

ÉTUDE COMPARATIVE DES CATALYSEURS



DANS LA RÉACTION DE NO AVEC LES HYDROCARBURES

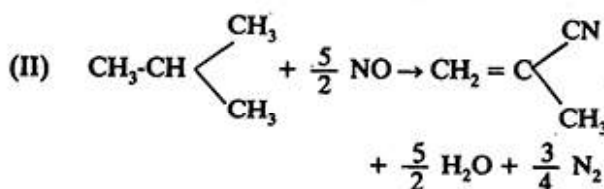
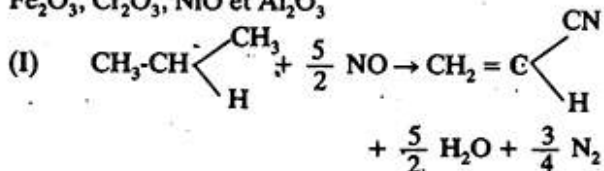
A. AROUA, H. ZARROUK et A. GHORBEL

Laboratoire de Catalyse, Département de chimie, Faculté des Sciences,
Campus Universitaire, 1060 Tunis (Tunisie)

RÉSUMÉ : L'oxyde de chrome Cr_2O_3 pur ou supporté sur alumine ou silice aérogels ou incorporé par échange dans la zéolithe NaY, est employé comme catalyseur dans la nitroxydation des hydrocarbures en C_3 et C_4 . Les résultats des tests catalytiques sont comparés et interprétés en fonction de la nature du support et en tenant compte des spectres R.P.E. enregistrés pour les différents catalyseurs dans les conditions très proches de celles des tests catalytiques.

1. Introduction.

La synthèse de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile par action du monoxyde d'azote (NO) sur le propène et l'isobutène en présence de divers oxydes employés comme catalyseurs, est largement décrite dans la littérature [1-13]. Par contre, l'obtention des mêmes nitriles, à partir du propane et de l'isobutane, l'est très peu. À notre connaissance, les seuls travaux publiés à ce sujet sont ceux de Zidan et coll. [14] qui ont réalisé les réactions (I) et (II), indiquées ci-dessous, en présence de catalyseurs xérogels ternaires du type $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, et ceux de Zarrouk et coll. [15, 16] qui ont réalisé les mêmes réactions en présence de catalyseurs aérogels à base des oxydes Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO et Al_2O_3 .



Le manque d'intérêt accordé aux réactions (I) et (II) s'explique par la réactivité nettement plus faible

des paraffines comparée à celle des oléfines correspondantes. L'obtention de nitrile α -insaturés, à partir de paraffines, nécessite, en effet, une double transformation de l'hydrocarbure de départ : déshydrogénation pour obtenir un éthylénique et substitution d'un atome d'azote à trois atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle en α de la double liaison. De ce fait, la nitroxydation des paraffines exige l'emploi d'un catalyseur bifonctionnel, jouissant à la fois de propriétés déshydrogénantes vis-à-vis de l'hydrocarbure saturé et de propriétés nitroxydantes vis-à-vis de l'oléfine qui serait formée *in situ*.

Les travaux de Zarrouk et coll. [16b, c] concernant la nitroxydation de l'isobutane en présence de catalyseurs aérogels binaires $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont montré que le chrome, intervenant au moins sous ses deux formes Cr (III) et Cr (V), remplit bien les deux fonctions précédentes : l'étude mécanistique de la réaction (II) a révélé en effet que cette réaction se fait vraisemblablement selon un mécanisme du même type que celui proposé par Mars et Van Krevelen [16c, 17] : les ions Cr (III) sont responsables de la conversion de l'isobutane en isobutène (déshydrogénation) et de l'activation des molécules NO qui les portent, au moins partiellement, à l'état d'oxydation Cr (V). Ces derniers, à leur tour, assurent une déshydrogénation encore plus poussée de l'hydrocarbure pour transformer un groupement méthyle en un groupement nitrile et simultanément, ils sont réduits à

l'état Cr (III) pour intervenir de nouveau dans le processus catalytique.

Au cours de nos travaux nous avons tenté d'examiner l'effet du support sur les propriétés catalytiques de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 utilisé dans la réaction de nitroxydation de l'isobutane. Pour cela, nous avons employé Cr (III) et Cr (V) existant dans des sites bien définis [18-23] et l'oxyde de chrome supporté par la silice aérogel ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Nos résultats sont confrontés à ceux déjà obtenus dans notre laboratoire sur les catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12, 13, 16b, c].

2. Conditions expérimentales.

La zéolithe chromée NaYCr est préparée par la méthode d'échange. Une masse $m = 3,08$ g de nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est dissoute dans une petite quantité d'eau en présence d'une masse $m' = 2,7$ g de zéolithe NaY. Le mélange ainsi obtenu est soumis à une agitation durant 16 heures environ. La phase solide est ensuite séparée de la solution par centrifugation, puis lavée quatre fois à l'eau distillée avant d'être soumise de nouveau à la centrifugation. Cette opération est destinée à l'élimination des ions nitrates qui seraient présents à la surface du solide. Enfin, l'échantillon est séché à l'étuve à 60°C .

Les filtrats successifs du lavage sont récupérés et la quantité de sodium (Na^+) sortie de la zéolithe est dosée par spectrophotométrie de flamme. Notre méthode de préparation conduit à l'élimination de 71,53 mg de sodium. En admettant que trois Na^+ sont remplacés par un ion Cr^{3+} , le taux d'échange, exprimé en nombre d'ions Cr^{3+} introduits dans la zéolithe sur le nombre d'ions Cr^{3+} initialement apportés par la solution, est de 13,4 %.

Le phénomène d'échange est également vérifié qualitativement par les spectres R.P.E. enregistrés avec la zéolithe NaY avant et après l'opération d'échange.

Le catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que nous avons testé est un aérogel à 20 % en atome de chrome.

Avant chaque test catalytique, les précurseurs NaYCr et $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sont activés sous oxygène à 410°C . Pour la zéolithe chromée cette température est obtenue à partir de l'ambiante à la vitesse de deux degrés par minute.

Tous les tests catalytiques sont réalisés dans un microcréateur dynamique différentiel à des températures comprises entre 410 et 482°C . Les réactifs sont dans tous les cas dilués dans de l'hélium. Les mélanges réactionnels employés correspondent aux proportions suivantes :

$\text{NO} = 1$, $\text{He} = 6$ et $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ (ou C_3H_8) = 8

$\text{NO} = 2$, $\text{He} = 5$ et $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ = 8

et $\text{He} = 7$, $\text{iso-C}_4\text{H}_{10} = 8$ dans la déshydrogénation de l'isobutane en absence de NO.

L'étude R.P.E. est réalisée sur des échantillons placés dans des cellules de traitement pouvant remplacer le réacteur et ayant une taille qui permet leur insertion dans la cavité du spectromètre R.P.E. Ces précautions permettent de rapprocher, autant que possible, les conditions des tests catalytiques de celles de l'étude R.P.E.

3. Résultats expérimentaux.

Propriétés catalytiques de la zéolithe chromée NaYCr.

Les tests de nitroxydation de l'isobutane, effectués entre 450 et 470°C en présence de la zéolithe chromée, montrent qu'il se forme de l'acétonitrile, de l'acrylonitrile, du propionitrile, de l'acroléine et du méthacrylonitrile en plus de l'eau, de l'azote et du dioxyde de carbone. Les activités de formation ainsi que les sélectivités des produits hydrocarbonés sont faibles et n'accusent pas d'améliorations sensibles ni en fonction de la température, ni en fonction de la durée d'utilisation du catalyseur (fig. 1).

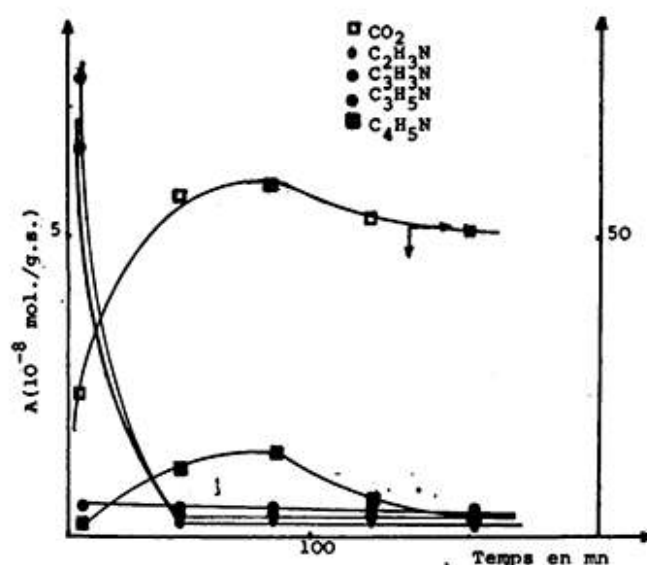


Fig. 1 : Variation de l'activité en fonction de la durée d'utilisation du catalyseur NaYCr à 450°C .

Mélange : $\text{NO} = 1$; $\text{iso-C}_4\text{H}_{10} = 8$; $\text{He} = 6$.

Les mêmes tests réalisés en présence de la zéolithe NaY non échangée au chrome, montrent que les deux réactifs NO et $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ne réagissent pratiquement pas. Cela prouve que les transformations observées en présence des échantillons NaYCr sont bien dues au chrome incorporé dans la zéolithe.

La comparaison des résultats de cette étude avec ceux obtenus pour la même réaction réalisée en pré-

sence des échantillons $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16b]), montre que la zéolithe chromée (NaYCr) est nettement moins performante dans ces conditions. Le tableau I rend compte des différences observées concernant les nitriles α -insaturés. Dans tous nos calculs nous n'avons tenu compte que du gaz carbonique provenant de l'oxydation totale de l'isobutane.

Il nous a semblé que, parmi les facteurs possibles qui pourraient expliquer ces différences, l'inaccessibilité des molécules d'hydrocarbure iso- C_4H_{10} aux ions chrome enfermés dans les cages zéolithiques pourrait être déterminante. Cela nous a suggéré l'idée d'étendre notre étude au cas du propane dont la molécule, de taille plus petite que celle de l'isobutane, pourrait accéder plus facilement aux ions chrome.

Les résultats de la réaction de nitroxydation du propane, réalisée à 460 °C en présence du catalyseur NaYCr, montrent que dans ce cas aussi les propriétés catalytiques de la zéolithe chromée restent nettement moins intéressantes que celles des associations $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ employées dans les mêmes conditions (tableau II).

L'ensemble des résultats relatifs à la nitroxydation de l'isobutane et du propane en présence de l'échantillon NaYCr, permettant de penser que l'accessibilité des molécules d'hydrocarbures aux chrome, ne constitue pas la barrière essentielle pour le déroulement de la réaction. En conséquence, nous avons tenté d'expliquer l'inefficacité de la zéolithe chromée en examinant la capacité de ce catalyseur dans la déshydrogénation de l'isobutane et dans la nitroxydation de l'isobutène.

Les tests de déshydrogénation de l'isobutane, réalisés à 450 °C en présence du catalyseur NaYCr préalablement traités sous hélium ou sous oxygène, montrent que celui-ci a une certaine capacité déshydrogénante : activité de formation de l'isobutène voisine de

2.10^{-7} mol/g.s. pour NaYCr traité sous He et voisine de 10^{-7} mol/g.s. pour NaYCr traité sous O_2 . La meilleure activité déshydrogénante de l'échantillon préalablement traité sous He est en bon accord avec les résultats décrits dans la littérature et concernant le caractère déshydrogénant du Cr (III) [24, 25] : la teneur en cations Cr (III) étant plus élevée dans la zéolithe NaYCr préalablement traitée sous He que dans la même zéolithe mais initialement traitée sous O_2 , le pouvoir déshydrogénant de la première est plus marqué. Le traitement de NaYCr sous oxygène transforme partiellement les ions Cr (III) en ions de degré d'oxydation supérieur.

Nous remarquons, d'autre part, que les propriétés déshydrogénantes des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16b] sont nettement meilleures que celles de la zéolithe NaYCr dans le même type de réaction. Ce résultat semble s'expliquer en tenant compte, à la fois, de l'effet dispersant de l'alumine vis-à-vis des Cr (III) responsables de la déshydrogénation des paraffines et des difficultés relatives d'accès de la molécule d'isobutane aux ions Cr (III) localisés dans les cages zéolithiques.

Les tests de nitroxydation de l'isobutène, réalisés à 410 °C en présence du catalyseur NaYCr, montrent, dans ce cas aussi, que le chrome incorporé dans la zéolithe est beaucoup moins performant que lorsqu'il est associé à l'alumine (tableau III).

Propriétés catalytiques de l'association $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

La réaction de nitroxydation de l'isobutane, en présence de la masse de contact $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, fournit essentiellement de l'acétonitrile et du méthacrylonitrile en plus du gaz carbonique, de l'eau et de l'azote. La sélectivité en méthacrylonitrile atteint 80 % à 432 °C et reste voisine de cette valeur jusqu'à 482 °C. Les

t = 470 °C	Sélectivités en %				Activités en 10^{-4} mol/g.s.			
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	ΣC	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	ΣC
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	18,0	5,0	47,0	70,0	7,0	2,0	18,0	27,0
NaYCr	0,2	0,3	2,8	3,3	0,1	0,2	0,3	0,6

TABLEAU I : Nitroxydation de l'isobutane à 470 °C en présence des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NaYCr.

t = 460 °C	Sélectivités en %				Activités en 10^{-4} mol/g.s.			
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	CO_2
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	38,0	9,6	≈ 0	52,4	25,5	6,4	≈ 0	38,0
NaYCr	6,0	3,0	15,0	73,0	1,0	0,5	2,3	12,0

TABLEAU II : Nitroxydation du propane à 460 °C en présence des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NaYCr.

sélectivités en acétonitrile et en gaz carbonique sont également peu sensibles à la température (tableau IV).

Les tests de nitroxydation de l'isobutène au contact de l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ à 410 et 435 °C, montrent que le méthacrylonitrile reste le produit prédominant de la réaction avec une sélectivité voisine de 35 %. Les autres produits sont essentiellement $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ et CO_2 .

L'expérience montre que les activités de formation du méthacrylonitrile et du dioxyde de carbone sont élevées pendant les premiers instants de la réaction. Elles diminuent ensuite progressivement pour devenir stationnaires après cinq heures d'utilisation.

L'augmentation de la température réactionnelle favorise l'oxydation totale de l'isobutène sans trop altérer la sélectivité en méthacrylonitrile (tableau V).

Nous remarquons que le catalyseur $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a un meilleur comportement, rapporté à la sélectivité en méthacrylonitrile, dans la nitroxydation de l'isobutane que dans celle de l'isobutène.

Propriétés catalytiques de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 non supporté.

La réaction de nitroxydation de l'isobutane, réalisée en présence du xérogel Cr_2O_3 entre 450 et 470 °C, produit des traces de méthacrylonitrile et d'acétoni-

trile pendant les deux premières heures du test. Pour une durée d'utilisation plus longue à 470 °C aucun nitrile n'est plus observé alors que l'oxydation totale se maintient. Les résultats de la nitroxydation de l'isobutène à 450 °C catalysée par Cr_2O_3 sont tout à fait analogues à ceux observés dans le cas de l'isobutane.

Nous signalons aussi que l'oxyde de chrome non supporté manifeste des propriétés déshydrogénantes vis-à-vis de l'isobutane à 450 °C. Il se forme de l'isobutène avec une sélectivité voisine de 100 % et un taux de transformation global de 1 % environ pour une masse de 0,200 g de catalyseur.

Étude des catalyseurs par la technique R.P.E.

Les catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont déjà fait l'objet d'une étude par R.P.E. dans notre laboratoire [16b]. Les résultats obtenus ont montré que le traitement à 400 °C par un courant d'oxygène de l'aérogel $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 10 % en atome de chrome, transforme la quasi-totalité des ions Cr (III) (raie R_1) en ions de degrés d'oxydation supérieurs en particulier en Cr (V) détectable par R.P.E. (raie R_2), (fig. 2).

Le traitement à 470 °C par un courant d'isobutane de l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ préalablement oxydé conduit à l'atténuation de la raie R_2 relative au Cr

t = 410 °C	Sélectivités en %			Activités en 10^{-4} mol/g.s.		
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$
Catalyseurs						
$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	11,5	0	75,0	6,0	0	50,1
NaYCr	10,8	8	6,4	5,5	4,1	3,0

TABLEAU III : Nitroxydation de l'isobutène à 410 °C en présence des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et NaYCr.

Température en °C	Sélectivités en %			Activités en 10^{-4} mol/g.s.		
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	CO_2
432	11,0	80,0	4,0	5,0	38,5	2,0
454	9,0	79,0	5,0	5,0	55,0	4,0
482	8,0	78,0	12,0	9,0	92,0	16,0

TABLEAU IV : Effet de la température sur les propriétés catalytiques de l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ utilisé dans la nitroxydation de l'isobutane.

Température en °C	Sélectivités en %			Activités en 10^{-4} mol/g.s.		
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$	CO_2
410	22,4	33,2	6,0	12,7	18,9	3,0
435	16,2	36,1	24,0	11,8	23,0	15,0

TABLEAU V : Effet de la température sur les propriétés catalytiques de l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ utilisé dans la nitroxydation de l'isobutène.

(V), alors que la raie R_1 se maintient. Ceci prouve que l'hydrocarbure réduit bien le catalyseur préalablement oxydé. Le même aérogel, ainsi réduit, est réoxydé sous l'action d'un courant de monoxyde d'azote à 470 °C pendant deux heures (fig. 2).

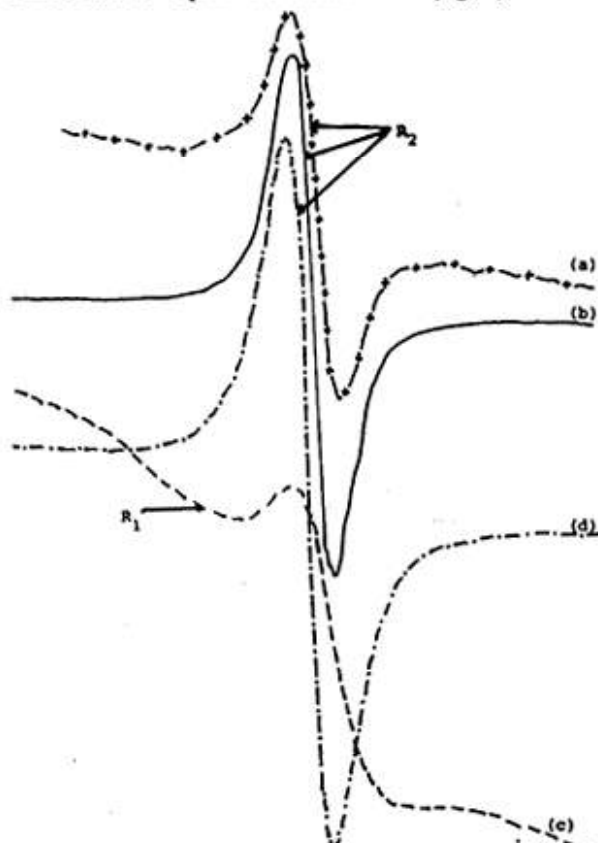
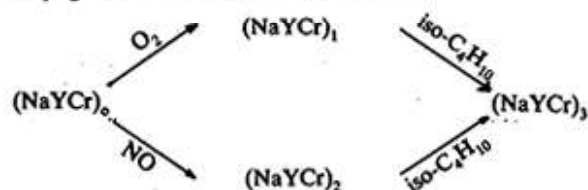


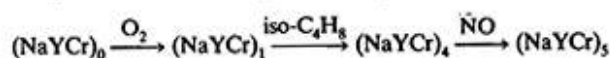
Fig. 2 : Spectres R.P.E. de l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à 10 % en atomes de Cr) après :
(a) traitement à l'air à 400 °C pendant 24 heures,
(b) traitement sous oxygène à 400 °C pendant 24 heures,
(c) traitement sous $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ à 470 °C pendant 2 heures,
(d) traitement sous NO à 470 °C pendant 2 heures.

L'ion chromique introduit par échange dans la zéolithe NaY, fournit une raie large qui rappelle l'absorption R_1 rencontrée précédemment dans le cas de l'aérogel $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($g = 1,98$ pour R_1).

Différents traitements de la zéolithe chromée sont réalisés à 410 °C pour mettre en évidence l'effet de l'oxygène ainsi que ceux des réactifs NO et $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ sur les états d'oxydation du chrome. Dans un premier cas, un échantillon noté $(\text{NaYCr})_0$ est soumis aux balayages successifs suivants à 410 °C :



Dans le deuxième cas, le traitement suivant est adopté à la même température qu'auparavant :



Une purge à l'hélium est effectuée après chaque balayage par un gaz donné.

Dans les états notés $(\text{NaYCr})_1$ et $(\text{NaYCr})_2$, on observe une raie analogue à la raie R_2 déjà signalée avec $g_1 = 1,980$ et $g_2 = 1,91$. Cette raie est attribuée aux ions Cr (V) apparus lors de l'oxydation du Cr (III) par l'oxygène ou par NO. Par conséquent, l'oxygène aussi bien que le monoxyde d'azote, oxydèrent la quasi-totalité du Cr (III) en Cr de degrés d'oxydation supérieurs à III et en particulier Cr (V).

Dans les états $(\text{NaYCr})_3$ et $(\text{NaYCr})_4$, on constate la réapparition de la raie R_1 alors que la raie R_2 est remplacée par une nouvelle raie R_2' caractérisée par $g_1 = 2,006$ et $g_2 = 1,96$. La raie R_2' serait due aux ions Cr (V) se trouvant dans un état différent de celui obtenu après l'oxydation de Cr (III) par O_2 ou NO : nous l'avons attribuée aux ions Cr (V) complexés par l'hydrocarbure, soit « Cr (V)-hydrocarbure ».

L'échantillon $(\text{NaYCr})_5$ donne lieu aux deux raies R_2 et R_2' . Nous remarquons ainsi que la raie R_1 est remplacée par la raie R_2 alors que la raie R_2' persiste. Cela montre que le monoxyde d'azote oxyde le chrome (III) en chrome (V) alors qu'il est incapable de détruire le présumé complexe « Cr (V)-hydrocarbure » (fig. 3).

Avec l'aérogel $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, le traitement sous oxygène à 410 °C, fait disparaître complètement la raie R_1 due au Cr (III) initialement présent. Il apparaît sur le spectre un nouveau signal analogue à R_2 et donc attribuable aux ions Cr (V). Ce signal disparaît lors du traitement de l'échantillon par un courant d'isobutène à 410 °C, et il est remplacé par les raies R_1 et R_2' comme dans le cas de la zéolithe chromée. Le signal R_2' disparaît à son tour quand le catalyseur est balayé par un courant de monoxyde d'azote et l'on n'observe plus que la raie R_2 caractéristique des ions Cr (V) non complexés par l'hydrocarbure (fig. 4).

Interprétation des résultats.

La réduction par l'isobutène semble transformer l'espèce Cr (V), obtenue par action de l'oxygène sur l'échantillon NaYCr, en un complexe « Cr (V)-hydrocarbure » et en partie en ions Cr (III). Le signal du présumé complexe n'est pas altéré par action de NO sur le catalyseur. Cependant le Cr (III) est réoxydé en Cr (V). Ainsi on peut suggérer que dans le cas de la zéolithe chromée, il y aurait deux types d'ions chrome qui différeraient entre eux par leurs localisations : l'un serait situé dans les sites internes

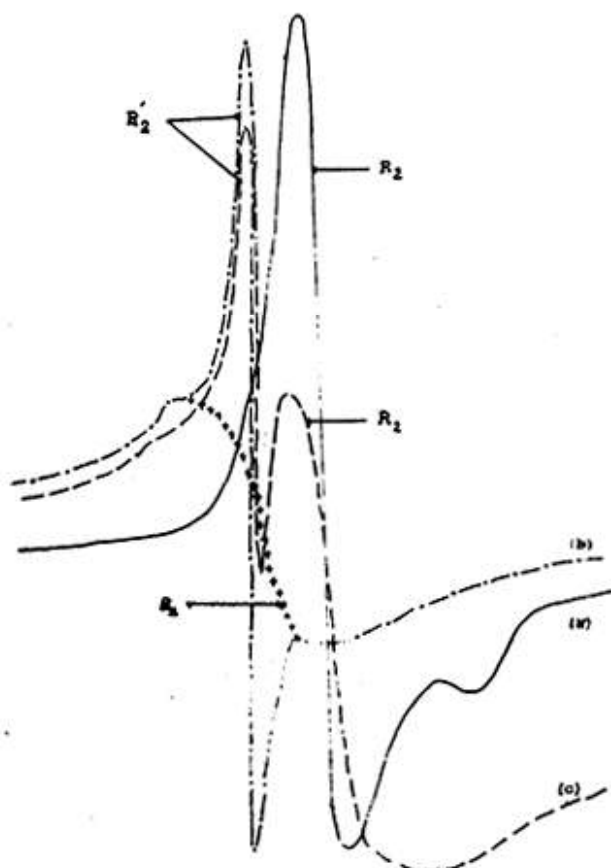


Fig. 3 : Spectres R.P.E. de l'échantillon NaYCr après :
(a) traitement sous oxygène à 410 °C pendant 24 heures,
(b) traitement sous iso- C_4H_{10} à 410 °C pendant 2 heures,
(c) traitement sous NO à 410 °C pendant 2 heures.
La branche représentée par les signes + est une interpolation représentant un début d'apparition de la raie R_1 .

de la zéolithe et par conséquent difficile à modifier par NO, une fois il est complexé par l'hydrocarbure, et l'autre se trouverait dans les grandes cavités du catalyseur et donc facilement accessible. Par contre, dans le cas de $Cr_2O_3-SiO_2$, il y aurait un seul type d'ions chrome situés à la surface du support. Ces ions seraient aisément accessibles aux réactifs et en particulier les ions Cr (V), complexés par l'hydrocarbure, seraient facilement libérés par NO et remis en jeu dans le processus catalytique.

L'ensemble des constatations expérimentales concernant les solides $Cr_2O_3-Al_2O_3$ et $Cr_2O_3-SiO_2$ permettent de se faire de ces catalyseurs l'image suivante : l'alumine et la silice aérogels sont des supports complètement amorphes et développent une assez grande surface spécifique sur laquelle viennent se répartir les ions chrome. Cet effet dispersant empêche l'oxyde de chrome de cristalliser tant que la teneur en cet oxyde ne dépasse pas un certain seuil [16b] et permet par conséquent la « rentabilisation »

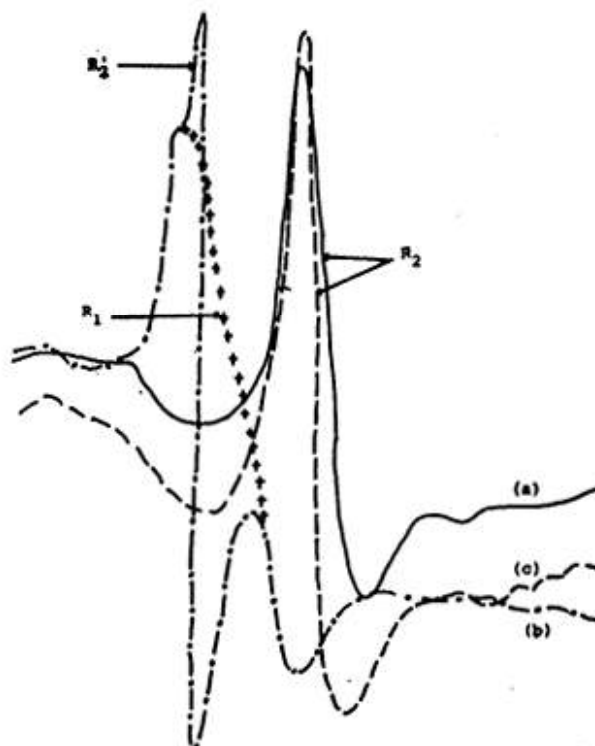


Fig. 4 : Spectres R.P.E. de l'échantillon $Cr_2O_3-SiO_2$ après les mêmes traitements que ceux subis par NaCYr.

d'une grande proportion des ions chrome dans les processus redox. Il en résulte ainsi que les associations $Cr_2O_3-Al_2O_3$ et $Cr_2O_3-SiO_2$ présentent de bonnes performances catalytiques dans les réactions de nitroxydation des paraffines. Les meilleurs résultats observés avec $Cr_2O_3-SiO_2$ par comparaison avec les échantillons $Cr_2O_3-Al_2O_3$ seraient dus à un effet dispersant plus marqué dans le cas de la silice que dans le cas de l'alumine : les surfaces spécifiques des pré-curseurs employés sont de 730 m^2/g pour $Cr_2O_3-SiO_2$ et 358 m^2/g pour $Cr_2O_3-Al_2O_3$.

Nous avons été tentés de considérer que la nitroxydation de l'isobutane passe en premier lieu par la formation de l'isobutène. Cette hypothèse laisse prévoir que les catalyseurs employés seraient plus performants dans la nitroxydation de l'isobutène que dans celle de l'isobutane. Cependant les résultats expérimentaux montrent qu'il n'en est pas ainsi. L'explication de ce phénomène semble être apportée par les résultats de la R.P.E. : les molécules d'isobutène ont tendance à complexer le Cr (V) et par conséquent elles soustraient une proportion importante de ces espèces aux processus catalytiques. La proportion de Cr (V) ainsi masquée serait d'autant plus importante que la concentration de l'isobutène est grande dans le mélange réactionnel, condition pleinement

remplie au cours de nos tests de nitroxydation de l'isobutène. Cet inconvénient occasionné par l'oléfine iso-C₄H₈ n'a pu être évité par une simple modification de la composition du mélange réactionnel : l'appauvrissement de celui-ci en hydrocarbure conduit à un accroissement de l'oxydation totale.

Dans le cas de la zéolithe chromée NaYCr, la présence des espèces Cr(III) et Cr(V) est bien établie. Cependant la localisation de ces ions, dans les cages zéolithiques, les soustrait partiellement aux interactions avec les réactifs NO et hydrocarbure. D'autre part, quand ils sont accessibles, les cations Cr(V) semblent former un complexe « Cr(V)-hydrocarbure » suffisamment stable (ou inaccessible) pour résister à l'action du monoxyde d'azote. Cette adsorption forte de l'hydrocarbure bloque ainsi une certaine proportion des ions Cr(V) indispensables pour la bonne marche des réactions étudiées. Il est également probable que l'oxygène du réseau de la zéolithe chromée soit difficile à mettre en jeu étant donné le haut degré de cristallisation de ce solide. Cette rigidité doit constituer un facteur également défavorable dans le processus rédox qui régit les réactions de nitroxydation.

L'oxyde de chrome employé sans support manifeste des propriétés nitroxydantes faibles et s'atténuant dès les premiers instants du test catalytique. Cette faible activité s'explique par la faible surface spécifique du solide ainsi que par la rigidité du réseau de Cr₂O₃. L'abaissement de l'activité serait lié au déplacement de l'équilibre rédox dans le sens de la réduction sous l'action d'un mélange réactionnel très déficitaire en NO par rapport à l'hydrocarbure : l'oxygène superficiel mis en jeu par l'oxyde Cr₂O₃ ne serait que très partiellement récupéré sous l'action de NO, et la masse de contact, partiellement réduite, ne disposerait que d'une faible quantité d'oxygène mobile.

4. Conclusion.

Le rôle d'un support amorphe tel que Al₂O₃ ou SiO₂ est d'éviter la ségrégation de la phase Cr₂O₃ et de maintenir les ions Cr(III) dans un état de faible coordination. Ceci confère aux associations Cr₂O₃-Al₂O₃ et Cr₂O₃-SiO₂ d'assez bonnes propriétés déshydrogénantes vis-à-vis des paraffines. Les ions Cr(III) se trouvent dans ces cas bien exposés à l'action de NO qui les transforme partiellement en ions Cr(V), entités importantes dans le processus catalytique. L'absence de support pour Cr₂O₃ ou l'emploi d'un support qui n'assure pas cette « mise à nu » des ions chrome, comme la zéolithe NaY, conduit à des résultats peu intéressants dans la nitroxydation des hydrocarbures.

soumis en octobre 1986
accepté en avril 1987

RÉFÉRENCES

- (a). E.B. Huntley, J.M. Kruse, J.W. May. (Du Pont) : Brevet américain 3141902, 1964, C.A., 1964, 61, 9408b.
(b). K. Aykan, (Du Pont) : Brevet américain 3362784, 1968, C.A., 1968, 68, 49131m.
(c). K. Aykan (Du Pont) : Brevet américain 3361519, 1968, C.A., 1968, 68, 49132n.
(d). W.H. Manogue (Du Pont) : Brevet américain 3360331, 1968, C.A., 1968, 68, 49133p.
- C.G. Rubers Hansen, H. Kilkson : *Catal. Rev.*, 1979, 20, 57.
- E.B. Huntley, J.M. Kruse, J.W. May, K. Aykan, (Du Pont) : Brevet français 1392078, 1965, C.A., 1965, 63, 4165h.
- I. Ya. Mulik, V.M. Belousov, V.V. Korovina, A.V. Gershingorina, M. Ya. Rubanik : *Kinet. Katal.*, 1969, 5, 46, C.A., 1970, 72, 59634z.
- H. Arai, H. Iida, T. Kunugi : *J. Catal.*, 1970, 17, 396.
- T. Kunugi, H. Ose, H. Arai, H. Iida : *J. Chem. Soc. Japan*, 1969, 72, 553 ; C.A., 1969, 71, 2937a.
- D.C. England, R.E. Foster (Du Pont) : Brevet américain 3023226, 1962, C.A., 1969, 71, 2937a.
- V.M. Belousov, I. Ya. Mulik, M. Ya. Rubanik : *Kinet. Katal.*, 1969, 10, 841 ; C.A., 1969, 71, 112141u.
- S.B. Grineko, V.M. Belousov, M. Ya. Rubanik : *Kinet. Katal.*, 1970, 6, 89 ; C.A., 1971, 74, 124504.
- V.M. Belousov, M. Ya. Korovina, M. Ya. Rubanik : *Kinet. Katal.*, 1970, 6, 89 ; C.A., 1971, 74, 124505r.
- F. Zidan, G. Pajonk, J.E. Germain, S.J. Teichner :
(a). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1977, 603.
(b). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1977, 1011.
(c). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1977, 1021.
(d). *J. Catal.*, 1978, 52, 133.
(e). *Proceedings of 7th. Intern. Cong. and 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces*, Vienna 1977.
(f). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1978, 366.
(g). *Zeit. Phys. Chem.*, 1978, 111, 91.
- A. Sayari, A. Ghorbel : *J. React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, 15 (4), 406.
- A. Sayari, A. Ghorbel, G.M. Pajonk, S.J. Teichner :
(a). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1981, 7.
(b). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1981, 17.
(c). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1981, 24.
(d). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1981, 220.
- F. Zidan, G. Pajonk, J.E. Germain, S.J. Teichner : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1978, 294.
- H. Zarrouk, A. Ghorbel : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1982, 78.
- H. Zarrouk, A. Ghorbel, G. Pajonk, S.J. Teichner :
(a). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1982, 71.
(b). *Proceed. IXth Ibero-American Symposium on Catalysis*, Lisbon, Portugal, 16-20 July 1984.
(c). *Studies in Surface. Sciences and Catalysis*, Elsevier, 1985, 21, 429.
- P. Mars and D.W. Van Krevelen : *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, 1954, 3, 41.
- J.F. Hemidy, F. Delavennat et D. Cornet : *J. Chim. Phys.*, 1973, 11-12, 1716.
- J.F. Hemidy et D. Cornet : *J. Chim. Phys.*, 1974, 5, 739.
- D.F. O'Reilly et D.S. Mac Iver : *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 276.
- D. Cornet et R.L. Burwell Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 90, 2489.
- Yu. I. Pecherskaya, V.B. Kazanskii et I.D. Mikhei : *Kinet. kat.*, 1961, 2, 254.

23. L.L. Van Reijen et P. Cosse : *Discuss. Faraday Soc.*, 1966, 41, 277.
24. Yu. I. Pecherskaya et V.B. Kazanskii : *Kinet. Kat.*, 1966, 6, 375.
25. V.V. Voedovski : *Proc. 3rd. Int. Congr. on Catalysis*, 1965, 1, 66.