

50376
1983
29

50376
1983
29

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

René DELOBEL

Docteur de troisième cycle

Maître Assistant à l'E.N.S.C.L.

LES OXYDES MIXTES D'URANIUM ET D'ANTIMOINE,
CATALYSEURS D'OXYDATION MENAGEE DU PROPENE



Soutenue le 14 Octobre 1983 devant la Commission d'examen

MM. B. DELMON	Président
J.P. BONNELLE	Rapporteurs
J.M. LEROY	
J.C. BERNIER	Examineurs
J.M. FRIEDT	
L. SOCHET	

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

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
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. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER 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	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
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 économiques
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 économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
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. BERZIN Robert	Analyse
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
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. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
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 économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
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
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
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	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
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. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
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, électrotechnique, 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
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, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A ma Femme

A Anne et Severine

A ma Mère

A ma Grand-Mère

En souvenir de mon Père et de mon Grand-Père

Les travaux de recherche ont été effectués au Laboratoire de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L.

Je tiens à exprimer à son Directeur Monsieur le Professeur J.M.LEROY l'expression de ma vive reconnaissance pour l'attention constante qu'il a portée à ce travail. La confiance qu'il n'a cessé de m'accorder a été un précieux encouragement.

Monsieur le Professeur DELMON nous fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Nous le prions d'accepter toute notre reconnaissance.

Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille 1 a bien voulu être l'un des rapporteurs de ce mémoire, je l'en remercie vivement.

Nos remerciements vont également à Monsieur BERNIER, Professeur à l'E.N.S.C. Strasbourg, à Monsieur J.M. FRIEDT, Maître de Recherche au Centre Nucléaire de Strasbourg, ainsi qu'à L. SOCHET, Maître de Recherche à l'Université de Lille 1, qui ont accepté de faire partie du Jury.

Les spectres Mössbauer et X.P.S. ainsi que les courbes thermomagnétiques ont été réalisés respectivement dans les laboratoires de Monsieur FRIEDT, BONNELLE et BERNIER, je les remercie ainsi que les techniciens pour leur contribution à la présente étude.

Que tous nos camarades de laboratoire, en particulier H. BAUSSART et J.M. LEBRAS trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler à leur côté. Le climat d'amicale collaboration qu'ils ont su entretenir a toujours été d'un grand réconfort.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce présent mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I

ELABORATION DES CATALYSEURS

- I) Rappels bibliographiques
- II) Etude du système U-Sb-O
 - II-1) Préparation des composés de départ
 - II-2) Préparation des mélanges et techniques d'analyse
 - II-3) Etude des systèmes binaires
 - $UO_3 - Sb_2O_4$
 - $UO_3 - Sb_2O_5$
 - $USbO_5 - Sb_2O_5$
- III) Préparation des composés $USbO_5$ et USb_3O_{10} catalytiquement actifs
 - III-1) Préparation des précurseurs
 - III-2) Etude des précurseurs
 - III-3) Evolution des précurseurs en fonction de la température

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES OXYDES MIXTES $USbO_5$ ET USb_3O_{10}

- I) Etude structurale
- II) Etude morphologique
 - II-1) Examen au microscope électronique par transmission
 - II-2) Détermination des surfaces spécifiques et de la porosité

- III) Détermination des degrés d'oxydation de l'uranium et de l'antimoine
 - III-1) Détermination du degré d'oxydation de l'antimoine par spectroscopie Mössbauer
 - III-2) Caractérisation du degré d'oxydation de l'uranium par magnétochimie
- IV) Caractérisation de la surface des composés $USbO_5$ et USb_3O_{10} par spectroscopie X.P.S.

CHAPITRE III

PERFORMANCES CATALYTIQUES

- I) Etude au microréacteur pulsé chromatographique
- II) Etude au réacteur dynamique différentiel

CHAPITRE IV

MECANISME REACTIONNEL

- I) Caractérisation des espèces adsorbées
- II) Etude de la réduction et de la réoxydation du catalyseur
- III) Caractérisation des sites actifs
 - III-1) Analyse I.R.
 - III-2) Analyse Mössbauer
 - III-3) Analyse X.P.S.

RESUME ET CONCLUSIONS

INTRODUCTION

L'oxydation ménagée des oléfines légères permet l'obtention d'importants intermédiaires de synthèse par les procédés de catalyse hétérogène. Le développement de ce secteur de l'industrie chimique, conduit nécessairement à concevoir de nouveaux catalyseurs ou à améliorer ceux actuellement utilisés, l'objectif étant l'obtention de composés qui seront plus actifs et surtout plus sélectifs.

La connaissance des lois générales régissant l'activité et la sélectivité d'un catalyseur pour une réaction donnée demeure l'objectif essentiel tant des théoriciens que des praticiens de la catalyse. Dans cette optique, de nombreux chercheurs ont tentés de corrélérer les performances catalytiques et certaines caractéristiques physico-chimiques du solide. Ces corrélations ont parfois été généralisées à l'état de théorie.

La première a été proposée par VOLKENSTEIN (1), elle relie les propriétés catalytiques à la structure électronique du solide. La modélisation des différentes formes d'interaction entre le catalyseur et les réactifs a permis l'établissement de relations entre l'activité catalytique et certaines propriétés telle la conductivité électrique (2). Aucune action spécifique n'est toutefois attribuée à la surface du solide, ce qui constitue certainement l'une des principales faiblesses de la théorie.

Dans le cadre plus restreint des réactions d'oxydation, divers Auteurs ont tentés de relier les performances catalytiques à la nature de l'oxygène actif. Il est généralement admis que la réaction d'oxydation totale fait intervenir les ions $O^{\bar{}}$ chimisorbés (3) tandis que la réaction d'oxydation ménagée met en jeu les oxygènes du réseau (4).

Partant de l'hypothèse que l'activité du catalyseur est fonction de la réactivité de ces oxygènes, c'est à dire de leur mobilité, un certain nombre d'Auteurs ont essayé d'établir une relation entre ces deux paramètres. Pour les

catalyseurs oxydes métalliques, la mobilité des oxygènes peut être caractérisé par la chaleur de formation du composé à partir de ses éléments. KOMURO (5) montre ainsi que pour un grand nombre de métaux de transition, l'activité catalytique varie en fonction inverse de la chaleur de formation de l'oxyde. MOROOKA (6) propose quant à lui une relation quantitative entre l'activité catalytique et la chaleur de formation divisée par le nombre d'atomes d'oxygène. La diversité des résultats obtenus peut en partie s'expliquer par l'existence de plusieurs types d'oxygènes qui se différencient par leur énergie de liaison dans le réseau.

Si, en règle générale, l'activité d'un catalyseur est directement fonction de la mobilité de ses oxygènes, il n'en est pas de même en ce qui concerne la sélectivité. Diverses relations ont ainsi été proposées. Suite aux études infra-rouge sur de nombreux catalyseurs oxydes, TRIFIRO (7) attribue la sélectivité à la présence de doubles liaisons métal-oxygène. Cette relation n'est toutefois pas généralisable dans la mesure où divers oxydes ne possédant pas cette caractéristique, tel TeO_2 (8), sont sélectifs et où d'autres oxydes possédant cette double liaison, tel V_2O_5 ou MoO_3 (9) ne le sont pas. WEISS (10), quant à lui, émet l'hypothèse que c'est le caractère covalent ou polaire de la liaison métal oxygène qui oriente l'attaque initiale de la molécule d'hydrocarbure vers l'oxydation sélective ou l'oxydation totale.

Toutes les relations qui ont pu être établies entre les performances catalytiques et la nature de l'oxygène actif ne pouvaient guère espérer présenter un caractère général dans la mesure où les oxygènes du réseau sont distincts suivant leur environnement cationique. Dans ce contexte diverses corrélations ont été établies en particulier entre la sélectivité et la nature des cations. La première part de l'hypothèse que dans les réactions d'oxydation ménagée les espèces adsorbées (hydrocarbures) forment des liaisons π avec les cations de surface. Les catalyseurs doivent donc d'après GERMAIN⁽¹¹⁾ contenir un cation peu π liant, c'est à dire ne possédant pas d'électrons disponibles. Cette hypothèse est vérifiée pour les oxydes contenant les cations Mo^{6+} , V^{5+} ... (d^0) ou Sb^{5+} , Sn^{4+} , Cu^+ ,... (d^{10}) qui sont sélectifs.

Une seconde relation a été proposée; elle associe les performances catalytiques au caractère acide de Lewis du ou des cations du solide. On considère à cet effet la réaction catalytique comme une réaction acide base. Les atomes métalliques de la surface peuvent en effet présenter des lacunes, ce qui donne à ces cations un caractère acide de Lewis plus ou moins fort suivant le cation, les hydrocarbures insaturés ont quant à eux un caractère basique. Sur cette base, certains Auteurs ont pu établir que la sélectivité est fonction inverse de l'acidité du catalyseur(12).

Par ailleurs, diverses études semblent montrer que la sélectivité est d'autant meilleure que la coordinence du ou des cations du catalyseur est faible (13).

En conclusion, de nombreuses tentatives de corrélation entre propriétés physicochimiques et performances catalytiques n'ont pas permis d'aboutir à des règles générales de sélection des catalyseurs d'oxydation ménagée. Il est possible d'en trouver l'explication d'abord dans la difficulté de caractérisation des catalyseurs d'oxydation, composés généralement amorphes et présentant de nombreux défauts. De plus, à cause des difficultés expérimentales, l'analyse est souvent réalisée sur le solide seul, c'est à dire hors de son état d'équilibre avec le système réactionnel. Enfin, il n'est souvent tenu compte que des propriétés massiques et non superficielles du catalyseur. Il nous a semblé indispensable de veiller au respect de ces facteurs fondamentaux dans notre contribution à la connaissance des mécanismes catalytiques.

La réaction test choisie doit permettre une analyse quantitative et qualitative aisée des produits de la réaction. L'oxydation ménagée du propène en acroléine répond à ce critère. Elle possède en outre un intérêt industriel important, l'acroléine étant l'intermédiaire de la méthionine amino acide dont la demande est croissante. Le développement de cette production est lié à la mise au point de procédés d'oxydation catalytique directs simples et à haut rendement.

En 1948, HEARNE et ADAMS (14) réalisent l'oxydation directe du propène en acroléine sur oxyde de cuivre mais avec un rendement d'environ 50%.

En 1970, ADAMS (15) et CALLAHAN (16) obtiennent des rendements nettement

supérieurs en remplaçant l'oxyde de cuivre par le phosphomolybdate de bismuth, catalyseur mis au point initialement par IDOL (17) pour la réaction d'ammoxydation du propène en acrylonitrile, intermédiaire très important pour la fabrication des fibres acryliques et des matières plastiques.

Vers 1960, la Distiller Company (18) développe un oxyde mixte d'étain et d'antimoine.

A la même époque, la compagnie SOHIO (19) met au point un composé mélange d'oxyde d'uranium et d'antimoine. Ce dernier catalyseur a été beaucoup moins étudié et de nombreuses questions restent posées notamment sur la nature de la phase active et sur le mécanisme de l'oxydation.

Notre travail aura donc un triple objectif. Caractériser les phases du système catalytique U-Sb-O afin de pouvoir préciser la nature de la phase active, établir les relations entre propriétés physicochimiques et catalytiques et enfin définir un mécanisme réactionnel.

CHAPITRE I

ELABORATION DES CATALYSEURS

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les procédés de préparation des oxydes d'uranium et d'antimoine utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation ménagée ou d'ammoxydation des alcènes sont rassemblés dans le tableau n° I. Nous constatons que dans la plupart des cas le produit final est un mélange d'oxydes parmi lesquels figurent le plus souvent les phases $USbO_5$ et USb_3O_{10} . Les performances catalytiques du système U-Sb-O sont généralement attribuées à la présence de ces deux oxydes mixtes.

Dans une première étape nous avons repris les méthodes proposées respectivement par GRASSELLI (20) et DE ROCH (28), qui sont d'après la bibliographie les seules techniques de préparation conduisant à des oxydes mixtes purs et catalytiquement actifs. Nous avons cependant toujours abouti à un mélange. La mise au point d'une synthèse permettant l'obtention des composés $USbO_5$ et USb_3O_{10} parfaitement définis s'est donc avérée nécessaire et constitue la première partie de notre travail.

II - ETUDE DU SYSTEME U-Sb-O

Le but de cette étude préliminaire n'est pas de déterminer le diagramme d'équilibre, mais de préciser le domaine d'existence des différentes phases caractéristiques et de procéder aux diverses préparations de composés parfaitement définis contenant de l'uranium et de l'antimoine.

Les techniques utilisées sont essentiellement la diffraction des RX et l'analyse thermique différentielle.

II.1 - Préparation des composés de départ

Il est nécessaire de partir de variétés cristallographiques bien définies, afin de suivre convenablement l'évolution des spectres de diffraction des différents mélanges.

Réactifs	Préparation	Composé	Ré
Sb ₂ O ₃ et UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O en solution nitrique 70% (rapports variables)	- Chauffage à reflux 3h puis refroidissement - Ajustement à PH=8 par l'ammoniaque - Filtration et séchage du précipité 24h à 120°C - Chauffage 16h à 427°C - Calcination 16h à 927°C	UO ₂ Sb ₃ O ₇ U ₃ Sb ₃ O ₁₄	20
U/Sb = 1/9,2 USb ₃ O ₁₀	- Dissolution par HCl de l'excès d'oxyde d'antimoine - Décomposition thermique à 1090°C	USb ₃ O ₁₀ USbO ₅	2
Sb métallique UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O en solution nitrique (rapports variables)	- Evaporation à sec - Addition de HNO ₃ concentré - Evaporation et séchage 1h à 130°C (A) - Chauffage 16h à 475°C, 16h à 750°C 16h à 400°C, 16h à 1000°C (B) - Chauffage 2h à 500°C, élévation rapide à 1000°C 16h, broyage puis 16h à 1000°C	USb ₃ O ₁₀ + USbO ₅	22
Sb ₂ O ₃ et (CH ₃ COO) ₂ UO ₂ , 2H ₂ O en solution chlorhydrique (rapports variables)	- Ajustement à pH=7-8 par NH ₄ OH → précipitation - Chauffage 90-100°C - Filtration et lavage du précipité jusqu'à élimination du NH ₄ Cl - Séchage 12h à 110°C et calcination 16h à 725°C	USbO ₅ + U ₃ O ₈ USb ₃ O ₁₀ + Sb ₂ O ₄ + Sb ₆ O ₁₃	23
SbCl ₃ et (CH ₃ COO) ₂ UO ₂ , 2H ₂ O en solution chlorhydrique	- Même processus opératoire		
Sb ₂ O ₅ dans KOH en fusion puis dans H ₂ O (CH ₃ COO) ₂ UO ₂ , 2H ₂ O	- Neutralisation par HCl - Filtration et lavage - Séchage et calcination à 700°C		
Sb ₂ O ₃ -UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O en solution nitrique 3Sb/1U et 1Sb/1U	- 16h à 925°C	USb ₃ O ₁₀ + USbO ₅	24
Sb ₂ O ₃ dans HCl (CH ₃ COO) ₂ UO ₂ , 2H ₂ O Sb/U = 5/2	- Ajustement à PH=7 par NH ₄ OH - Filtration, lavage, séchage 12h à 110°C - Calcination 5h à 800°C	USb ₃ O ₁₀ + USbO ₅	25
Idem réf. 23 avec Sb/U = 4	- Référence 23	USb ₃ O ₁₀ + Sb ₂ O ₄ + Sb ₆ O ₁₃	26
Sb ₂ O ₅ + Na ₂ UO ₄ en solution nitrique Sb/U = 4	- Suspension séchée sous vide 2h à 110°C, 15h à 500°C, 1h à 900°C	USb ₃ O ₁₀ + Sb ₂ O ₅	27
Solution SbCl ₃ UO ₂ (NO ₃) ₂ 6H ₂ O Sb/U = 3 et Sb/U = 1	- On a précipitation de Sb ₂ O ₃ et d'uranate d'uranium - Calcination par paliers successifs de 100°C à partir de 550°C jusque 950°C	USb ₃ O ₁₀ et USbO ₅	28

Tableau n° I



- β UO_3 est obtenu par traitement thermique, sous vide dynamique durant 4h à 400°C, du trioxyde d'uranium PROLABO RP

- β Sb_2O_4 est obtenu par traitement thermique à 820°C de l'hémipen-oxyde d'antimoine PROLABO RP.

II.2 - Préparation des mélanges et techniques d'analyse

Les mélanges mis en jeu sont caractérisés par leur rapport atomique $x = \frac{\text{nombre d'atomes d'uranium}}{\text{nombre d'atomes d'antimoine}}$. L'étude générale des diagrammes est effectuée en faisant varier x de $\frac{1}{10}$ à 10, puis les compositions des phases sont précisées par des variations plus faibles de 0,1. Les constituants sont mélangés en proportions variables, broyés au mortier d'agate, puis introduits dans des tubes de silice qui sont scellés sous vide et portés pendant 24h à la température désirée. Les divers essais sont réalisés à 400, 500, 670, 730, 880 et 900°C.

La détermination précise des températures de formation et de décomposition des différentes phases nous a conduit à utiliser l'ATD qui permet également de mettre en évidence d'éventuelles transformations polymorphiques au sein des échantillons.

II.3 - Etude des systèmes binaires

II.3.1 - Système UO_3 - Sb_2O_4

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau n° II. A partir de 500°C les spectres X indiquent la présence d'une phase nouvelle (A) quelle que soit la valeur du rapport U/Sb. Cette phase (A) apparaît pure aux rayons X à partir de 880°C et pour le rapport U/Sb = 1/1, l'analyse chimique confirme la composition USbO_5

L'analyse cristallographique révèle en outre l'existence d'une phase nouvelle (B) dans le domaine de température 500 - 830°C pour des rapports U/Sb = 1/1, 1/2, 1/3. Cette phase (B) est toujours présente en faible quantité; elle n'a jamais été obtenue pure dans ces conditions expérimentales, il a donc été impossible de l'analyser à ce stade.

Aucun pic caractéristique ne figure sur le thermogramme de l'ATD effectué sur un mélange stoechiométrique UO_3 - Sb_2O_4 dans le domaine 20 - 1000°C

II.3.2 - Système UO₃ - Sb₂O₅

L'examen des intensités relatives des raies de diffraction X indique une concentration maximale du composé (A) pour le rapport U/Sb = 1/1 à 890°C et du composé (B) pour le rapport U/Sb = 1/3 à la même température. Dans ces conditions opératoires, nous avons toujours abouti à un mélange.

II.3.3- Système USbO₅ - Sb₂O₅

A partir de ces phases et quelle que soit la température du traitement, on obtient un mélange phase (B) - USbO₅ - Sb₂O₅ avec une concentration maximale de la phase (B) à 880°C.

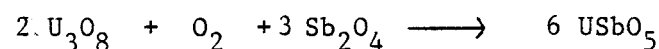
Divers essais de synthèse à partir des oxydes simples UO₃, Sb₂O₄ et Sb₂O₅ ont également abouti à la formation d'un mélange.

Dans une troisième série d'expériences, nous avons opté pour un mélange USbO₅ - Sb₂O₄ de rapport U/Sb = 1/3. Le traitement thermique à l'air de ces oxydes à la température de 890°C conduit à la formation de la phase (B) pure. L'analyse chimique vérifie la composition USb₃O₁₀.

CONCLUSION

L'étude du système U-Sb-O a permis de mettre en évidence deux composés caractéristiques USbO₅ et USb₃O₁₀ et d'en préciser les conditions d'obtention.

La formation de la phase USbO₅ doit procéder suivant la réaction:



Cette réaction est quantitative pour le rapport U/Sb = 1/1 à la température de 880°C

La formation de la phase USb₃O₁₀ s'accompagne de celle de USbO₅, sauf dans le cas du traitement sous air d'un mélange USbO₅ - Sb₂O₄

L'instabilité du pentoxyde d'antimoine au delà de 380°C permet d'expliquer l'impossibilité d'obtenir le composé USb₃O₁₀ à partir de la réaction USbO₅ + Sb₂O₅ ou 2UO₃ + Sb₂O₄ + 2Sb₂O₅.

Tableau n° II

SYSTEME $UO_3 - Sb_2O_4$: PHASES IDENTIFIEES PAR DIFFRACTION X

U/Sb	400°C	500°C	670°C	730°C	830°C	880°C
1/1	βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ ϵ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ ϵ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅
1/2	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4
1/3	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4	USbO ₅ USb ₃ O ₁₀ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4
1/5	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4 U ₃ O ₈ ϵ	USbO ₅ βSb_2O_4
2/1	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈
3/1	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈
5	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈
10	βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4	USbO ₅ βSb_2O_4 ϵ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈	USbO ₅ U ₃ O ₈

III - PREPARATION DES COMPOSES $USbO_5$ ET USb_3O_{10} CATALYTIQUEMENT ACTIFS

D'une manière générale la préparation d'oxydes mixtes catalytiquement actifs s'effectue en trois étapes :

- Mise en solution des sels contenant les éléments actifs
- Formation d'un précurseur solide ayant si possible la composition du catalyseur final
- Calcination en atmosphère oxydante, inerte ou réductrice, suivant le degré d'oxydation recherché pour les cations.

La préparation des catalyseurs suivant ce schéma conduit toujours à la formation de solides possédant une aire spécifique plus élevée que ceux obtenus par traitement thermique direct des oxydes.

La seconde étape est particulièrement importante, car de l'homogénéité du précurseur va dépendre celle du solide final après calcination.

Deux techniques ont été utilisées : la précipitation et la gélification. La précipitation, technique générale, consiste à obtenir le précurseur à partir d'un ou des sels solubles par action d'un agent précipitant. Cette opération est facile à réaliser mais ne permet pas toujours d'obtenir des échantillons très homogènes car la composition de la phase ultime varie souvent du début à la fin de la précipitation.

La gélification ne présente pas cet inconvénient, elle peut être réalisée de deux manières différentes, soit par adjonction d'un agent gélifiant, soit par autogélification qui peut se produire dans certains cas lorsque l'on agite vigoureusement le mélange des sels solubles. Le procédé conduit à la formation d'un gel transparent dur.

III.1 - Préparation des précurseurs

III.1.1 - Précurseurs P_I et P_I' obtenus par coprécipitation

On ajoute à une solution molaire de trioxyde d'antimoine dans HCl à 38 % une quantité suffisante de solution molaire d'acétate d'uranyle dans HCl à 38 % pour obtenir les mélanges présentant les rapports respectifs U/Sb = 1/3 et 1/1. A chacun des deux mélanges on ajoute goutte à goutte une solution d'ammoniaque à 28 % jusque pH = 7,5

Les courbes de pH métrie présentent dans les deux cas un important palier de coprécipitation entre pH = 1 et 6,3.

Les précipités jaunes obtenus sont lavés jusque disparition des chlorures dans le filtrat, puis séchés à l'étuve à 110° C pendant 12 h. L'analyse chimique confirme les rapports, U/Sb = 1/3 et 1/1 pour chacun de ces deux précurseurs symbolisés respectivement par P_I et P_I' dans la suite du mémoire.

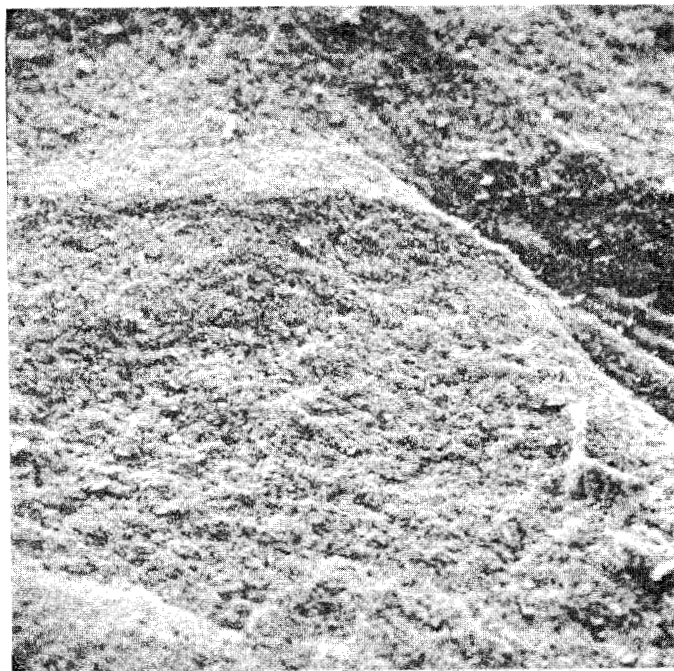
III.1.2 - Précurseurs P_{II} et P_{II}' obtenus par gélification

On ajoute à une solution molaire de trichlorure d'antimoine dans l'acide nitrique à 70 % une quantité suffisante de solution molaire d'acétate d'uranyle dans HNO₃ à 70 % pour obtenir un mélange de rapport U/Sb = 1/3 ou 1/1.

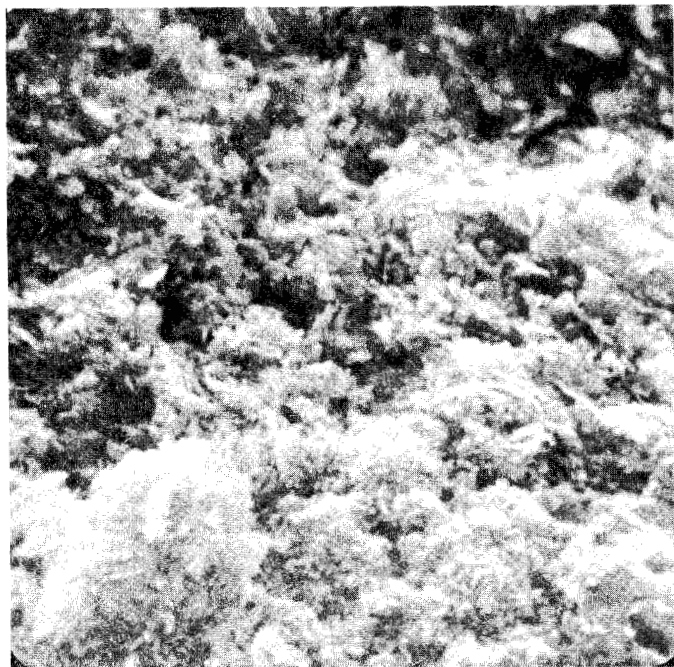
Chaque mélange est porté à 100° C sous très forte agitation, il apparaît presque immédiatement un gel transparent qui durcit rapidement. L'analyse chimique confirme les rapports U/Sb = 1/3 et 1/1 dans ces deux précurseurs symbolisés par P_{II} et P_{II}' dans la suite du mémoire.

III.2 - Etude des précurseurs

Les clichés obtenus au microscope électronique à balayage montrent l'aspect floconneux du précurseur coprécipité (photo 1) par comparaison à l'aspect vitreux du précurseur gélifié (photo 2).



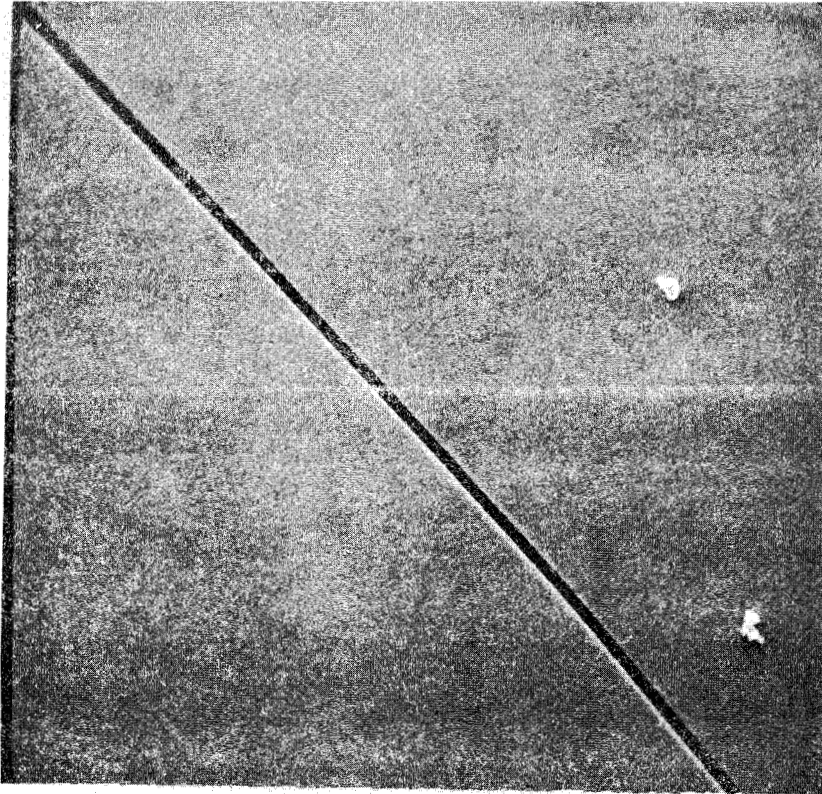
x 1400



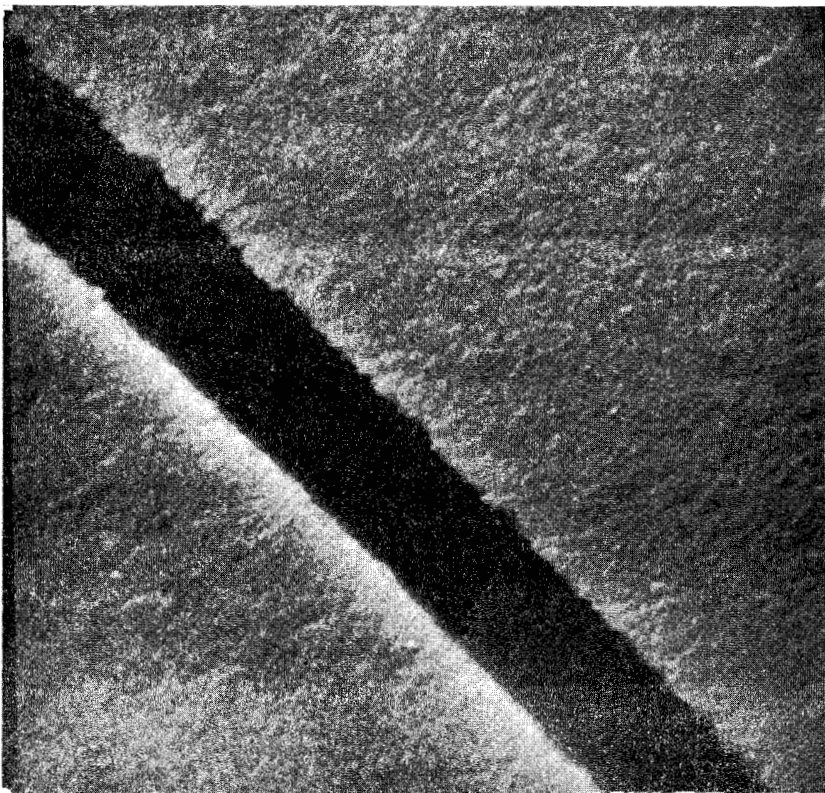
x 14000



PHOTO 1 - Précurseur I obtenu par coprécipitation



x 1300



x 13000



PHOTO 2 - Precurseur II obtenu par gelification

L'homogénéité des précurseurs est vérifiée par microanalyse à la sonde électronique.

L'émission de photons X, caractéristiques des deux éléments U et Sb, est produite par le bombardement de l'échantillon à l'aide d'électrons accélérés et focalisés dans environ $1 \mu^3$ qui sera donc le volume limite pour la notion d'homogénéité.

- Préparation des échantillons

La technique requiert des échantillons plans et possédant une bonne conductivité. La poudre à analyser est préalablement enrobée dans une résine époxy. La pastille obtenue est polie puis rendue conductrice en surface par dépôt sous vide d'une couche mince et régulière de carbone (10 à 30 μ d'épaisseur).

- Choix des conditions d'analyse

L'analyse des rayonnements caractéristiques doit s'effectuer d'un même côté du faisceau électronique afin que les effets de relief perturbent d'une manière identique l'intensité des raies. Nous avons opté pour la raie $L\alpha_1$ de l'antimoine (3,439 Å) et la raie la plus proche de l'uranium soit $M\alpha_1$ (3,910 Å) qui peuvent s'analyser d'un même côté du faisceau électronique par le même cristal (P.E.T.). Le choix judicieux des conditions d'excitation (tension d'accélération 20 kV) conduit à des intensités X suffisamment intenses qui permettent le traitement statistique des résultats suivant une distribution gaussienne

Un autre problème particulièrement important en microanalyse par sonde électronique est le choix des témoins. En ce qui concerne l'élément antimoine, l'échantillon de référence est de l'antimoine métallique. Il faut néanmoins signaler qu'il est délicat de comparer l'émission X provenant d'un échantillon qui possède une certaine porosité à celle d'un échantillon massif. Pour l'uranium le problème est plus délicat car il n'existe pas de témoins satisfaisant pour cet élément (oxydation rapide de l'uranium à l'air, écarts à la stoechiométrie des divers oxydes). Le choix de la référence s'est donc fixé en définitive sur l'un de nos échantillons dont nous avons vérifié, d'une part la valeur trois du rapport Sb/U par analyse chimique et d'autre part la parfaite homogénéité à la microsonde électronique. De plus le choix d'un témoin proche des échantillons

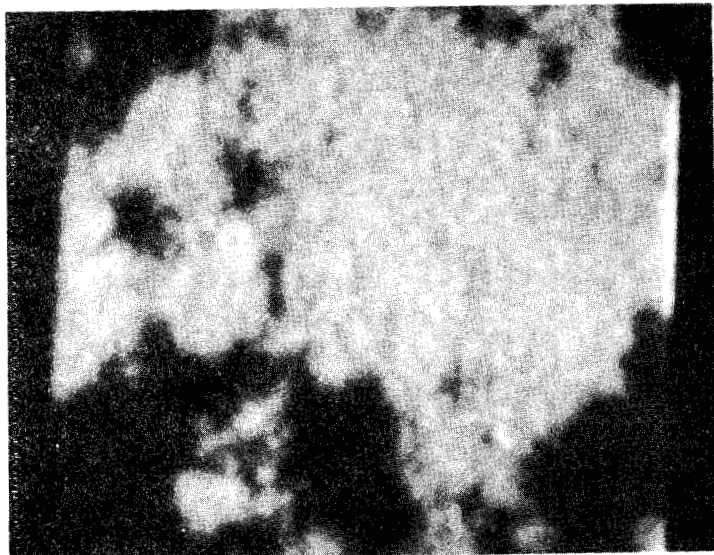


Image X de l'uranium (300 = 10 cm)

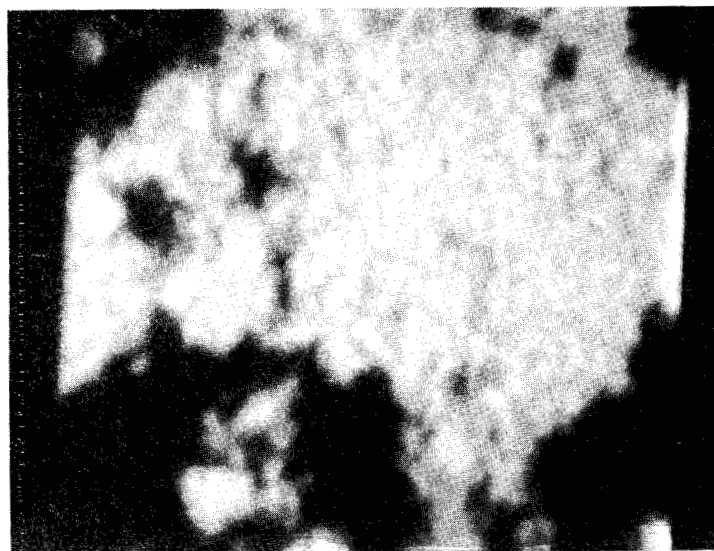


Image X de l'antimoine (300 = 10 cm)

PHOTO 3 - Répartition de U et Sb dans le précurseur coprécipité



analysés permet de négliger les corrections de numéro atomique et d'absorption, qu'il serait par ailleurs difficile d'évaluer car la valeur du coefficient d'absorption massique de la raie $L\alpha_1$ de l'antimoine dans l'uranium est inconnue.

- Résultats

L'uranium et l'antimoine sont parfaitement répartis dans les quatre précurseurs ; à titre d'exemple nous avons visualisé sur la photo 3 les distributions respectives des deux éléments dans le précurseur coprécipité (I) $U/Sb=1/3$

III.3 - Evolution des précurseurs en fonction de la température

Quel que soit le précurseur étudié, aucun pic caractéristique n'est mis en évidence sur les thermogrammes d'ATD réalisés avec des vitesses de chauffe de $300^\circ/h$ dans le domaine $20-1000^\circ C$.

Nous avons dès lors opté pour une autre technique : la diffraction X à haute température qui permet de suivre à chaque instant les différentes phases cristallisées.

L'étude est réalisée à l'aide d'une chambre à focalisation NONIUS équipée d'un four électrique réglé. Deux fenêtres en béryllium ménagent d'un côté le passage du faisceau primaire, et de l'autre celui des rayons diffractés qui viennent impressionner un film photographique animé d'un mouvement linéaire de translation suivant un axe perpendiculaire au faisceau.

La mise en oeuvre de la technique est simple, cependant l'obtention de résultats interprétables nécessite de fixer avec rigueur un certain nombre de paramètres judicieusement sélectionnés. En particulier, le déplacement du film doit être suffisamment lent de manière à obtenir une impression convenable, mais suffisamment rapide afin d'éviter le chevauchement des raies de diffraction lors de transformations successives de l'échantillon. Un compromis doit donc être trouvé dans chaque cas.

Le porte-échantillon est constitué d'une grille de platine : un peu de produit finement broyé est mis en suspension dans l'alcool puis déposé sur la grille. Après évaporation du liquide, il reste sur le support une fine couche

dont l'épaisseur doit permettre une faible absorption tout en préservant un pouvoir de diffraction suffisant.

Chaque précurseur a été étudié dans l'intervalle de température 350°-1000° C pour trois programmations différentes de la vitesse du film : 1,2 et 5 mm/h ce qui correspond à un défilement de 6 cm de la pellicule photo respectivement en 60,30 et 12 h.

Le tableau n° III rassemble les différentes phases cristallisées identifiées au cours de l'étude. Les clichés 4, 5, 6 et 7 montrent l'évolution de chaque précurseur en fonction de la température. Les figures 1, 2, 3 et 4 correspondantes, caractérisent l'évolution des intensités des différentes phases qui se forment

		U/Sb = 1/3		U/Sb = 1/1	
précurseur Phases		P _I Coprécipité	P _{II} Gélifié	P' _I Coprécipité	P' _{II} Gélifié
USbO ₅	apparition	790°C	730°C	650°C	790°C
	maximum		830°C		890°C
	disparition		900°C		
USb ₃ O ₁₀	apparition	910°C	850°C		
	maximum	940°C	930°C		
	disparition	980°C			
[Sb ₂ O ₅] maximum		Toujours présent entre 550° C et 950° C			
U ₃ O ₈	apparition	990°C			710°C
	maximum				780°C
	disparition				835°C

Tableau n° III

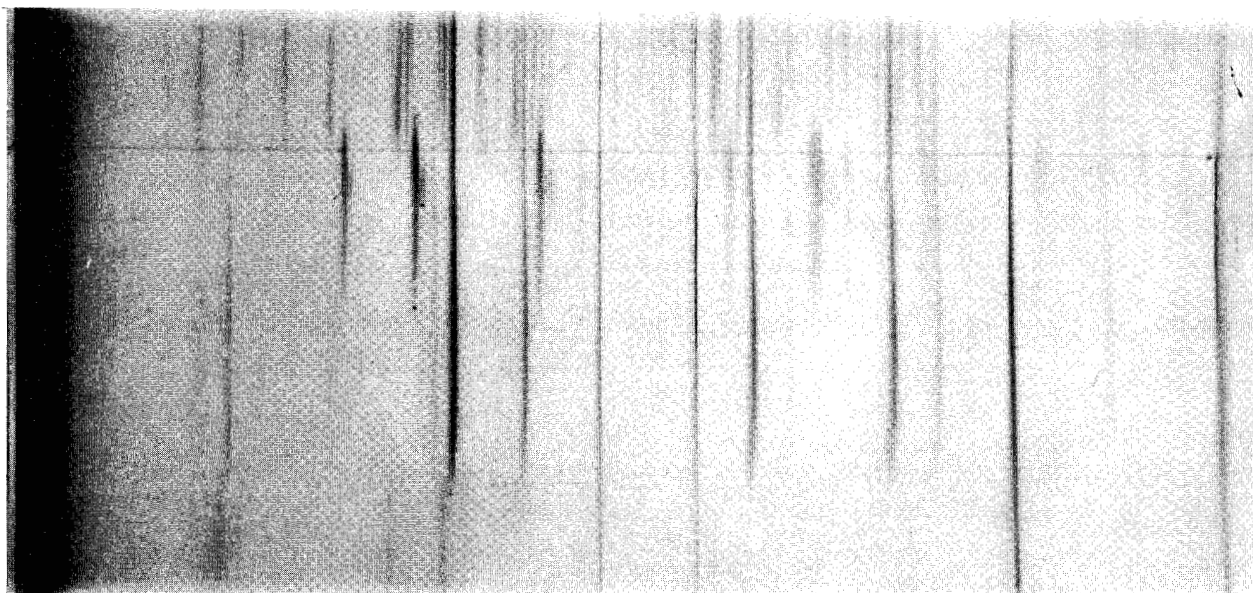


PHOTO 4 - Evolution du précurseur I en fonction de la température

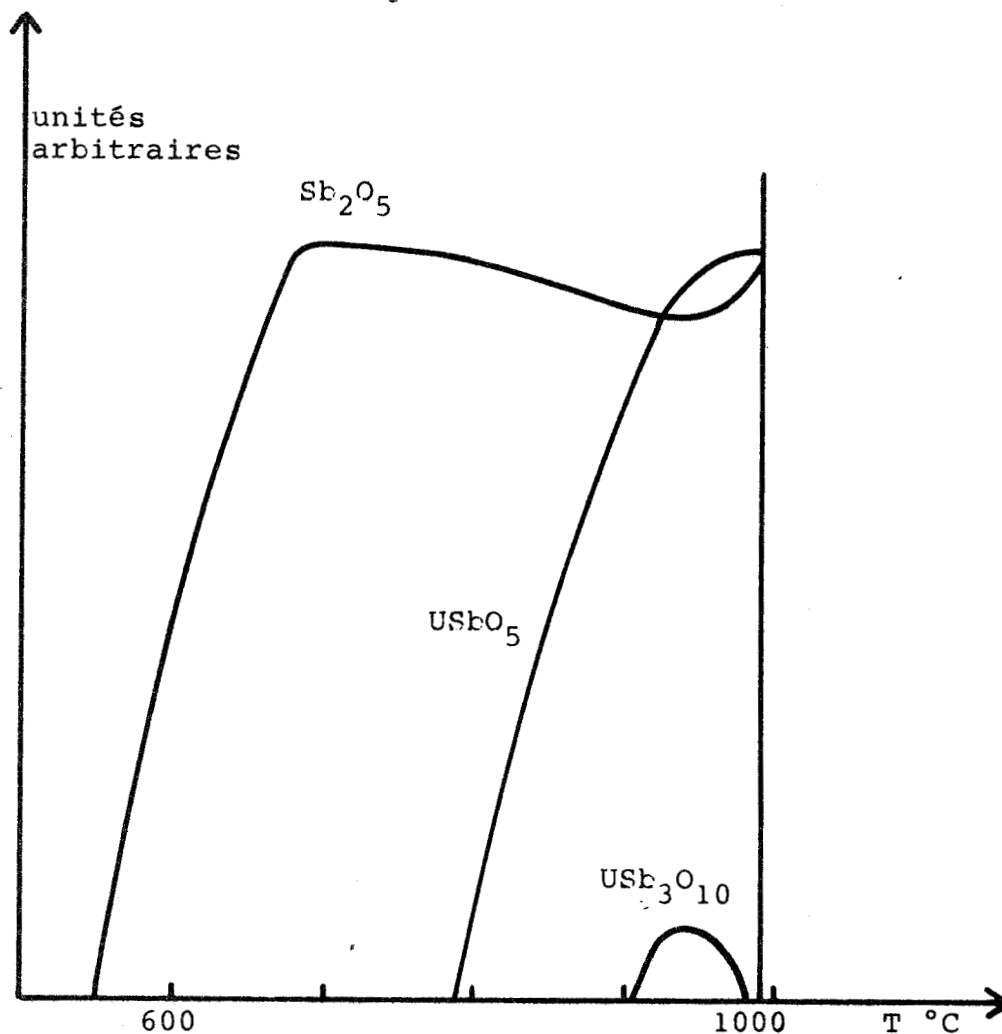


FIGURE 1 - Evolution des intensités en fonction de la température

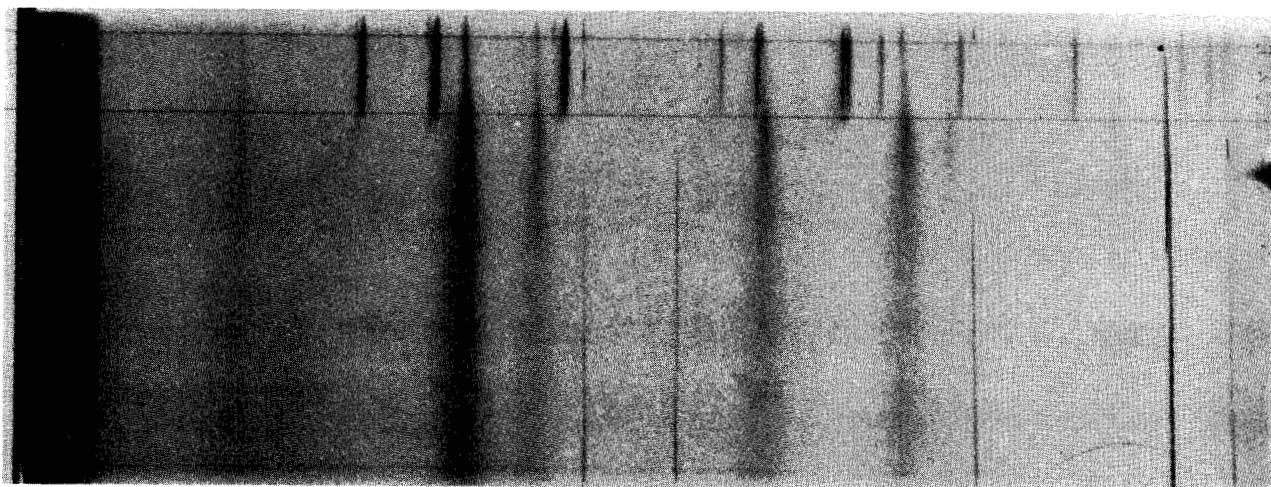


PHOTO 5 - Evolution du précurseur II en fonction de la température

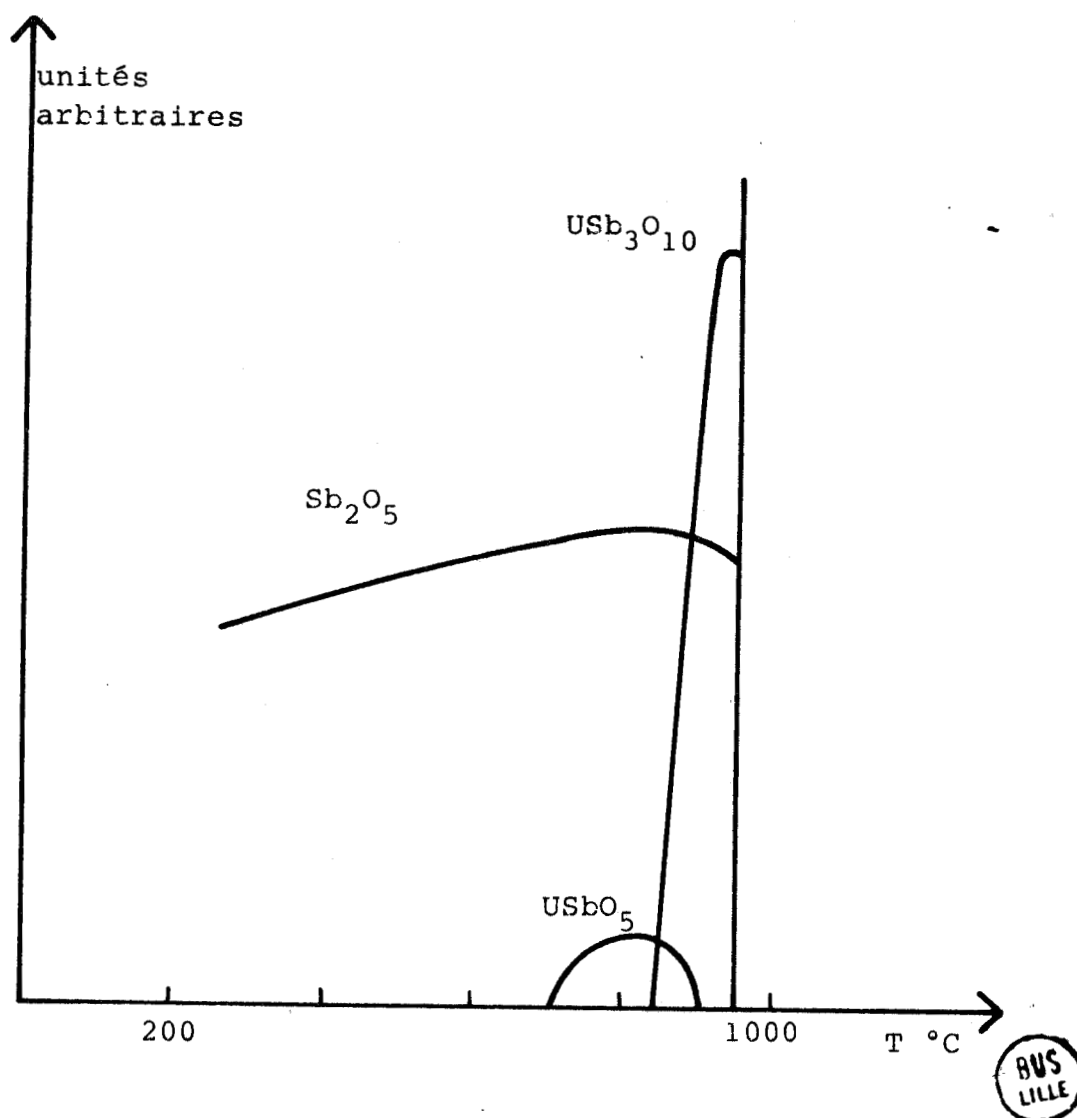


FIGURE 2 - Evolution des intensités en fonction de la température

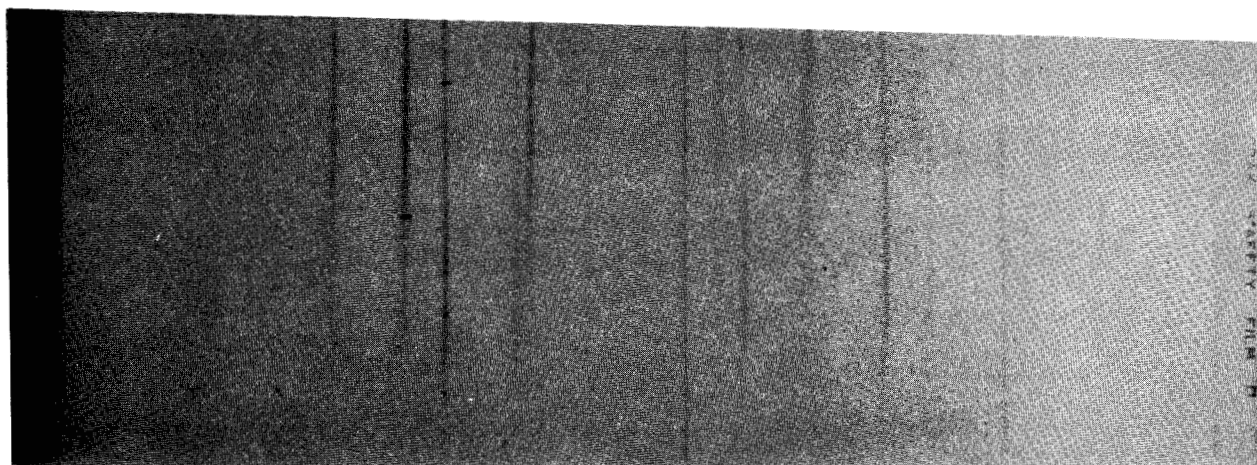


PHOTO 6 - Evolution du précurseur III en fonction de la température

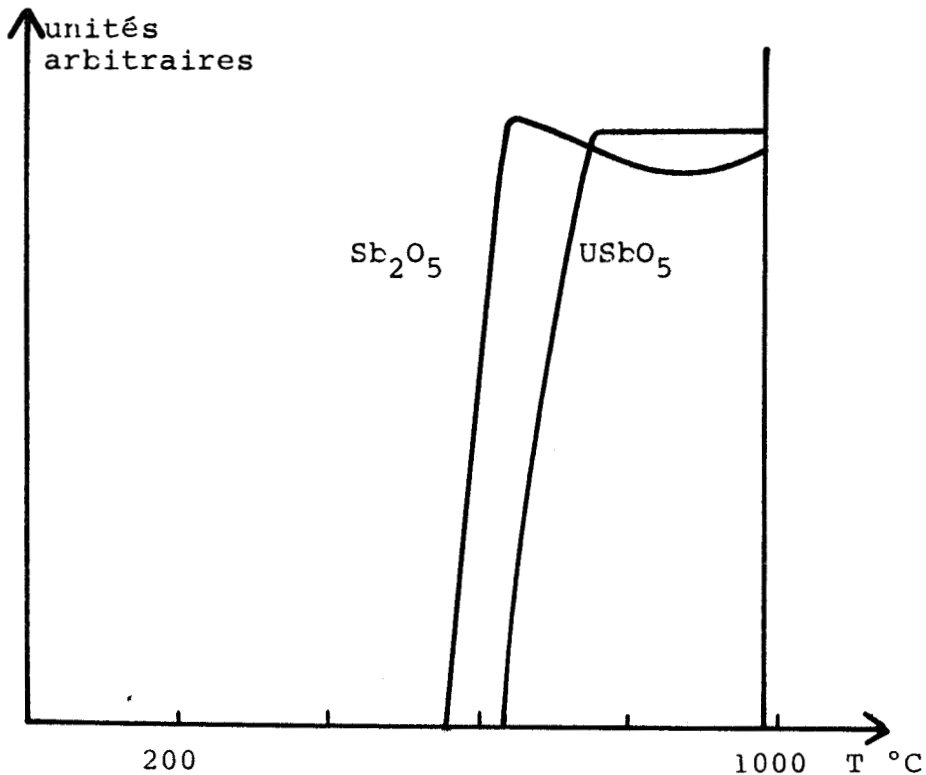


FIGURE 3 - Evolution des intensités en fonction de la température

RUS
LILLE

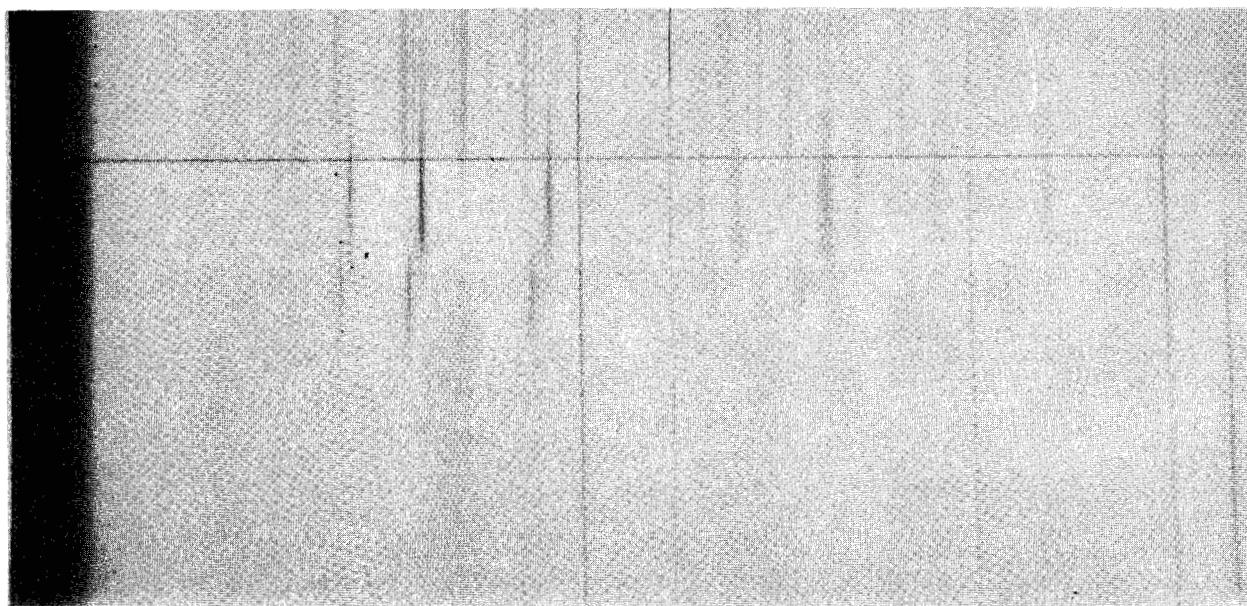


PHOTO 7 - Evolution du précurseur IV en fonction de la température

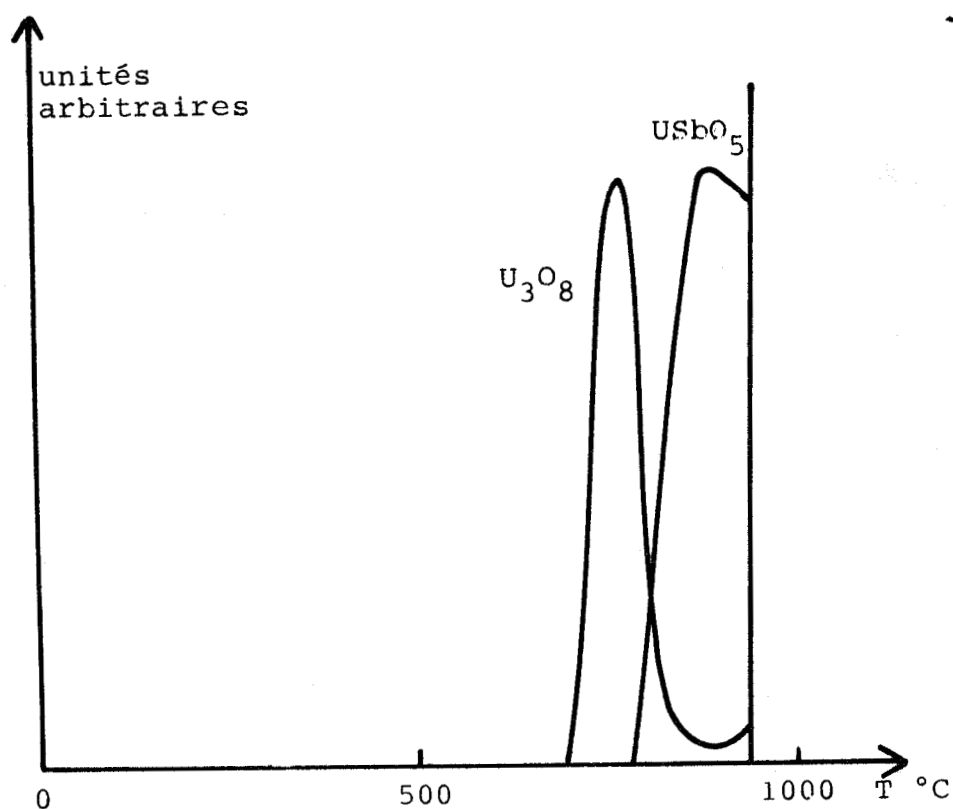


FIGURE 4 - Evolution des intensités en fonction de la température



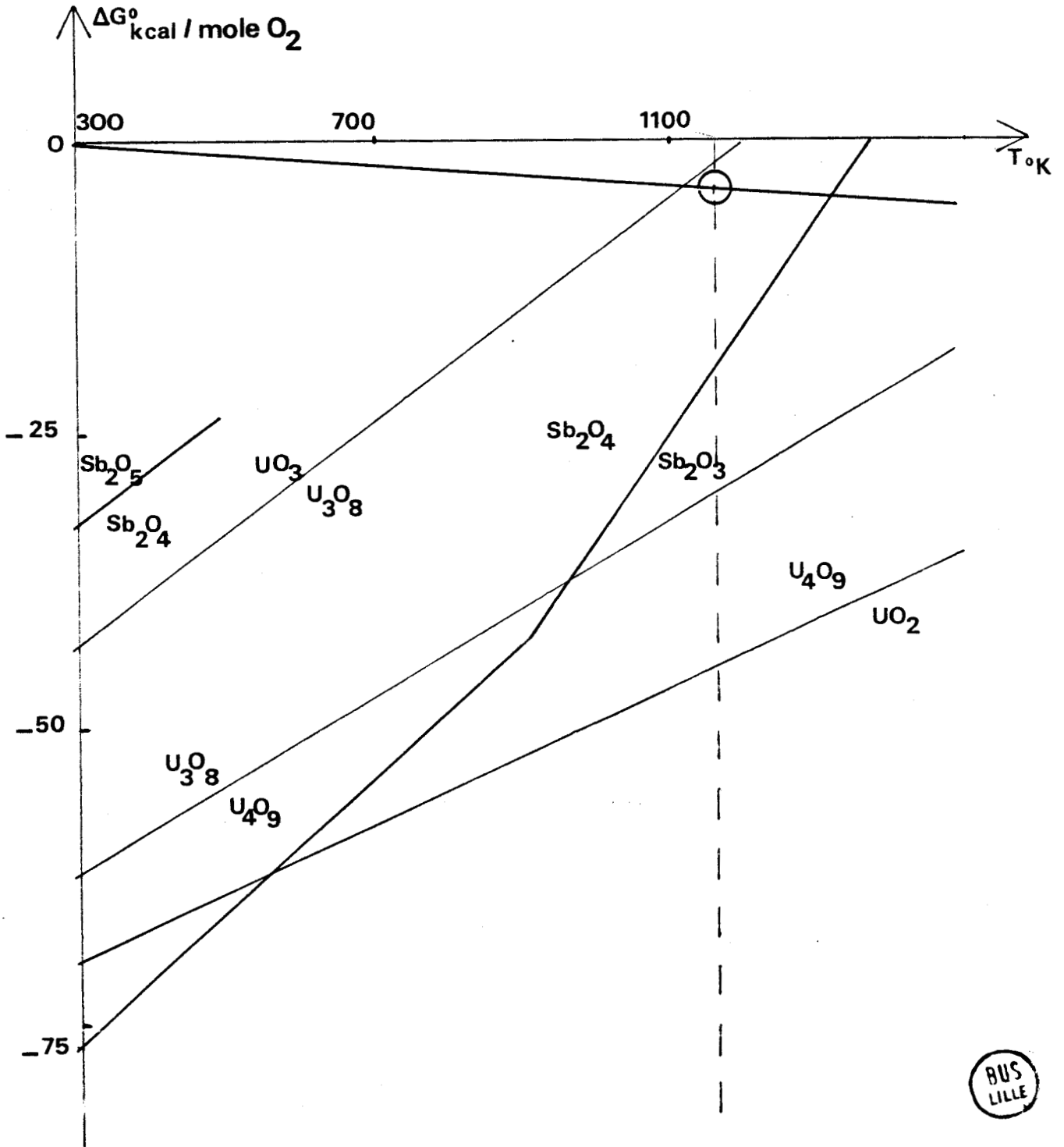


Figure 5 - Diagramme des équilibres thermodynamiques relatifs aux oxydes d'uranium et d'antimoine.

Analyse des spectres X

a) Quel que soit le précurseur:

- On observe l'existence d'une phase présentant le spectre X du composé Sb_2O_5 . Or l'analyse du diagramme des équilibres thermodynamiques, établi pour les oxydes d'antimoine, figure 5, montre que Sb_2O_4 est l'oxyde stable à partir de $380^\circ C$. Il faut donc admettre comme GRASSELLI que la phase Sb_2O_5 est stabilisée par l'oxyde mixte $USbO_5$, soit émettre l'hypothèse d'une phase isostructurale de Sb_2O_5 . N'ayant pu trancher, nous symboliseront cette phase par $[Sb_2O_5]$ dans la suite du mémoire.

-L'oxyde mixte $USbO_5$ apparaît bien cristallisé à partir de $650^\circ C$.

b) Dans le cas des précurseurs $U/Sb = 1/3$ l'oxyde mixte USb_3O_{10} est identifié vers $900^\circ C$, toujours en très faible quantité par rapport aux composés $USbO_5$ et $[Sb_2O_5]$

c) Les deux oxydes mixtes sont thermiquement peu stables. Au delà de $950^\circ C$ USb_3O_{10} se dégrade pour donner $USbO_5$ cette dernière phase se décomposant elle même rapidement pour donner U_3O_8 .

En conclusion, il est impossible d'obtenir les oxydes mixtes par calcination des précurseurs à température programmée.

III.4 - Evolution des phases en fonction du temps de calcination

L'échec des calcinations à température programmée nous a conduit à introduire les précurseurs dans un four à température fixée.

L'analyse des résultats précédents a permis d'adopter une température de $900^\circ C$ pour laquelle divers essais ont été réalisés afin de déterminer les durées de calcination.

L'évolution des phases en fonction du temps est suivie par les tech-

niques de diffraction X et de microanalyse par sonde électronique dans le but d'étudier à la fois la composition et l'homogénéité des différents échantillons.

Nous ne détaillons que la partie concernant le précurseur I car il conduit au catalyseur présentant les meilleures performances catalytiques pour la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine.

Le tableau n°IV montre que dans les conditions expérimentales précisées la formation de l'oxyde mixte USb_3O_{10} passe par l'intermédiaire de la phase $USbO_5$ qui réagit avec Sb_2O_4 en présence d'oxygène. Au delà de 4h de traitement on observe une dégradation de la phase USb_3O_{10} avec formation de $USbO_5$. Nous pouvons remarquer que le fait de porter le précurseur directement dans un four à la température de $900^\circ C$ provoque la formation de l'oxyde Sb_2O_4 et non de la phase $[Sb_2O_5]$ composé qui se forme systématiquement lors d'un chauffage programmé du précurseur. Il semble donc que la phase Sb_2O_5 soit stabilisée par l'oxyde mixte $USbO_5$ ce qui rend difficile une réaction entre ces deux composés pour former USb_3O_{10} .

Temps de calcination en mn	Microsonde électronique M.S.E.		Diffraction X
	Rapport atomique Sb/U	Déviatation normale standart σ	Phases
1	3,04	0,21	$USbO_5 + Sb_2O_4$
30	2,98	0,21	$USbO_5 + Sb_2O_4$ + USb_3O_{10}
90	3,01	0,15	USb_3O_{10}
120	3,01	0,15	USb_3O_{10}
240	2,93	0,12	USb_3O_{10}
300	2,93	0,22	USb_3O_{10}
4200	2,86	0,29	$USb_3O_{10} + USbO_5$

Tableau n° IV

L'étude par microsonde électronique des échantillons suivant leur durée de calcination a permis de préciser le temps nécessaire à la synthèse du catalyseur USb_3O_{10}

Pour les temps de calcination compris entre 1h30 et 5h, la phase USb_3O_{10} apparaît pure aux rayons X, figure 6. Néanmoins les histogrammes de répartition du rapport Sb/U, figure 7, présentent une distribution gaussienne, avec un écart type expérimental proche de la valeur théorique $\sigma = 0,1$, uniquement dans l'intervalle 2h-4h. La répartition homogène des éléments uranium et antimoine a également été vérifiée par microsonde électronique.

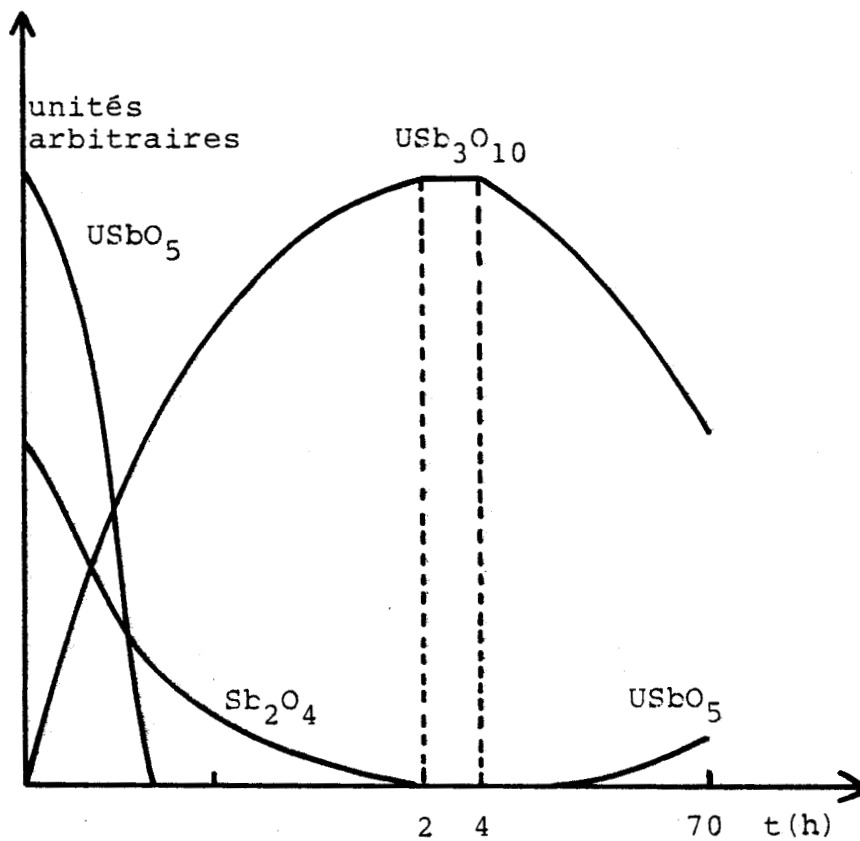


Figure 6 - Evolution des phases en fonction du temps de calcination à 900°C

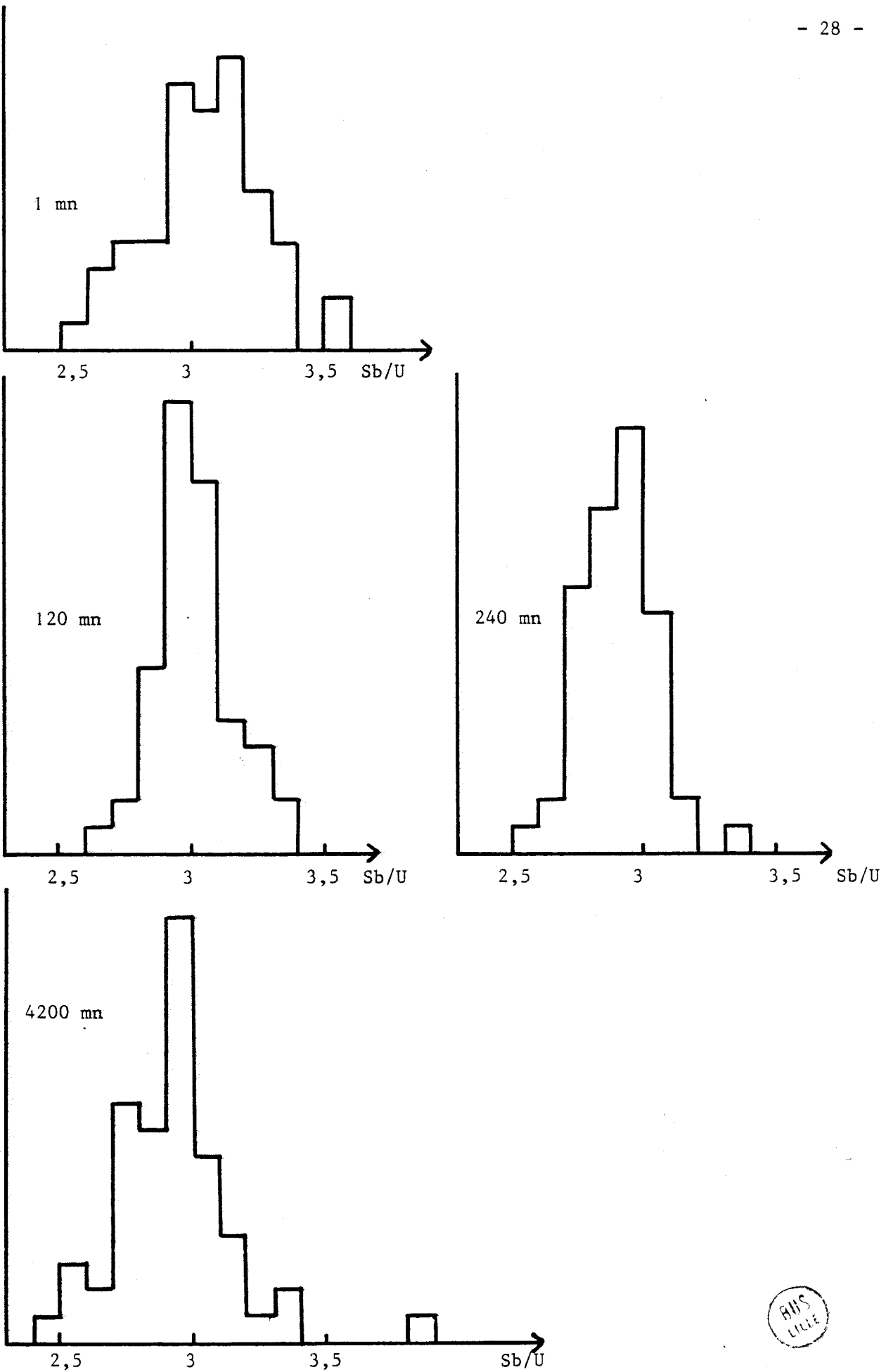


Figure 7 - Histogrammes de répartition de U/Sb

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICOCHEMIE DES OXYDES MIXTES

$USbO_5$ et USb_3O_{10}

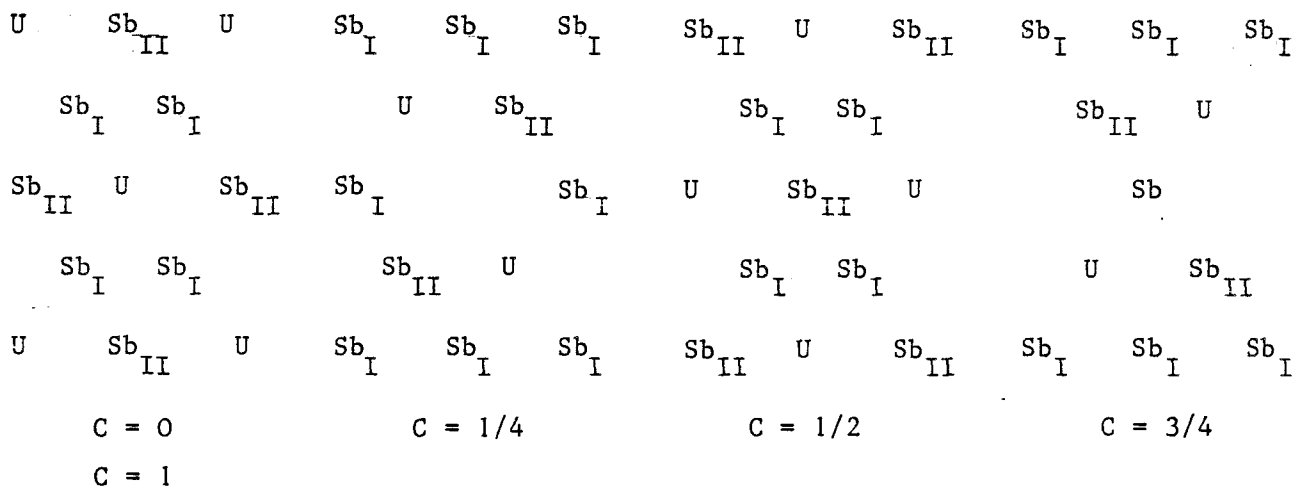
I - ETUDE STRUCTURALE

Nous rappelons simplement les résultats de l'étude sur cliché de poudre effectuée par GRASSELLI (21) que nous avons par ailleurs confirmée. Les raies des spectres X des deux oxydes $USbO_5$ et USb_3O_{10} sont indexées sur la base d'une maille orthorhombique. Les valeurs des paramètres cristallographiques sont rassemblées dans le tableau n° V.

USb_3O_{10}	$USbO_5$
Système orthorhombique	Système orthorhombique
$a = 7,346 \text{ \AA}$	$a = 7,53 \text{ \AA}$
$b = 12,72 \text{ \AA}$	$b = 13,04 \text{ \AA}$
$c = 15,40 \text{ \AA}$	$c = 15,80 \text{ \AA}$
$Z = 8$	$Z = 16$

Tableau n° V

L'auteur propose un arrangement des atomes pour chacune des deux phases $USbO_5$ et USb_3O_{10} . La maille USb_3O_{10} contient un type d'uranium, deux types d'antimoine notés Sb_I et Sb_{II} et quatre types d'oxygène référencés O_I, O_{II}, O_{III} et O_{IV} . Les atomes sont répartis en couches alternées, les unes contiennent les trois éléments U, Sb, O, les autres uniquement de l'oxygène. La maille élémentaire est complètement décrite par cinq couches contenant les éléments U, Sb, O.



Maille USb_3O_{10}

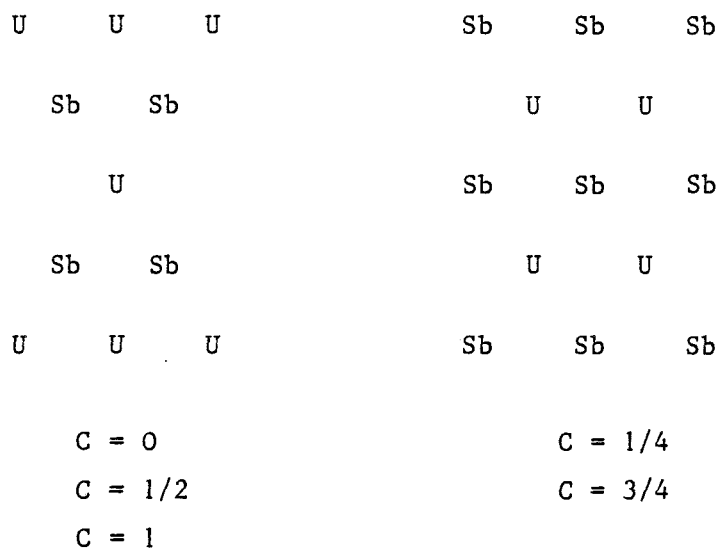
Les longueurs des différentes liaisons métal-oxygène sont rassemblées dans le tableau n° VI.

U - O _I 2,44 Å	Sb _I - O _I 2,04 Å	Sb _{II} - O _I 1,93 Å
U - O _{III} 1,81 Å	Sb _I - O _{II} 1,85 Å	Sb _{II} - O _{II} 1,88 Å
U - O _{IV} 2,54 Å		Sb _{II} - O _{III} 2,17 Å
		Sb _{II} - O _{IV} 1,45 Å

Tableau n° VI

Les longueurs des différents types de liaison Sb-O restent proches, par contre pour l'uranium elles sont très différentes. L'analyse du tableau montre que l'oxygène O_{IV} sera a priori le plus labile de la maille cristalline du système USb₃O₁₀.

La similitude des diagrammes de diffraction X indique que la structure de la phase USbO₅ doit être proche de celle de USb₃O₁₀. La position des atomes lourds dans le composé USbO₅ est voisine de celle occupée par ces mêmes éléments dans le composé USb₃O₁₀. Il apparaît néanmoins une distorsion qui conduit à une diminution de symétrie de la maille schématisée ci-dessous



Maille USbO₅

II - ETUDE MORPHOLOGIQUE

II.1 - Examen au microscope électronique par transmission

Notre étude a été effectuée au microscope électronique à balayage par transmission (HB 5 vacuum generator) équipé d'un détecteur de photons X: diode Si/Li de pouvoir séparateur 150 eV associée au système KEVEX MX 7000/K.

Lorsqu'un échantillon de faible épaisseur ($< 1000 \text{ \AA}$) est balayé par le faisceau électronique de 100 \AA^2 , la résolution est évaluée à 5 \AA .

L'échantillon est broyé puis mis en suspension dans l'éthanol, un prélèvement est déposé sur une grille perforée en carbone. La préparation est étuvée dans l'appareil à 125° C sous 10^{-8} torr pendant une nuit. Les mesures sont effectuées sous un vide de l'ordre de 5×10^{-10} torr. Toutes ces précautions permettent de limiter les phénomènes de contamination.

Quel que soit leur précurseur, les phases $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ et USbO_5 croissent sous forme de plaquettes. Nous montrons à titre d'exemple les clichés relatifs au composé $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ "ex coprécipité" (photo 8).

les images des émissions X caractéristiques de l'uranium et de l'antimoine vérifient l'homogénéité observée lors de l'étude à la microsonde électronique.

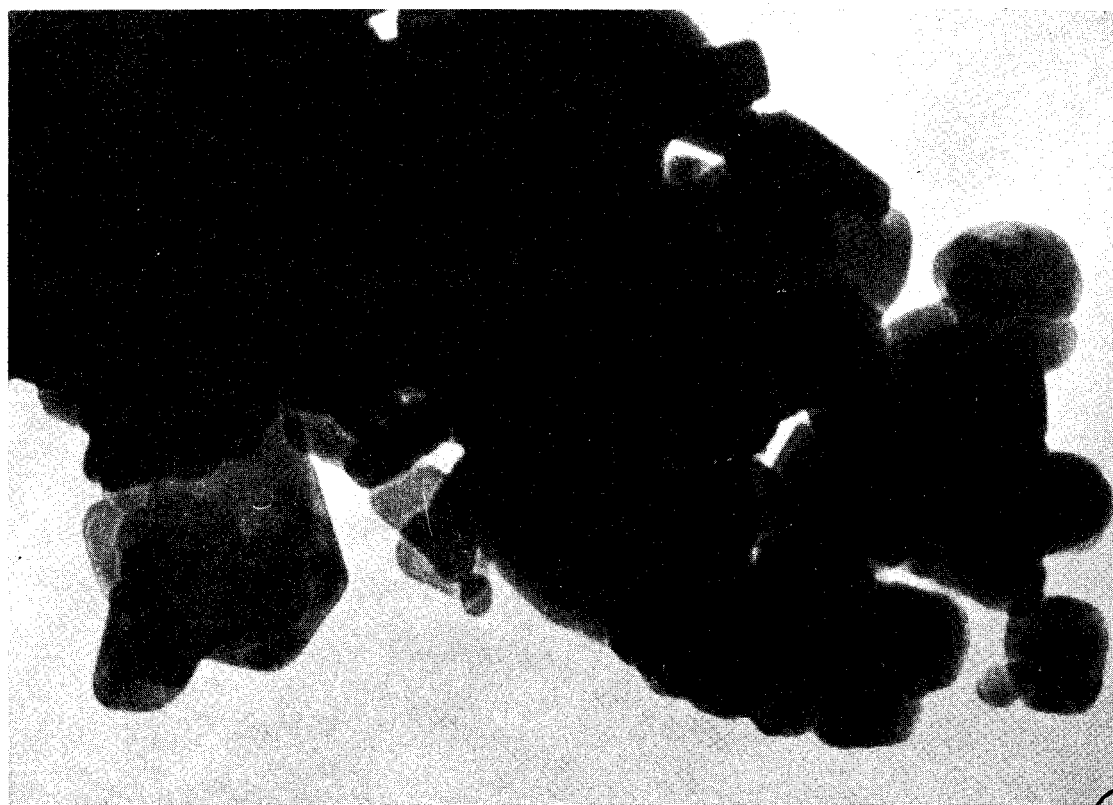
II.2 - Détermination des surfaces spécifiques et de la porosité

Les méthodes et les techniques de mesure des surfaces sont très variées. Nous avons opté pour la détermination volumétrique de la quantité d'azote adsorbée à la surface de l'échantillon à la température de l'azote liquide. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil Sorptomatic Carlo Erba.

Pour chaque catalyseur, l'isotherme d'adsorption est de type II dans la classification de BRUNAUER. Il est caractéristique des composés macroporeux, le diamètre moyen des pores est donc supérieur à 250 \AA . La transformée linéaire de l'isotherme permet d'accéder à la surface spécifique. Le tableau n°VII rassemble les aires spécifiques des différents composés $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ et USbO_5 respectivement obtenus par calcination des précurseurs coprécipités et "gélifiés".



1mm=18 $\overset{\circ}{\text{A}}$



1mm=60 $\overset{\circ}{\text{A}}$



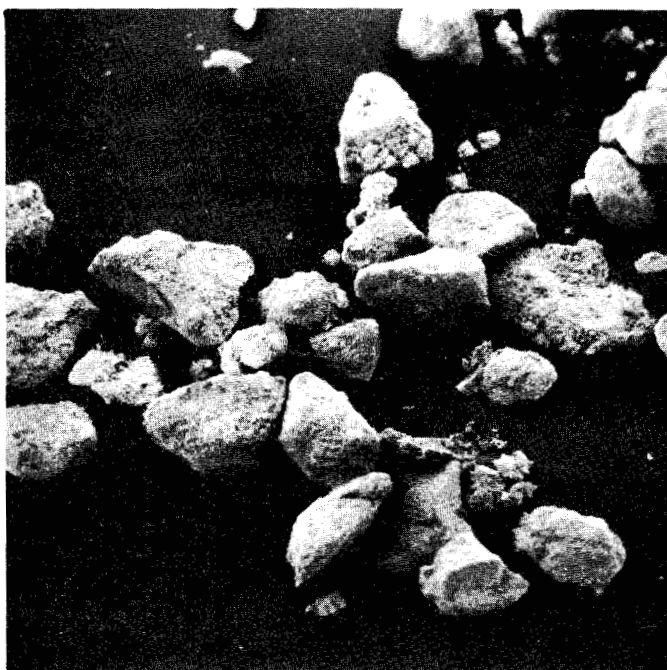
PHOTO 8 -Cliché au microscope électronique par transmission
du composé $\text{USb}_3\text{O}_{10}$

Catalyseur	Type d'isotherme d'adsorption	Aire spécifique en m ² /g
USb ₃ O ₁₀ "ex coprécipité"	II	8
USb ₃ O ₁₀ "ex gélifié"	II	10
USbO ₅ "ex coprécipité"	II	7
USbO ₅ "ex gélifié"	II	9

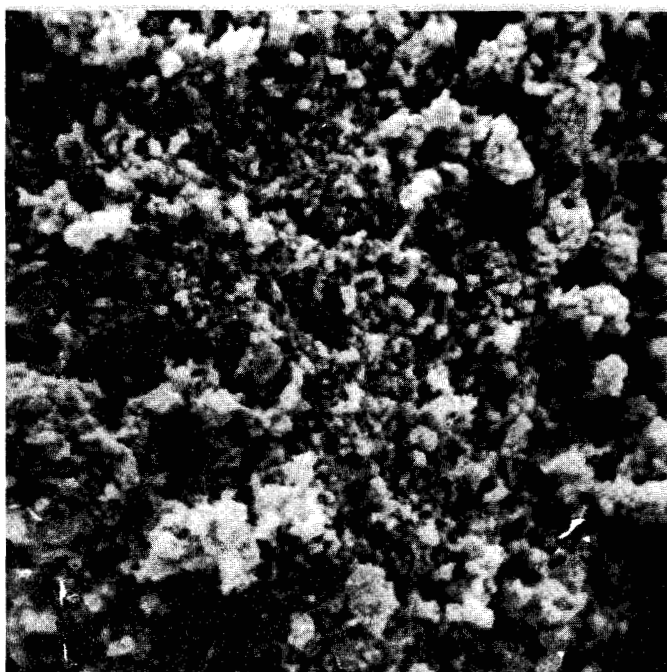
Tableau N° VII

L'étude par microscopie électronique à balayage confirme le caractère macroporeux des catalyseurs. A titre d'exemple nous avons reproduit les clichés de USb₃O₁₀ "ex coprécipité" aux grossissements 1400 et 14000 (PHOTO 9).





x 1400



x 14000



PHOTO 9 - Cliché au microscope électronique à balayage du composé USb_3O_{10}
"ex coprécipité"

III - DETERMINATION DES DEGRES D'OXYDATION DE L'URANIUM ET DE L'ANTIMOINE DANS LES COMPOSES $USbO_5$ ET USb_3O_{10}

Le processus d'oxydation ménagée des hydrocarbures insaturés sur les catalyseurs oxydes mixtes est souvent expliqué par un mécanisme de type redox faisant intervenir les différents cations. Il est donc important de connaître leur degré d'oxydation.

III.1 - Détermination du degré d'oxydation de l'antimoine par spectroscopie Mössbauer

III.1.1 - Rappel bibliographique

Les études par spectroscopie Mössbauer de EVANS (29) et SLEIGHT (30) montrent la présence de l'antimoine sous forme Sb^{5+} dans les deux composés $USbO_5$ et USb_3O_{10} . Par contre, les déplacements isomériques indiqués par ces Auteurs sont différents (tableau n° VIII)EVANS signale des valeurs négatives, inférieures à celles caractérisant l'antimoine au degré + 5 dans chacun des deux oxydes Sb_2O_4 et Sb_2O_5 . Ces résultats lui permettent d'affirmer que le caractère covalent de la liaison Sb-O est plus marqué dans les oxydes mixtes et leur confère ainsi une meilleure activité.

Inversement les valeurs des déplacements isomériques proposées par SLEIGHT sont positives et proches de celles correspondant à Sb^{+5} dans Sb_2O_5 . L'interprétation de EVANS sur la différence d'activité entre les oxydes simples et mixtes ne peut plus être retenue. Ces contradictions nous ont conduit à reprendre l'étude Mössbauer dans des conditions expérimentales mieux adaptées à l'examen des composés contenant de l'antimoine.

III.1.2 - Conditions expérimentales

La spectroscopie Mössbauer de l'antimoine se fait sur l'isotope A = 121 (abondance naturelle : 57,25 %)

- Source

La source utilisée est le stannate de calcium $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ d'activité 660 μCi . Elle décroît uniquement par désintégration β^- et alimente le niveau Mössbauer de 37,15 keV de ^{121}Sb . Le rayonnement α observé correspond à la transition du 1er état excité dont le spin nucléaire est $+7/2$ à l'état fondamental spin nucléaire $+5/2$. Le processus de désintégration de $^{121\text{m}}\text{Sn}$ est schématisé figure 8.

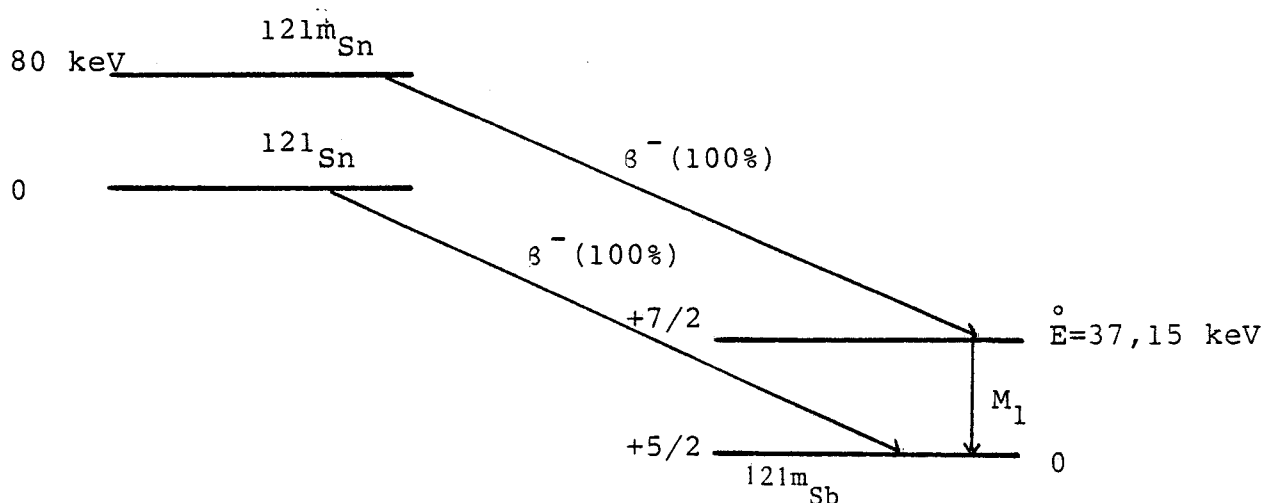


Figure 8 - Schéma de désintégration de $^{121\text{m}}\text{Sn}$

- l'absorbant (échantillon à analyser)

La probabilité f de l'effet Mössbauer dépend de l'énergie de transition et des propriétés du solide. L'expression du facteur f montre que pour $^{121}\text{Sb}(E_0 = 37,15\text{keV})$ la probabilité d'effet Mössbauer est pratiquement nulle à température ambiante. En effet f est fonction de la température de Debye du solide (caractéristique du cristal) et varie très sensiblement avec la température. Nous pouvons considérer que la température de Debye des composés étudiés est de l'ordre de 150°K , la température de travail doit donc être basse pour conserver une valeur suffisante au facteur f .

Toutes les expériences ont été réalisées en refroidissant la source et l'absorbant à la température de l'hélium liquide $4,2^\circ\text{K}$, dans ces conditions le facteur f a pour valeur $0,41$

Une épaisseur effective $T_R \approx 2$ pour l'absorbant a été retenue, ce qui correspond, compte tenu de l'abondance isotopique de ^{121}Sb , à des échantillons contenant 8 mg/cm^2 d'antimoine. Les composés à analyser sont broyés avec du carbure de bore afin d'assurer une épaisseur uniforme puis plongés directement dans le liquide réfrigérant.

Les photons transmis par l'absorbant sont détectés, sélectionnés en énergie puis comptés dans l'analyseur multicanaux.

III.1.3. - Analyse des spectres

Les spectres expérimentaux des composés USbO_5 figure 10(a), $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ figure 10(b), ainsi que la raie caractérisant Sb^{5+} dans Sb_2O_4 figure 11(a) sont lissés sous forme d'une raie lorentzienne unique. Par contre les spectres de Sb_2O_3 figure 11(b) et la raie caractérisant Sb^{3+} dans Sb_2O_4 ont été traités dans le cadre d'une interaction quadrupolaire.

La figure 9 rassemble les valeurs des déplacements isomériques en mm/s par rapport à la source $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ pour les divers échantillons.

Pour Sb_2O_3 et Sb_2O_4 nos valeurs sont en bon accord avec celles de la bibliographie. Pour les composés USbO_5 et $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ les déplacements isomériques ont une valeur positive, ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour l'antimoine V dans les oxydes Sb_2O_4 et Sb_2O_5 . Nos résultats sont en bon accord avec ceux de SLEIGHT (30)

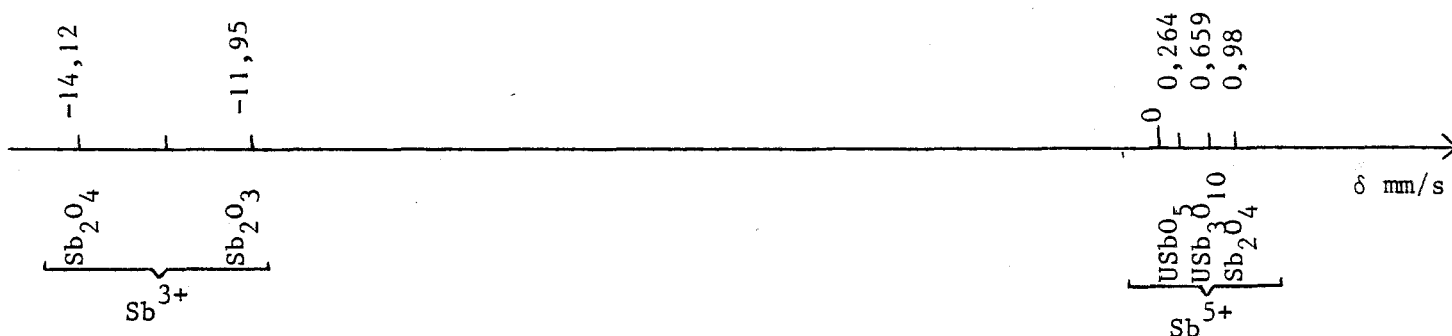


Figure 9 - Déplacements isomériques des différents composés de ^{121}Sb par rapport à $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$

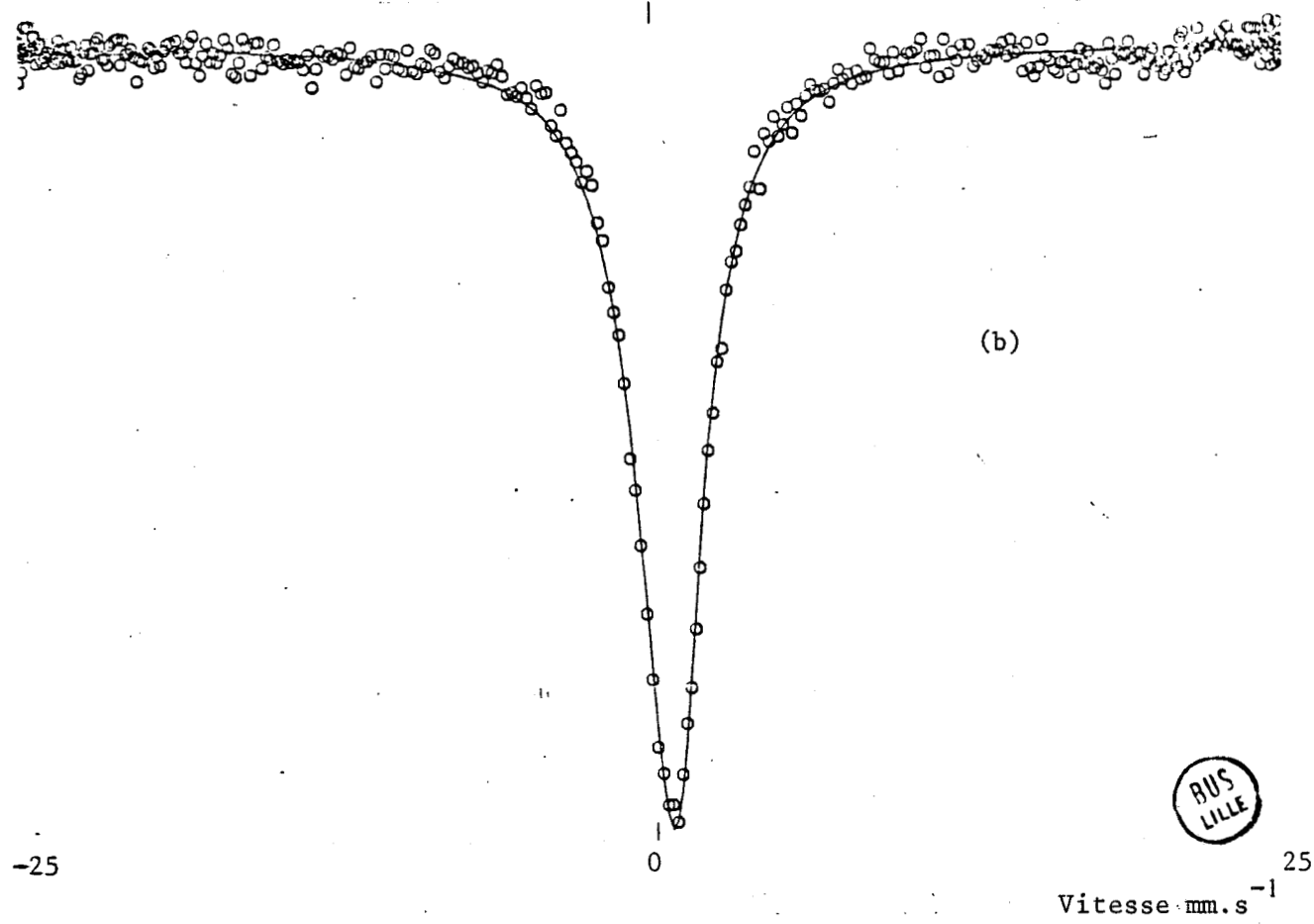
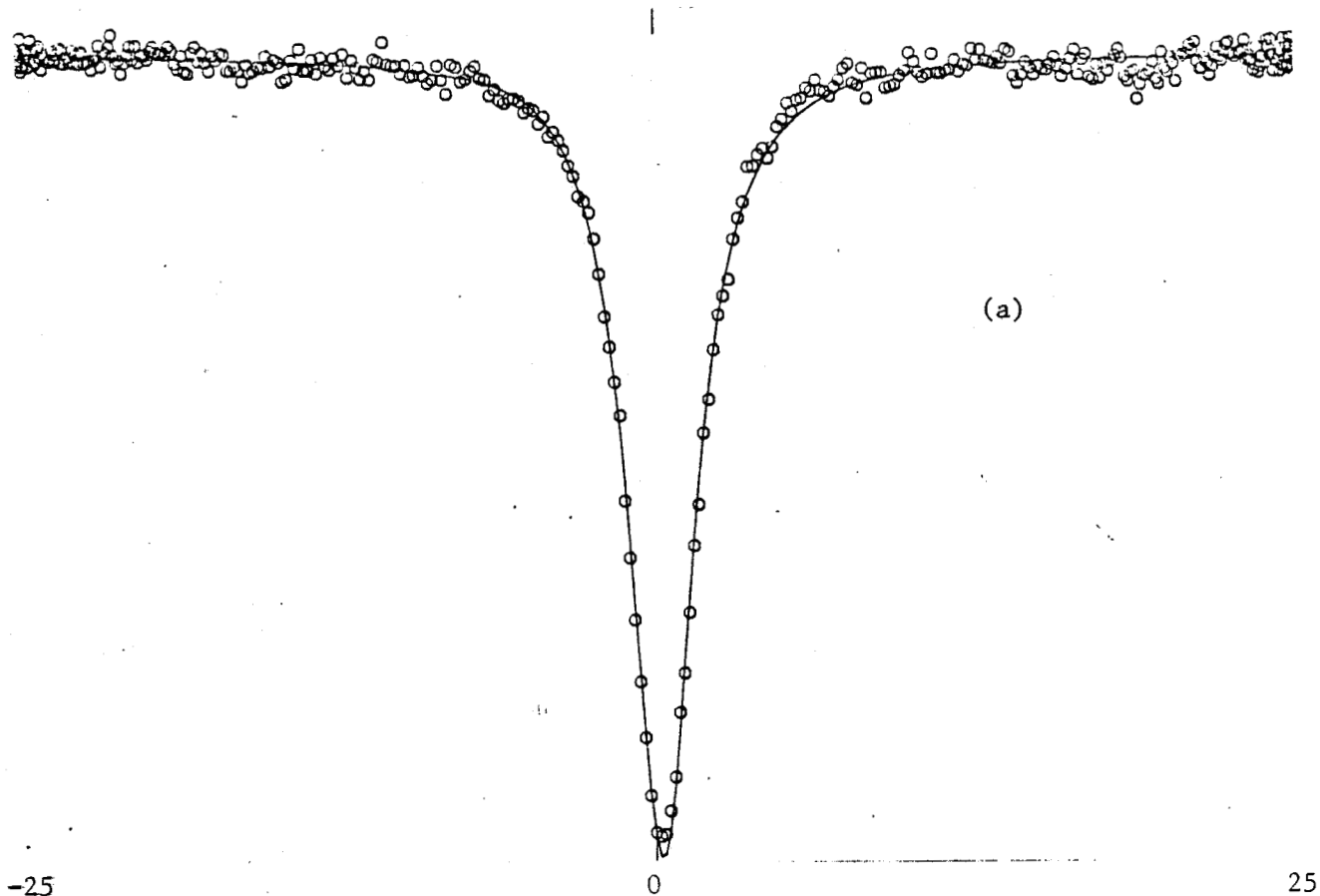


Figure 10 - Spectres Mössbauer (a) USbO₅ (b) USb₃O₁₀

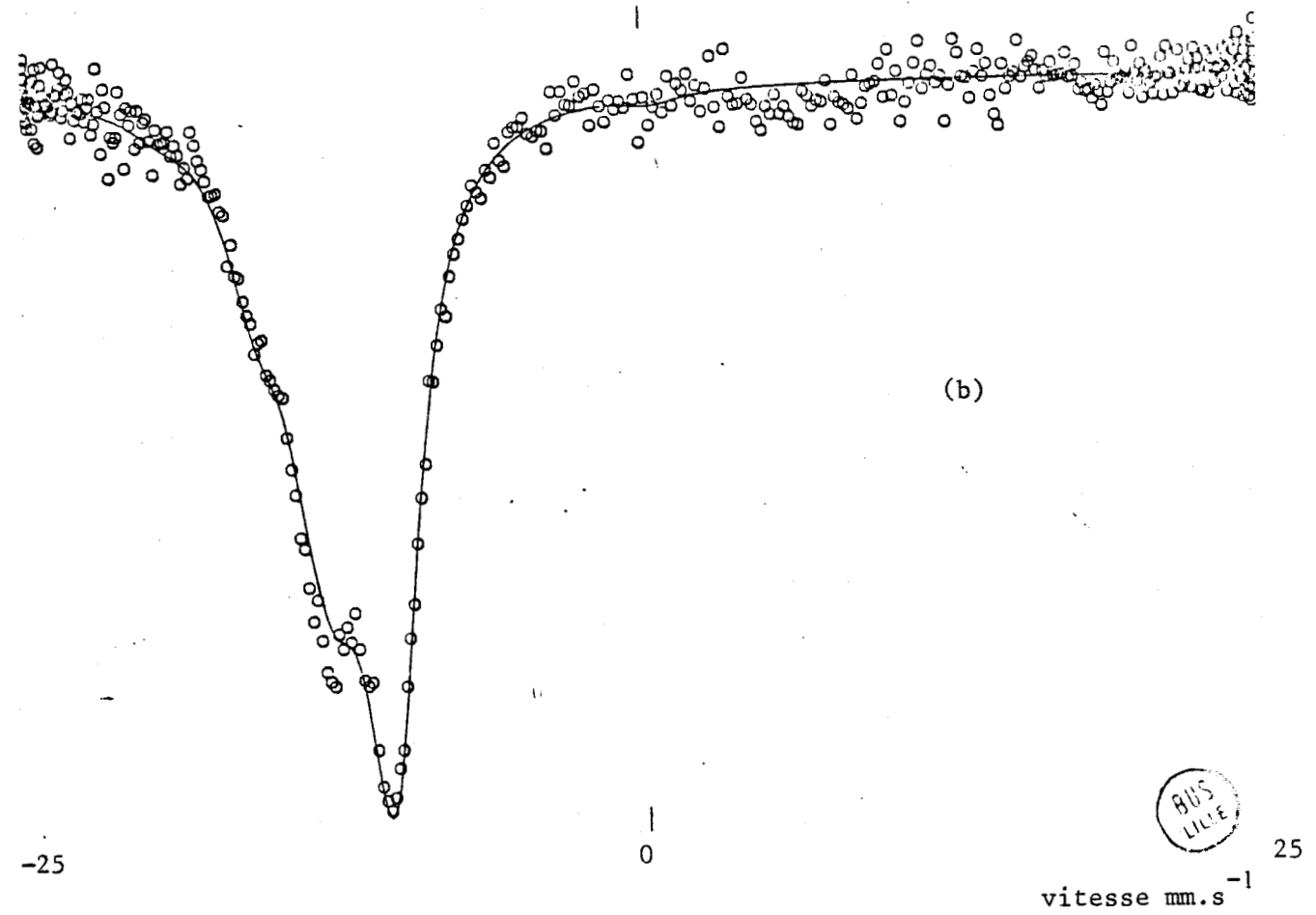
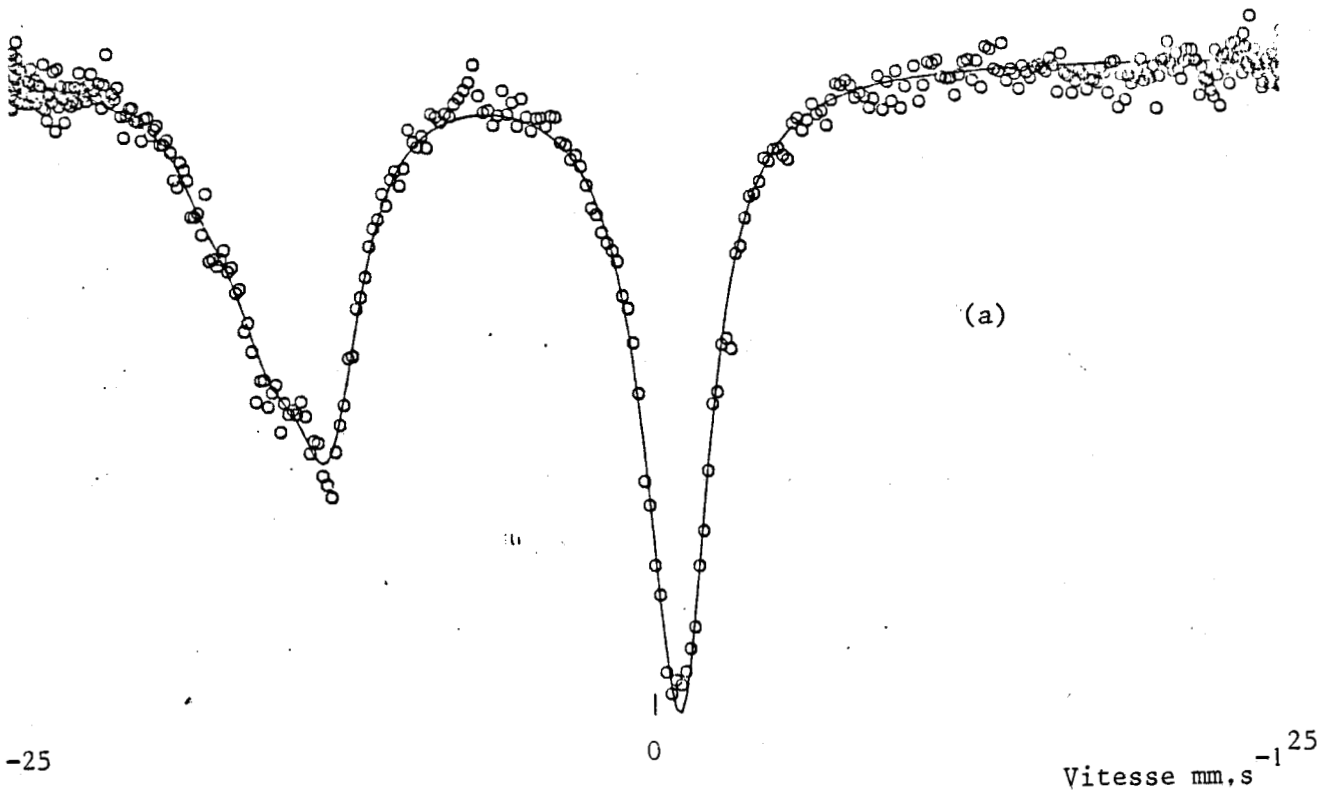


Figure 11 - Spectres Mössbauer (a) Sb_2O_4 (b) Sb_2O_3



		Sb ³⁺				Sb ⁵⁺		
		Interaction quadrupolaire				Raie Lorentzienne		
	T	δ _Q mm/s	e ² qQ mm/s	W _Q mm/s	TSL	δ SL mm/s	W _{SL} mm/s	
Sb ₂ O ₄	0,117	- 14,12 (- 14,36)	16,46	3,12	0,127	0,98	3,12	
Sb ₂ O ₃	0,2216	- 11,95 (- 11,53)	19,22 18,03	2,82	0,002	0,406	2,82	
USbO ₅					0,293	0,264 0,43 - 0,53	3,156 3,26 3,19	Sleight Evans
USb ₃ O ₁₀					0,283	0,659 0,75 - 0,57	3,10 3,28 4,28	Sleight Evans

T = Intensité du site
 δ = déplacement isomérique
 e²qQ = valeur de l'interaction quadrupolaire
 W = largeur de la raie à mi-hauteur



L'étude Mössbauer montre que l'antimoine se trouve uniquement au degré d'oxydation +5 dans chacun des deux oxydes mixtes.

Les résultats expérimentaux indiquent que le déplacement isomérique est plus important pour USb_3O_{10} (+ 0,659 mm/s) que pour $USbO_5$ (+ 0,264 mm/s). Or il est démontré que le déplacement isomérique décroît quand le caractère covalent de la liaison Sb-O augmente. Le caractère ionique de ces liaisons est donc plus important dans le composé USb_3O_{10} que dans $USbO_5$. Le transfert des électrons entre l'uranium et l'antimoine s'effectuerait donc plus facilement dans USb_3O_{10} et permettrait l'obtention des différents degrés d'oxydation nécessaires à une activité catalytique élevée.

III.2 - Caractérisation du degré d'oxydation de l'uranium par magnétochimie.

L'étude magnétique est réalisée suivant la méthode de Faraday dans le domaine de température 4,2 - 750°K. L'étalonnage est effectué par rapport au sel de Mohr et au pyrophosphate de manganèse. Le diamagnétisme est corrigé à partir des valeurs moyennes trouvées dans la littérature : $O^{2-} = 12.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. $U^{5+} = 28.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S., $Sb^{5+} = 17.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S.

- Etude du composé USb_3O_{10}

La courbe $\frac{1}{\chi_{MC}} = f(T)$ représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température absolue est une droite, figure 12(a),

Dans le domaine de température étudié, la loi de Curie Weiss est vérifiée, USb_3O_{10} présente un faible paramagnétisme, le moment magnétique exprimé en magnétons de Bohr a pour valeur $\mu_{eff.} = 2,839 \sqrt{\chi(T-\theta)} = 2,839 \sqrt{C}$

C représente l'inverse de la pente de la droite $\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$

$$\mu_{eff.} = 1,77 \pm 0,04 \mu_B$$

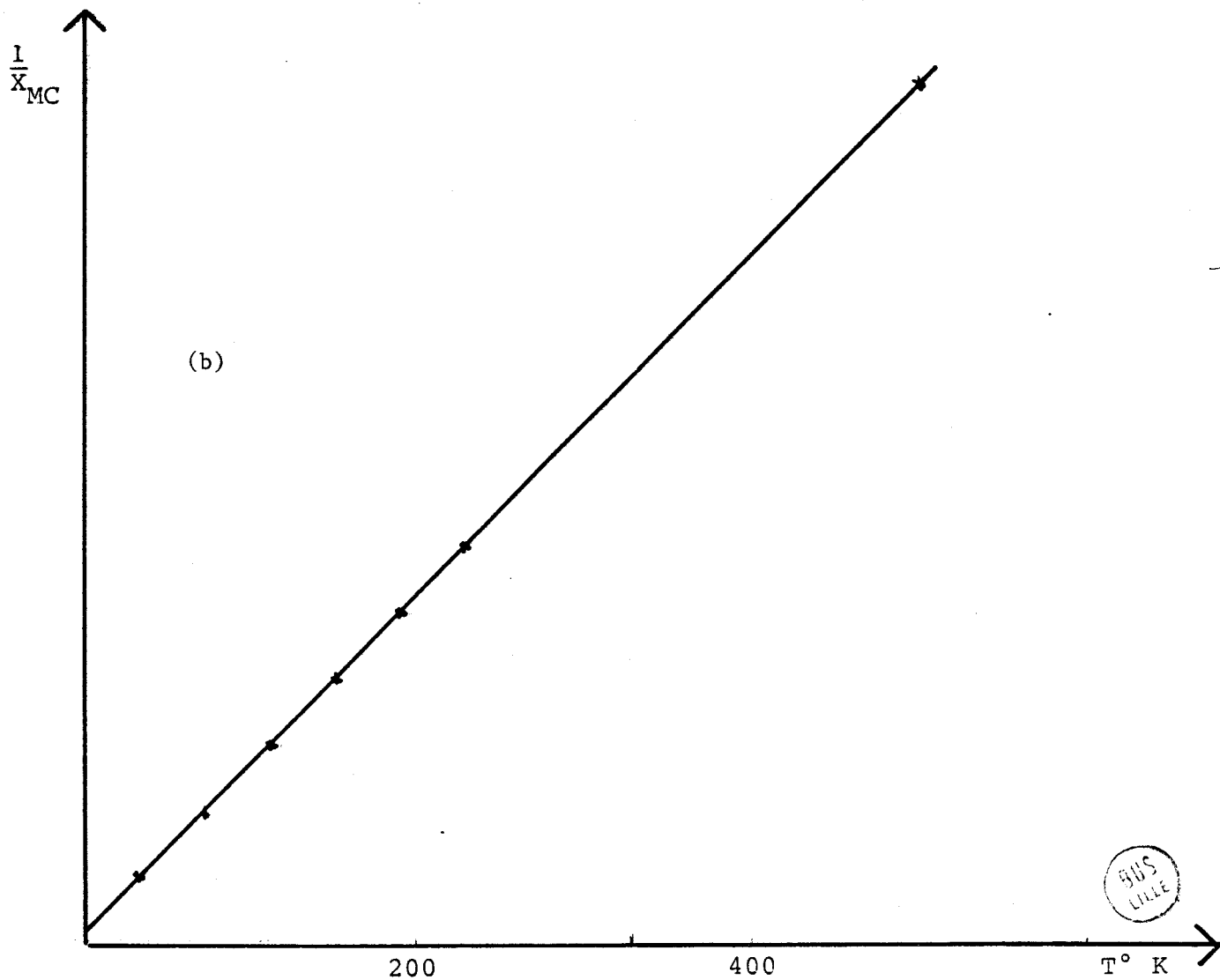
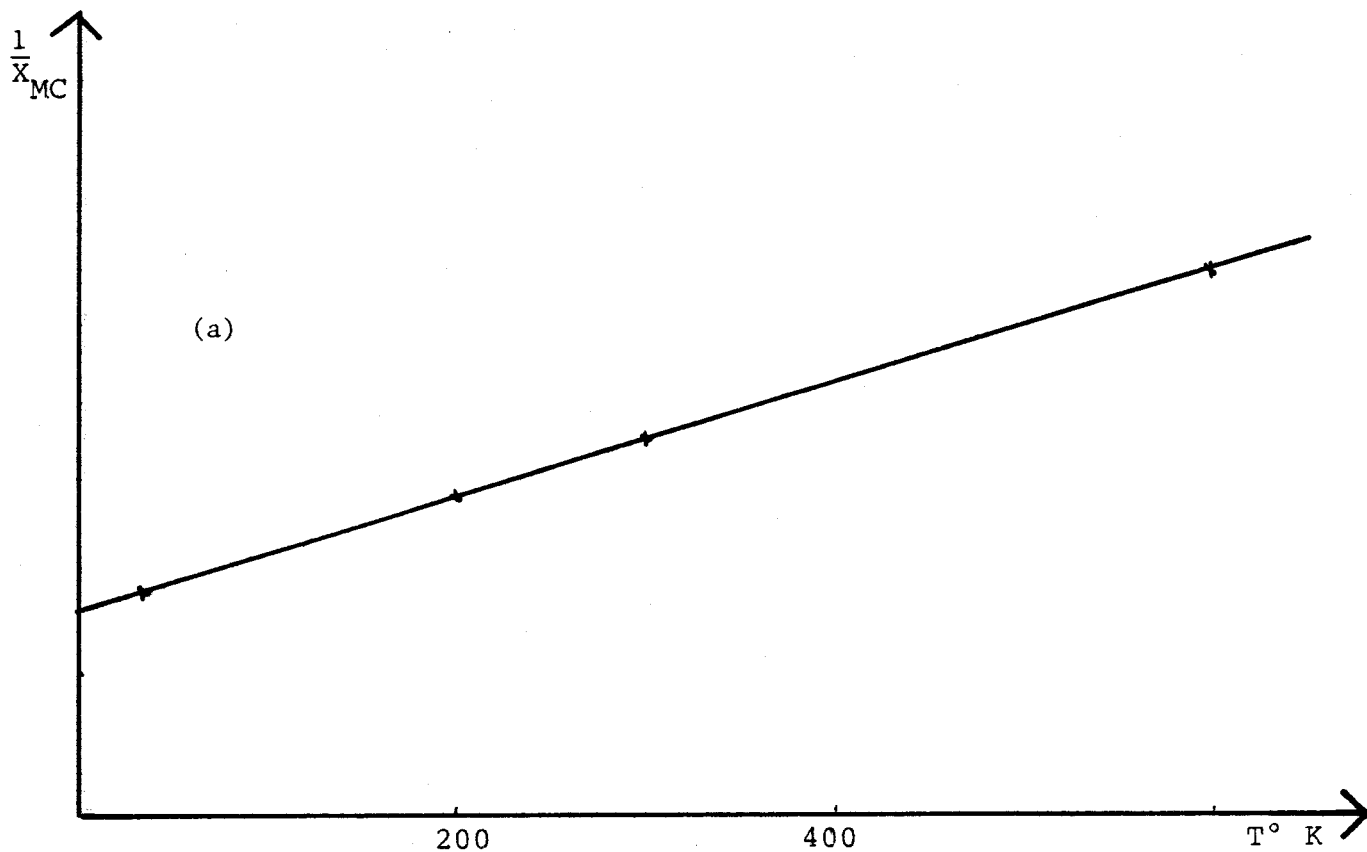


Figure 12 - $\frac{1}{X} = f(T)$

- Etude du composé $USbO_5$

La courbe $\frac{1}{\chi_{MC}} = f(T)$ est une droite figure 12(b) la loi de Curie Weiss est vérifiée dans la gamme de températures étudiée. $USbO_5$ présente un faible paramagnétisme, le moment magnétique effectif a pour valeur :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,59 \pm 0,04 \mu_B$$

Discussion

Les ions U^{6+} sont diamagnétiques. Nous avons montré dans l'étude Mössbauer que l'antimoine est sous forme d'ions Sb^{5+} diamagnétiques, nous pouvons donc considérer que l'uranium est au degré d'oxydation + 5 dans chacun des deux composés oxydes mixtes.

L'étude magnétique permet de préciser la configuration électronique de l'uranium dans chaque composé.

Les énergies des électrons des couches externes de l'élément ont des valeurs relativement proches. Les électrons responsables du paramagnétisme peuvent avoir la configuration $6d_1$ ou $5f_1$.

Les moments magnétiques théoriques doivent être calculés en envisageant à la fois l'hypothèse d'électrons $5f_1$ ou $6d_1$ protégés des perturbations extérieures dues aux ligands par les autres couches externes, et l'hypothèse d'électrons $5f_1$ ou $6d_1$ situés sur la couche externe et donc très fortement influencés par le champ des ligands extérieurs.

- Les électrons $5f_1$ ou $6d_1$ sont considérés protégés des perturbations extérieures.

Dans ce cas l'ion U^{5+} se comporte comme un ion libre. En première approximation, le champ cristallin est une perturbation du couplage spin orbite, les propriétés magnétiques ne dépendent que de la multiplicité de l'état fondamental.

En appliquant les règles de HUND et en considérant les différents états possibles pour un électron de configuration $5f_1$, on détermine l'état fondamental $2F_{5/2}$ pour U^{5+} et un moment magnétique théorique :

$$\mu_{\text{eff.}} = g \sqrt{J(J+1)} = 2,53 \mu$$

Pour un électron de configuration $6d_1$ le calcul conduit à une valeur :

$$\mu_{\text{eff}} = 1,55 \mu_B$$

- Les électrons $5f_1$ ou $5d_1$ sont considérés comme non protégés des perturbations extérieures.

L'électron situé sur la couche externe est très fortement influencé par le champ des ligands extérieurs. Dans ce cas le moment orbital est bloqué sous l'influence du champ cristallin et il n'y a contribution que du seul moment de spin

$$\chi = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} S(S + 1) \text{ et } \mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{spin seul}} = 2 \sqrt{S(S + 1)}$$

Quelle que soit la configuration électronique, le moment magnétique théorique aura pour valeur

$$\mu_{\text{eff}} = 1,73 \mu_B$$

En conclusion, le moment magnétique effectif expérimental déterminé pour le composé USbO_5 est en bon accord avec la valeur calculée pour un atome d'uranium dans l'état U^{5+} , avec une configuration électronique $5f_1$ et l'électron externe protégé des perturbations extérieures.

Pour le composé $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ le moment expérimental concorde avec la valeur calculée pour un atome d'uranium au degré d'oxydation + 5, dans l'hypothèse du moment orbital bloqué, la configuration électronique ne peut être déterminée. Cependant l'étude XPS qui fait l'objet du prochain chapitre permettra de préciser ce point.

IV - CARACTERISATION DE LA SURFACE DES COMPOSES USbO_5 et $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ PAR SPECTROSCOPIE XPS

La réaction catalytique a lieu à la surface du catalyseur, il est donc important de pouvoir caractériser d'une manière précise cette surface, ce qui est

possible notamment à l'aide des techniques ESCA et AUGER.

IV.1 - Généralités

Les spectres électroniques découlent d'un processus, soit d'excitation directe (spectres XPS) soit de relaxation (spectres AUGER).

IV.1.1 - Les spectres électroniques XPS et AUGER

- XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA) consiste à mesurer l'énergie des photoélectrons émis par un échantillon irradié par un rayonnement X d'énergie $h\nu$.

En première approximation l'énergie cinétique d'un photoélectron vérifie la relation :

$$E_c = h\nu - E_l \quad (I)$$

où E_l représente l'énergie de liaison d'un niveau électronique pour un élément constituant le matériau.

- AUGER

Quel que soit le mode d'excitation, mais spécialement avec les rayons X ou les électrons énergétiques, la relaxation atomique s'opère par deux mécanismes compétitifs : le processus de fluorescence X qui correspond à l'émission de rayonnements X caractéristiques et le processus AUGER qui correspond à l'émission d'électrons.

Dans ce dernier processus l'énergie libérée, lors du retour à l'état stable de l'atome, permet l'excitation d'un troisième électron dit "AUGER" dont l'énergie cinétique ne dépend, en première approximation, que des trois niveaux énergétiques considérés. Cependant pour un cristal au lieu de transition de type

XYZ nous aurons une transition XVV où V signifie que les électrons de la transition appartiennent à la bande de valence.

Les électrons AUGER peuvent figurer dans les spectres XPS mais ils ont une intensité assez faible et pour les caractériser sans ambiguïté, il suffit de faire varier l'énergie $h\nu$ du photon incident.

IV.1.2 - Analyse qualitative

La spectroscopie XPS permet d'étudier tous les niveaux atomiques depuis le niveau K jusqu'au niveau de FERMI. L'analyse du spectre des photoélectrons qui représente la distribution en énergie des électrons, apporte donc des informations à la fois sur les niveaux électroniques dits de coeur et sur les niveaux de valence. L'analyse des glissements en énergie des raies observées dans le spectre permettra de déterminer la nature, l'environnement et le degré d'oxydation des atomes. Les niveaux électroniques internes sont en effet légèrement perturbés par les combinaisons chimiques auxquelles prennent part ces atomes ; il en résulte des déplacements chimiques sur les pics de l'ordre de quelques eV.

La détermination précise des énergies de liaison peut être obtenue à partir de l'expression :

$$E_c = h\nu - E_L - \phi_{sp}$$

E_L : énergie de liaison

ϕ_{sp} : fonction d'extraction du spectromètre

La fonction ϕ_{sp} peut être déterminée à priori avec un étalon convenable. Cependant, pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs, le problème est plus complexe car s'ajoute le phénomène d'effet de charge dont la reproductibilité est difficilement contrôlable. L'éjection d'électrons conduit à la création de 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 provoque le déplacement de tous les pics vers les basses énergies. Pour surmonter cette difficulté plusieurs solutions sont possibles.

- 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. Cette méthode consiste à calculer toutes les énergies par rapport à l'énergie de liaison $1s$ du carbone de contamination provenant du système de pompage $E_{C_{1s}} = 285$ eV.

IV.1.3 - Analyse de surface

La profondeur d'éjection des électrons s'échappant de l'échantillon dépend essentiellement de l'énergie de ces électrons. L'épaisseur de la région irradiée par le rayonnement X est importante (qq. 1000 \AA). Toutefois les électrons libérés dans la profondeur de l'échantillon subissent de nombreux chocs inélastiques dans la matière et ne contribuent pas à l'intensité des pics. La profondeur d'extraction des électrons efficaces dépend à la fois de l'élément considéré et de leur énergie cinétique. La figure 16 caractérise le libre parcours moyen c'est à dire la profondeur d'échappement des électrons en fonction de leur énergie Réf. 31 . La plus simple approche pour décrire la relation entre le courant d'émission de photoélectrons I et l'épaisseur z de la couche de surface est de supposer un modèle d'atténuation homogène, donc :

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

F : flux de photons

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

N : densité atomique ou nombre de centres émetteurs par unité de volume

T : facteur de transmission du spectromètre

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

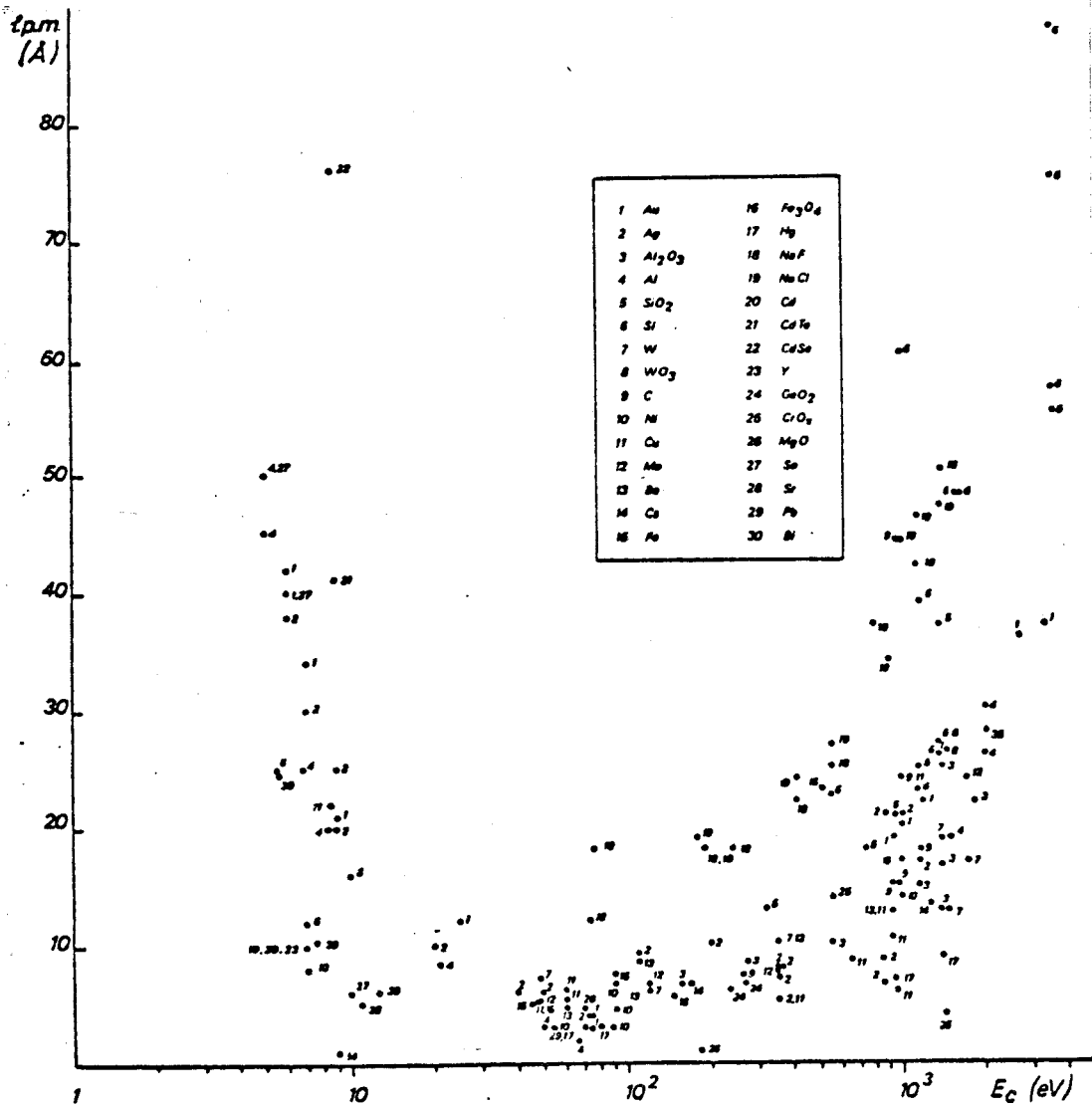


Figure 13 - Valeurs experimentales des libres parcours moyens des electrons



Λ : profondeur d'échappement des photoélectrons

$$I_z = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \Lambda \left[1 - \exp \frac{-z}{\Lambda \sin \theta} \right] \quad (III)$$

L'angle d'éjection adopté étant de 45°C on déduit de cette expression que : 75 % des électrons viennent de la profondeur d'éjection Λ

94 % des électrons viennent de la profondeur d'éjection 2Λ

98 % des électrons viennent de la profondeur d'éjection 3Λ

La technique XPS apporte donc des informations sur les propriétés des premières couches de l'échantillon (15 à 60 Å) et la technique AUGER sur les toutes premières couches (4 - 10 Å)

IV.1.4 - Analyse semi-quantitative

Par intégration de la formule(II) avec z compris entre 0 et ∞

il vient $I_\infty = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \Lambda \quad (IV)$

Il y a donc proportionnalité directe entre l'intensité I d'un pic et la concentration atomique N, cependant les facteurs T et F sont difficiles à évaluer et seuls les rapports d'intensité sont accessibles. Il s'agit donc d'une méthode d'analyse semi-quantitative, très sensible pour déceler des migrations d'ions ou des ségrégations en surface.

Les résultats seront finalement obtenus en utilisant la relation

$$\frac{I(A, nlj)}{I(B, n'l'j')} = \frac{N(A, nlj)}{N(B, n'l'j')} \times \frac{\sigma(A, nlj)}{\sigma(B, n'l'j')} \times \frac{T(E_K, A, nlj)}{T(E_K, B, nlj)} \times \frac{\Lambda(E_K, A, nlj)}{\Lambda(E_K, B, nlj)} \quad (V)$$

$I(A, nlj)$ et $I(B, n'l'j')$ sont les surfaces des pics des niveaux de coeur nlj et $n'l'j'$

$N(A)$ et $N(B)$ correspondent au nombre d'espèces A et B détectées, c'est à dire la stoechiométrie réelle si les échantillons analysés sont homogènes.

T et Λ définis antérieurement sont tous deux fonctions de l'énergie cinétique E_K de l'électron.

$\sigma(A, nlj)$ et $\sigma(B, nlj)$ sont les sections de capture des niveaux de coeur nlj et $n'l'j'$.

IV.2 - Technique expérimentale

IV.2.1 - Source

L'ionisation de l'atome est obtenue à l'aide de la radiation $K_{\alpha 1-2}$ du magnésium ou de l'aluminium. La puissance fournie au canon à rayons X est de 300 Watts.

L'angle d'incidence des rayons X et l'angle d'échappement des électrons sont de 45° par rapport au plan de l'échantillon.

IV.2.2 - Analyseur

L'analyseur est constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliqué une différence de potentiel variable V.

IV.2.3 - Système de détection et d'acquisition

Le courant d'électrons fourni par l'analyseur est très faible (10^{-13} - 10^{-19} A), il est amplifié au moyen d'un multiplicateur d'électrons (10^6 - 10^8 de gain) puis transmis à une chaîne de comptage. Deux modes d'acquisition sont possibles : un mode analogique, où le courant d'électrons amplifié est enregistré en fonction de l'énergie et un mode digital, où les impulsions sont comptées dans un analyseur multicanaux

IV.2.4 - Système de pompage

Le vide est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} torr dans la chambre RX et l'analyseur et de 10^{-8} - 10^{-9} torr au niveau de l'échantillon.

IV.3 - Résultats et discussion

La caractérisation des états d'oxydation dans les oxydes mixtes USb_3O_{10} et $USbO_5$ nécessite la connaissance des déplacements chimiques correspondant aux divers états de valence, donc l'étude préalable des différents oxydes simples d'antimoine et d'uranium.

IV.3.1 - Raies caractéristiques de l'antimoine

a) Description des modes de coordination de l'antimoine dans les oxydes simples

- Sb_2O_5 a une structure de type rutile. L'antimoine coordonné à six oxygènes est dans un octaèdre dont les distances Sb-O sont données dans le tableau n° IX (32)
- Dans β Sb_2O_4 la présence des deux degrés d'oxydation III et V implique deux types de sites différents. Sb(III) trouve dans une pseudo pyramide à base triangulaire. Sb(V) se situe dans un octaèdre. Les longueurs des liaisons Sb-O sont rassemblées dans le tableau n° IX (33)
- Sb_2O_3 a une structure lamellaire. Les cristaux sont formés de macromolécules $(Sb_2O_3)_n$ unidimensionnelles à doubles chaînes infinies d'atomes Sb, parallèles à l'axe c (34)

Sb ₂ O ₅	4 Sb - O	1,91 Å ^o
	2 Sb - O	2,01 Å ^o
βSb ₂ O ₄	Sb(III)-O	2,373 Å ^o
		1,857 Å ^o
		2,619 Å ^o
		2,088 Å ^o
		2,172 Å ^o
	Sb(V)-O	2,011 Å ^o
		1,978 Å ^o
		2,051 Å ^o
		1,916 Å ^o
		1,921 Å ^o
	2,045 Å ^o	

Tableau n°IX-Longueurs des liaisons Sb-O dans les oxydes Sb₂O₅ et Sb₂O₄

b) Caractérisation XPS de l'antimoine

Les travaux antérieurs, essentiellement ceux de BIRCHALL (35) ORCHARD (36) et MORGAN (37), portent sur l'énergie de liaison des électrons de coeur. Les bandes de valence ont été définies par WIMMER (38) pour le seul oxyde Sb₂O₃.

Notre étude montre que les oxydes Sb₂O₃ et βSb₂O₄ se différencient de Sb₂O₅ par leur caractère isolant. En effet, l'énergie cinétique d'un électron émis à partir du niveau 1s du carbone est respectivement de 1190,5 eV et 1190,8 eV pour Sb₂O₃ et βSb₂O₄ alors qu'elle atteint 1195,25 eV pour Sb₂O₅.

- Electrons de coeur

Le tableau n° X rassemble les valeurs des énergies de liaison ainsi que les largeurs de bande à mi-hauteur pour les niveaux dénommés généralement niveaux de coeur de l'antimoine.

Les oxydes simples Sb_2O_3 et Sb_2O_5 qui ne contiennent qu'un seul type d'antimoine dans un type de site donné, sont parfaitement caractérisés par les raies XPS relatives aux niveaux $3d_{3/2}$ et $4d$, les valeurs expérimentales obtenues sont proches de celles données par la littérature. Il est plus difficile d'analyser le niveau $3d_{5/2}$ car il chevauche le pic de l'oxygène O_{1s} .

Les spectres font apparaître, pour le composé à valences mixtes β Sb_2O_4 , l'existence d'un seul pic symétrique pour chacun des différents niveaux $Sb\ 3d_{3/2}$, $Sb\ 3d_{5/2}$ et $Sb\ 4d$. L'énergie de liaison est intermédiaire entre celle des états Sb (III) dans Sb_2O_3 et Sb (V) dans Sb_2O_5 . Aucun élargissement des pics à mi-hauteur n'est observé, la déconvolution de la raie en deux composantes d'égales intensités ne peut être envisagée. Il faudrait donc admettre l'existence d'un seul état électronique intermédiaire et non les deux degrés d'oxydation III et V pour l'antimoine dans β Sb_2O_4 . Ce phénomène est général à beaucoup de composés à valences mixtes. Selon ORCHARD, la faible résolution des raies peut avoir deux origines. Il s'agit soit d'une photoréduction par le rayonnement incident, soit d'une égalisation des charges aux deux sites qui a pour effet de réduire l'importance du potentiel de réseau sur l'énergie de liaison de l'électron de coeur.

Les valeurs des énergies de liaison des différents niveaux de l'antimoine relatifs aux deux oxydes mixtes $USbO_5$ et USb_3O_{10} correspondent, sans ambiguïté possible, à celles de l'antimoine au degré d'oxydation +5, ce qui est en accord avec nos travaux antérieurs, en particulier l'étude Mössbauer.

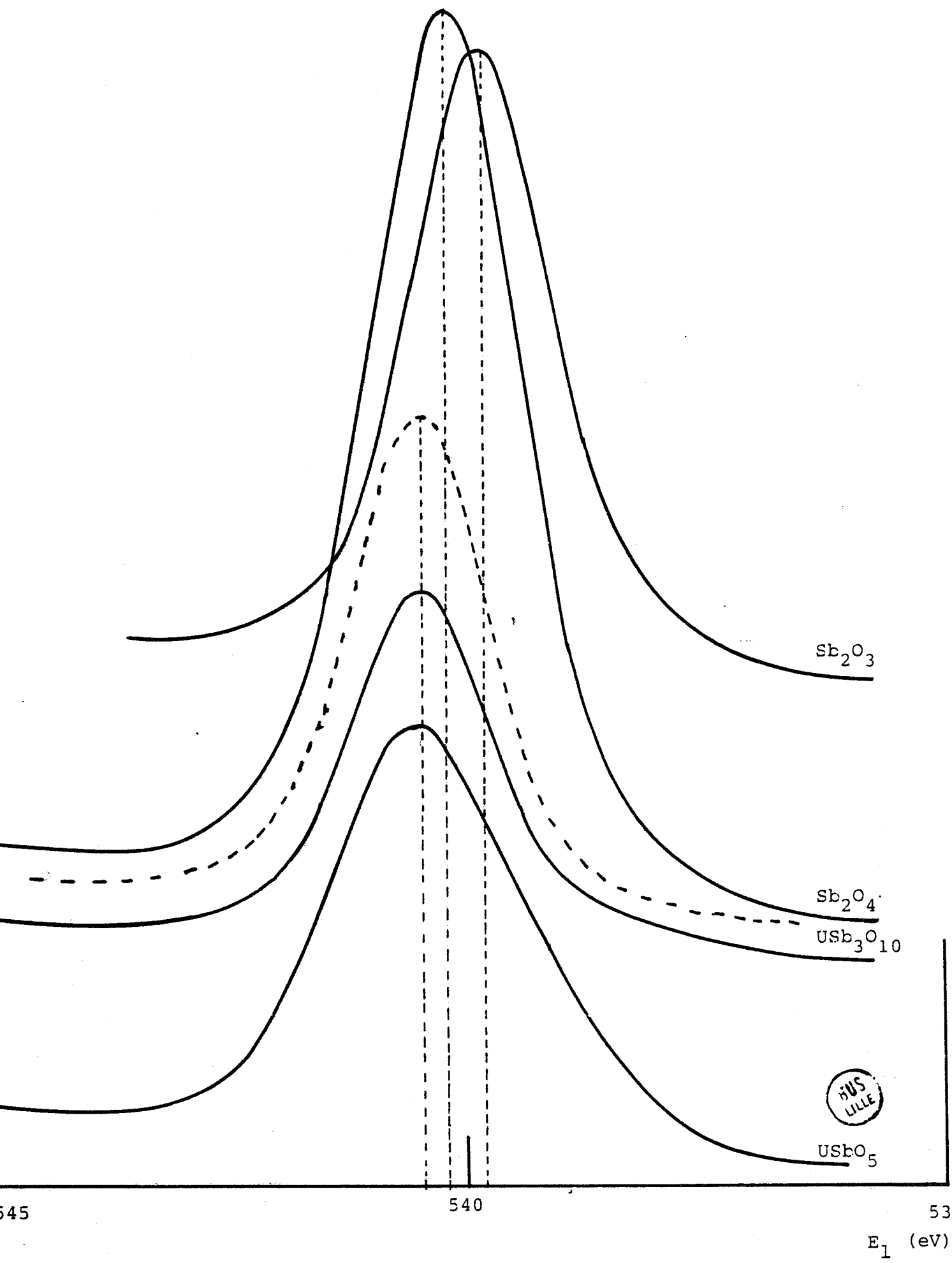
L'analyse des spectres, figure 14 montre que la largeur de bande à mi-hauteur est plus importante pour l'oxyde $USbO_5$. Ce résultat ne peut expliquer l'existence d'espèces antimoine occupant différents environnements chimiques, dans la mesure où l'étude cristallographique ne caractérise qu'un seul type de site

Echantillon	Sb3d _{3/2}				Sb3d _{5/2}				Sb4d				0 2s		Auger		
	Ref. (35)		Ref. (37)		Ref. (35)		Ref. (37)		Ref. (35)		Ref. (37)		Mesure			E _L (eV)	E _C (eV)
	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)			
Sb ₂ O ₃	539,6	539,4	539,8	1,75	530,2	530,1	530,5	1,75				37,3	34,7	2,5	24,5	4,2	458,6
Sb ₂ O ₄ orthorhombique	540,5				530,7												
	540,0				531,2												
Sb ₂ O ₄ monoclinique			540,2	1,8			530,8	1,75									458,8
Sb ₂ O ₅			540,4	1,7	531,1	531,0	531,15	1,8				35,9	35,6	2,6	25,5	4,3	457,8
USb ₀ ₅			540,4	2,4			530,95	2,65									
USb ₃ ₁₀			540,4	1,75			531,2	1,85									457,7

Tableau n° X - Energies de liaison des niveaux de l'antimoine



Figure 14 - Spectre XPS du niveau Sb 3d_{3/2}



pour Sb. La largeur de bande à mi-hauteur des niveaux 4f de l'uranium étant de même sensiblement plus importante pour $USbO_5$, il est possible de considérer que cet effet est dû à une certaine inhomogénéité de la surface de cet oxyde.

- Etude des bandes de valence.

Le spectre des bandes de valence des composés Sb_2O_3 et Sb_2O_5 , figure 15, présente trois pics caractéristiques, les énergies de liaison décroissent avec le degré d'oxydation.

Le spectre de β Sb_2O_4 , tracé sur la même figure, montre sans ambiguïté l'existence d'antimoine III et V. Seule l'étude des bandes de valence permet donc la mise en évidence de ces deux états dans le composé à valences mixtes β Sb_2O_4 .

L'exploitation des spectres des électrons de valence des oxydes $USbO_5$ et USb_3O_{10} est plus délicate en raison de l'interférence des bandes caractéristiques de l'antimoine et de celles de l'uranium. Pour USb_3O_{10} , la présence d'un maximum à 13,5 eV et d'un épaulement à 9 eV semble confirmer la présence de Sb^{5+} en surface. La complexité du spectre de $USbO_5$ en interdit l'interprétation.

Signalons que les valeurs des énergies de liaison des électrons O 2s ainsi que l'énergie cinétique des électrons AUGER, rassemblées dans le tableau n° X, caractérisent sans ambiguïté l'état d'oxydation +5 de l'antimoine à la surface de chacun des deux oxydes mixtes.

IV.3.2 - Raies caractéristiques de l'uranium.

La structure électronique de l'uranium est actuellement encore mal connue. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce fait:

- premièrement les règles générales pour l'établissement des structures électroniques ne sont plus applicables aux éléments très lourds.

- deuxièmement peu d'études expérimentales, donnant directement des informations sur l'état des électrons, ont été effectuées sur les composés de l'uranium.

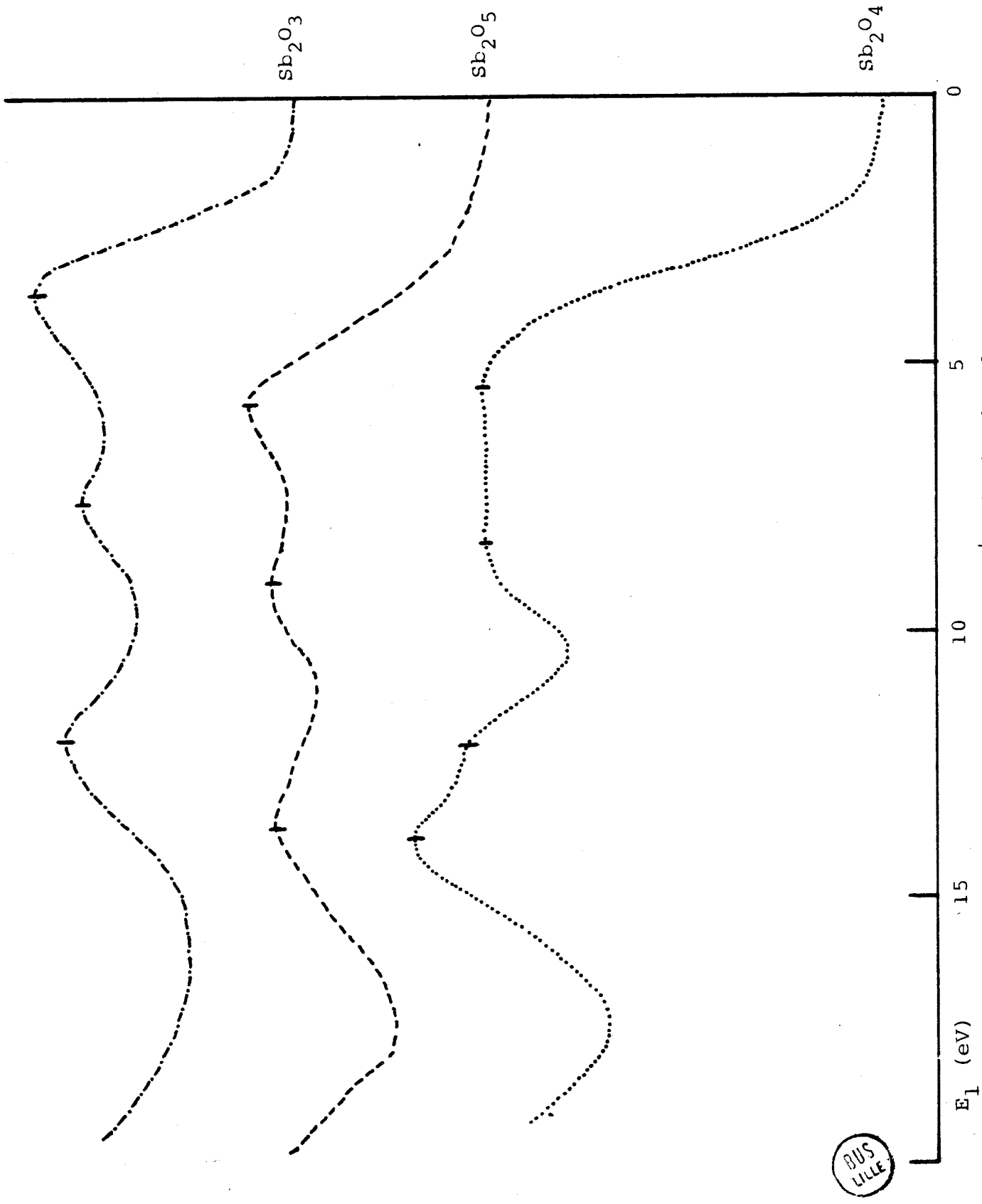


Figure 15 - Spectre XPS des bandes de valence

- enfin la plupart des combinaisons de l'uranium sont mal définies car elles présentent des écarts important à la stoechiométrie .

a) Spectres des électrons de coeur

Le tableau n° XI rassemble les valeurs des énergies de liaison, ainsi que les largeurs de bande à mi-hauteur des niveaux U $4f_{7/2}$, U $4f_{5/2}$ et U $5d_{5/2}$.

Les valeurs des énergies de liaison des niveaux U $4f$, sont proches de celles de β UO_3 pour le composé USb_3O_{10} , par contre elles sont voisines de celles de UO_2 pour $USbO_5$.

Les valeurs des énergies de liaison du niveau U $5d_{5/2}$, confirment ces similitudes.

Ces constatations peuvent apparaître surprenantes dans la mesure, ou les travaux antérieurs indiquent un état d'oxydation +5 pour l'uranium dans les deux oxydes mixtes. Ces résultats nous ont conduits à comparer les valeurs des énergies de liaison des niveaux de coeur, à celles indiquées dans la littérature pour différents composés de l'uranium.

Les données bibliographiques indiquent que l'énergie de liaison croît avec le degré d'oxydation de l'uranium, cependant la comparaison des valeurs absolues de ces énergies est souvent délicate car les niveaux de référence choisis sont généralement différents. Nous avons donc été amené à définir un témoin pour comparer les variations des déplacements chimiques. Les travaux de CHADWICK (41) et TETERIN (43) indiquent que l'hydratation de UO_3 n'entraîne aucune évolution des énergies de liaison des niveaux U $4f$. Nos travaux montrent en outre que le changement structural γ UO_3 orthorhombique β UO_3 monoclinique n'influe pas sur les caractéristiques électroniques de l'uranium. Il sera donc possible d'utiliser les raies caractéristiques de U (VI) dans UO_3 pour comparer les déplacements chimiques.

- Dioxyde d'uranium

Les travaux de ALLEN (42) prouvent que de petites variations dans la stoechiométrie de UO_2 conduisent à des déplacements non négligeables de l'ordre de 0,4 à 0,7 eV des énergies de liaison des niveaux U $4f$. Le déplacement chimi-

que observé entre UO_2 stoechiométrique et UO_3 a pour valeur 1,6 eV selon CHADWICK (44), 1,8 eV selon ALLEN (42). Pour VERBIST (39) et (40) les glissements sont plus petits, de 1 à 1,1 eV, ils correspondent à nos valeurs expérimentales.

Au regard de ces résultats, le dioxyde d'uranium préparé est, tout au moins en surface, surstoechiométrique. Les valeurs reportées ne sont pas caractéristiques de l'uranium au degré +4.

- Oxyde U_3O_8

Actuellement seuls VERBIST et coll. ont mis en évidence par XPS l'existence des deux composantes U (VI) et U (IV) dans l'oxyde U_3O_8 . Les spectres obtenus vérifient ces résultats, figure 16.

- Hémipentaoxyde U_2O_5

VERBIST (39) ne caractérise aucune espèce U^{5+} à la surface de U_2O_5 , qu'il formule 1 UO_2 1 UO_3 . Par contre, l'oxyde U_4O_9 a été décrit sous la forme 2 U(IV) 2 U(V) O_9 (45). Le pic U 4f attribuable à l'état U(V) dans cet oxyde a toutefois la même énergie de liaison que U(VI) dans UO_3 .

Pour expliquer ces observations ainsi que nos résultats expérimentaux, il faut rappeler que les variations des énergies de liaison sont fonction de la densité de charge de l'atome émetteur mais aussi des effets de relaxation et du potentiel de MADELUNG, c'est à dire de la longueur des liaisons et du nombre de coordination de l'élément.

A titre d'exemple, des déplacements de la raie caractéristique du niveau U $4f_{7/2}$ supérieurs à 0,7 eV sont observés dans des séries de composés métal(II)-uranates U(VI) pour lesquels la coordination de l'uranium peut être 6 ou 8 et les longueurs de liaisons différentes (46). De même, pour les oxydes uranium - terres rares dans lesquels l'élément uranium peut être soit au degré +5 soit au degré +6, les valeurs des déplacements chimiques correspondant à U(VI) ou U(V) ne sont pas toujours caractéristiques (47). Le glissement chimique pour le niveau U $4f_{7/2}$ est de:

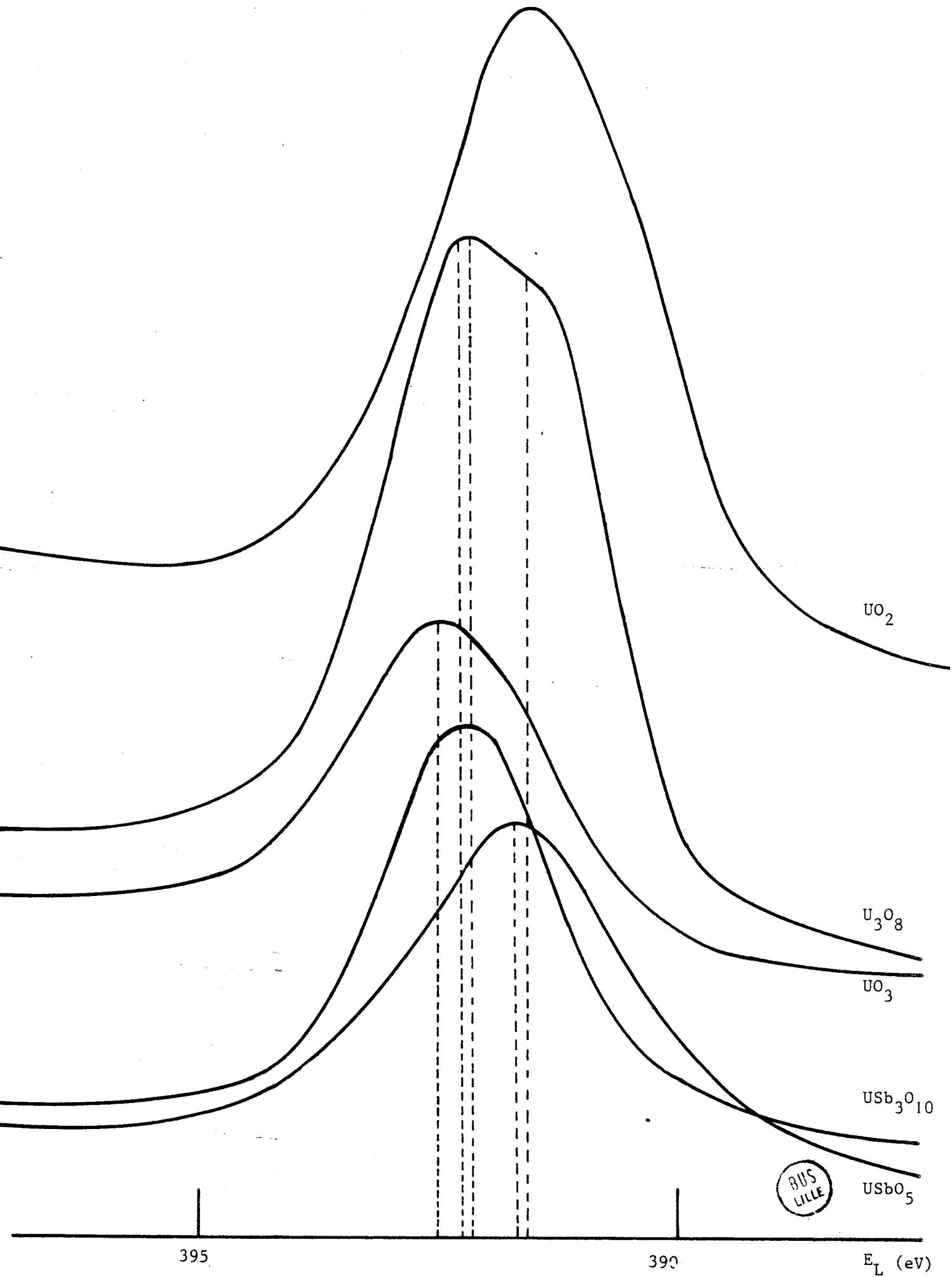
- 0,7 eV entre $\text{La}_2\text{U(VI)O}_6$ et $\text{La}_{0,5}\text{U}_{0,5}^{(V)}\text{O}_2$
- 0,4 eV entre $\text{Gd}_{2/3}\text{U}_{1/3}^{(VI)}\text{O}_2$ et $\text{Gd}_{0,5}\text{U}_{0,5}^{(V)}\text{O}_2$
- 0 eV entre $\text{Lu}_{2/3}\text{U}_{1/3}^{(VI)}\text{O}_2$ et $\text{Lu}_{0,5}\text{U}_{0,5}^{(V)}\text{O}_2$

	U 4f _{7/2}				U 4f _{5/2}				U 5d _{5/2}	
	Ref. (40)	Ref. (41)	Ref. (42)	Mesure E _L (eV) L.M.H.	Ref. (40)	Ref. (41)	Ref. (42)	Mesure E _L (eV) L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.
	E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)		E _L (eV)	E _L (eV)	E _L (eV)			
UO ₂	379,6	380,7	380,1	380,8 2,7	390,4	391,5	391,6	391,6 2,7	97,2	3,0
U ₃ O ₈	380,6 379,4	381,1	381,1	381,0 381,6 2,65	391,4 390,2	391,9	391,9	392,2 391,2 2,2	97,5	3,0
βUO ₃				381,5 2,4				392,5 2,2	97,8	3,0
γUO ₃		381,9	381,9			392,6	392,7			
USb ₃ O ₁₀				381,3 2,05				392,3 2,2	97,8	
USbO ₅				380,8 2,9				391,7 2,8	97,0	

Tableau n° XI - Energies de liaison des niveaux de l'uranium



Figure 16 - Spectre XPS niveau U 4f_{5/2}



L'ensemble des observations est schématisé sur la figure 17

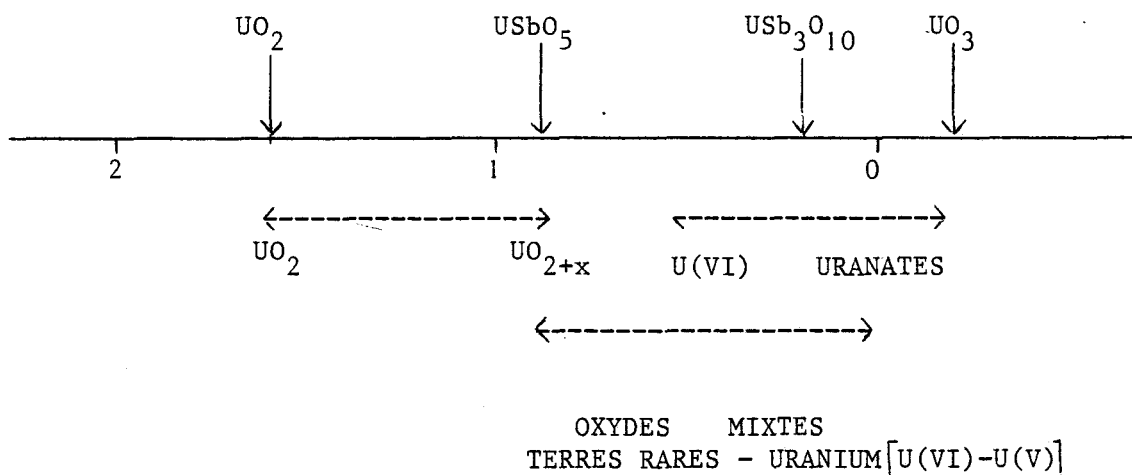


Figure 17 - Représentation schématisée du déplacement chimique

En conclusion, il est difficile, voir hasardeux de caractériser le degré +5 de l'uranium dans les différents oxydes à partir des niveaux U 4f. Il est donc nécessaire d'analyser les bandes de valence ainsi que les pics satellites de type "shake up" qui sont associés aux niveaux U 4f.

b) Etude des bandes de valence

Les valeurs des énergies de liaison des électrons de valence sont reportées dans le tableau n° XII. Les spectres sont représentés figures 18 et 19.

Le pic centré aux environs de 2 eV peut être attribué, en accord avec les travaux de VEAL (48), aux électrons U 5f qui sont fortement localisés sur ce niveau proche du niveau de FERMI. L'intensité du pic décroît en fonction du degré d'oxydation de l'uranium dans les oxydes.

La large bande centrée aux environs de 6 eV caractérise les électrons participant à la liaison uranium - oxygène, qui sont vraisemblablement les niveaux 6d de l'uranium et 2p de l'oxygène. Ces deux niveaux sont bien résolus dans le cadre de notre étude sur β UO₃.

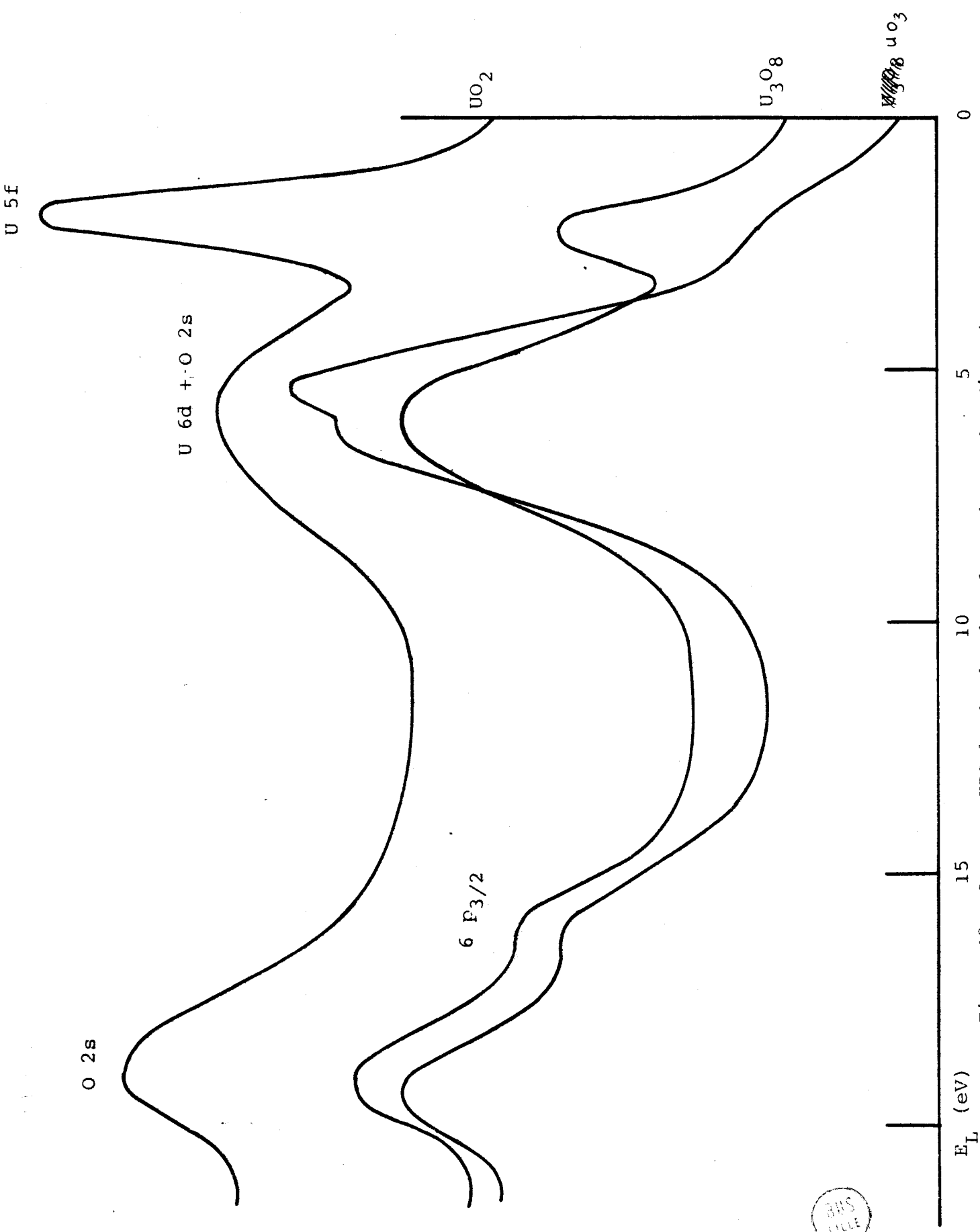


Figure 18 - Spectres XPS des bandes de valence des oxydes d'uranium

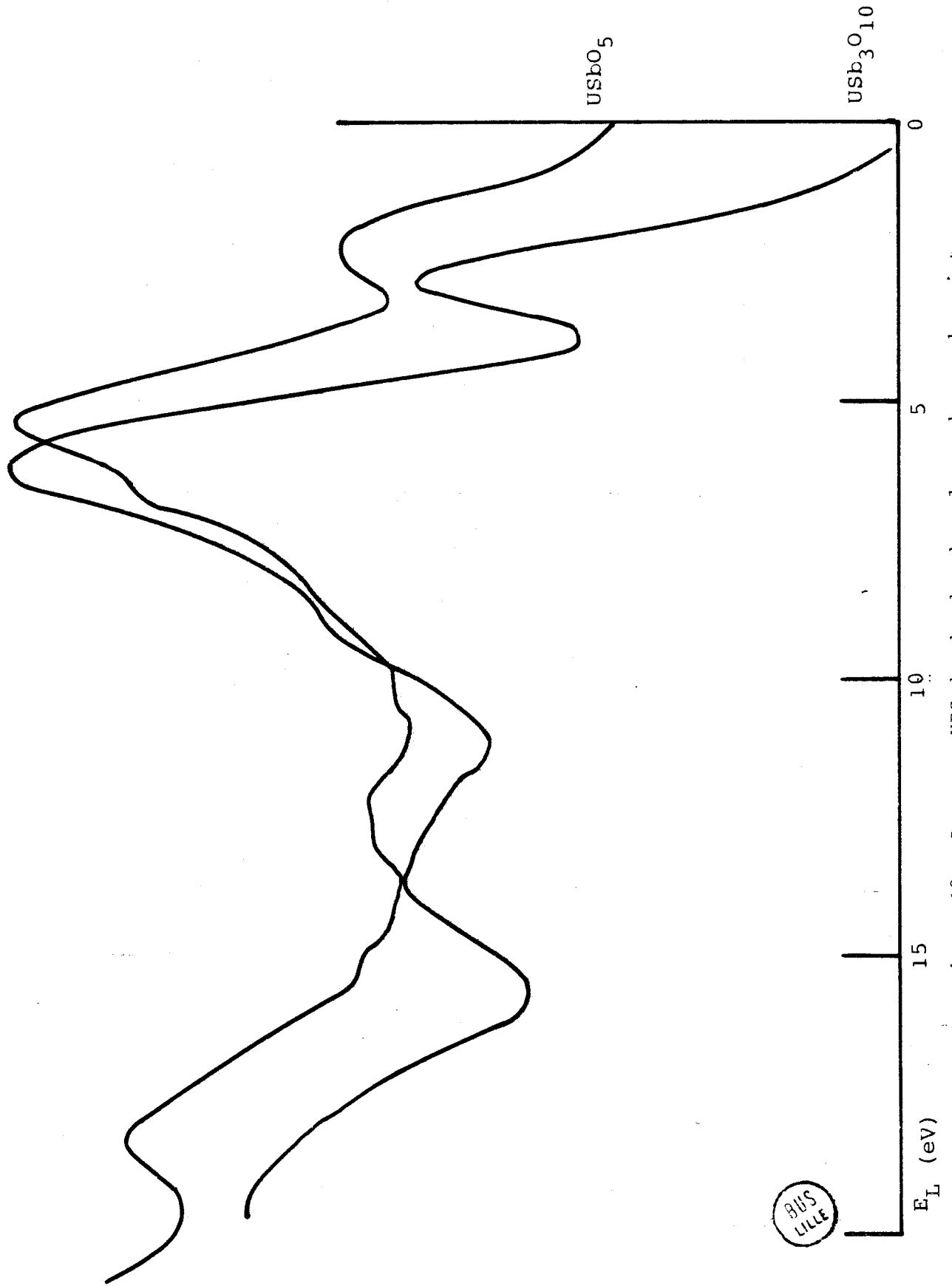


Figure 19 - Spectres XPS des bandes de valence des oxydes mixtes

Echantillon	O _{2s}		U 6p _{3/2}		U 6d + O 2p		U 5f	
	Ref.39	Mesure	Ref.39	Mesure	Ref.39	Mesure	Ref.39	Mesure
UO ₂	22,0	18,7	16,8		5,85-4,05	5,8	0,75	1,8
U ₃ O ₈	22,0	18,9	16,8	15,9	4,2	5,3	0,4	2,3
UO ₃ β		19,05		15,85		6,25-5,25		
UO ₃	22,8		18,8		5,2-3,4		0,6	
USb ₃ O ₁₀						6,2		2,8
USbO ₅						5,3		2,2

Tableau n° XII - Bandes de valence caractérisant l'uranium.

L'évolution de la bande caractérisant les électrons 5f peut s'expliquer par un transfert de ces derniers dans la liaison métal oxygène. Ainsi pour le composé β UO₃ les six électrons de valence participent à la liaison métal-oxygène, tandis que pour le dioxyde UO₂ quatre électrons participent à la liaison et les deux autres sont localisés sur le niveau 5f. Pour le composé U₃O₈ à valence mixte les résultats sont intermédiaires entre ceux de UO₃ et UO₂.

La bande spectrale de 12 à 22 eV laisse apparaître pour les composés UO₃ et U₃O₈ deux pics, centrés sur les valeurs 15,9 et 19 eV, attribuables respectivement aux électrons U 6p_{3/2} et O 2s. L'absence du pic U 6p_{3/2} pour UO₂ semble imputable à un problème de résolution.

Les spectres des deux oxydes mixtes USb₃O₁₀ et USbO₅ présentent le pic attribué aux électrons U 5f, néanmoins l'intensité est plus importante pour le composé USb₃O₁₀.

La comparaison avec les spectres des électrons de valence des oxydes simples d'uranium montre que l'élément ne peut se trouver en surface uniquement à l'état U⁶⁺, ceci impliquerait l'absence du pic caractérisant les électrons localisés en U 5f, ou encore à l'état +4 dans la mesure où pour l'oxyde UO₂ le pic U 5f est très intense par rapport au pic (U 6d + O 2p) caractérisant la liaison métal-oxygène.

L'hypothèse de la présence simultanée de U^{6+} et U^{4+} est également à rejeter car les pics caractérisant les énergies de liaison des électrons des niveaux $U 4f_{5/2}$ et $U 4f_{7/2}$ sont bien résolus et gaussiens.

En conclusion, l'étude des bandes de valence permet de proposer le degré d'oxydation +5 pour l'uranium dans chacun des deux oxydes mixtes.

c) Etude des pics satellites

L'analyse des spectres montre qu'à chaque niveau $U 4f$ sont associés des pics satellites attribuables à des phénomènes de type "shake up".

Après éjection du photoélectron, le potentiel électrostatique auquel sont soumis les autres électrons est modifié, il s'en suit une relaxation de l'ensemble des niveaux électroniques qui entraîne l'excitation d'un deuxième électron vers un niveau inoccupé. Le phénomène nommé "shake up" est donc caractérisé par l'apparition de raies de plus basse énergie que la raie photoélectronique normale.

Le tableau n° XIII rassemble les valeurs des différences d'énergie ΔE (en eV) par rapport au pic "parent" $U 4f$

	Exp. / $U 4f_{5/2}$	ALLEN ⁽⁴²⁾ (50)	PIREAU (49)	
UO_2	5,95-7,85	6,9	5,8	8,2
U_3O_8	7,7	7,8		8
UO_3	8,95		3,7	10,6
$USbO_5$	7,7			
USb_3O_{10}	7,9			

Tableau n° XIII - Pics satellites: ΔE par rapport au pic $U 4f$

Pour l'oxyde UO_2 les différentes valeurs trouvées s'expliquent par la difficulté d'obtenir un composé parfaitement stoechiométrique, la phase s'oxydant spontanément à l'air. Le processus expérimental d'ALLEN (50) semble le seul compatible avec l'obtention de UO_2 stoechiométrique, nous avons donc adopté la valeur

$E = 6,9$ eV comme référence. La présence des deux pics à 5,95 et 7,85 eV confirme la surstoechiométrie en oxygène à la surface de la phase UO_2 étudiée.

Les valeurs ΔE , caractérisant les pics satellites associés aux niveaux U 4f pour les deux oxydes mixtes, indiquent que l'état d'oxydation de l'uranium à la surface de ces deux composés ne correspond ni au degré +4 ni au degré +6. Il faut envisager l'état U^{5+} car la forme mixte U^{4+} , U^{6+} a été rejetée antérieurement

En conclusion, l'étude montre sans ambiguïté que l'uranium se trouve au degré d'oxydation +5 à la surface de l'oxyde mixte USb_3O_{10} . Dans le cas de $USbO_5$, il est plus délicat de conclure d'une manière aussi affirmative, cependant, l'ensemble des données expérimentales nous autorise à proposer la valeur +5 pour l'uranium.

IV.3.3. - Analyse quantitative : composition atomique et homogénéité des échantillons.

a) Etude de la stoechiométrie Sb - O

L'évolution de la stoechiométrie peut se déterminer à partir des rapports d'intensité de deux signaux suffisamment voisins en énergie cinétique. Nous avons opté pour le couple Sb $3d_{3/2}$ et Sb $3d_{5/2} + O 1s$, les raies étant distantes d'environ 10 eV. E_A est proche de E_B donc $T_A \sim T_B$ et $E_A \sim E_B$. La détermination de l'aire réelle de la raie Sb $3d_{5/2} + O 1s$ nécessite des corrections dues à la non chromatocité de la radiation excitatrice Al $K\alpha$ (Il est généralement admis que l'intensité du pic parasite est d'environ 10% de celle du pic principal).

Dans le cas présent l'équation (V) peut s'écrire :

$$\frac{N(O)}{N(Sb)} = \left[\frac{(I_{Sb3d_{5/2}} + I_{O1s}) - 0,1 I_{Sb3d_{3/2}}}{I_{Sb3d_{3/2}}} - \frac{\sigma_{Sb3d_{5/2}}}{\sigma_{Sb3d_{3/2}}} \right] \times \frac{\sigma_{Sb3d_{3/2}}}{\sigma_{O1s}} \quad (VI)$$

Plus simplement

$$\frac{N(O)}{N(Sb)} = (R - a) b$$

Pour calculer a et b qui sont les rapports des sections de capture, trois solutions sont possibles :

- à partir des valeurs théoriques données par SCOFIELD (51) corrigées du paramètre d'assymétrie β (52)

$$\sigma = \sigma_{n,1} \left(1 + \frac{\beta_{n,1}}{4} \right)$$

$\sigma \text{ } 3d_{5/2} = 16,39$	$\beta \text{ } 3d = 1,77$
$\sigma \text{ } 3d_{3/2} = 11,35$	-
$\sigma \text{ } 1s = 2,93$	$\beta \text{ } 0 \text{ } 1s = 2$

d'où

$$\frac{N (0 \text{ } 1s)}{N (\text{Sb}3d_{3/2})} = (R_1 - 1,444) \times 3,34$$

- à partir des intensités relatives du signal photoélectronique proposées par BERTHOU et JORGENSEN (53).

$$\frac{N (0 \text{ } 1s)}{N (\text{Sb}3d_{3/2})} = (R_1 - 1,5) \times 4$$

- à partir de la relation de EVANS (54) qui suppose que les rapports des sections de capture sont identiques quelle que soit la raie excitatrice : Mg $K\alpha$ ou Al $K\alpha$, utilisée dans notre cas

$$\frac{N (0 \text{ } 1s)}{N (\text{Sb}3d_{3/2})} = (R_1 - 1,5) \times 4,11$$

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 20 sous la forme du rapport $N(O) / N(Sb)$ calculé suivant les trois méthodes décrites, en fonction du rapport théorique $N(O) / N(Sb)$ pour les divers oxydes simples et mixtes d'uranium.

Si la marge d'erreur sur le rapport $N(O) / N(Sb)$ est évaluée à 10%, nous pouvons conclure que la stoechiométrie Sb - O à la surface est respectée pour tous les oxydes sauf Sb_2O_3 . La sous stoechiométrie en oxygène à la surface de Sb_2O_3 ne peut s'expliquer par une réduction en surface de l'oxyde en métal car aucun déplacement significatif des niveaux de coeur de l'antimoine n'est mis en évidence.

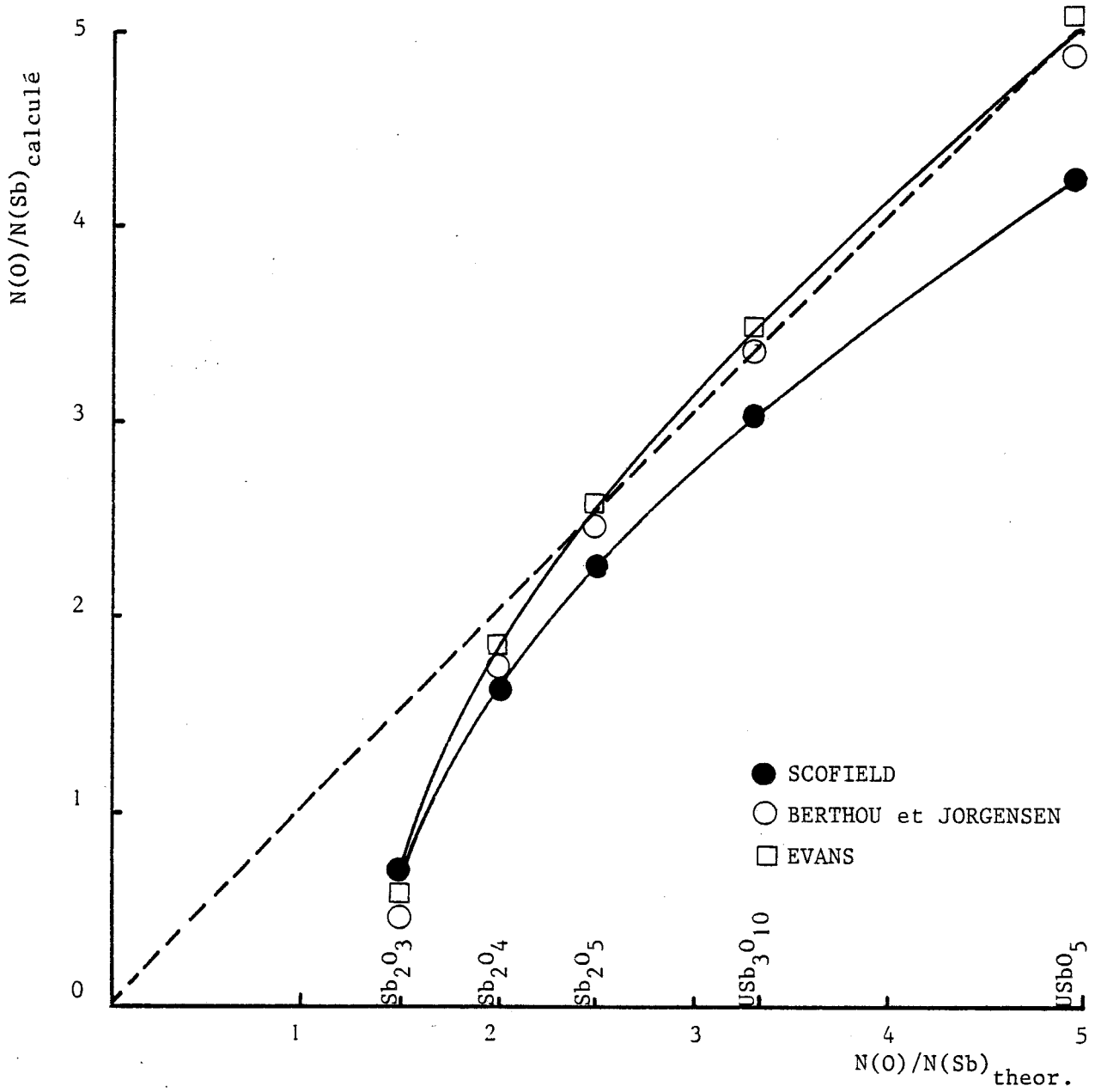


Figure 20 - $\left[\frac{N(O)}{N(Sb)} \right]_{\text{calculé}} = f \left[\frac{N(O)}{N(Sb)} \right]_{\text{théorique}}$



b) Etude de la répartition de l'antimoine : homogénéité.

Pour le spectromètre utilisé il est admis, en première approximation, que les facteurs T et A sont directement proportionnels respectivement à E_K et E_K^{-n} ; E_K représente la valeur de l'énergie cinétique et n un facteur empirique, pour lequel les valeurs 0,5 et 0,78 sont respectivement proposées par BRIGGS (55) et EBEL (56).

En considérant négligeable la contamination des échantillons, l'équation (V) se simplifie suivant:

$$\frac{I(A)}{I(B)} = \frac{\sigma(A)}{\sigma(B)} \times \frac{N(A)}{N(B)} \times \frac{E(A)^{1+n}}{E(B)^{1+n}} \quad (VII)$$

Si l'antimoine est réparti de manière homogène, le rapport N_{Sb4d} / N_{Sb3d} est égal à 1.

$$\frac{I_{Sb4d}}{I_{Sb3d_{3/2}}} = \frac{\sigma_{Sb4d}}{\sigma_{Sb3d_{3/2}}} \times \left[\frac{E_{Sb4d}}{E_{Sb3d_{3/2}}} \right]^{1+n}$$

A partir des valeurs des sections de capture proposées par SCOFIELD corrigées du paramètre d'assymétrie β , le rapport théorique s'écrit:

$$\frac{I_{Sb4d}}{I_{Sb3d_{3/2}}} = \begin{matrix} 0,54 & \text{pour } n=0,5 \\ 0,60 & \text{pour } n=0,78 \end{matrix}$$

Le tableau n° XIV rassemble les valeurs expérimentales des rapports $I_{Sb4d} / I_{Sb3d_{3/2}}$ pour les divers oxydes simples et mixtes d'antimoine

	Sb_2O_3	Sb_2O_4	Sb_2O_5	USb_3O_{10}	$USbO_5$
$\frac{I_{Sb4d}}{I_{Sb3d_{3/2}}}$	$0,57 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,08$	$0,56 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,04$	$0,58 \pm 0,04$

Tableau n° XIV - valeurs expérimentales $I_{Sb4d} / I_{Sb3d_{3/2}}$

Les résultats indiquent que pour chaque oxyde la répartition de l'antimoine est homogène sur plusieurs couches atomiques. Ainsi nous pouvons rejeter l'idée que la structure lamellaire de Sb_2O_3 expose préférentiellement des atomes d'antimoine à la surface de l'oxyde.

c) Stoechiométrie U-O et U - Sb

Nous pouvons dans les deux cas utiliser la relation simplifiée (VI), établie précédemment.

-La stoechiométrie U - O a été vérifiée pour le couple U $4f_{7/2}$ - O 1s. L'étude n'a pu être faite pour les oxydes mixtes $USbO_5$ et USb_3O_{10} dans la mesure où l'énergie cinétique du niveau O 1s est proche de celle du niveau $Sb3d_{5/2}$. Pour les oxydes d'uranium UO_2 , U_3O_8 et UO_3 le rapport calculé $N(O) / N(U)$ est égal à $3,5 \pm 0,2$ quel que soit l'oxyde étudié. Le résultat n'est pas surprenant au vu de la largeur du signal O 1s attribuable à la présence de groupements "OH" à la surface des oxydes. La stoechiométrie calculée peut donc être représentative de la masse du catalyseur.

Pour les électrons du niveau U 4d qui ont une énergie cinétique plus petite que ceux du niveau U 4f, les rapports $N(O) / N(U)$ sont plus élevés, ce qui confirme la présence des groupements "OH" superficiels.

- L'étude de la stoechiométrie U - Sb peut être effectuée pour le couple $Sb3d_{3/2}$ - U $4f_{7/2}$. le rapport $N(Sb) / N(U)$ n'est calculable que par les méthodes de SCOFIELD et EVANS, BERTHOU et JORGENSEN n'ayant pas reporté les corrections pour leur spectromètre. Le tableau n° XV montre une différence entre les valeurs théoriques et expérimentales des rapports Sb/U

	I $Sb3d_{3/2}$ / I U $4f_{7/2}$		N(Sb) / N(U)	
	Exp.	Théorique	Sections de capture SCOFIELD	Sections de capture EVANS
USb_3O_{10}	1,7	3	4,95 (n = 0,5)	3,95 (n = 0,5)
$USbO_5$	0,7	1	2,03 (n = 0,5)	1,63 (n = 0,5)

Tableau n° XV - Stoechiométrie U/Sb

Cette divergence s'explique à la fois par les informations insuffisantes sur les valeurs des sections de capture des différents niveaux de l'uranium et aussi par l'existence des pics satellites associés au niveau U 4f qui rendent difficile la définition de la ligne de base.

En conclusion, il est impossible d'affirmer que la stoechiométrie U - Sb est correcte à la surface des deux oxydes. Toutefois, dans la mesure où l'on ne met jamais en évidence un enrichissement ou un appauvrissement en antimoine à la surface, il est probable que l'on a une répartition homogène de l'uranium.

CHAPITRE III

PERFORMANCES CATALYTIQUES

Nous rappelons que la réaction test envisagée est l'oxydation ménagée du propène en acroléine.

La première étude au microréacteur pulsé chromatographique a essentiellement pour but de comparer l'activité et la sélectivité des différents catalyseurs en fonction de leur composition et de leur méthode de préparation.

Une approche cinétique de la réaction a ensuite été entreprise au réacteur dynamique différentiel sur le composé présentant les meilleures performances catalytiques. Les résultats de l'étude ont permis de proposer un mécanisme.

I - Etude au microréacteur pulsé chromatographique

I.1. Technique expérimentale

Le principe de la technique est simple : le microréacteur est placé sur le circuit du gaz vecteur du chromatographe entre les systèmes d'injection du mélange réactionnel et la colonne. La réaction catalytique a lieu sur le petit volume de réactifs injectés, les produits sont séparés sur la colonne et analysés.

I.1.1. Mélange réactionnel

Le circuit d'alimentation comprend un certain nombre de pièges destinés à purifier le gaz composant le mélange réactionnel : hélium, hydrocarbure, oxygène. Les débits gazeux sont mesurés à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés, le débit global du mélange réactionnel est fixé à $150 \text{ cm}^3/\text{mn}$

I.1.2. Réacteur

La figure (21) représente le réacteur pulsé intégré dans un chromatographe INTERSMAT IGC 15. L'appareil a été aménagé pour permettre l'introduction, par l'intermédiaire d'une vanne à six voies, du mélange réactionnel contenu dans une boucle de volume connu ($1,6 \text{ cm}^3$).

Le catalyseur est déposé sur une pastille de verre fritté. Le volume mort du réacteur est minimisé par de la laine de verre.

Le chauffage est assuré à l'aide d'un four réglé à $\pm 1^\circ\text{C}$. Un thermocouple placé au niveau du lit catalytique permet de définir avec une bonne précision la température d'expérience.

Nous avons vérifié que pour la réaction d'oxydation du propène, les seuls produits détectables sont le gaz carbonique, l'eau, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acroléine et également l'oxygène et le propène. Tous ces composés sont séparés sur une colonne PORAPAK Q en travaillant en programmation de température.

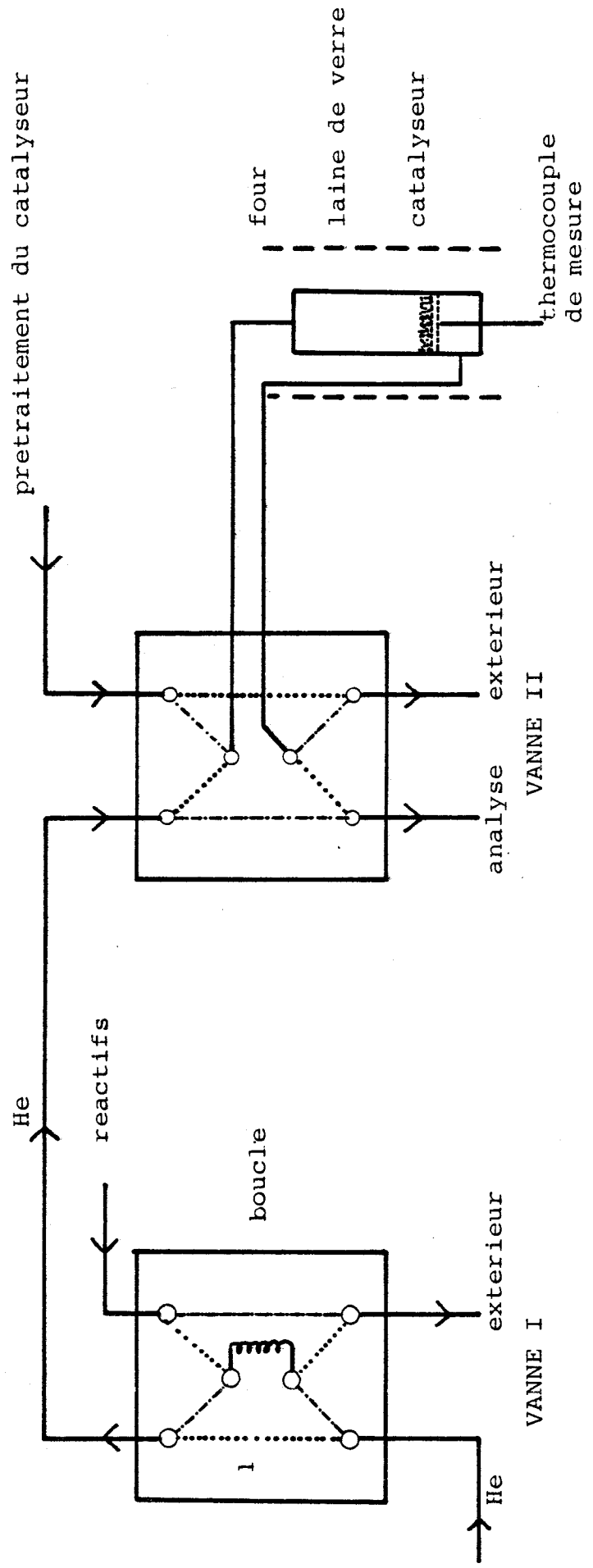


Figure 21 - Réacteur pulsé chromatographique



Gaz vecteur	He 30 cm ³ /mn
Colonne	Porapak Q: longueur 2m, diamètre 1/8 pouce, granulométrie 80-100 mesh.
Détecteur	Catharomètre à filaments gainés or, courant de pont 250 mA. Température du détecteur 170°C.

Tableau n° XV - Conditions d'analyse.

Le chromatographe est couplé à un intégrateur HEWLETT- PACKARD HP INTEGRATOR 3800.

I.2 Comparaison de l'activité des différents catalyseurs.

Rappel: les quatre échantillons étudiés USb_3O_{10} "ex-coprécipité" USb_3O_{10} "ex-gélifié" $USbO_5$ "ex-coprécipité" et $USbO_5$ "ex-gélifié", sont respectivement symbolisés par P_I , P_{II} , P'_I , P'_{II} .

I.2.1 Généralités

La température T_r correspondant à une certaine valeur de la conversion peut être prise comme une mesure d'activité pour un mélange réactionnel donné. Les oxydes les plus actifs sont ceux pour lesquels T_r est le plus faible. Nous pouvons considérer qu'aux faibles conversions, le réacteur travaillant en différentiel, le taux de transformation rapporté à l'unité de masse et de surface symbolisé T.T.G. dans la suite du travail, est proportionnel à l'activité intrinsèque.

Dans le cadre de notre étude, les températures T_r sont comparées pour un T.T.G. de 2% et les sélectivités à ces températures T_r .

I.2.2 Résultats expérimentaux.

a) Définition du domaine d'étude

- Réaction thermique

En l'absence de catalyseur, le comportement des mélanges réactionnels (O_2 , C_3H_6 , He) est suivi en fonction de la température du réacteur pour différents rapports $P_{O_2} / P_{C_3H_6}$. Dans ces conditions, l'oxydation du propène débute dès $380^\circ C$, le taux de conversion reste faible ($\ll 1\%$) jusque $400^\circ C$, puis il croît rapidement.

- Choix de la masse du catalyseur.

Une quantité de 80 mg de solide permet de se situer dans la zone de variation linéaire de la courbe représentant le taux de transformation en fonction de la masse de catalyseur.

- Mise en régime des catalyseurs.

La figure 22 représente l'évolution du T.T.G. des différents catalyseurs en fonction du nombre d'injections de mélange réactionnel ($P_{O_2} = 0,4 \text{ atm}$, $P_{C_3H_6} = 0,4 \text{ atm}$, $P_{He} = 0,2 \text{ atm}$) aux températures de $370^\circ C$ et $305^\circ C$ (courbes a et b).

Dans ce domaine de température, l'activité décroît avec le nombre d'injections du mélange réactionnel, quel que soit le catalyseur étudié et le rapport des pressions partielles. l'état stable est atteint à partir de la cinquième injection.

Par contre, la sélectivité en acroléine augmente durant la période de mise en régime, figure 23.

- Variation du T.T.G. en fonction de la température de réaction.

La figure 24 représente, pour les différents catalyseurs, les variations des T.T.G. en fonction de la température. L'évolution est progressive pour les composés USb_3O_{10} quel que soit leur précurseur, elle augmente par contre brutalement dans le cas des oxydes mixtes $USbO_5$. Pour ces derniers, les phénomènes diffusionnels semblent important et peuvent contrôler le processus.

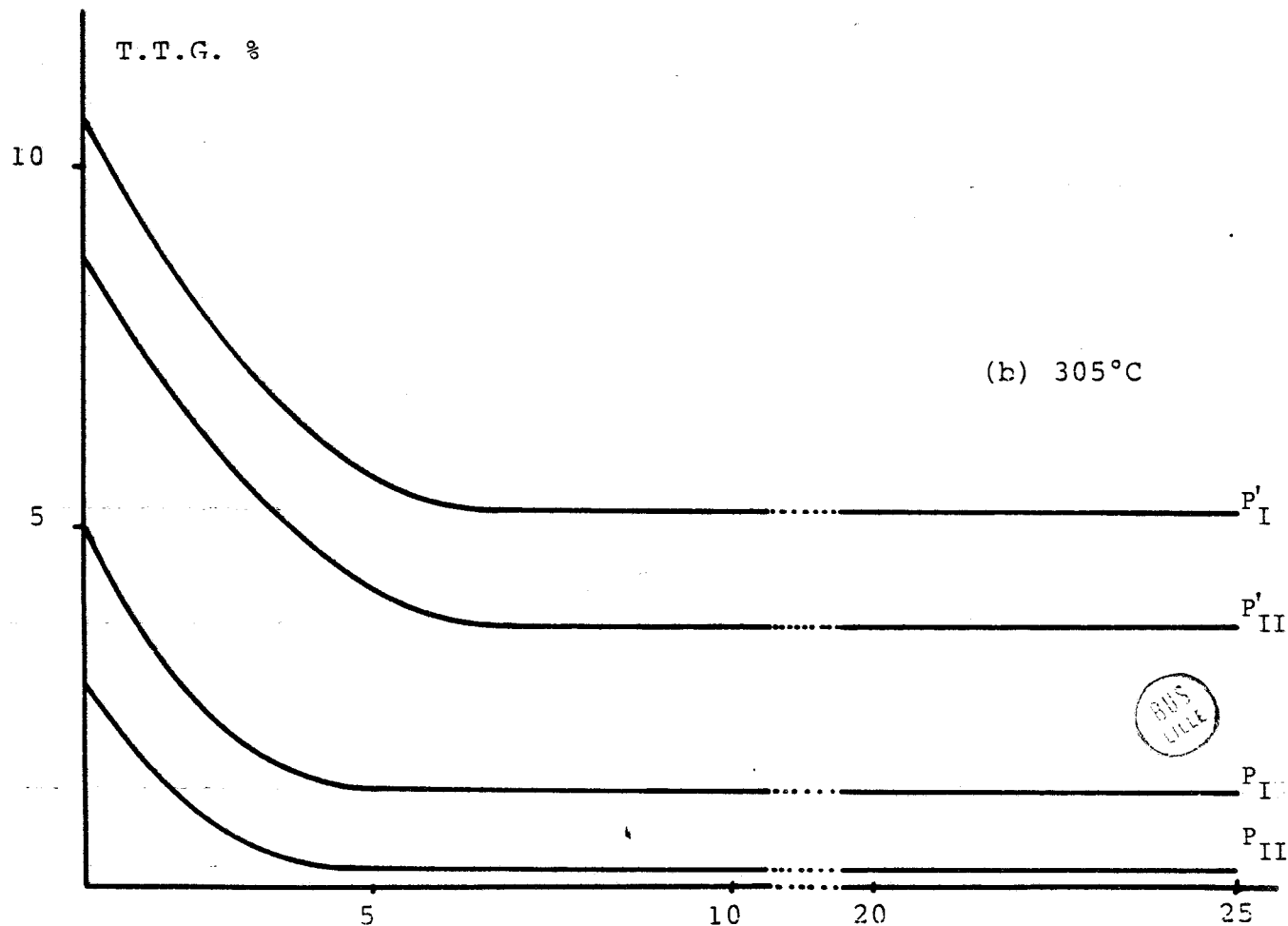
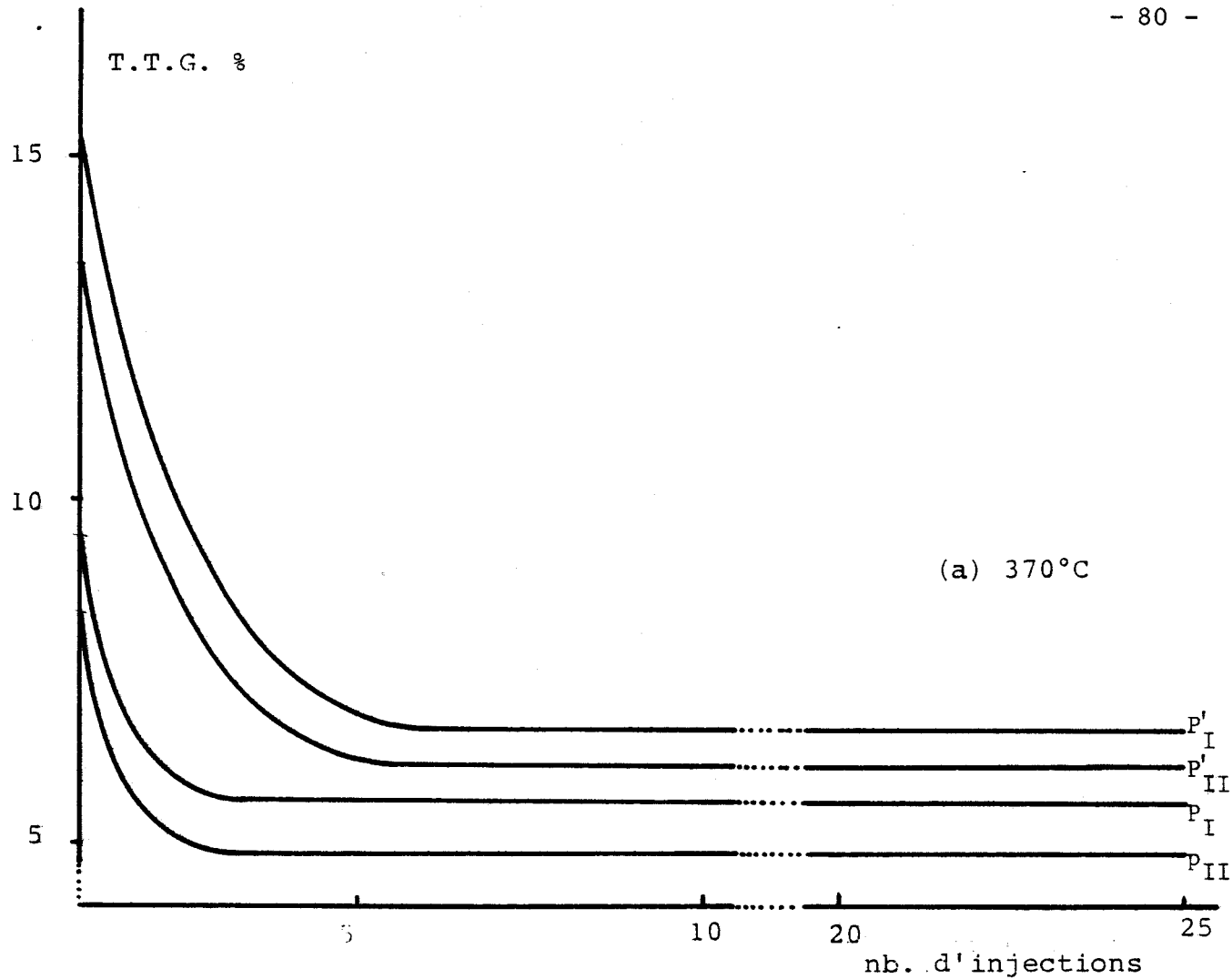


Figure 22 - T.T.G.=f(nb. d'injections) a) 370°C b) 305°C



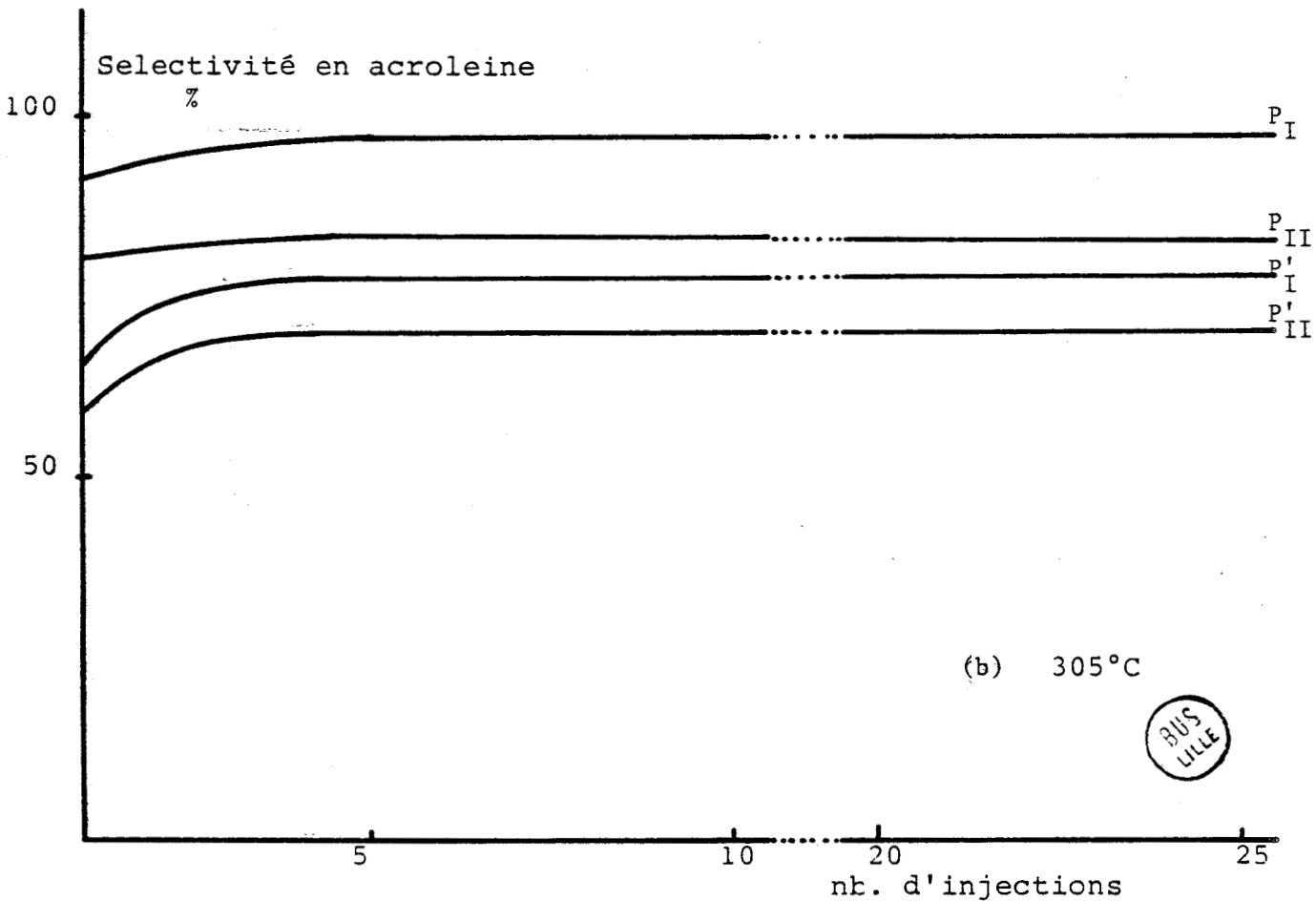
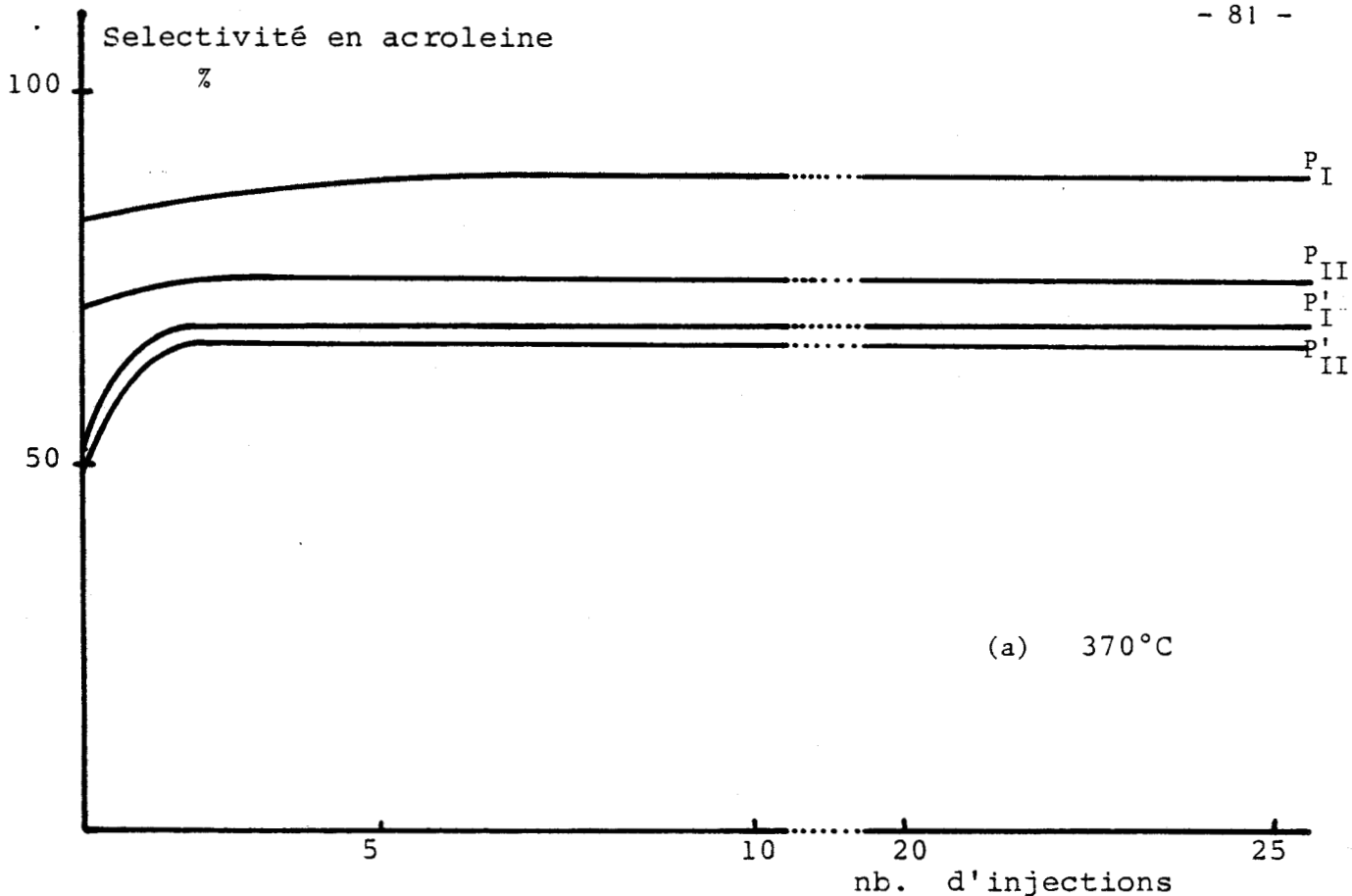


Figure 23 - $S_{C_3H_4O} = f(\text{nb. d'injections})$ (a) 370°C (b) 305°C

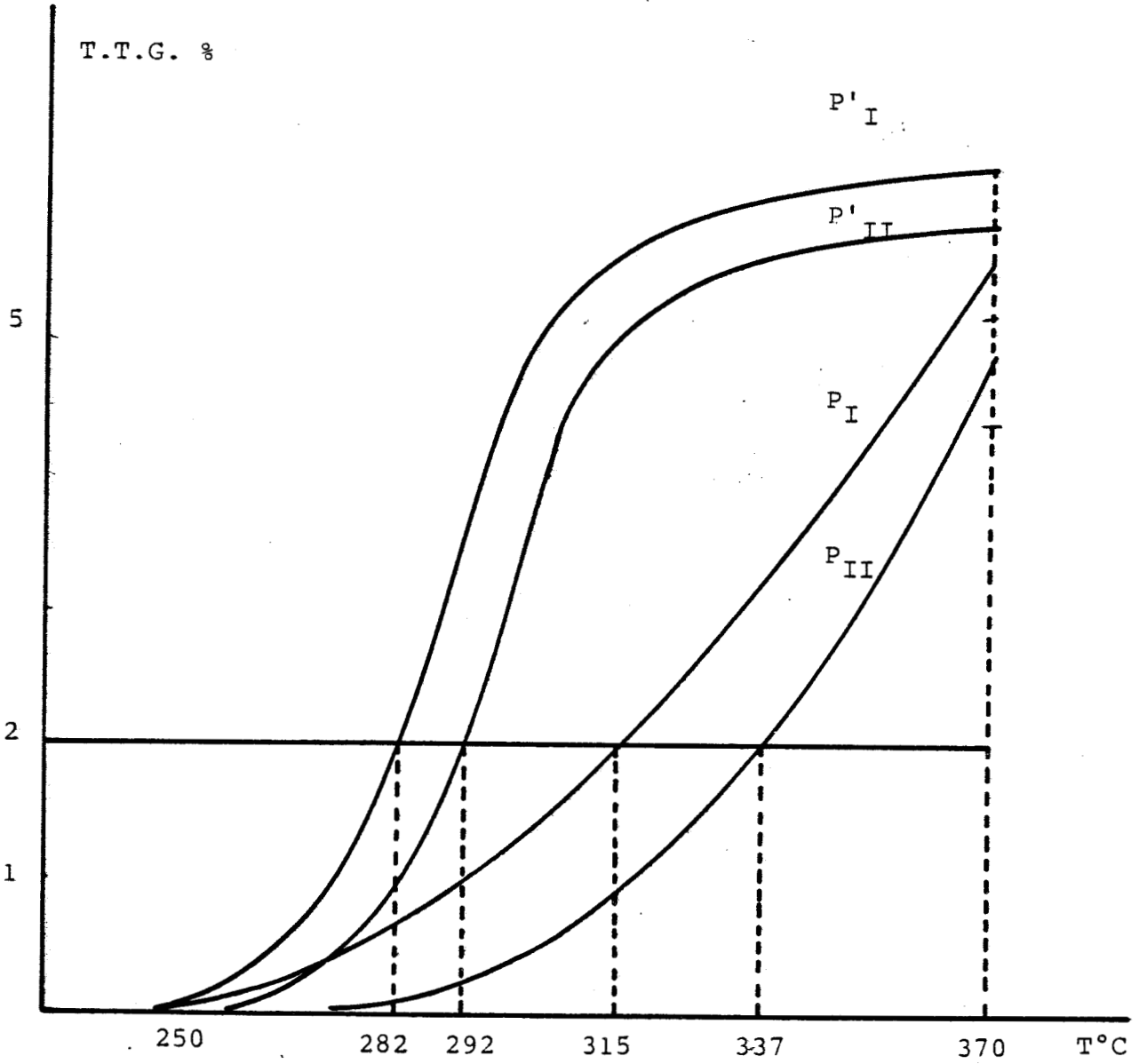
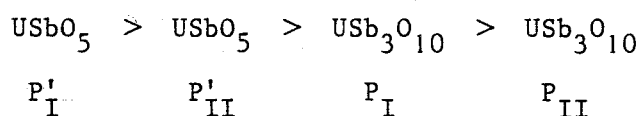


Figure 24 - T.T.G.=f(T)



En conclusion, la réaction homogène n'intervient pas dans le domaine de température étudié, mais les phénomènes diffusionnels apparaissent important pour $USbO_5$. En conséquence, nous avons choisi, pour comparer les catalyseurs, un T.T.G. de 2% suffisamment faible pour minimiser les phénomènes diffusionnels, mais permettant toutefois une analyse précise. Les courbes T.T.G. = f(T) permettent alors de définir une température T_r pour chaque catalyseur et leur classement par ordre d'activité décroissante :



- Evolution des sélectivités en fonction de la température de réaction, figure 25.

Les produits de la réaction sont essentiellement l'acroléine et en quantité beaucoup plus faible l'acétaldéhyde et le dioxyde de carbone. La formation d'acétone est décelée uniquement au cours de la première injection de mélange réactionnel. Le classement des quatre oxydes mixtes par sélectivité décroissante, aux températures T_r définies précédemment, s'établit comme suit:

Catalyseurs	P_I	P_{II}	P'_I	P'_{II}
Sélectivité en acroléine	97 %	80 %	74 %	71 %
T_r	315°C	337°C	292°C	282°C

Tableau n° XVI

La comparaison des performances des différents catalyseurs montre:

- d'une part que les oxydes mixtes issus d'une coprécipitation sont à la fois plus actifs et plus sélectifs que ceux issus d'une gélification.
- D'autre part que la phase $USbO_5$ est plus active mais moins sélective que la phase USb_3O_{10} pour la formation d'acroléine.

En conclusion, l'oxyde mixte USb_3O_{10} "ex-coprécipité" apparaît le plus intéressant pour la réaction d'oxydation ménagée du propène en acroléine. Les études ultérieures porteront sur ce catalyseur.

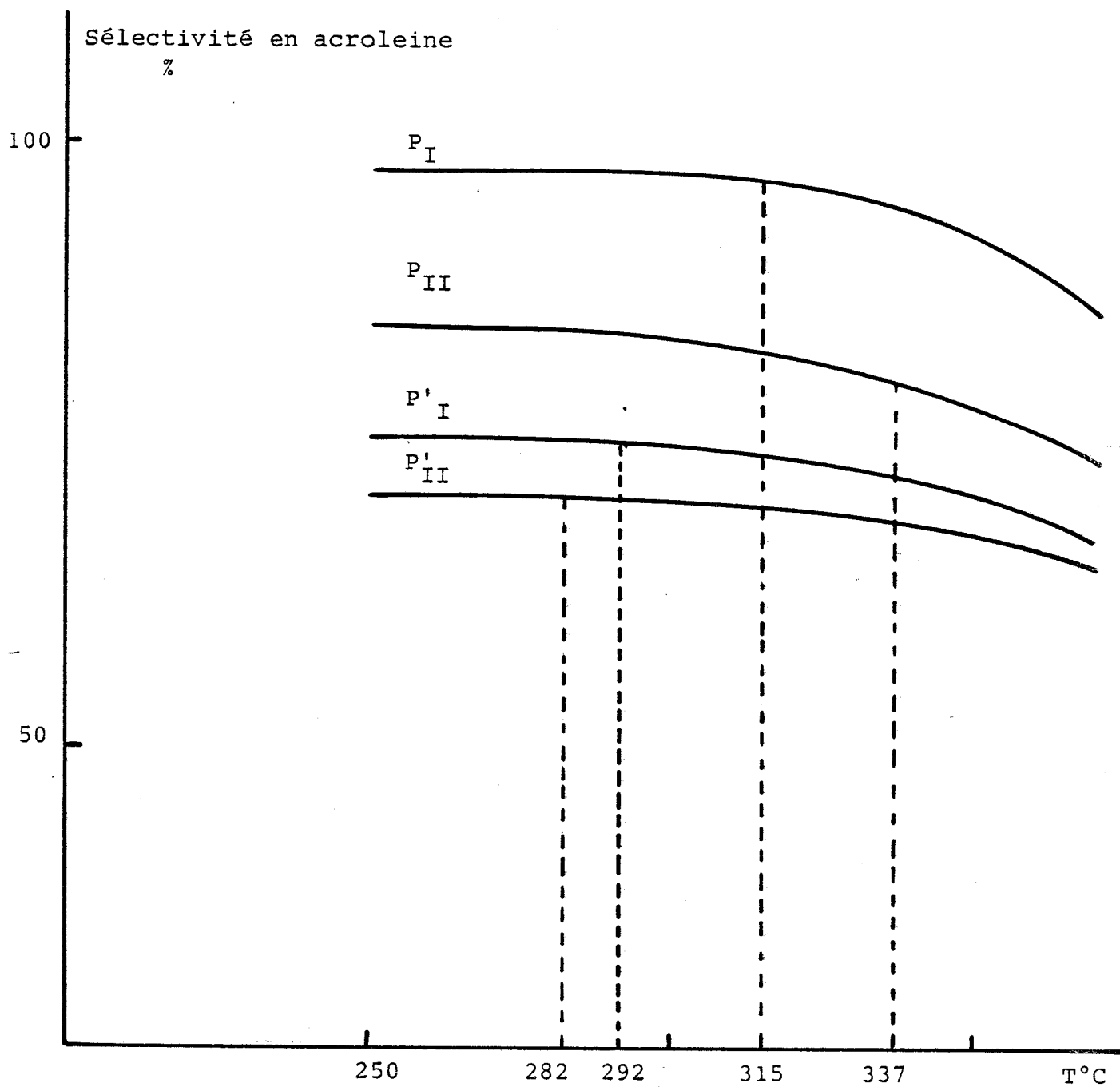


Figure 25 - $S_{acroléine} = f(T)$



b) Influence de la pression partielle des réactifs sur les performances catalytiques

Dans une première série d'expériences, on fait varier la pression partielle d'oxygène entre 0,063 et 0,866 atm, celle du propène est maintenue à 0,133 atm.

En régime stationnaire, les évolutions du T.T.G. et de la sélectivité en acroléine, aux températures de 305°C et 370°C, sont représentées figure 26. Les courbes correspondantes sont tracées dans une seconde série d'expériences, où la pression partielle du propène évolue entre 0,063 et 0,67 atm, et celle de l'oxygène gardée constante à 0,76 atm, figure 27

L'examen de l'ensemble des courbes montre que :

- l'augmentation de la pression partielle d'oxygène n'influe pas de manière sensible sur l'évolution du T.T.G. à 305°C. La sélectivité en acroléine demeure pratiquement constante et élevée (96 %). A 370°C un accroissement de la pression partielle d'oxygène augmente le T.T.G., mais par contre diminue la sélectivité en acroléine.
- le T.T.G. diminue en fonction de la pression partielle de propène quelle que soit la température. La sélectivité en acroléine reste pratiquement constante à 305°C, elle s'accroît fortement à 370°C.

En conclusion, l'étude montre que les évolutions des activités et des sélectivités, respectivement en fonction de la température et des pressions partielles d'oxygène ou de propène, suivent les lois classiques régissant la plupart des réactions d'oxydation ménagée.

II - Etude au réacteur dynamique différentiel

II.1. Généralités

La détermination du mécanisme catalytique nécessite la connaissance des paramètres caractéristiques de la réaction : constante de vitesse, énergie apparente d'activation et ordres par rapport aux réactifs. La mesure des vitesses de réactions permet d'accéder à ces valeurs.

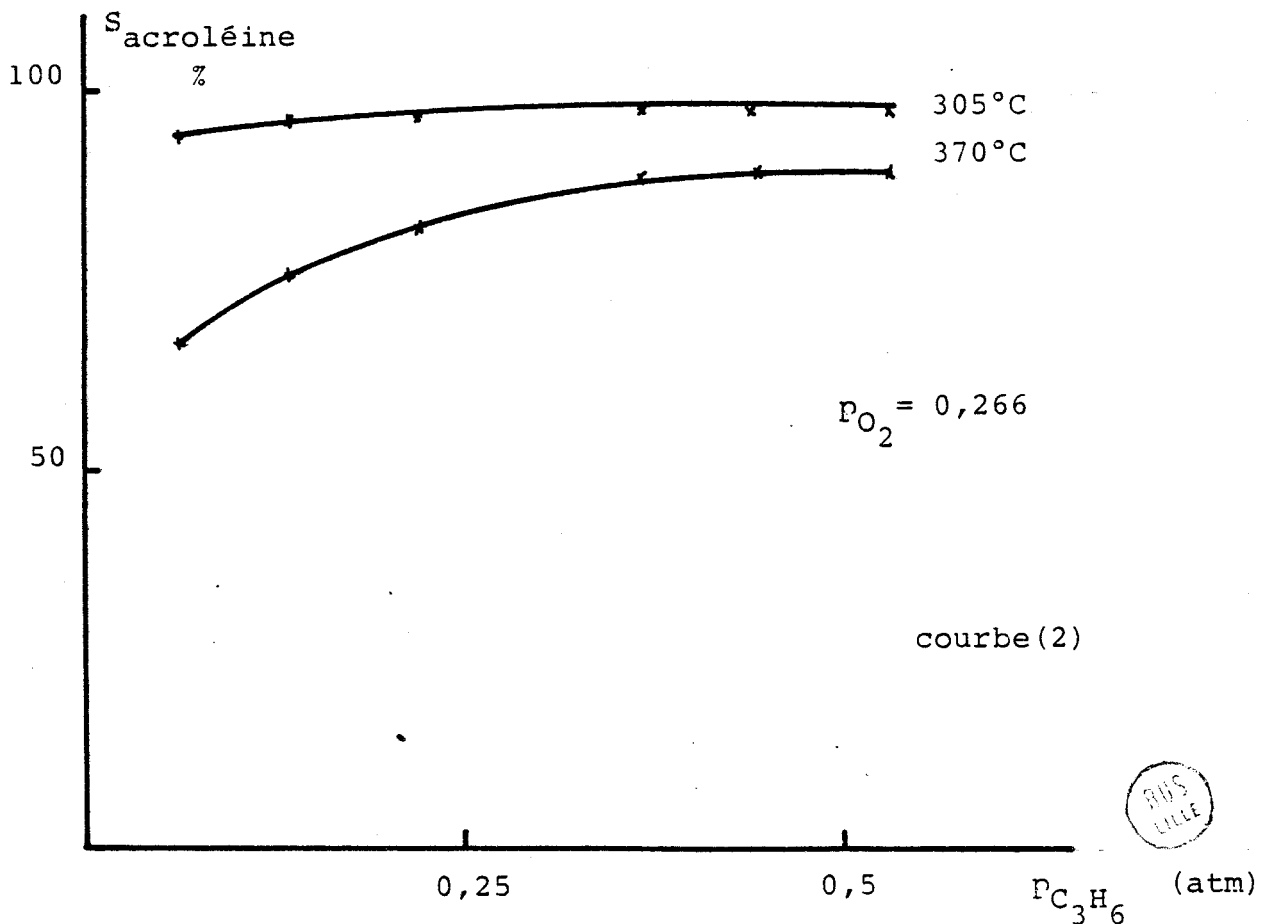
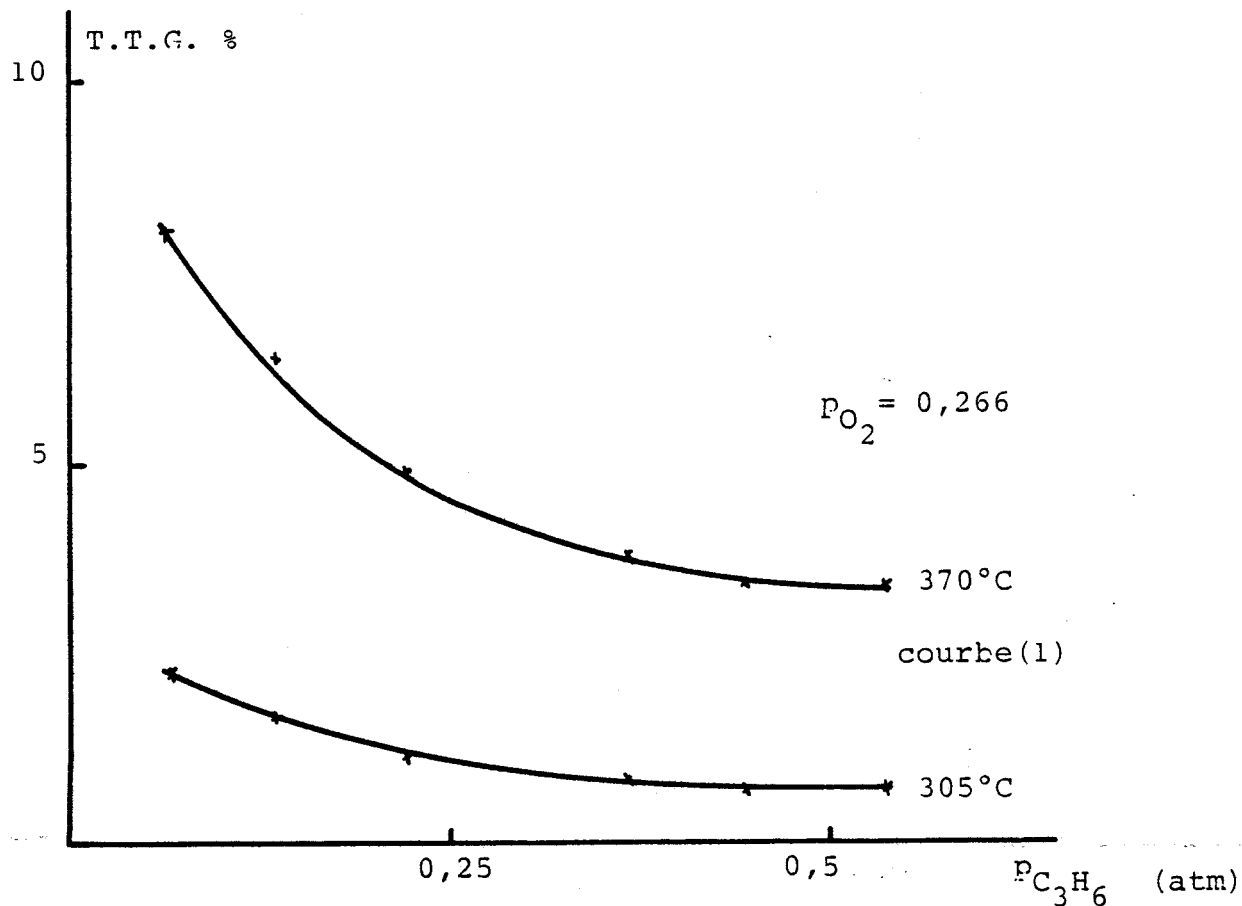


Figure 26 - Courbe(1) $T.T.G. = f(p_{O_2})$ Courbe(2) $S_{acroléine} = f(p_{O_2})$



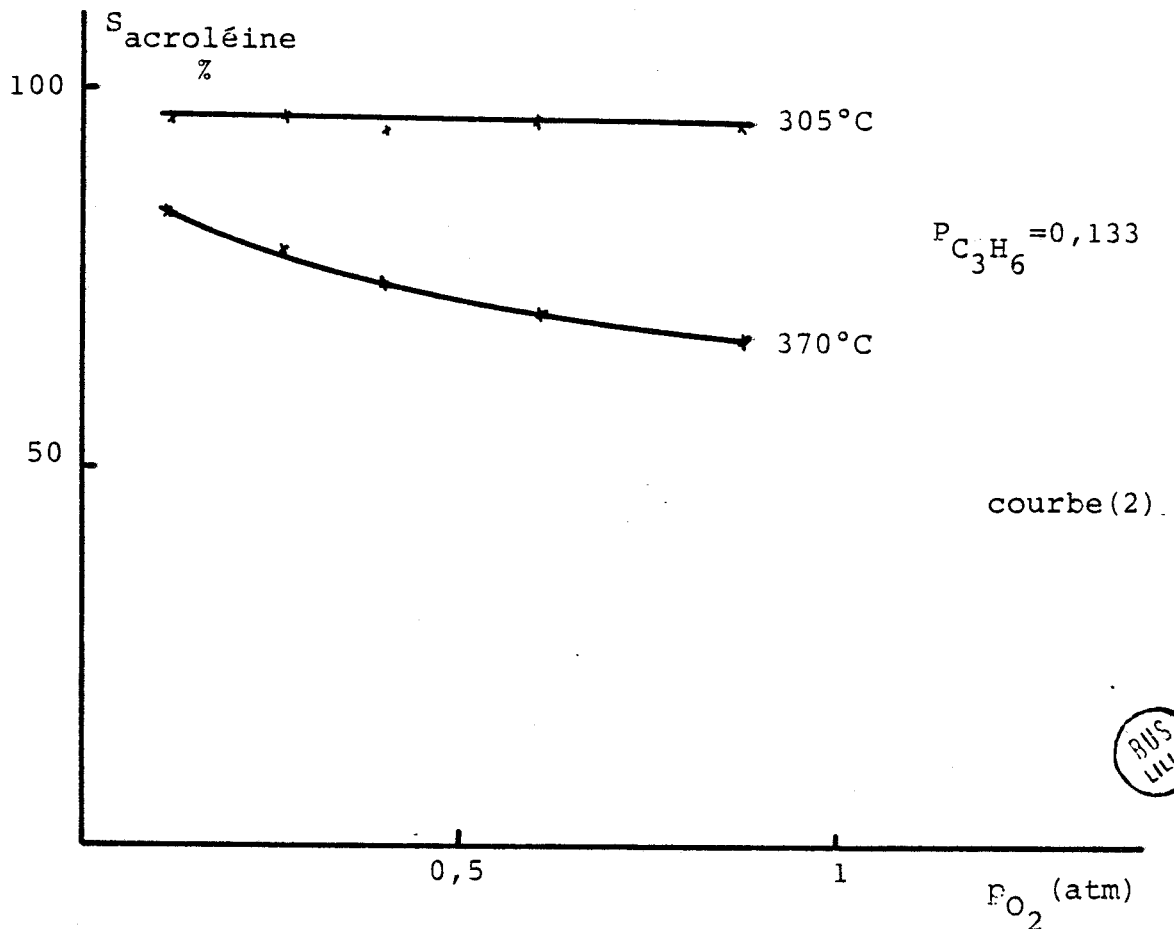
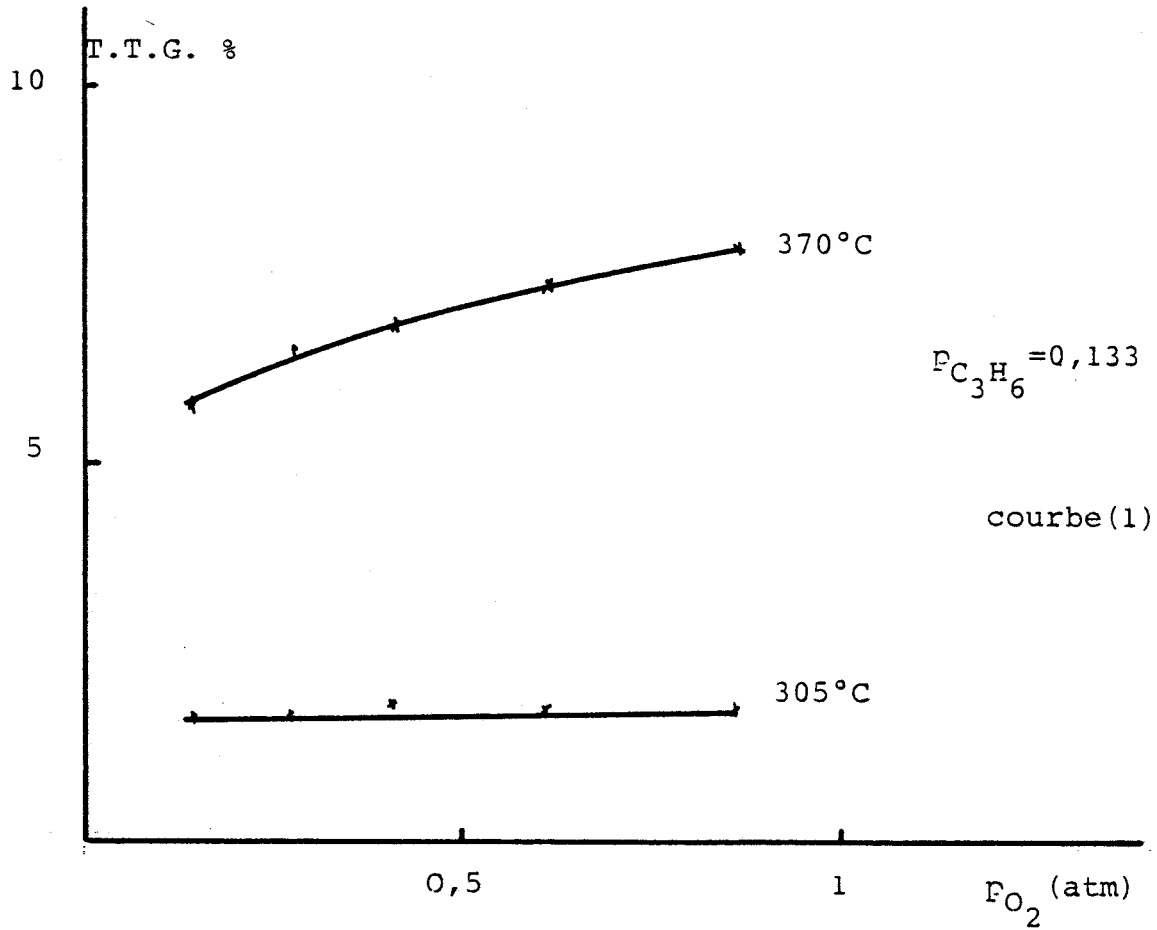


Figure 27 - Courbe(1) $T.T.G. = f(p_{C_3H_6})$

Courbe(2) $S_{acroléine} = f(C_3H_6)$

L'étude d'une réaction en catalyse hétérogène nécessite l'élimination des facteurs qui perturbent les mesures cinétiques, à savoir les gradients de température et de concentration, d'une manière générale les effets diffusionnels.

Les expériences sont réalisées dans un réacteur dynamique différentiel. Dans ce type de réacteur, la composition des gaz entrant est très peu différente de celle des gaz sortant, ce qui nécessite l'utilisation d'une faible masse de catalyseur et des débits importants, d'où un faible taux de conversion (0,2 à 2 %). La technique permet ainsi, en s'affranchissant des perturbations dues au transfert de chaleur et de matière, d'accéder aux données cinétiques vraies.

II.2. Appareillage et conditions expérimentales

II.2.1. Appareillage

Le circuit d'alimentation des gaz est identique à celui précédemment décrit dans la technique du microréacteur pulsé chromatographique. L'installation est toutefois complétée par un système de préchauffage du mélange gazeux afin de minimiser la différence de température entre le solide et le courant gazeux.

Le microréacteur catalytique utilisé est du type SCHWAB, il est placé dans un four réglé à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Le catalyseur est déposé en couche mince afin d'accroître au maximum la vitesse de diffusion des gaz. Un thermocouple situé au niveau de l'échantillon permet une mesure précise de la température d'expérience.

II.2.2. Conduite des mesures et précautions expérimentales

Toute étude cinétique n'est significative que dans la mesure, où les trois points suivants sont respectés :

- absence de réaction thermique, c'est-à-dire réaction en phase homogène sans ou avec catalyseur (ce dernier peut en effet initier une telle réaction)
- absence d'effets diffusionnels
- stabilité du catalyseur (mise en régime et reproductibilité des mesures).

a) Etude de la réaction thermique

Divers essais sont effectués en absence de catalyseur dans le réacteur en faisant varier le débit de 12 à 5 l/h pour deux mélanges réactionnels, l'un riche en oxygène et correspondant à la stoechiométrie de la réaction pour la production de CO₂, l'autre correspondant à la stoechiométrie de la réaction pour la production d'acroléine.

L'évolution des taux de transformation en fonction de la température montre, que dans tous les cas, la réaction en phase homogène est négligeable pour des températures inférieures à 380°C.

Les études cinétiques seront finalement conduites à des températures inférieures ou égales à 370°C.

b) Etude de la diffusion

Les vitesses d'apparition des produits de la réaction ne doivent pas être contrôlées par les phénomènes de transfert de matière. Il faut donc s'assurer que, dans les conditions opératoires de travail, les différents types de diffusion ne limitent pas les vitesses de réaction.

- Diffusion externe

Les limitations diffusionnelles externes sont dues à l'existence d'une couche limite importante à la périphérie du grain, dont l'épaisseur est fonction des conditions d'écoulement hydrodynamique des réactifs au sein du lit catalytique.

Ce type de diffusion peut être mis en évidence par la détermination des activités catalytiques dans différentes conditions d'écoulement hydrodynamique, les autres paramètres, en particulier la masse, étant maintenus constants.

Nos résultats montrent que l'activité reste invariable dans la gamme de débits 5 à 12 l/h, avec une masse de catalyseur initialement fixée à 120 mg et une température de réacteur de 340°C.

L'étude cinétique sera finalement conduite avec un débit global du mélange réactionnel de 200 cm³/mn. Dans ces conditions, la mesure de l'activité catalytique ne sera pas perturbée par le phénomène de diffusion externe.

- Diffusion intergranulaire

La limitation diffusionnelle intergranulaire correspond à l'existence de chemins entre les grains du catalyseur.

Cette diffusion peut être mise en évidence en traçant la courbe qui décrit l'évolution du taux de transformation en fonction de la masse du catalyseur. Dans le cadre de notre étude, aucune limitation n'est observée car la fonction est linéaire pour des masses inférieures à 200 mg. La masse catalytique de 120 mg initialement fixée, est satisfaisante.

- Diffusion intragranulaire ou diffusion interne

La limitation diffusionnelle intragranulaire est due au fait que la vitesse de diffusion des réactifs et des produits à l'intérieur des pores du grain est insuffisante par rapport à la vitesse de la réaction chimique.

Les vitesses de diffusion sont influencées par la morphologie et la texture des catalyseurs.

D'une manière générale, on peut écrire :

$$v_m = \eta v_c$$

v_m : vitesse mesurée

v_c : vitesse "chimique"

η : facteur d'efficacité compris entre 0 et 1

Dans le cas où la diffusion intragranulaire est fortement limitative, la vitesse mesurée est inversement proportionnelle au diamètre du grain. Au contraire, si la vitesse mesurée reste pratiquement constante en fonction de la dimension des grains, la diffusion apporte peu de perturbations.

Les catalyseurs utilisés étant des poudres fines, l'absence d'effets diffusionnels est vérifiée de manière indirecte sur la base de calcul du coefficient de WEISZ (57) :

$$\phi = \frac{R^2}{D_{\text{eff}} \times C} \times \frac{dn}{dt}$$

pour $\phi < 0,6$

- R : rayon moyen des grains de catalyseur (en cm)
 D_{eff} : coefficient de diffusion effectif en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 C : concentration en réactif en moles $\cdot \text{cm}^{-3}$
 $\frac{dn}{dt}$: vitesse volumique de la réaction en moles $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$

Les études microscopiques ont montré que le rayon moyen des grains est inférieur à 10^{-2} cm. D_{eff} calculé à partir des formules de SATTERFIELD (58), a pour valeur $10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas le plus défavorable la concentration en propène est égale à $0,5 \cdot 10^{-6}$ moles/cm³ et la vitesse volumique est de l'ordre de 10^{-6} moles $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Le coefficient de WEISZ est donc égal à 0,2, cette valeur permet de considérer comme négligeable la diffusion interne pour le catalyseur étudié.

c) Mise en régime et stabilité du catalyseur

La technique du microréacteur pulsé chromatographique a montré que la mise en régime du catalyseur est très rapide. Les analyses infra-rouge et Mössbauer du catalyseur indique une évolution rapide mais peu importante en présence du milieu réactionnel. Cette observation semble indiquer qu'à l'état stationnaire la phase active, pour la réaction d'oxydation ménagée ne correspond pas à l'oxyde mixte $\text{USb}_3\text{O}_{10}$. Ce problème sera étudié et discuté ultérieurement dans la partie (II) du chapitre suivant.

II.2.3. Etude cinétique

a) Influence de la température : Energie apparente d'activation

L'effet de la température sur la vitesse de réaction est étudié dans le domaine 300 - 370°C. Les mesures ont été effectuées pour différentes pressions partielles de propène ($0,133 \text{ atm} < P_{\text{C}_3\text{H}_6} < 0,4 \text{ atm}$) et d'oxygène ($0,266 \text{ atm} < P_{\text{O}_2} < 0,8 \text{ atm}$). Les transformées $\text{Log } V = f(1/T)$ de l'équation d'Arrhénius $k = k_0 e^{-E/RT}$ pour la formation d'acroléine et de CO_2 , figures 28 et 29 sont toujours linéaires. Aucun changement de mécanisme de réaction n'a donc lieu dans le domaine d'étude considéré.

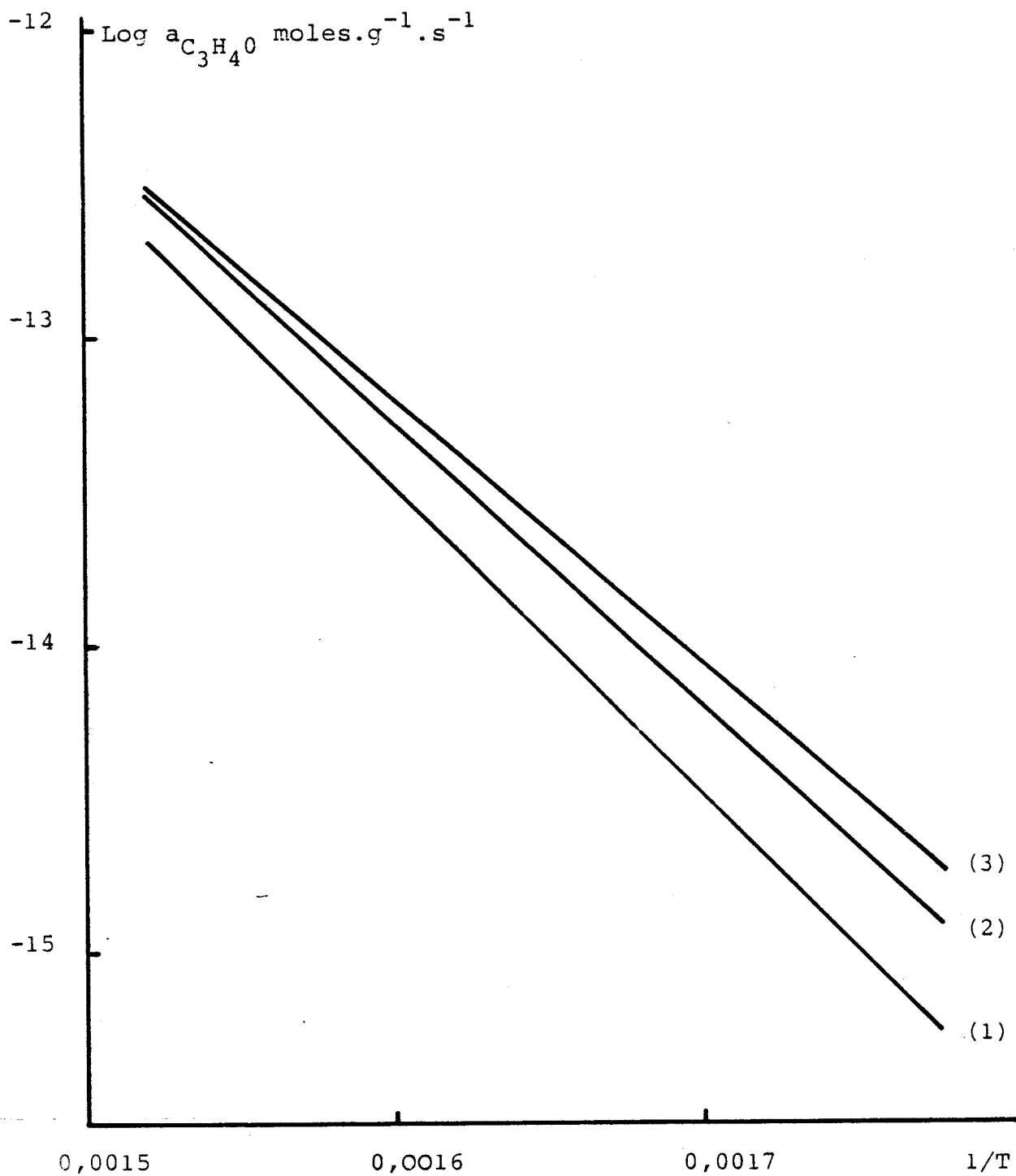


Figure 28 -Energies d'activation apparentes pour la formation de C_3H_4O

(courbe 1) : $P_{C_3H_6} = 0,133$, $P_{O_2} = 0,400$, $P_{He} = 0,466$

(courbe 2) $P_{C_3H_6} = 0,400$, $P_{O_2} = 0,400$, $P_{He} = 0,200$

(courbe 3) $P_{C_3H_6} = 0,133$, $P_{O_2} = 0,666$, $P_{He} = 0,200$



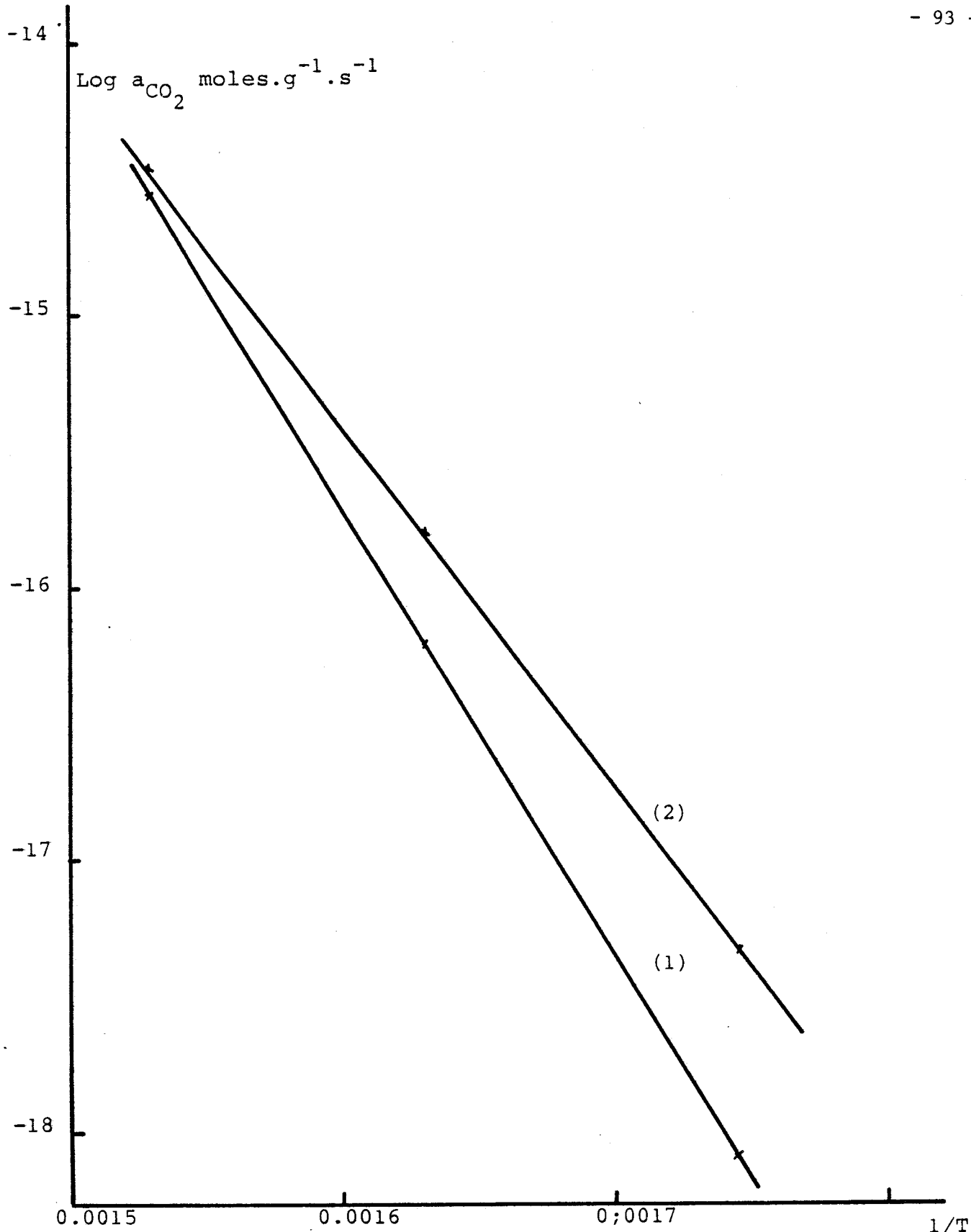


Figure 29 -Energies apparentes d'activation pour la formation de CO_2

(courbe 1) : $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,133$, $p_{\text{O}_2} = 0,400$, $p_{\text{He}} = 0,466$

(courbe 2) : $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,133$, $p_{\text{O}_2} = 0,666$, $p_{\text{He}} = 0,200$



Les énergies apparentes d'activation, obtenues à partir des pentes des droites sont rassemblées dans le tableau n° XVII :

$P_{C_3H_6}$ atm	P_{O_2} atm	$E_a C_3H_4O$ kcal/mole	$E_a CO_2$ kcal/mole
0,133	0,666	18,6	35,6
0,133	0,4	19,8	32,8
0,4	0,4	17,2	34,8

Tableau n° XVII : Energies apparentes d'activation

Les valeurs restent sensiblement constantes quel que soit le rapport des pressions partielles.

b) Influence des pressions partielles des réactifs sur les vitesses de réaction

L'influence des pressions partielles des réactifs est déterminée en faisant varier séparément les pressions d'oxygène et de propène :

$$0,266 < P_{O_2} \text{ (atm)} < 0,8 \text{ et } 0,133 < P_{C_3H_6} \text{ (atm)} < 0,400$$

La figure 30 représente l'évolution des vitesses de formation de l'acroléine.

On constate que les ordres, par rapport à l'un des réactifs, varient en fonction de la pression partielle de l'autre réactif. Trois modèles cinétiques susceptibles de rendre compte du processus catalytique sont possibles : LANGMUIR HINSHELWOOD, ELEY RIDEAL, MARS et VAN KREVELEN.

Le mécanisme de LANGMUIR HINSHELWOOD implique, soit une adsorption concurrente des deux réactifs sur le même site, soit une adsorption non concurrente sur deux types de site avec dissociation de l'oxygène. Dans le premier cas, il doit apparaître un ordre négatif aux pressions élevées, dans le second cas, l'ordre par rapport à un réactif varie indépendamment de la pression de l'autre.

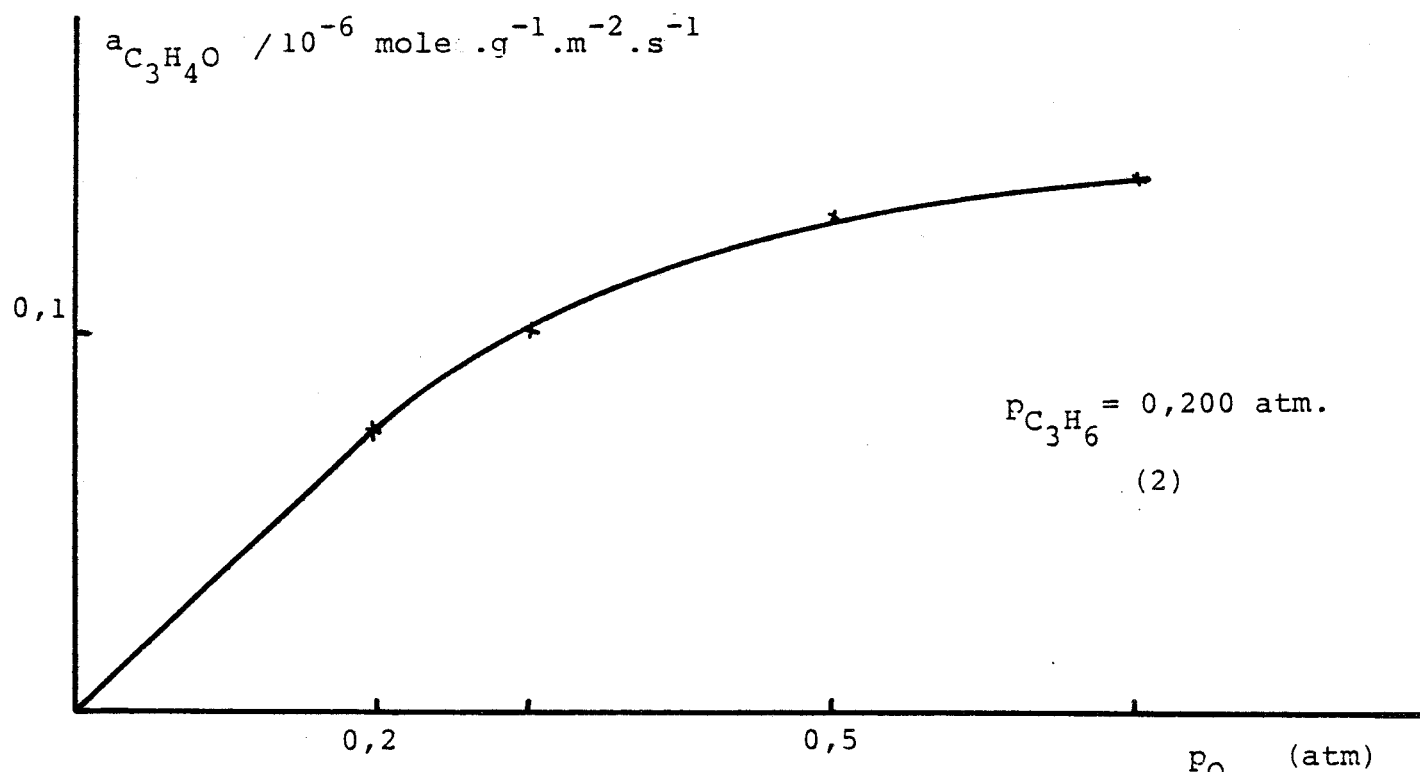
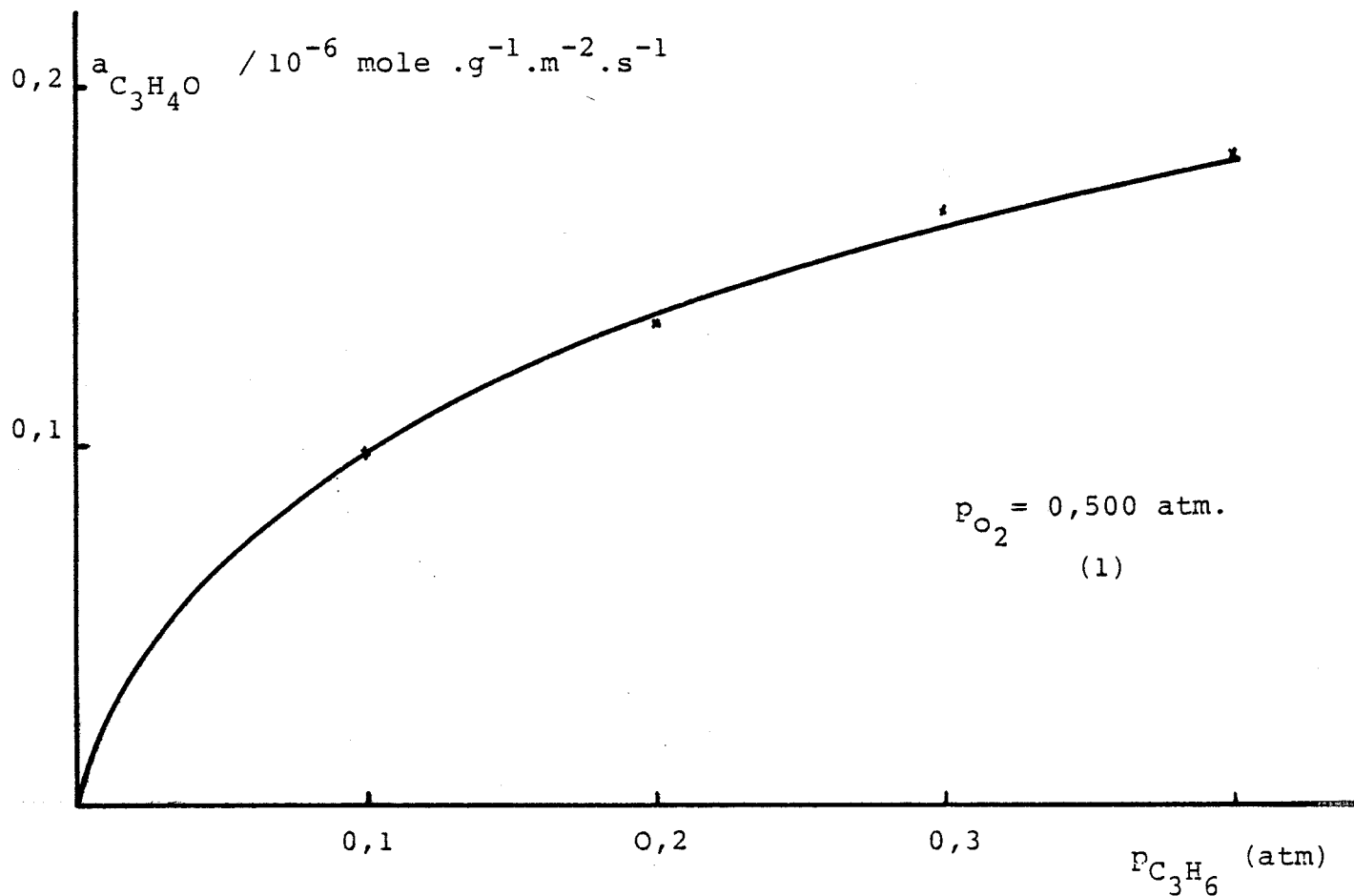


Figure 30 - vitesse de formation de C_3H_4O

(1) $a_{C_3H_4O} = f(P_{C_3H_6})$

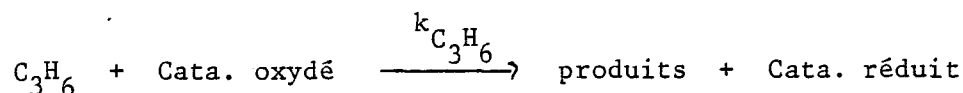
(2) $a_{C_3H_4O} = f(P_{O_2})$



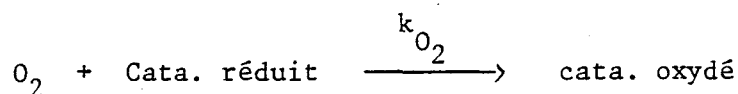
Aucun de ces deux résultats n'est observé. ELEY, RIDEAL considèrent l'adsorption d'un seul réactif à la surface du catalyseur. L'ordre par rapport à l'autre réactif est égal à 1 quelle que soit la pression partielle du premier.

Les résultats expérimentaux ne permettent pas de retenir ce schéma. MARS et VAN KREVELEN (59) admettent qu'il s'établit à la surface du catalyseur un état stationnaire de recouvrement en oxygène. Le processus d'oxydation fait intervenir schématiquement deux étapes :

la première correspond à une réduction :



la seconde à une oxydation :



La vitesse de réduction du catalyseur s'écrit sous la forme :

$$V_{\text{réd}} = - \frac{d(C_3H_6)}{dt} = -k_{C_3H_6} P_{C_3H_6}^\alpha \theta_{\text{ox}}$$

avec :

$k_{C_3H_6}$: constante de vitesse pour la réduction du catalyseur

α : ordre de réaction par rapport au propène pour la réduction du catalyseur

θ_{ox} : fraction de sites oxydés ou taux de recouvrement de la surface par l'oxygène $0 < \theta < 1$.

La vitesse de réoxydation du catalyseur a pour expression :

$$V_{\text{ox}} = - \frac{d(O_2)}{dt} = k_{O_2} P_{O_2}^\beta \theta_{\text{red}}$$

avec :

k_{O_2} : constante de vitesse pour la réaction d'oxydation

β : ordre de réaction par rapport à l'oxygène pour la réoxydation du catalyseur

θ_{red} : fraction des sites réduits : $\theta_{\text{ox}} + \theta_{\text{red}} = 1$

A l'état stationnaire, la vitesse de réduction du catalyseur est égale à la vitesse de réoxydation d'où :

$$v = k_{O_2} P_{O_2}^\beta \left(1 - \frac{v}{k_{C_3H_6}^\alpha P_{C_3H_6}^\alpha} \right)$$

soit : $\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{O_2} P_{O_2}^\beta} + \frac{1}{k_{C_3H_6}^\alpha P_{C_3H_6}^\alpha}$

Les courbes représentant les relations :

$$\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{O_2}^\beta}\right) \text{ et } \frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{P_{C_3H_6}^\alpha}\right)$$

sont linéaires pour les valeurs $\alpha = \beta = 1$, figure 31. L'hypothèse d'un mécanisme "redox" peut donc être retenue.

Les valeurs des constantes de vitesse k_{O_2} et $k_{C_3H_6}$ sont rassemblées dans le tableau n° XVIII.

	$k_{C_3H_6} / 10^{-6} \text{ mole.g}^{-1} \text{ .m}^{-2} \text{ .s}^{-1}$	$k_{O_2} / 10^{-6} \text{ mole.g}^{-1} \text{ .m}^{-2} \text{ .s}^{-1}$
$P_{O_2} = 0,5 \text{ atm.}$	1,54	0,50
$P_{C_3H_6} = 0,2 \text{ atm.}$	1,25	0,52

Tableau n° XVIII - Constantes de vitesse.

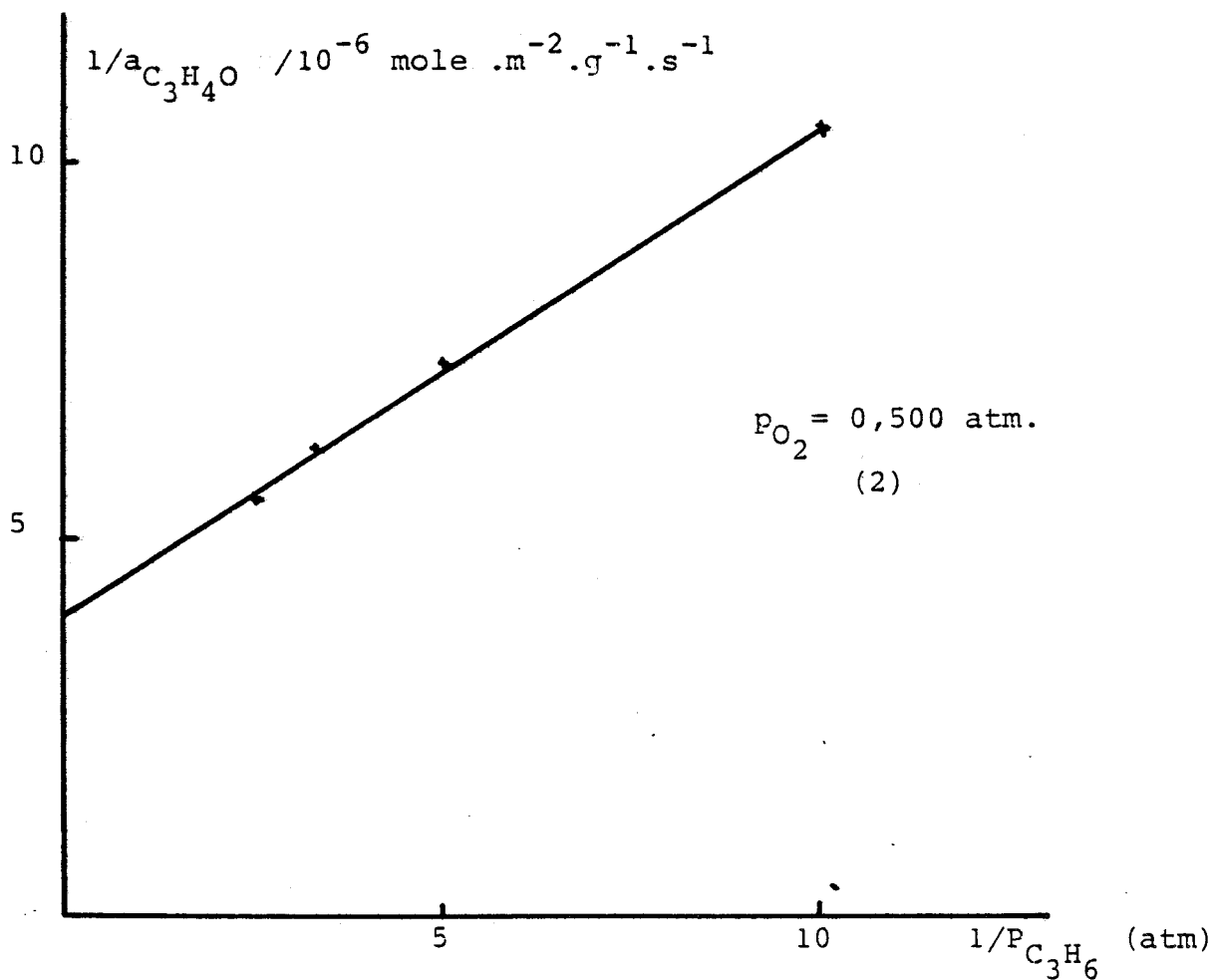
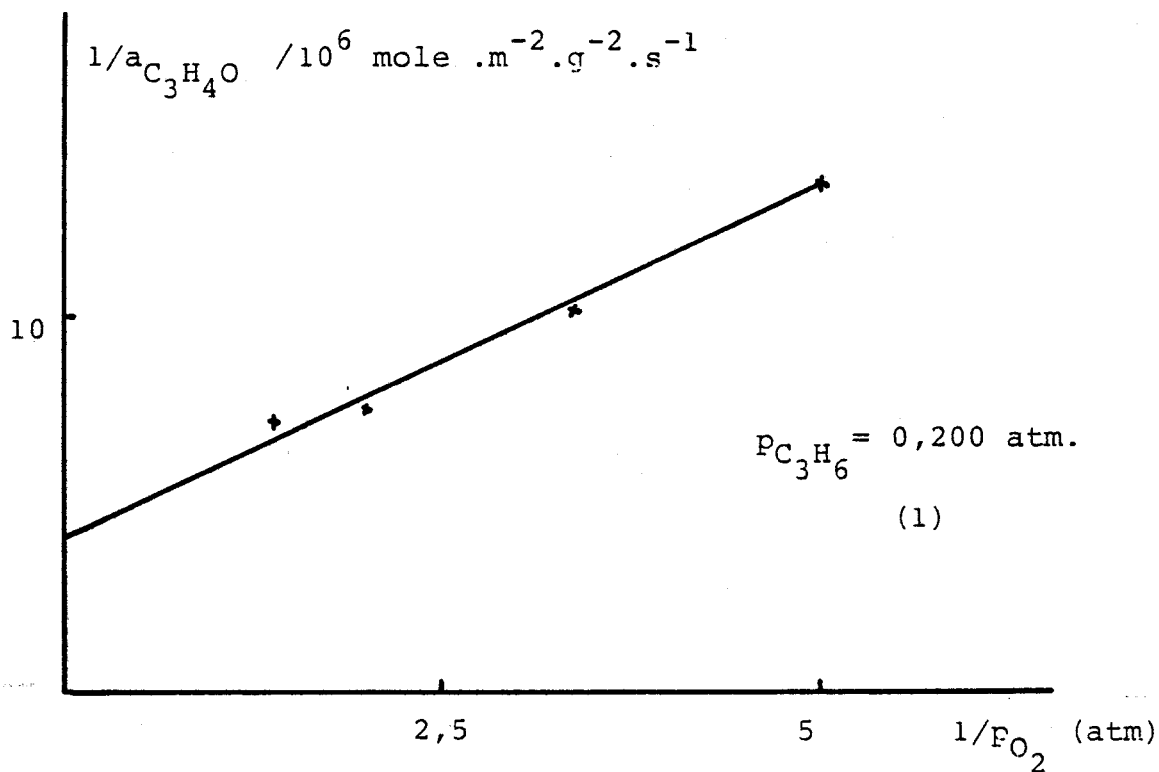


Figure 31 -variation de l'inverse des vitesses d'apparition de l'acroleine avec l'inverse

(1) de la pression de propene

(2) de la pression d'oxygene



Les valeurs de la fraction de sites oxydés, calculées en supposant les constantes de vitesse k_{O_2} et $k_{C_3H_6}$ invariables dans le domaine des pressions partielles considérées, sont rassemblées dans le tableau n° XIX

$P_{O_2}/P_{C_3H_6}$	5	2,5	1,66	1,25
θ_{ox} en %	61,9	44,8	35,1	28,8

Tableau n° XIX : Fractions de sites oxydés

La constante de vitesse $k_{C_3H_6}$ relative à la réduction du catalyseur est sensiblement plus élevée que celle caractérisant l'oxydation k_{O_2} . Il faut admettre, à l'état stationnaire, un défaut d'oxygène en surface plus ou moins important suivant la valeur du rapport $P_{O_2}/P_{C_3H_6}$. La courbe, figure 32, qui décrit l'évolution de la fraction de sites réduits ($1-\theta_{ox}$) en fonction du rapport des pressions partielles $P_{O_2}/P_{C_3H_6}$ indique que la formation d'acroléine s'effectue sur une surface partiellement réduite.

BUS
LILLE

c) Influence des pressions partielles des réactifs sur les sélectivités

L'examen du tableau n° XX montre que les sélectivités évoluent très faiblement à la température envisagée.

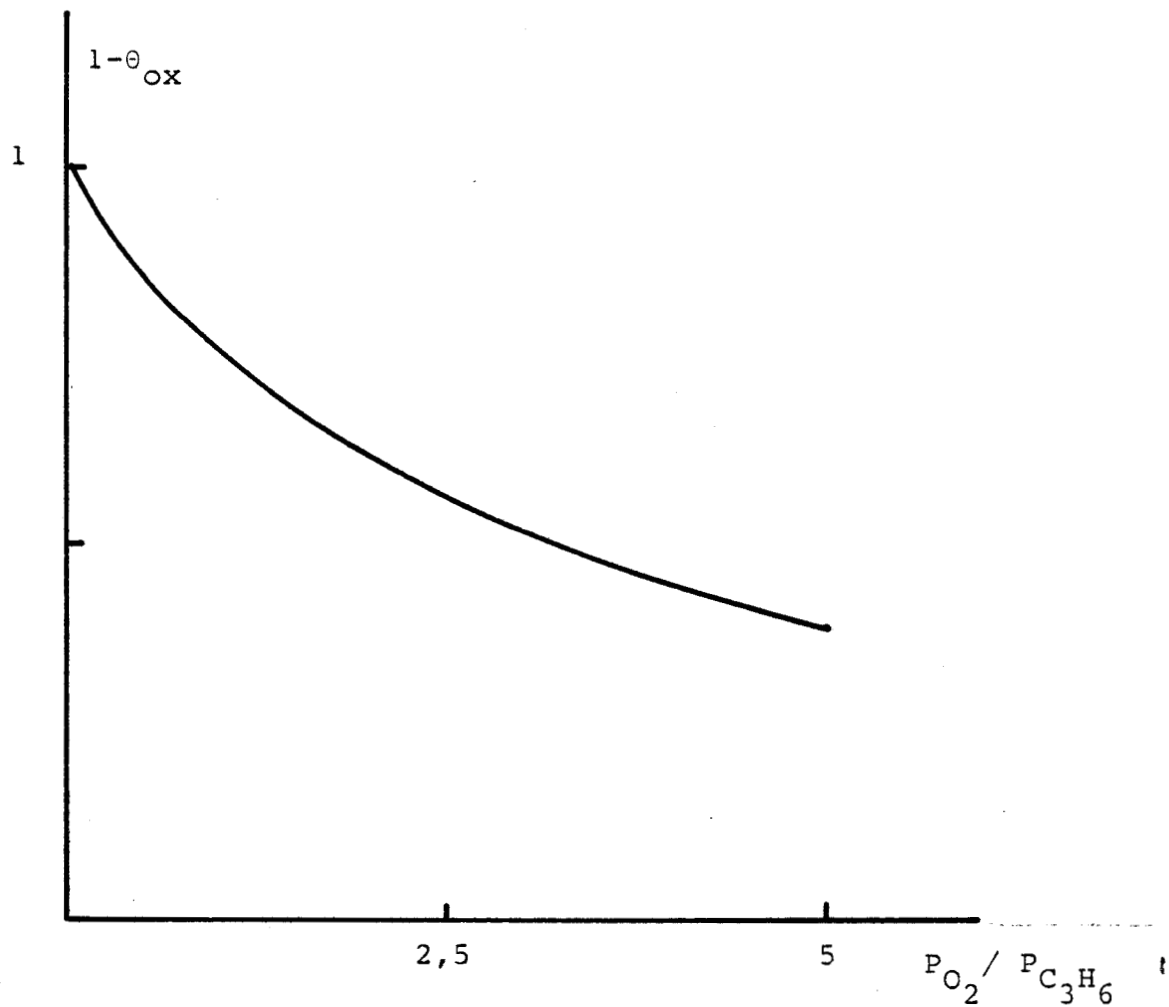


Figure 32 - Evolution de la fraction de sites réduits à la surface du catalyseur en fonction du rapport $P_{O_2} / P_{C_3H_6}$

$P_{O_2} = 0,500 \text{ atm}$				$P_{C_3H_6} = 0,200 \text{ atm}$			
$P_{C_3H_6}$	$S_{C_3H_4O}$	$S_{C_2H_4O}$	S_{CO_2}	P_{O_2}	$S_{C_3H_4O}$	$S_{C_2H_4O}$	S_{CO_2}
0,1	89,9	5,3	4,8				
0,2	90,2	5,4	4,4	0,2	92,6	5,9	1,5
0,3	91,5	5,8	2,7	0,3	90,5	5,5	4
0,4	92,5	6,1	1,4	0,5	90,1	5,3	4,6

Tableau n° XX : Evolution des sélectivités à la température de 340°C

La sélectivité en CO_2 décroît au profit de celle en acroléine et en acétaldéhyde lorsque la pression partielle du propène augmente. Le phénomène est inversé lorsque la pression partielle en oxygène croît. Cette évolution est générale pour la plupart des réactions d'oxydation ménagée des hydrocarbures insaturés.



CHAPITRE IV

MECANISME REACTIONNEL

L'oxydation sélective des hydrocarbures insaturés par l'oxygène moléculaire, en présence de catalyseurs oxydes métalliques, est un phénomène très complexe. La connaissance du mécanisme réactionnel de ces réactions est encore très incomplète malgré le nombre considérable d'études effectuées sur le sujet. Ces réactions peuvent toutefois être considérées comme une succession d'étapes d'oxydation appartenant à une séquence réactionnelle unique, chacune d'entre elles consistant en une transformation élémentaire de la molécule réagissante et la formation d'un complexe intermédiaire différent avec le catalyseur. La sélectivité en un produit donné est liée à la probabilité de désorber pour chacun de ces complexes.

La détermination du mécanisme réactionnel nécessite donc:

- la caractérisation des espèces intermédiaires formées entre les réactifs et le catalyseur qui sera abordée par la technique infra rouge.
- l'examen des rôles respectifs de l'oxygène et de l'hydrocarbure dans le processus réactionnel qui sera étudié au microréacteur pulsé chromatographique
- la détermination de la composition du solide ainsi que son évolution à la suite des interactions avec les réactifs, qui sera effectuée par spectroscopies XPS et Mössbauer.

L'étude permettra de préciser le rôle du catalyseur dans le processus d'oxydation ménagée, et de caractériser les cations associés aux sites actifs.

I - CARACTERISATION DES ESPECES ADSORBEES

Les produits d'oxydations partielle et totale définis, dépendent essentiellement de l'interaction de l'hydrocarbure avec la surface du catalyseur, il est donc primordial de s'intéresser aux espèces adsorbées.

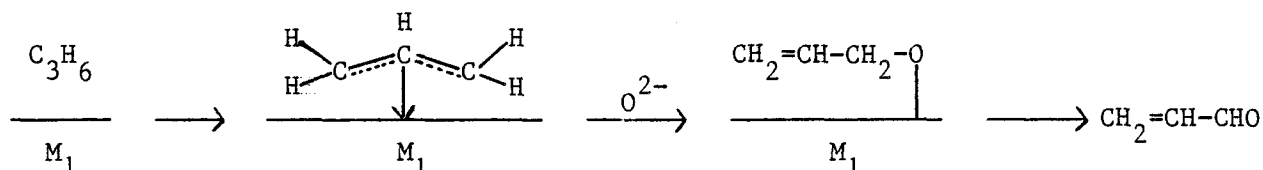
I. - Rappels bibliographiques

La caractérisation des espèces adsorbées du propène sur les catalyseurs oxydés a été abordée au moyen de la technique infra rouge depuis les années 1970 (60). L'ensemble des données bibliographiques, tableau n° XXI, permet de distinguer:

-soit une fixation réversible du propène sur un cation du solide sous forme d'espèce π allylique avec délocalisation des électrons de la double liaison ou par un oxygène du catalyseur: espèce σ allylique .

-soit une fixation irréversible sans rupture de la chaîne carbonée sous forme de complexe π lié à un cation sans délocalisation de la double liaison, ou avec rupture de la chaîne carbonée. Dans cette dernière hypothèse, sont caractérisés les groupements carbonyles, formates, carbonates (monodentates, bidentates, carbonates non coordinés) et le dioxyde de carbone adsorbé. Le complexe bidentate formé à partir du monodentate provient d'une affinité de la surface du catalyseur pour l'oxygène.

BORESKOV et DAVYDOV (61) considèrent, sans toutefois préciser le mécanisme que les complexes π et σ allyliques participent à la formation de l'acroléine. Selon WEISS (62) et GERMAIN (63) l'espèce σ est formée par l'interaction de l'espèce π allylique avec l'oxygène de surface. Dans ce cas, le mécanisme de l'oxydation sélective peut se schématiser:



Les formes irréversiblement adsorbées du propène: carboxylates, formates et carbonates participent à la formation des produits d'oxydation totale. De la même manière DAVYDOV considère les complexes π comme des intermédiaires dans la

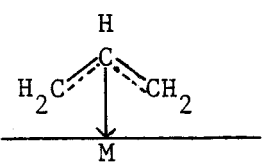
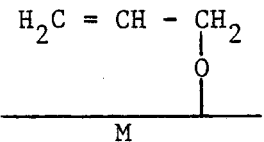
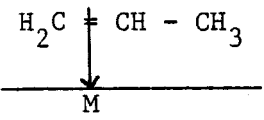
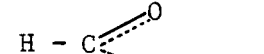
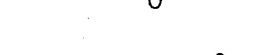
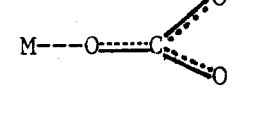
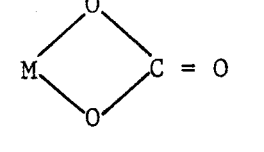
ESPECES	ABSORPTIONS PRINCIPALES en cm^{-1}	REFERENCES
	1440-1470	(60) (61)
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2$ 	1600	(60) (63)
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$ 	1500 - 1530	(64)
$\text{M} - \text{C} = \text{O}$	2030 - 2175	(65) (66)
	1350	(64)
	1580	
	1480 - 1540 1340 - 1370 1070 - 1020 935	(67) (68)
	1590 - 1630 1285 - 1280 1020 - 1050 935	(67) (68)
CO_3^{2-}	1470 1090 890	(67)
CO_2 adsorbé	2320 - 2370	(67) (69)



Tableau n° XXI

réaction d'oxydation totale.

I.2 - Technique expérimentale

I.2.1 - Description de la cellule

L'évolution du catalyseur en milieu réactionnel est suivie dans une cellule infra rouge que nous avons conçue et qui répond à un certain nombre de critères.

L'étude par spectroscopie I.R. dans les conditions de la réaction est rendue difficile dans la mesure où le spectre observé correspond à la superposition des bandes du solide, de la phase gazeuse et des espèces adsorbées. Il est possible d'éliminer les bandes de la phase gaz en réalisant une mise sous vide avant l'analyse, mais il est nécessaire que l'adsorption soit irréversible. Certains Auteurs recommandent d'utiliser un type de cellule présentant un volume mort aussi faible que possible. La quantité de gaz soumis au rayonnement I.R. est alors négligeable devant celle de l'espèce adsorbée sur le solide (70). Toutefois en pratique nous constatons qu'au delà d'une pression de l'ordre de 5 torr le spectre de la phase adsorbée sur le solide est toujours perturbé par celui du mélange réactionnel.

En conséquence, il nous est apparu indispensable de mettre au point un nouveau procédé basé sur une méthode différentielle.

Le système est constitué de deux cellules identiques, l'une contient le catalyseur et peut être relié à la cellule de référence par l'intermédiaire d'une vanne, figure 33. Chaque cellule comprend:

- un corps extérieur à double enveloppe, à l'intérieur de laquelle circule un fluide à température donnée afin d'éviter les phénomènes de condensation de réactifs ou de produits. Dans certains cas, l'utilisation d'un fluide cryogénique permet de refroidir rapidement l'enceinte, donc de tremper l'échantillon et par suite de caractériser de manière plus aisée les espèces adsorbées. Chaque jaquette est percée de deux ouvertures diamétralement opposées et munies de fenêtres en AgCl qui assurent le passage du rayonnement I.R.

- la cellule proprement dite consiste en un manchon cylindrique, centré sur l'axe du faisceau I.R., autour duquel est enroulé une résistance élec-

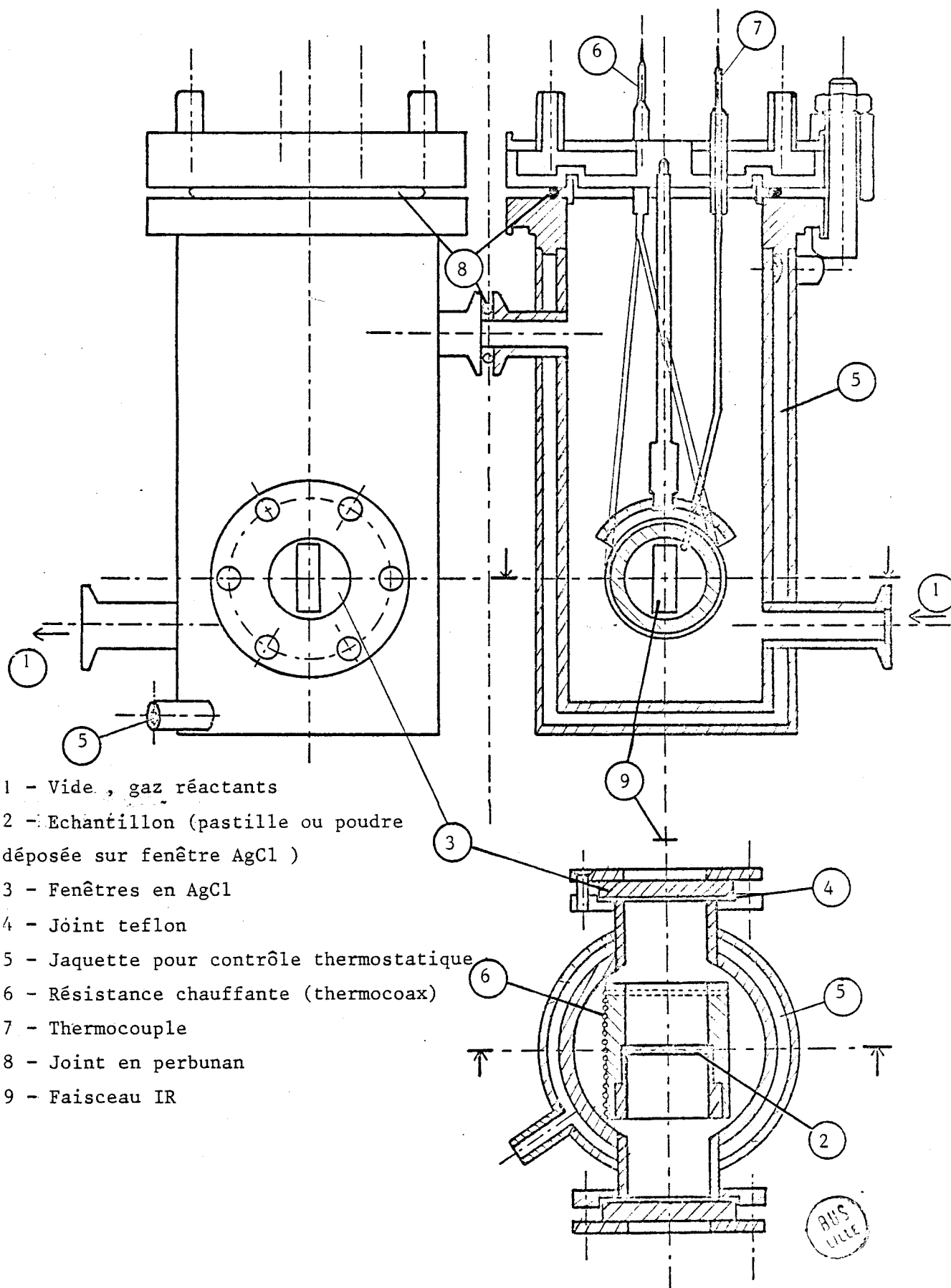


Figure 33 - Cellule I.R.

trique du type thermocoax .Par l'intermédiaire de passages étanches,les fils résistants sont reliés à un programmeur linéaire qui assure la régulation de la température de l'échantillon à $\pm 1^\circ\text{C}$.

1.2.2. Conditions d'analyse

Les analyses pourront être faites soit en régime dynamique ou en régime statique, soit encore sous un vide pouvant atteindre 10^{-7} torr par l'intermédiaire d'une installation d'ultra vide. Le circuit est conçu afin d'alterner des séquences vide-gaz réactants sous différentes pressions partielles.

Les échantillons sont finement broyés et déposés sur une fenêtre en AgCl maintenue perpendiculaire au faisceau I.R. à l'intérieur du four. L'étude est réalisée sur un appareil BECKMAN IR 20 AX travaillant dans la gamme de longueur d'onde $4000-250\text{ cm}^{-1}$.

Pour chaque échantillon nous avons systématiquement enregistré le spectre avant expérience, afin de déceler d'éventuelles perturbations sous vide, en présence des gaz réactants ou encore entre les oxydes étudiés et leur support. Divers essais montrent l'absence de phase homogène dans les conditions expérimentales pour des températures inférieures à 320°C .

I.3 - Résultats et discussion

L'utilisation de la technique différentielle permet d'atténuer fortement les bandes caractéristiques des produits communs dans les deux cellules. L'efficacité de la méthode dépend de l'intensité des bandes caractéristiques des espèces adsorbées. L'étude de l'adsorption des hydrocarbures sur des solides à grande aire spécifique (silice, alumine, ...) sera donc aisée. Par contre, l'oxyde mixte $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ présente une surface spécifique inférieure à $10\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; les composés adsorbés présents sur le chemin optique seront donc peu nombreux et l'intensité des pics d'adsorption sera faible.

Afin de mettre en évidence la réversibilité ou l'irréversibilité de l'adsorption des différentes espèces fixées, chaque échantillon est soumis à un cycle de traitements décrits à la page suivante.

- Traitement A : action de C_3H_6 seul
- Traitement B : séquence C_3H_6 - vide
- Traitement C : séquence C_3H_6 - He
- Traitement D : séquence C_3H_6 - vide - O_2
- Traitement E : séquence mélange réactionnel - He
- Traitement F : séquence mélange réactionnel - vide
- Traitement G : séquence mélange réactionnel - vide - O_2

Le propène, l'hélium ou le mélange réactionnel sont introduits dans la cellule sous une pression de 1 atm. Les pressions partielles de chaque gaz dans le mélange réactionnel ont pour valeur : $P_{O_2} = 425,6$ torr $P_{C_3H_6} = 106,4$ torr $P_{He} = 228$ torr.

Les spectres ont systématiquement été enregistrés à 300°C, puis après trempe à température ambiante.

Le tableau n° XXII rassemble les valeurs des fréquences de vibration des bandes observées et leurs attributions.

Les fréquences de vibration à 3090 cm^{-1} , 3010-3030 cm^{-1} , 2980, 2930 et 1540 cm^{-1} caractérisent la présence d'espèces adsorbées contenant une double liaison C = C et un groupement CH_3 . La participation de complexes π ou σ allyliques n'est pas envisageable, ces espèces étant instables à la température de 300°C (61). La formation d'un complexe π est donc à retenir; il s'agit d'une espèce fortement fixée car elle demeure après traitement sous vide.

La formation des produits oxygénés lors du traitement sous propène (A) met en évidence la participation des oxygènes du réseau.

Les séquences (F) et (G) montrent que les complexes π sont à la fois des intermédiaires pour la réaction d'oxydation totale et pour la réaction d'oxydation ménagée, car il s'agit de la seule forme d'hydrocarbure fixée à la surface du solide après traitement sous vide. L'étude au microréacteur pulsé chromatographique prouvera que la formation des produits d'oxydation ménagée est le résultat de la réaction des oxygènes du réseau avec "l'hydrocarbure" c'est à dire avec les complexes π .

Nous pouvons considérer les ions O^{2-} du réseau comme des réactifs nucléophiles (qui n'ont pas de propriétés oxydantes). Ils sont insérés dans les molécules d'hydrocarbure activées sous forme de complexes π et forment un produit oxygéné qui désorbe.

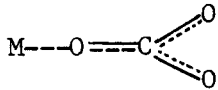
FREQUENCES cm ⁻¹	TYPE DE VIBRATION	ATTRIBUTION	TRAITEMENTS						
			A	B	C	D	E	F	G
3040 - 3100	$\nu_{\text{as.}} = \text{CH}_2$	complexe π	X	X	X		X	X	
3010 - 3030		complexe π	X	X	X		X	X	
2980	$\nu_{\text{C-H}}$ dans CH_3	complexe π	X	X	X		X	X	
2930			X	X	X		X	X	
1540	$\nu \text{ C} = \text{C}$	complexe π	X	X	X		X	X	
1260 - 1275			X		X		X	X	
1680	$\nu \text{ C} = \text{O}$	acroléine	X				X		X
2380	CO_2	CO_2 adsorbé	X			X	X		X
2315 - 2335	$\text{M} - \text{O} = \text{C} = \text{O}$		X			X	X		X
1790 - 1800	$\text{C} = \text{O}$	aldéhydes saturés	X		X		X		X
1740		saturés	X		X		X		X
1540 - 1580		groupements	X		X		X		
1340 - 1360		formates	X		X		X		
1020 - 1040		groupements	X			X	X		X
1360 - 1380		carbonates	X			X	X		X
1460 - 1480			X			X	X		X
1080		évolution du solide	X	X	X	X	X	X	X
655			X	X	X	X	X	X	X

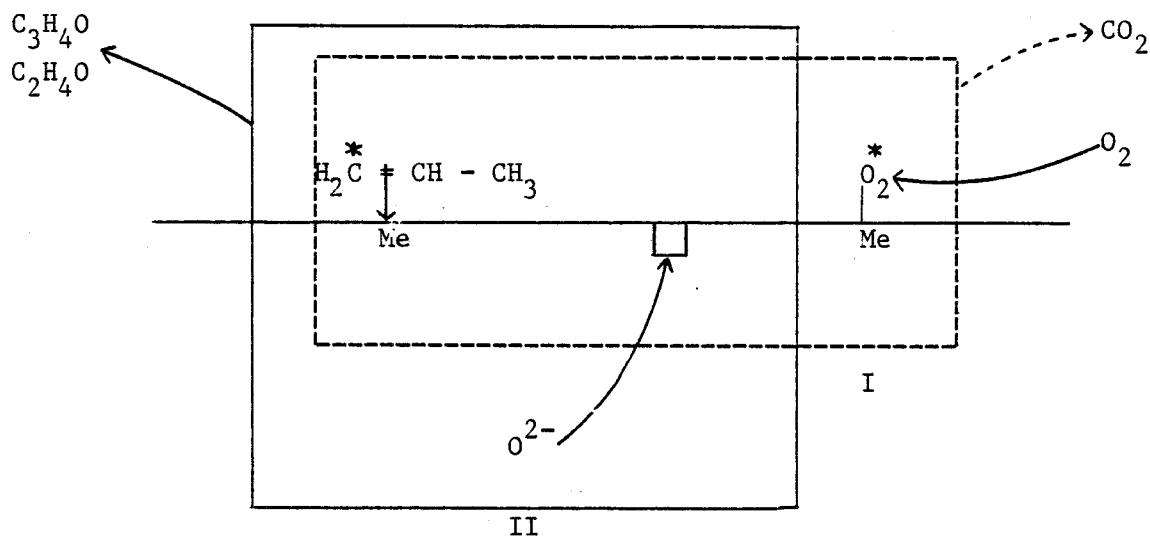
Tableau n° XXII

L'acétaldéhyde peut être considérée comme le résultat d'une oxydation dissociative du complexe II par action des oxygènes du réseau, ce qui explique la présence conjointe de formate dans le spectre d'absorption.

Il est possible d'envisager le processus d'oxydation totale comme l'action de l'oxygène moléculaire activé à la surface du solide avec les complexes π . Ceci est en accord avec les conclusions de HABER (63). L'Auteur considère que si l'oxygène est activé à la surface du catalyseur, les espèces du type O^* et O_2^* sont formées; elles montrent une très forte activité dans les réactions catalytiques et sont les principales espèces oxydantes dans l'oxydation totale des molécules simples. Ces formes O^* et O_2^* sont considérées comme des réactifs électrophiles qui attaquent les complexes π dans la région de haute densité électronique, c'est à dire au niveau de la double liaison.

L'étude IR ne permet pas de préciser si le carbonate unidentate, caractérisé dans le spectre, est un intermédiaire de réaction ou le résultat de l'interaction entre le dioxyde de carbone et le solide.

En conclusion, il peut être admis une compétition entre deux voies d'oxydation parallèles, à partir des complexes π adsorbés. L'une conduit à l'oxydation totale (voie I) par l'action de l'oxygène moléculaire, l'autre à l'oxydation partielle (voie II) avec formation des deux produits d'oxydation ménagée: acroléine et acétaldéhyde. L'acétaldéhyde résulte d'une oxydation dissociative du complexe π . La forte sélectivité en acroléine est uniquement un problème de cinétique de désorption.

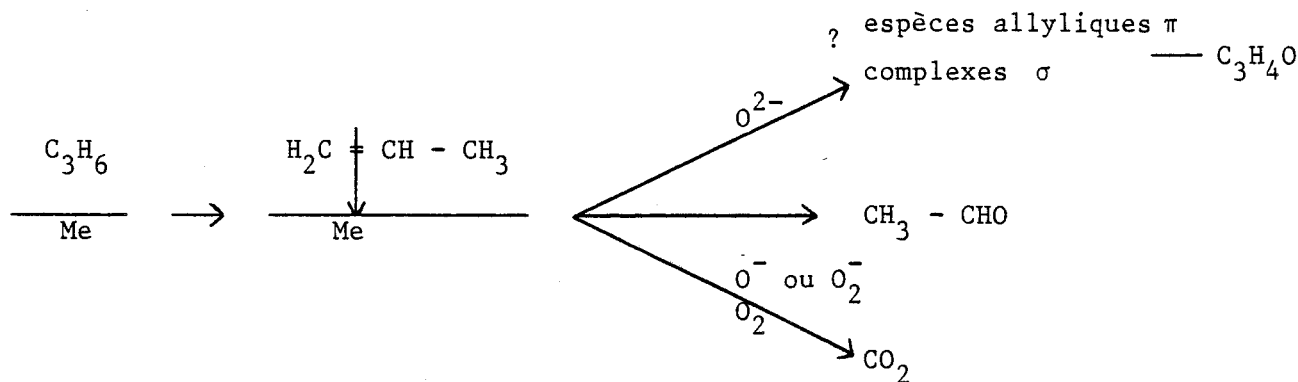


O^* oxygène activé à la surface

H_2C^* = $CH - CH_3$ hydrocarbure activé à la surface

□ lacune

Nos travaux semblent donc montrer, contrairement aux hypothèses proposées par DAVYDOV, que les complexes π ne sont pas uniquement des intermédiaires stables conduisant aux produits d'oxydation totale, mais aussi des intermédiaires pour les réactions d'oxydation ménagée. Nos expériences ayant été réalisées à la température de 300°C, il est impossible de rejeter l'hypothèse de participation des espèces σ et π allyliques au processus global d'oxydation que nous décrivons ci dessous.



II - ETUDE DE LA REDUCTION ET DE LA REOXYDATION DU CATALYSEUR.

D'une manière générale, le processus d'oxydation fait intervenir, soit l'oxygène moléculaire, soit l'oxygène du réseau.

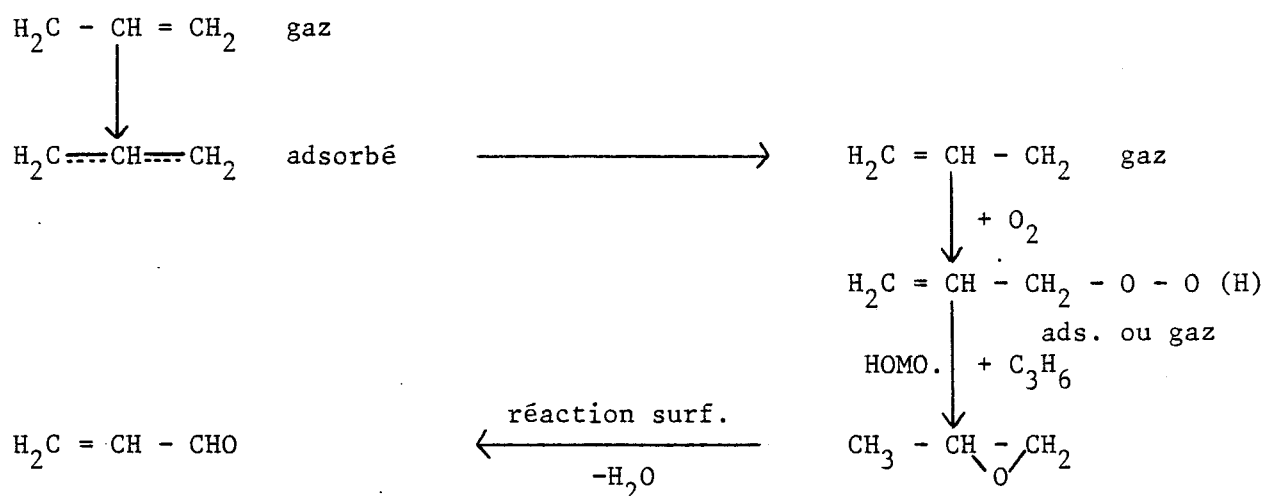
Les résultats relatifs à la réaction d'oxydation du propène sur les composés U-Sb-O sont contradictoires.

-GRASSELLI (24) étudie à l'aide du microréacteur pulsé la réaction du propène sur le composé $USb_{4,6}O_{13,2}$ -30% SiO_2 . Il observe que la quantité d'acroléine formée décroît avec le nombre d'injections d'hydrocarbure, c'est à dire avec le degré de réduction du catalyseur. Il constate que la formation d'acroléine s'annule quand 6,5 % des oxygènes du réseau sont enlevés du solide. Par contre, la quantité de CO_2 et de CO formée sur un catalyseur totalement oxydé est faible, elle décroît aussi avec le degré de réduction, moins rapidement toutefois que celle de l'acroléine. Les oxydes CO_2 et CO deviennent les produits essentiels.

L'auteur propose finalement l'existence de deux types d'oxygènes dans le réseau. Les uns (type A) sont impliqués dans le processus d'oxydation ménagé, les autres (type B) dans celui d'oxydation totale.

- PENDLETON (26) étudie en régime statique la réaction d'oxydation du propène sur le composé $U/Sb = 1/4$ à l'aide d'oxygène marqué ^{18}O . Il détermine les quantités d'acroléine ^{16}O et de CO_2 (^{16}O) formés et il affirme que le réseau est la seule source d'oxygène pour la formation d'acroléine. Par contre, l'oxygène contenu dans CO_2 peut avoir pour origine aussi bien l'oxygène moléculaire de la phase gaz que l'oxygène du réseau.

- Récemment KEULKS (71) analyse les spectres IR et RAMAN du catalyseur USb_3O_{10} , avant et après la réaction d'oxydation du propène, à l'aide d'oxygène marqué ^{18}O . Les spectres n'évoluant pas après réaction, l'auteur rejette la participation des oxygènes du réseau au processus d'oxydation ménagé, et propose l'hypothèse du mécanisme hydroperoxyde schématisé ci dessous :



La contradiction entre les résultats peut s'expliquer dans la mesure où les études sont effectuées sur des catalyseurs différents. Seul en définitive KEULKS travaille apparemment sur l'oxyde mixte $\text{USb}_3\text{O}_{10}$, ses conclusions sont toutefois en opposition avec les résultats de notre étude infra rouge qui indique une évolution irréversible du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation et ne met jamais en évidence les espèces peroxydées. Il nous a semblé indispensable d'envisager une autre approche que la technique infra rouge pour caractériser les oxygènes actifs. Nous allons à l'aide du microréacteur pulsé chromatographique étudier l'évolution progressive de la réduction puis de la réoxydation du catalyseur.

II.1 - Appareillage et processus expérimental

Le montage expérimental a été schématisé antérieurement figure 21. Afin d'avoir l'assurance que le catalyseur est complètement oxydé, l'échantillon est prétraité dans le réacteur sous courant d'oxygène à la température de 400°C pendant 16h, puis ramené à la température d'étude de la réaction.

Par l'intermédiaire d'une vanne à six voies (vanne II), le catalyseur est immédiatement placé dans le circuit d'hélium du système pulsé. Il est par suite possible d'étudier les diverses séquences réduction - oxydation par injections successives de petites quantités des réactifs (boucle de $1,6 \text{ cm}^3$).

La technique du microréacteur pulsé impose que le catalyseur soit la plupart du temps sous courant de gaz vecteur, dans notre cas l'hélium. L'inactivité du gaz sur l'échantillon aux températures de réaction a été vérifiée par diverses analyses physicochimiques.

Le solide prétraité est soumis à une réduction progressive par injection successive d'hydrocarbure. Chaque "pulse" de $1,6 \text{ cm}^3$ de propène est effectué toutes les 20 mn, durée nécessaire à l'analyse chromatographique des produits.

La réoxydation du catalyseur partiellement réduit est étudiée par injections successives soit d'oxygène pur, soit de mélange réactionnel. La quantité d'oxygène consommée par le catalyseur après chaque injection est calculée par différence.

II.2 - Etude de la réduction du catalyseur

Le taux de transformation global (courbe a) en acroléine (courbe b) et CO_2 (courbe c) est représenté en fonction du nombre d'injections d'hydrocarbure pour les températures de 305°C et 370°C figures 34 et 35.

L'analyse des courbes montre que le catalyseur initial, donc dans un état d'oxydation maximum, présente l'activité la plus élevée. Dans tous les cas, elle chute entre la première et la deuxième injection. L'activité en acroléine se stabilise rapidement à une valeur très faible à la température de 305°C par contre, elle s'accroît dès la troisième injection à 370°C .

La sélectivité en acroléine (courbe a) et de CO_2 (courbe b) est représentée en fonction du nombre d'injections d'hydrocarbure, aux températures de 305°C et 370°C . Figure 36

La sélectivité en acroléine est minimale pour la première injection, elle augmente très rapidement pour atteindre une valeur pratiquement constante et élevée

Acétaldéhyde et acétone sont formés au cours de la première injection, mais lors des suivantes ces produits n'apparaissent plus.

L'absence d'oxygène dans le réactif nécessite la participation des oxygènes du réseau. Le pourcentage participant à la réaction est calculé par rapport à une monocouche compacte d'ions O^{2-} . Dans un plan, il y a une seule possibilité d'arrangement dense, les atomes occupent les noeuds d'un réseau hexagonal plan où chaque ion O^{2-} est en contact avec six voisins placés au sommet d'un hexagone régulier. Le rayon ionique de l'oxygène hexacoordonné a pour valeur $r = 1,38 \text{ \AA}$. L'aire occupée par trois ions O^{2-} correspond à la surface de l'hexagone schématisé ci-dessous:

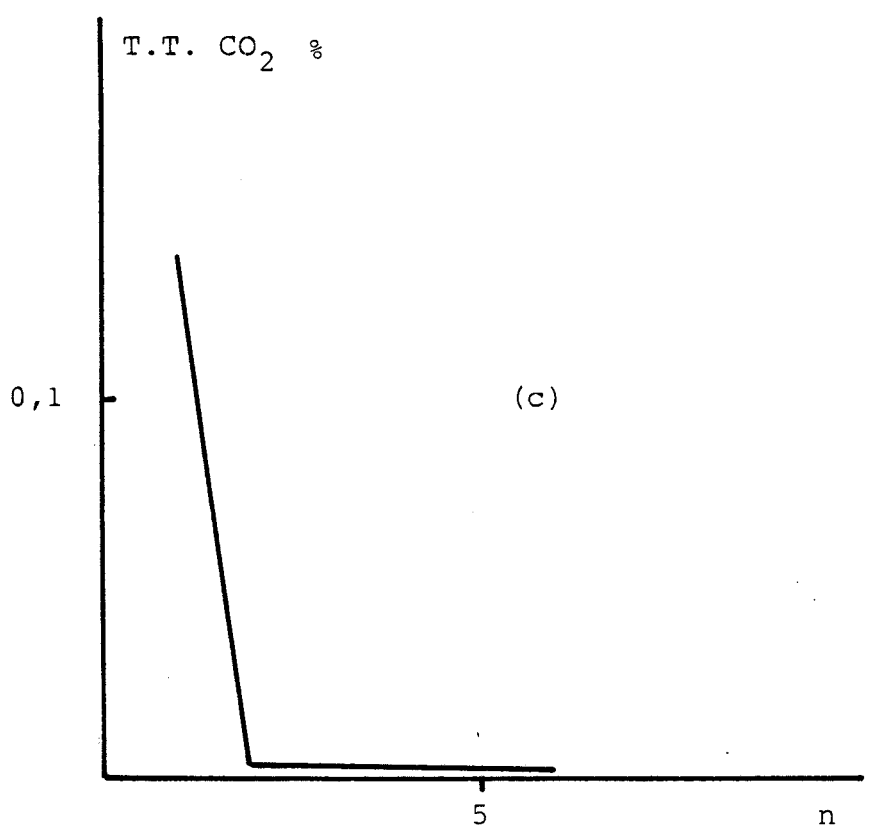
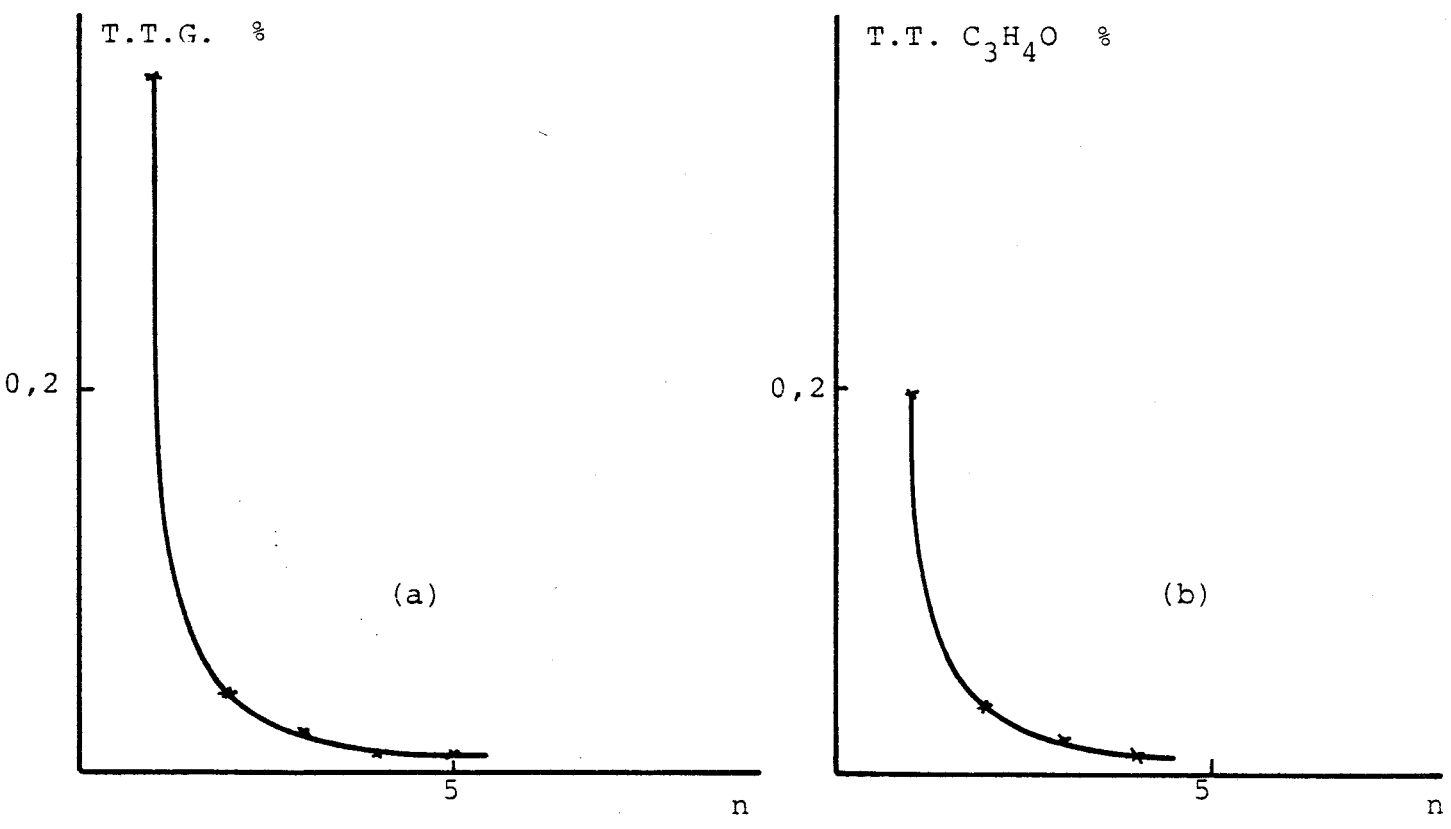


Figure 34 - Evolution des taux de transformation en fonction du nombre d'injections n $T=305^\circ C$



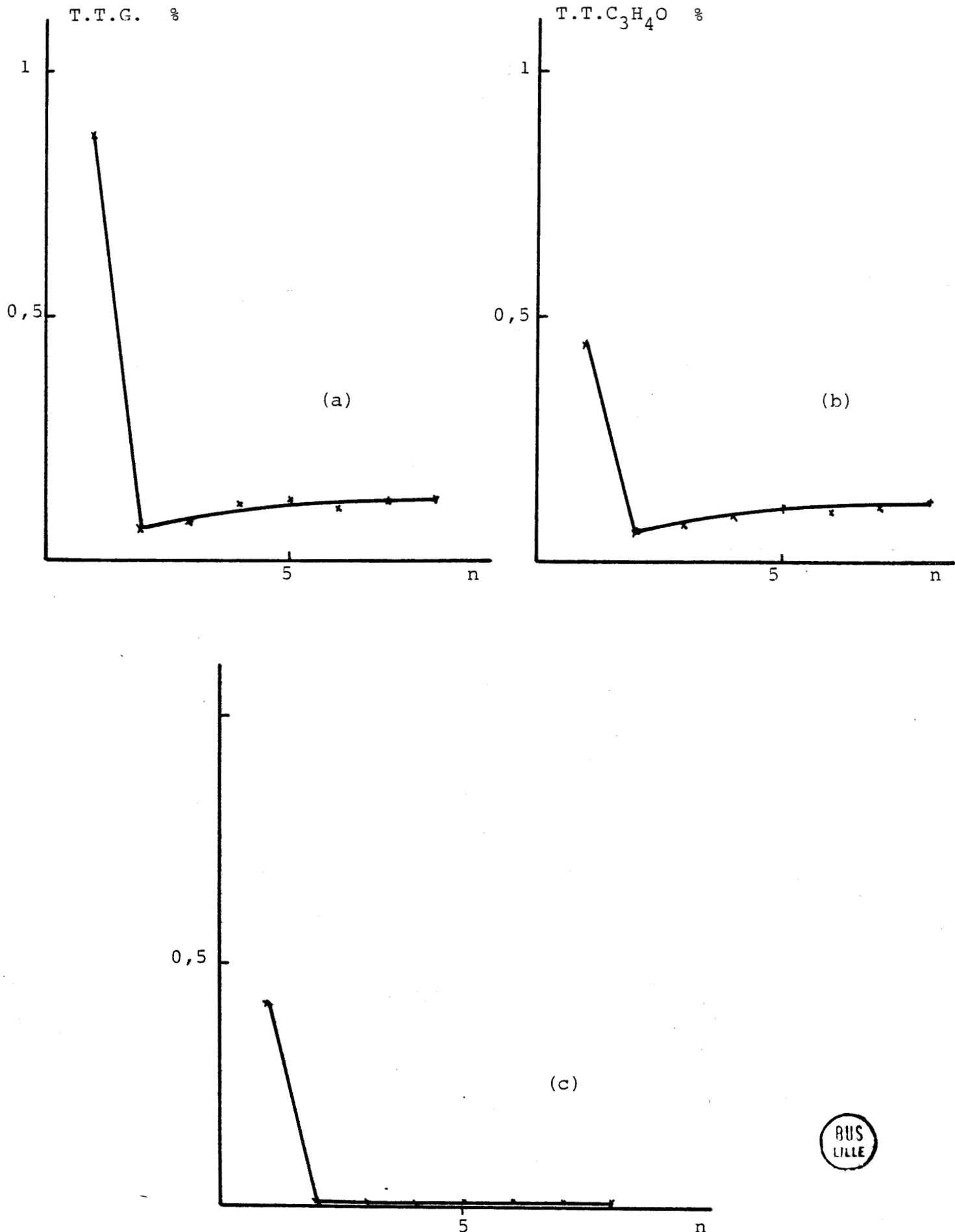


Figure 35 - Evolution des taux de transformation en fonction du nombre d'injections n $T=370^{\circ}\text{C}$



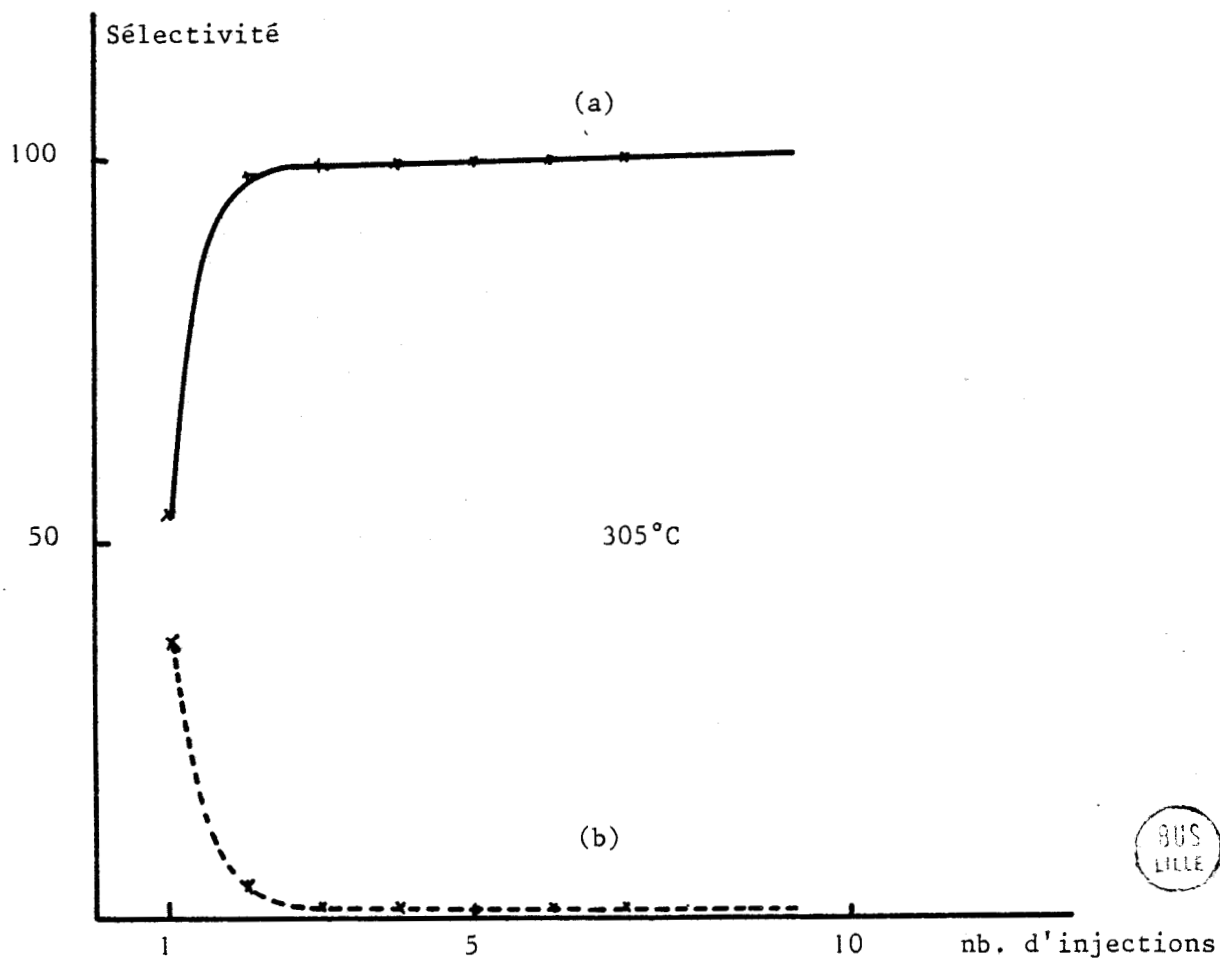
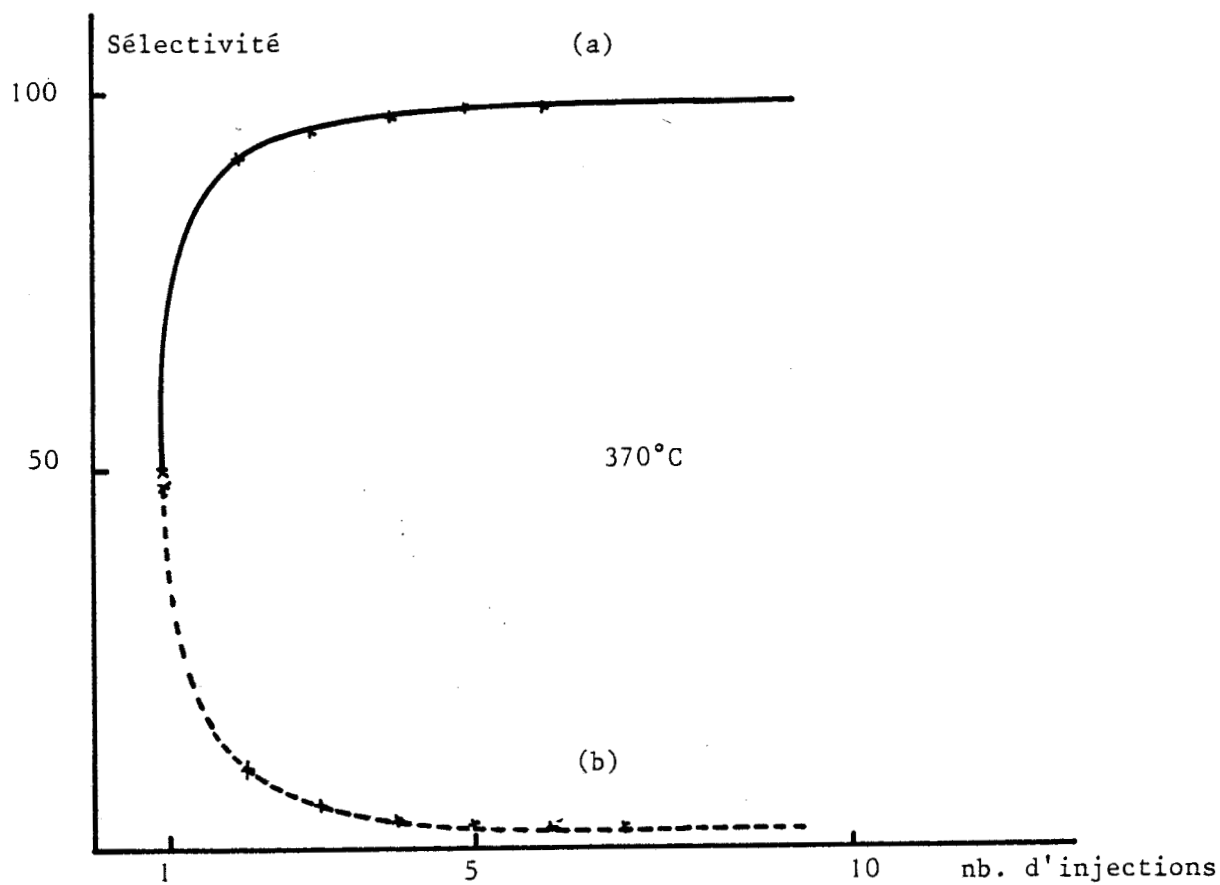
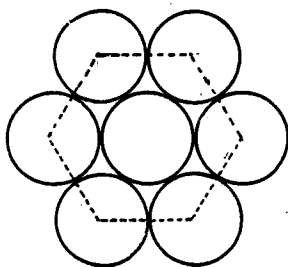


Figure 36 - Sélectivité = f(nb. d'injections) Courbes (a) : C_3H_4O
Courbes (b) : CO_2



$$S = (2r \times X) + Xr = 3rX \quad \text{ou} \quad X = r\sqrt{12}$$

$$\text{soit: } S = 3r^2 \sqrt{12}$$

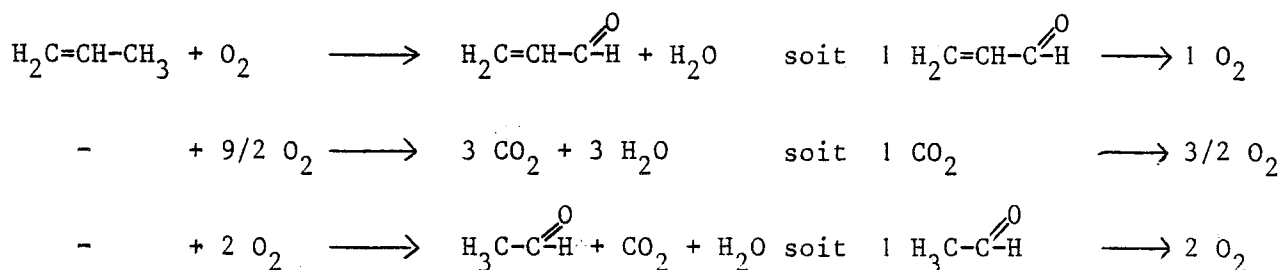
Le nombre d'oxygènes correspondant à une monocouche de 1m^2 de surface est donc/

$$n = \frac{10^{20}}{r^2 \sqrt{12} \times 6,023 \cdot 10^{23}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ moles de } O^{2-}$$

Au cours des sept premières injections la quantité d'oxygène du réseau transférée dans les produits de la réaction correspond à:

25%	d'une monocouche à	370°C
6%	- -	305°C

La distribution des oxygènes du réseau dans les différents produits est décrite dans les tableaux n° XXIII et n° XXIV. Toutes les valeurs sont calculées en considérant la réaction stoechiométrique entre l'oxygène du réseau et l'hydrocarbure pour donner les produits observés.



Nombre d'injections	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	CO_2	Quantité d'oxygène totale perdue (O^{2-}) en $\mu\text{ moles} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$
1	0,3830	0,146	0,778	1,3070
2	0,1160			0,1160
3	0,0569			0,0569
4	0,0397			0,0397
Bilan	0,5956	0,146	0,778	1,52

Tableau n° XXIII - Répartition des oxygènes du réseau dans les produits à 305°C

Nombre d'injections	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	CO_2	Quantité d'oxygène O^{2-} totale perdue (O^{2-}) en $\mu\text{ moles} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$
1	0,9033	0,068	3,894	4,865
2	0,1341		0,0539	0,188
3	0,163		0,041	0,204
4	0,205		0,0382	0,243
5	0,2476		0,03	0,287
6	0,2117		0,0341	0,246
7	0,2425		0,0296	0,272
Bilan	2,1072	0,068	4,1307	6,305

Tableau n° XXIV - Répartition des oxygènes du réseau dans les produits à 370°C



La figure 37, représentant la quantité d'oxygène utilisée en fonction du nombre d'injections d'hydrocarbure, montre que la réduction du catalyseur USb_3O_{10} s'effectue suivant deux processus qui font intervenir des types de site différents

-La première voie qui correspond à la chute rapide d'activité après la première injection, s'opère sur les sites de type I. Ce site doit avoir une coordination maximale avec l'oxygène (72) pour être actif. Une partie des oxygènes du réseau entourant un tel site de chimisorption, est suffisamment activée pour participer à l'oxydation du propène. L'élimination de ces oxygènes, au cours de la première injection, rend quelques sites inactifs. La réactivité du solide est donc conditionnée, dans un premier temps, par la vitesse de régénération de ces sites au cours de l'étape de réoxydation, afin que les molécules de propène chimisorbées "voient" un catalyseur oxydé en surface.

Ce processus de réduction se caractérise par une sélectivité minimale en produits d'oxydation ménagée.

-La seconde voie de réduction du solide est parfaitement mise en évidence au cours des injections suivantes;

La perte en oxygènes au cours de chaque injection est plus faible que dans le premier processus, la sélectivité est maximale pour la formation d'acroléine.

Ces résultats prouvent la présence d'un deuxième type II de sites actifs. Nous pouvons considérer que ces nouveaux sites de surface ont une coordination plus basse. Après activation de la molécule de propène, les produits sont désorbés avant que l'oxydation totale ne se produise.

D'une manière générale, il est admis que les forces de liaisons métal-oxygène sont plus intenses dans des sites de coordination insaturée que dans ceux à degré de coordination maximum. L'existence de liaisons plus fortes se caractérise par la présence d'oxygènes moins labiles, ce qui favorise la sélectivité en acroléine. Ce type de liaisons métal-oxygène sensiblement plus fortes, est créé lors de la restructuration de la surface, à la suite de la réduction du solide dès la première injection.

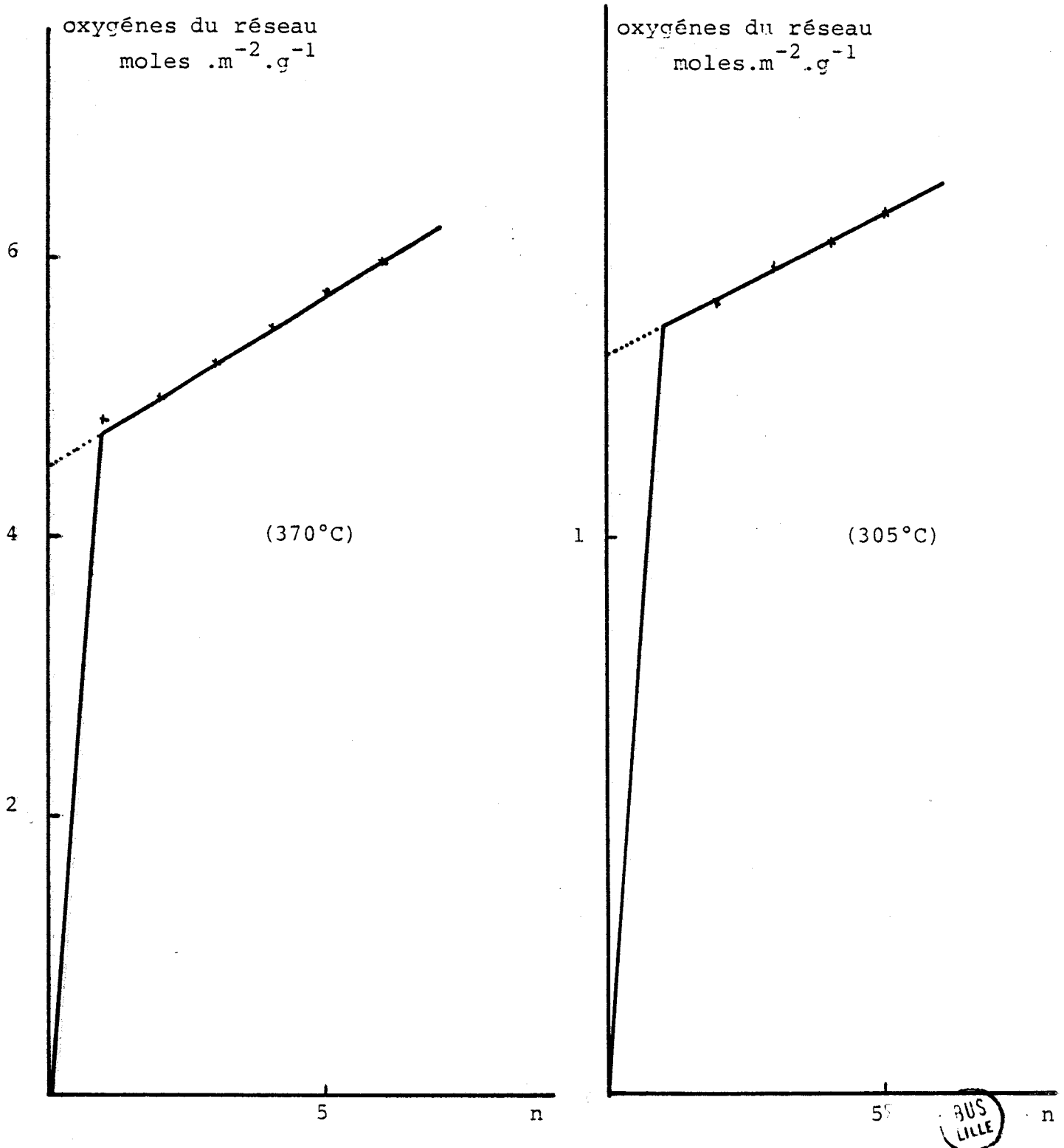


Figure 37 -Quantité d'oxygènes du réseau utilisés au cours de la réduction en fonction du nombre d'injections n

II.3 - Etude de la réoxydation du catalyseur réduit.

L'étude de la réoxydation du catalyseur réduit est effectuée aux mêmes températures que celles de la réduction, dans un premier temps sous oxygène et ensuite sous mélange réactionnel.

II.3.1 - Réoxydation par l'oxygène seul.

Le catalyseur réduit est d'abord soumis pendant deux heures à l'action d'un courant d'hélium afin d'éliminer les produits non fixés. La formation de CO_2 qui suit la première injection d'oxygène, correspond à l'oxydation des produits carbonés chimisorbés irréversiblement à la surface du catalyseur. La présence de ces espèces et la faible quantité d'oxygènes du réseau éliminée lors de la réduction ne permettent pas de suivre l'étude de la cinétique de réoxydation, la mesure de la quantité d'oxygène utilisée étant beaucoup trop imprécise. Qualitativement, on observe cependant que la quantité d'oxygène non utilisée est pratiquement constante après la première injection ce qui prouve une réoxydation très rapide du catalyseur.

II.3.2 - Réoxydation par le mélange réactionnel.

Nous symbolisons par:

- A le catalyseur initial $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ non traité.
- B le catalyseur soumis à 15 injections de propène (catalyseur réduit).
- C le catalyseur initialement réduit puis réoxydé pendant 1 heure sous courant d'oxygène.

Le taux de transformation global ainsi que les sélectivités en acroléine, CO_2 et acétaldéhyde, à l'état stationnaire et suite à la première injection sont rassemblés dans le tableau n° XXV. Les figures 38,39,40,41 et 42 représentent ces évolutions aux températures de 305 et 370°C.

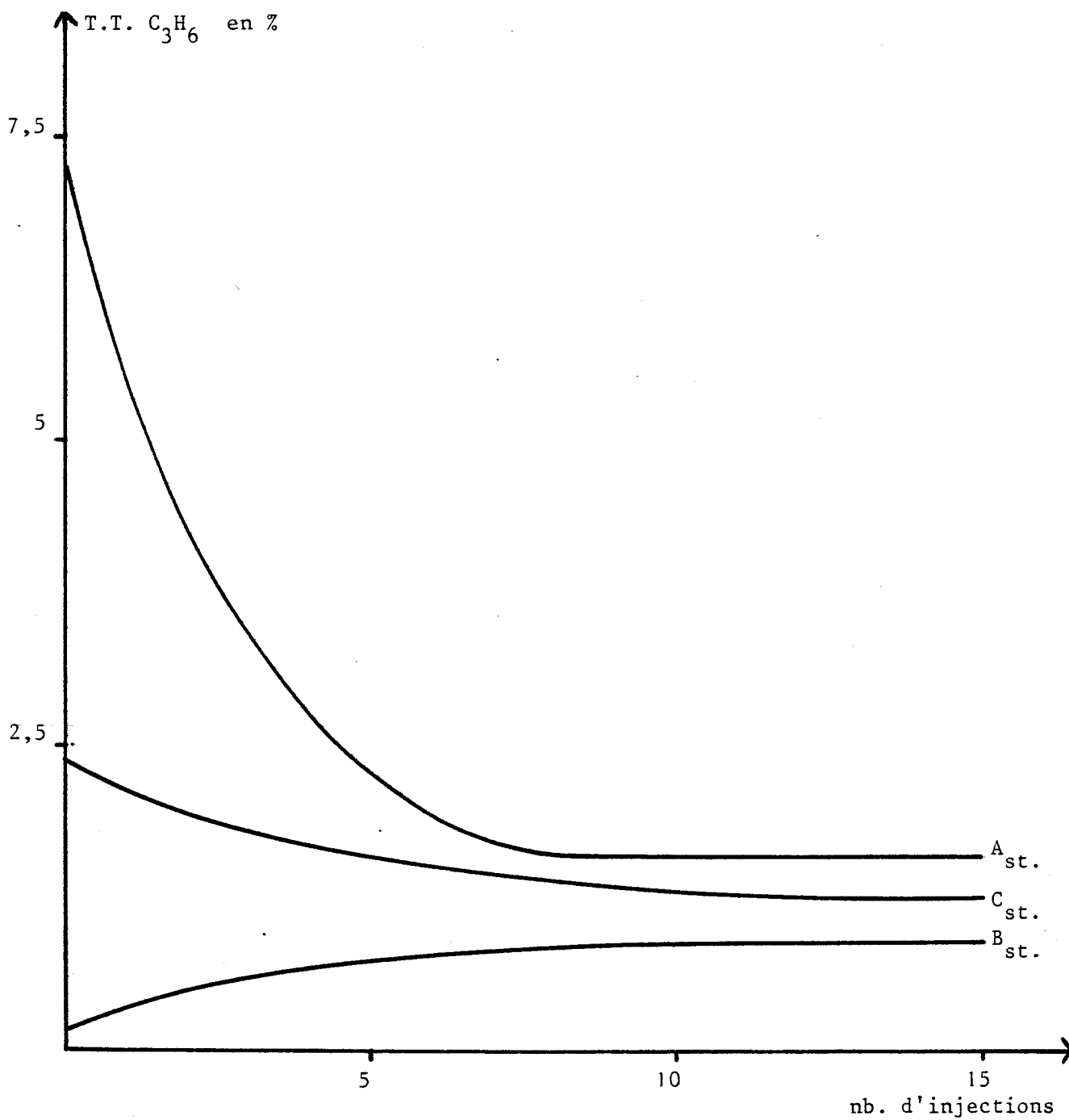


Figure 38 - T.T. C₃H₆ = f(nb. d'injections) T=305°C



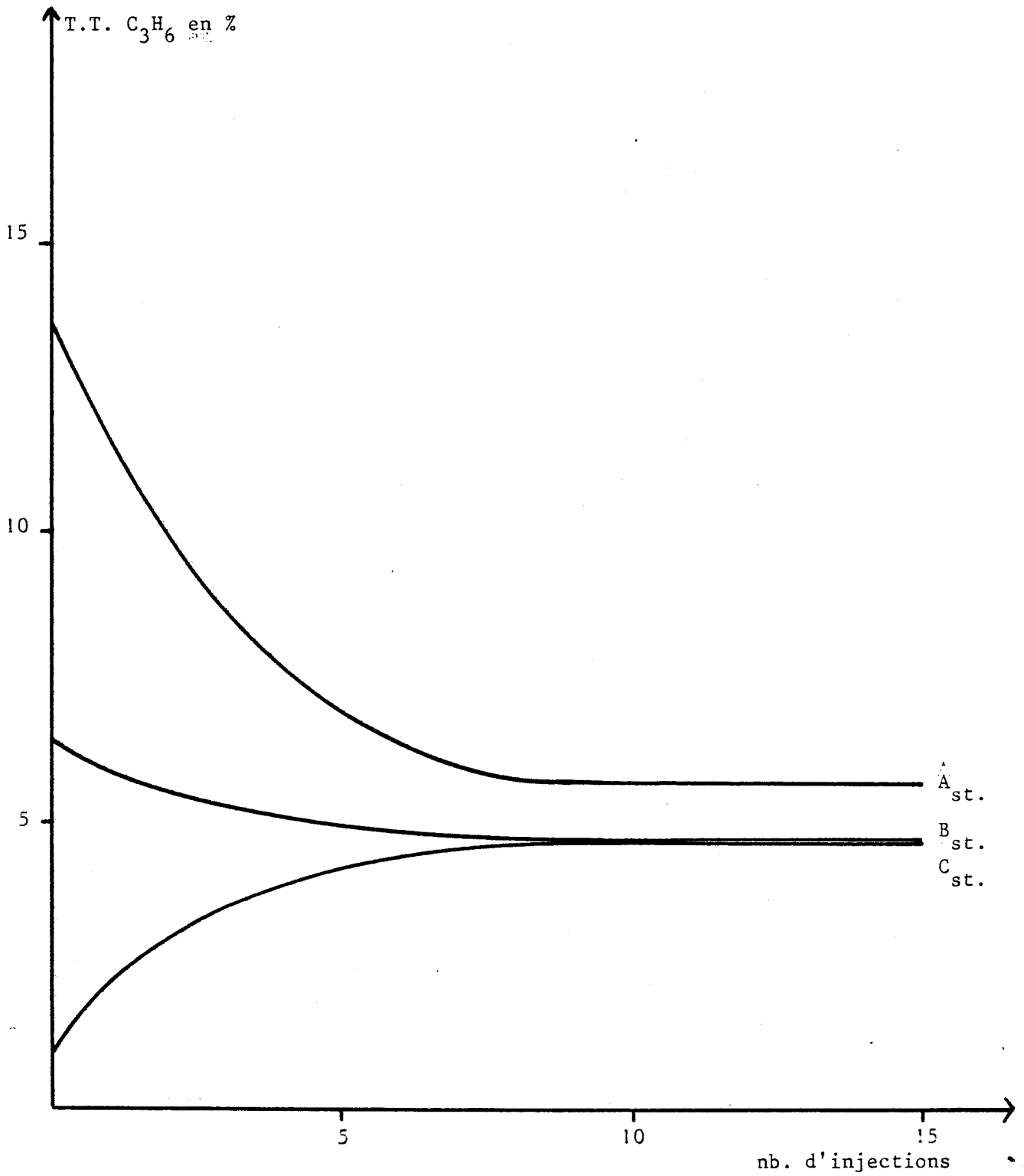


Figure 39 - T.T. C₃H₆ = f(nb. d'injections) T=370°C



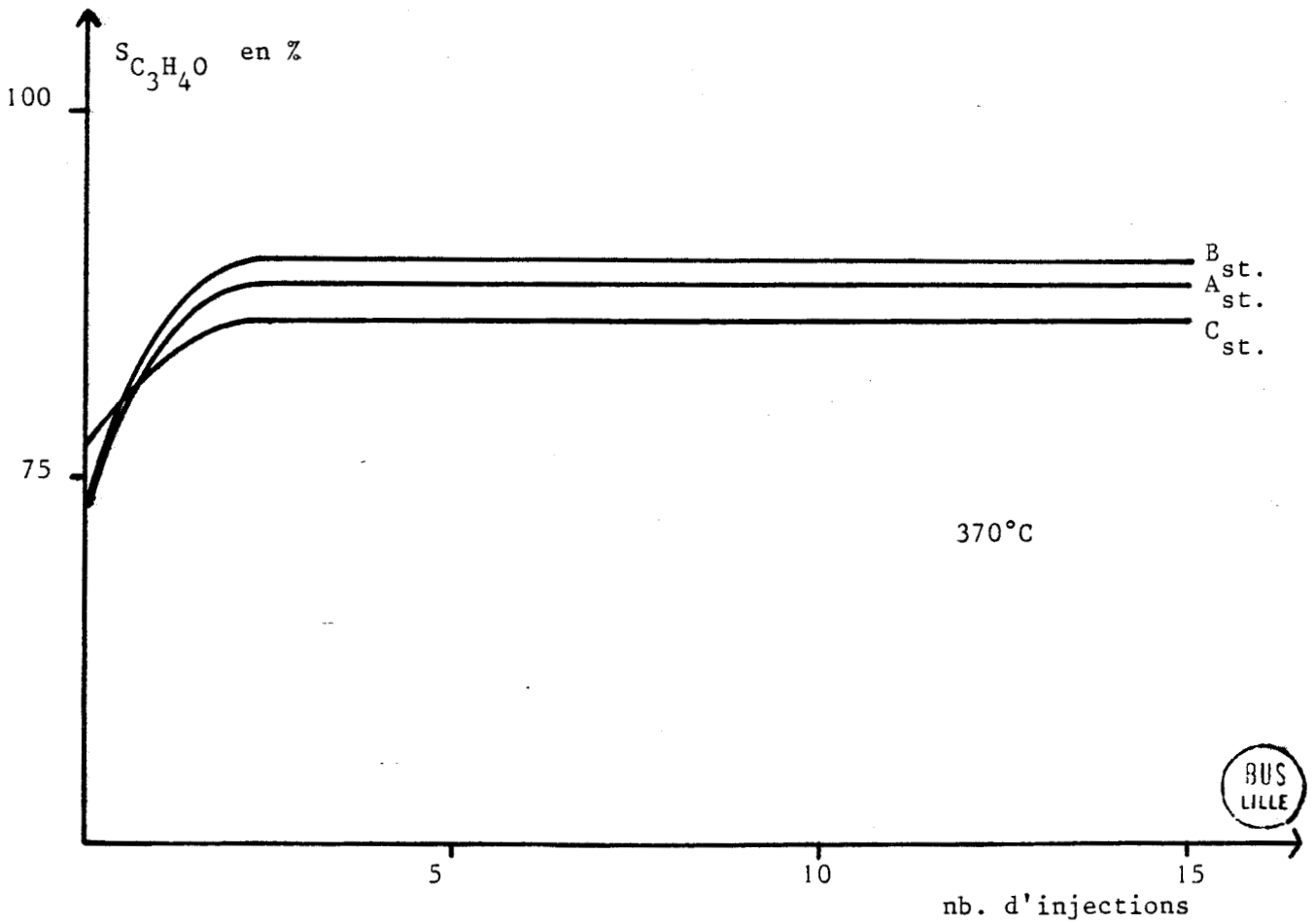
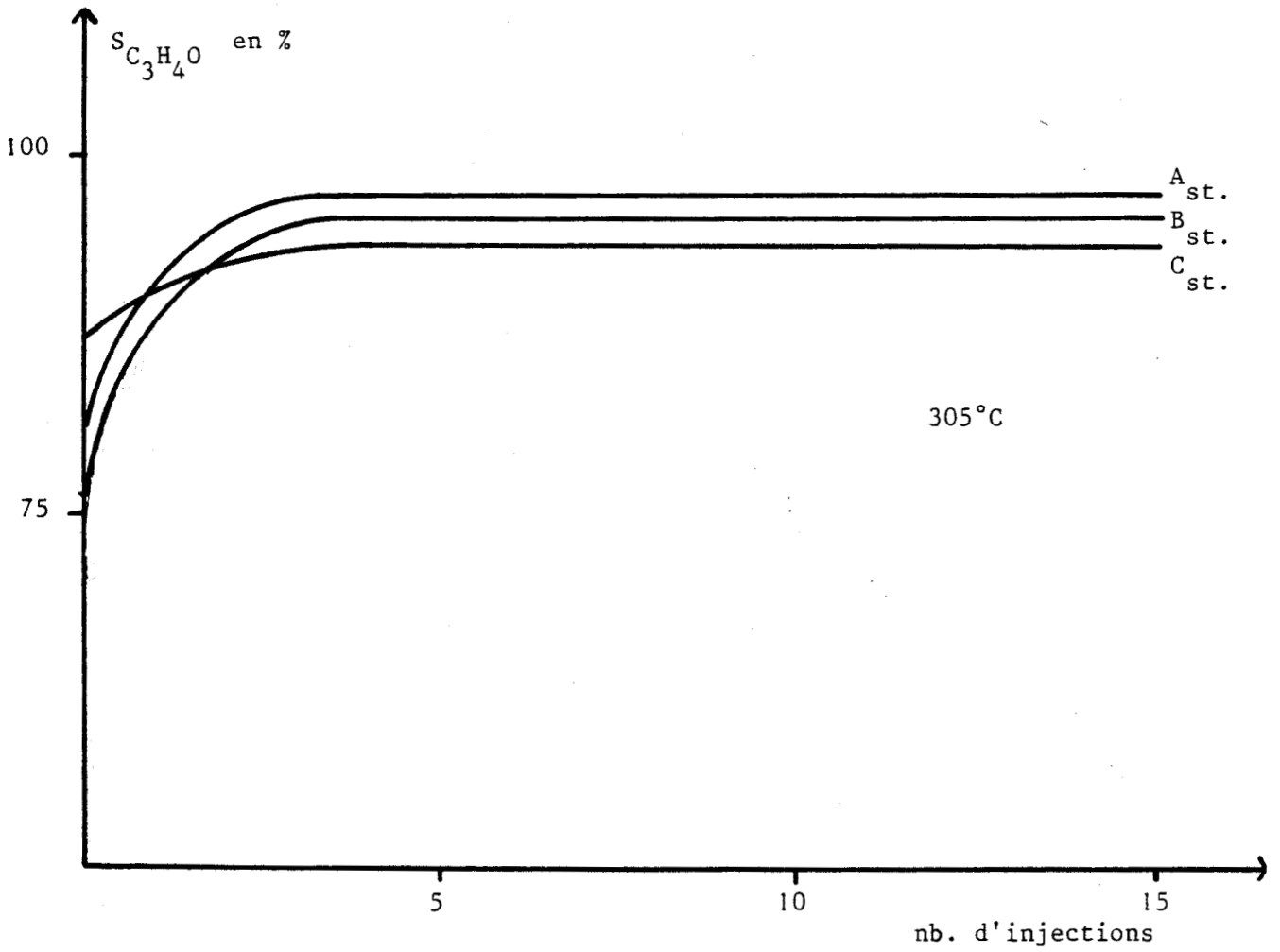


Figure 40 - $f_{C_3H_4O} = f(\text{nb. d'injections})$

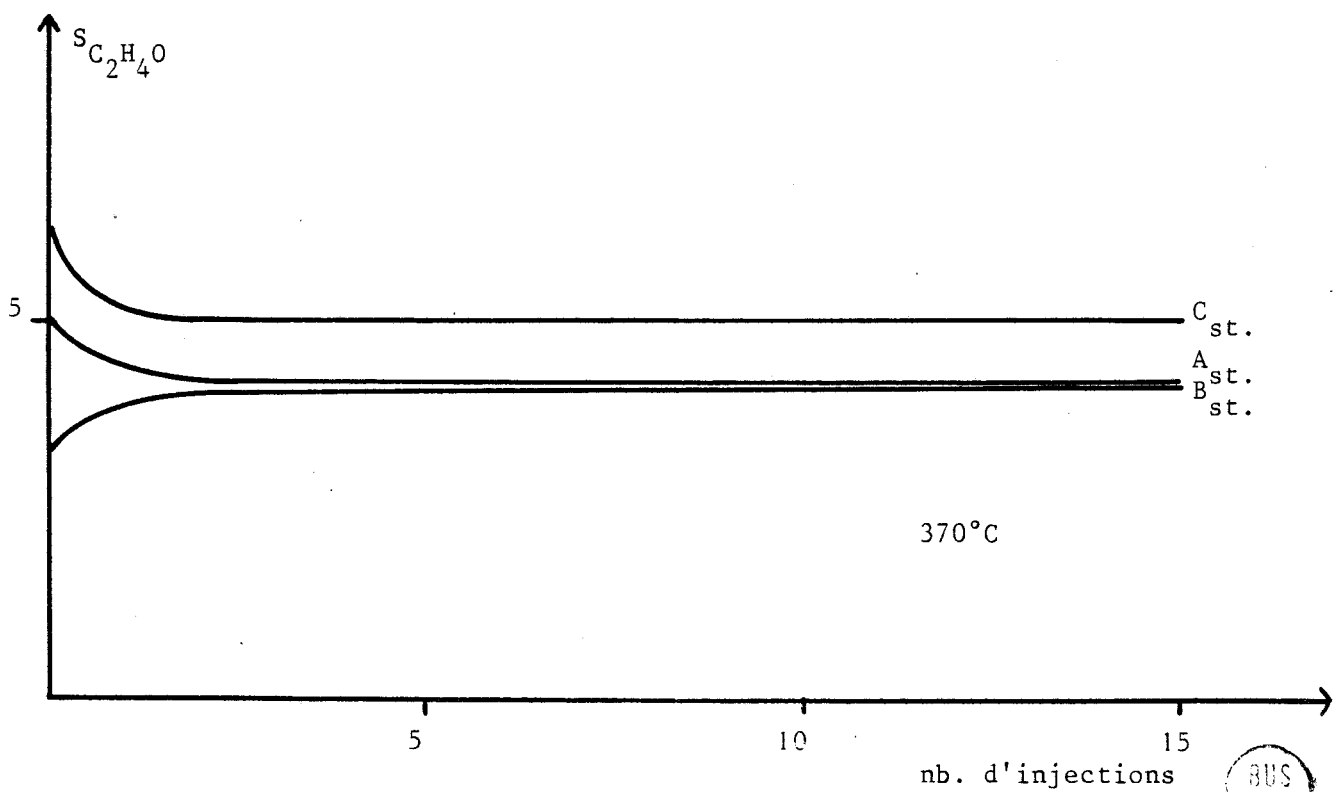
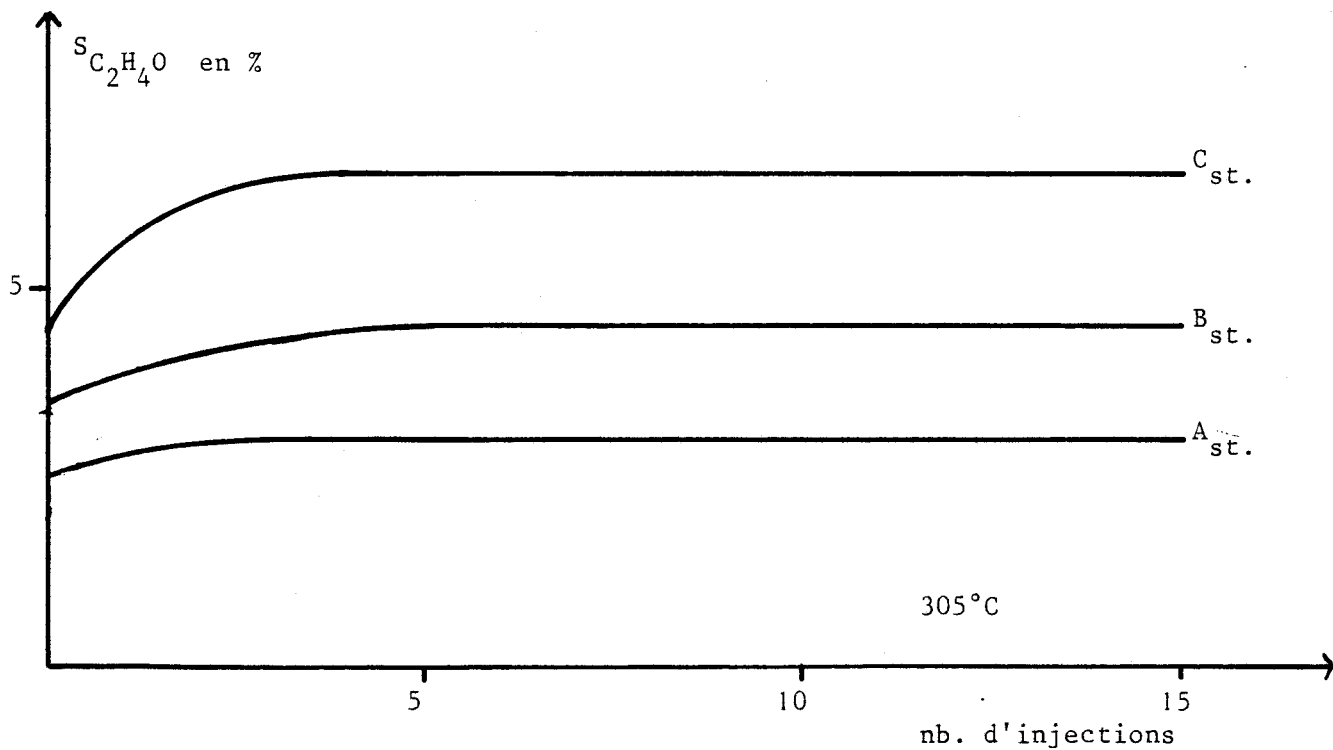


Figure 41 - $S_{C_2H_4O} = f(\text{nb. d'injections})$



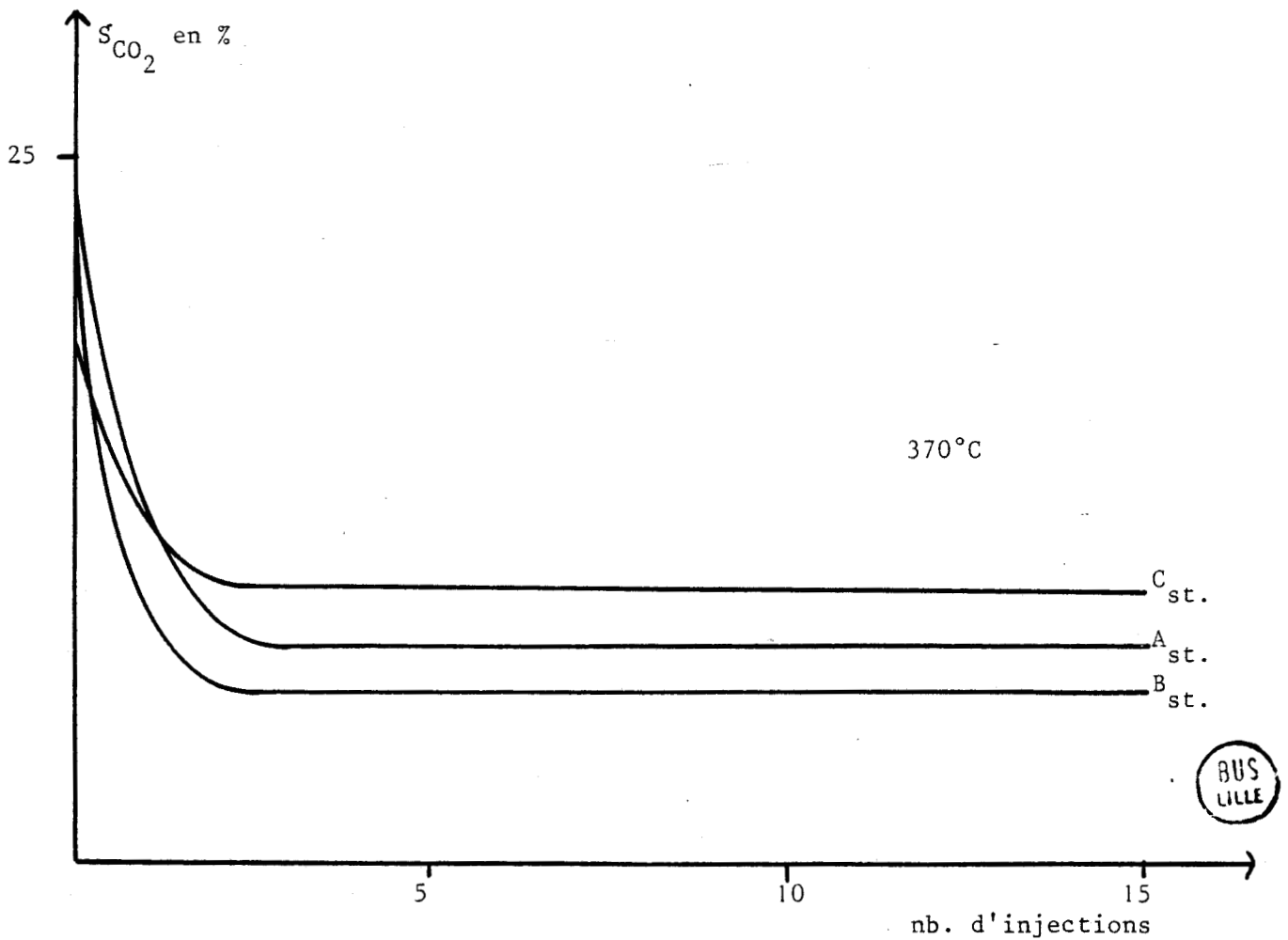
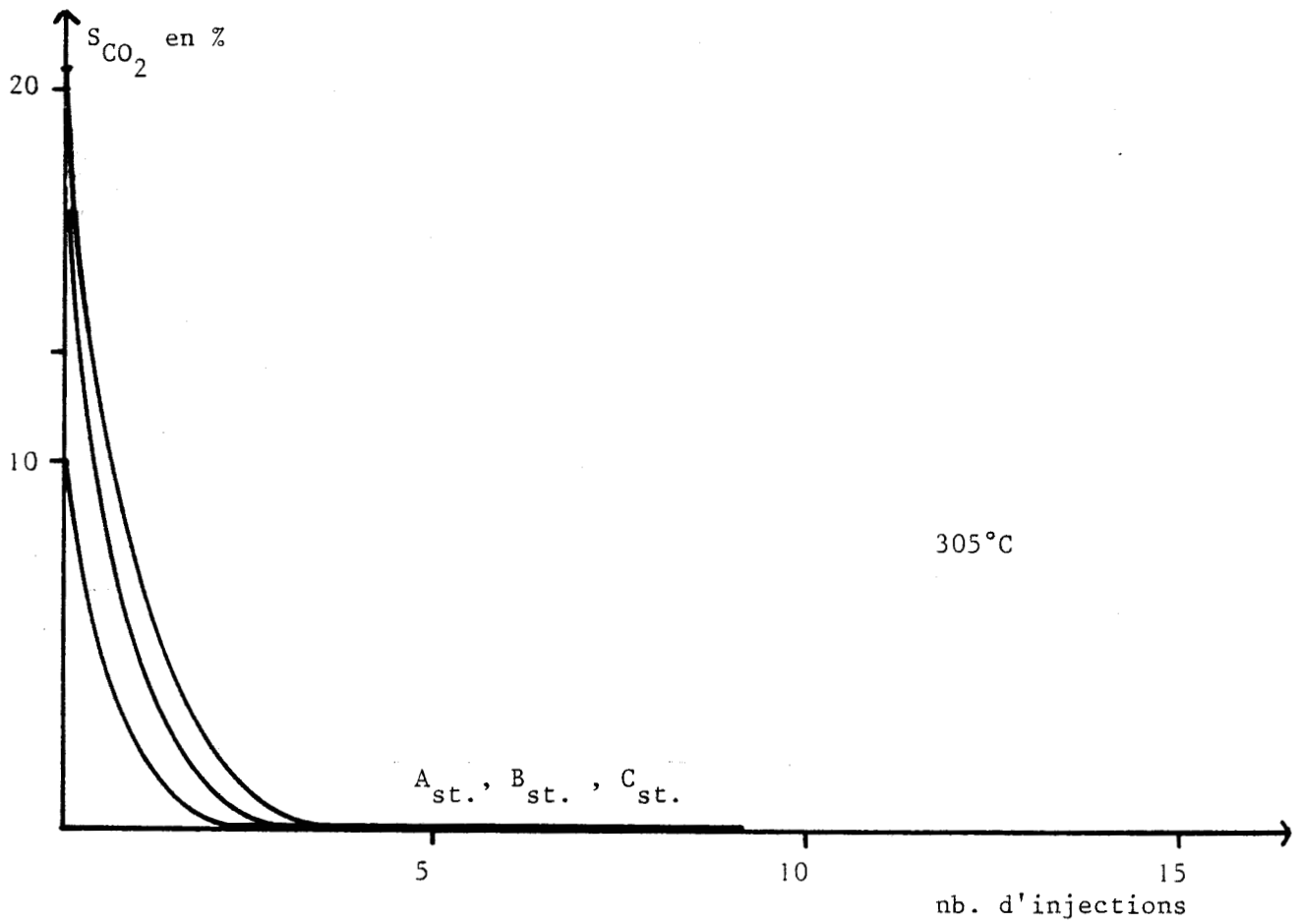


Figure 42 - $S_{CO_2} = f(\text{nb. d'injections})$

CATALYSEUR	T.T.G. en %	S en %	S en %	S en %	T°C
A _i	7,15	81	2,5	16,5	305
A _{st}	1,60	97	3	0	
B _i	0,14	76	3,5	20,5	
B _{st}	0,83	95,5	4,5	0	
C _i	2,37	85,5	4,5	10	
C _{st}	1,25	93,5	6,5	0	
A _i	13,50	71,5	4,5	24	370
A _{st}	5,60	88	4,2	7,8	
B _i	1,09	73	3,3	23,7	
B _{st}	4,55	89,7	4,2	6,1	
C _i	6,3	75,5	6,2	18,3	
C _{st}	4,55	85,2	5	9,8	

Tableau n° XXV

Quelle que soit la température de travail, l'action du mélange réactionnel sur B conduit à une augmentation initiale du taux de conversion qui tend ensuite vers un palier à partir de la 15ème injection. La valeur à l'état stationnaire reste néanmoins inférieure à celle obtenue lors de l'action du mélange réactionnel sur A ce qui met en évidence une réoxydation partielle du catalyseur.

L'action du mélange réactionnel sur C conduit à une diminution progressive du taux de conversion de l'hydrocarbure en fonction du nombre d'injections. La valeur, correspondant à l'état stationnaire, est dans tous les cas inférieure à celle obtenue au cours de l'oxydation de A par le mélange réactionnel.

Au niveau de la première injection, le taux de transformation du propène est maximum lors de l'action du mélange réactionnel sur le catalyseur A. un tel taux n'est jamais réobtenu, même après un traitement réoxydant préalable du catalyseur. Il faut donc admettre que la première injection entraîne une désactivation

partielle irréversible du solide. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène:

- Soit une modification structurale immédiate du catalyseur au contact du propène.

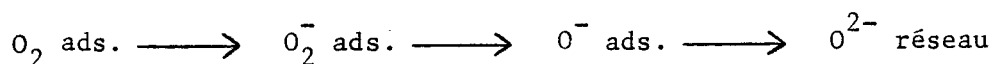
- Soit le blocage d'un certain nombre de sites actifs par modification structurale ou formation de coke.

Conclusion.

Le processus d'oxydation ménagée fait intervenir l'oxygène du réseau. La diminution du taux de transformation en présence de propène seul indique que le catalyseur ne peut fournir rapidement la quantité nécessaire d'oxygène, l'apport vers la surface est toutefois facilité par une augmentation de la température de réaction.

La mobilité des oxygènes dans le réseau du catalyseur n'est pas une condition indispensable pour que ce dernier soit sélectif, par contre elle apparait conditionner directement l'activité.

La consommation des oxygènes du réseau demande un approvisionnement continu en ions O^{2-} . Le processus de transformation de l'oxygène gazeux en oxygène du réseau O^{2-} est donc une étape importante dans la réaction d'oxydation sélective. Le mécanisme de cette transformation est encore mal défini, néanmoins certains auteurs (73) ont mis en évidence par R.P.E. les espèces paramagnétiques O_2^- et O^- et proposent le schéma décrit ci dessous:



III - CARACTERISATION DES SITES ACTIFS

Les études précédentes nous ont permis de préciser la forme activée de l'hydrocarbure qui intervient dans le processus d'oxydation ménagée du propène. L'objectif présent est de définir les sites d'adsorption et d'indiquer en corollaire le rôle respectif des différents cations dans le mécanisme réactionnel

L'étude bibliographique montre que le mécanisme d'oxydation sélective des hydrocarbures oléfiniques fait généralement intervenir deux types de sites actifs au niveau du catalyseur. L'un des sites doit être capable d'activer la molécule d'oléfine, l'autre de convertir l'oxygène moléculaire en oxygène du réseau. Pour de nombreux auteurs un tel processus n'est réalisable que sur un catalyseur oxyde contenant deux cations. La question qui se pose est donc de savoir à quels cations sont associés les sites actifs responsables de chacune des deux activations.

Un certain nombre d'Auteurs considèrent que l'adsorption, et donc l'activation de la molécule d'hydrocarbure, a lieu sur le cation de plus basse valence. Lors de l'étude de la réaction d'oxydation ménagée du propène sur $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ et $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_2$ HABER (74) et SEYAMA (75) ont prouvé expérimentalement que l'adsorption de l'oléfine s'effectue sur les sites associés respectivement aux cations Bi^{3+} et Sn^{4+} . Sur Bi_2O_3 l'oxydation du propène conduit essentiellement au 1-5 hexadiène ce qui correspond à priori à la condensation de deux espèces allyliques. De même la conversion de l'iodure d'allyl est pratiquement totale avec une sélectivité de 70% en 1-5 hexadiène et pratiquement nulle en acroléine. L'action de l'iodure d'allyl sur MoO_3 est caractérisée par une conversion quasi totale et une sélectivité à 98% en acroléine. Dans les mêmes conditions opératoires, MoO_3 est totalement inactif pour l'oxydation du propène. D'autre part, l'étude par spectroscopie Mössbauer sur le catalyseur $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ (76) montre que le propène et l'acroléine sont adsorbés sur le cation Sn^{4+} .

D'autres Auteurs proposent le schéma inverse, à savoir l'adsorption de l'hydrocarbure sur les sites associés aux cations de plus haute valence. Ainsi SLEIGHT et coll. (77) concluent à une adsorption dissociative de l'oléfine sur le cation Mo^{6+} et de l'oxygène sur le cation Bi^{3+} , lors de l'oxydation du propène.

sur un catalyseur oxyde Mo-Pb-Bi.

Pour le système U-Sb GRASELLI propose l'adsorption initiale du propène sur un site anionique vacant, associé au cation Sb^{5+} . Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée expérimentalement.

Un schéma réactionnel relativement différent est proposé par SCHUIT et MATSUURA (78) qui étudient le rôle des cations de surface des différents systèmes Bi-Mo et U-Sb pour la réaction butène — butadiène. Les Auteurs proposent l'existence de deux types d'adsorption. La première forte s'effectue sur des sites de "type A". La deuxième, faible et rapide, se fait sur des sites de "type B". Le site B est la combinaison de deux anions O_B^{2-} et d'un site anionique vacant sur un cation, Mo^{6+} dans le système Bi-Mo, U^{6+} dans le système U-Sb.



Le site A est constitué d'un ion O_A^{2-} associé au cation Bi^{3+} dans le système Bi-Mo ou Sb^{5+} dans le système U-Sb et de deux sites anioniques vacants associés aux mêmes cations.



L'oxygène O_A est éliminé sélectivement par réduction partielle du catalyseur. MATSUURA décrit finalement le centre actif comme un cluster composé de deux sites B et un site A. Il considère que le mécanisme d'oxydation ménagée du butène consiste d'abord en une adsorption dissociative de l'hydrocarbure sur le site B et plus spécialement sur le site anionique vacant associé à Mo^{6+} ou U^{6+} . Ensuite se forme l'espèce active qui peut être un complexe π lié au cation Sb^{5+} proche de l'oxygène labile O_A . L'Auteur a extrapolé ces résultats pour expliciter le mécanisme d'oxydation ménagée du propène en acroléine.

En résumé, la nature du site d'activation de la molécule de propène dans le système U-Sb reste très controversée.

L'étude cinétique a montré une réduction du catalyseur dans les conditions de l'état stationnaire. Il nous a donc semblé opportun d'examiner l'évolution du solide lors de l'interaction avec les gaz partenaires dans le but de caractériser les centres actifs.

III. 1 - Analyse I.R.

L'évolution du catalyseur est observée tout d'abord par spectroscopie I.R. dans les conditions "in situ" et après réaction respectivement avec le mélange réactionnel et l'hydrocarbure seul. Dans les deux cas apparaissent un pic à 640 cm^{-1} et un large épaulement à 1050 cm^{-1} , figure 45. L'intensité de ces deux bandes nous autorise à les attribuer à une évolution du catalyseur. Le phénomène apparaît d'une part rapide et d'autre part irréversible, dans la mesure où les différents traitements: He, vide, O_2 aux températures de réaction ne modifient pas le spectre. L'attribution des nouvelles bandes est effectuée par comparaison avec les spectres des différents oxydes d'uranium et d'antimoine.

On peut tout d'abord associer les deux nouveaux pics aux vibrations $\nu\text{ U-O}$ et $\nu\text{ Sb-O}$ dans USbO_5 . Néanmoins, l'absence d'une large bande à 800 cm^{-1} caractéristique de ce composé, ne permet pas de retenir cette hypothèse. Le pic à 640 cm^{-1} peut être attribué à la vibration Sb-O dans Sb_2O_4 (79) mais cet oxyde ne présente pas de bandes à 1050 cm^{-1} . Seule la phase UO_2 présente une absorption dans la gamme spectrale considérée, l'hypothèse doit cependant être rejetée car aucune évolution de la susceptibilité magnétique du composé n'est mise en évidence après réaction.

Dans la mesure où l'on observe aucune évolution des clichés R.X. nous pouvons conclure que la transformation du solide s'effectue sans changement de la maille cristalline l'uranium demeure au degré +5.

La comparaison des images électroniques avant et après réaction permet d'affirmer que l'évolution du solide n'est pas due à un phénomène thermique du type frittage.

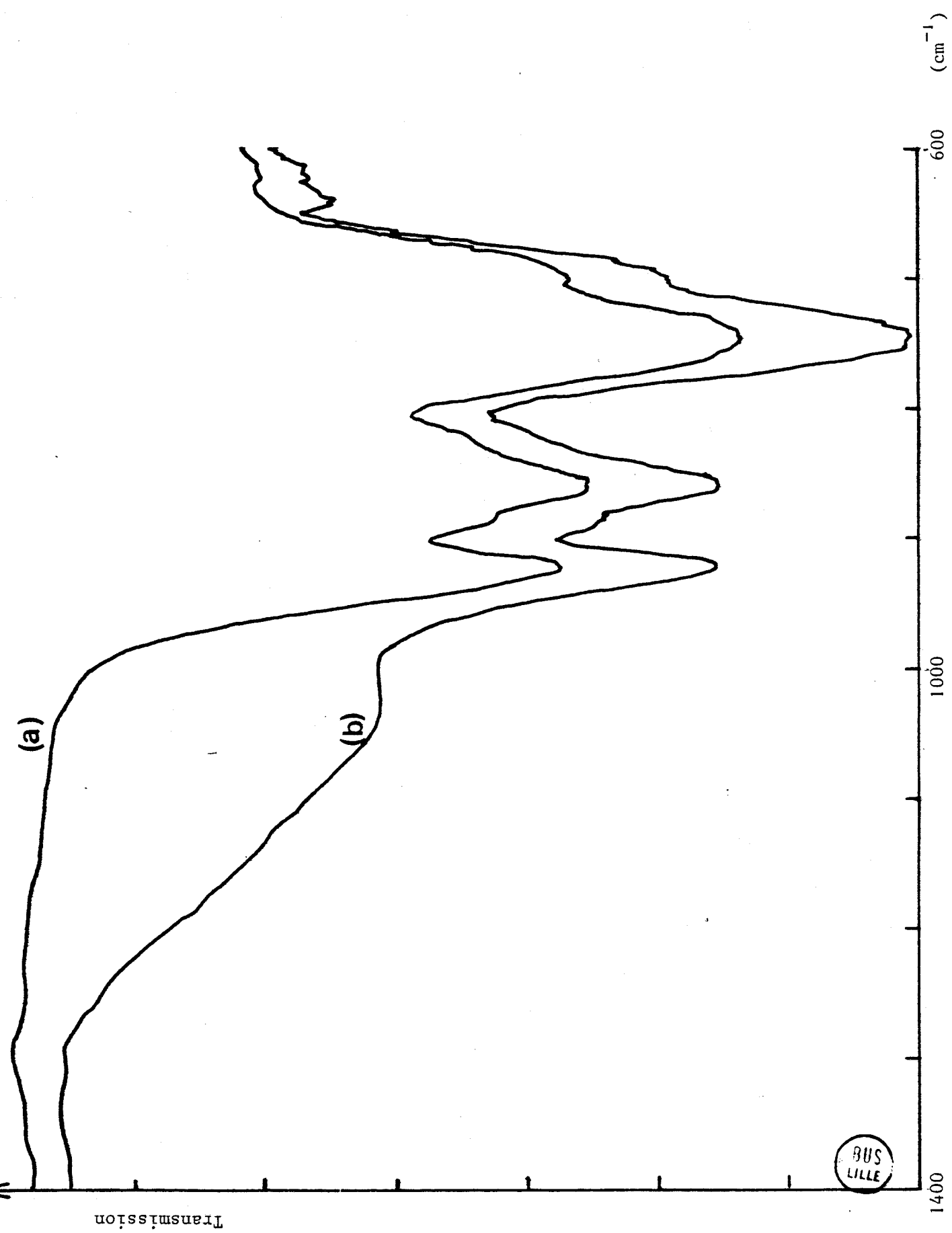


Figure 45 - Spectre de USB_3O_{10} : (a) catalyseur "neuf" (b) catalyseur "usagé"

BUS
LILLE

III. 2 - Analyse Mössbauer

Le spectre Mössbauer du solide évolue lors de l'action du mélange réactionnel figure 46. Il apparaît un nouveau pic dont les paramètres sont comparables à ceux de Sb^{3+} dans l'oxyde Sb_2O_4 , et donc attribué à la formation de cations Sb^{3+} tableau n° XXVI. La fraction de cations Sb^{3+} formés est de 6,7%, soit 93,3% de cations Sb^{5+} restant.

COMPOSE	SITE QUADRUPOLAIRE				SINGLE LINE		
	TQ mm/s	SQ mm/s	e^2qQ	WQ	TSL	SSL mm/s	WSL mm/s
$\text{USb}_3\text{O}_{10}$ (a)					0,283	0,659	3,10
$\text{USb}_3\text{O}_{10}$ (b)	0,0174	-12,40	16,95	3,08	0,2419	0,631	3,08
Sb_2O_4	0,117	-14,12	16,46	3,12	0,127	0,98	3,12

$\text{USb}_3\text{O}_{10}$ (a) oxyde de départ "avant travail"

$\text{USb}_3\text{O}_{10}$ (b) oxyde "après travail"

Tableau n° XXVI

L'étude Mössbauer précise l'évolution du catalyseur, il s'agit de la réduction d'une partie des atomes d'antimoine.

L'absence de toute modification cristallographique semble indiquer que la réduction ne touche pas l'ensemble du solide. L'hypothèse d'une réduction de l'oxyde en surface doit être confirmée par l'analyse X.P.S. de la surface du catalyseur "après travail".

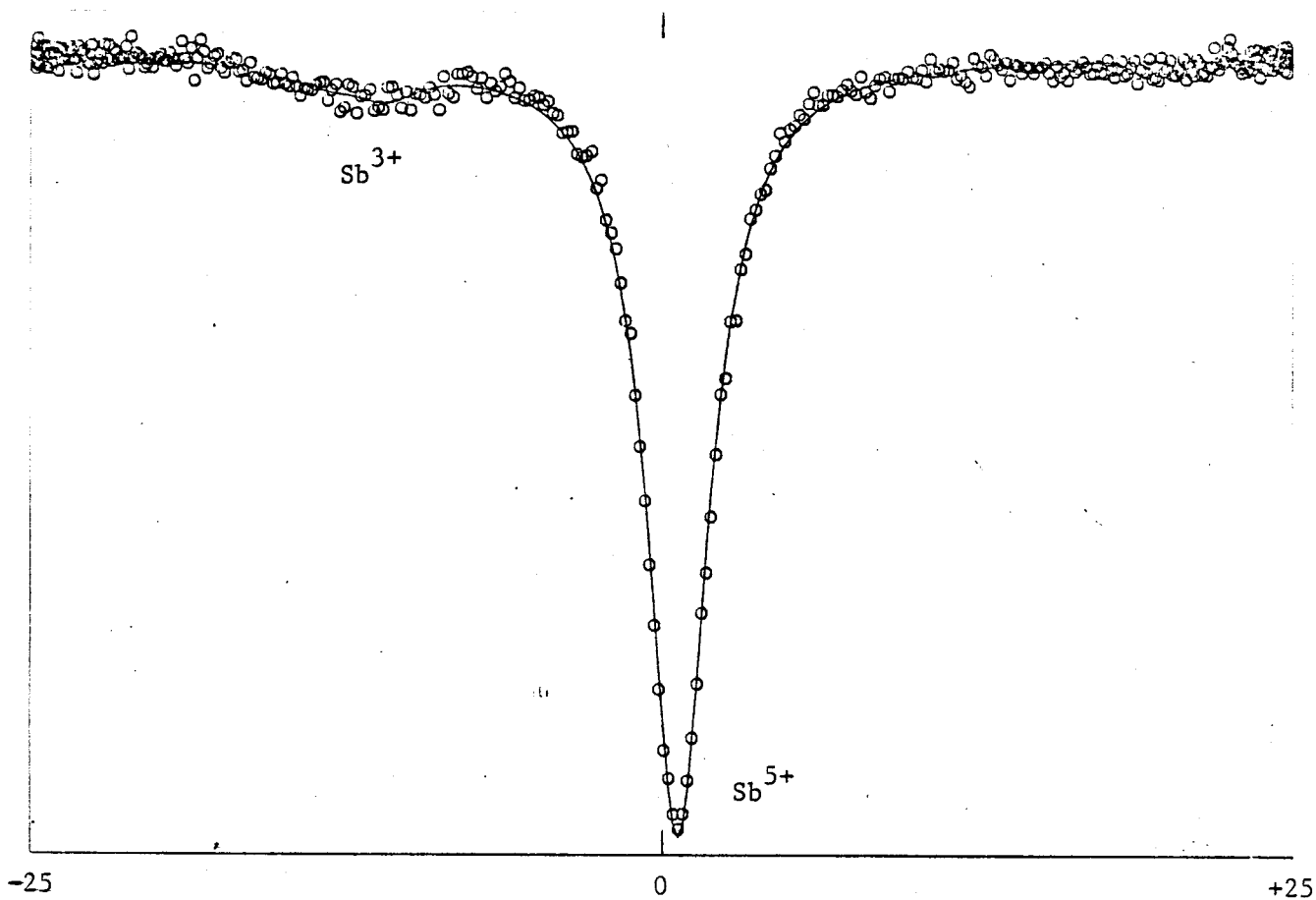


Figure 46 - Spectre Mössbauer USb_3O_{10} après action du mélange réactionnel



III. 3 - Analyse X.P.S.a) Après traitement sous mélange réactionnel.

Les tableaux n° XXVII et XXVIII rassemblent, respectivement pour les niveaux de l'uranium et de l'antimoine, les valeurs des énergies de liaison après chaque traitement du catalyseur par le mélange réactionnel: ($P_{C_3H_6} = 0,400$ atm, $P_{O_2} = 0,400$ atm, $P_{He} = 0,200$ atm)

U 4f _{5/2}		U 4f _{7/2}		U 5d _{5/2}		Traitement du catalyseur
E _L (eV)	L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.	
392,3	2,2	381,35	2,05	97,85		USb ₃ O ₁₀ neuf
392,2	2,25	381,3	2,3	97,6		1 injection du mélange
392,0	2,3	381,2	2,25	97,7		20 injections du mélange
397,2	2,0	381,3	2	97,7		6h sous mélange réactionnel
392,3	2,15	381,3	2,15	97,4- 97,65		8 jours sous mélange réactionnel

Tableau n° XXVII - Energies de liaison des différents niveaux de l'uranium après action du mélange réactionnel.

L'action du mélange réactionnel ne modifie pas d'une manière significative la valeur des énergies de liaison des niveaux U 4f_{5/2}, U 4f_{7/2}, U 5d_{3/2} de l'uranium. Il est donc confirmé que le cation uranium reste au degré +5.

Sb3d _{3/2}		Sb3d _{5/2} ^{+01s}		Sb4d		O2s		Traitement du catalyseur
E _L (eV)	L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.	E _L (eV)	L.M.H.	
540,4	1,75	531,3	1,85	35,5	2,5	25,5	4,6	USb ₃ O ₁₀ neuf
540,3	2	531	2	35,15	2,7	24,85	4,7	1 injection du mélange
540,1	2	530,8	2	34,95	2,75	24,6	4,75	20 injections du mélange
540,1	1,7	530,7	1,8	35,05	2,6	25- 24,8	4,5	6h sous mélange réactionnel
540,2	1,85	531	1,9	35,2	2,6	25,1- 24,8	4,75	8 jours sous mélange réactionnel

Tableau n° XXVIII - Energies de liaison des différents niveaux de l'antimoine après action du mélange réactionnel

L'analyse du tableau montre une variation des énergies de liaison des différents niveaux Sb3d_{3/2}, Sb3d_{5/2}, Sb4d, O 2s. Par comparaison avec les valeurs attribuées aux oxydes simples, nous pouvons considérer le passage de l'antimoine du degré d'oxydation +5 à un état comparable à celui de cet élément dans Sb₂O₄. Il faut remarquer que l'évolution est d'une part très rapide et d'autre part invariable au cours du temps de travail.

Les largeurs de bandes à mi hauteur restent étroites, elles gardent des valeurs sensiblement constantes comparées à celles correspondant au catalyseur "neuf". Une simple superposition des pics caractéristiques des états Sb(V) et Sb(III) ne peut donc être admise.

Afin de préciser l'évolution du catalyseur nous avons ensuite examiné l'action du mélange réactionnel sur les stoechiométries Sb-O et U-Sb et vérifié l'homogénéité de la répartition de l'antimoine.

Le tableau n° XXIX rassemble les valeurs des différents rapports $N(O\ 1s)/N(Sb3d_{3/2})$; $I(Sb3d_{3/2})/I(U\ 4f_{7/2})$ et $I(Sb4d)/I(Sb3d_{3/2})$

$\frac{N\ O\ 1s}{N\ Sb3d_{3/2}}$	$\frac{I\ Sb3d_{3/2}}{I\ U\ 4f_{7/2}}$	$\frac{I\ Sb4d}{I\ Sb3d_{3/2}}$	Traitement du catalyseur
3,53	1,70	0,57	USb ₃ O ₁₀ "neuf"
2,64	1,70	0,55	1 injection du mélange
2,23	1,72	0,55	20 injections du mélange
2,55	1,75	0,59	6h sous mélange réactionnel
2,59	1,70	0,54	8 jours sous mélange réactionnel

Tableau n° XXIX

- Le rapport $N(O\ 1s)/N(Sb3d_{3/2})$ est calculé à partir de l'équation (VI) en utilisant les sections de capture de EVANS qui reflètent le mieux la stoechiométrie Sb-O.

Une diminution du rapport est mise en évidence dès la première injection du mélange réactionnel.

- Les rapports $I(Sb3d_{3/2})/I(U\ 4f_{7/2})$ et $I(Sb4d)/I(Sb3d_{3/2})$ restent constants et traduisent l'absence d'évolution de la stoechiométrie U-Sb et de la répartition de l'antimoine à la surface du catalyseur.

Ces résultats vérifient les études Mossbauer et IR et précisent que l'action du mélange réactionnel engendre une réduction de l'antimoine à la surface de l'oxyde USb₃O₁₀.

Pour le système Sn-Sb, FIGUERAS (80) suggère la formation de Sb_2O_4 en surface. Cette hypothèse ne peut dans notre cas être retenue dans la mesure, où aucune migration d'antimoine de la masse de l'oxyde USb_3O_{10} vers la surface n'est caractérisée. De plus, la formation de Sb_2O_4 est improbable, car l'activité de cette phase est très faible pour la réaction d'oxydation ménagée du propène.

L'homogénéité de la répartition de l'antimoine, permet de proposer la présence, dans les couches analysées par X.P.S., d'espèces Sb (III) et Sb (V) bien dispersées et associées aux cations U^{5+} .

b) Analyse X.P.S. du catalyseur au cours des diverses séquences réduction- oxydation

Afin de préciser le mécanisme catalytique, nous avons étudié l'évolution du degré d'oxydation des différents cations au cours de séquences faisant intervenir dans une première étape la réduction par le propène et dans une deuxième étape la réoxydation.

Les analyses X.P.S. du catalyseur, déposé initialement sur une feuille d'or sont effectuées "in situ".

Le tableau n° XXX rassemble les valeurs des énergies de liaison des niveaux $U 4f_{5/2}$, $Sb 3d_{3/2}$, $Sb 3d_{5/2}$, $Sb 4d$, $O 2s$ et l'énergie cinétique de l'électron AUGER $Sb_{M_5 N_{4,5} N_{4,5}}$ et $Sb_{M_4 N_{4,5} N_{4,5}}$ en fonction des trois traitements indiqués ci-dessous:

- A Traitement sous oxygène pendant 1h à la température de 340°C, puis refroidissement jusque 80°C et enfin transfert, en boîte à gants sous courant d'azote U sec, pour analyse X.P.S.
- B L'échantillon, ayant subi le traitement A, est porté à 305°C 1h sous oxygène, puis 14h sous mélange $C_3H_6-N_2$ à 20% en C_3H_6 avant analyse.
- C Après traitement B l'échantillon est placé sous oxygène pendant 1h à 305°C, puis analysé.

TRAITEMENT	Sb3d _{3/2}		Sb3d _{5/2}		Sb4d		O 2s	AUGER	U 4f _{5/2}		U 4f _{7/2}	
	E _L (eV)	LMH	E _L (eV)	LMH	E _L (eV)	LMH	E _L (eV)	E _C (eV)	E _L (eV)	LMH	E _L (eV)	LMH
A	540,4	1,75	531,1	1,85	35,5	2,5	25,5	457,8	392,4	2,0	381,75	1,9
B	540,2	1,8	530,8	1,85	35,2	2,7	24,5	458,7	392,2	2,0	381,6	2
C	540,2	1,75	530,8	1,90	35,2	2,6	25,0	457,9	392,5	2	381,7	1,85

Tableau n° XXX

Résultats et discussion

- Traitement A. Les résultats confirment le degré d'oxydation +5 pour l'uranium et l'antimoine après traitement du catalyseur sous oxygène.

-Traitement B. Une diminution des énergies de liaison des différents niveaux de l'antimoine et de l'énergie cinétique de l'électron AUGER est observée. La réduction du cation antimoine sous propène est identique à celle obtenue précédemment sous mélange réactionnel. Par contre, l'action du propène seul entraîne une légère diminution des énergies de liaison des niveaux U 4f_{5/2} et U 4f_{7/2}.

-Traitement C L'action de l'oxygène conduit à une augmentation des énergies des différents niveaux de l'uranium qui retrouvent des valeurs identiques à celles obtenues avant le traitement réducteur. Par contre, aucune évolution significative des différents niveaux Sb3d_{3/2}, Sb3d_{5/2}, Sb4d n'est mise en évidence. Seule l'énergie du pic AUGER varie et retrouve une valeur identique à celle obtenue avant la réduction du solide, figure 47.

Le résultat n'est pas en contradiction avec ceux obtenus lors de l'étude des niveaux de coeur de l'antimoine pour lesquels on met en évidence l'existence d'un mélange Sb (III)- Sb (IV) même après réoxydation du catalyseur.

En effet, l'énergie cinétique de l'électron AUGER est plus faible que celle des photoélectrons analysés, d'où une différence dans la profondeur d'échappement Λ de ces électrons.

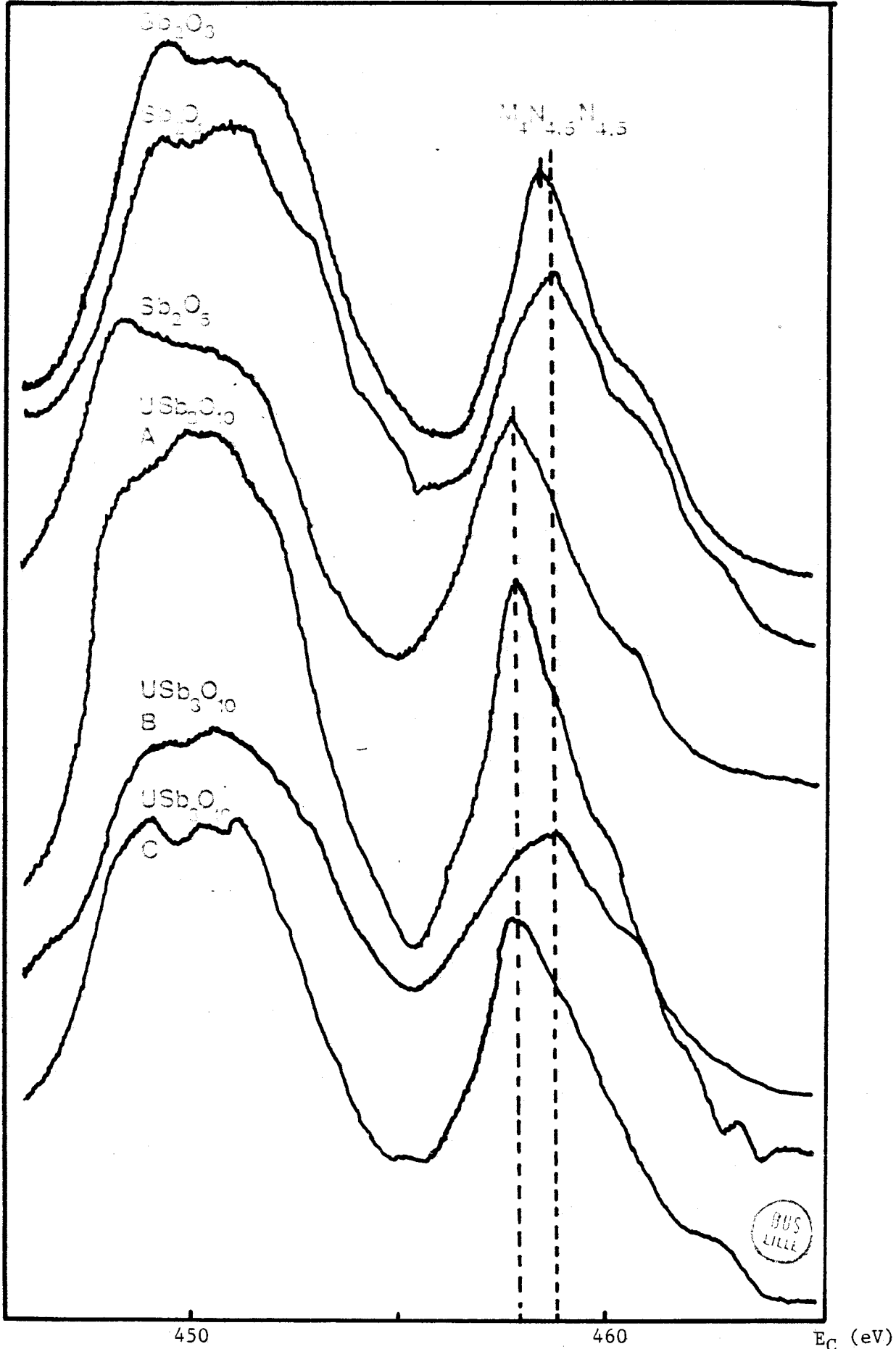


Figure 47 - Spectres AUGER du niveau $M_4N_{4,5}N_{4,5}$

Pour les photoélectrons ($E \approx 1000$ eV) il est raisonnable d'admettre une profondeur d'échappement de l'ordre de 15Å; elle est par contre, dans notre cas, inférieure à 10 Å pour l'électron AUGER. Il apparait donc que l'antimoine est totalement réoxydé au niveau des premières couches atomiques de la surface.

Nous avons enfin examiné le rôle des divers traitements sur l'évolution des stoechiométries et de l'homogénéité de la distribution de l'antimoine en surface. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n°XXXI

TRAITEMENT	$\frac{N \text{ O } 1s}{N \text{ Sb}3d_{3/2}}$	$\frac{I \text{ Sb}3d_{3/2}}{I \text{ U } 4f_{7/2}}$	$\frac{I \text{ Sb}4d}{I \text{ Sb}3d_{3/2}}$
	A	3,53	1,65
B	2,60	1,70	0,64
C	2,60	1,75	0,61

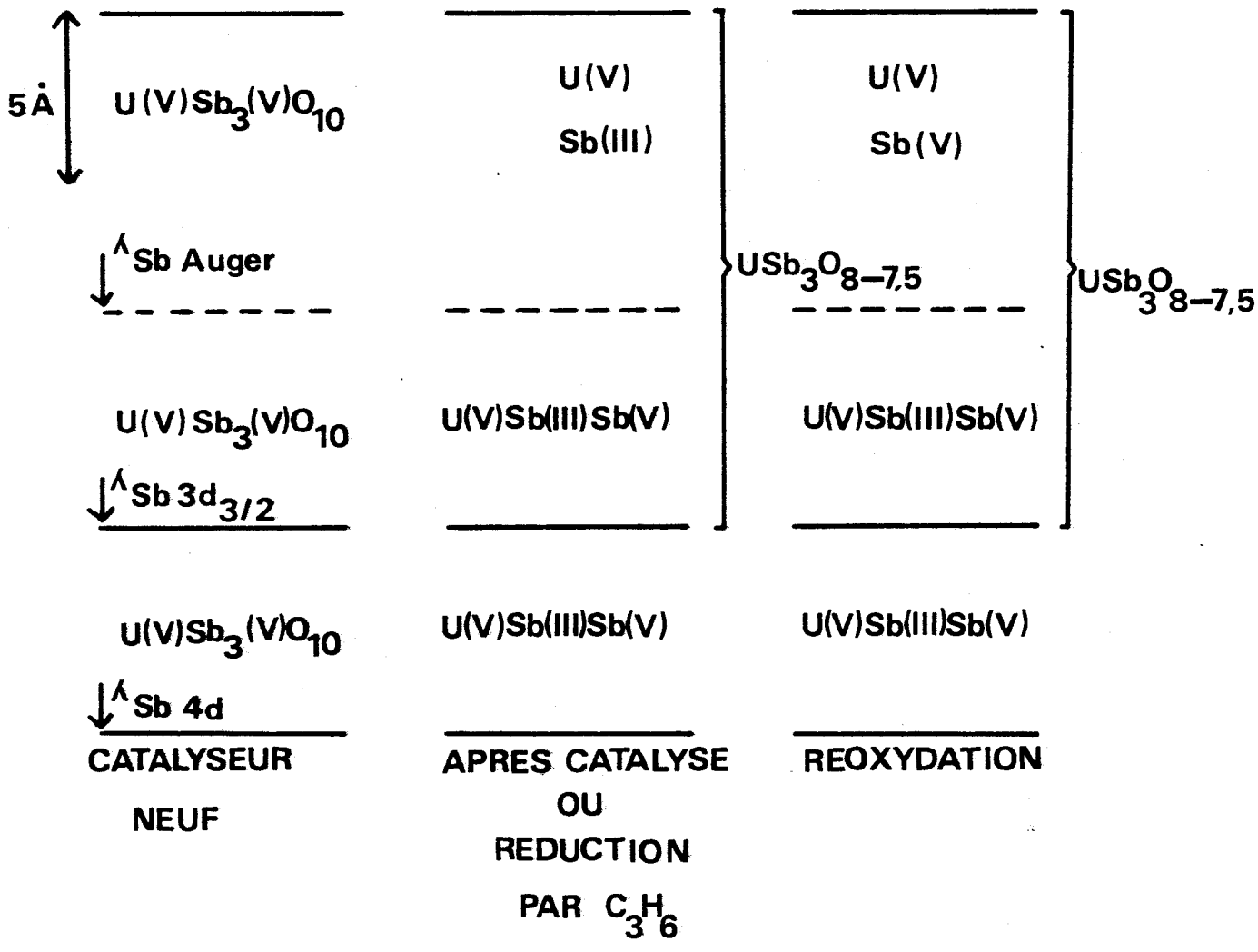
Tableau n° XXXI

L'action du propène sur le catalyseur conduit à une diminution du rapport $N \text{ (O } 1s) / N \text{ (Sb}3d_{3/2})$ caractéristique d'un appauvrissement en oxygène de la surface du solide. Par contre, aucune évolution significative de la stoechiométrie U-Sb n'est décelée et la répartition de l'antimoine reste homogène.

L'action de l'oxygène sur le catalyseur ne provoque pas d'augmentation du rapport $N \text{ (O } 1s) / N \text{ (Sb}3d_{3/2})$

Ces résultats confirment la perte irréversible d'une certaine quantité d'oxygène dès que le catalyseur "travaille"

L'ensemble des résultats est représenté de manière schématique à la page suivante



BUS
LILLE

Conclusion

L'étude X.P.S. montre que le catalyseur, actif à l'état stationnaire dans la réaction d'oxydation ménagée du propène, correspond à une phase réduite du composé USb_3O_{10} , de formule $U(V)Sb_3(III+V)O_{7,5\leftrightarrow 8}$ dans lequel l'antimoine se retrouve dans un environnement semblable à celui de Sb_2O_4 .

Il est possible d'associer l'existence de cette phase réduite à l'état stationnaire, même dans des conditions très oxydantes, à la difficulté de réoxydation de l'antimoine de l'état +3 à +5. Nous avons pu vérifier que si Sb_2O_5 peut être facilement réduit par contre, le composé résultant Sb_2O_4 n'est pas réoxydable par l'oxygène moléculaire.

Aucune migration de cation n'est détectée dans la couche analysée par X.P.S., la réduction de l'antimoine initialement au degré +5 ne peut conduire à la formation d'une phase Sb_2O_4 en surface; il est en outre bien connu que l'activité de Sb_2O_4 est très faible.

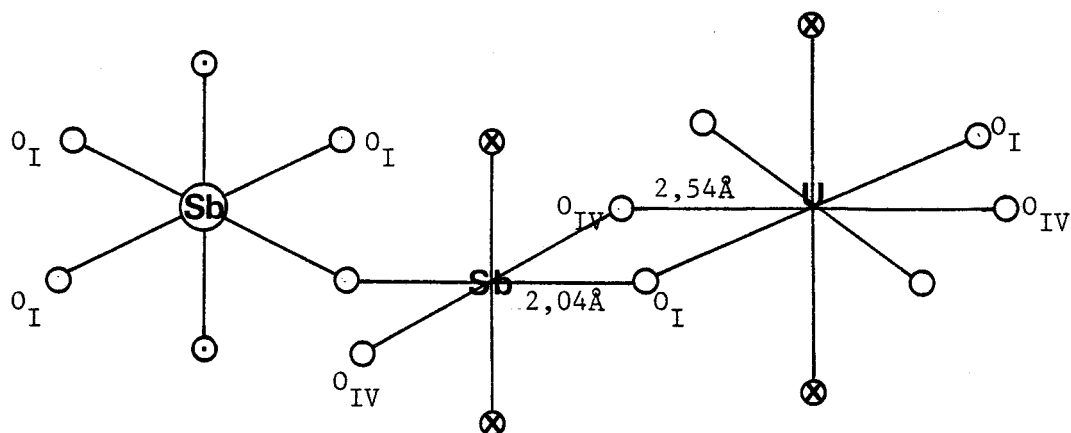
La réduction apparaît irréversible pour les couches profondes ($> 15 \text{ \AA}$), par contre une réoxydation tout à fait superficielle de l'antimoine est décelable par analyse AUGER.

Finalement, le mécanisme de l'oxydation ménagée se caractérise dans une première étape par une réduction partielle qui fait passer une partie de l'antimoine de l'état +5 à l'état +3. La structure initiale de USb_3O_{10} n'est pas détruite mais l'antimoine passe de la coordination 6 (octaédrique) à la coordination 5 (pseudopyramidale à base triangulaire).

Si l'on considère la structure proposée par GRASSELLI, le composé USb_3O_{10} comprend deux types d'antimoine tous deux en coordination octaédrique. Par contre, Sb_2O_4 est un composé à valences mixtes contenant de l'antimoine III (coordination 5) et l'antimoine V (coordination 6). Les distances Sb-O sont du même ordre de grandeur dans USb_3O_{10} et Sb_2O_4 , les sites de l'antimoine dans Sb_2O_4 et USb_3O_{10} partiellement réduit sont donc assez similaires.

Au cours de cette première étape, l'uranium est réduit. La réduction est caractérisée par une faible évolution des valeurs des énergies de liaison, conséquence d'une légère variation de la densité de charge au niveau du cation qui passe de l'état de coordination 8 à l'état 7.

En résumé , nous pouvons donc considérer que la réduction initiale du catalyseur conduit à l'élimination d'un oxygène labile commun aux deux cations Sb et U, l'oxygène O_{IV} dans la structure proposée par GRASSELLI.



Dans le processus de transfert de charge le rôle de l'uranium n'avait guère été établi. Nos travaux semblent montrer qu'il est le site de réoxydation du système, le phénomène doit être rapide car il est impossible expérimentalement de mettre en évidence une diminution du nombre d'oxydation de l'uranium.

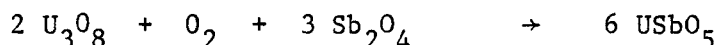
RESUME

ET

CONCLUSIONS

Le présent travail a d'abord permis de vérifier la seule présence des deux oxydes mixtes $USbO_5$ et USb_3O_{10} dans le système U-Sb-O, de préciser leur domaine d'existence et de définir les conditions expérimentales pour leur obtention à l'état pur.

La formation de la phase $USbO_5$ procède suivant la réaction :



celle de la phase USb_3O_{10} s'effectue par l'intermédiaire de $USbO_5$ qui réagit avec Sb_2O_4 en présence d'oxygène. La réaction est quantitative à $900^\circ C$. Les deux oxydes mixtes sont thermiquement peu stables, ils se dégradent au-delà de $950^\circ C$

Deux méthodes de préparation ont été envisagées dans le but de synthétiser des oxydes mixtes catalytiquement actifs.

L'obtention des oxydes purs nécessite la calcination des divers précurseurs dans un four, initialement porté à la température de $900^\circ C$, le temps de traitement étant compris entre 2 et 4h.

Après détermination de la composition, l'homogénéité des spécimens est vérifiée par microsonde électronique.

L'aire spécifique des différents échantillons est comprise entre 7 et $10 \text{ m}^2/\text{g}$. L'isotherme d'adsorption est de type II, l'étude au microscope électronique par balayage confirme le caractère macroporeux.

La caractérisation des composés a été réalisée au moyen de diverses techniques physicochimiques.

L'examen au microscope électronique par transmission montre que les phases $USbO_5$ et USb_3O_{10} croissent sous forme de plaquettes. Les spectres Mössbauer, à la température de l'hélium liquide, indiquent que l'antimoine est présent, dans chacun des deux oxydes mixtes, au degré d'oxydation + 5. Les résultats expérimentaux semblent montrer que le caractère ionique des liaisons Sb-O est plus important pour USb_3O_{10} . Selon les résultats de l'étude magnétique, l'uranium est présent au degré d'oxydation + 5, avec une configuration électronique $U 5f_1$ dans ces deux oxydes.

L'analyse XPS caractérise les états U^{5+} et Sb^{5+} à la surface de deux composés, elle vérifie la stoechiométrie Sb-O ainsi que la répartition homogène de l'antimoine à la surface des deux oxydes mixtes. Par contre, elle ne permet pas de discuter la stoechiométrie U-O et U-Sb.

Les oxydes mixtes parfaitement caractérisés ont été testés au microréacteur pulsé chromatographique pour l'oxydation ménagée du propène.

L'oxyde USb_3O_{10} , issu d'une coprécipitation par l'ammoniaque, présente les meilleures performances catalytiques en particulier une excellente sélectivité en acroléine, qui peut atteindre 98 %.

Une approche de la cinétique de la réaction a été réalisée au réacteur dynamique différentiel sur le composé USb_3O_{10} . Les ordres de réaction par rapport à l'un des réactifs varient en fonction de la pression partielle de l'autre réactif. La réaction se produit suivant un processus redox type Mars et Van Krevelen. Le calcul des constantes de vitesse montre que le catalyseur présente à l'état stationnaire un défaut en oxygène. La formation d'acroléine s'effectue donc sur un oxyde partiellement réduit.

L'examen de l'interaction entre le catalyseur et les gaz partenaires oxygène et propène conduit à envisager la réaction d'oxydation ménagée comme le résultat de l'action des oxygènes du réseau sur le complexe Π , forme adsorbée du propène sur le catalyseur. Il apparaît que la faible mobilité des oxygènes du réseau n'est pas une condition indispensable pour la sélectivité; elle semble par contre, conditionner directement l'activité des catalyseurs.

L'étude I.R. après réaction semble indiquer une évolution irréversible du catalyseur dès son contact avec le mélange réactionnel. Les spectres Mössbauer caractérisent la réduction d'une partie des atomes d'antimoine.

L'analyse des spectres XPS montre le passage en surface de l'antimoine du degré + à un état comparable à celui de cet élément dans l'oxyde Sb_2O_4 . L'évolution de la stoechiométrie Sb-O vérifie ce résultat, par contre aucun changement de la stoechiométrie U-Sb ou de la répartition de l'antimoine à la surface du catalyseur n'est mis en évidence.

Les spectres Auger confirment la réduction superficielle de l'antimoine, mais précisent la réversibilité du phénomène, car l'antimoine est totalement réoxydé au niveau des premières couches atomiques à l'issue d'un traitement oxydant.

Finalement l'étude des interactions catalyseur-gaz partenaires permet d'attribuer un rôle particulier à chacun des cations dans le mécanisme réactionnel schématisé ci-dessous :

- adsorption du propène sous forme d'un complexe Π , probablement sur un atome d'antimoine
- formation de produits carboxylés par intervention de l'oxygène du réseau, avec ou sans rupture de la double liaison.
- réoxydation du catalyseur, au moyen de la phase gaz, par l'intermédiaire d'un site de réoxydation, vraisemblablement l'uranium

En conclusion, il apparaît que le développement de la connaissance du mécanisme des réactions de catalyse hétérogène exige d'abord une maîtrise des techniques de fabrication des catalyseurs dans le but d'obtenir à la fois une bonne reproductibilité et une bonne homogénéité. Ensuite la surface des catalyseurs doit faire l'objet d'une définition précise. Les récentes techniques d'analyse de surface sont d'un apport essentiel.

Enfin, la réaction catalytique étant une succession d'étapes élémentaires, avec création d'espèces intermédiaires généralement instables, il est nécessaire de mettre en oeuvre des techniques d'analyse "in situ" non destructrices et rapides afin d'avoir une "photographie" de la réaction à chaque instant.

Un tel objectif est très difficile à atteindre, nous nous sommes néanmoins efforcés de travailler dans cette voie pour répondre à un certain nombre de questions et émettre quelques avis sur l'oxydation ménagée du propène.

Bibliographie

- 1 - Th. VOLKENSTEIN Adv. Catal., 1960,12,189.
- 2 -J.K. DIXON et J.J.E. LONGFIELD Catalysis, Emmet, New York 1960,7,183,281 et 363
- 3 - J.HABER et B. GRZYBOWSKA J. Catal.,1973,28,489.
- 4 - G.W. KEULKS J. Catal.,1970,19,232.
- 5 -J.KOMURO,H. YAMAMOTO et T. KWAN Bull. Chem.,Soc. Japan 1963,36,1532.
- 6 - Y.MOROOKA et A. OZAKI J. Catal.,1966,5,116.
- 7 - F.TRIFIRO, P.CENTOLA et I. PASQUON J. Catal.,1968,10,86.
- 8 - J.GRUSSENMEYER Thèse LYON 1978.
- 9 - B.BIELANSKI et A.INGLOT React.Kinet. Catal. Lett., 1977,6,83.
- 10- F.WEISS, J.MARION, J.METZGER et J.M.COGNION Kinetika i Kataliz., 1973,14,45.
- 11-J.E.GERMAIN Intra-science Chem. Rept.,1972,6,101.
- 12-T.SEIYAMA, K.NITA, T.NAHEHARA, N.YAMAZOE et Y.TAKITA. J. Catal.,1977,49,164.
- 13-J.L.CALLAHAN, R.K.GRASSELLI A.I.C.E.J.,1963,9,755.
- 14-G.W.HEARNE et M.L.ADAMS US Patent 1948,2,451
- 15-C.R.ADAMS Chem. Ind.,1970,52,1644.
- 16-J.L.CALLAHAN, R.K.GRASSELLI, E.C.MILBERGER, H.A.STECKER
Ind. Eng. Chem. , Prod. Res. Dev.,1970,9,134.
- 17-J.D.IDOL Jr. U.S. Patent 1959,2,904.580.
- 18-J.l.BARCLAY, J.R.BETHELL, J.B.BREAM, D.J.HADLEY, R.H.JENKINS, D.G.STEWART
B.WOOD Br. Patent 1960,864.666.
Br. Patent 1961,876.446.
Br. Patent 192, 902.952.
- 19-J.L.CALLAHAN, B.GERTISSER
U.S. Patent 1965,3,198.750.
U.S. Patent 1967,3,308.151.
- 20-R.K.GRASSELLI, J.L.CALLAHAN J.Catal.,1969,14,93.
- 21-R.K.GRASSELLI, D.D.SURESH, H.KNOX J.Catal.,1970,18,356.
- 22-K.AYKAN, R.W.SLEIGHT J. of Am. Ceramic Soc.,1970,53,8,427.
- 23-Th.G.J.SIMONS, P.N.HOUTMAN, G.C.A.SCHUIT J.Catal.,1971,23,1.
- 24-R.K.GRASSELLI, D.D.SURESH J.Catal.,1972,25,273.
- 25-E.KIRUCHI, M.MIYAZAKI, K.NISHIOKA, Y.MORITA
Bull. of Science and Eng. Res. Lab. Waseda University
- 26-P.PENDLELTON, D.TAYLOR J.Chem. Soc.Faraday Trans.,1976,1,72.

- 27-F.SALA, F.TRIFIRO; J.Catal.,1976,41,1
- 28-H.DELVALLEZ, C.GADELLE, I.SERGE de ROCH. Bull. Soc. Chim.,1978,3-4, 127
- 29-B.J.EVANS J.Catal.,1976,41,271
- 30-T.BIRCHALL, A.SLEIGHT, J.Catal.,1978,53,280
- 31-HOLLINGER Thèse LYON 1979
- 32-JANSSEN Angew. Chem. Internat. Edn., 1978,17,2
- 33-G.THORNTON Acta Cryst., 1977,B33,1271
- 34-M.J.BUERGER et S.B.HENDRICKS J.Chem.Phys.,1937,5,600
- 35-T.BIRCHALL, J.A.CONNOR, I.H.HILLER
J.Chem.Soc.; Dalton Transaction 1975,2003
- 36-A.F.ORCHARD et G.H.THORNTON
J.Chem.Soc., Dalton Transaction 1973,13
- 37-W.E.MORGAN, W.J.STEC et J.A.VAN WAZER Inorg.Chem., 1973,12(4),953
- 38-E.WIMMER, P.WEINBERGER, A.KOSAKOV, G.LEONHARDT
Phys. Stat. Sol. (b) 1978,89,619
- 39-J.VERBIST, J.RIGA, J.J.PIREAUX et R.CAUDANO J.Electron Spectroscopy 1974,5,193
- 40-J.VERBIST, J.RIGA, C.TENRET-NOEL, J.J.PIREAUX, G.D'URSEL, R.CAUDANO
et E.G.DEROUANE
Plutonium and other actinides Eds. H.BLANK et R.LINDNER North Holland
Amsterdam 1976, 409
- 41-D.CHADWICK, J.GRAHAM Nature Physical Science 1972,19,237
- 42-G.C.ALLEN,J.A.CROFTS, M.T.CURTIS, P.M.TUCKER, D.CHADWICK, P.J.HAMPSON
J.Chem.Soc. Dalton Transaction 1974,1296
- 43-Y.A.TETERIN, V.M.KULAKOV, A.S.BAYEV, N.R.NEVZOROV, I.V.MELNIKOV, L.G.MASHIROV
et A.G.ZELENKOV Phys. Chem. Minerals 1981,7,151
- 44-D.CHADWICK Chem. Phys. Lett., 1973,21,291
- 45-E.THIBAUT, J.J.PIREAUX, J.RIGA, C.TENRET-NOËL, R.CAUDANO, E.G.DEROUANE
et J.VERBIST
Pro. Second Int. Conf. Elect. Str. Act. WROCLAW Poland 1976,II 8,139
- 46-G.C.ALLEN, A.J.GRIFFITHS et B.J.LEE
Transition Met. Chem. 1978,3,229
- 47-C.KELLER et C.K.JORGENSEN Chem. Phys. Lett., 1975,32,397
- 48-B.W.VEAL et D.J.LAM Phys.Rev.B 1974,10,4902
- 49-J.J.PIREAUX, J.RIGA, E.THIBAUT, C.TENRET-NOEL, R.CAUDANO et J.VERBIST
Chem. Phys., 1977,22,113

- 50-G.C.ALLEN, P.M.TUCKER et J.W.TYLER J.Phys. Chem., 1982,86,224.
- 51-J.M.SCOFIELD J.Electron Spectrosc.,1976,8,129
- 52-R.F.REILMAN, A.MSEZANE et S.T.MANSON J.Electron Spectrosc., 1976,8,129
- 53-H.BERTHOU et C.K.JORGENSEN Anal. Chem., 1975,47,482
- 54-S.EVANS, R.G.PRITCHARD et J.M.THOMAS J.Electron Spectrosc., 1978,14,341
- 55-D.BRIGGS "Handbook of XR and UV photoelectron spectroscopy
D.BRIGGS ed., Heyden LONDON 1977 P. 153
- 56-M.F.EBEL Surface Anal. ,1980,2,173
- 57-P.B.WEISZ Chem. Eng. Prog. Symposium Series 1959,55,25
- 58-C.N.SATTERFIELD Mass transfer in heterogenous catalysis, M.I.T. Press
CAMBRIDGE 1970
- 59-P.MARS et D.W.VAN KREVELEN Chem. Eng. Sc. ,1954,3,41
- 60-A.L.DENT et R.J.KOKES J.Amer. Chem. Soc., 1970,92,6709
- 61-A.A.DAVYDOV, V.G.MIKHALTCHENKO, V.D.SOKOLOWSKI et G.K.BORESKOV
J.Catal., 1978,55,299
- 62-F.WEISS Aspects chimiques et physiques de la catalyse d'oxydation
Eds. J.L.PORTEFAIX et F.FIGUERAS Editions du CNRS 1979,P. 157
- 63-J.HABER Pure Appl. Chem. ,1978,50,923
- 64-A.A.BUDNEVA, A.A.DAVYDOV et V.G.MIKHALCHENKO Kin. Katal., 1975,16,480
- 65-W.HERTL J.Catal. ,1973,31,231
- 66-M. LEBRAS,Thèse,LILLE 1977.
- 67-L.H.LITTLE Infrared Spectra of adsorbed species
Academic Pres Inc. NEW YORK 1966
- 68-H.BAUSSART, M.LEBRAS, J.M.LEROY Z. Phys. Chem. Neue folge Bd 125,S 263-266
1981
- 69-H.BAUSSART Thèse LILLE 1976.
- 70-D.BIANCHI et S.J. TEICHNER B.S.C.F.,1975, p.1463
- 71-E.V.HOEFS, J.R.MONNIER et G.KEULKS J. Catal,1979,57,331
- 72-G.C.A.SCHUIT J. Less- Common Met. ,1974,36,329
- 73- KAZANSKII; V.B. Kinet. Katal., 1973, 14,72.
- 74-J.HABER et B.GRZYBOWSKA J. Catal.,1973,28,489.
- 75-T.SEIYAMA, N.YAMAZOE et M.EGASHIRA Proceedings of the 5th. Internationnal
Congress on catalysis FLORIDA 1972,2,997.
- 76-A.A.FIRSOVA; N.N.KHOYANSKAYA, A.D.TSYGANOV, I.P.SUZDALEV et L.Y.MARGOLIS
Kinet. Catal., 1971,12,708.
- 77-A.W.SLEIGHT et W.J.LINN Ann.N.Y. Acad. Sci., 1976,22,272.

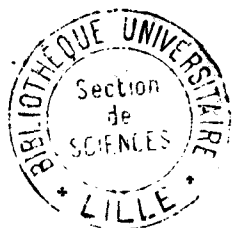
78-I.MATSUURA et G.C.A.SCHUIT J. Catal.,1972,25,314.

79-F.SALA et F.TRIFIRO J. Catal., 1976,41,1.

80-F.FIGUERAS, Y.BOUDEVILLE, M.FORISSIER, J.L.PORTEFAIX et J.C. VEDRINE
J. Catal., 1979,58,52.

Certains résultats présentés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications

- Etude de la mise en régime du catalyseur USb_3O_{10} pour la réaction d'oxydation ménagée du propène.
R. DELOBEL, H. BAUSSART, M. LE BRAS, J.M. LEROY
C.R. Acad. Sc. 1978,286
- Oxydation sélective du propène en acroléine sur un catalyseur oxyde mixte d'uranium et d'antimoine de rapport U/Sb=1/3.
R.DELOBEL, H.BAUSSART, M.LE BRAS,J.M.LEROY.
C.R. Acad. Sc. 1978,286.
- USb_3O_{10} selective catalyst for propene and isobutene oxydation, synthesis and morphological evolutions.
R.DELOBEL, Y.SCHULL, H.BAUSSART
Actes du 5^{ième} congrès Franco Soviétique sur la catalyse VILLENEUVE d'ASCQ 1980.
- "in situ" characterization of surface complexes of propene on oxidation catalysts
R.DELOBEL, M.LEBRAS, M.TRAISNEL, J.M.LEROY
Vibrations at surfaces Ed. R.CAUDANO, J.M.GILLES et A.A.LUCAS Plenum Press
NEW YORK and LONDON 1980,315.
- Preparation, characterization and catalytic activity of uranium- antimony oxide for selective oxidation of propene.
R.DELOBEL, H.BAUSSART, M.LE BRAS, J.M.LEROY
J.Chem. Soc., FARADAY TRANSACTIONS I 1982,78, 485.
- X Ray photoelectron spectroscopy study of uranium and antimony mixed metal catalys
R. DELOBEL, H.BAUSSART, J.M.LEROY - J.GRIMBLOT et GENGEMBRE
J.Chem. Soc., FARADAY TRANSACTIONS I; 1983,79,879.



RESUME

Deux oxydes mixtes $USbO_5$ et USb_3O_{10} sont identifiés dans le diagramme de phase U-Sb-O. L'instabilité thermique de ces oxydes nécessite une définition précise des conditions expérimentales pour leur obtention à l'état pur. Plusieurs méthodes de préparation sont par la suite mises au point dans le but de synthétiser des oxydes mixtes catalytiquement actifs. La caractérisation des composés est réalisée au moyen de diverses techniques physicochimiques (STEM, Mössbauer, magnétochimie, XPS, Auger). Les oxydes mixtes sont testés au microréacteur pulsé chromatographique pour l'oxydation ménagée du propène. L'oxyde USb_3O_{10} issu d'une copré-
cipitation présente les meilleures performances catalytiques, en particulier une excellente sélectivité en acroléine qui peut atteindre 98 %. L'étude cinétique sur le catalyseur sélectionné prouve que la réaction s'effectue suivant un mécanisme redox type Mars et Van Krevelen avec participation des oxygènes du réseau à la réaction. La constante de vitesse $k_{C_3H_6}$ relative à la réduction du catalyseur est sensiblement plus élevée que celle k_{O_2} caractérisant l'oxydation. Il faut donc admettre à l'état stationnaire, un défaut d'oxygène en surface. L'étude "in situ" de la réaction effectuée par spectrométrie I.R. dans une cellule différentielle spécialement conçue montre la participation d'un complexe Π comme intermédiaire lors de la formation du produit d'oxydation ménagée ; elle indique en outre une évolution irréversible du catalyseur dès son contact avec le mélange réactionnel. Cette évolution correspond à la réduction d'une partie des atomes d'antimoine. L'étude XPS après réduction montre le passage en surface de l'antimoine du degré +5 à un état comparable à celui de cet élément dans Sb_2O_4 . L'évolution de la stoechiométrie Sb-O vérifie ce résultat. L'analyse AUGER confirme la réduction superficielle de l'antimoine mais précise la réversibilité du phénomène lors du traitement oxydant, mais exclusivement au niveau des premières couches atomiques. Finalement, l'étude des interactions catalyseur-gaz partenaires permet d'attribuer un rôle particulier à chacun des cations dans le mécanisme réactionnel proposé :

- adsorption du propène sous forme d'un complexe Π sur un atome d'antimoine
- formation de produits carboxylés par intervention de l'oxygène du réseau avec ou sans rupture de la double liaison
- réoxydation du catalyseur au moyen de la phase gaz par l'intermédiaire de l'uranium, site de réoxydation.

MOTS CLES : USb_3O_{10} $USbO_5$
Oxydation sélective du propène
Relation structure activité