

Les défis en catalyse hétérogène d'oxydation

Élisabeth Bordes-Richard

Summary

Challenges in heterogeneous oxidation catalysis

The present and future processes of selective oxidation of alkanes are described, as well as the attempts to find new catalysts or to rejuvenate older ones already used in the oxidation of the alkene homologues. The two types, bulk and supported, of oxidation catalysts are studied and the « site isolation » concept is emphasized. The main properties are illustrated through the success story of n-butane oxidation to maleic anhydride.

Mots-clés

Catalyseurs d'oxydation sélectifs, fonctionnalisation des alcanes, catalyseurs redox.

Key-words

Selective oxidation catalysts, redox catalysts, alkane functionalisation.

Les réactions d'oxydation catalytique sont présentes dans tous les domaines de la vie courante, que ce soit en biologie, en pharmacie, en protection de l'environnement ou en production industrielle de nombreuses molécules servant d'intermédiaires de synthèse [1]. En oxydation comme dans d'autres domaines, il est d'usage de distinguer la catalyse homogène de la catalyse hétérogène. Bien que très réductrice à plus d'un titre, cette classification présente le mérite de faire la part belle à deux types de chimie des métaux de transition, la chimie des complexes et celle des solides catalytiques, et à leurs procédés associés (*tableau I*). Si l'on se limite à l'oxydation des hydrocarbures, on peut remarquer en plus que les oxydations par catalyse homogène sont *généralement* moins profondes et fournissent des époxydes et des alcools pour l'essentiel des procédés, alors qu'en catalyse hétérogène la formation d'acides et d'anhydrides est plus courante car les solides peuvent servir de « réservoirs » d'oxygène. Il est donc évident que les deux types de catalyse sont complémentaires et que, par conséquent, les pierres d'achoppement aussi bien que les difficultés de compréhension ne se trouvent pas aux mêmes endroits.

Mais de la même façon qu'un complexe moléculaire va obliger la molécule de réactif à réagir avec certaines fonctions locales, y compris souvent avec un effet de symétrie, les solides cristallins que sont les catalyseurs d'oxydation sélective vont exercer un « champ cristallin » sur le réactif qui le conduira à se transformer dans le produit désiré. On trouvera dans l'article de J.-M. Brégeault et F. Launay de ce numéro des exemples de réactions importantes de catalyse d'oxydation en phase homogène tandis que nous traiterons ici des récents développements en catalyse hétérogène.

L'oxydation catalytique de composés organiques (hydrocarbures, alcools, etc.) et inorganiques (production des acides H₂SO₄ et HNO₃ à partir de SO₂ et NO respectivement) couvre environ un tiers des procédés de catalyse hétérogène industriels (on ne tiendra pas compte ici de l'oxydation totale en gaz carbonique et eau qui concerne plutôt le secteur de la dépollution). La quantité, la diversité et l'applicabilité des intermédiaires chimiques (de HCHO à l'anhydride phtalique) pour lesquels est utilisé au moins un procédé de catalyse hétérogène, correspond à une production globale d'environ 40 millions de tonnes par an (chiffres de 1995, tous procédés

confondus) dont 30 à 65 % sont convertis en fibres, résines et plastiques. Les défis actuels portent principalement sur la *fonctionnalisation des alcanes* afin de les utiliser comme matières premières à la place de composés insaturés, ainsi que sur la fabrication de certains intermédiaires par des procédés de catalyse hétérogène plutôt qu'homogène (par exemple l'oxydation du benzène en phénol). A l'air qui est le réactif oxydant préféré, peut être également ajouté un autre co-réactif pour diversifier les produits d'où des procédés

Tableau I - Comparaison des procédés d'oxydation de catalyse homogène et de catalyse hétérogène.

^apar ordre décroissant d'emploi ; ^bplusieurs exceptions.

Paramètres, caractéristiques	Catalyse hétérogène	Catalyse homogène
Molécules de réactif et produit	« simples », principalement hydrocarbures C ₁ à C ₁₀	« complexes » et variées
Catalyseurs	Métaux et oxydes de métaux de transition (solides)	Métaux et complexes de métaux de transition (en solution)
Température (°C)	250-800	0-200
Solvant	sans	divers
Agents oxydants	Air, O ₂ , N ₂ O ^a	Peracides, peroxydes, oxydants stœchiométriques
Profondeur d'oxydation	Forte (2-14 électrons)	Moins forte (2-8 électrons)
Procédé	Continu	Discontinu ^b
Challenge	Oxydation sélective des alcanes	« Hétérogénéisation » des formules catalytiques

d'oxychloration, d'ammoxydation, etc. L'application majeure est donc la fabrication de monomères pour les textiles et les matières plastiques, mais aussi la production d'oléfines dont la demande est en forte croissance. Pour quelques réactions d'oxydation très douce comme la fabrication du gaz de synthèse par oxydation du méthane (non industrialisée) ou l'époxydation de l'éthylène, on utilise plutôt des métaux (Ni, Ag, Pd...) sur lesquels l'oxygène s'adsorbe avant de réagir. Mais pour la majorité des réactions, les catalyseurs sont des oxydes de métaux de transition dont l'*oxygène réticulaire* est le véritable agent oxydant. La nature des atomes, leur disposition dans l'espace, leur insaturation à la surface, la nature iono-covalente des liaisons Me-O, la mobilité des oxygènes, etc., sont autant de caractéristiques dont vont dépendre l'activité et la sélectivité. A la nécessaire connaissance de la cinétique réactionnelle, il faut ajouter celle de la transformation cyclique du solide. En catalyse hétérogène d'oxydation, il faut donc examiner les propriétés catalytiques à la lumière des propriétés structurales et superficielles du solide catalytique qui agit essentiellement par sa surface, mais parfois aussi par son volume.

Réactions et catalyseurs d'oxydation ménagée

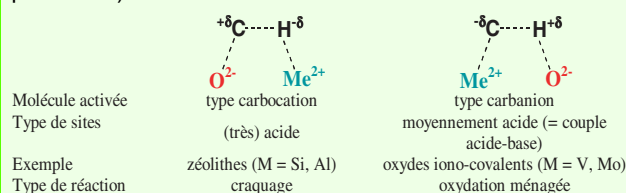
L'industrialisation de procédés par oxydation catalytique hétérogène dite « ménagée » est relativement récente. La production d'acroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ par oxydation directe du propène à l'air par Sohio (aujourd'hui BP-America) date seulement des années 60. Elle avait été précédée par l'oxydation du naphthalène, sous-produit de la fabrication des goudrons, en anhydride phtalique sur catalyseur V_2O_5 vers 1941 (IG Farben), de l'époxydation de l'éthylène (1937) et de l'oxydation du formol en formaldéhyde sur $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2]. La réussite des réactions d'oxydation du propène en acroléine comme celle de son ammoxydation en acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ a ouvert la voie à des réactions de plus en plus nombreuses utilisant principalement les alcènes et quelques aromatiques et alkyl-aromatiques simples (C_2-C_{10}). Les réactions d'oxydation sont intéressantes car elles sont directes et exothermiques. Or, si les procédés de production du gaz de synthèse à partir du méthane (vaporeformage), ou d'alcènes et styrène par déshydrogénation pure d'alcènes ou d'éthylbenzène respectivement sont très au point et fournissent de bons rendements dans les produits voulus, ces réactions sont équilibrées et endothermiques. La co-alimentation d'air avec le réactif pourrait conduire à une économie d'énergie et de matière première si l'on connaissait de très bons catalyseurs pour ces réactions.

Depuis une quinzaine d'années, on cherche donc à fabriquer divers intermédiaires, ainsi que des alcènes C_2-C_4 qui sont très demandés pour leur polymérisation et/ou pour la synthèse d'additifs (MTBE), en utilisant les **alcènes**, moins chers, peu toxiques et que l'on pourrait ainsi valoriser au lieu de les envoyer à la torche (*tableau II*). Jusqu'à présent, seul le n-butane a été utilisé avec succès en remplacement du benzène pour la synthèse de l'anhydride maléique $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ (AM). Non seulement le procédé est plus « propre » puisque l'on ne gaspille pas deux atomes de carbone (économie d'atomes), de surcroît sous forme de CO_2 , mais le rendement est plus grand (moins de sous-produits) qu'en partant des butènes, et enfin, la conversion des unités industrielles du benzène au butane est aisée car les niveaux

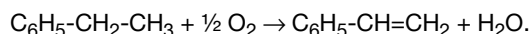
d'exothermicité comme les paramètres opératoires sont voisins. Cette réussite a donné une impulsion encore plus forte vers l'utilisation des alcènes, le moins cher et le plus disponible d'entre eux étant le méthane du gaz naturel. De grands espoirs ont été fondés sur le couplage oxydant de CH_4 susceptible de fournir de l'éthane et de l'éthylène ainsi que des hydrocarbures supérieurs. Les très nombreuses études ont cependant montré que le rendement de 25 % ne semble pas pouvoir être dépassé en raison du mécanisme par radicaux (peu sélectif) qui est concurrent à celui purement catalytique. En effet, il n'est pas si simple de substituer un alcane à son alcène homologue car le premier a une forte inertie chimique, d'autant plus forte que sa chaîne est courte. Pour le transformer, la tentation est grande d'augmenter fortement la température de réaction, ce qui favorise l'oxydation totale plutôt que l'oxydation sélective. De surcroît, les formulations catalytiques valables pour les alcènes ne le sont plus pour les alcènes dont le mécanisme d'activation est très différent et fait encore l'objet de controverses (*encadré 1*).

Encadré 1

La spectroscopie infrarouge des phases adsorbées aussi bien que les calculs de mécanique quantique montrent que l'activation d'un alcane débute par la rupture (hétérolytique sur les oxydes) d'une liaison C-H (Sokolovskii *et al.*, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1995**). Pour les besoins de la démonstration, on raisonne sur le couple $\text{Me}^{2+}-\text{O}^{2-}$ (selon l'électronégativité du cation qui agit sur celle de l'oxygène partenaire) :



On peut classer les réactions d'oxydation sélective (*tableau II*) suivant leur type et la profondeur de l'oxydation en comptant le nombre d'électrons échangés entre les molécules en phase gazeuse (réactif → produit) et le catalyseur solide, chaque atome d'oxygène gazeux O étant en réalité utilisé sous la forme O^{2-} fournie par le catalyseur (*cf. encadré 2*). Par exemple, une réaction d'oxydation déshydrogénante telle que la transformation d'éthylbenzène en monomère styrène nécessite un atome d'oxygène, soit 2 électrons ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) selon :



Toutes les réactions sont thermodynamiquement possibles, directes et exothermiques en présence d'oxygène. Le méthane peut être oxydé en gaz de synthèse, méthanol ou formol, l'éthane ou le propane déshydrogéné (éthylène ou propène), oxygéné (acide acétique, acroléine, acide acrylique), etc. La difficulté est de trouver les catalyseurs actifs et sélectifs permettant l'obtention de rendements suffisants, difficulté croissante avec le nombre d'électrons mis en jeu. De nombreux solides de type oxyde sont encore examinés à l'heure actuelle dans les laboratoires industriels et académiques. La réaction la plus proche de l'industrialisation est l'ammoxydation du propane en acrylonitrile $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$, procédé pour lequel une unité de démonstration de 30 000 t/an a été montée par BP-Amoco.

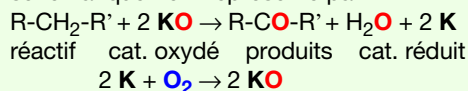
Tableau II - Principales réactions d'oxydation de catalyse hétérogène utilisées ou étudiées actuellement.

^aCo-réactif air ou oxygène ; ^bExemple de catalyseur ; ^cN.I. : non (encore) industrialisé, I : industrialisé ; P : pilote ; R : recherche ; ^dHPA : hétéropolyacides ; ^eType procédé Wacker ; rendement cumulé (méth)acroléine et acide (méth)acrylique.

Type de réaction	Réactif(s) ^a	Produit(s)	Nb e ⁻	Catalyseur(s) ^b	Rend ^t max. (mol %)	N.B. ^c
Couplage oxydant	Méthane	Éthane	2	Li/MgO	25	N.I.
		+ Éthylène	4			
Oxydation déshydrogénante	Éthane	Éthylène	2	Pt, oxydes	58	N.I.
	Propane	Propène	2	Pt, oxydes	25	R
	n-Butane	Butènes	2	Molybdates métalliques	38	N.I.
		Butadiène	4			
	Éthylbenzène	Styrène	2	FeO, AlPO ₄	70	P
	Méthanol	Formaldéhyde	4	FeMoO	81	I
Acide isobutyrique	Acide méthacrylique	2	Phosphates de Fe, POM ^d	75	I	
Oxychloration	Éthène + Cl ₂	Chlorure vinyle	2	CuPdCl	90	I
	Éthane + Cl ₂		4	AgMnCoO	15	N.I.
Oxydation	Méthane	CO + H ₂	2	Pt, Ni	90-95	R
		Formaldéhyde	4			
	Éthylène	Oxyde d'éthyl	2	Ag/Al ₂ O ₃	8	I
		Acétaldéhyde, acide acétique	2 4	V ₂ O ₅ + PdCl ₂ ^e	50	I
	Éthane	Acide acétique	6	MoVNbO	10	N.I.
	Propène	Acroléine ^f	4	BiCoFeMoO	86	I
	Propane		6	divers	8	R
	n-Butane	Anh. maléique	14	(VO) ₂ P ₂ O ₇	70	I
	i-Butène	Méthacroléine ^f	6	SnSbO	65	I
	i-Butane		8	Oxydes, POM	11	R
o-xylène	Anh. phtalique	12	V ₂ O ₅ /TiO ₂	82	I	
Ammonoxydation	Propène + NH ₃	Acrylonitrile	6	MoBiFeCoNiO	83	I
	Propane + NH ₃		8	VSbO, MoVO	30	N.I.

Encadré 2

Pour la très grande majorité des réactions d'oxydation, la cinétique obéit à un mécanisme redox, schématiquement représenté par :



étape d'oxydation du réactif
= réduction du catalyseur

étape de réoxydation du catalyseur

et selon lequel l'oxygène **O** du catalyseur solide participe à la réaction et est régénéré par l'oxygène de l'air (**O₂**) co-alimenté au réactif. Lors de l'étape de régénération, diverses espèces d'oxygène peuvent se former suivant le nombre d'électrons que le solide (semi-conducteur) peut fournir. Les espèces électrophiles O₂⁻, O₂²⁻, O⁻, sont souvent non sélectives et les nucléophiles O²⁻ sont souvent sélectives.

Concepts actuels

La recherche de catalyseurs performants repose sur quelques concepts plus ou moins récents, voire même remis au goût du jour. La spécificité des catalyseurs d'oxydation Me_nO_y par rapport à d'autres types de catalyseurs (métaux, zéolithes, etc.) est l'implication **directe** des oxygènes de surface (en position de réseau) dans la transformation sélective d'un réactif en un produit. En raison du **mécanisme redox** reconnu pour la très grande majorité des réactions (cf. encadré 2), le solide catalytique doit présenter au cours des diverses étapes élémentaires des propriétés redox et

acide-base. Selon les théories acide-base modernes, ces propriétés du solide sont d'ailleurs reliées, et nous avons pu montrer récemment qu'elles devaient, de plus, être adaptées au même type de propriété de la phase gazeuse (molécules de réactifs et produits) [1, 3].

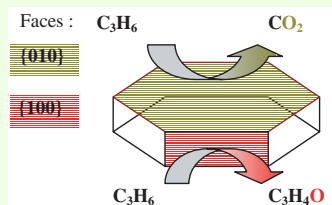
Mis à part quelques catalyseurs métalliques pour des réactions (époxydation de l'éthylène) ou des mises en œuvre (réacteurs à temps très courts) très particulières, les formules catalytiques comportent un oxyde métallique sur les propriétés duquel on peut agir en ajoutant des dopants ou d'autres phases plus ou moins actives (effets de synergie), et/ou en le déposant sur un support à effet structural.

Encadré 3

La sélectivité dépend des faces cristallines en surface. Pour un alcène tel que le propène, la face {010} n'est pas sélective mais {100} donne de l'acroléine.

Les autres alcènes se comportent de même.

Par contre, {010} est sélective pour déshydrogéner le méthanol en formaldéhyde HCHO, tandis que sur {100} se forme $\text{H}_2\text{C}-(\text{OCH}_3)_2$.



Puisque c'est l'oxygène réticulaire de surface qui participe à la réaction, la sélectivité en un produit donné pour un réactif donné sera forte ou faible selon la nature, la force et l'énergie des liaisons Me-O disposées en surface. Ainsi, l'influence de la morphologie des cristaux a été démontrée par Volta et Tatibouët [4] (cf. encadré 3), notamment dans le cas de MoO_3 qui était connu pour être très peu actif et sélectif. L'explication est que les faces {010} les plus développées selon la morphologie naturelle de MoO_3 sont très peu actives envers un alcène et conduisent à l'oxydation totale, alors que les petites faces comme {100} sont sélectives en produits d'oxydation ménagée. Par un « heureux hasard », la morphologie naturelle des catalyseurs $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vide infra) et V_2O_5 est telle qu'on les utilise directement pour leurs propriétés sélectives. Actuellement, le rôle de la morphologie est pourtant assez peu examiné dans la mesure où peu d'études sur la genèse des cristaux sont menées, sauf de façon indirecte qui consiste à passiver certaines faces ou à obliger la phase solide catalytique à se présenter suivant une face donnée à l'aide d'un support structurant. Le catalyseur bien connu pour l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique, V_2O_5 supporté sur TiO_2 (forme anatase), appartient à cette dernière catégorie lorsque la stœchiométrie en V_2O_5 est supérieure à 15 mol %. L'adaptation cristallographique entre les plans (010) de V_2O_5 et (001) de TiO_2 -anatase [5] a été démontrée par modélisation moléculaire [6], le support « retenant » également la phase réduite V_6O_{13} plutôt que VO_2 (forme rutile), ce qui stabiliserait le système redox $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}_6\text{O}_{13}$ plus approprié à l'oxydation de l'o-xylène en AP que le système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}_2$.

Un concept qui revient en force est « l'isolation des sites » actifs [1, 7-8]. Puisque la réaction d'oxydation totale en CO_2 nécessite plus d'oxygènes que la réaction partielle, l'idée est de limiter le nombre d'oxygènes actifs autour de la molécule adsorbée de façon à éviter son craquage oxydant. Il faut distinguer les cas où la réaction est très exigeante (grand nombre d'électrons et d'oxygènes, par exemple n-butane-AM) de ceux où elle l'est moins comme les réactions à $2 e^-$ que sont les déshydrogénations oxydantes (l'oxygène du catalyseur se retrouvant dans l'eau formée à côté de l'alcène). C'est dans ce dernier cas que le concept s'applique le mieux. Mis à part les catalyseurs à base d'oxydes alcalino-terreux ou terres rares qui fonctionnent à haute température (600-700 °C) et mettent en jeu probablement des espèces oxygénées plus électrophiles, les premiers catalyseurs redox performants pour l'ODH du propane sont $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ou $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [9] ou $\beta\text{-NiMoO}_4$ [10].

Ces solides sont moins réductibles que les catalyseurs utilisés pour des oxydations plus profondes, ce qui est lié au fait que V ou Mo sont situés dans des tétraèdres « isolés » par des octaèdres MgO_6 ou NiO_6 , respectivement. Une façon de bloquer l'activité des oxygènes environnant les sites actifs pour les rendre sélectifs est de contrôler les défauts structuraux, ou d'ajouter des promoteurs (qui seraient mieux nommés inhibiteurs dans ce cas). Cependant, il faudrait d'abord être sûr que l'idée que l'on se fait de sites actifs et sélectifs est la bonne. La tâche est ardue en raison de la nature même d'un solide auquel font face les molécules : une face {010} de V_2O_5 d'une centaine de nanomètres carrés renferme déjà 100 atomes de vanadium en surface. Implanter des atomes d'inhibiteurs à l'endroit exact où on le désire ne sera bientôt plus du domaine du rêve si l'on fait référence aux microscopis à champ proche, mais cela reste trop coûteux actuellement. Cependant, la modélisation moléculaire se développe très rapidement et commence à donner des réponses. Toujours dans V_2O_5 , les oxygènes superficiels de pont V-O-V sont moins fortement liés que ceux des groupes vanadyles et donc plus mobiles et susceptibles d'être insérés dans la molécule organique [11]. Il en est de même pour les oxygènes Mo-O-Mo dans des hétéropolyacides comme $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et leurs sels [12], catalyseurs intéressants pour plusieurs réactions (acroléine-acide acrylique, isobutane-acide méthacrylique, etc.). Mais ces oxygènes sont-ils vraiment responsables de la sélectivité en propène ou isobutène (à partir de propane ou d'isobutane), ou bien au contraire sont-ils responsables de la formation de CO_2 ? Ceci n'est pas (encore) démontré et des calculs montrant les interactions entre les sites et les molécules sont encore nécessaires.

Parmi d'autres moyens, l'un des plus efficaces paraît être une isolation physique consistant à disperser des espèces oxygénées actives sur un support, un peu à la manière des métaux dispersés. Il a été remarqué en effet qu'une quantité de V_2O_5 proche de la monocouche théorique (qui suppose l'étalement de l'oxyde sur l'épaisseur d'un octaèdre au plus) déposée sur des oxydes tels que Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , conduisait à de bonnes performances catalytiques [13-14]. En considérant la croissance du rapport V/support, on observe successivement des monovanadates isolés, puis des polyvanadates organisés d'abord en chaînes, puis en réseau, la cristallisation de V_2O_5 étant observée pour les taux supérieurs. Parallèlement, on voit l'activité augmenter puis suivre un palier et même régresser si V_2O_5 est trop bien cristallisé (moins de sites actifs) et ce comportement s'observe pour diverses réactions (figure 1). La tendance

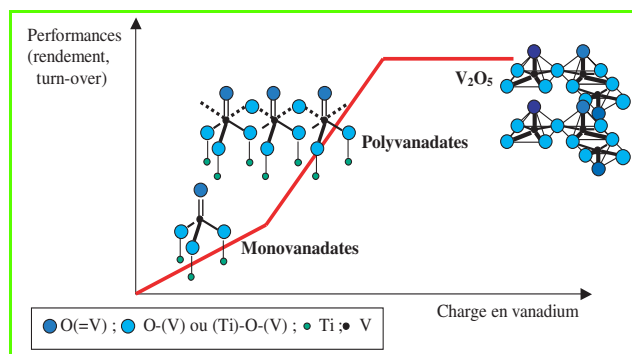


Figure 1 - Performance de catalyseurs oxydes déposés sur un support (exp. VO_x/TiO_2) : les performances croissent avec le degré d'agrégation des espèces vanadates jusqu'à ce que des cristaux de V_2O_5 se forment.

suivie par la sélectivité est moins nette et dépend fortement de l'hydrocarbure réagissant et de la nature du support, voire même de la méthode de dépôt. La stabilité à long terme de tels systèmes $\text{VO}_x/\text{support}$ étudiée par nécessité dans l'industrie mériterait de l'être de façon académique. Il semble bien que sous flux réactif le regroupement des entités VO_x soit inévitable et conduise à des cristaux de V_2O_5 en interface avec TiO_2 , comme observé dès 1 000 h de fonctionnement dans le cas de VO_x/TiO_2 -anatase pour o-xylène-AP [15].

Un autre moyen d'isolation est plus récent et consiste à *confiner les espèces actives* dans les pores de zéolithes ou zéotypes. La plupart de ces solides sont très acides de Brønsted et Lewis et catalysent plutôt les réactions de craquage, alkylation, isomérisation, et ils ont donc tendance à promouvoir la formation de CO_2 . Après une première tentative d'insertion de VO_x dans une silicalite au titane TS-1, d'autres essais ont suivi notamment avec les zéotypes au vanadium VAPO [8, 16]. Bien que l'on ne sache pas toujours quelle est la part des vanadium qui est à l'extérieur du squelette de celle dans les cavités, ce système est relativement sélectif pour l'ODH du propane. Comme grâce à l'effet de confinement, on force les molécules à réagir dans un environnement particulier (*figure 2*), il n'est pas exclu qu'un jour on puisse mettre en œuvre des réactions plus exigeantes, notamment si l'on parvenait à « greffer » des entités actives comme celles existant dans les phases VPO pour n-butane-AM (*vide infra*).

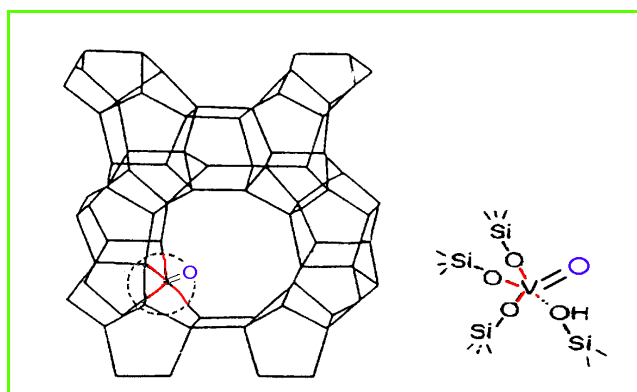
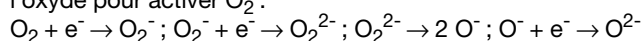


Figure 2 - Isolation « physique » de groupes réactifs : groupe vanadyle dans une zéolithe VAPO.

Enfin, la *réactivité propre du solide* qui constitue la base sur laquelle repose la surface active et sélective peut jouer un rôle important tant lors des étapes de réduction (oxydation du réactif) que de la réoxydation de la surface. Il a été montré à plusieurs reprises que le solide peut constituer un réservoir d'espèces O^{2-} qui migrent vers la surface en sens inverse des lacunes, ces espèces étant sélectives. Avant l'établissement de l'état stationnaire où le catalyseur est dit « équilibré », ce qui peut prendre de quelques heures à quelques milliers d'heures, la masse du catalyseur peut se réduire partiellement (cas de V_2O_5) ou au contraire très peu (cas des molybdates de bismuth). La réoxydation de la surface après désorption des produits peut s'effectuer directement par l'oxygène de l'air, étant entendu que seuls les O^{2-} sont sélectifs, et/ou par les O^{2-} provenant du volume du solide par diffusion ($\text{O}^{2-}_{\text{vol}} \rightarrow \text{O}^{2-}_{\text{surf}}$). Les réactions sont possibles selon le nombre d'électrons que peut fournir l'oxyde pour activer O_2 :



Les vitesses relatives de ces réactions surface/volume dépendent du solide considéré, des conditions opératoires plus ou moins réductrices/oxydantes et de la température. En effet, la mobilité d'oxygène dans un réseau cristallin ne devient notable que vers 400 °C ou plus suivant les solides. Pour terminer, il faut noter que des progrès importants dans la compréhension du comportement de ces solides ont été faits récemment grâce au développement de méthodes d'analyse *in situ* (spectroscopies Raman, infrarouge, XPS, RMN, etc.) [17], tandis que ceux sur les mécanismes redox proviennent de l'utilisation de réacteurs plus adaptés comme le TAP (temporal analysis of products) ou d'autres (cf. articles dans ce numéro).

Un succès commercial et scientifique : l'oxydation du n-butane en anhydride maléique

Dès 1968, des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (P/V = 0,8-1,6) ont été proposés pour remplacer le benzène par des butènes ou du butane et l'oxydation en AM de ces deux types d'hydrocarbures ont très vite fait l'objet d'études catalytiques par diverses sociétés. Dans les dix ans qui ont suivi, deux des phases actives principales, VOPO_4 et $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, ont été identifiées [18] ainsi que divers précurseurs, puis les autres formes de VOPO_4 [19-20]. Il est vite apparu qu'il était plus intéressant d'utiliser le n-butane, non seulement moins cher, mais conduisant aussi à un nombre de sous-produits beaucoup plus faible, d'où des rendements supérieurs et des étapes ultérieures de purification réduites [21-23]. Lorsque cela a été nécessaire, la transformation des unités ex-benzène a été assez facile, eu égard aux connaissances déjà accumulées. Les procédés commerciaux diffèrent essentiellement par le type de réacteur utilisé (multitubulaires à lit fixe ou lits fluidisés) et les méthodes de récupération et de purification de l'anhydride maléique [8, 21]. Une troisième technologie est celle proposée par DuPont qui consiste à utiliser un réacteur à lit circulant dont le fonctionnement présente l'intérêt d'être calqué sur le mécanisme redox du catalyseur [23].

Où sont les aspects scientifiques dans cet exposé succinct ? Partout, comme l'ont montré divers et très nombreux travaux ! Cela commence par la préparation du précurseur $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ dont la structure en feuillets arrangés façon « rose des sables » est transmise à la phase active $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ qui en est issue par déshydratation : cette transformation *topotactique* permet, en contrôlant la morphologie du précurseur, de contrôler celle du catalyseur (*figure 3*) [19, 24]. Justement, les feuillets obtenus sont composés de cristaux « mosaïques », c'est-à-dire de feuillets nanométriques exposant principalement les faces {100} reconnues comme actives et sélectives, qui sont agencés un peu comme des écailles d'un poisson et peuvent être considérés comme répondant à l'idée de l'isolation des sites [24]. La structure cristalline elle-même de $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ est très inhabituelle, et c'est donc dans l'arrangement des paires d'octaèdres (déformés) $[\text{O}=\text{V}(\text{O}_5)]_2$ « isolés » dans deux directions par des tétraèdres phosphate que l'on doit trouver l'explication de sa spécificité pour l'oxydation de la molécule de n-butane qui sait y trouver les 14 électrons, les sept oxygènes et le champ de symétrie pour se cycliser et donner l'anhydride maléique, en compagnie de quatre molécules d'eau [3, 25]. De plus, les faces {100} activent non seulement le n-butane mais aussi l'oxygène moléculaire grâce au

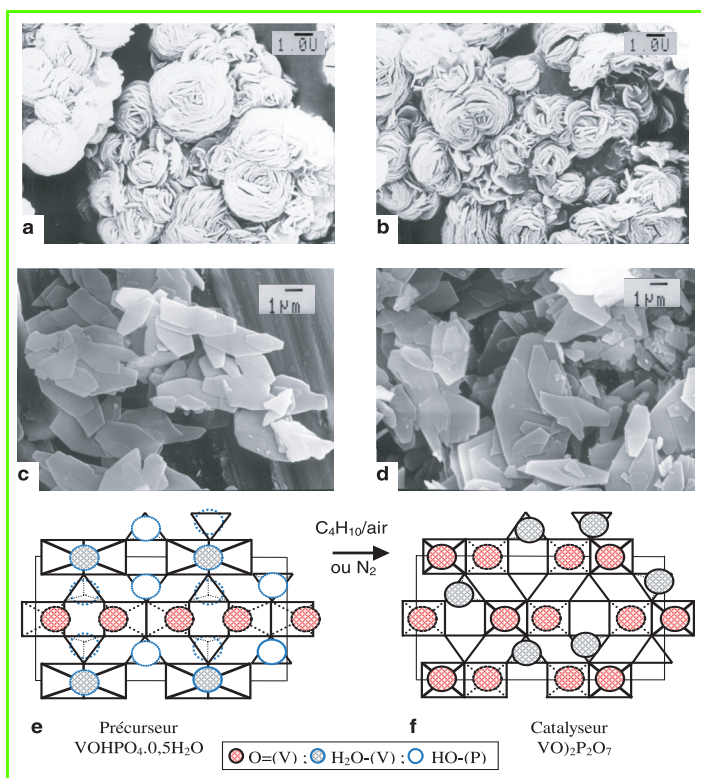


Figure 3 - Le contrôle de la morphologie du précurseur (a, c) permet celui de la morphologie du catalyseur (b, d) en relation avec les structures respectives (e, f) : a-b) « roses des sables » typiques ; c-d) plaquettes (solides modèles très bien cristallisés) ; e-f) structures cristallines : les paires d'octaèdres $[\text{VO}_6]_2$, liés par une face par une molécule d'eau (les liaisons courtes $\text{V}=\text{O}$ sont *cis* sur l'autre face) dans le précurseur, « s'ouvrent » pour donner $[\text{VO}_6]_2$ liés par une arête ($\text{V}=\text{O}$ en *trans*) tandis que 2 $(\text{HO}-\text{PO}_3) \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_7)$ (seuls les oxygènes de surface sont indiqués).

vanadium qui peut adopter les degrés d'oxydation + V et + IV sans changer d'environnement (ou presque). Au contraire, les faces perpendiculaires conduisent plutôt à la formation de sous-produits (acide acétique) et favorisent une réoxydation dans la masse entraînant la formation de phases VOPO_4 moins sélectives [24-25]. Enfin, toutes ces propriétés doivent être adaptées aux conditions réactionnelles : le solide et sa surface ne se comporteront pas de la même façon suivant la composition du mélange réactif oxydo-réducteur (rapport C_4/O_2), la température de fonctionnement, et le mode de contact gaz-solide. Le découplage de l'oxydation du réactif de celle du solide dans le procédé DuPont donne lieu également à un comportement différent puisque la surface du solide doit se réduire et s'oxyder alternativement et non assurer en même temps ces deux fonctions comme dans les réacteurs traditionnels. Le schéma habituel selon lequel la réoxydation intervient sur un autre site que celui laissé vacant par la désorption du produit n'a pas lieu d'être ici et la conception du catalyseur (composition, morphologie, mise en forme) est d'ailleurs modifiée pour en tenir compte [26].

L'ammoxydation du propène : une réussite en cours

L'ammoxydation du propène en acrylonitrile a été menée avec succès en utilisant des catalyseurs multicomposants basés sur les molybdates de bismuth Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, de structures apparentées à la famille

d'Aurivillius et aux scheelites respectivement, également catalyseurs d'oxydation du propène en acroléine [7]. C'est un véritable défi scientifique de comprendre pourquoi des formulations du type $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Co}_b\text{Fe}_c\text{Ni}_d\text{O}_z$ (sans compter P, K, etc.) ont conduit à des rendements de 86 % bien supérieurs à ceux obtenus avec Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ respectivement, surtout que les analyses physico-chimiques ont montré qu'au moins six phases molybdates sont présentes. On évoque des effets redox entre $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, mais comment en rendre compte si ces couples redox sont à l'intérieur de phases solides Bi_2MoO_6 et $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, et FeMoO_4 et $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, bien identifiées ? La seule explication est un effet de synergie entre les molybdates dont les structures cristallines et les motifs cristallins sont très proches, de telle sorte que les interfaces entre grains solides sont cohérentes et permettent donc aux électrons de franchir la barrière due à l'énergie de surface [5]. Des mesures de conductivité électrique ont d'ailleurs permis de mettre en évidence ce comportement particulier [27]. Dans le cas de l'ammoxydation du propane, deux systèmes catalytiques ont été élaborés, un système à base de molybdates auquel on ajoute du vanadium et une autre série de phases de structure rutile cette fois, composée de V et Sb et supportés sur alumine [7, 28]. Le support ne paraît pas rester inerte dans la mesure où l'on constate la présence de VSbO_4 et AlSbO_4 . Dans l'un et l'autre cas, le vanadium est nécessaire, et les degrés de valence V et IV dans le premier cas, IV et III dans le second, sont présents. Quel est le rôle du vanadium dans ces deux systèmes ? Le mélange d'alimentation propane/ NH_3 est encore plus réducteur que propane ou propène seuls et le vanadium est plus réductible que le molybdène. Si l'on rappelle que c'est le composant essentiel du catalyseur de réduction sélective de NO par NH_3 , il est probable que son rôle est en fait d'oxyder NH_3 de telle sorte que NO formé localement contribue à l'activation de C_3H_8 . En effet, le succès rencontré dans l'ammoxydation du propane n'est pas au rendez-vous lorsque l'on cherche à obtenir seulement de l'acroléine et les rendements actuels sont très faibles.

Autres réactions

L'intérêt est toujours vif à propos de l'oxydation déshydrogénante (ODH) de C_2H_6 , C_3H_8 et $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, de leur fonctionnalisation en acide acétique, acroléine ou acide acrylique et acide méthacrylique respectivement. De très nombreux catalyseurs sont essayés en ODH et les rendements sont encore loin aujourd'hui de ceux obtenus en déshydrogénation. A notre avis, on ne pourra pas faire l'économie d'études très poussées sur l'optimisation de la mise en contact catalyseur/phase gaz, autrement dit sur l'adaptation du réacteur aux contraintes de ces réactions particulières (recyclage à envisager, catalyseurs sélectifs pour un court instant, etc.), si l'on veut un jour utiliser les alcanes.

Enfin, l'attention a été attirée récemment par les essais d'hydroxylation directe du benzène en phénol par catalyse hétérogène, réaction qui pourrait remplacer à terme le procédé au cumène qui comprend trois étapes. Il faut souligner également que c'est l'utilisation d'un oxydant alternatif et peu employé car trop cher pour l'instant, le protoxyde d'azote N_2O , qui en fait son intérêt, aussi bien que l'utilisation d'une zéolithe comme catalyseur d'oxydation. Le protoxyde d'azote est un sous-produit polluant (réagissant avec l'ozone en haute atmosphère) du procédé d'obtention

de l'acide adipique (à raison d'une mole par mole d'acide adipique) et il pourrait être valorisé dans le futur. Un consortium a été établi entre Solutia (États-Unis) et le Borekov Institute of Catalysis où travaillent les inventeurs du projet [29] et une installation pilote a été installée. La réaction est très sélective en utilisant une zéolithe ZSM-5 contenant du fer (III) localisé dans les micropores de ZSM-5, ces sites étant supposés générer des espèces oxygène actives réagissant avec le benzène. Ces espèces ont été appelées « α -oxygènes » par ses auteurs, mais on peut simplement considérer que ce sont les espèces électrophiles O^- issues de N_2O (oxydant plus modéré que O_2) qui deviennent sélectives lorsqu'elles sont liées à un groupe Fe_x , où le fer devient alors trivalent. L'hydroxylation du phénol est en effet, comme l'époxydation d'un alcène, promue par des espèces électrophiles en catalyse hétérogène. Très peu de sous-produits sont obtenus (près de 100 % de sélectivité) et à 400-450 °C, la productivité moyenne en phénol est de 4 mmol.g⁻¹_{cat}.h⁻¹, ce qui en fait un procédé *a priori* viable. Le défaut majeur est la désactivation par cokage qui se produit par craquage oxydant du benzène en raison des propriétés acides de la zéolithe. Actuellement, la durée de vie est de quelques jours. Dernièrement, d'autres zéolites pentasil G-ZSM-5 ont été également testées et semblent prometteuses, mais leur activité est liée à la présence de fer, même sous forme d'impuretés.

Conclusion

Il y a donc deux catégories de catalyseurs déjà efficaces ou candidats à l'activation des alcanes et autres réactions challenges : les oxydes massiques et les groupements réactifs « isolés ». Les oxydes cristallins doivent posséder un certain nombre de propriétés physico-chimiques dont dépendent fortement les propriétés catalytiques : des sites redox réversibles impliquant des variations faibles de leur environnement, des propriétés acido-basiques modérées, et si possible une anisotropie morphologique (phases lamellaires). L'intérêt de ces structures, scheelites, rutilés, polyoxométallates, etc., est aussi de pouvoir moduler leur composition avec des dopants dans des sites que l'on peut espérer connaître. Les phosphates de métaux de transition sont aussi intéressants en raison des nombreuses possibilités de leurs connexions qui confèrent une certaine « élasticité » aux réseaux, et à leur affinité pour l'eau qui, nous l'avons souligné, est un co-produit à ne pas oublier. La place manque pour parler de la famille des polyoxométallates dont la structure particulière est en quelque sorte la structure inverse de celle des zéolithes et qui sont très étudiés actuellement pour diverses oxydations d'alcanes [30]. Les sites redox des groupements réactifs « isolés » sont, eux, très influencés par la phase solide qui les stabilise (supports au sens large) et l'on peut faire varier également ces interactions. Avec les nouvelles structures mésoporeuses en développement, on peut s'attendre à des grandes avancées, y compris pour l'hétérogénéisation des réactions en phase homogène. Ces avancées seront néanmoins indissociables des progrès en modélisation moléculaire d'une part et en conception des réacteurs d'autre part.

Références

- [1] Articles dans *Oxydations catalytiques*, rédacteur invité Meunier B., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série IIC, **2000**, 3, p. 9 et **2001**, 4, p. 1.
- [2] Weissermel K., Arpe H.-J., *Chimie organique industrielle*, DeBoeck Université, Paris, **2000**.
- [3] Bordes-Richard E., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série IIC, **2000**, 3, p. 725 ; Moriceau P., Taouk B., Bordes-Richard E., Courtine P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, p. 5735 ; *ibid.*, *Topics Catal.*, **2000**, 11, p. 61.
- [4] Volta J.-C., Portefaix J.-L., *Appl. Catal.*, **1985**, 18, p. 1 ; Tatibouët J.-M., Germain J.E., Volta J.-C., *J. Catal.*, **1983**, 82, p. 240.
- [5] Vélux A., Courtine P., *J. Sol. State Chem.*, **1978**, 23, p. 93 ; *ibid.*, **1986**, 63, p. 179 ; Courtine P., *Solid State Chemistry in Catalysis*, Grasselli R.K., Brazdil J.F. (éds), *ACS Symp. Series*, **1985**, 279, p. 37 ; Bordes E., Courtine P., *Appl. Catal. A*, **1997**, 157, p. 45 ; Bordes E., *Topics Catal.*, **2001**, 15, p. 131.
- [6] Sayle D.C., Catlow C.R.A., Perrin M.-A., Nortier P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 8940.
- [7] Articles dans *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (éds), Wiley-VCH, **1997**, vol. 5.
- [8] Arpentinier P., Cavani F., Trifirò F., *The catalytic technology of oxidation*, Technip, Paris, **2001**.
- [9] Siew Hew Sam D., Soenen V., Volta J.C., *J. Catal.*, **1990**, 123, p. 417.
- [10] Lezla O., Bordes E., Courtine P., Hecquet G., *J. Catal.*, **1997**, 170, p. 346.
- [11] Witko M., Tokarz R., Haber J., *Appl. Catal.*, **1997**, 157, p. 23 ; Witko M., *Catal. Today*, **1996**, 32, p. 89.
- [12] Paul J.F., Fournier M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, p. 1199.
- [13] Védrine J., Eurocat Oxides, *Catal. Today*, **1994**, 20.
- [14] Deo G., Wachs I.E., *J. Catal.*, **1994**, 146, p. 323 ; Wachs I.E., Weckhuysen B.M., *Appl. Catal. A*, **1997**, 157, p. 67.
- [15] Centi G., Giamello E., Pinelli D., Trifirò F., *J. Catal.*, **1991**, 130, p. 220.
- [16] Centi G., Perathoner S., Trifirò F., Aboukais A., Aissi C., Guelton M., *J. Chim. Phys.*, **1992**, 96, p. 2617 ; Concepcion P., Lopez-Nieto J.M., Perez-Pariente J., *Catal. Lett.*, **1993**, 19, p. 333.
- [17] BenAbdelouahab F., Olier R., Guihaume N., Lefebvre F., Volta J.C., *J. Catal.*, **1992**, 134, p. 151 ; Soenen V., Herrmann J.M., Volta J.C., *J. Catal.*, **1996**, 159, p. 410 ; Viparelli P., Ciambelli P., Volta J.C., Herrmann J.M., *Appl. Catal. A*, **1999**, 182, p. 165.
- [18] Bordes E., Courtine P., *Ann. Chim.*, **1973**, 8, p. 105 ; *ibid.*, *J. Catal.*, **1979**, 57, p. 236.
- [19] Bordes E., Courtine P., Johnson J.W., *J. Solid State Chem.*, **1984**, 55, p. 270.
- [20] Bordes E., *Catal. Today*, **1987**, 1, p. 499 ; *ibid.*, **1988**, 3, p. 163 ; *ibid.*, **1993**, 16, p. 27.
- [21] Hodnett B.K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1985**, 27, p. 373.
- [22] Pepera M.A., Callahan J.L., Desmond M.J., Milberger E.C., Blum P.R., Bremer N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 4883.
- [23] Contractor R.M., US Patent 4,668,802, **1987**, E. I. DuPont de Nemours ; Contractor R.M. *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 82, p. 233.
- [24] Duvauchelle N., Kesteman E., Oudet F., Bordes E., *J. Solid State Chem.*, **1998**, 137, p. 311 ; Duvauchelle N., Bordes E., *Catal. Lett.*, **1999**, 57, p. 81.
- [25] Bordes E., Ziolkowski J., Courtine P., *J. Catal.* **1990**, 122, p. 126 ; Ziolkowski J., Bordes E., *J. Mol. Catal.*, **1993**, 84, p. 307.
- [26] Bordes E., Contractor R.M., *Topics Catal.*, **1996**, 3, p. 365.
- [27] Ponceblanc H., Millet J.M.M., Coudurier G., Védrine J.C., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, p. 9462 et 9466.
- [28] Catani R., Centi G., Trifirò F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, p. 107.
- [29] Panov G.I., Kharitonov A.S., Sobolev V.I., *Appl. Catal. A*, **1993**, 98, p. 1 ; Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I., *Catal. Today*, **1998**, 41, p. 365.
- [30] Bartoli M.J., Monceaux L., Bordes E., Courtine P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1992**, 72, p. 165 ; Bayer R., Marchal-Roch C., Liu F.X., Tézé A., Hervé G., *J. Mol. Catal. A*, **1996**, 114, p. 277 ; Foveau S., thèse, université de Lille, **2001** ; Sultan M., Paul S., Vanhove D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 122, p. 283 ; Bordes E., Tessier L., Blaise M., Gubelmann-Bonneau M., DF 94-06168.



Élisabeth Bordes-Richard

est professeur au Laboratoire de catalyse de Lille*.

* UMR 8010, USTL-ENSCL-ECL, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Fax : 03 20 43 65 61.

E-mail : Elisabeth.Bordes@ensc-lille.fr