

# ETUDE DE LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU *n*-BUTANE SUR LE PYROPHOSPHATE DE TITANYLE, (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

I.-C. Marcu\* et I. Săndulescu

**résumé:** Un pyrophosphate de titanyle, phase pure et bien cristallisée, a été synthétisé par la réaction thermique entre le dioxyde de titane et le pyrophosphate de titane. Le solide s'est avéré actif et sélectif pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Son activité est encore plus élevée à des températures supérieures à 530°C.

**mots clé:** pyrophosphate de titanyle, déshydrogénation oxydante, *n*-butane

## Introduction

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].

Le problème le plus important c'est que les alcènes ont une réactivité plus élevée que les alcanes correspondants et qu'aucun catalyseur de type oxyde connu, n'est plus actif dans l'oxydation de l'alcane que dans l'oxydation de l'alcène correspondant. Par exemple, sur un catalyseur de type V-Mg-O, très actif et sélectif pour la déshydrogénation oxydante du *n*-butane, on estime que la vitesse de réaction des butènes est encore 4 fois plus grande que celle du butane [11].

A partir de l'idée que le pyrophosphate de vanadyle, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, est un catalyseur très actif et sélectif pour l'oxydation ménagée du *n*-butane en anhydride maléique [12-14], nous nous sommes proposés d'étudier la réaction du *n*-butane sur le pyrophosphate de titanyle, (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, en attendant plutôt une sélectivité pour la déshydrogénation oxydante de ce catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés dans cet article.

Il est intéressant de noter qu'un pyrophosphate de zirconyle, (ZrO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, à été testé dans la déshydrogénation oxydante du propane [15], la sélectivité en propène ne dépassant pas 33% pour une conversion de 3,5% à 400°C.

---

\* Département de Technologie Chimique et Catalyse, Faculté de Chimie, Université de Bucarest, 4-12, Blv. Regina Elisabeta, 030018 Bucarest, Roumanie.  
Mél: icmarcu@chem.unibuc.ro où isandulescu@chem.unibuc.ro

## Expérimental

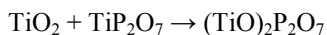
La surface spécifique du solide a été déterminée par adsorption d'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  en utilisant la méthode BET. Le solide a été préalablement désorbé pendant 2 heures sous vide secondaire à  $200^{\circ}\text{C}$  après une montée en température de  $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante sur une plage angulaire allant de  $3$  à  $85^{\circ}$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0.02^{\circ}$  ( $2\theta$ ) et un temps de comptage de  $1$  s par pas ou  $15$  s par pas. Un diffractographe BRÜKER D5005 équipé d'une anti-cathode de cuivre a été utilisé. Le spectre infra-rouge a été enregistré en transmission sur un appareil IFS110 BRÜKER à transformée de Fourier. Le solide a été broyé dans du KBr ( $0,25$  mg pour  $100$  mg de KBr) et comprimé sous une pression de  $6 \cdot 10^5$  Pa.

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 [16]. Le mélange réactionnel est constitué de *n*-butane et d'air. Le catalyseur a été testé avec le 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  $450$  et  $570^{\circ}\text{C}$ . 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 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.

## Résultats et discussion

### Préparation et caractérisation du catalyseur

La synthèse du catalyseur a été faite en mélangeant le dioxyde de titane à l'état pulvérulent avec une quantité d'acide phosphorique (85%) correspondant à un rapport P/Ti égal à  $1$ . La pâte obtenue après homogénéisation du mélange est maintenue à  $120^{\circ}\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un solide. Ce dernier est calciné à  $700^{\circ}\text{C}$  pendant  $2,5$  heures. Le solide ainsi obtenu est un mélange de deux phases : TiO $_2$  et TiP $_2$ O $_7$ , comme le diffractogramme de rayons X le montre (Fig. 1). Le pyrophosphate de titanyle a été obtenu par la calcination de ce mélange à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant  $5$  heures, se basant sur la réaction [17] :



Le diffractogramme de rayons X de ce matériau, enregistré, pour une meilleure résolution, avec un temps de comptage de  $15$  s par pas et présenté sur la Fig. 1, montre que le solide correspond à la phase pure pyrophosphate de titanyle [18].

Le spectre infra-rouge du solide est présenté sur la Fig. 2. Les raies entre  $1000$  et  $1200$  cm $^{-1}$  sont caractéristiques pour les vibrations P-O, les raies aux environs de  $600$  cm $^{-1}$  corespondent à des vibrations O-P-O et les raies à  $757$  et  $797$  cm $^{-1}$  sont caractéristiques de ponts P-O-P, donc du groupement P $_2$ O $_7$  [19].

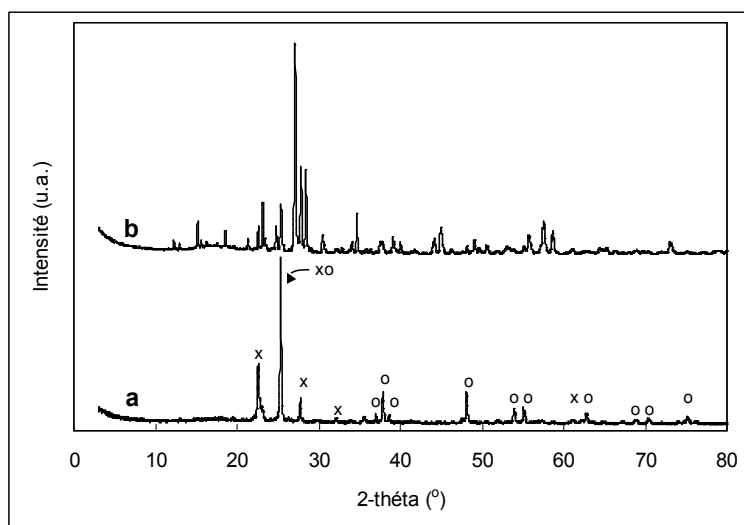


Fig. 1: Spectres de diffraction de rayons X de: a) TiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (x) – TiO<sub>2</sub> (o) et b) (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

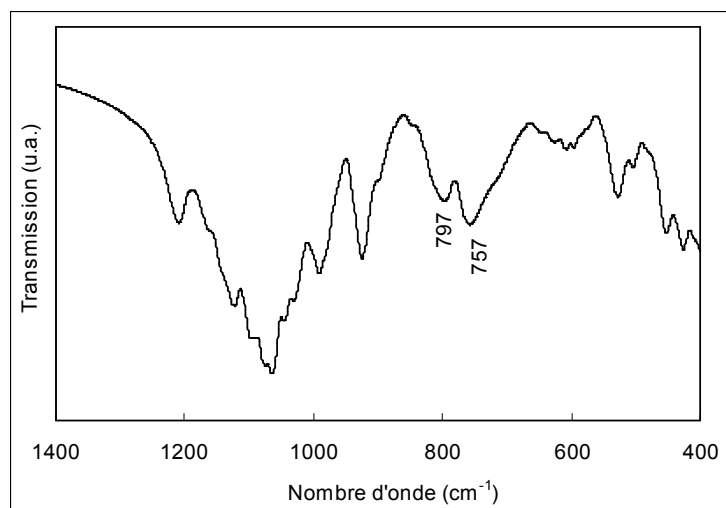


Fig. 2: Spectre IR du pyrophosphate de titanyle, (TiO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

La surface spécifique du catalyseur ne vaut que 2,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ce qui est compréhensible si on tient compte que pour obtenir la phase pyrophosphate de titanyle, le précurseur a été calciné à 1000°C. Elle reste inchangée après le test catalytique.

### **Propriétés catalytiques**

Le catalyseur a été testé dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane. Les conditions de test sont : un volume de catalyseur de 2 cm<sup>3</sup> (2,4 g), une VVH par rapport au *n*-butane de 1000 h<sup>-1</sup>, un rapport molaire air/*n*-butane égal à 5 et une température de réaction allant de 450 à 570°C. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 1. 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.

**Tableau 1.** Résultats catalytiques obtenus sur le catalyseur  $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  dans la déshydrogénation oxydante du *n*-butane

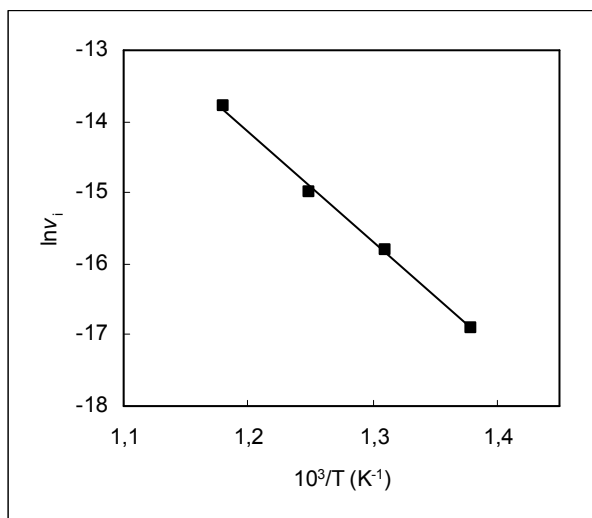
Temp. (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					$v_i^c$ ( $10^{-8} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )
		Butènes	Butadiène	STDO <sup>a</sup>	Craquage	CO <sub>x</sub>	
490	3	52	3	55	27 (9) <sup>b</sup>	18	13
530	6	54	4	58	33 (13)	9	27
570	24	48	4	52	44 (21)	4	107

<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.

On observe que la conversion du *n*-butane reste à un niveau bas en dessous de 530°C et augmente fortement à des températures supérieures. L'augmentation de la conversion est accompagnée d'une augmentation de la sélectivité pour les produits de craquage aux dépens de celle pour la déshydrogénation oxydante et pour la combustion. La sélectivité pour la déshydrogénation oxydante reste toutefois à un niveau élevé (supérieur à 50%) pour une conversion de 24% à 570°C. De plus, la sélectivité en propène, produit très important, dépasse 20%, ce qui fait que la sélectivité pour les alcènes soit supérieure à 70% dans ces conditions. A noter que la sélectivité pour CO<sub>x</sub> est inférieure à 10% pour des températures de réaction supérieures à 530°C.



**Fig. 3:** Droite d'Arrhenius pour la conversion du *n*-butane sur  $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Nous avons calculé l'énergie apparente 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 (Fig. 3). La pente de la droite obtenue donne l'énergie apparente d'activation dont la valeur est de 30 kcal.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est très proche de celles calculées pour la même réaction sur  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  et  $\text{SnP}_2\text{O}_7$

[20,21], ce qui suggère que la transformation du *n*-butane a lieu par l'intermédiaire du même mécanisme réactionnel sur ces catalyseurs, présenté dans la Réf. [21].

## BIBLIOGRAPHIE

1. Kung, H.H. (1994) *Adv. Catal.* **40**, 1.
2. Mamedov, E.A. et Cortés-Corberán, V. (1995) *Appl. Catal. A* **127**, 1.
3. Bettahar, M.M., Costentin, G., Savary, L. et Lavalley, J.C. (1996) *Appl. Catal. A* **145**, 1.
4. Bañares, M.A. (1999) *Catal. Today* **51**, 319.
5. Cavani, F. et Trifirò, F. (1999) *Catal. Today* **51**, 561.
6. Grzybowska-Swierkosz, B. (2000) *Topics Catal.* **11/12**, 23.
7. Cavani, F. et Trifirò, F. dans R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Eds.), « Third World Congress on Oxidation Catalysis », (1997) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **110**, 19.
8. Haber, J. dans R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Eds.), **Third World Congress on Oxidation Catalysis**, (1997) *Stud. Surf. Sci. Catal.* **110**, 1.
9. Kung, H.H. (1986) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **25**, 171.
10. Busca, G., Finocchio, E., Ramis, G. et Ricchiardi, G. (1996) *Catal. Today* **32**, 133.
11. Chaar, M.A., Patel, D. et Kung, H.H. (1988) *J. Catal.* **109**, 463.
12. Centi, G., Trifirò, F., Busca, G., Ebner, J.R. et Gleaves, J.T. (1989) *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **87**, 215.
13. Volta, J.C., Bere, K., Zhang, Y.J. et Olier, R. dans S.T. Oyama and J.W. Hightower (Eds.) **Catalytic Selective Oxidation**, (1993) *ACS Symp. Ser.* **523**, 217.
14. Hutchings, G.J. et Higgins, R. (1996) *J. Catal.* **162**, 153.
15. Takita, Y., Yamashita, H. et Moritaka, K. (1989) *Chem. Lett.* 1733.
16. Marcu, I.C., Millet, J.M.M. et Săndulescu, I. (2002) *Rev. Roum. Chim.* **47**(7), 647.
17. Bamberger, C.E. et Begun, G.M. (1987) *J. Less-Com. Met.* **134**, 201.
18. JCPDS International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File 39-0207.
19. Inomata, Y., Inomata, T. et Moriwaki, T. (1980) *Spectrochim. Acta* **36A**, 839.
20. Marcu, I.C., Săndulescu, I. et Millet, J.M.M. (2002) *Appl. Catal. A: General* **227**, 309.
21. Marcu, I.C. (2002) **Thèse de Doctorat 64-2002**, Université Lyon I, 152.