

50376
1981
236

50376
1981
236

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

Mention SPECTROCHIMIE ET METHODES D'ANALYSE

par

Yves SCHUHL

Ingénieur E.N.S.C.L



LES COMPOSES $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ CATALYSEURS D'OXYDATION DU PROPYLENE : STRUCTURE ET REACTIVITE

Soutenue le 22 septembre 1981 devant la commission d'examen

MM. J.M. LEROY,	Président
H. BAUSSART	Rapporteur
D.J. THOMAS	
J. GRIMBLOT	
G. HECQUET	examineurs

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRET N, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Pau	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIE Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiology
Mme CORSIN Paule	Entomologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMONT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physicochimie des solides de l'E.N.S.C.L.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur J.M. LEROY, ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur D. THOMAS pour avoir mis ses connaissances à ma disposition.

Que Monsieur H. BAUSSART trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour l'aide scientifique et morale qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J. GRIMBLLOT pour sa contribution à la présente étude.

Mes remerciements vont également à Monsieur G. HECQUET, Chef du service Catalyse au centre de recherche de C.D.F. Chimie, pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Les spectres obtenus par spectroscopie de photoélectron ont été réalisés par Monsieur L. GENGEMBRE dans le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène dirigé par Monsieur J.P. BONNELLE, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma gratitude.

Que Monsieur CONFLANT du laboratoire de Cristallographie de l'E.N.S.C.L. soit remercié pour ses conseils.

J'associe à ces remerciements mes camarades de laboratoire, Messieurs G. BEAUCOURT, R. DELOBEL et M. LE BRAS avec qui j'ai eu énormément de plaisir à travailler.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame VANICATTE et Monsieur GASPARD qui ont effectué avec beaucoup d'efficacité la réalisation matérielle de ce mémoire.

INTRODUCTION

La conversion des oléfines légères en produits oxygénés conduit à d'importants intermédiaires pour l'industrie chimique et constitue ainsi une étape importante dans la valorisation des sous-produits du pétrole. Parmi ces oléfines, le propylène tient une place non négligeable, il provient pour deux tiers du marché mondial des opérations de craquage et de raffinage du pétrole et pour un tiers du vapocraquage d'éthane et de naphta.

Le taux de croissance annuel de la consommation de propylène se situe aux alentours de 9 % depuis 1976 (1), (2). Les prévisions (3), (4) laissent penser que la demande en propylène dépassera prochainement celle d'éthylène.

A l'heure actuelle les applications industrielles de l'oxydation sélective du propylène se développent selon quatre axes importants :

- Oxydation en phase liquide par catalyse homogène en acétone
- Oxydation en phase gazeuse en oxyde de propylène
- Oxydation catalytique en présence d'ammoniaque (ammoxydation ou ammonolyse) du propylène en acrylonitrile
- Oxydation en phase gazeuse du propylène en acroléine qui est un intermédiaire de l'acide acrylique et de la méthionine dont la demande est croissante (5).

La synthèse de l'acroléine fut réalisée en 1948 par HEARNE et ADAMS (6) à partir d'un mélange oxygène/propylène de rapport égal à 1 sur catalyseur oxyde de cuivre. En 1959 IDOL (7) et en 1962 CALLAGHAN (8) ont montré que les catalyseurs bismuth-molybdène étaient plus actifs et plus sélectifs pour la formation d'acroléine. Les auteurs ont aussi mis en évidence l'aptitude de ces composés à catalyser la transformation du butène en butadiène et surtout ils ont montré qu'un mélange d'ammoniaque, de propène et d'air conduisait à l'acrylonitrile en présence des molybdates de bismuth. Ces catalyseurs entrent dans le procédé d'oxydation en phase gazeuse utilisé dans le monde entier et connu sous le nom de procédé SOHIO (STANDARD OIL OF OHIO, SOHIO).

SOHIO a ensuite développé et commercialisé pendant quelques années un catalyseur oxyde mixte d'uranium et d'antimoine encore plus sélectif (9). Il a fallu cependant attendre les travaux de GRASSELLI (10) et du Laboratoire (11) pour connaître la véritable structure du catalyseur et le mécanisme réactionnel.

Durant la même période DISTILLERS COMPANY LIMITED a mis au point un catalyseur oxyde mixte d'étain et d'antimoine (12).

Les catalyseurs industriels actuels sont à composants multiples et la difficulté de leur étude en laboratoire en est d'autant plus augmentée.

Les recherches sur les catalyseurs d'oxydation ménagée des oléfines légères ont fait l'objet de travaux de synthèses importants notamment par GERMAIN (13), BORESKOV (14), KEULKS (15), HABER (16) et HUCKNALL (17). Ces études font apparaître que plusieurs modèles réactionnels sont susceptibles de décrire les faits expérimentaux suivant la nature du solide et de la réaction. Les plus souvent décrits dans la littérature sont le mécanisme d'oxydo-réduction de MARS et VAN KREVELEN (18) faisant intervenir l'oxygène du réseau et le modèle de l'état stationnaire d'adsorption d'oxygène où le propylène de la phase gazeuse réagit avec l'oxygène adsorbé (19). D'autres mécanismes sont basés sur le modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD (20) et certains sur l'existence d'espèces intermédiaires hydroperoxydes (15).

Il apparaît donc nécessaire d'établir un schéma réactionnel pour chaque réaction. De même le rôle imparti à chacun des cations constituant le catalyseur et à l'oxygène devra être analysé afin de permettre la compréhension du schéma réactionnel.

Le but de la présente étude est de déterminer le rôle de l'antimoine dans les catalyseurs $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ pour la réaction d'oxydation du propylène.

La première partie du travail expérimental est consacrée à la caractérisation des solides par différentes méthodes physiques d'analyse, la seconde partie concerne la détermination des performances catalytiques.

PREMIERE PARTIE

CHIMIE DU SOLIDE

La préparation de solutions solides catalyseurs oxydes consiste à sélectionner un oxyde diamagnétique et à dissoudre dans cette matrice un deuxième oxyde possédant au moins un ion susceptible d'apporter des propriétés catalytiques. Ces solutions solides peuvent être soit de substitution soit d'insertion.

Les premières études catalytiques sur des solutions solides ont été effectuées avec des matrices oxydes simples. Ainsi SELWOOD (21) a étudié le rôle du cation Mn^{2+} dans les solutions solides $MgO - MnO$ pour la décomposition de l'ammoniac ; CIMINO (22) le rôle du cation Ni^{2+} dans les solutions solides $NiO - MgO$ pour la décomposition de N_2O et STONE (23) les composés $Cr_2O_3 - \alpha Al_2O_3$ lors de l'échange $H_2 - D_2$.

Cependant la matrice solvant n'est pas toujours un oxyde simple comme dans les cas précédents. SLEIGHT (24) a utilisé les oxydes mixtes de structure scheelite et VOORHOEVE (25) ceux de structure perovskite. Ces solutions solides sont en général de substitution et SLEIGHT a mis en évidence le rôle des lacunes cationiques dans l'activité catalytique en comparant les composés $Pb_{1-3x}Na_xBi_{2x}MoO_4$ et $Pb_{1-3x}□_xBi_{2x}MoO_4$.

Les thèmes de recherche pouvant être associés à l'étude des solutions solides sont au nombre de quatre :

- variation de l'activité catalytique en fonction de la concentration en cations
- effet de la concentration en cations sur la sélectivité
- influence du nombre d'électrons "d" du cation en solution par comparaison de l'activité de cations possédant des orbitales "d" différemment remplies dans une même matrice et à la même concentration
- influence de la matrice par comparaison du même cation dans différents solvants

Nous nous sommes intéressés aux deux premiers thèmes dans le cas de l'antimoine mis en solution dans $BiVO_4$. Ce composé a l'intérêt de présenter une structure simple : scheelite. L'antimoine et le vanadium au degré d'oxydation + 5 ont des rayons ioniques respectivement de $0,62 \overset{\circ}{\text{Å}}$ et de $0,59 \overset{\circ}{\text{Å}}$ suffisamment voisins pour la formation d'une solution solide.

Dans cette partie du travail nous définissons les limites de la solution solide et nous caractérisons essentiellement par spectroscopie de photoélectrons les différents solides préparés.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

A - Généralités

En règle générale la préparation d'une solution solide consiste à porter un mélange intime de soluté et de solvant à une température suffisamment élevée supérieure à la température de Tamann ($T_T = 0,5 T_F$: T_F = température de fusion), pendant un temps suffisamment long pour achever l'interdiffusion. Dans le cas des oxydes et des sels le procédé peut être accéléré à l'aide d'un pastillage préalable et dans la plupart des cas il est nécessaire d'effectuer plusieurs cycles successifs : pastillage, chauffage, trempage, broyage.

Les solutions solides, préparées à haute température, ont une très faible aire spécifique et les opérations mécaniques telles que le pastillage ou le broyage peuvent altérer leurs propriétés catalytiques.

B - Techniques expérimentales

Un examen systématique par diffraction X à haute température des mélanges stoechiométriques ($\text{BiO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$) et ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$) fait apparaître :

- la coexistence de plusieurs phases dans le domaine de température 20 - 930° C

- la présence du seul oxyde mixte BiVO_4 ou BiSbO_4 pour les températures supérieures à 930° C

La température de 930° C a été choisie pour la préparation de tous les composés $\text{Bi V}_{1-x} \text{Sb}_x \text{O}_4$.

Les proportions des oxydes Bi_2O_3 , V_2O_5 et Sb_2O_5 sont liées à la stoechiométrie de la réaction :



La réactivité de l'oxyde de bismuth vis à vis de la silice, de l'alumine, de la magnésie, du zircon et du platine (26) impose l'emploi de nacelles en or. La réaction est effectuée sous courant d'oxygène de manière à permettre le maintien de l'état d'oxydation + 3 du bismuth.

Les dosages chimiques des éléments dans les composés $\text{BiV}_{1-x} \text{Sb}_x \text{O}_4$ ont été effectués dans le service central d'analyse du C.N.R.S.. Les échantillons

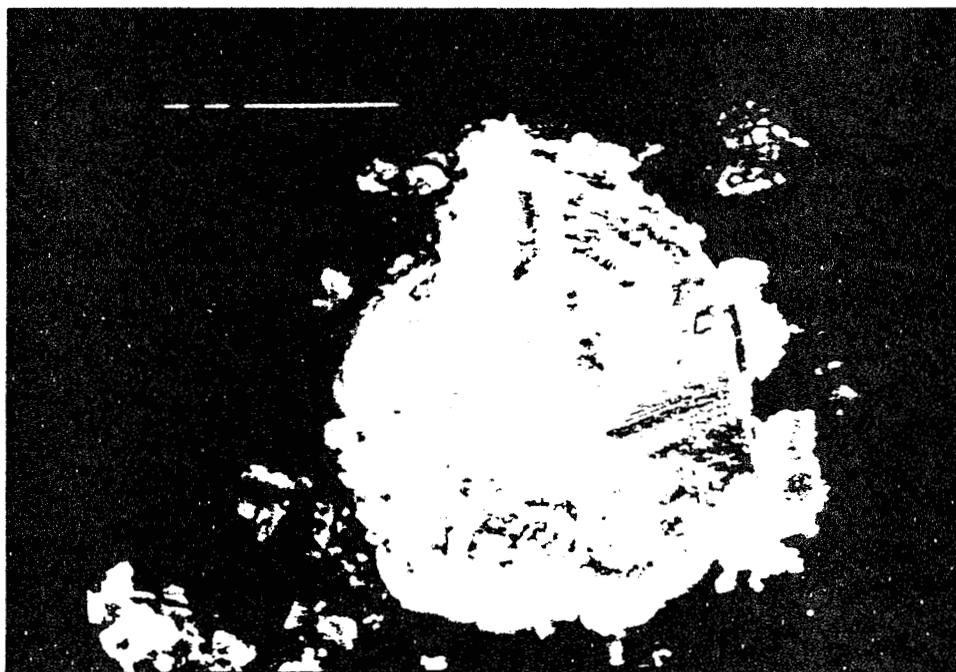


PHOTO I : $\text{BiV}_{0,80}\text{Sb}_{0,20}\text{O}_4$ grossissement 1660 . Diamètre du grain assimilé à une sphère = 33 μm . Aire spécifique $\approx 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

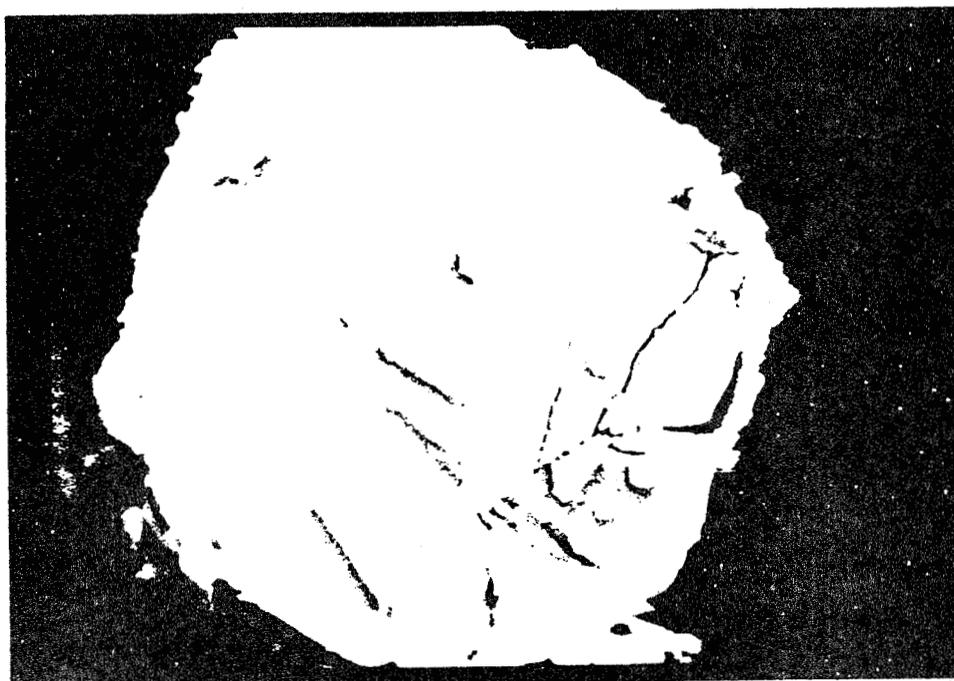


PHOTO II : $\text{BiV}_{0,05}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_4$ grossissement 4225. Arête du grain assimilée à un cube = 13 μm . Aire spécifique $\approx 0,07 \text{ m}^2/\text{g}$

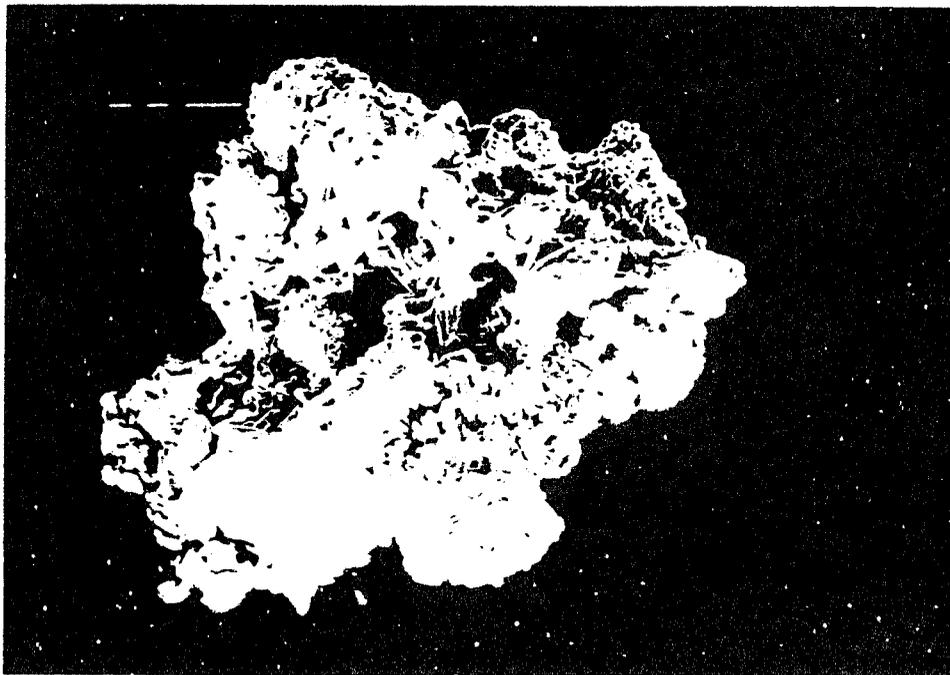


PHOTO III : BiSbO_4 - Grossissement 575



PHOTO IV : BiSbO_4 - Grossissement 2500. Détail de la photo III.

mis en solution en milieu acide sont analysés par spectrométrie d'émission atomique avec plasma P.I.H.F. (Plasma Induit par Haute Fréquence).

Le dosage séquentiel a été effectué sur un appareil ARL type 3500. Les longueurs d'ondes utilisées sont respectivement :

Bi	2230,6 Å ⁰
V	3110,7 Å ⁰
Sb	2068,33 Å ⁰

C - Résultats

Le tableau 1 résume les résultats obtenus. Pour les valeurs de x inférieures à 0,20 les teneurs observées correspondent aux proportions initiales des oxydes. Pour les composés dont la valeur de x est supérieure à 0,20 un déficit en antimoine apparaît.

Les mesures d'aires spécifiques, effectuées à l'aide d'un SORPTOMATIC B.E.T. CARLO ERBA à adsorption désorption d'azote, indiquent que les surfaces spécifiques sont inférieures à 0,1 m²/g. Le calcul de la surface spécifique sera donc assimilé au calcul de la surface géométrique du catalyseur en admettant une surface moyenne des grains. Les images de microscope électronique à balayage (I, II, III et IV) montrent la répartition de la taille des grains.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

A - Généralités

La structure scheelite (Figure 1) est attribuée aux composés de formule générale AMO₄ où le cation M est coordonné à quatre oxygènes formant un tétraèdre et le cation A à huit oxygènes provenant de huit tétraèdres MO₄ différents.

Le vanadate de bismuth fait partie de cette famille structurale. La voie de synthèse de BiVO₄ fait intervenir deux phases cristallographiques, l'une monoclinique (I 2/C) dite fergusonite à basse température et l'autre quadratique (I 41/a) dite scheelite idéale à haute température (27) (28) (29). Le tableau 2 rassemble les principales caractéristiques des deux phases (28) :

x initial	$n_{\text{exp Bi}}$	$n_{\text{exp V}}$	$\frac{n_{\text{exp V}}}{n_{\text{exp Bi}}} \times 100$	$n_{\text{exp Sb}}$	$\frac{n_{\text{exp Sb}}}{n_{\text{exp Bi}}} \times 100$
0	0,302	0,302	-	-	-
5	0,285	0,272	95,4	0,014	4,9
10	0,281	0,257	91,5	0,029	10,3
20	0,274	0,216	78,8	0,052	19
30	0,279	0,191	68,5	0,078	28
40	0,284	0,165	58,1	0,106	37,3
50	0,275	0,133	48,4	0,125	46
60	0,271	0,105	38,7	0,154	57
70	0,261	0,076	29,1	0,172	66
80	0,258	0,051	19,8	0,195	75,5
90	0,252	0,028	11,1	0,221	87,6
100	0,246	-	-	0,240	97,6

TABEAU 1 : Composition réelle des oxydes $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$

$n_{\text{exp A}}$ = nombre de moles de l'élément A pour 100 g de produit



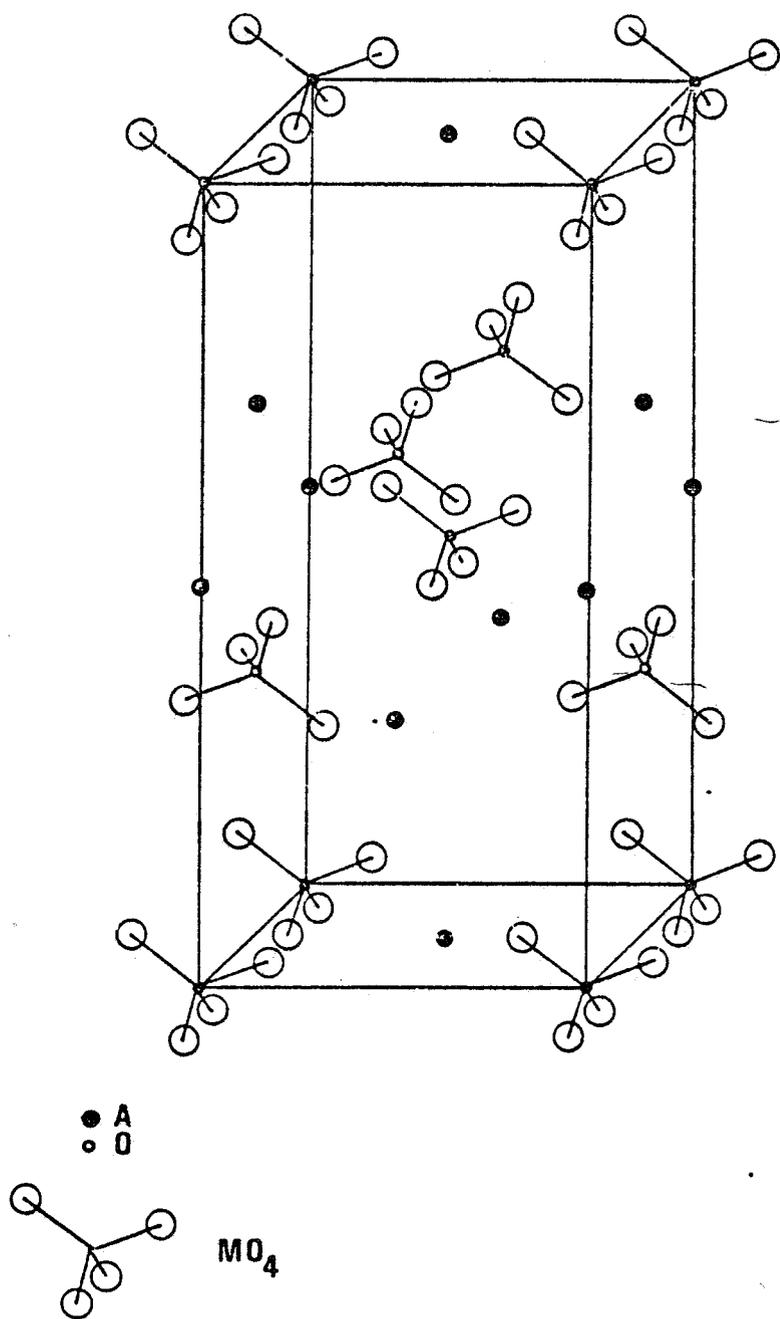


Figure 1 : Structure scheelite AMO₄



Scheelite $14_1/a$ (n°88)	$\xrightleftharpoons[255^\circ\text{C}]{\text{réversible}}$	Fergusonite $12/c$ (n° 15)
$a = 5,1506$ (7) Å		$a = 5,198$ (I) Å
$c = 11,715$ (2) Å		$b = 11,708$ (2) Å
$v = 310,78$ (1) Å ³		$c = 5,094$ (1) Å
$T = 266^\circ\text{C}$		$\beta = 90,38^\circ$
$Z = 4$		$v = 310,0$ Å ³
		$T = 20^\circ\text{C}$
		$Z = 4$

TABLEAU 2 : Paramètres de la maille de BiVO_4 à 266°C et 20°C (en Angström)

Il faut préciser que la phase Fergusonite est une déformation de la phase quadratique et que la coordinance des cations est la même dans les deux phases.

Par contre l'oxyde mixte BiSbO_4 ne présente qu'une seule phase monoclinique (I2/c) déterminée par AURIVILLIUS en 1951 (30). Cet oxyde a pour paramètres de maille :

$$\begin{aligned}
 a &= 5,464 \text{ Å} \\
 b &= 4,887 \text{ Å} \\
 c &= 11,81 \text{ Å} \\
 \beta &= 101,0^\circ \\
 Z &= 4
 \end{aligned}$$

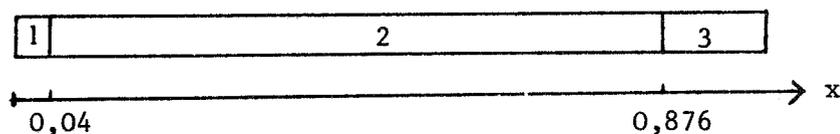
Les paramètres ont été confirmés récemment (28) (31). La coordinance des cations est de 6 pour l'antimoine et de 8 pour le bismuth.

B - Résultats

Le diagramme de phase du système $\text{BiVO}_4 - \text{BiSbO}_4$ a été déterminé à l'aide de clichés de poudre dans une chambre Guinier de Wolf de diffraction des Rayons X. L'affinement de maille a été effectué au laboratoire de cristallographie de l'E.N.S.C.L..

Cette étude montre l'existence de trois domaines distincts (Figure 2)

$0 \leq x \leq 0,04$: domaine très étroit de solution solide type scheelite
 $0,04 < x < 0,876$: domaine diphasique
 $0,876 \leq x \leq 1,00$: domaine de solution solide de structure isomorphe de BiSbO_4



- 1 Phase monoclinique (BiVO_4)
- 2 Domaine diphasique
- 3 Phase monoclinique (BiSbO_4)

Figure 2

Le diffractogramme représenté figure 3 montre que le domaine diphasique correspond au mélange de deux phases isomorphes de BiVO_4 et BiSbO_4 .

Les paramètres de maille sont déterminés à partir du diagramme de poudre (Tableau 3). Leurs évolutions sont portées sur la figure 4 en fonction de la composition pour les valeurs de x inférieures à 0,05.

Pour ces valeurs de x le volume de la maille diminue en fonction de x . Le même phénomène a été constaté sur les composés $\text{BiV}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ (28). Les auteurs observent une contraction de la maille lorsque le Niobium V ($r = 0,69 \text{ \AA}$) se substitue au vanadium V ($r = 0,59 \text{ \AA}$).

III - ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.)

A - Généralités

Dans un champ magnétique \vec{H}_0 un électron célibataire de moment magnétique $\vec{\mu}$, peut s'orienter dans le sens du champ ou en sens contraire ($m_s = \pm \frac{1}{2}$) et à ces deux orientations correspondent deux valeurs d'énergie.

L'application de \vec{H}_0 a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin (effet Zeeman), et l'écart d'énergie entre les deux niveaux apparus a pour valeur :

$$\Delta E = g\mu_B H_0$$

$$\mu_B = \text{magnéton de Bohr} = - \frac{e\hbar}{2mc}$$

g = facteur de Landé dans le cas de couplage spin-orbite ou facteur de structure dans le cas où \vec{H}_0 détruit le couplage spin-orbite.

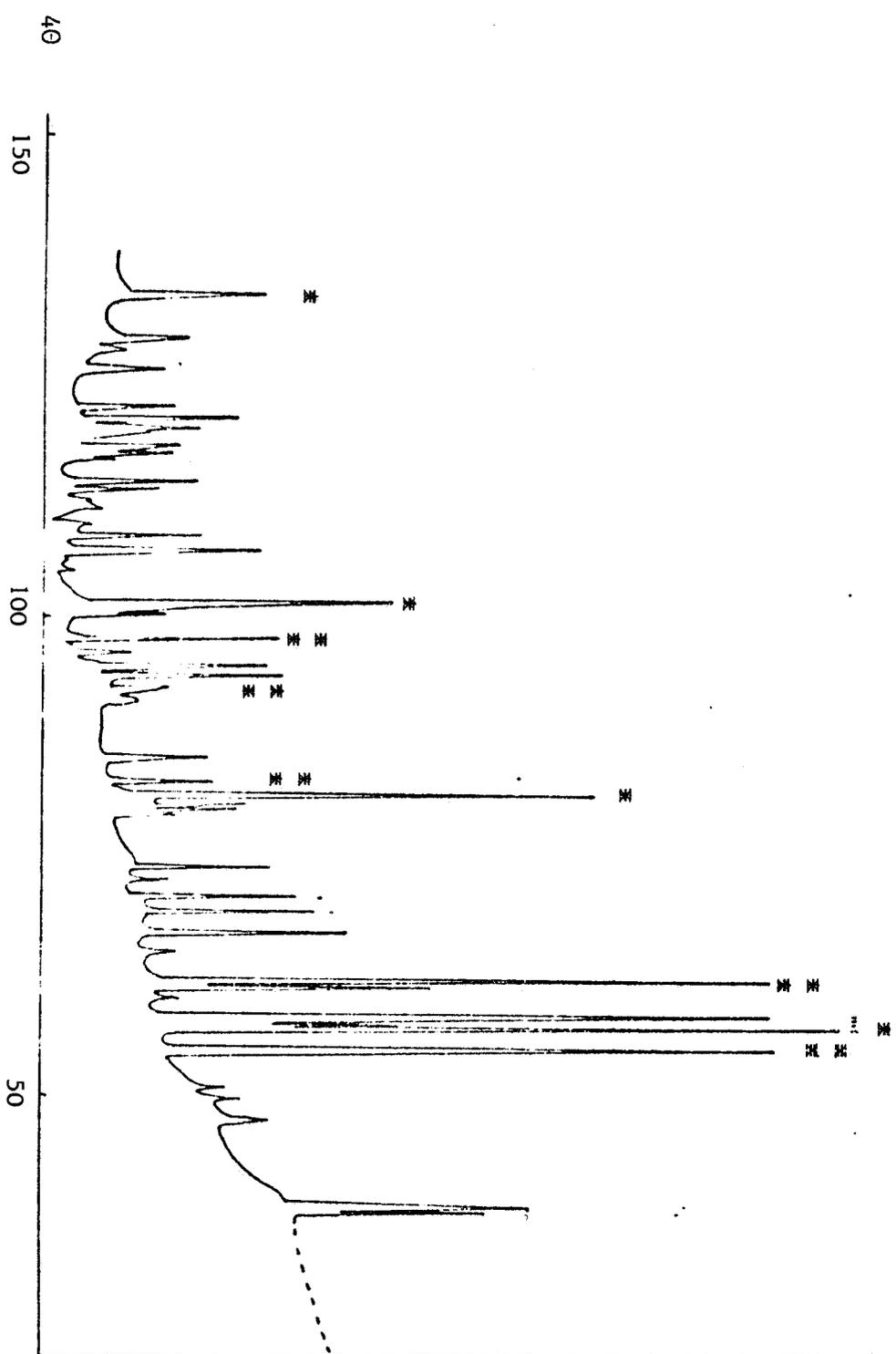


FIGURE 3 - Diffractogramme de poudre du composé Bi₂V_{0,72}Sb_{0,28}O₄

* raie de KCl
 * raie de Bi₂O₃



	BIVO ₄	x = 0,01	x = 0,02	x = 0,03	x = 0,04	x = 0,05	x = 0,19
a A	5,206 (8)	5,200 (3)	5,196 (3)	5,199 (5)	5,202 (2)	5,208 (9)	5,20 (2)
b A	11,71 (2)	11,713 (7)	11,704 (6)	11,69 (1)	11,709 (6)	11,72 (2)	11,713(5)
c A	5,09 (1)	5,092 (2)	5,088 (4)	5,088 (2)	5,092 (2)	5,090 (2)	5,092(2)
B	90,40 (2)	90,44 (5)	90,47 (6)	90,51 (9)	90,44 (4)	90,2 (2)	90,34 (3)
V A ⁰³	310,29	310,13	309,41	309,22	310,15	310,68	
	BisbO ₄	x = 0,99	x = 0,98	x = 0,97	x = 0,876		
a	5,468 (2)	5,469 (2)	5,466 (1)	5,466 (2)	5,462 (2)		
b	4,887 (2)	4,888 (2)	4,886 (1)	4,888 (3)	4,891 (6)		
c	11,813 (6)	11,807 (9)	11,818 (3)	11,817 (7)	11,82 (1)		
B	101,10 (4)	101,12 (4)	101,05 (2)	101,07 (4)	101,03 (5)		
V	309,78						

TABLEAU 3 : Paramètres de mailles mesurés à 20° C en A

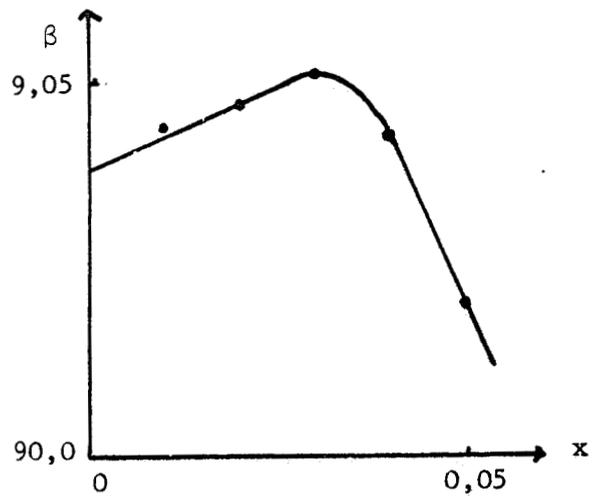
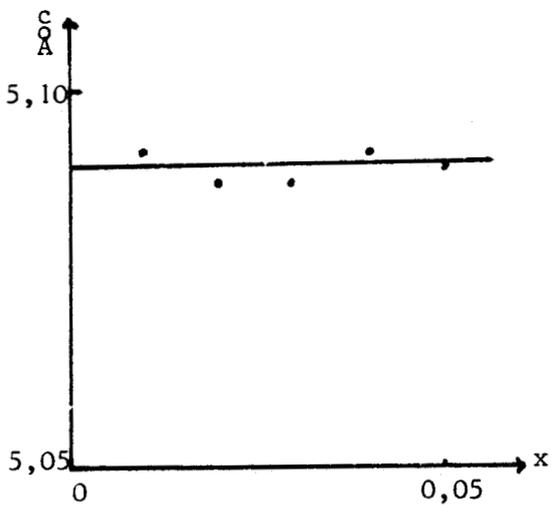
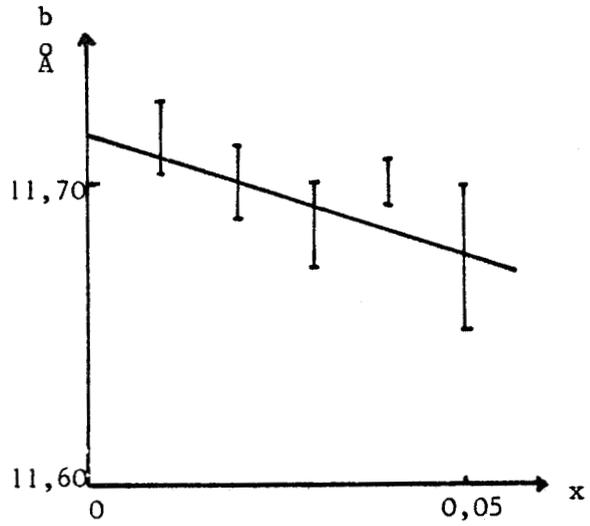
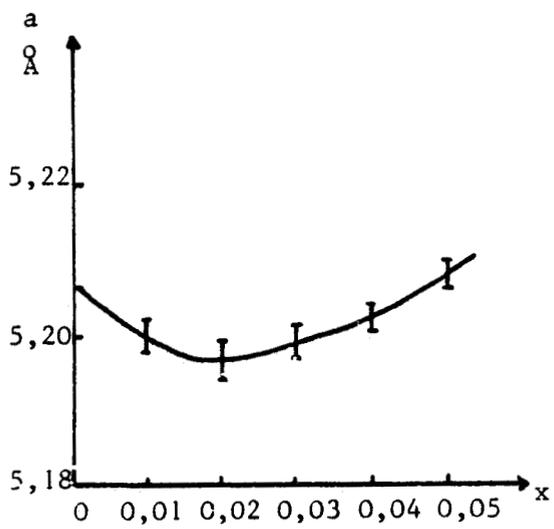


FIGURE 4 : Evolution des paramètres de mailles

a) paramètre a - b) paramètre b - c) paramètre c - d) paramètre β

Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à \vec{H}_0 , peut alors induire une transition entre les deux états, lorsque sa fréquence vérifie la relation :

$$h \nu = g \mu_B H_0$$

qui est la condition de résonance.

En pratique la fréquence est fixée et on fait varier \vec{H}_0 jusqu'à l'obtention de la résonance.

L'étude théorique de la forme de la raie a été réalisée par plusieurs auteurs dont URSU (32), LEBEDEV (33) et VEDRINE (34). Trois cas de symétrie sont à envisager :

- Symétrie orthorhombique : 3 valeurs de g : $g_{xx} - g_{yy} - g_{zz}$
- Symétrie axiale : 2 valeurs de g : $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$
 $g_{\parallel} = g_{zz}$
- Symétrie cubique : 1 valeur de g : $g = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$

B - Techniques expérimentales

B.1 - Appareillage

Le spectromètre utilisé est un Varian V 4502 muni d'une cavité simple. Le signal relatif à l'échantillon inconnu est modulé à 100 KHz au moyen d'un klystron. L'étalon est le Strong Pitch Varian.

L'appareil est équipé d'un système de température variable qui permet de fixer celle-ci entre -180° C et 300° C au niveau de l'échantillon dans la cavité R.P.E. elle-même. Le chauffage est assuré par un courant d'azote préchauffé à l'aide d'une résistance se trouvant sous la cavité. Une thermistance située sous l'échantillon permet de réguler le préchauffage.

B.2 - Mesure de g

La fréquence du klystron variant très légèrement avec les réglages, il n'est pas possible avec une simple cavité de calculer précisément le facteur g de l'échantillon inconnu. Cependant la fréquence sera considérée constante en première approximation :

$$h \nu = g_i \mu_B H_i = g_t \mu_B H_t$$

où :

H = induction magnétique

v = fréquence du klystron

i = indice de l'échantillon

t = indice du témoin (Strong Pitch Varian)

d'où :

$$g_i = g_t \frac{H_t}{H_i} = g_t \left(1 - \frac{\Delta H}{H_i}\right)$$

avec $g_t = 2,0028$

B.3 - Mesures relatives du nombre de spins

Les mesures sur les échantillons sont comparées à celles réalisées avec le Strong Pitch Varian :

$$X_i = \frac{M_i \alpha}{G_i}$$

$$X_t = \frac{M_t \alpha}{G_t}$$

α est le facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquence.

G_i et G_t correspondent aux gains des amplificateurs de sortie contenant respectivement l'échantillon et le témoin.

M_t et M_i sont les premiers moments des signaux dérivés enregistrés.

Ils sont proportionnels aux nombres de spins vus dans la zone active de la cavité X_i et X_t , pour les échantillons considérés.

$$\frac{X_i}{X_t} = \frac{M_i G_t}{M_t G_i}$$

$$X_i = \frac{M_i}{M_t} \frac{G_t}{G_i} X_t$$

Le témoin est constitué par du noir de carbone déposé sur KCl. C'est un échantillon homogène de longueur grande devant la hauteur active de la cavité. X_t a été étalonné par Varian par comparaison avec différents échantillons connus (D.P.P.H. ; Mn^{2+}) : un centimètre de "Strong Pitch" contient 3.10^{15} spins.

X_i sera donc mesuré en nombre de spins par cm^3 de poudre si nous utilisons un tube de diamètre connu rempli de la même manière par l'échantillon inconnu. Afin de minimiser les erreurs, il faudra prendre la précaution de tasser la poudre de manière reproductible et d'en évaluer la masse volumique.

B.4 - Influence de la saturation

Il est indispensable de se placer dans des conditions de puissance hyperfréquence telles que ni l'échantillon de mesure ni l'échantillon de référence ne soient saturés.

Les courbes de saturation à 20°C et à -180°C pour le signal de V^{4+} à $g = 1,96$ (Figure 5) permettent de déterminer la meilleure atténuation.

C - Résultats et discussion

Les résultats de l'analyse R.P.E. à la température ambiante sont rassemblés dans le Tableau 4. Aucune amélioration n'est obtenue en abaissant la température à -180°C .

	Lpp	g
Référence V_2O_5	135	1,96
Valeur de x		
0	431	1,95
0,05	445	1,95
0,10	signal trop faible	
0,19	403	1,96
0,28	signal trop faible	
0,37	445	1,94
0,46	485	1,96
0,57	505	1,95
0,66	489	1,97
0,76	signal trop faible	
0,88	-	-

Tableau 4 - Facteur de structure des composés $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ et largeur pic à pic du signal dérivé R.P.E.

Nombre de spins
Unité arbitraire

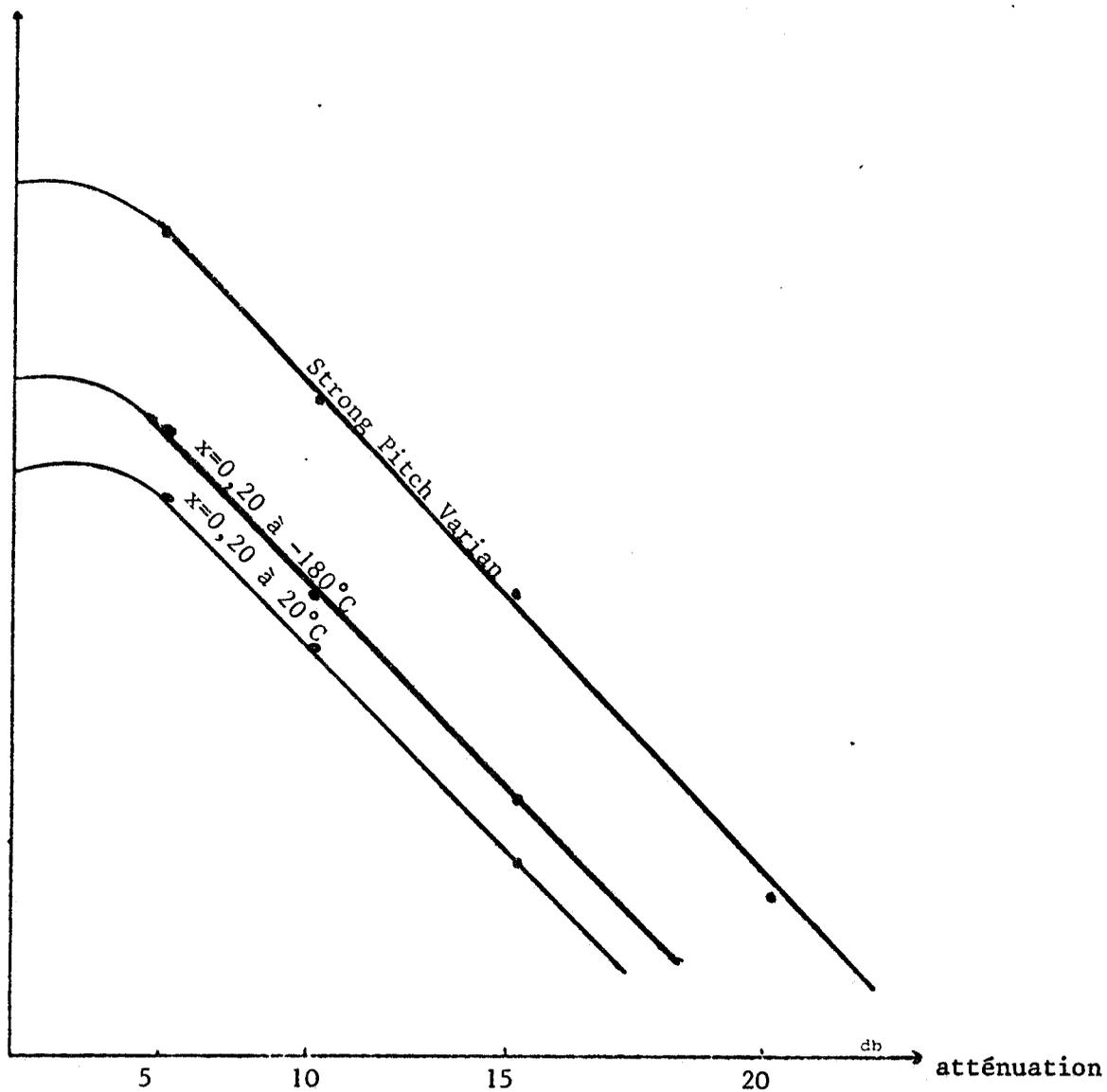


FIGURE 5 : Courbes de saturation à 20° C et à - 180° C pour le signal à
 $g = 1,96$ de $\text{Bi V}_{0,81}\text{Sb}_{0,19}\text{O}_4$



Les valeurs de g sont comprises entre 1,94 et 1,97 et semblent correspondre à la présence de V^{4+} . En effet l'analyse d'un échantillon de V_2O_5 fait apparaître un signal dont les caractéristiques $g = 1,96$ et $L_{pp} = 135$ gauss correspondent à la présence de V^{4+} (35).

L'élargissement du champ pic à pic observé entre V_2O_5 et $BiV_{1-x}Sb_xO_4$ (figure 6) peut être lié à la différence des sites cristallographiques du vanadium dans les matrices (site octaédrique déformé dans V_2O_5 (36) et site tétraédrique dans $BiVO_4$ (29)).

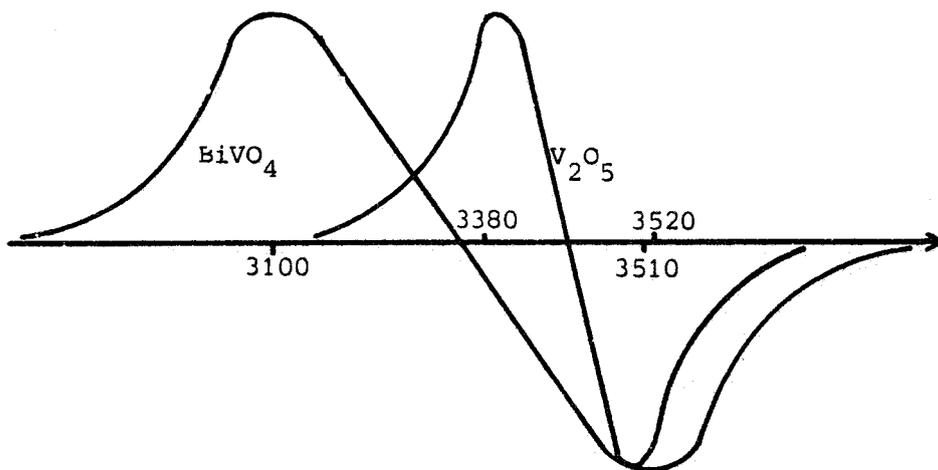


FIGURE 6 : SPECTRES R.P.E. DE V_2O_5 ET DE $BiVO_4$

Dans l'hypothèse de raies lorentziennes, les premiers moments peuvent se mettre sous la forme (37) :

$$M = \frac{2 \pi}{\sqrt{3}} H_{pp} (L_{pp})^2$$

où H_{pp} est la hauteur pic à pic

L_{pp} est la largeur pic à pic

Un calcul approché du nombre de spins est possible mais avec une très grande incertitude. (Tableau 5). Cependant les résultats permettent d'affirmer que dans tous nos échantillons le vanadium $4+$ n'est présent qu'à l'état de trace.

T° C	Echantillon	X spin/cm ³	$\frac{V^{4+}}{V^{4+} + V^{5+}} \times 100$
20	V ⁴⁺ dans V ₂ O ₅	2,1 10 ¹⁷	0,003
20	V ⁴⁺ dans BiVO ₄	1,64 10 ¹⁸	0,005
20	V ⁴⁺ dans BiV _{0,81} Sb _{0,19} O ₄	8,38 10 ¹⁸	0,03
- 180°C	V ⁴⁺ dans BiV _{0,81} Sb _{0,19} O ₄	1,022 10 ¹⁸	0,004

Tableau 5 : Détermination par R.P.E. du nombre de spin/cm³ et du pourcentage de V⁴⁺ par rapport au vanadium total.

IV - ETUDE DES ECHANTILLONS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X.)

A - Généralités

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X. ou E.S.C.A.) consiste à exciter les atomes d'un matériau quelconque par un rayonnement électromagnétique (R.X.) et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Ces électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique E_c qui satisfait, en première approximation à la relation :

$$E_c = h\nu - E_1$$

où E_c désigne l'énergie cinétique mesurée

$h\nu$ l'énergie du photon X incident

E_1 l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le matériau

A.1 - Analyse qualitative

D'après la relation précédente, on recueille tous les électrons dont les énergies de niveaux sont inférieures à l'énergie incidente $h\nu$. En S.P.X., celle-ci est suffisamment élevée pour atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné. Le premier intérêt de la méthode S.P.X. réside dans l'analyse qualitative de tous les éléments exceptés H et He.

A.2 - Déplacements chimiques

Le deuxième intérêt de la technique S.P.X. est la possibilité d'obtenir une information sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique des atomes. En effet, les niveaux électroniques internes sont légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prend part cet atome. Il en résulte des déplacements chimiques sur les pics, de l'ordre de quelques eV. Pour la présente étude ces déplacements chimiques sont exploités de manière qualitative pour identifier les espèces chimiques et leur site.

A.3 - Analyse de surface

La troisième caractéristique de cette technique est son aspect d'analyse de surface. En effet, le libre parcours moyen de l'électron dans un solide, c'est à dire la distance moyenne parcourue par cet électron entre deux chocs, varie de 5 à 50 Å dans le domaine d'énergie couramment exploité (jusqu'à 1500 eV) (38) (39). Ce n'est pas la profondeur de pénétration qui est déterminante, mais la possibilité pour le photoélectron émis de sortir du solide sans subir de collision inélastique. Les électrons recueillis ne peuvent donc provenir que des quelques couches superficielles.

De manière plus précise, le nombre de photoélectrons mesurés provenant d'une couche d'épaisseur d_z et à la profondeur z s'exprime par :

$$dI = \frac{F\sigma NT}{\sin\theta} \exp\left(-\frac{z}{\Lambda \sin\theta}\right) dz$$

où F est le flux de photons.

σ la section efficace de capture ou la probabilité d'émission d'un photoélectron.

N la densité atomique ou le nombre de centres émetteurs par unité de volume.

T le facteur de transmission du spectromètre

Λ le libre parcours moyen de l'électron

θ l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons.

L'intégration jusqu'à la profondeur z conduit à la relation :

$$I_z = F\sigma NT \Lambda \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\Lambda \sin\theta}\right) \right]$$

De cette expression on peut déduire (40) que pour un angle d'éjection de 45°

75 % des électrons viennent de la profondeur Λ

94 % des électrons viennent de la profondeur 2Λ

98 % des électrons viennent de la profondeur 3Λ

Les spectres reflètent donc les propriétés des premiers Angströms de l'échantillon. Ceci est d'un grand intérêt pour toute étude physicochimique de surface, donc tout particulièrement dans le cas de catalyseurs dont on sait le rôle déterminant de la surface.

A.4 - Analyse semi-quantitative

Le quatrième intérêt de cette technique est son aspect quantitatif. De la dernière relation on peut déduire par intégration de z entre 0 et ∞ :

$$I_{\infty} = F\sigma N T \Lambda$$

L'intensité d'un pic I est proportionnelle à la concentration atomique N . Les facteurs T et F sont difficiles à évaluer dans l'absolu mais les rapports d'intensités des pics permettent d'éliminer ces paramètres. C'est donc une méthode d'analyse semi-quantitative, très sensible pour déceler par exemple des migrations d'ions ou mettre en évidence des régénérations de surface. En première approximation, on peut admettre que les facteurs Λ et T sont directement proportionnels respectivement à E_{cin} et $(E_{cin})^{1/2}$ et donc que le produit $T \Lambda$ est proportionnel à $(E_{cin})^{1,5}$.

Les rapports d'intensité sont donc de la forme :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1}{N_2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left[\frac{E_{cin1}}{E_{cin2}} \right]^{1,5}$$

Le rapport σ_1/σ_2 est obtenu à partir des sections de capture calculées théoriquement par SCOFFIELD (41). Dans nos calculs les courbes théoriques tiennent compte des rapports des énergies cinétiques. Ces courbes sont tracées en calculant N par rapport à la formule stoechiométrique $BiV_{1-x}Sb_xO_4$.

A.5 - Détermination de l'énergie de liaison

Il faut pouvoir calculer les énergies de liaison correspondant aux énergies cinétiques afin d'identifier les différents pics. L'équation présentée au paragraphe IV.A peut être complétée ainsi :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi_{SP}$$

E_c = énergie cinétique

E_l = énergie de liaison

$h\nu$ = énergie incidente

ϕ_{SP} = fonction d'extraction du spectromètre

Cette fonction ϕ_{SP} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Mais pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs le problème est plus compliqué car s'ajoute le phénomène d'effet de charge dont la reproductibilité est difficilement contrôlable. En effet, le processus de photoéjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau. Dans le cas d'un conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges superficielles créent un potentiel qui ralentit les électrons et par conséquent déplace tous les pics vers les basses énergies cinétiques. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs solutions sont offertes :

- Utilisation d'un étalon interne, insensible chimiquement et en contact très intime avec l'échantillon à analyser.

- Vaporisation d'une très fine couche d'or ou de palladium utilisée comme référence.

- Utilisation du carbone de contamination.

Nous avons choisi cette dernière méthode, la plus simple, qui consiste à calculer toutes les énergies par rapport à l'énergie de liaison E_l du carbone de contamination provenant du système de pompage (285 eV, valeur la plus communément utilisée dans la littérature).

B - Techniques expérimentales

L'appareil de type AEI 200B, se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et enfin d'un groupe de pompage. Son principe de fonctionnement est illustré à la figure 7.

B.1 - Source

Les sources utilisées sont les raies $k\alpha_{1-2}$ du magnésium ou de l'aluminium. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, les largeurs à mi-hauteur des raies excitatrices sont respectivement de 0,8 et 1 eV. La puissance fournie au canon

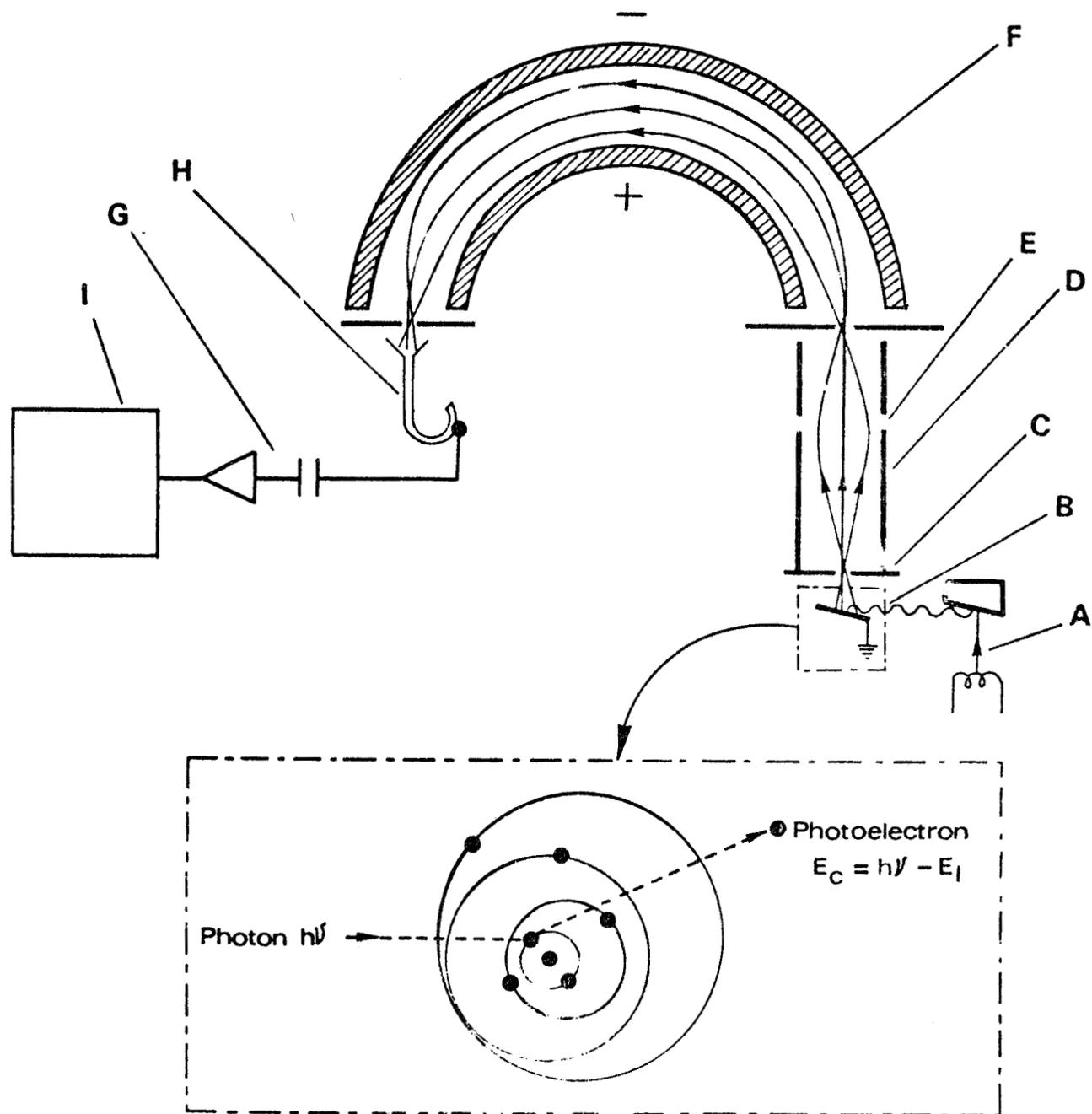


FIGURE 7 : Schéma simplifié d'un spectrophotomètre E.S.C.A.

A Générateur de rayon X

B Echantillon

C Fente

D Photoélectrons

E Lentille

F Analyseur d'énergie

G Amplification et comptage

H Multiplicateur

I Enregistreur

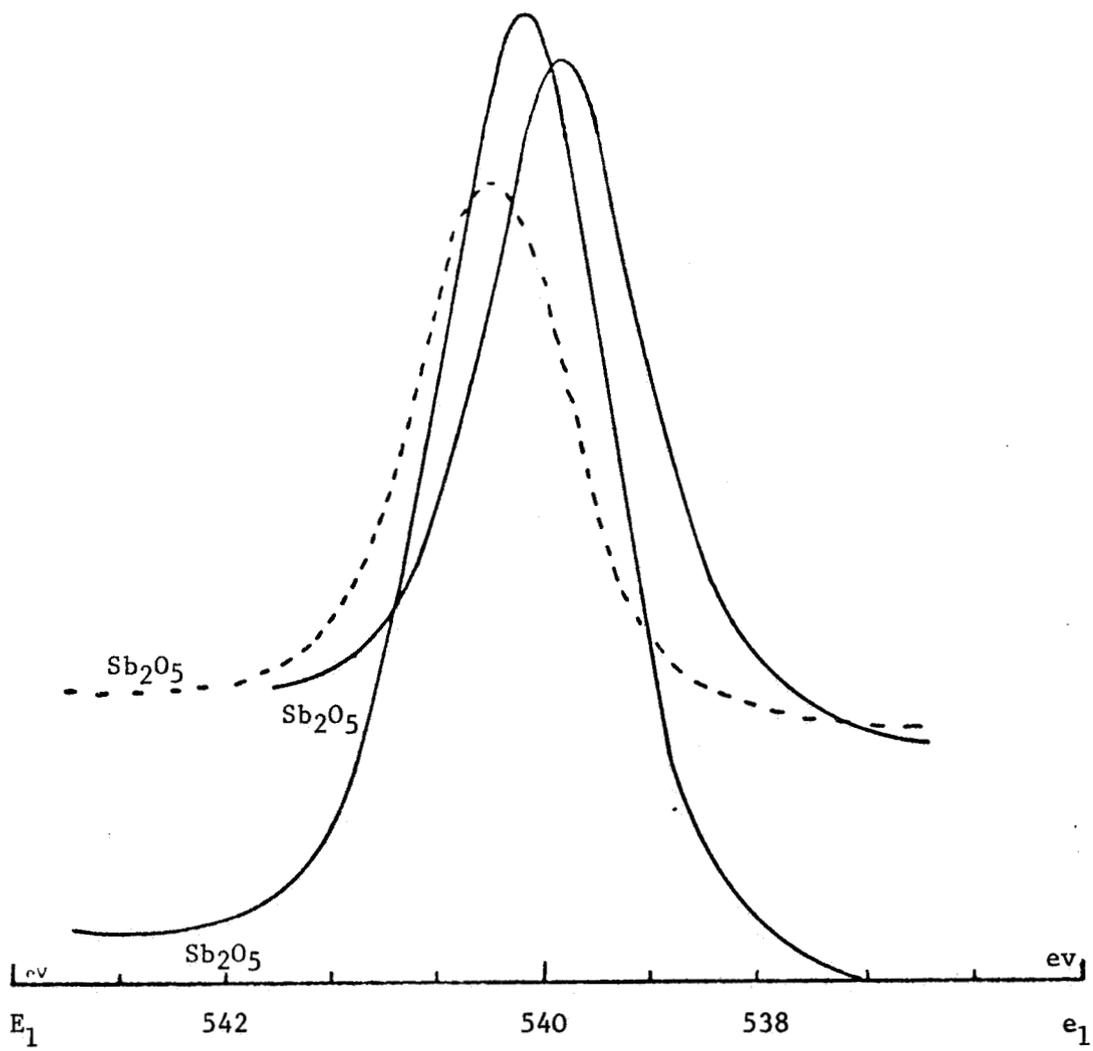


FIGURE 8 : Raies Sb3d 3/2 de Sb₂O₅, Sb₂O₄ et Sb₂O₃

à rayons X est de 300 watts. L'angle d'incidence des R.X. et l'angle d'éjection des électrons sont de 45° environ par rapport au plan de l'échantillon.

B.2 - Analyseur

L'analyseur est constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V. Les électrons qui parviennent à la sortie de l'analyseur sont ceux d'énergie cinétique égale à eV.

B.3 - Système de détection et d'acquisition

Le courant d'électrons sortant d'un analyseur est très faible (10^{-13} - 10^{-9} A), il est amplifié au moyen d'un multiplicateur d'électrons (10^6 - 10^8 de gain), puis envoyé dans une chaîne de comptage. Deux modes d'acquisition sont possibles : un mode analogique où le courant d'électrons amplifié est envoyé sur une table X - Y, et un mode digital où les impulsions sont comptées et envoyées dans une mémoire numérique.

B.4 - Système de pompage

Le vide, établi par une pompe primaire à palettes et par trois pompes à diffusion d'huile, est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la chambre R.X. et l'analyseur, et de 10^{-8} à 10^{-9} torr au niveau de l'échantillon.

C - Résultats et discussion

La caractérisation de l'antimoine, du bismuth et du vanadium dans les oxydes triples nécessite la connaissance des déplacements chimiques correspondant à un degré d'oxydation donné dans un environnement donné. Il est donc essentiel d'étudier les oxydes simples d'antimoine, de bismuth et de vanadium avant d'aborder l'étude des composés mixtes.

C.1 - Caractérisation par S.P.X. des oxydes d'antimoine

a) Description des modes de coordination

L'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 a une structure du type rutile. L'antimoine coordonné à 6 oxygènes est dans un octaèdre régulier dont les distances Sb-O sont

données dans le tableau 6 :

4 Sb-O	1,91 Å	○
2 Sb-O	2,01 Å	○
liaisons Sb-O dans Sb ₂ O ₅ (42)		
SbIII-O	2,373 Å	○
	1,857 Å	○
	2,619 Å	○
	2,088 Å	○
	2,172 Å	○
SbV-O	2,011 Å	○
	1,978 Å	○
	2,051 Å	○
	1,916 Å	○
	1,921 Å	○
	2,045 Å	○
liaisons Sb-O dans Sb ₂ O ₄ (43)		

Tableau 6 : longueurs des liaisons dans les oxydes Sb₂O₅, Sb₂O₄

Dans Sb₂O₄ la présence des deux degrés d'oxydation III et V implique deux types de sites différents. Sb^{III} se trouve dans une pseudo pyramide à base triangulaire. Il est coordonné à 5 oxygènes avec des liaisons Sb-O différentes dont la moyenne est de 2,222 Å. Sb^V se situe dans un octaèdre avec des liaisons Sb-O différentes, la moyenne étant de 1,989 Å (43). Sb₂O₃ a une structure lamellaire. Les cristaux sont formés de macromolécules (Sb₂O₃)_n unidimensionnelles à doubles chaînes infinies d'atomes Sb, parallèles à l'axe c (44).

b) Etude par S.P.X.

Les oxydes Sb₂O₃ et Sb₂O₄ sont isolants, mais on a pu constater l'apparition d'une conduction en cours d'analyse. L'énergie du carbone C1s de référence est proche pour ces deux composés (1190,5 eV pour Sb₂O₃ et 1190,8 eV pour Sb₂O₄). Le composé Sb₂O₅ est conducteur (C1s : 1195,25 eV) et paradoxalement il apparaît une évolution des énergies de liaison au cours du temps.

L'étude par S.P.X. des oxydes d'antimoine a été faite par différents auteurs. Citons BIRCHALL (45) qui a analysé une série complète d'environnements de l'antimoine à différents degrés d'oxydation, ORCHARD (46) qui n'a, par contre, étudié que Sb_2O_3 . Leurs résultats ainsi que ceux de MORGAN (47), BAKER (48) et FIGUERAS (49) sont rassemblés au tableau 7. Les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_5 qui ne contiennent qu'un seul type de cation dans un type de site donné sont parfaitement caractérisés par les raies S.P.X. relatives aux niveaux $3d\ 3/2$ (Figure 8). Il est plus difficile d'analyser le niveau $3d\ 5/2$ car il est superposé avec le pic $1s$ de l'oxygène.

Les valeurs expérimentales que nous avons obtenues sont en accord avec celles des différents auteurs cités (Tableau 7).

Composé		3d 3/2	3d 5/2	Auger	Référence
Sb_2O_5		540,6	531,1		45
		540,3			49
		540,2	530,4		47
		540,5	531,15	457,8	Présent travail
Sb_2O_4	V III	540,4	531,2		45
		540,0	530,7		
	V III	539,7			49
		540,2			
	III + V	540,2	530,85	458,8	Présent travail
	Sb_2O_3		539,6	530,2	
			528,4		50
539,4			530,1		47
539,3					49
539,8			530,5	458,6	Présent travail
Sb		537	528		48

Tableau 7 : Energie de liaison de l'antimoine dans Sb_2O_5 , Sb_2O_4 , Sb_2O_3 (en eV)

L'oxyde Sb_2O_4 comprend quant à lui deux degrés d'oxydation Sb^{III} et Sb^V dans des sites cristallographiques différents. De ce point de vue, il serait théoriquement possible de déterminer les deux types d'antimoine à l'aide de la raie $3d\ 3/2$. Mais nous n'obtenons qu'une seule raie, parfaitement symétrique, et de même largeur à mi-hauteur (1,7 eV) que celles mesurées sur les oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_5 . Cette raie a une énergie de liaison (540,2 eV) intermédiaire entre celle de Sb_2O_5 (540,5 eV) et celle de Sb_2O_3 (539,8 eV) (Figure 8). Ce qui signifie que d'un point de vue photoélectronique on a dans Sb_2O_4 un seul état électronique intermédiaire entre Sb^{III} et Sb^V .

Les bandes de valences de ces trois oxydes sont également caractéristiques, mais leur complexité ne permet pas leur exploitation pour caractériser les oxydes mixtes $Bi_{1-x}Sb_xO_4$.

C.2 - Caractérisation S.P.X. de l'oxyde de bismuth

a) Description des modes de coordination

L'oxyde de bismuth- α est composé uniquement de bismuth au degré d'oxydation III mais dans deux types de sites différents (51) (52). Le premier bismuth est situé dans un octaèdre (coordonné à 6 oxygènes) et le second dans un octaèdre dont 5 sommets sont des oxygènes et le sixième le doublet libre du bismuth. La figure 9 montre la structure de Bi_2O_3 , et le tableau 8 donne les longueurs de liaison Bi-O.

$Bi^{III} - O$	3 Bi - O comprises entre 2,08 et 2,29 Å
	2 Bi - O comprises entre 2,48 et 2,80 Å
$Bi^I - O$	3 Bi - O comprises entre 2,08 et 2,29 Å
	3 Bi - O comprises entre 2,48 et 2,80 Å

Tableau 8

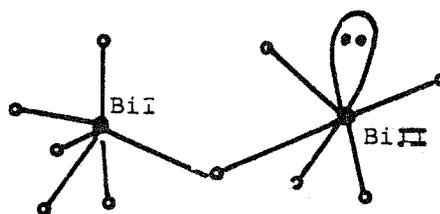


Figure 9 : sites du bismuth dans Bi_2O_3

b) Etude par S.P.X.

L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 est un isolant (C_{1s} : 1192 eV). Les résultats expérimentaux obtenus confirment les données bibliographiques (Tableau 9).

Composés	4f 5/2	4f 7/2	5d 3/2	5d 5/2	Référence
Bi_2O_3	164,15	158,8	28,8	25,8	Présent travail
Bi_2O_3	164,4	158,8	28,5	25,6	53
Bi_2O_3	164,0	159,0			51
Bi_2O_3	164,9	158			47
Bi	163	158			48

Tableau 9 : Energie de liaison du bismuth dans Bi_2O_3 .

C.3 - Caractérisation S.P.X. de l'oxyde de vanadium V_2O_5

a) Description des modes de coordination

La structure de V_2O_5 est complexe mais le vanadium V est coordonné à 6 oxygènes formant un octaèdre très déformé (36) (Figure 10).

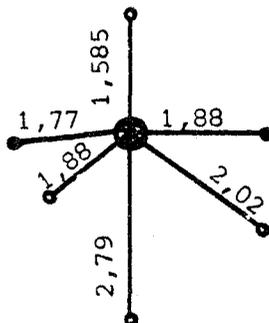


Figure 10 : Site octaédrique du vanadium dans V_2O_5
Longueur de liaison en Å

b) Etude S.P.X.

Les différents degrés d'oxydation du vanadium peuvent être caractérisés par l'énergie de liaison du niveau 2p du vanadium. L'oxyde de vanadium V_2O_5 est un conducteur (C_{1s} : 1198,2 eV). Le tableau 10 donne les valeurs expérimentales obtenues comparées à celles de la littérature.

Composés	V2p 3/2	V2p 1/2	V 3p	Référence
V_2O_5	515,5	523,2	41	54
V_2O_4	516	522,7	41	
V_2O_3	515,5			55
V_2O_4	516,1			
V_2O_5	517,0			
V_2O_5	517,6		42,4	Présent travail
V	513	520	38	48

Tableau 10 : Energie de liaison des niveaux électroniques du vanadium dans différents oxydes.

C.4 - Etude des oxydes Bi - V - Sb

C.4.1 - Les oxydes mixtes

Nous avons analysé les trois oxydes mixtes $BiVO_4$, $BiSbO_4$ et $SbVO_4$

a) $BiVO_4$: Les valeurs des énergies de liaison pour le bismuth et le vanadium dans $BiVO_4$ sont les suivantes (Tableau 11) :

	Bi				V	
	4f 5/2	4f 7/2	5d 3/2	5d 5/2	2p 3/2	3 p
BiVO ₄	164,6	159,2	29,2	26,1	516,9	41,8
V ₂ O ₅					517,6	42,4
Bi ₂ O ₃	164,15	158,8	28,8	25,8		

Tableau 11 : Energies de liaison des niveaux électroniques du vanadium et du bismuth dans BiVO₄ (en eV).

L'énergie de liaison des niveaux électroniques du bismuth est plus importante de 0,4 eV que dans Bi₂O₃, donc la densité électronique sur le bismuth diminue légèrement.

L'énergie de liaison des niveaux du vanadium diminue par rapport à celle déterminée dans V₂O₅ de 0,6 à 0,7 eV, il y a donc augmentation de la densité électronique sur le vanadium. Il semble que l'on observe un transfert électronique du bismuth vers le vanadium au cours de la formation de BiVO₄ : ceci peut s'expliquer soit par une modification des degrés d'oxydation des métaux soit par l'existence de sites cristallographiques différents de ceux existant dans les oxydes simples. Les études de diffraction X montrent la présence de la phase BiVO₄. Nous pouvons en déduire que le passage du vanadium V du site octaédrique déformé de V₂O₅ (36) au site tétraédrique de la structure scheelite se fait avec un gain de densité électronique du vanadium et entraîne les déplacements observés en S.P.X.

Dans le cas d'oxyde de cobalt (56) les auteurs expliquent les déplacements chimiques mesurés en S.P.X., par modification de la longueur des liaisons métal-oxygène. En première hypothèse, pour une liaison M-O donnée, plus la distance interatomique croît plus l'énergie de liaison des niveaux électroniques du cation augmente, ce qui équivaut à une diminution de la densité électronique. C'est le phénomène observé dans le cas du vanadium entre BiVO₄ et V₂O₅ et pour le bismuth entre Bi₂O₃ et BiVO₄ (figure 11). Toutefois signalons que la longueur de liaison est ici une moyenne arithmétique des longueurs des liaisons V-O ou Bi-O dans leur site et pour leur coordinance théorique, mais sans signification physique.

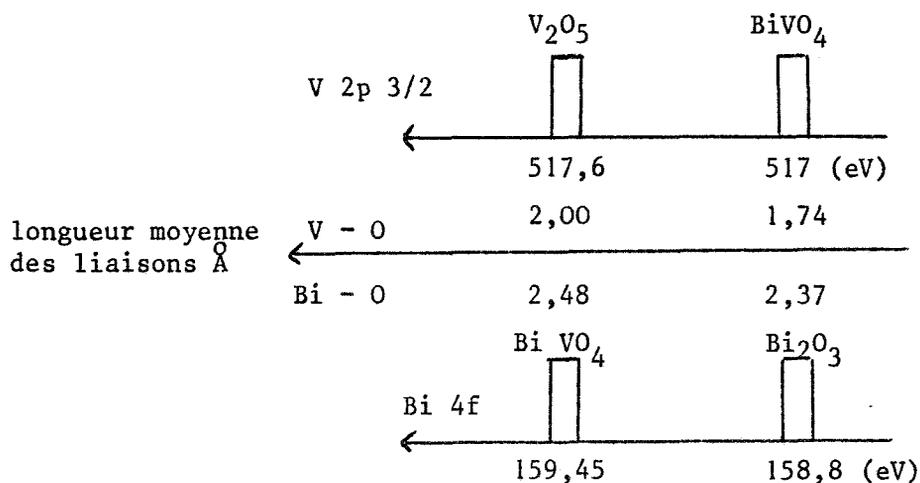


Figure 11 : Energies de liaison du vanadium et du bismuth dans BiVO₄, V₂O₅ et Bi₂O₃ et longueurs moyennes des liaisons.

On remarque que les oxydes ayant servi à synthétiser BiVO₄ sont l'un isolant Bi₂O₃ (C_{1s} : 1192,6 eV) l'autre très conducteur V₂O₅ (C_{1s} : 1198,2 eV) et que d'une manière générale le produit de synthèse ayant travaillé ou non demeure conducteur (C_{1s} : 1192,8 - 1194 eV).

b) BiSbO₄ : Le tableau 12 donne les énergies de liaison du bismuth et de l'antimoine dans le composé BiSbO₄.

	Sb				Bi			
	3d 3/2	3d 5/2	4d	Auger	4f 5/2	4f 7/2	5d 3/2	5d 5/2
BiSbO ₄	540,1	530,6	35	458,9	164,7	159,4	29,4	26,9
Sb ₂ O ₅	540,5	531,1	35,6	457,8				
Bi ₂ O ₃					164,15	158,8	28,8	25,8

Tableau 12 : Energies de liaison des niveaux électroniques du bismuth et de l'antimoine dans BiSbO₄ (en eV).

Les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'antimoine sont celles d'un antimoine ayant la densité électronique correspondante à Sb dans Sb_2O_4 (Tableaux 7 et 12). Par contre les électrons Auger préfigurent plutôt un antimoine réduit en surface, du type Sb III (Figure 12) c'est à dire un antimoine ayant augmenté sa densité électronique par rapport à Sb_2O_5 *. L'énergie de liaison des niveaux électroniques du bismuth est plus importante de 0,6 eV que dans Bi_2O_3 . Le transfert électronique du bismuth vers l'antimoine pourrait être lié aux modifications des sites cristallins des cations par rapport aux oxydes simples. Les mesures de diffraction des R.X. prouvent l'existence de la phase $BiSbO_4$ (avec l'antimoine et le bismuth au degré d'oxydation +5 et +3). Les déplacements chimiques des énergies de liaisons des niveaux électroniques ne peuvent s'expliquer que par l'existence de longueurs de liaisons moyennes différentes pour des sites différents (Figure 13).

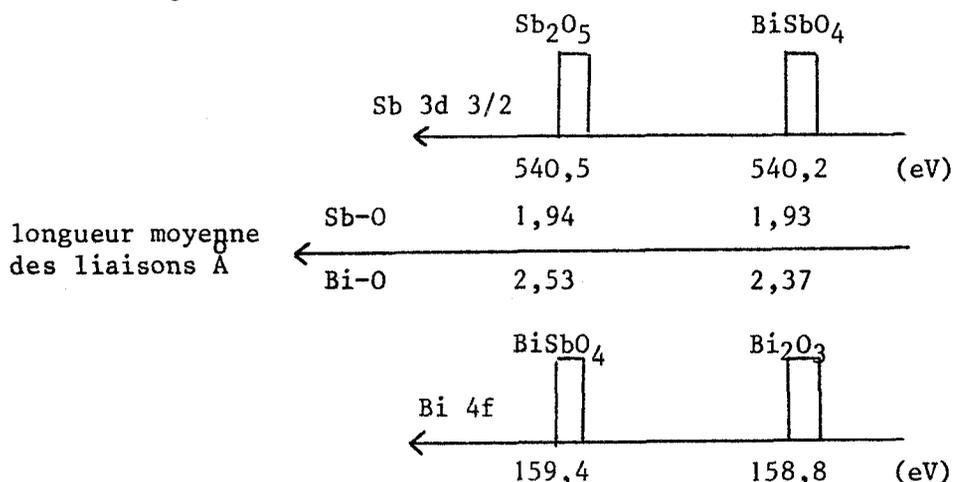


Figure 13 : Energies de liaison de l'antimoine et du bismuth dans $BiSbO_4$, Sb_2O_5 et Bi_2O_3 et longueurs moyennes des liaisons.

* Rappelons que les électrons Auger proviennent d'une couche superficielle plus faible que les photoélectrons car leur énergie est beaucoup moins importante.

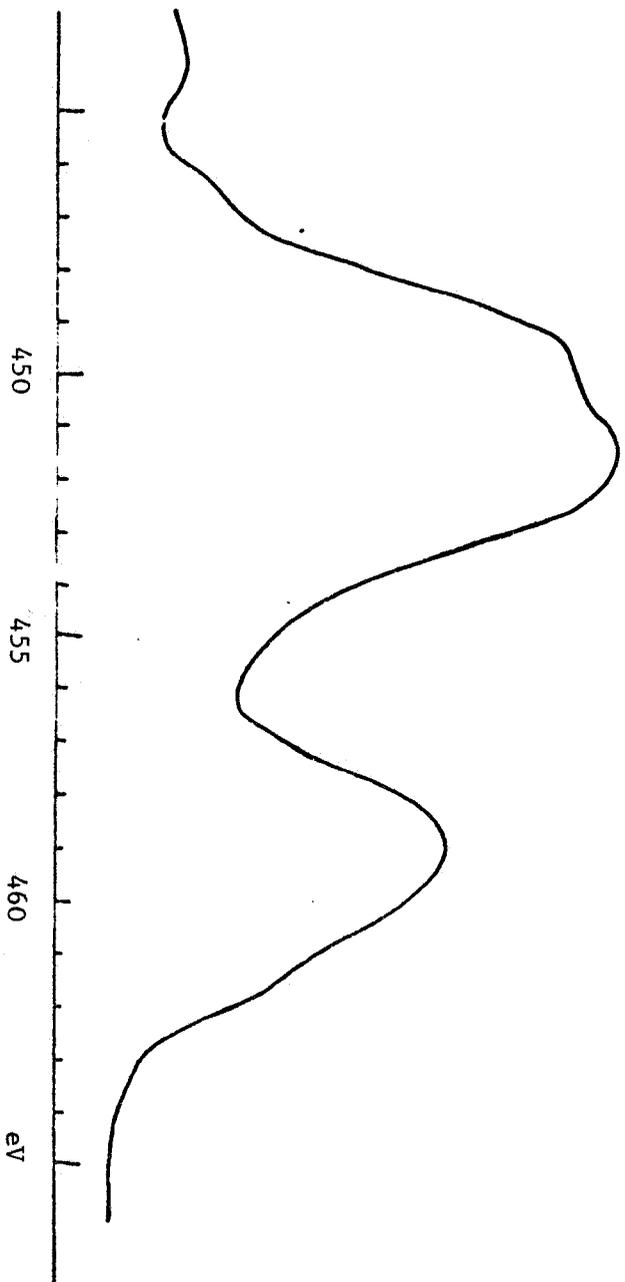


FIGURE 12 : Spectre Auger de BiSbO_4

315
1117

c) SbVO_4 : Les valeurs des énergies de liaison des niveaux $\text{Sb } 3d \ 3/2$ et $\text{Sb } 4d$, $\text{V } 2p \ 3/2$ et $\text{V } 3p$ font apparaître que l'antimoine et le vanadium possèdent des densités électroniques proches de celles qu'ils ont respectivement dans Sb_2O_5 et V_2O_5 .

Ce composé évolue rapidement dans les conditions d'analyse. L'évolution se traduit par un élargissement des pics de photoélectrons de l'antimoine et du vanadium dû au développement d'une composante des pics d'énergie de liaison, plus grande de 1,35 à 1,5 eV que celle de la composante principale. L'intensité globale du pic demeure constante (Figure 14). Il en est de même en ce qui concerne le carbone de contamination.

La densité électronique sur l'antimoine et le vanadium étant proche de celles de Sb^{5+} et V^{5+} , il semble peu probable qu'il y ait une oxydation simultanée de ces deux éléments. On peut donc suggérer l'apparition d'une phase SbVO_5 moins conductrice.

C.4.2 - Evolution du système $\text{BiVO}_4 - \text{BiSbO}_4$

L'évolution des énergies de liaison des niveaux électroniques du bismuth, de l'antimoine et du vanadium en fonction de la teneur x dans les composés $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ est indiquée à la figure 15. Pour le vanadium et le bismuth nous retrouvons exactement les déplacements chimiques observés pour BiVO_4 et BiSbO_4 par rapport à V_2O_5 et Bi_2O_3 et ceci quelque soit x . Par contre on observe que la densité électronique de l'antimoine décroît avec x et pour de très faibles valeurs de x elle est inférieure à celle relative à Sb_2O_5 . Il est alors probable que l'antimoine ne soit pas dans le même environnement que dans Sb_2O_5 ou BiSbO_4 . L'environnement de l'antimoine évolue en fonction de x .

L'étude de la répartition de l'antimoine a été effectuée en portant les rapports $I(\text{Sb } 3d \ 3/2) / I(\text{Bi } 4f)$ et $I(\text{Sb } 4d) / I(\text{Bi } 4f)$ en fonction de x (Figures 16 et 17). Dans les deux cas les points expérimentaux se placent bien sur les courbes théoriques calculées avec les approximations définies dans le paragraphe E de ce chapitre. En prenant la valeur 1,05 pour le rapport $(\frac{E_{\text{cin}}(\text{Sb}4d)}{E_{\text{cin}}(\text{Bi}4f)})^{0,5}$ et 25 Å pour $\Lambda_{\text{Bi}4f}$ nous obtenons $\Lambda_{\text{Sb}4d} = 26$ Å. De même pour $(\frac{E_{\text{cin}}(\text{Sb}3d3/2)}{E_{\text{cin}}(\text{Bi}4f)})^{0,5} = 0,84$ nous avons $\Lambda_{\text{Sb}3d3/2} = 21$ Å.

Le rapport $I(\text{Sb Auger})/I(\text{Sb } 3d \ 3/2)$ a une valeur constante de $0,25 \pm 0,05$ quel que soit x . En prenant la valeur 0,7 pour le rapport $(\frac{E_{\text{cin}}(\text{Sb Auger})}{E_{\text{cin}}(\text{Sb}3d3/2)})^{0,5}$ le calcul donne $\Lambda_{\text{Auger}} = 15$ Å.

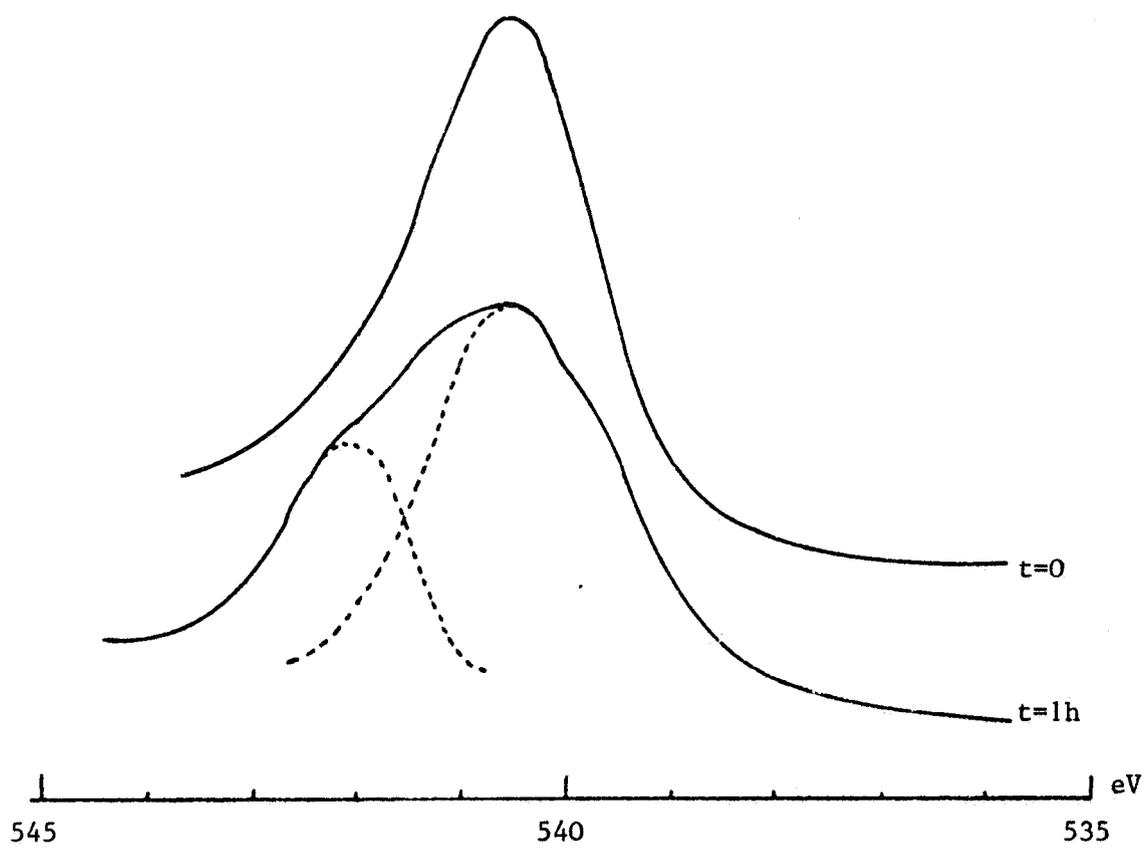


FIGURE 14 : Evolution de la raie Sb 3d 3/2 en fonction de la durée d'analyse pour SbVO_4

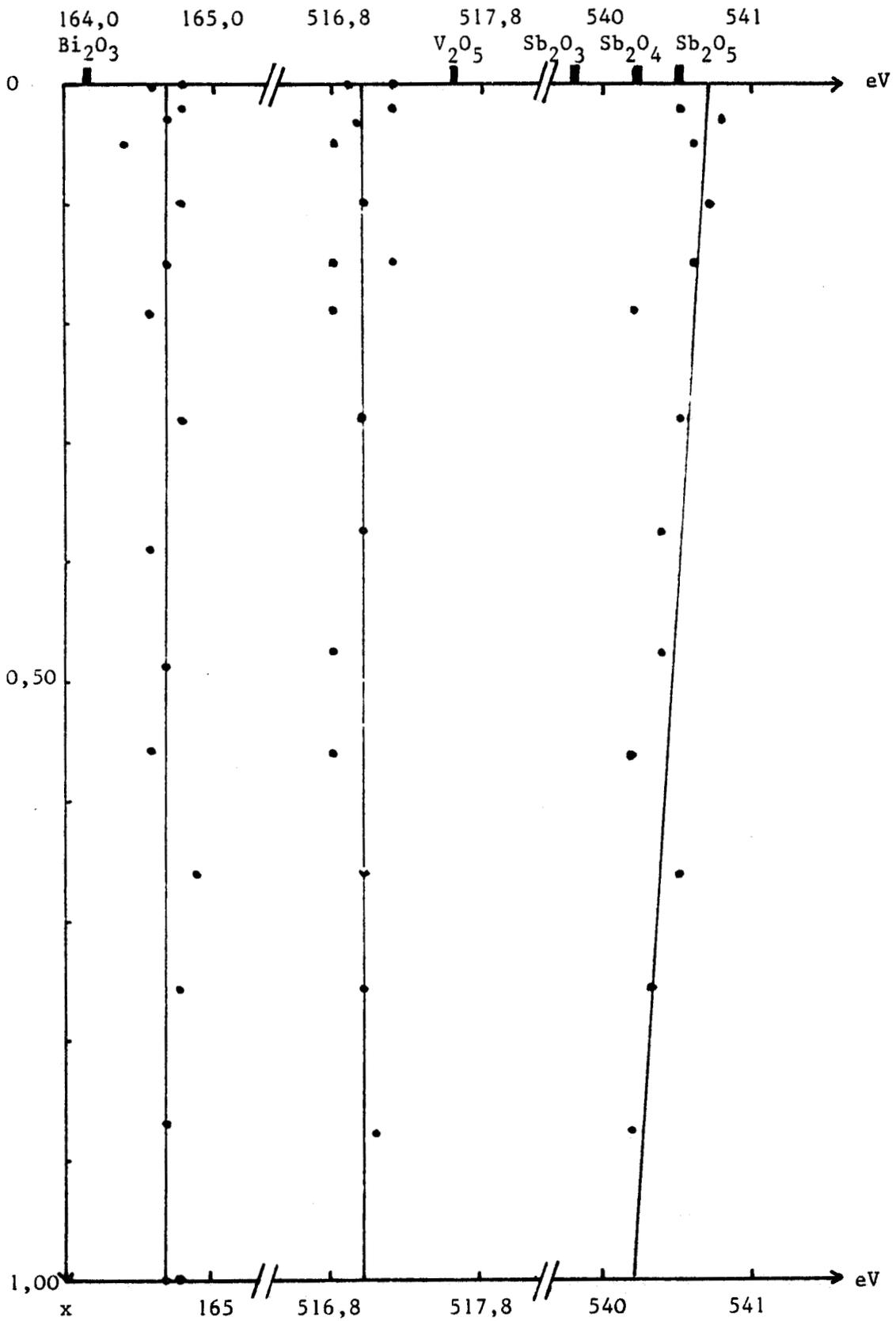


FIGURE 15 : Evolution des énergies de liaisons des niveaux électroniques
Bi 4f 5/2, V₂ p 3/2 et Sb 3d 3/2 dans les composés Bi V_{1-x}Sb_xO₄



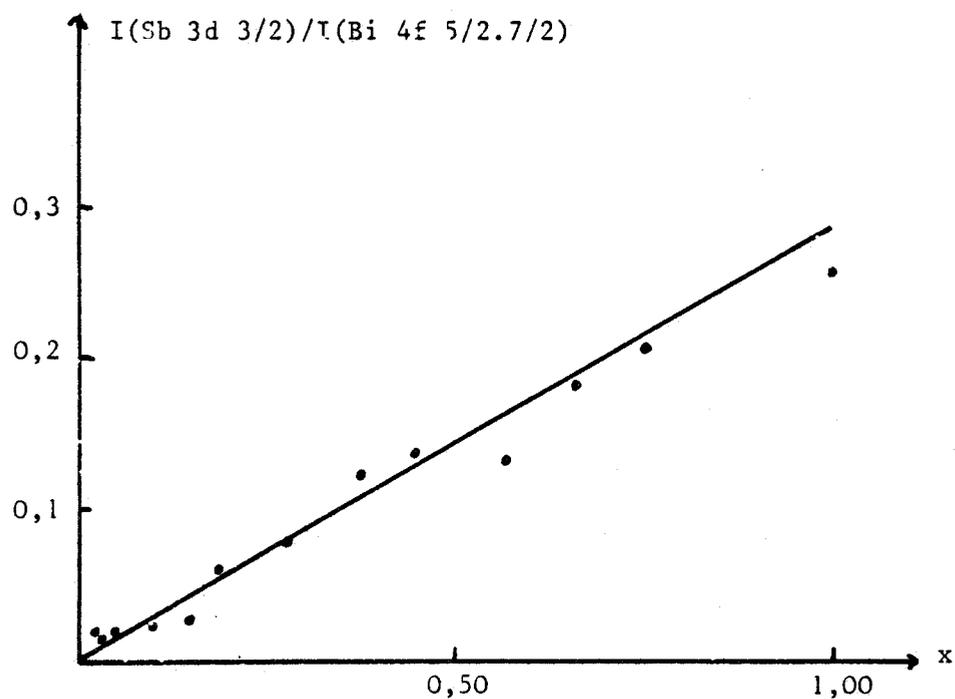


FIGURE 16 : Droite théorique et répartition des mesures SPX du rapport $I(\text{Sb } 3d \ 3/2)/I(\text{Bi } 4f \ 5/2.7/2)$ en fonction de x

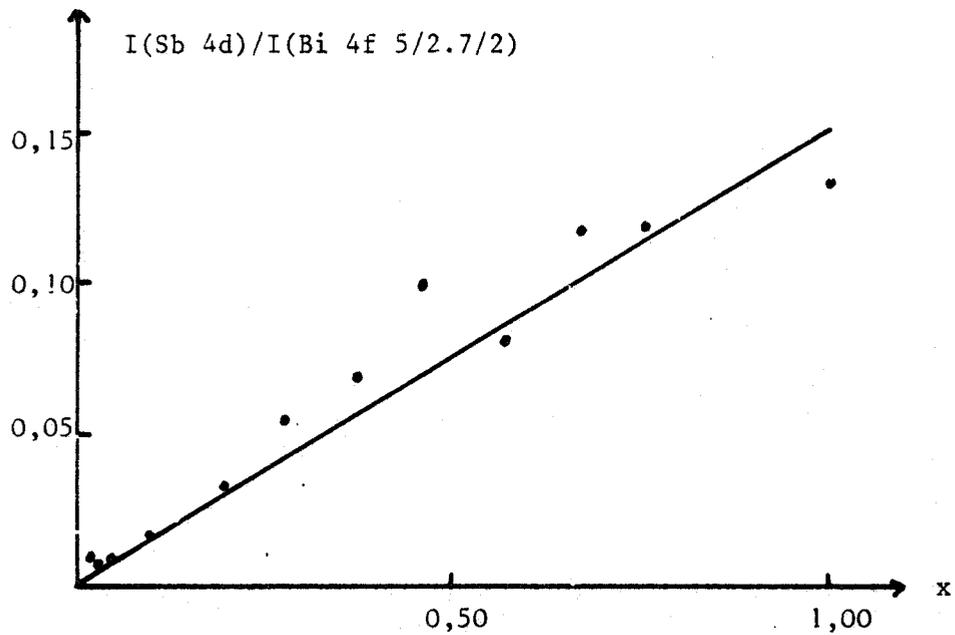


FIGURE 17 : Droite théorique et répartition des mesures SPX du rapport $I(\text{Sb } 4d)/I(\text{Bi } 4f)$ en fonction de x

Ces calculs et les résultats font apparaître entre 15 et 26 Å un rapport homogène de l'antimoine et du bismuth correspondant à la stoechiométrie globale du solide.

La même étude est réalisée sur le vanadium. Les courbes théoriques $I(V\ 3p) / I(Bi\ 4f) = f(x)$ et $I(V\ 2p\ 3/2) / I(Bi\ 4f) = f(x)$ sont portées respectivement sur les figures 18 et 19. Avec les valeurs 1,04 et 0,85 pour les rapports $(\frac{E_{cin}\ V\ 3p}{E_{cin}\ Bi\ 4f})^{0,5}$ et $(\frac{E_{cin}(V\ 2p\ 3/2)}{E_{cin}(Bi\ 4f)})^{0,5}$ et toujours $\Lambda_{Bi4f} = 25\ \text{Å}$, le calcul donne $\Lambda_{V3p} = 26\ \text{Å}$ et $\Lambda_{V2p3/2} = 21\ \text{Å}$.

Les points expérimentaux sont situés en dessous des droites théoriques. Les résultats indiquent un défaut de vanadium par rapport au bismuth à la surface des composés.

Les études comparées antimoine-vanadium et antimoine-oxygène sont effectuées à l'aide des courbes $I(V2p3/2) / I(Sb3d3/2) = f(\frac{1-x}{x})$ (Figure 20) et $I(O_{1s}) / I(Sb3d3/2) = f(\frac{1}{x})$ (Figure 21).

Les deux courbes théoriques sont calculées en négligeant la fonction Λ et T car les énergies cinétiques sont très proches.

Pour les composés où x est supérieur à 0,09 les points expérimentaux sont proches des courbes théoriques tout en restant en dessous, ce qui confirme le défaut de vanadium déjà observé. Par contre pour les valeurs de x inférieures à 0,09 les courbes présentent une rupture de pente. Les composés de la solution solide $0 \leq x \leq 0,04$ appartiennent à ce domaine.

Ainsi pour $x > 0,09$ le vanadium, l'antimoine et l'oxygène sont répartis de manière proche de la stoechiométrie, avec toutefois un léger défaut de vanadium, à la surface des composés. Pour les valeurs de x inférieures à 0,09 la concentration en antimoine de surface s'accroît par rapport au vanadium et l'hypothèse de défaut de vanadium, donc de lacunes cationiques à la surface des composés, est à retenir.

V - CONCLUSION

Les études ont permis d'approfondir la structure des oxydes $BiV_{1-x}Sb_xO_4$ et de montrer l'existence de deux domaines de solutions solides $0 \leq x \leq 0,04$ et $0,876 \leq x \leq 1$. La première a une structure fergusonite isomorphe de $BiVO_4$ et la deuxième une structure monoclinique isomorphe de $BiSbO_4$.

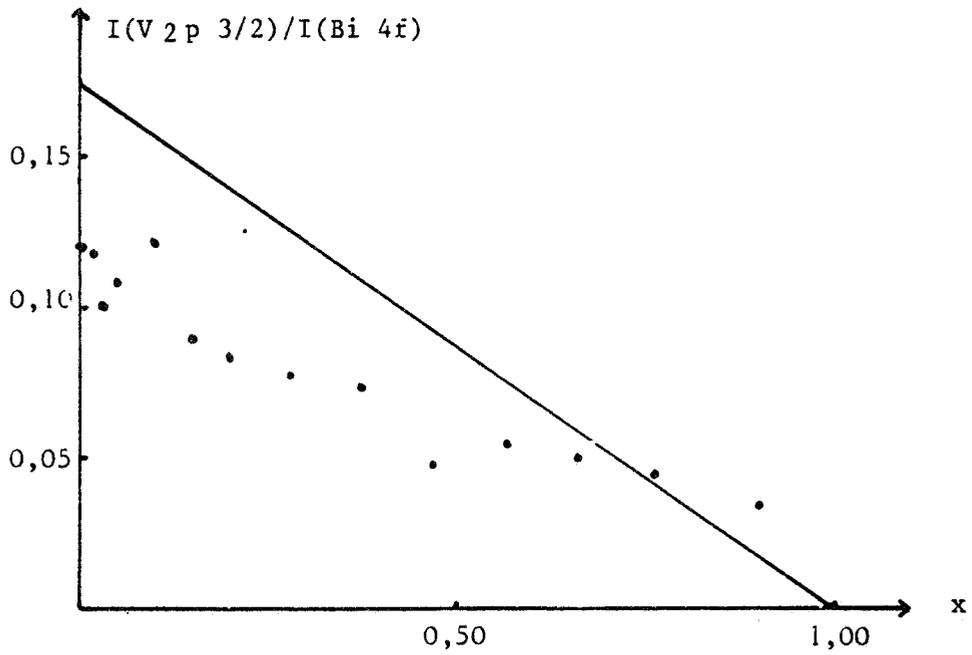


FIGURE 19 : Droite théorique et répartition des mesures par SPX du rapport $I(V\ 2\ p\ 3/2)/I(Bi\ 4f)$ en fonction de x

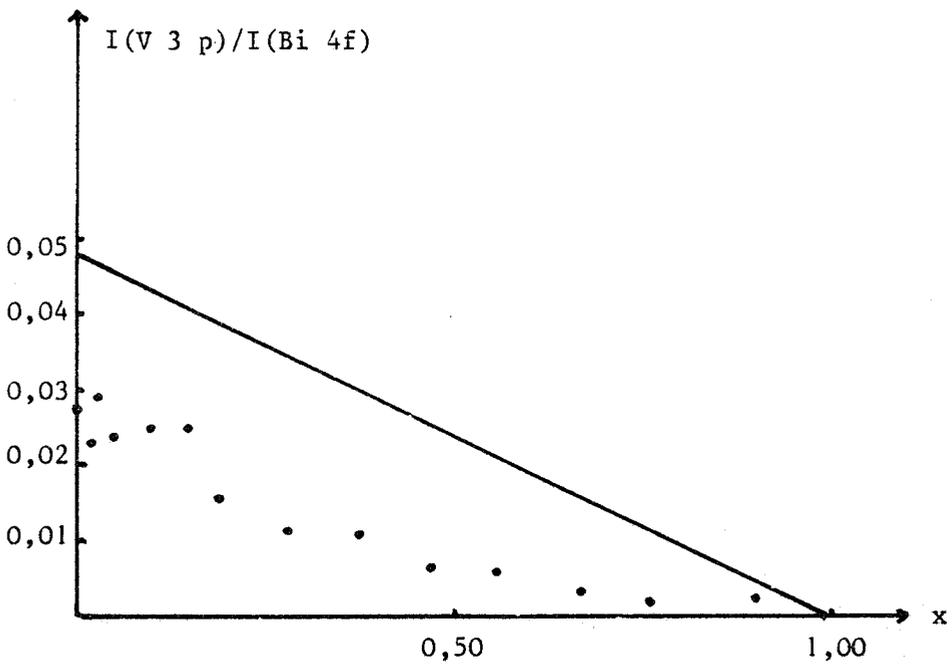


FIGURE 18 : Droite théorique et répartition des mesures SPX du rapport $I(V\ 3\ p)/I(Bi\ 4f)$ en fonction de x



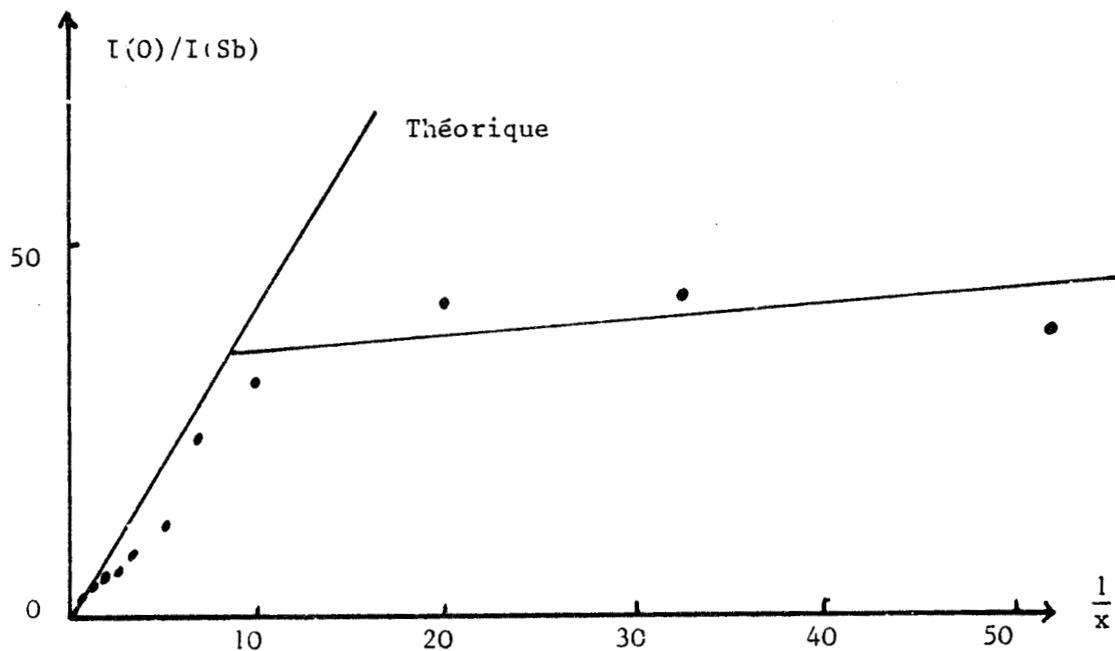


FIGURE 21 : Droite théorique et répartition des mesures SPX du rapport $I(Ols)/I(Sb\ 3d\ 3/2)$ en fonction de x

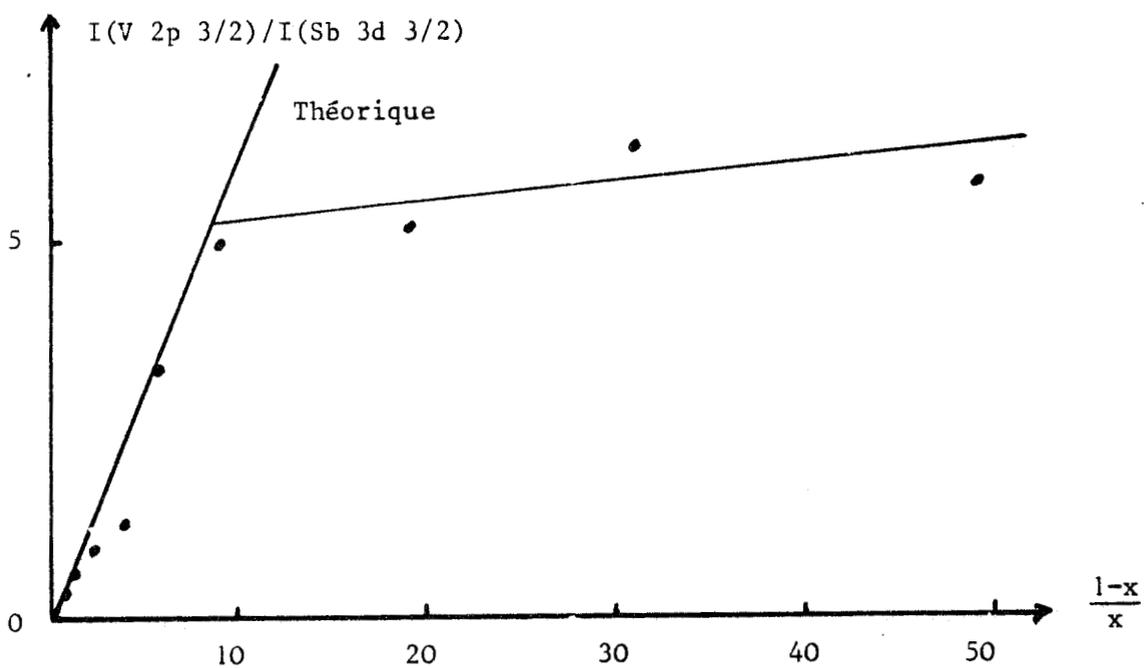


FIGURE 20 : Droite théorique et répartition des mesures SPX du rapport $I(V\ 2p\ 3/2)/I(Sb\ 3d\ 3/2)$ en fonction de x

Les analyses R.P.E. et S.P.X. indiquent que les cations sont essentiellement le bismuth III , le vanadium V et l'antimoine V . La spectrométrie de photo-électron montre que pour $x > 0,09$ la surface des solides présente un très faible défaut en vanadium par rapport à l'antimoine et au bismuth. Pour les valeurs de x inférieures à $0,09$ le défaut de vanadium à la surface s'accroît fortement. La perte de vanadium s'accompagne d'un défaut d'oxygène, mais le bismuth et l'antimoine demeurent en rapports stoechiométriques. Contrairement aux oxydes mixtes $\text{Sn} - \text{Sb} - \text{O}$ (49), il n'y a pas formation d'oxyde de bismuth et d'oxyde d'antimoine à la surface. Nous avançons l'hypothèse de composés lacunaires en cation à la surface, le vanadium migrant dans la matrice.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.F. HATCH et S. MATAR, Hydrocarbon Processing, 1978, 6, 149
- 2 - Information Chimie 1979, 195, 169
- 3 - P.H. SPITZ, Chem. Eng. Proc., 1976, 13
- 4 - J.C. PONDER, Hydrocarbon Processing, 1976, 11, 213
- 5 - G.E. SCHAAL, Hydrocarbon Processing, 1973, 9, 218
- 6 - G.W. HEARNE et M.L. ADAMS, U.S. Patent 1948, 2, 451, 485
- 7 - J.D. IDOL Jr., U.S. Patent 1959, 2, 904, 580
- 8 - J.L. CALLAGHAN, R.W. FOREMANN et F. VEATCH, U.S. Patent 1962, 3, 044, 966
- 9 - J.L. CALLAGHAN et B. GERTISSIER, U.S. Patent 1965, 3, 198, 750
- 10 - R.K. GRASSELLI et D.D. SURESH, J. Catalysis, 1972, 25, 273
- 11 - H. BAUSSART, R. DELOBEL, M. LE BRAS, D. LE MAGUER et J.M. LEROY, Trans. Faraday Soc., sous presse
- 12 - T. BERTHOLL et D.T. HADLEY, U.S. Patent, 1963, 3, 094, 565
- 13 - J.E. GERMAIN, Intra Sci. Chem. Reports, 1972, 6-3, 101
- 14 - G.K. BORESKOV, Kinetika i Kataliz, 1973, 14-1, 7
- 15 - G.W. KEULKS, L.D. KRENSKE et T.M. NOTHERMANN, Adv. Catalysis, 1978, 27, 183
- 16 - J. HABER et A. BIELANSKI, Catal. Rev. Sci. Eng., 1979, 19 (1), 1
- 17 - D.J. HUCKNALL, Selective oxydation of hydrocarbon, Academic Press, New York 1974
- 18 - P. MARS et D.W. VANKREVELEN, Chem. Eng. ng Sci. Suppl., 1954, 3, 41
- 19 - A. MULLER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 9-11 1361
- 20 - M. FORISSIER, J.B. GROS et C. PRALUS, Can. J. Chem. Eng. ng, 1979, 57, 707
- 21 - E.G. VRIELAND et P.W. SELWOOD, J. Catalysis, 1964, 3, 539
- 22 - a) A. CIMINO, M. LOJACOMO, P. PORTA et M. VALLIG, Neue Folge Z. Phys. Chem. 1970, 70, 166
b) V. INDOVINA, A. CIMINO, M. INVERSI et F. PEPE, J. Catalysis, 1979, 58, 396

- 23 - T.A. EGERTON, F.S. STONE et J.C. VICKERMAN, *J. Catalysis*, 1974, 33, 299
- 24 - A.W. SLEIGHT et W.J. LINN, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1976, 272, 22
- 25 - R.J. VOORHOEVE, J.P. REMEIKA et L.E. TRIMBLE, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1976, 272, 3
- 26 - J.C. BOIVIN, Thèse Lille, 1975, 321
- 27 - J.D. BIERLEIN et A. W. SLEIGHT, *Solid State Comm.* 1975, 16, 69
- 28 - A. FUENTES ROJAS, Thèse Rennes, 1978, 497
- 29 - A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEN et D.E. COX, *Mat. Research Bull.* 1979, 14, 1571
- 30 - B. AURIVILLIUS, *Arhiv Kemi* , 1951, B2, 20, 153
- 31 - A.N. PITREVA, I.P. OLENKOVA, G.B. BARANNIK et S.A. VEN'YAMINOV, *Kinétika i Kataliz*, 1975, 17-6, 1563
- 32 - I. URSU, *Résonance Paramagnétique Electronique*, DUNOD Paris 1968
- 33 - Y.S. LEBEDEV, *Zhur. Strukt. Khim.*, 1963, 4(1), 22
- 34 - M. CHE, J. VEDRINE et C. NACCACHE, *J. Chem. Phys.*, 1969, 579
- 35 - E. M. THORNSTEINSON, T.P. WILSON, F.G. YOUNG et P.H. KASAY, *J. Catalysis*, 1978, 52, 116
- 36 - L. FIERMANS, P. CLAUWS, W. LAMBRECHT, L. VANDENBROUCK et J. VENNICK, *Phys. Status. Solidi (a)*, 1980, 59, 485
- 37 - M. GUELTON, Thèse Lille, 1976, 362
- 38 - I. LINDAU et W.E. SPINCER, *J. Electr. Spectr.* 1974, 3, 409
- 39 - M. REYNAUD, Thèse Lyon, 1979
- 40 - P. DUFRESNE, Thèse Lille, 1981, 260
- 41 - J.H. SCOFFIELD, *J. Elect. Spectr.*, 1976, 8, 129
- 42 - M. JANSSEN, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1978, 17, 2
- 43 - G. THORNTON, *Acta. Cryst.*, 1977, B 33, 1271
- 44 - M.J. BUERGER et S.B. HENDRICKS, *J. Chem. Phys.* 1937, 5, 600
- 45 - T. BIRCHALL, J.A. CONNOR et I.H. HILLER, *J.C.S. DALTON*, 1975, 2003
- 46 - A.F. ORCHARD et G. THORNTON, *J.C.S. DALTON*, 1973, 13
- 47 - W.E. MORGAN, W.J. STEC et J.A. VAN WAZER, *Inorg. Chem.*, 1973, 12(4), 953

- 48 - D. BAKER et B. BETTERIDGE, Photoelectron Spectroscopy, Pergamon Press, 1972
- 49 - Y. BOUDEVILLE, F. FIGUERAS, M. FORISSIER, J.L. PORTEFAIS et J.C. VEDRINE, J. Catalysis, 1979, 58, 52
- 50 - A.G. COPPERTHWAITTE, O.A. KUNZE, J. LLOYD, J.A. WEELY et W. TUNA, Z. Naturforsch, 1978, 33 a, 523
- 51 - I. MATSUURA et A.H.M. SEGHERS, Rev. Port. Quim, 1977, 19 (1-4), 45
- 52 - G. MALMROS, Acta chemica scandinavica, 1970, 24, 384
- 53 - B. GRZYBOWSKA, J. HABER, W. MARCZEWKI et L. UNGIER, J. Catalysis, 1976, 42, 387
- 54 - M. VALDELIEVRE, H. BAUSSART, R. DELOBEL et J.M. LEROY, Bull. Soc. Chem. France, 1975, 11-12, 2467
- 55 - R.J. COLTON, A.M. GUZMANN et J.W. RABALAIS, J. Appl. Phys. 1978, 49(1), 409
- 56 - J. GRIMBLOT, Thèse Lille, 1977, 367

DEUXIEME PARTIE

OXYDATION SELECTIVE DU PROPYLENE



INTRODUCTION

Cette partie du travail s'attache à définir les propriétés catalytiques des composés $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ qui n'ont jamais fait l'objet de travaux antérieurs dans l'oxydation du propylène en acroléine, exception faite de BiVO_4 (1) qui s'est révélé être très peu actif et peu sélectif.

Les mesures effectuées au réacteur tournant à catalyseur agité (2) permettent l'approche des équations cinétiques et l'évolution des activités catalytiques (3). L'étude de mécanismes réactionnels nécessite l'emploi de techniques complémentaires : microréacteur pulsé chromatographique, microthermogravimétrie.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - Le réacteur tournant à catalyseur agité

Le schéma général du montage comprend le système d'alimentation, le réacteur et le système d'analyse (Figure 1).

A - Le circuit d'alimentation

Les réactifs se présentent à température ambiante et sous pression atmosphérique à l'état gazeux (propylène, oxygène).

Les gaz, détendus à partir de bouteilles Air Liquide, sont séchés. Les débits sont réglés à l'aide de vannes à pointeaux de types "NUPRO" ou "BROOKS" et mesurés par des débitmètres à billes "ROTAMETRE, MANOSTAT CORPORATION, N.Y.". L'étalonnage pour chacun des réactifs est vérifié à l'aide d'un débitmètre à bulle.

La détermination à la température ambiante t des débits $d^t_{\text{C}_3\text{H}_6}$, $d^t_{\text{O}_2}$ et $d^t_{\text{H}_2}$ permet la connaissance du débit total d^T , à l'entrée du réacteur à la température $T(^{\circ}\text{K})$ au moyen de l'équation :

$$\frac{d^t_{\text{C}_3\text{H}_6}}{x} = \frac{d^t_{\text{O}_2}}{y} = \frac{d^t_{\text{H}_2}}{z} = d^T \frac{t}{T}$$

si le mélange $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{H}_2$ est dans le rapport $x/y/z$ avec $x + y + z = 1$.

Deux mélangeurs en série et un vase tampon permettent d'obtenir le rapport désiré et de le stabiliser. Une vanne à trois voies placée en amont du réacteur rend possible l'analyse des réactifs et la variation du débit total dans

8115
LILLE

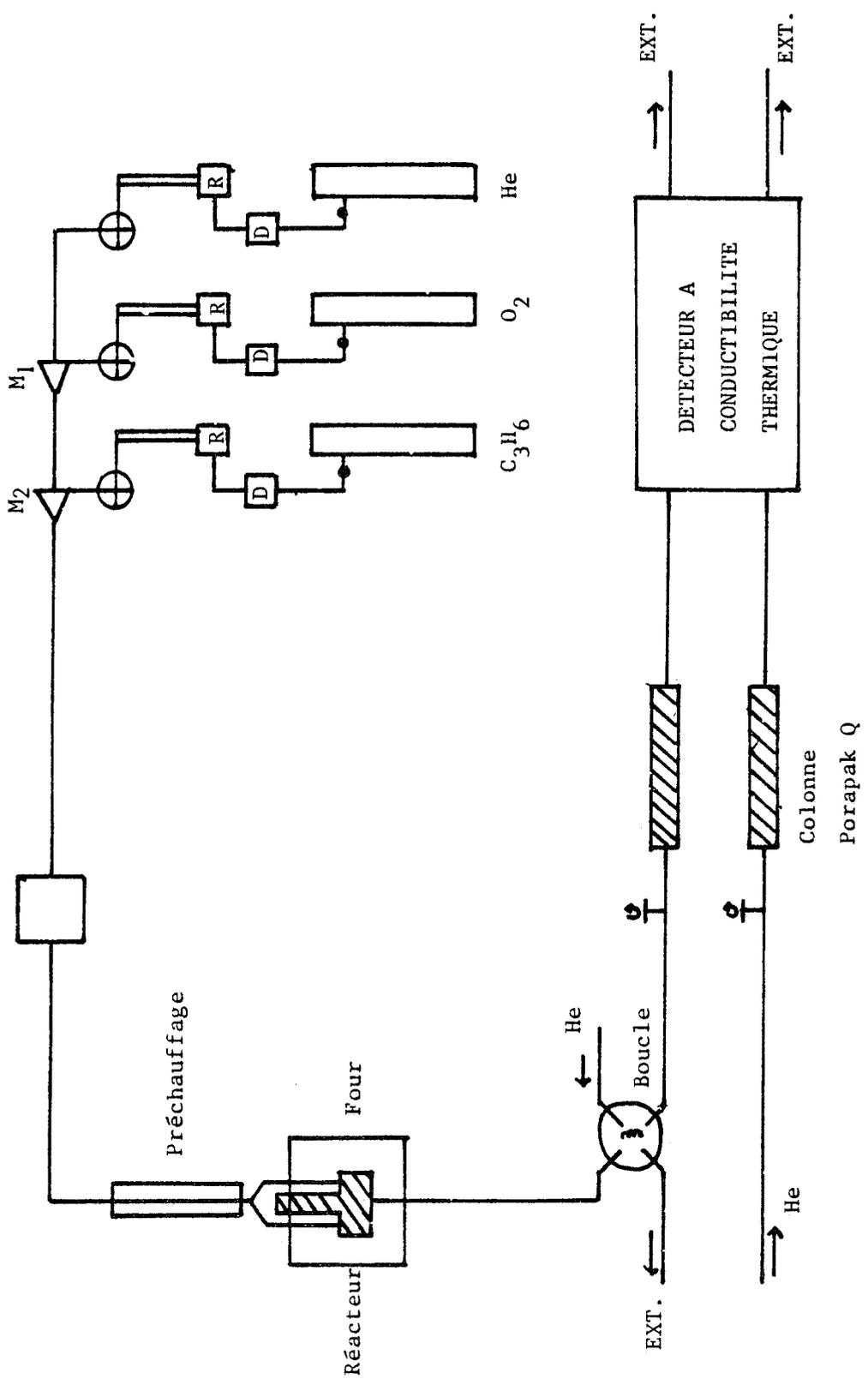


FIGURE 1 : Schéma général de l'appareillage

le réacteur.

Dans l'étude la pression partielle du propylène est fixée entre 0,05 et 0,55 atm. et la pression d'oxygène varie. Les expériences sont reprises en échangeant le rôle des 2 réactifs. Il est entendu que le calcul de l'activité ne dépend pas des pressions à l'entrée du réacteur mais à la sortie. Cependant les compositions gazeuses variant peu lors du passage dans le réacteur les pressions à l'entrée et à la sortie peuvent être assimilées.

B - Le réacteur

L'appareil utilisé est un réacteur tournant à catalyseur agité de la société "IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED". (4).

Les différentes parties sont représentées sur la figure (2). Le catalyseur se trouve dans un panier cruciforme animé d'un mouvement de rotation autour d'un axe vertical (Figure 3) par un système d'entraînement électromagnétique dont le couple moteur est totalement séparé de la partie intérieure du réacteur. La vitesse de rotation peut atteindre $6000 \text{ tours.mn}^{-1}$ dans les gammes de température et pression : $20 - 500^\circ \text{ C}$, $1 - 20 \text{ atm}$, sans vibration ni contamination du catalyseur par les lubrifiants.

Le panier est placé dans un logement cylindrique (Figure 3) dans lequel le flux gazeux pénètre par la partie supérieure en deux points tangents à la périphérie du panier. Si la vitesse de rotation est suffisante les gaz à l'intérieur du logement sont parfaitement mélangés, non seulement dans le volume mort mais aussi à la surface des grains du catalyseur. Dans ce cas la composition du gaz sortant du réacteur est identique à celle de l'intérieur. Comme la vitesse de la réaction dépend des concentrations au niveau du catalyseur, la détermination de la composition du mélange sortant du réacteur permet d'atteindre cette vitesse.

Le chauffage du réacteur est assuré à l'aide d'un four cylindrique. La régulation se fait par l'intermédiaire d'un régulateur programmeur RT 84 HERMAN MORITZ (précision 1° C à 330° C). Trois puits thermométriques permettent de s'assurer de l'homogénéité de la température (Thermocoax T.C.A. 15/25/2 fer constantan).

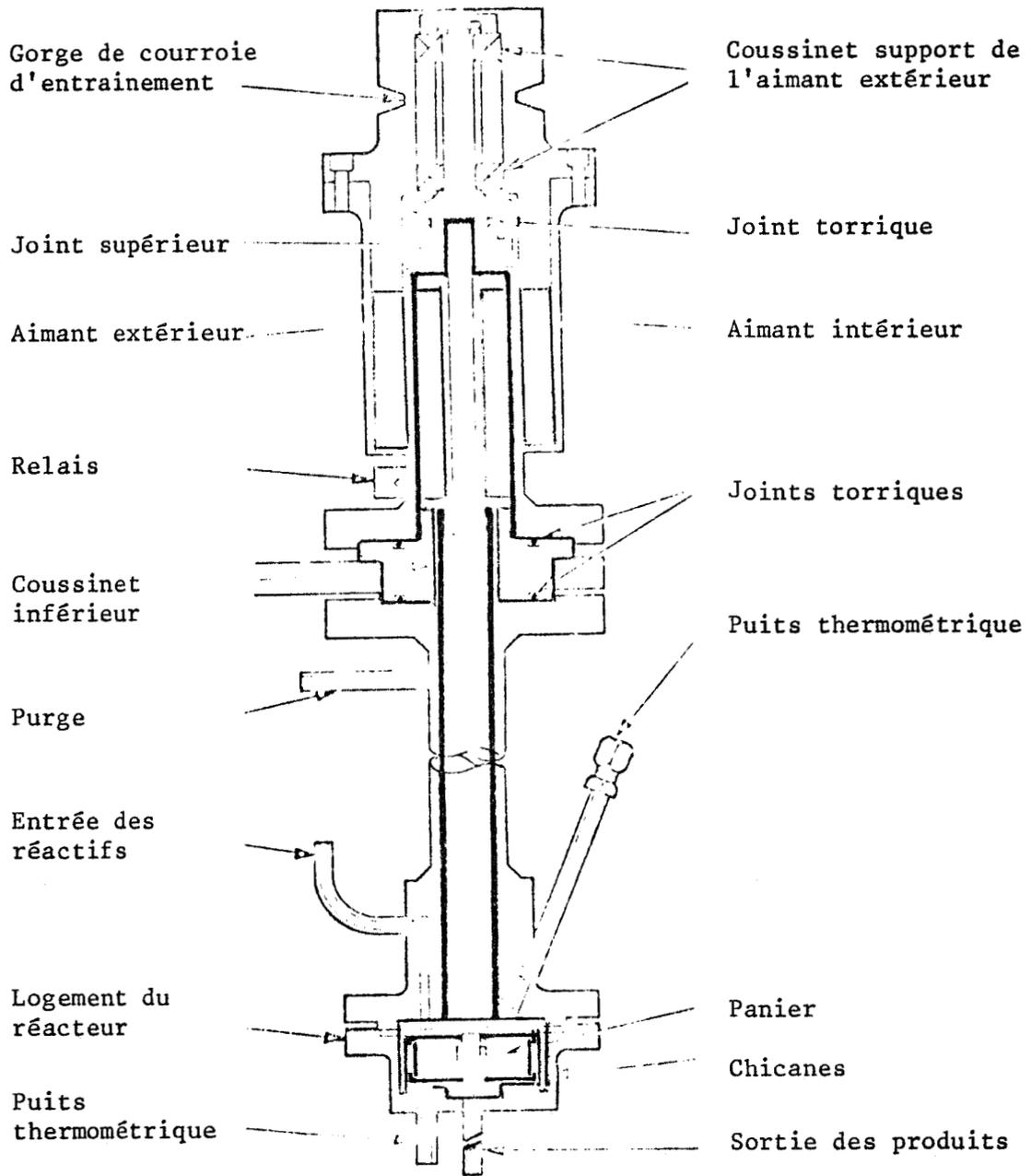


FIGURE 2 : Réacteur tournant



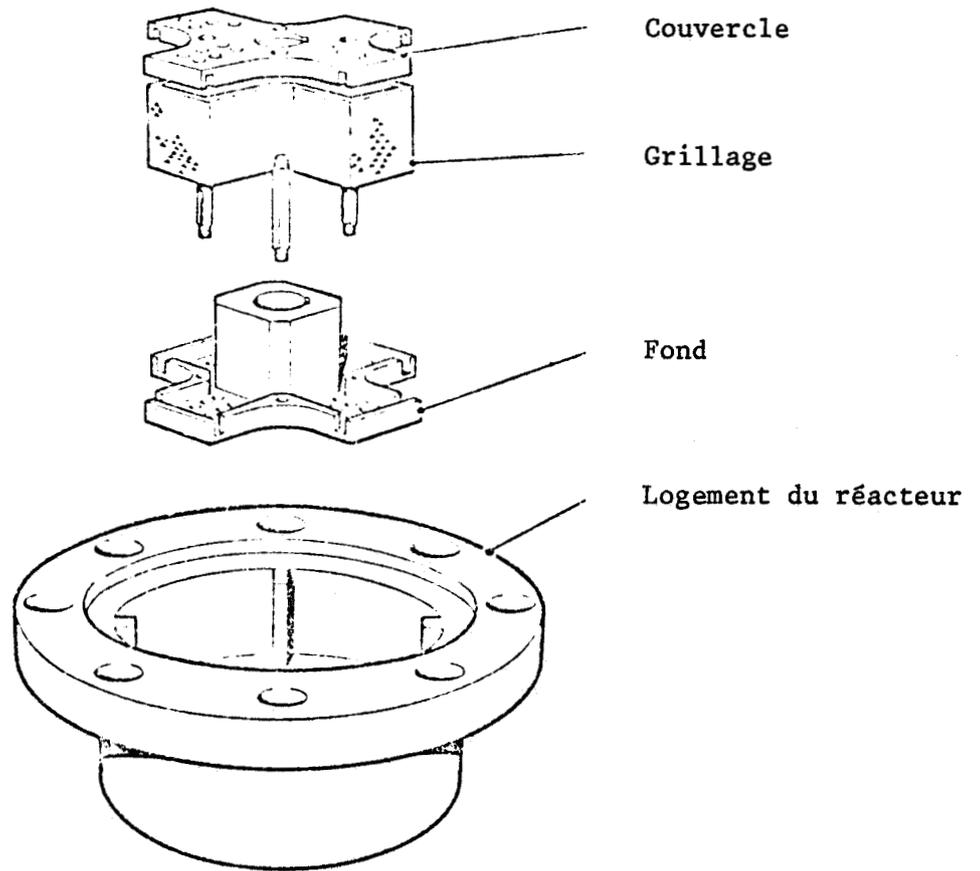


FIGURE 3 : Le panier porte échantillon et son logement

C - Le système d'analyse

A la sortie du réacteur le flux gazeux passe dans une boucle d'injection de cm^3 placée sur une vanne à six voies (Figure 4) qui permet d'injecter les produits de la réaction dans l'une des colonnes d'un chromatographe (I.G.C. 16, INTERSMAT INSTRUMENT). Celui-ci est équipé de deux colonnes PORAPAK Q 80-100 mesh, en acier inoxydable, de 1/8ème de pouce de diamètre et de deux mètres de long.

L'emploi de ces colonnes est justifié par l'absence de monoxyde de carbone dans les conditions opératoires.

Les débits dans chaque colonne sont réglés à l'aide de vannes BROOKS placées sur le chromatographe. Le détecteur est un appareil à conductibilité thermique de la Société INTERSMAT INSTRUMENT à filaments gainés d'or (AUW 15) résistant à l'oxygène.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Température des colonnes : 25°C pendant 3mn puis montée linéaire ($15^\circ \text{C mn}^{-1}$) jusqu'à 180°C
- Température catharomètre : 150°C
- Courant filaments : 200 mA
- Débit gaz vecteur : $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$

L'étalonnage des réactifs et des produits sur le chromatographe a été effectué d'une part pour les gaz en utilisant le système d'alimentation et le circuit de "by pass" et d'autre part pour les composés liquides à température ambiante, en utilisant un injecteur ($T=140^\circ \text{C}$) placé sur une vanne à six voies se situant entre le réacteur et la boucle d'injection. Le positionnement de cette vanne est tel que dans la position 1 il ne passe aucun courant gazeux dans l'injecteur et dans la position 2 il est balayé par le gaz vecteur hélium. Les liquides sont injectés à l'aide d'une seringue HAMILTON 7101 de 1 μl . Dans ces conditions, les trajets des différents produits sont identiques et les temps de rétention sont rigoureux.

L'enregistreur est un "Intégrateur H.P. 3008". La linéarité des réponses du détecteur est vérifiée dans le domaine expérimental. Les caractéristiques chromatographiques des produits et réactifs sont données dans le tableau 1.

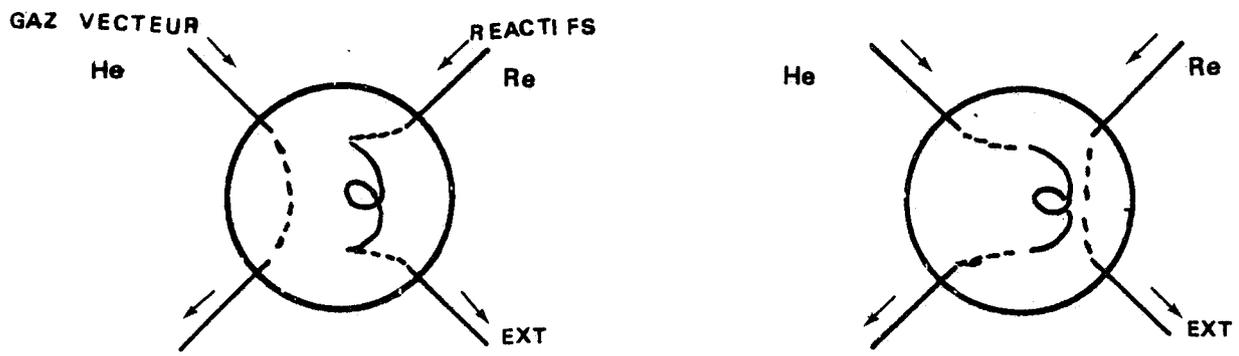


FIGURE 4 : Vanne à six voies, schéma de principe

		T.R.mn	α
Oxygène	O ₂	0,70	15,3
Dioxyde de carbone	CO ₂	2,17	12,75
Propène	CH ₂ = CH - CH ₃	9,00	9,8
Acétaldéhyde	CH ₃ - C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-H} \end{matrix}$	12,50	13,3
Acétone	CH ₃ - C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-H} \end{matrix}$ - CH ₃	13,00	10
Acroléine	CH ₂ = CH - C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-H} \end{matrix}$	14,50	11,9

Tableau 1 : Produits et réactifs

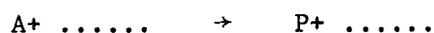
T.R. : Temps de rétention

α : Coefficient de proportionnalité : rapport du nombre de moles passant dans le détecteur à la surface du pic obtenu sur l'enregistreur en micromole par million.

D - Expressions des résultats

D.1 - Symbole et terminologie

Soit la transformation :



effectuée sur le catalyseur K, A étant un réactif et P un produit fini.

La sélectivité est définie par rapport aux divers produits de la réaction en tenant compte de leur nombre de carbones. Elle s'exprime de la façon suivante : (sélectivité en produit P par rapport au réactif A).

$$S(P/A) = \frac{\text{Nombre de moles de P obtenues}}{\text{Nombre de moles de A disparues}} \times \frac{C(P)}{C(A)}$$

Le taux de transformation global du réactif A est exprimé par :

$$T.T.G.(A) = \frac{\text{Nombre de moles de A disparues}}{\text{Nombre de moles de A introduites}}$$

Le taux de transformation partie) du réactif A en produit P est :

$$T.T.(P/A) = \frac{\text{Nombre de moles de P obtenues}}{\text{Nombre de moles de A introduites}} \times \frac{C(P)}{C(A)}$$

L'activité spécifique du catalyseur est la vitesse de la réaction rapportée à l'unité de masse de catalyseur, elle est notée A_s et est définie par :

$$A_s = \frac{\text{Nombre de moles de A converties par heure}}{\text{Masse de catalyseur}} = \frac{N(A)}{m}$$

avec :

N_0 : le nombre de moles de A introduites dans le réacteur par heure

d : le débit volumique total dans le réacteur en $l.h^{-1}$

X_A : la fonction molaire du réactif A.

En introduisant :

$$N_0 = \frac{d}{22,4} \times X_A$$

et :

$$N(A) = N_0 \times T.T.G.$$

$$\text{il vient } N(A) = T.T.G. \cdot \frac{d}{22,4} \times X_A$$

$$\text{et } A_s = \frac{T.T.G.}{\frac{m}{d}} \times \frac{1}{22,4} \times X_A$$

les unités de l'activité spécifique sont : $\text{mole.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Le temps de contact est défini par : $\delta = \frac{m}{d}$ (g.h.l^{-1})

L'activité spécifique initiale est la limite de l'activité spécifique lorsque le temps de contact tend vers zéro

$$A_s^0 = \lim_{\delta \rightarrow 0} A_s = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{T.T.G.}{\frac{m}{d}} \cdot \frac{1}{22,4} \cdot X_A$$

L'activité intrinsèque est l'activité spécifique rapportée à l'unité de surface du catalyseur :

$$A_i = \frac{A_s}{S} \quad \text{unité mole.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

L'activité intrinsèque initiale est la limite de l'activité intrinsèque lorsque le temps de contact tend vers zéro

$$A_i^0 = \lim_{\delta \rightarrow 0} A_i$$

D.2 - Mode de calcul

L'injection d'une boucle soit 1 cm³ de produits correspond à n = 29,35 10⁻⁶ moles. L'analyse chromatographique donne le nombre de moles de chacun des produits soit :

- n_{C₃H₆} nombre de moles de propylène sortant
- n_{O₂} nombre de moles d'oxygène sortant
- n_{CO₂} nombre de moles de dioxyde de carbone obtenu
- n_{C₃H₆O} nombre de moles d'acétone obtenue
- n_{C₃H₄O} nombre de moles d'acétaldéhyde obtenue

Le nombre de moles de propène qui a disparu est :

$$N_{C_3H_6} = n_{C_3H_6O} + n_{C_3H_4O} + n_{C_2H_4O} + \frac{1}{3} [n_{CO_2} - n_{C_2H_4O}]$$

$$N_{C_3H_6} = n_{C_3H_6O} + n_{C_3H_4O} + \frac{2}{3} n_{C_2H_4O} + \frac{1}{3} n_{CO_2}$$

Le taux de transformation global est :

$$T.T.G. = \frac{N_{C_3H_6}}{N_{C_3H_6} + n_{C_3H_6}}$$

Le taux de transformation partiel est :

$$T.T.(P) = \frac{n_p}{N_{C_3H_6} + n_{C_3H_6}} \times \frac{C(P)}{3}$$

sauf pour le dioxyde de carbone pour lequel nous avons

$$T.T.(CO_2) = \frac{n_{CO_2} - n_{C_2H_4O}}{N_{C_3H_6} + n_{C_3H_6}} \times \frac{1}{3}$$

La sélectivité en produit P s'exprime par la relation :

$$S(P) = \frac{T.T.(P)}{T.T.G.}$$

$$S(P) = \frac{n_P}{N_{C_3H_6}} \times \frac{C(P)}{3} \quad \text{avec} \quad S(CO_2) = \frac{n_{CO_2} - n_{C_2}}{3 N_{C_3H_6}}$$

et l'activité spécifique :

$$A_s = \frac{T.T.G.}{\frac{m}{d}} \times \frac{1}{22,4} P_{C_3H_6}$$

On peut définir des activités spécifiques en fonction des produits par :

$$A_s(P) = \frac{T.T.(P)}{\frac{m}{d}} \times \frac{1}{22,4} P_{C_3H_6}$$

avec $A_s = \sum A_s(P)$

l'activité intrinsèque est alors $A_i = \frac{A_s}{S}$

D.3 - Optimisation des mesures

L'optimisation des mesures nécessite de s'affranchir des phénomènes de phase homogène et diffusionnels.

D.3.1 - Etude de la réaction homogène

Les réactions qualifiées d'homogènes donnent un mélange complexe de composés carboxylés, d'alcools, d'époxydes et de produits de crackage (5) (6) (7).

Le mécanisme radicalaire de formation des différents produits est décrit d'une façon générale pour les hydrocarbures par GERMAIN (6) et par JOUFFRET (7).

initiation : initiateur + RH \rightarrow R°

propagation: R° + O₂ \rightarrow ROO°

ROO° + RH \rightarrow ROOH + R°

terminaison: ROO° + ROO° \rightarrow O₂ + produits non radicalaires

La décomposition et la recombinaison des hydrocarbures et des peroxydes expliquent la formation des produits à partir du propylène.

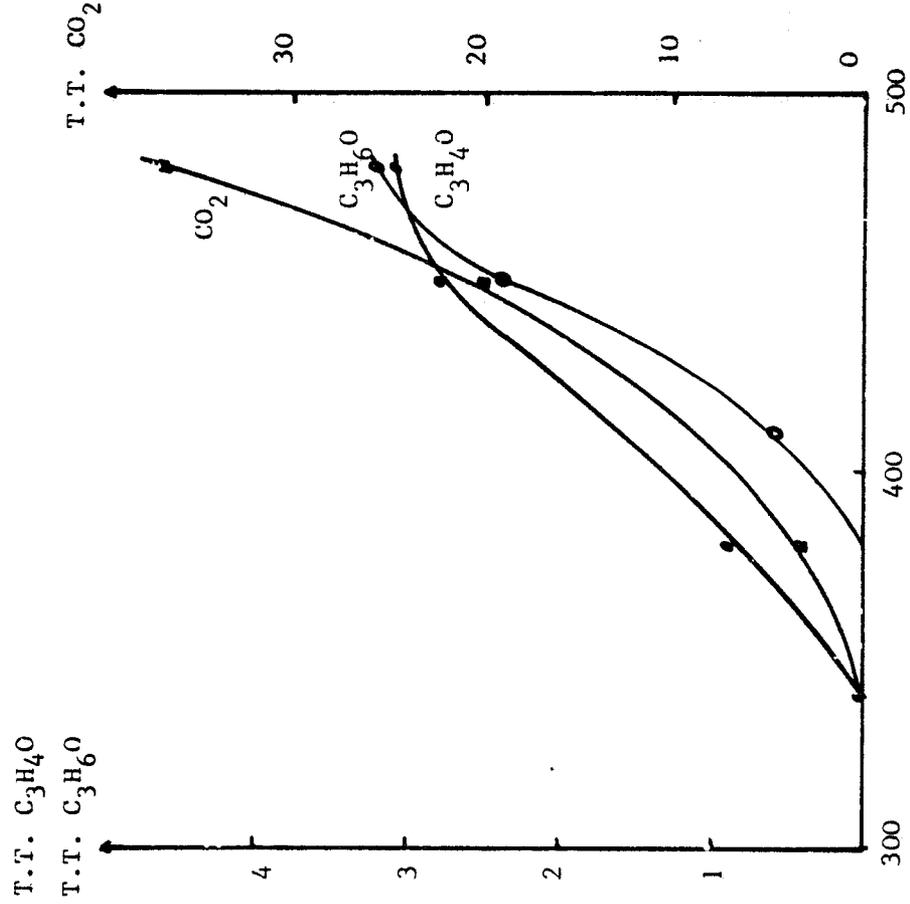


FIGURE 6 : Réaction de phase homogène

M.R. 4,5/4,5/1

Taux de transformation partiel

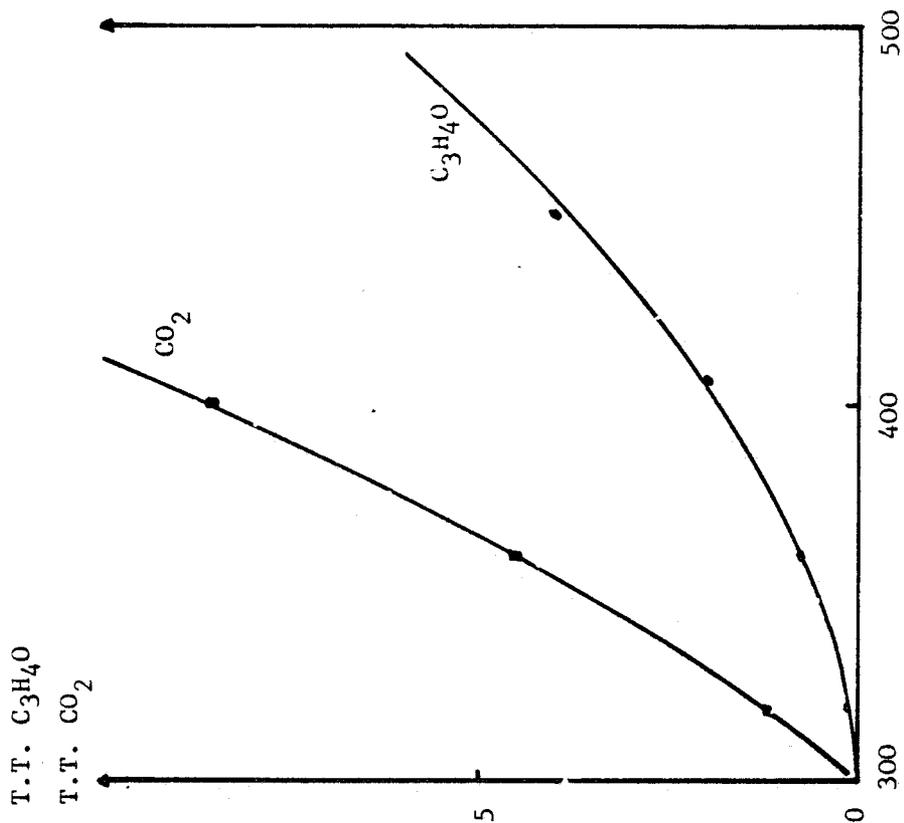


FIGURE 5 : Réaction de phase homogène

M.R. 1/4,5/4,5

Taux de transformation partiel

BUS
LIT.

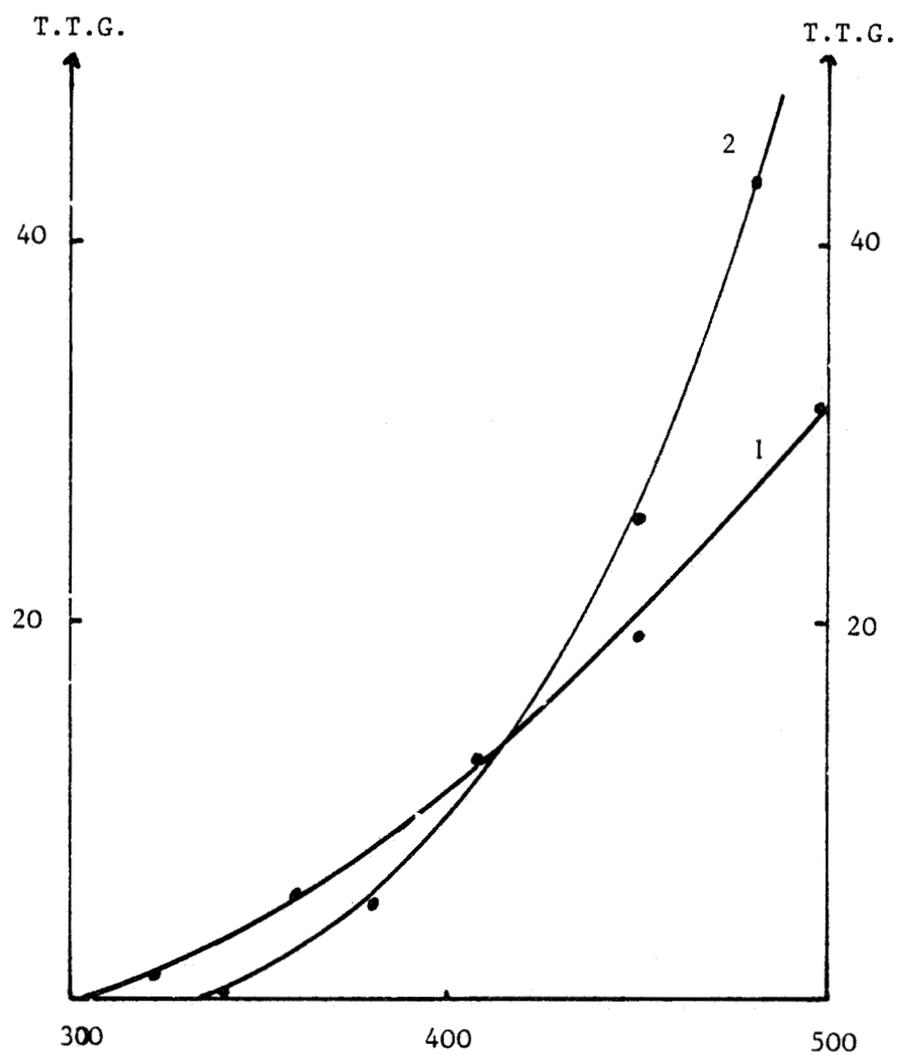


FIGURE 7 : Phase homogène T.T.G.

Courbe 1 : M.R. $C_3H_6/O_2/He$ 1/4,5/4,5

Courbe 2 : M.R. $C_3H_6/O_2/He$ 4,5/4,5/1



Deux mélanges réactionnels sont testés, le premier correspondant à la stoechiométrie pour la production de gaz carbonique, le deuxième correspondant à la stoechiométrie pour la formation de l'acroléine.

1er	M.R.	$C_3H_6/O_2/He$	1/4,5/4,5
2ème	M.R.	$C_3H_6/O_2/He$	4,5/4,5/1

Les produits obtenus sont le dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde, l'acroléine et l'acétone. Les évolutions des taux de transformations globaux et partiels en fonction de la température sont portées sur les figures 5, 6 et 7.

On constate que la phase homogène pour le mélange 2 est négligeable jusqu'à 350° C en effet elle reste inférieure à 1 % de conversion. Pour le mélange 1, le taux de transformation reste faible mais à 350° C il est de l'ordre de 2 %. Il est donc nécessaire, étant donné les faibles taux de conversion rencontrés lors de la réaction catalysée, de travailler en dessous de cette température. Dans les conditions opératoires retenues (T = 330° C), il ne sera pas nécessaire d'effectuer des corrections de phase homogène car elle reste toujours très inférieure à 0,5 % de conversion.

D.3.2 - Etude des phénomènes diffusionnels

La diffusion peut être présente sous deux formes (8)(9) :

- intragranulaire : liée à la nature et à la texture des solides. L'absence de pores dans les catalyseurs testés annule la possibilité d'existence de ce type de diffusion.
- intergranulaire : afin de limiter cette forme de diffusion il est nécessaire de mener l'étude avec des charges catalytiques et des débits gazeux optimums.

a) influence de la charge catalytique

Le catalyseur est conditionné sous forme de pastilles cylindriques de 1 cm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. La pression de pastillage est de 1,5 tonne/cm². Elle correspond à un compromis entre les propriétés catalytiques et la bonne tenue mécanique des pastilles.

La figure 8 montre l'évolution du taux de transformation en fonction de la masse de catalyseur pour un mélange réactionnel $C_3H_6/O_2/He$ dans le rapport 4,5/4,5/1 et pour chacun des catalyseurs testés. Dans le domaine étudié, la proportionnalité du taux de transformation avec la masse de catalyseur prouve que les phénomènes de diffusion intragranulaire n'interviennent pas. Le tableau 2

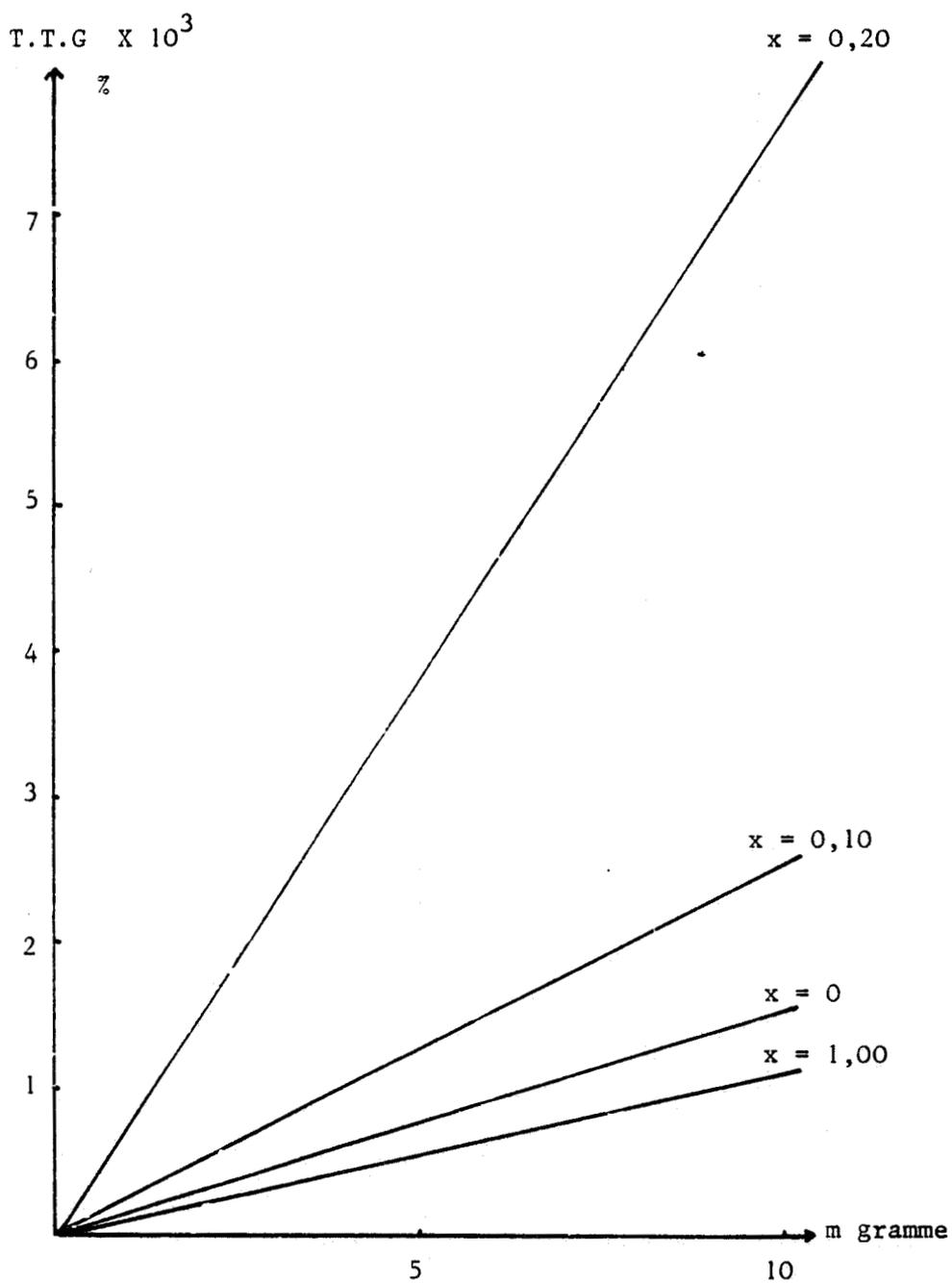


FIGURE 8 : Domaine non diffusionnel : linéarité du taux de transformation en fonction de la charge catalytique des composés $\text{BiV}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ pour quelques valeurs de x



donne les charges catalytiques retenues pour la suite du travail.

Echantillon	m	Echantillon	m
BiVO ₄	5,92	0,50	8,23
0,01	7,66		
0,03	5,82	0,60	7,63
0,04	-	0,70	7,47
0,05	-		
0,10	7,95	0,80	7,51
0,20	7,83	0,90	7,71
0,30	7,63		
0,40	8,16	BiSbO ₄	7,63

Tableau 2 : Charges catalytiques en grammes

T = 330° C

d = 18,75 lh⁻¹

b) influence de la vitesse de rotation

L'influence de ce paramètre est étudiée dans des conditions identiques aux précédentes pour chacun des catalyseurs. Dans tous les cas il existe un domaine dans lequel le taux de transformation global est indépendant de la vitesse de rotation du panier (Figure 9). La vitesse de 3500 tour mn⁻¹ permet de s'affranchir des phénomènes de transfert de masse et de chaleur dans l'ensemble du réacteur.

c) influence du temps de contact

La figure 10 montre la variation de l'activité spécifique en fonction du débit total alors que la figure 11 exprime le taux de transformation global en fonction du temps de contact, pour l'ensemble des catalyseurs utilisés et pour un mélange réactionnel C₃H₆/O₂/He dans le rapport 4,5/4,5/1 à 330° C. Le T.T.G. est proportionnel au temps de contact si celui-ci est faible donc lorsque le débit est important pour une masse m fixée. Le débit total de 18,75 l a été

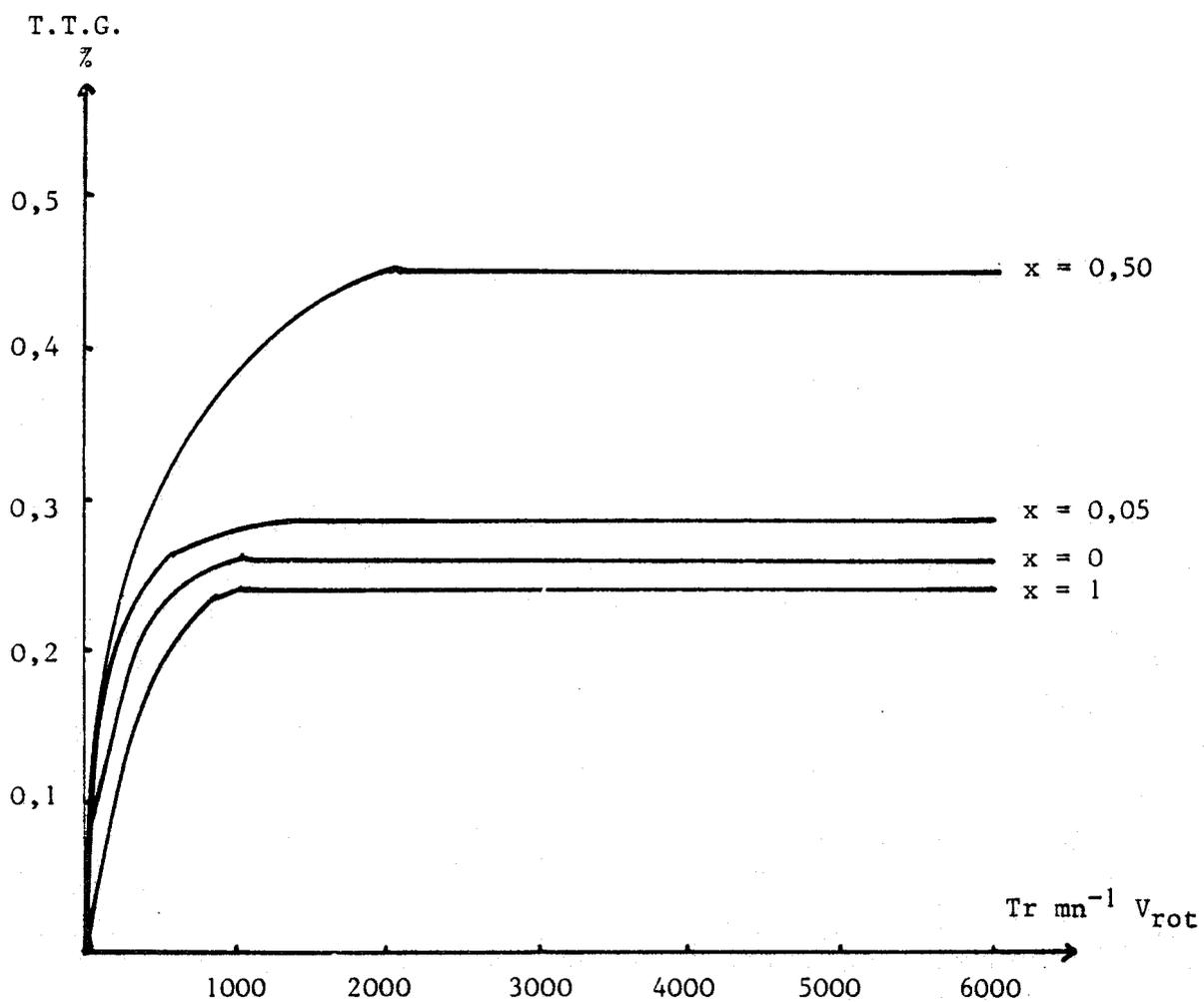


FIGURE 9 : Evolution du T.T.G. en fonction de la vitesse de rotation du panier.

As globale
 $10^4 \text{ mole h}^{-1} \text{ m}^{-2}$

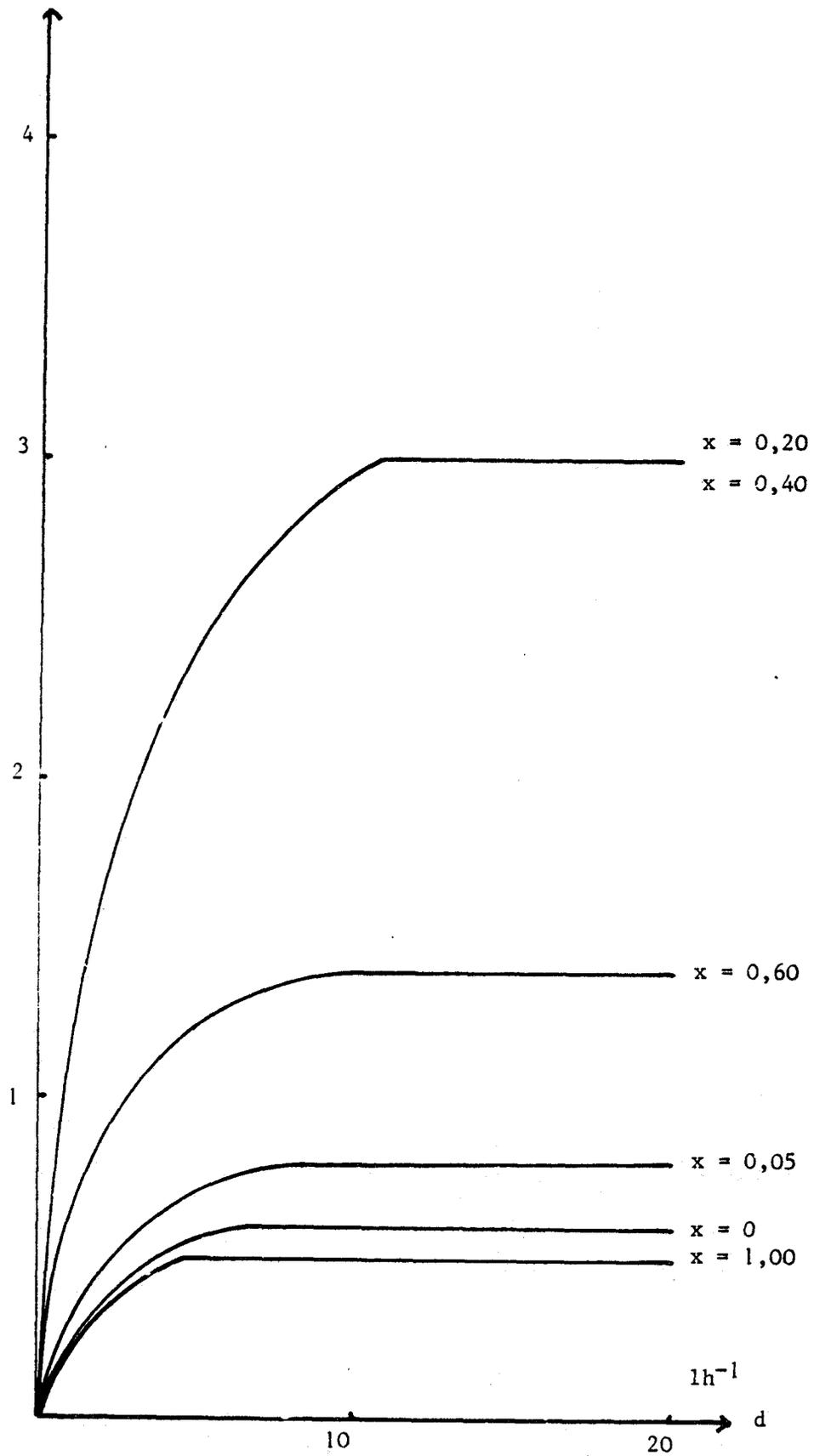


FIGURE 10 : Variation de l'activité avec le débit total
M.R. $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}_2/\text{He} = 4,5/4,5/1$ à 330° C
 $V_{\text{rot}} = 3500 \text{ tours mn}^{-1}$

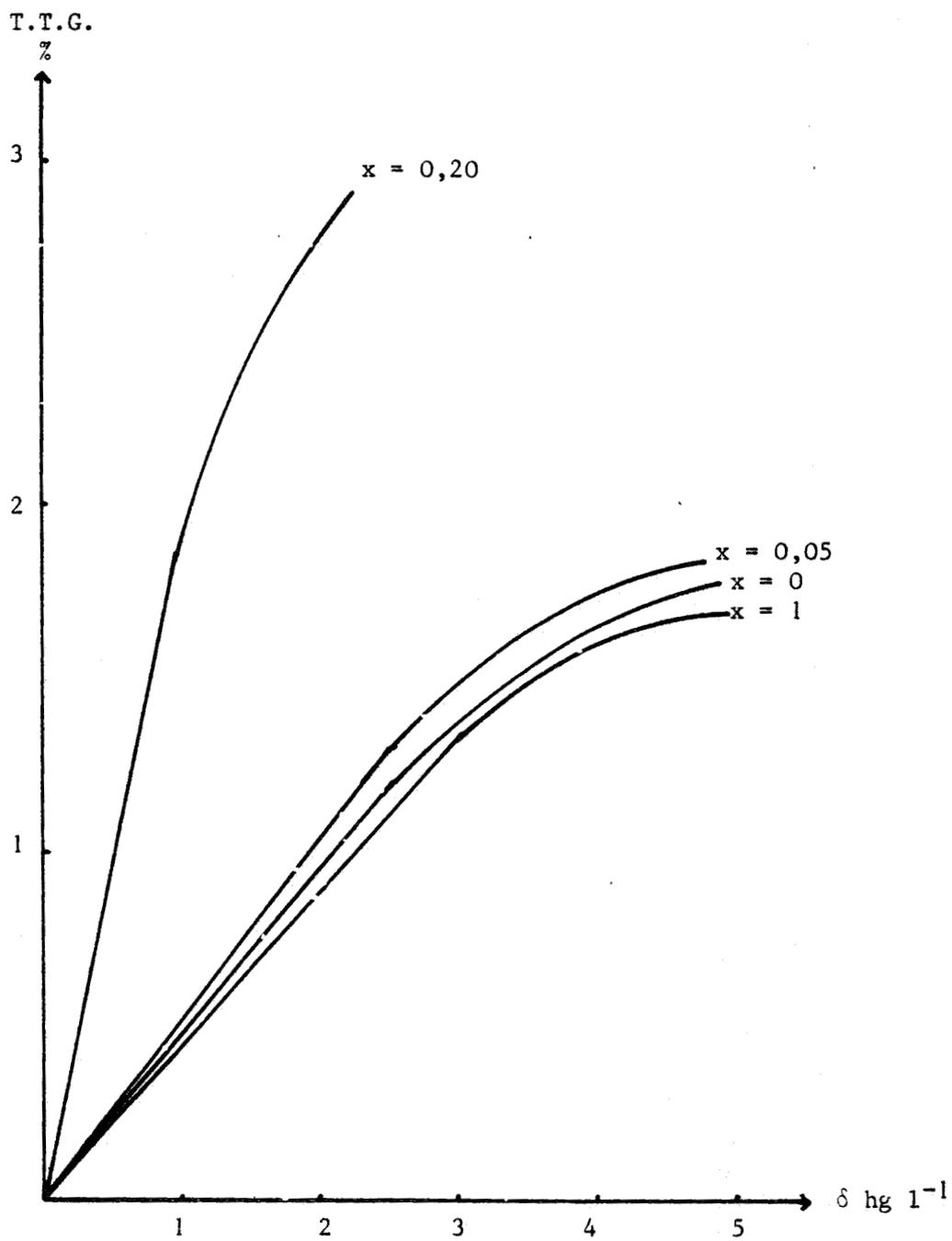


FIGURE 11 : Evolution du taux de transformation en fonction du temps de contact



choisi pour s'affranchir du phénomène de diffusion intergranulaire.

I.2 - Le réacteur pulsé chromatographique

Le type de réacteur permet difficilement les mesures cinétiques. Par contre il convient parfaitement pour l'observation de la réduction dans un intervalle de temps très court. Nous l'avons utilisé dans cette optique.

Le réacteur dont les caractéristiques principales sont indiquées aux figures (12) et (13), est placé à l'entrée de l'une des colonnes de l'appareil de chromatographie.

Le catalyseur sous forme de poudre est situé dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités par un verre fritté n° 0. Le volume du tube est faible ($1,6 \text{ cm}^3$) de manière à limiter les possibilités de réactions du type homogène. Le chauffage à la température de 330°C est assuré de manière identique à celle du réacteur tournant. De faibles quantités de propylène sont injectées dans le gaz vecteur, en amont du réacteur, par l'intermédiaire d'une boucle de 1 cm^3 fixée sur une vanne à six voies. Le chromatographe (I.G.C. 15 INTERSMATT INSTRUMENT) est équipé de 2 colonnes PORAPAK Q 80-100 mesh de 2 mètres de long mises en parallèle. Le détecteur et les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites en I.1.C.

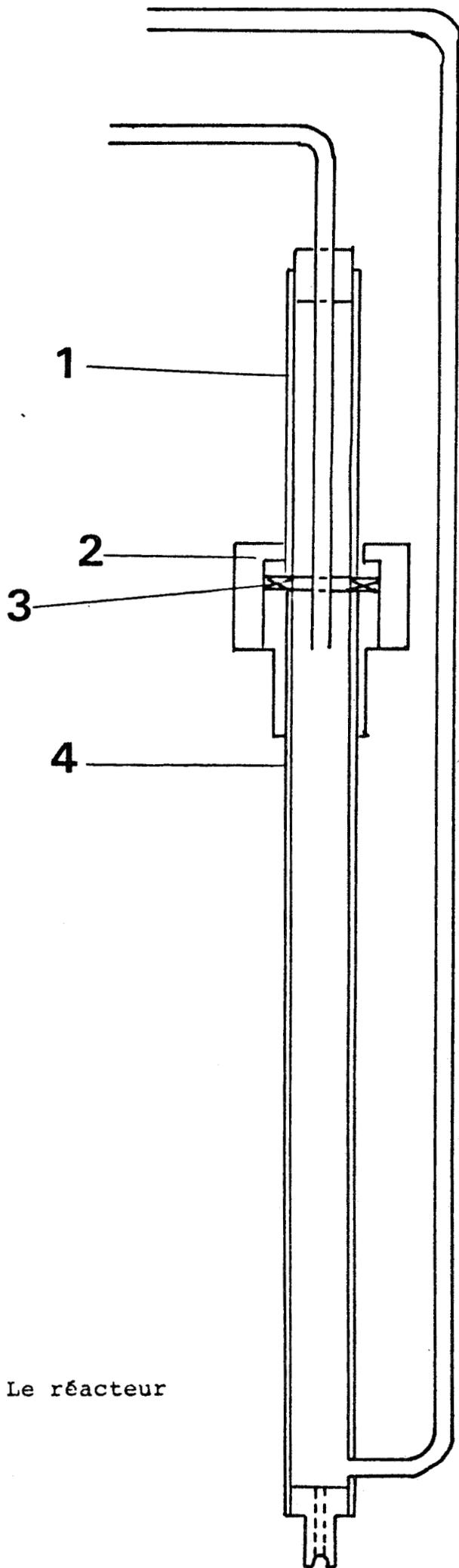
I.3 - Les mesures d'adsorption par microthermogravimétrie

A - Généralités

La première étape de toute réaction catalytique hétérogène gaz-solide est la chimisorption d' au moins un des réactifs. Dans la plupart des cas il est impossible de conclure sur un schéma réactionnel au vu des résultats cinétiques. Il est nécessaire d'apporter des renseignements complémentaires sur les espèces adsorbées et sur leur mode d'adsorption. Le domaine qui nous intéresse est l'étape de chimisorption.

B - Appareillage

Les manipulations sont effectuées à l'aide d'une microthermobalance M.T.B. 10^{-8} SETARAM (Figure 14). C'est une balance symétrique permettant la mesure de variations de masse de l'ordre du centième de microgramme. Le vide de 10^{-5} torr est obtenu à l'aide d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à

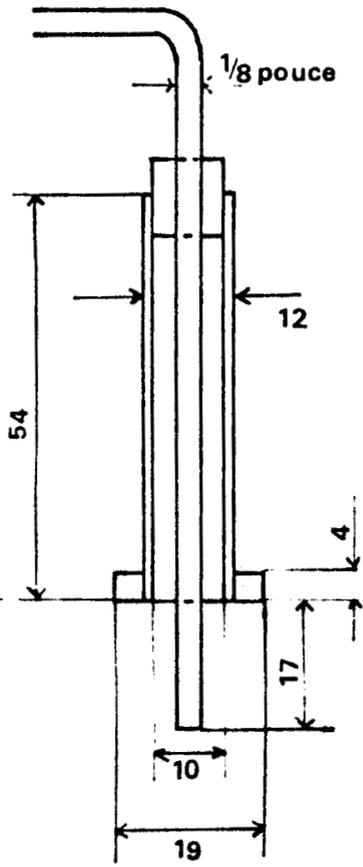


- 1** Haut réacteur
- 2** Erou
- 3** Rondelle
- 4** Bas réacteur

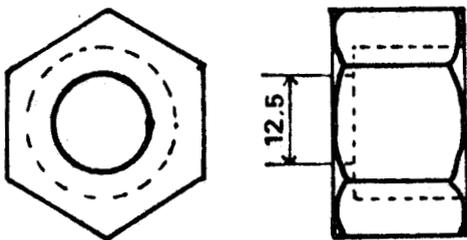
FIGURE 12 : Le réacteur



PIECE 1



PIECE 2



PIECE 3

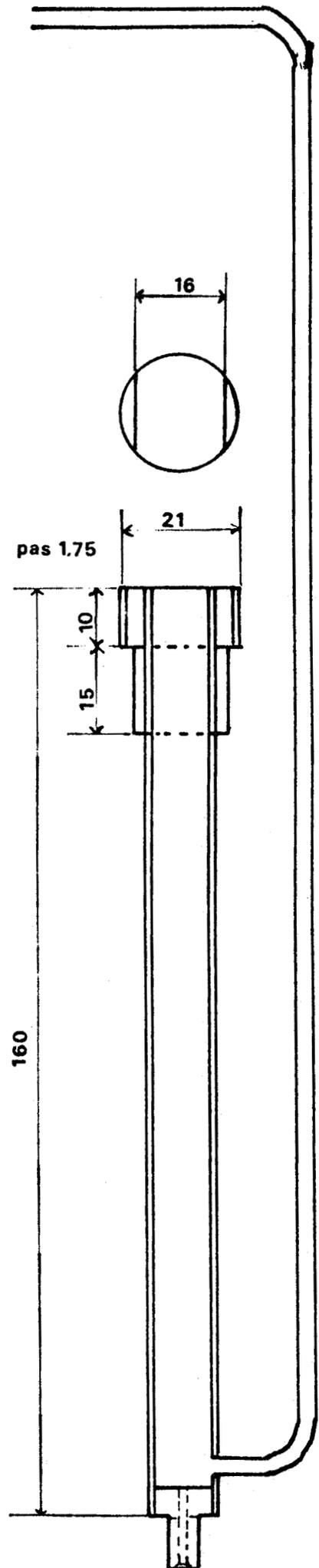


FIGURE 13 : Le réacteur
pièces détachées

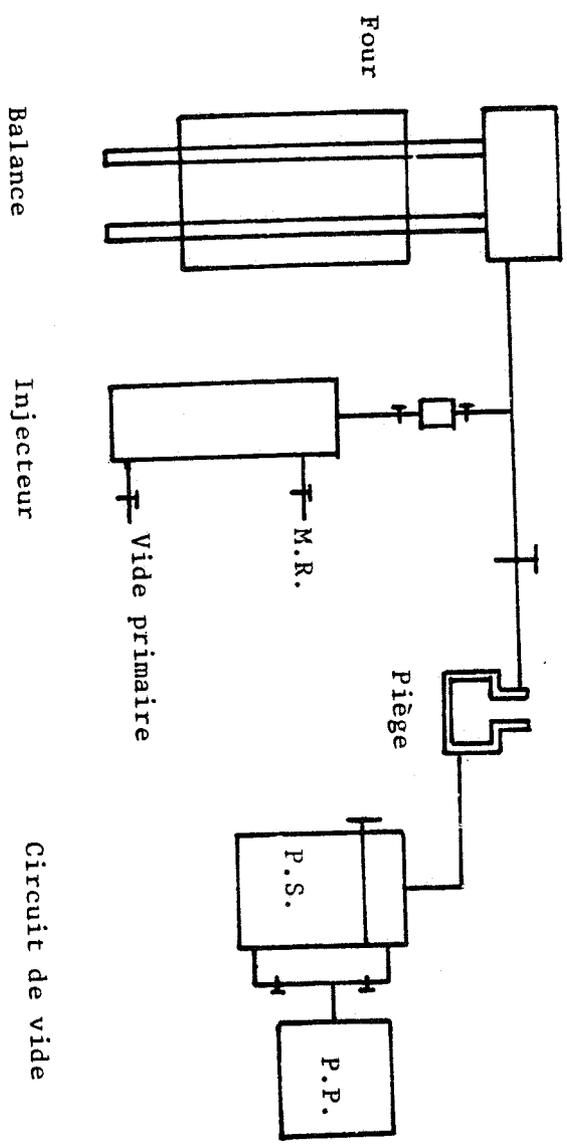


FIGURE 14 : Schéma d'étude des phénomènes d'adsorption d'oxygène et de propylène

diffusion d'huile. Une première jauge de type Pirani est placée à l'entrée de la pompe primaire et une deuxième au niveau du fléau de la balance. Un piège à azote liquide permet d'éviter toute contamination de l'appareillage et des échantillons.

C - Manipulations

Les échantillons sont de même origine que les catalyseurs testés. Une masse choisie arbitrairement de 200 mg, quel que soit le composé, est dégazée "in situ" à la température de 430° C pendant 12 heures sous 10⁻⁵ torr.

Les isothermes d'adsorption d'oxygène et de propylène sont déterminées à 330°C.

II - RESULTATS ET DISCUSSION

A - Comparaison des catalyseurs

A.1 - Mesures cinétiques

a) Ordres de réaction

L'activité de formation d'un produit J peut s'exprimer de manière théorique par l'équation :

$$A_{sJ} = k P_{C_3H_6}^{\alpha_{C_3H_6}^J} P_{O_2}^{\alpha_{O_2}^J}$$

Les courbes bilogarithmiques $m(A_{sJ}) = f(\ln P_i)$ permettent de déterminer les ordres apparents $\alpha_{C_3H_6}^J$ et $\alpha_{O_2}^J$ de formation du produit J par rapport respectivement au propylène et à l'oxygène. L'évolution de ces ordres est portée dans le tableau 3 pour les valeurs de x[0 ; 0,05 ; 0,50 et 1,00].

Les résultats montrent que dans tous les cas la formation des produits CO₂, C₃H₄O comme la disparition de C₃H₆ dépendent des deux réactifs. Les ordres apparents varient avec les pressions partielles. Ce fait expérimental ne peut s'interpréter que dans l'hypothèse d'une évolution structurale ou énergétique de la surface du catalyseur en fonction des mélanges réactionnels.

b) Energies d'activation

Le logarithme népérien de l'activité globale ($\ln A_s$) ou de formation

TABLEAU 3 : Ordre apparent α_x^j de formation du produit J par rapport au réactif x
 Ordre apparent α_x global par rapport au réactif x

$P_{C_3H_6}$	α_{O_2}	$\alpha_{O_2}^{CO_2}$	$\alpha_{O_2}^{C_3H_4O}$	P_{O_2}
0,133	0,33	0,46	0,11	0,13 ↔ 0,48
0,226	0,40	0,69	0,18	0,10 ↔ 0,48
0,375	0,29	0,69	0,15	0,10 ↔ 0,48
0,530	0,47	0,89	0,04	0,09 ↔ 0,47
P_{O_2}	$\alpha_{C_3H_6}$	$\alpha_{C_3H_6}^{CO_2}$	$\alpha_{C_3H_6}^{C_3H_4O}$	$P_{C_3H_6}$
0,108	0,39	0,04	0,53	0,10 ↔ 0,53
0,188	0,65	0,24	0,73	0,09 ↔ 0,53
0,262	0,59	0,39	0,86	0,10 ↔ 0,53
0,470	0,76	0,29	0,84	0,09 ↔ 0,53

$BiVO_4$: Ordres apparents α_x^j

$P_{C_3H_6}$	α_{O_2}	$\alpha_{O_2}^{CO_2}$	$\alpha_{O_2}^{C_3H_4O}$	P_{O_2}
0,120	0,47	0,51	0,37	0,09 ↔ 0,47
0,128	0,41	0,47	0,32	0,05 ↔ 0,47
0,166	0,48	0,59	0,43	0,08 ↔ 0,47
0,253	0,59	0,71	0,69	0,08 ↔ 0,47
0,308	0,68	0,68	0,72	0,09 ↔ 0,47
0,401	0,60	0,57	0,68	0,08 ↔ 0,47
0,479	0,47	0,51	0,57	0,10 ↔ 0,47
P_{O_2}	$\alpha_{C_3H_6}$	$\alpha_{C_3H_6}^{CO_2}$	$\alpha_{C_3H_6}^{C_3H_4O}$	$P_{C_3H_6}$
0,126	0,07	-	0,24	0,10 ↔ 0,51
0,190	0,05	-	0,33	0,09 ↔ 0,54
0,253	0,23	-	0,53	0,08 ↔ 0,54
0,304	0,14	-	0,46	0,08 ↔ 0,53
0,466	0,13	-	0,46	0,13 ↔ 0,48

$Bi_{0,95}Sb_{0,05}O_4$: Ordres apparents α_x^j



$P_{C_3H_6}$	α_{O_2}	$\alpha_{O_2}^{CO_2}$	$\alpha_{O_2}^{C_3H_4O}$	P_{O_2}
0,10	0,29	0,36	0,18	0,09 ↔ 0,45
0,15	0,28	0,38	0,21	0,09 ↔ 0,45
0,20	0,26	0,33	0,16	0,09 ↔ 0,45
0,30	0,20	0,32	0,19	0,09 ↔ 0,45
0,45	0,35	0,40	0,34	0,09 ↔ 0,45

P_{O_2}	$\alpha_{C_3H_6}$	$\alpha_{C_3H_6}^{CO_2}$	$\alpha_{C_3H_6}^{C_3H_4O}$	$P_{C_3H_6}$
0,10	0,49	0,18	0,71	0,12 ↔ 0,55
0,15	0,40	0,09	0,66	0,12 ↔ 0,53
0,20	0,46	0,18	0,68	0,11 ↔ 0,57
0,30	0,40	0,11	0,60	0,10 ↔ 0,45
0,45	0,48	0,16	0,69	0,10 ↔ 0,45

Bi V_{0,5} Sb_{0,5}O₄ : Ordres apparents α_x^j

$P_{C_3H_6}$	α_{O_2}	$\alpha_{O_2}^{CO_2}$	$\alpha_{O_2}^{C_3H_4O}$	P_{O_2}
0,051	0,47	0,51	0,11	0,09 ↔ 0,48
0,140	0,46	0,41	0,39	0,11 ↔ 0,48
0,210	0,40	0,45	0,35	0,20 ↔ 0,57
0,290	0,36	0,37	0,35	0,10 ↔ 0,56
0,550	0,43	0,54	0,32	0,09 ↔ 0,45

P_{O_2}	$\alpha_{C_3H_6}$	$\alpha_{C_3H_6}^{CO_2}$	$\alpha_{C_3H_6}^{C_3H_4O}$	$P_{C_3H_6}$
0,099	0,23	-	0,40	
0,190	0,12	-	0,21	0,11 ↔ 0,48
0,230	0,25	-	0,51	0,10 ↔ 0,57
0,300	0,23	-	0,52	0,10 ↔ 0,56
0,480	0,35	-	0,66	0,09 ↔ 0,50

BiSbO₄ : Ordres apparents α_x^j



de C_3H_4O est porté en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$. (Tableau 4). Il est alors possible de calculer, pour un mélange réactionnel $C_3H_6/O_2/He$ dans le rapport 4,5/4,5/1, l'énergie d'activation dans le domaine 280 - 400° C suivant l'équation :

$$A_s = A_{s0} \exp (-E_a/RT)$$

Les valeurs relatives aux composés pour lesquels x est inférieur à 0,05 ne sont pas représentées car l'état stationnaire est très long à s'établir (Figure 15).

x	E_a	$E_a C_3H_4O$
0	32	-
0,05	31	-
0,10	26	23,4
0,19	20	20,3
0,28	21	23
0,37	24	15
0,475	24	19,2
0,56	22	21,6
0,660	-	-
0,875	-	-
1,00	27	27

Tableau 4 : Oxydation du propylène

Energie d'activation globale E_a en kcal Mole⁻¹

Energie d'activation de formation de C_3H_4O —

c) Activités spécifiques

L'évolution des activités spécifiques globales (A_{s_g}) et de formation d'acroléine ($A_{s_{C_3H_4O}}$) en fonction de x fait apparaître deux maxima d'activité pour $x = 0,030$ et $x = 0,300$ (Figure 16). La valeur du premier maximum est dix fois supérieure à celle du second.

50
1115
1115
T. et T.T.S.

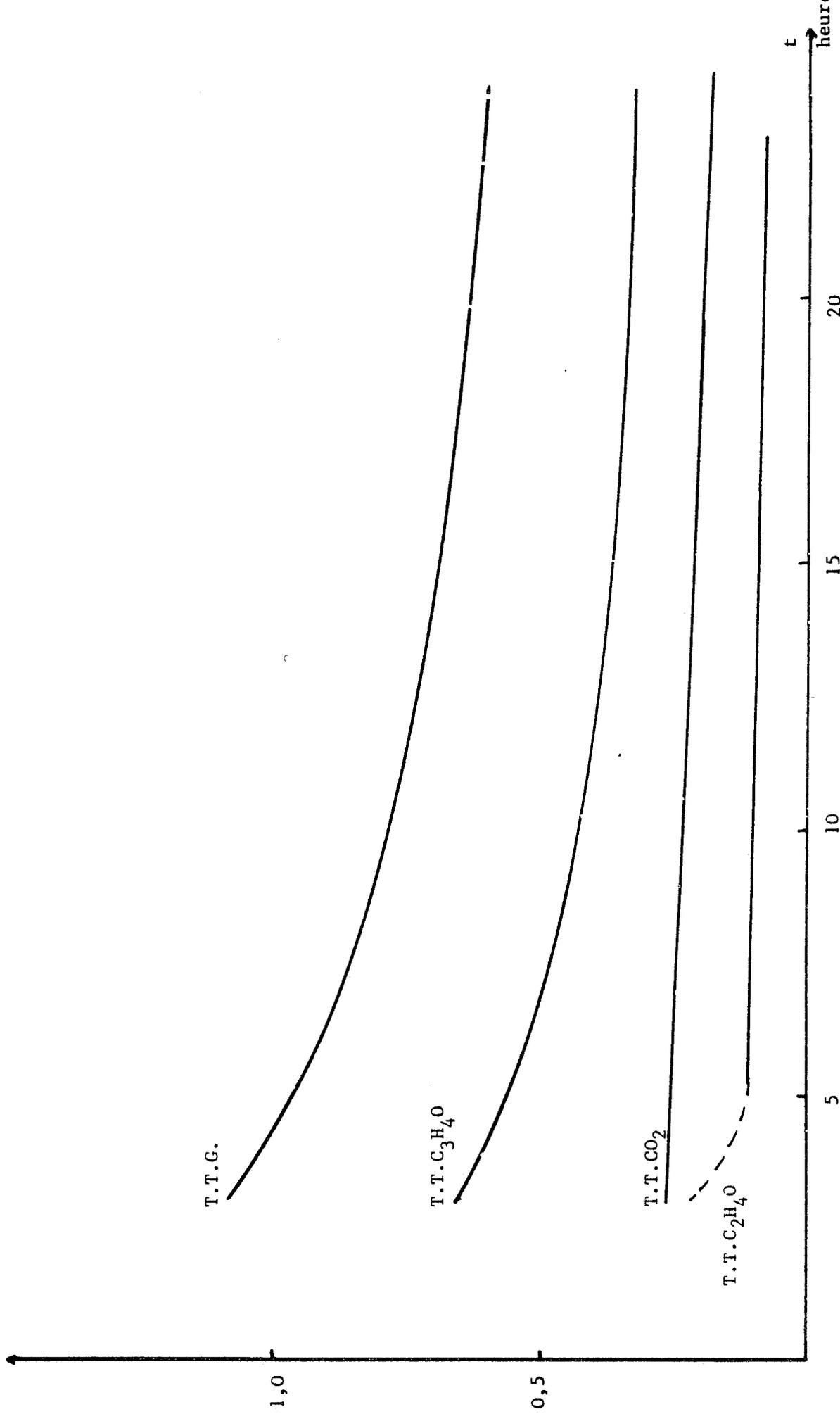


FIGURE 15 : BiVO₃ Sb_{0,03} O₄ mis en régime stationnaire sous M.R. C₃H₆/O₂/He de rapport 4,5/4,5/1 à 330° C.

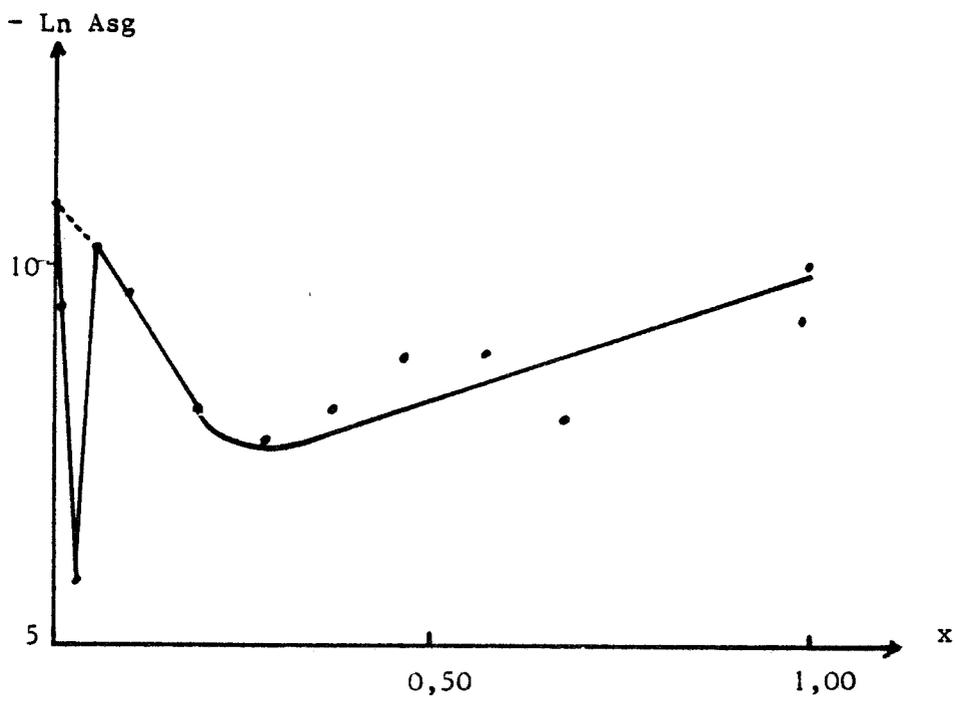


FIGURE 16 : Evolution des logarithmes de l'activité en fonction de x
la courbe est portée en $[-\ln(A_{sg})]$

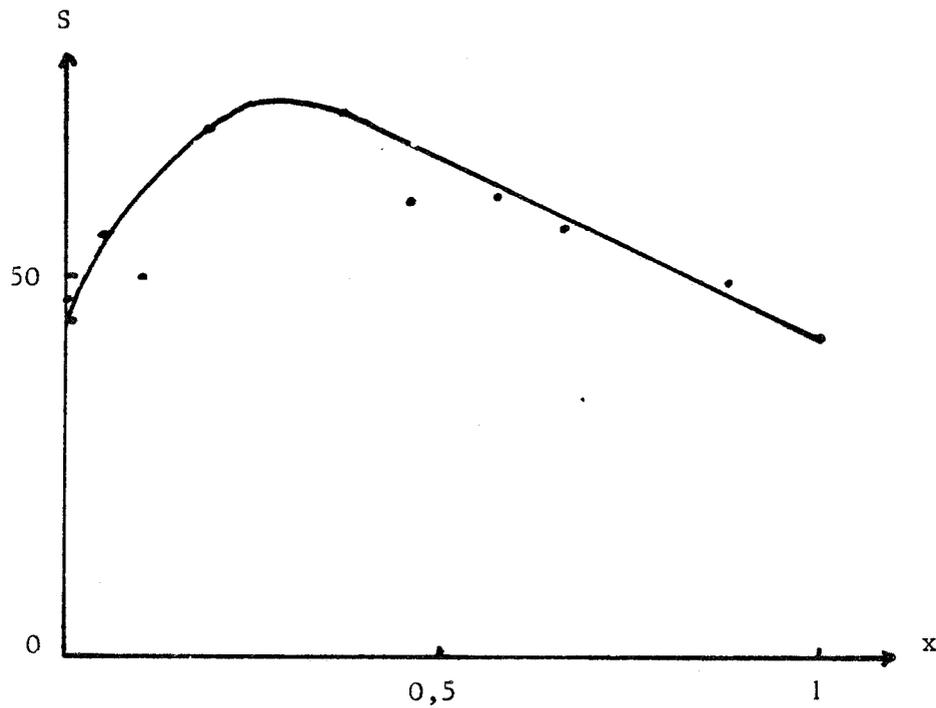


FIGURE 17 : Evolution de la sélectivité en fonction de x
M.R. 4,5/4,5/1
 $T = 330^{\circ} C$



d) Sélectivité

La sélectivité en acroléine, obtenue à 330° C pour un mélange réactionnel $C_3H_6/O_2/He$ dans le rapport 4,5/4,5/1, présente un maximum de 72 % pour $x = 0,30$ (Figure 17). Par contre la sélectivité en composés oxygénés insaturés (Acroléine + Acétaldehyde) est maximale pour le composé $x = 0,030$ (75 %).

e) Evolution structurale

Pour $BiVO_4$ et les composés dont les valeurs de x sont comprises entre 0,05 et 1,00 les analyses R.X., R.P.E. et S.P.X. ne font pas apparaître d'évolution structurale des solides au cours de l'acte catalytique.

A.2 - Mobilité de l'oxygène

Dans le domaine de composition $0,05 \leq x \leq 1,00$ l'activité sous propylène seul est nulle à l'exception des catalyseurs pour lesquels $x = 0,30$ et $x = 0,20$. Dans ces deux derniers cas des produits oxygénés sont décelés mais sont en concentration trop faible pour permettre une quantification des résultats.

La technique, simple et rapide, a permis d'étudier un nombre important de catalyseurs définis par des valeurs de x comprises entre 0 et 0,05. Le produit principal est toujours l'acroléine. Le dioxyde de carbone et l'acétaldéhyde sont présents à l'état de traces.

Aucune désactivation des catalyseurs n'est observée même après un cycle de 40 injections. La figure 18 montre le nombre de moles d'acroléine formées en fonction du nombre d'injections.

L'apparition de produits oxygénés implique la participation des oxygènes du réseau. Le nombre de moles d'acroléine formées par gramme de catalyseur et par injection rend compte de la participation des oxygènes du réseau au cours d'un cycle de réduction (Tableau 5).

La vitesse de migration des oxygènes du réseau est importante et semble comparable à celles caractérisant les molybdates de bismuth (10). En effet un calcul basé sur l'hypothèse d'une surface spécifique de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ donne, pour le composé $x = 0,035$, une vitesse de participation de l'oxygène du réseau égale à $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ mole/m}^2 \times \text{inj.}$. GRASSELLI (10) détermine, pour $Bi_2Mo_2O_9$, une vitesse

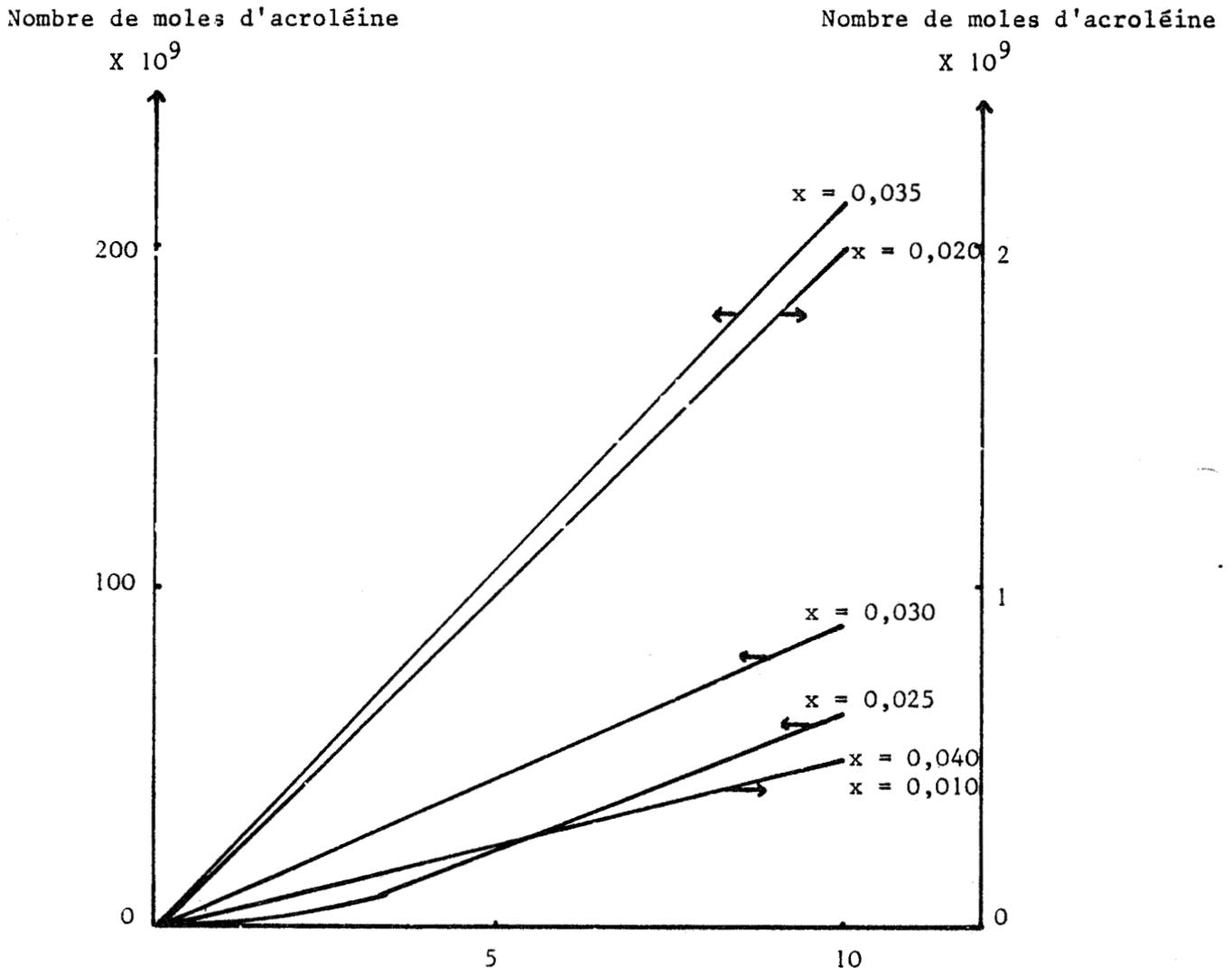


FIGURE 18 : Quantités d'acroléine formée pour un cycle de 10 injections.



de $2,44 \cdot 10^{-6}$ mole/m² x inj, dans des conditions néanmoins trop éloignées des nôtres pour permettre une classification rigoureuse.

Le calcul de la quantité d'oxygène ayant participé à la réaction au cours d'un cycle de 40 injections est inférieur à 1 % de l'oxygène total du catalyseur. Il est donc normal de ne pas déceler de changement structuraux par analyse X.

x	Nbre de micromole [O] par injection	Mole/g x inj.
0	0	0
0,010	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$
0,020	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$
0,025	$16,0 \cdot 10^{-3}$	$256,4 \cdot 10^{-9}$
0,030	$18,0 \cdot 10^{-3}$	$270,3 \cdot 10^{-9}$
0,035	$44,0 \cdot 10^{-3}$	$689,7 \cdot 10^{-9}$
0,040	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
0,050	0	0

Tableau 5 : Vitesse de réduction des catalyseurs.

A.3 - Adsorption

Tous les catalyseurs examinés dans cette partie du travail chimisorbent l'oxygène alors que seuls les composés pour lesquels x est supérieur à 0,20 adsorbent le propylène (Tableau 6).

x	^m O ₂ μ g/g cat. adsorbée	^m C ₃ H ₆ μ g/g cat. adsorbée
0	92	0
0,05	94	ε
0,19	122,5	ε
0,46	72,20	21,6
0,76	57,5	27
1,00	37,5	33

Tableau 6



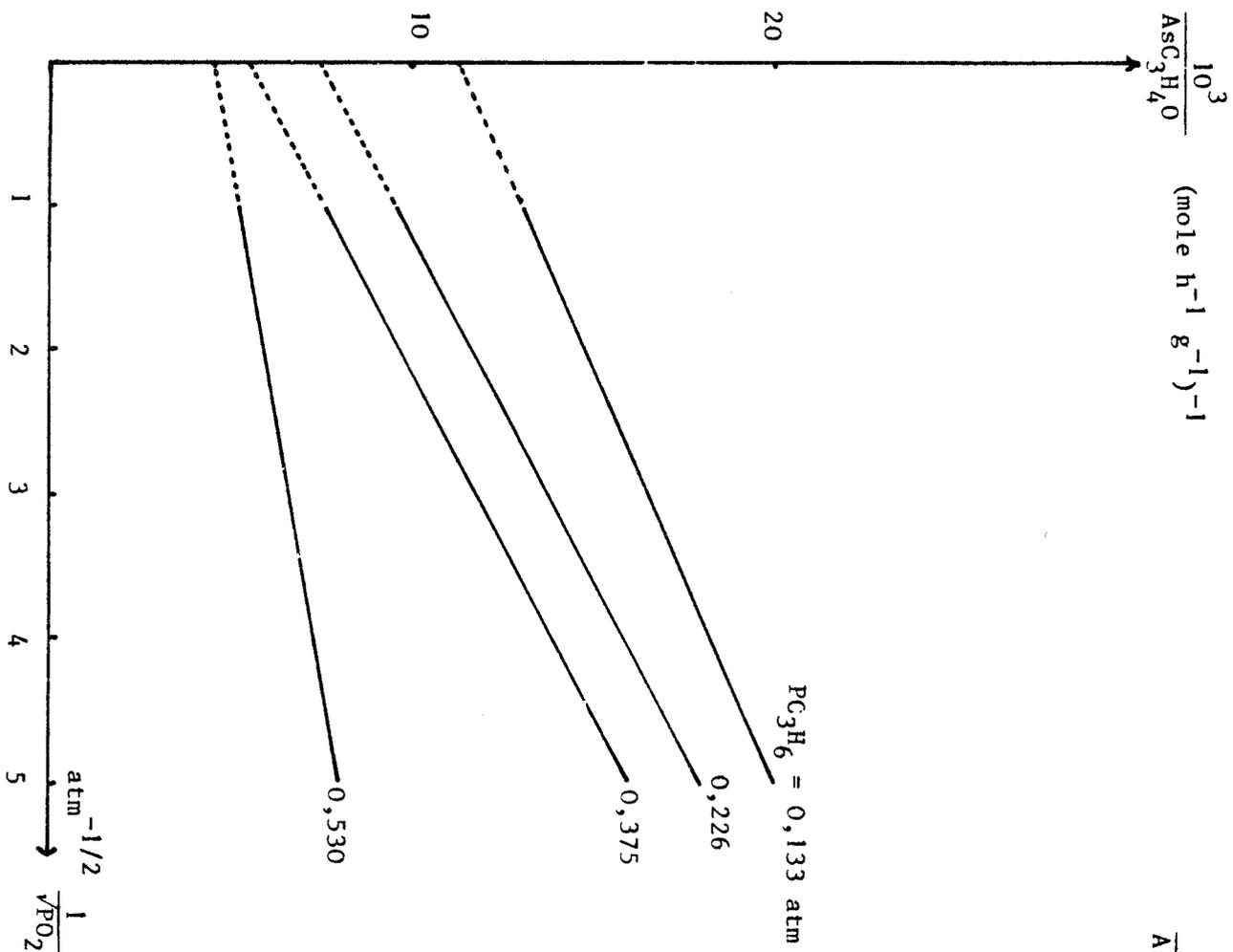


FIGURE 19 : $BiVO_4$

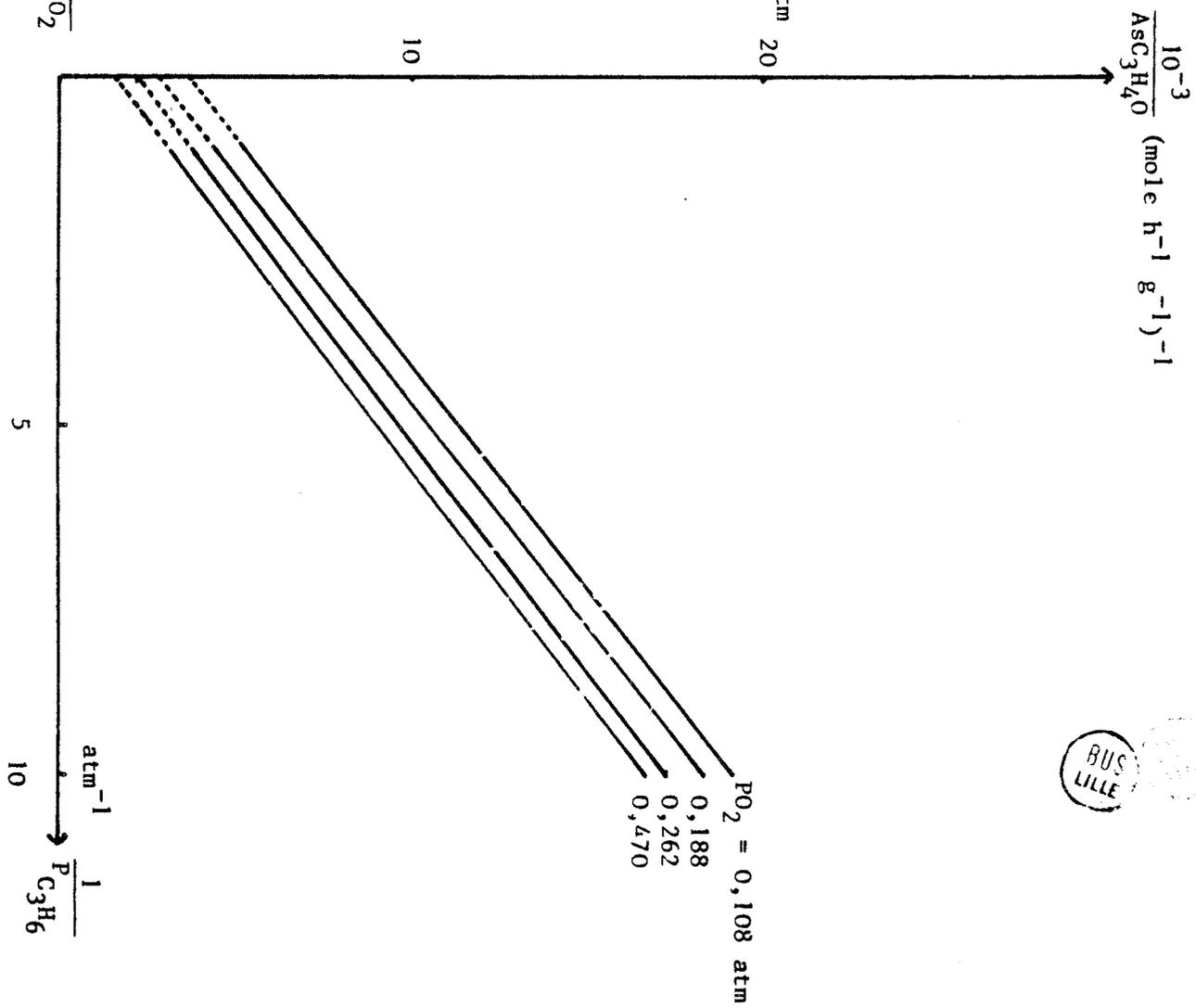


FIGURE 20 : $BiVO_4$

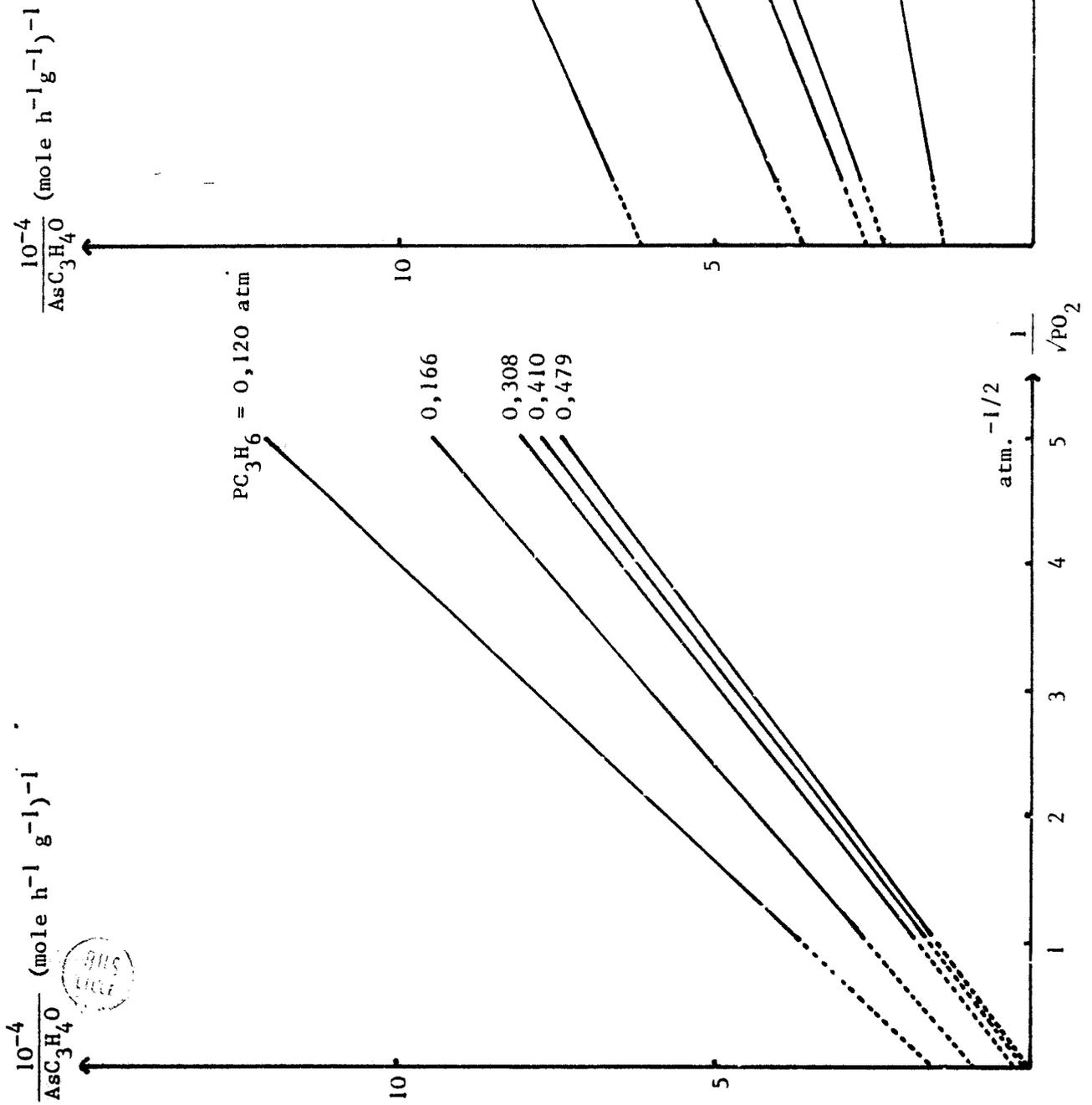


FIGURE 21 : Bi V_{0,95} Sb_{0,05} O₄

FIGURE 22 : Bi V_{0,95} Sb_{0,05} O₄

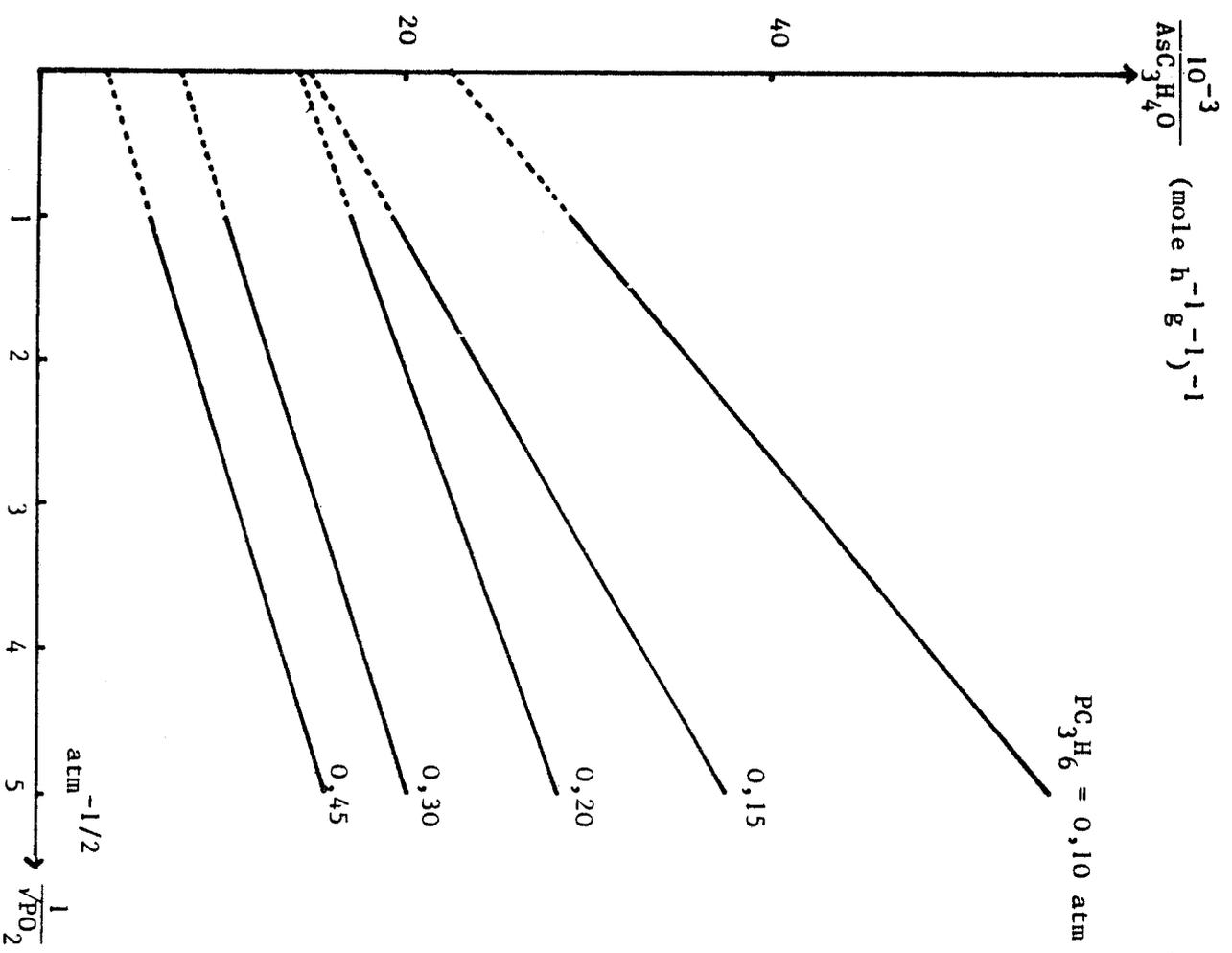


FIGURE 23 : $BiVO_5, Sb_{0.5}O_4$

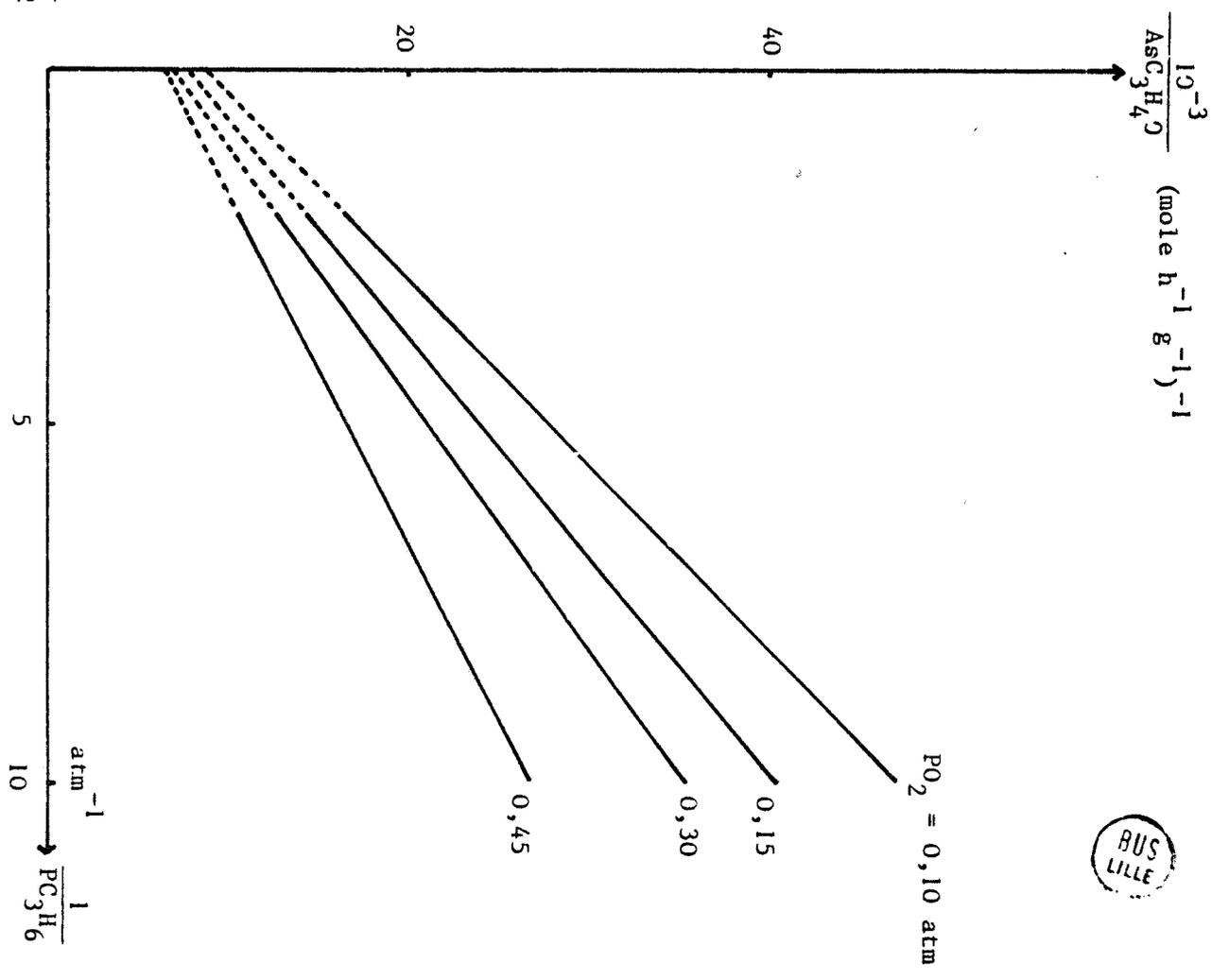


FIGURE 24 : $BiVO_5, Sb_{0.5}O_4$

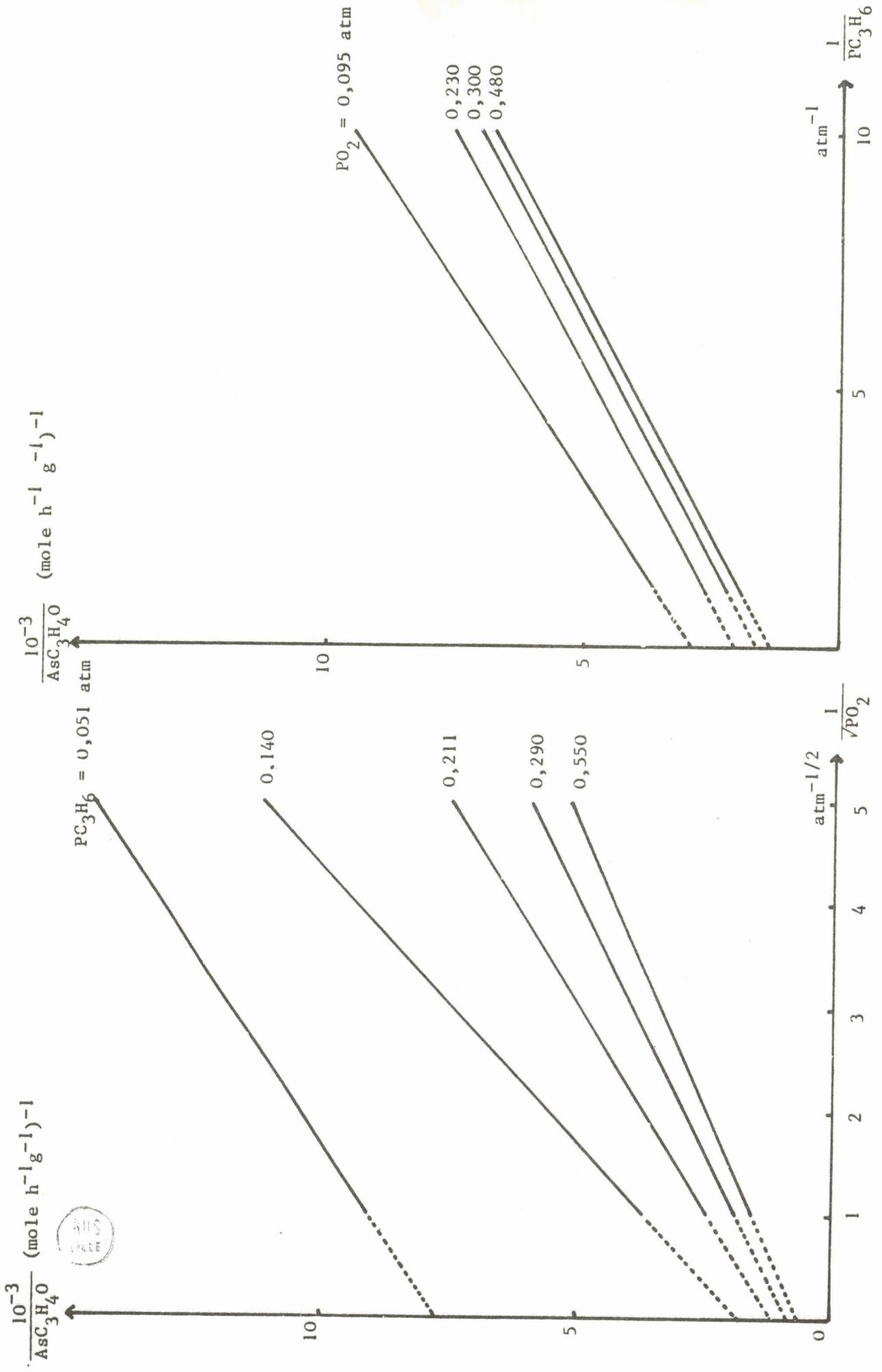


FIGURE 25 : BiSbO₄

FIGURE 26 : BiSbO₄

Ces résultats montrent que la chimisorption de C_3H_6 semble favorisée par l'accroissement de la teneur en antimoine des composés.

B - Elaboration d'un mécanisme réactionnel

Une loi simple du type $v = k P_{O_2}^\alpha P_{C_3H_6}^\beta$ s'est avérée insuffisante pour définir le mécanisme. Le problème est abordé par la méthode classique des transformées linéaires. Les modèles cinétiques ayant une certaine probabilité sont rassemblés dans le tableau 7.

Pour les pressions d'oxygène constantes, l'inverse de l'activité spécifique $\frac{1}{A_s}$ de formation d'acroléine est une fonction linéaire de l'inverse de la pression partielle de propylène $1/P_{C_3H_6}$ dans tout le domaine étudié. De même à pression de propylène constantes, l'inverse de l'activité spécifique en acroléine est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la pression partielle d'oxygène $1/\sqrt{P_{O_2}}$. Les figures 19 à 26 montrent les familles de droites obtenues.

Il est à noter que de telles relations ne sont plus linéaires si on remplace $1/P_{C_3H_6}$ et $1/\sqrt{P_{O_2}}$ par $1/P_{C_3H_6}^\alpha$ et $\frac{1}{P_{O_2}^\beta}$ avec $\alpha \neq 1$ et $\beta \neq \frac{1}{2}$.

En première hypothèse, on peut admettre que l'adsorption d'oxygène est dissociative et n'est pas déterminante dans la vitesse de la réaction. En effet la dépendance de $1/A_s$ avec $1/\sqrt{P_{O_2}}$ implique la dissociation de l'oxygène et la contribution de $1/P_{C_3H_6}$ montre que la vitesse de la réaction doit tenir compte de l'interaction propylène-catalyseur.

Trois modèles cinétiques sont donc possibles : Langmuir-Hinshelwood (11), Mars et Van Krevelen (12) et S.S.A. (13).

1) Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle décrit une réaction entre les réactifs adsorbés sur deux types de sites sans concurrence d'adsorption (l'adsorption de l'oxygène étant dissociative). La vitesse de la réaction, A_s , est proportionnelle au recouvrement de la surface par les deux réactifs :

$$\theta_{O_2} = \frac{k_o P_{O_2}^{1/2}}{1 + k_o P_{O_2}^{1/2}} \quad \theta_{C_3H_6} = \frac{k_{C_3H_6} P_{C_3H_6}}{1 + k_{C_3H_6} P_{C_3H_6}}$$

Modèle	Définition	Equation de la vitesse de la réaction Transformée linéaire
I.1	Mécanisme de Rideal : il existe un équilibre d'adsorption d'oxygène à la surface du catalyseur et la réaction a lieu entre l'oxygène adsorbé et le propylène de la phase gazeuse (11).	$\frac{1}{As} = \frac{1}{k_2 k_o P_{O_2} P_{C_3H_6}} + \frac{1}{k_2 P_{C_3H_6}}$
I.2	Langmuir Hinshelwood. Adsorption concurrente de deux réactifs (11).	$As = \frac{k_r k_o K_R P_{O_2} P_{C_3H_6}}{(1 + k_o P_{O_2} + K_r P_{C_3H_6})^2}$
I.3	Langmuir Hinshelwood. Adsorption non concurrente sur deux types de sites avec adsorption dissociative de l'oxygène (11).	$\frac{1}{As} = \frac{1}{k_h k_r} \left(h_o + \frac{1}{1/2} \right) \left(k_r + \frac{1}{P_{C_3H_6}} \right)$
II	Mars et Van Krevelen. Participation de l'oxygène du réseau et adsorption de la molécule d'hydrocarbure (12)	$\frac{1}{As} = \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{1}{k_o P_{O_2}^n}$
III.1	Le modèle de l'état stationnaire d'oxygène SSA. Un état stationnaire est atteint entre la vitesse d'adsorption de l'oxygène à la surface et la vitesse de disparition de l'oxygène par la réaction (13).	$\frac{1}{As} = \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{k_o P_{O_2}^n}{k_o P_{O_2}}$
III.2	S.S.A. avec adsorption dissociative de l'oxygène (14) (15).	$\frac{1}{As} = \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{k_o P_{O_2}^n}{k_o P_{O_2}}$
III.3	S.S.A. désorption d'oxygène non négligeable (13)	$\frac{1}{As} = \frac{k}{k_o k_r P_o P_{C_3H_6}} + \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{k_o P_{O_2}^n}{k_o P_{O_2}}$

TABLEAU 7

$$A_s = k \theta_{O_2} \theta_{C_3H_6} = k \frac{k_o k_{C_3H_6} P_{O_2}^{1/2} P_{C_3H_6}}{(1+k_o P_{O_2}^{1/2})(1+k_{C_3H_6} P_{C_3H_6})}$$

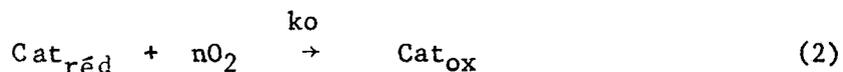
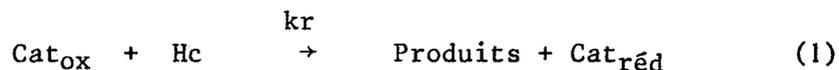
la transformée linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{A_s} = \frac{1}{k_o k_{C_3H_6}} \left(k_o + \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} \right) \left(k_{C_3H_6} + \frac{1}{P_{C_3H_6}} \right)$$

Les courbes représentatives de $1/A_s$ en fonction de $(1/P_{O_2}^{1/2})$ ou en fonction de $1/P_{C_3H_6}$ sont des droites d'ordonnée à l'origine et de pente décroissantes lorsque la pression partielle du réactif restant constante au cours de la manipulation augmente d'une expérience à l'autre.

2) Le modèle de Mars et Van Krevelen

Dans ce modèle l'hydrocarbure réagit sur le site actif oxydé en donnant un site réduit et des produits. En présence d'oxygène, le site actif est réoxydé. C'est donc une participation de l'oxygène du réseau qui intervient au cours de la réaction d'oxydo-réduction de la surface catalytique (10)(16). Le cycle peut se schématiser par les deux équations :



Le modèle ne tient pas compte des équilibres d'adsorption et suppose que la vitesse d'adsorption est grande. Les vitesses des étapes (1) et (2) s'écrivent :

$$A_1 = kr P_{C_3H_6} S_{ox} \quad (1)$$

$$A_2 = ko P_{O_2} S_{réd} \quad (2)$$

S_{ox} et $S_{réd}$ représentent respectivement les fractions de la surface sous forme oxydée et sous forme réduite, par conséquent $S_{ox} + S_{réd} = 1$. L'état d'équilibre pour la surface catalytique permet d'écrire la série d'égalités :

$$A_1 = A_2 = A$$

et de déduire la fraction de surface oxydée :

$$S_{Ox} = \frac{k_o P_{O_2}^n}{k_r P_{C_3H_6} + k_o P_{O_2}^n}$$

qui reportée dans l'équation (1) donne l'expression générale de l'activité :

$$A_s = \frac{k_r k_o P_{O_2}^n P_{C_3H_6}}{k_r P_{C_3H_6} + k_o P_{O_2}^n}$$

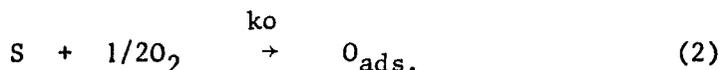
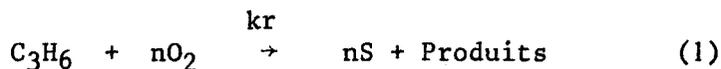
D'après la transformée linéaire :

$$\frac{1}{A_s} = \frac{1}{k_r P_{C_3H_6}} + \frac{1}{k_o P_{O_2}^n}$$

les courbes $1/A_s = f(1/P_{C_3H_6})$ à P_{O_2} constante et $1/A_s = f(1/P_{O_2}^{1/2})$ à $P_{C_3H_6}$ constante sont alors des familles de droites parallèles. Il est à noter que ce modèle décrit un mécanisme d'oxydo-réduction du catalyseur et l'équation générale obtenue ne tient pas compte de la formation des produits intermédiaires en supposant celle-ci rapide.

3) Le modèle de l'état stationnaire d'adsorption d'oxygène (S.S.A.)

Le modèle S.S.A. diffère de celui de Mars et Van Krevelen car l'oxygène participant à la réaction est ici l'oxygène adsorbé avec dissociation et de manière non équilibrée. L'état stationnaire différencie le modèle S.S.A. de celui de Rideal où l'oxygène est adsorbé à l'équilibre. Si la vitesse d'adsorption de l'oxygène est du même ordre de grandeur que la vitesse de la réaction d'oxydation catalytique de l'hydrocarbure, un état stationnaire de recouvrement par l'oxygène adsorbé s'établit à la surface du catalyseur. Le modèle S.S.A. appliqué à l'oxydation catalytique du propylène est schématisé par les étapes consécutives suivantes :



ou S est le site d'adsorption de l'oxygène et n le nombre d'entités oxygène nécessaires à l'accomplissement de la réaction catalytique. La vitesse de l'étape (1) s'écrit :

$$Ar = kr P_{C_3H_6} \theta_{O_2} \quad (3)$$

En supposant que l'adsorption d'oxygène est dissociative, la vitesse de l'étape (2) devient :

$$A_o = k_o P_{O_2}^{1/2} (1 - \theta_{O_2}) \quad (4)$$

à l'état stationnaire, si la vitesse de désorption de l'oxygène est négligée devant les vitesses d'adsorption (A_o) et de consommation par la réaction (Ar), alors la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de la réaction chimique multipliée par n , nombre d'atomes d'oxygène consommés par l'étape (2)

$$k_o P_{O_2}^{1/2} (1 - \theta_{O_2}) = n kr P_{C_3H_6} \theta_{O_2}$$

$$\theta_{O_2} = \frac{k_o P_{O_2}^{1/2}}{k_o P_{O_2}^{1/2} + n kr P_{C_3H_6}}$$

En reportant dans l'équation (3) :

$$A_o = \frac{kr k_o P_{C_3H_6} P_{O_2}^{1/2}}{k_o P_{O_2}^{1/2} + n kr P_{C_3H_6}}$$

La transformée linéaire :

$$\frac{1}{A_o} = \frac{1}{kr P_{C_3H_6}} + \frac{n}{k_o P_{O_2}^{1/2}}$$

implique que la surface du catalyseur soit énergétiquement homogène vis-à-vis de l'oxygène et que les constantes k_o et kr soient indépendantes de θ_{O_2} . Dans ce modèle, les familles de courbes $\frac{1}{A_o} = f\left(\frac{1}{P_{C_3H_6}}\right)$ à P_{O_2} constante et

$\frac{1}{Ar} = f\left(\frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}\right)$ à $P_{C_3H_6}$ constante sont des familles de droites parallèles.

4) Discussion des modèles

Les résultats cinétiques ne permettent pas la différenciation entre les mécanismes de Mars et Van Krevelen et S.S.A.. Par contre le fait d'obtenir des droites parallèles pour les basses pressions des réactifs tend à éli-

miner le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Certains auteurs (14) expliquent l'obtention de droites non parallèles aux fortes pressions par l'hétérogénéité énergétique de la surface tant pour le modèle S.S.A. que pour le modèle de Mars et Van Krevelen.

Les études effectuées au réacteur pulsé chromatographique montrent l'existence de deux domaines distincts correspondant aux catalyseurs dont les valeurs de x sont supérieures à 0,05 et à ceux dont x est compris entre 0,00 et 0,05.

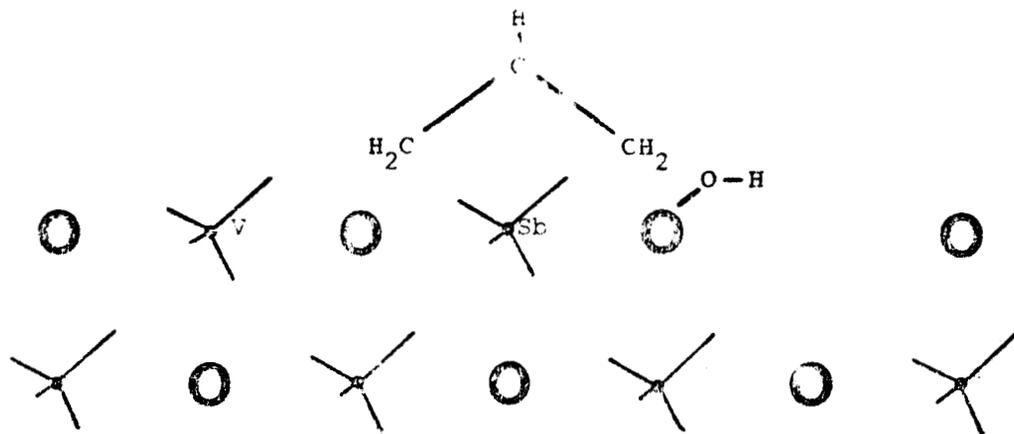
Le mécanisme réactionnel du type S.S.A. est attribuable aux catalyseurs du premier domaine. L'augmentation de la concentration en antimoine favorise l'activité et la sélectivité jusqu'au composé $x = 0,30$ pour lequel il est observé un maximum. Cependant les résultats sont difficilement exploitables car les solides sont soit des mélanges de deux phases de compositions et de structures différentes ($0,05 \leq x < 0,876$), soit des composés très peu actifs ($0,8 \leq x \leq 1,00$).

Pour les composés du second domaine ($0 < x < 0,05$) l'hypothèse la plus probable est le mécanisme réactionnel du type Mars et Van Krevelen avec participation des oxygènes du réseau. L'analyse de ces catalyseurs fait apparaître trois de leurs caractéristiques : une faible concentration globale en antimoine, une structure isomorphe de la structure scheelite de BiVO_4 et des défauts d'oxygène et de vanadium en surface.

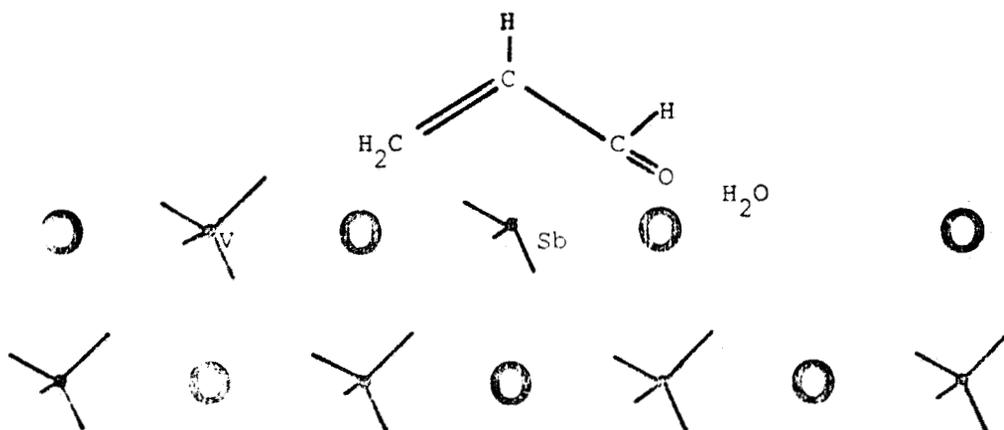
La phase catalytique peut alors être un oxyde d'antimoine supporté ainsi que le proposent Portefaix (17) pour le système Sn - Sb - O et Aso (18) pour les solides Fe - Sb - O. Une seconde hypothèse faite par Sleight (1) dans le cas des composés de structure scheelite, milite en faveur de l'existence de défauts cationiques à la surface du catalyseur. On peut dans le cadre de cette approche décrire un schéma en trois étapes (Figure 27).

La première est l'adsorption dissociative du propylène pour donner une espèce intermédiaire, probablement du type allylique. Le site actif comprend un atome d'antimoine proche d'une lacune cationique. Ce premier stade nécessite le gain d'un proton et d'un électron par le solide.

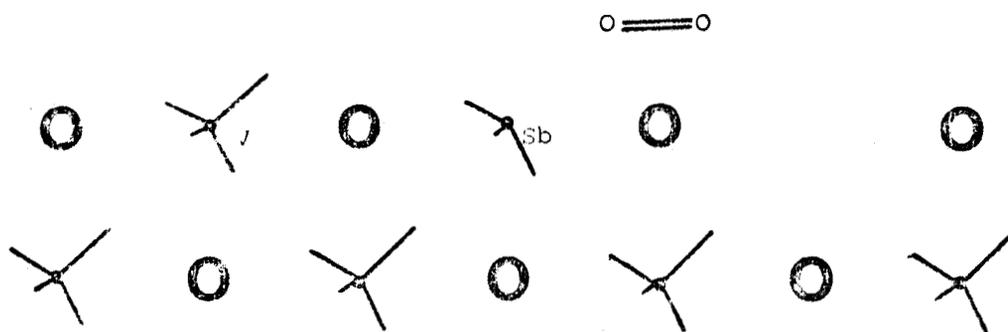
Ensuite intervient l'oxydation de l'intermédiaire allylique à l'aide d'un oxygène labile du solide appartenant à un groupement $(\text{SbO}_4)^{\equiv}$. Dans le même temps il y a rupture d'une seconde liaison C-H et le proton peut réagir avec le groupement hydroxyde, formé lors de la première étape, pour donner une molécule



ADSORPTION DISSOCIATIVE



OXYDORÉDUCTION ET DESORPTION



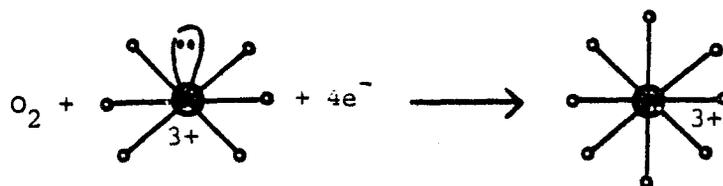
OXYDATION DU CATALYSEUR

FIGURE 27 : Schéma réactionnel proposé



d'eau. L'acroléine et l'eau désorbent simultanément. Au cours de ces phénomènes le solide gagne trois électrons supplémentaires.

Le dernier stade consiste à réoxyder le solide. Pour cela, l'oxygène est introduit au niveau d'un bismuth déficitaire en oxygène suivant le schéma :



l'oxygène diffuse alors très rapidement dans la matrice (19).

Cette hypothèse serait en accord avec les données bibliographiques qui attribuent le mécanisme de Mars et Van Krevelen à certains oxydes multicomposants tels que les composés Bi - Mo - O (16), U - Sb - O (20) ou Sn - Sb - O (21).

CONCLUSION GENERALE

La première partie du travail a concerné l'étude physicochimique des composés $\text{Bi V}_{1-x} \text{Sb}_x \text{O}_4$ afin de délimiter les domaines d'existence des solutions solides et leurs structures. Ensuite les recherches ont porté sur l'oxydation catalytique du propylène dans le but d'apporter une contribution à la connaissance des phénomènes liés à la modification des catalyseurs par formation de solutions solides.

Nous avons caractérisé deux domaines de solution solide continue ainsi que l'environnement des éléments dans ces solutions. Dans Bi VO_4 l'antimoine se substitue au vanadium sans changement de structure jusqu'à une teneur de 4 %. Dans BiSbO_4 , le vanadium se substitue à l'antimoine sans variation des paramètres de la maille jusqu'à 12,4 %.

Nous avons classé les catalyseurs en terme de sélectivité et d'activité pour la formation de $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$. Il est remarquable que les composés isomorphes de BiVO_4 soient plus actifs et qu'ils soient également sous stoechiométriques en vanadium et en oxygène de surface comme le prouve l'analyse S.P.X.. Pour ce type de catalyseur, à l'appui de considérations cinétiques et structurales, le mécanisme de Mars et Van Krevelen est proposé. Pour les autres catalyseurs le mécanisme semble être du type S.S.A.

Il est bien évident que les mesures, essentiellement cinétiques doivent être complétées par des études ultérieures d'interactions catalyseurs-réactifs pour confirmer ces mécanismes.

Dans un autre domaine la recherche de nouvelles voies de synthèse permettant d'augmenter l'aire spécifique de ces catalyseurs solides doit être entreprise pour aboutir à leur application.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.W. SLEIGHT et W.J. LINN, Ann. New York Acad. Sci., 1976, 272, 22
- 2 - J.E. GERMAIN, Monographie du C.A.S.T. de l'I.N.S.A., 1967, 2, 45
- 3 - M.L. BRISK, R.L. DAY, M. JONES et J.B. WARREN, Trans. Inst. n Chem. Engers 1968, 48
- 4 - IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, Central Instrument Research Laboratory Bornetown House, whitechurchHill, Reading R.G.8, 7.P.F.
- 5 - J.E. GERMAIN, Ecole de Printemps du C.N.R.S., 1978, Lyon Ecully
- 6 - J.E. GERMAIN, Intra Science Chemistry Reports, 1972, 6-3, 101
- 7 - J. JOUFFRET, Ecole de Printemps du C.N.R.S, 1978, Lyon Ecully
- 8 - A. WHEELER, Adv. catalysis, 1951, 3, 249
- 9 - A. CLARK, The theory of adsorption and catalysis, Academic Press, N.Y. and London, 1970, 272
- 10 - J.F. BRAZDIL, D.D. SURESH et R.K. GRASELLI, J. Catalysis, 1980, 66, 347
- 11 - M. PRETTRE et B. CLAUDEL, Eléments de cinétique chimique, GORDON et BREACH 1969
- 12 - P. MARS et D.W. VAN KREVELEN, Chem. Eng. Sci. Suppl., 1954, 3, 41
- 13 - I.S. JASNAL, R.F. MANN, J.A. JUNSOLA et Y. DOWNIE, Can. J. Chem. Eng., 1969, 47, 284
- 14 - A. MULLER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 9-11, 1361
- 15 - A. MULLER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 9-10, 1356
- 16 - a) E.V. HOEFS, J.R. MONNIER et G.W. KEULKS, J. Catalysis, 1979, 57, 331
b) G.W. KEULKS, L.D. KRENSKE et J.M. NOTTERMAN, Adv. Catalysis, 1978, 27
c) J.R. MONNIER et G.W. KEULKS, General Paper Honolulu, Avril 1979
- 17 - J.L. PORTEFAIX, Thèse Lyon, 1980
- 18 - I. ASAO, S. FURUKAWA, N. YAMAZONE et T. SEIYAMA, J. Catalysis, 1980, 64, 29
- 19 - T. TAKAMASHI et H. IWAHARA, J. Appl. Electrochem., 1973, 3, 65

- 20 - a) R. DELOBEL, H. BAUSSART, M. LE BRAS et J.M. LEROY, C.R. Acad. Sci. série C, 1978, 290, 213
- b) Y. SCHUHL, R. DELOBEL et H. BAUSSART, C.R. Acad. Sci. Série C, 1980, 290,
- 21 - Y. BOUDEVILLE, F. FIGUERAS, M. FORISSIER, J.L. PORTEFAIX et J.C. VEDRINE, J. Catalysis, 1979, 58, 1

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : CHIMIE DU SOLIDE	4
I - Préparation des échantillons	6
A - Généralités	6
B - Techniques expérimentales	6
C - Résultats	9
II - Etude cristallographique	9
A - Généralités	9
B - Résultats	12
III - Etude par résonance paramagnétique électronique(R.P.E.)...	13
A - Généralités	13
B - Techniques expérimentales	17
B.1 - Appareillage	17
B.2 - Mesure de g	17
B.3 - Mesure relative du nombre de spins	18
B.4 - Influence de la saturation	19
C - Résultats et discussion	19
IV - Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.)	22
A - Généralités	22
A.1 - Analyse qualitative	22
A.2 - Déplacements chimiques	23
A.3 - Analyse de surface	23
A.4 - Analyse semi-quantitative	24
A.5 - Détermination de l'énergie de liaison	24
B - Techniques expérimentales	25
B.1 - Source	25
B.2 - Analyseur	28
B.3 - Système de détection et d'acquisition	28
B.4 - Système de pompage	28

C - Résultats et discussion	28
C.1 - Caractérisation par S.P.X. des oxydes d'antimoine	28
C.2 - Caractérisation par S.P.X. de l'oxyde de bismuth	31
C.3 - Caractérisation par S.P.X. de l'oxyde de vanadium V_2O_5	32
C.4 - Etude des oxydes Bi - V - Sb	33
C.4.1 - Les oxydes mixtes	33
C.4.2 - Evolution du système $BiVO_4$ - $BiSbO_4$	38
V - Conclusion	42
BIBLIOGRAPHIE	46
DEUXIEME PARTIE : OXYDATION SELECTIVE DU PROPYLENE	49
INTRODUCTION	50
I - Techniques expérimentales	50
I.1 - Le réacteur tournant à catalyseur agité	50
A - Le circuit d'alimentation	50
B - Le réacteur	52
C - Le système d'analyse	55
D - Expression des résultats	57
D.1 - Symbole et terminologie	57
D.2 - Mode de calcul	59
D.3 - Optimisation des mesures	60
D.3.1 - Etude de la réaction homogène	60
D.3.2 - Etude des phénomènes diffusionnels	63
a - Influence de la charge catalytique ..	63
b - Influence de la vitesse de rotation..	65
c - Influence du temps de contact	65
I.2 - Le réacteur pulsé chromatographique.....	69
I.3 - Les mesures d'adsorption par microthermogravimétrie..	69
A - Généralités	69
B - Appareillage	69
C - Manipulation	73

II - Résultats et discussions	73
A - Comparaison des catalyseurs	73
A.1 - Mesures cinétiques	73
A.2 - Mobilité des oxygènes	79
A.3 - Adsorption	81
B - Elaboration d'un mécanisme réactionnel	86
CONCLUSION GENERALE	94
BIBLIOGRAPHIE	96

