

Oxydation catalytique du butane en anhydride maleique par les oxydes V-P

LOURA B.B.^{1*}, ALHAZOV T.G.², AMIRGOULIANE N.S.²

1* - Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Ngaoundéré, - B.P. 454 Ngaoundéré, Cameroun

2 - Département de Chimie Physique, Académie du Pétrole et du Gaz, - 20, av. Lenine, 370601 Bakou, Azerbaïdjan

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'oxydation catalytique du butane en anhydride maléique par les oxydes V-P. L'influence du rapport V:P, de la surface spécifique, de la température de calcination et du taux de conversion et du rendement du catalyseur est étudiée. L'activité du catalyseur d'oxydes V-P dépend du degré d'oxydation des ions de vanadium et de l'additif ajouté dans sa composition.

Mots clés: promoteur, catalyseur, oxydation, rendement, sélectivité.

ABSTRACT

This study concerns catalytic oxidation of butane into maleic anhydride by V-P oxides. The influence of the ratio V:P, the specific area, the temperature of calcination, the rate of conversion and the income of the catalyst is investigated. The activity of the V-P oxides catalyst depends on the degree of vanadium ion oxidation and the additive in the structure.

Key words: promoter, catalyst, oxidation, yield, selectivity.

1* - Correspondance et tirés à part:

I.-INTRODUCTION

Une grande quantité de l'anhydride maléique est obtenue par l'oxydation du benzène par le catalyseur d'oxydes V-Mo. Cependant les principales insuffisances du procédé et le coût élevé du benzène ont donné des raisons pour que ces dernières années l'attention des chercheurs soit orientée vers une possibilité d'utilisation des fractions du butane comme matières premières pour ce procédé. En 1950 l'oxydation du butane par le catalyseur en argent donnait un faible rendement en anhydride maléique. En 1954, pour l'oxydation du butane on utilisait le catalyseur d'oxydes Co-Mo additionné des composés tels que B, Ni, V (Adjamov et Ira, 1983; Grzybowska et al, 1984) qui donnait un taux de conversion du butane de 40 % avec une sélectivité en anhydride maléique qui ne dépassait pas 25 %. Le catalyseur d'oxydes Co-Mo a été utilisé également pour l'oxydation du butène et le rendement de l'anhydride maléique dans ce cas était de 40 % (Oulinitch et Ivanov, 1983; Makoto et al, 1976; Temkine et Koulkova, 1985; Moser et Schrader, 1985). Les données littéraires montrent que les principaux constituants les plus sélectifs pour le catalyseur d'oxydation de l'anhydride maléique sont les composés du vanadium et du phosphore.

Le système d'oxydes V-P est un catalyseur moderne et est pour la première fois breveté en 1966 par la firme américaine «Prinston Chemikal Research» (Croizat et Germain, 1973). Plutard on a établi que dans le processus d'oxydation du butane, en particulier à haute température, l'ion phosphorique peu à peu se détache du catalyseur; c'est pourquoi l'activité du catalyseur diminue. La stabilité du catalyseur d'oxydes V-P peut être augmentée en y introduisant des composés tels que Zn, Cr, Ti, Si. Pour augmenter l'activité catalytique on propose d'utiliser comme promoteurs des oxydes de Fe, Cr, Ti, Zr, Sn, Mo, W et des métaux alcalins. Le catalyseur qui contient du Co et du Ni comme promoteurs donne de bons résultats (Recueil scientifique, Institut de catalyse. Novossibirsk, 1985; Loura and Fioletova, 2002; Preud'homme et al, 1982). Le catalyseur d'oxydes V-P contenant des promoteurs de deux, trois additifs, donne un rendement de 54 à 58 % (tableau 1). Le rapport V:P = 0,8 - 1,8 donne une grande sélectivité. Ce rapport est un paramètre important qui permet de définir les propriétés du catalyseur d'oxydes V-P.

Tableau 1 : Catalyseur d'oxydes V-P pour l'oxydation du butane en anhydride maléique

Composition du catalyseur	Rendement en anhydride maléique, %
V: P: Zr = 1: 1,2: 0,13	56
V: P: Ti = 1: 1,08: 0,13	58
V: P: Zn: Sr = 1: 1: 0,75: 0,19	58
V: P: Zn (Cr, W, Ni)	54
V: P: Te: Zn: Sb	54

II- MATÉRIEL ET MÉTHODE

L'étude est réalisée à l'aide d'un catalyseur d'oxydes V-P contenant 40 g de V_2O_5 dissout dans 500 ml de 37 % de HCl à $t = 100^\circ C$. Après une réduction totale du vanadium jusqu'à V^{4+} on a ajouté 85 % de H_3PO_4 , quantité nécessaire permise par le rapport V:P. Ensuite le mélange est porté à ébullition pendant une heure. Après évaporation d'eau et séchage à $125^\circ C$, le premier produit obtenu est calciné suivant deux méthodes (Loura et Olga, 1996; Mota et al, 2000; Loura, 2002).

Méthode I: le produit est chauffé de 20 à $380^\circ C$ pendant 2 heures. Le produit obtenu est maintenu à $380^\circ C$ pendant une heure et ensuite calciné à $500^\circ C$.

Méthode II: le produit maintenu à $400^\circ C$ pendant 2 heures est calciné à $500^\circ C$.

Le catalyseur préparé possède un rapport V:P = 0,9 - 1,4. Après avoir séché à une température de $125^\circ C$, le premier produit contient du vanadium essentiellement sous forme d'ions V^{4+} et une très petite quantité d'ions V^{5+} qui ne dépasse pas 5 %.

III- RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le catalyseur est composé de $(VO)_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$. La structure de $(VO)_2P_2O_7$ est composée de chaînes polyédriques contenant des ions de vanadium entourés de groupements PO_4 . Dans le système $V_2O_5-P_2O_5$, à part les oxydes de vanadium de différentes compositions, il y a possibilité de formation de nouveaux composés chimiques: α et β - $VOPO_4$, $(VO)_2P_2O_7$ et $VO(PO)_2$. La formation de $VOPO_4$ se passe au moment de remplacement d'un cation V^{5+} par P^{5+} dans V_2O_5 . Pour cela, dans le spectre infrarouge du catalyseur, la frange d'absorption 860 cm^{-1} conditionnée par la vibration des liaisons V-O-V disparaît dans V_2O_5 et une nouvelle frange d'absorption 940 cm^{-1} liée aux vibrations des liaisons V-O-P apparaît (figure 1).

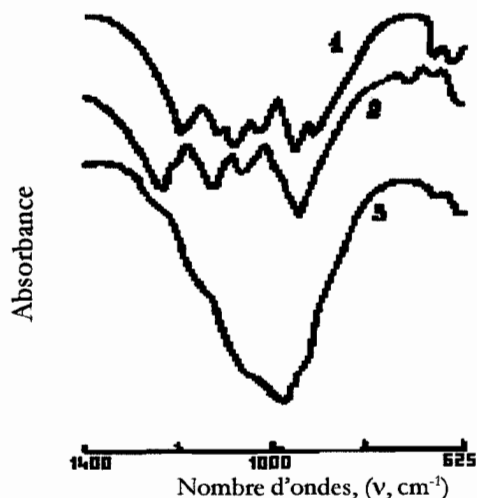


Figure 1: Spectre infrarouge du catalyseur d'oxydes V-P. courbe 1 = $(VO)_2P_2O_7$; courbe 2 = β - $VOPO_4$; courbe 3 = α - $VOPO_4$.

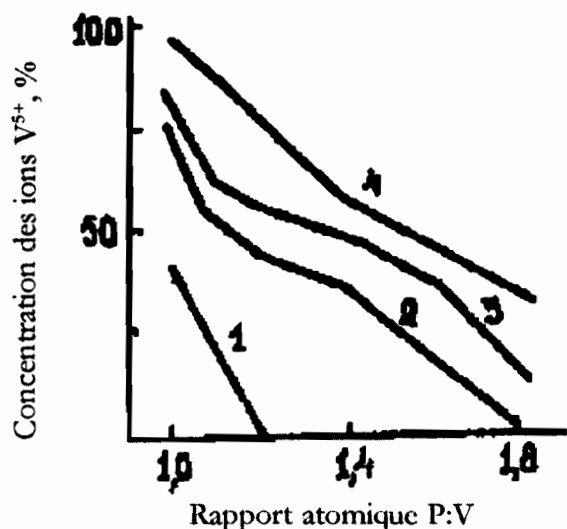


Figure 2: Influence de la concentration des ions V^{5+} dans le catalyseur d'oxydes V-P en fonction du rapport atomique V:P. Courbe 1 = 1,5 heures de calcination à 400 °C; courbe 2 = 1 heure de calcination à 500 °C; courbe 3 = 5 heures de calcination à 500 °C; courbe 4 = 24 heures de calcination à 500 °C.

La figure 2 indique la variation de la concentration des ions V^{5+} dans le catalyseur après la calcination. Avec le catalyseur dont le rapport V:P = 1,0 - 1,1, l'oxydation des ions V^{4+} commence à 380 °C et à 500 °C l'oxydation est presque totale. Le composé obtenu après calcination à 500 °C pendant 24 heures est amorphe et peut être identifié selon les données du spectre infrarouge comme β -VOPO₄. Pour le catalyseur ayant le rapport V:P > 1,1, l'oxydation des ions V^{4+} se déroule difficilement. Dans l'échantillon de rapport V:P = 1,2 il se forme un composé non identifiable (peut-être le polyphosphate). Le catalyseur de rapport V:P = 1,4 - 1,8 est aussi amorphe et contient des polyphosphates.

L'augmentation de la température de calcination de 350 à 380 °C engendre une augmentation substantielle de la surface spécifique de tous les échantillons; mais avec une augmentation ultérieure de la température de calci-

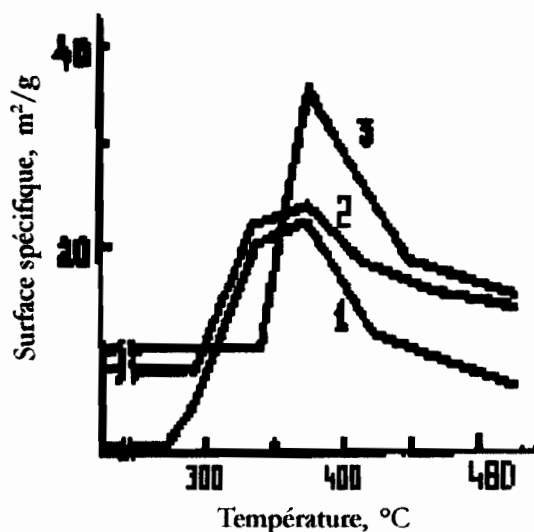


Figure 3: Influence de la surface spécifique du catalyseur d'oxydes V-P en fonction de la température de calcination. Courbe 1- P:V = 1,16; courbe 2- P:V = 1,08; courbe 3- P:V = 0,95.

nation la surface spécifique diminue de nouveau (fig. 3). Etant donné que l'activité du catalyseur d'oxydes V-P dépend fortement du degré d'oxydation des ions de vanadium, alors les propriétés du catalyseur peuvent être considérablement améliorées avec un traitement d'un mélange d'hydrocarbures gazeux. La figure 4 montre l'influence de la température sur le taux de conversion et du rendement de l'anhydride maléique et d'autres produits de la réaction d'oxydation avec différents rapports V:P.

La haute sélectivité d'oxydation de n-butane en anhydride maléique (60 %) est observée comparativement avec un faible taux de conversion de n-butane. Avec l'augmentation de la température, la sélectivité diminue bien que le rendement en anhydride maléique pratiquement ne change pas. L'augmentation du temps de contact augmente le rendement de l'anhydride maléique, même si un taux de conversion élevé n'est pas possible.

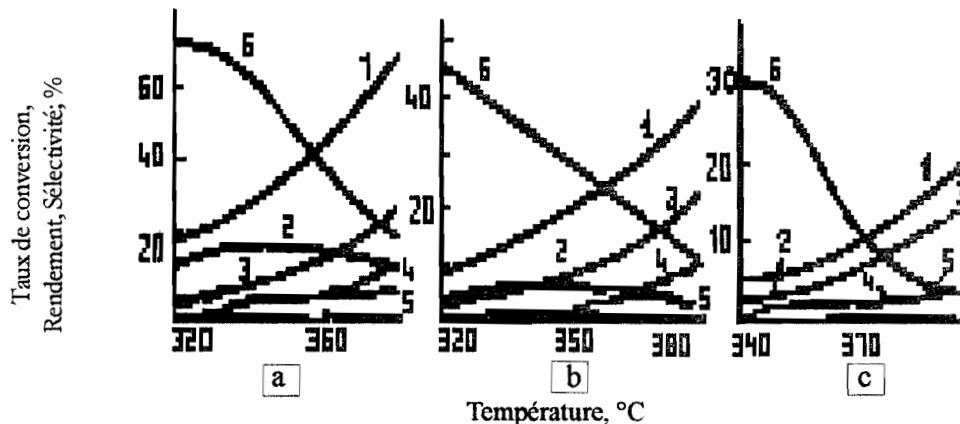


Figure 4: Taux de conversion du butane (courbe 1), rendement de l'anhydride maléique (courbe 2), CO₂ (courbe 3), CO (courbe 4), acétaldéhyde (courbe 5) et la sélectivité de formation de l'anhydride maléique (courbe 6) en fonction de la température. a- P:V = 0,95; b- P:V = 1,08; c- P:V = 1,16.

Tableau 2: Oxydation de n-butane par le catalyseur d'oxydes V-P de différentes compositions.

Concentration		Vitesse		Rendement en anhydride maléique, %	Concentration de V ⁴⁺ après la réaction
V	P	Oxydation du butane, 10 ⁵ mole /seconde	Formation de l'anhydride maléique, mol/(mole-ion-seconde)		
0,80	-	5,91	0,42	5,10	0,20
0,81	0,07	4,22	0,47	6,6	0,28
0,85	0,11	4,00	0,52	7,4	0,32
0,90	0,29	3,96	0,65	8,0	0,42
0,80	0,49	3,48	0,84	10,4	0,43
0,79	0,79	2,91	1,11	14,5	0,69
0,85	1,06	2,02	1,82	26,1	0,52
0,86	1,24	1,42	1,38	18,6	0,63
0,78	2,08	0,12	0,06	1,9	0,45
0,70	3,70	-	-	-	0,55

La particularité de ce procédé est la formation d'une très petite quantité des sous-produits: à part les oxydes de carbone et l'anhydride maléique on a trouvé seulement une petite quantité de l'acétaldéhyde et du furanne. La présence des ions V⁴⁺ dans le catalyseur est indispensable mais ne donne pas de conditions suffisantes pour l'oxydation sélective de n-butane. Pour que le catalyseur possède une grande activité et une grande sélectivité dans la réaction de formation de l'anhydride maléique il doit avoir une répartition précise de ces atomes sur la surface du catalyseur.

Dans le tableau 2 sont consignés les données concernant l'activité du catalyseur d'oxydes V-P avec différents rapports V:P. L'augmentation de l'activité du catalyseur pendant la réaction de formation de l'anhydride maléique, en introduisant l'ion phosphorique dans le catalyseur d'oxydes de vanadium, explique les raisons d'apparition de nouveaux groupements actifs composés d'ions V⁴⁺, V⁵⁺, P⁵⁺.

Les pyrophosphates de vanadium sont des constituants actifs du catalyseur d'oxydes V-P pour l'oxydation du butane en anhydride maléique. La stabilité de ces constituants dépend de l'environnement dans lequel on chauffe le catalyseur pendant le processus de sa préparation. La stabilité du catalyseur en présence de l'influence du milieu réactionnel augmente si le catalyseur est préparé dans un courant de gaz inerte. Pour un tel catalyseur, le changement de la phase (VO)₂P₂O₇ en phase β-VOPO₄ est ralenti (conditions: t = 500 °C, composition initiale du gaz réactionnel: 1 % C₄H₁₀; 6,5 % O₂; 92,5 % N₂).

IV- CONCLUSION

L'une des raisons possibles de désactivation du catalyseur d'oxydes V-P peut être la migration de l'ion ferrique additionné et de quelques autres éléments contenus dans les réactifs initiaux. La concentration de tels éléments sur la surface du catalyseur favorise la création de nouveaux centres catalytiques et plus souvent entraînent l'augmentation de la vitesse d'oxydation des hydrocarbures et diminuent la sélectivité de l'oxydation partielle du procédé. Dans le processus d'oxydation il se passe également la migration de l'ion phosphorique à la surface du catalyseur et son extraction de celle-ci provoque la variation du rapport V:P et diminue l'activité du

catalyseur.

L'oxydation catalytique du butane en anhydride maléique a commencé récemment de conquérir de positions importantes dans les industries et probablement dans le temps à venir apparaîtront des travaux permettant de décrire en détails le mécanisme de fonctionnement du catalyseur d'oxydes V-P. En s'appuyant sur les expériences d'autres procédés d'oxydation partielle on peut admettre que le catalyseur modifié permet d'augmenter considérablement la sélectivité et l'activité du procédé.

V- RÉFÉRENCES

- ADJAMOV K.Y., IRA P. (1983) Oxydation catalytique et sélective des hydrocarbures. Recueil scientifique. Institut de Pétrole et de Chimie, Bakou, pp.13-22.
- CROZAT M., GERMAIN J. C. (1973) Bull. Soc. Chim. France 4, 1125-1132
- GRZYBOWSKA B., HABER J. VANADIA (1984) Catalyst for process of oxydation aromatic hydrocarbon, Sc. Pub. Krakow, p.183.
- LOURA B.B. ET OLGA F. (1996) Oxydation catalytique du sulfure de dihydrogène J.Chim.Phys. 93,1364-1375.
- LOURA B.B. AND FIOLETOVA O. (2002) Catalytical oxydization of propylene on bismuth molybdate catalysts Journal of scientific research at State Universities (J. Izvestia Vouzov), Chemistry and chemical technology series, 45, 94-96.
- LOURA B.B. (2002) Catalytical oxydization of propylene and isobutylene on multicomponent molybdenum containing contacts. J. Izvestia Vouzov, chemistry and chemical technology series 45 (4) 152-154.
- MAKOTO M., NOZAWA J., JONEDA J. (1976) The 6-th International Congress on catal. London, p.29
- MOTA S., VOLTA J.C., VORBECK G., DALMON J.A. (2000) Cinétique chimique et catalyse. J. Catal. 193, 319-328
- MOSER T. P., SCHRADER G. L. (1985) Cinétique chimique et catalyse. J. Catal. 92, 216-231.
- OULINITCH O.M., IVANOV A.A. (1983) Cinétique chimique et catalyse. J. Catal. 24, 613-617.
- PREUD'HOMME J., LAMOTTE J., LAVALLEY J.C. (1982) Bull. Soc. Chim. France, p. 443.
- RECUEIL SCIENTIFIQUE (1985) Institut de catalyse. Novossibirsk, Académie des Sciences, URSS, PP.5789-5795.
- TEMKINE M.I., KOULKOVA H.V. (1985) Problèmes de la cinétique et de la catalyse. J. Catal. 19, 73-82.

Rceived: 16/06/02
Accepted: 04/10/02