

# ETUDE DE L'ACIDITE DES PYROPHOSPHATES DE TITANE, CATALYSEURS POUR LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU *n*-BUTANE

I.-C. Marcu\* and I. Săndulescu

**abstract:** Le pyrophosphate de titane a été préparé par trois voies différentes. Les propriétés acides des matériaux ainsi obtenus ont été étudiées, d'une part par conversion de l'isopropanol et, d'autre part, par adsorption de pyridine. Leurs propriétés catalytiques ont été évaluées dans la réaction de déshydrogénation oxydante du *n*-butane, et des corrélations entre celles-ci et leur acidité ont été établies.

**mots clé :** acidité, pyrophosphate de titane, *n*-butane, déshydrogénation oxydante.

## Introduction

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.

D'autre part, la pyridine est une molécule test largement utilisée dans la spectroscopie infra-rouge afin d'obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur l'acidité de surface des oxydes [4,5].

Le but de cet article est d'étudier l'acidité de surface de trois pyrophosphates de titane préparés par différentes méthodes et qui présentent activités différentes dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, et de rechercher des corrélations entre l'acidité des catalyseurs et leurs propriétés catalytiques.

---

\* Dépt. de Technologie Chimique et Catalyse, Faculté de Chimie, Université de Bucarest, BP 12-241, Bucarest, Roumanie. Mél: ioan-cezar.marcu@voila.fr

## Expérimental

### Préparation et caractérisation des catalyseurs

Nous avons utilisé trois méthodes différentes pour préparer les catalyseurs. Dans une première méthode (Ma), le pyrophosphate de titane est obtenu par la réaction de  $\text{TiO}_2$  avec une quantité stœchiométrique d'acide phosphorique en solution (85%). La pâte obtenue après l'homogénéisation du mélange a été séchée à  $120^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un solide. Ce dernier a été calciné à  $700^\circ\text{C}$  pendant 2,5 heures.

La deuxième méthode (Mb) a été inspirée de la méthode décrite par M. Ai [6]. Elle est basée sur la réaction entre le  $\text{TiCl}_4$  et l'acide phosphorique. Ainsi, à une solution obtenue par mélange de 25,6 g (0,135 moles) de  $\text{TiCl}_4$ , 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  $200^\circ\text{C}$ , pendant 6 heures. Le solide ainsi obtenu est recuit dans un courant d'air à  $300$ ,  $450$  et  $600^\circ\text{C}$ , pendant 6 heures à chaque température.

Dans la troisième méthode (Mc), 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  $60^\circ\text{C}$  et ensuite recuit à  $650^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

La structure cristalline des solides a été analysée par diffraction de rayons X. Le solide préparé par la méthode Ma correspond à la phase pure bien cristallisée tandis que ceux préparés par les méthodes Mb et Mc sont amorphes.

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

Les surfaces spécifiques des  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ -Ma, Mb et Mc sont 6,2, 107,4 et 3,1  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivement. Les valeurs des surfaces spécifiques restent inchangées après le test catalytique, sauf pour le solide préparé par la méthode Mb, pour lequel elle diminue fortement (77,1  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

### Le test catalytique

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 comme décrit ailleurs [7,8]. Le mélange réactionnel est constitué de *n*-butane et d'air.

Les catalyseurs ont été testés avec le même temps de contact de 3,6 s (VVH par rapport au *n*-butane de  $1000 \text{ h}^{-1}$ ), un rapport molaire air/*n*-butane égal à 5 et une température de réaction de  $490$  et  $530^\circ\text{C}$ . 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  $\text{CO}_2$ , 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.

### **Mesures d'acidité**

#### *Test de conversion de l'isopropanol*

L'appareillage 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 → 100°C à 2°.min<sup>-1</sup>, 2 min à 100°C, 100 → 160°C à 8°.min<sup>-1</sup> et 5 min à 160°C) avec l'hélium comme gaz vecteur (14 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). 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<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. 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 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Une vanne permet de faire les analyses du mélange avant ou après réaction. 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 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> 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.

### **Adsorption de pyridine suivie par spectroscopie IR**

Les spectres IR de la pyridine adsorbée ont été enregistrés avec un specromètre IR à transformée de Fourier IFS110 BRÜKER. Les échantillons sous forme de pastilles, placés dans la cellule IR, sont traités sous oxygène à 530°C pendant 8 heures, ensuite sous vide (10<sup>-5</sup> Torr) à la même température pendant 1 heure. Après refroidissement à l'ambiante, les échantillons ont été mis en présence de vapeurs de pyridine pendant 5 minutes. Après évacuation sous vide (10<sup>-5</sup> Torr) pendant 30 minutes à la température ambiante, 100, 150, 200, 250 et 300°C, les spectres IR ont été enregistrés (200 scans, résolution 1 cm<sup>-1</sup>).

## Résultats et discussion

### Propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques des pyrophosphates de titane, dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, obtenues à 490 et 530°C, sont présentées dans le Tableau 1 (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.

**Tableau 1. Résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane**

Catalyseur	Temp. (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)				CO <sub>x</sub>	v <sub>i</sub> <sup>c</sup> (10 <sup>-8</sup> .mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
			Butènes	Butadiène	STDO <sup>a</sup>	Craquage		
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Ma	490	20	43	12	55	18 (5) <sup>b</sup>	28	48
	530	25	42	14	56	22 (6)	22	60
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Mb	490	14	41	10	51	7 (1)	42	4
	530	18	39	15	54	12 (3)	34	5
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Mc	490	3	41	2	43	18 (7)	39	29
	530	5	34	4	38	27 (9)	35	47

<sup>a</sup> sélectivité totale pour déshydrogénation oxydante.

<sup>b</sup> sélectivité en propène dans les produits de craquage.

<sup>c</sup> vitesse intrinsèque de transformation du *n*-butane.

### Etude de l'acidité

#### Test de conversion de l'isopropanol

Les résultats obtenus dans le test de conversion de l'isopropanol sont présentés dans le Tableau 2.

**Tableau 2. Résultats catalytiques du test de conversion de l'isopropanol sur les pyrophosphates de titane**

Catalyseur	Temps de réaction (min.)	Conv. (%)	Sélectivité (%)		v <sub>i</sub> <sup>a</sup> (10 <sup>-10</sup> .mol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )	
			Propène	DIPE	Propène	DIPE
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Ma	26	9	89	11	330	41
	242	6	87	13	215	32
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Mb <sup>b</sup>	26	37	99	1	1016	10
	242	31	99	1	851	9
TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Mc	26	1	98	2	81	2
	242	1	96	4	79	3

<sup>a</sup> Vitesse intrinsèque de formation du propène et du di-isopropyléther (DIPE).

<sup>b</sup> 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 2 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: Mb > Ma > Mc.

#### Adsorption de pyridine

Les spectres IR de la pyridine adsorbée sur les solides, ont été enregistrés afin de mettre en évidence le type de sites acides sur les trois échantillons. Nous présentons sur la Fig. 1 les spectres IR de la pyridine adsorbée sur  $TiP_2O_7$ -Ma,  $TiP_2O_7$ -Mb et  $TiP_2O_7$ -Mc, après évacuation sous vide à la température ambiante, 100, 150, 200, 250 et 300°C.

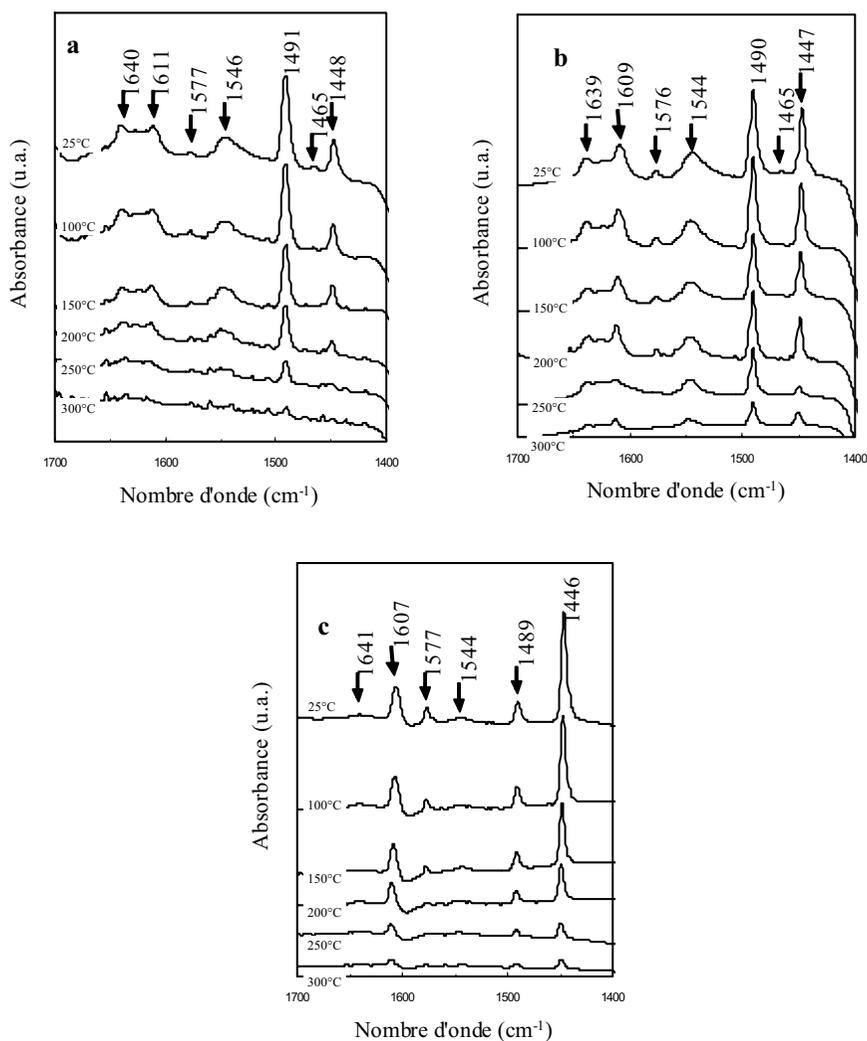


Fig. 1: Spectres IR à transformée de Fourier de la pyridine adsorbée sur  $TiP_2O_7$ -Ma (a),  $TiP_2O_7$ -Mb (b) et  $TiP_2O_7$ -Mc (c), après évacuation aux températures indiquées.

Le spectre de Py/TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ma à la température ambiante présente des bandes à 1640, 1611, 1577, 1546, 1491, 1465 et 1448 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1a). Les bandes à 1611 et 1448 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes  $\nu_{8a}$  et  $\nu_{19b}$ , respectivement, de la pyridine coordonnée, et celles à 1640 et 1546 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes  $\nu_{8a}$  et  $\nu_{19b}$  de l'ion pyridinium. Lorsque ces bandes sont observées, alors sur la surface de l'échantillon se trouvent des sites acides de Lewis ainsi que des sites acides de Brønsted. Les intensités de toutes les bandes diminuent lorsque l'échantillon est évacué à des températures de plus en plus élevées. Une diminution significative de l'intensité des bandes est observée au-delà de 200°C.

Le spectre IR de Py/TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mb pris à la température ambiante (Fig. 1b) présente des bandes à 1639, 1609, 1576, 1544, 1490, 1465 et 1447 cm<sup>-1</sup>. Comme dans le cas de Py/TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ma, sur la surface de cet échantillon il y a des sites acides de Lewis et de Brønsted. Dans ce cas, l'intensité des bandes correspondantes aux sites de Lewis et de Brønsted reste importante après évacuation à 200°C, ce qui suggère que les molécules de pyridine sont fortement adsorbées à la surface de TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mb.

Le spectre IR de Py/TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mc pris à la température ambiante (Fig. 1c) présente des bandes  $\nu_{8a}$  qui correspondent à HPy (1641 cm<sup>-1</sup>) et à LPy (1607 cm<sup>-1</sup>), et des bandes  $\nu_{19b}$  qui correspondent à HPy (1544 cm<sup>-1</sup>) et à LPy (1446 cm<sup>-1</sup>). Les bandes correspondantes aux sites acides de Brønsted sont très faibles. L'intensité des bandes correspondantes aux sites acides de Lewis est encore importante après évacuation à 200°C.

Sur la Fig. 2 nous avons représenté les variations de l'acidité de Brønsted (a), de Lewis (b) et totale (c) des trois catalyseurs en fonction de température.

On observe que pour tout le domaine de températures, les solides peuvent être classés dans l'ordre décroissant de leurs acidités de Brønsted ainsi: Ma > Mb > Mc.

Pour l'acidité de Lewis, l'ordre est inversé: Mc > Mb  $\geq$  Ma.

On observe également que l'ordre décroissant de l'acidité totale mesurée par adsorption de pyridine étant

$$Mc > Ma \approx Mb$$

ne se corrèle malheureusement pas avec celle obtenue par le test de conversion de l'isopropanol sur les mêmes solides. Ce désaccord pourrait être expliqué par le fait que la conversion de l'isopropanol, ayant lieu à 200°C, est accompagnée d'un empoisonnement des sites acides forts par du coke.

#### *Correlations acidité-performances catalytiques*

Nous allons donc considérer, pour rechercher des corrélations entre l'acidité et les performances catalytiques des pyrophosphates, les résultats obtenus par adsorption de pyridine.

Takita *et al.* [9,10], qui ont étudié la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques, montrent que les propriétés acides de ces solides semblent jouer un rôle essentiel dans la réaction: les catalyseurs les plus acides apparaissent comme les plus actifs.

Nous trouvons une corrélation pareille entre les conversions du *n*-butane sur ces catalyseurs et l'acidité de Brønsted: plus cette dernière est élevée, plus la conversion du *n*-butane est

grande. Cette corrélation est observée sur la Fig. 3, où la conversion du *n*-butane mesurée à 490 et 530°C sur les trois catalyseurs en fonction du rapport des acidités Bronsted/Lewis déterminées à deux températures différentes, 200 et 300°C, est représentée.

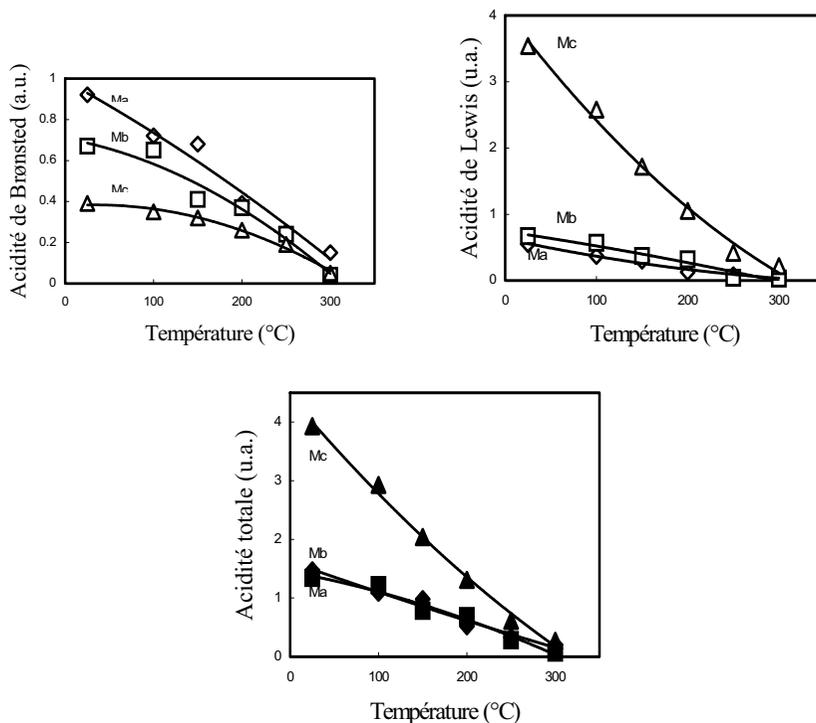


Fig. 2 : Effet de la température sur l'acidité de Brønsted (a), de Lewis (b) et totale (c) des trois solides.

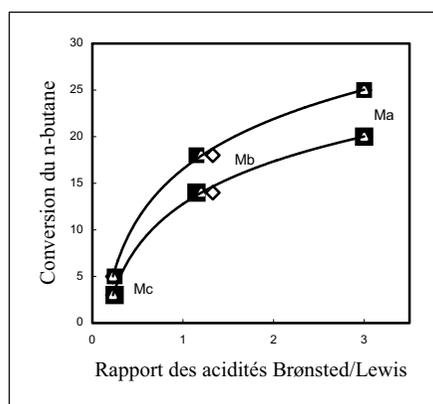


Fig 3: Corrélation entre l'acidité de Brønsted, exprimée comme rapport des acidités Brønsted/Lewis déterminées par adsorption de pyridine, et la conversion du *n*-butane mesurée à 490 et 530°C.

On observe également que le catalyseur  $\text{TiP}_2\text{O}_7\text{-Mc}$ , caractérisé par les acidités de Lewis et totale les plus élevées, engendre plus de produits de craquage que les autres catalyseurs. Par contre, en ce qui concerne la sélectivité pour les produits de déshydrogénation oxydante, il semble qu'elle est d'autant plus élevée que le catalyseur est moins acide.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. and Hattori, H. (1989) **New Solids Acids and Bases**, *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol. 2, Elsevier, Amsterdam.
2. Ai, M. (1977) *J. Catal.* **49**, 362.
3. Harrouch-Batis, G. N. and Batis, H. (1993) *J. Chim. Phys.* **90**, 491.
4. Knozinger, H. (1976) *Adv. Catal.* **25**, 184.
5. Mortera, C. and Cerrato, G. (1990) *Langmuir* **6**, 1810.
6. Ai, M. (1989) *Appl. Catal.* **48**, 51.
7. Marcu, I. C., J. M. M. Millet and Sandulescu, I. (2002) *Rev. Roum. Chim.* **47**(5), *in press*.
8. Marcu, I. C., Sandulescu, I. and Millet, J. M. M. (2002) *Appl. Catal. A: General* **227**, 309.
9. Takita, Y., Kurosaki, K., Mizuhara, Y. and Ishihara, T. (1993) *Chem. Lett.* 335.
10. Takita, Y., Sano, K., Kurosaki, K., Kawata, N., Nishiguchi, H., Ito, M. and Ishihara, T. (1998) *Appl. Catal. A* **167**, 49.