40%. Les auteurs de cette étude arrivent à la conclusion que les propriétés acides des phosphates de terres rares, tout comme celles des pyrophosphates, sont un facteur clé dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane : les catalyseurs les plus acides apparaissent toujours comme les plus actifs.

Des catalyseurs de type SnO₂-P₂O₅ ont été trouvés actifs et sélectifs pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane, notamment à des pressions supérieures à la

pression atmosphérique [84]. Le plus actif et sélectif, qui correspond à un mélange $\text{SnO}_2\text{-}0,63\text{P}_2\text{O}_5$, présente une sélectivité de 93,3% pour 64,3% de conversion, sous une pression de 13,2 bars. La sélectivité en éthylène diminue lorsque la teneur en phosphore du catalyseur diminue. Ce fait mène les auteurs de cette étude à la conclusion que les sites superficiels fortement nucléophiles de l'oxyde de phosphore sont responsables de la déshydrogénation oxydante.

Un phosphate complexe de cadmium et d'étain (Cd-Sn-P-O), avec un rapport atomique Cd/Sn/P de 7/3/7, a été trouvé actif et sélectif pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane en butadiène [47]. Une sélectivité de 56% en butadiène est atteinte pour une conversion du *n*-butane de 8%.

Enfin, d'autres catalyseurs à base de phosphates métalliques pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane en butènes et butadiène, ont été rapportés dans la littérature des brevets [59, 61]. Ainsi, les systèmes Ni-Mo-P-O et Ni-P-O sont très actifs et très sélectifs avec, respectivement, 72% de sélectivité pour 39% de conversion et 60% de sélectivité pour 42% de conversion.

Le catalyseur à base de phosphate de vanadium (V-P-O), qui constitue le système le plus performant pour oxyder le butane en anhydride maléique [85-87], a également été testé pour la déshydrogénation oxydante. D'ailleurs, selon Busca *et al.* [88-90] ce système est fondamentalement un catalyseur de déshydrogénation oxydante qui, de plus, a des sites actifs susceptibles d'insérer l'oxygène pour former des oxygénés. Ainsi, dans l'oxydation ménagée de l'éthane sur un catalyseur V-P-O, le produit principal est l'éthylène [11]. Merzouki *et al.* [91] ont également rapporté une grande sélectivité en éthylène sur un catalyseur V-P-O avec un rapport P/V supérieur à 1,15, à des températures élevées. Néanmoins, la sélectivité en éthylène diminue lorsque la température baisse et l'acide et l'anhydride acétique apparaissent dans les produits réactionnels, de sorte qu'à 270°C la sélectivité totale pour ces derniers produits est pratiquement de 100% et la formation d'éthylène n'est même pas observée.

Dans l'oxydation du propane, le catalyseur V-P-O mène principalement aux oxydes de carbone [11, 69]. Le propène, l'éthylène, l'acroléine, l'acide acrylique et l'acide acétique, constituent moins de 15% des produits. Néanmoins, les performances du catalyseur peuvent être améliorées en utilisant un rapport propane/oxygène élevé de façon à limiter l'oxydation ultérieure des alcènes [69] ou en réalisant la réaction en

présence d'ammoniaque qui diminue considérablement la vitesse de transformation du propane [92]. Dans ce dernier cas, le propane peut être déshydrogéné en propène avec une sélectivité supérieure à 75%.

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. INTRODUCTION

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre les montages expérimentaux des tests catalytiques ainsi que les méthodes utilisées pour évaluer les performances catalytiques des phosphates dans les réactions de déshydrogénation oxydante du *n*-butane et de déshydratation de l'isopropanol. Dans une deuxième partie, nous présenterons l'ensemble des techniques physico-chimiques que nous avons mises en œuvre pour caractériser les catalyseurs et expliquer leurs propriétés catalytiques.

III.2. LES TESTS CATALYTIQUES

III.2.1. Test de déshydrogénation oxydante du *n*-butane

Description du montage et conditions expérimentales

La réaction catalytique a été effectuée dans un réacteur tubulaire en quartz, avec un lit fixe de catalyseur en courant descendant du mélange réactionnel à la pression atmosphérique (figure III.1). Le lit catalytique déposé sur de la laine de quartz est de 2 cm³ et le diamètre intérieur du réacteur est de 20 mm. Les catalyseurs ont été tamisés de façon à sélectionner des échantillons avec une granulométrie comprise entre 1 et 1,25 mm. Afin de minimiser les réactions de pyrolyse en phase gazeuse, notamment à hautes températures, les volumes morts du réacteur présents, avant et après le lit catalytique, ont été remplis avec des morceaux de quartz. La température de réaction a été mesurée avec un thermocouple Pt-Pt/Rh placé dans un étui centré dans le lit catalytique. La température du four a été contrôlée avec un thermocouple chromel-alumel fixé à l'extérieur du réacteur.

Le mélange réactionnel est constitué de *n*-butane et d'air. La limite supérieure du rapport oxygène/*n*-butane utilisée a été fixée à 2, car les mélanges *n*-butane – air avec un rapport oxygène/*n*-butane compris entre 2,25 et 10,9 sont explosifs. Les débits ont été contrôlés par des valves fines, et mesurés avec des débitmètres capillaires.

Dans les conditions standard, le catalyseur est chauffé de la température ambiante à la température de réaction avec une vitesse de 10°.min⁻¹ sous courant de réactifs. Après une heure environ de stabilisation à la température de réaction, la

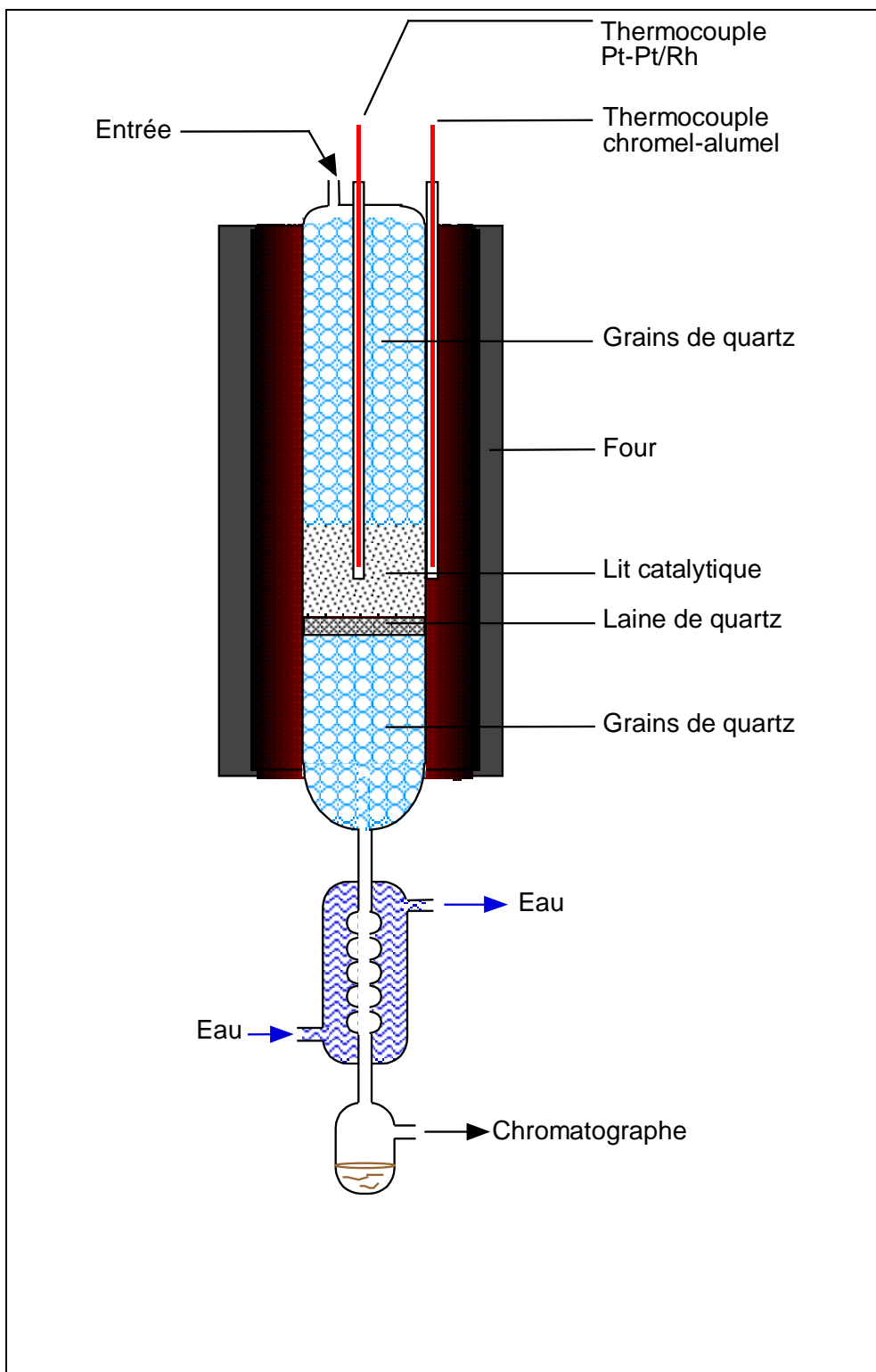


Figure III.1. Schéma du réacteur utilisé pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane.

première analyse des produits est faite. Les catalyseurs ont été testés avec le même temps de contact de 3,6 s (VVH par rapport au *n*-butane de 1000 h⁻¹), un rapport molaire air/*n*-butane égal à 5 et une température de réaction variant de 410 à 570°C.

Tableau III.1. Principales caractéristiques de la chaîne d'analyse chromatographique.

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Remplissage	Tamis moléculaire	Bis-méthoxyéthyle-adipate	Porapak Q
Longueur	2,0 m	4,5 m	1,2 m
Diamètre	4,0 mm	4,5 mm	6,0 mm
Température (°C)			
Four	70	25	40
Détecteur	70	25	
Injecteur	70	25	
Gaz vecteur	N ₂ (1 bar)	H ₂ (0,5 bar)	N ₂ (1,3 bar)
Détecteur	Catharomètre	Catharomètre	Ionisation de flamme
			Flamme
Autres conditions	i = 50 mA	i = 200 mA	H ₂ - 40 mL .min ⁻¹ Air - 0,5 L .min ⁻¹
Produits analysés	H ₂ , O ₂ , CO, CO ₂	éthane + éthylène, CO ₂ , propène, <i>n</i> -butane, butène-1, butène-2-trans, butène-2-cis, butadiène	méthane, éthylène, éthane, propène, <i>n</i> -butane

Les produits de réaction observés sont des produits de déshydrogénation oxydante, soit le 1-butène, le *trans*-2-butène, le *cis*-2-butène et le butadiène, des produits d'oxydation totale, soit CO et CO₂, et des produits de craquage, soit l'éthane, l'éthylène, le méthane et le propène. Ils ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse sur trois colonnes différentes. Les conditions chromatographiques pour l'analyse du mélange gazeux sortant du réacteur, sont présentées dans le tableau III.1.

Après la mise au point du test catalytique et de la méthode d'analyse, nous avons vérifié qu'en absence de catalyseur, le réacteur étant chargé avec du quartz de même granulométrie, la conversion restait très faible sur toute la plage de température utilisée (tableau III.2). Par conséquent, nous avons considéré que le test catalytique des différents catalyseurs n'était pas affecté par des réactions en phase gazeuse homogène.

Tableau III.2. Conversion du *n*-butane en fonction de la température, en l'absence de catalyseur (débit de *n*-butane: 2000 cm³.min⁻¹; rapport molaire air/*n*-butane = 5).

Température (°C)	Conversion du <i>n</i> -butane (%)
410	<1
450	1
490	2
530	3

Méthodes de calcul

Le calcul des performances catalytiques a été effectué de la façon suivante:

Conversion du n-butane:

$$C (\%) = \frac{\sum_i n_i C_i}{4 C_4 + \sum_i n_i C_i} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

- où n_i = nombre d'atomes de carbone dans le produit i ,
 C_i = concentration du produit i dans l'effluent,
 C_4 = concentration du *n*-butane dans l'effluent.

Sélectivité d'un produit i :

$$S_i (\%) = \frac{n_i C_i}{\sum_i n_i C_i} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

La *vitesse spécifique* de transformation du n -butane est donnée par le rapport entre la quantité de réactif transformé par unité de temps et la masse de catalyseur utilisée (en g).

Pour obtenir la *vitesse intrinsèque* de transformation du n -butane, v_i , la vitesse spécifique est divisée par l'aire spécifique du catalyseur (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'erreur sur les valeurs des vitesses est évaluée à 5% environ. Les bilans carbone calculés sont toujours supérieurs à 94 %.

III.2.2. Test de déshydratation de l'isopropanol

La réaction de conversion de l'isopropanol (IPA) est utilisée pour étudier l'acidité des catalyseurs [1-3]. Cette réaction conduit à la formation de propène, d'acétone et de diisopropylether (DIPE) selon la nature des sites acides ou basiques mis en jeu.

En l'absence d'oxygène, la déshydratation de l'IPA en propène a lieu sur des sites acides alors que la déshydrogénation en acétone s'effectue sur des sites basiques. La formation de DIPE demeure encore controversée; elle nécessiterait soit des sites acido-basiques soit la présence de sites acides très rapprochés. Il est couramment admis que la vitesse de formation du propène est proportionnelle au nombre de sites acides en surface.

Un schéma de l'appareillage est présenté sur la figure III.2. Il consiste en un réacteur en Pyrex avec un lit fixe de catalyseur, deux chromatographes en phase gazeuse et une alimentation en gaz.

L'isopropanol est ajouté à l'aide d'un saturateur maintenu à 17°C. La pression partielle d'isopropanol est réglée à partir du débit de gaz vecteur passant par le saturateur. On a le choix entre l'azote et l'air comme gaz de réaction. Les débits des gaz sont réglés par des vannes à pointeau équipées d'un vernier. L'analyse des gaz réactionnels s'effectue à l'aide de deux chromatographes en phase gazeuse, équipés de deux détecteurs différents (FID et TCD). Le premier chromatographe équipé d'une colonne Poraplot Q et du détecteur FID permet de séparer le propène, l'acétone, l'IPA et

le DIPE. Il travaille en montée de température ($80 \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ à $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 2 min à 100°C , $100 \rightarrow 160^{\circ}\text{C}$ à $8^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ et 5 min à 160°C) avec l'hélium comme gaz vecteur ($14 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). Le deuxième chromatographe, équipé de deux colonnes chromatographiques en série avec le détecteur TCD intercalé entre les deux colonnes, permet la séparation des gaz N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O . L'analyse est effectuée en isotherme à 55°C sur une colonne Porapak R et à 25°C sur une colonne tamis 5 Å. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur ($32 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). Une vanne permet de faire les analyses du mélange avant ou après réaction.

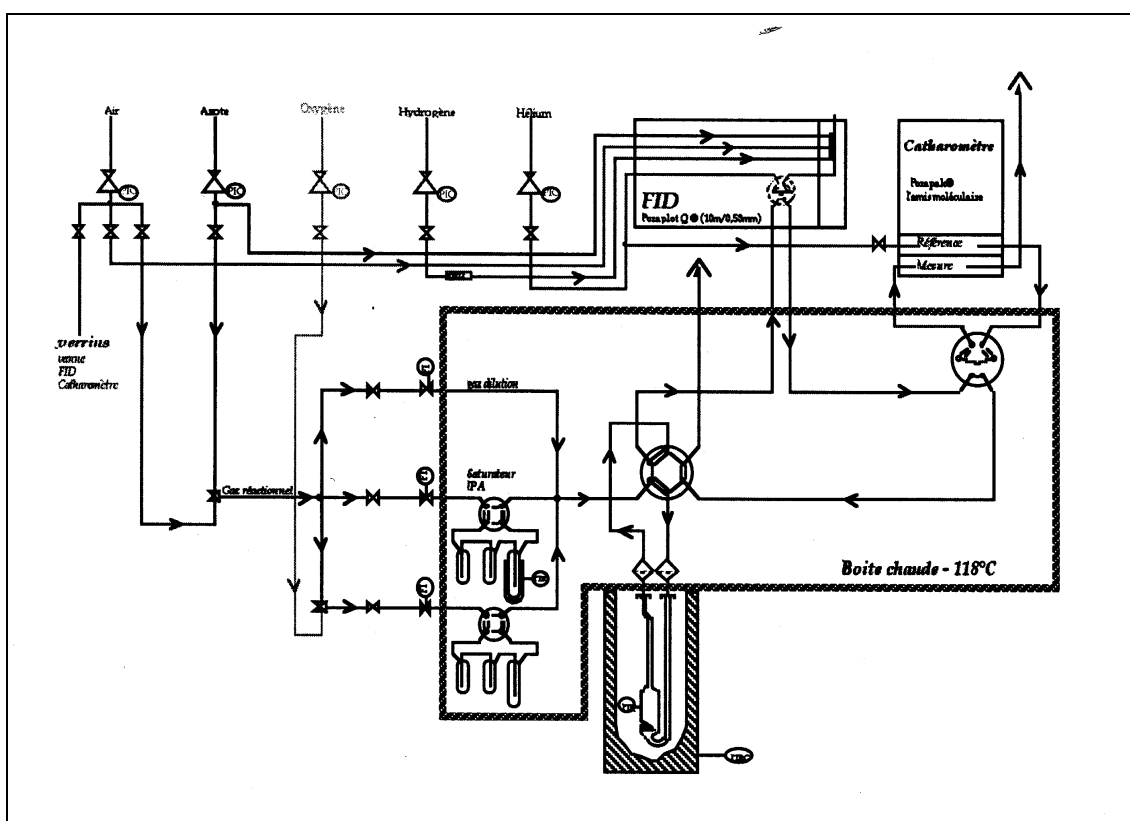


Figure III.2. Schéma du montage du test catalytique utilisé pour la déshydratation de l'isopropanol.

Pour éviter toute condensation, les tuyaux pouvant contenir le mélange réactionnel ainsi que les vannes d'injection sont placés dans une boîte chaude dont la température est maintenue à 118°C . De même, les raccords entre la boîte chaude et les chromatographes sont chauffés par des cordons chauffants.

Les conditions généralement utilisées pour notre étude sont les suivantes : une masse de 270 mg de catalyseur, placée dans un réacteur en verre de diamètre 12 mm au niveau du lit catalytique, un débit de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ d'azote avec une pression partielle d'environ 25 Torr d'isopropanol, une température de réaction de 200°C . Il reste à noter que pour être comparables les conversions ne doivent pas être très élevées.

III.3. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

III.3.1. Mesures de surface spécifique

Les surfaces spécifiques des solides catalytiques ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer - Emmet - Teller) qui consiste à adsorber un gaz inerte, à sa température de liquéfaction, sur le catalyseur. La surface du catalyseur est ensuite calculée à partir des formules classiques de Brunauer, Emmett et Teller [4]. L'étude complète de l'isotherme d'adsorption-désorption permet ensuite de déterminer, à l'aide de modèles [5-7], le rayon et la distribution de taille des pores. L'azote a été utilisé comme gaz inerte. La quantité d'azote adsorbée à -196°C a été mesurée par volumétrie sur un appareillage mis au point à l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Les solides sont préalablement désorbés pendant 2 heures sous vide secondaire à 200°C après une montée en température de $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$.

III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet la détermination de la nature des phases cristallisées. Elle se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de familles de plans hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{III.3})$$

où n est l'ordre de diffraction.

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRÜKER D5005 qui comprend : un tube scellé à anode de cuivre, alimenté par une haute tension (50 kV et 35 mA) et émettant la radiation CuK_{α} ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), un goniomètre automatique vertical, équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 3 à 80° (2θ) avec un pas de $0,02^{\circ}$ (2θ) et une durée d'acquisition de 1 s par pas. Dans quelques cas la durée d'acquisition était de 16 s par pas pour obtenir une meilleure définition du spectre. La comparaison des spectres avec

ceux de phases connues a été effectuée en utilisant le logiciel DiffracPlus (version 6.0), commercialisé par la société Socabim-Brüker. Les calculs des paramètres de maille ont été effectués à l'aide de logiciels non commercialisés, implantés sur des micro-ordinateurs Macintosh.

III.3.3. Analyse chimique

Le dosage du phosphore et des autres éléments a été fait par émission atomique dans un plasma d'argon (ICP - Inductively coupled plasma ou Plasma à couplage inductif) grâce à un spectromètre SPECTROFLAME-ICP, modèle D, de marque SPECTRO. Le principe de la méthode consiste en la production de vapeur atomique à l'aide d'un plasma et la mesure de l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. Les longueurs d'onde utilisées pour l'analyse sont données dans le tableau III.3. La précision des analyses élémentaires est de l'ordre de 1 à 2%.

Tableau III.3. Longueurs d'onde utilisées pour l'analyse par ICP des éléments présents dans les catalyseurs.

Elément à doser	P	Ti	Zr	Ce	Sn
Longueur d'onde (nm)	213,62	323,45	339,20	413,38	189,93

III.3.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés en transmission sur un appareil IFS110 BRÜKER à transformée de Fourier. Les solides ont été broyés dans du KBr (1 à 0,1 mg pour 100 mg de KBr) et comprimés sous une pression de $6 \cdot 10^5$ Pa.

III.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les catalyseurs hétérogènes sont souvent complexes de par la composition, la texture et la structure des phases présentes. Leur étude par microscopie électronique permet de les visualiser avec un pouvoir de résolution modulable entre 10^{-4} et 10^{-10} m. L'image est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite de l'interaction électron – matière, avec une résolution de l'ordre de 5 nm et un grandissement variant de 20 à 10^5 . La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs

avec une très grande profondeur de champ d'où une impression de vision tridimensionnelle.

Nous avons utilisé un microscope de marque HITASHI S800 pour caractériser la morphologie des catalyseurs. Ces solides étant des isolants, une métallisation de l'échantillon permettant l'écoulement des charges a été nécessaire avant observation.

III.3.6. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique de rayons X est une technique de caractérisation de surface, sensible à plusieurs couches atomiques (le libre parcours moyen des électrons peut atteindre 20 à 50 Å). En principe, l'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X monochromatisés ou non. Sous l'effet de cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié. L'énergie cinétique mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les différentes orbitales concernées.

Les analyses par XPS permettent d'accéder au degré d'oxydation des différents éléments contenus dans le solide à analyser à partir des énergies de liaison. La mesure des aires sous les pics des niveaux caractéristiques permet l'analyse élémentaire des différents constituants en surface (analyse exprimée sous forme de rapports atomiques) [8].

Les mesures ont été effectuées dans un appareil VG ESCALAB 200R sous ultravide (10^{-10} kPa) pourvu d'un analyseur à secteur sphérique 150° , les fentes d'analyses allant de 300 à 1000 microns. La source utilisée est une source Mg K_α (1253,6 eV) non monochromatisée et les énergies de liaison ont été corrigées par rapport au pic C 1s fixé à 284,6 eV. Pour minimiser les effets de charge, les poudres sont finement étalées sur un porte-échantillon en indium. Les valeurs des sections efficaces utilisées pour le calcul des concentrations sont celles publiées par Scofield [9].

Les intensités des pics ont été mesurées en intégrant les aires sous ces pics. Nous avons préalablement lissé le spectre puis soustrait le fond continu en utilisant la fonction non linéaire de Shirley [10]. Nous exprimons alors les concentrations relatives en calculant les rapports atomiques des éléments en surface. Ces concentrations relatives ont été calculées en utilisant la relation suivante:

$$N_1/N_2 = (I_{1x} \sigma_{2y} S_{2y}) / (I_{2y} \sigma_{1x} S_{1x}) \quad (\text{III.4})$$

où N_1 et N_2 : nombres d'atomes des éléments 1 et 2, respectivement;
 I_{1x} : aire sous le pic de l'élément 1 pris au niveau de cœur x;
 I_{2y} : aire sous le pic de l'élément 2 pris au niveau de cœur y;
 σ_{1x} et σ_{2y} : sections efficaces de photoionisation, calculées et tabulées par Scofield [9], correspondant aux niveaux x et y;
 S_{1x} et S_{2y} : facteurs de sensibilité. Dans nos conditions d'analyse ils sont proportionnels à $E_c^{1/2}$ (E_c : énergie cinétique des photoélectrons).

III.3.7. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Nous avons utilisé la RMN de ^{31}P par la méthode de rotation à l'angle magique (RAM-RMN). L'échantillon est placé dans un champ magnétique de 7 Tesla. Il est irradié par une onde de radiofréquence correspondant à la fréquence de Larmor du noyau ^{31}P , soit 121,5 Hz et le retour de l'aimantation à zéro est enregistré. Une transformée de Fourier donne le spectre. Afin de moyennner les interactions on fait tourner l'échantillon à grande vitesse (environ 300 kHz) autour d'un axe faisant $54^\circ 44'$ avec la direction du champ magnétique. C'est la méthode à l'angle magique telle que $(3\cos 2\theta - 1) = 0$ [11].

L'appareil utilisé est un spectromètre BRÜKER DSX400 opérant à 161,9 Mhz équipé d'une tête « double bearing » et utilisant des rotors cylindriques en zircone. La durée d'impulsion est de 2 ms et le temps d'accumulation des spectres varie de $5 \cdot 10^5$ à $3 \cdot 10^4$ s, avec 1 s d'attente entre chaque impulsion. Le déplacement chimique dans les spectres RMN du ^{31}P a été mesuré par rapport au signal de H_3PO_4 à 85% (référence $\delta = 0$ ppm).

III.3.8. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

La spectroscopie RPE est, comme son nom l'indique, une méthode de caractérisation des espèces paramagnétiques existant à l'intérieur ou à la surface d'un solide [12]. Nous avons utilisé cette technique pour suivre la réduction des catalyseurs à base de pyrophosphate de titane par le *n*-butane, les ions Ti^{3+} étant paramagnétiques.

L'appareil utilisé est un spectromètre VARIAN E9 à double cavité. Les spectres ont été enregistrés à -196°C en bande X à une fréquence de 9,3 GHz. La valeur centrale

du champ a été fixée à 3510 Gauss, la modulation d'amplitude à 2 Gauss et la puissance du klystron à 10 mW. Le diphenyl-picryl-hydrazyle (DPPH) nous a servi de référence (3314 G, $g = 2,0036$).

Le protocole expérimental était le suivant: une masse connue de catalyseur était introduite dans un tube de quartz muni d'une tubulure latérale contenant une ampoule de l'hydrocarbure désiré et d'un robinet. Après l'oxydation de l'échantillon sous oxygène à 550°C suivie d'une évacuation sous vide secondaire à la même température, un premier spectre de RPE était enregistré afin de vérifier l'absence d'espèces paramagnétiques. L'ampoule était alors brisée et des spectres de RPE enregistrés à -196°C, après traitement thermique dans un intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à 550°C. Après chacun de ces spectres le signal du DPPH était enregistré.

III.3.9. Mesures de conductivité électrique

Pour un semiconducteur, la conductivité électrique (σ) suit une loi exponentielle de type Arrhenius en fonction de la température absolue:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_c/RT) \quad (\text{III.5})$$

où σ_0 : facteur préexponentiel;

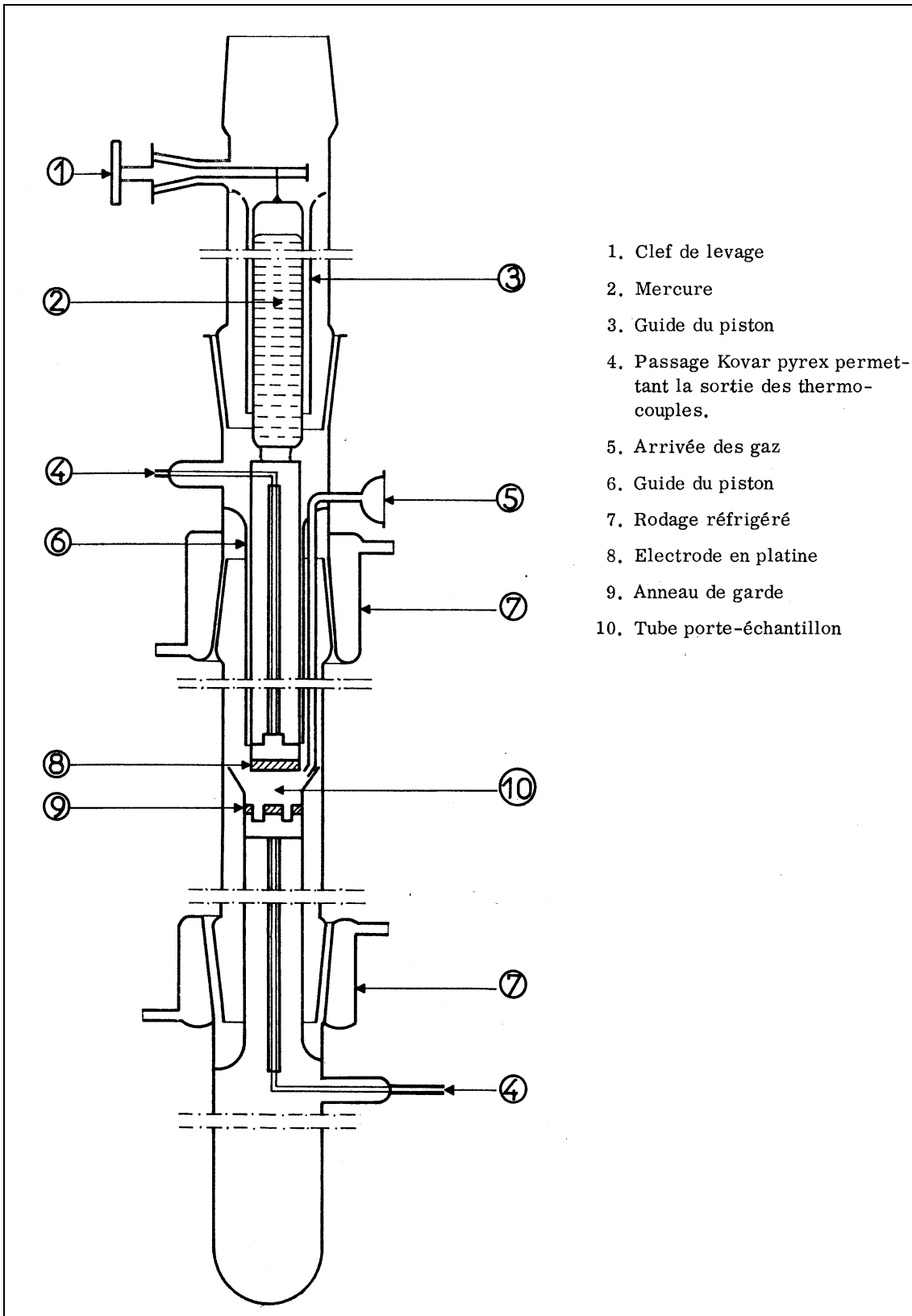
E_c : énergie d'activation de conduction déduite de la transformée linéaire de $\log \sigma = f(1/T)$;

T: température de travail;

R: constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Dans tout conducteur, σ est proportionnelle à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge majoritaires [13].

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées dans une cellule de type statique. Elle est munie de deux électrodes en platine entre lesquelles le catalyseur est déposé de façon uniforme (cylindrique) et comprimé en permanence sous une pression de 10^5 Pa (figure III.3). Ce dispositif permet d'assurer de bons points de contact entre les particules de catalyseur et facilite ainsi le passage du courant électrique à la surface des grains.



- 1. Clef de levage
- 2. Mercure
- 3. Guide du piston
- 4. Passage Kovar pyrex permettant la sortie des thermocouples.
- 5. Arrivée des gaz
- 6. Guide du piston
- 7. Rodage réfrigéré
- 8. Electrode en platine
- 9. Anneau de garde
- 10. Tube porte-échantillon

Figure III.3. Cellule de mesure de conductivité électrique.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé en montée linéaire de température et contrôlé au moyen d'un thermocouple relié à chaque électrode. Cette cellule permet d'effectuer des traitements thermiques sous vide ou sous atmosphère contrôlée: oxygène, butane ou mélange oxygène - butane.

Expérimentalement, nous avons mesuré la résistance aux bornes des deux électrodes à l'aide de deux appareils selon le domaine ohmique considéré:

- de 10 à 10^6 Ohms avec un multimètre Kontron Electronic DMM 4021,
- de 10^6 à 10^{13} Ohms avec un teraohmètre Guildline modèle 9520.

La conductivité électrique σ est alors calculée d'après la relation:

$$\sigma = (1/R).(h/S) \quad (\text{III.5})$$

avec R: résistance mesurée;

h: épaisseur du solide comprimé;

S: section des électrodes, c'est-à-dire du solide comprimé ($S = \pi/4 \text{ cm}^2$).

La conductivité électrique ainsi déterminée n'a aucune signification intrinsèque pour le solide considéré. Seules ses variations relatives pour un même échantillon en fonction d'une variable choisie (température, pression d'oxygène etc.) sont prises en considération.

III.3.10. Analyse temporelle de produits (TAP)

Le réacteur TAP (Temporal Analysis of Products) est un micro réacteur pulsé ultra-rapide destiné à l'étude des mécanismes des réactions chimiques par analyse cinétique aux temps courts. Des pulses de réactifs (purs ou en mélange, synchrones, alternés ou séquencés) de quantité ajustable sont introduits dans le micro-réacteur. On effectue l'analyse en ligne par la distribution des temps de séjour en sortie de réacteur des réactifs non consommés, des produits de la réaction et de certains intermédiaires réactionnels. La résolution en temps du système est de l'ordre de 1 ms, c'est-à-dire environ deux ordres de grandeur supérieurs à la résolution atteinte dans des systèmes de cinétique non-stationnaire classiques.

Les temps de séjour mesurés résultent de la combinaison des temps de diffusion des espèces au travers du lit catalytique (hydrodynamique du système) et des temps de résidence en surface du catalyseur (temps pour l'adsorption et la désorption et temps nécessaire à la transformation chimique des composés). Par comparaison avec le

comportement de molécules inertes et par modélisation des courbes transitoires, les paramètres de diffusion et les constantes cinétiques des réactions de surface peuvent être mesurés.

Le régime diffusionnel des gaz à travers le micro-réacteur peut être ajusté depuis le régime de Knudsen (faible probabilité de collisions en phase gaz) jusqu'au régime moléculaire visqueux qui correspond à la plupart des réacteurs à flux traversé. Ainsi, sous régime de Knudsen, la faible probabilité de réactions consécutives en phase gazeuse rend possible l'observation directe de certains intermédiaires de la réaction. Il peut en être déduit la séquence des réactions élémentaires, nécessaire à l'établissement du schéma réactionnel.

L'ensemble de ces informations peut permettre d'effectuer une discrimination entre les différents modèles cinétiques élaborés à partir des études cinétiques conventionnelles.

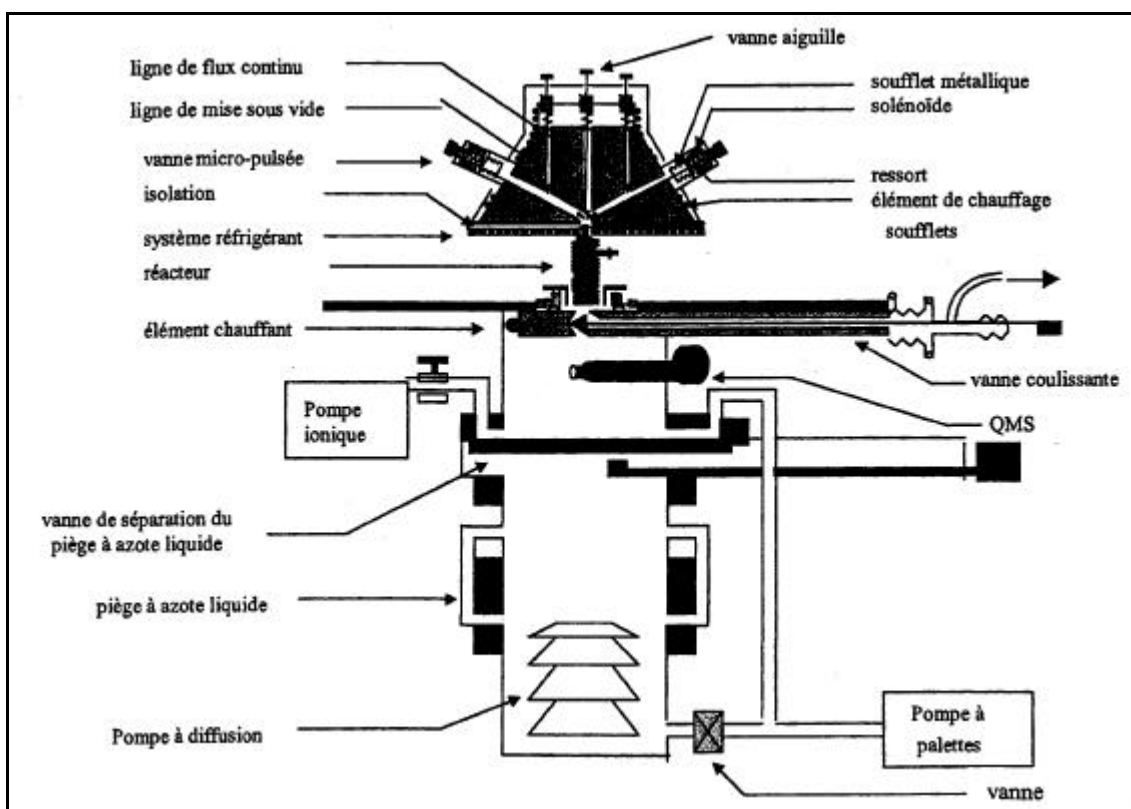


Figure III.4. Schéma du distributeur de pulses, du micro-réacteur catalytique et du système de vide du TAP-2.

L'ensemble du réacteur TAP-2 comprend six parties distinctes: (1) le dispositif de mélange des gaz, (2) le distributeur de pulses "manifold", (3) le micro-réacteur catalytique, (4) le spectromètre de masse, (5) le système de vide, (6) un système informatique basé sur un micro-ordinateur PC qui permet l'acquisition et le traitement des données. La figure III.4 est une représentation schématique du distributeur de pulses, du réacteur et du système de vide du TAP-2.

Au cours de l'étude TAP, nous avons réalisé des expériences de type pulse unique, série de pulses et pulses alternés. Les poudres de catalyseurs sont tamisées de façon à ne conserver que la fraction comprise entre 0,215 et 0,315 mm.

III.3.11. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, donne accès aux niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule, mais elle est complémentaire de la spectroscopie infrarouge puisque les règles de sélection sont différentes. La spectroscopie Raman apparaît aussi comme la seule spectroscopie capable de détecter les vibrations de l'adsorbat dans les domaines où l'adsorbant n'est pas transparent au rayonnement infrarouge [14].

Les photons de la radiation excitatrice, qui peuvent être choisis dans un domaine s'étendant du proche UV au proche IR, peuvent être absorbés, réfléchis ou diffusés sans changement de fréquence (effet Rayleigh) ou diffusés avec changement de fréquence (effet Raman). Dans ce dernier cas, la différence entre l'énergie du photon incident $h\nu_0$ et celle du photon diffusé $h\nu_D$ est indépendante de la radiation excitatrice. Elle ne dépend que des niveaux énergétiques vibrationnels (ou rotationnels) de la molécule.

Le spectre Raman d'une molécule se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale de fréquence ν_0 (diffusion Rayleigh) entourée d'un certain nombre de raies fines des spectres Raman Stokes et antiStokes qui sont symétriques mais d'intensité inégale. En effet, le nombre de molécules susceptibles d'être initialement à l'état excité est très faible si bien que les raies antiStokes sont beaucoup plus faibles que les raies Stokes. Notons que le signal Raman est exalté lorsque la fréquence de la radiation excitatrice correspond à celle d'une transition électronique de l'échantillon analysé.

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour des caractérisations *in situ* de nos catalyseurs. Un schéma du montage expérimental est présenté sur la figure III.5. Le catalyseur est placé dans un réacteur en pyrex qui peut être fixé dans un four. Le four est relié à une platine de translation XYZ. Le faisceau laser est focalisé verticalement par un miroir parabolique. Ce dernier recollecte la lumière retrodiffusée avec une grande ouverture numérique.

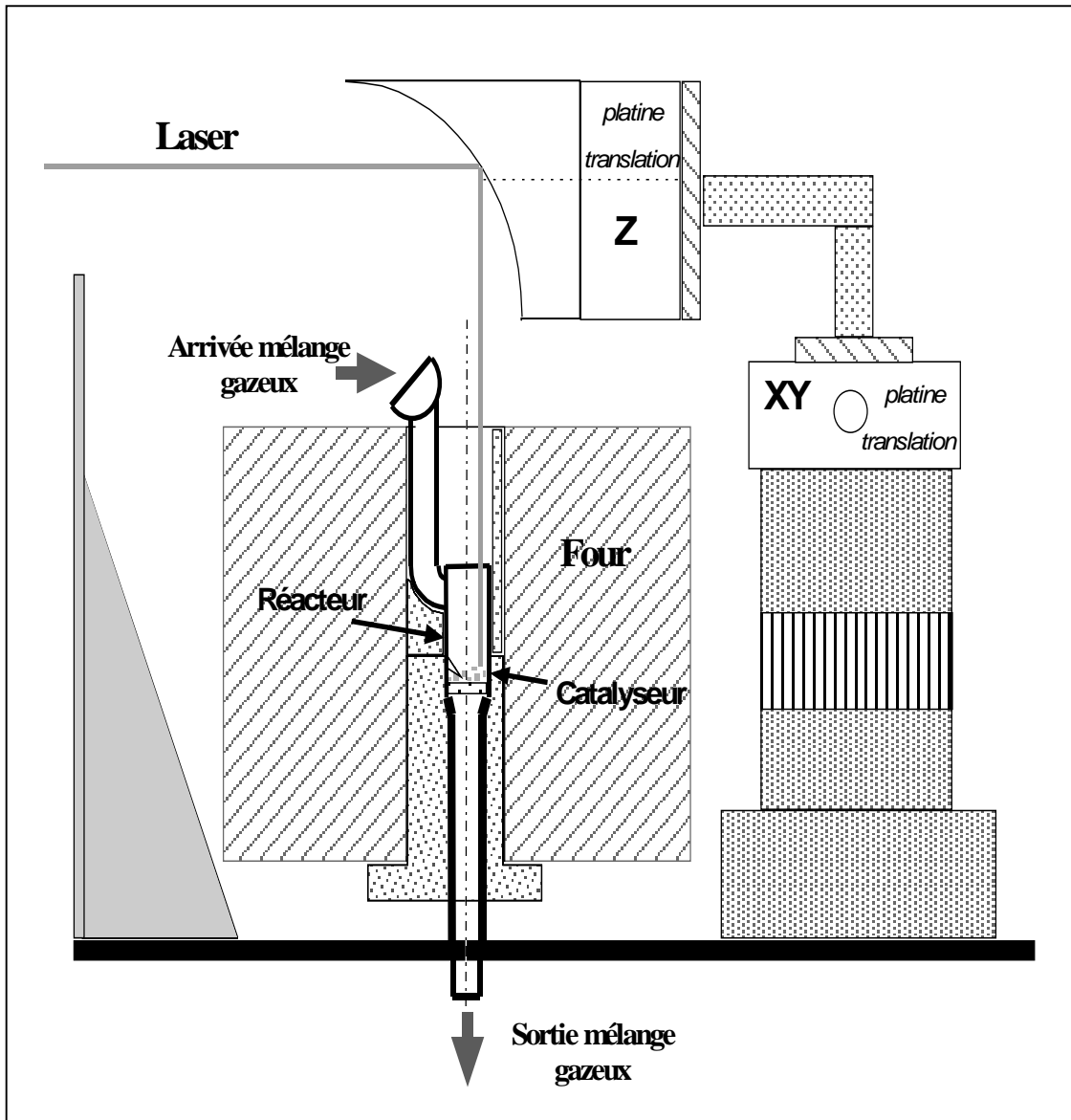


Figure III.5. Schéma du montage expérimental permettant de réaliser des caractérisations Raman *in situ*.

III.3.12. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet d'étudier l'état chimique d'un élément et son environnement structural par leur effet de déplacement et sur les niveaux nucléaires. L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonante de rayonnement γ par des noyaux d'atomes d'un réseau solide. L'énergie apportée par un photon émis par un noyau (source) à un noyau du même isotope (absorbant) porte ce noyau de l'état fondamental à un état excité.

La spectroscopie Mössbauer ne peut être envisagée que dans le cas d'atomes liés dans un solide où l'énergie de recul, cause de perturbations importantes, tend vers zéro. En effet tout se passe comme si cette énergie était absorbée par le réseau. La seule perturbation importante reste alors l'excitation des phonons. Il existe finalement une possibilité de réaliser le spectre qui est donnée par la probabilité d'émission et d'absorption sans recul et sans excitation de phonons: c'est le facteur f de Lamb-Mössbauer. L'effet Mössbauer n'est observé que si ce facteur est suffisamment grand ce qui nécessite les conditions suivantes:

- faible énergie de recul ce qui se traduit par une énergie de la transition faible ($E_I < 150\text{keV}$) et une masse atomique élevée ($Z > 40$);
- une température d'observation aussi faible que possible pour compenser les effets néfastes. Le ^{119}Sn est un des rares isotopes auquel la spectroscopie Mössbauer peut être appliquée à température ambiante;
- des liaisons chimiques assez fortes.

On distingue 4 paramètres caractérisant les interactions électromagnétiques entre les distributions de charges nucléaires et électroniques: le déplacement isomérique (δ) caractéristique de l'état d'oxydation de l'atome résonnant, l'effet quadrupolaire (Δ) qui permet caractériser des défauts ponctuels et des déformations (orientations préférentielles), la largeur de raie (Γ) qui caractérise le degré de cristallinité et l'effet d'interaction magnétique (EM) quand il existe.

Nous ne développerons pas plus avant les fondements théoriques de cette méthode décrits par ailleurs dans des nombreux ouvrages [15, 16].

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser le pyrophosphate d'étain avant et après test catalytique. Dans le cas d'étain, l'isotope source correspondant au ^{119}Sn est le $^{119\text{m}}\text{Sn}$. L'énergie utilisée est de 23,9 eV.

Pour nous, le premier intérêt de cette méthode est la détermination du degré d'oxydation de l'ion d'étain afin de mettre en évidence une éventuelle réduction du catalyseur après test catalytique.

Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon de diamètre 22 mm. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante en transmission. Le spectromètre à accélération constante était réglé dans un domaine en vitesse compris entre -6 et $+6 \text{ mm.s}^{-1}$. L'enregistrement d'un spectre a nécessité 2 jours de mesure. La valeur de δ est donnée par rapport à BaSnO_3 .

**IV. ETUDE DE CATALYSEURS
A BASE DE PYROPHOSPHATES
METALLIQUES**

IV.1. INTRODUCTION

Nous avons commencé le travail par l'étude de trois systèmes catalytiques de type M-P-O (M = Ti, Ce, Zr), avec un rapport atomique P/M = 1. Ensuite nous avons étudié huit catalyseurs de type Ti-P-O se différenciant par le rapport atomique P/Ti. Enfin, nous avons préparé les phases MP_2O_7 pures, en rajoutant le pyrophosphate d'étain. Ces solides ont été caractérisés et testés dans la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane.

IV.2. ÉTUDE DE SYSTÈMES M-P-O (M = Ti, Zr, Ce) AVEC UN RAPPORT ATOMIQUE P/M = 1

IV.2.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Les oxydes des différents métaux ont été mélangés avec de l'eau distillée et des quantités d'acide phosphorique (85%) correspondantes à un rapport atomique P/M = 1. Après l'homogénéisation, la pâte obtenue a été séchée à 120°C et le solide résultant, calciné à 700°C pendant 2,5 heures.

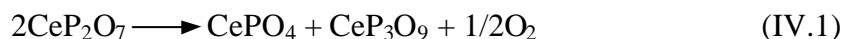
Les surfaces spécifiques des catalyseurs ont été mesurées et leurs spectres de diffraction de rayons X (DRX) enregistrés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs M-P-O

Catalyseur	Phases identifiées en DRX	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Ti-P-O	$TiP_2O_7 - TiO_2$	12,8
Ce-P-O	$CeP_2O_7 - CeO_2$	1,9
Zr-P-O	$ZrP_2O_7 - ZrO_2$	3,9

On observe que dans tous les cas il s'agit d'un mélange de deux phases avec une surface spécifique relativement faible, particulièrement pour Ce-P-O et Zr-P-O. Les

échantillons ont été caractérisés après test catalytique. Ils sont toujours bien cristallisés et gardent les mêmes caractéristiques qu'avant test, sauf Ce-P-O pour lequel la phase pyrophosphate est totalement décomposée. Dans ce dernier cas nous observons la formation de deux phases phosphate de Ce(III) : CePO₄ et CeP₃O₉. Le pyrophosphate de cérium n'est donc pas stable et se réduit en se transformant :



IV.2.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs

Les catalyseurs ont été testés dans la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane dans les conditions décrites dans le Chapitre III. Les performances catalytiques obtenues sont reportées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Performances catalytiques des catalyseurs M-P-O

Catalyseur	Temp. ^a (°C)	Conv. ^b (%)	Sélectivité (%)				v _{sp} ^d (10 ⁻⁷ .mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)
			Butènes	Butadiène	CRA ^c	CO _x	
Ti-P-O	490	19	41	13	12	34	18
	530	23	42	16	13	29	24
Ce-P-O	490	6	67	1	24	8	7
	530	16	55	3	38	4	18
Zr-P-O	490	3	67	-	22	11	3
	530	10	61	2	33	4	10

^a Température de réaction.

^b Conversion du *n*-butane.

^c Produits de craquage : méthane, éthane, éthylène, propène.

^d Vitesse spécifique de transformation du *n*-butane.

On constate que ces catalyseurs présentent des propriétés catalytiques très différentes. Le catalyseur Zr-P-O est très peu actif et conduit majoritairement aux butènes et aux produits de craquage. Le catalyseur Ce-P-O est plus actif mais, comme le

catalyseur précédent, ne conduit pas à la formation de butadiène. De plus, ce dernier se trouvant transformé après test, est encore plus difficilement comparable aux autres. Néanmoins, il est à noter que le rapport entre le 1- et le 2-butène formés sur ces deux catalyseurs reste constant, avec une valeur proche de 1,5. Enfin, le catalyseur Ti-P-O présente l'activité la plus élevée, ainsi qu'une sélectivité élevée en produits de déshydrogénation, avec notamment la formation de butadiène en quantité importante. Avec une conversion, à 530°C, de 23 % et une sélectivité en butènes et butadiène de 58 %, il se rapproche des catalyseurs V-Mg-O connus pour être très performants [1-3]. Il est intéressant de constater que dans le cas du catalyseur Ti-P-O, le rapport entre le 1- et le 2-butène formés est différent et n'est égal qu'à 0,5 environ.

IV.2.3. Conclusion

Parmi les catalyseurs à base de phosphates métalliques testés nous avons obtenu des catalyseurs capables d'activer le *n*-butane. Le système catalytique de type Ti-P-O présente des performances catalytiques supérieures à celles des autres catalyseurs testés. Avec ce catalyseur, le meilleur rendement en butènes et butadiène est obtenu, soit 13,4%, pour une température de 530°C.

Ces résultats préliminaires ont orienté nos recherches vers l'étude approfondie du système Ti-P-O en vue d'identifier la phase active.

IV.3. ÉTUDE DU SYSTÈME Ti-P-O

IV.3.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Nous avons préparé huit catalyseurs de type Ti-P-O, dont le rapport atomique P/Ti a été varié entre 1/13 et 2. Ce dernier rapport correspond à la phase pure de pyrophosphate de titane.

La synthèse a été faite en mélangeant le dioxyde de titane à l'état pulvérulent avec la quantité correspondante d'acide phosphorique (85%), et, pour des rapports P/Ti inférieures à 1, avec de l'eau distillée pour faciliter l'homogénéisation du mélange. La pâte obtenue après l'homogénéisation est maintenue à 120°C jusqu'à l'obtention d'un solide. Ce dernier est calciné à 700°C pendant 2,5 heures. Les solides obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques avant d'être testés comme catalyseurs. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans la suite de ce sous-chapitre. Les solides seront nommés de par leur composition molaire relative : 3Ti-2P-O correspond à un solide avec un rapport P/Ti = 2/3.

Mesures de surface spécifique

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques de ces solides, en utilisant la méthode BET, que nous présentons dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Les surfaces spécifiques (BET) des catalyseurs du type Ti-P-O

Catalyseur	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	
	avant test	après test
13Ti-P-O	9,4	9,2
2Ti-P-O	10,5	10,4
3Ti-2P-O	8,8	8,3
5Ti-4P-O	9,6	9,8
Ti-P-O	12,8	13,0
4Ti-5P-O	13,9	13,5
2Ti-3P-O	11,5	11,7
Ti-2P-O	6,2	6,7

Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont relativement faibles. Aucune corrélation n'est observée entre les valeurs de la surface spécifique et le rapport atomique P/Ti. Notons qu'entre les aires spécifiques des échantillons avant et après test il n'y a pas des différences significatives.

Analyse chimique

Les rapports atomiques P/Ti déterminés par analyse chimique (ICP), sont comparés aux rapports théoriques dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Résultats d'analyses chimiques des systèmes Ti-P-O étudiés

Catalyseur	Rapport atomique P/Ti		
	théorique	déterminé par analyse chimique	
		avant test	après test
13Ti-P-O	0,077	0,077	0,077
2Ti-P-O	0,50	0,50	
3Ti-2P-O	0,66	0,64	
5Ti-4P-O	0,80	0,79	0,78
Ti-P-O	1,00	0,98	0,98
4Ti-5P-O	1,25	1,20	
2Ti-3P-O	1,50	1,43	
Ti-2P-O	2,00	1,92	1,93

On observe que les rapports P/Ti déterminés expérimentalement sont légèrement inférieurs à ceux théoriques. On observe également que plus la teneur en P est grande, plus la différence entre les rapports P/Ti expérimentaux et théoriques est grande. Ce fait est probablement dû aux pertes de phosphore par évaporation pendant le traitement thermique des solides. Nous avons vérifié pour certains solides que le rapport atomique P/Ti ne changeait pas après test catalytique.

Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction de rayons X des solides sont présentés sur la figure IV.1. À part le solide avec un rapport P/Ti égal à 2 qui est constitué d'une seule phase,

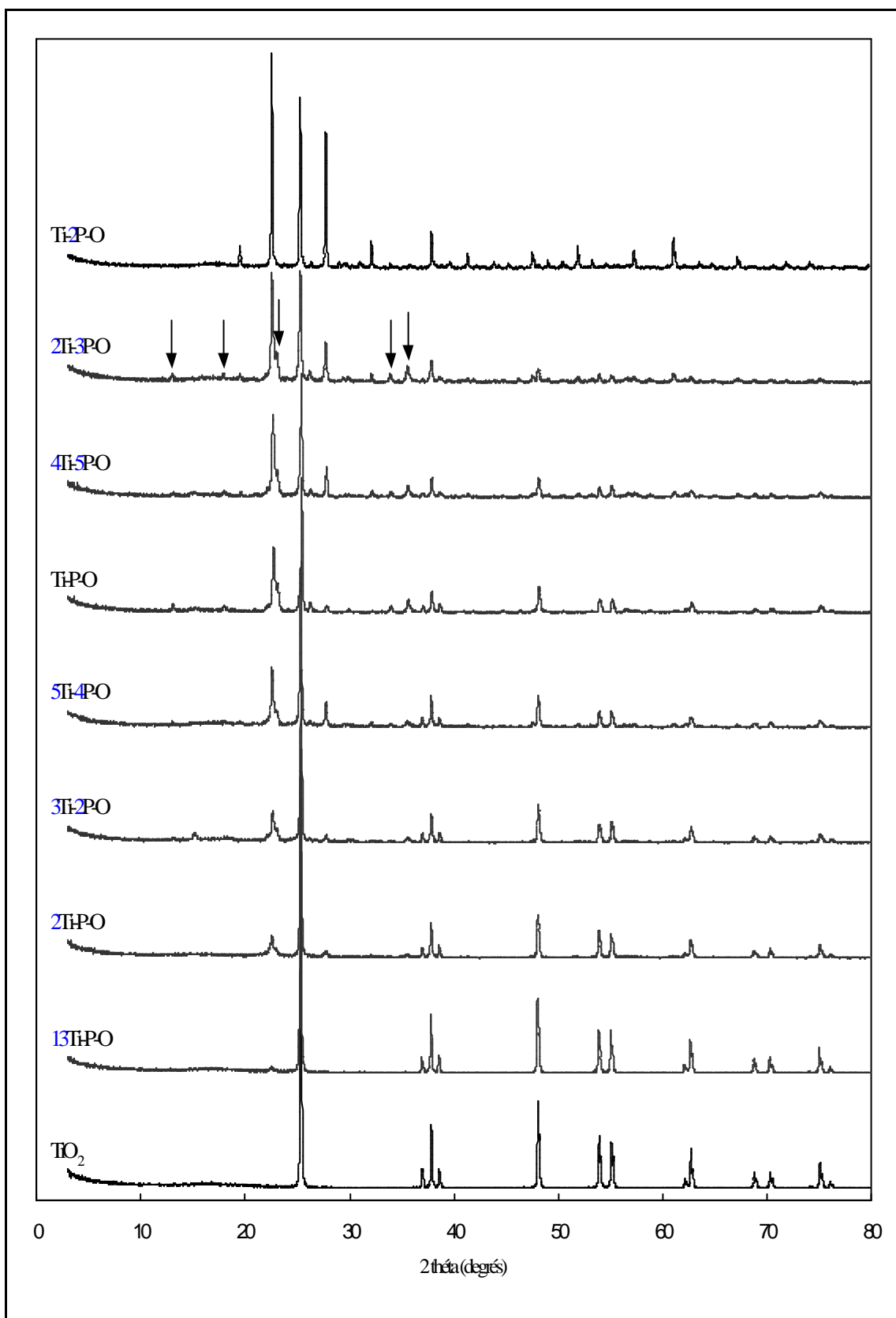


Figure IV.1. Spectres DRX des catalyseurs de type Ti-P-O.

soit TiP_2O_7 , tous les autres systèmes correspondent à un mélange de deux phases, TiP_2O_7 et TiO_2 . Au fur et à mesure que le rapport P/Ti tend vers 2, les raies correspondant à la phase pyrophosphate s'intensifient tandis que celles correspondant à la phase TiO_2 diminuent en intensité jusqu'à leur totale disparition. En plus, on observe cinq raies peu intenses (marquées sur le diffractogramme du système 2Ti-3P-O par des flèches), qui ne correspondent à aucune des deux phases et que nous attribuons au pyrophosphate de titane lamellaire obtenu généralement par déshydratation de $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ [4,5]. Notons que les spectres DRX des échantillons après test ne sont pas modifiés.

Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

Nous avons analysé par XPS cinq échantillons : 13Ti-P-O, 3Ti-2P-O, Ti-P-O, 4Ti-5P-O et Ti-2P-O. Cette technique nous a permis de mesurer les rapports atomiques de surface de ces échantillons, en appliquant la méthode décrite au Chapitre III. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5. Composition superficielle des catalyseurs du type Ti-P-O

Catalyseur	Energie de liaison (eV)		$(\text{P}/\text{Ti})_s$	$(\text{O}/\text{Ti})_s$	$(\text{P}/\text{O})_s$	$(\text{P}/\text{Ti}_{\text{TiP}_2\text{O}_7})_s$
	Ti TiP_2O_7	Ti TiO_2				
13Ti-P-O	459,4	458,1	0,5	3,7	0,13	0,75
3Ti-2P-O	460,2	458,9	2,1	7,5	0,27	3,4
Ti-P-O	460,1	458,7	2,6	7,8	0,36	3,6
4Ti-5P-O	460,3	458,6	2,8	8,1	0,33	3,3
Ti-2P-O	460,6	-	3,4	11,0	0,31	3,4
TiO_2	-	458,8 ^a				

^a Réf. [6]

Le pic correspondant au titane superficiel (Ti_{2p}) présente systématiquement un épaulement dans tous les catalyseurs biphasiques. Il peut être, grâce à un logiciel approprié, décomposé en deux pics dont l'énergie correspond à celle de Ti dans TiO_2 ($E = 458,8$ eV) et de Ti dans TiP_2O_7 ($E = 460,6$ eV). La décomposition du pic a permis de

calculer le rapport $(P/Ti_{TiP_2O_7})_s$. Nous présentons, à titre d'exemple, les spectres XPS du Ti_{2p} dans les échantillons Ti-P-O (figure IV.2) et Ti-2P-O (figure IV.3), avec la décomposition des pics correspondante.

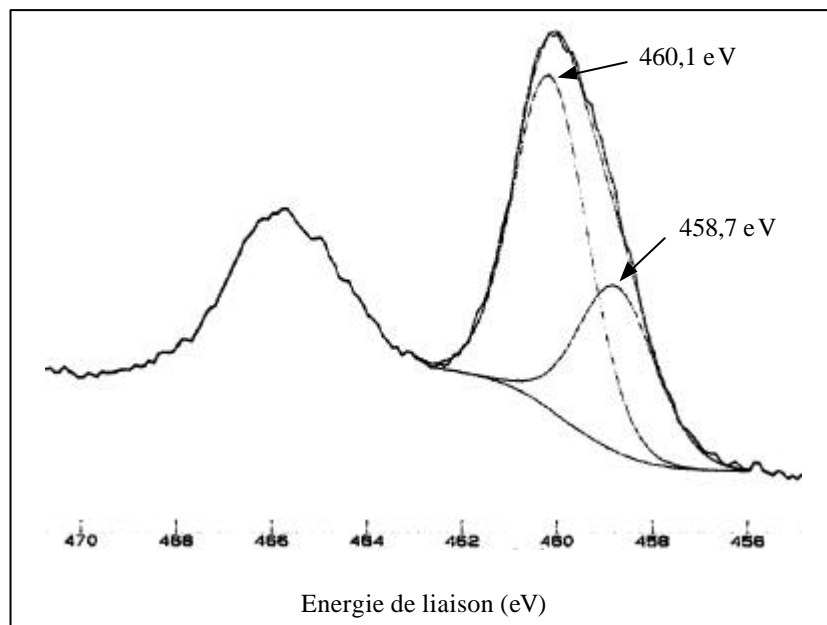


Figure IV.2. Spectre XPS du Ti_{2p} dans le solide Ti-P-O

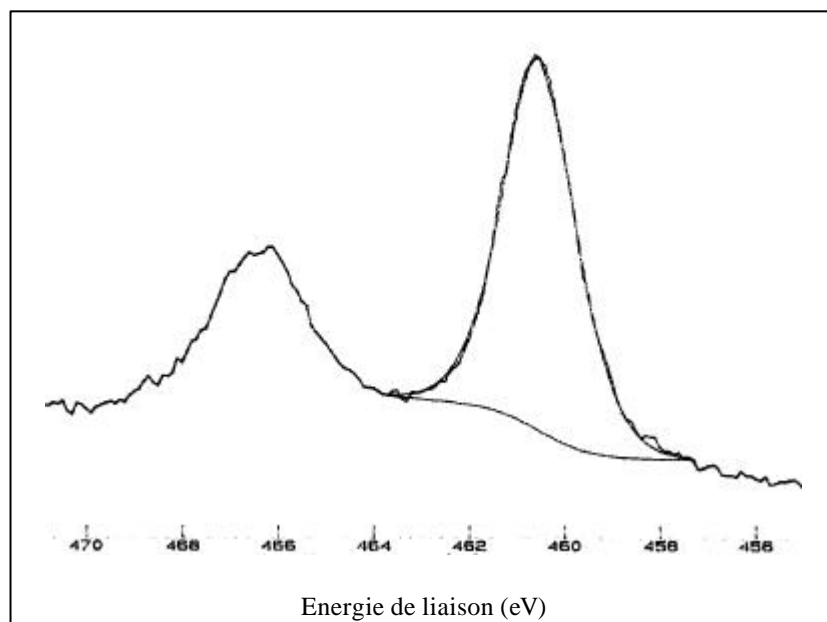


Figure IV.3. Spectre XPS du Ti_{2p} dans le solide Ti-2P-O.

On observe dans le tableau IV.5 que les rapports P/Ti et O/Ti en surface augmentent lorsque le rapport P/Ti du volume augmente. Par contre, le rapport entre le phosphore total en surface et le titane de la phase pyrophosphate en surface, $(P/Ti_{TiP_2O_7})_s$, reste constant lorsque la composition en phosphore du solide est suffisamment grande (figure IV.4). On peut donc dire que quelle que soit la composition massique du solide, la distribution superficielle du pyrophosphate de titane reste constante pour un rapport massique P/Ti supérieur à 2/3. Notons que le rapport P/O en surface passe par un maximum correspondant au catalyseur Ti-P-O.

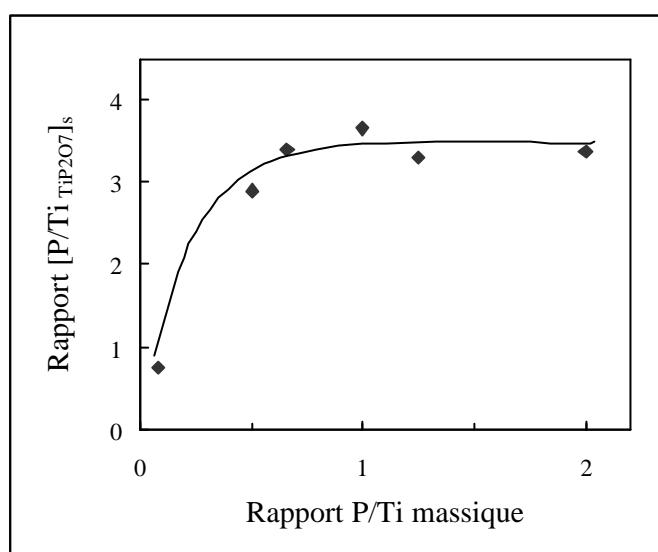


Figure IV.4. Variation du rapport entre le phosphore total en surface et le titane de la phase pyrophosphate en surface, $(P/Ti_{TiP_2O_7})_s$, en fonction du rapport P/Ti massique des catalyseurs.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons examiné par microscopie électronique à balayage les échantillons 13Ti-P-O, Ti-P-O, 2Ti-3P-O et Ti-2P-O. Les images obtenues sont présentées sur la figure IV.5. On observe pour tous les catalyseurs la même morphologie, à l'exception du solide 13Ti-P-O. Ce dernier est constitué de granules sphériques tandis que les autres solides sont constitués de granules polyédriques irréguliers, résultat d'un frittage. Etant donnée la grande différence de composition entre le solide 13Ti-P-O et les autres solides examinés, il n'est pas surprenant que sa morphologie soit différente.

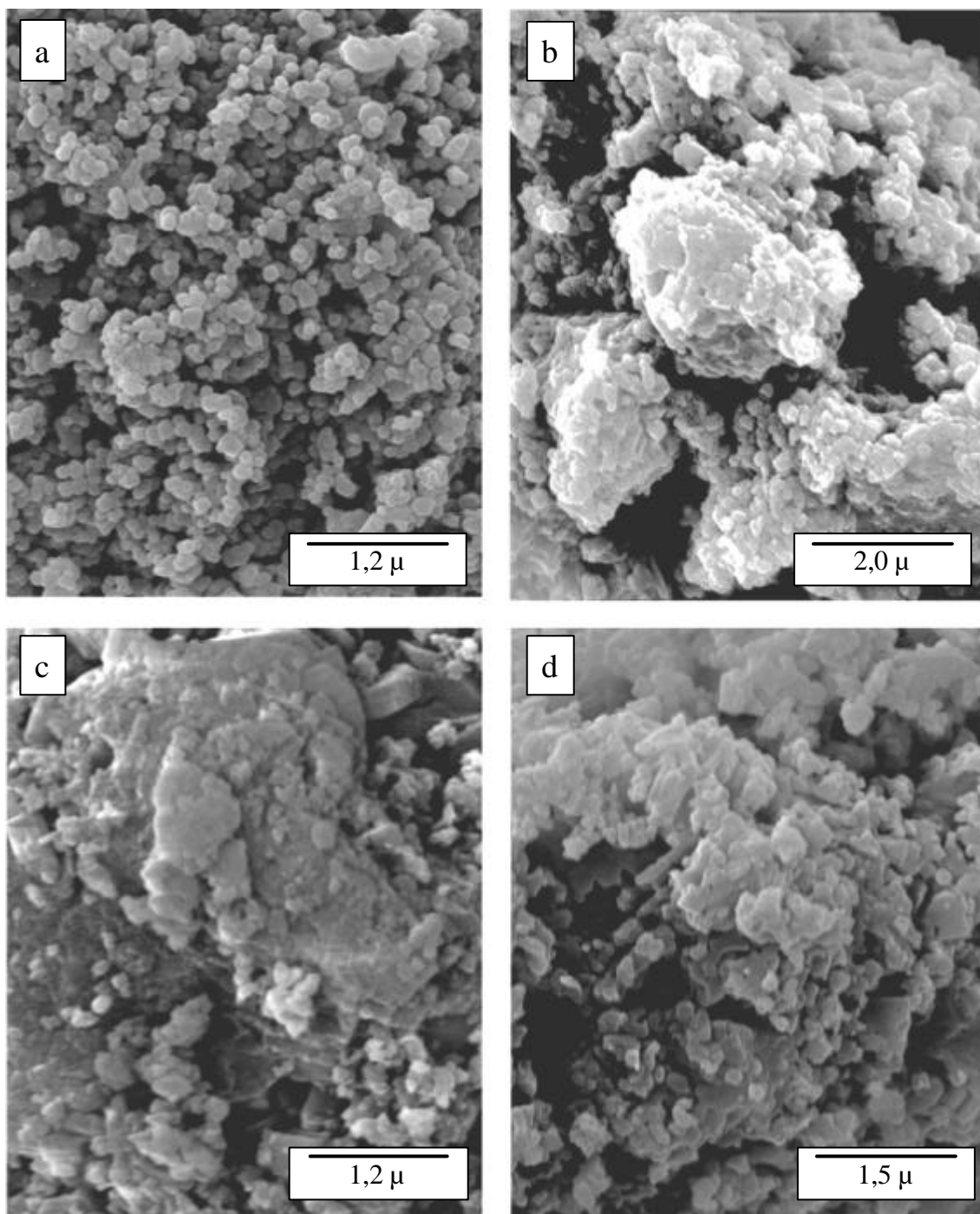


Figure IV.5. Images MEB des échantillons 13Ti-P-O (a), Ti-P-O (b), 2Ti-3P-O (c) et Ti-2P-O (d).

Etude de l'acidité - test de conversion de l'isopropanol

Les tests ont été réalisés sous azote, à 200°C, comme décrit au Chapitre III. Les solides étudiés sont: TiO_2 , 13Ti-P-O, 2Ti-P-O, 3Ti-2P-O, Ti-P-O, 2Ti-3P-O et Ti-2P-O. Les produits de conversion de l'isopropanol sont le propène et le di-isopropyléther

(DIPE). Dans les conditions de test nous n'avons pas décelé la formation d'acétone. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Résultats catalytiques du test de conversion de l'isopropanol sur les catalyseurs Ti-P-O

Catalyseur	Temps de réaction (min.)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		v_i^a ($10^{-10} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	
			Propène	DIPE	Propène	DIPE
TiO ₂	26	0,2	91	9	4,5	0,4
	242	0,1	90	10	2,2	0,2
13Ti-P-O	26	2	91	9	49	5
	242	1	90	10	24	3
2Ti-P-O	26	11	98	2	262	5
	242	6	98	2	143	3
3Ti-2P-O	26	38	99	1	1092	11
	242	21	99	1	603	6
Ti-P-O	26	58	99	1	1146	12
	242	38	99	1	751	8
2Ti-3P-O	26	34	94	6	710	45
	242	23	93	7	475	36
Ti-2P-O	26	9	89	11	330	41
	242	6	87	13	215	32

^a Vitesse intrinsèque de formation du propène et du di-isopropyléther (DIPE).

Pour tous les catalyseurs étudiés nous observons une désactivation au cours du temps vraisemblablement à cause d'un empoisonnement des sites acides par le coke. A titre d'exemple, la courbe de variation de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de réaction du catalyseur Ti-P-O est présentée sur la figure IV.6. Nous notons le caractère acide des échantillons considérés puisque le propène est le produit majoritaire de la réaction de conversion de l'isopropanol. L'acidité des solides étudiés passe par un maximum, correspondant au solide Ti-P-O. L'activité de TiO₂ étant négligeable

(conversion < 0,2%) les propriétés catalytiques mesurées sont liées à la présence du phosphore soit à la surface de TiO_2 , soit sous la forme de pyrophosphate.

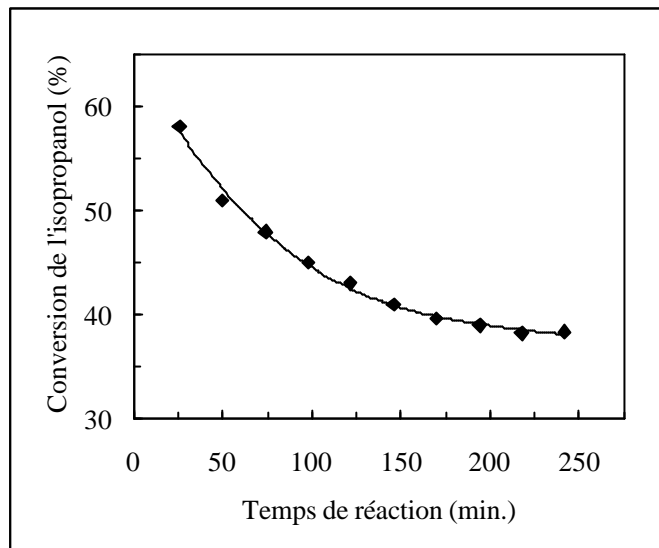


Figure IV.6. Variation de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps de réaction sur le catalyseur Ti-P-O à 200°C.

IV.3.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs

Les huit catalyseurs Ti-P-O ont été testés dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Les conditions de test ont été les mêmes pour tous les catalyseurs, avec un volume de catalyseur de 2 cm^3 , une VVH par rapport au *n*-butane de 1000 h^{-1} , un rapport molaire air/*n*-butane égal à 5 et une température de réaction de 530°C . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.7.

En analysant les données obtenues on observe que la conversion augmente lorsque le rapport P/Ti augmente jusqu'à la valeur $2/3$, ce qui correspond au système $3\text{Ti}-2\text{P}-\text{O}$. Ensuite, la conversion reste pratiquement constante (figure IV.7). Il est intéressant d'observer la corrélation entre la variation de la conversion et celle du rapport $(\text{P}/\text{Ti})_{\text{TiP}_2\text{O}_7}$ avec le rapport P/Ti massique, comme les figures IV.7 et IV.4 le montrent. Ce fait nous mène à la conclusion que tous les catalyseurs qui ont un rapport massique P/Ti supérieur à $2/3$ sont caractérisés par la même distribution de phase pyrophosphate en surface.

Tableau IV.7. Résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs Ti – P – O dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane
 (2 cm³ de catalyseur, VVH par rapport au butane = 1000 h⁻¹, rapport molaire air/*n*-butane = 5, température de réaction = 530°C).

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)					v_{sp}^b (10 ⁻⁷ .mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)
		Butènes	Butadiène	STDO ^a	Craquage	CO _x	
13Ti-P-O	6	38	7	45	23	32	8,8
2Ti-P-O	16	39	11	50	19	31	16,6
3Ti-2P-O	21	41	14	55	15	30	22,2
5Ti-4P-O	22	42	15	57	14	29	23,8
Ti-P-O	23	42	16	58	13	29	24,7
4Ti-5P-O	24	41	15	56	16	28	27,2
2Ti-3P-O	25	40	15	55	18	27	31,6
Ti-2P-O	25	42	14	56	22	22	37,2

^a Sélectivité totale en produits de déshydrogénation oxydante.

^b Vitesse spécifique de transformation du *n*-butane.

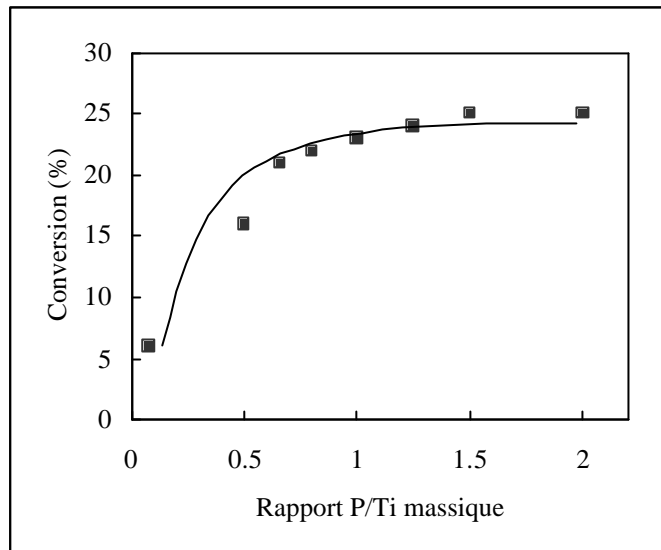


Figure IV.7. Variation de la conversion du *n*-butane en fonction du rapport P/Ti massique du catalyseur.

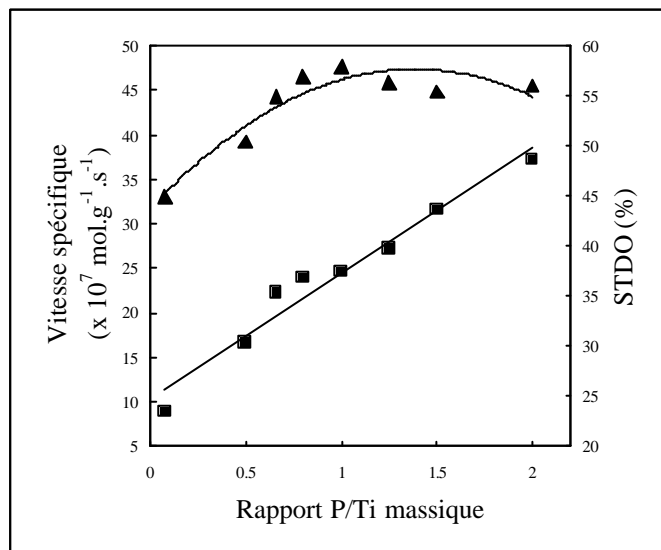


Figure IV.8. Variation de la vitesse spécifique de transformation du *n*-butane (■) et de la sélectivité totale pour les produits de déshydrogénation oxydante (STDO) (▲) en fonction du rapport P/Ti massique du catalyseur.

Par contre, l'activité des catalyseurs exprimée comme la vitesse spécifique de transformation du *n*-butane, augmente linéairement lorsque le rapport P/Ti massique augmente (figure IV.8). Nous constatons également que plus la proportion de la phase pyrophosphate, détectée en DRX, est grande, plus l'activité du catalyseur est élevée.

Cette phase pyrophosphate serait donc responsable des performances catalytiques de ces solides. La sélectivité totale pour les produits de déshydrogénation oxydante (STDO) passe par un léger maximum, correspondant au solide Ti-P-O (figure IV.8).

Nous observons, pour les solides ayant un rapport massique P/Ti supérieur à 2/3, qu'une acidité élevée se traduit par une activité, exprimée comme la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane, basse, et inversement (figure IV.9). Nous observons également que les solides les plus acides sont ceux qui sont caractérisés par la plus grande teneur en phase pyrophosphate lamellaire qui pourrait être responsable de cette acidité.

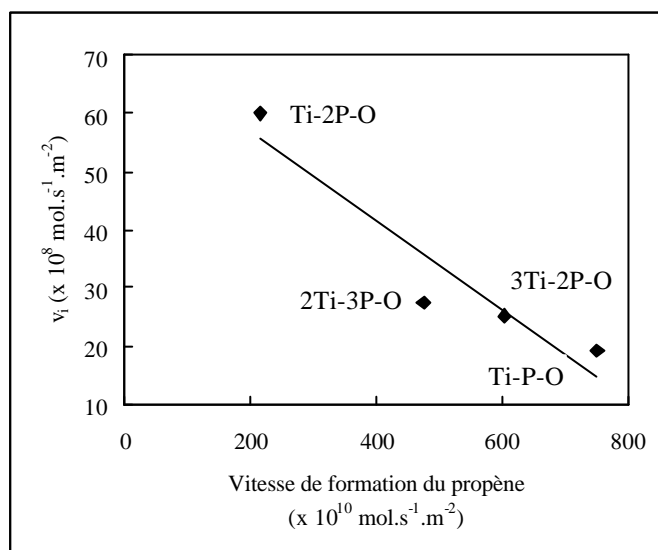


Figure IV.9. Variation de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane (v_i) à 530°C en fonction de la vitesse de formation du propène dans le test de conversion de l'isopropanol à 200°C.

Il est intéressant de noter que le rapport molaire butène-1/butènes-2 reste constant pour tous les solides, autour de la valeur 0,5, valeur qui correspond à l'équilibre thermodynamique.

IV.3.3. Conclusions

A part Ti-2P-O qui est constitué d'une seule phase, TiP_2O_7 , tous les solides de type Ti-P-O sont des mélanges de deux phases, TiO_2 et TiP_2O_7 , leurs proportions relatives dépendant du rapport P/Ti massique : plus il est élevé, plus la proportion de la

phase pyrophosphate est grande. Les solides ayant un rapport massique P/Ti supérieur à 2/3 sont caractérisés par la même distribution de phase pyrophosphate en surface ce qui se traduit au niveau de la catalyse par la même conversion du *n*-butane.

Tous les catalyseurs sont capables d'activer le *n*-butane, responsable pour leurs performances catalytiques étant la phase pyrophosphate : plus la proportion de la phase pyrophosphate, détectée en DRX, est grande, plus l'activité du catalyseur est élevée.

Une corrélation entre l'acidité des solides et leur activité, exprimée comme la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane, a été trouvée : plus le catalyseur est acide, moins il est actif. Le pyrophosphate lamellaire identifié en DRX dans le cas des catalyseurs avec un rapport P/Ti massique allant de 1/2 à 3/2, semble être, du moins partiellement, responsable pour leur acidité.

La phase active identifiée, nous avons orienté nos recherches dans trois directions:

1. la compréhension des différences entre les différents pyrophosphates, en préparant les phases pures TiP_2O_7 , CeP_2O_7 , ZrP_2O_7 tout en rajoutant à ceux-ci d'autres pyrophosphates, tels que SnP_2O_7 ,
2. l'étude approfondie de TiP_2O_7 en vue d'améliorer les performances catalytiques et de trouver les paramètres réactionnels optimaux,
3. l'étude du mécanisme réactionnel sur les pyrophosphates métalliques.

IV.4. ÉTUDE DES PHASES PURES MP_2O_7 (M = Ti, Zr, Ce, Sn)

IV.4.1. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Pour préparer les phases pyrophosphate métallique pures nous avons utilisé une méthode basée sur la réaction de l'acide phosphorique (85%) avec l'oxyde métallique correspondant. Ainsi, les deux composés ont été mélangés jusqu'à la formation d'une pâte homogène, qui est ensuite séchée et calcinée. Le pyrophosphate de titane TiP_2O_7 a été séché à $120^\circ C$ et calciné à $700^\circ C$ pendant 2,5 heures. ZrP_2O_7 , SnP_2O_7 et CeP_2O_7 ont été séchés à $200^\circ C$ pendant 3 heures et calcinés, les deux premiers à $400^\circ C$ pendant 1 heure et à $900^\circ C$ pendant 12 heures et le dernier à $600^\circ C$ pendant 15 minutes avant d'être trempé à l'ambiante pour pallier son instabilité à haute température [7].

Analyse chimique et mesures de surface spécifique

Les rapports atomiques P/M des solides synthétisés ont été déterminés par analyse chimique (ICP) (tableau IV.8). Ils sont, pour tous les solides, proches des rapports théoriques. Les surfaces spécifiques des pyrophosphates sont relativement faibles et se trouvent pratiquement inchangées après le test catalytique (tableau IV.8).

Tableau IV.8. Compositions massiques et surfaces spécifiques des pyrophosphates.

Catalyseur	Rapport atomique P/M	Surface BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	
		avant test	après test
CeP_2O_7	2,0	1,2	2,0
ZrP_2O_7	1,9	1,5	1,3
SnP_2O_7	2,0	3,8	3,9
TiP_2O_7	1,9	6,2	6,7

Diffraction de rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction de rayons X des pyrophosphates avant test sont présentés sur la figure IV.10. On observe qu'ils correspondent tous à des phases pures bien cristallisées. Les pyrophosphates des métaux tétravalents présentent, à haute température, une maille cubique avec $Z = 4$ et $a \approx 0,8$ nm et à basse température une

super-maille cubique $3 \times 3 \times 3$ avec $Z = 108$ [8]. Les deux structures ont le sous-groupe isosymbolique $Pa-3$ et le même arrangement atomique, la différence résidant dans la valeur de l'angle P–O–P [9]. La structure complète a été résolue par Levi et Peyronel [10]. Seul pour ZrP_2O_7 une température de transition entre les deux structures a été reportée. Elle est de 375°C [8].

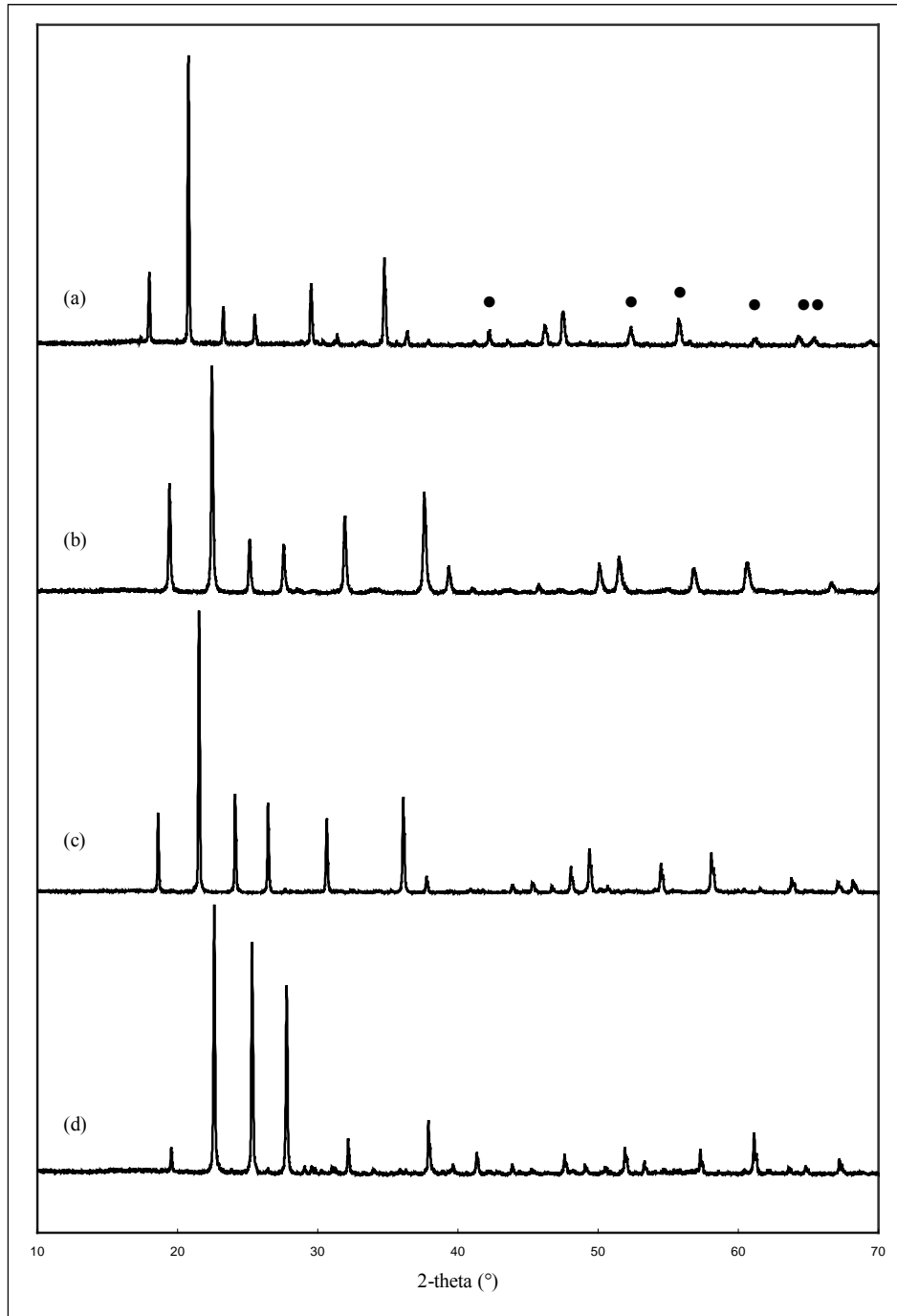


Figure IV.10. Spectres de diffraction de rayons X des catalyseurs préparés : (a) CeP_2O_7 (● - pics de structure simple), (b) SnP_2O_7 , (c) ZrP_2O_7 , (d) TiP_2O_7 .

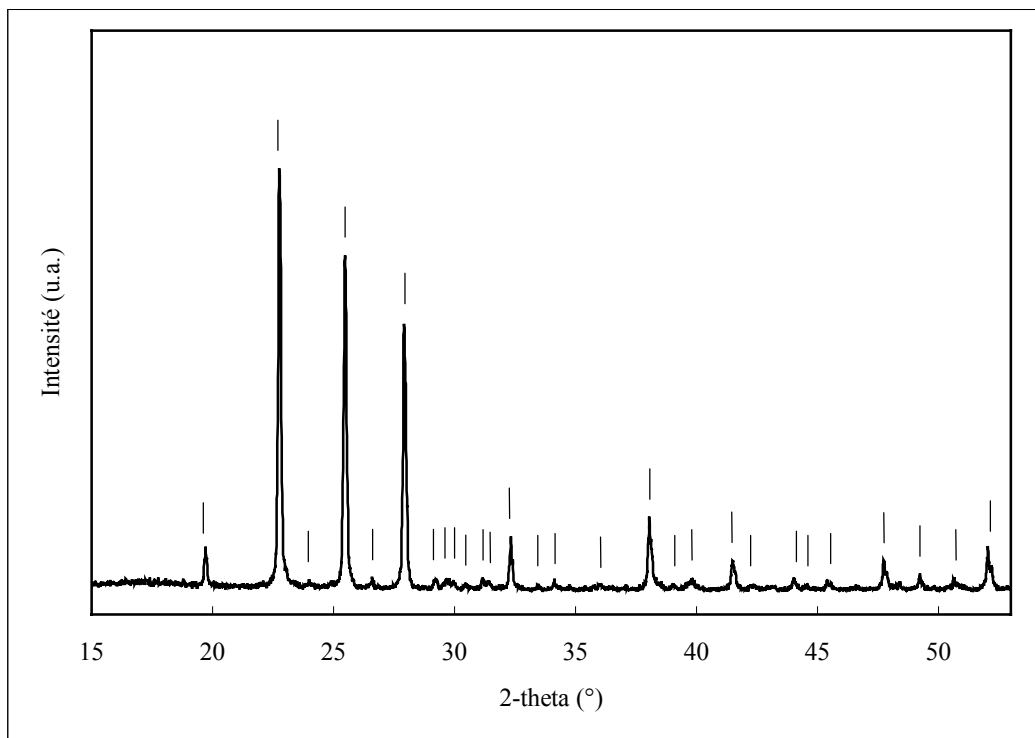


Figure IV.11. Spectre de diffraction de rayons X indexé de TiP_2O_7 .

Tableau IV.9. Indexation du spectre de diffraction de rayons X de TiP_2O_7 .

2θ (°)	h k l	2θ (°)	h k l
19,49	5 1 1	33,89	8 4 0
22,55	6 0 0	35,81	7 6 2
23,79	6 2 0	37,83	9 3 3
25,25	6 3 0	38,84	10 2 0
26,38	6 3 2	39,58	10 2 2
27,71	7 2 1	41,29	6 9 0
28,98	7 3 1	42,03	9 6 2
29,51	6 5 0	43,81	9 7 1
29,75	7 3 2	44,34	9 7 2
30,21	8 0 0	45,18	9 7 3
30,94	7 3 3	47,55	12 3 0
31,16	8 2 0	49,02	12 3 3
32,10	6 6 0	50,45	11 7 1
33,22	8 3 2	51,85	12 6 0

Nous observons pour ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 seulement la structure simple et pour TiP_2O_7 , seulement la sur-structure. Le spectre de diffraction de rayons X indexé de la phase TiP_2O_7 est présenté sur la figure IV.11 à titre d'exemple. Les indices de Miller correspondants sont présentés dans le tableau IV.9. Dans le cas du CeP_2O_7 les deux structures sont observées simultanément. La trempe à partir de $600^\circ C$ ne permet pas une stabilisation complète de la phase haute température. Les paramètres de maille des différentes phases ont été calculés (tableau IV.10). Ils ont tous des valeurs très proches de celles reportées dans la littérature.

Tableau IV.10. Paramètres de maille des catalyseurs, calculés à partir des spectres de poudre et comparés aux valeurs théoriques de la littérature.

Catalyseur	Paramètre de maille (\AA) ^a		Référence	
		expérimental		théorique
CeP_2O_7	a_1	8,574(2)	8,5800	[7]
	a_2	25,700(6)	25,8330	[11]
ZrP_2O_7	a_1	8,2436(9)	8,2463	[8]
SnP_2O_7	a_1	7,945(1)	7,9750	[12]
TiP_2O_7	a_2	23,643(4)	23,6342	[7]

^a Paramètres des mailles simples a_1 et triple a_2 .

La structure de ces composés peut être décrite par un arrangement d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par des groupements P_2O_7 . Chaque oxygène appartenant à un octaèdre MO_6 est lié à un atome de métal et un atome de phosphore (figure IV.12).

Les diffractogrammes des catalyseurs après test sont présentés sur la figure IV.13. On observe que la structure massique des pyrophosphates de Ti, Zr et Sn n'est pas affectée par le test catalytique, alors que le pyrophosphate de Ce est totalement transformé. L'analyse du spectre de diffraction de rayons X montre que deux phases de phosphate de Ce(III) sont formées, $CePO_4$ et CeP_3O_9 , de la même façon que dans le catalyseur avec un rapport $P/Ce = 1$. Le pyrophosphate de cérium CeP_2O_7 ne peut pas être considéré comme une phase active et comparé aux autres pyrophosphates. L'observation de cette instabilité, qui a déjà été rapportée dans la littérature [7], rend

questionnable l'attribution à cette phase des propriétés catalytiques observées dans la déshydrogénation oxydante de l'isobutane [13].

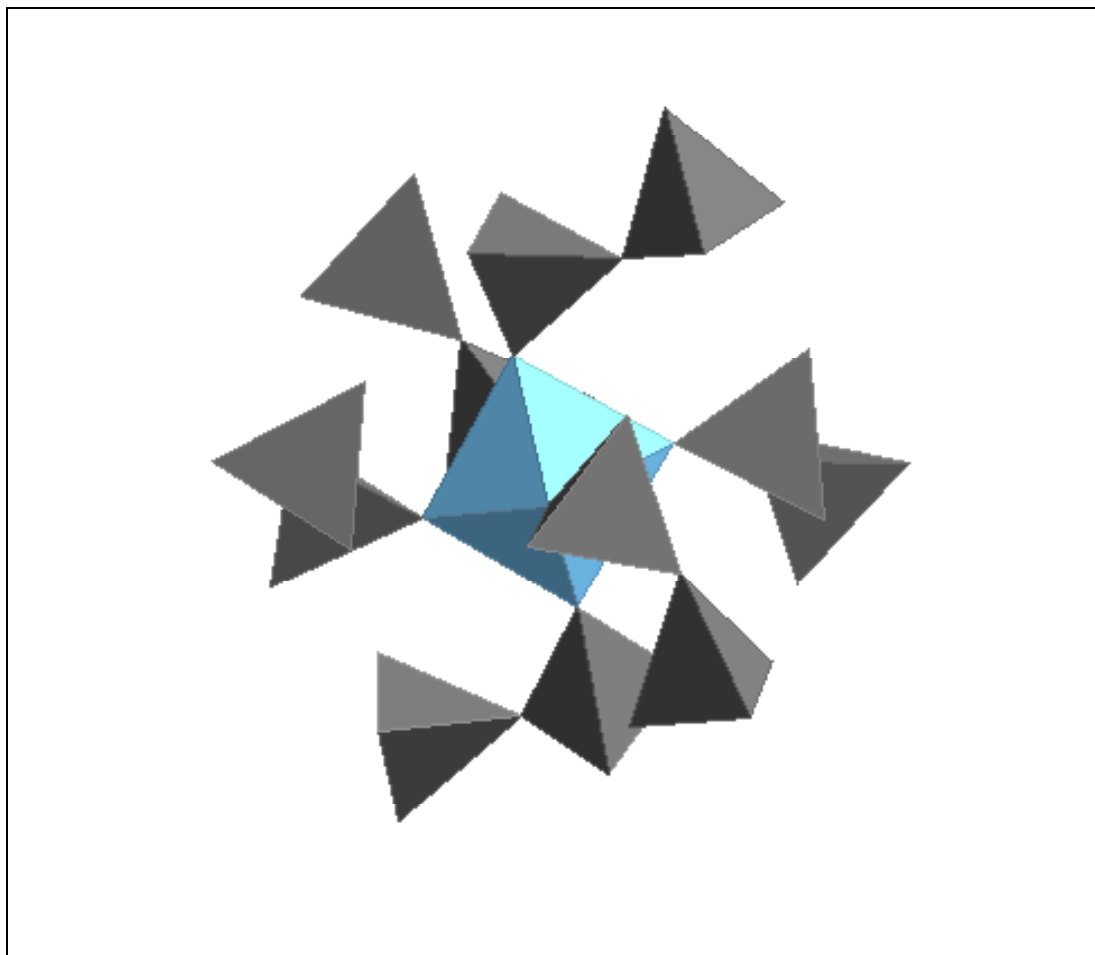


Figure IV.12. Schéma structural du pyrophosphate de titane

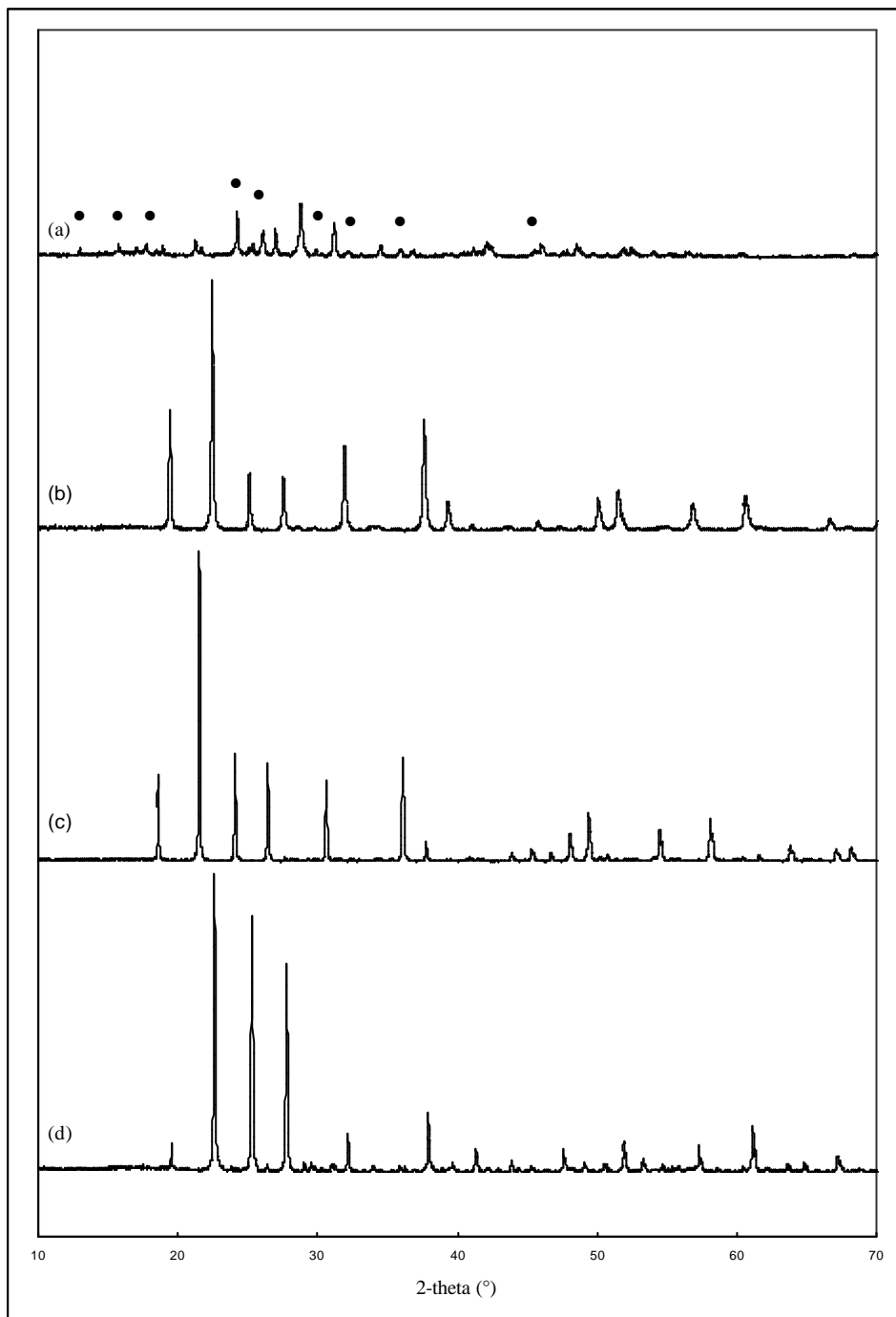


Figure IV.13. Spectres de diffraction de rayons X des catalyseurs après le test catalytique: (a) $\text{CeP}_3\text{O}_9 - \text{CePO}_4$, (b) SnP_2O_7 , (c) ZrP_2O_7 , (d) TiP_2O_7 .

Les raies correspondant à la phase CeP_3O_9 par rapport à CePO_4 sur le spectre (a) sont notées avec ●.

Résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique (RAM-RMN)

La résonance magnétique nucléaire de ^{31}P a été utilisée pour caractériser le pyrophosphate de titane. Le spectre RAM-RMN de TiP_2O_7 obtenu est présenté sur la figure IV.14. Onze composantes du signal apparaissent à -37,77, -39,78, -42,18, -43,64, -45,4, -45,8, -48,68, -47,88, -51,08, -51,79 et -52,04 ppm.

Dans la maille cubique simple existe un seul site pour les atomes de P, alors que dans la super-maille, 27 fois plus grande, l'apparition de distorsions locales augmente le nombre de sites cristallographiques distincts pour le phosphore qui passe à 11 [14]. On retrouve bien dans le spectre RAM-RMN de ^{31}P les signaux correspondant aux onze environnements du phosphore dans la super-maille.

Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

La composition superficielle des pyrophosphates préparés a été étudiée par XPS. Les énergies des pics O_{1s} , P_{2p} , $\text{Ce}_{3d_{5/2}}$, $\text{Zr}_{3d_{5/2}}$, $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ et Ti_{2p} ont été mesurées et leur surface calculée pour la détermination des rapports P/M et P/O superficiels (tableau IV.11). On observe que les pyrophosphates de Zr et de Ti se caractérisent par un excès de phosphore en surface alors que les pyrophosphates de Ce et de Sn présentent autant de phosphore que la stœchiométrie. La présence d'un excès de phosphore en surface a été rapportée également pour les catalyseurs à base de pyrophosphates de fer ou de vanadium [15, 16]. Les rapports P/O sont proches ou supérieurs à 0,29 ce qui pourrait être associé principalement à la présence d'anions pyrophosphate à la surface des solides.

Tableau IV.11. Résultat d'analyses XPS des pyrophosphates étudiés

Catalyseur	Energies ^a (eV)						Rapport superficiel	
	$\text{Ce}_{3d_{5/2}}$	$\text{Zr}_{3d_{5/2}}$	$\text{Sn}_{3d_{5/2}}$	Ti_{2p}	P_{2p}	O_{1s}	P/M	P/O
CeP_2O_7	884,6				133,6	531,2	2,0	0,30
ZrP_2O_7		183,3			134,4	531,8	2,7	0,31
SnP_2O_7			487,4		134,3	531,9	2,0	0,29
TiP_2O_7				460,7	134,6	532,0	3,4	0,31

^a Les énergies correspondent aux éléments métalliques avec degré d'oxydation +4.

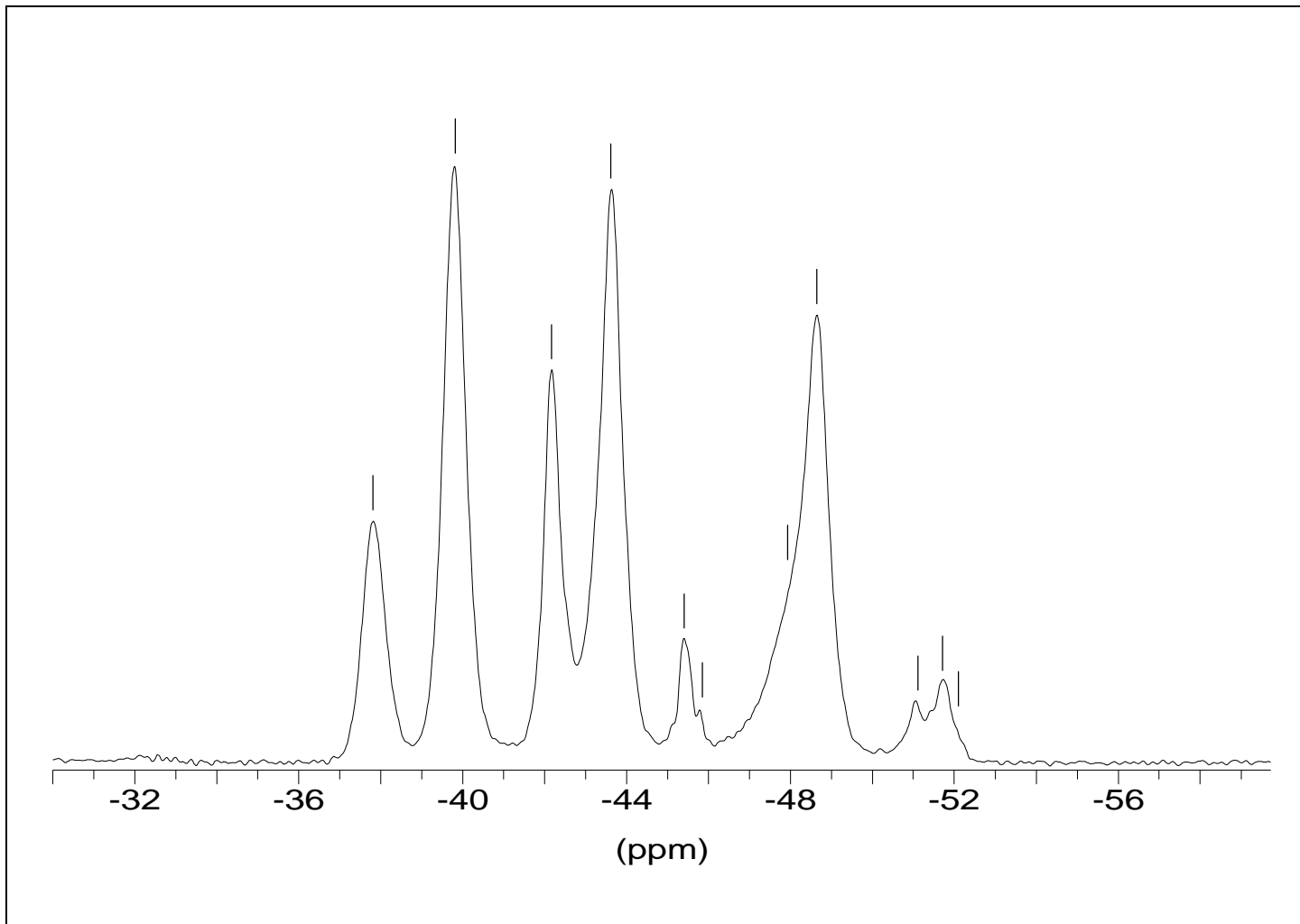


Figure IV.14. Spectre RAM-RMN de ^{31}P du TiP_2O_7 .

Mesures d'acidité - conversion de l'isopropanol

Des tests de conversion de l'isopropanol ont été réalisés sous azote à 200°C sur les pyrophosphates de titane, zirconium et étain, comme il est décrit au chapitre III. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.12.

Les produits de conversion de l'isopropanol observés sont le propène et le di-isopropyléther (DIPE). Dans les conditions expérimentales utilisées nous n'avons pas décelé la formation d'acétone. Pour tous les catalyseurs étudiés, nous observons une désactivation au cours du temps due vraisemblablement à un empoisonnement des sites acides par du coke. Après environ 4 heures de réaction l'activité des catalyseurs atteint un pallier. Pour comparer l'acidité des solides nous utilisons donc les mesures après 242 minutes de test.

A partir de leur activité catalytique dans la formation du propène nous pouvons classer ces solides dans l'ordre décroissant de leur acidité :



Tableau IV.12. Résultats du test isopropanol à 200°C sous azote.

Catalyseur	Temps de réaction (min.)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		v_i^a ($10^{-10} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	
			Propène	DIPE	Propène	DIPE
ZrP ₂ O ₇	26	0,8	81	19	110	26
	242	0,5	68	32	58	27
SnP ₂ O ₇	26	4	88	12	237	32
	242	4	86	14	231	38
TiP ₂ O ₇	26	9	89	11	330	41
	242	6	87	13	215	32

^a vitesse intrinsèque de formation du propène et du di-isopropyléther (DIPE).

Spectroscopie Mössbauer

Nous avons utilisé la spectroscopie Mössbauer pour caractériser le pyrophosphate d'étain avant et après test catalytique, afin de mettre en évidence une

éventuelle réduction de l'étain après la réaction catalytique. Les conditions d'analyse ont été décrites dans le chapitre III.

Les spectres Mössbauer du pyrophosphate d'étain avant et après test catalytique sont présentés sur la figure IV.15. Les simulations des spectres indiquent la présence d'étain au degré d'oxydation IV. Aucune contribution d'étain au degré d'oxydation II n'est observée. Le tableau IV.13 rassemble les valeurs des paramètres hyperfins obtenus par une méthode de moindres carrés. L'échantillon ne semble pas montrer de différences avant et après test catalytique.

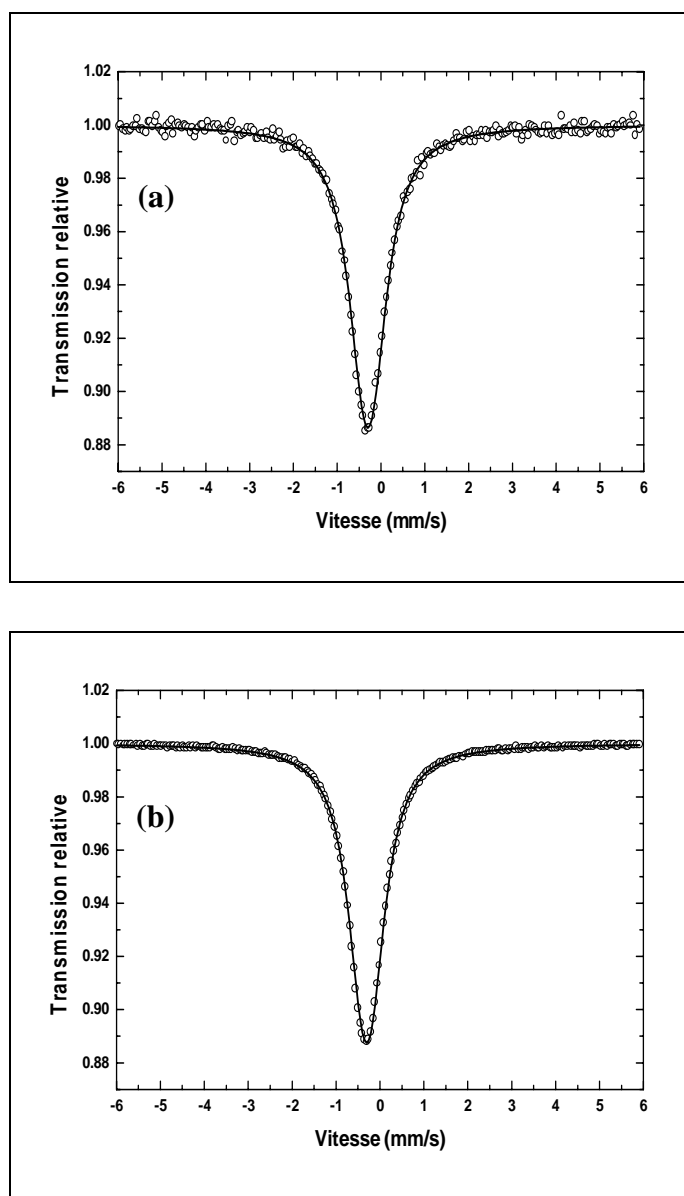


Figure IV.15. Spectres Mössbauer de SnP_2O_7 (a) avant et (b) après le test catalytique.

Tableau IV.13. Paramètres hyperfins de ^{119}Sn de SnP_2O_7 avant et après test catalytique.

Echantillon	δ (mm/s) ^a	Δ (mm/s) ^b	Γ (mm/s) ^c	A (%) ^d	Attribution
SnP_2O_7 avant test	-0.409(2)	0.24(2)	0.88(1)	100	Sn^{IV}
SnP_2O_7 après test	-0.412(1)	0.236(3)	0.845(2)	100	Sn^{IV}

^a déplacement isomérique (par rapport à BaSnO_3).

^b éclatement quadrupolaire.

^c largeur de raie.

^d contribution du site.

IV.3.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs

Les propriétés catalytiques des pyrophosphates ont été déterminées dans un domaine de température allant de 410 à 530°C. Les résultats obtenus à 490 et 530°C pour les différents pyrophosphates et à plusieurs températures entre 410 et 530°C pour TiP_2O_7 , sont présentés dans le tableau IV.14. Les produits de craquage ont été regroupés pour un calcul global de sélectivité, mais la sélectivité en propène est présentée séparément entre parenthèses, étant donnée son importance. On observe que les pyrophosphates ont des activités catalytiques très différentes, mais tous sont sélectifs pour la déshydrogénation oxydante. Le rendement maximum est atteint systématiquement à 530°C environ. Si l'on ne considère pas CeP_2O_7 , qui se transforme durant la réaction (voir § IV.3.1), on distingue deux groupes de catalyseurs : le premier, avec ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 , qui conduit à peu de butadiène et CO_x , les produits principaux étant les butènes, et le deuxième, avec TiP_2O_7 , qui engendre du butadiène mais aussi des grandes quantités de CO_x . Les rapports entre le 1- et le 2-butène sont différents pour les deux groupes de catalyseurs, 1,5 pour le premier et, 0,8 et 0,5 pour TiP_2O_7 entre 410 et 450°C et au-dessus de 450°C respectivement.

On constate que sur TiP_2O_7 la sélectivité en propène dans les produits de craquage est faible. Ceci s'explique par le fait que pour Ce, Zr et SnP_2O_7 le rapport éthylène/éthane dans les produits de craquage est proche de 1 alors que pour TiP_2O_7 ce rapport est très grand (>20). Le craquage, dans ce dernier cas ne correspond pas uniquement à celui du *n*-butane mais également à celui des butènes, ce qui minimise par comparaison la sélectivité en propène issu uniquement du craquage direct du *n*-butane. La variation du rapport butène-1/butènes-2, qui diminue pour TiP_2O_7 , pourrait à priori s'expliquer par le craquage préférentiel du butène-1 par rapport au butène-2. Néanmoins

Tableau IV.14. Propriétés catalytiques des pyrophosphates testés dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane

Catalyseur	Température (°C)	Conv. ^a (%)	Sélectivité (%)				1-C ₄ '/2-C ₄ ' ^d	CO _x	éthène éthane	v _i ^e (10 ⁻⁸ .mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
			Butènes	Butadiène	STDO ^b	Craquage				
CeP ₂ O ₇	490	7	65	3	68	27 (14) ^c	5	1,4	1	37
	530	19	52	4	56	41 (23)	3	1,5	1	101
ZrP ₂ O ₇	490	4	66	-	66	24 (12)	10	1,4	1	40
	530	12	59	2	61	35 (18)	4	1,5	1	109
SnP ₂ O ₇	490	6	65	4	69	20 (11)	11	1,4	1	19
	530	19	59	4	63	35 (24)	2	1,4	1	59
TiP ₂ O ₇	410	4	41	2	43		57	0,8		10
	430	8	43	5	48	4 (1)	48	0,8	80	19
	450	14	42	9	51	12 (4)	37	0,5	55	34
	490	20	43	12	55	17 (5)	28	0,5	35	48
	530	25	42	14	56	22 (6)	22	0,5	26	60

^a Conversion du *n*-butane.

^b Sélectivité totale en produits de déshydrogénation oxydante.

^c Sélectivité en propène dans les produits de craquage.

^d 1-C₄' : 1-butène, 2-C₄' : *cis*- et *trans*-2-butène.

^e Vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane.

on constate que ce rapport reste constant et égal à 0,5 au-dessus de 450°C alors que le rapport éthylène/éthane diminue. Ceci laisse à penser que le rapport butène-1/butènes-2 correspond plus à une caractéristique fondamentale du mécanisme de réaction du *n*-butane.

Il est intéressant de noter qu'avec une conversion, à 530°C, de 25 % et une sélectivité en produits de déshydrogénation oxydante de 56 %, TiP_2O_7 se rapproche du catalyseur V-Mg-O, le plus actif et sélectif catalyseur pour cette réaction rapporté dans la littérature. Ce dernier présente à 550°C et pour une conversion de 24,4%, une sélectivité en produits de déshydrogénation oxydante de 60,2% (26,8% en butadiène) [17, 18].

Notons que la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane, calculée pour tous les catalyseurs, semble être indépendante de rapport P/Ti de surface mais semble être influencée par l'acidité du solide : comme dans le cas des catalyseurs Ti-P-O, plus le solide est acide, moins il est actif (figure IV.16).

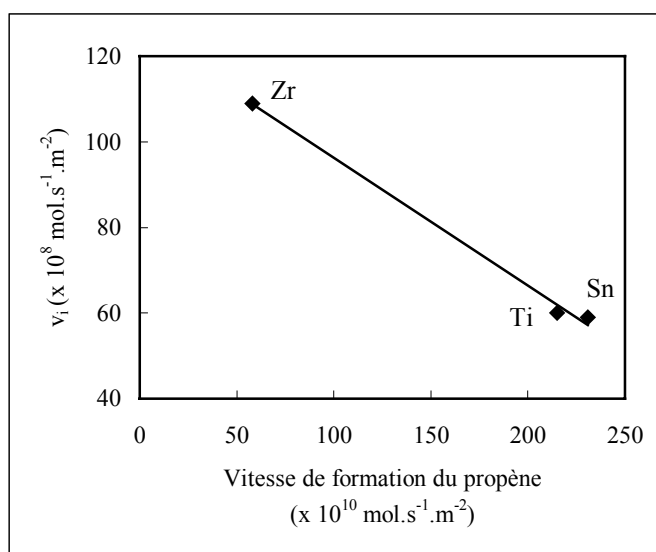


Figure IV.16. Variation de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane (v_i) à 530°C en fonction de la vitesse de formation du propène dans le test de conversion de l'isopropanol à 200°C.

Nous avons calculé les énergies apparentes d'activation de la réaction en portant le logarithme de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane en fonction de l'inverse de la température, exprimée en °K, selon la loi d'Arrhenius (figure IV.17). La

la pente de la droite obtenue donne l'énergie apparente d'activation. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.15.

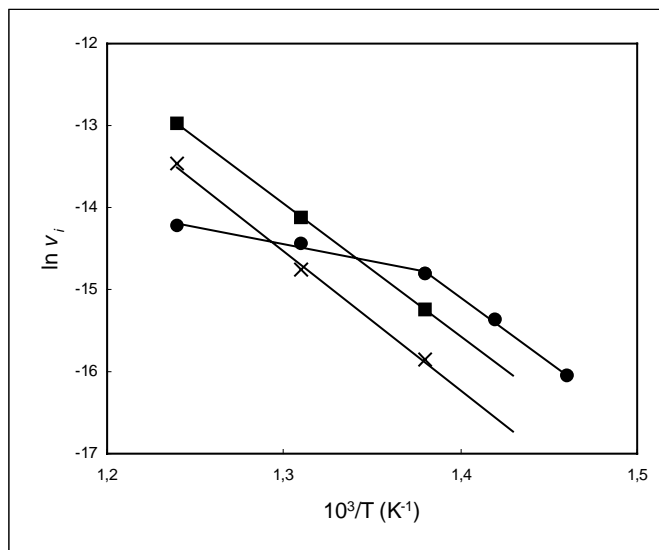


Figure IV.17. Droites d'Arrhenius pour la conversion du *n*-butane sur différents catalyseurs: (●) TiP₂O₇-M1, (■) SnP₂O₇-M1, (x) ZrP₂O₇.

Tableau IV.15. Energies apparentes d'activation pour la transformation du *n*-butane sur les catalyseurs étudiés

Catalyseur	Energie apparente d'activation (kcal.mol ⁻¹)
ZrP ₂ O ₇	34
SnP ₂ O ₇	32
TiP ₂ O ₇	31 (410 – 450°C) 9 (450 – 530°C)

On observe que la droite d'Arrhenius de TiP₂O₇ change de pente à une température de 450°C environ, ce qui est équivalent à un changement de l'énergie apparente d'activation. Les énergies d'activation de ZrP₂O₇, SnP₂O₇, et TiP₂O₇ à basse température ont des valeurs proches alors que celle de TiP₂O₇ à haute température est environ 4 fois plus petite. Ces résultats s'interprètent soit par l'existence de deux mécanismes réactionnels sur le pyrophosphate de titane, la transition d'un mécanisme à l'autre se faisant autour de 450°C, le mécanisme sur ce catalyseur à basse température

étant le même que celui ayant lieu sur les autres pyrophosphates, soit par la modification de l'étape limitante de vitesse celle-ci étant identique pour TiP_2O_7 à basse température et pour les autres pyrophosphates. Les changements observés sur les sélectivités ainsi que sur les rapports 1-butène/2-butènes, tendent à confirmer l'existence de deux mécanismes différents pour les deux groupes de pyrophosphates, avec, pour TiP_2O_7 entre 410 et 450°C, la présence des deux mécanismes simultanément.

Il est intéressant de noter que la même rupture de la droite d'Arrhenius aux environs de 450°C est observée pour le catalyseur Ti-P-O (figure IV.18). Les énergies apparentes d'activation pour la transformation du *n*-butane sont 26 et 8 kcal.mol⁻¹ en-dessous et au-dessus de 450°C respectivement, donc très proches de celles observées pour TiP_2O_7 .

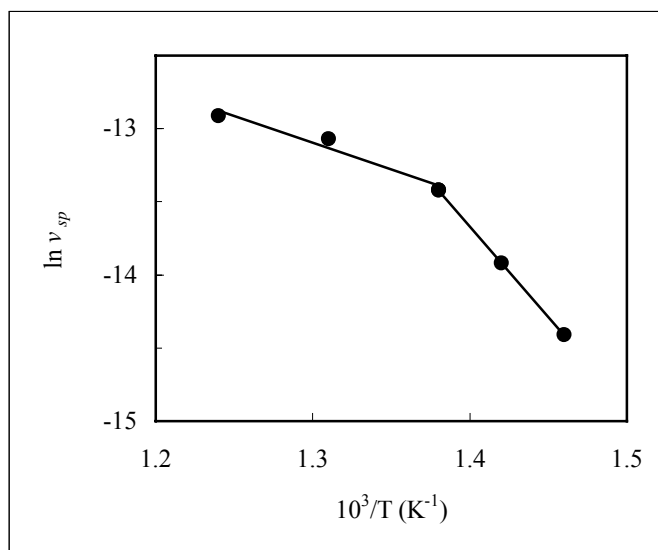


Figure IV.18. Droite d'Arrhenius pour la conversion du *n*-butane sur le catalyseur Ti-P-O.

IV.3.3. Conclusion

Les pyrophosphates des métaux tétravalents sont, à faible conversion, des catalyseurs sélectifs pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Parmi les pyrophosphates testés, TiP_2O_7 se caractérise par les meilleurs rendements en butènes et butadiène. Il se rapproche du catalyseur V-Mg-O, le plus actif et sélectif catalyseur pour cette réaction rapporté dans la littérature.

Comme dans le cas des catalyseurs Ti-P-O, il apparaît que l'activité catalytique est d'autant plus élevée que l'acidité est basse.

Les résultats obtenus montrent que, par rapport aux autres pyrophosphates, le mécanisme réactionnel à haute température sur TiP_2O_7 est différent. L'étude du mécanisme de la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur ces catalyseurs de type pyrophosphate fait l'objet du Chapitre VI.

**V. ETUDE DU PYROPHOSPHATE
DE TITANE**

V.1. INTRODUCTION

Le pyrophosphate de titane s'avérant le plus performant des catalyseurs testés nous avons essayé de l'améliorer par des nouvelles voies de synthèse. Nous avons ainsi préparé cinq catalyseurs de type TiP_2O_7 , notés de M1 à M5, que nous avons ensuite caractérisés et testés dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane.

L'influence de différents paramètres réactionnels a également été étudiée. Cette étude a été conduite sur le catalyseur TiP_2O_7 -M1 qui présente les meilleures propriétés catalytiques. Les paramètres étudiés concernent la réaction catalytique, comme le temps de réaction, la température de réaction et le temps de contact, le mélange réactionnel, comme le rapport air/*n*-butane et l'ajout d'eau, ou le catalyseur, comme la granulométrie du solide.

V.2. INFLUENCE DE LA MÉTHODE DE PRÉPARATION SUR LES PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES

V.2.1. Préparation des pyrophosphates de titane

Synthèse de TiP_2O_7 - M1

Le pyrophosphate de titane M1 a été préparé par la réaction de TiO_2 avec une quantité stœchiométrique d'acide phosphorique en solution (85%). La pâte obtenue après l'homogénéisation du mélange a été séchée à 120°C jusqu'à l'obtention d'un solide. Ce dernier a été calciné à 700°C pendant 2,5 heures. Cette méthode correspond à celle utilisée pour la préparation des catalyseurs de type Ti-P-O, présentée dans le chapitre précédent.

La réaction thermique entre le dioxyde de titane et l'acide phosphorique a été suivie par diffraction de rayons X (figure V.1) : elle commence à basse température mais n'est complète qu'à des températures supérieures à 500°C.

Synthèse de TiP_2O_7 - M2

Cette méthode a été inspirée de la méthode décrite par M. Ai [1]. Elle est basée sur la réaction entre le $TiCl_4$ et l'acide phosphorique. Ainsi, à une solution obtenue par

mélange de 25,6 g (0,135 moles) de TiCl_4 , 40 mL d'acide lactique (85%), 5 mL d'ammoniaque (28%) et 580 mL d'eau, on ajoute, goutte à goutte, 106 g d'une solution d'acide phosphorique (30%) tout en agitant avec un barreau aimanté. Le rapport P/Ti de la solution est fixé à 2,3. Le gel résultant est séparé par centrifugation et séché à l'étuve en augmentant graduellement la température de 80 à 200°C, pendant 6 heures. Le solide ainsi obtenu est recuit dans un courant d'air à 300, 450 et 600°C, pendant 6 heures à chaque température.

Synthèse de TiP_2O_7 – M3

Cette méthode est basée sur la méthode M2. La même préparation de base est effectuée mais le gel résultant est, dans ce cas, séparé de l'excès d'eau à température ambiante, par évaporation sous une forte agitation et un bullage d'air dans la solution. Il est ensuite séché et calciné comme décrit dans le protocole de la méthode M2.

Synthèse de TiP_2O_7 – M4

Une solution de di-isopropoxyde bis-(2,4-pentanedionate) de titane dans de l'isopropanol est hydrolysée avec une solution aqueuse d'acide phosphorique, 0,3M, jusqu'à l'obtention d'un rapport P/Ti = 2,1, tout en maintenant le pH à la valeur 9 à l'aide d'une solution d'ammoniaque. Le gel obtenu est séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau distillée, séché à l'étuve à 60°C et ensuite recuit à 650°C pendant 4 heures.

Synthèse de TiP_2O_7 – M5

Le pyrophosphate de titane M5 a été synthétisé en utilisant une méthode sol-gel décrite dans la littérature [2]. Ainsi, une solution de tétra-(sec-butoxyde) de titane dans de l'alcool sec-butylique est hydrolysée avec H_3PO_4 1M en sec-butanol. Le gel résultant est redissous dans de l'acide phosphorique concentré (85%) jusqu'à l'obtention d'un rapport molaire P/Ti égal à 10. Après quelques heures sous agitation à température ambiante, un gel blanc apparaît. Ce dernier est maintenu sous agitation pendant trois jours. Le solide est récupéré par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, séché à l'étuve à 60°C et finalement recuit à 650°C pendant 4 heures.

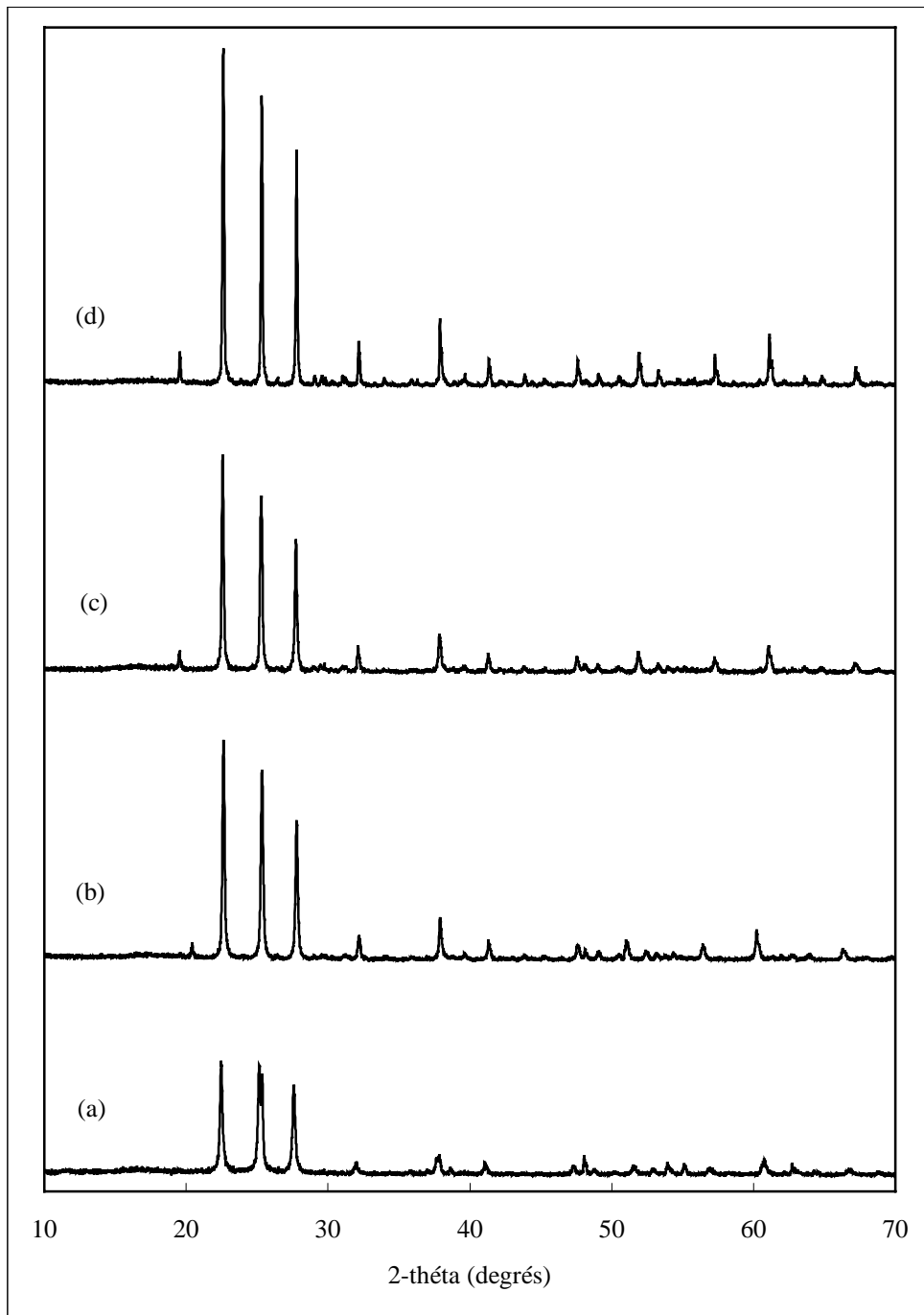


Figure V.1. Spectres de diffraction de rayons X de TiP_2O_7 préparé par la méthode M1 et calciné à différentes températures : (a) 200°C , (b) 350°C , (c) 500°C et (d) 700°C .

V.2.2. Caractérisation des pyrophosphates de titane

Diffraction de rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction de rayons X des pyrophosphates de titane avant test sont présentés sur la figure V.2. On observe que les solides préparés par les méthodes

M1, M3 et M5 correspondent à des phases pures bien cristallisées tandis que ceux préparés par les méthodes M2 et M4 sont amorphes.

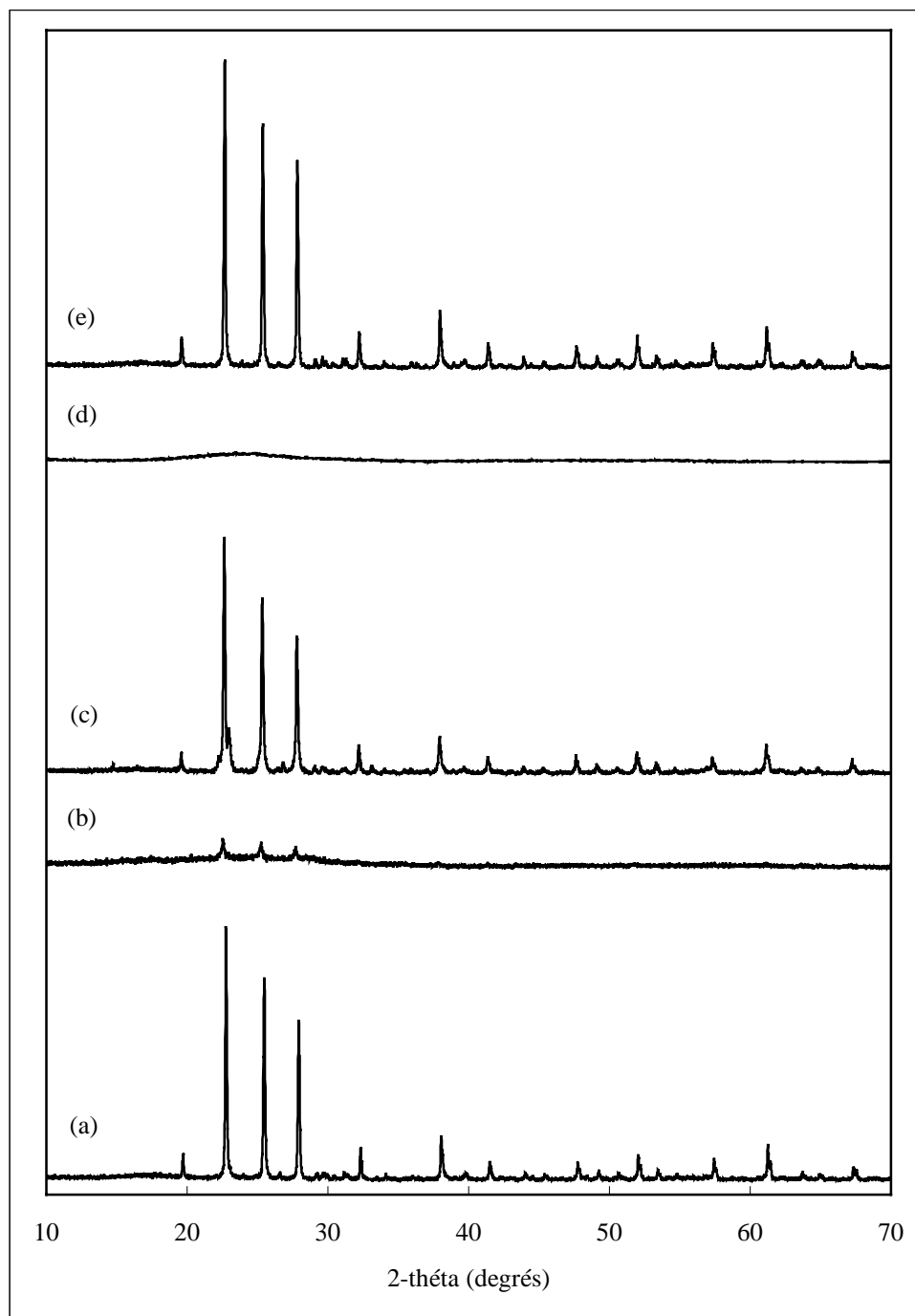


Figure V.2. Spectres de diffraction de rayons X des catalyseurs préparés :
(a) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, (b) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$, (c) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$, (d) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M4}$ et (e) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M5}$.

Spectroscopie infra-rouge (IR)

Les spectres infra-rouge des pyrophosphates de titane préparés sont présentés sur la figure V.3.

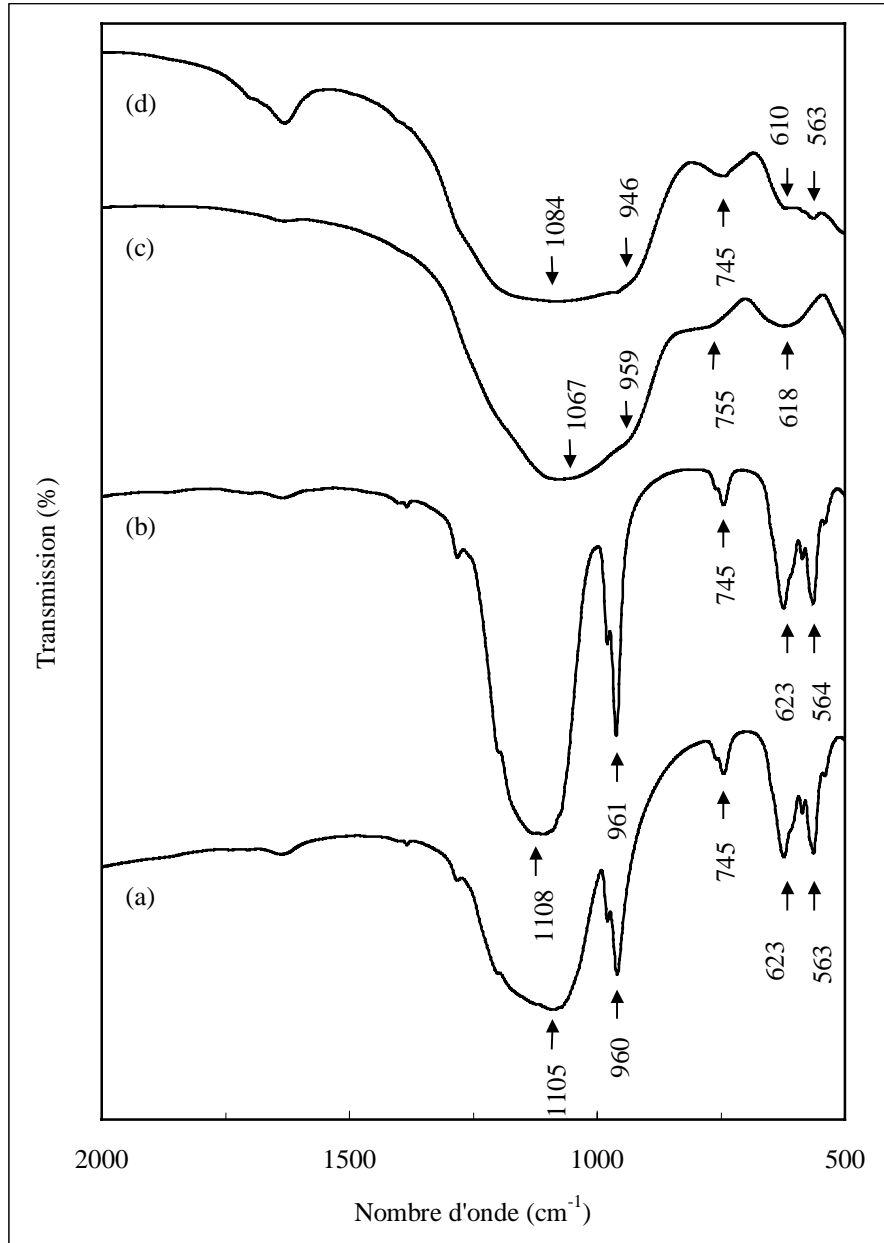


Figure V.3. Spectres IR des pyrophosphates de titane :
(a) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, (b) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M5}$, (c) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M4}$ et (d) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$.

On observe que les solides bien cristallisés (M1 et M5) sont caractérisés par une bande large entre 1000 et 1200 cm^{-1} , caractéristique pour les vibrations P-O, deux raies

vers 960 cm^{-1} et 745 cm^{-1} , caractéristiques de vibrations P-O-P et deux raies à 623 cm^{-1} et 563 cm^{-1} , caractéristiques de vibrations O-P-O [3]. Dans le cas des solides amorphes la bande large entre 1000 et 1200 cm^{-1} s'élargit de façon à ce que les raies à 960 cm^{-1} apparaissent maintenant plus que comme un épaulement. De plus, le maximum d'absorption de cette bande large se déplace vers des fréquences plus petites ce qui correspond à une augmentation des distances P-O. On observe une bande large vers 745 cm^{-1} et deux autres centrées à 610 cm^{-1} et 563 cm^{-1} . Les spectres IR des solides amorphes montrent clairement qu'il s'agit toujours de phases pyrophosphates.

Analyse chimique et mesures de surface spécifique

Les rapports P/Ti massiques déterminés par analyse chimique sont, pour tous les pyrophosphates de titane préparés, proches du rapport stœchiométrique (tableau V.1).

Tableau V.1. Surfaces spécifiques (BET) et compositions massiques des catalyseurs

Catalyseur	Surface BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		Rapport atomique P/Ti
	avant test	après test	
TiP ₂ O ₇ -M1	6,2	6,7	1,9
TiP ₂ O ₇ -M2	107,4	77,1	1,9
TiP ₂ O ₇ -M3	18,3	18,5	2,0
TiP ₂ O ₇ -M4	3,1	3,4	2,1
TiP ₂ O ₇ -M5	8,3	8,2	2,0

Nous avons également mesuré les surfaces spécifiques des pyrophosphates de titane par la méthode BET (tableau V.1). On observe que les surfaces spécifiques des solides préparés sont relativement faibles (en dessous de 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à l'exception de celle du solide préparé par la méthode M2 qui est très élevée. Pour ce solide nous avons utilisé la technique d'adsorption de molécules sonde (azote) avec l'enregistrement complet de l'isotherme d'adsorption (figure V.4) afin de caractériser la distribution et la taille des pores. L'isotherme se caractérise par une boucle d'hystérésis, classée dans le type IV de la classification de l'IUPAC [4]. Le volume poreux calculé reste petit, soit 0,3347 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, avec un rayon de pores correspondant à celui de mésopores. Cette

porosité ne devrait donc avoir que peu d'influence sur les propriétés catalytiques du solide testé dans une réaction d'oxydation ménagée.

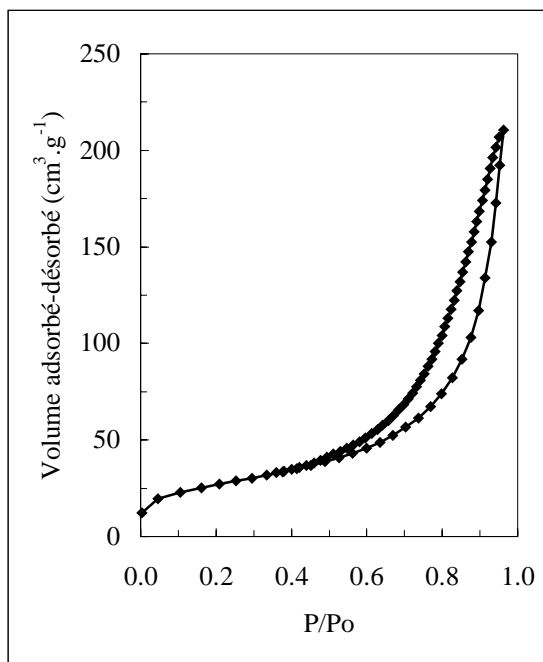


Figure V.4. Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs ont été également mesurées après le test catalytique (tableau V.1). On observe que pour tous les solides les valeurs des surfaces spécifiques restent inchangées, sauf encore pour le solide préparé par la méthode M2, pour lequel elle diminue fortement.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les pyrophosphates de titane préparés en utilisant les méthodes M1 et M2, soit un solide bien cristallisé, caractérisé d'une surface spécifique faible et un solide amorphe, caractérisé d'une surface spécifique très élevée, ont été examinés par microscopie électronique à balayage. Les clichés obtenus sont présentés sur la figure V.5. Dans le cas du solide préparé par la méthode M1, à la différence de celui préparé par la méthode M2, on observe que les particules constituantes sont bien agglomérées. Ce fait est en accord avec les surfaces spécifiques : faible pour le pyrophosphate-M1 et élevée pour le pyrophosphate-M2.

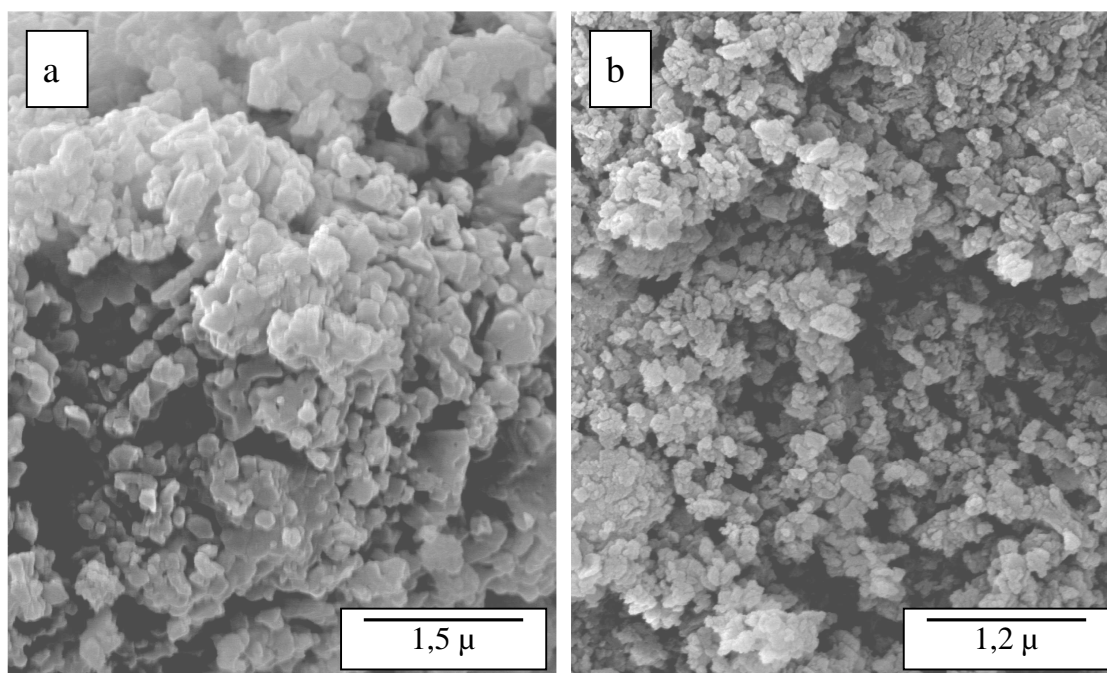


Figure V.5. Clichés MEB : (a) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, (b) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$.

Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

La composition superficielle des pyrophosphates de titane préparés a été étudiée par XPS. Les énergies des pics O1s, P2p, et Ti2p ont été mesurées et leur surface calculée pour la détermination des rapports P/Ti et P/O superficiels (tableau V.2).

Tableau V.2. Résultats d'analyses par XPS sur les catalyseurs étudiés

Catalyseur	Energies de liaison (eV)			Rapport superficiel	
	Ti2p	P2p	O1s	P/Ti	P/O
$\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$	460,7	134,6	532,0	3,4	0,31
$\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$	460,1	134,2	531,7	2,8	0,30
$\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$	460,5	134,4	531,7	4,2	0,32
$\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M4}$	460,3	134,0	531,6	4,0	0,30
$\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M5}$	460,4	134,3	531,7	3,7	0,32

On observe que tous les solides se caractérisent par un excès de phosphore en surface. Cette caractéristique est commune à beaucoup de pyrophosphates. À souligner

que le TiP₂O₇-M2 est caractérisé par le plus petit excès de phosphore en surface. Les rapports P/O sont, pour tous les solides analysés, supérieurs à 1/4, fait qui devrait être associé à la présence d'anions pyro- ou polyphosphates à la surface des solides.

Mesures d'acidité - conversion de l'isopropanol

Les tests isopropanol ont été réalisés sous azote, à 200°C, avec 270 mg de catalyseur comme décrit au chapitre III. Pour cette étude nous avons choisi deux solides amorphes et deux cristallisés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Résultats catalytiques du test de conversion de l'isopropanol sur les catalyseurs pyrophosphates de titane

Catalyseur	Temps de réaction (min.)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		v _i ^a (10 ⁻¹⁰ .mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	
			Propène	DIPE	Propène	DIPE
TiP ₂ O ₇ -M1	26	9	89	11	330	41
	242	6	87	13	215	32
TiP ₂ O ₇ -M2 ^b	26	37	99	1	1016	10
	242	31	99	1	851	9
TiP ₂ O ₇ -M4	26	1	98	2	81	2
	242	1	96	4	79	3
TiP ₂ O ₇ -M5	26	11	85	15	288	51
	242	7	82	18	177	39

^a Vitesse intrinsèque de formation du propène et du di-isopropyléther (DIPE).

^b Masse testée : 32 mg.

Les produits de conversion de l'isopropanol sont le propène et le di-isopropyléther (DIPE). La formation d'acétone n'a pas été décelée. Pour tous les catalyseurs étudiés, nous observons une désactivation au cours du temps vraisemblablement causé par un empoisonnement des sites acides par du coke. Les résultats présentés dans le tableau V.3 sont ceux obtenus après 26 et 242 minutes de réaction, mais pour comparer l'acidité des solides nous ne considérons que les mesures

faites après 242 minutes de réaction lorsque les propriétés catalytiques sont stables. Le propène est le produit majoritaire de la réaction de conversion de l'isopropanol pour tous les catalyseurs, ce qui démontre bien leur caractère acide. A partir de leur activité catalytique dans la formation du propène nous pouvons classer ces solides dans l'ordre décroissant de leur acidité :

$$M2 > M1 > M5 > M4.$$

On observe que l'acidité des catalyseurs diminue lorsque le rapport atomique P/Ti en surface augmente.

V.2.3. Propriétés catalytiques des catalyseurs

Les propriétés catalytiques des pyrophosphates de titane, dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, ont été déterminées dans un domaine de températures allant de 410 à 530°C. Les résultats obtenus à 490 et 530°C sont présentés dans le tableau V.4 (la sélectivité en propène, qui est un produit de craquage recherché, est également présentée). On observe que les pyrophosphates ont des activités catalytiques très différentes, mais tous sont sélectifs pour la déshydrogénation oxydante, le rendement maximum étant atteint soit à 490°C soit à 530°C.

On distingue d'abord le TiP₂O₇-M4 pour lequel les conversions sont les plus faibles. D'ailleurs, elles ne sont que d'un ou deux pourcent supérieures à celles correspondant à la réaction sans catalyseur (tableau III.2). Par contre, son activité, exprimée comme la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane, est comparable à celle des pyrophosphates cristallisés. Ces résultats s'interprètent par le fait que ce solide a des sites actifs aussi forts que les pyrophosphates cristallisés, mais le nombre total de ces sites est beaucoup inférieur. Les sélectivités en produits de déshydrogénation oxydante sont toujours les plus faibles, le butadiène y représentant une fraction négligeable. Ces propriétés catalytiques sont probablement reliées au fait que le solide est amorphe étant en même temps caractérisé par une très faible surface spécifique (tableau V.1).

Le catalyseur TiP₂O₇-M2, qui est aussi un solide amorphe, présente l'activité la plus faible. La densité des sites actifs par unité de surface est donc petite mais, de par sa surface spécifique élevée, le nombre total de sites actifs est élevé ce qui explique les conversions élevées observées. Les sélectivités en produits de déshydrogénation

Tableau V.4. Résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs TiP_2O_7 dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane

Catalyseur	Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					v_i^d ($10^{-8} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	
			Butènes	Butadiène	STDO ^a	Craquage	CO _x		1-C ₄ '/2-C ₄ ' ^c
TiP ₂ O ₇ -M1	490	20	43	12	55	18 (5) ^b	28	0,5	48
	530	25	42	14	56	22 (6)	22	0,5	60
	570	29	35	15	50	33 (7)	17	0,6	69
TiP ₂ O ₇ -M2	490	14	41	10	51	7 (1)	42	0,5	4
	530	18	39	15	54	12 (3)	34	0,6	5
	570	23	34	14	48	23 (7)	29	0,6	6
TiP ₂ O ₇ -M3	490	25	39	15	54	17 (4)	29	0,5	35
	530	28	33	14	47	32 (8)	21	0,6	39
TiP ₂ O ₇ -M4	490	3	41	2	43	18 (7)	39	0,4	29
	530	5	34	4	38	27 (9)	35	0,4	47
TiP ₂ O ₇ -M5	490	17	39	11	50	21 (6)	29	0,5	34
	530	22	37	14	51	22 (7)	27	0,5	44

^a Sélectivité totale pour déshydrogénation oxydante.

^b sélectivité en propène dans les produits de craquage.

^c 1-C₄' : 1-butène, 2-C₄' : *cis*- et *trans*-2-butène.

^d vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane.

oxydante sont comparables à celles observées sur les solides cristallisés. On observe également les sélectivités les plus élevées en CO_x , explicable si on tient compte que ce solide est un solide poreux. Le fait que les deux solides amorphes, M2 et M4, se comportent si différemment en catalyse pourrait être expliqué par la grande différence observée entre leurs surfaces spécifiques, 107 et, respectivement, $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et entre leurs acidités relatives mesurées dans le test isopropanol (tableau V.3). On peut également observer que le solide M2 se distingue par un faible excès de phosphore en surface tandis que le solide M4 présente un très grand excès de phosphore en surface (tableau V.2).

Les performances catalytiques des pyrophosphates cristallisés, M1, M3 et M5, ne se différencient que très peu, ils sont tous actifs et sélectifs pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, les différences étant dues aux caractéristiques physico-chimiques de ces solides qui sont vraisemblablement influencées par la méthode de préparation choisie.

L'activité catalytique des catalyseurs semble toujours être influencée par leur acidité : plus le solide est acide, moins il est actif pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, même si la corrélation observée dans ce cas est moins bonne que précédemment (Figure V.6).

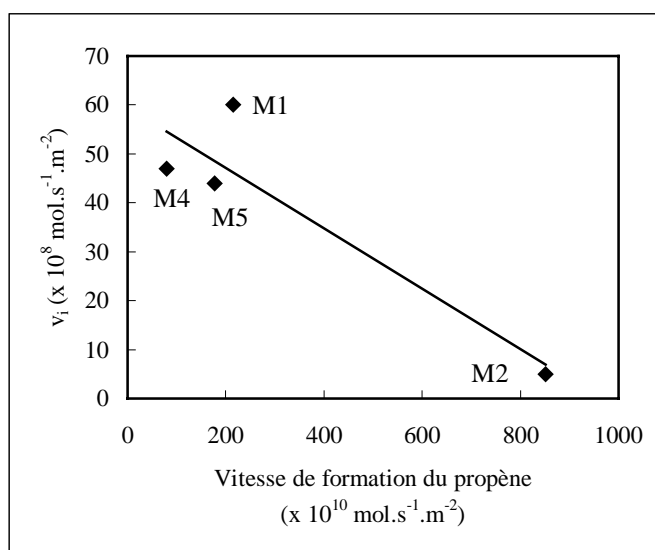


Figure V.6. Variation de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane (v_i) à 530°C en fonction de la vitesse de formation du propène dans le test de conversion de l'isopropanol à 200°C .

Notons qu'une corrélation entre la sélectivité en produits de craquage et le rapport P/Ti de surface est observée : plus ce rapport est grand, plus la sélectivité en produits de craquage est élevée. Notons également que les rapports entre le 1- et le 2-butène restent, pour tous les pyrophosphates de titane étudiés, autour de la valeur 0,5, valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons calculé, pour tous les catalyseurs, sauf $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M4}$ pour lequel l'activité à basse température était trop faible pour avoir des valeurs viables, les énergies apparentes d'activation de la réaction. On observe que les droites d'Arrhenius de tous les pyrophosphates de titane changent de pente à la même température de 450°C environ, ce qui est équivalent à un changement d'énergie d'activation (figure V.7). Les valeurs obtenues pour ces énergies sont présentées dans le tableau V.5. On observe qu'elles sont très proches les unes des autres, tant à haute qu'à basse température. L'énergie d'activation à basse température est d'un facteur 4 environ moindre par rapport à celle calculée à haute température. Ces résultats montrent l'existence sur tous les pyrophosphates de titane de deux mécanismes réactionnels, la transition d'un mécanisme à l'autre se faisant autour de 450°C . Ces conclusions seront approfondies dans le chapitre suivant.

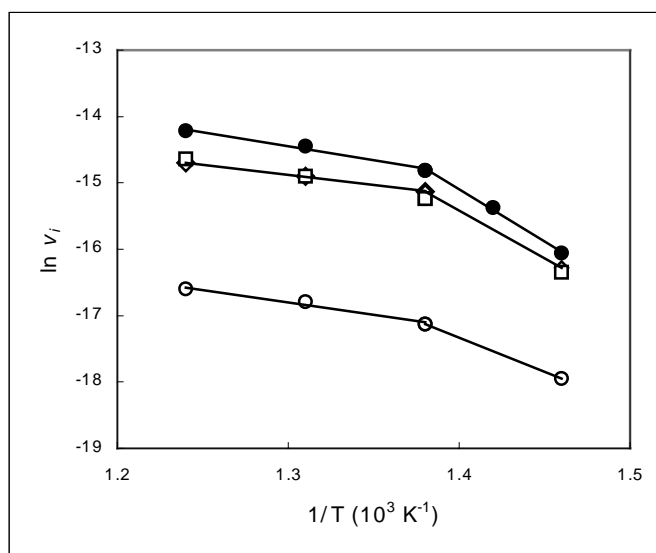


Figure V.7. Droites d'Arrhenius pour la conversion du *n*-butane sur les différents pyrophosphates : (●) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, (○) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$, (◇) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$, (□) $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M5}$.

Tableau V.5. Energies apparentes d'activation pour la transformation du *n*-butane sur des catalyseurs pyrophosphates de titane

Catalyseur	E_a (kcal.mol ⁻¹)	
	410 – 450°C	450 – 530°C
TiP ₂ O ₇ -M1	31	9
TiP ₂ O ₇ -M2	28	9
TiP ₂ O ₇ -M3	29	7
TiP ₂ O ₇ -M5	28	8

V.2.4. Conclusion

Utilisant différentes méthodes de préparation nous avons obtenu des pyrophosphates de titane ayant différentes caractéristiques physico-chimiques. Ils se différencient de par leur taux de cristallinité, leurs surfaces spécifiques (BET) (de 3 à 107 m².g⁻¹), leur rapport atomique P/Ti de surface (de 2,8 à 4,2), leur acidité totale, exprimée en vitesse intrinsèque de formation du propène dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol (de 185 à 3015 .10⁻¹⁰ mol.s⁻¹.m⁻²).

Au niveau catalyse, ces solides se comportent différemment. Ainsi, le pyrophosphate M2, amorphe, se caractérise par l'activité catalytique la plus faible vraisemblablement due à une densité petite de sites actifs par unité de surface tandis que le pyrophosphate M4, toujours amorphe, se caractérise par une activité élevée mais avec la conversion la plus faible vraisemblablement en relation avec un nombre total de sites actifs très petit. Les pyrophosphates cristallisés ont des activités nettement supérieures. Si les catalyseurs ont des activités différentes, par contre ils sont tous sélectifs pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Ils présentent tous une rupture de la droite d'Arrhenius aux environs de 450°C, ce qui se traduit par un changement de l'énergie apparente de la réaction de transformation du *n*-butane. Tous les catalyseurs se caractérisent, au-dessus de 450°C, par le même rapport 1-butène/2-butène, soit 0,5, qui est le rapport correspondant à l'équilibre thermodynamique.

Pour être actifs dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, les pyrophosphates de titane doivent donc être cristallisés. On observe également que moins le solide est acide, plus il est actif. Aucune autre corrélation n'a pu être établie entre les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés catalytiques.

V.3. INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES RÉACTIONNELS

V.3.1. Influence du temps de réaction

La figure V.8 montre la stabilité dans le temps des performances catalytiques de TiP_2O_7 sur une période de 10 heures sous flux réactionnel standard, à 530°C (voir sous-chapitre III.2.1). On observe que la conversion du *n*-butane ainsi que la sélectivité en produits de déshydrogénation oxydante (butènes et butadiène) sont stables dès le début des mesures et le restent pendant les 10 heures.

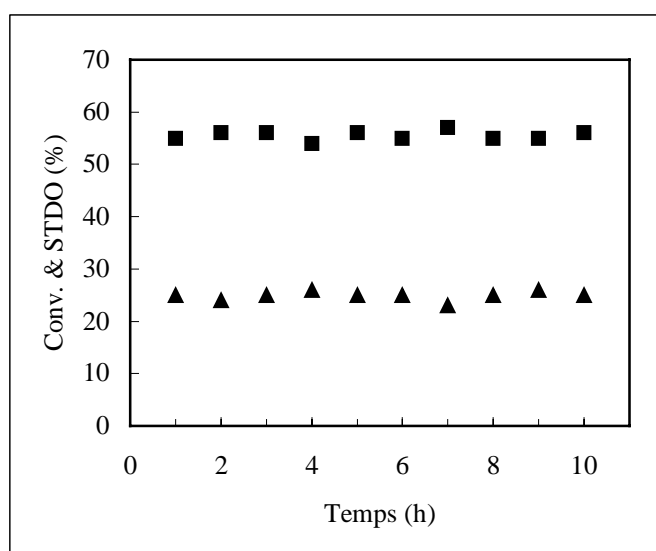


Figure V.8. Performances catalytiques de TiP_2O_7 en fonction du temps de réaction, à 530°C : conversion du *n*-butane (▲), sélectivité en produits de déshydrogénation oxydante (STDO) (■).

V.3.2. Influence de la température de réaction

La figure V.9 présente l'effet de la température de réaction sur la conversion du *n*-butane et sur les sélectivités pour les produits principaux de la réaction. La conversion du *n*-butane augmente avec la température tandis que la sélectivité en butènes et butadiène passe par un maximum autour de 530°C . Au-dessus de 530°C , la sélectivité en butènes diminue au profit de celle en produits de craquage qui se forment par des réactions parallèles endothermiques.

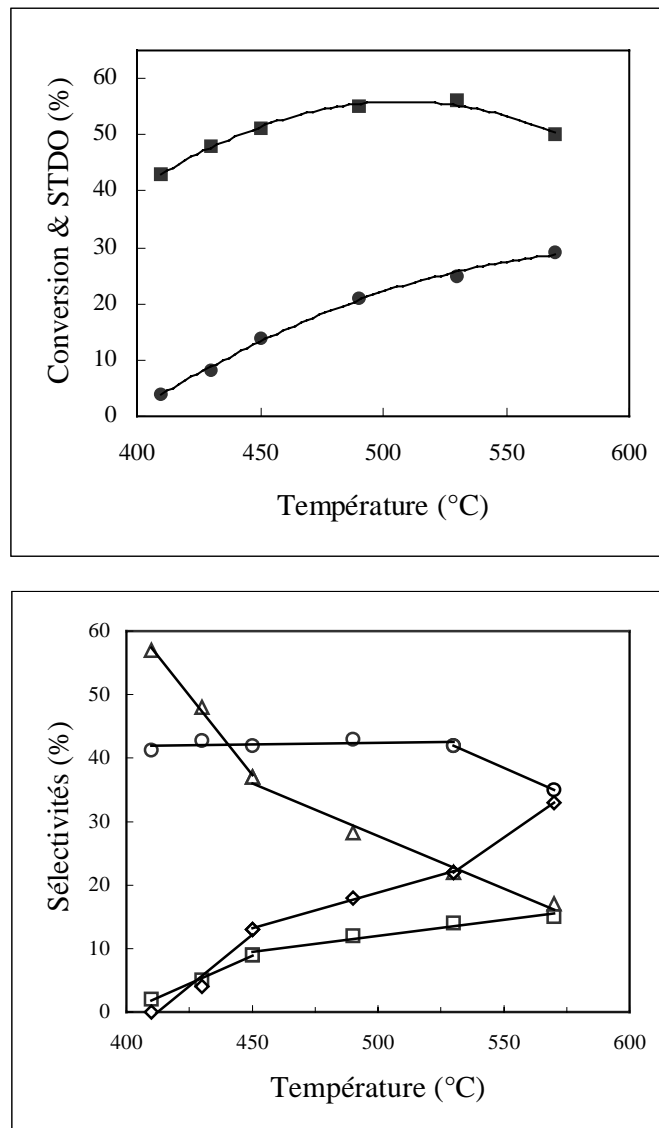


Figure V.9. Effet de la température de réaction sur la déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur TiP_2O_7 : conversion du *n*-butane (●), sélectivité totale en produits de déshydrogénation oxydante (STDO) (■), sélectivité en butènes (○), butadiène (□), CO_x (Δ) et produits de craquage (◇).

V.3.3. Influence du temps de contact

Nous avons fait varier le temps de contact entre 1,8 et 7,2 s à 530°C, avec un rapport constant air/*n*-butane de 5. La conversion du *n*-butane augmente linéairement en fonction du temps de contact comme le montre la figure V.10 où la variation de la conversion du *n*-butane en fonction du débit volumique de *n*-butane divisé par le

volume de catalyseur (VVH) est présentée. La diffusion externe n'influe donc pas sur la réaction dans les conditions de test utilisées.

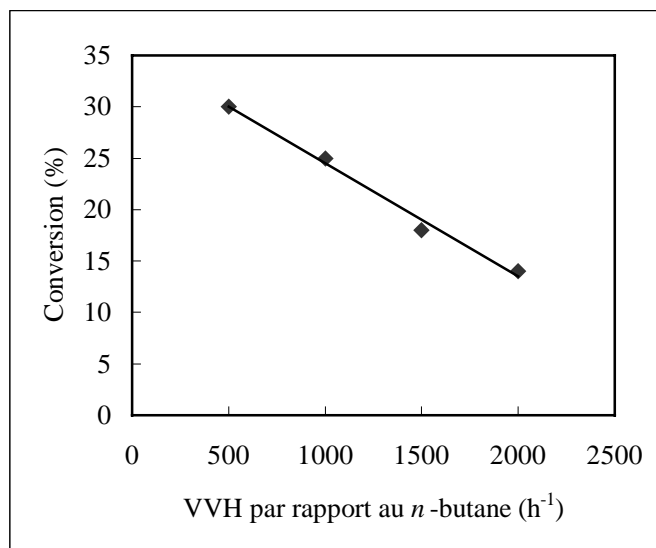


Figure V.10. Evolution de la conversion du *n*-butane en fonction de la VVH par rapport au *n*-butane dans les conditions standard de test, à 530°C.

Il est bien connu que, dans les réactions de déshydrogénation oxydante d'alcanes légers, la conversion et la sélectivité sont inversement corrélées: lorsque la conversion augmente, la sélectivité en produits de déshydrogénation diminue. Il en est de même pour le catalyseur TiP_2O_7 . La diminution de sélectivité en butènes s'explique par l'augmentation de leur oxydation en butadiène et oxydes de carbone. Ceci apparaît clairement sur la figure V.11, où l'on voit que les sélectivités en butènes et en CO_x présentent des évolutions opposées: cette dernière augmente lorsque la conversion augmente. Le rapport CO/CO_2 augmente de 0,13 à 0,24 lorsque la conversion du *n*-butane augmente ce qui nous suggère que les réactions parallèles d'oxydation du *n*-butane mènent à CO et à CO_2 , tandis que la réaction consécutive via butènes et butadiène mène principalement à CO.

La faible dépendance de la sélectivité en butadiène en fonction de la conversion et l'augmentation significative de celle-ci avec la température tandis que la sélectivité en butènes reste approximativement constante (figure V.9), suggère que la formation du butadiène comme produit de déshydrogénation des butènes, qui se désorbent et se réadsorbent, n'est pas la voie dominante mais plutôt que le butadiène est directement

obtenu à partir du même intermédiaire superficiel. Une telle interprétation serait en accord avec une voie de réaction avec un intermédiaire de type butoxyde comme celui proposé pour des catalyseurs à base de vanadium et molybdène [5].

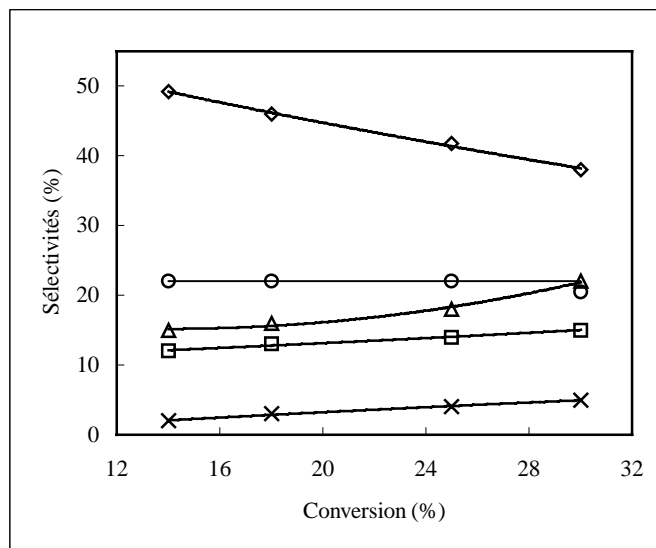


Figure V.11. Effet de la conversion sur les sélectivités en butènes (◇), butadiène (□), CO₂ (Δ), CO (x) et produits de craquage (○) dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur TiP₂O₇ à 530°C.

V.3.4. Influence du rapport air/*n*-butane

La figure V.12 présente les performances catalytiques du catalyseur TiP₂O₇ en fonction du rapport air/*n*-butane. Nous avons fait varier ce rapport entre 2,0 et 5,0 à 530°C pour une VVH totale fixée à 6000 h⁻¹.

La conversion du *n*-butane augmente lorsque le rapport air/*n*-butane augmente. Cette augmentation de la conversion avec l'accroissement de la disponibilité d'oxygène est compréhensible: l'oxygène est un réactif et, dans nos conditions, la pression partielle du *n*-butane diminue lorsque le rapport air/*n*-butane augmente. L'activité catalytique est améliorée pour des concentrations élevées d'oxygène vraisemblablement grâce à l'oxydation du coke formé à la surface du catalyseur.

La sélectivité totale en produits de déshydrogénation oxydante est maximale pour un rapport air/*n*-butane de 4 environ et ensuite reste constante. Lorsque ce rapport augmente la sélectivité en CO_x augmente, tandis que la sélectivité en produits de

craquage diminue. Dû à des limitations techniques, le domaine des rapports air/*n*-butane étudié n'a pas été étendu au-delà de 5.

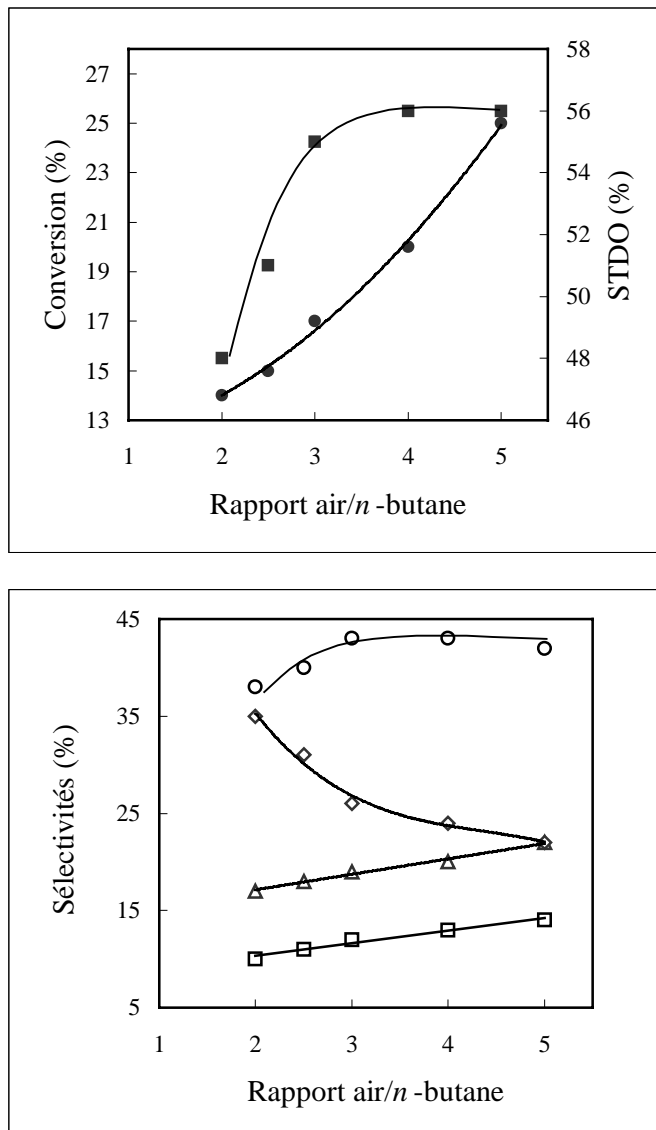


Figure V.12. Influence du rapport air/*n*-butane sur la conversion du *n*-butane (●), la sélectivité totale en produits de déshydrogénation (STDO) (■) et les sélectivités en butènes (○), butadiène (□), produits de craquage (◇) et d'oxydation totale (△), pour la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur TiP_2O_7 à 530°C .

V.3.5. Effet de l'ajout d'eau

Nous avons étudié l'effet de l'ajout d'eau sur la déshydrogénation oxydante du *n*-butane à 530°C en maintenant le rapport air/*n*-butane égal à 5 et la VVH par rapport au *n*-butane à 1000 h⁻¹ (tableau V.6).

Tableau V.6. Effet de l'ajout d'eau sur les propriétés catalytiques de TiP₂O₇ à 530°C.

Rapport H ₂ O/C ₄ H ₁₀	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
		Butènes	Butadiène	STDO ^a	Craquage	CO _x
0	25	42	14	56	22	22
3	9	35	11	46	28	26
6	3	29	6	35	37	34

^a Sélectivité totale en produits de déshydrogénation oxydante.

On observe qu'en présence de l'eau, la conversion du *n*-butane ainsi que la sélectivité en butènes et butadiène diminuent significativement. Avec les conditions de test choisies, la VVH totale varie avec l'ajout d'eau et l'effet de cette variation se superpose à celui de l'eau. Néanmoins, la diminution d'activité observée est beaucoup plus grande que celle qu'on aurait observée du seul fait de la diminution du temps de contact. En effet, dans ce dernier cas on calcule, à partir des données de la figure V.10, une baisse de conversion de seulement 7 et, respectivement, 11%. La perte d'activité observée peut s'expliquer par une compétition d'adsorption de l'eau et du *n*-butane sur les sites actifs à la surface du catalyseur. Une telle interprétation a déjà été proposée dans le cas du catalyseur VMgO [6]. La diminution de la sélectivité en butènes pourrait être expliquée par la formation, en présence de l'eau, de sites acides de Brønsted qui bloqueraient l'évolution des intermédiaires, tout en engendrant la rupture des liaisons C – C [5]. Cette interprétation est supportée par l'augmentation de la sélectivité en produits de craquage observée (tableau V.6).

Le rôle de l'eau dans les réactions de déshydrogénation oxydante d'alcanes n'est pas encore complètement compris. Erdohelyi et Solymosi [7] ont observé que, dans l'oxydation partielle de l'éthane sur V₂O₅/SiO₂, la vitesse de disparition de l'éthane diminue avec l'introduction de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Savary *et al.*

[8] ont montré que l'ajout de l'eau au mélange réactionnel, dans la déshydrogénation oxydante du propane sur un catalyseur de type V-P-O/TiO₂, mène également à une activité inférieure mais avec une sélectivité en propène supérieure. Des effets différents peuvent donc être observés avec l'ajout d'eau et il est difficile de les prévoir à l'avance. Il semblerait que l'eau ait la plupart du temps un effet négatif sur l'activité des catalyseurs mais sur la sélectivité un effet soit positif quand le produit recherché est un oxygéné et, dans ce cas vraisemblablement parce qu'elle aide à sa désorption, soit négatif quand le produit est un alcène.

Il est intéressant de noter que l'activité du catalyseur a été complètement rétablie quand l'alimentation d'eau a été coupée. L'effet de l'eau est donc réversible, ce qui agrmente la proposition d'une compétition d'adsorption.

V.3.6. Influence de la granulométrie du solide

L'étude de l'effet de la granulométrie a été effectuée au début de l'étude catalytique afin de choisir les meilleures conditions de test catalytique. Le test catalytique du même catalyseur TiP₂O₇ avec quatre granulométries différentes a été effectué dans les mêmes conditions à trois températures différentes. Les résultats obtenus montrent que la conversion ne change pas lorsque la granulométrie du solide augmente jusqu'à la valeur de 1,75 mm (figure V.13).

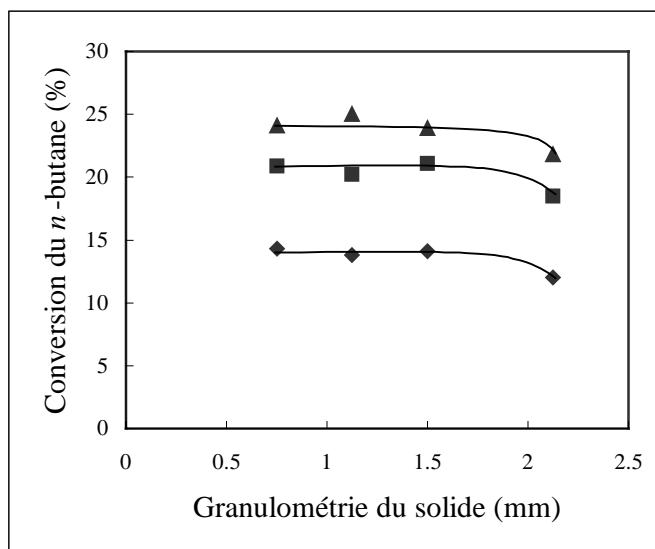


Figure V.13. Evolution de la conversion du *n*-butane en fonction de la granulométrie du catalyseur à 450°C (◆), 490°C (■) et 530°C (▲).

Pour des granulométries supérieures à la valeur de 1,75 mm, la conversion diminue du fait de l'influence de la diffusion intragranulaire. A la suite de cette étude, nous avons choisi de tester tous les catalyseurs avec une granulométrie comprise entre 1 et 1,25 mm.

V.3.7. Conclusion

Le meilleur rendement en butènes et butadiène est obtenu avec le système catalytique de type TiP_2O_7 pour une température de 530°C , un rapport molaire air/*n*-butane de 5 et en l'absence de vapeur d'eau. Dans ces conditions, les sélectivités en butènes et butadiène atteignent respectivement 42% et 14% pour une conversion de 25% (VVH par rapport au *n*-butane 1000 h^{-1}), ou 38% et, respectivement, 15% pour une conversion de 30% (VVH par rapport au *n*-butane 500 h^{-1}). Avec de telles propriétés catalytiques, TiP_2O_7 peut être comparé avec le plus actif et sélectif catalyseur reporté dans la littérature, V/MgO [9, 10], qui présente à 550°C une conversion de 24% avec une sélectivité en butènes de 33% et de 27% en butadiène. Ces propriétés catalytiques semblent stables dans le temps. L'influence des paramètres, comme le temps de contact ou l'ajout d'eau, sur ces dernières est comparable à celle observée sur d'autres systèmes catalytiques reportés dans la littérature. L'ajout d'eau a un effet négatif tant sur la conversion du *n*-butane que sur les sélectivités en butènes et butadiène.

**VI. ETUDE GENERALE DU
MECANISME REACTIONNEL
SUR LES PYROPHOSPHATES
METALLIQUES**

VI.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons abordé l'étude du mécanisme réactionnel de la déshydrogénation oxydante des alcanes sur les pyrophosphates. Pour cela nous avons conduit, d'une part, des caractérisations du solide nous permettant de comprendre les échanges électroniques pouvant avoir lieu au niveau de la surface du catalyseur et les molécules de *n*-butane et d'autre part, des caractérisations de la phase gazeuse nous permettant d'identifier les intermédiaires possibles de la réaction et de préciser les principales voies de formation des divers produits. Dans tous les cas ces caractérisations qui ont été limitées aux pyrophosphates de titane et zirconium, nécessitaient d'être faites *in-situ*. Pour caractériser le solide nous avons effectué des mesures de conductivités électriques, une étude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) ainsi qu'une étude par spectroscopie Raman. Pour essayer de déterminer le schéma réactionnel nous avons effectué une étude de la réaction par analyse temporelle de produits (TAP) en considérant la transformation du *n*-butane, du butène-1 et du butadiène. Les résultats de ces différentes études sont présentés dans la suite de ce chapitre avec une discussion générale du mécanisme basée sur les différents résultats obtenus.

VI.2. MESURES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

VI.2.1. Introduction

Par l'étude de la conductivité électrique des catalyseurs à base d'oxydes métalliques on peut obtenir des renseignements concernant la nature des défauts structuraux de surface, l'existence des espèces oxydantes (espèces ioniques d'oxygène adsorbé, anions superficiels actifs) et la nature de la phase active, en particulier pour les catalyseurs utilisés dans des réactions d'oxydation impliquant des processus redox entre les réactifs et le solide catalytique. Le comportement électrique des catalyseurs est en général fonction de température, de la pression d'oxygène et de la nature de la phase gazeuse en contact avec le solide. Les mesures de conductivité électrique constituent une méthode d'étude des interactions électroniques gaz-solide. Par conséquent, nous avons utilisé cette technique pour caractériser les

pyrophosphates de Ti et Zr afin d'obtenir des corrélations entre leurs propriétés électriques et catalytiques et en déduire le mécanisme réactionnel. Nous avons étudié l'influence de la température, de la pression d'air et d'oxygène et de l'atmosphère gazeuse des gaz en contact avec les solides (oxygène, *n*-butane ou mélange réactionnel) sur la conductivité électrique des catalyseurs. Nous avons choisi deux pyrophosphates de titane, $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ et $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M4}$, cristallisé et, respectivement, amorphe, pour étudier également l'effet de la cristallinité sur la conductivité électrique.

VI.2.2. Cas du pyrophosphate de titane $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$

Influence de la température

Nous avons mesuré la conductivité électrique de TiP_2O_7 dans un intervalle de température allant de 400 à 500°C afin d'accéder à l'énergie d'activation de conduction. Afin de vérifier si la variation de la conductivité électrique en fonction de température est réversible, les mesures ont été réalisées en augmentant ainsi qu'en abaissant la température. La variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la figure VI.1.

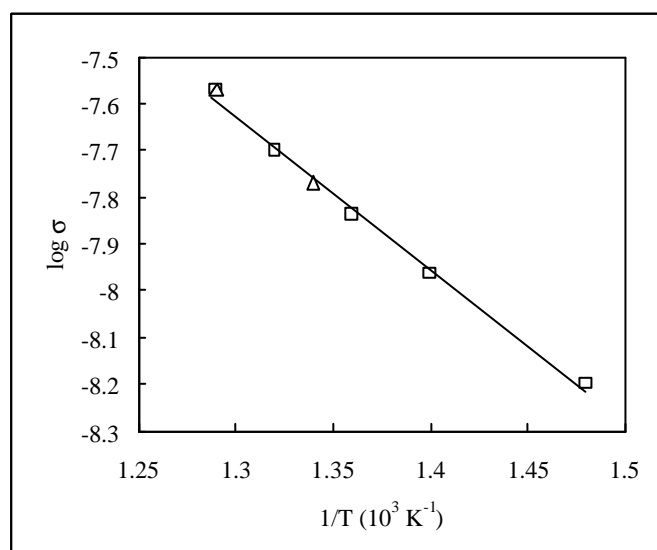


Figure VI.1. Variation de la conductivité électrique de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ en fonction de l'inverse de la température (\square – température décroissante ; Δ – température croissante).

Il apparaît clairement que le pyrophosphate de titane est un semiconducteur dans les conditions de température de catalyse, car la conductivité électrique, mesurée à l'air, est une fonction "activée", c'est-à-dire qui dépend exponentiellement de la température et obéit donc à une loi de type Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_c/RT) \quad (\text{VI.1})$$

où σ - conductivité électrique,
 σ_0 - facteur préexponentiel,
 E_c - énergie d'activation de conduction,
 R - constante des gaz parfaits,
 T - température absolue.

L'énergie d'activation de conduction pour le pyrophosphate de titane peut être calculée. Elle est égale à :

$$E_c = 14,9 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Nature de la semiconductivité

Mesures sous air

Un semiconducteur peut être intrinsèque ou extrinsèque de type p ou n. C'est la variation de σ en fonction de P_{O_2} qui permet déterminer la nature de la semiconductivité [1]. Pour cela nous avons mesuré la conductivité électrique à 500°C. Une fois l'équilibre atteint à cette température, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène en faisant varier celle de l'air entre la pression atmosphérique (P_{atm}) et 57 Torr, ce qui correspond à une variation de la pression d'oxygène (P_{O_2}) allant de 146 à 11,5 Torr. Les résultats sont portés dans un diagramme $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ (figure VI.2). Le diagramme se révèle comme linéaire. La dérivée étant positive ($\partial\sigma/\partial P_{O_2} > 0$), TiP_2O_7 sous air est un semiconducteur de type p. Ce comportement s'apparente à celui du pyrophosphate de vanadyle, $(VO)_2P_2O_7$ [2].

La conductivité électrique s varie avec T et P_{O_2} suivant l'équation générale :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_c/RT) (P_{O_2})^{+1/n} \quad (\text{VI.2})$$

la valeur de n pouvant être reliée à un type de défauts de structure agissant comme sources de trous positifs. Dans ce cas la pente de la droite $\log\sigma = f(\log P_{O_2})$ est proche de la valeur $+1/4$.

Le modèle avec $n = 4$ correspond à celui de lacunes cationiques mono-ionisées dans le cas des oxydes MO [1]. Comme Ti^{4+} est un cation tétravalent, ce modèle ne peut pas être appliqué.

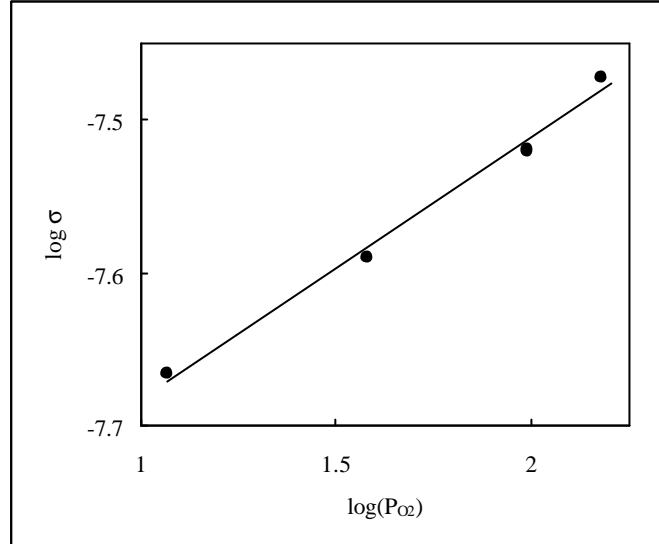
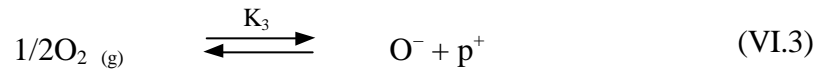


Figure VI.2. Courbe de variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log(P_{O_2})$ sous air, à $500^\circ C$.

Néanmoins, le caractère de type p de TiP_2O_7 pourrait être expliqué à partir d'un modèle de chimisorption de l'oxygène associé à la formation de trous positifs :



Si on applique les lois d'action de masse et d'électroneutralité à l'équation (VI.3) et en tenant compte que

$$[O^-] = [p^+] \quad (VI.4)$$

on obtient :

$$\sigma \propto [p^+] = (K_3)^{1/4} (P_{O_2})^{1/4} \quad (VI.5)$$

Si on tient compte que la constante K_3 suit la loi de van't Hoff :

$$K_3 = (K_3)_0 \exp(-\Delta H_3/R \cdot T) \quad (VI.6)$$

ΔH_3 étant l'enthalpie de la réaction (VI.3), la relation (VI.5) devient :

$$\sigma \propto [p^+] = [(K_3)_0]^{1/4} \exp(-\Delta H_3/4 \cdot R \cdot T) (P_{O_2})^{1/4} \quad (VI.7)$$

L'enthalpie de formation des espèces O^- suivant la réaction (VI.3), déduite des équations (VI.2) et (VI.7), est égale à :

$$\Delta H_3 = 4 E_c = 60 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (\text{VI.8})$$

On a également suivi la variation de la conductivité électrique du pyrophosphate de titane M1 en fonction de la pression partielle d'oxygène, en faisant varier celle de l'air entre P_{atm} et 65 Torr, à 400°C. Les résultats sont portés dans un diagramme $\log \sigma = f(\log P_{\text{O}_2})$ (figure VI.3).

Le diagramme se révèle aussi comme linéaire avec une pente $p = 0,26$ ce qui correspond pour n , qui est égal à $1/p$, à :

$$n = 3,85 \cong 4$$

La dérivée étant positive ($\partial \sigma / \partial P_{\text{O}_2} > 0$, avec $n = 4$), TiP_2O_7 sous air, à 400°C, est toujours un semiconducteur de type p.

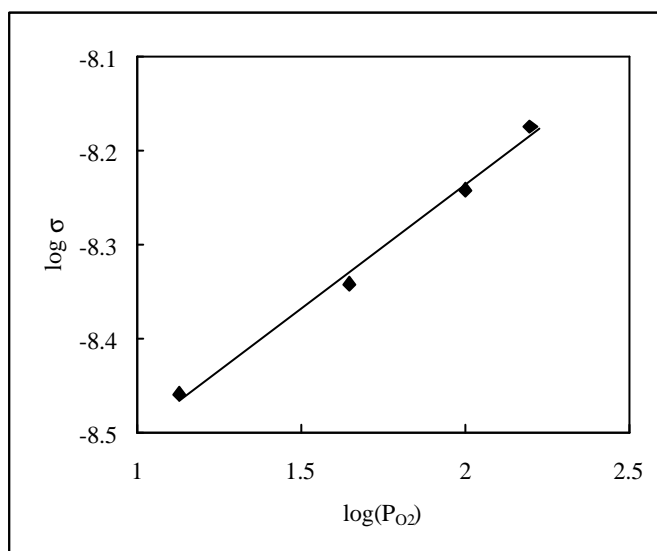


Figure VI.3. Courbe de variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log(P_{\text{O}_2})$ sous air, à 400°C.

Mesures sous oxygène

Sous oxygène, à 500°C, la conductivité devient indépendante de P_{O_2} (figure VI.4). Le solide semble devenir semiconducteur intrinsèque: $\partial \sigma / \partial P_{\text{O}_2} = 0$. Cependant, l'énergie d'activation de conduction égale à 15 kcal.mol⁻¹, soit 0,65 eV, ne correspond pas à la moitié de la largeur de la bande interdite $E_G = 3,9$ eV déterminée d'après le spectre d'absorption UV-VIS du pyrophosphate de titane, présenté sur la figure VI.5.

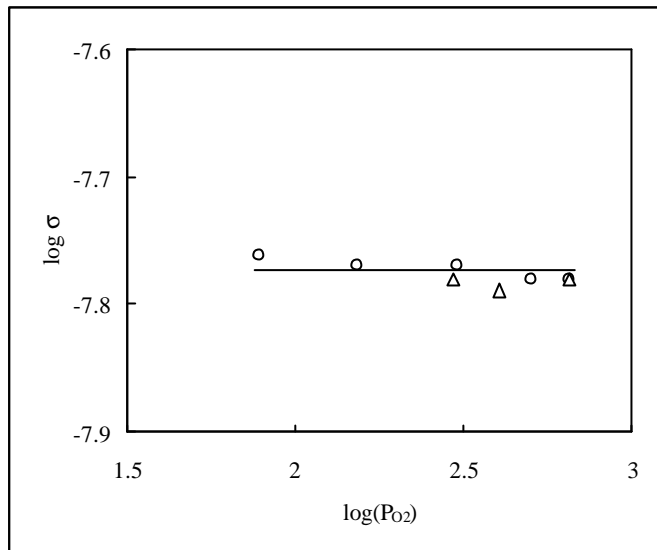


Figure VI.4. Courbes de variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log(P_{O_2})$, à 500°C

(○ – sous pression d’oxygène croissante ; Δ – sous pression d’oxygène décroissante).

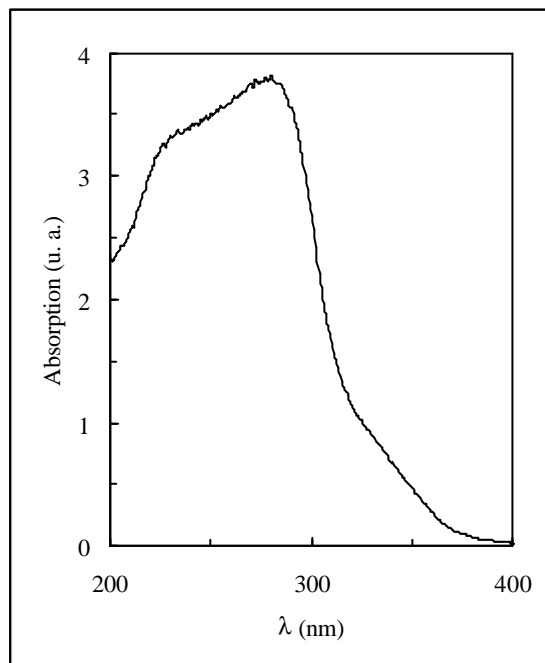
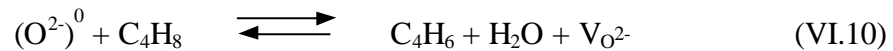
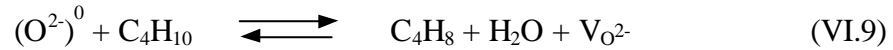


Figure VI.5. Spectre d’absorption UV-visible de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$.

Le solide ne peut être donc pas considéré comme un semiconducteur intrinsèque mais plutôt comme un semiconducteur extrinsèque dont les sources de porteurs de charge sont indépendantes de la pression d’oxygène.

Influence des réactifs sur la conductivité électrique

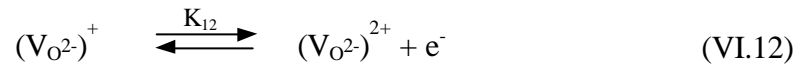
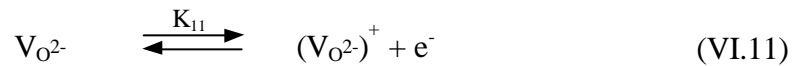
Le catalyseur est chauffé sous air jusqu'à 500°C (5°.min⁻¹). Après atteinte de l'équilibre de conductivité, qui constitue un état de référence pour la conductivité, l'air est promptement évacué et remplacé par 60 Torr de *n*-butane. La séquence de *n*-butane est précédée par une évacuation très rapide (moins d'une minute) au cours de laquelle la conductivité électrique baisse de manière significative (figure VI.6), confirmant le caractère semiconducteur de type p du solide. Cependant, l'introduction de *n*-butane inverse la nature de la semiconductivité de TiP₂O₇, qui passe du type p au type n (figure VI.6), car $\partial\sigma/\partial P_{C_4H_{10}} > 0$. Ce phénomène peut être expliqué par l'apparition de nouvelles sources d'électrons correspondant à des lacunes d'oxygène. Il y a donc consommation d'anions d'oxygène réticulaire avec formation de lacunes anioniques selon les réactions suivantes :



où $(O^{2-})^0$: entité doublement chargée négativement mais neutre par rapport au réseau,

$V_{O^{2-}}$: lacune anionique non-ionisée.

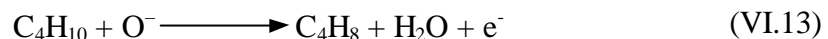
L'ionisation des lacunes anioniques ainsi créées a comme conséquence l'apparition des électrons mobiles :



$(V_{O^{2-}})^+$: lacune anionique mono-ionisée; espèce chargée positivement par rapport au réseau. Sa charge positive est compensée par l'apparition d'un électron mobile dans la bande de conduction du solide.

$(V_{O^{2-}})^{2+}$: lacune anionique doublement ionisée; espèce doublement chargée positivement par rapport au réseau. Ses deux charges positives sont compensées par des électrons quasi-libres, mobiles dans la bande de conduction.

Une deuxième source d'électrons quasi-libres peut être liée à la consommation des espèces superficielles chargées négativement, telles que O^- :



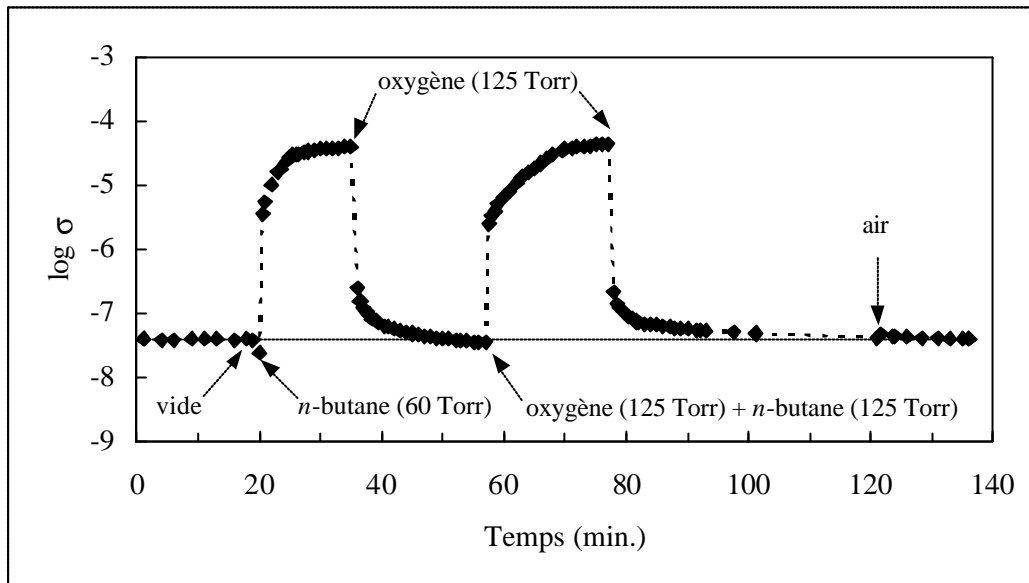


Figure VI.6. Variation de la conductivité électrique du $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ sous séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel, à 500°C .

Après atteinte de l'équilibre de conductivité, la phase réductrice est évacuée, 125 Torr d'oxygène (pour réoxyder le solide) sont introduits et la conductivité est à nouveau suivie comme dans le premier cas. Les hypothèses de la première séquence sont confirmées par la séquence sous oxygène: la conductivité décroît lors de l'introduction de l'oxygène gazeux (figure VI.6) par suite du comblement des lacunes anioniques selon la réaction:



Le solide semble avoir subi un cycle redox, ($\text{O}_2(\text{air})/n\text{-butane}/\text{O}_2$), réversible.

Une autre séquence a été réalisée en présence du mélange oxygène (125 Torr) + *n*-butane (125 Torr). Les pressions partielles des réactifs utilisées sont égales à celles du mélange réactionnel lors des tests catalytiques. L'introduction du mélange réactionnel provoque une nouvelle augmentation de la conductivité (figure VI.6). Elle correspond à la création de lacunes anioniques ionisées avec libération d'électrons de conduction. L'augmentation de la conductivité est plus lente que sous *n*-butane pur. Elle traduit le processus redox subi par la surface du solide conformément aux réactions (VI.9)-(VI.13).

Enfin, le solide est réoxydé par O_2 . D'après le profil $\log(\sigma) = f(t)$, la vitesse de réoxydation du solide par O_2 :

$$V_{\text{réoxydation}} = d[\text{O}_s^{2-}]/dt = - d[(\text{V}_{\text{O}^{2-}})^{2+}]/dt = -1/2 d[e^-]/dt \quad (\text{VI.15})$$

semble identique à celle de la première séquence sous oxygène. La substitution de l'oxygène par l'air en fin de réoxydation, n'a pas d'effet (figure VI.6).

À 400°C, les séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel ont le même effet sur la variation de la conductivité électrique du $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, mais, comme attendu, l'amplitude de cet effet en est beaucoup plus faible (figure VI.7). De plus, d'après le profil des courbes $\log(\sigma) = f(t)$, les vitesses de réduction et d'oxydation à 500°C sont moins élevées qu'à 400°C.

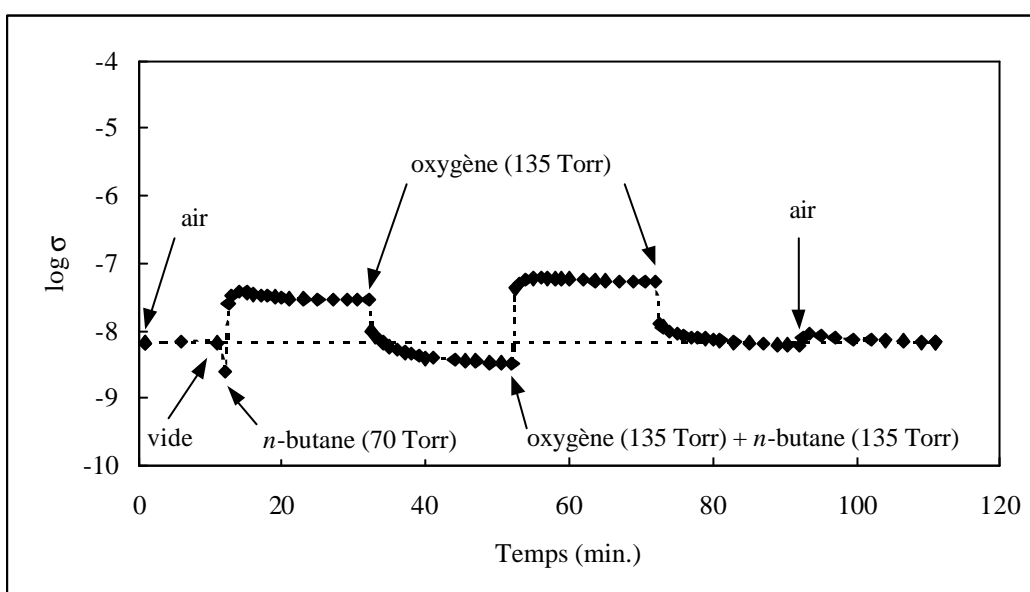


Figure VI.7. Variation de la conductivité électrique du $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ sous séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel, à 400°C.

VI.2.3. Cas du pyrophosphate de zirconium ZrP_2O_7

Influence de la température

Le pyrophosphate de zirconium est, comme le pyrophosphate de titane, un semiconducteur dans les conditions de température de catalyse, car la conductivité électrique, mesurée à l'air, obéit à une loi de type Arrhenius (figure VI.8). L'énergie d'activation de conduction, calculée à partir de la pente de la droite obtenue en portant le $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$, est :

$$E_c = 14,8 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Cette valeur est pratiquement identique à celle observée pour le pyrophosphate de titane.

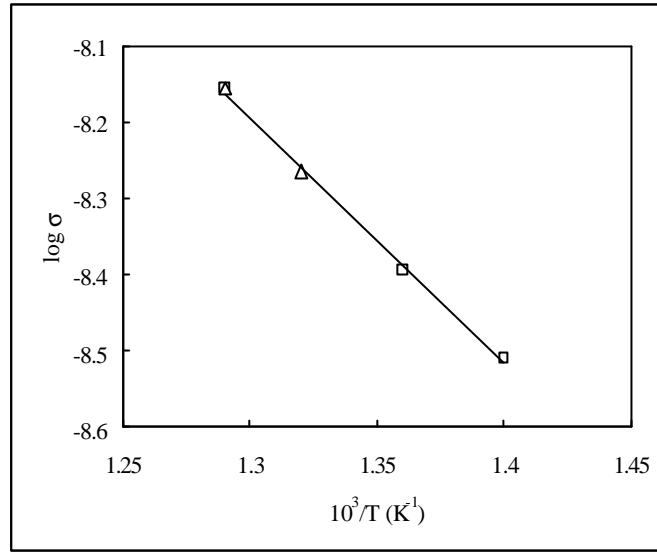


Figure VI.8. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique de ZrP_2O_7
(□ – température décroissante ; Δ – température croissante).

Nature de la semiconductivité

Mesures sous air

Comme dans le cas du pyrophosphate de titane, une fois l'équilibre atteint, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène en faisant varier celle de l'air entre P_{atm} et 60 Torr ce qui correspond à une variation de P_{O_2} allant de 146 à 12,5 Torr. Les résultats sont portés dans un diagramme $\log \sigma = f(\log P_{\text{O}_2})$ (figure VI.9).

Le diagramme se révèle comme linéaire avec une pente p proche de la valeur $+1/4$. La dérivée étant positive ($\partial \sigma / \partial P_{\text{O}_2} > 0$), ZrP_2O_7 sous air est donc un semiconducteur de type p, comme TiP_2O_7 . Le caractère de type p de ZrP_2O_7 pourrait aussi être expliqué à partir d'un modèle de chimisorption de l'oxygène associé à la formation de trous positifs, conformément à l'équation (VI.3). Étant donné que la valeur E_c est identique pour les deux pyrophosphates, TiP_2O_7 et ZrP_2O_7 , l'adsorption de l'oxygène a comme résultat la formation d'espèces O^- identiques sur les deux solides, dont l'enthalpie de formation ΔH_3 est égale à 60 kcal.mol^{-1} (relation (VI.8)).

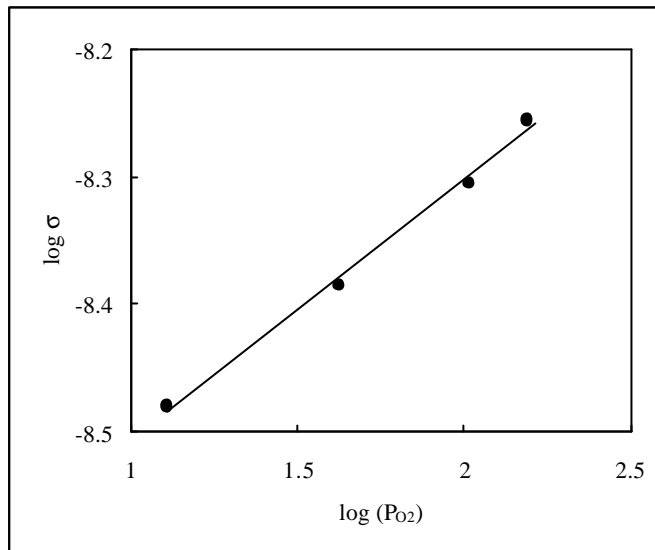


Figure VI.9. Courbe de variation de σ en fonction de P_{O_2} sous air, à 500°C.

Mesures sous oxygène

Sous oxygène, la conductivité devient indépendante de P_{O_2} (figure VI.10). Le solide semble devenir semiconducteur intrinsèque: $\partial\sigma/\partial P_{O_2} = 0$. Cependant, l'énergie d'activation de conduction égale à 15 kcal .mol⁻¹, soit 0,65 eV, ne correspond pas à la moitié de $E_G = 5,8$ eV déterminée à partir du spectre d'absorption UV-VIS du pyrophosphate de zirconium, présenté sur la figure VI.11.

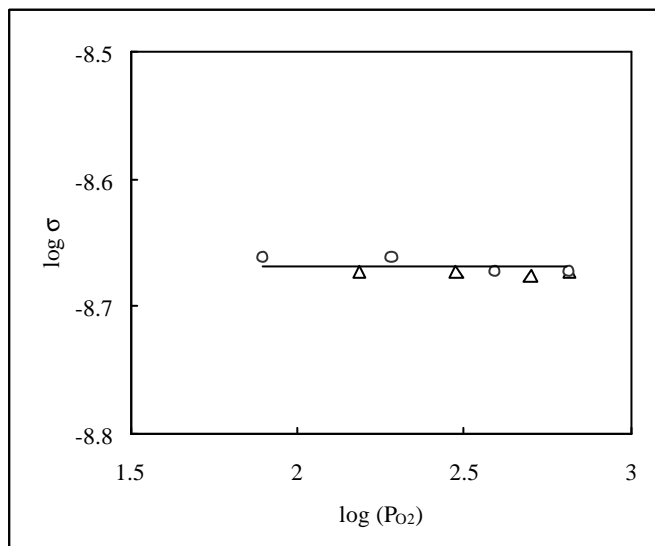


Figure VI.10. Courbes de variation de $\log\sigma$ en fonction de $\log(P_{O_2})$, à 500°C

(\circ – sous pression d'oxygène croissante ; Δ – sous pression d'oxygène décroissante).

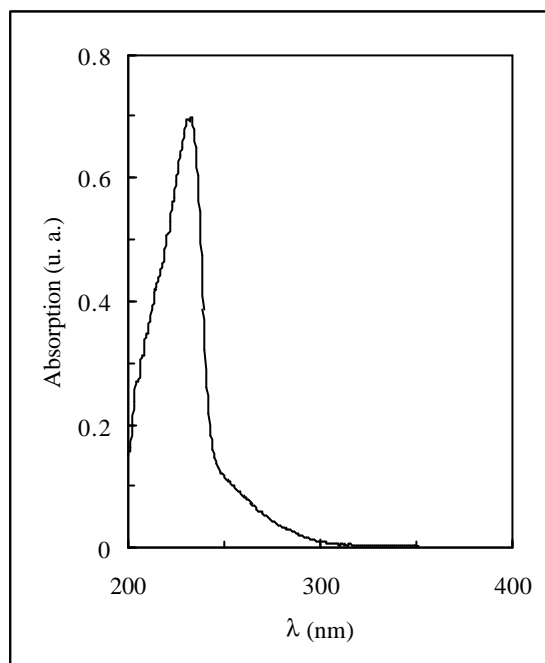


Figure VI.11. Spectre d'absorption UV-visible de ZrP_2O_7 .

Tout comme le TiP_2O_7 , le ZrP_2O_7 ne peut être donc pas considéré comme un semiconducteur intrinsèque mais plutôt comme un semiconducteur extrinsèque dont les sources de porteurs de charge sont indépendantes de la pression d'oxygène.

Influence des réactifs sur la conductivité électrique

Le catalyseur est chauffé sous air jusqu'à 500°C ($5^\circ.\text{min}^{-1}$). Après atteinte de l'équilibre de conductivité, l'air est immédiatement remplacé par 85 Torr de *n*-butane. La séquence de *n*-butane est précédée par une évacuation très rapide (moins d'une minute) au cours de laquelle la conductivité électrique baisse de manière significative (figure VI.12), confirmant le caractère semiconducteur de type p du solide. La séquence de *n*-butane est suivie d'une séquence d'oxygène (135 Torr) puis du mélange réactionnel. Ce dernier est ensuite remplacé par l'oxygène (135 Torr) et, enfin, le solide est remis à l'air.

On observe sur la figure VI.12 que les séquences de réactifs sur le pyrophosphate de zirconium produisent le même effet que dans le cas du pyrophosphate de titane : l'introduction de *n*-butane inverse la nature de la semiconductivité du ZrP_2O_7 , qui passe du type p au type n, mais d'une manière plus brutale. La conductivité décroît lors de l'introduction d'oxygène gazeux par suite du comblement des lacunes anioniques formées sous *n*-butane. Par contre,

l'amplitude de cet effet est beaucoup moins élevée dans le cas du pyrophosphate de zirconium.

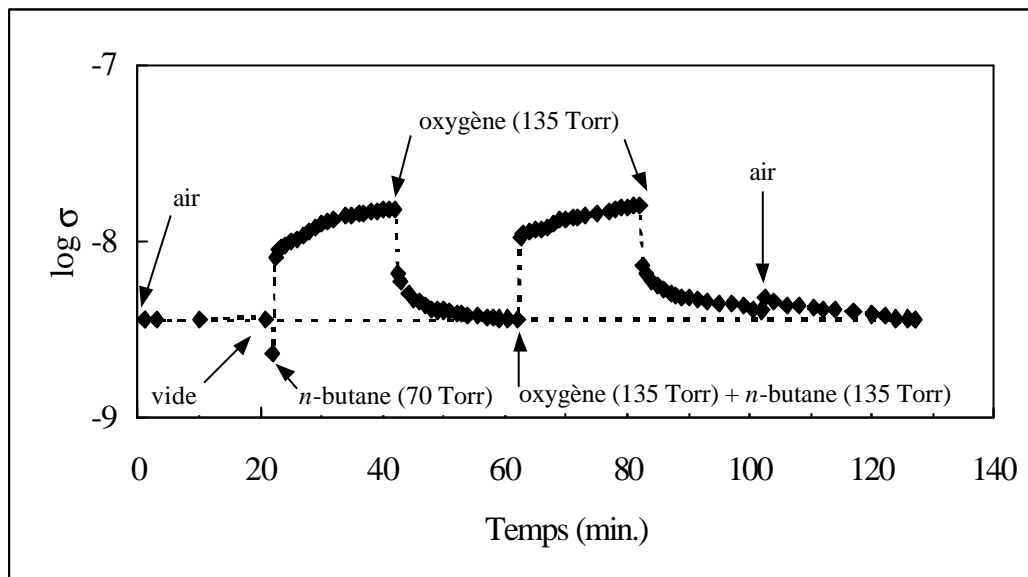


Figure VI.12. Variation de la conductivité électrique de ZrP_2O_7 sous séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel, à 500°C.

VI.2.4. Cas du pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M3

Nous avons effectué des mesures de conductivité électrique sur le pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M3, qui est un solide amorphe, afin d'étudier l'influence de la cristallinité sur la conductivité électrique en comparant les résultats à ceux obtenus pour le pyrophosphate cristallisé TiP_2O_7 -M1.

Influence de la température

Dans ce cas, l'énergie d'activation de conduction, calculée à partir de la pente de la droite obtenue en portant le $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ (figure VI.13), est :

$$E_c = 20,7 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

Cette valeur est d'environ 6 kcal.mol⁻¹ supérieure à celle qui correspond au pyrophosphate de titane TiP_2O_7 -M1.

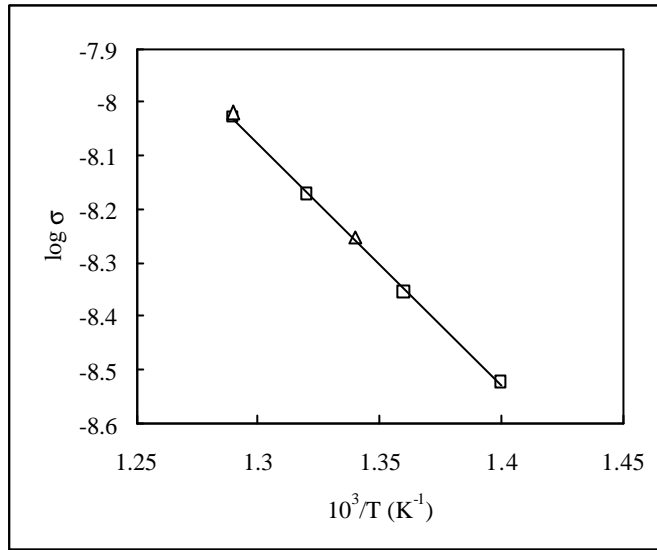


Figure VI.13. Diagramme d'Arrhenius de la conductivité électrique de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$
 (□ – température décroissante ; Δ – température croissante).

Nature de la semiconductivité

Mesures sous air

Nous avons donc fait varier la pression partielle d'oxygène en faisant varier celle de l'air entre $P_{\text{atm}} = 732$ et 75 Torr ce qui correspond à une variation de P_{O_2} allant de 153 à 16 Torr. Les résultats sont portés dans un diagramme $\log \sigma = f(\log P_{\text{O}_2})$ (figure VI.14).

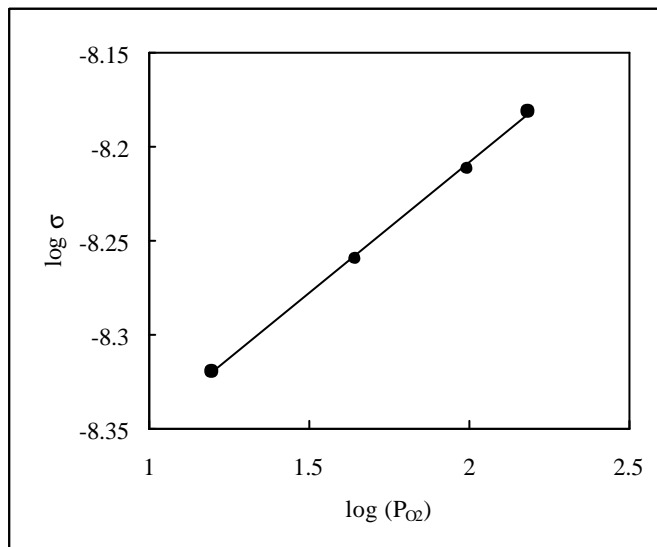


Figure VI.14. Courbe de variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log(P_{\text{O}_2})$ sous air, à 500°C.

Le diagramme se révèle linéaire avec une pente $p = 0,14$. Il en résulte que $n = 7$. La dérivée étant positive ($\partial\sigma/\partial P_{O_2} > 0$), TiP_2O_7 -M3 sous air est donc un semiconducteur de type p. Le modèle avec $n = 7$ correspond à un modèle complexe, qui, toutefois, rend compte de la sur-stœchiométrie en oxygène anionique et de la conductivité par trous positifs, tout comme dans le cas du TiP_2O_7 -M1.

Mesures sous oxygène

Sous oxygène, la conductivité devient, comme dans les autres cas, indépendante de P_{O_2} (figure VI.15). Le solide semble devenir un semiconducteur intrinsèque: $\partial\sigma/\partial P_{O_2} = 0$. Cependant, l'énergie d'activation de conduction égale à $20,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit $0,9 \text{ eV}$, ne correspond pas à la moitié de $E_G = 3,5 \text{ eV}$, déterminée à partir du spectre d'absorption UV-VIS du pyrophosphate de titane – M3, présenté sur la figure VI.16. On peut également interpréter ces résultats comme dans le cas du TiP_2O_7 -M1. Le solide ne peut être pas considéré comme un semiconducteur intrinsèque mais plutôt comme un semiconducteur extrinsèque dont les sources de porteurs de charge sont indépendantes de la pression d'oxygène.

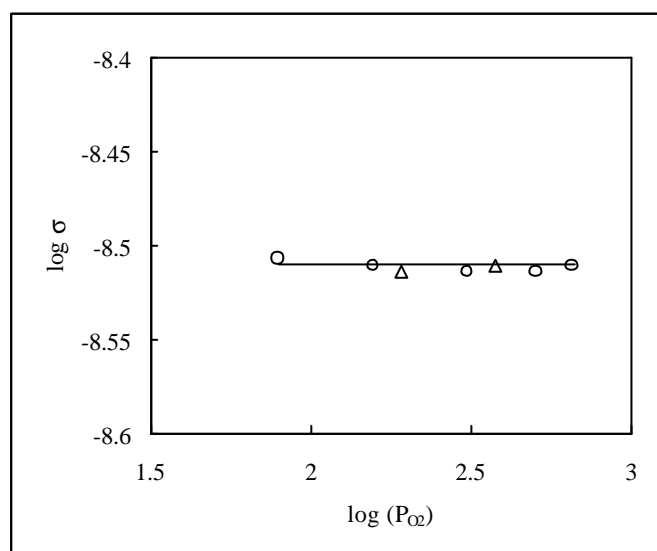


Figure VI.15. Courbe de variation de $\log\sigma$ en fonction de $\log(P_{O_2})$, à 500°C

(○ – sous pression d'oxygène croissante ; Δ – sous pression d'oxygène décroissante).

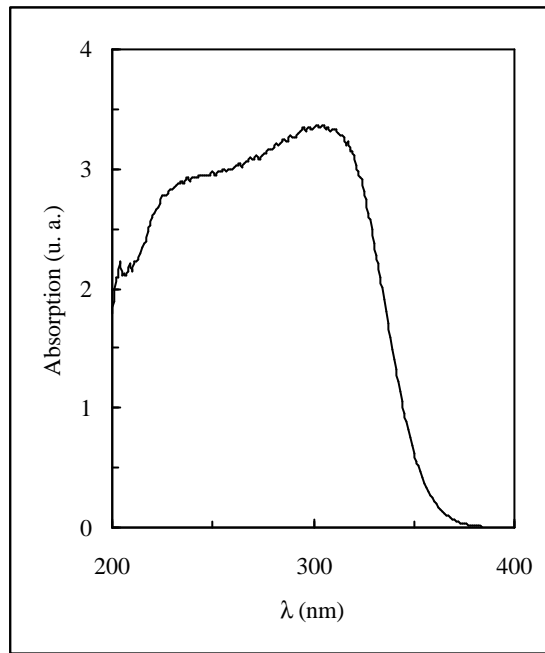


Figure VI.16. Spectre d'absorption UV-visible de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$.

Influence des réactifs sur la conductivité électrique

Ce catalyseur est soumis aux mêmes séquences de réactifs que les autres, à 500°C . L'effet sur la conductivité électrique du solide est présenté sur la figure VI.17. On observe que les séquences de réactifs ont le même effet que sur $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, son amplitude étant comparable à celle observée sur ce même solide, mais à 400°C .

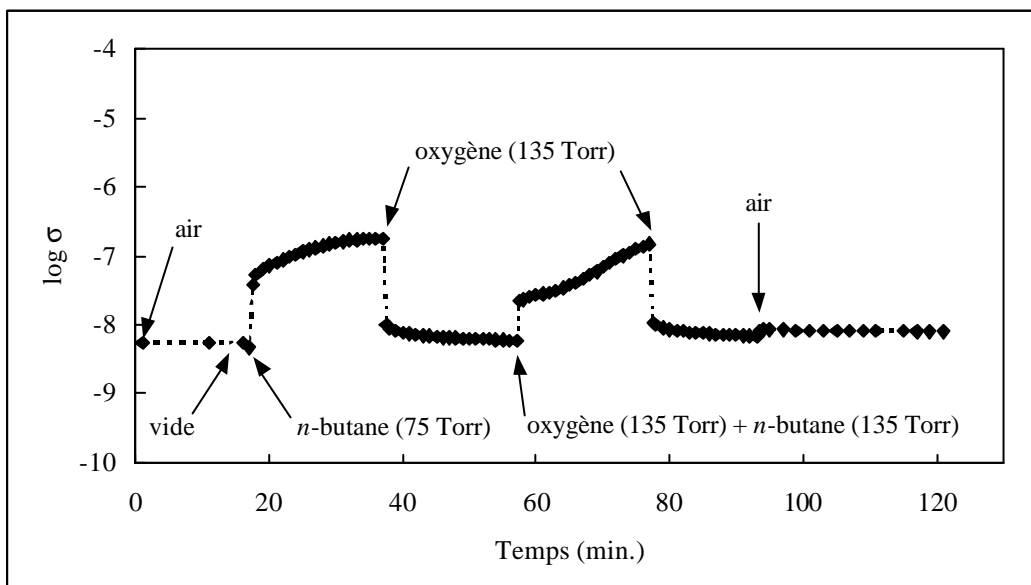


Figure VI.17. Variation de la conductivité électrique de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$ sous séquences successives de n -butane, oxygène et mélange réactionnel, à 500°C .

VI.2.5. Conclusion

À l'issue de sa synthèse, $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ se comporte initialement à l'air et à la température de catalyse (500°C) comme un semiconducteur de type p. Ce type de semiconductivité est relativement rare mais caractérise des catalyseurs oxydes mixtes ou complexes, en général très sélectifs en oxydation ménagée. Donc, initialement TiP_2O_7 semble être apparenté aux phosphates de vanadium qui sont du même type.

Néanmoins, le comportement semiconducteur s'inverse, passant du type p à n, au contact du *n*-butane. Ce phénomène s'apparente, cette fois-ci, à celui observé sur les catalyseurs V-Mg-O [3] pour lesquels, les solides passent du type semiconducteur intrinsèque à celui de semiconducteur extrinsèque de type n. Or ces catalyseurs V-Mg-O sont essentiellement des catalyseurs de déshydrogénation oxydante des alcanes en alcènes.

Dans le cas présent, TiP_2O_7 se révèle être un catalyseur de déshydrogénation oxydante tout comme les catalyseurs V-Mg-O et non pas comme les V-P-O qui non seulement oxydéshydrogènent les alcanes mais permettent d'insérer de l'oxygène d'origine réticulaire [4-6]. Cette insertion d'anions O^{2-} réticulaires de surface dans la molécule organique transitoire d'alcène est favorisée par le caractère semiconducteur de type p qui traduit une sur-stœchiométrie d'anions d'oxygène.

Les différences observées dans la variation de la conductivité électrique du $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ aux deux températures, 400°C et 500°C , sont en concordance avec les différences observées dans le comportement catalytique du même solide en dessous et au-dessus de 450°C , tels que la diminution de plus de trois fois de l'énergie d'activation de la réaction catalytique quand on dépasse 450°C . La variation de la conductivité électrique du $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ sous l'effet des séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel est de trois ordres de grandeur supérieure à 500°C par rapport à celle menée à 400°C .

Le pyrophosphate de zirconium, comme $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, se comporte initialement à l'air et à la température de catalyse (500°C) comme un semiconducteur de type p. Les séquences de réactifs sur le pyrophosphate de zirconium produisent le même effet que dans le cas du pyrophosphate de titane : l'introduction de *n*-butane inverse la nature de la semiconductivité du ZrP_2O_7 , qui passe du type p au type n, mais l'amplitude de cet effet est beaucoup moins élevée dans le cas du pyrophosphate de zirconium, comme l'on peut voir sur la figure VI.18

où l'effet des séquences des réactifs, à 500°C, sur la conductivité électrique des deux catalyseurs est comparativement présenté.

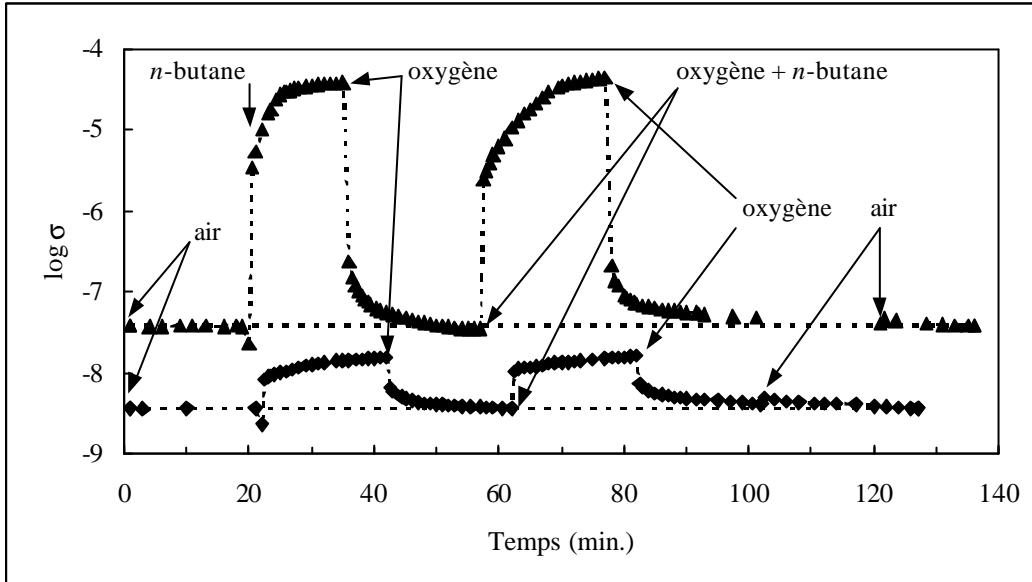


Figure VI.18. Variation de la conductivité électrique de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ (?) et ZrP_2O_7 (◆) sous séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel, à 500°C.

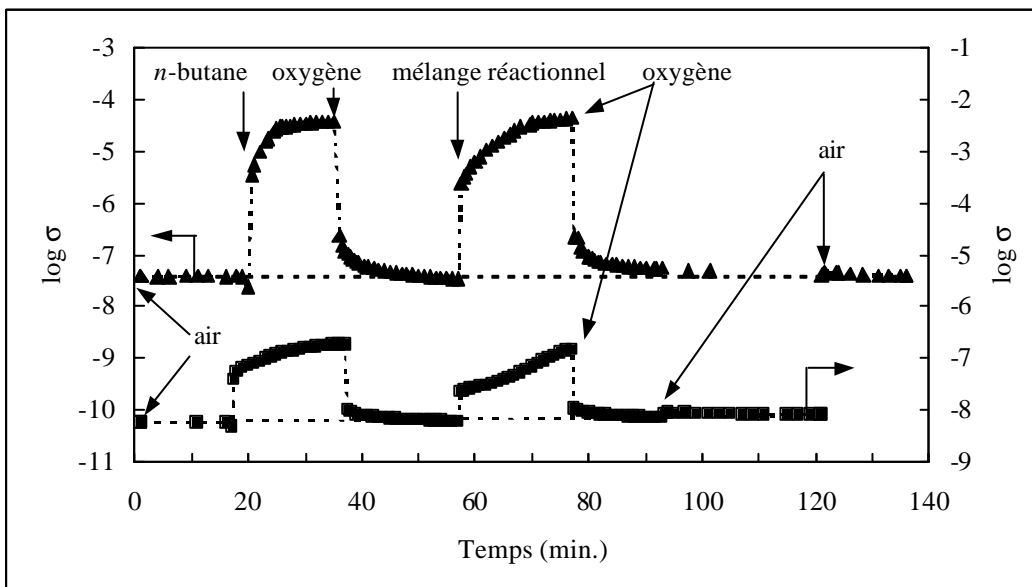


Figure VI.19. Variation de la conductivité électrique de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ (?) et $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$ (■) sous séquences successives de *n*-butane, oxygène et mélange réactionnel, à 500°C.

La comparaison des deux pyrophosphates de titane, $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ et $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$, montre que la conductivité électrique σ dépend de la cristallinité du solide : dans le cas de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$, qui est amorphe, σ est inférieure de 3 ordres de grandeur environ (figure VI.19). De plus, nous observons que la conductivité électrique à 500°C sous l'ajout des réactifs augmente beaucoup moins brutalement dans le cas de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, cristallisé, que dans tous les autres cas. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'on n'a pas uniquement un phénomène de surface, i.e. la formation des lacunes anioniques superficielles, mais aussi un phénomène de volume, i.e. la diffusion des lacunes d'oxygène dans le volume du solide, dans le solide cristallisé à 500°C . La diffusion des lacunes d'oxygène dans le volume du solide jouerait un rôle important dans la réaction sur $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ à haute température. Elle pourrait même être l'étape déterminant la vitesse de transformation du *n*-butane, dont l'énergie apparente d'activation se rapproche de celle d'une telle diffusion (voir tableau IV.15).

VI.3. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

VI.3.1. Introduction

Les ions Ti^{3+} étant paramagnétiques, nous avons suivi par spectroscopie RPE la réduction par le *n*-butane de trois catalyseurs à base de pyrophosphate de titane : TiP_2O_7 -M1, M2 et M3.

VI.3.2. Étude de TiP_2O_7 -M1

Nous avons tout d'abord traité l'échantillon ($25 \cdot 10^{-3}$ g) à 550°C sous oxygène pendant 8 h puis sous vide (10^{-5} Torr) pendant 40 min. Nous avons ensuite refroidi l'échantillon à -196°C et enregistré le spectre RPE (spectre (a) sur la figure VI.20). Bien que faibles, deux signaux correspondant au titane trivalent sont mis en évidence. Le premier de ces signaux (raie 1) est caractérisé par un facteur $g = 1,97$ et devrait correspondre à des cations du volume de l'échantillon dont l'existence est liée à des défauts structuraux du type ions Ti^{3+} en position interstitielle. Le deuxième (raie 2) est caractérisé par un facteur g dont les composantes sont $g_{\perp} = 1,93$ et $g_{\parallel} = 1,92$ et est attribué à des ions Ti^{3+} situés près d'une lacune d'oxygène. Les valeurs observées pour les facteurs g sont très proches de celles observées pour les mêmes types de défauts dans le dioxyde de titane [7].

Nous avons ensuite introduit dans la cellule 22 Torr de *n*-butane à la température ambiante, refroidi l'échantillon à -196°C et enregistré de nouveau le spectre RPE (spectre (b) sur la figure VI.20). On observe que le signal reste inchangé. Le *n*-butane ne réduit pas le pyrophosphate de titane à la température ambiante.

Dans l'étape suivante nous avons chauffé l'échantillon successivement à 250, 350, 400 et 440°C pendant 30 min. et enregistré après chaque traitement thermique le spectre RPE à -196°C (spectres (c), (d), (e) et (f) sur la figure VI.20). Le signal de Ti^{3+} reste inchangé sur les spectres (c) et (d), le *n*-butane ne réduisant le solide ni à 250°C ni à 350°C . À 400°C une faible réduction du solide est observée (spectre (e)). Par contre, à partir de 440°C une augmentation significative de l'intensité du signal RPE de Ti^{3+} est observée, qui rend compte d'une réduction profonde du solide dans ces conditions.

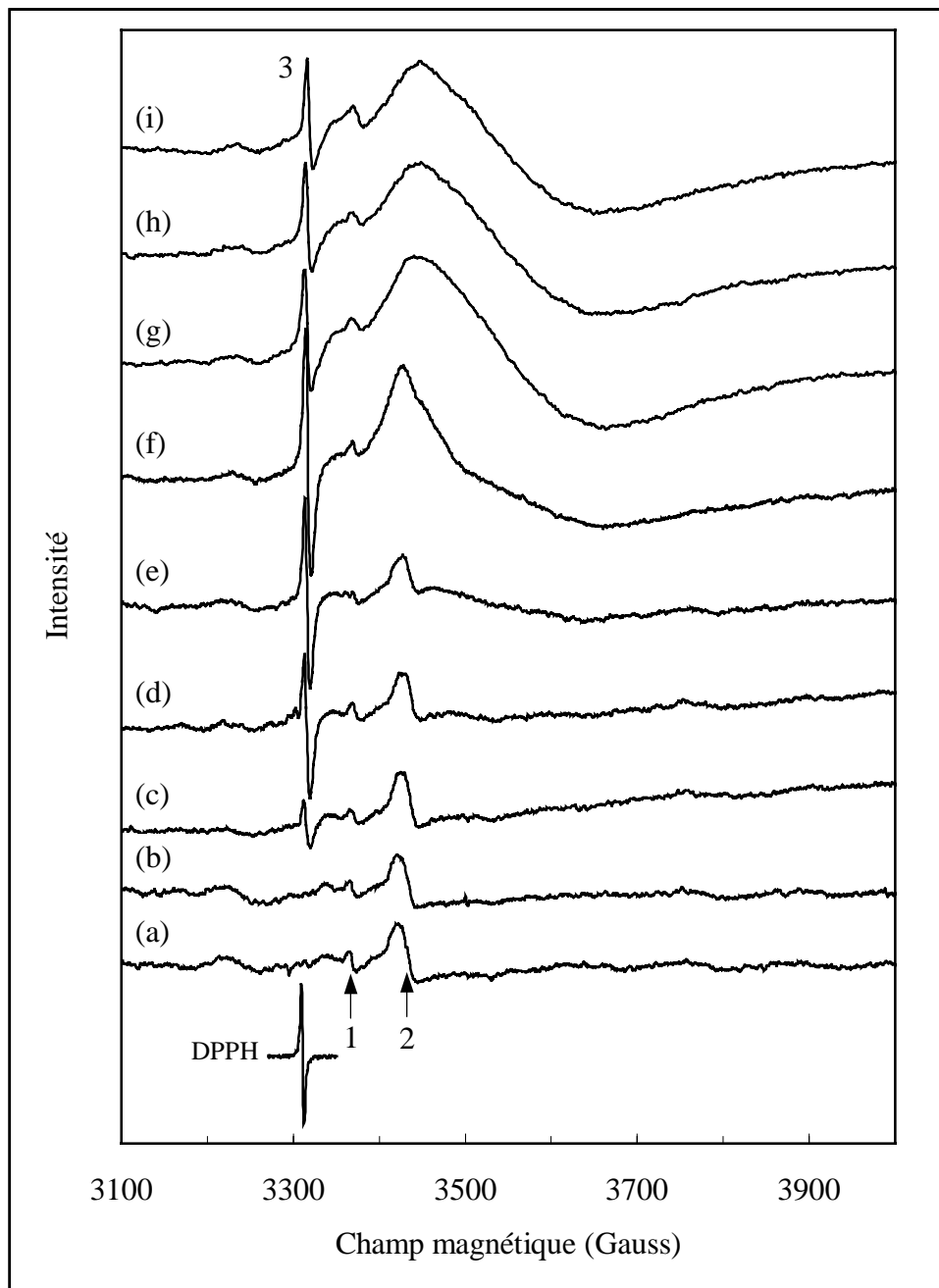


Figure VI.20. Spectres RPE de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ après traitement sous oxygène à 550°C suivi d'un traitement sous vide (a), après traitement sous *n*-butane à la température ambiante (b), à 250°C (c), à 350°C (d), à 400°C (e), à 440°C (f), à 480°C (g), à 520°C (h) et à 550°C (i).

Conditions d'enregistrement : température -196°C ; amplification du signal $2 \cdot 10^4$.

Le signal RPE correspondant au Ti^{3+} continue d'augmenter lorsque l'on chauffe à plus haute température (spectres (g), (h) et (i) sur la figure VI.20). Le degré de

réduction du pyrophosphate de titane dépend donc de la température : plus la température est élevée, plus le degré de réduction est grand.

La raie 3, que nous observons sur les spectres RPE des échantillons chauffés à 250°C ou plus, est attribuée à des espèces carbonées [7]. En effet, elle est symétrique, son facteur g est voisin de celui de l'électron libre et son intensité diminue fortement si l'échantillon est maintenu 8 h à 550°C dans l'oxygène (spectre (c) sur la figure VI.21).

Enfin, nous avons évacué la cellule sous vide, réoxydé le solide à 550°C sous un courant d'oxygène pendant 8 h et enregistré le spectre RPE à -196°C (spectre (c) sur la figure VI.21). Celui-ci est pratiquement identique au spectre enregistré avant les expériences de réduction (spectre (a) sur la figure VI.21) ce qui montre que la réduction du titane observée est totalement réversible.

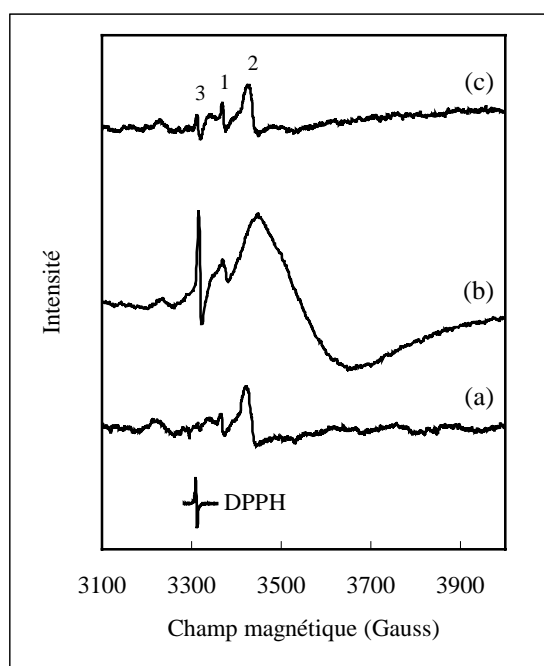


Figure VI.21. Spectres RPE de TiP_2O_7-M1

avant les expériences de réduction (a), après traitement sous *n*-butane à 550°C (b) et après expériences de réduction et réoxydation à 550°C sous oxygène (c).

Conditions d'enregistrement : température -196°C ; amplification du signal $2 \cdot 10^4$.

Dans une dernière expérience, sur un échantillon frais, traité à 550°C sous oxygène pendant 8 h puis sous vide (10^{-5} Torr) pendant 40 min., nous avons introduit 1 Torr d'oxygène. Après un traitement thermique à 550°C pendant 30 min. nous avons

enregistré le spectre RPE à -196°C (figure VI.22). On observe l'apparition d'une raie à champ faible, dont la valeur du facteur g est égale à 2,007. Selon Che *et al.* [8], qui ont observé un signal identique sur TiO_2 , ce dernier correspondrait à l'espèce O^- .

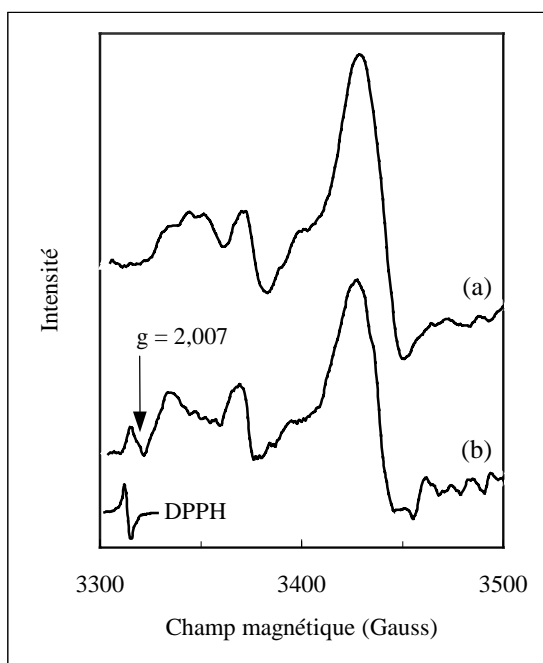


Figure VI.22. Spectres RPE de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ après traitement sous oxygène à 550°C suivi d'un traitement sous vide (a) et après traitement à 550°C sous 1 Torr de O_2 (b).

Nous avons représenté sur la figure VI.23, la variation de l'intensité du signal RPE de Ti^{3+} en fonction de la température de traitement de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ sous *n*-butane. On observe que l'intensité du signal augmente fortement entre 400 et 440°C . Pour des températures supérieures à 440°C le signal RPE de Ti^{3+} continue d'augmenter mais d'une manière moins brutale.

Cette température de début de réduction comprise entre 400 et 440°C est très proche de celle où nous observons un changement de pente de la droite d'Arrhenius en catalyse (voir figure IV.15). Il est donc vraisemblable que le changement observé dans le comportement du catalyseur à partir de cette température est lié à la réduction du solide. De plus, une corrélation parfaitement linéaire est observée entre l'intensité relative du signal RPE de Ti^{3+} et la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane mesurée dans le domaine $450\text{-}570^{\circ}\text{C}$ (figure VI.24).

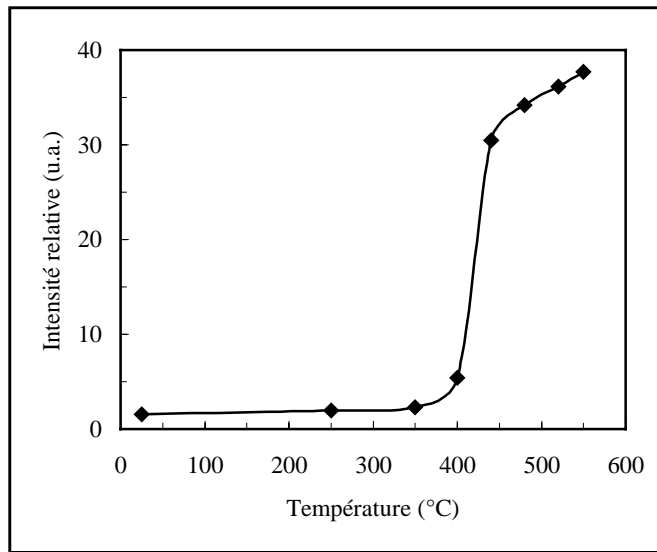


Figure VI.23. Variation de l'intensité relative du signal RPE de Ti^{3+} en fonction de la température du traitement de TiP_2O_7 -M1 sous *n*-butane.

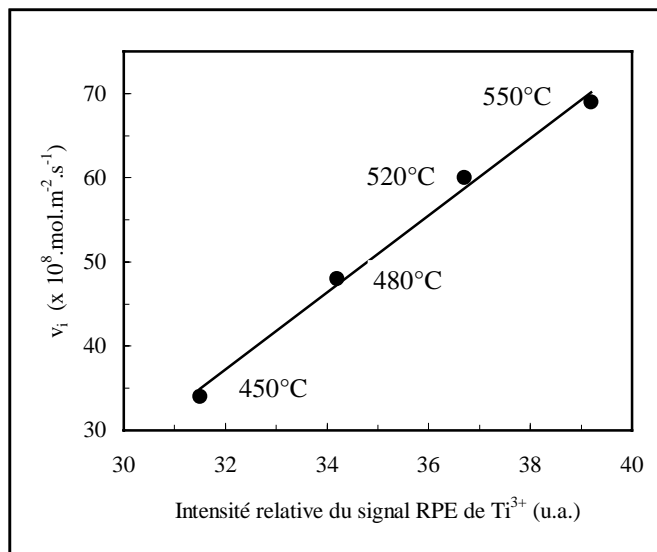


Figure VI.24. Variation de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane sur TiP_2O_7 -M1 (v_i) en fonction de l'intensité relative du signal RPE de Ti^{3+} .

Il est à noter que les oxydes contenant des ions titane sont soumis à l'équilibre électrochimique



qui n'est fortement déplacé à droite qu'à la température de l'azote liquide. Dès la température ambiante et, à fortiori, à la température de catalyse, l'équilibre (VI.16) est

fortement déplacé vers la gauche. Donc, les spectres de RPE enregistrés à -196°C permettent en fait de mettre en évidence et quantifient les électrons produits par les réactions (VI.11), (VI.12) et (VI.13) à haute température et qui sont piégés à basse température sous forme d'ions Ti^{3+} .

VI.3.3. Étude comparative des pyrophosphates de titane M1, M2 et M3

De la même façon nous avons étudié les deux autres pyrophosphates de titane, $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$ et $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$. Leur comportement, du point de vue de la spectroscopie RPE, est pratiquement identique : ils ne sont fortement réduits qu'à partir de 440°C et la réduction est totalement réversible. Cette température est toujours identique à celle à laquelle on observe la rupture de la droite d'Arrhenius en catalyse (voir figure V.6). Cette observation confirme donc la relation existant entre le changement de mécanisme réactionnel et la réduction du solide.

Les composantes des tenseurs magnétiques correspondant aux signaux RPE de Ti^{3+} dans les pyrophosphates de titane M1, M2 et M3 sont très proches de la valeur 2 (tableau VI.1) et en même temps proches de celles observées dans des verres de phosphate de titane [9] ou dans le dioxyde de titane [7].

Tableau VI.1. Paramètres RPE de Ti^{3+} et nombre de spins par unité de surface

Catalyseur	Composantes du tenseur magnétique g		Nombre de spins.m ⁻²
	g _⊥	g _∥	
$\text{TiP}_2\text{O}_7 - \text{M1}$	1,93	1,82	$6,2 \cdot 10^{17}$
$\text{TiP}_2\text{O}_7 - \text{M2}$	1,93	1,84	$2,1 \cdot 10^{17}$
$\text{TiP}_2\text{O}_7 - \text{M3}$	1,92	1,79	$4,2 \cdot 10^{17}$

Étant donné que les surfaces spécifiques des trois catalyseurs sont très différentes (voir tableau V.1), pour comparer le degré de réduction du titane à la surface de ces solides nous avons calculé le nombre de spins par unité de surface (tableau VI.1). On observe que le degré de réduction de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ est supérieur à celui correspondant au $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M3}$ qui, à son tour, est supérieur à celui de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M2}$. Il est intéressant de

remarquer une corrélation identique à celle mise en évidence sur $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ traité à différentes températures, existant entre le degré de réduction et la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane (figure VI.25). Cela mène à la conclusion que l'oxydo-réduction du titane joue un rôle important dans le mécanisme réactionnel ayant lieu sur les trois catalyseurs à des températures supérieures à 450°C.

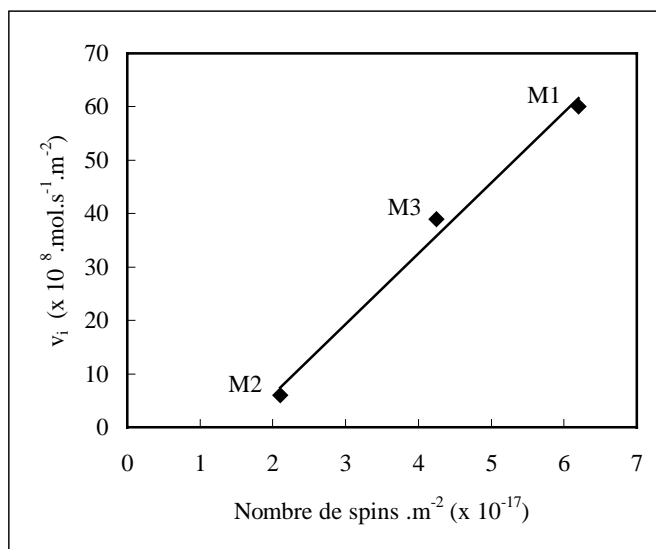


Figure VI.25. Variation de la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane sur $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, M2 et M3 (v_i) en fonction de l'intensité du signal RPE de Ti^{3+} , exprimée en nombre de spins par unité de surface.

VI.3.4. Conclusion

Il apparaît clairement à partir des résultats de l'étude RPE que la rupture de la droite d'Arrhenius observée à 450°C lors de la déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur les catalyseurs à base de pyrophosphate de titane est liée à la réduction du solide qui a lieu à la même température. De plus, étant donné les corrélations observées entre la vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane et le degré de réduction du catalyseur mesuré par spectroscopie RPE, il est vraisemblable que l'oxydo-réduction du titane joue un rôle très important dans le mécanisme réactionnel à haute température sur ces catalyseurs.

VI.4. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

VI.4.1. Introduction

Nous avons suivi par spectroscopie Raman *in situ* l'évolution du pyrophosphate de titane $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$, en fonction de la température afin de mettre en évidence l'évolution des modes de vibration sous flux réactionnel notamment vers 450°C lorsque les propriétés catalytiques de ce solide sont modifiées.

VI.4.2. Étude *in situ* du pyrophosphate de titane $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$

Les spectres Raman de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ ont été enregistrés sous mélange réactionnel (rapport air/*n*-butane = 5) pour des températures allant de 270 à 554°C dans le domaine de fréquence $100\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Les raies Raman de TiP_2O_7 se situent principalement vers 1000 cm^{-1} ($1200\text{ cm}^{-1} < \nu_{\text{as}}\text{ PO}_3 < 1100\text{ cm}^{-1}$ et $1100\text{ cm}^{-1} < \nu_{\text{s}}\text{ PO}_3 < 980\text{ cm}^{-1}$) et en dessous de 700 cm^{-1} ($600\text{ cm}^{-1} < \delta_{\text{as}}\text{ PO}_3 < 500\text{ cm}^{-1}$, $500\text{ cm}^{-1} < \delta_{\text{s}}\text{ PO}_3 < 400\text{ cm}^{-1}$ et $400\text{ cm}^{-1} < \delta_{\text{P-O-P}} < 300\text{ cm}^{-1}$). Le spectre de TiP_2O_7 présente également des raies Raman du second ordre au delà de 1200 cm^{-1} . Le nombre important de raies entre 300 et 400 cm^{-1} par exemple, traduit une multiplicité de sites importante. La figure VI.26 présente l'évolution des spectres entre 700 et 1280 cm^{-1} .

On constate qu'à partir de 400°C environ, le signal Raman de TiP_2O_7 diminue brusquement sur tout le domaine spectral. Parallèlement, il apparaît deux bandes larges vers 1360 et 1580 cm^{-1} caractéristiques d'espèces graphitiques très désordonnées (figure VI.27). L'apparition de ces espèces très absorbantes à la surface du catalyseur provoque la chute du signal Raman. Leur formation soudaine semble correspondre à l'apparition des lacunes anioniques dans le pyrophosphate de titane. A partir de 450°C environ, les bandes de TiP_2O_7 commencent à retrouver leurs intensités initiales suite à la disparition des espèces carbonées qui commencent à brûler. Ce phénomène peut être relié à la forte augmentation de la vitesse de diffusion des lacunes d'oxygène dans le pyrophosphate de titane à partir de 450°C , diffusion qui devient malgré tout l'étape limitante de la réaction, comme cela a été démontré par mesures de conductivité électrique sous l'ajout de réactifs (voir sous-chapitre VI.2). Enfin, lorsque le mélange réactionnel est remplacé par de l'air entre 400 et 450°C , le signal Raman de TiP_2O_7 retrouve son intensité initiale en quelques minutes et inversement.

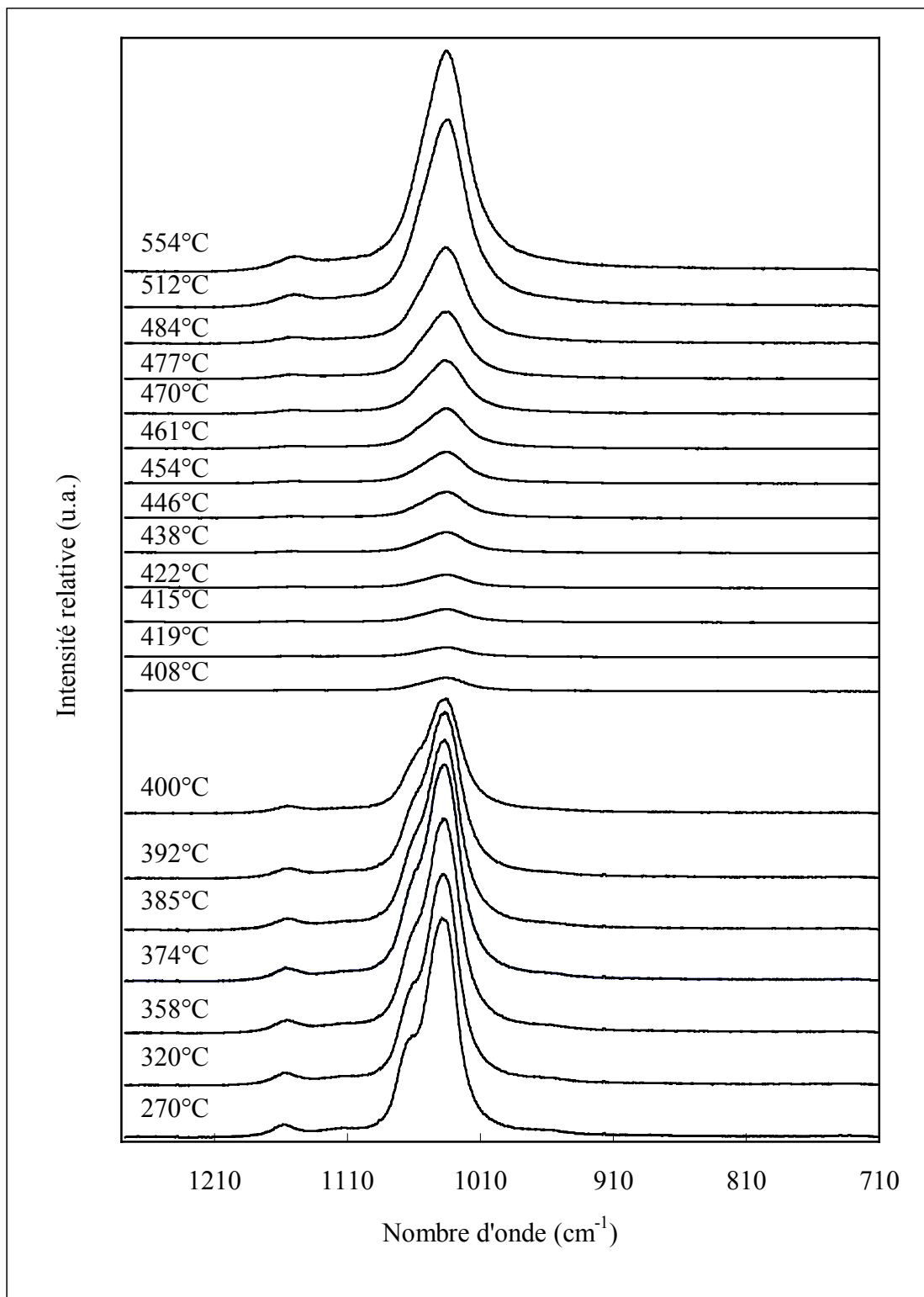


Figure VI.26. Spectres Raman de $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-M1}$ sous mélange réactionnel à des différentes températures, dans le domaine haute fréquence.

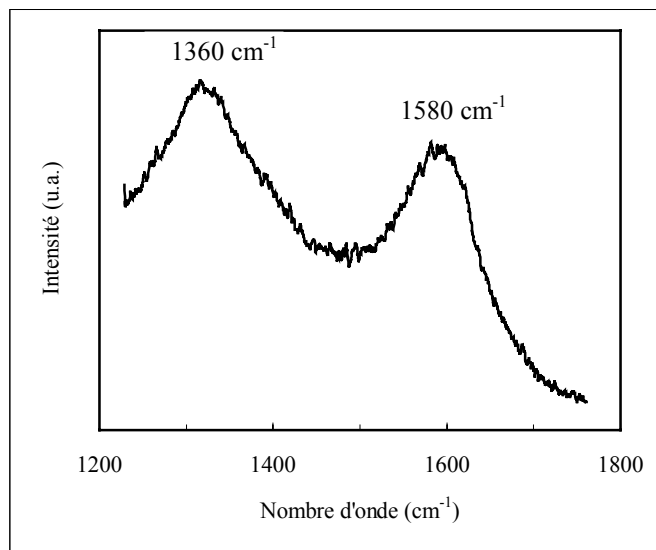


Figure VI.27. Spectre Raman caractéristique d'espèces graphitiques très désordonnées à la surface de TiP_2O_7 .

VI.4.3. Conclusion

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence une modification du catalyseur TiP_2O_7 -M1 vers 450°C qui pourrait être corrélée au changement de mécanisme réactionnel observé pour la transformation du *n*-butane à la même température. Une étude approfondie est actuellement menée à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de façon à mieux comprendre l'origine des évolutions d'intensité des bandes mises en évidence.

VI.5. ÉTUDE DE LA RÉACTION PAR ANALYSE TEMPORELLE DE PRODUITS (TAP)

VI.5.1. Introduction

Une transformation chimique résulte généralement de la combinaison de plusieurs étapes élémentaires dont les fréquences fixent la durée de vie moyenne des intermédiaires réactionnels mis en jeu. La cinétique globale est alors imposée par l'étape la plus lente (étape limitante) qui peut être soit une réaction à l'interface gaz-solide, soit la diffusion de matière entre les différentes interfaces du système. Il est donc important de comprendre comment se fait l'étape lente et quels sont les intermédiaires réactionnels formés. Le temps de résolution d'un test catalytique ne permet généralement pas d'atteindre cet objectif. Par contre, le temps de résolution du réacteur TAP (Temporal Analysis of Products) qui est de l'ordre de la milliseconde (2 ordres de grandeur plus court qu'un test de cinétique transitoire classique), permet d'étudier les étapes élémentaires même très rapides. L'utilisation de cette technique développée par Gleaves *et al.* [10,11] est décrite dans le chapitre III.

Les réactifs sont introduits en faible quantité (nanomoles) sous forme de pulses dans un micro-réacteur maintenu sous vide. Il n'existe pas de profil de températures dans la couche catalytique.

VI.5.2. Étude TAP sur le pyrophosphate de titane

Introduction de pulses de n-butane

Dans un premier temps, nous avons pulsé alternativement de l'oxygène et du *n*-butane dilué dans du néon, sur du pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1) à 530°C, l'intervalle entre les deux pulses était de 1 s. Les mélanges O₂ – Ne et C₄H₁₀ – Ne contiennent chacun deux tiers de réactif et un tiers de gaz inerte, le rapport O₂/C₄H₁₀ est égal à 1 (valeur correspondant aux conditions standard de test catalytique – voir sous-chapitre III.2). L'intensité des pulses est d'environ 10¹⁵ molécules/pulse. La figure VI.28 présente les flux de réactifs et de produits enregistrés. On observe que lorsque le *n*-butane est injecté après l'oxygène, le signal de l'oxygène qui décroissait repasse par un maximum qui s'explique par une désorption de l'oxygène faiblement adsorbé. La conversion du *n*-butane est très faible et les produits observés sont le dioxyde de

carbone (produit majoritaire), l'eau et les produits de craquage (éthane, propène). Des traces de butène et butadiène sont également détectées.

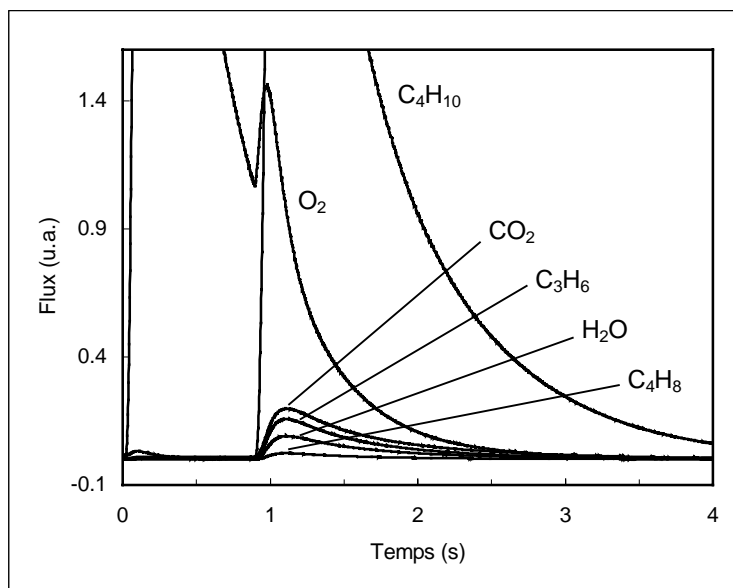


Figure VI.28. Réponses calibrées des réactifs et produits lors de l'introduction d'un pulse de *n*-butane, 1 s après un pulse d'oxygène, à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1).

L'oxygène et le *n*-butane ont ensuite été pulsés simultanément à la même température avec un rapport O₂/C₄H₁₀ égal à 2. La conversion du *n*-butane reste beaucoup plus faible que celle obtenue lors d'un test catalytique classique et les produits observés ne correspondent toujours pas à ceux attendus.

Les expériences décrites ont été réalisées sous vide et il est possible que la faible conversion du *n*-butane soit liée au fait que ce dernier nécessite une pression assez élevée pour s'adsorber sur le catalyseur et, donc, pour réagir. La faible conversion du *n*-butane pourrait également être due aux très faibles temps de contact dans le réacteur TAP. Nous avons donc conduit une nouvelle expérience en pulsant du *n*-butane sur une masse double de catalyseur (1 g), sous pression atmosphérique de néon. Les flux de réactif et des produits obtenus sont présentés sur la figure VI.29. On observe que le butène et le butadiène se trouvent bien parmi les produits de réaction. Le signal du dioxyde de carbone est particulièrement large. Ce phénomène s'explique soit par une interaction réversible entre ce produit et le catalyseur, soit par une transformation des

intermédiaires réactionnels adsorbés, sur la surface du solide, en dioxyde de carbone. Cette dernière interprétation est la plus vraisemblable.

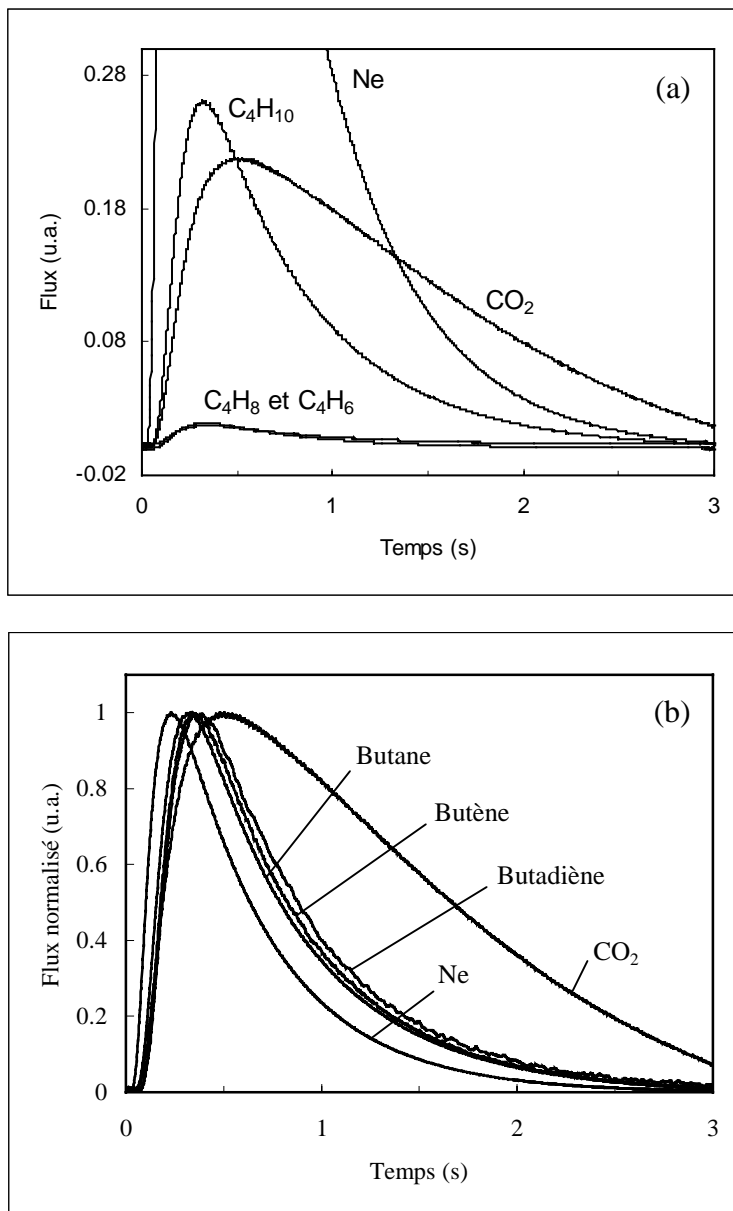
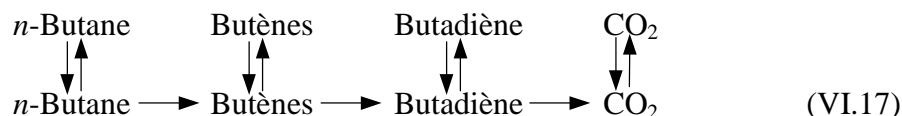


Figure VI.29. (a) Réponses du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de *n*-butane à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1), sous pression atmosphérique de néon ; (b) réponses normalisées.

On observe également que les signaux de *n*-butane, butènes, butadiène et CO₂ sortent toujours dans cet ordre (figure VI.29.b). Ceci nous permet de proposer pour la conversion du *n*-butane l'existence d'un chemin réactionnel du type :



Introduction de pulses de butène-1

Après une oxydation préalable du catalyseur avec de l'oxygène, de l'oxygène et du butène-1 ont été alternativement pulsés à 530°C. L'intervalle entre les deux pulses était de 0,4 s et les pulses étaient constitués de mélanges O₂ – Ne et C₄H₈ – Ne contenant chacun deux tiers de réactif et un tiers d'inerte. Le rapport O₂/C₄H₈ global était égal à 1 et l'intensité des pulses d'environ 10¹⁵ molécules/pulse. La figure VI.30 présente les flux normalisés des réactifs et des produits enregistrés.

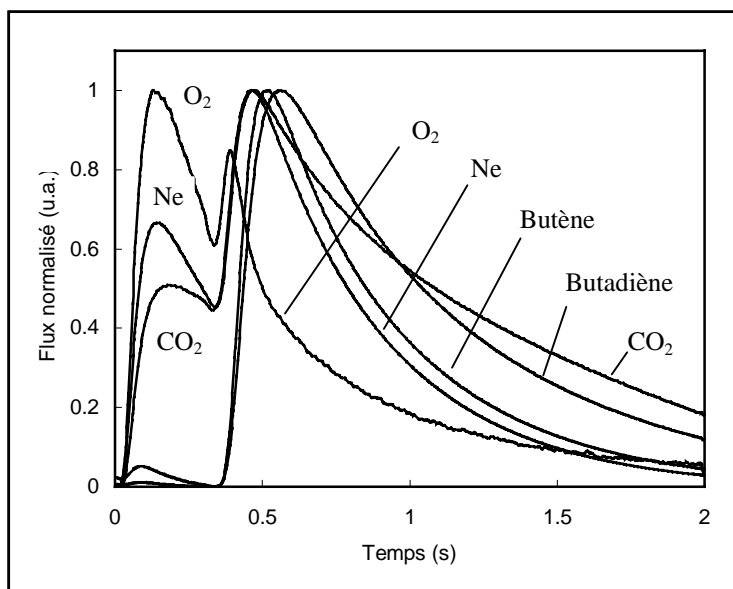
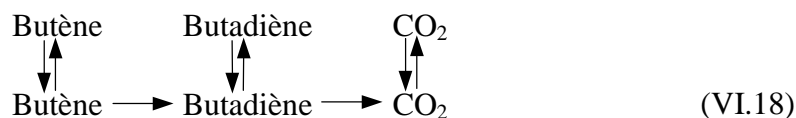


Figure VI.30. Réponses normalisées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses alternés O₂ – C₄H₈ ($\Delta t = 0,4$ s) à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1).

On observe que le signal correspondant au dioxyde de carbone apparaît lorsque l'oxygène est injecté. Ce fait s'explique par l'oxydation des espèces adsorbées sur la surface du catalyseur. Lorsque le butène-1 est injecté, le signal de l'oxygène atteint comme dans le cas du *n*-butane un maximum ce qui s'interprète par une désorption de l'oxygène faiblement adsorbé sous l'effet du flux de butène. Les résultats montrent clairement que les produits de transformation du butène-1 sont le butadiène et le CO₂.

Le fait que le pic du CO₂ traîne, rend compte d'une transformation des intermédiaires de réaction adsorbés sur la surface du solide, en dioxyde de carbone. À partir des courbes de la figure VI.30, le chemin réactionnel principal pour la transformation du butène peut-être schématisé ainsi :



Après cette première expérience, nous avons pulsé simultanément butène-1 et oxygène. Les flux des produits et des réactifs sont présentés sur la figure VI.31.

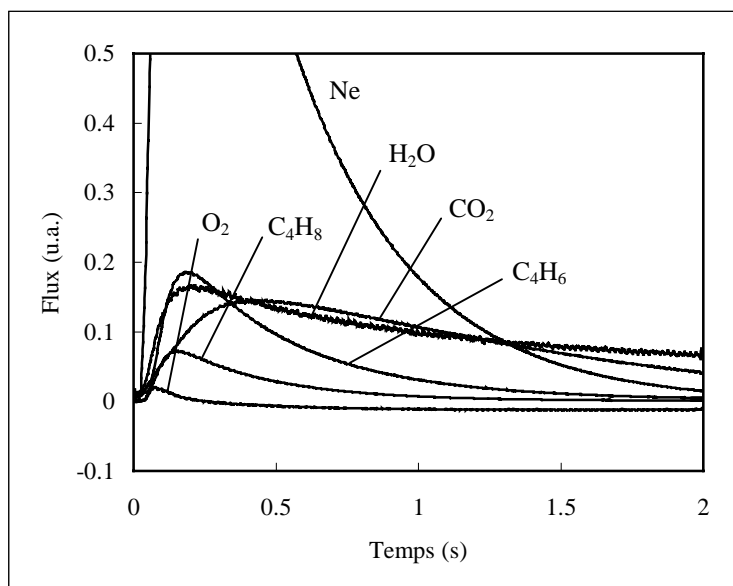


Figure VI.31. Réponses calibrées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses simultanés O₂ – C₄H₈ à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1).

On observe que dans ce cas l'oxygène est presque totalement consommé et que la conversion du butène-1 est très élevée. Le signal de l'eau est très large, ce qui rend compte d'une forte adsorption à la surface du catalyseur. Cette forte adsorption peut expliquer l'effet négatif de l'eau sur les performances catalytiques de TiP₂O₇-M1, observé dans les conditions classiques de test catalytique (voir sous-chapitre V.3).

Sur la figure VI.32, la présentation des flux normalisés de réactifs et de produits montre bien l'existence de la succession de transformations (VI.18).

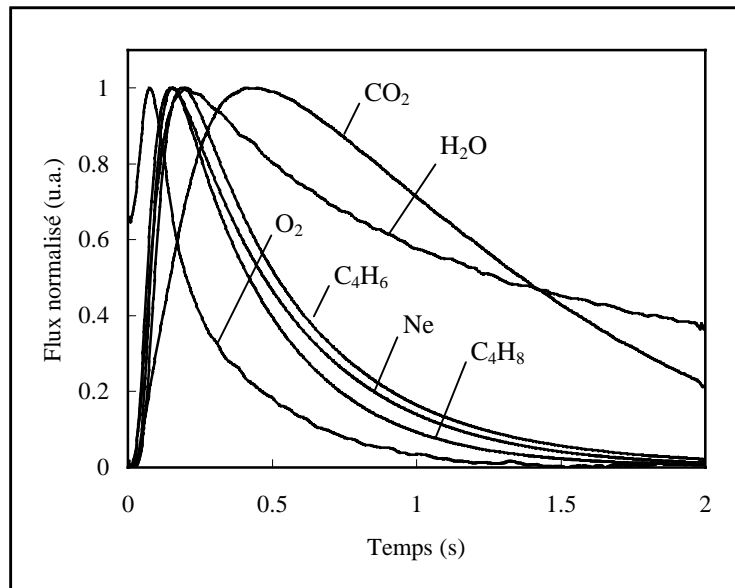


Figure VI.32. Réponses normalisées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses simultanés $O_2 - C_4H_8$ à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de titane (TiP_2O_7-M1).

Après cette série d'expériences, nous avons réoxydé le solide et pulsé seulement du butène-1. Les flux de réactif et de produits observés sont présentés sur la figure VI.33. On observe qu'en l'absence d'oxygène, la conversion du butène restait faible et le produit principal est le butadiène. L'intensité du signal de CO_2 est très faible par rapport à celle observée en présence d'oxygène (figure VI.31).

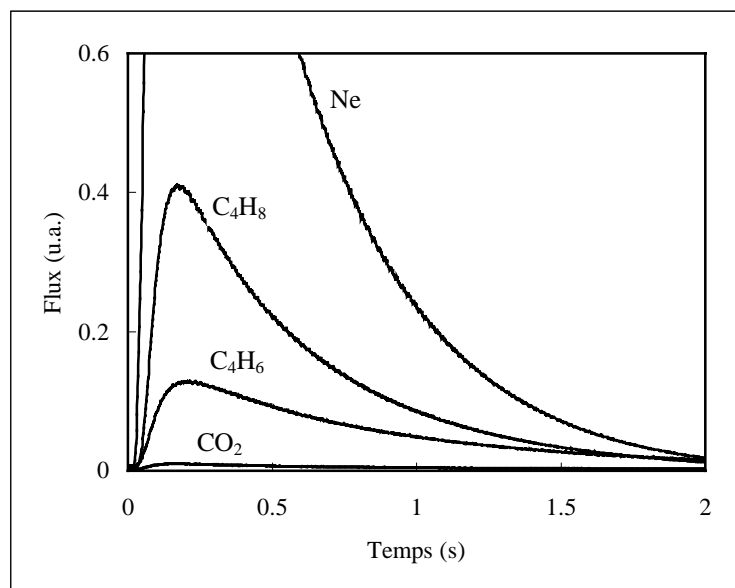


Figure VI.33. Réponses calibrées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_8 à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de titane (TiP_2O_7-M1).

Les flux normalisés sont présentés sur la figure VI.34. On voit bien la formation à la fois du CO₂ et du butadiène à partir de butène.

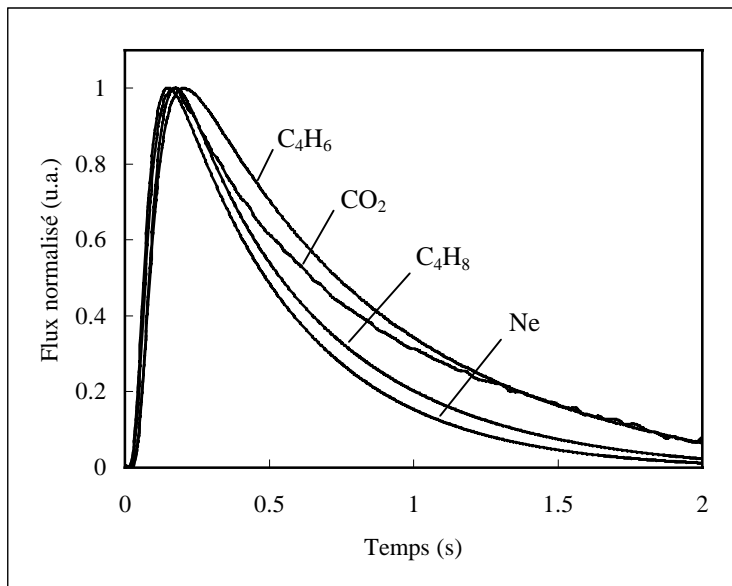


Figure VI.34. Réponses normalisées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C₄H₈ à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1).

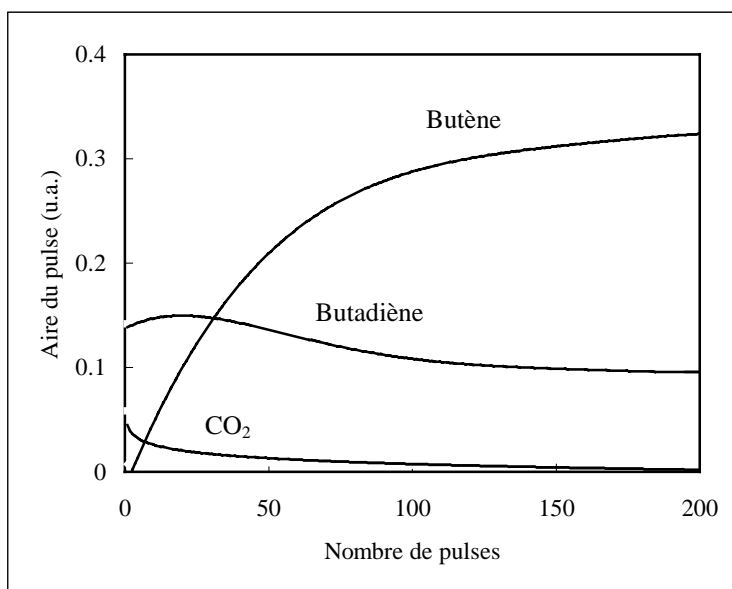


Figure VI.35. Variation de l'aire des pulses en fonction de nombre de pulses lors de l'introduction de pulses de C₄H₈ à 530°C sur le pyrophosphate de titane (TiP₂O₇-M1).

Sur la figure VI.35 nous avons représenté la variation des aires cumulées des pulses de butène-1 et des produits en fonction du temps exprimé en nombre de pulses, dans cette même expérience. Nous observons qu'au départ le butène-1 est totalement transformé et que le taux de transformation du butène-1 diminue graduellement dans le temps jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur apparemment constante après 200 pulses. Parallèlement, le signal du butadiène passe par un léger maximum pour diminuer ensuite jusqu'à un pallier. Le signal du CO₂ est important au début mais diminue assez vite pour devenir nul, ceci étant vraisemblablement lié, comme nous l'avons vu, à l'absence d'oxygène.

Nous avons ensuite réoxydé le solide et suivi l'évolution du signal de l'oxygène (figure VI.36).

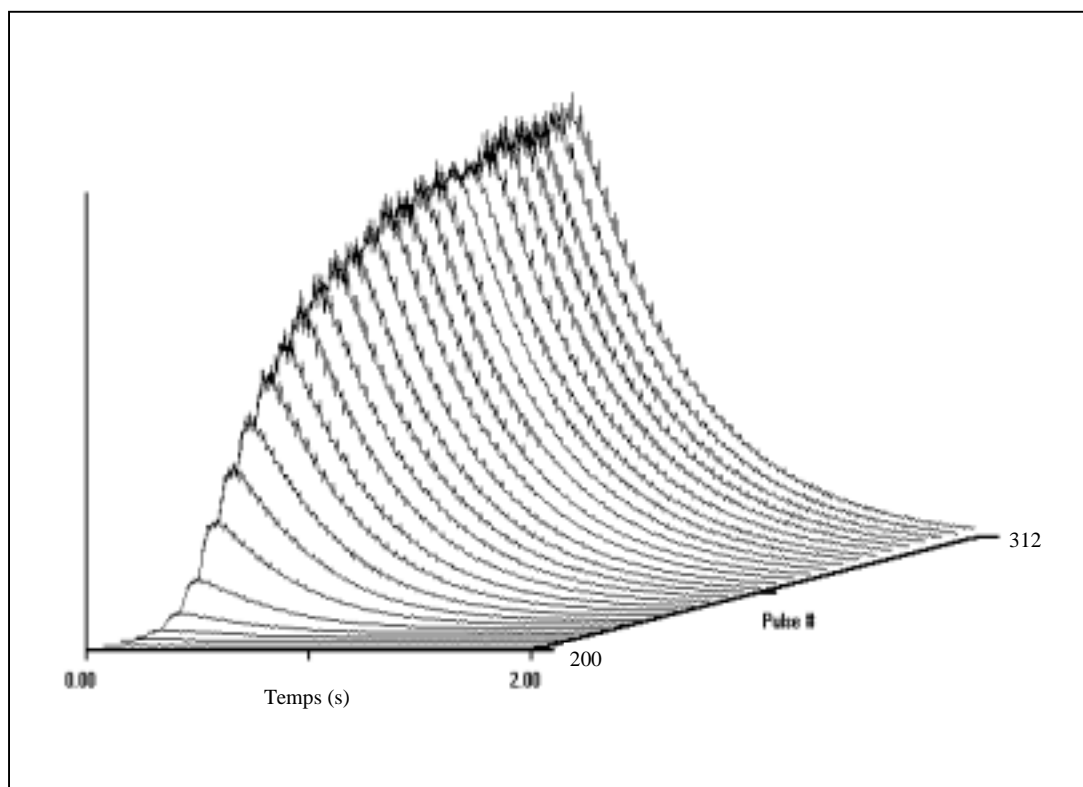


Figure VI.36. Variation du signal de l'oxygène en fonction de nombre de pulses lors de la réoxydation du pyrophosphate de titane avec de pulses d'oxygène à 530°C.

On observe que l'intensité du signal de l'oxygène est pratiquement nulle pendant les premiers 200 pulses et augmente ensuite graduellement, pendant les 100 pulses suivants, jusqu'à atteindre une valeur constante correspondant à la quantité pulsée. Cette

évolution rend compte de la consommation de l'oxygène par le solide qui était réduit par le butène dans l'expérience précédente. Lorsque le solide est totalement oxydé l'intensité du pulse d'oxygène ne varie plus. Cette interprétation est soutenue par le fait que la formation d'eau et de CO₂ est très faible (figure VI.37), ce qui montre que l'oxygène n'est pas principalement consommé pour oxyder des espèces adsorbées mais pour réoxyder le solide. L'ensemble de ces expériences montre donc bien que l'oxydation du butène se fait avec l'oxygène du réseau selon un mécanisme de Mars et van Krevelen et que la réduction du solide peut être relativement importante. Le butène consomme donc l'oxygène du solide, même dans les conditions d'un temps de contact très court.

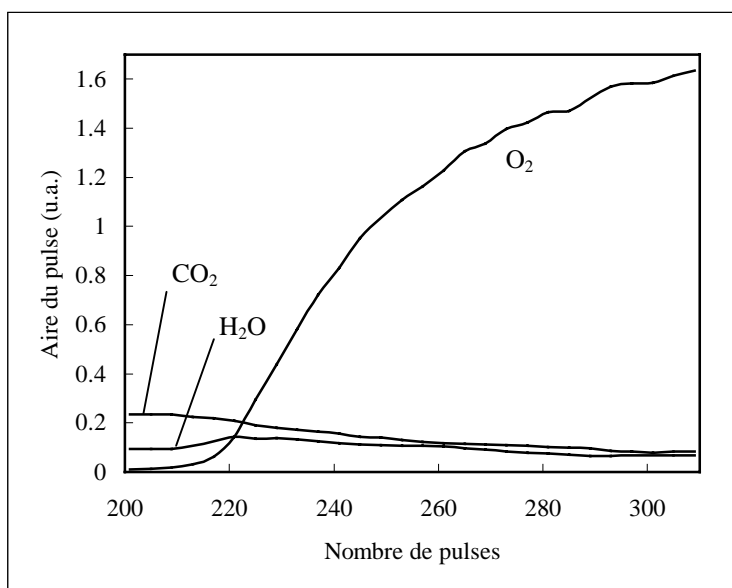


Figure VI.37. Variation de l'aire des pulses en fonction de nombre de pulses lors de la réoxydation du pyrophosphate de titane-M1 avec de pulses d'oxygène à 530°C.

À partir de la figure VI.37 nous avons calculé le nombre d'ions d'oxygène par unité de masse enlevés du solide pendant la réaction du butène. Ce nombre est de $1,2 \cdot 10^{18}$ ion.g⁻¹. Ce taux de réduction correspond, si on équilibre les charges, à une concentration en Ti³⁺ de $2,4 \cdot 10^{18}$ ion.g⁻¹. Cette valeur est très proche de celle calculée à partir du spectre RPE de TiP₂O₇-M1 ($3,5 \cdot 10^{18}$ ion.g⁻¹). Donc, soit sous butène-1 en régime dynamique, soit sous *n*-butane en conditions statiques, un degré maximum de réduction du solide est atteint à la même température.

Introduction de pulses de butadiène

Comme pour le *n*-butane et le butène-1, nous avons dans un premier temps pulsé alternativement de l'oxygène et du butadiène à 530°C, l'intervalle entre les deux pulses étant de 0,5 s. Les flux des réactifs et des produits sont présentés sur la figure VI.38. On observe que l'oxygène est presque entièrement consommé et que le butadiène est totalement converti. Les produits de réaction sont CO₂ et CO, ce dernier étant le produit principal. Cette observation renforce la conclusion tirée des tests catalytiques classiques selon laquelle la réaction consécutive du *n*-butane via butènes et butadiène mène principalement à CO (voir sous-chapitre V.3).

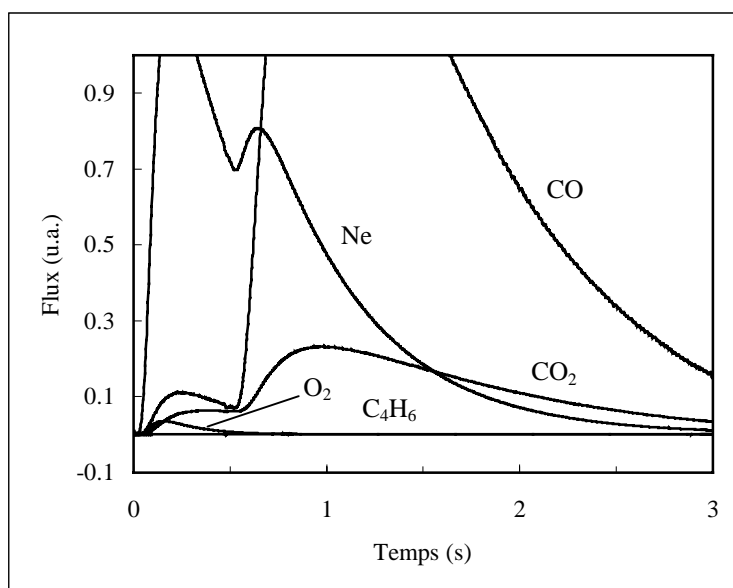


Figure VI.38. Réponses calibrées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses alternés O₂ – C₄H₆ ($\Delta t = 0,5$ s) à 530°C sur le pyrophosphate de titane-M1.

Après réoxydation du solide, nous avons pulsé du butadiène seul. Les flux du réactif et des produits sont présentés sur la figure VI.39. Le réactif est totalement transformé, toujours principalement en CO. Des traces de furanne sont détectées parmi les produits de réaction. La formation d'anhydride maléique a été recherchée mais les résultats montrent clairement l'absence totale de ce produit. La figure VI.40, où les flux normalisés sont représentés, montre clairement que le furanne est un intermédiaire réactionnel dans l'oxydation du butadiène. Le schéma principal de transformation du butadiène serait donc :

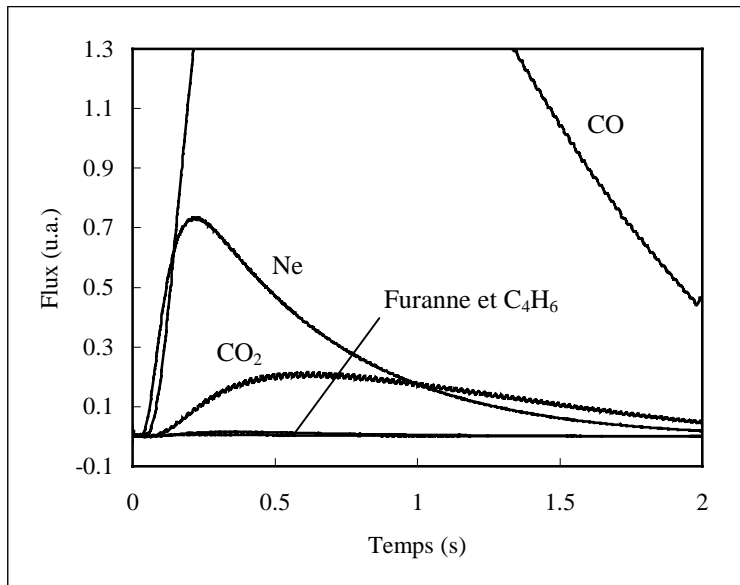
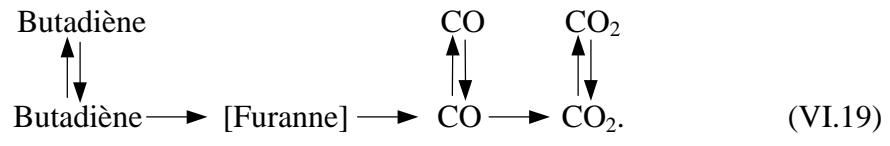


Figure VI.39. Réponses calibrées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_6 à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de titane-M1.

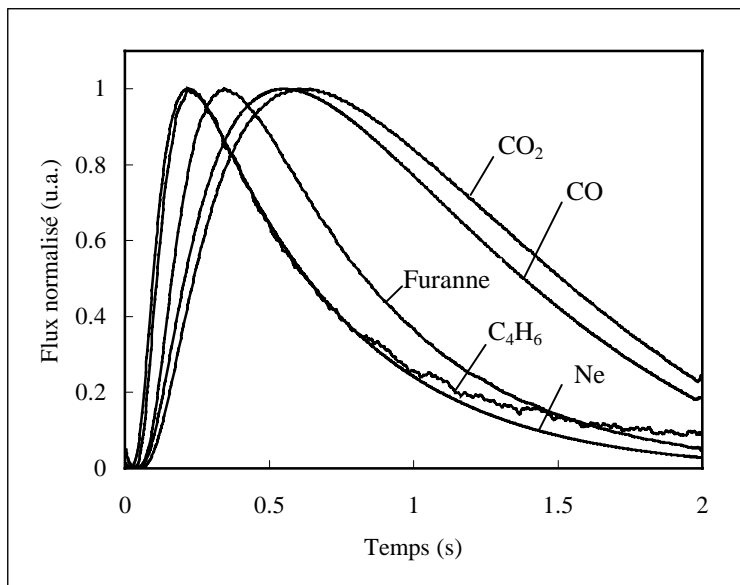


Figure VI.40. Réponses normalisées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_6 à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de titane-M1.

VI.5.3. Étude TAP sur le pyrophosphate de zirconium

Introduction de pulses de *n*-butane

Nous avons repris le même protocole expérimental utilisé dans le cas du pyrophosphate de titane et pulsé alternativement de l'oxygène et du *n*-butane à 530°C. L'intervalle entre les deux pulses était de 0,5 s. Les mélanges O₂ – Ne et C₄H₁₀ – Ne contiennent chacun moitié de réactif et moitié de gaz inerte, le rapport O₂/C₄H₁₀ est égal à 1 (valeur correspondant aux conditions standard de test catalytique – voir sous-chapitre III.2). L'intensité des pulses est d'environ 10¹⁵ molécules/pulse. Sur la figure VI.41 nous avons représenté les flux des réactifs et des produits. On observe que la conversion du *n*-butane est très faible. Les produits observés sont principalement CO₂ et les produits de craquage (C₃H₆). Le butène est également observé, mais en très petite quantité. Contrairement au pyrophosphate de titane on n'observe pas du butadiène. Comme dans le cas du pyrophosphate de titane, l'oxygène faiblement lié à la surface du solide se désorbe sous l'effet du pulse de *n*-butane.

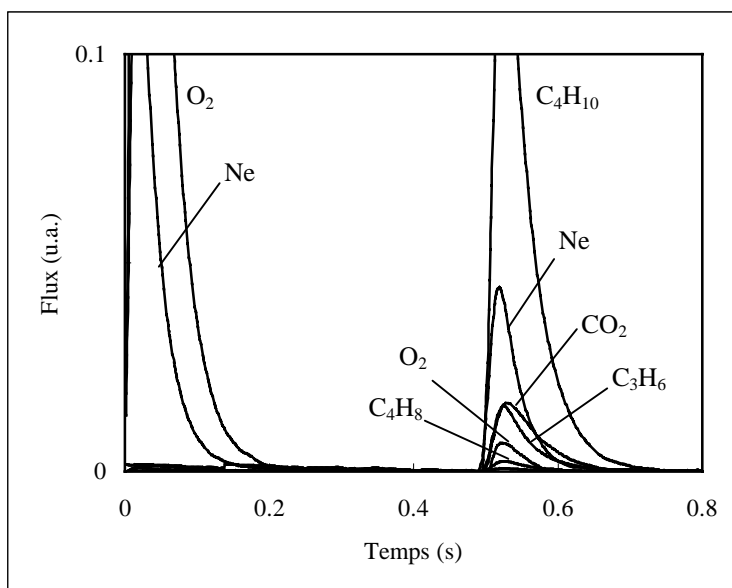


Figure VI.41. Réponses calibrées des réactifs et produits lors de l'introduction de pulses alternés O₂ – C₄H₁₀ ($\Delta t = 0,5$ s) à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

Sur la figure VI.42 nous avons représenté les flux normalisés. On observe bien que le butène est un produit de réaction du *n*-butane.

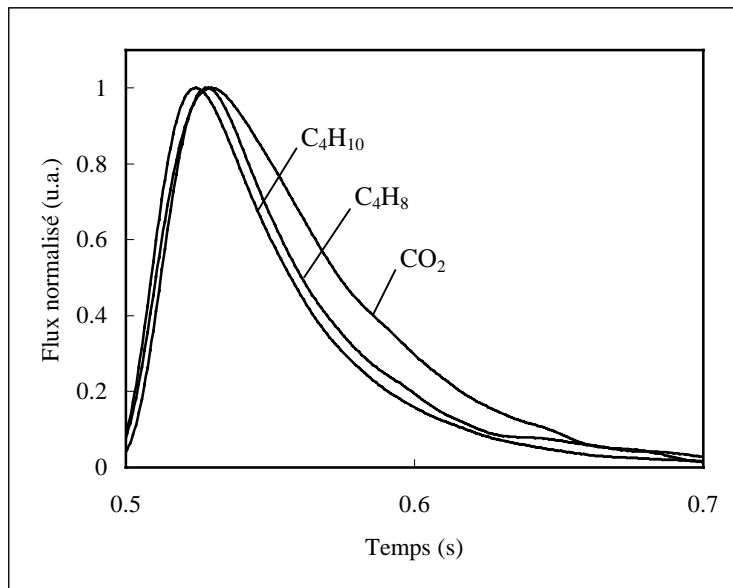


Figure VI.42. Réponses normalisées des réactifs et produits lors de l'introduction de pulses alternés $O_2 - C_4H_{10}$ ($\Delta t = 0,5$ s) à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de zirconium.

Nous avons ensuite pulsé seulement du *n*-butane. Les flux normalisés du réactif et des produits sont présentés sur la figure VI.43. On observe que les produits sont toujours le dioxyde de carbone, les produits de craquage (propène) et le butène.

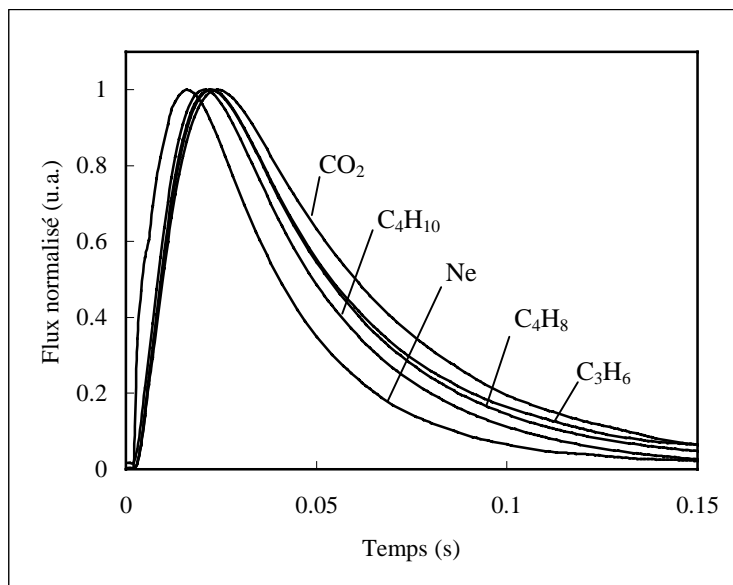


Figure VI.43. Réponses normalisées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_{10} à $530^\circ C$ sur le pyrophosphate de zirconium.

Les courbes de la figure VI.44, qui représentent la variation de l'aire du pic des produits en fonction du nombre de pulses, montre que la quantité de produits diminue lorsque la quantité d'oxygène disponible pour la réaction décroît.

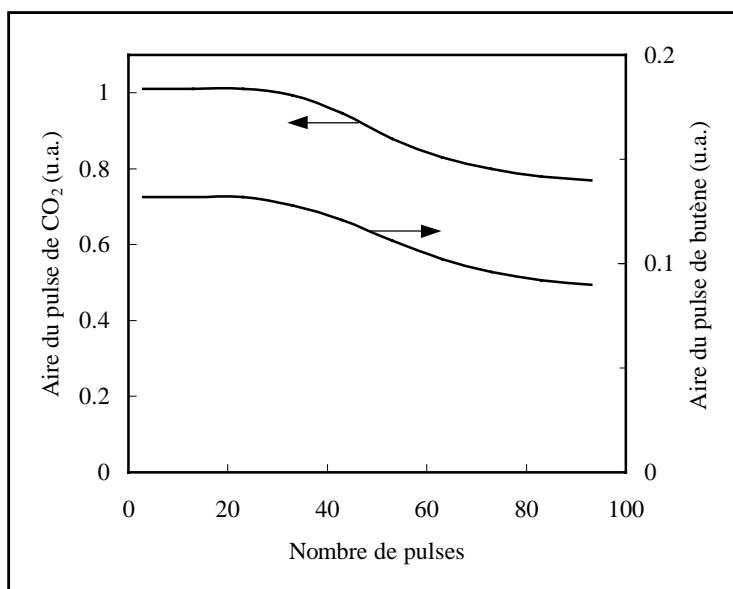


Figure VI.44. Variation de l'aire des pulses des produits en fonction de nombre de pulses lors de l'introduction de pulses de C₄H₁₀ à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

Après cette expérience nous avons pulsé de l'oxygène et suivi l'évolution de l'aire du signal. Celle-ci reste constante pendant toute la durée de l'expérience et identique à celle du pulse introduit. Il est donc évident que le *n*-butane ne consomme pas l'oxygène du réseau du solide mais l'oxygène de surface, tant qu'il est disponible.

Introduction de pulses de butène-1

Nous avons tout d'abord pulsé simultanément de l'oxygène et du butène-1, à 530°C. Les mélanges O₂ – Ne et C₄H₈ – Ne contiennent chacun moitié de réactif et moitié d'inerte, le rapport O₂/C₄H₈ est égal à 1 et l'intensité des pulses est d'environ 10¹⁵ molécules/pulse. Sur la figure VI.45 nous avons représenté les flux des réactifs et des produits. On n'observe que des traces de butadiène et de CO₂.

Sur la figure VI.46 où nous avons représenté les flux normalisés, on observe que le butadiène et le CO₂ sont des produits de réaction, les signaux qui leur correspondent

sortant bien après le signal du butène. Notons que les quantités de butadiène et CO_2 sont très petites.

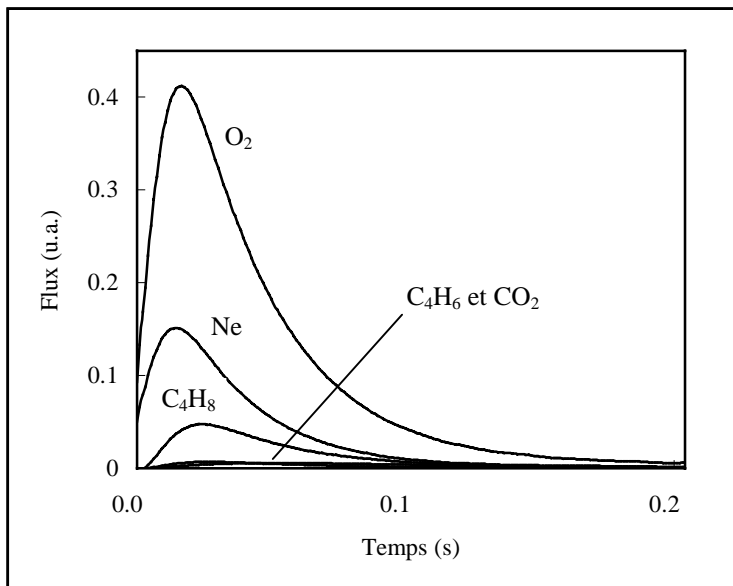


Figure VI.45. Réponses calibrées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses simultanés $\text{O}_2 - \text{C}_4\text{H}_8$ à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

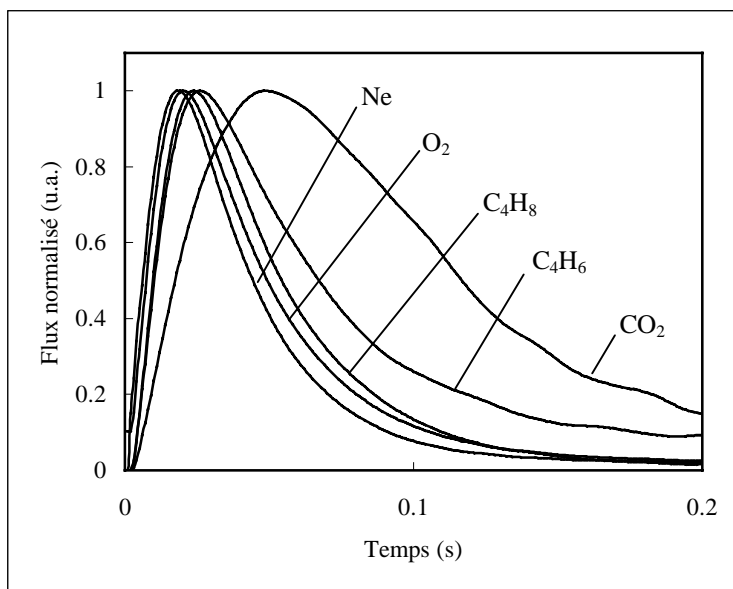


Figure VI.46. Réponses normalisées des réactifs et des produits lors de l'introduction de pulses simultanés $\text{O}_2 - \text{C}_4\text{H}_8$ à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

Nous avons ensuite pulsé du butène seul. Sur la figure VI.47 nous avons représenté les flux du réactif et des produits. On observe qu'apparemment il y a des traces de butadiène et de CO_2 .

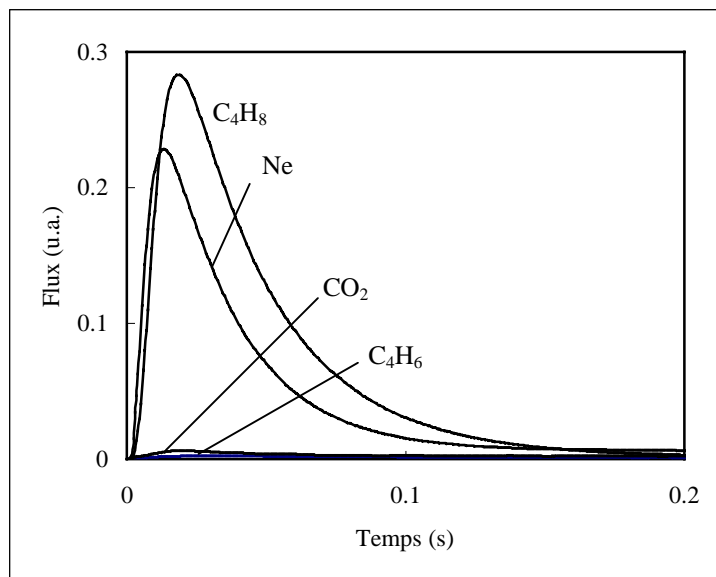


Figure VI.47. Réponses calibrées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_8 à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

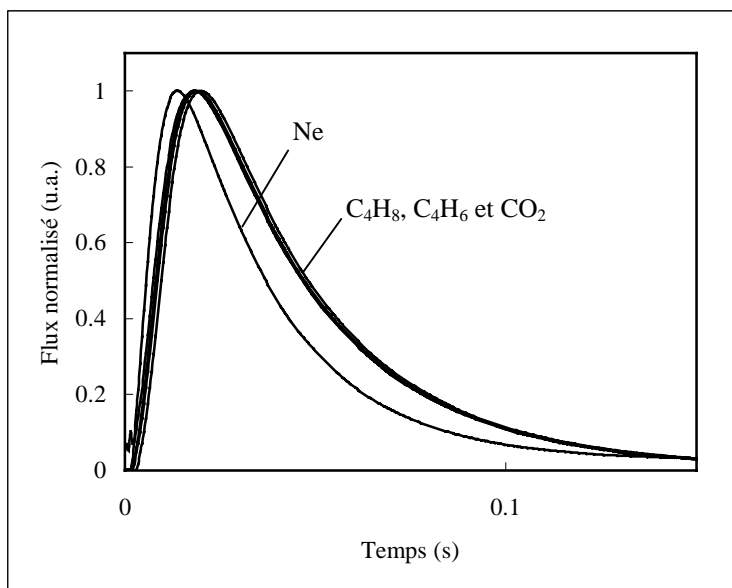


Figure VI.48. Réponses normalisées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de C_4H_8 à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

Si on analyse les flux normalisés (figure VI.48) on observe que le butène s'adsorbe sur le catalyseur sans réagir. Elle ne consomme donc pas l'oxygène du réseau du solide. Ce résultat constitue une preuve directe que pour réagir sur ce catalyseur, le butène nécessite l'oxygène de l'air.

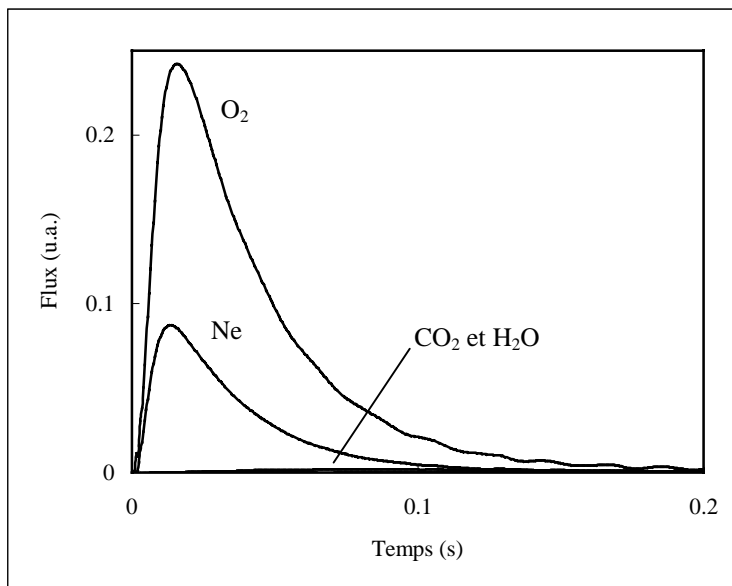


Figure VI.49. Réponses calibrées du réactif et des produits lors de l'introduction de pulses de O_2 à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

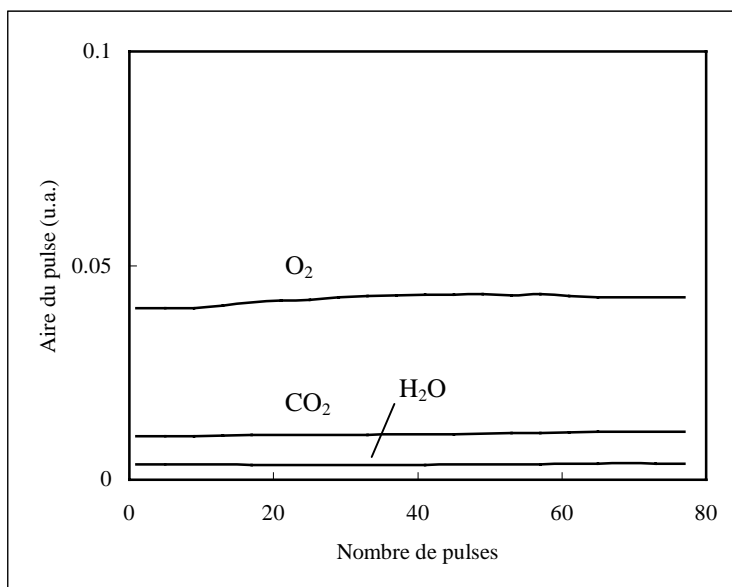


Figure VI.50. Variation de l'aire des pulses en fonction de nombre de pulses lors de l'introduction de pulses d'oxygène à 530°C sur le pyrophosphate de zirconium.

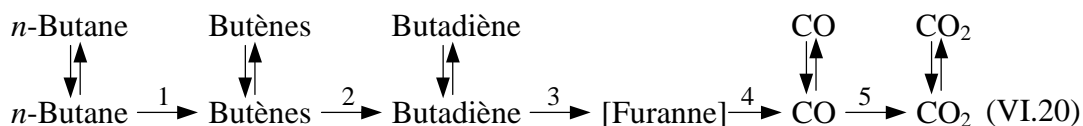
Une confirmation de la conclusion ci-dessus a été obtenue en pulsant de l'oxygène tout de suite après le butène. Sur la figure VI.49 nous représentons les flux et sur la figure VI.50 la variation de l'aire du signal en fonction du temps. L'intensité de signal de l'oxygène reste constante. De même les intensités des signaux de l'eau et du CO₂, mais à un niveau beaucoup plus bas. L'oxygène ne se consomme pratiquement pas.

VI.5.4. Conclusion

L'activation du *n*-butane sur le pyrophosphate de titane se réalise avec l'oxygène de surface mais l'oxydation de l'intermédiaire ou du butène nécessite oxygène du réseau. L'oxydation du butadiène sur ce catalyseur nécessite également oxygène du réseau et mène à CO et CO₂ par l'intermédiaire du furanne.

L'activation du *n*-butane sur le pyrophosphate de zirconium se réalise toujours avec l'oxygène de surface. Dans ce cas le butène ne réduit pas le solide et, par conséquent, son oxydation nécessite aussi oxygène de surface dont la disponibilité est limitée, ce qui explique le fait que la réaction du *n*-butane est pratiquement arrêtée au niveau butènes.

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence la différence entre le comportement catalytique de TiP₂O₇ et de ZrP₂O₇ et de renforcer les conclusions que nous avons obtenues lors de l'étude de leurs propriétés catalytiques dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Ainsi, l'étude TAP sur le TiP₂O₇ mène à la conclusion que la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane correspond au schéma suivant :



un mécanisme de type Mars et van Krevelen y étant impliqué.

L'étude TAP sur le ZrP₂O₇ révèle que la réaction est pratiquement arrêtée au niveau butènes (étape 1 sur le schéma (VI.20)), un mécanisme de type Mars et van Krevelen n'étant vraisemblablement pas impliqué.

Ces résultats confirment donc que la réaction déshydrogénation oxydante du *n*-butane se réalise sur les deux catalyseurs via deux mécanismes différents.

VI.6. DISCUSSION GÉNÉRALE DU MÉCANISME RÉACTIONNEL

Avant de discuter les résultats obtenus dans ce chapitre, il est nécessaire de rappeler que, selon leurs propriétés catalytiques, on peut distinguer :

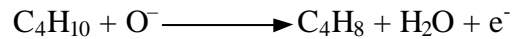
- ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 , qui conduisent à peu de butadiène et CO_x , les produits principaux étant les butènes, avec un rapport 1-butène/2-butènes = 1,5. L'énergie apparente d'activation pour la transformation du *n*-butane sur ces catalyseurs est environ égale à 32 kcal.mol^{-1} .
- TiP_2O_7 entre 410 et 450°C , qui conduit à plus de butadiène mais aussi à des grandes quantités de CO_x et pour lequel le rapport 1-butène/2-butènes est égal à 0,8. L'énergie apparente d'activation de la réaction est de 31 kcal.mol^{-1} , très proche de celle observée sur ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 .
- TiP_2O_7 à haute température ($> 450^\circ\text{C}$), qui engendre encore plus de butadiène et moins de CO_x et pour lequel nous observons un rapport 1-butène/2-butènes égal à 0,5 ainsi qu'une énergie d'activation pour la transformation du *n*-butane beaucoup plus faible (9 kcal.mol^{-1}).

Nous avons interprété ces résultats par l'existence de deux mécanismes d'activation du *n*-butane différents.

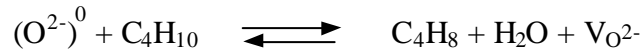
Les mesures de conductivité électrique montrent que ZrP_2O_7 et TiP_2O_7 sont des semiconducteurs de type p sous air, à 500°C . De plus, ils ont le même comportement sous *n*-butane lorsqu'ils deviennent des semiconducteurs de type n. Un semiconducteur de type p peut être caractérisé, soit par un excès d'oxygène anionique, soit par des lacunes cationiques [1]. Le "site chimique" d'un trou positif correspond en fait à un O^- [2], en accord avec la réaction:



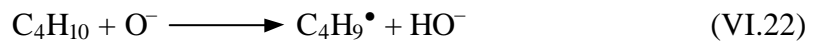
Les résultats de RPE vont dans ce sens puisque des espèces O^- ont pu être mises en évidence à la surface de TiP_2O_7 . Une grande différence est également observée dans l'effet des réactifs sur la conductivité électrique des deux solides à la même température, tant en ce qui concerne l'amplitude de l'effet que le profil des courbes (voir figure VI.18). À partir de ces observations, nous considérons que dans le cas de ZrP_2O_7 est impliqué seulement un mécanisme faisant intervenir des espèces superficielles O^- , en accord avec l'équation globale (VI.13) déjà citée:



tandis que dans le cas de TiP_2O_7 , serait impliqué un mécanisme faisant intervenir des espèces O^- à la surface du solide mais également la réduction du catalyseur conformément à l'équation (VI.9), rappelée ci-dessous:



Nous proposons que la première étape de l'activation de l'alcane dans les deux mécanismes correspond à l'attaque par un trou positif (en fait un O^-) menant à un radical:

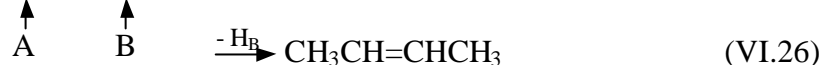


Les deux mécanismes se différencieraient sur la deuxième étape correspondant à la transformation du radical formé. Dans le cas de ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 , le radical ainsi formé est rapidement transformé en butène suite à une deuxième abstraction d'hydrogène par un mécanisme similaire :



Ce type de mécanisme a déjà été proposé sur un autre catalyseur d'activation d'alcanes, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, qui est lui aussi un solide de type p [2].

L'étude TAP sur ZrP_2O_7 montre clairement que l'oxydation du *n*-butane ne se fait qu'avec des espèces oxygène de surface et que la réaction du butène est négligeable, ce qui est en accord avec le fait que les produits principaux de réaction sont les butènes. Le fait que le rapport 1-butène/2-butènes soit égal à 1,5 peut être expliqué ainsi [12]: le radical butyle secondaire formé doit perdre un atome d'hydrogène de l'un ou l'autre des deux atomes de carbone adjacents (positions A et B) :



La perte de n'importe lequel des trois hydrogènes de la position A, mène au butène-1 conformément à l'équation (VI.25) alors que la perte de n'importe quel hydrogène de la position B, mène au butène-2, conformément à l'équation (VI.26). Si cette étape est très rapide, ce qui doit être le cas avec un radical faiblement adsorbé comme espèce intermédiaire, et si l'hydrogène est statistiquement perdu, le rapport 1-butène/2-butènes

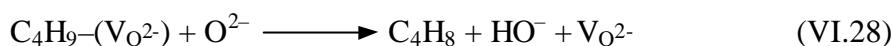
sera égal à 3/2, soit 1,5. Nous observons bien des valeurs pour ce rapport de cet ordre (tableau IV.14).

Dans le cas de TiP_2O_7 , à mesure que le solide se réduit, nous observons un changement de mécanisme réactionnel avec l'apparition de nouveaux intermédiaires réactionnels et d'une nouvelle étape limitante de vitesse, en accord avec la diminution de l'énergie d'activation pour la transformation de *n*-butane de 31 à 9 kcal.mol⁻¹. Ce changement de mécanisme est corrélé avec une réduction importante de TiP_2O_7 par le *n*-butane aux environs de 450°C, réduction mise en évidence par RPE. L'étude par spectroscopie Raman *in situ* montre également des modifications de modes de vibration du solide à la même température. Il apparaît donc, sur TiP_2O_7 à haute température, une consommation d'oxygène du réseau du solide qui rend compte d'un mécanisme de type Mars et van Krevelen [13]. L'étude TAP sur TiP_2O_7 montre également que l'oxydation de l'intermédiaire ou des butènes nécessite l'oxygène réticulaire. De plus, les mesures de conductivité électrique sous séquences de réactifs montrent clairement qu'à la différence de ZrP_2O_7 , dans le cas de TiP_2O_7 à haute température la réaction n'implique pas seulement la formation de lacunes anioniques superficielles, mais aussi la diffusion de ces lacunes dans le volume du solide (voir sous-chapitre VI.2). Il semble donc que non seulement les oxygènes de réseau mais aussi les lacunes anioniques elles-mêmes jouent un rôle important dans le mécanisme sur TiP_2O_7 à haute température. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'activité catalytique est proportionnelle à la quantité d'ions Ti^{3+} , donc de lacunes anioniques, comme nous l'avons vu pour un même catalyseur à plusieurs températures (figure VI.24) ainsi que pour trois catalyseurs différents à la même température (figure VI.25).

Nous proposons, en nous basant sur les observations ci-dessus, que sur TiP_2O_7 à haute température l'étape initiale d'activation de l'alcane est la même que sur ZrP_2O_7 , c'est-à-dire l'attaque de l'alcane par une espèce O^- menant à un radical. Ce radical est ensuite soit directement piégé dans une lacune anionique :



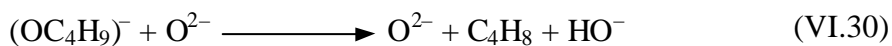
et ultérieurement transformé en butènes :



soit transformé dans une espèce alcoxyde avec un électron piégé dans une lacune anionique :



et qui est ultérieurement transformée en butènes :

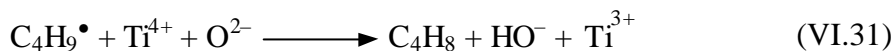


Pour écrire ces équations, nous avons considéré des lacunes mono-ionisées qui sont les espèces dont l'existence est la plus probable dans le domaine de température considéré pour la réaction catalytique.

Il est important de constater que ce mécanisme fait intervenir systématiquement un piégeage dans une lacune anionique. La durée de vie de l'intermédiaire formé est, par conséquent, liée à la diffusion de ces lacunes dans le volume du solide qui règle dans ce cas la cinétique de la réaction. Cette conclusion est en accord avec la valeur assez faible de l'énergie apparente d'activation de la réaction (9 kcal.mol⁻¹) observée au-dessus de 450°C.

Ce même type de mécanisme a été observé dans le cas des antimoniates de vanadium et de fer où on voit une relation directe entre l'activité catalytique et la quantité des lacunes anioniques [14]. Un autre exemple du même type est observé pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sur des catalyseurs à base de molybdate de bismuth et d'oxyde de niobium [15]. Dans ce dernier cas il est proposé que les espèces O⁻ seraient à la surface de l'oxyde de niobium et les lacunes anioniques à celle du molybdate de bismuth.

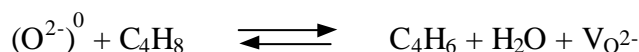
Nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse d'un piégeage du radical butyle sur un site acide de Lewis Ti⁴⁺ :



l'étape limitante étant la réoxydation du site soit par diffusion de l'oxygène réticulaire, soit par l'oxygène de la phase gaz.

Pour TiP₂O₇ entre 400 et 450°C on observe une situation particulière. Le fait, d'une part, que l'énergie d'activation pour la transformation du *n*-butane est égale à celle observée sur ZrP₂O₇ et SnP₂O₇ et, d'autre part, que les effets des réactifs sur la conductivité électrique de TiP₂O₇ à basse température (400°C) et de ZrP₂O₇ sont identiques, constitue un argument qui soutiendrait le premier type de mécanisme. Mais

les sélectivités observées sont différentes (tableau IV.14) et le rapport 1-butène/2-butènes n'est plus 1,5 mais 0,8. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que le titane commence à se réduire à partir de 400°C, comme nous l'avons mis en évidence par RPE, et la transformation des butènes en butadiène et CO_x doit intervenir selon un mécanisme de type Mars et van Krevelen, selon l'équation (VI.10) :



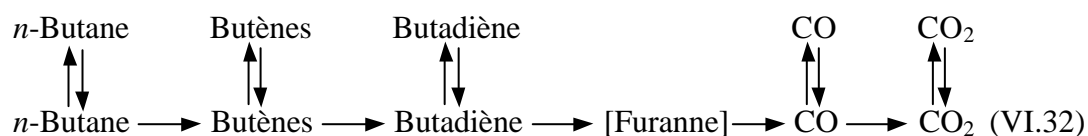
Le fait que le butène-1 se transforme plus facilement en butadiène que le butène-2 [16] explique la valeur inférieure du rapport 1-butène/2-butènes observée.

Ces observations nous mènent à la conclusion que l'étape limitante est toujours l'attaque de l'alcane par une espèce O[•], comme dans le premier type de mécanisme, mais l'intermédiaire réactionnel pourrait également être piégé sur les lacunes anioniques qui apparaissent. Fortement adsorbé sur ces lacunes, il pourrait se dégrader expliquant par là-même les très grands rapports éthène/éthane observés ainsi que les dépôts carbonés mis en évidence par spectroscopie Raman. De plus, si on tient compte que la valeur du rapport 1-butène/2-butènes est intermédiaire entre 1,5 et 0,5, nous considérons que TiP₂O₇ entre 400 et 450°C est dans un état de transition où les deux types de mécanismes ont lieu simultanément, le premier mécanisme étant prépondérant. Comme le montre l'étude par plusieurs techniques physiques (RPE, Raman), la réduction de ce catalyseur commence vers 400°C et il est vraisemblable qu'en dessous de cette température il devrait avoir un comportement identique à celui de ZrP₂O₇, avec un mécanisme de premier type.

Le mécanisme faisant intervenir des lacunes anioniques proposé pour TiP₂O₇ permet d'expliquer *l'effet de la température* sur les performances du catalyseur. Ainsi, nous avons vu que la sélectivité en oxydes de carbone diminue lorsque la température augmente. Si on tient compte que le degré de réduction du solide, donc la quantité de lacunes d'oxygène augmente avec la température, on a de moins en moins d'oxygène disponible pour former des oxydes de carbone lorsque la température augmente et, par conséquent, la sélectivité en oxydes de carbone diminue. Ce mécanisme est également en accord avec *l'effet de la pression d'oxygène* observé dans le cas du TiP₂O₇ : plus la pression d'oxygène est élevée, plus l'activité du catalyseur est élevée. Si on tient compte du fait que les sélectivités en butadiène et en CO_x augmentent dans le même sens que la pression d'oxygène et que le butadiène est un réducteur très fort, alors la

quantité de lacunes anioniques devrait augmenter dans le même sens, ce qui explique l'augmentation d'activité. *Le rôle négatif de l'eau* observé peut également être expliqué par une compétition d'adsorption entre l'eau et les radicaux sur les lacunes d'oxygène. Enfin, la stabilité supérieure de l'intermédiaire réactionnel formé au-dessus de 450°C pourrait expliquer le fait que les rapports 1-butène/2-butènes observés dans le cas de TiP_2O_7 correspondent à la valeur d'équilibre thermodynamique, soit 0,5.

À partir des résultats de l'étude TAP, un schéma du chemin principal de la réaction du *n*-butane sur TiP_2O_7 à haute température est proposé :



la réaction s'arrêtant au niveau des butènes dans le cas de ZrP_2O_7 car ce dernier ne peut pas être réduit.

VII. CONCLUSION GENERALE

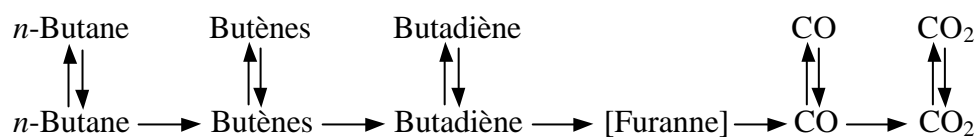
L'objectif de départ de notre travail était la recherche et la mise au point d'un catalyseur actif et sélectif pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane en butènes et butadiène. Dans ce cadre nous avons étudié trois systèmes catalytiques de type M-P-O (M = Ti, Zr, Ce) avec un rapport atomique M/P = 1. Chaque solide est un mélange de deux phases, MO₂ – MP₂O₇ et le reste après test catalytique, sauf le système Ce-P-O pour lequel on observe que la phase pyrophosphate est totalement décomposée en deux phases phosphate de Ce(III) : CePO₄ et CeP₃O₉. Le catalyseur Ti-P-O s'est révélé le plus actif et sélectif pour la deshydrogénation oxydante du *n*-butane. À partir de l'étude de huit catalyseurs de type Ti-P-O avec des rapports Ti/P allant de 1/13 à 2 qui ont été préparés, caractérisés et testés dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, nous avons montré que la phase active est la phase pyrophosphate. Étant donné ce résultat, nos recherches ont porté sur l'étude des phases pures MP₂O₇ (M = Ti, Zr, Ce, Sn). À part CeP₂O₇, qui se transforme totalement en deux phases phosphate de Ce(III), de la même façon que dans le catalyseur avec un rapport P/Ce = 1, ne pouvant ainsi pas être comparé aux autres catalyseurs, on distingue deux groupes de catalyseurs : le premier, avec ZrP₂O₇ et SnP₂O₇, qui conduit à peu de butadiène et CO_x, les produits principaux étant les butènes, et le deuxième, avec TiP₂O₇, qui engendre du butadiène mais aussi des grandes quantités de CO_x. Pour tous les catalyseurs testés, une dépendance de l'activité catalytique de l'acidité des solides est observée : moins le solide est acide, plus il est actif.

Les meilleurs rendements en produits de déshydrogénation oxydante sont obtenus avec TiP₂O₇. Ainsi, pour une température de 530°C, un rapport molaire air/*n*-butane de 5 et en l'absence de vapeur d'eau, les sélectivités en butènes et butadiène atteignent respectivement 42% et 14% pour une conversion de 25% (VVH par rapport au *n*-butane 1000 h¹), ou 38% et, respectivement, 15% pour une conversion de 30% (VVH par rapport au *n*-butane 500 h¹). Avec de telles propriétés catalytiques, TiP₂O₇ peut être comparé avec le plus actif et sélectif catalyseur reporté dans la littérature, V/MgO, qui présente à 550°C une conversion de 24% avec une sélectivité en butènes de 33% et de 27% en butadiène. Une étude approfondie du pyrophosphate de titane montre que pour être actif dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, le solide doit être bien cristallisé.

L'observation, peut-être la plus originale, est que la droite d'Arrhenius de TiP_2O_7 change de pente à une température d'environ 450°C , ce qui est équivalent à un changement d'énergie apparente d'activation de la réaction. Les énergies d'activation de TiP_2O_7 à basse température, ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 ont des valeurs proches, alors que celle de TiP_2O_7 à haute température est environ 4 fois plus petite. Nous avons interprété ces résultats par l'existence de deux mécanismes différents pour les deux groupes de pyrophosphates, avec, pour TiP_2O_7 entre 410 et 450°C , la présence des deux mécanismes simultanément, la transition nette d'un mécanisme à l'autre se faisant autour de 450°C . Nous avons également montré que cette conclusion est valable pour tous les catalyseurs à base de pyrophosphate de titane, quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur ou son taux de cristallinité. Nous avons ainsi classifié les catalyseurs en deux groupes, en fonction du mécanisme réactionnel impliqué : le premier avec ZrP_2O_7 , SnP_2O_7 et TiP_2O_7 à basse température et le deuxième avec TiP_2O_7 à haute température.

L'étude entreprise a été poursuivie par une étude plus approfondie des mécanismes réactionnels observés sur les pyrophosphates. Elle s'inscrit alors dans un cadre plus général de l'étude de l'activation et de la fonctionnalisation des alcanes légers. Dans ce nouveau cadre nous avons précisé les conditions d'obtention de deux mécanismes différents et nous avons conduit des caractérisations des catalyseurs par mesures de conductivité électrique, RPE, spectroscopie Raman et l'étude de la réaction par analyse temporelle de produits (TAP). Nous avons montré que dans le cas de ZrP_2O_7 est impliqué seulement un mécanisme faisant intervenir des espèces superficielles O^- , en accord avec l'équation globale (VI.13) tandis que dans le cas de TiP_2O_7 , serait impliqué un mécanisme faisant intervenir des espèces O^- à la surface du solide mais également la réduction du catalyseur conformément aux équations (VI.9) et (VI.10). Nous avons également montré que le changement de mécanisme observé dans le cas de TiP_2O_7 aux environs de 450°C , est corrélé avec une réduction importante du solide à la même température, donc avec la présence des lacunes anioniques. De plus, nous avons montré que dans le cas de TiP_2O_7 à haute température la réaction n'implique pas seulement la formation de lacunes anioniques superficielles, mais aussi la diffusion de ces lacunes dans le volume du solide.

Les différents résultats obtenus nous ont amené à proposer que la première étape de l'activation de l'alcane dans les deux mécanismes correspond à l'attaque par un trou positif (en fait un O^-) menant à un radical, conformément à l'équation (VI.22), les deux mécanismes se différenciant sur la deuxième étape correspondant à la transformation du radical formé. Dans le cas de ZrP_2O_7 et SnP_2O_7 , le radical formé dans la première étape est rapidement transformé en butène suite à une deuxième abstraction d'hydrogène par un mécanisme similaire, conformément à l'équation (VI.23), tandis que sur TiP_2O_7 à haute température ($> 450^\circ C$) ce radical est soit directement piégé dans une lacune anionique (équation (VI.27)), soit transformé dans une espèce alcoxyde avec un électron piégé dans une lacune anionique (équation (VI.29)) ou sur un site acide de Lewis Ti^{4+} (équation (VI.31)). Il est important de constater que ce mécanisme fait intervenir systématiquement un piégeage soit dans une lacune anionique soit sur un cation Ti^{4+} . La durée de vie de l'intermédiaire formé est par conséquent liée à la réoxydation du site, qui règle la cinétique de la réaction, ce qui est en accord avec la valeur assez faible de l'énergie apparente d'activation de la réaction (9 kcal.mol^{-1}) observée sur TiP_2O_7 au dessus de $450^\circ C$. Dans le premier mécanisme l'étape limitante est l'attaque de l'alcane par une espèce O^- alors que dans le second c'est la réoxydation du site par diffusion de l'oxygène réticulaire ou directement par l'oxygène de la phase gaz. On observe pour TiP_2O_7 entre 400 et $450^\circ C$ une situation particulière dont l'étape limitante est toujours l'attaque de l'alcane par une espèce O^- , mais l'intermédiaire réactionnel pourrait également être piégé sur les lacunes anioniques qui apparaissent. Enfin, un schéma du chemin principal de la réaction du *n*-butane sur TiP_2O_7 à haute température a été proposé (schéma VI.32):



la réaction s'arrêtant au niveau des butènes dans le cas de ZrP_2O_7 car ce dernier ne peut pas être réduit.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

1. H.H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1994) 1.
2. E.A. Mamedov, V. Cortés-Corberán, *Appl. Catal. A* 127 (1995) 1.
3. M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 1
4. M.A. Bañares, *Catal. Today* 51 (1999) 319.
5. F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today* 51 (1999) 561.
6. B. Grzybowska-Swierkosz, *Topics Catal.* 11/12 (2000) 23.
7. F. Cavani, F. Trifirò in R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Eds.), «Third World Congress on Oxidation Catalysis », *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 19.
8. J. Haber in R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Eds.), «Third World Congress on Oxidation Catalysis », *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1.
9. H.H. Kung, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 171.
10. G. Busca, E. Finocchio, G. Ramis, G. Ricchiardi, *Catal. Today* 32 (1996) 133.
11. P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan, H.H. Kung, *J. Catal.* 140 (1993) 226.
12. H.H. Kung, M.C. Kung, *Appl. Catal. A* 157 (1997) 105.
13. D.L. Stern, R.K. Grasselli, *J. Catal.* 167 (1997) 550 560.
14. R. Del Rosso, A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, P. Gronchi, P. Centola, *J. Mol. Catal.* 135 (1998) 181.
15. S. Mars, N. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, Special. Sup. 9 (1954) 41.
16. A. Galli, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.J. Vázquez, *Catal. Lett.* 34 (1995) 51.
17. A. Dejoz, J.M. López Nieto, F. Melo, M.J. Vázquez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2588.
18. P.J. Andersen, H.H. Kung in L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi (Eds.) «New Frontiers in Catalysis » *Proc. 10th Int. Congr. Catal.*, Budapest, 1992, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993, p. 205.
19. J. Santamaria-González, M. Martinez-Lara, M.A. Bañares, M.V. Martinez-Huerta, E. Rodriguez-Castellón, J.L.G. Fierro, A. Jiménez-López, *J. Catal.* 181 (1999) 280.
20. L. Owens, H.H. Kung, *J. Catal.* 144 (1993) 202.
21. L. Owens, H.H. Kung, *J. Catal.* 148 (1994) 587.

22. S.S. Hong, J.B. Moffat, *Appl. Catal. A* 109 (1994) 117.
23. A. Corma, J.M. López Nieto, N. Paredes, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 213.
24. B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, K. Wcislo, Y. Barboux, L. Gengembre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994), 151.
25. E.E. Gonzo, L.C. Romero, *React. Kinet. Catal. Lett.* 41(1) (1990) 39.
26. L.C. Romero, E.E. Gonzo, J.C. Gottifredi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 38(2) (1989) 375.
27. J. Le Bars, J.C. Védrine, A. Auroux, B. Pommier, G.M. Pajonk, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 2217.
28. B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, L. Keromnes, K. Wcislo, T. Bobinska, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 279.
29. R.X. Valenzuela, L.C. Romero, V. Cortés Corberán, *React. Kinet. Catal. Lett.* 56(2) (1995) 413.
30. R. Grabowski, B. Grzybowska, J. Sloczynski, K. Wcislo, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 335.
31. L. Owens, H.H. Kung, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 37 (1992) 1194.
32. G.E. Vrieland, C.B. Murchison, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 101.
33. O.S. Owen, H.H. Kung, *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 265.
34. O.S. Owen, M.C. Kung, H.H. Kung, *Catal. Lett.* 12 (1992) 45.
35. Y.S. Yoon, K. Suzuki, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.* 59 (1999) 165.
36. V.P. Vislovskiy, T.E. Suleimanov, M.Yu. Sinev, Yu.P. Tulenin, L.Ya. Margolis, V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 61 (2000) 287.
37. D. Singh, J.K. Gehlawat, M.S. Rao, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 47 (1990) 127.
38. W.D. Harding, H.H. Kung, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelemeier, *J. Catal.* 144 (1993) 597.
39. L.M. Madeira, J.M. Herrmann, F.G. Freire, M.F. Portela, F.J. Maldonado, *Appl. Catal. A* 158 (1997) 243.
40. I.V. Nicolescu, I. Sandulescu, *Anal. Univ. Buc.* XX (1971) 31.
41. Y.A. Panteleeva, A.M. Musaev, R.M. Talyshinskii, Zh.M. Seifullaeva, R.G. Rizaev, *Kinet. Katal.* 32 (1991) 642.

42. F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, *Catal. Today* 28 (1996) 319.
43. N.N. Lysova, D.N. Tmenov, V.P. Luk'yanenko, *Z. Prikl. Khim.* 65 (1992) 1848.
44. Y. Takita, K. Kurosaki, Y. Mizuhara, T. Ishihara, *Chem. Lett.* (1993) 335.
45. Y. Takita, K. Sano, K. Kurosaki, N. Kawata, H. Nishiguchi, M. Ito, T. Ishihara, *Appl. Catal. A* 167 (1998) 49.
46. Y. Takita, K. Sano, T. Muraya, H. Nishiguchi, N. Kawata, M. Ito, T. Akbay, T. Ishihara, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 23.
47. J.C. Lambert, J.E. Germain, *Bull. Soc. Chim. France* I(1-2) (1982) I-33.
48. J. Soler, J.M. López Nieto, J. Herguido, M. Menéndez, J. Santamaria, *Catal. Lett.* 50 (1998) 25.
49. M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 134 (1992) 668.
50. A.A. Lemonidou, G.J. Tjatjopoulos, I.A. Vasalos, *Catal. Today* 45 (1998), 65.
51. D.L. Stern, J.N. Michaels, L. DeCaul, R.K. Grasselli, *Appl. Catal. A* 153 (1997), 21
52. J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.J. Vazquez, W. O'Leary, J. Cunningham, *Catal. Today* 40 (1998), 215.
53. C. Téllez, M. Abon, J.A. Dalmon, C. Mirodatos, J. Santamaria, *J. Catal.* 195 (2000) 113.
54. M.A. Char, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
55. A.A. Lemonidou, A.E. Stambouli, *Appl. Catal. A* 171 (1998) 325.
56. D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung in M.J. Philips, M. Ternan (Eds.), *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, 1988, Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988, p. 1554.
57. H. Armendáriz, G. Aguilar-Rios, P. Salas, M.A. Valenzuela, I. Schifter, H. Arriola, N. Nava, *Appl. Catal. A* 92 (1992) 29.
58. H. Armendáriz, J.A. Toledo, G. Aguilar-Rios, M.A. Valenzuela, P. Salas, A. Cabral, H. Jimenez, I. Schifter, *J. Mol. Catal.* 92 (1994) 325.
59. B.J. Bertus, US Patent 4,094,819 (1978).
60. B.J. Bertus, US Patent 3,886,090 (1975).
61. D.L. Ripley, US Patent 4,044,066 (1977).
62. D.W. Walker, R.J. Hogan, F. Farha, US Patent 4,218,343 (1980).
63. Yu. A. Panteleeva, A.M. Musaev, R.M. Talyshinskii, Zh. M. Seifullaeva, R.G. Rizaev, *Kinet. Katal.* 32(3) (1991) 642.
64. M. Huff, L.D. Schmidt, *J. Catal.* 149 (1994) 127.

65. M. Huff, L.D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11815.
66. L.S. Liebmann, L.D. Schmidt, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 93.
67. T. Bernard, *L'Act. Chim.* I(4) (1997) 3.
68. M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung, *J. Catal.* 109 (1988) 463.
69. G. Centi, F. Trifirò, *Catal. Today* 3 (1988) 151.
70. A. Agüero, R.P.A. Sneed, J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 353.
71. V.D. Sokolovskii, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 32 (1990) 1.
72. M.A. Pepera, J.L. Callahan, M.J. Desmond, E.C. Milburger, P.R. Blum, N.J. Bremer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4883.
73. R.G. Rizayev, E.A. Mamedov, V.P. Vislovskii, V.E. Sheinin, *Appl. Catal. A* 83 (1992) 103.
74. I. Matsuura, N. Kimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 271.
75. G. Busca, G. Centi, F. Trifirò, *Appl. Catal. A* 25 (1986) 265.
76. N.D. Chuvylkin, G.M. Zhidomirov, V.B. Kazanskii, *Kinet. Katal.* 18 (1977) 610.
77. D. Patel, P.J. Andersen, H.H. Kung, *J. Catal.* 125 (1990) 417.
78. A. Corma, J.M. López Nieto, N. Paredes, *J. Catal.* 144 (1993) 425.
79. R. Juárez López, N.S. Godjayeva, V. Cortés Corberán, J.L.G. Fierro, E.A. Mamedov, *Appl. Catal. A* 124 (1995) 281.
80. S. Bordoni, F. Castellani, F. Cavani, F. Trifirò, M.P. Kulkarni, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 93.
81. R. Burch, R. Swarnakar, *Appl. Catal. A* 70 (1991) 129.
82. S.T. Oyama, *J. Catal.* 128 (1991) 210.
83. S.M. Al-Zahrani, N.O. Elbashir, A.E. Abasaed, M. Abdulwahed, *Catal. Lett.* 69 (2000) 65.
84. A. Argent, P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 14 (1986) 1058.
85. G. Centi, F. Trifirò, G. Busca, J.R. Ebner, J.T. Gleaves, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87 (1989) 215.
86. J.C. Volta, K. Bere, Y.J. Zhang, R. Olier in S.T. Oyama and J.W. Hightower (Eds .) «Catalytic Selective Oxidation», ACS Symp. Ser. 523 (1993) 217.
87. G.J. Hutchings, R. Higgins, *J. Catal.* 162 (1996) 153.

88. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Oliveri, G. Ramis *in* V. Cortés-Corberán and S.V. Bellon (Eds.) «New Developements in Selective Oxidation II », Elsevier Pub., 1994, p. 253.
89. E. Finocchio, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Wiley, *Catal. Today* 28 (1996) 381.
90. G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 457.
91. M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 165.
92. G. Centi, T. Tosarelli, F. Trifirò, *J. Catal.* 142 (1993) 70.

CHAPITRE III

1. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *in* “New Solids Acids and Bases”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1989).
2. M. Ai, *J. Catal.* 49 (1977) 362.
3. G. N. Harrouch-Batis, H. Batis, *J. Chim. Phys.* 90 (1993) 491.
4. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
5. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
6. B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319.
7. B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32.
8. J.C. Védrine, Y. Jugnet *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 365.
9. H. Scofield, *J. Electron Spectr.* 8 (1976) 129.
10. D.A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.* 16 (1973) 220.
11. Y. Ben Taarit, J. Fraissard *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 161.
12. M. Che, D. Olivier, L. Bonneviot, P. Meriaudeau *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 231.
13. J.M. Herrmann *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 753.

14. G. Coudurier, E. Garbowski *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 85.
15. P. Bussière *dans* B. Imelik, J.C. Vedrine (Eds.) “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs”, Editions Technip, 1988, p. 323.
16. C. Janot, “L’effet Mössbauer et ses applications” Collection de monographies de physique, Masson, 1972.

CHAPITRE IV

1. H.H. Kung, *Adv. Catal.* 40 (1994) 1.
2. M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
3. D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung *in* M.J. Philips, M. Ternan (Eds.), *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, 1988, Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988, p. 1554.
4. U. Costantino, A. La Ginestra, *Thermochim. Acta* 58 (1982) 179.
5. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, A. La Ginestra, P. Galli, P.A. Massucci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 881.
6. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben *in* J. Chastain (Eds.) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
7. H. Völlenkne, A. Wittmann, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 956.
8. M. Chaunac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1971) 424.
9. J. Sanz, J.E. Iglesias, J. Soria, E.R. Losilla, M.A.G. Aranda, S. Bruque, *Chem. Mater.* 9 (1997) 996.
10. G.R. Levi, G.Z. Peyronel, *Z. Kristallogr.* 92 (1935) 190.
11. I. Botto, I. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 283.
12. C.H. Huang, O. Knop, D.A. Othen, F.W.D. Woodhams, R.A. Howie, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 79.
13. S.M. Al-Zahrani, N.O. Elbashir, A.E. Abasaeed, M. Abdulwahed, *Catal. Lett.* 69 (2000) 65.
14. J. Soria, J.E. Iglesias, J. Sanz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(14) (1993) 2515.
15. P. Bonnet, J.M.M. Millet, *J. Catal.* 161 (1996) 198.

16. W.P.A. Jansen, M. Ruitenbeek, A.W. Denier v.d. Gon, J.W. Geus, H.H. Brongersma, *J. Catal.* 196 (2000) 379.
17. M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
18. J.M. López-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, W. O’Leary, J. Cunningham, *Catal. Today* 40 (1998) 215.

CHAPITRE V

1. M. Ai, *Appl. Catal.* 48 (1989) 51.
2. J. Santamaria-Gonzalez, M. Martinez-Lara, M.A. Banares, M.V. Martinez-Huerta, E. Rodriguez-Castellon, J.L.G. Fierro, A. Jimenez-Lopez, *J. Catal.* 181 (1999) 280.
3. Y. Inomata, T. Inomata, T. Moriwaki, *Spectrochim. Acta* 36A (1980) 839.
4. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
5. E. Finocchio, R.J. Willey, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, in J.W. Hightower, W.N. Deglass, E. Iglesia, A. Bell (Eds.) “Proceedings 11th International Congress on Catalysis”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101(A) (1996) 483.
6. A.A. Lemonidou, G.J. Tjatjopoulos, I.A. Vasalos, *Catal.Today* 45 (1998) 65.
7. A. Erdohelyi, F. Solymosi, *J.Catal.* 123 (1990) 31.
8. L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, M. Gubelman-Bonneau, J.C. Lavalley, *Catal.Today* 32 (1996) 57.
9. M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
10. J.M. López-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, W. O’Leary, J. Cunningham, *Catal. Today* 40 (1998) 215.

CHAPITRE VI

1. J.M. Herrmann dans B. Imelik et J.C. Vedrine (Eds.), “Les techniques physiques d’étude des catalyseurs” Editions Technip, 1988, p.753.
2. J.M. Herrmann, P. Vernoux, K.E. Béré, M. Abon, *J. Catal.* 167 (1997) 106.

3. A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrmann, J.C. Volta *in* P. Ruiz and B. Delmon (Eds.), “New Developements in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 203.
4. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Oliveri, G. Ramis *in* V. Cortés-Corberán and S.V. Bellon (Eds.) « New Developements in Selective Oxidation II », Elsevier Pub., 1994, p. 253.
5. E. Finocchio, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, R.J. Wiley, *Catal. Today* 28 (1996) 381.
6. G. Busca, *Catal. Today* 27 (1996) 457.
7. M. Che, C. Naccache, B. Imelik, M. Prettre, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 264 (1967) 1901.
8. M. Che, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chim. Phys.* 65 (7-8) (1968) 1301.
9. S. Pizzini, D. Narducci, D. Daverio, C.M. Mari, F. Morazzoni, A. Gervasini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 83 (1987) 705.
10. J.T. Gleaves, J.R. Ebner, T.C. Kuechler, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 30(1) (1988) 49.
11. J.T. Gleaves, G.S. Yablonski, P. Phanawadée, Y. Schuurmann, *Appl. Catal.* 160 (1997) 55.
12. M.A. Char, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, *J. Catal.* 105 (1987) 483.
13. S. Mars, N. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci., Special. Sup.* 9 (1954) 41.
14. H. Roussel, B. Mehlomakulu, F. Belhadj, E. van Steen, J.M.M. Millet, *J. Catal.* 205 (2002) 97.
15. I. Matsuura, H. Oda, K. Oshida, *Catal. Today* 16 (1993) 547.
16. S.Z. Roginskii, M.I. Yanorski, R.A. Zimin, *Neftekhim* 7 (1967) 166.

PUBLICATIONS

Cette thèse fait l'objet des publications suivantes :

PARUES :

1. I.C. Marcu, I. Sandulescu, J.M.M. Millet, "Oxidehydrogenation of *n*-butane over tetravalent metal phosphates based catalysts", *Appl. Catal. A: General* 227 (2002) 309.
2. I.C. Marcu, J.M.M. Millet, J.M. Herrmann, "Semiconductive and redox properties of Ti and Zr pyrophosphate catalysts (TiP₂O₇ and ZrP₂O₇). Consequences for the oxidative dehydrogenation of *n*-butane", *Catal. Lett.* 78 (2002) 273.

ACCEPTTEES :

1. I.C. Marcu, J.M.M. Millet, I. Sandulescu, "La déshydrogénation oxydante du *n*-butane sur des catalyseurs à base de phosphates métalliques", *Rev. Roum. Chim.* 47 (5) (2002).

SOUMISES :

1. I.C. Marcu, Y. Schuurman, J.M.M. Millet, I. Sandulescu, "On the mechanism of *n*-butane oxidative dehydrogenation over pyrophosphates catalysts", *J. Catal.*
2. I.C. Marcu, I. Sandulescu, J.M.M. Millet, "Effects of the method of preparing titanium pyrophosphate catalyst on the structure and catalytic activity in oxidative dehydrogenation of *n*-butane", *Appl. Catal.*
3. I.C. Marcu, I. Sandulescu, J.M.M. Millet, "Identification de la phase active des catalyseurs de type Ti-P-O utilisés dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane", *Rev. Roum. Chim.*
4. S. Loridant, I.C. Marcu, G. Bergeret, J.M.M. Millet, "In situ Raman study of *n*-butane oxidative dehydrogenation over TiP₂O₇ catalysts", *Phys. Chem. – Chem. Phys.*

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF *N*-BUTANE OVER METAL PYROPHOSPHATES BASED CATALYSTS

ABSTRACT : Oxidative dehydrogenation of *n*-butane over Ti, Zr, Ce and Sn pyrophosphates based catalysts was studied. The catalysts were characterized by several physical techniques and the catalytic properties evaluated in the temperature range of 410-570°C. TiP_2O_7 led to the best yield with butenes and butadiene selectivities of 42% and 14%, respectively, for 25% conversion at 530°C. The addition of water to the gas feed has a negative effect on both the conversion and selectivity to butenes and butadiene.

Except CeP_2O_7 which was totally decomposed after catalytic test leading to a mixture of Ce(III) phosphates, the catalysts remain unchanged and can be classified into two groups depending upon the reaction mechanism involved. The first one is composed of ZrP_2O_7 , SnP_2O_7 and TiP_2O_7 at low temperature and the second of TiP_2O_7 at high temperature.

The reaction mechanism was studied using electrical conductivity measurements, ESR, Raman spectroscopy and TAP experiments. On both types of catalysts the initial step of activation of alkane would correspond to the attack of the alkane by the O^- species giving a radical. But whereas the radical formed rapidly undergo a second hydrogen abstraction according to a similar mechanism leading to butene on the first type, it would either be trapped into an anionic vacancy or on a Ti^{4+} Lewis acid site to be transformed into an alkoxide intermediate or directly into butene with the abstraction of a proton, on the second type. In the first mechanism the rate limiting step is the attack of the alkane by the O^- species but in the second, the reoxidation of the catalytic site by diffusion of the lattice oxygen or directly by gas phase oxygen. For TiP_2O_7 between 400 et 450°C we observe a special behavior : the rate limiting step is still the attack of the alkane by the O^- species but the formed intermediate may also be trapped on the catalyst.

KEY WORDS : *n*-butane, oxidative dehydrogenation, pyrophosphates, reaction mechanism.

RESUME : La déshydrogénation oxydante du *n*-butane a été étudiée sur des catalyseurs à base de pyrophosphates de Ti, Zr, Ce et Sn. Leurs propriétés physico-chimiques (morphologie, structure, composition) ont été suivies par une série de techniques physiques et leurs propriétés catalytiques évaluées entre 410 et 570°C. TiP_2O_7 présente, à 530°C, le meilleur rendement : les sélectivités en butènes et butadiène atteignent respectivement 42% et 14% pour une conversion de 25%. L'ajout d'eau a un effet négatif sur les performances catalytiques.

Mis à part CeP_2O_7 , qui se transforme en deux phases phosphate de Ce(III) durant la réaction, les catalyseurs restent inchangés et peuvent être classifiés en deux groupes en fonction de mécanisme réactionnel impliqué : le premier avec ZrP_2O_7 , SnP_2O_7 et TiP_2O_7 à basse température et le deuxième avec TiP_2O_7 à haute température.

Des mesures de conductivité électrique et des caractérisations par RPE, spectroscopie Raman et TAP ont été mises en œuvre pour étudier le mécanisme réactionnel. Sur les deux types de catalyseur l'étape initiale d'activation de l'alcane correspond à l'attaque de l'alcane par une espèce O^- menant à un radical, mais tandis que le radical formé est rapidement transformé en butène suite à une deuxième abstraction d'hydrogène par un mécanisme similaire sur le premier type de catalyseur, il est piégé dans une lacune anionique ou sur un site acide de Lewis Ti^{4+} , étant transformé en une espèce alcoxyde ou directement en butènes par l'abstraction d'un proton, sur le deuxième type. Dans le premier mécanisme l'étape limitante est l'attaque de l'alcane par une espèce O^- alors que dans le second c'est la réoxydation du site par diffusion de l'oxygène réticulaire ou directement par l'oxygène de la phase gaz. On observe pour TiP_2O_7 entre 400 et 450°C une situation particulière dont l'étape limitante est toujours l'attaque de l'alcane par une espèce O^- mais l'intermédiaire réactionnel peut également être piégé sur le catalyseur.

MOTS CLES : *n*-butane, deshydrogénation oxydante, pyrophosphates, mécanisme réactionnel.

DISCIPLINE : Catalyse et Chimie-Physique des Interfaces

Intitulé et adresse des laboratoires : Institut de Recherches sur la Catalyse – CNRS
2, Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne
Chaire de Technologie Chimique et Catalyse
Faculté de Chimie – Université de Bucarest
4-12, Bvd. Regina Elisabeta, Bucarest, Roumanie