



HAL
open science

Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde.

Hélène Launay

► **To cite this version:**

Hélène Launay. Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde.. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00011544

HAL Id: tel-00011544

<https://theses.hal.science/tel-00011544>

Submitted on 6 Feb 2006

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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

L'ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

Spécialité : Chimie

présentée et soutenue publiquement le 10 Novembre 2005

par

Hélène LAUNAY

Ingénieur ENSCM

**DEVELOPPEMENT DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE
MOLYBDENE OU DE VANADIUM SUPPORTE SUR SILICE POUR
L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE EN FORMALDEHYDE**

JURY

M. Jean-Luc DUBOIS

M. Marwan HOUALLA (Rapporteur)

M. Stéphane LORIDANT (Co-encadrant)

M. Jean-Marc MILLET (Directeur de thèse)

M. Alain PIERRE (Président)

Mme Anne PIGAMO

M. Jacques C. VEDRINE (Rapporteur)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique
Vice-Président du Conseil d'Administration
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la
Vie Universitaire
Secrétaire Général

M. le Professeur D. DEBOUZIE

M. le Professeur J.F. MORNEX
M. le Professeur R. GARRONE
Mme J. GALLETZOT Maître de Conférence
M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR 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 P. FARGE
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

SECTEUR 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 H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEA
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 techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 ^{er} cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
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

AVANT – PROPOS

En avant-propos de ce manuscrit, j'aimerais remercier mes parents, Josette et Pierre, et ma sœur Isabelle qui m'ont toujours soutenue et qui ont ainsi largement contribué à la réussite de ce travail, et Gabriele pour sa patience et son soutien permanent.

Ce manuscrit est le résultat de mes travaux de recherche réalisés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC) à Villeurbanne, d'octobre 2002 à Novembre 2005, dans le cadre d'une collaboration avec la société ARKEMA.

Je tiens à remercier :

Monsieur Thierry Des COURRIERES, directeur de l'IRC, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.

Madame Anne PIGAMO et Monsieur Jean-Luc DUBOIS, Ingénieurs de Recherche ARKEMA, pour avoir proposé et financé ce travail de recherches, et de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Monsieur Jean-Marc MILLET, Directeur de Recherches au CNRS, dont les conseils et la disponibilité scientifique m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances, mais également de son efficacité et de son engagement pour un bon déroulement de ces trois années de travail.

Monsieur Stéphane LORIDANT, Chargé de Recherches au CNRS, pour avoir co-encadré cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique et pour ses conseils qui ont toujours été très précieux, particulièrement « sur le terrain ». Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.

Monsieur le Professeur Marwan HOUALLA de l'Université de Caen et Monsieur Jacques VEDRINE, Directeur de Recherches Emerite au CNRS, qui ont accepté de juger ce mémoire, d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Claude Bernard-Lyon I et de participer au jury, ainsi que Monsieur le Professeur Alain PIERRE de l'Université Claude Bernard qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Toutes les personnes des services scientifiques et technique, pour leur disponibilité, leur aide et leur gentillesse, et notamment Marie-Thérèse GIMENEZ (DRX), Chantal LORENTZ (RPE), William DESQUESNES, Pascale MASCUNAN et Noël CRISTIN (Analyse – Texture).

Monsieur Quyen « Quyquy » HUYNH, qui a débuté sa thèse le même jour que moi et avec qui j'ai partagé tous les moments importants de ces trois années, au bureau, au labo, au café ou à l'oxxo... Merci pour ton soutien, pour les instants de « coups de blues » et de joie partagés, et surtout pour ta bonne humeur éternelle et ton rire !

Mademoiselle Marlène DANIEL, pour sa générosité, son enthousiasme et tous ses conseils techniques, qui facilitent tant la vie. Merci tout simplement d'être là, et de savoir si bien (co-) animer les soirées et autres sorties. Je ne peux oublier les autres locataires du bureau 1306, Messieurs Manuel BACA et Benoît DENIAU, mes collègues de galère...mais aussi de tant de conseils échangés, de bons moments et de fous rires partagés. Courage Benoît, ton tour arrivera !

Monsieur Lam Dinh NGUYEN, pour sa générosité et son chaleureux accueil dès le premier jour. Merci Lam de ton aide lors de ma première année, et de m'avoir initiée aux joies du test catalytique et de la synthèse par co-condensation.

Tous les autres membres du groupe GIPE, qui ont partagé de près ou de loin ces trois années de thèse : Betty, secrétaire bien aimée et maman du groupe, Ana, Lala et Alcinéa, le trio de charme, Younès pour ses conseils RPE, Jean-Claude pour la journée « ski de fond » inoubliable en compagnie vietnamienne, Florence, stagiaire IUT dynamique et optimiste, Nadine, Gilbert, Alain, François, Jean-Marc, Beata, Massimo, Pierre-Yves, Cyril.

Mademoiselle Anne-Sophie QUINEY, amie du premier jour. Merci pour les pauses café, les soirées et week-ends si bien organisés, avec Moumou, Lolo, Jojo and Co...

*Mademoiselle Joyce HARFOUCHE, amie du deuxième jour et excellente co-animatrice.
Merci pour ta bonne humeur et ton énergie si communicative, et pour tout le reste...*

Monsieur Efrain ALTAMIRANO, pour son amitié et toutes ses folles histoires.

Les membres des bureaux de l'ATEC, anciens comme nouveaux, avec lesquels organiser et participer aux tournois sportifs, galatecs, visites d'usines et autres soirées ne seront que des bons souvenirs. J'ai plus particulièrement une pensée pour Damien, Virginie, Thomas, Jérôme, Sandra, Maria, Antoine, Guillaume...

Je n'oublie pas les copines Rennaises et Montpelliéraines Magali, Sonia, Caro, Anne, et Audrey, qui sont toujours là.

Et enfin merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin, et dont la liste serait ici beaucoup trop longue, mais qui ont contribué à faire passer ces trois années finalement tellement vite, et dans les meilleures conditions qui soient.

Villeurbanne, Novembre 2005

Hélène Launay

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	1
I.1. Gaz naturel et méthane.....	1
<i>I.1.1. Les réserves en gaz naturel</i>	<i>1</i>
<i>I.1.2. Les utilisations.....</i>	<i>2</i>
I.2. Valorisation chimique du méthane.....	3
<i>I.2.1. Les procédés indirects</i>	<i>4</i>
<i>I.2.2. Les procédés directs</i>	<i>4</i>
I.3. Production et utilisation du formaldéhyde	6
<i>I.3.1. Production</i>	<i>6</i>
<i>I.3.2. Propriétés et utilisations du formaldéhyde.....</i>	<i>7</i>
I.4. Références bibliographiques	8
CHAPITRE II : ETUDE ECONOMIQUE POUR LA PRODUCTION DE FORMALDEHYDE PAR OXYDATION DIRECTE DU METHANE ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	9
II.1. Introduction.....	9
II.2. Evaluation économique.....	9
<i>II.2.1. Cahier des charges.....</i>	<i>9</i>
<i>II.2.2. Définition des grandeurs économiques.....</i>	<i>10</i>
<i>II.2.3. Evaluation de l'investissement.....</i>	<i>11</i>
<i>II.2.4. Evaluation du coût opératoire.....</i>	<i>17</i>
<i>II.2.5. Conclusions</i>	<i>20</i>
II.3. Analyse bibliographique des performances catalytiques en oxydation partielle du méthane en formaldéhyde	21
II.4. Objectifs de la thèse	25
II.5. Références bibliographiques.....	27

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	30
III.1. Introduction	30
III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	30
III.2.1. Analyse chimique	30
III.2.2. Diffraction des rayons X.....	30
III.2.3. Détermination des propriétés texturales.....	31
III.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	31
III.2.5. Spectroscopie Raman.....	32
III.2.6. Thermo-Réduction Programmée (TRP).....	36
III.2.7. Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	36
III.2.8. Microscopie électronique par transmission (MET).....	37
III.2.9. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES)	37
III.3. Test catalytique.....	40
III.3.1. Description du test catalytique	40
III.3.2. Méthodes d'analyse	42
III.3.3. Méthodes de calcul	45
III.4. Références bibliographiques	48
CHAPITRE IV : ETUDE DES CATALYSEURS OXYDE DE MOLYBDENE	
SUPPORTE SUR SILICE	49
IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Etude bibliographique sur les catalyseurs à base de molybdène supporté sur silice... 49	
IV.2.1. Etude bibliographique des catalyseurs à base d'acide silicomolybdique supporté sur silice à hautes performances.	49
IV.2.2. Etude bibliographique générale des catalyseurs à base d'acide molybdique ou d'oxyde de molybdène supporté sur silice	52
IV.2.3. Mise en évidence de la phase catalytique active.....	57
IV.3. Préparation des catalyseurs	59
IV.3.1. Mise au point d'une méthode de préparation du support.....	59
IV.3.2. Préparation des catalyseurs.....	64
IV.3.3. Caractérisation des catalyseurs avant test	65
IV.4. Conditions de test catalytique et résultats préliminaires	66
IV.4.1. Détermination des conditions de test.....	66

IV.4.2. Mise en évidence de deux types d'évolution du catalyseur au cours de la réaction	68
IV.5. Etude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés catalytiques	70
IV.5.1. Effet des conditions de montée en température	70
IV.5.2. Influence du volume mort en aval du lit catalytique et du gradient de température à l'état stabilisé	74
IV.5.3. Effet de l'eau dans la charge	75
IV.5.4. Conclusions	75
IV.6. Etude de l'influence des conditions de préparation sur les propriétés catalytiques	77
IV.6.1. Effet de la porosité du support et de la teneur en molybdène	77
IV.6.2. Essai de reproduction ex-situ du catalyseur actif et sélectif	79
IV.6.4. Conclusions	80
IV.7. Caractérisation des catalyseurs après réaction	80
IV.7.1. Microscopie électronique par transmission	80
IV.7.2. Cartographie Raman	82
IV.7.3. Conclusions	85
IV.8. Comparaison avec la littérature et discussion	86
IV.8.1. Comparaison des performances catalytiques avec la littérature	86
IV.8.1. Discussion	88
IV.9. Références bibliographiques	90

CHAPITRE V : ETUDE DES CATALYSEURS OXYDE DE VANADIUM SUPPORTE SUR SILICE MESOPOREUSE..... 93

V.1. Introduction	93
V.2. Les catalyseurs VO _x /SiO ₂ standard	93
V.2.1. Méthode de préparation	93
V.2.2. Caractéristiques physico-chimique générales	96
V.2.3. Performances catalytiques	100
V.3. Etude de l'influence de la teneur en eau et du temps de contact sur les performances catalytiques	102
V.3.1. Effet de la teneur en eau dans la charge	102
V.3.2. Comparaison des catalyseurs V12-V24	104
V.3.3. Effet du temps de contact	106
V.3.4. Conclusions	107

V.4. Etude de différentes voies d'amélioration du catalyseur par modification des conditions de synthèse.....	108
V.4.1. Introduction.....	108
V.4.2. Catalyseurs greffés.....	109
V.4.3. Catalyseurs traités à l'ammoniaque.....	112
V.5. Comparaison des catalyseurs VO _x /SiO ₂ synthétisés selon notre méthode avec des catalyseurs de même type reportés dans la littérature	118
V.5.1. Introduction.....	118
V.5.2. Préparation des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse selon différentes méthodes de préparation de la littérature	119
V.5.3. Caractérisation des catalyseurs préparés.....	122
V.5.4. Comparaison des performances catalytiques.....	126
V.5.5. Conclusions	128
V.6. Conclusion.....	128
V.7. Références bibliographiques.....	130

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DU SITE CATALYTIQUE DES

CATALYSEURS VO_x/SIO₂.....	132
VI.1. Introduction	132
VI.2. Etude du catalyseur V20 en conditions operando par spectroscopie Raman	132
VI.2.1. Analyse bibliographique	132
VI.2.2. Conditions expérimentales.....	134
VI.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman des catalyseurs en conditions operando	135
VI.2.4. Conclusion	138
VI.3. Etude des mécanismes d'hydratation/déshydratation	139
VI.3.1. Introduction.....	139
VI.3.2. Etude de l'étape de déshydratation.....	139
VI.3.3. Caractérisation des catalyseurs déshydratés.....	142
VI.3.4. Caractérisation du catalyseur déshydraté puis traité à haute température sous vapeur d'eau	144
VI.3.5. Caractérisation par spectroscopie XANES.....	147
VI.3.6. Conclusions.....	153
VI.4. Etude des mécanismes d'oxydo-réduction	155

VI.4.1. Introduction.....	155
VI.4.2. Traitements oxydo-réducteurs selon la voie A.....	156
VI.4.3. Traitements oxydo-réducteurs selon la voie B.....	158
VI.4.4. Conclusions.....	161
VI.4. Discussion	162
VI.5. Références bibliographiques	168
CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE.....	170

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I.1. Gaz naturel et méthane

I.1.1. Les réserves en gaz naturel

Le gaz naturel se compose majoritairement de méthane et est utilisé comme source d'énergie au troisième rang mondial derrière les autres énergies fossiles pétrole et charbon, malgré des réserves très abondantes.

Les réserves mondiales prouvées (*i.e.* qui pourraient être produites avec la technologie actuelle) ont plus que doublé au cours des vingt dernières années et s'élevaient en 2000 à 150,19 trillions (10^{15}) de mètres cubes¹. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir et qu'ainsi les réserves mondiales en gaz naturel excèdent très probablement celles conjuguées du charbon et du pétrole², notamment grâce à la découverte de nouvelles sources telles que les hydrates de méthane. Certaines estimations indiquent même des réserves d'une abondance de 5600 trillions de mètres cubes sous forme de méthane hydraté dans le pergélisol américain³.

La répartition géographique du gaz naturel est présentée sur la figure I.1. La plupart des gisements de méthane se trouve dans des régions éloignées des complexes industriels et souvent en pleine mer. Des pipelines ne sont pas toujours disponibles pour transporter ce gaz vers les marchés potentiels. La liquéfaction pour le transport maritime est très coûteuse. C'est pourquoi, près de 11% de ce gaz est réinjecté dans les gisements et 4% brûlé⁴.

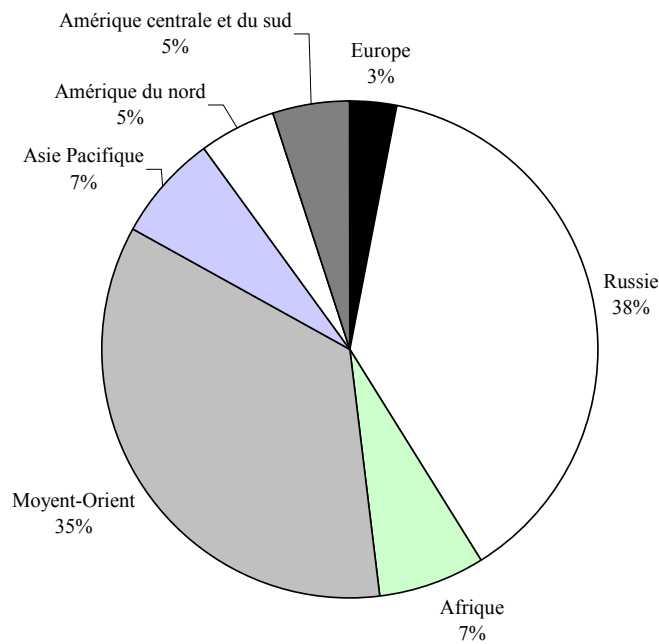


Figure I. 1 : Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2000. Source: BP Amoco, Statistical Review of World Energy 2001.

1.1.2. Les utilisations

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile dont l'utilisation a connu la plus forte progression depuis les années 70. En effet, elle représente aujourd'hui le cinquième de la consommation énergétique mondiale et est considérée comme le combustible fossile du siècle, comme l'était le pétrole le siècle précédent et le charbon il y a deux siècles. R.A. Hefner III prévoit que le méthane, avec l'hydrogène, représentera 75% de la production énergétique mondiale en 2090.

A l'heure actuelle, le gaz naturel, et donc le méthane, est essentiellement utilisé comme source de chauffage et d'électricité. Les perspectives de développement dans l'industrie automobile sont importantes. Le gaz naturel pourrait être utilisé comme combustible directement dans les véhicules ou indirectement dans les piles à combustibles. Les différents secteurs d'utilisation sont représentés sur la figure I.2.

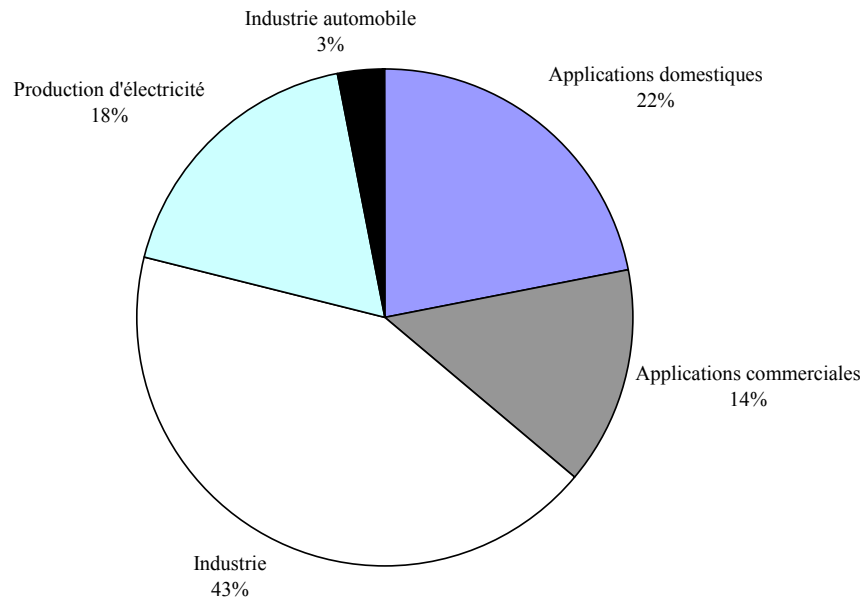


Figure I. 2 : Secteurs d'utilisation du gaz naturel en 2002.

La stratégie d'utilisation du méthane dépend de son prix, de sa localisation, du besoin en produits dérivés du méthane, de la stabilité politique, économique de la région et d'autres facteurs⁵. Le gaz naturel est très souvent associé à l'exploitation du pétrole brut et il doit être éliminé de ce dernier avant sa commercialisation. Dans ce cas, le méthane n'est pas cher mais l'investissement et le coût opératoire nécessaire à l'utilisation de ce méthane sont très élevés. De plus, l'éloignement géographique des complexes industriels des gisements entraîne des coûts de transport importants. Ainsi, la conversion du méthane, sur des lieux proches des gisements de gaz naturel, en des composés de faible volume et plus valorisables comme le méthanol, le formaldéhyde, l'éthylène ou le chlorométhane apparaît comme indissociable d'une utilisation intensive du gaz naturel.

I.2. Valorisation chimique du méthane

Plusieurs voies ont été explorées et développées pour la conversion du méthane en composants plus valorisables ou en carburant. Ces voies se classent en deux groupes décrits comme procédés indirects et directs^{5,6}.

1.2.1. Les procédés indirects

Les procédés indirects consistent en la formation du gaz de synthèse (CO et H₂) qui est ensuite converti en divers produits allant du méthanol jusqu'aux essences. Le vaporéformage du méthane (1) est une technologie très développée au niveau industriel et largement utilisée pour la production du gaz de synthèse. C'est à partir de ce mélange H₂+CO qu'est synthétisé actuellement le méthanol (2).



La réaction de réformage du méthane est endothermique et demande une énorme quantité d'énergie, nécessitant des fours de grandes dimensions et des températures très élevées ce qui entraîne de nombreux problèmes notamment au niveau matériaux de construction et maintenance. Il a été ainsi estimé que 60 à 70% du coût du procédé de conversion du gaz naturel en méthanol sont liés à la génération du gaz de synthèse par vaporéformage⁷. De plus, les technologies actuelles basées sur le réformage ne sont pas adaptées pour être mises en oeuvre dans des lieux éloignés et isolés comme les puits en mer. Avec une technologie moins contraignante, le gaz naturel pourrait être converti sur place en méthanol ou formaldéhyde par exemple, plus facilement transportables par bateau. Inversement, on peut concevoir que de petites unités de méthanol ou formaldéhyde puissent être construites sur les sites où ces produits sont utilisés, de façon à réduire les risques de transport, qui demeurent importants dans les zones à forte population.

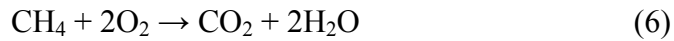
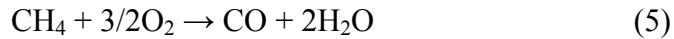
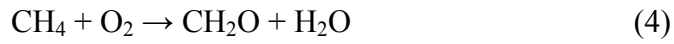
C'est pourquoi les procédés directs de conversion du méthane en méthanol ou formaldéhyde présenteraient, sinon une alternative, du moins un complément intéressant aux procédés indirects pour la valorisation du gaz naturel. Si l'application industrielle des procédés indirects est très avancée, la conversion directe du méthane en méthanol ou formaldéhyde demeure encore au niveau de la recherche fondamentale. L'oxydation directe du méthane en formaldéhyde présente actuellement des rendements faibles car il est très difficile d'éviter, à haute conversion, l'oxydation totale du méthane en oxydes de carbone.

1.2.2. Les procédés directs

Les procédés directs de conversion du méthane correspondent à l'oxydation ménagée du méthane en méthanol ou formaldéhyde. La principale contrainte de cette oxydation vient de la

grande différence entre la réactivité chimique et la stabilité thermique du méthane et de ses produits de transformation.

Du point de vue thermodynamique, l'oxydation directe du méthane en méthanol (3) ou formaldéhyde (4) en une étape est possible. Néanmoins, les oxydations plus profondes (5) et (6) sont des réactions beaucoup plus favorables thermodynamiquement.



En consultant le profil d'enthalpie du méthane⁸ dans le milieu réactionnel (figure I.3), nous pouvons voir les difficultés à surmonter si nous voulons arrêter la réaction à l'étape souhaitée, à savoir la formation du méthanol ou du formaldéhyde. L'augmentation de la conversion du méthane conduit généralement à une baisse de la sélectivité des produits oxygénés au profit des produits d'oxydation totale. Il est donc primordial de toujours comparer les propriétés catalytiques des catalyseurs à iso-conversion.

L'oxydation ménagée du méthane ne pourra donc se faire que par un contrôle de la cinétique des réactions avec l'utilisation d'un catalyseur approprié et des conditions opératoires ne favorisant pas l'oxydation plus profonde. Les produits de réaction (méthanol ou formaldéhyde) étant instables, ils doivent être isolés du cycle réactionnel après un court temps de séjour dans le réacteur^{7,9}.

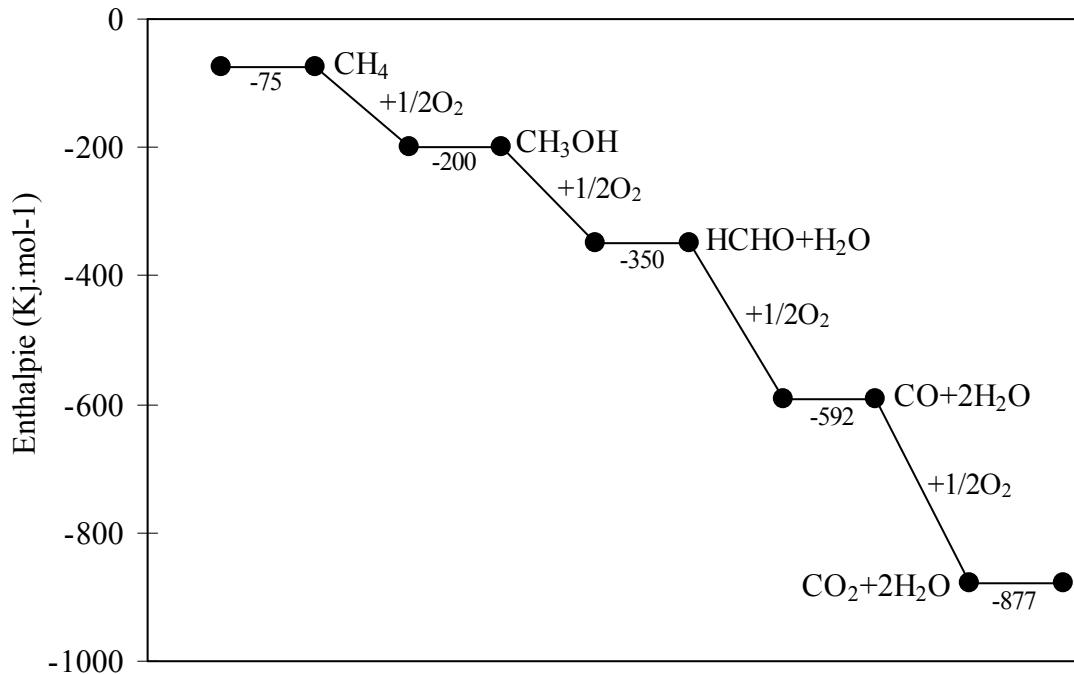
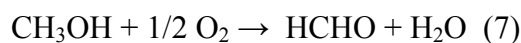


Figure I. 3 : Profil d'enthalpie à 25°C pour les réactions successives du méthane avec l'oxygène.

I.3. Production et utilisation du formaldéhyde

I.3.1. Production

Le formaldéhyde est actuellement produit industriellement à partir du méthanol selon deux procédés. Le premier, utilisant un catalyseur à base d'argent à une température comprise entre 500 et 700°C, est une combinaison des réactions d'oxydation partielle à l'air (7) et de déshydrogénation (8). Environ 55% des unités européennes de production mettent en œuvre cette technologie. Le second, utilisant un catalyseur à base de molybdate de fer à une température comprise entre 300 et 400°C, est une réaction d'oxydation (7). Les rendements en formaldéhyde sont de l'ordre de 90%¹⁰.

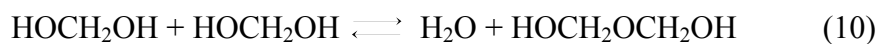
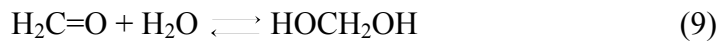


Le formaldéhyde est obtenu en solution dans l'eau dont il n'est pas séparé pour éviter en partie sa polymérisation. La production mondiale de formaldéhyde à 37% en 2003 était d'environ 24 millions de tonnes, ce qui représente 74% de la capacité totale de production. En effet, la

consommation mondiale, après une forte demande en 2000, a diminué en 2001-2003, ou est restée stable selon les régions. Le marché du formaldéhyde est fortement influencé par l'économie mondiale en général, et par le marché de la construction en particulier : 64% de la consommation mondiale de formaldéhyde en 2003 était dédiée à la production de résines pour l'industrie du bois. L'Europe, les Etats-Unis et l'Asie du Sud-Est (sauf le Japon) sont les principaux marchés du formaldéhyde, et une augmentation annuelle de la demande mondiale de 3,2% est prévue pour les années 2003-2008¹¹.

1.3.2. Propriétés et utilisations du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un gaz à température ambiante qui a récemment été identifié comme composé cancérigène¹². Il est soluble dans l'eau, alcools et autres solvants polaires, avec lesquels il y a réaction de solvatation¹³. Dans l'eau, à une concentration inférieure à 5% molaire, l'espèce monohydratée (*i.e.* méthylène glycol) est majoritaire (9). Il se polymérise à concentration croissante, le méthylène glycol donnant des oligomères selon les équations (10) et (11)¹⁴.



Le formaldéhyde possède les propriétés chimiques des aldéhydes, et est généralement plus réactif que la plupart des autres aldéhydes. Il peut participer comme agent électrophile dans les réactions de substitution avec les aromatiques, ou d'addition avec les alcènes. En présence d'un catalyseur basique, le formaldéhyde subit la réaction de Cannizaro pour donner l'acide formique et le méthanol.

Le formaldéhyde est le plus important des aldéhydes commercialisés. Outre ses applications diverses (résines polyacétales, mousses polyuréthanes, industrie des colorants ou pharmaceutique, ...), le formaldéhyde est utilisé à environ 40% comme intermédiaire de synthèse chimique et à 50-60% pour la production de résines et adhésifs dans l'industrie du bois¹⁵.

I.4. Références bibliographiques

- ¹ United Nations Conference on Trade and Development, <http://r0.unctad.org>
- ² R.A.Hefner III, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 1.
- ³ S.-Y.Lee, G.D.Holder, *Fuel Process Technology*, 71 (2001) 181.
- ⁴ J.A.Lercher, J.H.Bitter, A.G.Steghuis, J.G.Van Ommen, K.Seshan, *Environmental Catalysis*, Imperial College Press. London 1999 p.103.
- ⁵ J.H.Lunsford, *Catalysis Today*, 63 (2000) 165.
- ⁶ J.M.Fox III, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 35 (1993) 169.
- ⁷ J.Zaman, *Fuel Processing Technology*, 58 (1999) 61.
- ⁸ M.J.Brown, N.D.Parkyns, *Catalysis Today*, 8 (1991) 305.
- ⁹ V.D.Sokolovskii, N.J.Coville, A.Parmaliana, I.Eskendirov, M.Makoa, *Catalysis Today*, 42 (1998) 191.
- ¹⁰ A.Chauvel, G.Lefebvre, L.Castex, *Procédés de pétrochimie. Caractérisations techniques et économiques*, Tome 1 (1985) Ed. TECHNIP, p105.
- ¹¹ A.Pigamo, Arkema, Communication privée (2004).
- ¹² Info Chimie Magazine, n°458, septembre 2004.
- ¹³ Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Vol.10, 2nd Edition, p78.
- ¹⁴ N.Lebrun, P.Dhamelincourt, C.Focsa, B.Chazallon, J.L.Destombes, D.Prevost, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34 (2003) 459.
- ¹⁵ *European Chemical News*, 26 November-2 December 2001.

CHAPITRE II : ETUDE ECONOMIQUE POUR LA PRODUCTION DE FORMALDEHYDE PAR OXYDATION DIRECTE DU METHANE ET ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Introduction

Le formaldéhyde est actuellement produit à partir du méthane en trois étapes : réformage du méthane en gaz de synthèse, synthèse du méthanol à partir de ce dernier, et conversion du méthanol en formaldéhyde. La production du gaz de synthèse à partir du méthane est endothermique, a lieu à haute température et est très coûteuse. Il apparaît alors attractif de mettre au point un procédé de conversion directe du méthane en formaldéhyde, sans étape de réformage. Cependant un tel procédé ne sera industriellement intéressant que s'il devient économiquement compétitif par rapport au procédé actuel de production du formaldéhyde par oxydation du méthanol. Une évaluation économique a été entreprise dans le but de déterminer quels sont les paramètres importants influençant les coûts de production du formaldéhyde. Ainsi, les performances catalytiques à atteindre pour un catalyseur d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde seront estimées pour un coût de production au moins équivalent à celui du formaldéhyde issu de l'oxydation du méthanol. Les performances catalytiques décrites dans la littérature pour différents types de catalyseurs seront ensuite analysées, afin de déterminer les meilleurs systèmes catalytiques dans l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde.

II.2. Evaluation économique

II.2.1. Cahier des charges

Le formaldéhyde est commercialisé principalement sous forme de solutions aqueuses, appelées formol, contenant 37 à 52% en poids de produit pur¹. La solution à 37% n'est pas la plus utilisée, mais elle sert souvent comme solution de référence. Des teneurs supérieures en formaldéhyde peuvent être nécessaires pour la production de dérivés particuliers (par

exemple, solution à 50-55% pour la production de colles urée-formol, solution ultrapure de trioxane pour la production de résines polyacétales). De plus, les solutions plus concentrées en formaldéhyde sont plus intéressantes car elles réduisent les frais de transport.

Plus les solutions sont concentrées et plus elles ont tendance à polymériser. Aussi, lorsqu'elles ne trouvent pas d'emploi immédiat, elles doivent être stabilisées par addition de méthanol (6 à 15% en poids). Les solutions à faible teneur en méthanol, 1,5 % en poids (tableau II.1), doivent subir des conditions particulières de stockage pour éviter une polymérisation qui peut se produire à basse température². D'autres systèmes de stabilisation sont largement utilisés comme l'urée et la benzoguanamine³.

Tableau II. 1: Propriétés des solutions stabilisées de formaldéhyde à 37, 44 et 50 % en poids, à faible teneur en méthanol (< 1,5%).

Concentration de la solution	37%	44%	50%
% formaldéhyde	37,0-37,3	44,0-44,3	50,0-50,3
% méthanol	0,0-1,0	0,0-1,5	0,0-1,5
% acide formique	<0,030	<0,035	0,035
ppm de fer	<0,5	<0,5	<0,5
pH à 25°C	3,0-4,5	2,8-4,5	2,8-4,5
Densité à 25°C (g/cm ³)	0,921-0,924	0,939-0,943	0,955-0,959
Point d'ébullition (1,013.10 ⁵ Pa)	101°C	102°C	102°C
Point éclair	82°C	80°C	75°C
Couleur (APHA)	10,0	10,0	10,0
Température de stockage (°C)	20-38	40-60	45-68

II.2.2. Définition des grandeurs économiques

L'évaluation économique d'un procédé de production se base sur l'estimation de deux principales grandeurs : le coût de l'investissement et le coût opératoire. Ces grandeurs sont exprimées en dollars. Dans la suite de l'étude, l'année à laquelle est considérée la valeur du dollar sera toujours précisée avec le montant du coût.

L'*investissement* correspond à la somme nécessaire à la construction et au fonctionnement d'une installation industrielle. Plus précisément, il comprend le coût de l'unité de production ainsi que le coût de l'ensemble des installations générales nécessaires au fonctionnement de l'unité de production (systèmes réfrigérant ou de traitement des eaux, par exemple), et d'autres charges comme les frais de stockage et le coût de l'ingénierie. Lorsque l'on souhaite réaliser une mise à jour des investissements, on a recours le plus souvent à l'utilisation d'indices annuels (ici, Chemical Engineering Plant Cost Index⁴). Le rapport du montant des investissements d'une même installation entre deux années sera égal au rapport des indices

correspondants. Pour estimer le coût de l'investissement d'une unité de production de formaldéhyde, un modèle sera décrit et employé dans le paragraphe suivant.

Le *coût opératoire* est un coût annuel qui se compose des charges variables et des charges fixes. Les *charges variables* incluent le coût des matières premières, des produits chimiques, solvants et catalyseurs et des utilités (vapeur d'eau, électricité, combustible, eaux de refroidissement et de procédé,...). Les *charges fixes* comprennent le coût de la main d'œuvre, l'entretien, les taxes et assurances, les frais généraux et de siège et une provision pour amortissement. Cette dernière représente généralement 10% de l'investissement pour un amortissement linéaire des installations sur 10 ans.

Le *prix de revient* est une autre manière d'exprimer le coût opératoire. Il s'agit du coût opératoire ramené au kilogramme de formaldéhyde produit. Cette grandeur sera utilisée pour établir une comparaison avec le procédé méthanol-formaldéhyde.

II.2.3. Evaluation de l'investissement

➤ *Description du modèle*

La méthode d'évaluation de l'investissement repose sur un modèle décrit par Lange et al.^{5,6} où le coût de l'investissement d'un procédé de conversion (direct ou indirect) est directement corrélé à la perte d'énergie réalisée lors de cette conversion. La valeur de la perte d'énergie a en effet un impact sur la nature des composantes de l'installation et par conséquent sur leurs coûts. Par exemple, plus de chaleur de réaction signifie plus d'échangeurs thermiques ou une taille de réacteur plus grande. Cette corrélation peut être faite indépendamment de la taille et du type de l'installation comme le montre la figure II.1. Cependant, les unités de petites tailles et les réactions à bilan énergétique neutre sont à exclure de la corrélation.

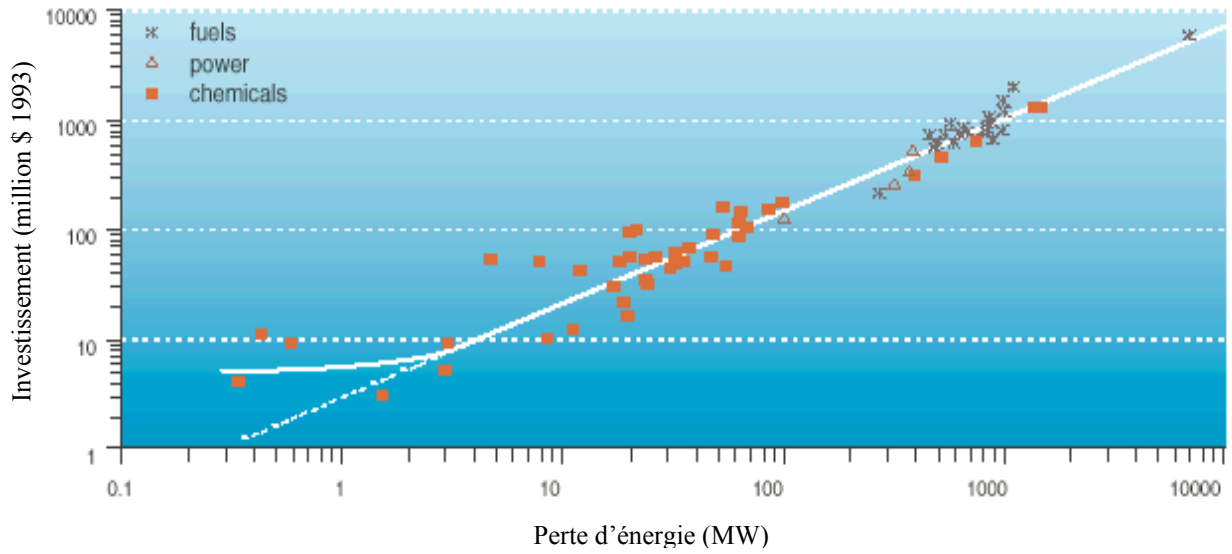


Figure II. 1: Variation de l'investissement en fonction de la perte d'énergie pour différentes unités de production.

La corrélation entre l'investissement **I**, exprimé en million de dollars 1993, et la perte d'énergie **P**, exprimée en Mega-Watt (MW), est donnée par l'équation (1). Cette équation a été établie de façon empirique avec un coefficient de corrélation R^2 d'une valeur de 0,94.

$$\mathbf{I} = 3,0 * (\mathbf{P})^{0,84} \quad (1)$$

La perte d'énergie est calculée à partir des chaleurs de combustion (CC). Ainsi, l'expression de la perte d'énergie est décrite selon l'équation (2).

$$\mathbf{P} = [\Sigma(Q_i * CC_i) - \Sigma(Q_j * CC_j)]/N \quad (2)$$

Avec **P** : Perte d'énergie (W)

$Q_{i/j}$: Quantité de produit *i* entrant / *j* sortant de l'unité ($\text{mol} \cdot \text{an}^{-1}$)

$CC_{i/j}$: Chaleur de combustion des produits entrant / sortant de l'unité ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N : temps annuel de travail de l'unité (s), soit $2,88 \cdot 10^7$ s en considérant 11 mois de travail.

La quantité de formaldéhyde produite est déterminée connaissant la capacité annuelle de production de l'unité. Les quantités Q_j des autres produits formés sont déduites en connaissant les valeurs des sélectivités. La quantité totale de méthane entrant est calculée à partir des valeurs de la sélectivité en formaldéhyde et de la conversion du méthane. Si un recyclage du méthane est considéré, le méthane non converti est alors pris en compte dans les produits

sortants. Au final, seule la quantité de méthane convertie est impliquée dans la perte d'énergie. Cette quantité est alors calculée directement à partir des sélectivités.

Une fois la perte d'énergie calculée, la valeur d'investissement est déterminée en millions de dollars 1993 à partir de l'équation (1), et après validation du modèle.

➤ *Validation du modèle*

Pour valider la méthode de calcul, nous avons appliqué le modèle à deux procédés d'oxydation directe, l'un du méthanol en formaldéhyde et l'autre du méthane en méthanol, décrits dans la littérature. Leurs valeurs d'investissement sont comparées à celles calculées à partir des pertes d'énergie. Pour permettre cette comparaison, les investissements de la littérature sont mis à jour en millions \$ 1993 grâce aux indices annuels.

Les valeurs d'investissement pour le procédé d'oxydation du méthanol en formaldéhyde avec recyclage du méthanol ont été publiées^{1,7} et sont indiquées dans le tableau II.3. La perte d'énergie est évaluée selon l'équation (2) à partir des informations de capacité de production et de sélectivité de la littérature. Lorsque la sélectivité n'est pas indiquée, elle est fixée à 95% (cas de la référence 7). Les valeurs de chaleur de combustion utilisées sont données dans le tableau II.2. Nous avons considéré le modèle réactionnel simplifié suivant où le formaldéhyde et le monoxyde de carbone sont les seuls produits primaires:

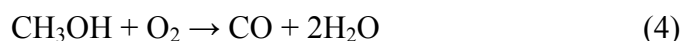
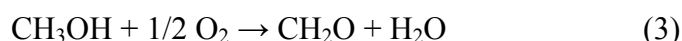


Tableau II. 2: Chaleurs de combustion calculées à 25°C du méthane, formaldéhyde, monoxyde de carbone et méthanol.

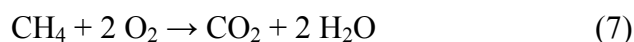
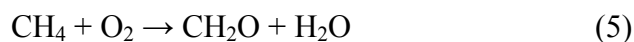
Composé	CH ₄ (gaz)	CH ₂ O (gaz)	CO (gaz)	CH ₃ OH (liquide)
Chaleur de combustion (kJ.mol ⁻¹)	890,3	570,8	283,0	726,5

Tableau II. 3: Investissements tirés de la littérature et pertes d'énergie calculées pour le procédé méthanol-formaldéhyde.

Référence	Année	Capacité de production ^a (kt.an ⁻¹)	Sélectivité HCHO (%)	Investissement (Million \$ 1993)	Perte d'énergie (MW)
1	1982	25	90	6,2	6
1	1982	25	93	9,3	5
7	1968	40	95	31,6	8
7	1967	100	95	42,5	21
7	1969	60	95	30,2	12

^a Capacité de production de formaldéhyde pur.

Le procédé d'oxydation directe du méthane en méthanol, avec recyclage du méthane, a été étudié par van der Wiele et al.⁸ et la valeur d'investissement estimée en considérant le modèle réactionnel suivant :



La perte d'énergie est évaluée selon l'équation (2) en considérant le même schéma réactionnel (équations (5) à (7)) et à partir des informations de capacité et de sélectivité de la littérature (tableau II.4).

Tableau II. 4: Investissement tiré de la littérature et perte d'énergie calculée pour le procédé méthane-méthanol.

Référence	Année	Capacité de production ^a (kt.an ⁻¹)	Sélectivité (%)		Investissement (Million \$ 1993)	Perte d'énergie (MW)
			CH ₃ OH	HCHO		
8	1988	400	80	4	120	78

^a Capacité de production de méthanol pur.

La figure II.2 représente la droite d'équation (1), issue de la corrélation de Lange et al. Sur cette même figure sont reportées les valeurs d'investissements tirées de la littérature en fonction des pertes d'énergie calculées pour les deux procédés considérés. Nous remarquons que les valeurs d'investissement de la littérature sont proches de celles évaluées à partir de la perte d'énergie qui sont représentées par la droite, ce qui tend à valider la méthode de calcul employée. L'équation (1) sera donc utilisée pour calculer l'investissement d'un procédé d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde.

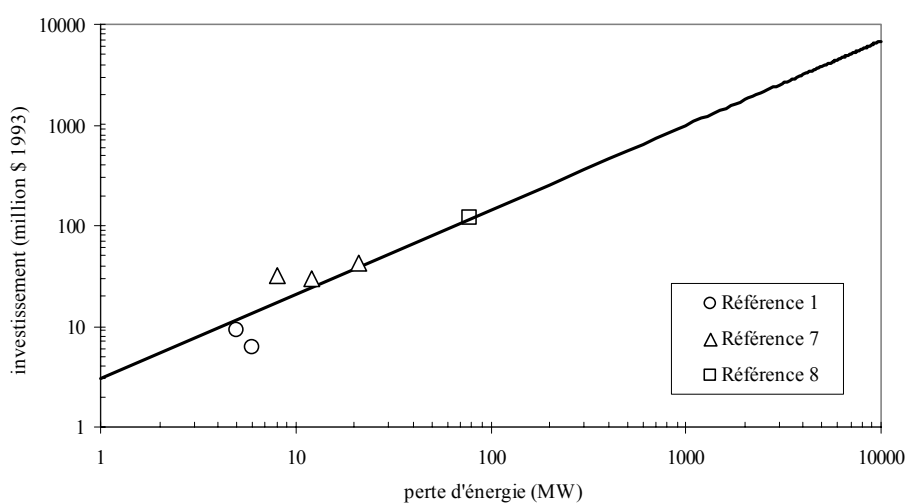
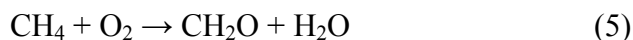


Figure II. 2: Comparaison des investissements tirés de la littérature avec les investissements calculés selon l'équation (1).

➤ *Evaluation de l'investissement d'un procédé d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde avec et sans recyclage*

Afin d'estimer l'investissement d'un procédé d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde, nous avons considéré le modèle réactionnel basé sur la formation du formaldéhyde et du monoxyde de carbone comme produits primaires selon les équations (5) et (8).



Pour une production de 60kt/an de formaldéhyde avec une conversion du méthane de 10% et une sélectivité en formaldéhyde de 70%, nous avons évalué les pertes d'énergie avec et sans recyclage du méthane non converti. Nous avons ensuite déterminé les valeurs d'investissement correspondantes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II. 5: Investissement avec et sans recyclage du méthane d'une unité de production de 60kt/an de formaldéhyde pur avec une conversion du méthane de 10% et une sélectivité en formaldéhyde de 70%.

	Perte d'énergie (MW)	Investissement (M\$ 2003)
Avec recyclage	40	75
Sans recyclage	850	970

Lorsque le méthane n'est pas recyclé, la quantité non convertie est brûlée en dioxyde de carbone qui n'a pas de valeur énergétique. La perte d'énergie augmente alors et modifie la valeur de l'investissement à la hausse. Cette hausse correspond à l'investissement supplémentaire dans une installation industrielle pour essayer au moins de valoriser le méthane sous forme de carburant (chaudière). Le coût de l'investissement sans recyclage du méthane est tel qu'il n'est pas possible d'envisager l'absence de recyclage. Par conséquent, dans la suite de l'étude, ce dernier sera toujours inclus dans le procédé d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde.

Il est important de préciser qu'une valeur de conversion minimale par passe est nécessaire pour envisager un recyclage. Fox III et al. montrent qu'une augmentation de la conversion de 5,5 à 10% entraîne une réduction de 86% de l'investissement. En effet, pour une même sélectivité, l'augmentation de la conversion permet une baisse de la taille des compresseurs et échangeurs nécessaires au recyclage. Le coût de l'investissement s'en trouve d'autant abaissé ainsi que le coût des utilités lié à une plus faible consommation d'énergie.

➤ *Effet de la sélectivité en formaldéhyde*

La figure II.3. présente l'effet de la sélectivité en formaldéhyde sur l'investissement du procédé d'oxydation directe méthane-formaldéhyde, en considérant une production de 60kt/an de formaldéhyde et un recyclage du méthane non converti. Plus la sélectivité est grande, plus la quantité de méthane nécessaire diminue, ce qui induit une perte d'énergie plus petite et donc un coût des installations moindre. De nombreux auteurs observent également un impact important de la sélectivité sur le coût de l'investissement^{9,10,11,12}.

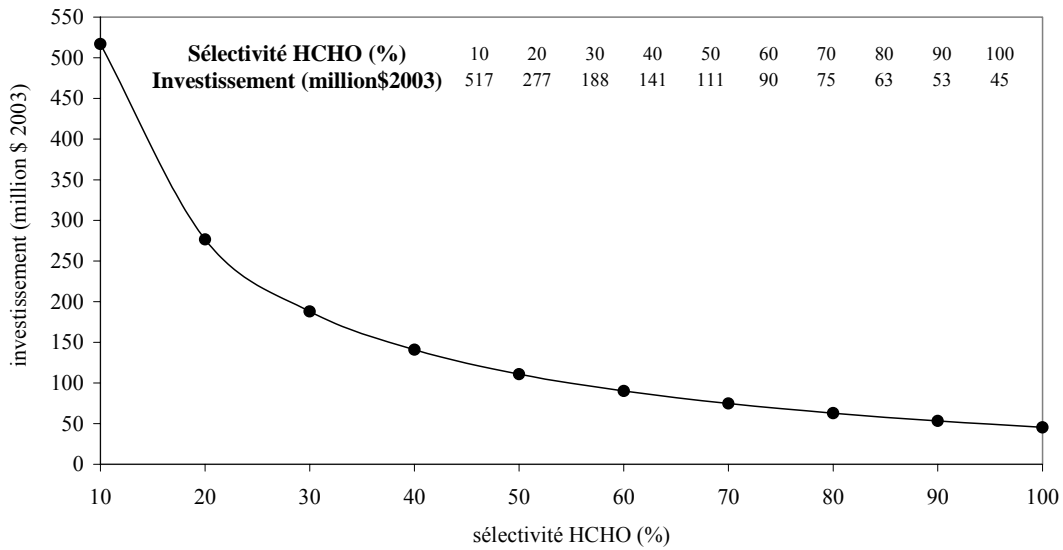


Figure II. 3: Effet de la sélectivité en formaldéhyde sur l'investissement pour le procédé méthane-formaldéhyde, avec recyclage et une production de 60kt/an de formaldéhyde pur.

➤ *Comparaison avec le procédé d'oxydation du méthanol en formaldéhyde*

Nous avons évalué l'investissement d'un procédé de production à partir du méthanol en utilisant notre méthode de calcul et les valeurs de chaleur de combustion données dans le tableau II.3. Nous avons considéré le modèle réactionnel basé sur la formation du formaldéhyde et du monoxyde de carbone selon les équations (3) et (4). La perte d'énergie et la valeur d'investissement correspondante sont estimées pour une production, avec recyclage du méthanol non converti, de 60kt/an de formaldéhyde avec une conversion de 90% et une sélectivité de 95%. Ces données sont comparées dans le tableau II.6 à celles évaluées précédemment dans le cas du procédé méthane-formaldéhyde avec recyclage.

Tableau II. 6: Investissement avec recyclage d'une unité de production de 60kt/an de formaldéhyde pur à partir du méthane ou du méthanol.

Procédé	Sélectivité HCHO (%)	Perte d'énergie (MW)	Investissement (M\$ 1993)
méthane-formaldéhyde	90	27	53
méthanol-formaldéhyde	90	14	31

A sélectivité équivalente, le procédé méthanol-formaldéhyde nécessite un investissement plus faible que le procédé méthane-formaldéhyde. Ceci s'explique par une chaleur de combustion du méthanol plus petite.

➤ *Un paramètre important : l'eau*

Les solutions commerciales de formol ont une teneur minimale en formaldéhyde de 37%, soit un rapport molaire eau/formaldéhyde de 2,8. Dans le meilleur des cas, le catalyseur utilisé dans le procédé d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde peut fonctionner sans ajout d'eau dans la charge. L'eau proviendra donc uniquement de la réaction, et le formaldéhyde ainsi produit sera très concentré (pour des sélectivités de 100 et 50%, le rapport H₂O/HCHO sera respectivement de 1 et 3). Cependant, la majorité des catalyseurs nécessite une forte pression partielle d'eau pour l'obtention de bons rendements en formaldéhyde (voir chapitres IV et V). Une production industrielle où le formaldéhyde est très dilué dans l'eau est un inconvénient majeur, car un investissement supplémentaire devra être pris en compte, d'une part pour produire la vapeur d'eau nécessaire et d'autre part pour réduire la teneur en eau à au moins 63% (colonnes de distillation par exemple). Dans le développement de nouveaux catalyseurs, il est alors important d'optimiser et si possible de minimiser la teneur en eau de la charge.

II.2.4. Evaluation du coût opératoire

➤ *Calcul des charges variables et fixes*

Le coût opératoire se définit comme la somme des charges variables et fixes. Les charges variables incluent essentiellement le coût des matières premières et des utilités. Le coût des produits chimiques et des catalyseurs est négligé car il représente moins de 10% du coût des matières premières. Le coût de la matière première est calculé connaissant les prix du méthane, de l'oxygène ou du méthanol. Nous nous baserons sur les prix de l'année 2003

(tableau II.7). Le coût des utilités est estimé à 10% du coût en matières premières. En effet, le coût en électricité, vapeur, combustible, est corrélé à la quantité de matière entrant dans le procédé. Le coût fixe total est évalué à 20% du coût de l'investissement, dont 10% sont dédiés à la provision pour amortissement et 10% aux charges fixes restantes.

Tableau II. 7: Prix des matières premières pour l'année 2003 (source PEP Yearbook).

Matière première	O ₂	CH ₄	CH ₃ OH
Prix (\$·kg ⁻¹)	0,08	0,28	0,19

Le tableau II.8 présente une estimation du coût opératoire et du prix de revient pour la production de 60kt/an de formaldéhyde avec une sélectivité de 70% et une conversion du méthane de 10%. Le méthane est recyclé et l'oxygène est apporté en quantité stœchiométrique dans le procédé. Le prix de revient a également été estimé en prenant l'air comme oxydant à la place de l'oxygène. Dans ce cas, le coût total en matières premières correspond à celui du méthane uniquement. Comme pour l'évaluation de l'investissement, le modèle réactionnel se base sur la formation du formaldéhyde et du monoxyde de carbone selon les équations (5) et (8).

Tableau II. 8: Données économiques pour la production de 60kt/an de formaldéhyde pur selon le procédé d'oxydation partielle du méthane avec recyclage et une sélectivité en formaldéhyde de 70%.

	Paramètre	Expression	Valeur
C	Capacité CH ₂ O (kt.an ⁻¹)		60
I	Investissement (million \$ 2003)		75
Q1	Quantité CH ₄ (kt/an)		46
Q2	Quantité O ₂ (kt/an)		105
C1	Coût CH ₄ (million \$ 2003/an)	0,28xQ1	13
C2	Coût O ₂ (million \$ 2003/an)	0,08xQ2	8
C3	Coût total matières premières (million \$ 2003/an)	C1+C2	21
C4	Utilités (million \$ 2003/an)	0,1xC3	2
C5	Charge variable (million \$ 2003/an)	C3+C4	23
C6	Charge fixe (million \$ 2003/an)	0,2xI	15
C7	Coût opératoire (million \$ 2003/an)	C5+C6	38
C8	Prix de revient (\$ 2003/kg)	C7/C	0,64 (0,48)^a

^a Calculé avec l'air comme oxydant.

➤ Effet de la sélectivité

La figure II.4 présente l'effet de la sélectivité sur le coût de revient évalué pour le procédé d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde avec recyclage du méthane et en utilisant soit l'oxygène soit l'air comme oxydant. Il apparaît qu'augmenter la sélectivité de 60 à 100% fait diminuer de moitié le coût de revient. Ceci s'explique principalement par l'impact de la sélectivité sur la quantité de matière première nécessaire et par celui de la charge fixe (entre

60 et 100% de sélectivité, le coût de la matière première et celui de la charge fixe sont respectivement divisés par deux). Or, la charge fixe dépend de l'investissement dont la valeur est elle-même fortement influencée par la sélectivité (paragraphe II.2.3).

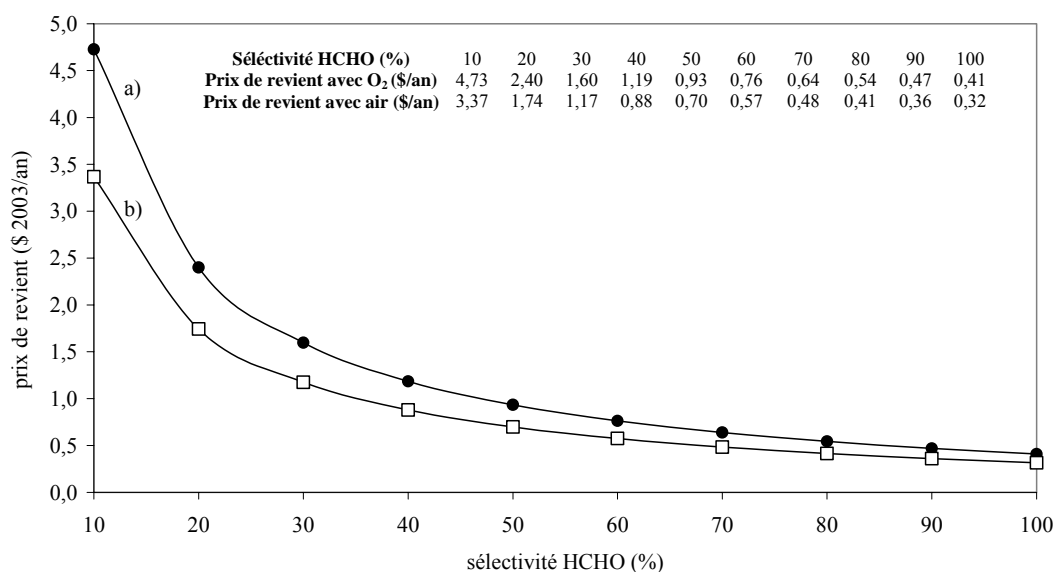


Figure II. 4: Effet de la sélectivité en formaldéhyde sur le prix de revient pour le procédé méthane-formaldéhyde avec recyclage et une production de 60kt/an de formaldéhyde pur, en considérant comme oxydant: a) l'oxygène ou b) l'air.

➤ *Comparaison avec le procédé méthanol-formol*

Le procédé actuel de production du formaldéhyde à partir du méthanol fonctionne avec une sélectivité d'environ 95% et une conversion d'environ 90%. Le tableau II.9 présente une estimation du prix de revient pour la production de 60kt/an de formaldéhyde, en se basant sur les équations (3) et (4). Le méthanol est recyclé et l'oxygène, ou l'air, est apporté en quantité stœchiométrique dans le procédé.

Tableau II. 9 : Données économiques pour la production de 60kt/an de formaldéhyde selon le procédé d'oxydation partielle du méthanol avec recyclage et une sélectivité en formaldéhyde de 95%.

Paramètre	Expression	Valeur	
C	Capacité CH ₂ O (kt.an ⁻¹)	60	
I	Investissement (million \$ 2003)	28	
Q1	Quantité CH ₃ OH (kt/an)	75	
Q2	Quantité O ₂ (kt/an)	35	
C1	Coût CH ₃ OH (million \$ 2003/an)	0,28xQ1	14
C2	Coût O ₂ (million \$ 2003/an)	0,08xQ2	3
C3	Coût total matières premières (million \$ 2003/an)	C1+C2	17
C4	Utilités (million \$ 2003/an)	0,1xC3	2
C5	Charge variable (million \$ 2003/an)	C3+C4	19
C6	Charge fixe (million \$ 2003/an)	0,2xI	6
C7	Coût opératoire (million \$ 2003/an)	C5+C6	25
C8	Prix de revient (\$ 2003/kg)	C7/C	0,41 (0,35)^a

^a Calculé avec l'air comme oxydant.

Le coût de revient estimé pour le procédé méthanol-formaldéhyde est de 0,35 \$ par kilogramme de formaldéhyde pur en prenant l'air comme oxydant. D'après la courbe II.4b, le procédé méthane-formaldéhyde avec air possède un coût de revient équivalent quand la sélectivité atteint 90%. En comparant les données économiques des tableaux II.8 et II.9, il apparaît que la différence entre les coûts opératoires provient essentiellement de la charge fixe, et donc de l'investissement.

II.2.5. Conclusions

La répartition des coûts pour la production de 60kt/an de formaldéhyde par oxydation directe du méthane avec recyclage et avec oxygène est représentée sur la figure II.5. L'investissement représente une part importante du coût total, environ 70%. La sélectivité est un paramètre essentiel pour diminuer le coût de l'investissement et donc le prix de revient.

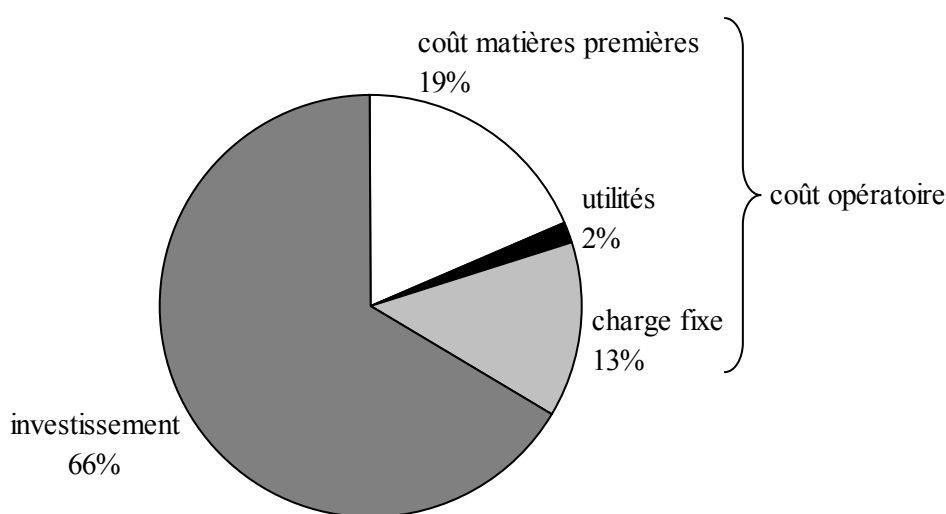


Figure II. 5: Répartition des coûts pour la production de 60kt/an de formaldéhyde pur à partir du méthane avec une sélectivité de 70% et avec un recyclage.

En conclusion, l'évaluation économique du procédé d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde nous permet d'estimer les performances catalytiques à atteindre pour que ce procédé devienne économiquement équivalent au procédé industriel actuel. Ces performances correspondent à une conversion de 10%, pour permettre le recyclage, et à une sélectivité en formaldéhyde de l'ordre de 90%.

II.3. Analyse bibliographique des performances catalytiques en oxydation partielle du méthane en formaldéhyde

De nombreux types de catalyseurs ont été étudiés pour l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Si les premiers catalyseurs proposés étaient des catalyseurs métalliques^{13,14}, les études récentes se sont rapidement orientées vers l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes. Otsuka et al.¹⁵ ont proposé un mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane en formaldéhyde basé sur une déshydrogénation suivie de l'insertion de l'oxygène. Ces deux étapes nécessitent des propriétés différentes et des sites actifs différents. Ces auteurs ont comparé l'activité de nombreux oxydes simples pour la conversion en formaldéhyde du méthane en essayant de corréliser les résultats obtenus à l'électronégativité du cation correspondant. Une valeur maximale pour la conversion du méthane est obtenue sur les oxydes comme Ga_2O_3 et Bi_2O_3 qui se trouvent au milieu de l'échelle d'électronégativité. Un certain nombre d'oxydes sont apparus susceptibles d'insérer l'oxygène et la détermination des meilleurs d'entre eux s'est portée sur leur aptitude à ne pas favoriser l'oxydation complète du formaldéhyde en oxyde de carbone. Les meilleures conversions en formaldéhyde ont été obtenues sur des oxydes dont l'électronégativité est la plus élevée (W, B et P). Ayant le même point de vue, Dowden et al.¹⁶ ont considéré que le catalyseur d'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde devrait disposer des deux fonctions de déshydrogénation et d'insertion. Ils observent que pour la fonction de déshydrogénation, les oxydes de Fe et Cu sont les meilleurs tandis que les oxydes contenant V, Mo, Ti et Zn favorisent la fonction d'insertion d'oxygène. Gomonai et al.^{17,18} ont examiné une série d'oxydes, phosphates et silicates comme catalyseurs pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde. Selon ces auteurs, une sélectivité élevée et un bon rendement en formaldéhyde pourraient être obtenus sur les catalyseurs comme $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, SiP_2O_7 ou GeP_2O_7 .

Une étude réalisée sur de la silice ou de la silice-alumine a montré une activité appréciable pour la formation du formaldéhyde¹⁹. Cette étude a mis en évidence un mécanisme de réaction hétérogène-homogène avec la formation de radicaux sur le solide et leur transformation dans la phase gaz. Le rendement en formaldéhyde atteignait 2% (34% de sélectivité et 6,1% de conversion). L'addition d'éthane dans le mélange CH_4/O_2 augmente la sélectivité en formaldéhyde. Cette augmentation a été expliquée par la formation d'une quantité plus importante de radicaux CH_3^* en présence de C_2H_6 ²⁰. Le radical CH_3^* réagirait dans la phase gaz avec l'oxygène pour former le radical CH_3O_2^* qui lui-même se transformerait en

formaldéhyde. Récemment, de nombreux auteurs ont étudié l'effet d'un ajout de promoteurs de radicaux sur les rendements, orientant leur recherche vers un procédé de catalyse homogène. Barbero et al. ont ainsi ajouté 1% de NO dans la charge, pour obtenir un rendement de 16% en formaldéhyde+méthanol à pression atmosphérique et à 650°C^{21,22}. Nagiev et al.²³ ont ajouté de l'eau oxygéné pour obtenir un rendement en formaldéhyde de 39%, à 520°C et en réacteur pulsé.

Les tableaux II.10 et II.11 et la figure II.7 présentent une synthèse des différents catalyseurs de la littérature en ne considérant que les résultats obtenus au plus à 625°C et à pression atmosphérique. Le tableau II.10 regroupe les catalyseurs donnant un rendement en formaldéhyde inférieur à 1%, le tableau II.11 ceux dont le rendement est supérieur à 1%. Les performances intéressantes obtenues très récemment avec les catalyseurs Mo/ZrO₂ par Zhang et al.^{24,25,26} (jusqu'à 4% de rendement et une productivité de 400 g.kg⁻¹.h⁻¹) ne sont pas reportées ici car les tests catalytiques ont été réalisés à haute pression (50.10⁵ Pa). Les catalyseurs numérotés 18, 30, 48, 52, 54, 58 et 60, marqués en gras et en italique dans les tableaux II.10 et II.11, présentent les meilleures activités et sélectivités pour la conversion du méthane en formaldéhyde à 600°C et à pression atmosphérique. Leurs positions sur la figure II.7 nous permettent de tracer une courbe optimale sélectivité-conversion. Le catalyseur numéro 62, très performant mais dont le rendement est obtenu à 625°C, n'est pas pris en compte pour déterminer la courbe. Cette courbe nous permettra ultérieurement de comparer l'efficacité de nos catalyseurs à celles des catalyseurs déjà publiés.

Tableau II. 10: Compilation des catalyseurs testés pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde avec un rendement inférieur à 1%.

No	Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Rendement HCHO (%)	Température (°C)	Référence
1	Fe/SiO ₂	0,47	60	0,28	600	27
2	Sn/WO ₃	0,26	66	0,17	600	27
3	Sn/WO ₃	0,11	93	0,10	600	27
4	SnO ₂	2,8	1	0,03	600	27
5	W/SnO ₂	0,3	51	0,15	600	27
6	W/SnO ₂	1,5	4	0,06	600	27
7	Fe-Al-P-O	0,16	25,5	0,04	450	28
8	Fe-Al-P-O	2,05	25,6	0,52	450	28
9	2,8V/MCM41 ^a	3,2	29,1	0,93	595	29
10	B ₂ O ₃ ,BeO/SiO ₂	2,8	34	0,95	600	30
11	MgO,BeO/SiO ₂	3,5	23	0,81	600	30
12	SiO ₂	0,15	34	0,05	570	31
13	SiO ₂	4,5	8	0,36	593	32
14	SiO ₂	1,4	48	0,67	580	33
15	CrO ₃ /Al ₂ O ₃	3	5	0,15	620	34
16	FePO ₄	0,7	29,5	0,20	600	35
17	La promoted FePO ₄	1,2	4,6	0,05	600	35

18	2,25wt%Fe₂O₃/MoO₃	0,8	99	0,80	610	28
19	10Mo2CrCabosil ^b	0,1	9	0,09	600	36
20	10Mo3AgCabosil	0,24	21	0,05	600	36
21	2VCabosil	0,56	26	0,15	600	36
22	10Mo2VCabosil	0,9	21	0,19	600	36
23	2CoCabosil	0,21	2	-	600	36
24	10Mo2CoCabosil	0,14	16	0,02	600	36
25	10Mo2NaCabosil	0,44	32	0,14	600	36
26	10MoCabosil	0,08	63	0,05	600	36
27	2MoCabosil	0,05	67	0,03	600	36
28	0,8Re/SiO ₂	3,7	10	0,37	610	37
29	SiO ₂	3,7	8	0,30	610	37
30	1,7wt% MoO₃/SiO₂	1,2	82,4	0,98	590	38
37	MoO ₃ /SiO ₂ 2%	4	12	0,48	600	39
38	Mo/HZSM-5 ^c (1,3%Mo)	13,1	3,4	0,44	600	40
39	Mo/HZSM-5 (0,2%Mo)	6,5	10,6	0,69	600	40
40	V ₂ O ₅ /SiO ₂ (0,8%V)	2	35	0,7	550	41
41	2,0wt% V ₂ O ₅ /SiO ₂	2	12,6	0,3	600	42
42	2% V ₂ O ₅ /SiO ₂	1,7	20	0,3	610	43
43	4% Mo/HMCM-22 ^a	2,11	10,1	0,2	600	44
44	MoO _x /SiO ₂	1	70	0,7	600	45
45	FePO ₄ /Al ₂ O ₃	4,1	1	0,04	600	46
46	FePO ₄ /ZrO ₂	3,4	11	0,37	600	46
47	FePO ₄ /TiO ₂	4,4	4	0,17	600	46

^a MCM : silice mésoporeuse; ^b Cabosil : Cab-O-Sil M5 (fumed silica); ^c ZSM-5: zéolite alumino-silicate

Tableau II. 11: Compilation des catalyseurs testés pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde avec un rendement supérieur à 1%.

No	Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Rendement HCHO (%)	Température (°C)	Référence
48	FePO₄/SiO₂	1,6	88	1,41	600	46
49	V ₂ O ₅ /SiO ₂	4,2	30	1,26	600	47
50	V ₂ O ₅ /SiO ₂	6,4	20	1,28	600	47
51	SiO ₂	3	39	1,17	600	48
52	SiO₂	12	28	3,36	600	48
53	0,8V/SiO ₂	10	15	1,50	610	49
54	0,8Mo/SiO₂	20	16	3,20	610	49
55	0,8W/SiO ₂	3	37	1,1	610	49
56	SiO ₂	2,2	49	1,07	600	49
57	5% V ₂ O ₅ /SiO ₂	4,4	31	1,36	600	50
58	MoO₃/SiO₂ 2% sol-gel	8,2	35	2,87	600	39
59	27wt% SMA/SiO ₂	20	90	18	600	51
60	2%FePO₄/SiO₂	2	75	1,5	600	52,53
61	1%V/SBA ^a	5,15	29,4	1,5	601	54
62	3%VO _x /SBA-15	4,6	81	3,7	625	55
63	Sn _{0,9} Ge _{0,1} O ₂	12	14	1,7	580	56
64	FeO _x /SiO ₂	5	20	1,0	620	57
65	V12 (VO _x /SiO ₂)	10,8	39,5	4,2	600	58,59
66	V12 (VO _x /SiO ₂)	4,7	60,8	2,8	580	,59

^a SBA : silice mésoporeuse

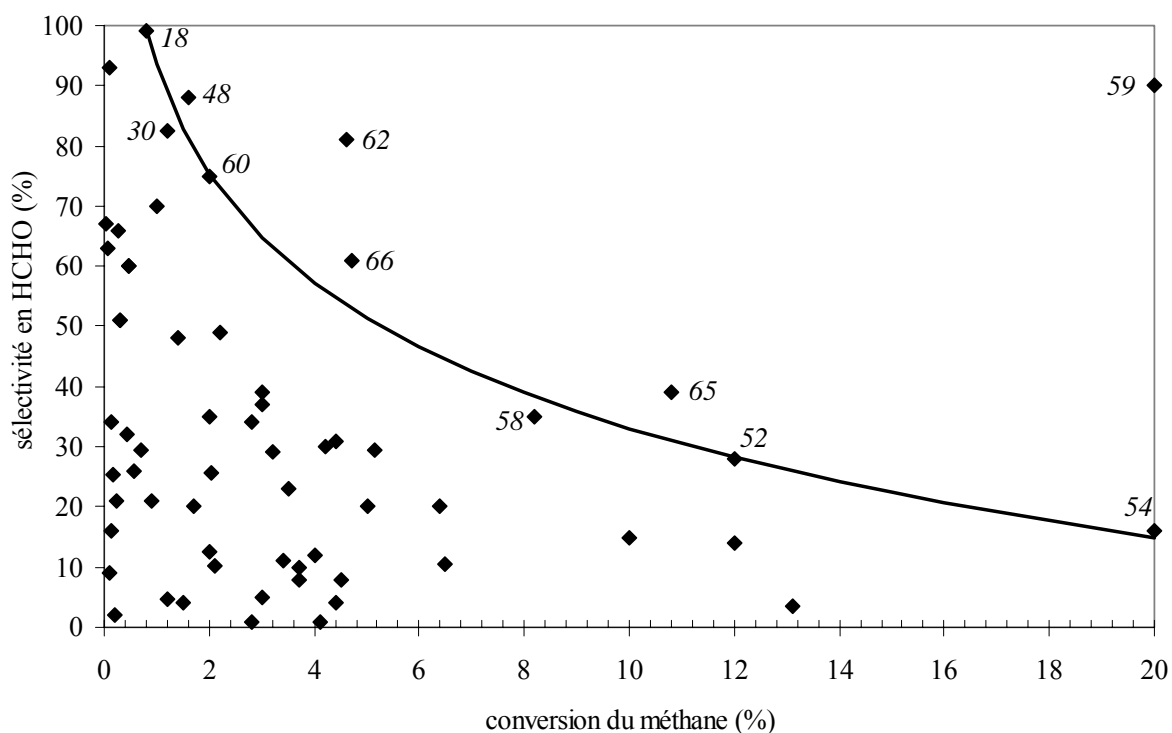


Figure II. 6: Oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Chaque point correspond aux performances (sélectivité-conversion) d'un catalyseur de la littérature. Les meilleurs catalyseurs sont repérés par un numéro renvoyant à des données plus complètes regroupées dans les tableaux II.10 et 11.

Parmi tous les types de catalyseur décrits dans la littérature, et dont l'activité et la sélectivité sont représentées sur la figure II.6, seul le catalyseur 59 atteint les performances requises pour une application industrielle : au moins 10% de conversion pour une sélectivité de 90%. Il s'agit d'un catalyseur de type oxyde de molybdène supporté sur silice $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, préparé à partir d'acide silicomolybdique déposé sur silice, développé et breveté par le groupe Ueno et al.^{60,61}. Néanmoins, ces performances sont attribuées à la stabilisation de l'espèce active sur la silice dans des conditions opératoires particulières et n'ont jamais pu être reproduites par d'autres équipes malgré de nombreuses tentatives. Ces conditions, que nous avons reproduites, et les résultats obtenus seront détaillés dans le chapitre IV.

Deux autres catalyseurs se détachent par leurs rendements élevés. Les catalyseurs 62 et 65 sont de type oxyde de vanadium supporté sur silice à surface spécifique élevée : $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ et VO_x/SiO_2 développés respectivement par Lin et al.⁵⁵ et Nguyen et al.^{58,59}. D'autres catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse MCM-41 à très haute surface spécifique (2,8V/MCM41) ont été développés avec une autre méthode de

préparation et montrent de bonnes performances en terme de productivité, sans néanmoins atteindre celles obtenues par Nguyen et al.

II.4. Objectifs de la thèse

L'évaluation économique nous a permis de déterminer les performances catalytiques requises pour une application industrielle, et l'analyse bibliographique, les systèmes catalytiques suffisamment performants pour envisager cette application industrielle. Parmi les systèmes performants, deux ont été retenus. Le premier correspond au catalyseur $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ préparé à partir d'acide silicomolybdique supporté sur silice. Ce catalyseur donne un rendement en formaldéhyde très élevé, mais il n'a pas été reproduit à ce jour. Le second correspond au catalyseur VO_x/SiO_2 , qui réalise des productivités importantes en formaldéhyde et permettrait une application industrielle à condition que sa sélectivité soit améliorée à haute conversion.

Ainsi, nos travaux de recherche se sont orientés suivant deux axes:

- l'étude de catalyseurs oxyde de molybdène ($\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$), préparés et testés selon les conditions proposées par Ueno et al.^{51,60}.
- l'étude des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse (VO_x/SiO_2), préalablement mis au point dans notre laboratoire, et de différentes voies d'amélioration de leurs performances catalytiques.

L'objectif de la thèse est le développement d'un catalyseur, à base soit de molybdène soit de vanadium déposé sur silice, pour une application industrielle de l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde à pression atmosphérique et à une température inférieure à 600°C.

Suite à la présentation du contexte général de l'utilisation et de la valorisation du méthane et du formaldéhyde du chapitre I et suite à l'évaluation économique et à l'analyse bibliographique aboutissant aux objectifs de la thèse du chapitre II, le chapitre III introduit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs. Le montage catalytique et les méthodes de calcul employés pour l'évaluation des performances catalytiques y sont également présentés.

Le chapitre IV présente l'étude de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène.

Les chapitres V et VI sont dédiés aux catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse. Le chapitre V expose les deux voies étudiées pour l'amélioration des résultats catalytiques : les conditions de synthèse et les conditions de test catalytique. Le chapitre VI est consacré à l'identification du site catalytique.

Enfin, le chapitre VII est réservé à une conclusion générale sur les résultats de cette thèse.

II.5. Références bibliographiques

- ¹ A.Chauvel, G.Lefebvre, L.Castex, *Procédés de pétrochimie. Caractérisations techniques et économiques*, Tome 1 (1985) Ed. TECHNIP.
- ² Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Vol.10, 2nd Edition, p91.
- ³ J.-L.Dubois, Arkema, Communication privée (2003).
- ⁴ Chemical Engineering, www.che.com, November 2004.
- ⁵ Jean-Paul Lange, *Cattech*, Vol.5, No.2 (2001) 82.
- ⁶ J.-P.Lange, P.J.A.Tijm, *Chemical Engineering Science*, Vol.51, No.10 (1996) 2379.
- ⁷ J.T.Sommerfeld, «Petrochemical plant costs for the new millennium», *Hydrocarbon Processing* (2001) 103.
- ⁸ J.W.M.H.Geerts, J.H.B.J.Hoebink, K.van der Wiele, *Catalysis Today*, 6 (1990) 613.
- ⁹ J.-P. Lange, K.P.de Jong, J.Ansorge, P.J.A.Tijm, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 107 (1997) 81.
- ¹⁰ M.J.Brown, N.D.Parkyns, *Catalysis Today*, 8 (1991) 305.
- ¹¹ M.J.Gradassi, N.W.Green, *Fuel Processing Technology*, 42 (1995) 65.
- ¹² J.M.Fox III, T.-P.Chen, B.D.Degen, *Chemical Engineering Progress*, 86 (1990) 42.
- ¹³ C.F.Cullis, D.E.Keene, D.L.Trimm, *Journal of Catalysis*, 19 (1970) 378.
- ¹⁴ R.S.Mann, M.K.Dosi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 29 (1979) 467.
- ¹⁵ K.Otsuka, M.Hatano, *Journal of Catalysis*, 108 (1987) 252.
- ¹⁶ D.A.Dowden, K.R.Schnell, J.T.Walker, *Reprints of papers for IVth International Congress on Catalysis*, Moscow 1988, ed. J. Hightower, The Catalysis Society, Houston, p. 1120.
- ¹⁷ V.A.Borko, V.I.Gomonai, K.Yu Sekeresh, *React. Kinet. Catalysis Lett.*, 14 (1980) 439.
- ¹⁸ V.I.Gomonai, *Kataliz i. Katali.*, Kiev, Naukova Dumka, 26 (1989) 52.
- ¹⁹ O.V.Krylov, *Cataysis Today*, 18 (1993) 209.
- ²⁰ G.N.Kastanos, G.A.Tsigdinos, J.Schwank, *Chem. Commun.*, 19 (1988) 1298.
- ²¹ J.A.Barbero, M.A.Banares, M.A.Pena, J.L.G.Fierro, *Catalysis Today*, 71 (2001) 11.
- ²² J.A.Barbero, M.C.Alvarez, M.A.Banares, M.A.Pena, J.L.G.Fierro, *Chem.Comm.* (2002) 1184.
- ²³ T.M.Nagiev, L.M.Gasanova, E.M.Mamedov, I.T.Nagieva, Z.Y.Ramasanova, A.A.Abbasov, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147 (2004) 637.
- ²⁴ X.Zhang, D.He, Q.Zhang, Q.Ye, Q.Zhu, *Journal of Natural Chemistry*, 11 (2002) 15.
- ²⁵ X.Zhang, D.He, Q.Zhang, Q.Ye, B.Xu, Q.Zhu, *Applied Catalysis A:General*, 249 (2003)107.

- ²⁶ X.Zhang, D.He, Q.Zhang, B.Xu, Q.Zhu, *Topics in Catalysis*, 32 (2005) 215.
- ²⁷ T. Kobayashi, N.Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta, *Catalysis Today*, 32 (1996) 171.
- ²⁸ Y.Wang, H.Otsuka, K.Ebitani, *Catalysis Letters*, 35 (1995) 259.
- ²⁹ B.Berndt, A.Martin, A.Brücker, E.Schreier, D.Müller, H.Kosslick, G.-U.Wolf, B.Lücker, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 384.
- ³⁰ K.Otsuka, M.Hatano, *Journal of Catalysis*, 108 (1987) 252.
- ³¹ S.Kasztelan, J.B.Moffatt, *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 512.
- ³² S.Kasztelan, J.B.Moffatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1663.
- ³³ G.N.Kastanas, G.A.Tsigdinos, J.Schwank, *Applied Catalysis*, 44 (1988) 33.
- ³⁴ E.Y.Garcia, D.G.Löffler, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 26 (1984) 61.
- ³⁵ K.J.Zhen, C.W.Teng, Y.L.Bi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 34 (1987) 295.
- ³⁶ M.Kennedy, A.Sexton, B.Kartheuser, E.Mac Giolla Coda, J.B.McMonagle, B.K.Hodnett, *Catalysis Today*, 13 (1992) 447.
- ³⁷ M.A.Bañares, L.J.Aleman, M.Lopez Granados, M.Haraldos, J.L.G.Fierro, *Catalysis Today*, 33 (1997) 73.
- ³⁸ M.A.Bañares, J.L.G.Fierro, J.B.Moffat, *Journal of Catalysis*, 142 (1993) 406.
- ³⁹ T.Sugino, A.Kido, N.Ayuma, A.Ueno, Y.Udagawa, *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 118.
- ⁴⁰ A.De Lucas, J. L.Valverde, L. Rodriguez, P.Sanchez, T.T.Garcia, *Applied Catalysis A:General*, 203 (2000) 81.
- ⁴¹ A.I.Bostan, N.I.II'chenko, Y.I.Pyatnitskii, L.N.Raevskaya, M.V.Borisenko, A.G.Dyachenko, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 38 (2002) 295.
- ⁴² C.-B.Wang, R.G.Herman, C.Shi, Q.Sun, J.E.Roberts, *Applied Catalysis A:General*, 247 (2003) 321.
- ⁴³ W.Makowski, J.Lojewska, R.Dziembaj, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 83 (2004) 121.
- ⁴⁴ S.Miao, L.Liu, Y.Lian, X.Zhu, S.Zhou, Y.Wang, X.Bao, *Catalysis Letters*, 97 (2004) 209.
- ⁴⁵ N.Ohler, A.T.Bell, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 115.
- ⁴⁶ R.L.McCormick, G.O.Alptekin, *Catalysis Today*, 55 (2000) 269.
- ⁴⁷ N.D.Spencer, C.J.Pareira, *Journal of Catalysis*, 116 (1989) 399.
- ⁴⁸ I.A.Guliev, A.K.Mamedo, V.S.Aliev, *Azerbaijan Khim. Zhur.*, (1985) 35.
- ⁴⁹ M.A.Bañares, L.J.Aleman, M.Lopez Granados, M.Haraldos, J.L.G.Fierro, *Catalysis Today*, 33 (1997) 73.
- ⁵⁰ F.Arena, F.Frusteri, A.Parmaliana, N.Giordano, *Journal of Catalysis*, 143 (1993) 299.

- ⁵¹ A.Kido, H.Iwamoto, N.Azuma, A.Ueno, *Catalysis Surveys from Japan*, 6 (1/2) (2002) 45.
- ⁵² R.L.McCormick, G.O.Alptekin, D.L.Williamson, T.R.Ohno, *Topics in Catalysis*, 10 (2000)115.
- ⁵³ G.O.Alptekin, A.M.Herring, D.L.Williamson, T.R.Ohno, R.L.McCormick, *Journal of Catalysis*, 181 (1999) 104.
- ⁵⁴ V.Fornes, C.Lopez, H.H.Lopez, A.Martinez, *Applied Catalysis A:General*, 249 (2003) 345.
- ⁵⁵ B.Lin, X.Wang, Q.Guo, W.Yang, Q.Zhang, Y.Wang, *Chemistry Letters*, 32 (2003) 860.
- ⁵⁶ K.Tabata, T.Kawabe, Y.Yamaguchi, E.Suzuki, T.Yashima, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 430.
- ⁵⁷ F.Arena, G.Gatti, G.Martra, S.Coluccia, L.Stievano, L.Spadaro, P.Famulari, A.Parmaliana, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 365.
- ⁵⁸ L.Nguyen, *Oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde sur des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse*, 164p, Thèse, Chimie, Lyon I (2003).
- ⁵⁹ J.-M.Millet, L.Nguyen, S.Loridant, FR2856398 (2004), attribué à Arkema.
- ⁶⁰ K.Aoki, N.Azuma, T.Sugino, A.Ueno, EP1038578 (2000), attribué à l'Université de Shizuoka.
- ⁶¹ K.Aoki, N.Azuma, T.Sugino, A.Ueno, EP1138380 (2001), attribué à l'Université de Shizuoka.

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première présente les différentes techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs. La seconde est consacrée à la description du test catalytique et des méthodes d'analyse employées pour l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs.

III.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

III.2.1. Analyse chimique

Les teneurs en vanadium et en molybdène des différents catalyseurs ont été déterminées par dosage chimique par émission atomique dans un plasma d'argon (Plasma à couplage inductif - ICP) grâce à un spectromètre SPECTROLAME-ICP, modèle D, de marque SPECTRO. Le principe de la méthode consiste à vaporiser à l'aide d'un plasma la solution dans laquelle a été dissout l'échantillon (mélange équimolaire $H_2SO_4+HNO_3+HF$) et à mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser. Les incertitudes sur les mesures sont inférieures à 2%.

III.2.2. Diffraction des rayons X

Cette technique permet de déterminer 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. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

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 microordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 3 et 80° (2θ) avec un pas de 0,02° (2θ) pour une durée d'acquisition de 1 s par pas et à une plage angulaire allant de 1 et 10° (2θ) avec un pas de 0,02° (2θ) pour une durée d'acquisition de 10 s par pas. Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA, commercialisé par la société SIEMENS, et avec la base de données ICDD.

III.2.3. Détermination des propriétés texturales

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction sur le solide¹. 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. L'étude complète des isothermes d'adsorption-désorption a également été faite et a permis ensuite de déterminer, à l'aide de modèles appropriés, le rayon et la distribution de taille des pores^{2,3,4}. Les solides mésoporeux ont été préalablement désorbés pendant 3 heures à 400°C sous vide secondaire, de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} Pa.

III.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet la mise en évidence de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et ainsi d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé. Lorsque l'énergie (ou le nombre d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber une partie de ce rayonnement. L'intensité absorbée par le composé à un nombre d'onde donné suit la loi de Beer-Lambert

(2), où I et I_0 sont respectivement les intensités incidente et transmise, x l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption au nombre d'onde considéré.

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (2)$$

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés en transmission sur un appareil Vector 22 BRÜKER à transformée de Fourier (IRTF) entre 400 et 4000 cm^{-1} . Des pastilles de poudres pures ont été comprimées à $4 \cdot 10^5$ Pa ($\sim 10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) et caractérisées après des traitements sous mélanges gazeux. Une cellule a été conçue pour un traitement thermique sous vide ou sous balayage d'un courant gazeux (figure III.1). La masse des pastilles préparées étant très faible (de l'ordre 6 à 10 mg), la balance a été préalablement calibrée pour assurer une bonne précision de la pesée. Des solides ont également été dilués dans KBr avec une proportion massique de 5% et comprimés sous une pression de $6 \cdot 10^5$ Pa.

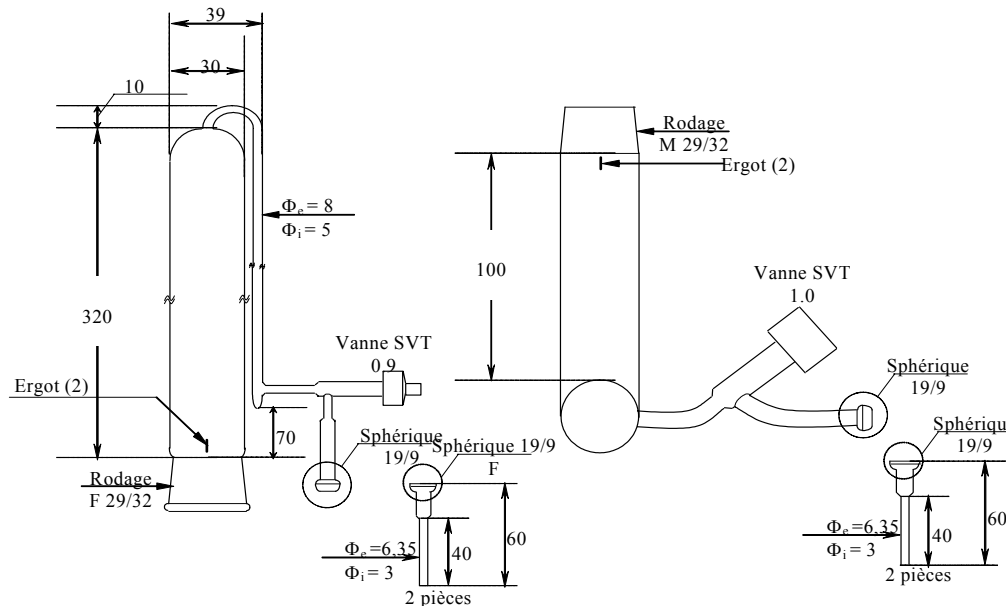


Figure III. 1 : Schéma de la cellule de traitements IR.

III.2.5. Spectroscopie Raman

➤ Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie Infrarouge, donne accès aux niveaux de rotation et de vibration d'une molécule ou de vibration d'un cristal ou d'un solide amorphe. Le processus physique mis en jeu par cette technique est la diffusion inélastique de photons incidents. En effet, les photons d'une radiation excitatrice, qui peut être choisie dans un

domaine s'étendant de l'ultraviolet au proche infrarouge, sont diffusés sans changement de fréquence (effet Rayleigh) ou diffusés avec changement de fréquence (effet Raman Stokes et anti-Stokes). 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 de la vibration (ou de la rotation) de la molécule ou du cristal. Un spectre Raman d'une molécule se présente sous la forme d'une raie de diffusion principale de fréquence ν_0 (diffusion Rayleigh) entourée des raies Raman Stokes et anti-Stokes dont les fréquences sont symétriques par rapport à ν_0 mais d'intensités différentes. En effet, le nombre de molécules susceptibles de peupler un niveau vibrationnel dépend de la température selon la loi de Boltzmann. Celui-ci est faible à température ambiante. Par ailleurs, le signal Raman est exalté lorsque la fréquence de la radiation excitatrice correspond à celle d'une transition électronique de l'échantillon analysé. Cette spectroscopie est complémentaire de la spectroscopie infrarouge car les règles de sélections sont différentes. Ainsi, l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman est observée lorsque le mouvement de vibration étudié entraîne une variation de la polarisabilité. Ces deux types de spectroscopie permettent donc de révéler les niveaux énergétiques de vibration par des mécanismes différents. Très schématiquement, les liaisons polaires, pourvues d'un fort moment dipolaire, présenteront des absorptions importantes dans l'infrarouge, alors que les liaisons covalentes, *a priori* plus polarisables, seront caractérisées par des raies de diffusion Raman intense⁵.

➤ *Equipement*

Les spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre LabRAM HR UV-vis-NIR, équipé d'un microscope permettant de focaliser le faisceau laser avec différents objectifs. L'appareillage comprend un laser argon-krypton permettant de travailler à différentes longueurs d'onde excitatrices. Selon les études réalisées, une longueur d'onde excitatrice à 458 nm ou à 514 nm a été utilisée, ainsi qu'un objectif de grossissement x100 ou x50 longue frontale. La puissance laser au niveau de l'échantillon était de l'ordre de 1 à 2 mW. Il a été vérifié préalablement que l'échauffement laser était négligeable pour de telles puissances.

➤ *Traitement des échantillons*

De manière systématique, tous les catalyseurs VO_x/SiO_2 ont été étudiés par spectroscopie Raman sous forme déshydratée. Pour cela, une cellule chauffante THMS600 (Linkam) se plaçant sous microscope et pouvant être balayée par un mélange gazeux a été utilisée (figure III.2). L'échantillon est placé sur un socle en contact avec un thermocouple et contenant une résistance permettant un chauffage jusqu'à 600°C . Dans le cadre de notre étude, les catalyseurs VO_x/SiO_2 ont été caractérisés à 550°C sous air.



Figure III. 2 : Cellule chauffante Linkam.

Certains catalyseurs VO_x/SiO_2 ont été étudiés par spectroscopie Raman après différents traitements oxydo-réducteurs et en conditions opératoires sous mélange réactionnel.

Pour les traitements oxydo-réducteurs, la cellule en pyrex schématisée sur la figure III.3 a été utilisée avec deux vannes à boisseau permettant l'isolement de l'échantillon sous oxygène sec ou sous vide secondaire. Le catalyseur est placé sur le fritté et un doigt de gant permet la mesure de la température lors du traitement sous vide ou sous oxygène. Le spectre est réalisé après avoir fait glisser l'échantillon, refroidi à la température ambiante, vers le hublot en verre optique.

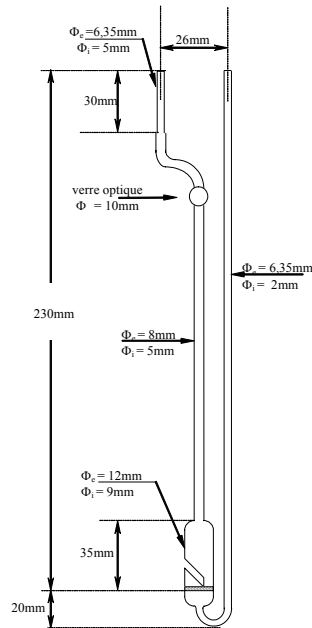


Figure III. 3 : Schéma de la cellule d'étude en atmosphère oxydante ou réductrice.

L'étude en conditions opératoires a été réalisée grâce à une cellule conçue à l'Institut de Recherches sur la Catalyse dont le schéma est représenté sur la figure III.4. La géométrie de cette cellule a été optimisée de façon à travailler sous microscope avec un objectif x50 longue frontale. Le réacteur (en quartz ou pyrex selon l'excitatrice utilisée) est autoporté dans un four tubulaire de 60 mm de hauteur. Le catalyseur est placé sur le fritté et un doigt de gant permet la mesure de la température directement dans le lit catalytique. Le mélange réactionnel est obtenu au moyen de débitmètres massiques et d'un saturateur en eau. Les produits condensables sont piégés en aval de la cellule et les gaz restants sont analysés en ligne par spectrométrie de masse. Le formaldéhyde produit a été dosé chimiquement (voir paragraphe III.3.2).

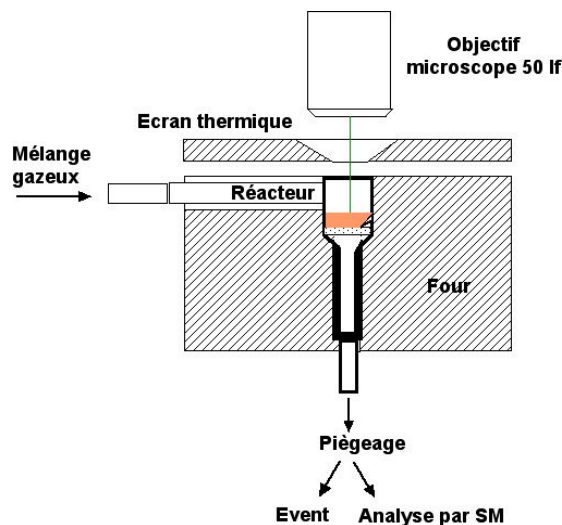


Figure III. 4 : Schéma de la cellule d'étude en conditions opératoires (SM : spectrométrie de masse).

➤ *Imagerie Raman*

Certains catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ ont été caractérisés par imagerie Raman. En effet, ces composés étant hétérogènes, une analyse statistique a été effectuée en cartographiant, au moyen d'une platine motorisée, la surface de pastilles de poudre sur plusieurs centaines de points. Ainsi les catalyseurs ont été analysés, sous air ambiant, sur une zone de $20\mu\text{m}$ sur $20\mu\text{m}$, avec un pas de $1\mu\text{m}$.

III.2.6. Thermo-Réduction Programmée (TRP)

Cette méthode a été utilisée pour caractériser les espèces réductibles des catalyseurs VO_x/SiO_2 qui sont dans notre cas les cations V^{5+} . L'acquisition des courbes TRP de nos solides s'est faite entre 25 et 900°C avec une rampe de température de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le gaz de réduction était un mélange à 1% d'hydrogène dans de l'argon. La quantité d'hydrogène consommée a été déterminée par chromatographie en utilisant un catharomètre DELSI NERMAG dont la température était de 50°C , avec l'argon comme gaz de référence. Un prétraitement des échantillons a été réalisé de manière systématique sous courant d'oxygène à 570°C pendant 6 heures. Dans le cadre de la caractérisation du site catalytique (chapitre VI), un prétraitement sous courant d'oxygène à 400°C pendant 3 heures a été effectué.

III.2.7. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Cette technique permet la caractérisation des espèces paramagnétiques existant à l'intérieur ou à la surface d'un solide⁶. 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 9,5 GHz. La valeur centrale du champ magnétique a été fixée à 3300 Gauss, la modulation d'amplitude à 2 Gauss et la puissance du klystron à 10 mW. Le diphényl-picryl-hydrazyle (DPPH) a été utilisé comme référence ($H=3314\text{ G}$, $g=2,0036$).

III.2.8. Microscopie électronique par transmission (MET)

Les caractérisations par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2010 opérant à 200 kV et avec une résolution ponctuelle de 0,19 nm. Ce microscope est équipé d'un détecteur LINK-ISIS pour les analyses EDX.

L'analyse EDX est basée sur la mesure de l'énergie des photons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau incident d'électrons. Le spectre obtenu est caractéristique de la nature des éléments présents et l'intensité de la raie de chaque élément est proportionnelle à sa concentration. Nous avons utilisé une taille de sonde de 10 à 500 nm, permettant l'analyse de grains présents dans nos échantillons et ainsi de caractériser l'homogénéité chimique des catalyseurs.

L'échantillon est préparé à partir du catalyseur broyé puis dispersé par ultrasons dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

III.2.9. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES)

La spectroscopie d'absorption X permet d'obtenir des informations structurales sur l'environnement local d'un atome donné, quel que soit l'état physique du matériau (solide cristallin ou amorphe, liquide)⁷. Les photons utilisés lors de ce type de caractérisation sont des photons X de grande énergie produits par un synchrotron.

Les études par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les spectres XANES ont été enregistrés au seuil K du vanadium. Pour l'étude de ce seuil, nous avons utilisé un monochromateur équipé d'un cristal Si(1,1,1) pour la sélection des énergies et la rejection des harmoniques. Trois spectres sont enregistrés pour chaque échantillon entre 5300 et 6300 eV avec un pas de 5 eV/ s entre 5300 et 5460eV, de 0,2eV/s entre 5460 et 5550eV, de 2eV/s entre 5550 et 5600 eV, et de 2,5 à 4eV/s entre 5600 et 6300eV.

➤ *Principe de l'absorption de rayons X*

Lorsque des rayons X traversent un solide, ils sont absorbés. Les intensités avant et après absorption obéissent à une loi de type Beer-Lambert et la perte d'intensité $dI(E)$ est proportionnelle à l'intensité initiale $I(E)$ et à l'épaisseur x traversée :

$$dI(E) = -\mu(E).I(E).dx \quad (3)$$

$\mu(E)$ représente le coefficient d'absorption linéaire qui dépend de E . Par intégration, on obtient la relation :

$$I/I_0 = e^{-\mu x} \quad (2)$$

I et I_0 sont respectivement les intensités incidente et transmise. Le coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde et change abruptement au seuil d'absorption des éléments constituant le solide (atomes absorbeurs).

D'un point de vue microscopique, les rayons X d'énergie $E=h\nu$ excitent alors un électron de la couche interne (1s au seuil K , 2s au seuil L_I , 2p pour les seuils L_{II} et L_{III}) de l'atome absorbeur. Si l'énergie E est inférieure à l'énergie d'ionisation, on observe des transitions électroniques des niveaux profonds vers les premiers niveaux vacants. Ces transitions donnent lieu au spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Cette partie contient les informations sur l'ordre local de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Un exemple de spectre d'absorption X d'un catalyseur oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse est donné sur la figure III.5.

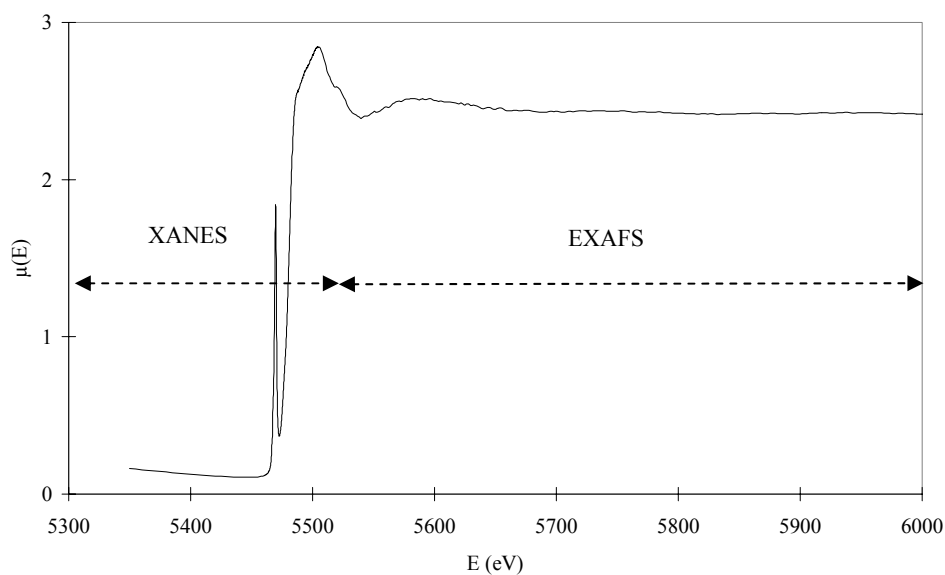


Figure III. 5 : Spectre d'absorption X d'un catalyseur VO_x/SiO_2 , réalisé au seuil K du vanadium.

➤ *Préparation et traitements des échantillons*

Nos échantillons ont été analysés sous forme pastillée. Les pastilles de catalyseurs VO_x/SiO_2 ont été analysées sous différentes atmosphères (air ambiant, oxygène) à température ambiante ou suite à un traitement en température (550°C). Pour cela, nous avons utilisé une cellule qui est représentée figure III.6. La pastille de catalyseur est déposée sur un élément chauffant dans l'enceinte de la cellule. L'élément chauffant est une céramique pouvant être portée à très haute température. La cellule est fermée par une fenêtre en Kapton® transparent au faisceau. Un dispositif à recirculation d'eau permet de maintenir la fenêtre à température ambiante. Une entrée et une sortie permettent un balayage sous gaz O_2/He à 20% d'oxygène, dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique.

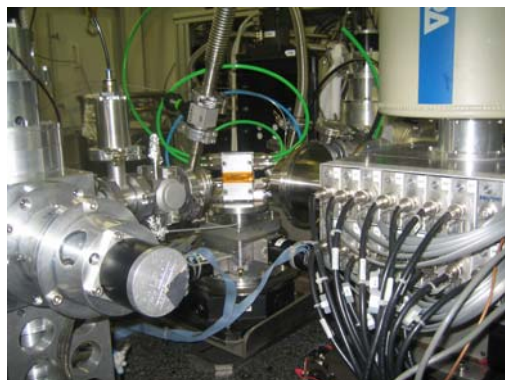


Figure III. 6 : Cellule de traitement XANES.

➤ *Traitement des spectres XANES*

Pour comparer les différents spectres XANES du vanadium au seuil K, les spectres sont normalisés au centre de la première oscillation EXAFS, environ 50eV après le seuil d'absorption, et le bruit de fond du spectre et le pré-seuil ont été ajustés en utilisant le logiciel PEAKFIT.

Deux composés de référence de degré d'oxydation +V, mais de coordinations différentes, ont été étudiés : V_2O_5 (coordination octaédrique) et NdVO_4 (coordination tétraédrique).

III.3. Test catalytique

III.3.1. Description du test catalytique

Le schéma général du montage ayant permis de tester nos catalyseurs pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde est présenté sur la figure III.7. Les tests sont effectués à pression atmosphérique à l'aide d'un réacteur à flux continu de type différentiel.

L'alimentation des réactifs gazeux est réglée par des débitmètres massiques de marque Brooks permettant une régulation précise des débits. L'eau est synthétisée en ligne à partir d'oxygène et d'hydrogène sur un catalyseur à base de platine supporté sur Al_2O_3 porté à 210°C . La boîte chaude est maintenue à au moins 140°C pour éviter toute condensation dans les tuyaux.

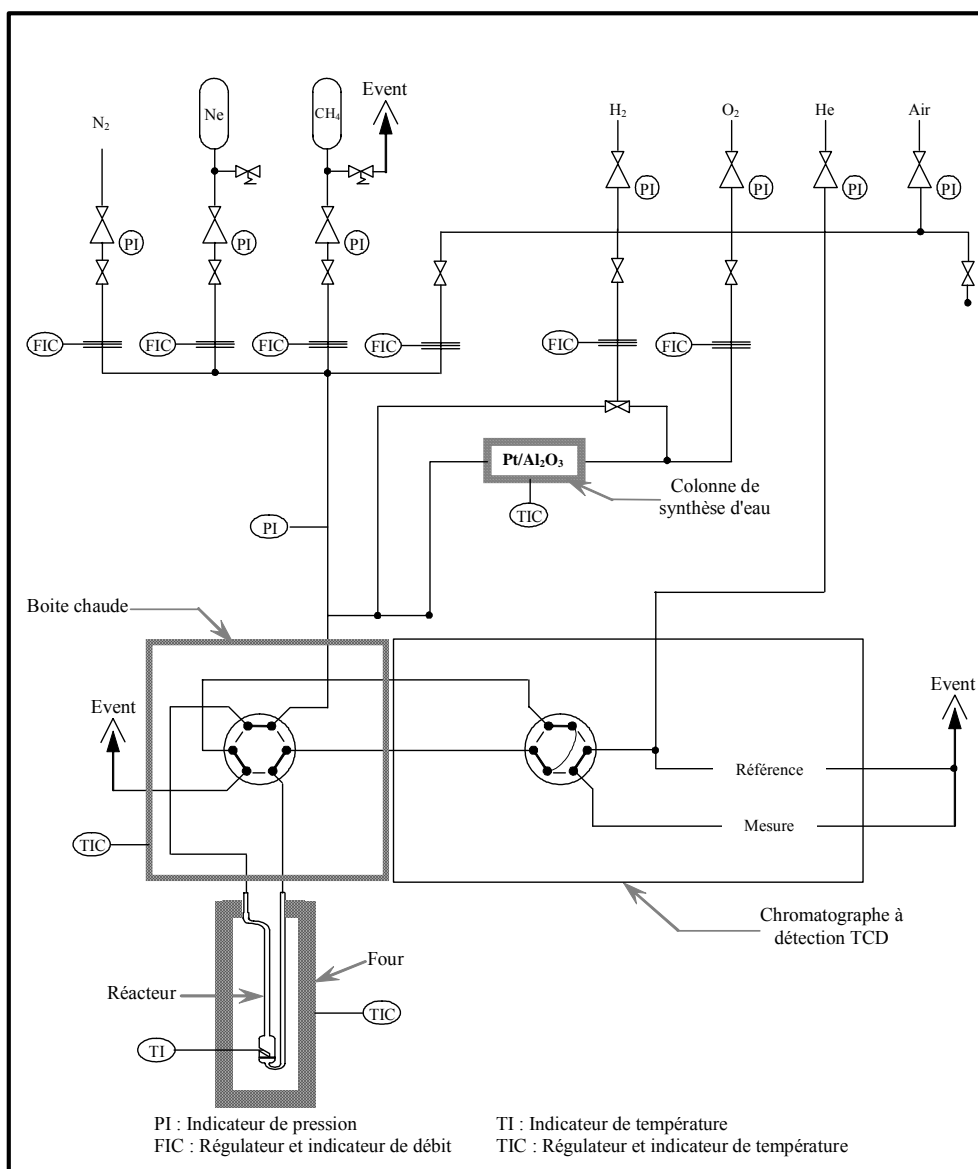


Figure III. 7: Schéma général du test catalytique d'oxydation ménagée du méthane.

Deux types de réacteur en quartz à lit fixe de géométries différentes ont été utilisés : un réacteur en U et un réacteur droit. Dans les deux cas, le lit catalytique est limité par un fritté poreux. Le catalyseur est placé sur le fritté et un doigt de gant permet la mesure de la température directement dans le lit catalytique. Le réacteur est relié à un système d'alimentation et à un système d'analyse par des tubes en inox de diamètre interne 1 mm. Typiquement, les masses de catalyseur sont de 400 mg pour les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène supporté sur silice, et elles sont comprises entre 40 et 100 mg pour les catalyseurs de type oxyde de vanadium supporté sur silice.

Le réacteur en U, présenté sur la figure III.8, possède un diamètre interne en amont du lit catalytique de 5 mm et en aval de 2 mm. La réduction du diamètre en aval du lit catalytique permet d'augmenter la vitesse des gaz dans cette zone et ainsi de limiter la dégradation consécutive du formaldéhyde en phase gaz. Ce réacteur a été utilisé pour tester les catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice.

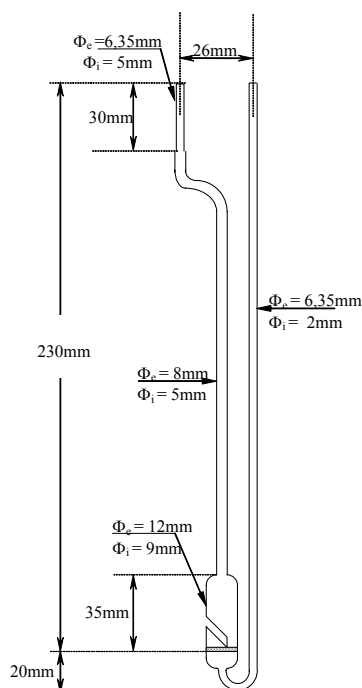


Figure III. 8 : Schéma du réacteur en U.

Nous avons également utilisé un réacteur droit, dont le diamètre interne en aval du lit catalytique est de 4 mm ou de 2 mm et qui, accompagné d'un système de condensation, permet un piégeage des produits condensables (HCHO , H_2O , CH_3OH) dans l'eau refroidie par un bain de glace. Ce réacteur a été utilisé pour les tests des catalyseurs oxyde de molybdène supporté sur silice ainsi que pour les dosages en cours de réaction du formaldéhyde formé

(voir paragraphe III.3.2). Le schéma de ce réacteur et du système de condensation associé sont présentés sur la figure III.9.

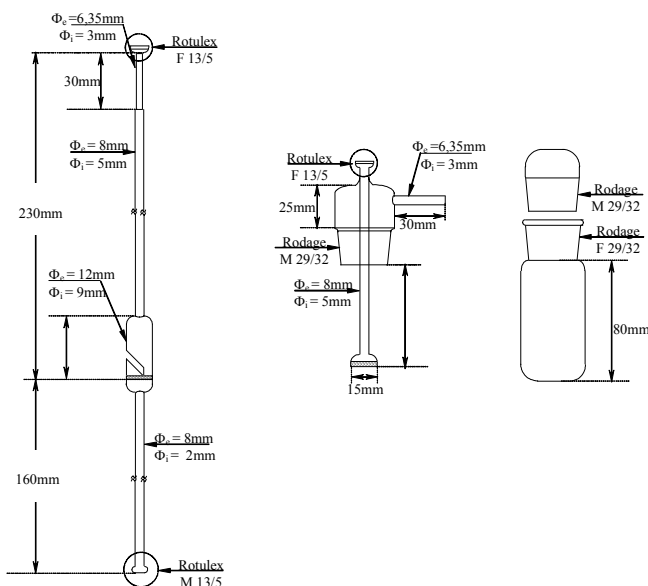


Figure III. 9 : Schéma du réacteur droit et du système de condensation associé.

III.3.2. Méthodes d'analyse

➤ Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Grâce au système de condensation associé au réacteur droit, les composés condensables produits au cours de la réaction catalytique des catalyseurs oxyde de vanadium et oxyde de molybdène supportés sur silice ont pu être piégés dans l'eau refroidie par un bain de glace. Les solutions piégées ainsi obtenues ont été analysés par RMN ^{13}C , au Centre de Recherches Rhône-Alpes d'Arkema, pour une identification des produits oxygénés (autres que l'eau) de la réaction. Il apparaît qu'au cours de la réaction des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice, seuls le méthanol, le formaldéhyde hydraté $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ et son dérivé condensé de type acétal $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ sont produits. En ce qui concerne les catalyseurs oxyde de molybdène supportés sur silice, le formaldéhyde est le produit majoritaire (sous formes hydratées monomère et dimère). Le méthanol se trouve en très faible teneur et sera donc par la suite négligé dans les bilans.

➤ *Chromatographie en phase gaz*

Les analyses des produits formés au cours de la réaction ainsi que des réactifs se font en ligne sur un chromatographe en phase gazeuse (CHROMPACK CP-3800), équipé de deux colonnes : HayesepT et Molsieve 5Å. Ces colonnes servent à séparer respectivement les composants CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, HCHO, H₂O, CH₃OH et les composants Ne, O₂, N₂ et CO. Le détecteur est un TCD et le gaz vecteur l'hélium.

Nous utilisons le néon ou l'azote comme étalon interne afin de déterminer les erreurs dues à la dilution lorsque le méthane est converti et nous pouvons ainsi faire un bilan carbone de la réaction. Nous avons préalablement étalonné les réactifs ainsi qu'un certain nombre de produits de réaction susceptibles de se former dans nos conditions expérimentales. Les produits carbonés étalonnés sont: le méthane (CH₄), le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH₃OH), l'éthylène (C₂H₄), l'éthane (C₂H₆), CO et CO₂. Les autres composés étalonnés sont Ne, N₂, O₂ et H₂O. Lorsque le réacteur droit est utilisé avec son système de condensation, seuls les produits gazeux sont analysés en ligne par chromatographie en phase gaz. Le formaldéhyde formé est alors dosé chimiquement au cours de la réaction par la méthode décrite ci-dessous.

➤ *Dosage chimique*

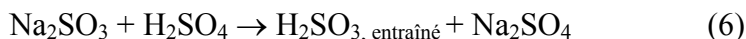
Afin d'une part de déterminer le facteur de réponse du formaldéhyde pour les analyses chromatographiques et d'autre part de déterminer, lors de l'utilisation du réacteur droit, la quantité de formaldéhyde produite au cours de la réaction, une méthode d'analyse chimique du formaldéhyde en solution a été mise au point et utilisée.

Le principe de la méthode d'analyse chimique du formaldéhyde adoptée a été décrit dans la littérature⁸. Le formaldéhyde formé par la réaction au cours du test catalytique est piégé à la sortie du réacteur dans une solution aqueuse de Na₂SO₃ et une quantité prédéterminée (Q₁) de H₂SO₄. Le formaldéhyde produit réagit avec Na₂SO₃ suivant la réaction :

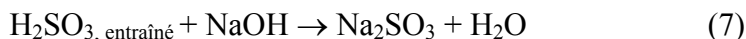


L'hydroxyde de sodium formé étant immédiatement consommé par H₂SO₄, la réaction (5) est déplacée vers la droite. La quantité de H₂SO₄ restant dans la solution (Q₂) après réaction est titrée par une solution standard de NaOH. A partir de la différence entre les quantités molaires

de H_2SO_4 ($Q_1 - Q_2$) mesurée, nous pouvons calculer la quantité molaire du formaldéhyde produit. Le chromatogramme du fluide gazeux après la réaction (5) montre que le formaldéhyde formé est totalement consommé par la réaction (5). Toutefois, nous avons observé qu'une partie de H_2SO_3 était entraîné par le fluide gazeux dans les conditions opératoires. Ce phénomène d'entraînement engendre une surévaluation de la formation de HCHO liée à la consommation de H_2SO_4 d'après la réaction (6) :



Nous avons donc systématiquement piégé l'acide sulfureux entraîné depuis le premier piège par une solution de NaOH , constituant un second piège, dont la quantité molaire est prédéterminée.



La quantité de NaOH consommée par la réaction (7) est ensuite dosée. Nous pouvons en déduire la quantité de H_2SO_3 entraîné par la réaction (6). Le piégeage du formaldéhyde et de l'acide sulfureux entraîné s'est effectué grâce à un système de double condensation présenté sur la figure III.10.

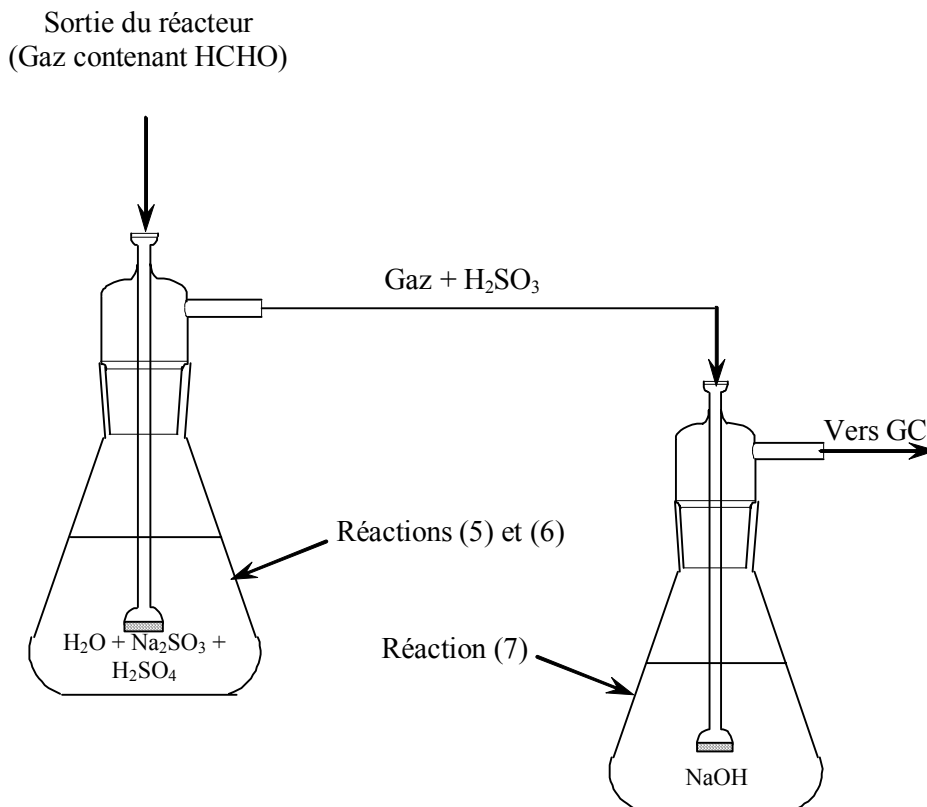


Figure III. 10 : Système de double condensation pour l'analyse chimique du formaldéhyde.

Les solutions des deux pièges sont préparées à partir de solutions standard H_2SO_4 1N, NaOH 1 M et Na_2SO_3 1 M. Le point équivalent est détecté par un indicateur coloré, la phénophtaléine. Pour chaque analyse chimique du formaldéhyde, nous préparons deux solutions identiques constituées de 20 mL de H_2SO_4 1 N, 20 mL de Na_2SO_3 1 M et 100 mL d' H_2O . La première sert à déterminer la quantité d' H_2SO_4 initiale (Q_1), la deuxième est utilisée pour réagir avec le formaldéhyde. En effet, il existe un équilibre entre Na_2SO_3 et H_2SO_4 dans la solution aqueuse d'après l'équation (6). La quantité initiale de H_2SO_4 (Q_1) dans la solution est donc déterminée à chaque analyse.

Une solution de 5 mL NaOH 1 N et 20 mL H_2O est mise dans le deuxième piège afin de piéger H_2SO_3 . Après 3 heures de réaction, nous mesurons la quantité de H_2SO_4 (Q_2) restant après la réaction (5) et de H_2SO_3 entraîné (q_2). A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer la quantité de formaldéhyde formé au cours de la réaction n_{HCHO} selon l'équation (8).

$$n_{\text{HCHO}} = Q_1 - (Q_2 + q_2) \quad (8)$$

III.3.3. Méthodes de calcul

➤ Calcul de la conversion et des sélectivités

- Cas des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice (réacteur en U)

Pour chaque analyse, nous avons effectué un *bilan carbone* (BC), défini par l'expression suivante.

$$\text{BC} = C_{\text{CH}_4}^i / [(\sum n_j C_j) + C_{\text{CH}_4}^f] \times R \quad (9)$$

Avec $C_{\text{CH}_4}^i$: teneur molaire en méthane en amont du réacteur,

n_j : nombre d'atome de carbone dans la molécule du produit j formé au cours de la réaction,

C_j : teneur molaire du produit j formé au cours de la réaction,

$C_{\text{CH}_4}^f$: teneur molaire du méthane en aval du réacteur.

R est un facteur correctif qui a été introduit pour éliminer les erreurs dues à des effets de dilution lors du calcul du bilan carbone. Ce facteur sert également à détecter tout problème de bouchage ou de fuite au cours du test. Le facteur R est déterminé par le rapport de la teneur molaire initiale du gaz inerte, néon ou azote, C_{IN}^i sur celle du gaz inerte mesurée en sortie de réacteur C_{IN}^f .

$$R = C_{\text{IN}}^i / C_{\text{IN}}^f \quad (10)$$

Les bilans carbone calculés étaient toujours compris dans un intervalle de 98 à 102%. Nous avons alors choisi la méthode de calcul des conversions et sélectivités se basant sur les teneurs en produits et méthane non converti déterminées à chaque analyse.

La *conversion* du méthane (Conv) a été calculée de la manière suivante.

$$\text{Conv} = \frac{\sum (n_j C_j)}{(\sum (n_j C_j) + C_{\text{CH}_4}^f)} \quad (11)$$

Avec n_j : nombre d'atome de carbone dans la molécule d'un produit j,

C_j : teneur molaire d'un produit j,

$C_{\text{CH}_4}^f$: teneur molaire du méthane en aval du réacteur.

La *sélectivité* d'un produit j (S_j) de la réaction est calculée par le rapport de la teneur molaire de ce produit sur la somme des teneurs molaires de tous les produits détectés. La formule permettant le calcul de la sélectivité^{9,10} se présente alors sous la forme suivante :

$$S_j = n_j C_j / \sum (n_j C_j) \quad (12)$$

Avec n_j : nombre d'atome de carbone dans la molécule d'un produit j,

C_j : teneur molaire d'un produit j.

- Cas des catalyseurs oxyde de molybdène supporté sur silice (réacteur droit)

Le réacteur droit étant utilisé dans ce cas avec son système de condensation, une autre méthode de calcul des sélectivités et conversion est employée, l'analyse chromatographique ne donnant pas les teneurs de la totalité des produits de la réaction.

La *conversion* est calculée de la manière suivante.

$$\text{Conv} = (C_{\text{CH}_4}^i - R \cdot C_{\text{CH}_4}^f) / C_{\text{CH}_4}^i \quad (13)$$

Avec $C_{\text{CH}_4}^i$: teneur molaire du méthane en amont du réacteur,

$C_{\text{CH}_4}^f$: teneur molaire du méthane en aval du réacteur.

La *sélectivité* d'un produit gazeux j ($S_{j\text{gaz}}$) de la réaction est calculée de la manière suivante :

$$S_{j\text{gaz}} = n_{j\text{gaz}} C_{j\text{gaz}} / (C_{\text{CH}_4}^i / R - C_{\text{CH}_4}^f) \quad (14)$$

Avec $n_{j\text{gaz}}$: nombre d'atome de carbone dans la molécule d'un produit gazeux j,

$C_{j\text{gaz}}$: teneur molaire d'un produit gazeux j.

En supposant un bilan carbone de 100%, et puisque le formaldéhyde est le produit condensable très majoritaire, la sélectivité en formaldéhyde S_{HCHO} est calculée par déduction des sélectivités en produits gazeux selon :

$$S_{\text{HCHO}} = 1 - \sum S_{\text{jgaz}} \quad (15)$$

Avec S_{HCHO} : sélectivité en formaldéhyde,

S_{jgaz} : sélectivité en produit gazeux j.

Les valeurs de sélectivité ainsi obtenues ont été vérifiées à plusieurs reprises à partir des résultats de l'analyse chimique du formaldéhyde (paragraphe III.3.2).

Pour chaque test catalytique, les valeurs de la conversion et des sélectivités correspondent aux valeurs moyennes d'au moins 5 analyses faites après une période de stabilisation d'environ trois heures des performances catalytiques.

➤ *Evaluation du rendement en formaldéhyde et de la productivité des catalyseurs*

Le *rendement* Rdt_{HCHO} en formaldéhyde est défini selon l'équation (16) :

$$Rdt_{\text{HCHO}} = \text{Conv} \times S_{\text{HCHO}} \quad (16)$$

Avec S_{HCHO} : sélectivité en formaldéhyde,

Conv : conversion du méthane.

La *productivité* en formaldéhyde P_{HCHO} donne la masse de formaldéhyde produite par unité de masse de catalyseur et par unité de temps, et est généralement exprimée en $\text{kg}_{\text{HCHO}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Elle est calculée de la manière suivante :

$$P_{\text{HCHO}} = D_{\text{CH}_4} \times Rdt_{\text{HCHO}} \times M_{\text{HCHO}} / (V_m \times m_{\text{cata}}) \quad (17)$$

Avec D_{CH_4} : débit de méthane dans la charge,

Rdt_{HCHO} : rendement en formaldéhyde,

M_{HCHO} : masse molaire du formaldéhyde,

V_m : volume molaire,

m_{cata} : masse de catalyseur.

III.4. Références bibliographiques

- ¹ S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- ² E.P.Barrett, L.G.Joyner, P.P.Halende, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
- ³ B.C.Lippens, J.H.de Boer, *J. Catal.*, 4 (1965) 319.
- ⁴ B.C.Lippens, B.G.Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 3 (1964) 32.
- ⁵ M.Dalibart, L.Servant, *Spectroscopie dans l'infrarouge*, Editions Techniques de l'Ingénieur, p2845.
- ⁶ M.Che, D.Olivier, L.Bonneviot, P.Meriaudeau, *Les techniques physiques d'études des catalyseurs*, Edition Technip (1988) p231.
- ⁷ Y.Iwasawa, *X-ray absorption fine structure for catalysts and surface*, World Scientific (1996).
- ⁸ T.Sugino, A.Kido, N.Azuma, A.Ueno, Y.Udagawa, *J. Catal.*, 190 (2000) 118.
- ⁹ G.O.Alptekin, A.M.Herring, D.L.Williamson, T.R.Ohno, R.L.McCormick, *J. Catal.*, 181 (1999) 104.
- ¹⁰ R.L.McCormick, M.B.Al-Sahali, G.O.Alptekin, *Appl. Catal. A*, 226 (2002) 129.

CHAPITRE IV : ETUDE DES CATALYSEURS OXYDE DE MOLYBDENE SUPPORTE SUR SILICE

IV.1. Introduction

Des catalyseurs préparés à partir d'acide silicomolybdique supporté sur silice ont été brevetés en 2000 par Ueno et al.^{1,2} avec des performances exceptionnelles pour l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Ces catalyseurs sont les seuls à présenter des propriétés catalytiques suffisantes pour une application industrielle : une conversion de 20% avec une sélectivité en produits oxygénés formaldéhyde+méthanol de 90%. C'est pourquoi, nous nous sommes particulièrement intéressés à ce système catalytique. Dans ce chapitre est présentée une analyse bibliographique menée sur ces catalyseurs, ainsi que sur des catalyseurs de même nature reportés dans la littérature. Cette analyse nous a servi de base à la mise au point de nos catalyseurs et de leurs conditions de test catalytique, et ce dans le but de reproduire les performances revendiquées. Suite à l'analyse bibliographique, la méthode de préparation des catalyseurs, et en particulier l'étude concernant la préparation du support silice, sont exposées. Les paragraphes suivants sont consacrés aux résultats catalytiques et à l'analyse des différents paramètres influençant les performances des catalyseurs. Ce chapitre se termine sur la caractérisation des catalyseurs et une discussion sur l'ensemble des résultats obtenus et sur ceux de la littérature.

IV.2. Etude bibliographique sur les catalyseurs à base de molybdène supporté sur silice

IV.2.1. Etude bibliographique des catalyseurs à base d'acide silicomolybdique supporté sur silice à hautes performances.

➤ *La préparation des catalyseurs et les conditions de test catalytique*

Le support recommandé par Ueno et al. consiste en une silice mésoporeuse de surface spécifique d'au moins $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de diamètre de pore moyen d'environ 4 nm. La méthode de préparation repose sur la technique sol-gel avec hydrolyse à pH 2 du tétraéthoxysilane. Le gel de silice obtenu est ensuite séché à 110°C pendant 10 heures puis calciné à 600°C pendant 2 ou 3 heures^{1,3}. Etant donnée la complexité de la méthode sol-gel et les nombreux paramètres influant sur les caractéristiques texturales du matériau final (concentration des précurseurs, nature du solvant, température d'hydrolyse,...), les informations données apparaissent insuffisantes pour reproduire exactement le support silicique breveté. En outre, aucune indication n'est fournie concernant l'existence ou non de microporosité avant et après réaction catalytique.

La suite de la préparation consiste en une imprégnation : le support est ajouté à une solution de 5 g d'acide silicomolybdique commercial dissous dans 50 mL d'eau à température ambiante. L'eau est évaporée à 50°C sous agitation jusqu'à la limite de séchage du catalyseur. Le séchage complet est poursuivi à l'étuve à 110°C pendant 10 heures ou à 120°C pendant 24 heures. La charge en acide silicomolybdique varie de 6 à 36% en poids et est généralement de 27%^{1,4}. Le catalyseur ainsi obtenu est appelé « 27wt%SMA/SiO₂ ».

Les catalyseurs sont testés catalytiquement dans les conditions générales suivantes : une masse de 1,5 g de catalyseur est placée dans un réacteur en inox sous un flux de méthane, oxygène et eau à un débit total de 5 L.h^{-1} , soit à une vitesse horaire massique (GHSV) de $3300 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La composition du mélange est : $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 24/16/60$. Les performances catalytiques ont été mesurées à 600°C , température à laquelle le catalyseur est porté très rapidement. Les vitesses de chauffage atteignent en moyenne $100^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, avec une valeur de $200^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ entre 200 et 300°C . Un dépassement de la température jusqu'à 650°C est observé avant stabilisation à 600°C . L'eau est ajoutée au moyen d'une pompe lorsque la température du catalyseur dépasse 100°C . A la fin du test catalytique, et avant caractérisation, le catalyseur est trempé à une vitesse de $40^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante. L'apport d'eau est arrêté quand la température atteint 300°C .

➤ *Les performances catalytiques*

Les performances catalytiques obtenues dans les conditions de test décrites ci-dessus correspondent à une conversion de l'ordre de 20% avec une sélectivité en formaldéhyde de 80 à 90%. Deux paramètres apparaissent déterminants pour l'obtention de tels résultats : la vitesse de chauffage du catalyseur jusqu'à la température de réaction et la teneur en eau de la charge. Le tableau IV.1 reporte les valeurs de conversion et de rendement en formaldéhyde du catalyseur 27wt%SMA/SiO₂ pour différentes vitesses de chauffage. L'activité et la sélectivité en formaldéhyde augmentent avec la vitesse de chauffage. De plus, elles sont immédiatement stables sur 350 heures dans le cas d'une montée en température de 100°C.min⁻¹, alors qu'il y a une désactivation rapide à 60°C.min⁻¹.

Tableau IV. 1 : Conversion et rendement du catalyseur 27wt%SMA/SiO₂ pour différentes valeurs de vitesse de chauffage (avant désactivation). O₂/CH₄/H₂O = 24/16/60, GHSV = 3300 L.kg⁻¹.h⁻¹, T_{réaction} = 600°C.

Vitesse de chauffage (°C.min ⁻¹)	Propriétés catalytiques		
	Conversion (%)	Sélectivité en HCHO (%)	Rendement en HCHO (%)
10	2	25	0,5
40	3	40	1,2
60	10	80	8,0
100	20	90	18,0

Le tableau IV.2 montre l'influence de la teneur en vapeur d'eau dans la charge sur les valeurs de conversion et de rendement en produits oxygénés. Cette étude a été réalisée avec un rapport O₂/CH₄ de 1/9^{1,2}. Le rendement augmente très fortement lorsque la pression partielle en eau dépasse 50%.

Tableau IV. 2 : Conversion et rendement du catalyseur 27wt%SMA/SiO₂ en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau P_{H₂O}^{1,2}. O₂/CH₄ = 1/9, T_{réaction} = 600°C, vitesse de chauffage 100°C.min⁻¹.

P _{H₂O} dans la charge (%)	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	Propriétés catalytiques		
		Conversion (%)	Sélectivité en HCHO+CH ₃ OH (%)	Rendement en HCHO+CH ₃ OH (%)
20	1670	3,0	37	1,1
33	2000	3,0	59	1,8
43	2330	3,1	45	1,4
50	2670	4,0	67	2,7
60	3330	10,5	81	8,5

➤ *Caractérisation des catalyseurs après test*

Les catalyseurs ont été caractérisés après trempe en fin de réaction. L'analyse par DRX des catalyseurs montre la présence de la phase α -MoO₃ pour tous les cas, quelle que soit la vitesse

de chauffage jusqu'à la température de réaction. La phase $\beta\text{-MoO}_3$ est mise en évidence seulement lorsque la montée en température est supérieure à $60^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Concernant la teneur finale en molybdène des catalyseurs, il est mentionné de façon contradictoire à la fois une perte de molybdène d'environ 16% en poids lors de tests sous charge $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 24/16/60$ avec une vitesse de chauffage de $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (qui augmente à 26% en poids lorsque la vitesse de chauffage descend à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)³, et l'absence d'éluion de l'acide silicomolybdique^{1,2} au cours de tests sous charge $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 14/22/64$ avec une vitesse de chauffage de $100^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette conservation du molybdène tout au long de la réaction expliquerait la stabilité des performances catalytiques^{1,2}.

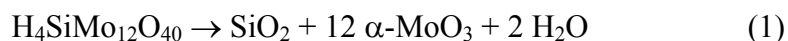
IV.2.2. Etude bibliographique générale des catalyseurs à base d'acide molybdique ou d'oxyde de molybdène supporté sur silice

➤ Stabilité des acides molybdiques sous traitement thermique

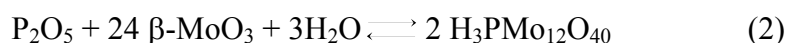
- Les acides silico et phosphomolybdique massiques

L'acide silicomolybdique est constitué d'un hétéropolyanion possédant une structure de Keggin se composant de 12 octaèdres MoO_6 entourant un tétraèdre SiO_4 . L'acide phosphomolybdique consiste en un tétraèdre PO_4 entouré de 12 octaèdres MoO_6 . La cohésion entre les unités de Keggin est réalisée au moyen de protons hydratés et de molécules d'eau.

Le comportement des hétéropolyanions massiques au cours de traitements thermiques sous air a été étudié par de nombreux auteurs. L'acide silicomolybdique se transforme complètement et rapidement en $\alpha\text{-MoO}_3$, de structure cristalline orthorhombique, selon la réaction (1)^{5,6} à partir de 350°C , cette température de transformation dépendant de la vitesse de chauffage utilisée.



L'évolution de l'acide phosphomolybdique massique sous air et en température est différente de celle de l'acide silicomolybdique. En effet, l'acide phosphomolybdique se transforme d'abord en $\beta\text{-MoO}_3$, de structure cristalline monoclinique. Cette transformation est réversible : l'hétéropolyanion est reformé après plusieurs jours sous vapeur d'eau à température ambiante (2)^{7,8}.



La dégradation de l'acide phosphomolybdique s'achève complètement avec la transformation de β - en α - MoO_3 vers $440^\circ C$ ^{7,8,41}. En effet, l'oxyde de molybdène β - MoO_3 est une phase métastable⁹. β - MoO_3 est stable jusqu'à environ $440^\circ C$, température à laquelle on observe une transformation de phase irréversible de β - à α - MoO_3 .

- Les acides silico et phosphomolybdique supportés

La stabilité thermique des hétéropolyanions supportés dépend de l'élément constitutif, de la structure mais aussi de leur interaction avec le support¹⁰. Quand l'acide silicomolybdique est supporté sur silice, il a été observé par spectroscopie infrarouge que l'unité de Keggin est détruite à plus faible température sous air que lorsqu'il est sous forme massique (différence d'environ $30^\circ C$). La teneur en Mo des catalyseurs étudiés (9 et 18% en poids) n'influencait pas leurs stabilités thermiques. Le support silice engendrerait une déstabilisation de l'acide silicomolybdique due à l'interaction entre l'acide et les groupes hydroxyles du support^{11,6}. Il a également été noté, sous air et pour une teneur en Mo de 16% en poids, un effet déstabilisant du support sur l'acide phosphomolybdique lorsque ce dernier est supporté sur silice.

Une conclusion opposée quant à l'effet du support silice sur la stabilisation de l'acide silicomolybdique a été donnée par Ueno et al. lors de l'étude par spectroscopie infrarouge de la décomposition sous azote sec d'un catalyseur à 17% en poids de Mo. La structure de Keggin est ainsi observée lors du traitement thermique jusqu'à $600^\circ C$.

➤ *Evolutions structurales des catalyseurs MoO_3/SiO_2*

Les catalyseurs oxyde de molybdène supporté sur silice subissent de nombreuses transformations structurales qui dépendent de la température et de l'environnement gazeux. Le schéma suivant, proposé par Wachs et al.¹², montre les évolutions possibles. Sous air et à température ambiante, les oxydes de molybdène de surface se trouvent sous forme de clusters hydratés Mo_7O_{24} .

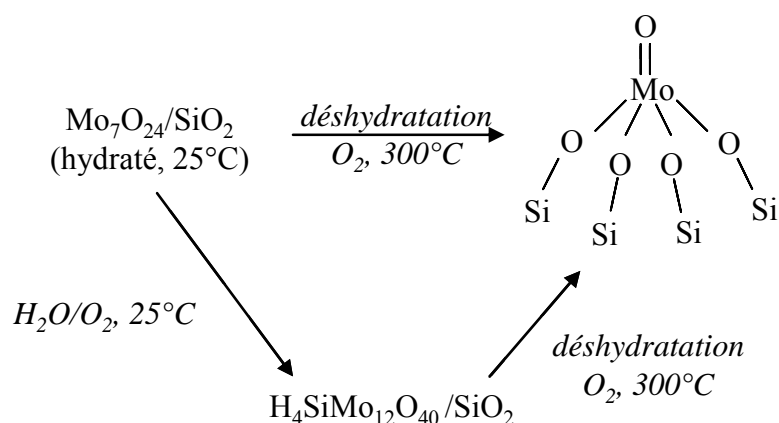


Figure IV. 1 : Transformations structurales d'un catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (3% en poids de Mo).

Wachs et al.¹³ observent par spectroscopie Raman la formation de l'acide silicomolybdique lorsque le catalyseur, à 3% en poids de Mo, est longtemps exposé à de l'air saturé en eau. Il y aurait formation de l'acide silicomolybdique par solubilisation et dissolution de la silice en présence des espèces heptamolybdate hydratées. Ueno et al. observent également, par spectroscopie infrarouge, qu'après décomposition sous azote sec et en température de l'acide silicomolybdique en oxyde de molybdène et en silice, un traitement de 24 heures sous vapeur d'eau à température ambiante permet la régénération de l'acide^{1,4}. D'autres auteurs observent sur des catalyseurs d'oxyde de molybdène supporté sur silice la formation de l'acide silicomolybdique suite à un traitement à température ambiante¹⁴ ou à 500°C ¹⁸ sous vapeur d'eau, mais également au cours de leurs préparations^{15,16,17}. La formation de l'acide silicomolybdique aurait lieu seulement pour de très faibles teneurs en Mo, inférieures à 5% en poids^{16,17}. Pour des teneurs en Mo intermédiaires, les polymolybdates sont les espèces prédominantes, et à haute teneur, les clusters d'oxyde de molybdène^{17,18}. Aucune génération de l'acide silicomolybdique ne serait possible à partir de gros cristaux d'oxyde de molybdène, même en présence d'un grand excès de vapeur d'eau^{3,4}. La dispersion du molybdène, liée à sa teneur, semble jouer un rôle déterminant quant à la nature des espèces présentes et sur la formation ou non de l'acide silicomolybdique sous vapeur d'eau.

Nous avons vu précédemment que l'acide silicomolybdique massique se décompose en oxyde de molybdène $\alpha\text{-MoO}_3$ et en silice. Lorsqu'il est supporté, pour des charges en molybdène généralement faibles, des produits de natures différentes ont été observés à l'issue de la décomposition en température sous air ou sous oxygène de l'acide silicomolybdique supporté

sur silice. Wachs et al. observent par spectroscopie Raman, qu'à partir de 300°C , la déshydratation de l'acide silicomolybdique conduit à la formation d'espèces de surface monomérique et isolée (figure IV.1, catalyseur à 3% en poids de Mo)^{13,38}. Rocchioli-Deltcheff et al. proposent, suite à une étude par spectroscopie infrarouge de catalyseurs à 9 et 18% en poids de Mo, la formation de polymolybdates.

La déshydratation des polymolybdates permettrait une dispersion du molybdène en conduisant à la formation d'espèces monomériques^{12,19,20,21}. Ces dernières posséderaient une liaison $\text{Mo}=\text{O}$ terminale et quatre liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$ (figure IV.1), ou deux liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ et deux liaisons $\text{Mo}-\text{O}-\text{Si}$ ²¹.

➤ *Performances catalytiques en oxydation directe du méthane en formaldéhyde*

De nombreux auteurs observent une activité catalytique de solides de type $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ dans l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde. Le tableau IV.3 reporte les principaux résultats catalytiques publiés dans la littérature obtenus avec des catalyseurs de type oxyde de molybdène ou hétéropolyanions supportés sur silice. La méthode de préparation des catalyseurs ainsi que les conditions d'obtention des résultats catalytiques sont précisées. La figure IV.2 présente les sélectivités en formaldéhyde en fonction des conversions pour les résultats regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Performances catalytiques, méthode de préparation et conditions de test catalytique de catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ reportés dans la littérature. Les teneurs en Mo ou MoO_x sont en % en poids.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Méthode de préparation	Conditions de test catalytique	Référence
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	3,2	32	Imprégnation HMA ^a	650°C $\text{CH}_4/\text{O}_2 : 90/10$ $5640 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	22
ZMo 2,0 (Mo/HZSM-5) ^b	11,1	3	Imprégnation HMA	600°C $\text{CH}_4/\text{O}_2 : 5,3/1$ $3024 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	23
t-ZMo 0,2 (ammonia treated Mo/HZSM-5)	6,5	11	Imprégnation HMA	600°C $\text{CH}_4/\text{O}_2 : 5,3/1$ $3024 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	23
4% Mo/MCM-22 ^c	2,1	10	Imprégnation HMA	600°C $\text{CH}_4/\text{O}_2 : 2/1$ $18054 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	24
MPS4 ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$)	1	48	Imprégnation HMA	650°C $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} : 2/1/7$ $60000 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	25
8,8% Mo-SBA-1 ^c	8	15	Co-synthèse HMA	$640-680^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} : 9/2/2$ $15600 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	26

9,0% Mo/SBA-1	8	13	Imprégnation HMA	640-680°C CH ₄ /O ₂ /He : 9/2/2 15600 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	26
9,0% Mo/SiO ₂	8	5	Imprégnation HMA	640-680°C CH ₄ /O ₂ /He : 9/2/2 15600 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	26
MoO _x /SiO ₂	1	70	Imprégnation HMA	600°C CH ₄ /O ₂ : 9/1	27
MoO _x /SiO ₂	7	20	Imprégnation HMA	600°C CH ₄ /O ₂ : 9/1	27
Grafted Mo/HZSM-5	12,1	15	Greffage MoO ₂ (acac) ₂	650°C CH ₄ /O ₂ : 5,3/1 3024 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	28
0,8Mo (MoO ₃ /SiO ₂)	1,4	70	Imprégnation HMA	610°C CH ₄ /O ₂ : 11/1 12208 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	29
HPMo/SiO ₂ ^d	3,2	12	Imprégnation HPA	570°C CH ₄ /N ₂ O: 67/33 3600 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	30
5SMA (HSiMo/SiO ₂) ^d	0,7	72	Imprégnation HMA ^e	590°C CH ₄ /O ₂ : 7 12790 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	13
5MoSi (MoO ₃ /SiO ₂)	0,8	69	Imprégnation HMA	590°C CH ₄ /O ₂ : 7 12790 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	13
MoO ₃ /SiO ₂	3,3	2	Imprégnation MoO ₃	500°C CH ₄ /N ₂ O: 33/67 450 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	15
HSiMoO/SiO ₂	5,0	trace	Imprégnation HSiMo	500°C CH ₄ /N ₂ O: 33/67 450 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	15
Mo/SiO ₂ (3,8%)	9	32	Imprégnation HMA	590°C CH ₄ /N ₂ O/H ₂ O/He: 11/33/22/34 3000 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	17
19,9HSiMo (HSiMo/SiO ₂)	2,51	9	Impregnation HSiMo	570°C CH ₄ /N ₂ O: 67/33 5143 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	31
3Mo (MoO ₃ /SiO ₂)	0,4	12	Imprégnation HMA	570°C CH ₄ /N ₂ O: 67/33 5143 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	31
MoO ₃ /SiO ₂ (2%)	8,2	35	Sol-gel HMA	600°C CH ₄ /O ₂ /H ₂ O:45/5/50 2666 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	4, 32, 40
MoO ₃ /SiO ₂ (2%)	4	12	Imprégnation HMA	600°C CH ₄ /O ₂ /H ₂ O:45/5/50 2666 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	4, 32, 40
Mo1,0 (MoO ₃ /SiO ₂)	1,2	82	Imprégnation HMA	590°C CH ₄ /O ₂ : 10 4972 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	33
Mo(5%)/SiO ₂	5,9	32	Imprégnation	600°C CH ₄ /O ₂ : 9/1 5100 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	34
Mo-S-8 (MoO ₃ /SiO ₂)	4,2	21	Sol-gel HMA	625°C CH ₄ /O ₂ /N ₂ : 3/1/8 11700 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	35
27% SMA/SiO ₂	20	90	Imprégnation HSiMo	600°C CH ₄ /O ₂ /H ₂ O:16/24/60 3300 L.kg ⁻¹ .h ⁻¹	3

27% SMA/ SiO_2	4	67	Imprégnation HSiMo	600°C $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}:45/5/50$ $3300 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$	1
-------------------------	---	----	-----------------------	--	---

^a HMA : heptamolybdate d'ammonium, ^b ZSM-5 : zéolite aluminosilicate, ^c SBA, MCM : silice mésoporeuse, ^d HPMo, HSiMo : acide phospho, silicomolybdique, ^e traitement supplémentaire à température ambiante sous vapeur d'eau ¹⁵

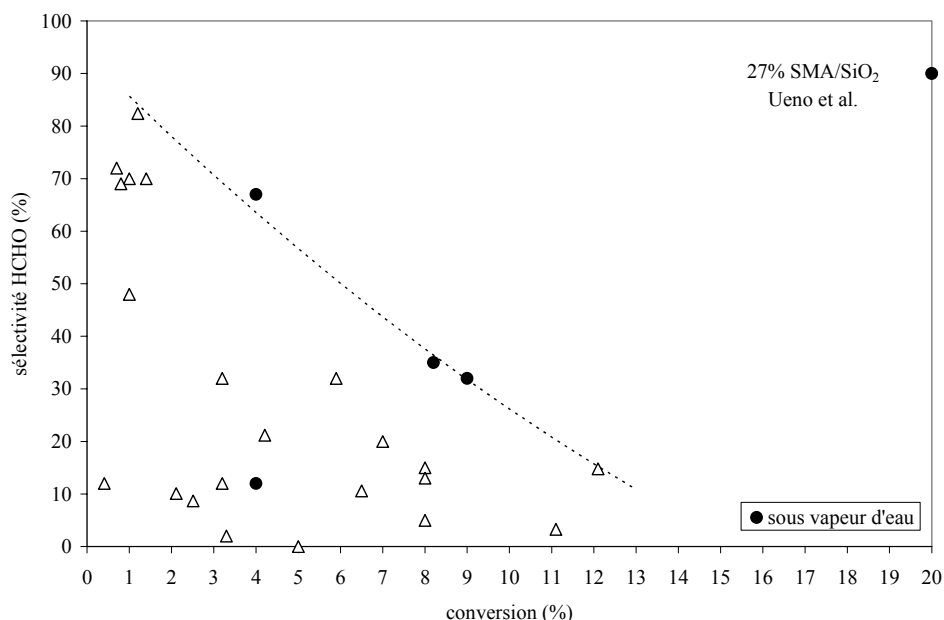


Figure IV. 2 : Performances catalytiques des catalyseurs de type $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ décrits dans la littérature et détaillés dans le tableau IV.3.

Nous pouvons observer sur la figure IV.2 que les performances obtenues par Ueno et al. sont exceptionnelles et très supérieures à celles reportées pour des charges contenant des teneurs en vapeur d'eau similaires et des GHSV équivalentes. La différence de performance pourrait s'expliquer par la nature du précurseur utilisé, c'est-à-dire l'acide silicomolybdique, et par la mise en conditions de test (vitesse de chauffage élevée sous vapeur d'eau) permettant sa stabilisation.

IV.2.3. Mise en évidence de la phase catalytique active

Différents types de site sur les catalyseurs à base de molybdène supporté sur silice ont été décrits dans la littérature comme actifs pour l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Le rôle joué par ces diverses espèces reste un sujet d'interprétations divergentes.

De nombreuses publications^{13,22,23,24,25,26,28,29,34,36,37,38} proposent que le site actif pour la formation du formaldéhyde est l'espèce monomérique fortement dispersée pentaédrique $(\text{SiO})_4\text{M}=\text{O}$ ou tétraédrique $(\text{SiO})_2\text{M}(=\text{O})_2$, et en particulier ses groupements terminaux $\text{Mo}=\text{O}$. A haute teneur en molybdène, les espèces polymolybdate et les clusters de MoO_3 sont identifiés comme les sites d'oxydation profonde. Smith et al.³⁹ suggèrent également le rôle fondamental joué par le site $\text{Mo}=\text{O}$ dans son étude sur MoO_3 . Deux catalyseurs ont été préparés de manière à exposer préférentiellement soit le plan basal (010) soit le plan latéral (001), et leurs performances catalytiques comparées. Les auteurs proposent alors que les sites $\text{Mo}=\text{O}$, résidant préférentiellement sur le plan latéral, sont actifs et sélectifs, alors que le site $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, principalement sur le plan basal, contribue à l'oxydation totale du méthane.

Certains auteurs, après étude de la nature des espèces présentes en surface de catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ et après identification de l'acide silicomolybdique pour certains d'entre eux, ont pu corrélérer le rendement et la sélectivité en formaldéhyde avec la présence d'acide silicomolybdique sur ces catalyseurs. Ainsi, il est proposé que l'espèce active et sélective est l'acide silicomolybdique^{15,17,30,31}. Ueno et al. suggèrent également l'importance de l'acide silicomolybdique dans l'oxydation partielle du méthane. Les sites acides des molécules d'acide silicomolybdique permettraient l'activation du méthane pour la production du méthanol. La conversion du méthanol en formaldéhyde se ferait sur les particules de $\beta\text{-MoO}_3$, formées à partir d'anions polymolybdates issus de la décomposition de l'acide silicomolybdique. Les deux espèces acide silicomolybdique et $\beta\text{-MoO}_3$ coexisteraient en équilibre grâce aux conditions particulières de réaction (montée en température rapide et pression partielle en vapeur d'eau élevée). Ainsi, il est proposé que les vitesses de chauffage élevées favoriseraient la formation et la stabilisation, à partir de l'acide, de cristallites dispersés de $\beta\text{-MoO}_3$ sur le support silicique. Les cristallites d'oxyde de molybdène, en présence d'un excès de vapeur d'eau généreraient de nouveau l'acide silicomolybdique⁴⁰. Les vitesses de chauffage lentes engendreraient la formation de gros cristaux de $\alpha\text{-MoO}_3$ sur lesquels ont lieu la dégradation des composés oxygénés et probablement l'oxydation du méthane en CO_x ⁴.

Il est important de préciser que, parmi les auteurs utilisant des catalyseurs de type $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ pour l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde, Ueno et al. sont le seul groupe à identifier la phase $\beta\text{-MoO}_3$ et à proposer sa participation à l'acte catalytique. Cet oxyde est particulièrement actif dans l'oxydation du méthanol en formaldéhyde et a été très décrit dans

la littérature^{8,11,41}. En particulier, Wachs et al. montrent que la phase cristalline β - MoO_3 est formée au cours de la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde par agrégation des espèces dispersées d'oxyde de molybdène de surface^{12,42,43}.

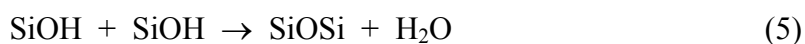
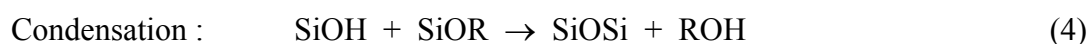
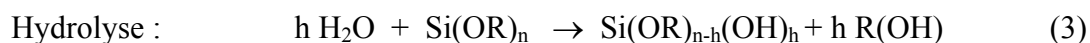
IV.3. Préparation des catalyseurs

IV.3.1. Mise au point d'une méthode de préparation du support

Le but de cette étude était de mettre au point un protocole de préparation d'un support SiO_2 possédant les mêmes caractéristiques de surface spécifique et de taille de pore que celles recommandées par Ueno et al. : surface spécifique minimale de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et taille de pore moyenne de 4 nm. Ce support devait être mésoporeux, à priori sans microporosité, puisque la présence de cette dernière n'est pas précisée par les auteurs. Comme point de départ, nous nous sommes appuyés sur une méthode simple donnée par Chou et al.⁴⁴ basée sur une hydrolyse en milieu acide du tétraéthoxysilane (TEOS). Il est apparu que de nombreux paramètres de synthèse pouvaient influencer sur la porosité de SiO_2 . Ces paramètres ont donc été optimisés pour obtenir un support ayant les bonnes spécifications.

➤ Généralités sur le procédé sol-gel

La préparation d'un polymère inorganique tel que la silice à partir d'un alcoxyde, le tétraéthoxysilane, utilise le procédé sol-gel selon la voie dite Polymérisation d'Entités Moléculaires (PEM)⁴⁵. Les alcoxydes jouent le rôle de monomères qui s'hydrolysent partiellement et se condensent selon les réactions (3) à (5).



La polymérisation conduit, dans un premier temps, à la formation d'oligomères en solution qui s'assemblent entre eux par des nœuds de réticulation, engendrant ainsi un réseau tridimensionnel définissant la porosité finale du matériau. Cette évolution du système dépend

essentiellement du rapport des vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation. La condensation, qui aboutit à l'obtention d'un gel, est généralement contrôlée par l'ajout d'un catalyseur⁴⁶. Ainsi, une catalyse acide engendrera un gel polymérique faiblement réticulé, qui, après contraction lors de l'étape de séchage, donnera une silice dense de faible porosité. Cette porosité peut être contrôlée en jouant sur la valeur du taux d'hydrolyse h . Par exemple, il est possible d'augmenter la porosité avec un rapport $H_2O/Si(OR)_n$ élevé.

La méthode de Chou et al. s'effectue en quatre étapes correspondant à une hydrolyse, une gélification du sol obtenu, un vieillissement et un séchage du gel formé. Une cinquième, la calcination, a été ajoutée et correspond à celle décrite par Ueno et al. Dans un premier temps, l'hydrolyse du TEOS est réalisée par l'eau acidifiée à l'acide nitrique sous agitation. A ce niveau, plusieurs paramètres peuvent influencer sur la vitesse d'hydrolyse. Nous avons étudié l'influence des rapports TEOS/ H_2O , TEOS/ HNO_3 et la vitesse d'agitation. La deuxième étape est la gélification du sol obtenu après hydrolyse. La durée et la température de gélification sont deux autres paramètres que nous avons étudiés. Le gel subit ensuite un vieillissement dans l'eau distillée sous agitation pendant une durée déterminée, puis est séché. Le séchage est une étape critique qui influence la texture finale du matériau en raison de la formation de contraintes différentielles (forces capillaires) se créant dans les pores au cours de l'évaporation du solvant. La calcination est la dernière étape permettant la consolidation du réseau. Le traitement thermique est réalisé à $600^\circ C$ pendant 2 heures. Au cours de ce traitement, peut avoir lieu une polymérisation des groupements hydroxyles de surface résiduels, qui entraîne une variation du nombre et de la force des groupements hydroxyles du support. Ces derniers paramètres sont importants quant à la formation/stabilisation de la phase active.

➤ Optimisation des paramètres de synthèse

Le tableau IV.4 présente les conditions que nous avons choisies pour la préparation du premier support SiO_2 appelé S1, et qui nous semblaient les plus proches de celles utilisées par Ueno et al.. La réaction d'hydrolyse étant exothermique, nous avons choisi de la réaliser dans un bain de glace afin d'éviter une perte non contrôlable d'eau par évaporation. Après calcination, le support S1 possède une surface spécifique de $716 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une porosité totalement microporeuse (isotherme d'adsorption-désorption d'azote de type I). Ce premier support remplit l'impératif de surface spécifique, mais non de porosité. Il était donc

nécessaire d'étudier en détails les différentes étapes de la synthèse pour obtenir un support mésoporeux, tout en conservant une surface spécifique élevée.

Tableau IV. 4 : Conditions de préparation de référence du support S1.

	Hydrolyse	Gélification	Vieillessement	Séchage	Calcination
Température	0°C ^a	120°C	25°C	120°C	600°C
Durée	20 min	3 h	24 h	15 h	2 h
Agitation	600 tpm ^c		500 tpm ^c		
HNO ₃ /TEOS ^b	0,2				
TEOS/H ₂ O ^b	0,1				

^a bain de glace, ^b rapport molaire, ^c tpm : tour par minute

- Etude des conditions d'hydrolyse

Trois supports appelés S2, S3, S4 ont été préparés en variant le rapport HNO₃/TEOS tout en gardant les paramètres généraux donnés dans le tableau IV.4. Pour l'ensemble des supports préparés, le pH de la solution d'acide nitrique était compris entre 0 et 1. Une valeur de pH de 2 comme l'indique Ueno et al. ne peut être employée car c'est la valeur du point isoélectrique de la silice, à laquelle le sol est très stable et le temps de gélification devient très grand⁴⁷. L'influence du rapport HNO₃/TEOS sur la porosité est montré dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5 : Influence du rapport HNO₃/TEOS sur les propriétés texturales des supports synthétisés.

Support	HNO ₃ /TEOS	S _{BET} ^a (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ .g ⁻¹) ^b	Contribution microporeuse ^c (%)	Distribution de la mésoporosité ^d (nm)
S1	0,2	716	0,39	100	
S2	0,6	856	0,56	34	2-7
S3	0,8	793	0,58	26	2-10
S4	1	720	0,53	19	2-8

^a S_{BET} mesurée après traitement thermique, ^b volume liquide par unité de masse, ^c volume microporeux/volume poreux total, ^d distribution de la taille des pores sur le domaine mésoporeux déterminée par la méthode BJH

On constate que le rapport HNO₃/TEOS n'a que très peu d'influence sur la surface spécifique qui reste très élevée. Par contre, augmenter la teneur en acide permet d'augmenter le volume poreux (supports S1 à S3). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une concentration élevée en acide entraîne une augmentation de la vitesse de condensation. La réorientation stérique des chaînes de siloxane, qui conduit à des gels de taille de pores faible, n'aurait alors pas le temps de se produire. Pour un rapport de 1, un sol opaque lié à une précipitation a été observé. Dans ce cas, la vitesse de condensation rapide conduirait à des oligomères hybrides organo-inorganiques. Ces derniers précipiteraient avant que l'éthanol produit par les réactions (3) et (4) puisse aider à leur dissolution.

Les trois supports S2, S3, S4 présentent une isotherme d'adsorption-désorption de type IV caractéristique des solides mésoporeux, avec une boucle d'hystérésis de type H2. Cette dernière est généralement obtenue lorsque la distribution des pores n'est pas bien définie. En

effet, la distribution en taille de pore s'étend sur une large plage, allant de la microporosité à une taille d'environ 10 nm.

Le meilleur rapport $HNO_3/TEOS$, donnant le plus faible volume microporeux tout en évitant une précipitation, est de 0,8. Il a été utilisé pour les synthèses suivantes, le support S3 étant considéré comme support de référence.

Un essai d'hydrolyse a été effectué en abaissant la vitesse d'agitation à 300 tpm. Cet essai n'a pas été concluant car il a conduit à l'obtention d'un sol biphasique dû à une hydrolyse incomplète du TEOS.

Un autre essai a été réalisé en doublant la teneur en eau ($TEOS/H_2O=0,05$). Là encore, un sol opaque avec de nombreuses particules a été observé. Une concentration trop élevée en eau a probablement entraîné une hydrolyse brutale et donc une précipitation au lieu d'une condensation. Pour la suite de l'étude, une vitesse d'agitation de 600 tpm et un rapport $TEOS/H_2O$ de 0,1 ont été utilisés.

- Etude des conditions de gélification et de vieillissement

A l'issue de l'étape de gélification qui a eu lieu à 120°C pour les premiers essais, le gel se trouvait être complètement sec et sous forme monolithe. Le vieillissement du gel a ensuite été réalisé dans l'eau distillée sous agitation. Cette phase de vieillissement permet un échange entre le contenu des pores (résidus de la synthèse : éthanol, acide,...) et l'eau. Pour améliorer l'étape de diffusion de l'eau dans les pores, nous avons fait l'essai de broyer le gel avant vieillissement et de prolonger la durée de l'échange (tableau IV.6). Les modifications apportées à l'étape de vieillissement n'ont pas permis de changements notables de la porosité. Les supports S3, S5 et S6 obtenus ont chacun une isotherme d'adsorption-désorption de type IV similaire avec une boucle d'hystérésis de type H2.

Tableau IV. 6 : Influence des conditions de vieillissement (durée et broyage préalable) sur les propriétés texturales des supports synthétisés.

Support	Broyage	Durée de vieillissement (h)	S_{BET}^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume poreux total ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Contribution microporeuse (%)	Distribution de la mésoporosité (nm)
S3	non	24	793	0,58	26	2-10
S5	oui	24	758	0,49	39	2-8
S6	oui	48	726	0,52	29	2-8

^a S_{BET} mesurée après traitement thermique

Nous avons également varié la température de gélification entre 25 et 140°C (tableau IV.7). Les supports S3, S7 et S8, dont les températures de gélification sont égales ou supérieures à 100°C, ont été préparés en autoclave.

Tableau IV. 7 : Influence de la température de gélification sur les propriétés texturales des supports synthétisés.

Support	Température de gélification (°C)	S_{BET}^a ($m^2.g^{-1}$)	Volume poreux total ($cm^3.g^{-1}$)	Contribution microporeuse (%)	Distribution de la mésoporosité (nm)
S9	25	735	0,79	10	2-8 (4) ^b
S7	100	785	0,57	21	2-8
S3	120	793	0,58	26	2-10
S8	140	740	0,49	50	2-8

^a S_{BET} mesurée après traitement thermique, ^b entre parenthèses : centre de la distribution

La température de gélification a un impact important sur la porosité finale des silices. Les supports S3, S7 et S8, issus d'une étape de gélification à température élevée, possèdent une contribution microporeuse et un même type d'isotherme IV avec une hystérésis de type H2, tandis que le support S9 présente une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H1, caractéristique d'une distribution de taille de pore uniforme. La gélification à température élevée en autoclave est rapide et se trouve directement suivie d'un séchage (solide sec en sortie d'autoclave), au cours duquel la condensation s'est probablement poursuivie sous atmosphère de vapeur d'eau conduisant à une distribution en taille de pores hétérogène avec microporosité. Seule l'étape de gélification à température ambiante a permis non seulement d'obtenir une silice essentiellement mésoporeuse, mais également d'obtenir une distribution de tailles de pore plus homogène et centrée sur la valeur désirée de 4 nm, tout en conservant une surface spécifique élevée.

- Etude des conditions de séchage

Le support S3 a été reproduit en abaissant la température de séchage à 100°C afin de vérifier l'influence de ce dernier paramètre (support S10, tableau IV.8). Une température plus élevée de séchage augmente le volume poreux. En effet les tensions de surface diminuent avec l'augmentation de la température. De plus, à température de séchage élevée, le temps de séchage se raccourcit et donc la durée d'application de ces tensions sur le gel devient plus courte, d'où un moindre risque de contraction de la structure. La température de séchage de 120°C a été conservée.

Tableau IV. 8 : Influence de la température de séchage sur les propriétés texturales des supports synthétisés.

Support	Température de séchage (°C)	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Contribution microporeuse (%)	Distribution de la mésoporosité (nm)
S3	120	793	0,58	26	2-10
S10	100	618	0,43	40	2-8

^a S_{BET} mesurée après traitement thermique

- Conclusions

Les résultats des différentes études ont montré que les conditions optimales de préparation du support avec les caractéristiques texturales requises sont celles ayant permis l'obtention du support S9 (tableau IV.7). Elles consistent en une hydrolyse/condensation du TEOS avec les rapports HNO_3/TEOS et $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$ respectivement de 0,8 et 0,1 et une vitesse d'agitation élevée (600 tpm). La gélification est ensuite poursuivie à température ambiante, et la silice séchée à 120°C. Enfin, le support est calciné à 600°C pendant 2 heures.

IV.3.2. Préparation des catalyseurs

La méthode d'imprégnation utilisée pour la synthèse des catalyseurs reproduit les indications de préparation données par Ueno et al.. Elle consiste tout d'abord en une dissolution d'acide silicomolybdique commercial ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, lot n°BB04510JO) dans 20 mL d'eau distillée à température ambiante. La solution est agitée jusqu'à dissolution complète, puis filtrée pour éliminer les particules d'oxyde de molybdène en suspension. Ces particules sont issues de la décomposition de l'acide silicomolybdique dans le temps, et représentent environ 0,2% en masse du produit commercial. Le support SiO_2 est ensuite ajouté à la solution d'acide silicomolybdique. L'imprégnation se poursuit sous agitation à température ambiante pendant environ une heure, puis l'eau est évaporée à sec à l'évaporateur rotatif à 50°C. Le séchage complet est poursuivi à l'étuve à 110°C pendant 15 heures. La charge en acide silicomolybdique varie de 11 à 25% en masse.

Le tableau IV.9 présente les supports utilisés ainsi que la teneur en acide silicomolybdique imprégnée et la teneur massique en Mo attendue. La majorité des catalyseurs a été préparée avec le support optimisé S9. Les deux autres supports, S1 et S3, ont été utilisés pour des études ponctuelles. Le support S1, microporeux, a été employé pour l'étude de l'influence de la porosité sur les résultats catalytiques. Les deux catalyseurs préparés avec le support S3 ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge.

Tableau IV. 9 : Teneurs en acide silicomolybdique imprégnées et teneurs en Mo théoriques.

Support	S1	S3		S9	
ASM ^a (% en poids)	15	25	11	25	15
Mo (% en poids) théorique	8,0	13,3	5,8	13,3	8,0

^a acide silicomolybdique hydraté

La notation générale des catalyseurs ainsi préparés est S_x-y avec : S_x le support utilisé et y la teneur en Mo imprégné mesurée par ICP et exprimée en pourcentage en poids (tableau IV.10). Afin de différencier le catalyseur avant et après réaction, la notation S_x-y-T_z est utilisée pour dénommer le catalyseur issu du test catalytique T_z .

IV.3.3. Caractérisation des catalyseurs avant test

Les teneurs en molybdène des catalyseurs ont été déterminées par ICP et sont indiquées dans le tableau IV.10. Il apparaît une perte de molybdène au cours de la préparation, probablement due à l'étape de filtration.

Tableau IV. 10 : Teneurs massiques théoriques et mesurées en Mo des catalyseurs préparés.

Catalyseur	S1-7	S3-10	S3-5	S9-10	S9-7
Mo (% en poids) théorique	8,0	13,3	5,8	13,3	8,0
Mo (% en poids) mesuré	6,9	10,6	5,0	9,6	7,0

Les catalyseurs frais ont été analysés par diffraction des rayons X. Aucune phase cristalline n'a pu être détectée, et ce quelle que soit la teneur en Mo. Pour confirmer l'intégrité de l'acide silicomolybdique à l'issue de son imprégnation, deux catalyseurs de teneurs différentes en Mo, S3-5 et S3-10, ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge. La figure IV.3 compare ces deux spectres avec ceux du support et de l'acide silicomolybdique massique. Le support S3 présente les bandes caractéristiques de la silice vers 1220, 1100, 810 et 460 cm^{-1} . Ces bandes sont mises en évidence sur les spectres des deux catalyseurs, ainsi que trois bandes à 950, 900 et 795 cm^{-1} . Les deux bandes à 950 et 900 cm^{-1} sont également présentes sur le spectre de l'acide silicomolybdique massique et sont respectivement attribuées aux modes d'élongation $\nu_{as}(Mo-O_d)$ et $\nu_{as}(Si-O_a)$ existant au sein d'une structure de Keggin^{48,49}. La bande à 795 cm^{-1} apparaît comme une combinaison de la bande à 810 cm^{-1} du support et de la bande à 770 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation $\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$ de l'acide silicomolybdique. Ainsi la structure de Keggin semble préservée sur le support, au moins jusqu'à 10% en poids

de Mo. De plus, l'élargissement des bandes caractéristiques de l'acide (à 950 et 900 cm^{-1}) pourrait traduire une interaction entre l'acide silicomolybdique et le support^{6,18}.

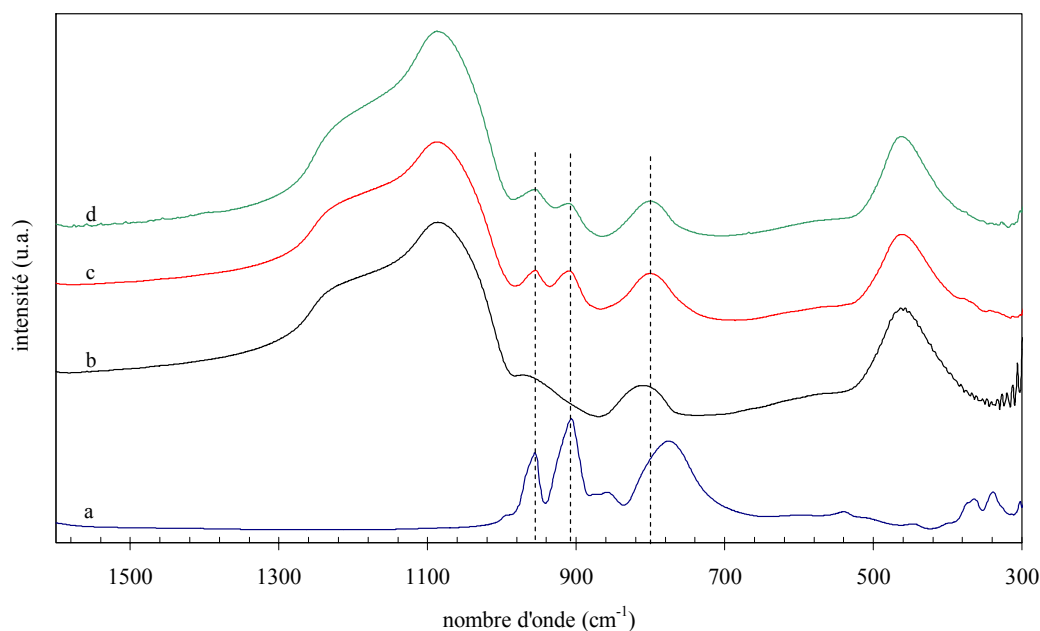


Figure IV. 3 : Spectres IR de l'acide silicomolybdique (a), du support S3 (b) et des catalyseurs S3-10 (c) et S3-5 (d).

IV.4. Conditions de test catalytique et résultats préliminaires

IV.4.1. Détermination des conditions de test

Les conditions de test ont été mises au point de façon à se rapprocher de celles utilisées par Ueno et al.. Afin d'obtenir des vitesses de chauffage élevées, tous les catalyseurs ont été amenés à la température de 600°C en utilisant la procédure de montée en température suivante : dans un premier temps, le catalyseur est placé à l'air ambiant dans le réacteur. Le flux réactionnel ne passe pas sur le catalyseur et est envoyé à l'évent. Le four tubulaire, placé en dessous du réacteur est porté à une température comprise entre 550 et 580°C. Lorsque la charge est stabilisée et le four chaud, ce dernier est monté autour du réacteur. La charge est ajoutée lorsque la température du catalyseur atteint 100°C. Ainsi, une grande vitesse de chauffage, jusqu'à 400°C.min⁻¹, peut être obtenue (figure IV.4). Les profils de température et vitesse de chauffage en fonction du temps sont proches de ceux décrits par Ueno et al..

En ce qui concerne les conditions de teneur en eau de la charge, il n'était pas possible d'utiliser des pressions partielles supérieures à 30%, compte tenu de la configuration du test catalytique. En effet, de fortes instabilités du débit en eau, de l'ordre de 30 à 50%, ont été notées pour des pressions partielles de 40 et 50%. Ces instabilités pourraient être dues à des zones de condensation dans les tuyaux.

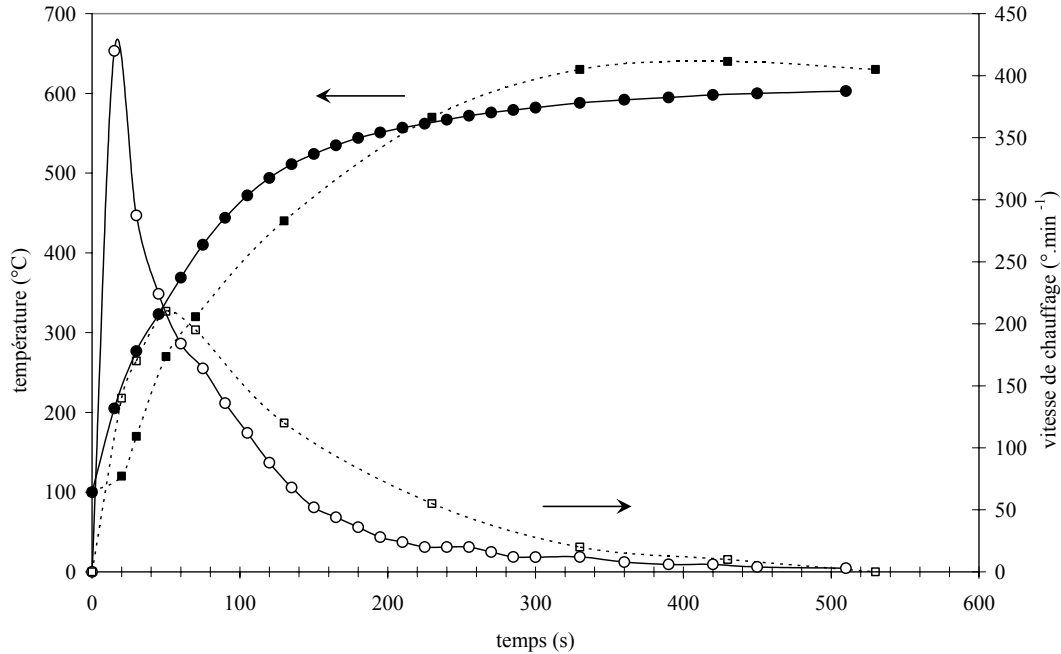


Figure IV. 4 : Température et vitesse de chauffage en fonction du temps au cours de la procédure de montée rapide en température du catalyseur jusqu'à 600°C. En pointillés : données de la littérature.

La charge utilisée pour tester les catalyseurs possédait la composition suivante : $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{Ne}/\text{H}_2\text{O}=45/28/2/25$. Par rapport à la composition de charge de Ueno et al., le rapport O_2/CH_4 a été conservé, et nous avons ajouté le néon en faible teneur comme étalon interne.

Nous avons fait varier le débit total entre 30 et 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une masse de catalyseur de 0,4 g. Les valeurs des vitesses horaires massiques GHSV, exprimant le rapport du débit volumique sur la masse de catalyseur, étaient donc comprises entre 4450 et 15000 $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

A la fin du test catalytique, nous avons rapidement abaissé le four afin de réaliser une trempe du catalyseur, sous charge et en condition statique, avant sa caractérisation.

Les tests catalytiques ont été réalisés avec trois types de réacteurs droits (deux en quartz et un en inox) qui, accompagnés d'un système de condensation, permettent le piégeage du formaldéhyde produit (paragraphe III.3.1). Dans la majorité des tests, un réacteur en quartz de diamètre interne en aval du lit catalytique de 4 mm a été utilisé. Ce réacteur est appelé « standard ». Pour quelques tests, un réacteur qualifié de « optimisé » a été employé, dont le

diamètre interne en aval du lit catalytique a été réduit à 2 mm. L'activité des réacteurs en quartz vides a été mesurée et s'est avérée être non nulle : 1,5% de conversion avec des sélectivités respectives en CO, CO₂ et éthylène+éthane de 2%, 68% et 30%. Cependant, les réacteurs remplis de poudre de quartz ne présentaient aucune activité. Les caractéristiques de la poudre de quartz utilisée sont les suivantes : 0,1 m².g⁻¹, diamètre de particules compris entre 200 et 500 µm. Ainsi, pour limiter les réactions en phase gaz, nous avons rempli systématiquement le volume mort en amont du lit catalytique de poudre de quartz. Pour tous les tests catalytiques réalisés avec un réacteur en quartz et présentés par la suite, l'absence de limitations diffusionnelles extragranulaires a été vérifiée en obtenant, à un même temps de contact mais à masse de catalyseur et débit des gaz différents, une conversion constante. Un troisième réacteur a été mis au point et utilisé au cours de notre étude. Ce réacteur, dont le schéma est représenté sur la figure IV.5, est en inox. Lorsqu'il est rempli de poudre de quartz, aucune activité n'est détectée. Ueno et al. ont également utilisé un réacteur en inox pour leurs tests catalytiques.

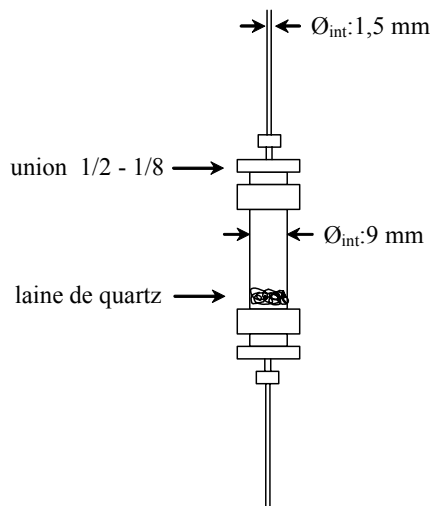


Figure IV. 5 : Schéma du réacteur en inox.

IV.4.2. Mise en évidence de deux types d'évolution du catalyseur au cours de la réaction

Les catalyseurs S9-7 et S9-10 ont été testés respectivement au cours des tests appelés T1 et T2, dans les conditions standard décrites ci-dessus avec le réacteur en quartz standard et une valeur de GHSV de 4500 L.kg⁻¹.h⁻¹. Les activités ont été mesurées sur une même durée

d'environ 90 heures. Dans le cas du catalyseur S9-7, on a observé une lente activation jusqu'à 6,5 % de conversion (figure IV.6), avec une forte dispersion des valeurs de conversion.

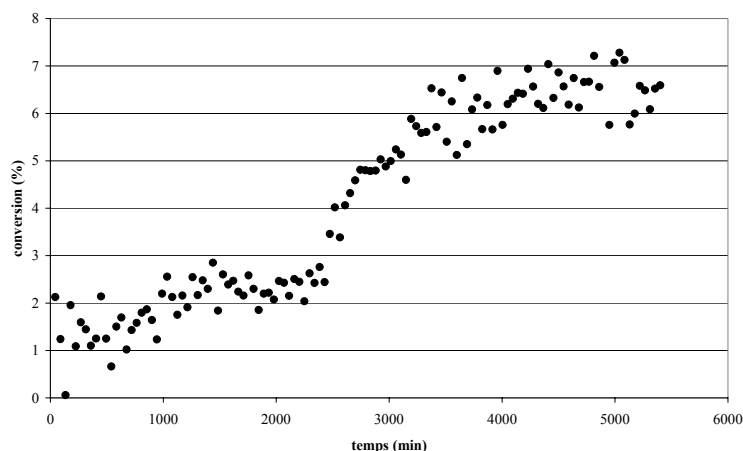


Figure IV. 6 : Variation de la conversion du méthane en fonction du temps de réaction pour le catalyseur S9-7 au cours du test T1.

Cette activation, qui n'était pas observée par Ueno et al., n'a pas eu lieu pour le catalyseur S9-10, dont l'activité est restée stable à environ 2%. Le tableau VI.11 résume les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs. Le catalyseur S9-10 est plus sélectif que le catalyseur S9-7.

Tableau IV. 11 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T2.

Test	Catalyseur	Mo (% en poids) initial	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	Présence d'une activation	C (%)	S _{CH₂O} (%)	S _{CO} (%)	S _{C₂} (%)
1	S9-7	7	4500	oui	6,5	10	80	10
2	S9-10	10	4500	non	2	70	30	

Des cristaux déposés à l'intérieur du tube en sortie de réacteur ont été observés à la fin des tests catalytiques. Une analyse par spectroscopie Raman de ces cristaux a révélé qu'il s'agissait de α - MoO_3 . Leur activité a été mesurée dans nos conditions standard de test, en conservant à l'issue du test T1 les cristaux en place et en remplaçant le catalyseur par de la poudre de quartz. Aucune activité n'a été détectée.

L'analyse chimique du molybdène sur les catalyseurs après test a confirmé la perte de molybdène pour les catalyseurs S9-7-T1 et S9-10-T2. Ces derniers possèdent une teneur finale en Mo de 1,8% et 2% en poids, ce qui correspond à une perte de 77% en moyenne. De plus, la mesure de surface spécifique finale de ces catalyseurs a donné une valeur de l'ordre de 40 m².g⁻¹, contre 735 m².g⁻¹ pour le support initial. Ces observations se sont avérées communes pour les autres catalyseurs testés dans la suite de l'étude. Il a également été noté dans la littérature une perte de molybdène pour les catalyseurs fortement chargés, en

particulier sous forme d'espèces polymolybdate en faible interaction avec le support, et en présence de vapeur d'eau^{17,3}.

Il semblerait que le catalyseur évolue de deux manières différentes au cours de la réaction. La première se distinguerait par une activation dans le temps (catalyseur S9-7) ; la seconde par une absence d'activation (catalyseur S9-10). Dans les deux cas, l'évolution du catalyseur se caractérise par une perte de molybdène et une diminution de la surface spécifique. La différence se ferait au niveau de la transformation du catalyseur, très rapide au cours de la montée en température (catalyseur S9-10) ou bien plus lente au cours de la réaction (catalyseur S9-7), donnant lieu à des espèces plus ou moins actives et/ou sélectives. Par la suite, **toutes les valeurs de conversion et de sélectivité données dans les tableaux correspondront à des états stables dans le temps** (palier). La teneur en Mo et la surface spécifique du catalyseur après test seront également indiquées.

IV.5. Etude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés catalytiques

IV.5.1. Effet des conditions de montée en température

Nous avons étudié l'influence des quatre paramètres suivants, intervenant au cours de la montée en température du catalyseur : (i) le dépassement de la température jusqu'à 650°C avant stabilisation à la température de réaction de 600°C, (ii) la vitesse de chauffage, (iii) le volume mort en aval et en amont du lit catalytique et (iv) le temps de contact.

➤ *Dépassement de la température jusqu'à 650°C*

La procédure standard de montée en température décrite précédemment a été appliquée aux tests T1 et T3, donnant une vitesse de chauffage d'environ 100°C.min⁻¹ en moyenne (figure IV.5). Cependant, pour le test T3, la température du four était plus élevée (620°C). Ainsi, un dépassement jusqu'à 650°C a pu être obtenu, comme observé par le groupe Ueno et al.. Le profil de conversion dans le temps du test T3 est très proche de celui du test T1. Le tableau IV.12 présente les valeurs de conversion et de sélectivité obtenues au palier. Les performances catalytiques sont comparables. Les teneurs finales en Mo et les surfaces

spécifiques étant équivalentes après les tests T1 et T3, le dépassement de température n'a probablement pas entraîné une évolution différente du catalyseur.

Tableau IV. 12 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T3.

Test	Catalyseur	GHSV ($L.kg^{-1}.h^{-1}$)	C (%)	S_{CH_2O} (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{C_2} (%)	% Mo final	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
1	S9-7	4500	6,5	10	80		10	1,8	40
3	S9-7	4500	5,7	6	82	2	10	1,7	52

➤ *Vitesse de chauffage*

L'influence de la vitesse de montée en température a été étudiée avec les tests T1 et T4. Chacun de ces deux tests a été réalisé avec une vitesse de chauffage différente. La montée en température du test T1 a été réalisée selon la procédure standard, donnant une vitesse de chauffage d'environ $100^\circ C.min^{-1}$ en moyenne. Le test T4 a été effectué avec une vitesse de chauffage plus faible. Pour cela, il n'y a pas eu montée du four. Ce dernier reste placé autour du réacteur standard dès le début du chauffage réalisé à $25^\circ C.min^{-1}$ (figure IV.7).

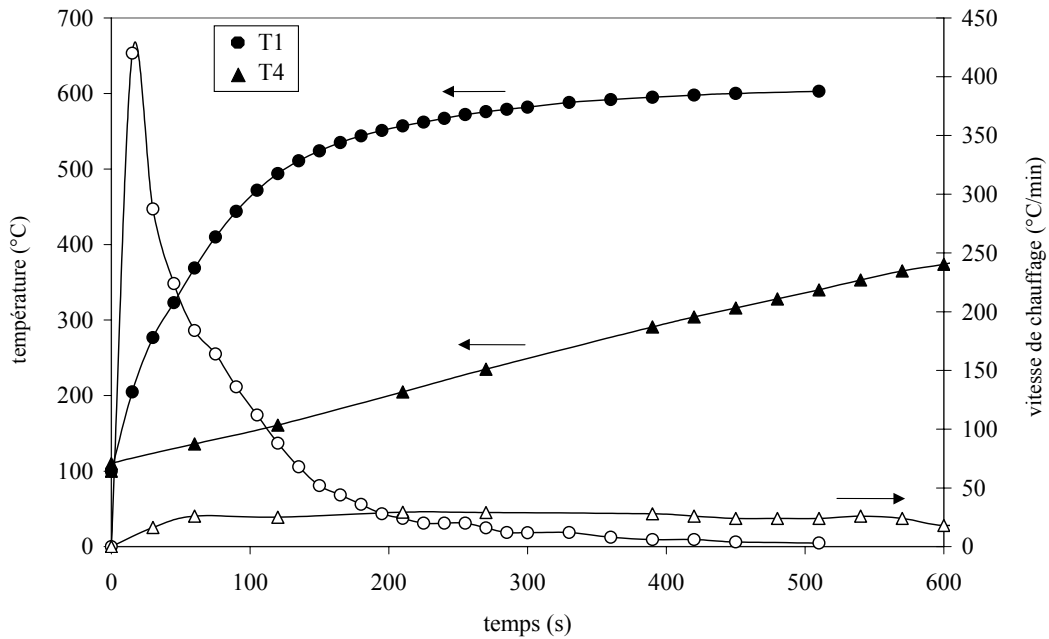


Figure IV. 7 : Température et vitesse de chauffage au cours de la montée en température de S9-7 jusqu'à 600°C pour les tests T1 et T4.

Les tests T1 et T4 ont tous les deux montré une activation dans le temps, qui a conduit à une activité plus faible lorsque la vitesse de chauffage était de $25^\circ C.min^{-1}$. Les valeurs de conversion et de sélectivités atteintes sont indiquées dans le tableau IV.13.

Tableau IV. 13 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T4.

Test	Catalyseur	Réacteur	GHSV ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	C (%)	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$ (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{C_2} (%)	% Mo final
1	S9-7	quartz standard	4500	6,5	10	80		10	1,8
4	S9-7	quartz standard	4500	4,2	35	60	1	4	1,6 ^a /2,3 ^b

^a partie supérieure, ^b partie inférieure du lit catalytique

En comparant les résultats du test T1 à ceux du test T4, pour lequel la vitesse de chauffage était beaucoup plus faible, nous constatons une meilleure sélectivité en formaldéhyde du test T4, qui n'est probablement due qu'à une conversion plus faible. Par contre, l'écart d'activité entre les tests T1 et T4 pourrait être dû à une évolution plus lente ou différente du catalyseur à faible vitesse de chauffage. En effet, le lit catalytique du test T4 était inhomogène dans sa concentration en Mo (tableau IV.13).

➤ *Influence du volume mort au cours de la montée en température*

- En aval du lit catalytique

L'influence de ce paramètre a été étudiée en comparant les résultats catalytiques obtenus avec des réacteurs de différents diamètres internes en aval du lit. Outre le réacteur en quartz standard de diamètre interne de 4 mm, le second réacteur en quartz de diamètre interne 2 mm, appelé réacteur « optimisé », a été utilisé. Ce dernier a été utilisé pour le test T5 (tableau IV.14). Le test T5, au contraire du test T1, ne montre pas d'activation. Ainsi, le volume mort en aval du lit catalytique a un effet déterminant sur l'activité et la présence ou non d'une activation.

Tableau IV. 14 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T5.

Test	Catalyseur	Réacteur	GHSV ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	C (%)	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$ (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	S_{C_2} (%)	% Mo final
1	S9-7	quartz standard	4500	6,5	10	80		10	1,8
5	S9-7	quartz optimisé	4500	1,7	60	35	5		2,2

- En amont du lit catalytique

Le test T6 a été réalisé sans ajout de poudre de quartz au-dessus du lit catalytique et comparé au test T1 effectué dans les mêmes conditions mais avec poudre de quartz. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.15. La différence de conversion entre les deux tests pourrait s'expliquer par la présence de réactions en phase gaz, non sélectives, ayant lieu dans le volume mort en amont du lit catalytique, mais aussi par un effet important du volume mort en amont du lit au moment de la montée en température sur l'évolution du catalyseur. Ces deux

effets ne peuvent malheureusement être expérimentalement dissociés. Il est donc difficile de conclure sur l'effet du volume mort en amont du lit catalytique.

Tableau IV. 15: Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T6.

Test	Catalyseur	Poudre de quartz	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	C (%)	S _{CH₂O} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{C₂} (%)
1	S9-7	oui	4500	6,5	10	80		10
6	S9-7	non	4500	18		85	10	5

➤ *Influence du temps de contact lors de la montée en température*

Afin d'étudier ce paramètre, nous avons comparé deux tests, T7 et T8, se différenciant par le temps de contact initial lors de la montée en température. Pour ces deux tests, le réacteur en inox schématisé sur la figure IV.5 a été utilisé. Le test T7 a été réalisé sous un débit total de 30 mL.min⁻¹. Le test T8 a été réalisé dans les mêmes conditions que celles de T7, mais sous un débit total plus élevé (100 mL.min⁻¹ au lieu de 30 mL.min⁻¹). Au bout de 90 heures, le débit est ensuite abaissé à 30 mL.min⁻¹. Le temps de contact devient alors identique à celui du test T7. Les performances catalytiques obtenues sous un débit de 30 mL.min⁻¹ sont indiquées dans le tableau IV.16.

Tableau IV. 16 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T7 et T8.

Test	Catalyseur	Débit (mL.min ⁻¹)	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	C (%)	S _{CH₂O} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	S _{C₂} (%)	% Mo final	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
7	S9-7	30	4500	1,5	60	40			2,1	
8	S9-7	30	4500	3,7	75	15	10		2,1	71

Lorsque le débit est abaissé à 30 mL.min⁻¹ au cours du test T8 pour retrouver les conditions du test T7, les performances obtenues sont très différentes. De plus, aucune période d'activation n'a été observée pour les deux tests. Il est donc probable qu'une transformation du catalyseur a eu lieu au cours de la montée en température et que le temps de contact ait eu une influence sur cette transformation, conduisant à des espèces d'activité différente. Ainsi, une *conversion de 3,7% avec une sélectivité de 75% en formaldéhyde*, confirmée par dosage chimique, ont été obtenues lors du test T8, dont la montée en température a été effectuée sous un débit élevé.

IV.5.2. Influence du volume mort en aval du lit catalytique et du gradient de température à l'état stabilisé

L'influence du volume mort en aval du lit catalytique a été étudiée sur un catalyseur stabilisé, ainsi que l'influence de la hauteur de la zone chaude en aval du lit catalytique. Pour cela nous avons utilisé le réacteur en quartz optimisé et un four court. Ce four est de même type que le four standard utilisé jusqu'à maintenant, mais il permet de diminuer la zone chaude en aval du lit catalytique. La figure IV.8 montre les deux types de four, standard et court.

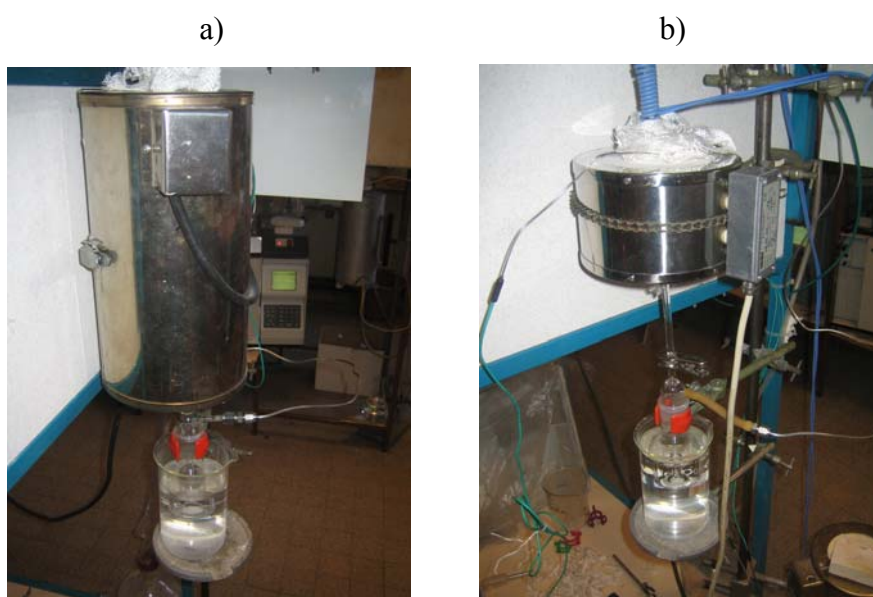


Figure IV. 8 : a) Four standard, b) Four court.

Le catalyseur S9-10 a été testé dans les conditions standard au cours du test T2. A l'issue de ce test, une fois les performances catalytiques stabilisées, le catalyseur S9-10-T2 a été repris pour réaliser le test T9, mais en utilisant le réacteur optimisé et le four plus court.

A isoconversion entre les tests T2 et T9, il apparaît que diminuer le volume mort et la zone chauffée en aval du lit catalytique permet un gain de 20 points en sélectivité, par diminution des réactions secondaires de dégradation du formaldéhyde. Ainsi une *conversion de 2% avec une sélectivité en formaldéhyde de 90%*, valeur confirmée par dosage chimique, ont pu être obtenues avec le test T9.

Tableau IV. 17 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T2 et T9.

Test	Catalyseur	Four	Réacteur	GHSV ($L.kg^{-1}.h^{-1}$)	C (%)	S_{CH_2O} (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	% Mo final
2	S9-10	standard	quartz standard	4500	2	70	30		2,0
9	S9-10-T2	court	quartz optimisé	4500	2	90		10	1,9

IV.5.3. Effet de l'eau dans la charge

Le catalyseur S9-7 a été testé dans les conditions standard, mais en remplaçant l'eau par l'azote sur 160 heures (test T10, tableau IV.18). La conversion se stabilise à 5% environ avec une sélectivité en formaldéhyde de 50% qui a été confirmée par dosage chimique. Après 160 heures de réaction, l'azote a été remplacé par l'eau à une teneur de 25%. Un palier est observé à 4% de conversion, pour laquelle la sélectivité est de 70%, valeur confirmée par dosage chimique. Ainsi l'ajout de l'eau à une teneur de 25% dans la charge a permis une augmentation importante de la sélectivité. Nous pouvons conclure que la présence d'eau à une teneur de 25% lors de la réaction semble avoir très peu d'effet sur l'activité, mais elle a un effet très bénéfique sur la sélectivité en formaldéhyde.

Tableau IV. 18 : Conditions de test et résultats catalytiques du test T10, avec absence puis ajout d'eau à 25%.

Test	Catalyseur	Charge	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	C (%)	S _{CH₂O} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	% Mo final
		O ₂ /CH ₄ /H ₂ O/Ne+N ₂						
10	S9-7	45/28/0/27	4500	5	50	45	5	1,5
		45/28/25/2	4500	4	70	30		

IV.5.4. Conclusions

Le tableau suivant résume l'impact des principaux paramètres étudiés précédemment sur les performances catalytiques.

Tableau IV. 19 : Résumé de l'impact des principaux paramètres de conditions de test (effet positif noté +, effet négatif noté -).

Paramètre	Conversion	Sélectivité en HCHO
<i>Au cours de la montée en température :</i>		
Vitesse de chauffage lente	-	
Temps de contact faible	+	+
Volume mort faible en aval du lit catalytique	-	+
Volume mort faible en amont du lit catalytique	-	+
<i>Sur le catalyseur stabilisé :</i>		
Volume mort faible en aval du lit catalytique et ΔT élevé		+
<i>Eau dans la charge :</i>		
Présence d'eau		+

Les conditions de test ont une influence importante sur les résultats de conversion du méthane. En particulier, les conditions utilisées lors de la montée en température (vitesse de chauffage, temps de contact, volume mort) influent sur l'évolution du catalyseur et son activité finale. Ainsi, il a été observé dans certain cas une activation donnant une conversion

finale élevée. Il apparaît que l'absence d'activation est plutôt observée dans le cas d'une teneur initiale en Mo élevée (T2) et d'un volume mort en aval du lit catalytique faible (T5 avec le réacteur en quartz optimisé de \varnothing_i 2 mm et T7 et T8 avec le réacteur en quartz inox de \varnothing_i 1,5 mm). La figure IV.9 reporte les sélectivités en formaldéhyde et les conversions obtenues au cours de notre étude sur l'influence des conditions opératoires (tests T1 à T9), en précisant s'il y a eu activation ou non. Les sélectivités réalisées au cours de tests sans activation sont très élevées. Nous pouvons donc suggérer que les espèces catalytiques sont différentes de celles des tests avec activation, dénotant des évolutions différentes du catalyseur dans chacun des deux cas. Le premier type d'évolution se distinguerait par une absence d'activation en raison d'une transformation probablement rapide au cours de la montée en température, permettant une stabilisation immédiate des espèces peu actives mais très sélectives ; le second par une activation dans le temps, due à une transformation lente du catalyseur donnant lieu à des espèces plus actives mais non sélectives. Dans les deux cas, que le catalyseur s'active ou non, l'évolution du catalyseur se caractérise par une perte de molybdène et une diminution de la surface spécifique.

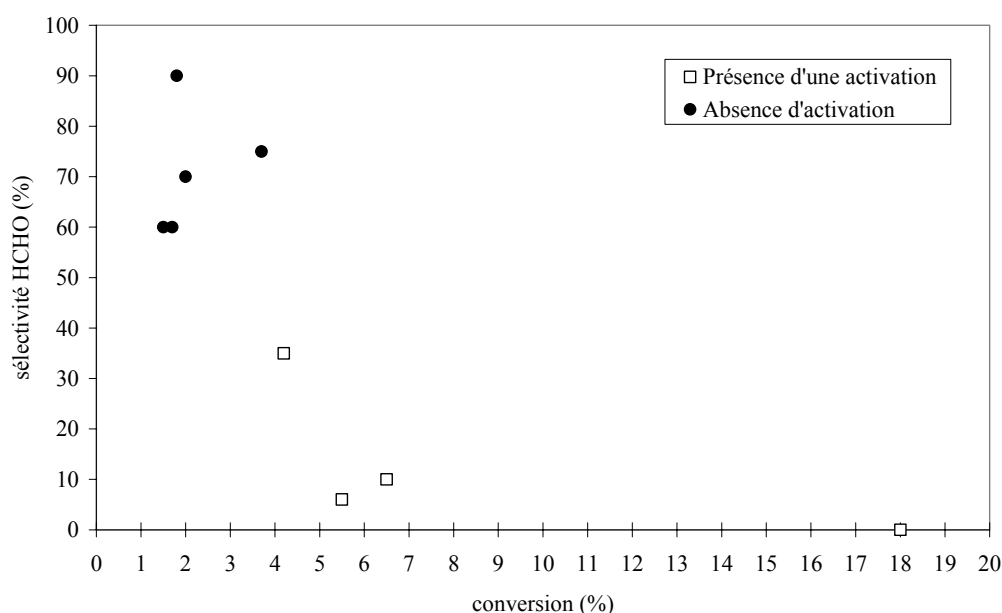


Figure IV. 9 : Performances catalytiques obtenues avec activation ou non, pour les tests T1 à T9.

Les résultats obtenus montrent d'une part la participation du catalyseur à la réaction, puisqu'un réacteur vide a une conversion de 1,5%, tandis que la conversion augmente jusqu'à 18% avec catalyseur. D'autre part, il y aurait une participation de réactions en phase homogène gazeuse puisque l'ajout de billes de quartz dans le volume mort diminue fortement l'activité, par diminution du temps de résidence dans le réacteur, et puisque la conversion du

méthane dépend de la géométrie du réacteur⁵⁰. Nous pouvons ainsi proposer qu'il y aurait activation du méthane sur le catalyseur et que la réaction ne se fait pas uniquement sur le catalyseur, mais également se propagerait de façon homogène.

Concernant les sélectivités en formaldéhyde, celles-ci sont fortement influencées par les réactions de dégradation en aval du lit catalytique, qui peuvent être diminuées par un volume mort et une zone chauffée en aval du lit faibles, et par la présence de vapeur d'eau à une teneur de 25%.

IV.6. Etude de l'influence des conditions de préparation sur les propriétés catalytiques

IV.6.1. Effet de la porosité du support et de la teneur en molybdène

➤ Influence de la microporosité

Le catalyseur S1-7, préparé avec un support microporeux, a été testé au cours du test T11. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de S9-7 dans le tableau IV.20, qui rappelle également les caractéristiques texturales de chacun des deux supports utilisés. Il semble qu'il soit nécessaire que le support possède une mésoporosité pour avoir une activité. Dans le cas du support microporeux, la teneur finale en Mo est très élevée. Cette faible perte en molybdène peut s'expliquer par un emprisonnement dans la microporosité du Mo qui n'est alors pas accessible au cours de la réaction. Il apparaît ici que le support mésoporeux favorise une perte de molybdène nécessaire à une transformation du catalyseur vers une phase active.

Tableau IV. 20 : Conditions de test et résultats catalytiques des tests T1 et T11.

Test	Catalyseur	Caractéristiques du support	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	C (%)	S _{CH2O} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{C2} (%)	% Mo final
1	S9-7	735m ² /g (40 nm) ^a	4500	6,5	10	80		10	1,8
11	S1-7	716m ² /g, micro ^b	4500	0					5,8

^a entre parenthèses : centre de la distribution mésoporeuse en taille de pore, ^b microporeux

➤ *Catalyseur avec une surface spécifique du support et une teneur initiale en Mo faibles*

Nous avons observé une évolution des catalyseurs pendant la réaction catalytique qui se caractérise par une perte de molybdène, de 7 à environ 2% en poids, et par une perte de surface spécifique, d'environ 700 à 40 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Nous avons donc préparé un nouveau catalyseur avec des caractéristiques initiales, en terme de teneur en Mo et surface spécifique du support, intermédiaires, dans le but d'étudier son évolution au cours de la réaction. En considérant que les pertes de Mo et de surface spécifique se corrèlent pendant l'évolution du catalyseur, les valeurs intermédiaires choisies étaient respectivement de l'ordre de 4% en poids et de 300 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

- **Méthode de préparation**

Tout d'abord, un nouveau support mésoporeux à faible surface spécifique a été préparé. Pour cela, le support S9 a été calciné pendant 14 jours à 650°C sous un flux de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ en oxygène saturé en vapeur d'eau. Le support S9c ainsi obtenu possède une surface spécifique de 250 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, avec une distribution en taille de pore comprise entre 2 et 16 nm et centrée à 6 nm et un volume poreux total de 0,50 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Ce nouveau support a été imprégné, selon la méthode décrite précédemment dans le paragraphe IV.3.2, avec une solution à 8% en acide silicomolybdique. Le catalyseur obtenu possède une teneur en Mo de 4,5% en poids et est appelé S9c-4.

- **Performances catalytiques**

Le catalyseur S9c-4 a été testé avec le réacteur en quartz optimisé au cours du test T12, pour lequel il n'a pas été observé de période d'activation. Une conversion de 5% et une sélectivité de 70% ont été immédiatement obtenues (tableau IV.21). Ces performances sont les meilleures réalisées jusqu'à maintenant au cours de notre étude. Ce catalyseur se distingue par une teneur finale en Mo plus faible et une surface spécifique plus élevée que celles mesurées sur les catalyseurs testés précédemment, traduisant une dispersion du molybdène probablement meilleure.

Tableau IV. 21 : Conditions de test et résultats catalytiques du test T12.

Test	Catalyseur	GHSV ($\text{L}.\text{kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	C (%)	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$ (%)	S_{CO} (%)	S_{CO_2} (%)	% Mo final	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
12	S9c-4	4500	5	70	20	10	1,0	153

Après une longue période de stabilité de 50 heures avec 5% de conversion et 70% de sélectivité, le catalyseur S9c-4 se désactive progressivement avec chute de la sélectivité à 45%. Cette désactivation s'est produite au moment du dosage chimique du formaldéhyde où le piège standard a été remplacé par le système de double condensation nécessaire à l'analyse chimique, ce qui a probablement entraîné une légère perturbation du système catalytique.

IV.6.2. Essai de reproduction ex-situ du catalyseur actif et sélectif

Dans le but de voir s'il était possible d'obtenir un catalyseur directement dans l'état final (teneur en Mo d'environ 1% et surface spécifique d'environ $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), nous avons préparé un nouveau catalyseur de façon à ce qu'il possède des caractéristiques initiales similaires à celles du catalyseur après test S9c-4-T12.

➤ Méthode de préparation

Le support S9c a été imprégné avec une solution d'acide silicomolybdique à 15% en poids, soit une teneur en Mo de 8,6%. Afin de réduire sa teneur en Mo et sa surface spécifique avant de le tester, ce catalyseur a été calciné sous un mélange gazeux O_2/H_2O (50/50) à 600°C pendant 70 heures, avec une montée en température de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Le catalyseur final possède une teneur en Mo de 0,8% en poids : il est appelé S9c-0,8. Sa surface spécifique est de $139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce catalyseur possède des propriétés de surface spécifique et de teneur en Mo très proches de celles du catalyseur après test S9c-4-T12.

➤ Performances catalytiques

Le catalyseur S9c-0,8 a été testé avec le réacteur en quartz optimisé selon les mêmes conditions que celles utilisées pour tester S9c-4. Cependant, le catalyseur S9c-0,8 n'est pas actif.

Les conditions de préparation du catalyseur S9c-0,8, et en particulier les conditions de calcination du support après imprégnation avec la solution d'acide silicomolybdique, ont permis l'obtention d'un catalyseur avec des propriétés texturales et une teneur initiale en Mo très proches de celles du catalyseur S9c-4 après test, mais probablement pas l'espèce active.

IV.6.4. Conclusions

Le catalyseur S9c-4 avec un support mésoporeux, une taille de pore élevée et une teneur initiale faible en acide silicomolybdique a pu réaliser de bonnes performances de conversion et de sélectivité. Comme décrit dans la littérature (paragraphe VI.2.2), la dispersion du molybdène, liée à sa teneur, détermine probablement la nature des espèces molybdène présentes et donc les performances catalytiques finales. Cependant, il n'a pas été possible de reproduire les performances catalytiques en préparant un catalyseur possédant les mêmes caractéristiques que celles de ce catalyseur après réaction. Ainsi, le catalyseur S9c-0,8 possède une teneur en Mo et une surface spécifique initiales très proches de celles du catalyseur après test S9c-4-T12, et donc à priori une dispersion du molybdène équivalente. Néanmoins, le premier est inactif alors que le second est très performant. Ceci confirmerait que les conditions de transformation du catalyseur sont essentielles à l'obtention des espèces actives, et que la dispersion du molybdène est une conséquence de cette évolution. Le paragraphe suivant expose les résultats de caractérisation sur l'identification de la nature des espèces Mo présentes sur les catalyseurs après test.

IV.7. Caractérisation des catalyseurs après réaction

La diffraction des rayons X a montré que les catalyseurs après test sont amorphes. Même en utilisant un temps de comptage par pas élevé, aucune phase cristalline n'a pu être détectée. Pour identifier la forme sous laquelle se présente le molybdène sur le catalyseur après réaction, et en particulier pour détecter une éventuelle présence non repérable par DRX de particules d'oxyde de molybdène en faible quantité ou de tailles nanométriques, la microscopie électronique par transmission avec EDX et la cartographie Raman ont été utilisées.

IV.7.1. Microscopie électronique par transmission

Deux catalyseurs après réaction, S9-7-T3 et S9-7-T8, ont été étudiés par microscopie avec analyse EDX. Le premier était actif mais non sélectif ; le second était très sélectif avec 3,7% de conversion et 75% de sélectivité. L'analyse EDX permet dans un premier temps de

déterminer les zones contenant du molybdène sur l'échantillon. Dans un second temps, l'apparition d'un contraste, lorsque la résolution devient inférieure ou égale aux paramètres du réseau cristallin, nous permet de détecter la présence d'un composé cristallisé, et donc de savoir si le molybdène se trouve sous forme amorphe ou non.

Les catalyseurs après réaction sont hétérogènes. Ils présentent de l'oxyde de molybdène amorphe réparti sur la silice, à des teneurs comprises entre 1 et 1,8% en poids selon les zones, et de l'oxyde de molybdène sous forme cristallisée.

Les cristaux d'oxyde de molybdène se présentent généralement sous forme de particules de 60 à 100 nm de diamètre en surface de la silice (figure IV.10). Ces particules sont de tailles suffisantes pour être détectées par DRX, mais probablement pas assez nombreuses. Il n'a pas été possible de réaliser un cliché de diffraction électronique pour identifier la phase cristalline. Il a également été observé, dans le cas du catalyseur S9-7-T3, des particules d'oxyde de molybdène dans des cratères de silice (figure IV.11). L'importante perte de surface spécifique de ce catalyseur a probablement conduit à l'enfermement de ces cristaux d'oxyde de molybdène dans les pores du support.

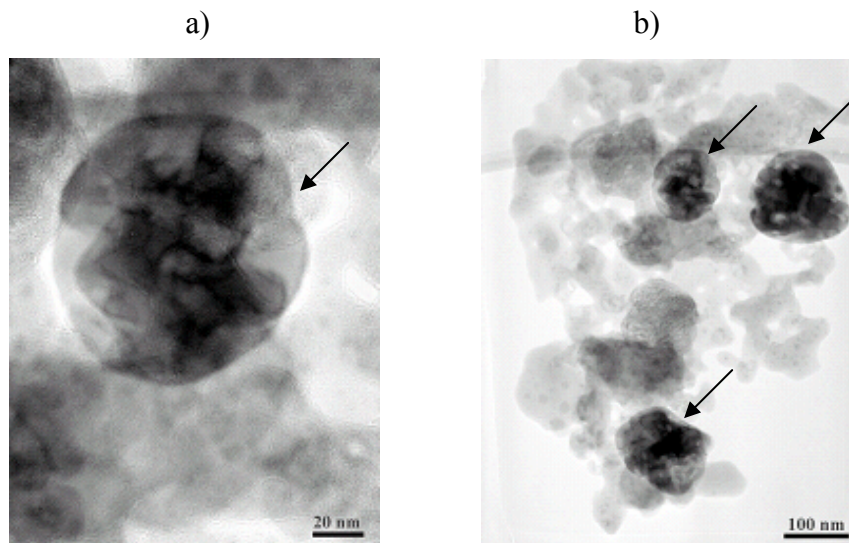


Figure IV. 10 : Particules d'oxyde de molybdène, indiquées par les flèches, des catalyseurs a) S9-7-T3 et b) S9-7-T8.

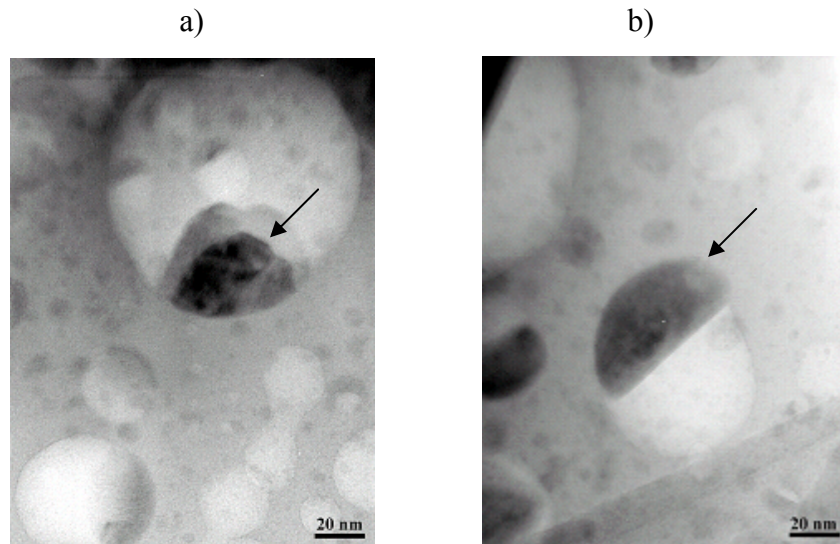


Figure IV. 11 : Particules d'oxyde de molybdène, indiquées par les flèches, dans des cratères de silice sur le catalyseur S9-7-T3.

IV.7.2. Cartographie Raman

Les catalyseurs après réaction analysés en microscopie étant hétérogènes, une analyse statistique a été réalisée par imagerie Raman en cartographiant sous air ambiant la surface des échantillons pastillés. 400 spectres ont été enregistrés avec un pas de $1\ \mu\text{m}$ sur une zone de $20\ \mu\text{m}$ sur $20\ \mu\text{m}$. Le but de cette étude était d'une part d'identifier les espèces amorphes et cristallisées observées en microscopie, et d'autre part de tenter une corrélation entre les espèces en présence et les performances catalytiques.

Sept catalyseurs après réaction ont ainsi été caractérisés, dont quatre ont donné un rendement en formaldéhyde inférieur à 1%, et trois un rendement supérieur à 2,5%. Sur l'ensemble de ces catalyseurs, quatre phases ont pu être mises en évidence : les oxyde de molybdène α et β - MoO_3 , l'acide silicomolybdique et des espèces polymolybdates supportées. Chacune de ces phases possède un spectre Raman caractéristique, dont les principales raies sont répertoriées dans le tableau suivant.

Tableau IV. 22 : Principales raies des composés α et β - MoO_3 , acide silicomolybdique et polymolybdate.

Composé	Raie (cm^{-1})	Intensité ^a	Attribution	Référence
α - MoO_3	995	i	ν (Mo=O)	13, 34, 43, 53,51
	815	ti	ν (Mo-O-Mo)	
	665	m	ν (OMo ₃)	
	380, 365	i	δ (Mo=O)	
	340	i	δ (O-Mo ₃)	
	290,285	i	δ (MoO ₃)	
β - MoO_3	245	m	δ (O-Mo ₂)	43, 52, 53, 54
	900	m	ν (Mo-O)	
	850	ti	ν (Mo-O)	
	775	i	ν (Mo-O)	
	415	m	δ (MoO ₂)	
	350	m	δ (MoO ₂)	
	315	m	δ (MoO ₂)	
	285	m	δ (MoO ₂)	
	240	m	δ (MoO ₂)	
Acide silicomolybdique	990	ti	ν_s (Mo-O _d)	13, 15, 17
	960	i	ν_{as} (Mo-O _d)	
	905	i	ν_{as} (Mo-O _b -Mo)	
	630	i	ν_s (Mo-O _c -Mo)	
	255	i	ν_s (Mo-O _a)	
Polymolybdate	960	m	ν (Mo=O)	13,17, 34, 55
	840	m	ν_{as} (Mo-O-Mo)	
	350	f	δ (Mo=O)	
	235	f	δ (Mo-O-Mo)	

^a i: intense, ti : très intense, m : moyennement intense, f : faiblement intense

Nous avons représenté sur les figures ci-dessous les cartographies réalisées sur deux échantillons représentatifs des résultats catalytiques obtenus au cours de notre étude. Il s'agit des catalyseurs S1-7-T11 et S9c-4-T12. Le premier n'était pas actif, et le second a donné le meilleur rendement en formaldéhyde. Il a été mis en évidence que le catalyseur S1-7-T11 se compose de polymolybdates, de cristallites de β - MoO_3 et de traces de α - MoO_3 . La figure IV.13 montre une cartographie, réalisée sur ce catalyseur, de l'intensité de la raie à 775 cm^{-1} de β - MoO_3 . Cette cartographie met en évidence de larges zones contenant du β - MoO_3 . Par contre, cette phase n'était pas présente dans le catalyseur S9c-4-T12. Ce dernier se compose de polymolybdate supporté et d'acide silicomolybdique. La présence d'acide silicomolybdique sur ce catalyseur a été mise en évidence par la cartographie, présentée sur la figure IV.14, de l'intensité de la raie principale de l'acide silicomolybdique à 990 cm^{-1} .

Sur l'ensemble des catalyseurs analysés, tous contiennent la phase polymolybdate. L'oxyde α - MoO_3 n'a été observé que ponctuellement sur trois échantillons, dont deux ont donné un rendement inférieur à 1%. L'oxyde β - MoO_3 a été observé sur six catalyseurs en plus ou moins

grande quantité. L'acide silicomolybdique n'a été mis en évidence que sur le catalyseur le plus performant de notre étude, S9c-4-T12.

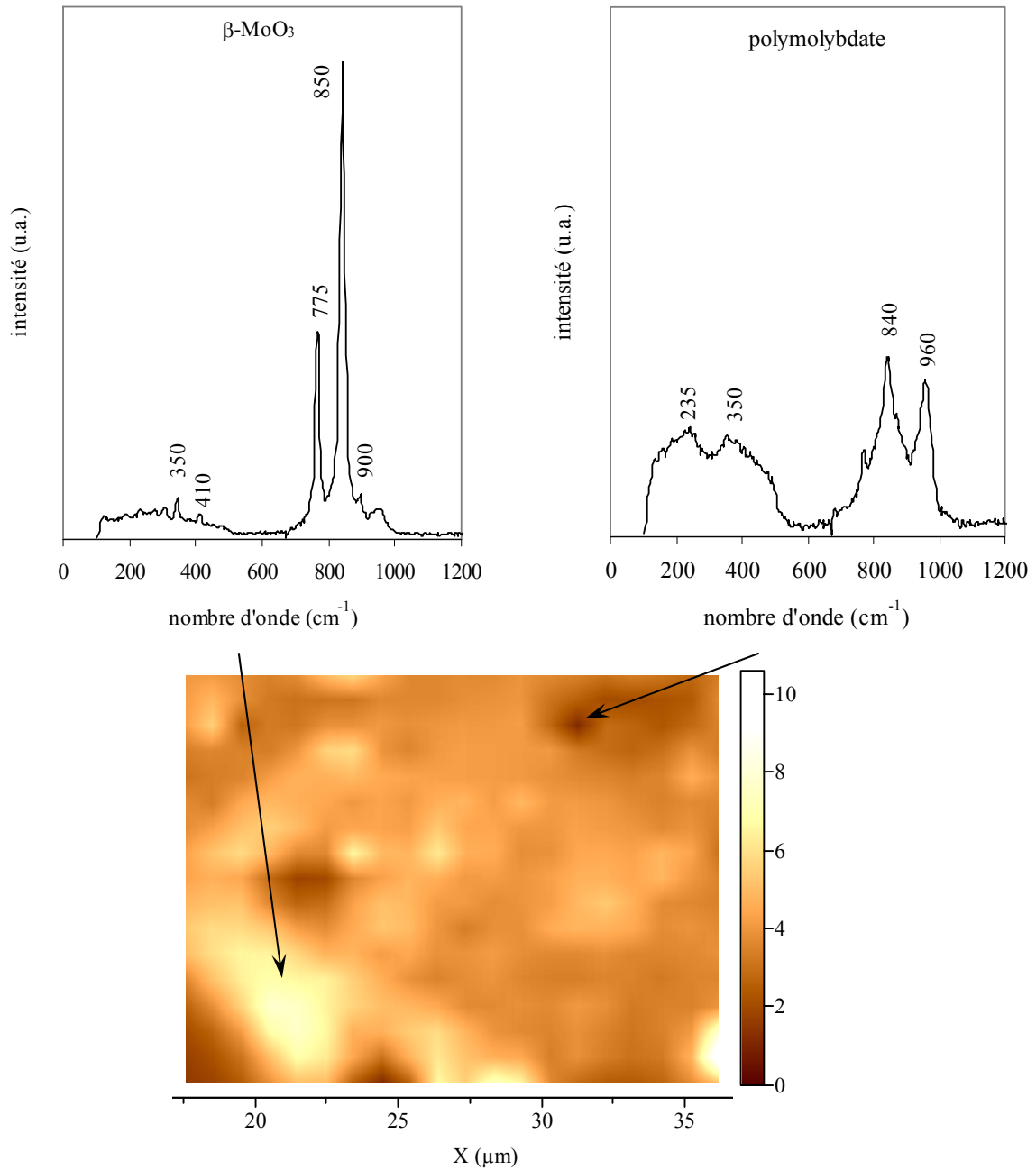


Figure IV. 12 : Cartographie de l'intensité de la raie à 775 cm^{-1} de $\beta\text{-MoO}_3$ sur le catalyseur S1-7-T11.

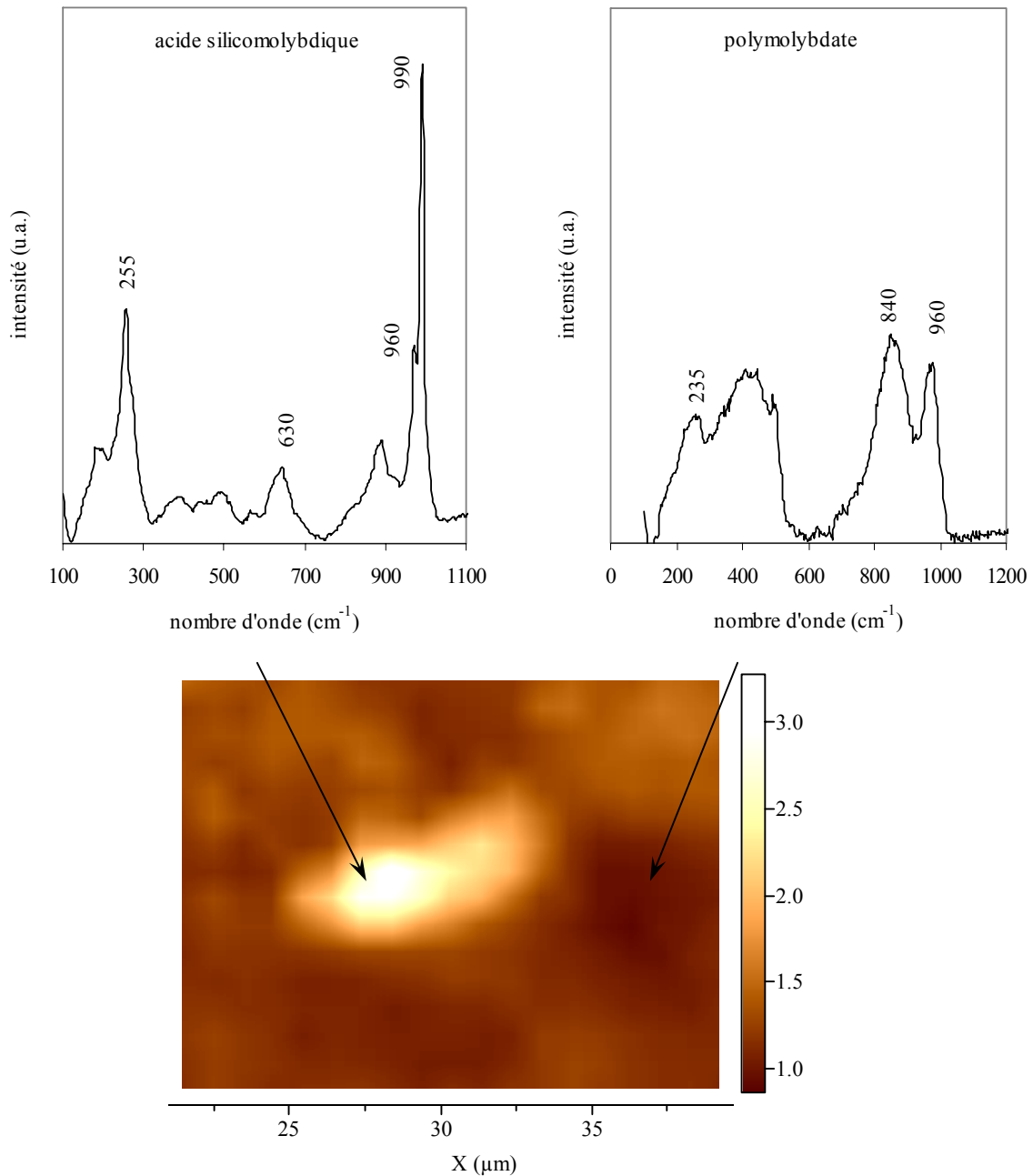


Figure IV. 13 : Cartographie de l'intensité de la raie à 990 cm^{-1} de l'acide silicomolybdique sur le catalyseur S9c-4-T12.

IV.7.3. Conclusions

Les catalyseurs après réaction caractérisés par microscopie ou par spectroscopie Raman présentent tous une grande hétérogénéité avec plusieurs espèces molybdène en présence. Il est donc très difficile de corréler la présence de telle ou telle espèce avec les performances catalytiques dans le but d'identifier l'espèce active.

Nous pouvons néanmoins conclure que l'oxyde de molybdène $\beta\text{-MoO}_3$ ne participe pas à l'activation du méthane, puisque cet oxyde a été observé indifféremment sur des catalyseurs actifs ou non. De plus, sa présence n'est pas nécessaire à l'obtention de bonnes performances catalytiques, puisqu'il n'est pas présent sur le meilleur catalyseur S9c-4-T12. Il ne joue donc probablement pas de rôle catalytique. Il est également possible que cet oxyde se soit formé au cours de la trempe réalisé à la fin du test catalytique. Nous aboutissons aux mêmes conclusions concernant $\alpha\text{-MoO}_3$, cette phase ayant été observée sur des catalyseurs actifs ou non.

Nous avons observé sur tous les catalyseurs du molybdène de surface sous forme polymérique. Cependant, les catalyseurs ayant été analysés à l'air ambiant, nous pouvons suggérer, comme Wachs et al. (paragraphe IV.2.2), que ces polymolybdates sont issus de la réhydratation d'espèces monomériques. Nous pouvons proposer, comme l'a fait une majorité d'auteurs (paragraphe IV.2.3), que ces dernières sont la phase active et sélective. Il est de plus probable que l'acide silicomolybdique joue un rôle important dans notre cas, puisqu'il a été observé sur le catalyseur donnant un rendement élevé en formaldéhyde.

IV.8. Comparaison avec la littérature et discussion

IV.8.1. Comparaison des performances catalytiques avec la littérature

La figure IV.14 reporte les sélectivités en fonction des conversions obtenues avec les catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ au cours de notre étude. Afin de comparer les performances obtenues à celles des catalyseurs de même type de la littérature, nous avons reporté sur la même figure la courbe représentant les performances optimales décrites dans la littérature entre 580 et 600°C, qui avaient été définies dans le paragraphe IV.2.2 (figure IV.2).

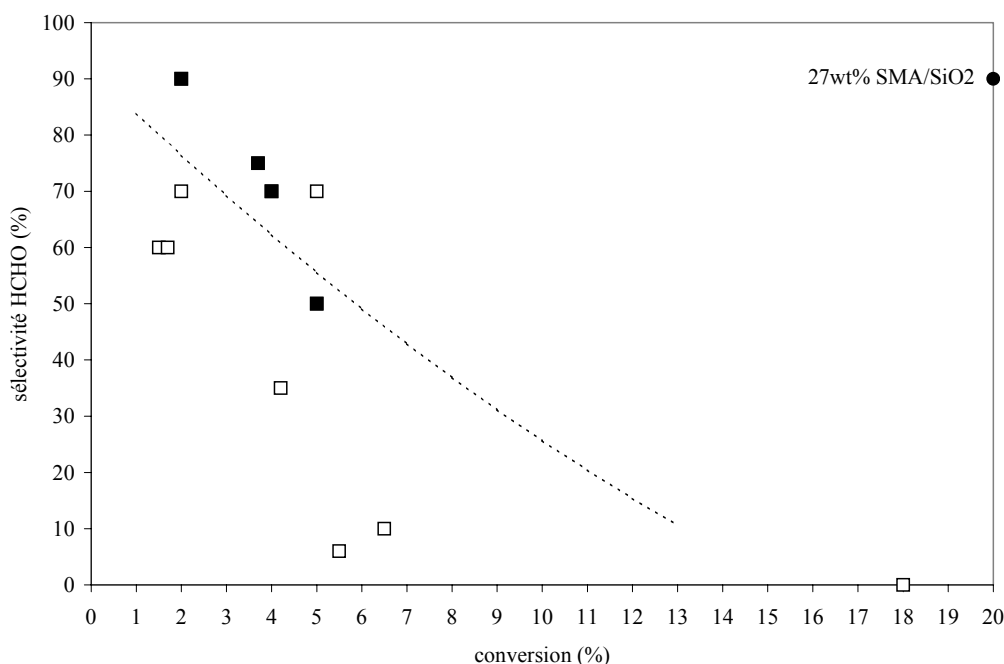


Figure IV. 14 : Performances catalytiques des catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ (sélectivité confirmée par dosage chimique : ■). En pointillée : courbe optimale sélectivité-conversion de la littérature.

Le tableau suivant reporte les meilleurs résultats obtenus avec les catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ de notre étude, ainsi que ceux de la littérature obtenus entre 580 et 600°C avec des catalyseurs de même type et avec des catalyseurs VO_x/SiO_2 , ces derniers ayant également montré de très bonnes performances en oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde (chapitre II). Les résultats de la littérature reportés dans le tableau sont ceux obtenus à des conversions proches de celles réalisées par nos catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ (conversions inférieures à 5%).

Tableau IV. 23 : Performances catalytiques obtenues entre 580 et 600°C des catalyseurs de type $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ et VO_x/SiO_2 .

Catalyseurs	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en HCHO (%)	Rendement en HCHO (%)	Référence
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ (1wt%)	590	1,2	82	1,0	33
27%SMA/SiO ₂	600	4	67	2,7	3
VO_x/SiO_2 (V12)	580	4,7	61	2,9	56, 57
S9-7-T5	600	3,7	75	2,8	
S9-7-T10	600	4	70	2,8	notre étude
S9-7-T10	600	5	50	2,5	
S9c-4-T12	600	5	70	3,5	

Les meilleures performances catalytiques revendiquées par Ueno et al. avec le catalyseur 27%SMA/SiO₂ ne sont pas atteintes. Cependant, pour des conversions de l'ordre de 4-5%, les meilleures sélectivités obtenues avec nos catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ sont légèrement supérieures à celles décrites dans la littérature.

Toutefois, les catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ donnent des productivités très faibles (inférieures à $100 \text{ g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) et les solutions de formaldéhyde produites sont très diluées en raison de la forte teneur en vapeur d'eau dans la charge, ce qui présenterait un inconvénient dans l'optique d'une industrialisation du procédé (chapitre II).

IV.8.1. Discussion

Dans ce chapitre, nous avons montré que des catalyseurs à base de $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ pouvaient être aussi actifs et sélectifs que des catalyseurs à base de VO_x/SiO_2 . Un chauffage rapide des catalyseurs de la température ambiante à la température de catalyse sous mélange réactionnel a un effet promoteur sur les propriétés catalytiques des solides.

Les performances exceptionnelles obtenues par Ueno et al. n'ont pas été retrouvées. Néanmoins il n'a pas été possible de reproduire exactement les mêmes conditions de test des catalyseurs. Nous avons pu reproduire au laboratoire la montée en température jusqu'à 600°C (vitesse de chauffage moyenne de $100^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), mais nous n'avons pas pu dépasser des pressions partielles en vapeur d'eau de 25%. Aucune stabilité du flux n'est obtenue à plus hautes pressions et un montage de laboratoire n'a pas pu être mis au point. Cependant, nous avons montré l'effet bénéfique de la présence de vapeur d'eau à 25% sur la sélectivité en formaldéhyde. Ainsi, nos observations quant aux effets promoteurs de la vitesse de chauffage et de la teneur en eau confirmeraient les conclusions données par Ueno et al..

Cependant, de nombreuses zones d'ombres subsistent dans les descriptions des résultats obtenus par ces auteurs, voire des observations contradictoires aux nôtres. Ainsi, il est noté que les excellentes performances catalytiques sont obtenues immédiatement, dès que la température de réaction atteint 600°C , et qu'elles sont stables pendant 14 jours. Cette stabilité est expliquée par le fait que l'acide silicomolybdique n'est pas élué au cours de la réaction sous vapeur d'eau. Aucune information n'est donnée quant à une perte possible de surface spécifique. Contrairement à ces observations, nos catalyseurs évoluent systématiquement au cours de la réaction conduisant à une perte de molybdène et de surface spécifique.

Concernant la nature de l'espèce active, Ueno et al. proposent la participation de l'acide silicomolybdique et de l'oxyde $\beta\text{-MoO}_3$ à la réaction. Ces deux phases coexisteraient en équilibre grâce aux conditions particulières de test (montée en température rapide et pression partielle en vapeur d'eau élevée). Nos résultats de caractérisation tendent à montrer que $\beta\text{-MoO}_3$ ne joue pas de rôle catalytique, et qu'il ne semble pas nécessaire que cette espèce soit

présente pour l'obtention de bonnes performances catalytiques. Nous avons suggéré que cet oxyde se forme au cours de la trempe réalisée en fin de réaction catalytique. Ueno et al. effectuent également une trempe, à $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en présence d'eau jusqu'à 300°C .

Nous pouvons émettre quelques hypothèses sur les origines des résultats exceptionnels obtenus par Ueno et al., c'est-à-dire une sélectivité en formaldéhyde+méthanol de 90% pour une conversion de 20%. Après activation du méthane en surface du catalyseur, la réaction pourrait se propager sur la surface catalytique mais également en phase gaz permettant des valeurs de conversion élevées. Des valeurs de conversion atteignant 18% à 600°C ont en effet pu être obtenues avec nos catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ avec un volume mort élevé en amont et en aval du lit catalytique. Ceci pourrait également expliquer la grande sensibilité de notre système catalytique à la géométrie du réacteur. De plus, nous avons montré le fort impact de la teneur en vapeur d'eau mais également du gradient de température et du temps de résidence sur la sélectivité. Ainsi, avec une configuration adéquate du réacteur et une teneur très élevée en vapeur d'eau dans la charge, une sélectivité importante en produits oxygénés pourrait être maintenue.

IV.9. Références bibliographiques

- ¹ K.Aoki, N.Azuma, T.Sugino, A.Ueno, EP1038578 (2000), attribué à l'Université de Shizuoka.
- ² K.Aoki, N.Azuma, T.Sugino, A.Ueno, EP1138380 (2001), attribué à l'Université de Shizuoka.
- ³ A.Kido, H.Iwamoto, N.Azuma, A.Ueno, *Cata. Sur. Jap.*, Vol.6, Nos. 1/2 (2002) 45.
- ⁴ T.Sugino, A.Kido, N.Azuma, A.Ueno, Y.Udagawa, *J. Catal.*, 190 (2000) 118.
- ⁵ M.Varga, B.Torok, A.Molnar, *J. Therm. Anal.*, 53 (1998) 207.
- ⁶ C.Rocchioli-Deltcheff, M.Amirouche, H.Hervé, M.Fournier, M.Che, J-M.Tatibouët, *J. Catal.*, 126 (1990) 591.
- ⁷ C.Rocchioli-Deltcheff, A.Aouissi, M.Bettahar, S.Launay, M.Fournier, *J. Catal.*, 164 (1996) 16.
- ⁸ C.Rocchioli-Deltcheff, A.Aouissi, S.Launay, M.Fournier, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 114 (1996) 331.
- ⁹ Kirk, Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edition (1967), 645.
- ¹⁰ S.Damyanova, J.L.G.Fierron, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 871.
- ¹¹ M.Fournier, A.Aouissi, C.Rocchioli-Deltcheff, *J.Chem.Soc., Chem. Comm.*, 1994 (307).
- ¹² I.E.Wachs, *Top. Catal.*, 8 (1999) 57.
- ¹³ M.Banares, H.Hu, I.Wachs, *J. Catal.*, 155 (1995) 249.
- ¹⁴ J.M.Stencel, J.R.Diehl, J.R.D'Este, L.E.Makovsky, L.Rodrigo, K.Marcinkowska, A.Adnot, P.C.Roberge, S.Kaliaguine, *J.Phys.Chem*, 90 (1986) 4739.
- ¹⁵ S.Kasztelan, E.Payen, J.B.Moffat, *J. Catal.*, 112 (1988) 320.
- ¹⁶ L.Rodrigo, K.Marcinkowska, A.Adnot, P.C.Roberge, S.Kaliaguine, J.M.Stencel, J.E.Makovsky, J.R.Diehl, *J.Phys.Chem*, 90 (1986) 2690.
- ¹⁷ Y.Barboux, A.Elamrani, E.Payen, L.Gengembre, J.Bonnelle, B.Grzybowska, *Appl. Catal.*, 44 (1988) 117.
- ¹⁸ A.Castellan, J.C.J.Bart, A.Vaghi, N.Giordano, *J. Catal.*, 42 (1976) 162.
- ¹⁹ M.de Boer, A.J.van Dillen, D.C.Koningsberger, M.A.Vuurman, I.E.Wachs, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 227.
- ²⁰ R.D.Roark, S.D.Kohler, J.G.Ekerdt, *Catal. Lett.*, 16 (1992) 71.
- ²¹ T.-C.Liu, M.Forissier, G.Coudurier, J.C.Védrine, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I*, 85 (1989) 1607.
- ²² A.Erdohelyi, K.Fodor, R.Nemeth, A.Hancz, A.Osko, *J. Catal.*, 199 (2001) 328.

- ²³ A.de Lucas, J.L.Valverde, L.Rodriguez, P.Sánchez, M.T.Garcia, *Appl. Catal. A : General*, 203 (2000) 81.
- ²⁴ S.Miao, L.Liu, Y.Lian, X.Zhu, S.Zhou, Y.Wang, X.bao, *Catal. Lett.*, 97 (2004) 209.
- ²⁵ A.Parmaliana, F.Arena, V.Sokolovskii, F.Frusteri, N.Giordano, *Catal. Today*, 28 (1996) 363.
- ²⁶ L.-X.Dai, Y.-H.Teng, K.Tabata, E.Suzuki, T.Tatsumi, *Micro. and Meso. Mater.*, 44-45 (2001) 573.
- ²⁷ N.Ohler, A.T.Bell, *J. Catal.*, 231 (2005) 115.
- ²⁸ A.Antinolo, P.Canizares, F.Carrello-Hermosilla, J.Fernandez-Baeza, F.J.Funez, A.de Lucas, A.Otero, L.Rodriguez, J.L.Valverde, *Appl. Catal. A : General*, 193 (2000) 139.
- ²⁹ M.Faraldos, M.A.Banares, J.A.Anderson, H.Hu, I.E.Wachs, J.L.G.Fierro, *J. Catal.*, 160 (1996) 214.
- ³⁰ S.Kasztelan, J.B.Moffat, *J. Catal.*, 112 (1988) 54.
- ³¹ S.Kasztelan, J.B.Moffat, *J. Catal.*, 106 (1987) 512.
- ³² M.Ohmae, K.Miyaji, N.Azuma, K.Takeishi, A.Ueno, H.Ohfune, H.Hayashi, Y.Udagawa, *Chem. Lett.*, (1997) 31.
- ³³ M. Banares, J.L.G.Fierro, J.B.Moffat, *J. Catal.*, 142 (1993) 406.
- ³⁴ A.J.Marchi, E.J.Lede, F.G.Requejo, M.Renteria, S.Irusta, E.A.Lombardo, E.E.Miro, *Catal. Lett.*, 48 (1997) 47.
- ³⁵ K.Suzuki, T.Hayakawa, M.Shimizu, K.Takehira, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 159.
- ³⁶ F.Arena, N.Giordano, A.Parmaliana, *J. Catal.*, 167 (1997) 66.
- ³⁷ M.A.Banares, N.D.Spencer, M.D.Jones, I.E.Wachs, *J. Catal.*, 146 (1994) 204
- ³⁸ I.E.Wachs, *Catal. Today*, 27 (1996) 437.
- ³⁹ M.R.Smith, U.S.Ozkan, *J. Catal.*, 142 (1993) 226.
- ⁴⁰ K.Aoki, M.Ohmae, T.Nanba, K.Takeishi, A.Ueno, H.Ohfune, H.Hayashi, Y.Udagawa, *Catal. Today*, 45 (1998) 29.
- ⁴¹ C.Machiels, W.Cheng, U.Chowdhry, W.Farneth, F.Hong, E.McCarron, A.Sleight, *Appl. Catal.*, 25 (1986) 249.
- ⁴² M.A.Banares, H.Hu, I.E.Wachs, *J. Catal.*, 150 (1994) 407.
- ⁴³ J.-M.Jehng, H.Hu, X.Gao, I.E.Wachs, *Catal. Today*, 28 (1996) 335.
- ⁴⁴ K.T.Chou, B.I.Lee, *Ceram. Intern.*, 19 (1993) 315.
- ⁴⁵ J.Livage, C.Sanchez, *J. Non-Crystalline Solids*, 145 (1992) 11.

- ⁴⁶ S.Rajeshkumar, G.M.Anilkumar, S.Ananthakumar, K.G.K.Warrier, *J. Por. Mater.*, 5 (1998) 59.
- ⁴⁷ A.Fidalgo, M.E. Rosa, L.M.Ilharco, *Chem.Mater.*, 15 (2003) 2186.
- ⁴⁸ C.Rocchioli-Deltcheff, M.Amirouche, M.Fournier, *J. Catal.*, 138 (1992) 445.
- ⁴⁹ C.Rocchioli-Deltcheff, M.Fournier, R.Franck, R.Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1993) 207.
- ⁵⁰ J.A.Barbero, M.A.Banares, M.A.Pena, J.L.G.Fierro, *Catal. Today*, 71 (2001) 11.
- ⁵¹ L.Seguin, M.Figlarz, R.Cavagnat, J.-C.Lasségeres, *Spectrochimica Acta A*, 51 (1995) 1323.
- ⁵² E.M.McCarron III, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1986) 336.
- ⁵³ E.Haro-Poniatowski, M.Jouanne, J.F.Morhange, C.Julien, R.Diamant, M.Fernandew-Guasti, G.A.Fuentes, J.C.Alonso, *Appl. Surf. Sci.*, 127-129 (1998) 674.
- ⁵⁴ T.M.McEvoy, K.J.Stevenson, *Langmuir*, 21 (2005) 3521.
- ⁵⁵ A.N.Desikan, L.Huang, S.T.Oyama, *J.Phys.Chem.*, 95 (1991) 10050.
- ⁵⁶ L.Nguyen, *Oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde sur des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse*, 164p, Thèse, Chimie, Lyon I (2003).
- ⁵⁷ J.-M.Millet, L.Nguyen, S.Loridant, FR2856398 (2004), attribué à Arkema.

CHAPITRE V : ETUDE DES CATALYSEURS OXYDE DE VANADIUM SUPPORTE SUR SILICE MESOPOREUSE

V.1. Introduction

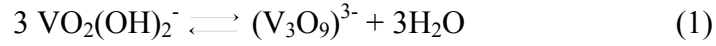
Les catalyseurs de type oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse (VO_x/SiO_2) donnent des performances catalytiques intéressantes en oxydation partielle du méthane en formaldéhyde (rendements en formaldéhyde de l'ordre de 3-4%), ainsi que des productivités élevées. Une méthode de préparation originale a été mise au point dans notre laboratoire par Nguyen¹ de façon à obtenir une grande isolation des sites vanadium, actifs et sélectifs en oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde. Cette méthode a fait l'objet d'un brevet², et les catalyseurs ainsi préparés sont qualifiés de « standard » dans la suite de notre étude. Néanmoins, les performances réalisées par ces catalyseurs ne sont pas suffisantes pour envisager leur application industrielle. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à améliorer les performances catalytiques de ces catalyseurs. Dans un premier temps, la méthode de préparation brevetée sera décrite, ainsi que les principales caractéristiques physico-chimiques et catalytiques. Ensuite, seront exposées les deux voies étudiées pour l'amélioration des performances catalytiques : les conditions de test et la modification des conditions de synthèse. Enfin, les résultats catalytiques obtenus seront comparés à ceux reportés dans la littérature pour l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde. Pour cela, d'autres types de catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse seront préparés, selon différentes méthodes de préparation issues de la littérature, et testés selon nos conditions.

V.2. Les catalyseurs VO_x/SiO_2 standard

V.2.1. Méthode de préparation

La méthode de préparation est basée sur la co-condensation, en présence d'un surfactant, des espèces vanadium monomériques $VO_2(OH)_2^-$ avec le précurseur de silicium tétraéthyl-

orthosilicate hydrolysé à pH 5,6. Le diagramme de Pourbaix du vanadium à 25°C ^{3,4} indique que l'espèce $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ a son domaine d'existence à un pH compris entre 5 et 7 pour une concentration en vanadium inférieure à $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour une concentration supérieure, nous entrons dans le domaine d'existence de l'espèce $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$, en équilibre avec $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ selon l'équation (1).



N'ayant pas de groupements OH, les espèces oligomériques $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ne peuvent pas se condenser. Elles sont stables dans la solution à pH = 5-7 si la teneur en V^{5+} dépasse $2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, mais elles peuvent se re-dissocier en $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ si cette teneur diminue du fait, par exemple, de la co-condensation des dernières espèces citées avec les espèces silicium. C'est en fait ce qui doit se passer lors des synthèses de nos catalyseurs pour lesquelles la concentration initiale en vanadium est de l'ordre de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En effet l'analyse des charges partielles sur les espèces silicium et vanadium à pH 5,6 indique que l'attaque du groupement OH ($\delta=-0,30$) de $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ par Si ($\delta=0,42$) est très favorable. La zone de travail qui est présentée sur la figure V.1 a ainsi été déterminée. Dans cette zone, il n'y a pas co-condensation d'espèces vanadium oligomériques avec le silicium.

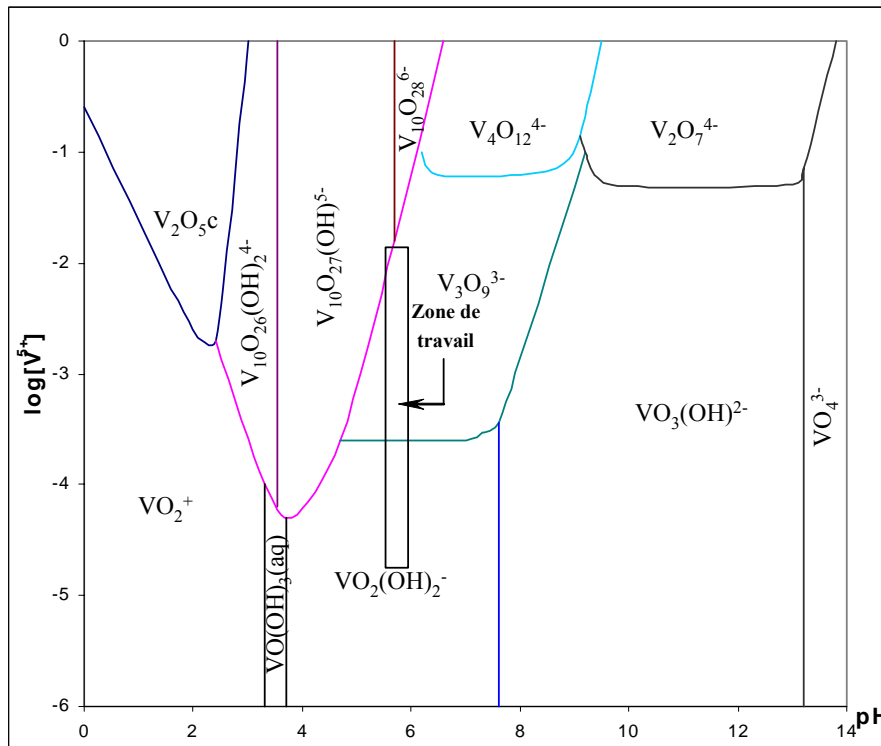


Figure V. 1: Domaines d'existence des espèces vanadium pentavalentes en solution aqueuse à 25°C et choix de la zone de travail pour la préparation de la solution de synthèse.

Le schéma de principe d'une préparation type de nos catalyseurs à base de vanadium supporté sur silice mésoporeuse est présenté sur la figure V.2. La masse de NH_4VO_3 notée X est ajustée suivant la teneur de vanadium désirée dans l'échantillon. La solution de chlorure d'ammonium joue le rôle de solution tampon et le cétyltriméthylamine bromure $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ celui de surfactant. La condensation des entités silicium à l'interface solution-surfactant permet d'obtenir un solide mésoporeux ayant une grande surface spécifique sur laquelle les espèces vanadium sont dispersées. La co-existence des anions Cl^- (X^-) de NH_4Cl et des cations de surfactant $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ (S^+) conduit à une combinaison $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ (I^+ correspondant aux espèces condensées) similaires à celles utilisées pour les synthèses de silice mésoporeuse (MCM41 et MCM48) en milieu acide⁵.

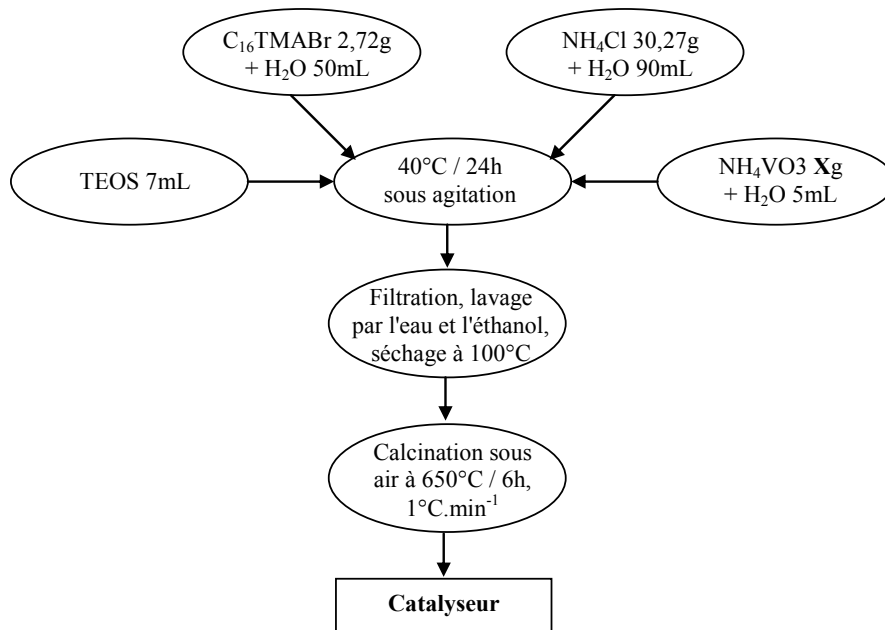
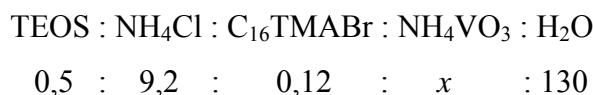


Figure V. 2: Schéma de principe de la préparation des catalyseurs standard VO_x/SiO_2 .

Les produits de départ $\text{C}_{16}\text{TMABr}$, NH_4Cl et NH_4VO_3 (SIGMA, lot n° 52K0146) sont dissous séparément dans de l'eau distillée. En mélangeant les trois solutions, on obtient une solution dont le pH est ajusté à 5,6 par ajout goutte à goutte d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque diluée. Après cinq minutes d'homogénéisation, le tétraéthyl-orthosilicate (TEOS) est ajouté sous agitation et sous reflux à la température contrôlée de 40°C . La solution finale est maintenue pendant 24 heures dans ces conditions. Le précipité formé est récupéré par filtration et lavé à l'eau chaude. Le surfactant est ensuite extrait par lavage dans l'éthanol à 80°C pendant 2 heures. Le séchage du solide obtenu se fait à 100°C pendant 12 heures suivi d'une calcination sous air, à un débit de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, à 650°C pendant 6 heures, avec une rampe de montée en température de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les rapports molaires des composants de la solution de préparation sont les suivants :



Ces rapports restent les mêmes pour toutes les synthèses. Seules les concentrations en vanadium (x) changent. Nous avons ainsi préparé plusieurs catalyseurs à base de vanadium supporté sur silice mésoporeuse avec des valeurs de x comprises entre 0,002 et 0,040. Les catalyseurs seront référencés selon cette valeur de x et porteront les noms V02 à V40. Le support pur (S_{meso}) a été préparé selon le même protocole, mais, dans ce cas, nous n'avons pas ajouté le précurseur de vanadium dans la solution de préparation.

V.2.2. Caractéristiques physico-chimique générales

➤ Teneur en vanadium

Dans un premier temps, nous avons déterminé le rendement de formation de la silice mésoporeuse par notre méthode de préparation. Il est de l'ordre de 95%. Ensuite, la teneur en vanadium des catalyseurs a été mesurée par analyse chimique et comparée à la teneur théorique (tableau V.1). Cette dernière est calculée à partir de la concentration initiale en vanadium et en considérant que 95% du silicium introduit forme la silice. Nous constatons que les teneurs théoriques et mesurées sont très proches pour une teneur initiale en vanadium inférieure à 4% (catalyseurs V02 à V24). Ainsi tout le vanadium introduit dans le gel de préparation réagit avec le silicium. Cependant, à très hautes concentrations en vanadium, les teneurs mesurées deviennent inférieures aux teneurs théoriques. Dans ces conditions, la quantité de groupements hydroxyles de la silice deviendrait insuffisante pour permettre la formation de liaisons Si-O-V, et on approche la teneur limite maximale de vanadium que l'on peut condenser sur le catalyseur. Cette teneur limite théorique, de l'ordre de 7% en poids, avait été déterminée par spectroscopies infrarouge et Raman (voir chapitre VI), en extrapolant à une valeur nulle la surface de la raie caractéristique du groupement silanol en fonction de la teneur en vanadium.

Tableau V. 1: Résultats de l'analyse chimique du vanadium dans les catalyseurs V02 – V40 exprimés en % pondéral et comparaison avec les valeurs théoriques de départ.

Catalyseur	V02	V04	V08	V12	V16	V20	V24	V40
V(%) théorique	0,4	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,1	6,7
V (%) mesuré	0,4	0,7	1,3	2,1	2,8	3,5	4,1	6,2

➤ *Structure et texture*

Les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs enregistrés entre 1 et 10° (2θ) sont caractéristiques de solides mésoporeux mal organisés avec la présence d'un seul pic large à environ 2° (2θ) attribué à la réflexion $(1,0,0)$ ⁶. Quand la teneur en vanadium augmente, la cristallinité du catalyseur diminue: le pic de diffraction devient moins intense et plus large. Entre 3 et 80° (2θ), aucune raie de diffraction de V_2O_5 n'a été observée sur les catalyseurs étudiés, même à teneur en vanadium élevée. Cependant, à partir de 5% en poids, la présence de cristaux de V_2O_5 a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman. Cette phase se trouve probablement en faible quantité puisqu'elle n'est pas détectée par DRX.

Des mesures de surface spécifique et des isothermes d'adsorption - désorption ont été réalisées sur les catalyseurs et sur la silice mésoporeuse S_{meso} . Les isothermes d'adsorption-désorption sont de type IV caractéristique des mésoporeux, avec une boucle d'hystérésis de type H2. La distribution en tailles de pore est centrée vers 3 nm. Les surfaces spécifiques sont d'environ $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la silice S_{meso} .

➤ *Réductibilité et dispersion du vanadium*

La réductibilité des catalyseurs V02 à V40 a été caractérisée par thermo-réduction programmée (TRP). Les courbes obtenues présentent deux pics. Le premier pic, R1, est intense et fin, situé vers 550°C et attribué aux espèces monomériques isolées. Le second, R2, est plus large et moins intense, situé vers 650°C et attribué aux espèces polymériques^{7,8,9,10,11,12}. La surface de chacun de ces pics est mesurée suite à une décomposition des courbes en composantes individuelles. La méthode de décomposition des courbes TRP a été standardisée en fixant notamment la largeur et la position (à 650°C) du pic R2. Un exemple de décomposition d'une courbe TRP est présenté sur la figure V.3.

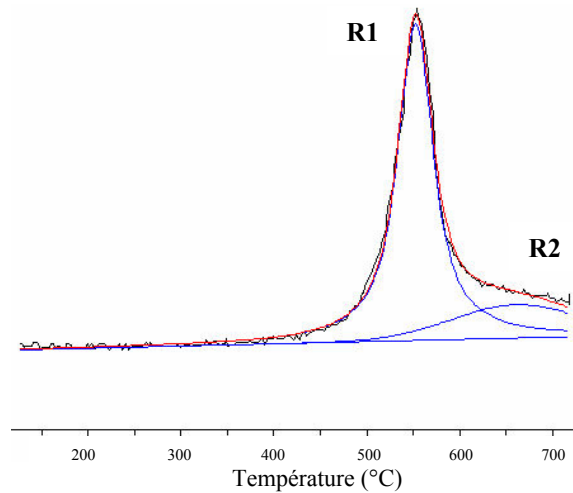


Figure V. 3: Décomposition de la courbe de thermo-réduction du catalyseur V16.

Dans le cas des catalyseurs très fortement chargés en vanadium, comme V40, il est nécessaire d'introduire un troisième pic. Ce troisième pic, R3, dont les largeur et position (à 600°C) sont fixées, est attribué à l'oxyde de vanadium V_2O_5 . La figure V.4 présente les trois pics issus de la décomposition de la courbe de V40.

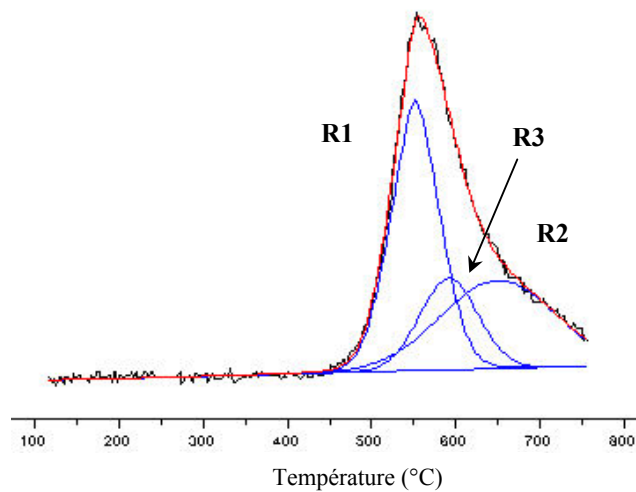


Figure V. 4: Décomposition de la courbe de thermo-réduction du catalyseur V40.

Nous avons calculé, pour 100 mg de chaque catalyseur, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces vanadium isolées à partir de la surface du pic R1, et celle consommée pour réduire les espèces vanadium polymériques à partir de la surface des pics R2+R3. Nous avons également déterminé les valeurs de dispersion du vanadium par le rapport de la surface du pic R1 sur la surface totale $(R1+R2+R3)^{13,14}$. Les résultats obtenus sont représentés en fonction de la charge en vanadium sur la figure V.5.

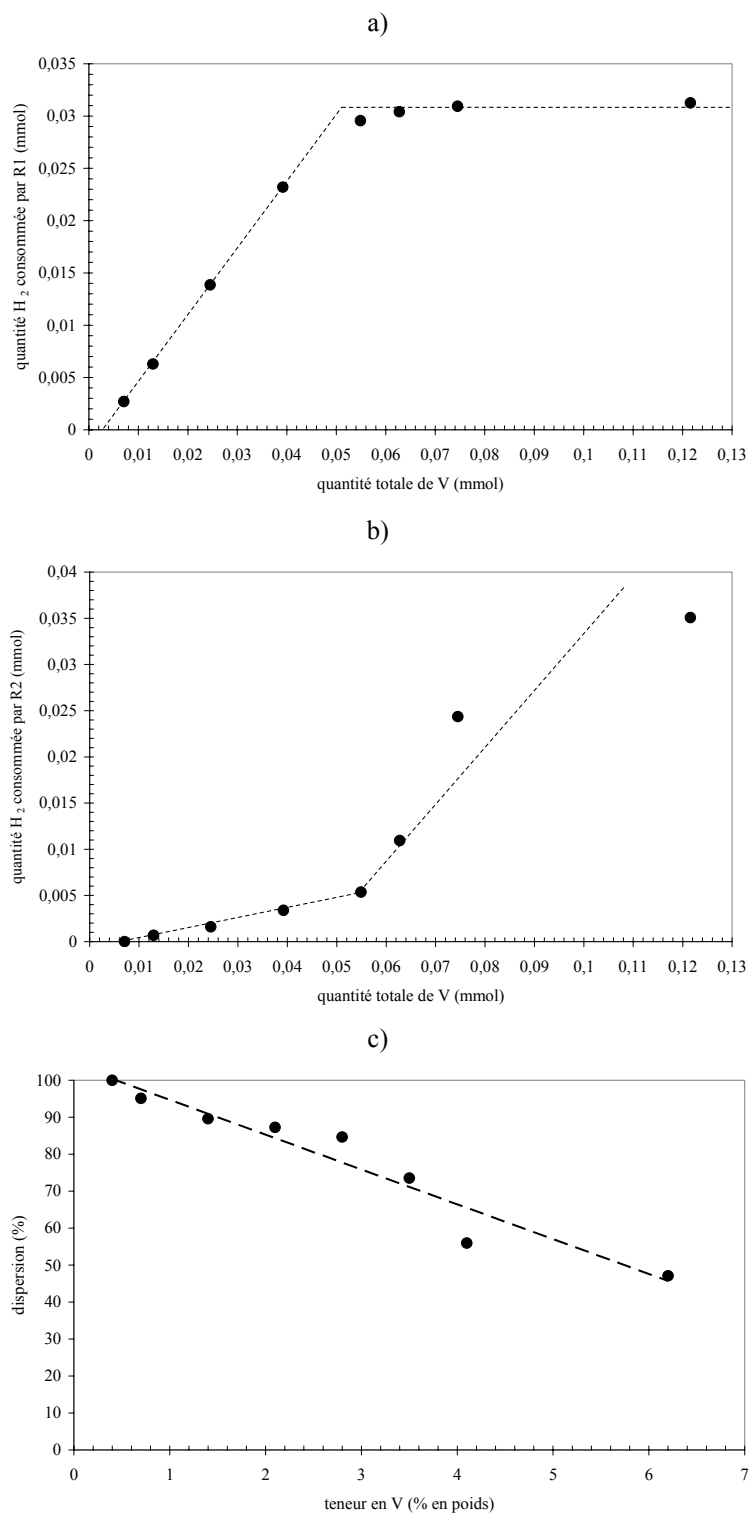


Figure V. 5: Consommation d'hydrogène en mmol par a) les espèces isolées et b) les espèces polymériques en fonction de la quantité molaire totale en vanadium, c) dispersion du vanadium en fonction de la teneur pondérale en vanadium.

Nous observons sur la figure V.5a que la surface du pic R1, qui correspond à la quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces vanadium isolées du catalyseur, augmente régulièrement avec la teneur en vanadium jusqu'à environ 0,06 mmol soit 3% en poids. A

partir de 3% en poids de vanadium, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces isolées du catalyseur est constante. Ainsi, notre méthode de préparation ne permettrait l'obtention d'espèces isolées qu'en teneur limitée. De plus, il semblerait que, pour une teneur inférieure à 0,06 mmol, la droite quantité d'hydrogène consommée en fonction de la quantité totale en vanadium ne passe pas par zéro. Ceci signifierait qu'il existe une quantité de vanadium non réductible, d'environ 0,003 mmol. Ces espèces pourraient être non réductibles car non accessibles comme des espèces emprisonnées dans les murs de la silice.

La figure V.5b nous indique que des espèces polymériques sont présentes sur les catalyseurs à partir de 0,7% en poids (0,013 mmol), et leurs teneurs augmentent régulièrement jusqu'à 3% en poids. Cependant, la quantité de ces espèces polymériques reste très faible puisque la figure V.5c montre des valeurs de dispersion très élevées (supérieures à 85%). A partir de 3% en poids de vanadium, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces polymériques du catalyseur augmente fortement, et les valeurs de dispersion chutent jusqu'à 50%.

Nous remarquons que pour les catalyseurs V02 et V04, de teneurs en vanadium inférieures à 0,013 mmol et contenant essentiellement des espèces monomériques, la réduction de 1 mole de V nécessite environ 1/2 mole de H_2 . Le déficit en quantité d'hydrogène consommée pourrait s'expliquer par la présence d'une partie des espèces vanadium sous forme V^{4+} ou V^{3+} , ce qui est peu probable en raison du prétraitement de 6h sous oxygène. Ce déficit pourrait également s'expliquer par une réduction d'espèces V^{5+} en V^{4+} et/ou par la présence d'espèces V^{5+} non réductibles. Néanmoins, la quantité d'espèces non accessibles déterminée sur la figure V.5a ne permet pas de combler ce déficit, en particulier pour V04. Il est aussi possible que deux espèces isolées coexistent et ne se réduisent pas de la même façon.

V.2.3. Performances catalytiques

Préalablement à l'évaluation des propriétés catalytiques des solides synthétisés, des tests à blanc ont été réalisés pour s'assurer que le réacteur était inactif. L'activité du réacteur vide en quartz est négligeable jusqu'à 640°C en l'absence de catalyseur : il n'y a donc pas de réaction homogène dans le volume mort du réacteur pour une température de réaction inférieure à 640°C. L'absence de limitations diffusionnelles extragranulaires a ensuite été vérifiée en obtenant à un même temps de contact, mais à masse de catalyseur et débit des gaz différents, une conversion constante. Pour l'évaluation de la sélectivité en formaldéhyde, le facteur de

réponse du formaldéhyde a été déterminé, puis régulièrement contrôlé, par dosage chimique du formaldéhyde comme décrit dans le chapitre III.

La figure suivante présente les performances catalytiques du catalyseur V12 à 580°C. La composition de la charge est $Ne/N_2/O_2/CH_4/H_2O=10/20/10/30/30$ et les différentes valeurs de conversion ont été obtenues en variant le temps de contact.

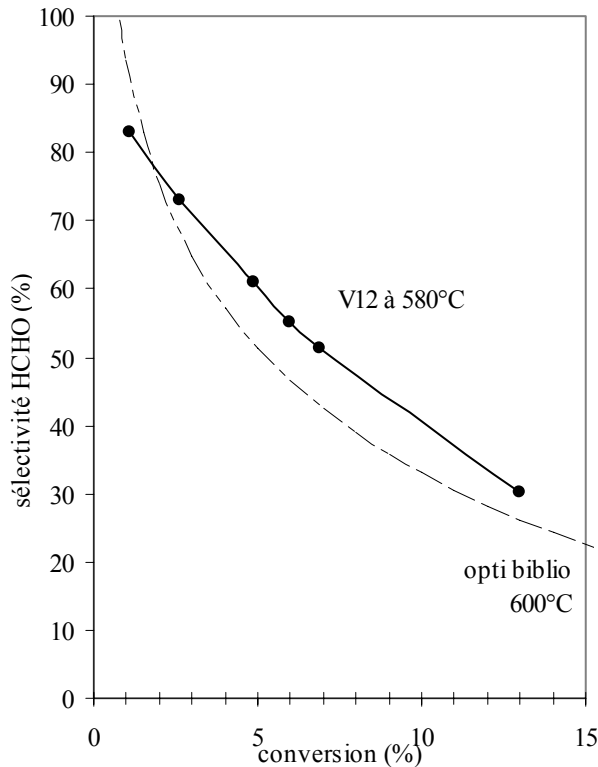


Figure V. 6: Comparaison des activités et sélectivités de V12 à 580°C avec les meilleures données reportées dans la littérature à 600°C (courbe en pointillée).

Les performances de V12 sont supérieures à celles décrites dans la littérature, et ce à une température de réaction plus basse. Cependant ces performances ont été obtenues avec une teneur élevée en eau. Or il apparaît important, avant d'envisager une application industrielle, d'étudier l'influence de la teneur en eau sur les résultats catalytiques. En effet nous avons vu dans le chapitre II l'impact de l'eau sur l'investissement, notamment dans le cas où le produit formé serait trop dilué. Ainsi, l'étude qui suit porte sur l'optimisation de la teneur en eau dans la charge, c'est-à-dire sur la détermination de la teneur minimale permettant des performances maximales, puis sur l'analyse de la stabilité du catalyseur avec et sans eau. Enfin, l'effet du temps de contact sera également étudié dans le but d'augmenter la productivité en formaldéhyde.

V.3. Etude de l'influence de la teneur en eau et du temps de contact sur les performances catalytiques

V.3.1. Effet de la teneur en eau ajoutée dans la charge

➤ Détermination de la teneur optimale en eau

Cette étude a été réalisée à 580°C avec le catalyseur V12. La masse de catalyseur chargée dans le réacteur était de 60 mg. Le catalyseur a été maintenu à 580°C pendant 24 heures sous balayage d'un mélange à 30% de CH_4 , 10% de O_2 , 30% de H_2O et 30% de N_2 avec un débit de 82 mL.min⁻¹. Aucune désactivation n'a été observée, ce qui démontre une bonne stabilisation des performances. Nous avons alors varié la teneur en eau ajoutée, en n'affectant ni les teneurs en CH_4 et O_2 ni le débit total de la charge mais en ajustant le débit d'azote.

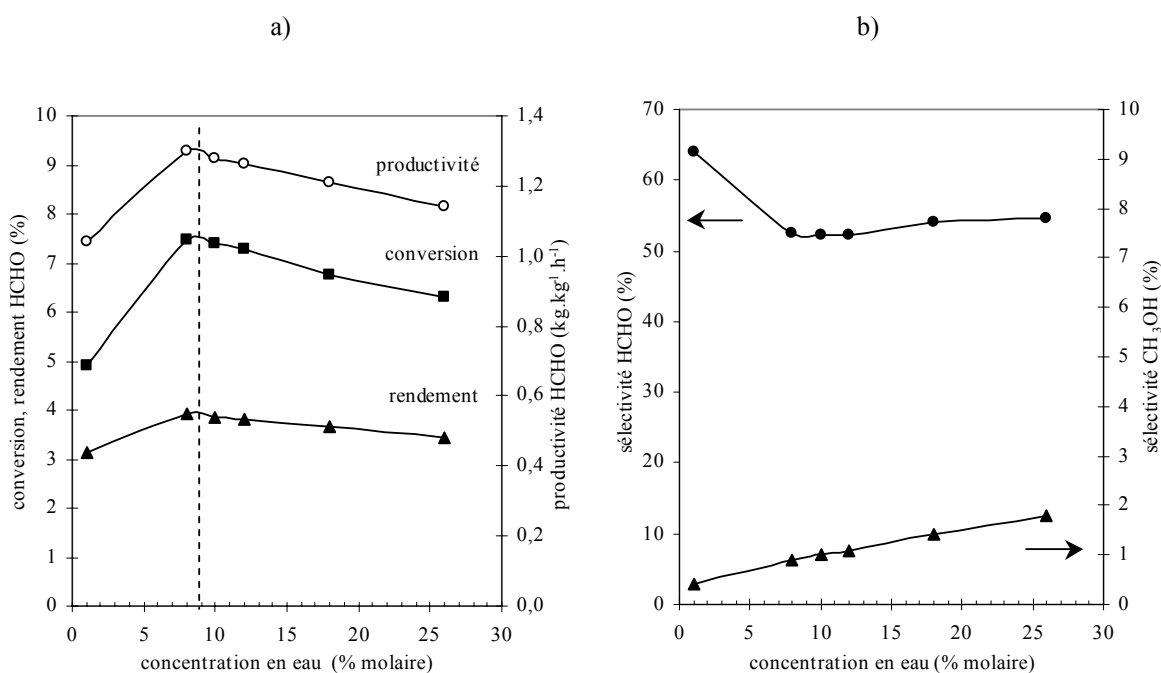


Figure V. 7: Influence de la concentration de l'eau ajoutée dans la charge sur les performances catalytiques du catalyseur V12 : a) conversion, productivité et rendement, b) sélectivités en formaldéhyde et méthanol.

La vapeur d'eau a un effet sur la conversion du méthane, pour laquelle on observe un maximum à une teneur en vapeur d'eau dans la charge d'environ 9% (figure V.7a). Il semble que la teneur en eau n'exerce qu'un léger impact sur le rendement et la sélectivité en formaldéhyde. Les variations de cette dernière sont probablement essentiellement liées aux

variations de conversion. Ces résultats suggèrent que, à faible pression partielle en eau, la vapeur d'eau influence principalement le nombre des sites actifs, et faiblement leurs propriétés intrinsèques. A haute teneur en eau, la baisse de la conversion peut s'expliquer par l'adsorption concurrentielle de l'eau et du méthane sur les sites catalytiques¹⁵.

La sélectivité en méthanol augmente légèrement avec la teneur en eau. Son évolution est très différente de celle de la sélectivité en formaldéhyde avec la teneur en eau (figure V.7b). Les deux sélectivités ne sont pas corrélées : vraisemblablement, le méthanol et le formaldéhyde ne se forment pas sur le même site.

Dans la suite de l'étude, les tests catalytiques ont été effectués avec une teneur en eau de 9%. Ainsi la composition de charge était la suivante : $O_2/N_2/CH_4/H_2O = 13/40/38/9$, où les rapports CH_4/O_2 et CH_4/N_2 sont respectivement maintenus aux valeurs de 3 et 1.

➤ *Performances et stabilité du catalyseur avec et sans eau*

Nous avons étudié l'influence de la présence en vapeur d'eau sur les performances catalytiques et sur la stabilité du catalyseur V12 à 580°C. En particulier, nous avons analysé l'influence des conditions d'application de la vapeur d'eau : directement sur le catalyseur frais, dès le début de la réaction, ou au cours de la réaction après quelques heures de test sans eau.

L'influence des conditions d'application de la vapeur d'eau a été étudiée en réalisant deux tests catalytiques avec une masse de 60 mg de catalyseur V12, sous un débit de $82 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour le premier test (figure V.8a), le catalyseur était maintenu sous charge réactionnelle $O_2/N_2/CH_4/H_2O = 13/40/38/9$ pendant 7 heures. Nous avons ensuite substitué la vapeur d'eau dans la charge par de l'azote. La composition de la charge était donc : 13% O_2 , 38% CH_4 et 49% N_2 . L'évolution de la conversion et du rendement en formaldéhyde a été suivie pendant 16 heures, puis la charge initiale a été rétablie et l'évolution des performances catalytiques a été de nouveau enregistrée pendant 8 heures.

Pour le second test, le catalyseur est directement soumis à la charge sans eau de composition 13% O_2 , 38% CH_4 et 49% N_2 , pendant 14 heures. La charge avec eau $O_2/N_2/CH_4/H_2O = 13/40/38/9$ est ensuite appliquée pour retrouver les conditions standard de test pendant 22 heures. L'évolution de la conversion et du rendement en formaldéhyde sur le catalyseur V12 en fonction du temps est présentée sur la figure V.8b.

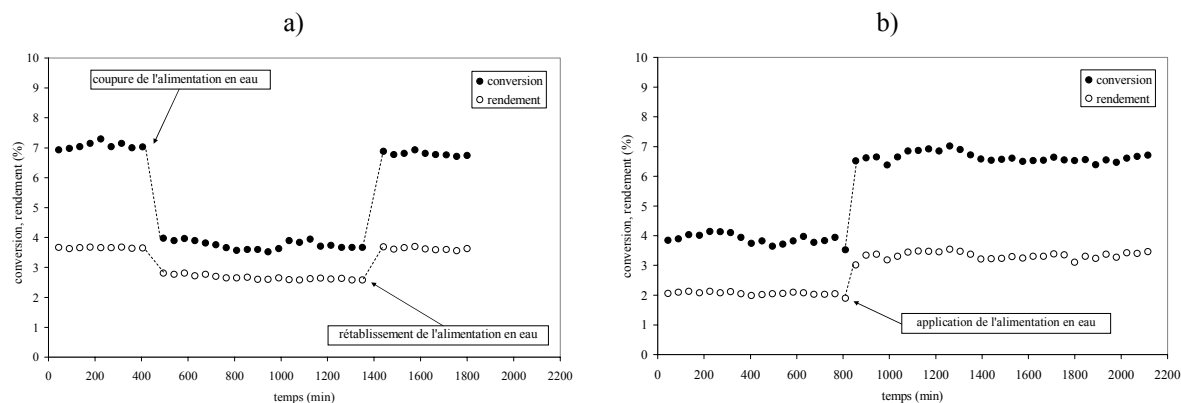


Figure V. 8: Effet des conditions d'application de la vapeur d'eau sur les performances et stabilité de V12 à 580°C. a) présence de vapeur d'eau dès le début de la réaction, puis coupure et réalimentation en eau, b) absence de vapeur d'eau au début de la réaction, puis alimentation en cours de test.

La figure V.8a montre une chute importante de la conversion et du rendement en formaldéhyde dès que l'alimentation en eau est coupée. Les performances initiales sont retrouvées lorsque l'alimentation en eau est rétablie. Les performances sont stables avec ou sans eau. La figure V.8b montre que les conversion et rendement obtenus après application de la vapeur d'eau sont proches de ceux obtenus directement sous eau et décrits sur la figure V.8a. Il semble que les conditions d'application de la vapeur d'eau influencent très peu les performances et la stabilité du catalyseur. Le catalyseur V12 donne des performances catalytiques sous eau équivalentes, qu'il ait été ou non préalablement testé en l'absence de vapeur d'eau. Ceci nous permet de suggérer que, si la formation du site actif fait intervenir son hydratation ou son hydroxylation, celle-ci est parfaitement réversible.

V.3.2. Comparaison des catalyseurs V12-V24

Les performances des catalyseurs V12 à V24 ont été comparées à iso-conversion. Les études à iso-conversion ont été réalisées aux mêmes températures réactionnelles mais également avec le même débit de fluide gazeux dans le réacteur, afin d'avoir le même temps de séjour du mélange réactionnel en aval du lit catalytique où une dégradation thermique du formaldéhyde peut avoir lieu. Si c'est le cas, cette dégradation est alors comparable d'un catalyseur à l'autre quelle que soit l'activité.

Des valeurs très proches de conversions pour les différents catalyseurs ont été obtenues pour chaque température de réaction en faisant varier la masse de catalyseur chargée et donc la vitesse massique horaire (GHSV) et le temps de contact. Les tests catalytiques ont été

effectués dans une plage de températures allant de 550 à 590°C. Le tableau V.2 présente les conditions opératoires utilisées pour cette étude à iso-conversion. La figure V.9 représente les résultats catalytiques sous forme de sélectivité en formaldéhyde en fonction de la conversion.

Tableau V. 2: Conditions opératoires des tests catalytiques à iso-conversion. Composition de la charge (%mol) : $O_2/N_2/CH_4/H_2O = 13/40/38/9$.

Conditions opératoires	Catalyseurs			
	V12	V16	V20	V24
Débit de la charge ($mL \cdot min^{-1}$)	82	82	82	82
Masse de catalyseur (mg)	60	45	40	32
GHSV ($L \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	82000	109300	123000	153750
Bilan carbone (%)	99-101	99-101	99-101	99-101

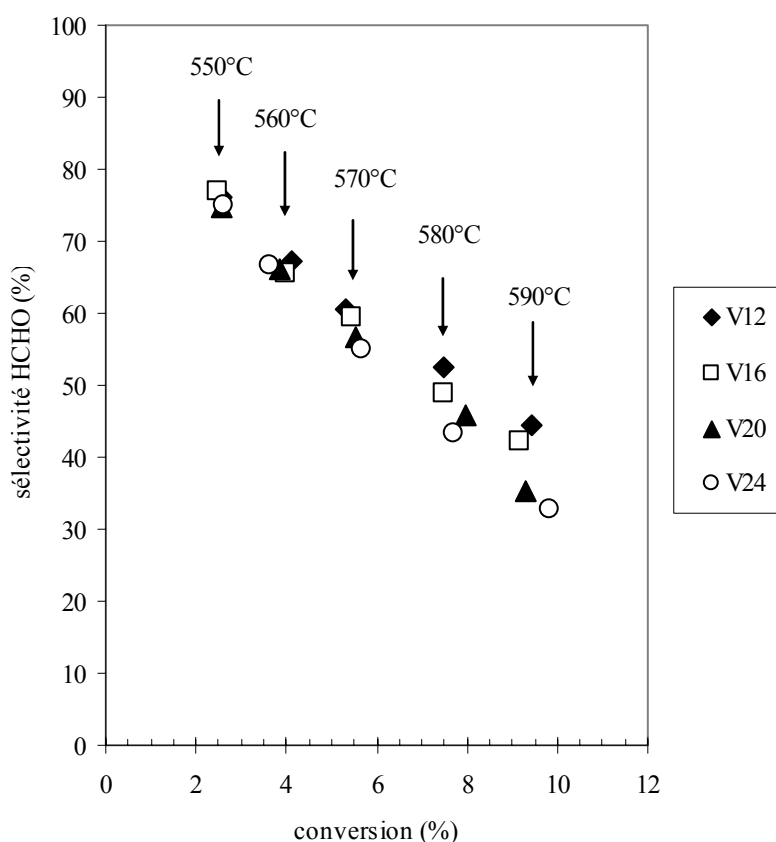


Figure V. 9: Performances des catalyseurs V12-V24 à iso-conversion.

Les sélectivités à iso-conversion des catalyseurs V12 et V16 sont très proches quelle que soit la température. Ceci laisse à penser que les espèces vanadates constituant les sites actifs sur ces deux catalyseurs sont les mêmes. Ces catalyseurs contenant peu de vanadium ne présentent pratiquement que des espèces monomériques comme le montre la caractérisation TRP et ces dernières sont donc les espèces actives et sélectives de ces catalyseurs. Entre 550 et 570°C, les quatre catalyseurs présentent une sélectivité équivalente. A partir de 580°C, les sélectivités divergent. Ce phénomène peut s'expliquer par l'activation à haute température de

nouvelles espèces, moins ou non sélectives, présentes uniquement dans les catalyseurs riches en vanadium et qui devraient logiquement correspondre à des espèces non isolées.

V.3.3. Effet du temps de contact

L'influence du temps de contact sur les performances catalytiques du catalyseur V12 a été étudiée aux températures de réaction 550, 580 et 600°C. Les tableaux V.3 et V.4 présentent respectivement les conditions opératoires employées pour varier le temps de contact (masse de catalyseur et/ou débit total) et les performances catalytiques ainsi obtenues.

Tableau V. 3: Conditions opératoires des tests catalytiques de V12 à temps de contact décroissants.

GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	Masse V12 (mg)	Débit total (mL.min ⁻¹)	Temps de contact (s)
82000	60	82	0,44
191000	60	191	0,19
545000	21	191	0,07
743000	21	260	0,05

Tableau V. 4: Influence du temps de contact sur les performances catalytiques de V12 à 550, 580 et 600°C. Composition de la charge (%mol) : O₂/N₂/CH₄/H₂O = 13/40/38/9. Bilan carbone : 100-101%.

GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				Rdt (%)	Productivité HCHO (g.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
			CH ₂ O	CH ₃ OH	CO	CO ₂		
82000	550	2,6	76	1	23	0	1,9	800
	580	7,5	52	1	46	1	3,9	1600
	549	0,9	92	6	1	1	0,8	800
191000	581	3,5	74	2	23	1	2,6	2400
	600	6,3	58	1	40	1	3,6	3400
	552	0,2	86	11	0	3	0,2	500
545000	578	0,9	90	6	3	1	0,8	2300
	598	2,1	80	3	16	1	1,7	4700
	550	0,1	89	7	0	4	0,1	300
743000	579	0,8	94	5	0	1	0,7	2900
	600	1,9	93	4	2	1	1,8	6800

Nous observons, pour une même valeur de température de réaction, une variation linéaire de la conversion avec le temps de contact. La sélectivité en formaldéhyde augmente avec la baisse de la conversion, mais pas suffisamment pour maintenir un rendement en formaldéhyde élevé. Ainsi, le rendement diminue avec le temps de contact. Par contre, la sélectivité en méthanol augmente avec les valeurs de GHSV. Parallèlement, la sélectivité en CO diminue. Un temps de contact faible permet de diminuer les réactions secondaires de dégradation du méthanol et probablement du formaldéhyde. Des productivités élevées sont ainsi obtenues, notamment à 600°C avec 6800 g.kg⁻¹.h⁻¹.

Le tableau V.5 reporte les productivités décrites dans la littérature pour des catalyseurs de même nature et pour des temps de contact et des températures de réaction proches de ceux utilisés dans notre étude. De manière générale, les productivités de la littérature restent inférieures à $3000 \text{ g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Lorsqu'elles sont comparées à celles obtenues par le catalyseur V12 dans des conditions opératoires similaires (tableau V.4), elles sont toujours inférieures à celles de V12, car ce dernier donne systématiquement une sélectivité en formaldéhyde plus élevée. Ainsi, le catalyseur 2,8%V/MCM41 donne par exemple une productivité trois fois plus faible que V12 à 595°C et à $180000 \text{ L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Même dans des conditions de test plus favorables (température de réaction, vitesse massique horaire GHSV et teneur en V élevées), les productivités de la littérature restent inférieures.

Tableau V. 5: Meilleures performances catalytiques reportées dans la littérature pour des catalyseurs de type oxyde de vanadium supporté sur silice.

Catalyseur	Charge (%) inerte/ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	GHSV ($\text{L.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	T ($^\circ\text{C}$)	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Productivité HCHO ($\text{g.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Réf
3,9%V/SBA-15	10/80/10/0	166000	600	1,8	36	1000	7
		249000		1,2	48	1400	
		417000		0,6	63	1500	
3%V/SBA-15	0/93,3/6,7/0 0/95,9/4,1/0	144000	625	2,3	95	2500	16
				1,6	94	2800	
2,8%V/MCM41	37,0/53,2/9,8/0	180000	595	3,2	29	1100	8
		280000		4,7	26	2300	
1% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	25,8/49,0/6,9/18,3	183600	625	10,7	5	500	17
1,6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	20,8/72,0/7,2/0	90000	580	0,5	75	300	13
4,0% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$				2,6	45	1000	

V.3.4. Conclusions

Les performances catalytiques des catalyseurs VO_x/SiO_2 ont pu être améliorées en optimisant la teneur en vapeur d'eau dans la charge. La présence de vapeur d'eau est nécessaire à l'obtention de bonnes performances catalytiques. De plus, ces dernières restent stables pendant des cycles alimentation/coupure en vapeur d'eau, ce qui nous permet de suggérer de bonnes propriétés d'hydratation/déshydratation et/ou d'hydroxylation/déshydroxylation du catalyseur. Cette stabilité est également particulièrement intéressante dans l'optique d'une industrialisation du procédé. Grâce à des temps de contact faibles limitant la dégradation successive du formaldéhyde, des valeurs élevées de productivité en formaldéhyde ont pu être atteintes. Ces productivités sont les meilleures obtenues jusqu'à maintenant avec des catalyseurs de même type dans l'oxydation ménagée du méthane. Elles sont supérieures à celles décrites dans la littérature pour des conditions de test similaires ou même plus

favorables. Les catalyseurs VO_x/SiO_2 à différentes teneurs en vanadium ont été étudiés à iso-conversion. Les catalyseurs V12 et V16, de teneur en V inférieure à 3% en poids, disposent probablement de sites actifs identiques qui correspondent à des espèces vanadium monomériques. En augmentant la teneur en vanadium dans le catalyseur, se forment d'autres espèces dont l'activation nécessite une température plus élevée et qui sont beaucoup moins sélectives en formaldéhyde. Ces espèces correspondent vraisemblablement à des espèces vanadium non isolées.

V.4. Etude de différentes voies d'amélioration du catalyseur par modification des conditions de synthèse

V.4.1. Introduction

Une des possibilités d'amélioration des performances catalytiques des catalyseurs serait d'augmenter la teneur relative en espèces actives et sélectives, c'est-à-dire les espèces monomériques isolées, par rapport à la teneur totale en vanadium. Ainsi, deux méthodes de préparation ont été élaborées dans le but d'essayer d'augmenter le nombre d'espèces vanadium isolées, tout en limitant celui des espèces polymériques.

Une première étude a consisté en la mise au point d'une méthode d'ajout d'espèces vanadium par greffage sur un catalyseur VO_x/SiO_2 , contenant préalablement des espèces principalement isolées (V08 et V12). Les conditions de greffage devraient permettre une augmentation du nombre des espèces isolées seulement.

La seconde étude a porté sur l'ajout, à la méthode de préparation standard, d'une étape de traitement à l'ammoniaque ayant pour but d'éliminer les espèces oligomériques ou polymériques qui auraient pu se former au cours de la synthèse.

V.4.2. Catalyseurs greffés

➤ Principe

Le principe du greffage repose sur la formation de liaisons pontantes Si-O-V entre les groupes silanols de surface du support mésoporeux et le précurseur de vanadium. La réaction de greffage a lieu au cours d'une imprégnation du support déshydraté avec une solution anhydre de précurseur de vanadium sous atmosphère inerte¹⁸. Cette méthode présente l'avantage de conserver les propriétés du support après greffage des espèces VO_x . Cependant l'agrégation des espèces vanadates et la formation de cristaux de V_2O_5 sont fréquentes à haute teneur en vanadium¹⁹. C'est pourquoi nous avons choisi comme composé de départ à greffer un catalyseur VO_x/SiO_2 déjà préparé selon la méthode standard, et ce afin de limiter la quantité de vanadium à ajouter. De plus, nous avons montré par spectroscopie Raman et infrarouge la présence de groupements silanols en grand nombre sur ces solides (paragraphe V.5.3), permettant en principe un greffage de vanadium jusqu'à une teneur totale de 7% en poids (paragraphe V.2.2). Le but était de faire réagir les groupements silanols libres de VO_x/SiO_2 avec le vanadium ajouté. Dans un premier temps, le catalyseur a été prétraité afin de le déshydrater et éviter ainsi toute réaction de décomposition du précurseur avec l'eau. De plus, les conditions de prétraitement devaient être choisies de façon à éliminer les groupements V-OH du catalyseur VO_x/SiO_2 (voir chapitre VI), afin d'éviter une polymérisation au cours du greffage avec les espèces monomériques déjà présentes en surface du catalyseur.

➤ Préparation

La méthode de greffage utilisée se déroule selon les étapes suivantes:

- Le catalyseur VO_x/SiO_2 est prétraité sous vide et en température. Deux types de prétraitement ont été utilisés. Le premier, sous vide secondaire à 100°C pendant 16 heures, devrait permettre une déshydratation du catalyseur. Le second, sous vide secondaire à 580°C pendant 16 heures, conduit à une déshydratation accompagnée d'une déshydroxylation du vanadium (voir l'étude par spectroscopie infrarouge, chapitre VI). Le catalyseur traité est conservé sous argon.
- La solution d'imprégnation est préparée avec deux types de précurseurs : l'acetylacetonate de vanadium $\text{V}(\text{acac})_3$ ou l'oxychlorure de vanadium VOCl_3 . Les solvants anhydres, le toluène ou l'acétonitrile, sont placés sous balayage d'argon. Il faut rappeler que les

manipulations avec $VOCl_3$ sont très délicates à cause de sa très forte vaporisation et de sa toxicité. Les manipulations ont donc été effectuées dans une boîte à gants sous argon pour éviter tout contact avec l'humidité de l'air.

- Le catalyseur traité est ajouté à la solution d'imprégnation sous argon. La réaction de greffage est réalisée pendant 6 heures sous agitation à température ambiante, suivies de 16 heures de vieillissement à température ambiante.
- Le mélange est filtré et lavé avec le solvant pour éliminer l'excès de précurseur n'ayant pas réagi.
- Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif à $40^\circ C$, puis le catalyseur calciné sous air selon le même programme utilisé pour la préparation des catalyseurs VO_x/SiO_2 ($650^\circ C$ pendant 6 heures, avec une rampe de montée en température de $1^\circ C \cdot min^{-1}$).

Cette méthode a été déclinée de trois façons selon la nature du précurseur ou le type de prétraitement. Les protocoles correspondant sont respectivement appelés G1, G2 et G3. Leurs conditions opératoires sont décrites dans le tableau V.6. Les protocoles G1 et G2 se distinguent par la nature du précurseur, et les protocoles G2 et G3 par le prétraitement. Les catalyseurs VO_x/SiO_2 de départ étaient soit un catalyseur V08 soit un catalyseur V12, contenant initialement 1,3 et 2,1 % en poids de vanadium. Dans tous les essais de greffage, la quantité de précurseur ajoutée était en très large excès par rapport à la teneur théorique maximale de vanadium que l'on peut ajouter.

La notation générale des catalyseurs greffés est V_xG_y avec V_x le catalyseur initial qui sera greffé (par exemple V08 ou V12) et G_y la méthode de greffage ($y=1,2$ ou 3).

Tableau V. 6: Conditions opératoires des protocoles de greffage G1, G2 et G3.

Protocole	Prétraitement	Précurseur	Solvant
G1	vide II ^a à $100^\circ C/16h$	$V(acac)_3$	toluène
G2	vide II à $100^\circ C/16h$	$VOCl_3$	acétonitrile
G3	vide II à $580^\circ C/16h$	$VOCl_3$	acétonitrile

^a vide II: vide secondaire (10^{-2} - 10^{-3} Pa)

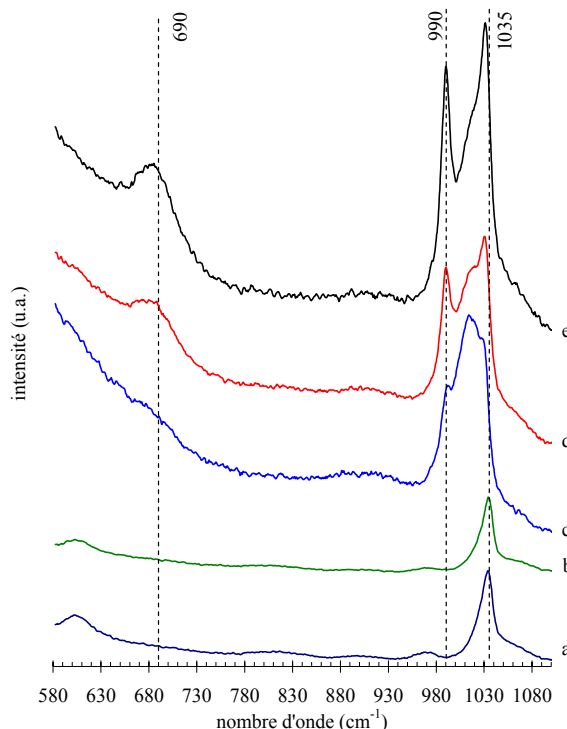
➤ Caractérisation

Les résultats d'analyse chimique des catalyseurs préparés sont donnés dans le tableau V.7. Les protocoles G1 et G3 n'ont pas permis d'augmenter la teneur en V : aucun greffage n'a donc eu lieu. Pour le protocole G2, il y a bien eu ajout d'espèces V, la teneur en V ayant été pratiquement doublée au cours de la réaction.

Tableau V. 7: Teneur en V avant et après greffage.

catalyseur	V08G1	V12G2	V12G3
teneur en V initiale (wt%)	1,3	2,1	2,1
teneur en V finale (wt%)	1,4	3,9	1,7

Le catalyseur V12G2 a été caractérisé par diffraction des rayons X. Aucune phase cristalline n'a été détectée. Cependant, la présence de V_2O_5 a été observée par microscopie Raman (figure V.10). L'échantillon a été analysé en 5 points différents. Sur les cinq spectres réalisés, les trois spectres c, d et e montrent les raies caractéristiques de cristaux de V_2O_5 (à environ 690 et 990 cm^{-1}). L'ensemble des spectres met en évidence une raie vers 1035 cm^{-1} . Cette raie est attribuée à un mode d'élongation $\nu_{\text{V}=\text{O}}$ correspondant à des liaisons très courtes ($1,56 \text{ \AA}^{20}$). De telles liaisons sont mises en évidence uniquement dans les tétraèdres déformés des espèces vanadates monomériques^{21,22,23,24,25} et sont présentes sur les catalyseurs standard VO_x/SiO_2 . Les deux spectres a et b ne montrent pas d'oxyde de vanadium et sont caractéristiques des catalyseurs standard (voir chapitre VI). Une augmentation significative de l'intensité de la raie à 1035 cm^{-1} , par rapport au catalyseur initial V12, n'a pas été observée. La quantité d'espèces isolées n'a donc pas été augmentée. La méthode G2 conduit à l'obtention d'un catalyseur VO_x/SiO_2 hétérogène, avec des particules d'oxyde de vanadium V_2O_5 .

**Figure V. 10: Spectres réalisés à 550°C sous air en cinq points différents du catalyseur V12G2.**

➤ *Conclusion*

Les différents protocoles testés n'ont soit pas permis de greffer du vanadium, soit pas permis d'obtenir des espèces vanadium dispersées. Il est vraisemblable qu'un prétraitement à haute température soit nécessaire pour déshydrater totalement le solide et éviter la réaction d'hydrolyse des précurseurs. Néanmoins les résultats obtenus avec le protocole G3 sembleraient montrer que le problème est plus complexe et que le traitement à haute température pourrait entraîner en même temps la disparition de groupements silanols voisins permettant le greffage d'espèces isolées.

V.4.3. Catalyseurs traités à l'ammoniaque

➤ *Principe*

Les catalyseurs VO_x/SiO_2 à haute teneur en vanadium contiennent à la fois des espèces monomériques et polymériques. Une augmentation du nombre d'espèces monomériques par rapport au nombre d'espèces polymériques devrait être possible par extraction de ces dernières à l'ammoniaque. Tarama et al.²⁶ ont ainsi mis en évidence une élimination des espèces vanadium polymériques et cristallines par un lavage dans une solution d'ammoniaque d'un catalyseur oxyde de vanadium supporté sur silice. Nogier et al.³⁴ ont étudié la vitesse de dissolution de l'oxyde de vanadium V_2O_5 supporté sur TiO_2 en fonction des teneurs initiales en V et des méthodes de préparation. Ils en ont conclu qu'elle dépend de la dispersion de l'oxyde de vanadium.

Une étude a été menée dans le but de voir s'il était possible de dissoudre sélectivement les espèces vanadium polymériques formées à la surface des catalyseurs par un traitement à l'ammoniaque inclus dans la procédure standard de préparation des catalyseurs VO_x/SiO_2 . Deux types de synthèse ont été réalisés à partir de la méthode standard décrite dans le paragraphe V.2.1. La première, appelée voie A, introduit une étape de lavage à l'ammoniaque après la formation et le séchage du solide mais avant la calcination. La seconde, appelée voie B, introduit le traitement à l'ammoniaque suite à la formation des espèces V, mais directement dans le milieu réactionnel.

➤ *Préparation*

Les deux voies A et B de préparation avec traitement à l'ammoniaque sont schématisées sur la figure V.11. La voie A consiste en l'ajout d'une étape de lavage du solide dans 80 mL d'une solution d'ammoniaque à 0,01 N pendant 20 min et sous agitation, avant l'étape d'extraction du surfactant à l'éthanol. La voie B consiste en l'ajout, après l'étape de reflux à 40°C, de 5 mL d'une solution d'ammoniaque commerciale à 28% en poids dans le mélange réactionnel. Le reflux est alors poursuivi pendant 16 heures supplémentaires.

Les catalyseurs issus de chacune de ces deux voies porteront respectivement la lettre A et B après leurs noms. Par exemple, le catalyseur V24A est préparé comme le catalyseur V24, c'est-à-dire avec les mêmes concentrations initiales en précurseurs, mais avec une étape supplémentaire de lavage à l'ammoniaque avant l'extraction du surfactant.

Les catalyseurs V24A et V40A ont été préparés, ainsi que le catalyseur V24B.

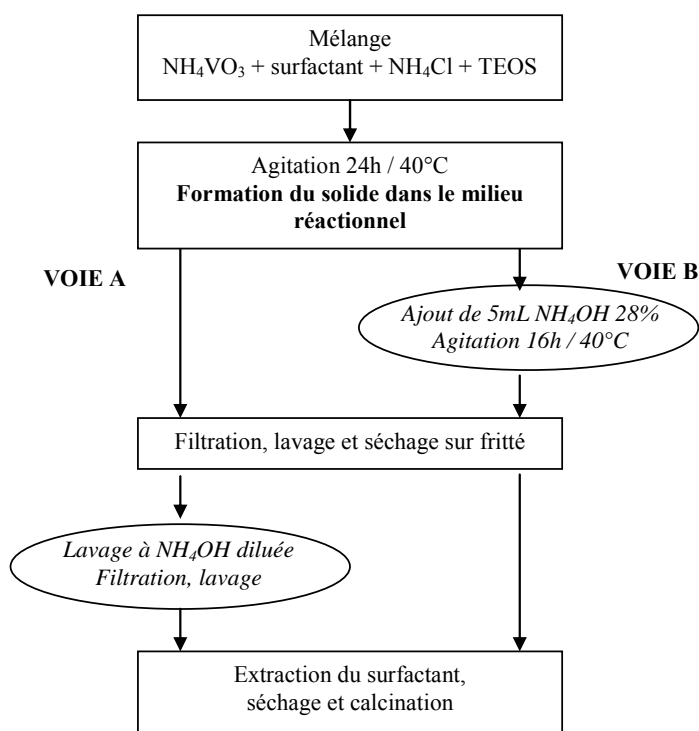


Figure V. 11: Schéma des méthodes de préparation des catalyseurs traités à l'ammoniaque selon les voies A et B.

Le catalyseur V24 a été préparé avec 16 heures supplémentaires de reflux à 40°C du mélange réactionnel, et ce dans le but d'étudier l'influence de ce paramètre sur la voie B. Le catalyseur ainsi obtenu est appelé V24'.

Au cours de sa préparation, le solide V24A est séché sur fritté avant son lavage dans une solution d'ammoniaque à 0,01N pendant 20min. Nous avons varié la concentration de la solution d'ammoniaque et la durée du lavage afin d'étudier leurs influences sur l'extraction des espèces polymériques. Quatre nouveaux catalyseurs V24A1, V24A2, V24A3 et V24A4 ont été préparés dans les conditions décrites dans le tableau V.8. Les catalyseurs V24A1 à 4 ont été séchés à 100°C puis broyés avant le traitement à l'ammoniaque, dans le but de favoriser la dispersion du solide dans la solution d'ammoniaque.

Tableau V. 8: Conditions de préparation des catalyseurs V24A1 à 4 avec variation des paramètres de séchage et de lavage à l'ammoniaque.

Catalyseur	Conditions de séchage	[NH ₄ OH] (N)	Durée du lavage (min)
V24A	sur fritté à 25°C	0,01	20
V24A1	à l'étuve à 100°C	0,01	10
V24A2	à l'étuve à 100°C	0,01	20
V24A3	à l'étuve à 100°C	0,001	10
V24A4	à l'étuve à 100°C	0,001	20

➤ *Caractérisation*

La teneur en vanadium des catalyseurs traités à l'ammoniaque a été dosée. Le tableau V.9 reporte les valeurs obtenues ainsi que les teneurs théoriques correspondant à la concentration initiale en précurseur de vanadium.

Tableau V. 9: Résultats d'analyse chimique des catalyseurs traités à l'ammoniaque et comparaison avec les valeurs théoriques de départ.

Catalyseur	V24A	V24A1	V24A2	V24A3	V24A4	V40A	V24B	V24'
V(%) théorique	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	6,2	4,1	4,1
V (%) mesuré	3,3	2,9	2,6	3,8	3,8	5,2	2,7	4,1

Les traitements réalisés à l'ammoniaque permettent une dissolution du vanadium. La voie B permet une plus grande élimination du vanadium que la voie A, puisque V24B est moins chargé en vanadium que V24A. En ce qui concerne le lavage selon la voie A, un séchage et un broyage permettent une meilleure dissolution du vanadium (V24A et V24A2). La durée du traitement a peu d'influence sur la teneur en V, au contraire de la concentration en ammoniaque : une concentration à 0,01N (V24A1 et 2) permet une plus grande perte de vanadium qu'une concentration à 0,001N (V24A3 et 4).

Un allongement de la durée de l'étape de reflux ne modifie pas la teneur finale en vanadium (V24').

Les diffractogrammes DRX réalisés sur les catalyseurs V24A, V24' et V24B présentent un seul pic large à environ 2° (2θ), de plus ou moins grande intensité. Le diffractogramme de V24A est similaire à ceux des catalyseurs standard. Il apparaît que la voie B permet une légère amélioration de la cristallinité du catalyseur final. Cette meilleure cristallinité serait peut-être due à l'allongement de la durée du reflux du mélange réactionnel, puisque l'on observe également une légère amélioration de la cristallinité sur le catalyseur V24'. Il n'y a pas de détection, pour tous les échantillons, de phase cristalline V_2O_5 .

La réductibilité des catalyseurs traités selon la voie A a été caractérisée par thermo-réduction programmée (TRP). Si le lavage à l'ammoniaque a bien éliminé sélectivement les espèces polymériques, alors nous devrions observer la même quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces isolées que celle du catalyseur standard préparé avec la même teneur initiale en vanadium (V24 pour la série V24A et V40 pour V40A). De plus, la valeur de dispersion devrait être supérieure à celle du catalyseur standard de même teneur initiale en vanadium. Les résultats en termes de quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces vanadium isolées (pic R1) et de dispersion en fonction de la teneur totale en vanadium sont représentés sur la figure V.12.

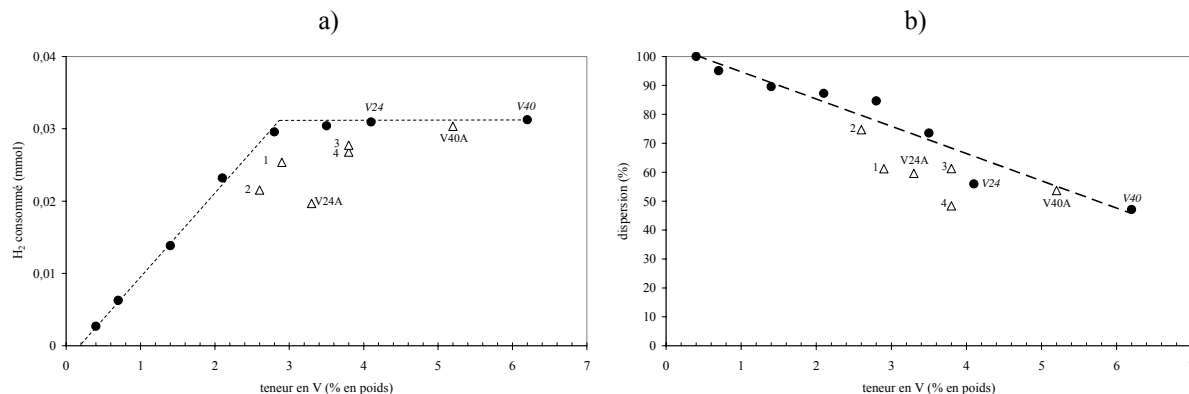


Figure V. 12 : a) Consommation d'hydrogène par les espèces isolées (calculée sur le pic R1), et b) Dispersion du vanadium en fonction de la teneur en vanadium des catalyseurs standard (●) et traités à l'ammoniaque (Δ). Le nom des catalyseurs V24A1 à 4 est abrégé sur la figure par 1 à 4.

La quantité d'hydrogène consommée calculée sur le pic R1 du catalyseur V40A est proche de celle de V40 (figure V.12a). Il semblerait donc que la quantité d'espèces isolées est proche de celle de V40, préparé avec la même teneur initiale en vanadium. De plus, la valeur de la dispersion de V40A est supérieure à celle de V40 (54% contre 47%). Le lavage à l'ammoniaque aurait donc bien permis une dissolution sélective des espèces polymériques, et en particulier des cristaux de V_2O_5 puisque la contribution du pic R3 a diminué de moitié.

Pour les autres catalyseurs traités à l'ammoniaque, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces vanadium isolées est inférieure à celles des catalyseurs standard (figure V.12a) et les valeurs de dispersion sont proches ou légèrement supérieures de celle de V24 (sauf pour V24A4). Il semblerait donc que le lavage à l'ammoniaque entraîne la dissolution indifféremment d'espèces polymériques et isolées.

➤ *Résultats catalytiques*

Les catalyseurs traités selon la voie A, V24A et V40A ont été testés en oxydation ménagée du méthane. Les performances du catalyseur V24A sont comparées à celles de V20, le catalyseur standard de même teneur en V. Le catalyseur V40A étant très chargé en vanadium, sa masse a été diminuée de façon à obtenir la même quantité de V dans le lit catalytique que pour V20.

Le tableau V.10 présente les conditions des tests catalytiques. Le tableau V.11 donne les sélectivités en formaldéhyde et les conversions obtenues à des températures variant entre 550 et 590°C.

Tableau V. 10: Conditions opératoires des tests catalytiques des catalyseurs V20, V24A et V40A. Composition de la charge (%mol) : $O_2/N_2/CH_4/H_2O = 13/40/38/9$.

Conditions opératoires	Catalyseurs		
	V20	V24A	V40A
Débit de la charge ($mL \cdot min^{-1}$)	82	82	82
Masse de catalyseur (mg)	40	40	26
GHSV ($L \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$)	123000	123000	189000
Bilan carbone (%)	99-101	99-101	99-101

Tableau V. 11: Performances des catalyseurs V24A, V40A et V20.

Température (°C)	V24A		V40A		V20	
	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)	Conversion (%)	Sélectivité HCHO (%)
550	2,0	75	1,8	76	2,6	75
560	2,8	68	2,6	67	3,8	66
570	4,3	57	3,8	56	5,5	57
580	6,3	46			8,0	46
590	7,5	40			9,3	35

Les catalyseurs V24A et V40A sont moins actifs et moins sélectifs que le catalyseur standard. Ceci peut s'expliquer, pour V24A, par la faible teneur en espèces isolées observées en TRP, qui sont les espèces les plus sélectives et probablement les plus actives. Les faibles performances de V40A pourrait s'expliquer par la présence des cristaux de V_2O_5 non dissous ou par la présence, à haute teneur en vanadium, de différentes espèces isolées plus ou moins actives et sélectives.

Le catalyseur traité selon la voie B, V24B, et le catalyseur V24' ont également été testés. Leurs propriétés catalytiques sont comparées à celles des catalyseurs standard de même teneur en V. Le tableau V.12 présente les conditions des tests catalytiques. Le tableau V.13 donne les sélectivités en formaldéhyde et les conversions obtenues à des températures variant entre 550 et 590°C.

Tableau V. 12: Conditions opératoires des tests catalytiques des catalyseurs V16, V24B, V24 et V24'. Composition de la charge (%mol) : O₂/N₂/CH₄/H₂O = 13/40/38/9.

Conditions opératoires	Catalyseurs			
	V16	V24B	V24	V24'
Débit de la charge (mL.min ⁻¹)	82	82	82	82
Masse de catalyseur (mg)	60	60	60	60
GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	82000	82000	82000	82000
Bilan carbone (%)	99-101	99-101	99-101	99-101

Tableau V. 13: Performances^a des catalyseurs V16, V24B, V24 et V24'.

Temp. (°C)	V16 (2,8% V)		V24B (2,7% V)		V24 (4,1% V)		V24' (4,1% V)	
	Conv (%)	Sél HCHO (%)	Conv (%)	Sél HCHO (%)	Conv (%)	Sél HCHO (%)	Conv (%)	Sél HCHO (%)
550	2,5	77	2,2	75	3,0	75	2,0	73
560	3,7	70	3,0	67	5,3	59	3,2	63
570	5,4	59	5,0	53			5,1	52
590	9,2	42	10,0	28	9,1	37	10,0	28

^a Conv: conversion, Sél : sélectivité

Le catalyseur V24B est moins actif et moins sélectif que le catalyseur standard de même teneur en vanadium V16. Ces performances plus faibles pourraient être en partie expliquées par le prolongement de l'étape de reflux à 40°C. En effet, le catalyseur V24', qui a été préparé dans les mêmes conditions, mais sans ajout d'ammoniaque, possède lui aussi des performances catalytiques inférieures. Le prolongement de l'étape de reflux pourrait favoriser une agglomération diminuant le nombre des espèces isolées. Mais les performances inférieures de V24B pourrait également être expliquées par le traitement à l'ammoniaque entraînant une dissolution du vanadium (perte de 34% du vanadium) non sélective comme pour la voie A.

➤ Conclusions

Les deux méthodes de traitement à l'ammoniaque étudiées ont permis une dissolution du vanadium, donnant lieu à des catalyseurs plus faiblement chargés en vanadium que les catalyseurs standard préparés avec une même teneur initiale. Néanmoins, les catalyseurs ainsi préparés n'ont pas donné de meilleures performances catalytiques.

La méthode de lavage A permet une dissolution des espèces polymériques et de V_2O_5 . Cependant, il apparaît que pour la majorité des catalyseurs, la dissolution n'ait pas été sélective. En fait, il semblerait que cette méthode ne soit efficace que pour les catalyseurs à très hautes teneurs en vanadium comme pour V40/V40A, avec une dissolution sélective qui s'applique à l'oxyde de vanadium.

La méthode de lavage B ne permet pas non plus d'améliorer les résultats catalytiques.

V.5. Comparaison des catalyseurs VO_x/SiO_2 synthétisés selon notre méthode avec des catalyseurs de même type reportés dans la littérature

V.5.1. Introduction

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il est très difficile d'améliorer les performances de nos catalyseurs VO_x/SiO_2 par modification des conditions de synthèse en essayant d'augmenter la quantité d'espèces vanadium monomériques. Nous avons alors réalisé une analyse bibliographique sur les méthodes de préparation de catalyseurs de type oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse. Nous avons sélectionné trois méthodes de préparation particulièrement intéressantes car permettant en principe une bonne isolation des espèces vanadium. Ces méthodes ont été reproduites et les catalyseurs synthétisés ont été appelés $\text{VO}_x/\text{MCM41}$, V-MCM41 et V- SiO_2 . Ces catalyseurs ont également été caractérisés et testés.

La méthode de synthèse du catalyseur $\text{VO}_x/\text{MCM41}$ a été mise au point par Berndt et al., dans le but de développer un catalyseur d'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde. Les résultats catalytiques que nous avons obtenus avec ce catalyseur ont donc pu être comparés avec ceux donnés par les auteurs. Le catalyseur V-MCM41, mis au point par Q. Zhang et al.^{27,28,29}, a été testé par les auteurs en oxydation partielle de l'éthane, du propane et de l'isobutane, mais pas du méthane. Le solide V- SiO_2 , élaboré par Luca et al.^{30,31}, n'a pas été testé en catalyse.

V.5.2. Préparation des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse selon différentes méthodes de préparation de la littérature

➤ Catalyseur $VO_x/MCM41$

Le catalyseur $VO_x/MCM41$ est préparé par imprégnation du support MCM41 avec une solution aqueuse de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 , selon une méthode décrite par Berndt et al.

La préparation du support MCM41 est réalisée d'après la méthode classique proposée par Kumar et al. Une solution contenant 3,36 g de cetyltriméthylamine bromure ($C_{16}TMABr$), 168 mL d'eau et 13 mL de la solution de NH_4OH à 28% est maintenue sous agitation pendant 10 minutes avant l'ajout de 14 mL de tétraéthyl-orthosilicate (TEOS). La composition molaire du gel obtenu est de 1 M TEOS / 1,64 M NH_4OH / 0,15 M $C_{16}TMABr$ / 126 M H_2O . Le gel, maintenu sous agitation pendant une nuit, conduit à un solide récupéré par filtration et lavé consécutivement par l'eau permutée et l'éthanol absolu. Ce solide est ensuite séché à $120^\circ C$ pendant une nuit. La calcination s'effectue à $550^\circ C$, température suffisante pour l'élimination du surfactant, pendant 5 heures avec une rampe de montée en température de $1^\circ C \cdot min^{-1}$. Les caractérisations physico-chimiques du solide obtenu par les techniques de diffraction des rayons X (DRX) et d'adsorption isotherme sont présentées sur la figure V.13. Elles correspondent bien à celles d'une MCM41.

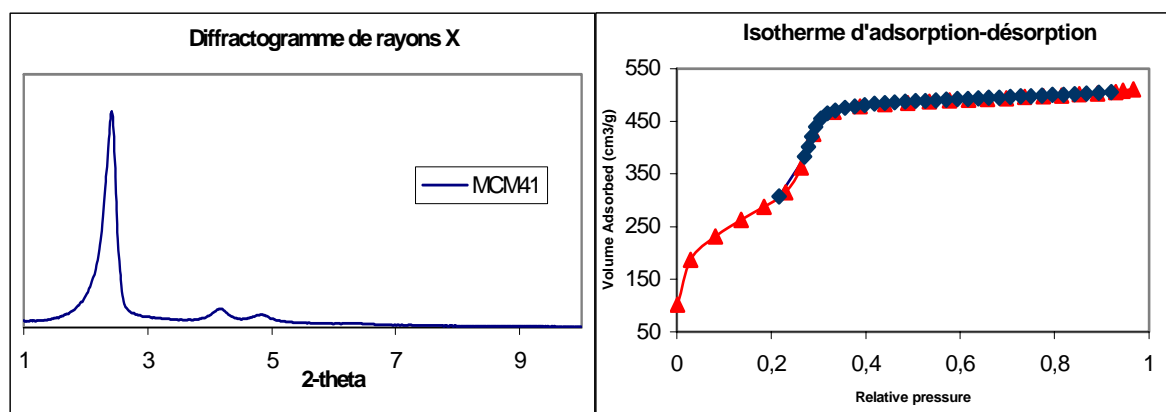


Figure V. 13: Caractérisation de la MCM41 préparée au laboratoire selon la méthode de Berndt et al..

Pour préparer le catalyseur $VO_x/MCM41$, nous avons utilisé 1,5 g de support MCM41 et 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,095 g de NH_4VO_3 . Le support est prétraité sous vide dans un évaporateur rotatif à $80^\circ C$ pendant six heures. Maintenu sous vide, il est refroidi à la

température ambiante et la solution de NH_4VO_3 est alors injectée dans le ballon de l'évaporateur. Le ballon est maintenu en rotation pendant une heure. Ensuite, l'eau est lentement évaporée à $50^\circ C$. Le solide obtenu est séché à $120^\circ C$ pendant 8 heures et calciné sous air à $600^\circ C$ pendant 16 heures.

➤ *Catalyseur V-MCM41*

Le catalyseur V-MCM41 est préparé selon une méthode d'introduction du vanadium dans la structure mésoporeuse d'une silice MCM-41 décrite par Zhang et al.^{27,28,29}. L'introduction du vanadium se fait par échange ionique entre les ions vanadyles $(VO)^{2+}$ d'une solution aqueuse et les cations du surfactant de la silice MCM-41 avant sa calcination.

Le support MCM41 est préparé par synthèse hydrothermale comme indiquée par Zhang et al.. Dans un premier temps, une solution de 26,4 g de surfactant $C_{16}TMABr$ dans 110 mL d'eau est ajoutée à une solution de 31,4 g de silicate de sodium Na_2SiO_3 (27wt% SiO_2) dans 60 mL d'eau. Le pH est ensuite ajusté à 11 par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 4 N. Le gel obtenu est agité 1 heure puis transféré dans un bécher en téflon pour la synthèse hydrothermale en autoclave à $120^\circ C$ pendant 96 heures. Le solide est récupéré par filtration, lavé à l'eau déionisée pour éliminer l'excès d'ions sodium et de surfactant. Il est ensuite séché à $40^\circ C$ sous vide pendant 24 heures. Une solution d'oxalate de vanadium VOC_2O_4 est préparée par dissolution à chaud de 0,61 g d'oxyde de vanadium V_2O_5 dans 40 mL d'une solution d'acide oxalique 0,25 M. 2 g de support MCM41 (contenant environ 50% en poids de surfactant) sont ajoutés à la solution d'oxalate de vanadium. Le mélange est agité vigoureusement à température ambiante pendant 1 heure puis à $80^\circ C$ pendant 20 heures. Le solide est filtré, lavé à l'eau déionisée et séché à $40^\circ C$ sous vide pendant 24 heures. Il est finalement calciné pendant 6 heures à $650^\circ C$ sous air, avec une montée en température de $1^\circ C \cdot min^{-1}$.

➤ *Catalyseur V-SiO₂*

Le catalyseur V-SiO₂ est un oxyde de vanadium dispersé sur silice préparé par hydrolyse basique des précurseurs tétraéthyl-orthosilicate et surfactant-vanadate en milieu alcoolique^{30,31}. Par rapport au protocole de synthèse décrit par Luca et al., où le surfactant est uniquement introduit sous la forme du sel de vanadate, la quantité de surfactant a été

augmentée dans le but d'essayer d'accroître la taille des pores pour obtenir un support mésoporeux.

Dans un premier temps, le précurseur surfactant-vanadate est synthétisé par ajout du surfactant $C_{16}TMABr$ en excès (4,73 g) à 100 mL d'une solution 0,115 M de métavanadate d'ammonium. Le précipité blanc obtenu est récupéré par filtration, lavé à l'eau déionisée pour éliminer l'excès de surfactant, puis séché à 50°C. L'analyse du solide par diffraction des rayons X confirme l'obtention du précurseur surfactant-vanadate. Le diffractogramme, présenté sur la figure V.14, montre une série de pics attribués aux réflexion $(0,0,l)$.

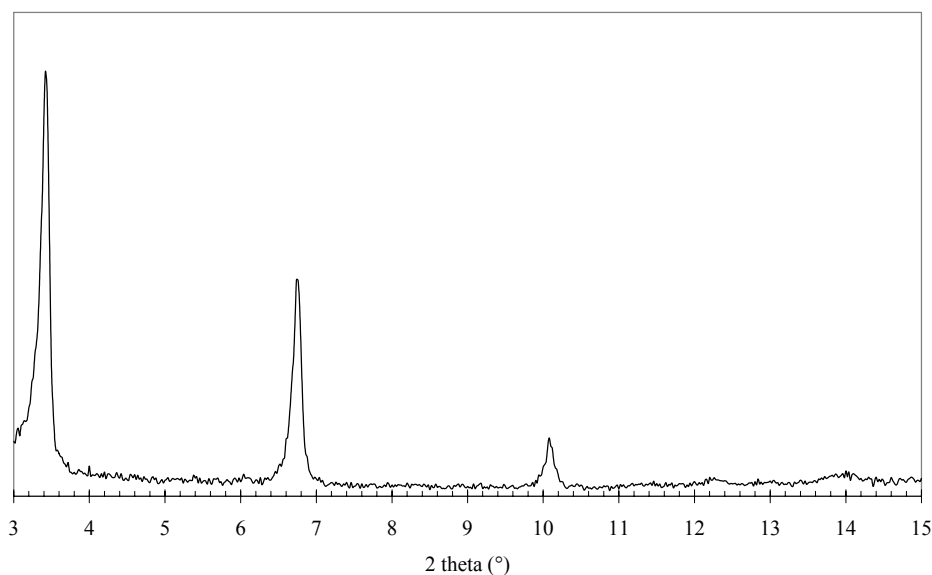


Figure V. 14: Diffractogramme de rayons X du précurseur $C_{16}TMA$ -vanadate.

Pour synthétiser le catalyseur $V-SiO_2$, 1,07 g du précurseur surfactant-vanadate sont dissous dans 40 mL d'éthanol. Dans cette solution maintenue à chaud (50°C), est ajoutée une solution de 9,11 g de $C_{16}TMABr$ dissous dans 40 mL d'éthanol. Le précurseur de silicium est ensuite ajouté (24,66 g de tétraéthyl-orthosilicate), puis 10 mL d'eau. Le pH est ajusté à 10 avec quelques gouttes d'hydroxyde de tetraméthyl-ammonium (TMAOH). Le mélange est porté à reflux pendant 3h30. Le précipité est récupéré par filtration, lavé à l'éthanol et séché à l'air. Il est ensuite calciné pendant 6 heures à 600°C sous air, avec une montée en température de $1^{\circ}C.min^{-1}$.

V.5.3. Caractérisation des catalyseurs préparés

➤ Teneur en vanadium et texture

La teneur en vanadium des catalyseurs a été analysée (tableau V.14). Les teneurs en poids sont comprises entre 2 et 4%. Des mesures de surface spécifique et des isothermes d'adsorption-désorption ont également été réalisées. Les isothermes d'adsorption-désorption sont de type IV caractéristique des mésoporeux, avec une boucle d'hystérésis de type H2 pour VO_x/MCM41 et V-MCM41. En ce qui concerne V-SiO₂, l'isotherme d'adsorption-désorption est de type I caractéristique des microporeux. Le tableau V.12 résume les propriétés texturales de ces catalyseurs.

Tableau V. 14: Teneur en vanadium et caractéristiques texturales des catalyseurs VO_x/MCM41, V-MCM41 et V-SiO₂.

Catalyseur	VO _x /MCM41	V-MCM41	V-SiO ₂
Teneur en V (%)	2,8	2,1	3,5
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	680 ^a	941	858
Taille de pore moyenne (nm)	3,0 ^a	3,0	1,5

^a valeurs reportées dans la référence 8.

➤ Structure cristalline

Le diffractogramme de rayons X du catalyseur V-SiO₂ entre 1 et 10° (2θ) est caractéristique d'un solide mal organisé avec la présence d'un seul pic large à environ 2,5° (2θ) attribué à la réflexion (1,0,0) de la silice. La figure V.15 montre les diffractogrammes de rayons X de V-MCM41 et de son support. Le diffractogramme de V-MCM41 présente les quatre pics de diffraction correspondant aux familles de plans (1,0,0), (1,1,0), (2,0,0) et (2,1,0) de la MCM41. Il y a eu conservation de la structure hexagonale de la MCM au cours de la préparation. Les paramètres de mailles de V-MCM-41 et de MCM-41 sont très proches : 4,78 et 4,79 nm respectivement pour *a*, et 7,81 et 7,82 nm pour *c*. Concernant le catalyseur VO_x/MCM41, les deux premiers pic de diffraction (1,0,0) et (1,1,0) du support MCM41 sont observés sur le diffractogramme.

Aucun pic n'est observé aux grandes valeurs de 2 θ pour l'ensemble des catalyseurs, ce qui montre qu'il n'y a pas eu formation d'oxyde de vanadium en quantité significative ou possédant une taille de particule suffisante pour diffracter.

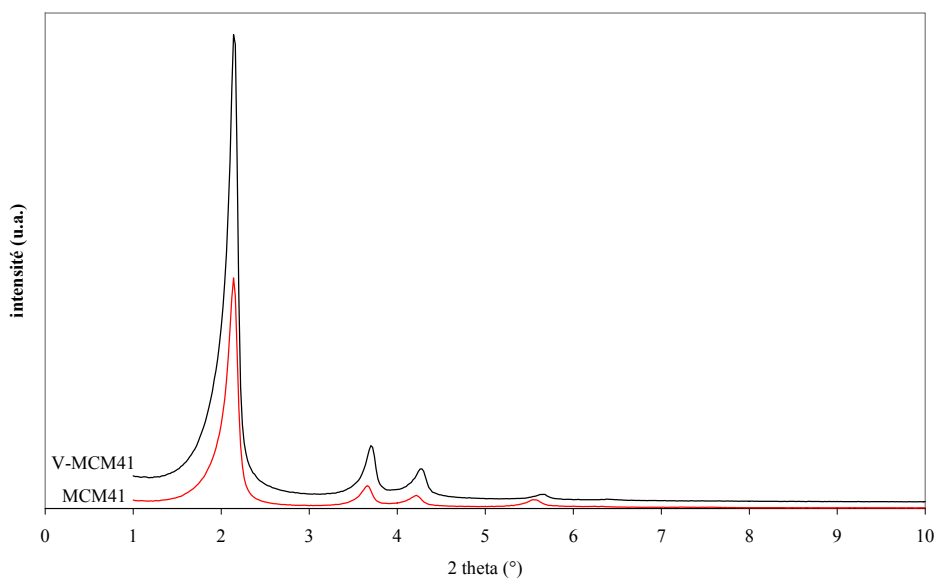


Figure V. 15: Diffractogrammes de rayons X de V-MCM41 et du support MCM41.

➤ Réductibilité et dispersion du vanadium

La réductibilité des catalyseurs a été caractérisée par thermo-réduction programmée (TRP). Les courbes TRP obtenues ont été analysées comme décrit précédemment pour les catalyseurs standard (paragraphe V.2.2). Les résultats en termes de quantité d'hydrogène consommée pour réduire les espèces vanadium isolées (pic R1) et de dispersion en fonction de la teneur totale en vanadium sont représentés sur la figure V.16.

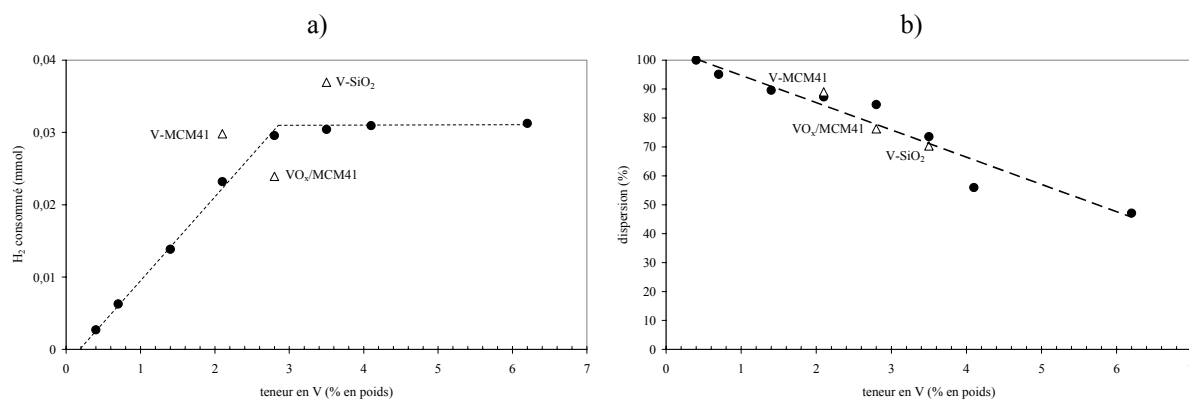


Figure V. 16: a) Consommation d'hydrogène par les espèces isolées (calculée sur le pic R1), et b) Dispersion du vanadium en fonction de la teneur en vanadium des catalyseurs standard (●) et des catalyseurs de même type issus de la littérature (Δ).

Les trois méthodes de préparation issues de la littérature ont permis de synthétiser des catalyseurs avec des valeurs de dispersion du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs VO_x/SiO_2 . De plus, les quantités d'hydrogène consommées pour réduire les espèces isolées sont élevées, et mêmes supérieures à celles des catalyseurs VO_x/SiO_2 pour les catalyseurs V-MCM41 et V-SiO₂ à teneur totale en vanadium équivalente. Dans le cas où ces catalyseurs possèdent des espèces isolées de même réductibilité que celles des catalyseurs VO_x/SiO_2 , cela signifie que ces espèces existent en plus grand nombre pour les catalyseurs V-MCM41 et V-SiO₂. Ces deux méthodes de préparation sélectionnées permettraient donc bien une amélioration de l'isolation du vanadium.

➤ *Structure des espèces vanadium et groupements silanols du support*

Les catalyseurs $\text{VO}_x/\text{MCM41}$, V-MCM41 et V-SiO₂ ont été caractérisés par spectroscopie Raman. Cette technique permet d'analyser à la fois la structure des espèces vanadium, en particulier la liaison courte V=O dont la raie $\nu_{(\text{V}=\text{O})}$ à 1035 cm^{-1} est caractéristique des espèces vanadium monomériques, et à la fois le support, notamment avec la raie à 3740 cm^{-1} attribuée aux vibrations $\nu_{(\text{SiO}-\text{H})}$ des silanols isolés. Les spectres obtenus sont comparés à ceux des catalyseurs standard VO_x/SiO_2 de même teneur en vanadium. De plus, une étude quantitative a été réalisée en calculant le rapport d'intensité des raies à 3740 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} , correspondant aux groupements SiOH et V=O.

La figure V.17 présente les spectres des catalyseurs $\text{VO}_x/\text{MCM41}$ et V-SiO₂, ainsi que les spectres des catalyseurs V16 et V20 de teneurs en vanadium comparables. Tous les spectres ont des allures similaires et ont été réalisés sous air à 550°C sur cinq points de chaque catalyseur. Les catalyseurs étant très homogènes, nous avons représenté sur la figure les spectres moyennés sur ces cinq points. Le catalyseur V-MCM41 n'est pas présenté ici car il montre de grandes hétérogénéités. Il n'est donc pas pris en compte dans cette étude quantitative.

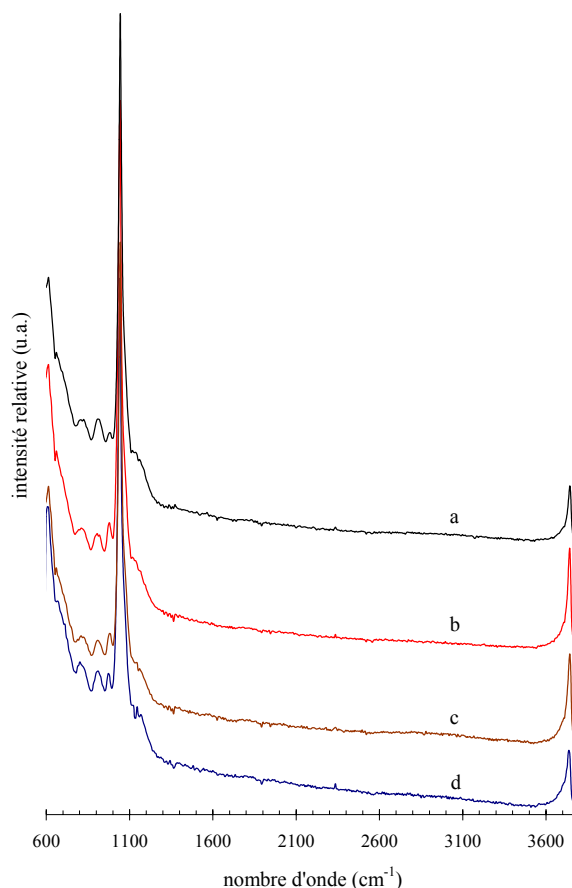


Figure V. 17: Spectres Raman des catalyseurs a) V-SiO₂, b) V20, c) V16 et d) VO_x/MCM41 à l'état déshydraté à 550°C.

Le tableau V.15 présente les teneurs en V des catalyseurs VO_x/MCM41, V-SiO₂, V16 et V20 et pour chacun d'entre eux le rapport d'intensité des raies à 3740 et 1035 cm⁻¹. A même teneur en vanadium, les catalyseurs VO_x/SiO₂ présentent un rapport I(3740)/I(1035) pratiquement deux fois supérieur à celui des catalyseurs préparés différemment.

Tableau V. 15: Teneurs en V des catalyseurs V-SiO₂, V16, V20 et VO_x/MCM41 et rapports d'intensité des raies à 3740 cm⁻¹ (Si-OH) et 1035 cm⁻¹ (V=O).

Catalyseur	Teneur en V (% en poids)	I(3740)/I(1035) (%)
VO _x /MCM41	3	11
V16	3	20
V-SiO ₂	3,5	12
V20	3,5	18

La différence de concentration en groupement silanols pourrait être expliquée par les conditions particulières de synthèse des catalyseurs VO_x/SiO₂. D'une part, les catalyseurs VO_x/SiO₂ ont été préparés en milieu légèrement acide, au contraire des catalyseurs de la littérature dont la synthèse des supports MCM41 (VO_x/MCM41 et V-MCM41) et la co-condensation des précurseurs de silicium et de vanadium (V-SiO₂) ont eu lieu en milieu

basique. Lorsque la condensation du gel de silice se fait en milieu acide, une faible réticulation du réseau silicique est favorisée, ce qui permettrait une concentration élevée en silanols³². D'autre part, les catalyseurs VO_x/SiO₂ sont faiblement ordonnés, ce qui pourrait favoriser une plus forte concentration en silanols par rapport aux catalyseurs de support MCM41. Une étude réalisée par Kumar et al. a en effet mis en évidence qu'une silice mésoporeuse désordonnée est plus hydroxylée qu'un support ordonné de type MCM41.

Le profil asymétrique de la raie à 3740 cm⁻¹ indique une probable distribution d'espèces silanols (SiOH terminaux et isolés, SiOH voisins avec liaisons hydrogène)^{8,33}. Ainsi, nous pouvons suggérer que les catalyseurs VO_x/SiO₂ pourraient se différencier des catalyseurs de la littérature par la quantité de groupements silanols, mais aussi par la nature de ces groupements. Par exemple, ils pourraient exister en surface des catalyseurs VO_x/SiO₂ des groupements SiOH isolés qui seraient liés à la stabilisation d'une espèce vanadium monomérique particulière.

V.5.4. Comparaison des performances catalytiques

Les catalyseurs VO_x/MCM41, V-MCM41 et V-SiO₂ ont été testés en oxydation du méthane selon nos conditions. Les résultats sont comparés aux catalyseurs standard VO_x/SiO₂ de même teneur en V. Ainsi, le catalyseur VO_x/MCM41 est comparé à V16, V-MCM41 à V12 et V-SiO₂ à V20.

Le tableau V.16 présente les conditions des tests catalytiques. Le tableau V.17 donne les résultats catalytiques obtenus aux températures de 550, 570 et 590°C.

Tableau V. 16: Conditions opératoires des tests catalytiques des catalyseurs VO_x/MCM41, V-MCM41 et V-SiO₂. Composition de la charge (%mol) : O₂/N₂/CH₄/H₂O = 13/40/38/9.

Conditions opératoires	Catalyseurs					
	V12	V-MCM41	V16	VO _x /MCM41	V20	V-SiO ₂
Débit de la charge (mL.min ⁻¹)	82	82	82	82	82	82
Masse de catalyseur (mg)	60	60	45	45	40	60
GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	82000	82000	109300	109300	123000	82000
Bilan carbone (%)	99-101	99-101	99-101	99-101	99-101	99-101

Tableau V. 17: Comparaison des performances catalytiques à 550 et 590°C des catalyseurs V-MCM41, VO_x/MCM41, V-SiO₂ et des catalyseurs VO_x/SiO₂.

Catalyseur	%V	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				Rdt (%) HCHO	Productivité HCHO (g.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
					CH ₂ O	CH ₃ OH	CO	CO ₂		
V12	2,1	82000	550	2,6	76	1	23	0	1,9	800
			570	5,3	61	1	38	1	3,2	1300
			590	9,4	44	1	53	2	4,2	1700
V-MCM41	2,1	82000	550	0,7	63	0	29	8	0,4	200
			570	1,5	52	0	41	7	0,8	300
			590	3,3	41	0	53	6	1,4	600
V16	2,8	109300	550	2,5	77	1	21	1	1,9	1100
			570	5,4	59	1	38	2	3,2	1800
			590	9,2	42	1	54	3	3,9	2200
VO _x /MCM41	2,8	109300	550	0,8	84	13	1	2	0,6	400
			570	2,2	73	25	1	2	1,6	1000
			590	4,6	58	39	2	1	2,7	1700
V20	3,5	123000	550	2,6	75	1	23	1	1,9	1200
			570	5,5	57	1	41	1	3,1	2000
			590	9,3	35	0	62	3	4,2	2100
V-SiO ₂	3,5	82000	550	1,7	68	1	29	2	1,1	500
			570	4,0	53	0	44	3	2,1	900
			590	8,0	36	0	60	4	2,9	1200

Pour une même teneur en vanadium, et à GHSV et température de réaction identiques, les catalyseurs VO_x/MCM41 et V-MCM41 sont systématiquement moins actifs que les catalyseurs VO_x/SiO₂. Le catalyseur V-SiO₂, dont la masse chargée dans le réacteur était supérieure à celle de V20, donne également des conversions inférieures à celle de V20 alors que le temps de contact était plus élevé. Les productivités en formaldéhyde sont également très inférieures. Pour comparer les sélectivités en formaldéhyde, une étude à isoconversion aurait été nécessaire. Néanmoins, nous pouvons conclure que les catalyseurs de la littérature sont moins performants que les catalyseurs VO_x/SiO₂ en terme d'activité et de productivité en formaldéhyde.

Le tableau V.18 indique les résultats décrits dans la littérature avec le catalyseur VO_x/MCM41. Les auteurs ont testé ce catalyseur en oxydation ménagée du méthane avec et sans eau. Nous avons reproduit les conditions de tests sans eau et nous obtenons des résultats très proches de ceux de la littérature. Il semble donc que les conditions de préparation aient bien été reproduites. Les performances décrites dans la littérature sous eau ont été obtenues au cours d'un cycle absence puis alimentation en eau. Les conditions opératoires du test avec eau sont proches des nôtres concernant la composition de la charge, mais différentes concernant le temps de contact et la température de réaction. Avec nos conditions de test, le catalyseur VO_x/MCM41 est plus actif et sélectif à une température de réaction plus basse.

Tableau V. 18 : Conditions opératoires et résultats catalytiques de VO_x/MCM41 décrits dans la littérature⁸ et obtenus dans notre laboratoire.

Catalyseur	Charge O ₂ /N ₂ /CH ₄ /H ₂ O	GHSV (L.kg ⁻¹ .h ⁻¹)	T (°C)	C ^a (%)	Sélectivité (%)				P _{HCHO} ^b (g.kg ⁻¹ .h ⁻¹)
					CH ₂ O	CH ₃ OH	CO	CO ₂	
2,8V/MCM-41	8/32/45/15	300000	622	2,9	38	2	-	-	1992
2,8V/MCM-41	10/37/53/0	180000	595	3,2	29	1	-	-	1083
VO _x /MCM41 ^c	10/37/53/0	180000	595	3,1	28	1	66	5	1091

^a C: conversion, ^b P_{HCHO}: productivité en formaldéhyde, ^c notre étude

V.5.5. Conclusions

A teneur en vanadium équivalente, les catalyseurs préparés selon des méthodes décrites dans la littérature donnent des performances catalytiques inférieures à nos catalyseurs VO_x/SiO₂. Or, la caractérisation par TRP montrait des dispersions du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs VO_x/SiO₂. Ceci nous permet de suggérer que l'isolation du vanadium n'est pas le seul paramètre à l'origine de l'efficacité des catalyseurs VO_x/SiO₂ dans l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde. Nous avons montré par spectroscopie Raman que les catalyseurs V16 et V20 se différenciaient par une forte concentration en groupements silanol par rapport aux autres catalyseurs de la littérature. Nous pouvons donc penser que le support joue un rôle dans la réaction et/ou dans l'obtention de sites actifs et sélectifs.

V.6. Conclusion

Nous avons mis au point une méthode de préparation originale de catalyseurs de type oxyde de vanadium supporté sur silice VO_x/SiO₂, qui se caractérisent par une surface spécifique élevée typique des composés mésoporeux, une faible cristallinité et une grande dispersion du vanadium à faible teneur (inférieure à 3% en poids). A plus haute teneur, les valeurs de dispersion diminuent par la formation des espèces polymériques. Nous avons montré que les sites monomériques sont les sites actifs les plus sélectifs en formaldéhyde, comme il est également suggéré par de nombreux auteurs^{7,8,9,13,14}. La modification des conditions de synthèse de ces catalyseurs pour essayer d'augmenter la teneur des espèces isolées n'a pas donné de résultats concluants. Cependant, les performances catalytiques ont pu être améliorées en optimisant les conditions de tests, en particulier la teneur en eau et le temps de contact limitant la dégradation successive du formaldéhyde. Ainsi, des valeurs élevées de

productivité en formaldéhyde ont pu être atteintes, supérieures à celles décrites dans la littérature jusqu'à maintenant. De même, les performances en terme de sélectivité-conversion des catalyseurs VO_x/SiO_2 sont supérieures à celles de catalyseurs de même type préparés selon différentes méthodes de la littérature, malgré des valeurs de dispersion et de quantités d'hydrogène consommées par les sites isolés proches voire supérieures. Ainsi, l'isolation des sites serait une condition nécessaire pour éviter l'oxydation profonde et permettre une sélectivité en formaldéhyde élevée, mais non suffisante. L'origine de l'efficacité des catalyseurs VO_x/SiO_2 serait liée à la nature du site catalytique. Nous avons observé par spectroscopie Raman que les catalyseurs actifs et sélectifs possèdent une liaison courte $V=O$ et une concentration élevée en groupements silanols. La juxtaposition de ces deux espèces pourrait engendrer des sites actifs et sélectifs. Une étude plus approfondie sur la caractérisation du site catalytique est présentée dans le chapitre suivant.

V.7. Références bibliographiques

- ¹ L.Nguyen, *Oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde sur des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse*, 164p, Thèse, Chimie, Lyon I (2003).
- ² J.-M.M.Millet, L.Nguyen, S.Loridant, FR2856398 (2004), attribué à Arkema.
- ³ B.M.Weckhuysen, D.E.Keller, *Catal. Today*, 2811 (2001) 1.
- ⁴ C.F.Base, R.E.Mesmer, *The Hydrolysis of Cation*, Wiley, New York, 1970.
- ⁵ Q.Huo, D.I Margolese, U.Ciesla, D.G.Demuth, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, A.Firouzi, B.F.Chmelka, F.Schüth, G.D.Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176.
- ⁶ D.Kumar, K.Schumacher, K.du Fresne von Hohenesche, M.Grun, K.K.Unger, *Coll. Surf.: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 109.
- ⁷ V.Fornes, C.Lopez, H.H.Lopez, A.Martinez, *Appl. Catal. A: General*, 249 (2003) 345.
- ⁸ B.Berndt, A.Martin, A.Brücker, E.Schreier, D.Müller, H.Kosslick, G.-U.Wolf, B.Lücker, *J. Catal.*, 191 (2000) 384.
- ⁹ F.Arena, N.Giordano, A.Parmaliana, *J. Catal.*, 167 (1997) 66.
- ¹⁰ V.Sokolovskii, F. Arena, S.Coluccia, A. Parmaliana, *J. Catal.*, 173 (1998) 238.
- ¹¹ Y.-M.Liu, Y.Cao, N.Yi, W.-L-Feng, W.-L.Dai, S.-R.Yan, H.-Y.He, K.-N.Fan, *J. Catal.*, 224 (2004) 417.
- ¹² W.Makowski, J.Lojewska, R.Dziembaj, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 83 (2004) 121.
- ¹³ M.M.Koranne, J.G.Goodwin Jr., G.Marcelin, *J. Catal.*, 148 (1994) 388.
- ¹⁴ M.M.Koranne, J.G.Goodwin Jr., G.Marcelin, *J. Catal.*, 148 (1994) 369.
- ¹⁵ J.Lojewska, B.Zralka, W.Makowski, R.Dziembaj, *Catal. Today*, 101 (2005) 73.
- ¹⁶ B.Lin, X.Wang, Q.Guo, W.Yang, Q.Zhang, Y.Wang, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 860.
- ¹⁷ C.-B.Wang, R.G.Herman, C.Shi, Q.Sun, J.E.Roberts, *Appl. Catal. A: General*, 247 (2003) 321.
- ¹⁸ M.Morey, A.Davidson, H.Eckert, G.stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 486.
- ¹⁹ M.Baltes, K.Cassiers, P.Van Der Voort, B.M.Weckhuysen, R.A.Schoonheydt, E.F.Vansant, *J. Catal.*, 197 (2001) 160.
- ²⁰ F.D.Hardcastle, I.E.Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 5031.
- ²¹ Q.Sun, J.M.Jehng, H.Hu, R.G.Herman, I.E.Wachs, K.Klier, *J. Catal.*, 165 (1997) 91.
- ²² L.J.Burcham, G.Deo, X.Gao, I.E.Wachs, *Topics in Catal.*, 11/12 (2000) 85.
- ²³ X.Gao, S.R.Bare, B.M.Weckhuysen, I.E.Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10842.
- ²⁴ M.Mathieu, P.Van Der Voort, B.M.Weckhuysen, R.R.Rao, G.Catana, R.A.Schoonheydt, E.F.Vansant, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3393.

- ²⁵ Z.Luan, P.A.Meloni, R.S.Czernuszewicz, L.Kevan, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9046.
- ²⁶ S.Yoshida, T.Iguchi, S.Ishida, K.Tarama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45 (1972) 376.
- ²⁷ Q.Zhang, Y.Wang, Y.Ohishi, T.Shishido, K.Katehira, *J. Catal.*, 202 (2001) 308.
- ²⁸ Y.Wang, Q.Zhang, Y.Ohishi, T.Shishido, K.Katehira, *Catal. Lett.*, 72 (2001) 215.
- ²⁹ Q.Zhang, W.Yang, X.Wang, Y.Wang, T.Shishido, K.Katehira, *Micro. and Meso. Mater.*, 77 (2005) 223.
- ³⁰ V.Luca, D. J.MacLachlan, J.M.Hook, R.Withers, *Chem.Mater.* 7 (1995) 2220.
- ³¹ V.Luca, D.J.MacLachlan, K.Morgan, *Chem.Mater.* 9 (1997) 2720.
- ³² P.-Y.Chu, D.E.Clark, *Spectroscopy Letters*, 25 (1992) 202.
- ³³ S.Dzwigaj, El M.El Maki, M.-J.Peltre, P.Massiani, A.Davidson, M.Che, *Topics in Catal.* 11/12 (2000) 379.
- ³⁴ J.Ph.Nogier et al., *Catal. Today*, 20 (1994) 23.

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DU SITE CATALYTIQUE DES CATALYSEURS VO_x/SiO_2

VI.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les espèces vanadium pouvant exister au cours de la réaction catalytique, de comprendre leur rôle catalytique et de proposer un mécanisme réactionnel. Pour cela, plusieurs études de caractérisation ont été entreprises. Pour la première, un catalyseur V20 a été caractérisé par spectroscopie Raman en conditions réactionnelles. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe VI.2. Les deux paragraphes suivants sont consacrés à l'étude des mécanismes d'hydratation/déshydratation et d'oxydo-réduction. Ce chapitre se termine par une discussion sur l'ensemble des résultats obtenus concernant les catalyseurs VO_x/SiO_2 (chapitres V et VI).

VI.2. Etude du catalyseur V20 en conditions operando par spectroscopie Raman

VI.2.1. Analyse bibliographique

La spectroscopie Raman utilisée en conditions operando permet l'étude du catalyseur en conditions réelles de réaction, avec une évaluation simultanée de l'activité/sélectivité et de la structure moléculaire du catalyseur. Avec la spectroscopie Raman, il est également possible de caractériser la structure des espèces intermédiaires de la réaction adsorbées en surface du catalyseur, si leur réponse, leur concentration ou leur durée de vie sont suffisantes.

Un catalyseur oxyde de vanadium supporté sur silice $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ a été étudié in situ par Wachs et al.^{1,2,3,4} en oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde, entre 100 et 400°C sous un mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{He}$ (4/20/76), et par Sun et al.^{5,6} en oxydation sélective du méthane en formaldéhyde, à 500°C sous un mélange CH_4/O_2 (10/1).

En oxydation du méthanol en formaldéhyde, il est observé dans les conditions de réaction une diminution de l'intensité de la bande de vibration $\nu_{\text{(V=O)}}$ et un déplacement de 1035 à 1025 cm^{-1} de la position de cette bande par rapport au spectre réalisé en conditions déshydratées sous oxygène. La diminution de l'intensité pourrait être expliquée par un changement de l'environnement d'une partie du vanadium V(V) par coordination avec une espèce méthoxy chimisorbée. Il est proposé la formation d'une espèce méthoxy $\text{O}=\text{V}-(\text{OCH}_3)^{13,16}$, ce qui induirait un allongement de la liaison V=O et donc un déplacement de la position de sa bande de vibration $\nu_{\text{(V=O)}}$ vers les plus petits nombres d'onde, ce qui est en effet observé avec un déplacement vers 1025 cm^{-1} . De plus, la présence d'espèces adsorbées VOCH_3 a pu être mise en évidence, avec la présence de bandes à 2930 et 2830 cm^{-1} (vibration $\nu_{\text{(CH}_3\text{)}}$), 665 cm^{-1} (vibration $\nu_{\text{(V-OCH}_3\text{)}}$), 1065 cm^{-1} (vibration $\nu_{\text{(O-C)}}$). Il a également été observé une réaction des groupements silanols du support avec la formation de groupements méthoxy SiOCH_3 (vibration $\nu_{\text{(CH}_3\text{)}}$ à 2960 et 2860 cm^{-1}). Ces espèces se décomposant moins rapidement que VOCH_3 à température élevée sous oxygène, il est suggéré qu'elles sont spectatrices et que les VOCH_3 sont de réels intermédiaires réactionnels.

En oxydation du méthane en formaldéhyde, Sun et al.^{5,6} observent dans les conditions de réaction des spectres correspondant à ceux du catalyseur déshydraté sous oxygène. La bande vers 1035 cm^{-1} attribuée au groupement terminal V=O n'a pas diminué d'intensité, ni changé de position. D'autre part, aucune espèce méthoxy intermédiaire n'a été détectée. Les auteurs soulignent cependant que ces groupements méthoxy pourraient exister en conditions réactionnelles, mais en nombre insuffisant pour être détectés. L'absence de diminution significative de l'intensité permet aux auteurs de proposer que le vanadium de surface subit bien un cycle d'oxydo-réduction, mais que le degré d'oxydation dynamique de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ est déplacé vers V(V), et que, en raison de la stabilité de la liaison V=O dans les conditions de réaction, le groupement V=O n'est pas le centre d'activation de la molécule de méthane. Par comparaison avec des catalyseurs moins performants V_2O_5 supporté sur d'autres types de support (TiO_2 , SnO_2), pour lesquels une réduction du V(V) en conditions réactionnelles est observée, les auteurs suggèrent que la stabilité du vanadium pentavalent, favorisée sur un support SiO_2 , est un facteur clé contrôlant la sélectivité.

VI.2.2. Conditions expérimentales

Le catalyseur V20 a été caractérisé en conditions operando par spectroscopie Raman. La cellule et le four utilisés pour cette étude sont décrits dans le paragraphe III.2.5. Le tableau VI.1 indique les conditions de charge initiales et la quantité de catalyseur utilisée. Les débits de O_2 , N_2 , CH_4 sont obtenus à partir de débitmètres massiques. Le débit en H_2O est obtenu avec un saturateur calorifugé. Nous avons varié la température de réaction entre 530 et 600°C (le catalyseur n'est pas actif à une température inférieure à 550°C).

Plusieurs séries de caractérisation Raman ont été effectuées en étudiant l'influence (i) de la longueur d'onde excitatrice, (ii) de la conversion en variant la température de réaction. La focalisation est optimisée avant chaque acquisition.

Tableau VI. 1: Conditions expérimentales pour l'étude operando du catalyseur V20.

Catalyseur	Masse (mg)	Débit total (mL/min)	GHSV ($L.kg^{-1}.h^{-1}$)	Composition de la charge
V20	110	90	49100	$O_2/N_2/CH_4/H_2O=13/40/38/9$

Les variations de pression partielle en CH_4 , O_2 , CO et CO_2 ont été analysées par spectrométrie de masse (masses 15, 32, 28 et 44 respectivement). Les conversions du méthane ont ainsi pu être évaluées au cours de cette étude. Un exemple de suivi par spectrométrie de masse du catalyseur V20 est présenté figure sur la VI.1. Le catalyseur est inactif à 530°C. Lorsque la température est augmentée à 590°C, la pression partielle de la masse 15 chute de 10% et une diminution importante de la pression partielle en O_2 est observée. Parallèlement, on observe une augmentation importante de la pression partielle de la masse 28 traduisant une formation importante de CO et une légère augmentation de la pression partielle en CO_2 (masse 44).

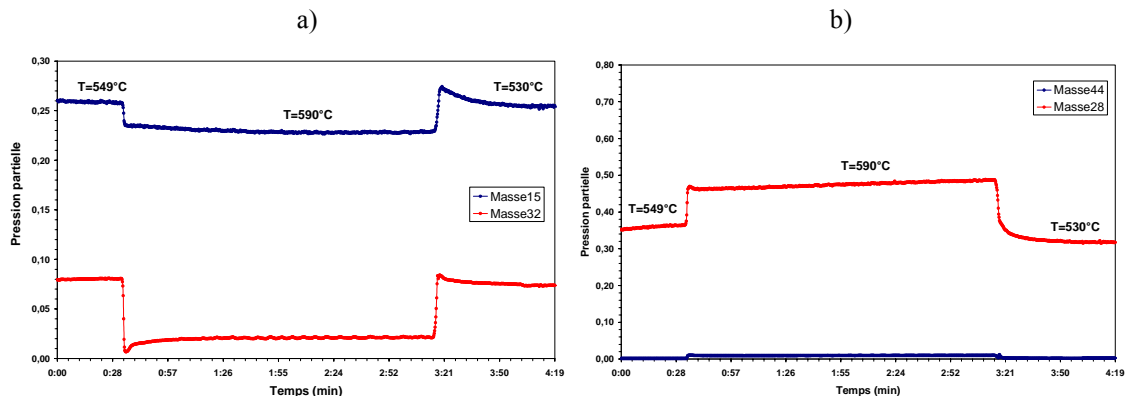


Figure VI. 1: Suivi par spectrométrie de masse, en fonction de la température, des pressions partielles des gaz en sortie de réacteur a) CH_4 (masse 15), O_2 (masse 32) et b) CO_2 (masse 44), CO (masse 28).

La sélectivité en formaldéhyde a été estimée en piégeant ce composé dans un ballon refroidi par de la glace pendant plusieurs heures. La teneur en formaldéhyde dans le piège a été mesurée par dosage chimique, comme décrit dans le paragraphe III.3.2. Les performances du catalyseur V20 avec la cellule d'étude en conditions opérando ont été comparées à celles obtenues avec le réacteur de test. Des valeurs de conversion et sélectivité proches de celles des tests conventionnels ont été obtenues.

VI.2.3. Caractérisation par spectroscopie Raman des catalyseurs en conditions operando

➤ Influence de la longueur d'onde excitatrice

Aucune différence significative n'a été observée entre des spectres réalisés avec une longueur d'onde excitatrice à 458 et 514 nm. Toutefois, une meilleure réponse spectrale est obtenue à 458 nm. De plus, avec cette longueur d'onde excitatrice, aucune bande de photoluminescence traduisant un transfert de charge au niveau du groupement vanadyl n'a été observée.

➤ Spectres Raman en conditions operando

La figure VI.2 représente les spectres Raman obtenus avec le catalyseur V20 en conditions operando avec une composition de charge identique à celle utilisée lors des tests catalytiques (9% en eau). Les cinq spectres A à F décrits sur la figure ont été obtenus successivement. Le spectre A a été réalisé à 540°C, alors que le catalyseur n'était pas actif. Puis, nous avons augmenté la température : le spectre B a été réalisé à 595°C et les spectres C et D à 600°C. Le spectre D a été enregistré 30 minutes après le spectre C. Pour ces deux derniers, la conversion était de l'ordre de 10%. Pour le spectre E, la température a été abaissée à 540°C. Le spectre F a été obtenu à 540°C sous un mélange O_2/N_2 (25/75).

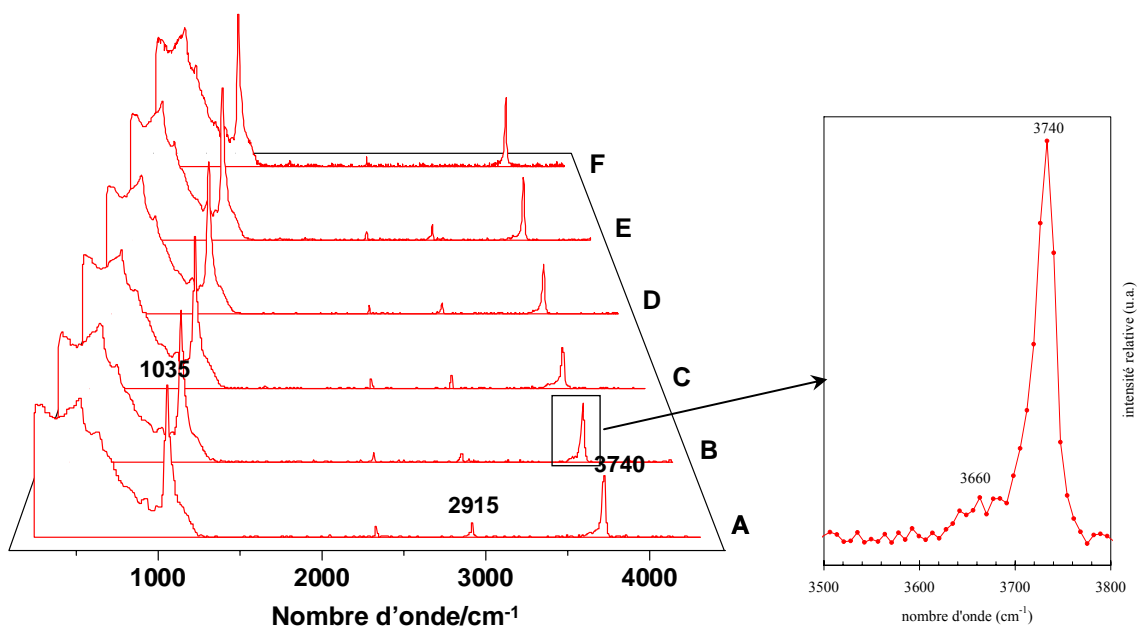


Figure VI. 2 : Spectres Raman (458 nm) du catalyseur V20 en conditions operando sous charge $O_2/N_2/CH_4/H_2O=13/40/38/9$ à une température de A) 540°C, B) 595°C, C) 600°C, D) 600°C+30min, E) 540°C et F) sous $O_2/N_2=25/75$ à 540°C.

Nous remarquons dans un premier temps que les spectres obtenus en présence de la charge réactionnelle entre 540 et 600°C sont similaires à ceux obtenus sous air à 550°C (spectre F et spectres décrits dans le chapitre V, paragraphe V.5.3). En effet, nous observons la raie à 1035 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu_{(V=O)}$ de la liaison courte V=O, caractéristique des espèces vanadium monomériques déshydratées, et la raie à 3740 cm^{-1} attribuée aux vibrations $\nu_{(SiO-H)}$ des silanols isolés. Les espèces vanadium se trouvent donc sous forme déshydratée en conditions opératoires. Nous observons aussi une raie vers 2915 cm^{-1} ($\nu_{(CH_4)}$), une raie vers 2330 cm^{-1} ($\nu_{(N_2)}$) et une raie très faible à 1550 cm^{-1} ($\nu_{(O_2)}$). L'agrandissement de la zone 3500-3800 cm^{-1} du spectre B du catalyseur actif indique la présence d'un large épaulement vers 3660 cm^{-1} . Cette bande pourrait correspondre à la vibration $\nu_{(V-OH)}$.

La figure VI.2 ne montre pas d'espèces adsorbées comme des méthoxy, alors qu'ils répondent très bien en Raman. Des spectres réalisés sur ces catalyseurs sous mélange O_2/CH_3OH ont montré qu'il était possible de les observer jusqu'à 300°C environ (figure VI.3). Le spectre b de la figure VI.3 montre en effet les raies $\nu_{(O-CH_3)}$ et $\nu_{(V-OCH_3)}$ à 1067 et 665 cm^{-1} , et un léger déplacement et élargissement de la bande $\nu_{(V=O)}$. L'absence d'espèces méthoxy sur la figure VI.2 pourrait s'expliquer par des performances trop faibles en oxydation ménagée du méthane, les groupements méthoxy se trouveraient alors en concentration insuffisante pour être détectés ou bien ils auraient une durée de vie trop courte. Il est également possible qu'il

n'y ait pas eu formation de ces groupements au cours de la réaction. Une étude ex-situ réalisée par Nguyen⁷ en spectroscopie infrarouge avait montré la présence de ces groupes suite à un traitement sous mélange $CH_4/O_2/H_2O$ à 550°C. On peut penser que ces derniers se sont formés lors de la trempe précédant l'acquisition des spectres infrarouge.

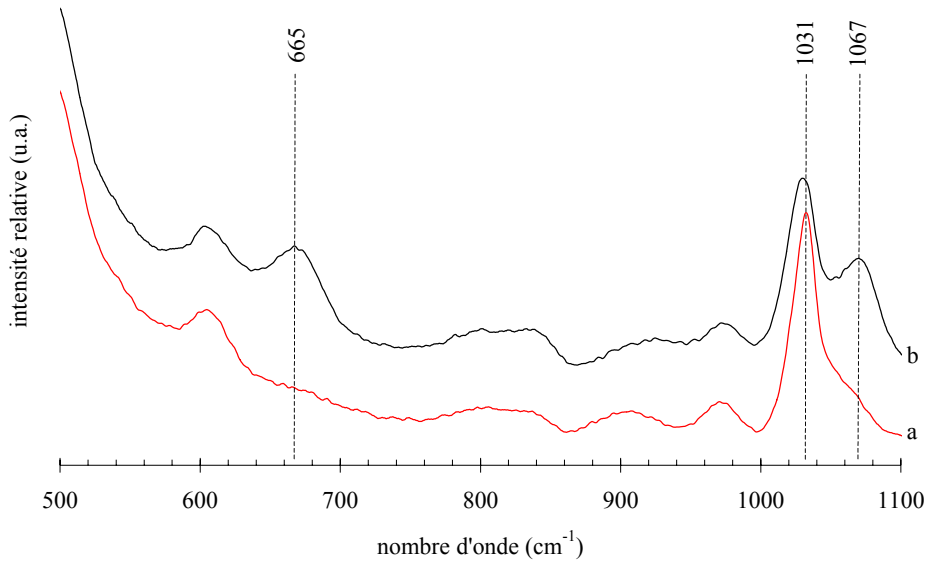


Figure VI. 3 : Spectres Raman du catalyseur V20 sous O_2/CH_3OH a) à 400°C, b) à 200°C.

La figure VI.4 reporte les intensités normées (par rapport à l'intensité de la raie de réseau de la silice à 480 cm^{-1}) des raies à 1035 et 3740 cm^{-1} des spectres A à F.

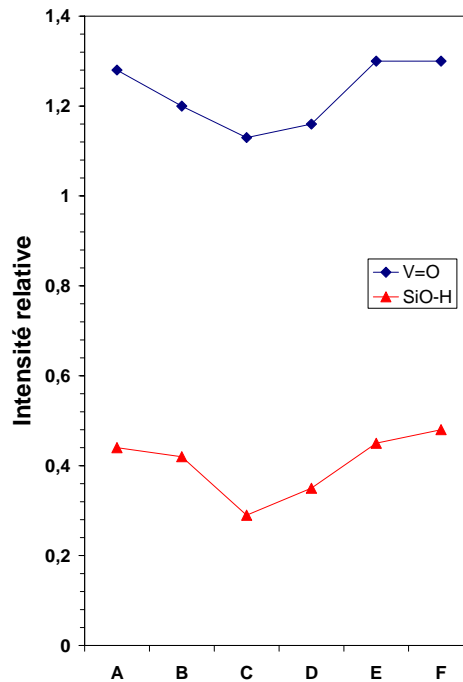


Figure VI. 4 : Intensités relatives des raies V=O (1035 cm^{-1}) et SiO-H (3740 cm^{-1}) au cours des acquisitions en conditions operando de V20 sous charge $O_2/N_2/CH_4/H_2O=13/40/38/9$ à une température de A) 540°C, B) 595°C, C) 600°C, D) 600°C+30min, E) 540°C et F) sous $O_2/N_2=25/75$ à 540°C.

Les points A à D de la figure VI.4 montrent que lorsque la température augmente, on observe une légère diminution de l'intensité relative de la bande à 1035 cm^{-1} (de l'ordre de 10% à 600°C) et une diminution plus importante de l'intensité de la bande à 3740 cm^{-1} (de l'ordre de 20 à 40% à 600°C). Cette diminution semble être rapide pour la liaison $V=O$ et plus lente pour la liaison $Si-OH$.

Il n'est pas observé de déplacement de la bande $\nu_{(V=O)}$. La diminution de l'intensité de cette bande pourrait être due à une réduction du monooxovanadium $V(V)$ en $V(IV)$. La diminution de l'intensité de la bande $\nu_{(V=O)}$ s'accroît avec l'augmentation de la température de réaction et donc de la conversion (figure VI.4, spectres C et D), ce qui montrerait que le degré d'oxydation dynamique est légèrement inférieur à +5.

Lorsque la température est ensuite abaissée à 540°C , et que le catalyseur est inactif, sous charge ou sous air, les valeurs des intensités des bandes à 1035 et 3740 cm^{-1} sont proches des valeurs initiales. Ceci montre la régénération des groupements $V=O$ et $SiOH$ initiaux.

VI.2.4. Conclusion

Nous avons observé par spectroscopie Raman que la structure moléculaire du catalyseur VO_x/SiO_2 en conditions réactionnelles est celle correspondant aux espèces vanadium monomériques déshydratées. De plus, la présence d'une bande vers 3660 cm^{-1} pourrait être due à des groupements VOH .

Aucune bande attribuée aux groupements $VOCH_3$ n'a été observée. Cependant, ces derniers pourraient se trouver en concentration insuffisante ou avoir une durée de vie trop courte à une température supérieure à 550°C pour être détectés. Il est également possible que la réaction fasse intervenir des radicaux.

La diminution de l'intensité de la bande $\nu_{(V=O)}$ étant faible lorsque le catalyseur est actif, et la position de cette bande ne changeant pas de façon significative, il semblerait que la liaison courte du $V(V)$ des catalyseurs VO_x/SiO_2 soit très stable, comme l'ont observé Sun et al.. De plus, le vanadium $V(V)$ se régénère rapidement à plus basse température (figure VI.3, spectre E). Nous avons également observé une diminution de l'intensité de la bande $\nu_{(SiO-H)}$ à 3740 cm^{-1} au cours de la réaction, sans détection de groupements $SiOCH_3$. Cette diminution s'accroît également avec l'augmentation de la conversion (figure VI.3, spectres C et D), ce qui montrerait que des groupements silanols réagissent également.

VI.3. Etude des mécanismes d'hydratation/déshydratation

VI.3.1. Introduction

L'étude des catalyseurs VO_x/SiO_2 en conditions réactionnelles a révélé que le catalyseur actif se trouve sous forme déshydratée. D'autre part, nous avons noté dans le chapitre précédent l'impact important de la présence de vapeur d'eau dans la charge sur les performances catalytiques. Ainsi, il semblerait que l'état d'hydratation du catalyseur joue un rôle fondamental dans le processus catalytique. C'est pourquoi une étude a été menée sur la caractérisation des espèces vanadium en fonction de leur taux d'hydratation, et ce dans le but d'identifier les espèces vanadium pouvant exister au cours de la réaction catalytique.

Dans cette étude, les traitements successifs schématisés sur la figure VI.5 ont été réalisés. Nous avons étudié l'étape de déshydratation pour différentes températures par spectroscopie IR et TPR, caractérisé les catalyseurs VO_x/SiO_2 à l'état déshydraté sous oxygène sec par spectroscopie IR, Raman et XANES, puis étudié l'étape de réhydratation à l'air ambiant par spectroscopie XANES. Nous avons également caractérisé les catalyseurs VO_x/SiO_2 à l'état déshydraté, mais en présence de vapeur d'eau, par spectroscopie IR et Raman.

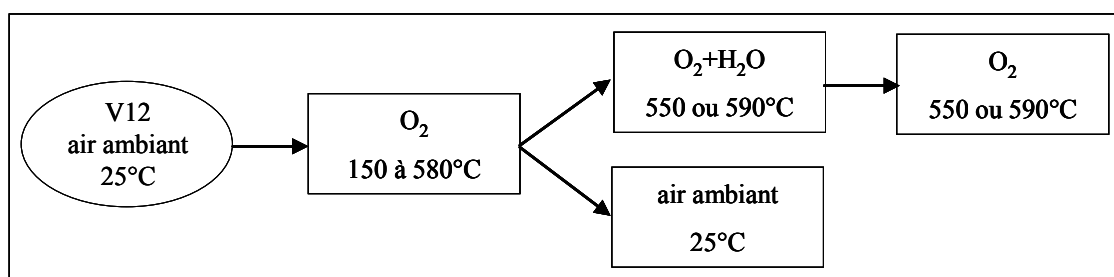


Figure VI. 5: Schéma des traitements de déshydratation/réhydratation réalisés sur les catalyseurs VO_x/SiO_2 .

VI.3.2. Etude de l'étape de déshydratation

➤ Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Nous avons collecté les spectres infrarouge du catalyseur V12 traité sous balayage d'oxygène en montant la température de 150 à 580°C. L'évolution des spectres infrarouge en fonction de la température de traitement est présentée sur la figure VI.6.

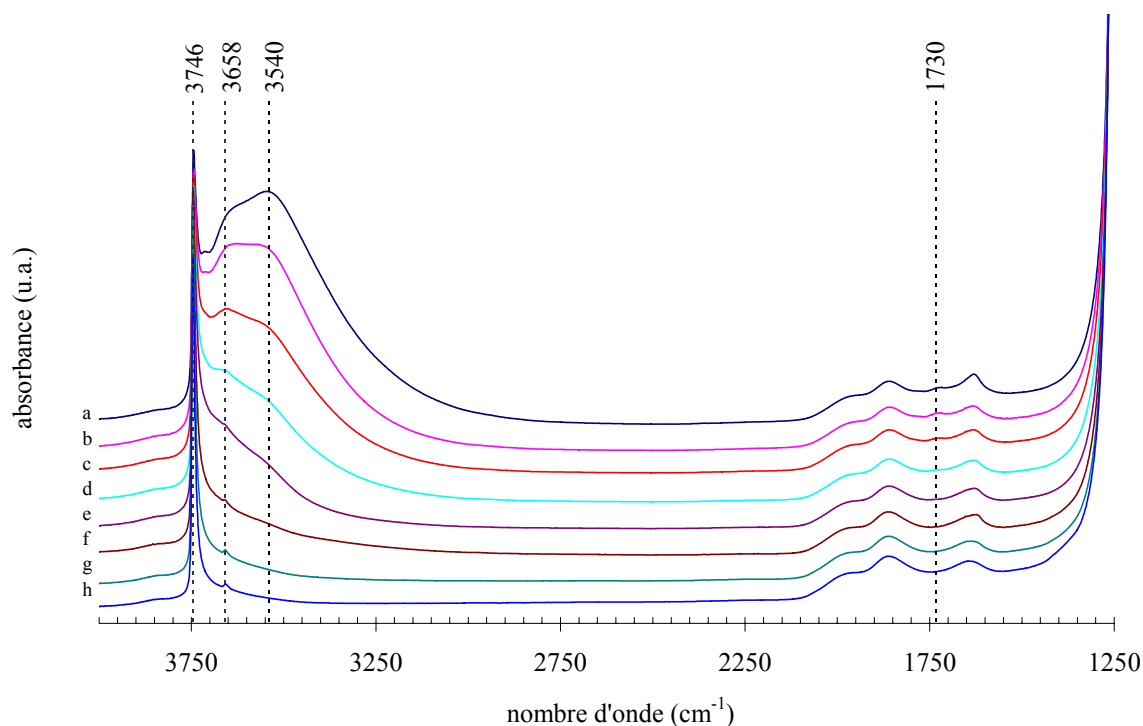


Figure VI. 6 : Spectres infrarouge du catalyseur V12 au cours de la déshydratation à (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C, (f) 450°C, (g) 550°C, (h) 580°C.

Les spectres mettent en évidence une raie à 3746 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation ν_{OH} des groupements silanols isolés^{8,9,10,11}. A mesure que la température augmente, l'échantillon est déshydraté et la raie large correspondant aux vibrations des molécules d'eau liées par liaisons hydrogène vers 3540 cm^{-1} ainsi que celle à 1730 cm^{-1} diminuent en intensité. Lorsque la déshydratation de l'échantillon est pratiquement complète (à partir de la température de traitement de 450°C, spectre f), on observe une raie située à 3658 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation ν_{OH} des groupements $\text{VOH}^{8-12,15}$. A partir de 550°C, l'échantillon est complètement déshydraté. L'élévation de la température de traitement jusqu'à 580°C sous courant d'oxygène n'entraîne pas de modification des vibrations de réseau du second ordre entre 1250 et 2250 cm^{-1} . Le pic à 3746 cm^{-1} reste légèrement asymétrique, ce qui indiquerait une distribution d'espèces silanols, dont certaines seraient en interactions de type Van der Waals.

➤ Caractérisation par TRP

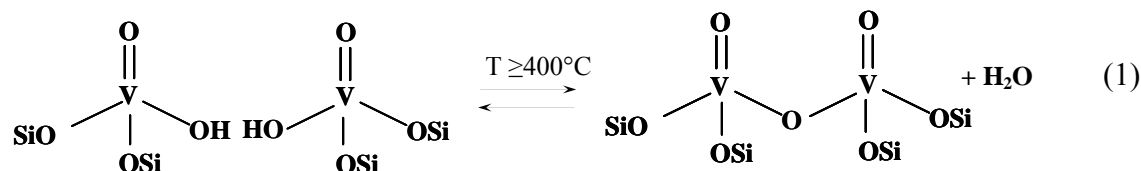
La réduction des espèces isolées d'un catalyseur VO_x/SiO_2 partiellement hydraté a été comparée à celle du catalyseur totalement déshydraté à 570°C. Pour cela, nous avons réalisé

une analyse par thermo-réduction programmée de V20 suite à un prétraitement de 4 heures à seulement 400°C sous oxygène. Les résultats sont comparés dans le tableau VI.2 à ceux décrits dans le chapitre V (obtenus suite au prétraitement standard de 6 heures à 570°C sous oxygène).

Tableau VI. 2 : Consommation d'hydrogène par les espèces isolées de V20 (calculée sur le pic R1), et dispersion du vanadium en fonction du prétraitement.

Prétraitement	H ₂ consommé par les espèces isolées (mmol)	Dispersion (%)
6h à 570°C	0,03	73
4 h à 400°C	0,05	93

Les conditions de prétraitement, qui déterminent le taux d'hydratation du catalyseur, ont une influence sur la quantité d'espèces monomériques et donc sur la dispersion du vanadium. Un catalyseur partiellement hydraté possède plus d'espèces monomériques que lorsqu'il est déshydraté. Ceci pourrait en partie s'expliquer par l'existence de l'équilibre suivant (1) :



Deux espèces monomériques proches en surface du catalyseur pourraient former une liaison V-O-V en libérant une molécule d'eau. L'équilibre vers la formation de l'espèce polymérique est alors favorisée à une température supérieure à 400°C par élimination de l'eau. La teneur en espèces monomériques et la dispersion auraient donc des valeurs plus faibles lors d'un prétraitement à 570°C, par rapport à un prétraitement à 400°C.

Dans la suite de notre étude, les traitements de déshydratation sont réalisés à une température proche de celle de la réaction, c'est-à-dire comprise entre 550 et 590°C. De plus, une déshydratation de l'échantillon devant être suffisante pour diminuer l'intensité de la raie large correspondant aux vibrations des molécules d'eau vers 3540 cm^{-1} , les traitements réalisés en présence d'eau pour les caractérisations par infrarouge ont toujours été suivis d'une purge en température sous oxygène d'au moins 1 heure.

VI.3.3. Caractérisation des catalyseurs déshydratés

➤ Caractérisation par spectroscopie infrarouge des catalyseurs V08-V20

La figure VI.7 montre les spectres enregistrés entre 3600 et 3900 cm^{-1} des catalyseurs V08 à V20 déshydratés sous oxygène à 550°C pendant 2 heures. Les intensités des bandes correspondant aux vibrations $\nu_{(\text{SiO-H})}$ (3746 cm^{-1}), $\nu_{(\text{VO-H})}$ (3658 cm^{-1}) sont tracées en fonction de la teneur en vanadium sur la figure VI.8. Sur cette figure est également présentée la variation de l'intensité de la raie VOH normalisée par rapport à la teneur en vanadium.

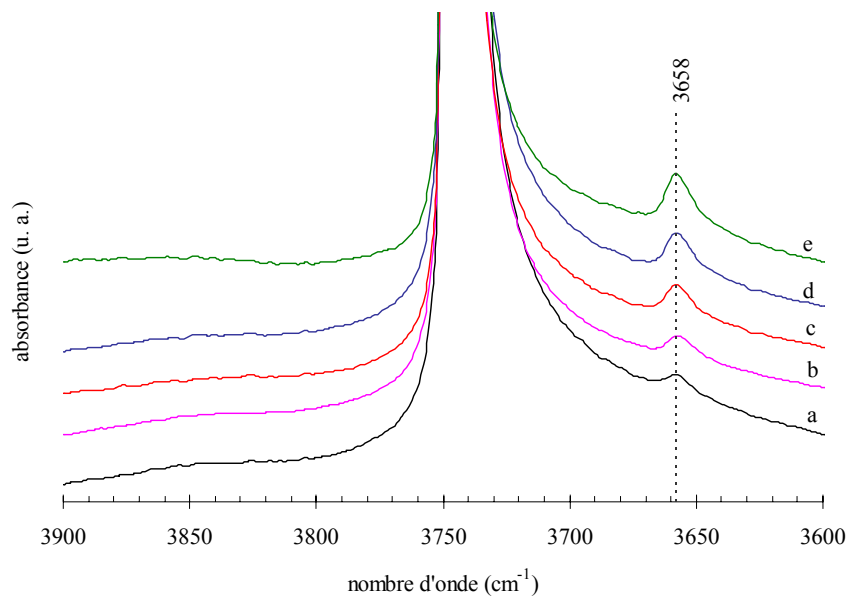


Figure VI. 7 : Spectres infrarouge des catalyseurs a) V08, b) V12, c) V16, d) V20 et e) V24 après traitement sous oxygène à 550°C .

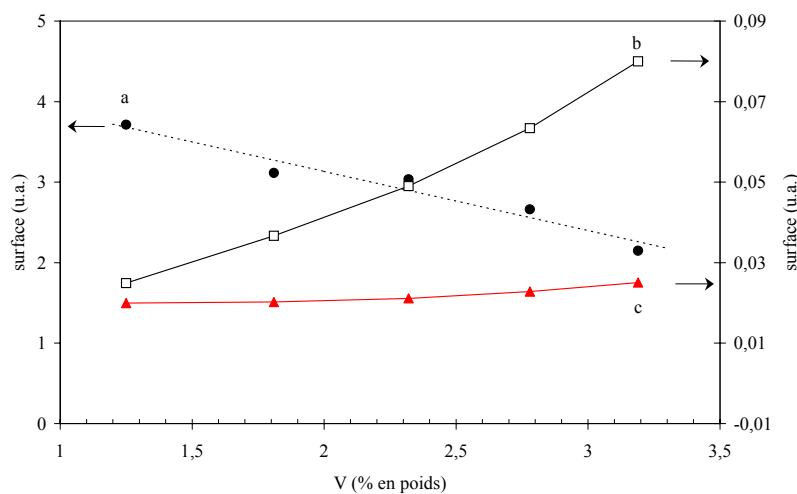


Figure VI. 8: Intensités des bandes de vibration a) SiOH, b) VOH et c) VOH normalisées en fonction de la teneur en vanadium.

L'intensité de la bande SiOH diminue avec l'augmentation de l'intensité de la bande VOH. L'extrapolation de l'intensité de la bande SiOH à une valeur nulle permet une évaluation de la teneur maximale théorique de vanadium supporté (environ 6,3% en poids). A haute teneur en vanadium, l'intensité de la bande VOH augmente avec la teneur en vanadium plus rapidement qu'une variation linéaire. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de deux types d'espèces monomériques, l'une hydroxylée et l'autre non. La concentration relative de l'espèce non hydroxylée, élevée à faible teneur en vanadium, diminuerait avec l'augmentation de la teneur en vanadium.

➤ *Caractérisation par spectroscopie Raman du catalyseur V20*

La figure suivante montre une décomposition du spectre Raman réalisé sur le catalyseur V20 déshydraté. Nous avons déjà noté précédemment l'existence d'une raie de vibration $\nu_{(V=O)}$ vers 1035 cm^{-1} attribuée aux espèces monomériques déshydratées. La figure VI.9 met en évidence l'existence d'une bande vers 1025 cm^{-1} dans l'épaule de la raie principale à 1035 cm^{-1} . Cette raie pourrait être attribuée à un deuxième type d'espèce monomérique.

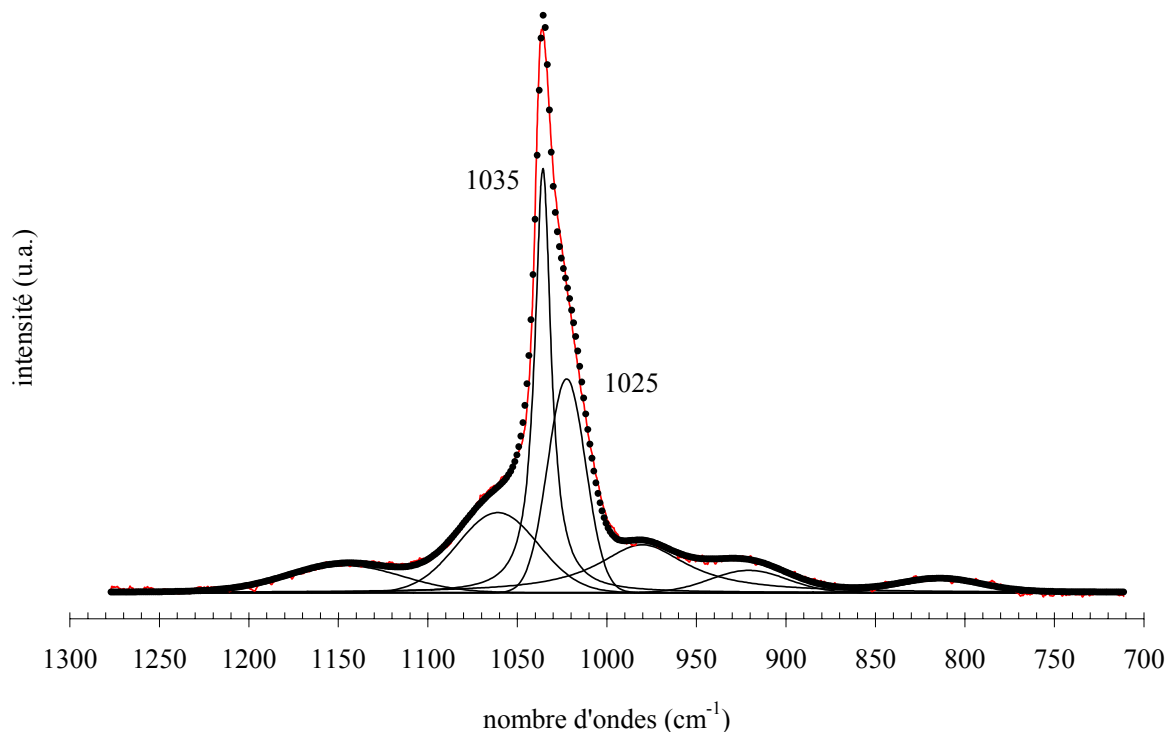


Figure VI. 9: Décomposition du spectre Raman réalisé sur le catalyseur V20 déshydraté.

VI.3.4. Caractérisation du catalyseur déshydraté puis traité à haute température sous vapeur d'eau

➤ *Caractérisation par spectroscopie infrarouge*

La figure VI.10 présente les 5 spectres infrarouge du catalyseur V12 enregistrés à température ambiante à chacune des étapes successives suivantes:

Etape 1 : déshydratation à 580°C sous oxygène pendant 12 heures,

Etape 2 : traitement de l'échantillon déshydraté sous un mélange $O_2 + H_2O$ à 3-4%, à 580°C pendant 6 heures suivi d'une purge de la cellule par l'oxygène,

Etapes 3 à 5 : déshydratation de l'échantillon issu de l'étape 2 sous oxygène à 580°C, pendant différents temps (18, 30 et 44 heures).

Les spectres infrarouges enregistrés dans les domaines 3800 à 3600 cm^{-1} , et 2050 à 1250 cm^{-1} sont respectivement présentés sur les figures VI.10 et VI.11. Sur la figure VI.10, le spectre V12 déshydraté de départ (spectre 1) met en évidence la présence des groupements VOH avec une raie à 3658 cm^{-1} . Après traitement sous vapeur d'eau (3-4 %), l'aire de la raie VOH a légèrement augmenté (tableau VI.3) et la position de la raie se trouve légèrement déplacée vers les plus hauts nombres d'onde. De plus, deux nouvelles raies apparaissent à 3703 et 3697 cm^{-1} . L'apparition de la raie à 3703 cm^{-1} est irréversible et pourrait correspondre à une vibration SiOH. En revanche, la raie à 3696 cm^{-1} disparaît lorsque le catalyseur est purgé longtemps sous oxygène sec (44 heures, spectre 11). Elle pourrait être attribuée à des interactions entre des molécules d'eau faiblement chimisorbées et les nouveaux groupements silanols.

Le traitement du catalyseur sous vapeur d'eau à haute température conduit également à une modification structurale irréversible de la silice qui se traduit par la diminution de l'aire de la raie SiOH à 3740 cm^{-1} (tableau VI.3) et par la formation de deux raies larges à 1420 et 1370 cm^{-1} (figure VI.11). Il s'agit probablement de raies du second ordre, correspondant à une combinaison de raies de vibration du réseau de la silice. En dessous de 1250 cm^{-1} , la pastille est trop absorbante pour mettre en évidence les modes de réseau.

La formation de la raie à 3703 cm^{-1} et des raies du second ordre a été observée après traitement sous mélange $N_2/CH_4/O_2$ à 300 et 550°C , au cours d'une étude réalisée par Nguyen.

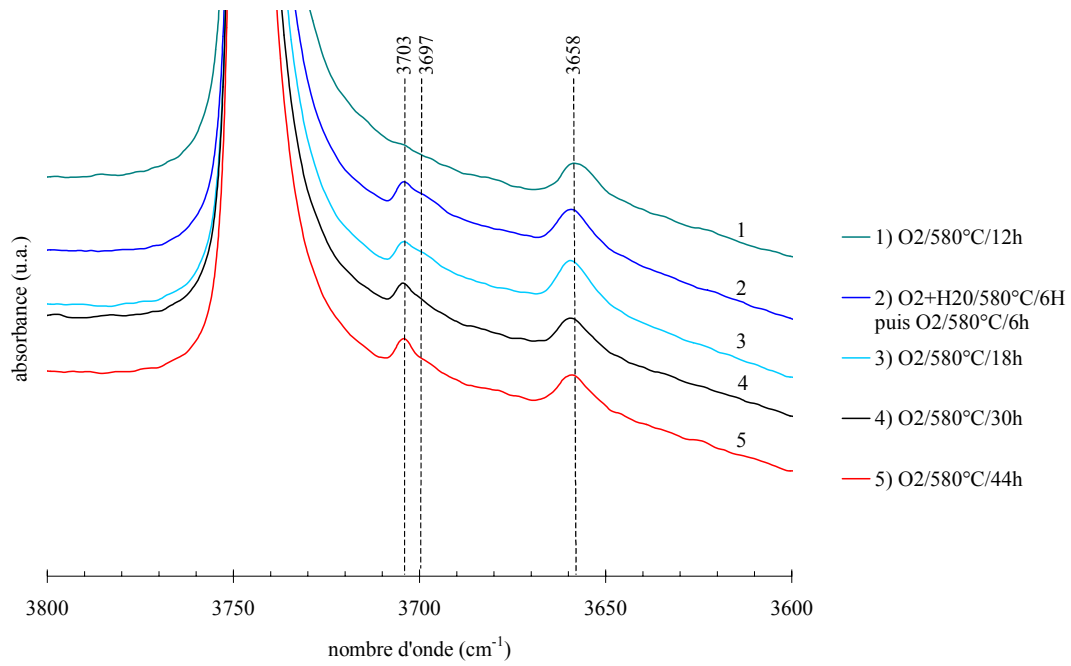


Figure VI. 10: Spectres IR entre 3800 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} .

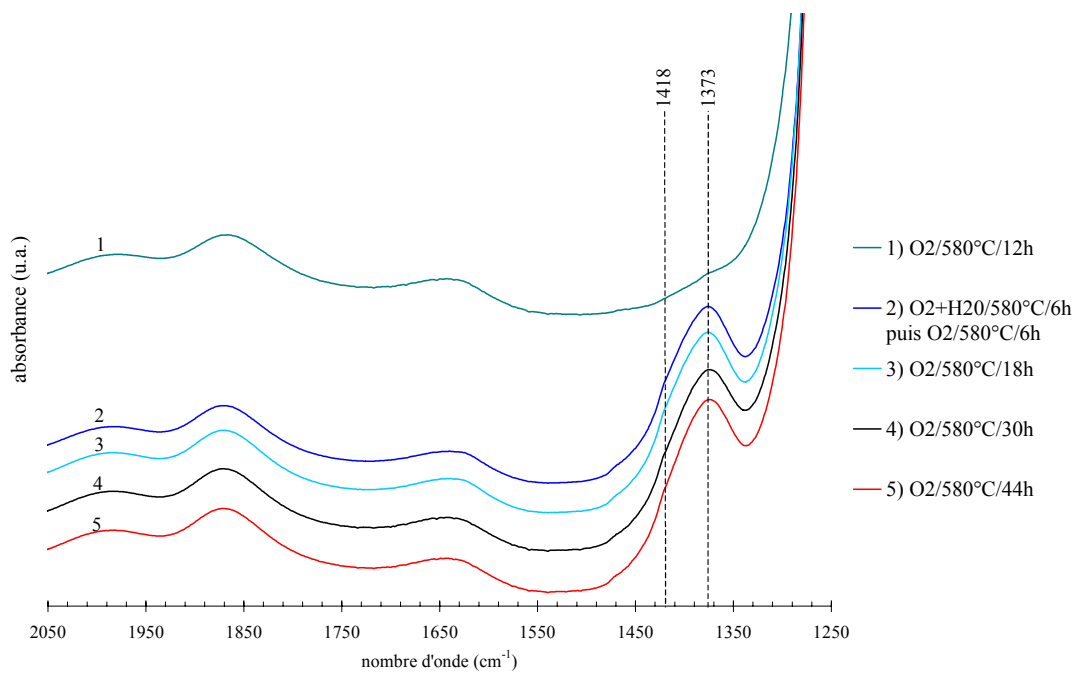


Figure VI. 11 : Spectres IR entre 2050 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} .

Tableau VI. 3: Aires normées (à la masse de l'échantillon) des raies à 3740 cm^{-1} (SiOH) et à 3658 cm^{-1} (VOH).

Spectre	Aire de la raie SiOH	Aire de la raie VOH
1	0,593	0,0090
2	0,517	0,0103
3	0,513	0,0117
4	0,499	0,0084
5	0,489	0,0089

➤ *Caractérisation par spectroscopie Raman*

Le catalyseur V20 a été caractérisé par spectroscopie Raman à 590°C au cours de la série de traitements suivante :

Etape 1 : déshydratation à 590°C sous oxygène pendant 15 heures,

Etape 2 : traitement de l'échantillon déshydraté sous mélange $O_2 + H_2O$ à 15% à 590°C,

Etape 3 : déshydratation sous oxygène sec à 590°C, 1h30 après le traitement sous vapeur d'eau de l'étape 2,

Etape 4 : déshydratation sous oxygène sec à 590°C, 18h30 après le traitement sous vapeur d'eau de l'étape 2.

Les spectres Raman enregistrés à chacune de ces étapes ont été normés par rapport à la raie $\nu_{(Si-O-Si)}$ à 800 cm^{-1} et sont présentés sur la figure VI.12. Le spectre du catalyseur déshydraté est caractérisé par une raie intense vers 1030 cm^{-1} attribué à $\nu_{V=O}$. En présence de vapeur d'eau à 590°C, l'intensité de cette raie augmente, sans déplacement de sa position, ce qui indiquerait l'absence de modification de la structure moléculaire de l'espèce vanadium monomérique et déshydratée mais simplement une augmentation de sa concentration. Nous observons sous vapeur d'eau une augmentation de l'intensité de l'épaule vers 1060 cm^{-1} . D'après Gao et al.^{13,14} cet épaulement serait associé à la présence d'un groupement $Si-O^-$. L'intensité des deux raies positionnées à 900 et 966 cm^{-1} semble également légèrement plus élevées sous vapeur d'eau. La raie à 966 cm^{-1} est attribuée à l'élongation $\nu_{(Si-OH)}$ des groupements silanols de surface^{6,13,15}. L'attribution de la raie à 900 cm^{-1} n'est pas bien définie dans la littérature. De nombreux auteurs l'attribuent à des espèces polymériques, l'intensité de cette bande augmentant avec la teneur en vanadium^{15,16,17}. Par contre Gao et al. n'observent pas de changement notable de l'intensité de cette raie avec la teneur en vanadium, et l'associent à la présence d'un groupement $Si(-O^-)_2$ ^{13,14}. Les auteurs notent également que cette raie est plus intense lorsque le catalyseur $10\%V_2O_5/SiO_2$ est partiellement hydraté. Went et al. suggèrent que cette raie pourrait correspondre à la formation de groupements $V-OH$ et $Si-OH$, par hydrolyse d'une liaison $Si-O-V$ suite à l'adsorption de molécules d'eau. Nous observons également que l'intensité de cette raie à 900 cm^{-1} , avec celle de l'épaule à 1060 cm^{-1} , augmente sous pression partielle d'eau. Il est donc probable que ces deux raies correspondent à de nouvelles vibrations de la silice suite à une hydrolyse $Si-O-V$, comme le proposent Gao et al. et Went et al.

Lorsque le catalyseur est de nouveau traité sous oxygène (spectres 3 et 4), les intensités de la raie vers 1030 cm^{-1} et de l'épaule diminuent progressivement jusqu'à obtention du spectre initial après 18h30 de traitement.

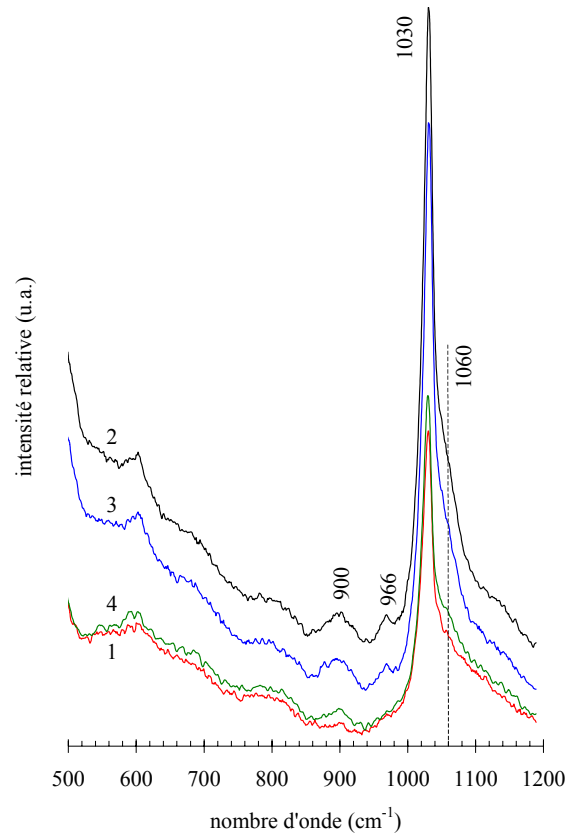


Figure VI. 12 : Spectres Raman normés de V2O5 à 590°C sous flux de (1) O₂, (2) O₂+ 15% H₂O, (3) O₂, 1h30 après l'étape 2, (4) O₂, 18h après l'étape 2.

VI.3.5. Caractérisation par spectroscopie XANES

➤ Introduction

Dans la région du seuil d'absorption de rayons X, les photoélectrons de cœur qui sont éjectés remplissent séquentiellement les niveaux électroniques vides de l'atome émetteur. Les transitions électroniques qui peuvent précéder le seuil ou le suivre sur une plage d'une trentaine d'eV sont visualisés sur le spectre d'absorption correspondant à cette zone (XANES) par des pics dont la position et l'intensité renseignent sur la valence et la coordination des atomes émetteurs^{13,18,19}.

Le cas du vanadium dans les oxydes est complexe car il peut présenter des degrés d'oxydation qui varie de +2 à +5 avec des environnements variables (octaèdre, pyramide à base carrée, bi-

pyramide trigonale, tétraèdre ou même dodécaèdre). Généralement, le spectre XANES du vanadium au seuil K présente dans les oxydes un ou plusieurs pics, situés avant le seuil d'absorption (pré-pics), attribués à des transitions $1s \rightarrow 3s$, et des pics situés au seuil correspondant à des transitions $1s \rightarrow 4p$. D'autres transitions donnant des pics au delà du seuil correspondant à des transitions vers d'autres niveaux p peuvent être observées, mais sont souvent difficiles à dissocier d'autres effets. Une transition $1s \rightarrow 3s$ est une transition dipolaire normalement interdite pour un environnement symétrique avec un centre d'inversion comme celui de l'oxyde de vanadium VO (octaèdre régulier VO_6), et aucun pré-pic ne devrait être observé. Ceci est effectivement le cas pour l'oxyde de vanadium VO. Mais si la symétrie est réduite, la transition est possible et un pré-pic est observable. La position de ce pré-pic, comme celles des pics au seuil, varie linéairement selon la loi de KunzI en fonction de la valence de l'atome¹⁹. Des études récentes ont montré que si la loi de KunzI était utile et permettait une première analyse des spectres XANES, une analyse plus fine était parfois nécessaire pour interpréter les résultats, d'autant que la résolution en énergie des spectres est aujourd'hui très élevée et permet d'obtenir une grande précision dans la détermination des positions des pics. Cette analyse se fait non pas en considérant la valence de l'atome, mais plutôt le concept de la coordination de charge. Ainsi, dans les spectres pour des coordinations tétraédriques plus ou moins symétriques d'ions V^{5+} , il a été observé un déplacement systématique de 0,8 eV par rapport à des ions V^{5+} en coordination octaédrique ou pyramidale. Nous avons nous-même observé cet effet en mesurant la position du pré-pic à 5469,1 eV pour le composé $NdVO_4$, et à 5470,0 eV pour V_2O_5 .

➤ *Catalyseurs V02, V04 et V12 à l'air ambiant*

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par spectroscopie XANES les catalyseurs frais V12, V04 et V02 hydratés (à l'air ambiant). La figure VI.13 montre les spectres XANES normés obtenus au pré-seuil. L'ensemble des spectres montre un pré-pic asymétrique, se composant de plusieurs pics. Les pré-pics ont pu être décomposés en trois pics, selon une même méthode (chapitre III). Le premier pic (pic 1) a son maximum positionné à 5467,5 eV, le deuxième (pic 2) vers 5469,0 eV et le dernier (pic 3) à 5469,8 eV. La figure VI.14 montre un exemple de décomposition avec le spectre du catalyseur V04. Le tableau VI.4 donne les positions et les aires relatives de ces pics.

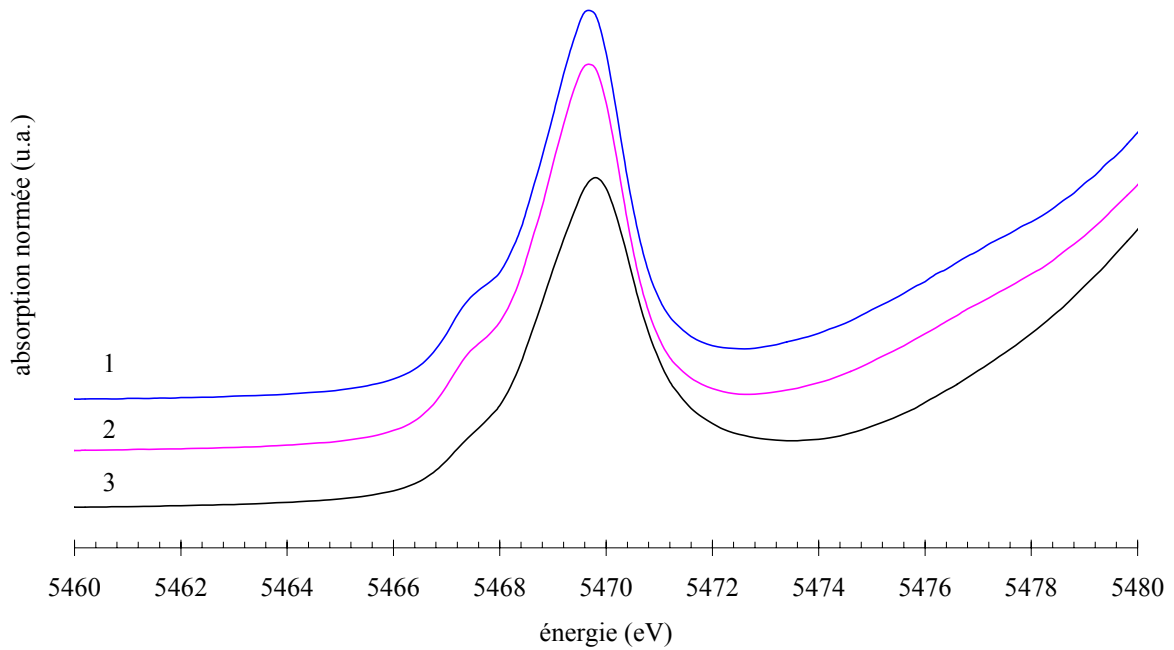


Figure VI. 13 : Spectres XANES au seuil K du vanadium dans la région en énergie correspondant au pré-seuil du catalyseur V02 (1), V04 (2) et V12 (3).

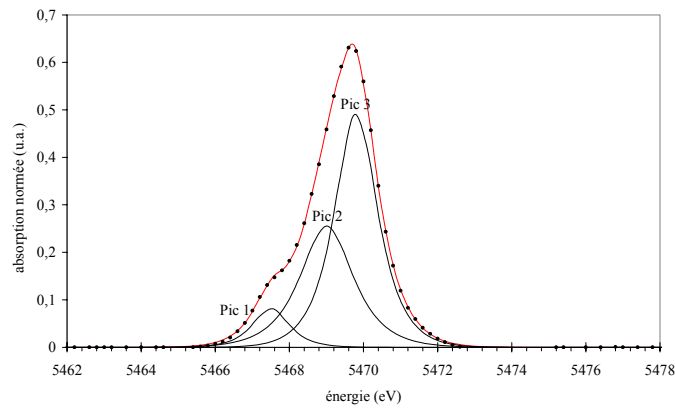


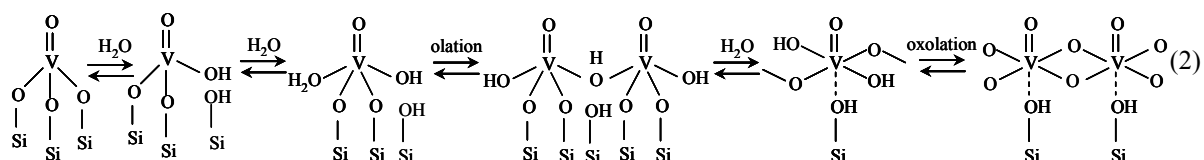
Figure VI. 14 : Décomposition du pré-pic dans le cas du catalyseur V04.

Tableau VI. 4 : Positions et aires relatives des 3 pics issus de la décomposition du pré-pic observable sur les spectres XANES au seuil K du vanadium.

	Pic 1		Pic 2		Pic 3	
	Position (eV)	Aire relative (%)	Position (eV)	Aire relative (%)	Position (eV)	Aire relative (%)
V02	5467,5	10	5469,0	36	5469,8	54
V04	5467,5	8	5469,0	36	5469,8	56
V12	5467,5	4	5468,8	11	5469,8	85

Les pics 1 et 2, de positions proches de celle de $NdVO_4$, ont été attribués à des espèces vanadium avec un environnement tétraédrique très déformé (symétrie C1), et le pic 3, de

position proche de celle de V_2O_5 , à des espèces présentant une coordination pentaédrique (symétrie proche de C_{4v}). L'observation de deux pics (pics 1 et 2) pour les premières espèces serait liée à la distortion d'une structure parfaitement géométrique (par exemple, $T_d \rightarrow$ tétraèdre distordu), ce qui change la distribution des orbitales LUMO et entraîne un éclatement des transitions $1s \rightarrow 3d$, et l'apparition de plusieurs pics^{13,19}. La teneur relative des espèces tétraédriques des catalyseurs V02 et V04 est plus importante que dans le catalyseur V12 (aire relative d'environ 40% pour V02 et V04, et de 11% pour V12). Ces teneurs sont du même ordre de grandeur que celles en vanadium non réductible que l'on peut évaluer à partir des résultats de TRP présentés dans le chapitre V (45, 25 et 8% respectivement pour les catalyseurs V02, V04 et V12). Les pics 1 et 2 pourraient donc correspondre à du vanadium emprisonné dans les parois du support mésoporeux. Le pic 3 correspondrait à des espèces polymériques. Gao et al. propose, par similitude avec les résultats de caractérisation du gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$, que les espèces vanadium des catalyseurs VO_x/SiO_2 hydratés sont de nature polymérique. L'hydratation des catalyseurs procéderait par chimisorption de molécules d'eau et par hydrolyse des liaisons pontantes Si-O-V. La formation des groupements VOH qui en résulte conduirait à une polymérisation par oxolation des VOH selon l'équilibre (2). L'hydratation complète donnerait une chaîne d'ions vanadium d'environnement pyramidal à base carrée.



Nous remarquons que le pic 3 du catalyseur V12 semble plus large que ceux des catalyseurs V02 et V4. Ceci pourrait être dû à une distribution d'espèces polymériques dans le cas des catalyseurs plus fortement chargés en vanadium.

➤ Etude de la déshydratation/réhydratation de V12

Nous avons caractérisé par spectroscopie XANES le catalyseur déshydraté V12 sous flux d'oxygène sec à $550^\circ C$. Nous avons ensuite enregistré les spectres XANES au cours de la réhydratation du catalyseur V12 à l'air ambiant, 6 heures et 28 heures après sa déshydratation. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le catalyseurs frais V12. Par la suite, le

catalyseur V12 déshydraté est appelé « V12-déshy », et le catalyseur réhydraté au bout de 6 et 28 heures « V12-réhy1 » et « V12-réhy2 » respectivement.

La figure VI.15 montre les spectres XANES obtenus au pré-seuil. L'ensemble des spectres montrent également un pré-pic asymétrique, se composant de 3 pics. Ces trois pics sont appelés pics 4 à 6. La figure VI.16 montre un exemple de décomposition avec le catalyseur V12-déshy et le tableau VI.5 donne les positions et les aires relatives de ces pics. Le pic 4 a son maximum positionné à 5467,6 eV, le pic 5 vers 5468,9 eV et le dernier (pic 6) à 5470,0 eV.

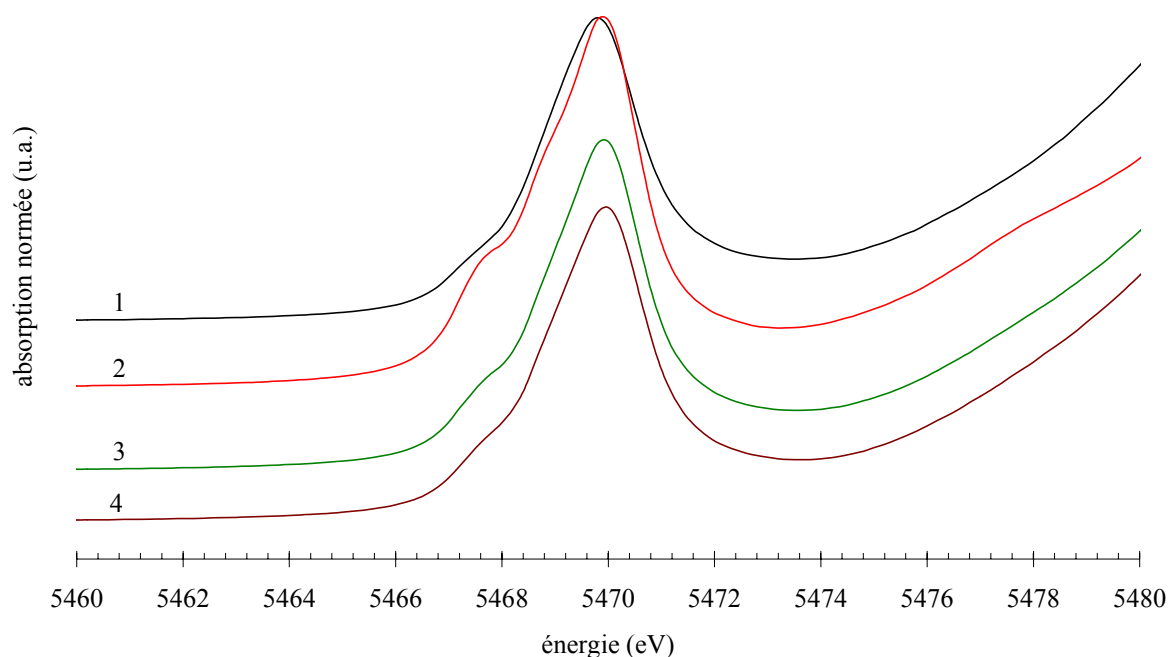


Figure VI. 15 : Spectres XANES au seuil K du vanadium dans la région en énergie correspondant au pré-seuil du catalyseur V12 (1), V12-déshy (2), V12-réhy1 (3) et V12-réhy2 (4).

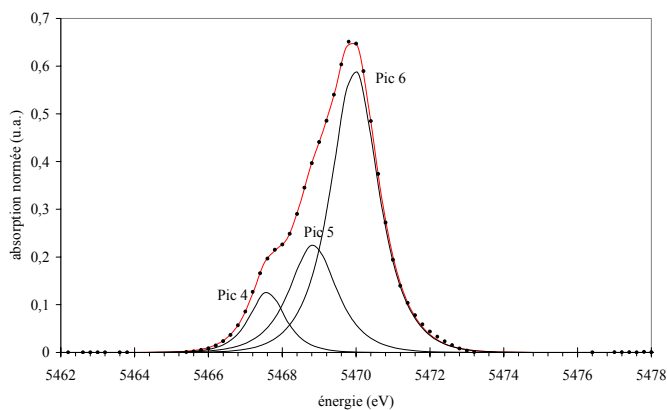
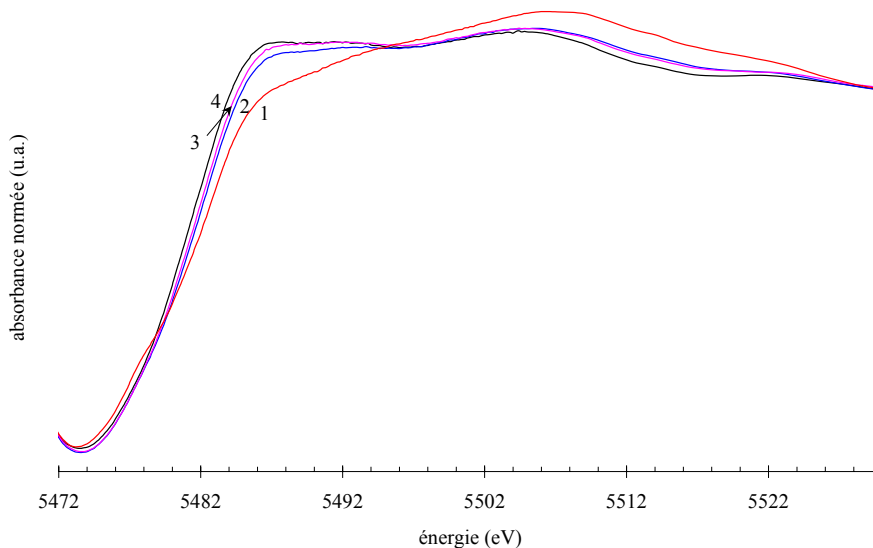


Figure VI. 16 : Décomposition du pré-pic dans le cas du catalyseur V12-déshy.

Tableau VI. 5 : Positions et aires relatives des 3 pics issus de la décomposition du pré-pic observable sur les spectres XANES au seuil K du vanadium.

	Pic 4		Pic 5		Pic 6	
	Position (eV)	Aire relative (%)	Position (eV)	Aire relative (%)	Position (eV)	Aire relative (%)
V12-désy	5467,6	10	5468,8	25	5470,0	65
V12-réhy1	5467,6	6	5468,9	19	5470,0	75
V12-réhy2	5467,6	5	5468,9	16	5470,0	79

Le catalyseur déshydraté présente un pré-pic très différent de celui du catalyseur frais et hydraté. Les aires relatives des deux premiers pics (pics 4 et 5) sont plus élevées que celles des pics 1 et 2. L'aire relative du dernier pic (pic 6) est plus faible que celle du pic 3, et sa position légèrement décalée. De plus, l'intensité globale du pré-pic est plus forte (figure VI.15, spectres 1 et 2). Au cours de la réhydratation, les profils du pré-pic et du seuil d'absorption du catalyseur V12 déshydraté évoluent progressivement en fonction du temps vers le profil initial du catalyseur hydraté. Cette évolution est clairement mise en évidence dans le tableau VI.5 où l'on voit tendre les aires relatives des pics 4 à 6 vers celles des pics 1 à 3 de V12 (tableau VI.4) et dans la région du seuil d'absorption sur la figure VI.17.

**Figure VI. 17 : Spectres XANES au seuil K du vanadium dans la région en énergie correspondant au seuil d'absorption du catalyseur V12-désy (1), V12-réhy1 (2), V12-réhy2 (3) et V12 (4).**

Pour le catalyseur V12-désy, tous les pics correspondent à des espèces déshydratées. On peut proposer, comme dans le cas précédent, que les pics 4 et 5 correspondent à une même espèce de symétrie faible alors que le pic 6 correspondrait à des espèces de plus grande symétrie. De plus, les espèces vanadium dans les parois ne sont pas modifiées par la déshydratation et rentrent dans la composition des pics 4 et 5. Nous proposons que l'espèce la moins symétrique correspond à l'espèce $OH(V=O)(SiO)_2$ (symétrie C1) et se forme par

déshydratation selon le processus (2), tout comme l'espèce la plus symétrique qui correspondrait à l'espèce $O=V(SiO)_3$ (symétrie proche de $C3v$)

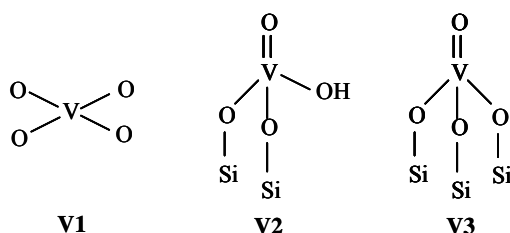
Nous avons noté que le pré-pic de V12-déshy est plus intense que celui de V12 hydraté (figure VI.15, spectres 1 et 2). Une telle différence d'intensité entre le catalyseur hydraté et déshydraté a déjà été reportée dans la littérature, et s'explique par une coordination différente dans les deux cas. En effet, il a été montré qu'un ion vanadium en coordination tétraédrique donnait un pré-pic d'intensité plus élevée qu'un ion vanadium en coordination pyramidale à base carrée^{13,20,21}. Les deux nouvelles espèces issues de la dépolymérisation du catalyseur au cours de sa déshydratation apparaissent bien être de coordinance tétraédrique.

VI.3.6. Conclusions

Cette étude nous a permis de caractériser les catalyseurs VO_x/SiO_2 (i) à l'état hydraté à l'air ambiant à 25°C, (ii) à l'état déshydraté sous oxygène sec à une température supérieure à 400°C, (iii) à l'état déshydraté en présence de vapeur d'eau à une température supérieure à 550°C.

Selon Gao et al., le catalyseur à l'état hydraté se compose d'espèces vanadium polymériques. Sa déshydratation conduirait à une dispersion selon l'équilibre (2). Nous observons en effet par spectroscopie Raman que le catalyseur déshydraté se compose d'espèces monomériques avec la raie caractéristique $\nu_{(V=O)}$ vers 1035 cm^{-1} . Plusieurs résultats de caractérisation nous permettent de suggérer que plusieurs types d'espèces monomériques coexistent. Le premier, appelé V1, correspondrait à des ions vanadium enfermés dans les murs de la silice. Ces ions seraient insensibles aux divers traitements et ont pu être mis en évidence dans le chapitre V par TRP et par spectroscopie XANES (pics 1 et 2). La solubilité du vanadium dans le réseau de la silice mésoporeuse apparaît limitée (de l'ordre de 0,002 V/Si). La présence d'une deuxième espèce, appelée V2, hydroxylée est clairement mise en évidence par spectroscopie infrarouge avec la présence d'une bande de vibration $\nu_{(VO-H)}$ vers 3658 cm^{-1} . L'étude de l'évolution de l'aire relative de cette bande avec la teneur en vanadium nous a permis de suggérer l'existence d'une autre espèce isolée non hydroxylée. Cette dernière correspondrait à l'espèce V1 et à une troisième espèce isolée mais accessible, appelée V3. La présence de cette troisième espèce, non hydroxylée, permet d'expliquer d'une part l'existence d'une deuxième raie dans l'épaule de la raie à 1035 cm^{-1} en spectroscopie Raman, et d'autre part, avec la présence des espèces V1 et V2, les résultats XANES : à l'état déshydraté, les pics 4 et 5

correspondraient aux deux espèces V1 et V2 de même symétrie C1, et le pic 6 correspondrait à V3, de symétrie proche de C3v. Lors de la réhydratation des espèces V2 et V3, il y aurait formation de la chaîne polymérique d'ions vanadium selon l'équilibre (2), d'où la diminution progressive des intensités des pics 4 à 6 vers celles des pics 1 à 3 du catalyseur hydraté. A ce stade, nous pouvons schématiser la structure moléculaire de ces trois espèces vanadium monomériques comme ci-dessous :



Nous avons étudié l'effet de la vapeur d'eau sur le catalyseur déshydraté. Nous avons observé par spectroscopie Raman que l'intensité de la raie $\nu_{(V=O)}$ augmente en présence de vapeur d'eau. Un tel effet n'a pas été reporté dans la littérature sur des catalyseurs de même type. Jehng et al. ont au contraire noté une grande stabilité des catalyseurs V_2O_5/SiO_2 à 1 et 7% en poids sous un mélange $O_2 + H_2O$ (8%) jusqu'à 500°C, sans aucune modification structurale par rapport au catalyseur déshydraté sous oxygène. L'augmentation de l'intensité de la raie à 1035 cm^{-1} peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration en espèces V2 par hydrolyse des liaisons V-O-V d'un oligomère, ce qui entrainerait sa dépolymérisation. Un tel équilibre entre l'espèce monomérique hydroxylée V2 et l'oligomère a été mis en évidence par les résultats de TRP en fonction du prétraitement (1). Il est également possible que la présence de vapeur d'eau permette l'hydrolyse d'une liaison Si-O-V de l'espèce V3, l'augmentation de l'intensité de la raie $\nu_{(V=O)}$ pouvant alors s'expliquer par une réponse Raman de V2 différente de celle de V3. Nous avons en effet noté en spectroscopie infrarouge une légère augmentation de l'intensité de la bande VOH à 3658 cm^{-1} sous vapeur d'eau. Cet effet a également été noté dans la littérature et a été attribué par les auteurs à l'hydrolyse des liaisons Si-O-V et à une dépolymérisation^{8,15}. Nous observons de plus une légère augmentation de l'intensité de la raie à 966 cm^{-1} attribuée à l'élongation $\nu_{(Si-OH)}$ de groupements silanols en spectroscopie Raman ainsi que l'apparition d'une raie à 3703 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge pouvant correspondre à une vibration $\nu_{(SiO-H)}$. Nous observons également que l'intensité des raies à 900 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} augmente sous pression partielle d'eau. Il est donc probable que ces deux raies correspondent à de nouvelles vibrations de la silice suite à une hydrolyse Si-O-V, comme le proposent Gao et al. et Went et al. Ainsi, la présence de vapeur d'eau permettrait

l'obtention des espèces monomériques hydroxylées V2 en une teneur relative plus importante par rapport à l'état déshydraté sous oxygène sec.

VI.4. Etude des mécanismes d'oxydo-réduction

VI.4.1. Introduction

L'objectif de cette étude est d'identifier les différents processus d'oxydo-réduction susceptibles d'intervenir au cours de la réaction catalytique. Pour cela, nous avons caractérisé par différentes techniques les catalyseurs VO_x/SiO_2 lorsque ceux-ci étaient soumis à différents traitements oxydo-réducteurs successifs, précédés ou non d'un traitement déshydratant.

Le traitement réducteur a été réalisé de façon douce en portant le catalyseur sous vide. En effet, nous avons observé que lorsqu'un catalyseur VO_x/SiO_2 , de couleur jaune à l'air ambiant, est traité sous vide secondaire (environ 10^{-3} Pa) en température, sa couleur devient bleue. Ce catalyseur ne donne pas de signal RPE (caractéristique des cations paramagnétiques V^{4+}). Ce traitement semble donc avoir un effet réducteur du vanadium V^{5+} en V^{3+} . Les traitements oxydants ont été réalisés sous oxygène ou sous air.

Deux voies de traitements oxydo-réducteurs accompagnés ou non de traitements déshydratants ont été étudiées (figure VI.18) :

- la voie A avec une première étape de réduction sous vide du catalyseur hydraté, suivie d'une oxydation sous air ou sous oxygène.
- la voie B avec une première étape de déshydratation sous oxygène, suivie d'un traitement réducteur sous vide.

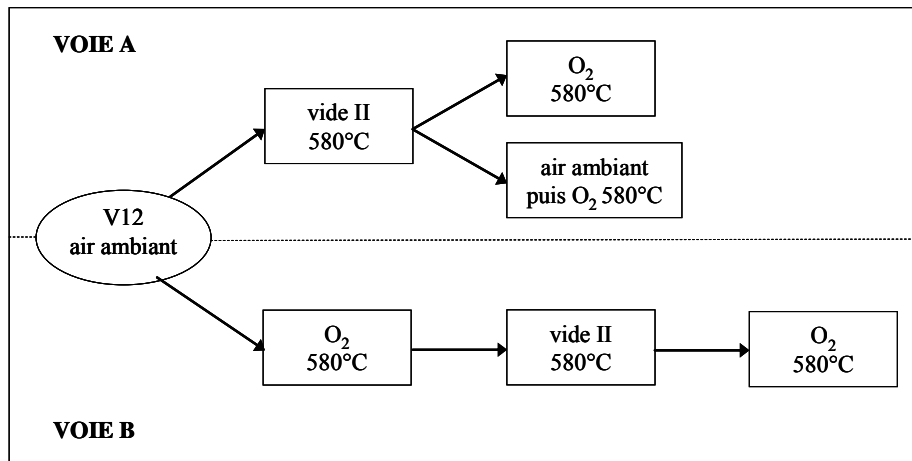


Figure VI. 18: Schéma des traitements réalisés sur les catalyseurs VO_x/SiO_2 .

VI.4.2. Traitements oxydo-réducteurs selon la voie A

➤ Caractérisation par spectroscopie Raman

La figure VI.19 présente le spectre du catalyseur V12 directement réduit sous vide secondaire à 580°C pendant 10 heures. La raie caractéristique du groupement V=O à 1035 cm^{-1} possède une intensité relativement faible. Lorsque le catalyseur est remis à l'air puis déshydraté sous oxygène à 580°C, nous retrouvons le spectre caractéristique des espèces V monomériques des catalyseurs VO_x/SiO_2 déshydratés avec une raie à 1035 cm^{-1} très intense.

Nous avons vu qu'un traitement sous vide à haute température réduisait le vanadium. La spectroscopie Raman montre donc qu'à l'état réduit selon la voie A, l'espèce V ne possède pas de groupement V=O.

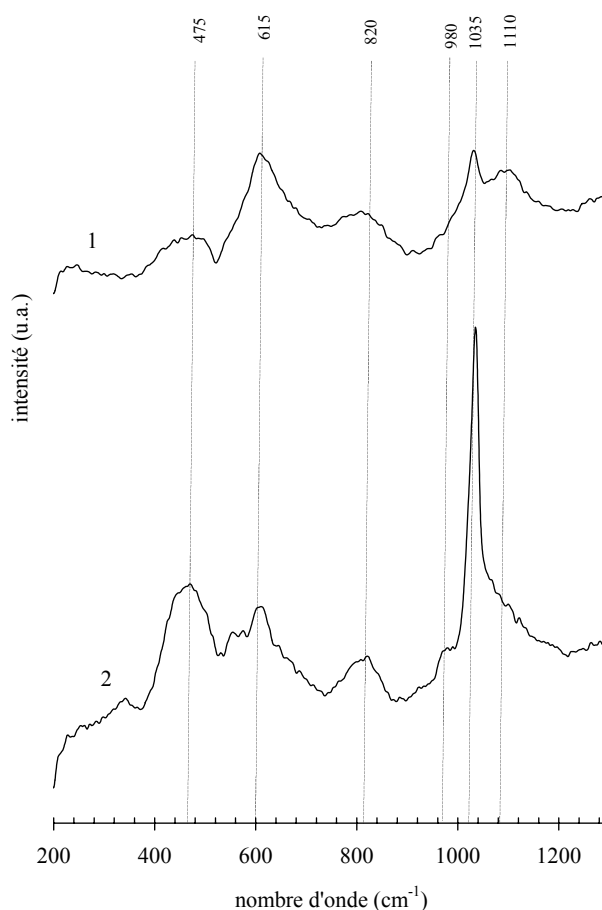


Figure VI. 19: Spectres Raman de V12 à l'état réduit sous vide secondaire (1) puis à l'état réoxydé (2).

➤ *Etude par spectroscopie infrarouge*

Les figures VI.20 et VI.21 montrent les spectres dans les zones $3600-3900\text{ cm}^{-1}$ et $1250-2050\text{ cm}^{-1}$ de V12 traité sous vide puis sous oxygène sec.

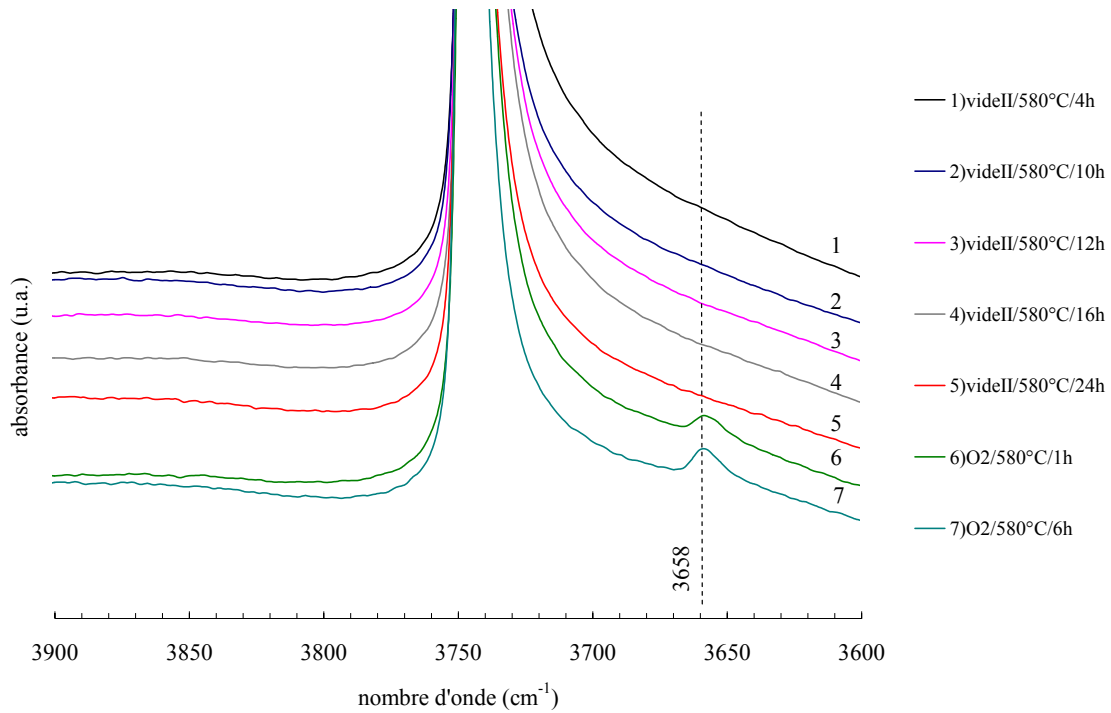


Figure VI. 20 : Spectres infrarouge de V12 entre 3900 et 3600 cm^{-1} .

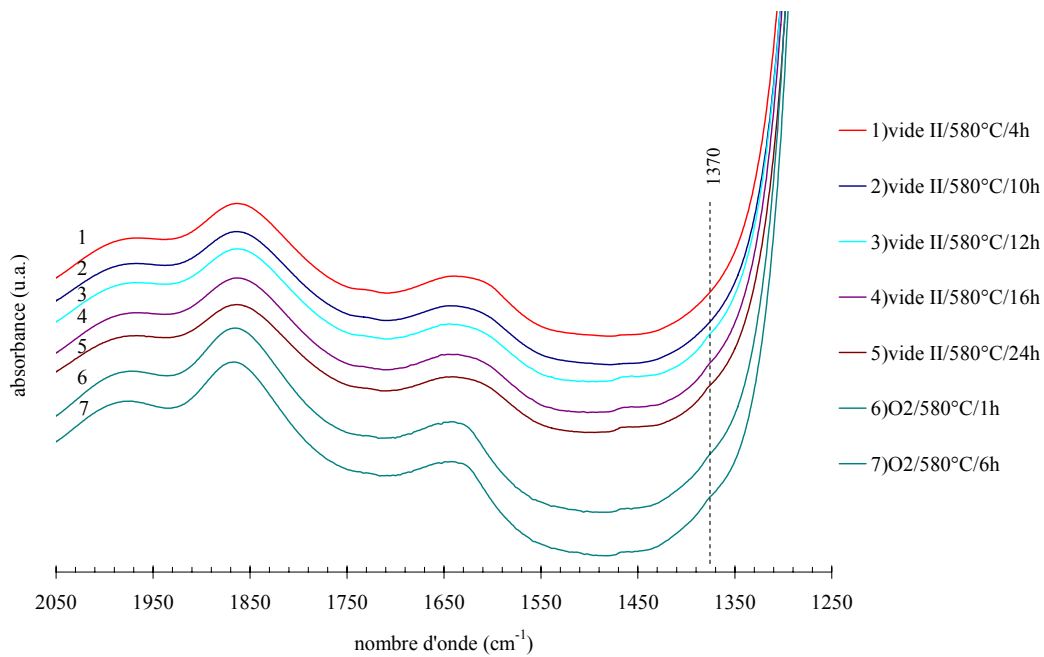


Figure VI. 21 : Spectres infrarouge de V12 entre 2050 et 1250 cm^{-1} .

Au bout de 16 heures de traitement sous vide secondaire à 580°C, nous observons que l'intensité de la raie liée aux vibrations des molécules d'eau est suffisamment faible pour mettre en évidence l'absence du groupement VOH. Celui-ci réapparaît rapidement lors de la réoxydation sous oxygène (tableau VI.6).

Une très légère modification structurale est observée au cours de cette série de traitement (figure VI.21). Cette modification structurale s'accompagne d'une diminution de l'aire de la raie SiOH à 3740 cm^{-1} (tableau VI.6).

Tableau VI. 6 : Aires normées à la masse de l'échantillon des raies à 3740 cm^{-1} (SiOH) et à 3658 cm^{-1} (VOH).

Spectre	Aire de la raie SiOH	Aire de la raie VOH
5	0,820	
6	0,827	0,0067
7	0,796	0,0108

VI.4.3. Traitements oxydo-réducteurs selon la voie B

➤ Etude du degré d'oxydation

Lorsque le catalyseur V12, de couleur jaune à l'air ambiant, est déshydraté sous oxygène puis traité sous vide secondaire en température, sa couleur devient et reste blanche. Le traitement sous vide ne semble donc pas avoir un effet réducteur du vanadium V^{5+} en V^{3+} . Il se pourrait que la réduction se limite à V^{4+} .

Pour vérifier cette hypothèse, le catalyseur V12 a été caractérisé par RPE à -196°C après avoir été déshydraté puis traité sous vide secondaire à 580°C pendant 24 heures. Aucun signal n'a pu être détecté. Si le traitement sous vide a réduit les espèces V^{5+} en V^{4+} , alors ces dernières ne sont pas actives en RPE dans nos conditions d'acquisition.

➤ Caractérisation par spectroscopie Raman

Le catalyseur V12 a été caractérisé à température ambiante par spectroscopie Raman avec une excitatrice à 458 nm au cours de la série de traitements suivante :

Etape 1 : déshydratation sous oxygène à 580°C pendant 6 heures,

Etape 2 : traitement sous vide secondaire à 580°C pendant 10 heures ,

Etape 3 : traitement sous oxygène à 580°C pendant 6 heures.

Les spectres Raman enregistrés à chacune de ces étapes sont présentés sur la figure VI.22.

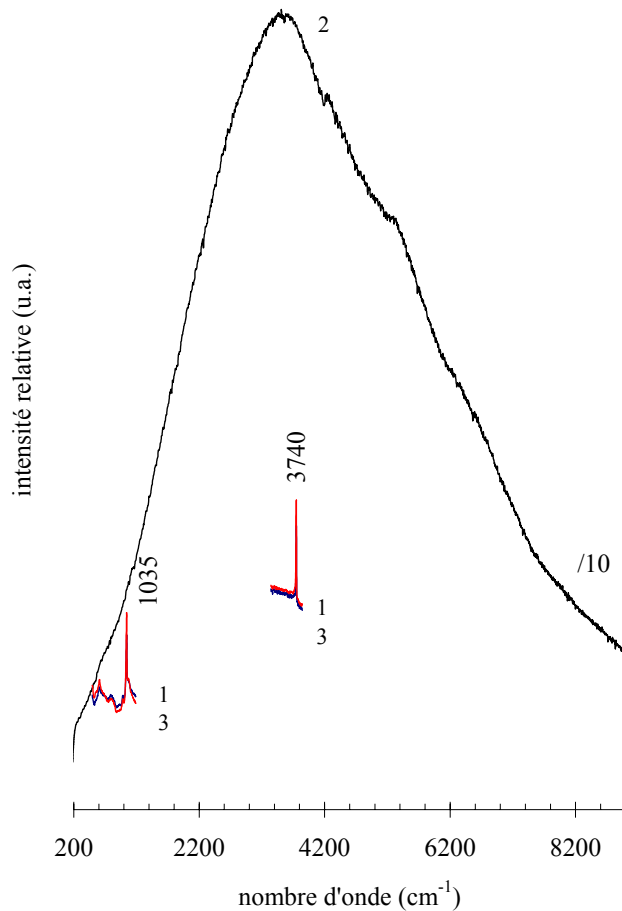


Figure VI. 22: Spectres Raman de V12 à 580°C 1) sous oxygène, 2) sous vide secondaire (signal/10) et 3) sous oxygène.

Le spectre Raman obtenu suite à la première étape de déshydratation sous oxygène est celui des catalyseurs VO_x/SiO_2 déshydratés avec notamment la présence de la raie à 1035 cm^{-1} , caractéristique de la liaison courte $\text{V}=\text{O}$ des espèces monomériques, et de la raie à 3740 cm^{-1} caractéristique des groupements silanols isolés. Lorsque le catalyseur déshydraté est porté sous vide secondaire à 580°C , une bande de photoluminescence très intense est observée à 550 nm traduisant un transfert de charge au niveau du groupement vanadyl : $(\text{O}^- - \text{V}^{4+}) \rightarrow (\text{O}^{2-} = \text{V}^{5+})^{22,23}$. Après réoxydation, le spectre initial est de nouveau observé.

➤ *Caractérisation par spectroscopie infrarouge*

La figure VI.23 montre les spectres infrarouge de V12 traité sous oxygène à 580°C, puis sous vide secondaire et de nouveau sous oxygène sec.

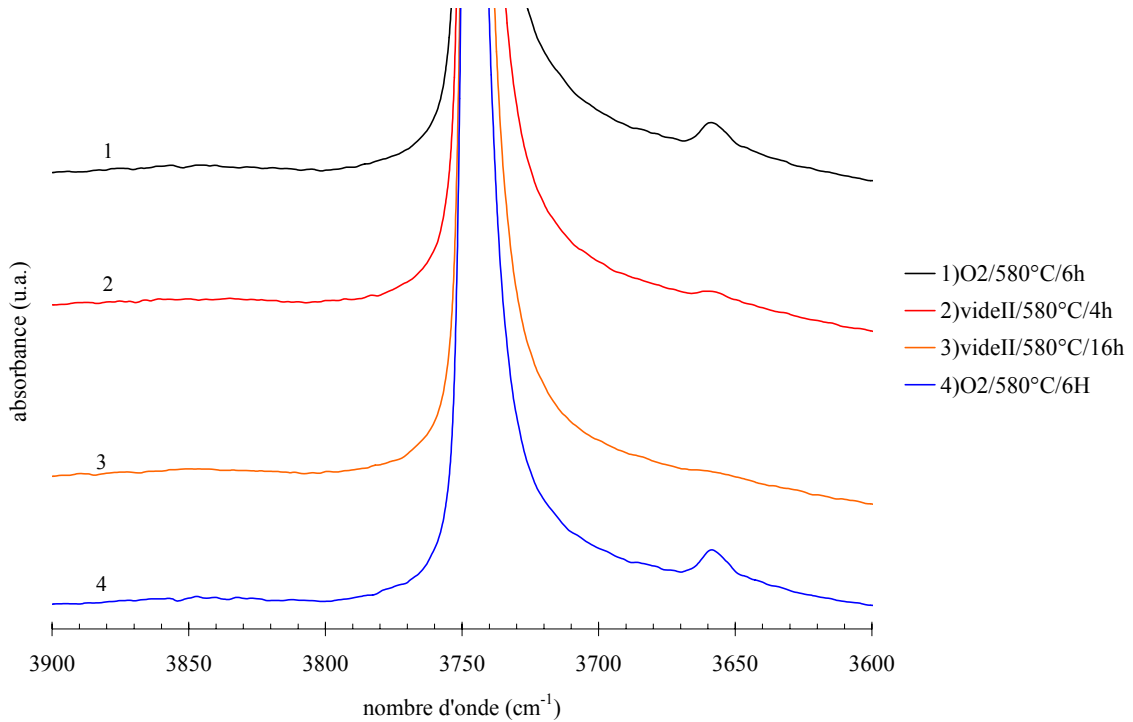


Figure VI. 23 : Spectres infrarouge de V12 entre 3900 et 3600 cm^{-1} .

A l'état oxydé et déshydraté, le catalyseur présente les groupements VOH. Après 16 heures de traitement sous vide secondaire à 580°C, ces groupements ont disparus. La raie VOH réapparaît suite à un traitement sous oxygène sec. Comme pour la voie A, une très légère modification structurale est observée au cours de cette série de traitement, notamment après le long traitement sous vide (figure VI.24). Cette modification structurale s'accompagne d'une diminution de l'aire de la raie SiOH à 3740 cm^{-1} (tableau VI.7).

Tableau VI. 7 : Aires normées à la masse de l'échantillon des raies à 3740 (SiOH) et à 3658 cm^{-1} (VOH).

Spectre	Aire de la raie SiOH	Aire de la raie VOH
1	1,007	0,0107
3	0,931	
4	0,902	0,0122

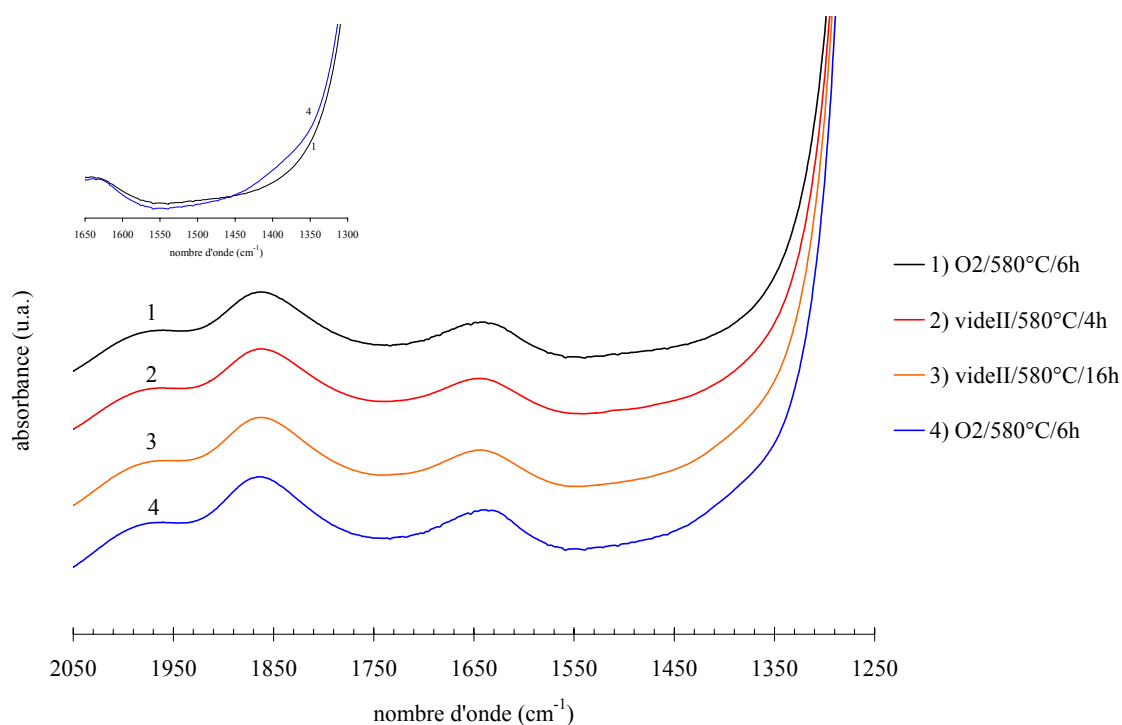


Figure VI. 24 : Spectres infrarouge de V12 entre 2050 et 1250 cm^{-1} .

VI.4.4. Conclusions

Nous avons observé qu'un traitement sous vide secondaire à 580°C du catalyseur V12 hydraté (voie A) conduit à la réduction des espèces vanadium. Cette réduction, qui apparaît clairement par un changement de couleur du solide, semble faire passer les cations V^{5+} au degré d'oxydation 3+. En effet la caractérisation par RPE ne met pas en évidence de V^{4+} . Parallèlement, on n'observe pas la présence des vibrations $V=O$ et VOH par spectroscopie infrarouge et Raman.

Suite au traitement sous vide, un traitement du solide sous oxygène sec a comme effet une réoxydation (changement de couleur de bleu à blanc et spectre Raman caractéristique du catalyseur déshydraté et oxydé) avec une hydroxylation (apparition de la raie VOH en spectroscopie infrarouge).

La série de traitements selon la voie B est particulièrement intéressante car elle a été réalisée dans des conditions proches des conditions catalytiques, puisque l'étude des catalyseurs VO_x/SiO_2 en conditions réactionnelles a révélé que le catalyseur actif se trouve sous forme

déshydratée. De plus, le catalyseur au cours de ces traitements reste de couleur blanche, comme en conditions de réaction.

Suite à une déshydratation sous oxygène, un traitement sous vide secondaire donne naissance à une bande de photoluminescence qui a pu être observée par spectroscopie Raman et qui montre l'existence d'un groupement vanadyl de caractère ($O^- - V^{4+}$). De plus, la spectroscopie infrarouge montre une diminution de la bande correspondant aux groupements VOH, qui s'expliquerait par la déprotonation liée à la formation du nouveau groupement vanadyl. Ainsi, il peut être proposé la formation de l'espèce appelée B et schématisée sur la figure VI.25, à partir de l'espèce isolée et hydroxylée V2, au cours du traitement sous vide. Cette espèce serait stabilisée grâce à des défauts de la silice qui constitueraient des sites d'accueil pour les protons. Un traitement suivant sous oxygène sec permet de retrouver l'espèce initiale caractéristique du catalyseur déshydraté. La résonance entre les deux atomes d'oxygène de l'espèce B, avec une délocalisation électronique entre l'atome de vanadium et les deux atomes d'oxygène, conduirait à un site particulier capable d'activer la liaison C-H du méthane.

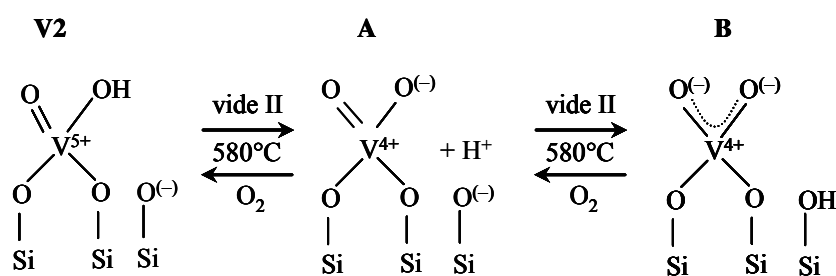


Figure VI. 25: Représentation schématique de la formation du site d'activation du méthane.

VI.4. Discussion

La nouvelle méthode de préparation de catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice présentée dans le chapitre V permet de synthétiser des solides dont la taille moyenne des pores est suffisamment large, de l'ordre de 30 Å, pour permettre la diffusion des réactifs et des produits dans les pores, et dont la surface spécifique est très élevée et caractéristique des composés mésoporeux. Cette méthode permet d'obtenir une bonne dispersion du vanadium à la surface du solide comme le montre les différentes techniques de caractérisation utilisées. En effet, la co-condensation des espèces vanadium et silicium au cours de la formation des solides permet d'utiliser l'ensemble de la surface mésoporeuse du support, de la surface externe à celle des pores, pour disperser les espèces vanadium. Cependant, à relativement

haute teneur en vanadium, la dispersion diminue avec la formation d'espèces vanadium polymériques. La mise en relation des caractérisations (teneur en vanadium, dispersion) et des mesures de performance catalytique a permis de montrer que les espèces monomériques sont les sites les plus actifs et les plus sélectifs (paragraphe V.3.2). L'isolation des sites est donc un paramètre clé pour l'obtention de catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice actifs et sélectifs en oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde. Néanmoins, l'intérêt de la méthode de synthèse ne réside pas uniquement dans l'obtention d'une bonne dispersion des espèces vanadium à la surface d'un support de grande surface. Elle semble résider également dans la nature des espèces formées. En effet, les performances catalytiques obtenues ont été comparées à celles de catalyseurs de même type mais préparés selon des protocoles différents décrits dans la littérature. Il est apparu que ces méthodes de préparation permettaient des dispersions du même ordre de grandeur que celles des catalyseurs VO_x/SiO_2 , avec la présence d'espèces monomériques de même signature Raman (raie $\nu_{\text{(V=O)}}$ à 1035 cm^{-1}), mais des performances catalytiques inférieures.

Notre protocole de synthèse a été mis au point de façon à ce que la composition initiale du mélange réactionnel (pH et concentration des espèces) permette de stabiliser préférentiellement l'espèce monomérique en solution $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$. La presque totalité des espèces vanadium et silicium se co-condense de façon reproductible. Il apparaît qu'une partie du vanadium se condense dans les parois de la silice. Ces espèces vanadium enfermées dans les parois ont été mises en évidence par thermo-réduction programmée et leur teneur a pu être évaluée à environ 0,15% en poids. Ces espèces, appelées V1 et schématisées sur la figure VI.26, substituent des cations Si et présentent une coordination tétraédrique déformée. La symétrie de tels sites correspondrait à C1. De plus, plusieurs résultats de caractérisation nous permettent de proposer que les deux types d'espèces monomériques V2 et V3 schématisées sur la figure VI.26 coexistent à la surface des catalyseurs déshydratés. L'existence des trois espèces monomériques V1, V2 et V3 à l'état déshydraté permet d'expliquer l'ensemble des résultats de caractérisation par TRP et spectroscopies XANES, infrarouge et Raman présentés dans le paragraphe VI.3.

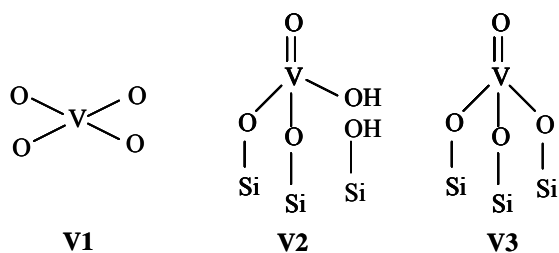


Figure VI. 26: Représentation schématique des espèces monomériques des catalyseurs VO_x/SiO_2 traités sous oxygène à haute température.

Nos catalyseurs VO_x/SiO_2 pourraient se différencier des autres catalyseurs de même type non seulement par la nature des espèces vanadium en présence, mais aussi par la nature du support. La caractérisation plus approfondie par spectroscopie Raman des catalyseurs VO_x/SiO_2 à l'état déshydraté a montré qu'ils possédaient une concentration en groupements silanols isolés plus élevée par rapport aux catalyseurs de la littérature. Ces résultats pourraient traduire des propriétés particulières du support. Nous pouvons suggérer que ces groupements silanols isolés sont liés à la présence de défauts de structure d'une silice désordonnée (défauts D1 et D2, $Si(-O^-)_2$ et $Si-O^-$), qui conduisent, lors de la dispersion, à la formation d'espèces vanadium isolées de type V2 plutôt que V3. La présence de certains défauts permettrait de stabiliser l'espèce V2 par modification de l'énergie de surface. Les espèces hydroxylées V2 seraient à l'origine des performances catalytiques élevées obtenues avec nos catalyseurs VO_x/SiO_2 .

L'étude des performances catalytiques en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau présentée dans le chapitre V a montré l'effet très bénéfique de la présence de vapeur d'eau sur l'activité des catalyseurs. La conversion augmente de 50% avec l'ajout de 9% molaire de vapeur d'eau dans la charge. La teneur en vapeur d'eau ne semblant avoir qu'un léger impact sur la sélectivité en formaldéhyde, nous avons suggéré qu'elle influence essentiellement le nombre des sites actifs. L'influence sur le nombre de sites actifs est très probable au vu des résultats de caractérisation des catalyseurs déshydratés et traités en présence de vapeur d'eau à haute température. Les caractérisations par spectroscopies infra-rouge et Raman ont montré une augmentation des raies attribuées aux groupements VOH (3658 cm^{-1} en IR) et $V=O$ (1035 cm^{-1} en Raman) des espèces monomériques, mais également l'apparition de nouvelles raies qui correspondraient à des vibrations SiOH (3703 cm^{-1} en IR et 966 cm^{-1} en Raman) et à des défauts de la silice suite à sa modification par hydrolyse des liaisons Si-O-V (1060 et 900 cm^{-1} en Raman). Ces résultats vont donc dans le sens d'une augmentation de la teneur en espèce

monomérique V2 sous vapeur d'eau par hydrolyse d'une liaison pontante de l'espèce V3. De plus, l'épaulement vers 3660 cm^{-1} , attribué à la vibration VO-H, observé par spectroscopie Raman en conditions réactionnelles sur le catalyseur actif confirmerait la présence de l'espèce V2 au cours de la réaction. Nous avons également suggéré que l'augmentation de l'intensité des raies V=O et VOH serait due à une dépolymérisation des oligomères, par hydrolyse des liaisons V-O-V. Cependant, les espèces monomériques ainsi formées ne seraient pas isolées, et il est donc probable qu'elles soient légèrement moins sélectives que des espèces isolées. Néanmoins, la présence de ces espèces monomériques hydroxylées mais non isolées pourraient expliquer la légère baisse de sélectivité observée lors de l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau (figure V.7). Cette baisse de sélectivité pourrait également être due à une augmentation de la formation de radicaux, par l'augmentation de la concentration en sites actifs, et donc à une plus grande probabilité de réactions secondaires. La vapeur d'eau ajoutée pourrait jouer d'autres rôles : elle pourrait limiter la présence de points chauds dans le lit catalytique ou faciliter la désorption des espèces adsorbées à la surface du catalyseur, libérant des sites actifs et augmentant ainsi l'activité du catalyseur. Cependant, à une teneur en vapeur d'eau élevée, un autre phénomène est à prendre en compte : l'adsorption concurrentielle de l'eau et du méthane sur les sites catalytiques, ce qui expliquerait la baisse de conversion après un optimum vers une teneur en eau de 9% molaire.

L'ensemble des résultats obtenus suggère que l'espèce monomérique hydroxylée V2 est l'espèce active et sélective. L'étude du mécanisme d'oxydo-réduction du catalyseur déshydraté a mis en évidence une déprotonation des espèces V2 au cours du traitement réducteur sous vide, et une apparition d'un groupement vanadyl de caractère ($O^- - V^{4+}$), donnant lieu à une espèce B sur laquelle une activation du méthane pourrait avoir lieu. Ce groupement a été mis en évidence par la détection d'une bande de photoluminescence alors que les spectres Raman étaient enregistrés à température ambiante. Il semblerait que la bande de photoluminescence n'ait pas été détectée au cours de l'étude par spectroscopie Raman en conditions réactionnelles vers 600°C en raison de l'effet de la température sur la largeur de cette bande. Il est également possible qu'en conditions de réaction, l'état stable du vanadium soit celui de l'espèce oxydée V2 de degré d'oxydation +5, comme l'ont suggéré Sun et al.^{5,6}. Nous avons en effet observé en conditions réactionnelles des spectres Raman caractéristiques du catalyseur déshydraté et oxydé, avec néanmoins une légère baisse d'intensité de la raie $\nu_{(V=O)}$, ainsi qu'un rapide retour à l'état initiale lorsque le catalyseur traité sous vide était mis en milieu oxydant.

Le mécanisme réactionnel schématisé sur la figure VI.27 est celui que nous proposons pour l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde sur les espèces monomériques V2.

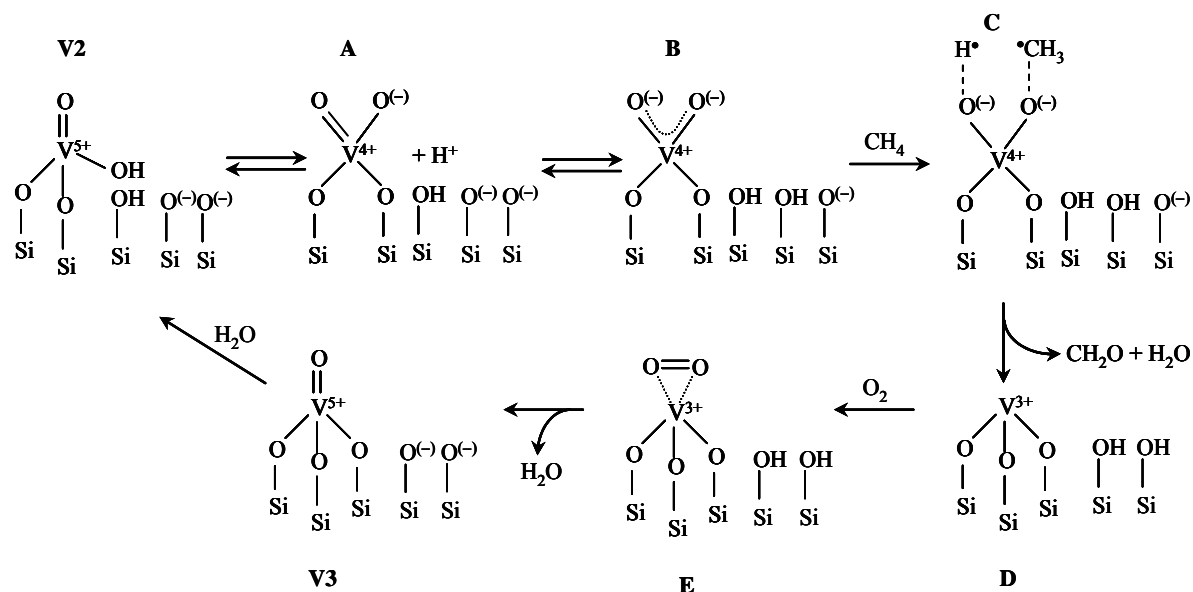


Figure VI. 27 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé.

L'équilibre entre les espèces V2, A et B a été suggéré précédemment (figure VI.25) suite à l'étude des mécanismes d'oxydo-réduction. Il serait alors possible que l'espèce B stabilisée permette une activation du méthane. Nous avons observé au cours de l'étude des mécanismes d'hydratation/déshydratation la présence de défauts sur le support silice. Ces défauts sont particulièrement mis en évidence lors de traitements à haute température sous vapeur d'eau par spectroscopies Raman et infrarouge : les raies Raman vers 900 et 1060 cm^{-1} pourraient être associées à des groupements $\text{Si}(\text{O}^-)_2$ et $\text{Si}-\text{O}^-$. Les raies infrarouge du second ordre vers 1420 et 1370 cm^{-1} pourraient respectivement correspondre à une combinaison entre la raie de vibration $\nu_{(\text{Si}-\text{O})}$ vers 800 cm^{-1} et la raie de vibration des défauts D2 (cycle trisiloxane) à 610 cm^{-1} , et à une combinaison entre la raie de vibration $\nu_{(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})}$ vers 450 cm^{-1} et la raie de vibration des défauts $\text{Si}(\text{O}^-)_2$ vers 900 cm^{-1} . Ces défauts pourraient être des sites d'accueil pour les protons lors de la déprotonation des espèces V2.

L'activation du méthane se ferait sur l'espèce B avec une scission homolytique de la liaison C-H sur les deux atomes d'oxygène liés au vanadium (espèce C, figure VI.27). Nous proposons la formation d'une molécule de formaldéhyde et d'une molécule d'eau par scission des deux liaisons V-O comme schématisé de C à D sur la figure VI.27, ce qui conduirait à l'espèce réduite D de degré d'oxydation +3. Cette dernière aurait complété sa coordination

avec le support, en formant un deuxième proton. Sa réoxydation avec une molécule d'oxygène donnerait l'espèce V3 en libérant une molécule d'eau. L'hydrolyse d'une des liaisons pontantes conduirait de nouveau à l'espèce initiale V2.

L'espèce intermédiaire D pourrait également exister au cours du traitement réducteur sous vide secondaire du catalyseur frais (voie A). Nous avons en effet observé, pour des espèces hydratées, une réduction du V(V) en V(III), l'espèce réduite se caractérisant par l'absence de groupement V=O et V-OH. Sa réoxydation sous oxygène sec pourrait se faire par activation d'une molécule d'oxygène sur le vanadium, avec la formation d'une molécule d'eau par réaction avec deux protons et avec le transfert de deux électrons, comme décrit sur la figure VI.27 (espèces E à V3). Il est intéressant de constater que la molécule d'eau ainsi formée peut être utilisée pour la réhydratation du site et conduire directement à l'espèce V2. Ceci expliquerait l'observation de la formation du groupement VOH par spectroscopie infrarouge lorsque le catalyseur réduit est porté sous oxygène sec.

Ainsi, il apparaît que l'efficacité de notre méthode de synthèse réside dans le fait qu'elle favorise une teneur élevée en espèce V2 par rapport aux autres méthodes de synthèse qui favoriseraient plutôt la stabilisation des espèces V3. Cette espèce hydroxylée V2 se formerait sur les défauts de la silice, et serait stabilisée par l'environnement silicique particulier d'une silice désordonnée, au niveau de ces défauts. De plus, la présence de vapeur d'eau lors de la réaction catalytique permettrait d'augmenter la teneur initiale des espèces actives et sélectives V2. Nous rappelons qu'il est également possible de maintenir une sélectivité élevée en formaldéhyde en limitant sa dégradation, par une diminution du temps de contact et par une géométrie adéquate du réacteur (volume mort en aval du lit catalytique minimisé). Dans ces conditions, nos catalyseurs VO_x/SiO_2 donnent les meilleures performances en terme de rendement en formaldéhyde et de productivité par rapport aux catalyseurs de même type décrits dans la littérature et testés dans des conditions opératoires similaires.

VI.5. Références bibliographiques

- ¹ M.A.Banares, I.E.Wachs, *J. Raman Spectrosc.*, 33 (2002) 359.L.J.Burchman, G.Deo, X.Gao, I.E.Wachs, *Top. Catal.*, 11/12 (2000) 85.
- ² I.E.Wachs, *Top. Catal.*, 8 (1999) 57.
- ³ L.J.Burchman, G.Deo, X.Gao, I.E.Wachs, *Top. Catal.*, 11/12 (2000) 85.
- ⁴ J.-M.Jehng, H.Hu, X.Gao, I.E.Wachs, *Catal. Today*, 28 (1996) 335.
- ⁵ R.G.Herman, Q.Sun, C.Shi, K.Klier, C.-B.Wang, H.Hu, I.E.Wachs, M.M.Bhasin, *Catal. Today*, 37 (1997) 1.
- ⁶ Q.Sun, J.-M.Jehng, H.Hu, R.G.Herman, I.E.Wachs, K.Klier, *J. Catal.*, 165 (1997) 91.
- ⁷ L.Nguyen, *Oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde sur des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse*, 164p, Thèse, Chimie, Lyon I (2003).
- ⁸ B.Berndt, A.Martin, A.Brücker, E.Schreier, D.Müller, H.Kosslick, G.-U.Wolf, B.Lücker, *J. Catal.*, 191 (2000) 384.
- ⁹ M.Baltes, K.Cassiers, P.Van Der Voort, B.M.Weckhuysen, R.A.Schoonheydt, E.F.Vansant, *J. Catal.*, 197 (2001) 160.
- ¹⁰ S.Dzwigaj, El M.El Maki, M.-J.Peltre, P.Massiani, A.Davidson, M.Che, *Topics in Catal.* 11/12 (2000) 379.
- ¹¹ G.Martra, F.Arena, S.Coluccia, F.Frusteri, A.Parmaliana, *Catal. Today*, 63 (2000) 197.
- ¹² P.Van der Voort, M.G.White, M.B.Mitchell, A.A.Verberckmoes, E.F.Vansant, *Spectrochimica Acta Part A*, 53 (1997) 2181.
- ¹³ X.Gao, S.R.Bare, B.M.Weckhuysen, I.E.Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10842.
- ¹⁴ X.Gao, S.R.Bare, J.L.G.Fierro, I.E.Wachs, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 618.
- ¹⁵ M.Schraml-Marth, A.Wokaun, M.Pohl, H.-L.Krauss, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(16) (1991) 2635.
- ¹⁶ G.T.Went, S.T.Oyama, A.T.Bell, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4240.
- ¹⁷ J.-M.Jehng, G.Deo, B.M.Weckhuysen, I.E.Wachs, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 110 (1996) 41.
- ¹⁸ T.Tanaka, H.Yamashita, R.Tsuchitani, T.Funabiki, S.Yoshida, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 84 (1988) 2987.
- ¹⁹ J.Wong, F.W.Lytle, R.P.Messmer, D.H.Maylotte, *Phys. Rev. B*, 30 (1984) 5596.
- ²⁰ Q.Zhang, W.Yang, X.Wang, Y.Wang, T.Shishido, K.Takehira, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 223.

- ²¹ D.Wei, H.Wang, X.Feng, W.-T.Chueh, P.Ravikovitch, M.Lyubovsky, C.Li, T.Takeguchi, G.L.Haller, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2113.
- ²² V.Sokolovskii, F.Arena, S.Coluccia, A.Parmaliana, *J. Catal.*, 173 (1998) 238.
- ²³ S.Dzwigaj, M.Matsuoka, M.Anpo, M.Che, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6012.

CHAPITRE VII : CONCLUSION GENERALE

Dans l'optique d'une application industrielle d'un procédé de production directe du formaldéhyde par oxydation sélective du méthane, deux types de catalyseur ont été étudiés : un catalyseur à base d'oxyde de molybdène supporté sur silice ($\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$) et un catalyseur à base d'oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse (VO_x/SiO_2).

Ces deux catalyseurs ont été sélectionnés suite à une évaluation économique et à une étude bibliographique. L'évaluation économique a été entreprise dans le but de déterminer quels sont les paramètres importants influençant les coûts de production du formaldéhyde. Il s'agit principalement de la sélectivité, qui exerce un fort impact sur le coût de l'investissement et le prix de revient. La teneur en eau dans les solutions de formaldéhyde produites est un autre paramètre susceptible d'entraîner un investissement supplémentaire selon le cahier des charges imposé. Les performances catalytiques à atteindre pour un catalyseur d'oxydation directe du méthane en formaldéhyde ont été estimées pour un coût de production équivalent au coût actuel de production par oxydation du méthanol. Ces performances correspondent à une conversion au moins de 10%, pour permettre le recyclage, avec une sélectivité en formaldéhyde de 90%. L'analyse bibliographique a permis de déterminer les systèmes catalytiques déjà suffisamment performants pour atteindre ces objectifs. Parmi les systèmes performants, deux ont été retenus. Le premier correspond au catalyseur $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ préparé à partir d'acide silicomolybdique supporté sur silice selon une méthode brevetée. Des performances catalytiques exceptionnelles (90% de sélectivité pour 20% de conversion) ont été rapportées pour ce catalyseur qui pourrait donc être appliqué industriellement. Néanmoins, depuis la publication des données catalytiques en 2002, ces dernières, qui nécessitent de fortes pressions partielles en vapeur d'eau et une vitesse de chauffage rapide, n'ont pas été reproduites. Le second correspond au catalyseur VO_x/SiO_2 et donne des résultats catalytiques intéressants, avec notamment des productivités en formaldéhyde élevées, mais encore en dessous des valeurs à atteindre.

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ($\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$) ont été préparés et testés selon les conditions brevetées, avec néanmoins une plus faible pression partielle en vapeur d'eau. Les performances exceptionnelles revendiquées n'ont pas été retrouvées. Ceci pourrait s'expliquer

par les conditions de test que nous n'avons pas pu reproduire expérimentalement concernant la teneur en eau. Cependant, pour des conversions de l'ordre de 4-5%, les meilleures sélectivités obtenues avec nos catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ sont légèrement supérieures à celles décrites dans la littérature pour des catalyseurs de même type (autres que celui breveté), et sont équivalentes à celles obtenues avec des catalyseurs à base de VO_x/SiO_2 .

L'étude de ces catalyseurs a permis de montrer un effet promoteur sur les propriétés catalytiques d'un chauffage rapide de la température ambiante à la température de catalyse sous mélange réactionnel et de la présence de vapeur d'eau. Les résultats de caractérisation des catalyseurs après test ont permis de mettre en évidence une évolution structurale du catalyseur au cours de la réaction. Les conditions de transformation, déterminées par les conditions de test, sont essentielles à l'obtention des espèces actives et sélectives. La caractérisation par microscopie électronique par transmission avec analyses EDX et par cartographie Raman nous a permis d'identifier les espèces molybdène en présence sur les catalyseurs après test, et de suggérer quelles sont les espèces nécessaires ou non à l'obtention de bonnes performances catalytiques.

Nous avons étudié des catalyseurs oxyde de vanadium supporté sur silice mésoporeuse (VO_x/SiO_2), dont la méthode de préparation originale a préalablement été mise au point dans notre laboratoire. Cette méthode permet d'obtenir une grande dispersion du vanadium et la stabilisation en grand nombre de sites actifs et sélectifs en oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde. Nous avons également étudié différentes voies d'amélioration de leurs performances catalytiques. La modification des conditions de synthèse de ces catalyseurs pour essayer d'augmenter la teneur des espèces isolées n'a pas donné de résultats concluants. Cependant, les performances catalytiques ont pu être améliorées en optimisant les conditions de tests. Ainsi, des valeurs élevées de productivité en formaldéhyde ont pu être atteintes, supérieures à celles décrites dans la littérature jusqu'à maintenant. La teneur en eau de la charge a également pu être optimisée, et nous avons montré qu'il était possible de limiter la dilution des solutions de formaldéhyde produites.

La comparaison des caractéristiques structurales des catalyseurs VO_x/SiO_2 avec celles des catalyseurs de même type et préparés selon différentes méthodes de la littérature, l'étude des mécanismes de déshydratation/réhydratation et d'oxydo-réduction et la caractérisation en conditions operando ont permis de déterminer l'origine de l'efficacité des catalyseurs VO_x/SiO_2 . Celle-ci, outre la grande dispersion des espèces vanadium, est liée à la nature du site catalytique, elle-même liée à des propriétés structurales particulières du support.

Pour conclure, l'ensemble des travaux réalisés a permis une amélioration des performances catalytiques des catalyseurs de type $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ et VO_x/SiO_2 . Même si les performances obtenues restent insuffisantes pour envisager une application industrielle, elles sont supérieures à celles décrites dans la littérature pour des catalyseurs de même type testés dans des conditions réactionnelles similaires. De plus, un éclaircissement sur les origines des résultats exceptionnels obtenus sur les catalyseurs $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ brevetés (Ueno et al.) a pu être donné, dont une confirmation de l'effet du chauffage et de la vapeur d'eau. Pour les catalyseurs VO_x/SiO_2 , l'espèce vanadium à l'origine de l'activité des catalyseurs a été identifiée (espèce monomérique hydroxylée $\text{OH}(\text{V}=\text{O})(\text{SiO})_2$). Un mécanisme réactionnel basé sur une déprotonation de cette espèce et l'apparition d'un transfert de charge entre le vanadium et les oxygènes labiles liés a pu être proposé.

RESUME :

Deux types de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice, actuellement les plus performants en oxydation sélective du méthane en formaldéhyde, ont été étudiés et développés dans l'optique d'une application industrielle. Une évaluation économique a permis de déterminer les performances catalytiques à atteindre pour que ce procédé de conversion directe devienne économiquement attractif par rapport au procédé industriel actuel de production du formaldéhyde en trois étapes.

Les catalyseurs ont été préparés et testés. Plusieurs voies d'amélioration de leurs performances catalytiques ont été étudiées. Différentes techniques (TRP, RPE, spectroscopies Raman, IR, XANES ...) et une étude spectroscopique en conditions operando ont été mises en œuvre pour caractériser la structure du catalyseur et la nature des sites catalytiques. Un mécanisme réactionnel a été proposé pour le catalyseur VO_x/SiO_2 , faisant intervenir des espèces vanadium avec une activation du méthane sur des ions O^- résultant d'un transfert électronique avec le vanadium.

TITLE: Development of silica supported Mo or V catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde.

ABSTRACT:

The most promising silica supported molybdenum or vanadium oxide type catalysts have been studied and developed within the perspective of an industrial application for the direct synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane. An economic study has enabled an evaluation of the catalytic performances needed to obtain a competitive process in comparison with the actual three-step process of formaldehyde production.

Catalysts have been prepared and tested and different ways to enhance their catalytic performances investigated. Several techniques (Raman, IR and XANES spectroscopies, TPR, ESR...) have been used to determine the structure of the catalysts and the nature of the catalytic sites. A reaction mechanism has been suggested for the VO_x/SiO_2 catalyst, in which methane activates on O^- ions resulting from a charge transfer with vanadium.

DISCIPLINE : Catalyse et Chimie Physique des Interfaces

MOTS-CLES: Méthane, Formaldéhyde, Oxydation Sélective, Evaluation économique
Catalyseur mésoporeux, Molybdène, Vanadium,
Caractérisation in situ et operando, Mécanisme réactionnel

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Institut de Recherches sur la Catalyse
2, Avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne Cedex FRANCE