

50376
1983
39

N° d'ordre : 1034

50376
1983
39

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

Mention Spectrochimie

par

Jean-Marie LIBRE

Maître ès Sciences

**NATURE ET RÉACTIVITE DES DIFFERENTES ESPÈCES
OXYGÈNE DES COMPOSÉS Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et MoO_3
CATALYSEURS D'OXYDATION MÉNAGÉE**



Soutenu le 1^{er} Avril 1983 devant la Commission d'Examen

| | | | | |
|-------------------|-----|------|----------|-------------------------|
| Membres du Jury : | MM. | J.P. | BONNELLE | Président et rapporteur |
| | | D. | CORNET | |
| | | B. | DELMON | |
| | | D. | THOMAS | Examineurs |
| | | C.K. | VINH | |
| | | Y. | BARBAUX | |

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. BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. BODARD Marcel | Biologie végétale |
| M. BOIVIN Jean Claude | Chimie minérale |
| M. BONNELLE Jean Pierre | Catalyse |
| M. BOSCO 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 LECLERQ 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 | Génétiq ue |
| 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

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

Que Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, son Directeur, trouve ici l'expression de ma gratitude pour les discussions qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Mademoiselle Y. BARBAUX, pour l'attention avec laquelle elle a suivi cette étude et la constante disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.

J'adresse mes remerciements à Monsieur D. CORNET, Professeur à l'I.S.R.M.A. à Caen, à Monsieur B. DELMON, Professeur à l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique), à Monsieur D. THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes et à Monsieur C.K. VINH, Directeur de Recherche à la Société Française des Pétroles B.P., pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur P. CONFLANT pour l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation des études cristallographiques présentées dans ce travail.

Je tiens à remercier Madame Noëlla STRATMAINS pour la gentillesse et la compétence dont elle a fait preuve durant la dactylographie de ce manuscrit.

Je remercie vivement Madame L. SAINLEGER pour la rapidité et l'efficacité dont elle a fait preuve lors du tirage de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

| | <u>PAGE</u> |
|---|-------------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| <u>CHAPITRE I</u> : BIBLIOGRAPHIE..... | 4 |
| I - LES ESPECES OXYGENE ADSORBEES A LA SURFACE DES CATALYSEURS ET LEUR IMPORTANCE DANS LA CATALYSE D'OXYDATION..... | 4 |
| 1° - Techniques utilisées..... | 5 |
| a) Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) .. | 5 |
| b) Dosage chimique | 6 |
| c) Thermodésorption programmée..... | 7 |
| d) Potentiel de surface..... | 7 |
| 2° - Relation entre la nature des espèces oxygène adsorbées et la sélectivité du catalyseur d'oxydation..... | 8 |
| 3° - Conclusion..... | 9 |
| II - MECANISME DE L'OXYDATION DU PROPENE SUR LES MOLYBDATES DE BISMUTH..... | 9 |
| 1° - Rôle de l'oxygène du cristal..... | 9 |
| a) Participation de l'oxygène du réseau..... | 9 |
| b) Diffusion de l'oxygène dans le cristal..... | 10 |
| c) Possibilité d'un mécanisme d'oxydation et de réduction du catalyseur..... | 10 |

.../...

.../...

| | |
|--|----|
| 2° - Réaction du propène à la surface des molybdates de bismuth..... | 10 |
| a) Mesures cinétiques..... | 10 |
| b) Intermédiaire de la réaction catalytique..... | 11 |
| c) Rôles respectifs du bismuth et du molybdène..... | 12 |
| d) Charge de l'espèce allyle adsorbée..... | 12 |
| e) Structure de la surface du catalyseur durant la réaction catalytique..... | 12 |
| 3° - Conclusion sur le mécanisme réactionnel..... | 13 |

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE..... 15

| | |
|--|----|
| I - MESURE DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE SURFACE D'UN CATALYSEUR..... | 15 |
| 1° - Définition du travail d'extraction électronique..... | 15 |
| 2° - L'utilisation de la mesure du travail d'extraction électronique en catalyse..... | 16 |
| 3° - Modèle d'adsorption des espèces..... | 17 |
| a) Modèle d'adsorption dipolaire..... | 17 |
| b) Modèle de la charge d'espace..... | 17 |
| 4° - Conséquences thermodynamiques de V..... | 18 |
| 5° - Description de la méthode de mesure de V..... | 19 |
| a) La méthode de KELVIN..... | 19 |
| b) Choix de l'électrode de référence..... | 19 |
| c) Electrode de mesure..... | 19 |
| d) Cellule..... | 20 |
| e) Circuit gazeux..... | 20 |
| II - MESURE DES VARIATIONS DES PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE..... | 20 |
| 1° - Spectre de diffraction X en fonction de la température..... | 20 |
| 2° - Détermination des paramètres cristallographiques..... | 21 |
| III - LES MESURES GRAVIMETRIQUES..... | 21 |

.../...

| | |
|---|----|
| IV - PREPARATION DES CATALYSEURS..... | 21 |
| 1° - Préparation de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | 21 |
| 2° - Bi_2O_3 | 21 |
| 3° - MoO_3 | 22 |

CHAPITRE III : ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE L'OXYGENE GAZEUX ET LES OXYDES $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 ET MoO_3 PAR LA TECHNIQUE DE MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE.. 23

| | |
|---|----|
| I - ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE OXYDES ET OXYGENE GAZEUX..... | 23 |
| 1° - Mode opératoire..... | 23 |
| 2° - Principe de l'interprétation des résultats..... | 23 |
| II - ETUDE DES CINETIQUES DE VARIATION DU POTENTIEL LORS DE L'ADSORPTION D'OXYGENE..... | 25 |
| 1° - Mode opératoire..... | 25 |
| 2° - Interprétation des cinétiques de variation du potentiel de surface..... | 25 |
| III - RESULTATS ET DISCUSSION..... | 27 |
| 1° - Courbes à l'équilibre en fonction de la température sous oxygène..... | 27 |
| 2° - Equilibre avec l'oxygène..... | 28 |
| 3° - Cinétique d'adsorption de l'oxygène..... | 29 |
| IV - CONCLUSION..... | 34 |
| 1° - Comparaison entre les oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 | 34 |
| 2° - Signification physique de l'équilibre $\text{O}_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ | 35 |
| 3° - Nature des espèces adsorbées et sélectivité des catalyseurs..... | 35 |

.../...

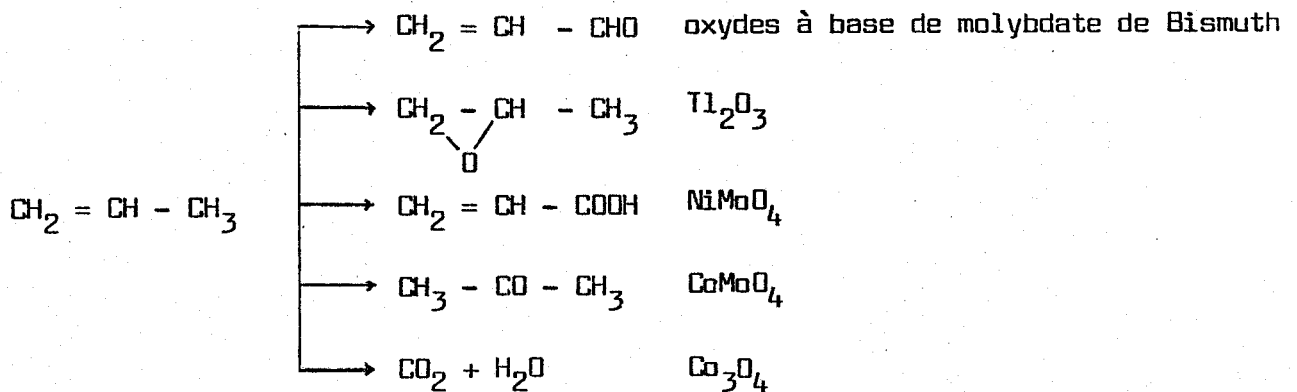
CHAPITRE IV : CORRELATION ENTRE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE
ET POTENTIEL DE SURFACE POUR LES OXYDES

| | |
|--|----|
| $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 ET MoO_3 | 38 |
| I - RESULTATS..... | 38 |
| 1° - Variations du potentiel de surface avec la température en mélange réactionnel..... | 38 |
| 2° - Variations des paramètres cristallographiques avec la température..... | 40 |
| II - DISCUSSION..... | 41 |
| 1° - Corrélation entre l'évolution des propriétés cris- tallographiques et celle du potentiel de surface.... | 41 |
| 2- La réactivité de la liaison Bi-O..... | 42 |
| 3° - Le processus d'oxydation de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dans les conditions catalytiques..... | 42 |
| 4° - Processus de réoxydation du solide et mécanisme catalytique sur $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | 44 |
| 5° - Conséquences du changement de réactivité de la liaison Bi-O dans les mesures catalytiques..... | 45 |
| a) Mesures cinétiques de KEULKS..... | 45 |
| b) Spécificité du bismuth..... | 46 |
| III - CONCLUSION..... | 47 |
| CONCLUSION..... | 48 |
| I - ROLE DES ESPECES OXYGENE CHARGEES ADSORBEES A LA SURFACE DES CATALYSEURS D'OXYDATION..... | 48 |
| II - SELECTIVITE DU COMPOSE $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | 49 |
| III - TEMPERATURE DE TRANSITION EN RELATION AVEC L'EQUILIBRE $\text{O}_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ | 50 |
| BIBLIOGRAPHIE..... | 52 |

INTRODUCTION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

La part du pétrole non utilisée pour la production directe d'énergie par combustion est transformée en produits utiles à l'industrie chimique, grâce à des processus catalytiques. Le cinquième de l'activité de transformation des produits pétroliers concerne l'oxydation sélective des molécules organiques sur catalyseurs solides. Les produits obtenus par cette voie sont très variés dépendant du choix de la molécule de départ, des conditions opératoires et du catalyseur. L'oxydation catalytique du propène, par exemple, conduit à la formation de plusieurs produits obtenus avec une bonne sélectivité selon le type de catalyseur étudié :



Le propène peut subir deux types de transformations :

- s'il y a incorporation d'oxygène dans la molécule de départ, l'oxydation est dite ménagée ou sélective,
- si la réaction produit CO_2 et H_2O , c'est l'oxydation totale toujours présente dans les réactions.

Depuis quinze ans environ, de nombreux travaux réalisés en catalyse d'oxydation tentent de corrélérer le type de réaction et le mode d'adsorption de l'oxygène sur le solide. Il est maintenant démontré que l'oxygène peut se chimisorber sous plusieurs formes sur les catalyseurs, **les plus usuelles étant O_2^- , O^- et O^{2-}** . Malheureusement, la plupart des études concernant ces espèces ont été effectuées dans des conditions très éloignées de celles de la catalyse. L'établissement d'une relation directe entre la nature d'une espèce oxygène adsorbée et la sélectivité de la réaction catalytique reste donc difficile.

La technique du potentiel de surface permet d'étudier l'interaction des catalyseurs avec l'oxygène gazeux dans une large gamme de température et de pression, notamment dans les conditions catalytiques. Les informations fournies par les mesures sont tout d'abord la nature des espèces oxygène chargées, adsorbées à la surface du catalyseur et ensuite leur interaction avec le solide et la molécule organique à oxyder.

Cette technique a été appliquée, dans des travaux antérieurs, à l'étude de catalyseurs d'oxydation totale des hydrocarbures. Elle a permis de postuler l'existence des espèces O_2^- et O^- à la surface de ces catalyseurs et de proposer un mécanisme cinétique, de leur réaction avec les hydrocarbures, tenant compte des transferts électroniques avec le solide.

Dans ce travail nous nous sommes attachés à l'étude de l'oxydation sélective, nous avons pour cela choisi les catalyseurs oxydes à base de bismuth et de molybdène, bien connus pour leur excellente sélectivité dans l'oxydation du propène en acroléine. Compte-tenu de l'importance économique des processus d'oxydation du propène et de la complexité des mécanismes de réaction, ces catalyseurs ont fait l'objet d'une multitude de travaux.

Dans un premier chapitre, nous ferons le point de la connaissance bibliographique actuelle du sujet en tentant de séparer les faits parfaitement acquis des phénomènes non élucidés et prêtant encore à discussion.

La mesure du potentiel de surface lors de l'interaction de ces catalyseurs avec l'oxygène gazeux, dans les conditions proches de celles de la catalyse, nous permettra de déterminer la nature des espèces oxygène adsorbées à la surface et de proposer un mécanisme cinétique de leur adsorption.

L'évolution du potentiel de surface des solides agissant comme catalyseurs sous mélange réactionnel, corrélée à une étude cristallographique et des mesures thermogravimétriques, permettra de discuter les étapes du mécanisme catalytique mettant en jeu le transfert des ions oxygène de la surface vers l'intérieur du réseau et inversement.

==oooOooo==

CHAPITRE I

-0-0-0-0-0-

BIBLIOGRAPHIE

--0000000--

I - LES ESPECES OXYGENE ADSORBEES A LA SURFACE DES CATALYSEURS ET LEUR IMPORTANCE DANS LA CATALYSE D'OXYDATION -

Les principaux catalyseurs d'oxydation sélective des molécules organiques sont des oxydes contenant généralement plus de deux cations différents. Les réactions sont réalisées en envoyant le mélange molécule organique-oxygène sur le catalyseur. L'agent oxydant est donc l'oxygène gazeux, cependant des études récentes ont montré que l'oxygène gazeux ne réagissait pas directement avec la molécule organique, mais se transformait en espèces oxygène chargées, adsorbées à la surface du catalyseur. Ces espèces, principalement O_2^- , O^- et O^{2-} interviendraient alors dans le mécanisme réactionnel.

L'étude des espèces oxygène chargées, adsorbées à la surface des catalyseurs, s'est développée depuis environ 15 ans. Cette étude présente deux difficultés majeures :

- peu de techniques sont capables de mettre en évidence ces espèces très réactives, donc peu stables, se désorbant généralement sous vide,
- les conditions (température, pression) du domaine de stabilité thermodynamique des espèces dépendent de la nature du catalyseur. Afin de pouvoir relier l'étude des espèces aux phénomènes catalytiques, il est indispensable de réaliser les mesures dans les conditions les plus proches possibles de la catalyse.

1° - Techniques utilisées -

a) Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.)

La R.P.E. permet d'observer les espèces oxygène paramagnétiques (O_2^- et O^-) adsorbées à la surface d'un oxyde généralement sous basse pression et à basse température ($77 < T < 300K$). Les premières études des espèces oxygène adsorbées sur les oxydes apparaissent en 1966. SANCIER observe les espèces O_2^- et O^- sur ZnO à $0^\circ C$ après traitement de l'oxyde à haute température sous oxygène [1]. LUNSFORD observe également O_2^- sur ZnO à $-196^\circ C$ et sur MgO par irradiation U.V. de l'oxyde [2]. KAZANSKY et coll. étudient les espèces oxygène formées en adsorbant N_2O sur V_2O_5 supporté sur SiO_2 . Ils trouvent l'espèce O_2^- à 77K en 1968 [3], mais concluent après une étude plus détaillée, en 1969, qu'il y a vraisemblablement présence de O_2^- et O^- [4]. Ces premières études montrent que l'identification des espèces oxygène paramagnétiques adsorbées n'est pas simple dans la mesure où le spectre R.P.E. dépend de la symétrie locale du site d'adsorption et peut être modifié par la présence d'autres espèces paramagnétiques. TENCH est parvenu à distinguer sans ambiguïté les espèces O^- et O_2^- en utilisant l'isotope 17 de l'oxygène [5].

Par la suite, les études concernant les espèces oxygène adsorbées à la surface des oxydes se sont multipliées. L'espèce O^- est mise en évidence par réaction de N_2O sur MgO à 77K [6,7] et confirmée en utilisant $N_2^{17}O$ [8]. LUNSFORD réalise des articles de synthèse concernant les différentes espèces observables en R.P.E. à la surface des oxydes en 1972 [9] et plus particulièrement des espèces oxygène en 1973 [10]. Les espèces observées principalement sont O_2^- et O^- et leur action en catalyse d'oxydation est discutée par les auteurs. L'espèce O^- formée sur MgO est très réactive vis-à-vis de l'oxygène moléculaire en formant O_3^- et, vis-à-vis des molécules organiques en formant des radicaux [11,12,13]. SHVETS et KAZANSKY étudient les espèces O_2^- et O^- adsorbées sur de nombreux oxydes supportés et montrent également la grande réactivité de l'espèce O^- [14, 15, 16, 17].

Des études récentes concernent l'oxyde de molybdène supporté où il a été montré que l'espèce O^- se forme lors de l'adsorption d'oxygène [18] ou d'oxyde d'azote N_2O [19]. L'étude de l'interaction de cette

espèce avec l'éthylène a été abordée par R.P.E. [20]. Dans une revue récente, CHE décrit et discute de manière détaillée la caractérisation et la réactivité des espèces oxygène adsorbées [21]. La R.P.E. présente deux inconvénients qui ne permettent pas une étude exhaustive des espèces :

- Seules les espèces paramagnétiques sont susceptibles d'être observées par R.P.E. [21].
- Ces espèces sont presque toujours observées et étudiées dans des domaines de température et de pression très éloignés de ceux de la catalyse. Toutefois, il est souvent possible d'obtenir des informations très importantes sur la réactivité de ces espèces adsorbées et en particulier sur les complexes intermédiaires adsorbés.

b) Dosage chimique :

BIELANSKI et NAJBAR [22] ont développé une technique chimique de dosage permettant de calculer le nombre d'électrons échangés entre un solide et la quantité d'oxygène adsorbé à la surface de celui-ci. Les auteurs adsorbent une quantité connue d'oxygène sur un oxyde, dont la stoechiométrie est parfaitement connue, dosent par la suite la quantité d'oxygène adsorbé à une température donnée et le nombre d'ions métalliques dont le degré d'oxydation a augmenté. Ces mesures permettent le calcul du nombre moyen d'électrons échangés entre le solide et un atome d'oxygène adsorbé. Les auteurs ont pu ainsi déterminer la présence de l'espèce O^- sur NiO à 150°C et O^{2-} sur CoO.

Bien que cette technique puisse théoriquement déterminer la nature de l'espèce oxygène adsorbée, elle nécessite certaines précautions. La formule chimique du catalyseur avant adsorption d'oxygène doit être connue avec précision et parfaitement reproductible. La technique de dégazage sous vide offre deux inconvénients majeurs :

- Elle n'est guère reproductible et les catalyseurs oxydes sont souvent dans ces conditions réduits en profondeur par perte d'une partie de l'oxygène du réseau.
- Lors de l'adsorption d'oxygène, une part importante de l'adsorption peut être convertie en espèce O^{2-} venant combler

les lacunes du réseau. Cette réoxydation du réseau peut donc masquer la présence d'espèces moins chargées, chimisorbées en faible quantité.

c) Thermodésorption programmée :

En 1975, HALPERN et GERMAIN [23] utilisent une technique de désorption pour étudier les états de l'oxygène adsorbé à la surface des oxydes des métaux de transition. Cette technique leur permet d'obtenir des spectres de thermodésorption et de calculer l'énergie d'activation correspondant à chaque état de l'oxygène adsorbé. Les auteurs observent jusqu'à trois états d'adsorption différents de l'oxygène pour certains oxydes. Ceci amène les auteurs à relier l'activité catalytique des oxydes avec les différents types d'oxygène observés à leur surface, sans pouvoir toutefois identifier la nature de ces espèces oxygène.

SEIYAMA, en étudiant l'oxyde NiO par thermodésorption programmée, suggère la présence de deux espèces oxygène chargées : O_2^- et O^- [24].

d) Potentiel de surface :

La mesure du potentiel de surface permet la détermination de la nature des espèces oxygène adsorbées sur les oxydes dans des conditions de pression et de température voisines de celles de la catalyse. Elle s'applique à tous les oxydes et aux trois espèces O_2^- , O^- et O^{2-} . La méthode a permis à NOWOTNY et coll. de mettre en évidence l'espèce O^- sur NiO et NiO dopé au lithium à 400°C [25] et de suivre, grâce à l'étude des cinétiques d'adsorption de l'oxygène, son incorporation dans le réseau de l'oxyde après transformation en espèces O^{2-} [26,27,28,29].

MYASNIKOV et coll. ont montré la présence d'espèces O_S^- et O_S^{2-} sur ZnO à température ambiante [30]. HEUSLER a étudié l'adsorption de l'oxygène gazeux sous forme d'espèce O_2^- sur TiO_2 entre 200°C et 400°C environ.

Les mesures de potentiel de surface, précédemment effectuées au laboratoire sur Co_3O_4 , V_2O_5 et V_2O_5 déposé sur TiO_2 , ont notamment montré l'existence sur ces oxydes de l'espèce O_2^- à température inférieure à 150°C, O^- à température supérieure à 300°C et O^{2-} sur V_2O_5 et V_2O_5/TiO_2 à température supérieure à 400°C [32,33]. L'étude de ces

oxydes en atmosphère oléfine-oxygène, dans les conditions de la catalyse, a permis de proposer un mécanisme réactionnel mettant en jeu l'espèce O^- , en accord avec les mesures d'activité catalytique.

2° - Relation entre la nature des espèces oxygène adsorbées et la sélectivité du catalyseur d'oxydation -

En s'appuyant sur l'ensemble des techniques de caractérisation des espèces oxygène adsorbées à la surface des oxydes, BIELANSKI et HABER ont réalisé un travail de synthèse [34] sur l'importance de la nature des espèces oxygène adsorbées pour la catalyse d'oxydation.

Les auteurs distinguent trois types d'oxydes :

1° - Des oxydes qui adsorbent l'oxygène sous forme d'espèces riches en électrons comme l'oxyde de nickel et qui présenteraient à leur surface l'espèce O^- .

2° - Des oxydes qui adsorbent l'oxygène sous forme d'espèces O_2^- ou O^- comme ZnO , TiO_2 et SnO_2 .

3° - Enfin, des oxydes stoechiométriques qui adsorbent peu l'oxygène comme MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_3 ou même pas du tout, comme les molybdates de bismuth, ceci étant confirmé selon les auteurs par l'étude de l'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et ces oxydes [34].

Les catalyseurs des première et seconde catégories sont connus pour être des catalyseurs d'oxydation totale, alors que la troisième catégorie d'oxyde correspond à des catalyseurs d'oxydation ménagée.

BIELANSKI et HABER établissent un lien direct entre le comportement de l'oxyde vis-à-vis de l'oxygène et ses propriétés catalytiques. Selon les auteurs :

* Les catégories 1 et 2 d'oxydes mènent à l'oxydation totale grâce aux espèces électrophiles O_2^- et O^- .

* La catégorie 3 mène à l'oxydation ménagée grâce à sa propriété d'insérer l'oxygène du cristal (O_{cristal}^{2-}) dans les produits d'oxydation.

Les études précédemment effectuées au laboratoire sont en accord avec cette classification en effet Co_3O_4 pour $T > 300^\circ\text{C}$ et V_2O_5 pour $300^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$ chimisorbent l'oxygène sous forme O^- et sont, dans ces conditions, des catalyseurs d'oxydation totale des hydrocarbures.

3° - Conclusion -

Les études réalisées jusqu'à présent montrent donc qu'il existe deux grandes classes de catalyseurs :

- Une première classe de catalyseurs dont l'interaction avec l'oxygène donne lieu à des espèces oxygène adsorbées électrophiles, telles que O_2^- et O^- . Ces catalyseurs mènent à l'oxydation totale car les molécules organiques et en particulier les oléfines réagissent directement avec ces espèces.

- Une seconde classe de catalyseurs qui, selon BIELANSKI et HABER, n'adsorbent pas l'oxygène sous forme O_2^- et O^- , mais sont capables d'insérer, dans les produits d'oxydation, l'oxygène nucléophile du cristal : $\text{O}_{\text{cristal}}^{2-}$, menant ainsi à l'oxydation ménagée.

II - MECANISME DE L'OXYDATION DU PROPENE SUR LES MOLYBDATES DE BISMUTH -

1° - Rôle de l'oxygène du cristal -

a) Participation de l'oxygène du réseau :

Les molybdates de bismuth font partie de la troisième catégorie d'oxydes décrite par BIELANSKI et HABER. En effet, dès 1969, HOXEY et coll. supposent que l'oxygène du cristal est incorporé dans les produits d'oxydation du propène [36]. Grâce à des traçages isotopiques avec l'oxygène 18, KEULKS, puis WRAGG et coll., ont confirmé de manière indiscutable la participation de l'oxygène du cristal à la réaction d'oxydation [37, 38]. Toutes les études suivantes sont allées dans le même sens [39] et en particulier KEULKS a montré récemment que,

pour les phases α et γ des molybdates de bismuth [40] ainsi que pour la phase β [41], un nombre important de couches d'oxygène du cristal interviennent dans la réaction catalytique. La participation de l'oxygène du cristal, dans le cas de l'oxydation deshydrogénante du butène en butadiène, a également été montrée [42,43].

b) Diffusion de l'oxygène dans le cristal :

Plusieurs études montrent que l'oxygène peut diffuser rapidement dans les cristaux de molybdates de bismuth [44,45]. En particulier, KEULKS suggère dans une de ses études [37] qu'il existe une diffusion rapide de l'oxygène de la surface du solide vers l'intérieur du réseau et inversement durant la réaction catalytique. HABER relie la diffusion de l'oxygène dans le cristal aux propriétés cristallographiques de MoO_3 [46,47,48].

c) Possibilité d'un mécanisme d'oxydation et de réduction du catalyseur :

L'intervention de l'oxygène du réseau dans le processus d'oxydation du propène sur les molybdates de bismuth a conduit KEULKS à proposer un mécanisme oxydo-réducteur de type Mars et Van Krevelen [49][50]. Cependant, la diffusion rapide des ions oxygène dans le réseau et la participation d'une partie importante de l'oxygène réticulaire à la catalyse sont plus en faveur du mécanisme à deux sites proposé par WEISS [51], RUCKENSTEIN [52] et GRASSELLI [53]. Dans ce mécanisme, le premier site adsorbe l'oléfine et incorpore l'oxygène du réseau, le second site adsorbe l'oxygène sous forme d'espèce O^{2-} qui diffusent et régénèrent le réseau.

2° - Réaction du propène à la surface des molybdates de bismuth -

a) Mesures cinétiques :

Les mesures cinétiques réalisées à haute température (environ 400°C) ont toutes donné des ordres cinétiques 1 et 0 respectivement par rapport à l'oléfine et l'oxygène durant la réaction catalytique. Ceci a été montré pour le butène [54,55,56] et pour le propène [56,57,-58]. Toutefois, en élargissant le domaine d'investigation, KEULKS a

montré que les ordres de réaction variaient respectivement pour le propène et l'oxygène de 1 et 0 à haute température à 0 et 0,5 à basse température [41,50].

b) Intermédiaire de la réaction catalytique :

Il est maintenant clairement établi que le propène forme une espèce intermédiaire symétrique après abstraction d'un hydrogène allylique à la surface des catalyseurs à base de molybdate de bismuth.

Ceci a été démontré en 1963 par SACHTLER au moyen d'un marquage du propène au ^{14}C [59]. Toutes les études utilisant un marquage du propène au deutérium ont confirmé ce résultat [60,61]. Par la suite, l'intermédiaire symétrique du propène ou espèce allyle a été mise en évidence par KEULKS sur de nombreux molybdates de bismuth [40,41]. C'est l'intermédiaire de réaction probable dans le cas de l'ammoxydation du propène et dans le cas de l'oxydation du butène où l'intermédiaire serait également une espèce allyle [56,63].

c) Rôles respectifs du bismuth et du molybdène :

* Rôle du bismuth :

En 1971, ONDREY a montré que la réaction du propène sur Bi_2O_3 à 475°C donnait principalement du hexadiène 1-5 et du benzène [64]. Les auteurs ont suggéré que ces produits résultaient d'une combinaison de radicaux allyles formés par réaction du propène sur l'oxyde de bismuth. D'autres études ont postulé la formation d'espèce allyle par réaction du propène sur Bi_2O_3 [65,66]. Ceci a été récemment confirmé par LUNSFORD qui observe, au moyen de la R.P.E., la production de radicaux allyle grâce à la même réaction [67]. L'espèce allyle du propène, intermédiaire probable de la réaction d'oxydation du propène en acroléine, est formée grâce au bismuth dans les catalyseurs à base de molybdates de bismuth.

* Rôle du molybdène :

En utilisant un mélange mécanique des oxydes Bi_2O_3 et MoO_3 de rapport Bi/Mo variable, HABER a montré que les produits de réaction évoluaient du hexadiène 1-5 à l'acroléine en passant respectivement d'un rapport Bi/Mo élevé à un rapport Bi/Mo petit [68]. L'interaction de radicaux allyle du propène formés soit à partir de IC_3H_5

[69] ou par pyrolyse du hexadiène 1-5 [70] donnent de l'acroléine en réagissant sur MoO_3 . Le rôle du molybdène serait donc l'insertion d'oxygène dans l'espèce allyle pour former l'acroléine comme l'a suggéré HABER dans plusieurs études [34,66]. Une étude récente d'IKAWA confirme la présence de deux types d'oxygène sur la phase γ des molybdates de bismuth : l'un procédant à l'abstraction de l'hydrogène allylique du propène, l'autre s'insérant dans la molécule pour former l'acroléine [72]. Ce dernier point est en accord avec les rôles respectifs du bismuth et du molybdène tels qu'ils sont admis jusqu'à présent. Toutefois, le rôle du molybdène n'est peut être pas unique dans la mesure où il est susceptible d'intervenir également sur les propriétés de diffusion des ions O^{2-} [73].

d) Charge de l'espèce allyle adsorbée :

SACHTLER supposait, en 1965 [59,63], que la charge de l'espèce allyle adsorbée sur les molybdates de bismuth était positive ou nulle. En 1971, grâce à une étude quantique de l'adsorption du propène sur les catalyseurs d'oxydation ménagée, MARGOLIS et coll. [74] montraient la formation énergétiquement favorable de l'espèce allyle confirmant ainsi l'hypothèse de SACHTLER. En 1980, par la méthode S.I.N.D.O., HABER et WITKO étudient avec précision le système constitué par l'adsorption du propène sur un cluster de cobalt. Ils concluent à la formation favorable de l'espèce allyle sur le cobalt avec une énergie d'activation voisine de 20 kcal/mole [75]. Dans l'étude suivante, HABER calcule la répartition des charges sur l'espèce allyle adsorbée [76]. Il montre ainsi que, dans le cas de Ni^{2+} et Co^{2+} , il y a transfert de charge des orbitales π de l'allyle vers les orbitales d du cation avec une charge positive sur le carbone terminal de l'allyle, favorisant une attaque nucléophile de l'oxygène du cristal [77].

Bien qu'aucun calcul n'ait été effectué sur Bi^{3+} , HABER pense que le même phénomène se produit sur Bi^{3+} en ce qui concerne la répartition des charges sur l'espèce allyle.

e) Structure de la surface du catalyseur durant la réaction catalytique :

En 1976, GRZYBOWSKA [47] propose que la composition de la surface des phases α , γ et β des molybdates de bismuth est la même que

celle du réseau dans les conditions catalytiques. Elle ajoute toutefois qu'après traitement réducteur du solide toutes les phases présentent une composition de surface identique. Cette idée est également avancée par VEDRINE qui étudie la présence d'ions Mo^{5+} au moyen de la R.P.E. sur les trois phases supportées sur silice [78]. Selon HABER, il s'établit un processus dynamique durant la réaction catalytique tel que la composition de la surface du solide dépende de celle de la phase gaz [79]. Dans le cas de l'oxydation du butène-1, HIRAKAWA et coll. ont de bons arguments pour affirmer que la composition de la surface des molybdates de bismuth est celle de la phase β [80]. Toutefois, aucune étude ne peut déterminer sans ambiguïté la composition superficielle des catalyseurs dans les conditions réactionnelles et il est probable qu'elle diffère notablement de la composition interne du solide.

3° - Conclusion sur le mécanisme réactionnel -

Le mécanisme catalytique de l'oxydation du propène en acroléine à la surface des molybdates de bismuth a été revu par BIELANSKI et HABER [34], HABER [81], R.K. GRASSELLI et coll. [52][82], ainsi que DADYBURJOR et RUCKENSTEIN [51].

Le mécanisme tel qu'il apparaît actuellement dans la littérature est le suivant :

- 1 - Le propène s'adsorbe sur le site constitué par le bismuth et les oxygènes qui lui sont liés, il y a abstraction d'hydrogène allylique pour former l'espèce allyle. Il s'agit de l'étape déterminante à haute température.
- 2 - Une attaque nucléophile d'un oxygène lié au molybdène s'effectue sur un carbone terminal de l'espèce allyle.
- 3 - Un mécanisme concerté au niveau du molybdène et des oxygènes qui lui sont liés permet l'abstraction d'un second hydrogène du carbone terminal attaqué, ainsi que l'insertion de l'oxygène pour former l'acroléine.
- 4 - Les étapes précédentes ont utilisé l'oxygène du cristal. La régénération des sites s'effectue grâce à l'adsorption d'oxygène gazeux et la diffusion d'ions O^{2-} dans le cristal. Le mécanisme de ces phénomènes est totalement inconnu.

5 - La structure et la composition de la surface durant la réaction catalytique sont mal connues et peuvent être différentes de la structure et de la composition interne des solides.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier les étapes présentées dans le point 4. La mesure des variations du potentiel de surface donne des informations sur les étapes du mécanisme mettant en jeu des modifications de la répartition des charges à la surface du catalyseur. L'adsorption d'oxygène sous forme d'ions négatifs modifie la charge de la surface, donc le potentiel de surface ; l'étude des équilibres et des cinétiques de variation du potentiel permettra de proposer un mécanisme d'adsorption de ces espèces oxygène chargées. La migration des ions O^{2-} de la surface du catalyseur vers l'intérieur du réseau et inversement de l'intérieur vers la surface modifie également la répartition des charges et le potentiel de la surface ; cette étude couplée à une étude cristallographique permettra de discuter le mécanisme de ces transferts ioniques.

--oooOooo--

CHAPITRE II

-0-0-0-0-0-0-0-0-

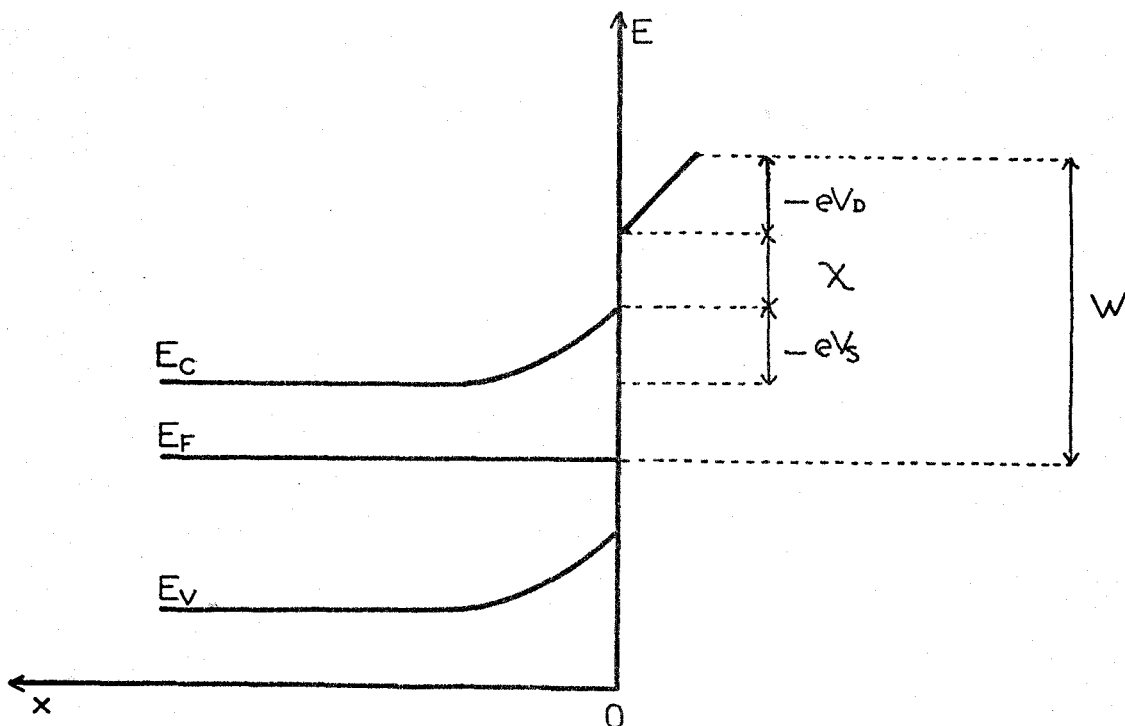
PARTIE EXPERIMENTALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

I - MESURE DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE SURFACE D'UN CATALYSEUR -

1° - Définition du travail d'extraction électronique -

Diagramme de bande d'un semiconducteur de type n



x = profondeur dans le solide

E_C = énergie du bas de la bande de conduction

E_F = niveau de Fermi

E_V = énergie du haut de la bande de valence

V_S = barrière de potentiel

χ = affinité d'un électron pour le réseau du solide étudié

V_D = différence de potentiel créée par l'adsorption d'une espèce présentant un moment dipolaire

Le travail d'extraction électronique W est l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi à l'extérieur du solide et au voisinage de sa surface sans énergie cinétique.

Le diagramme d'énergie montre que $W = (E_C - E_F) - eV_S - eV_D + x$

2° - L'utilisation de la mesure du travail d'extraction électronique en catalyse -

La plupart des mesures physiques du travail d'extraction électronique d'un solide nécessitent le vide et ne peuvent pas être utilisées pour des études dans les conditions catalytiques. Cependant, dans des conditions précises la technique du condensateur vibrant permet de telles mesures.

Lorsque deux matériaux sont tels, qu'ils forment les armatures d'un condensateur, on observe aux bornes de celui-ci une tension appelée d.d.p. (différence de potentiel) de Volta qui peut s'exprimer en fonction des travaux d'extraction électroniques respectifs des deux solides W_i et W_j comme suit :

$$V = \frac{W_i - W_j}{-e}$$

V = différence de potentiel de Volta

W_i et W_j = travaux d'extraction électronique respectifs des deux matériaux
 $-e$ = charge de l'électron

Si l'un des matériaux est tel que, dans les conditions expérimentales, son travail d'extraction électronique reste constant, la d.d.p. de Volta devient :

$$V = \frac{W_i}{-e} + \text{Cste}$$

soit encore, en utilisant la définition du travail d'extraction électronique :

$$V = \frac{(E_C - E_F)}{-e} + V_S + \frac{x}{-e} + V_D + V_1$$

d'où

$V_1 = \text{Cste}$, $V_2 = \text{Cste}$

$$V = V_S + V_D + V_2 \quad \text{et} \quad \Delta V = \Delta V_S + \Delta V_D$$

La dernière équation montre que, dans les conditions décrites précédemment, les variations de la d.d.p. de Volta sont la somme des variations de la hauteur de la barrière de potentiel et de la composante dipolaire V_D . Dans les études qui suivent, V est la valeur expérimentale et vaut $(\frac{W_{\text{graphite}} - W_{\text{catalyseur}}}{-e})$. W_{graphite} étant constant, V varie dans le même sens que le travail d'extraction électronique du catalyseur.

$$\Delta V_{\text{expérimental}} = - \left(\frac{\Delta W_{\text{catalyseur}}}{-e} \right) = - \Delta V_S - \Delta V_D$$

V est appelé potentiel de surface.

3° - Modèle d'adsorption des espèces -

a) Modèle d'adsorption dipolaire :

Lorsqu'un solide adsorbe l'oxygène sous forme chargée et que la charge de surface est compensée par une charge de signe opposée à une profondeur déterminée dans le solide, il s'établit une couche dipolaire à la surface du solide. Dans ce cas, la barrière de potentiel du solide est petite par rapport à la composante dipolaire et on obtient la relation :

$$V_S + V_D \sim V_D$$

et
$$\Delta V_D = \frac{N\mu}{\epsilon}$$

où μ est le moment dipolaire de la couche chargée

ϵ est la constante diélectrique de la couche dipolaire

N est le nombre d'espèces adsorbées par unité de surface

b) Modèle de la charge d'espace :

La compensation de la charge créée par l'espèce adsorbée s'effectue grâce à une variation de la charge d'espace du solide, qui s'accompagne d'une variation de la hauteur et de la profondeur de la barrière de potentiel.

Dans ce cas :
$$V_S + V_D \sim V_S$$

V_D est petit parce que le moment dipolaire propre à une espèce moléculaire ou atomique est très faible.

La relation liant V_S et le nombre d'espèces adsorbées est moins simple que précédemment. On la détermine en utilisant la loi de Poisson

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon}$$

- x = profondeur dans le solide
- $\rho(x)$ = densité de charge suivant x
- ϵ = constante diélectrique du solide
- $\rho(x) = e(N_d - N_a - P(x) - n(x))$
- N_d = impureté donneur
- N_a = impureté accepteur
- $P(x)$ = nombre de charges positives
- $n(x)$ = nombre de charges négatives.

Deux approximations sont principalement utilisées pour $\rho(x)$ menant à deux intégrations de la loi de Poisson :

soit $\rho(x) \sim e N_d$ d'où $V_S = - Q_S^2 \times \text{constante}$

il s'agit d'une barrière de Schottky, soit :

$\rho(x) \sim e (N_d - n(x))$ d'où $V_S = Q_S \times \text{constante}$

il s'agit d'une barrière de Mott.

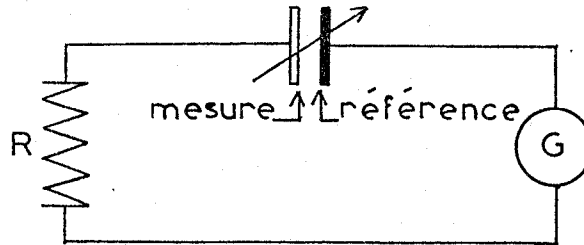
4° - Conséquences thermodynamiques de V -

Dans le cas d'une réaction faisant intervenir un transfert électronique de la bande de conduction du solide étudié à une espèce de surface, il faudra fournir à l'électron l'énergie $E = - eV_S - eV_D + x$ égale à eV à une constante près. Il est donc possible de faire intervenir l'énergie eV comme énergie d'activation dans le cas d'une cinétique d'adsorption ou dans la variation d'enthalpie lors de l'étude d'un équilibre.

5° - Description de la méthode de mesure de V -

a) La méthode de KELVIN :

La méthode de Kelvin consiste à faire varier la capacité du condensateur formé d'une électrode de mesure et d'une électrode de référence en faisant vibrer une des deux armatures.



La charge Q et la tension V aux bornes du condensateur sont reliées par l'expression $Q = CV$ où C est la capacité du condensateur. Si la capacité varie, la charge varie, produisant ainsi un courant sinusoïdal transformé en tension aux bornes de R . G est une f.e.m. que l'on fait varier jusqu'à annulation du signal détecté aux bornes de R . A ce moment, $G = V$ et l'on mesure G . En pratique on utilise un système d'asservissement qui ajuste G automatiquement jusqu'à ce que la tension aux bornes de R soit minimale. Ceci permet l'enregistrement continu des variations du potentiel de surface.

b) Choix de l'électrode de référence :

Il est nécessaire que le travail d'extraction électronique de l'électrode de référence reste constant, quelles que soient les conditions expérimentales. L'électrode choisie est en graphite. Il a été montré [83] que le potentiel du graphite n'évolue pas pour les conditions expérimentales rencontrées et pour des températures inférieures ou égales à 350°C .

c) Electrode de mesure :

Elle est constituée d'une plaque d'acier inoxydable, recouverte d'une feuille d'or sur laquelle est réalisé le dépôt de catalyseur que l'on étudie. Elle est montée grâce à quatre tiges filetées soudées sur la plaque électrode et vissées sur une seconde plaque en acier inoxydable. Le four est constitué d'un enroulement de "Thermocoax" inséré entre les deux plaques.

Un thermocouple est fixé dans une rainure pratiquée dans la face interne de l'électrode de mesure permettant ainsi la régulation et la mesure de la température.

d) Cellule :

Le schéma de la cellule est présenté figure 1. Elle comporte un plateau au-dessous duquel sont soudées trois brides : une bride utilisée pour le support de l'électrode vibrante, une bride permettant les raccords électriques et une bride permettant de faire le vide à l'intérieur de la cellule.

Sur le plateau vient se fixer une cloche qui comporte deux brides latérales dont l'axe est parallèle au plan des électrodes.

Ces brides permettent la circulation d'un mélange gazeux à l'intérieur de la cellule.

e) Circuit gazeux :

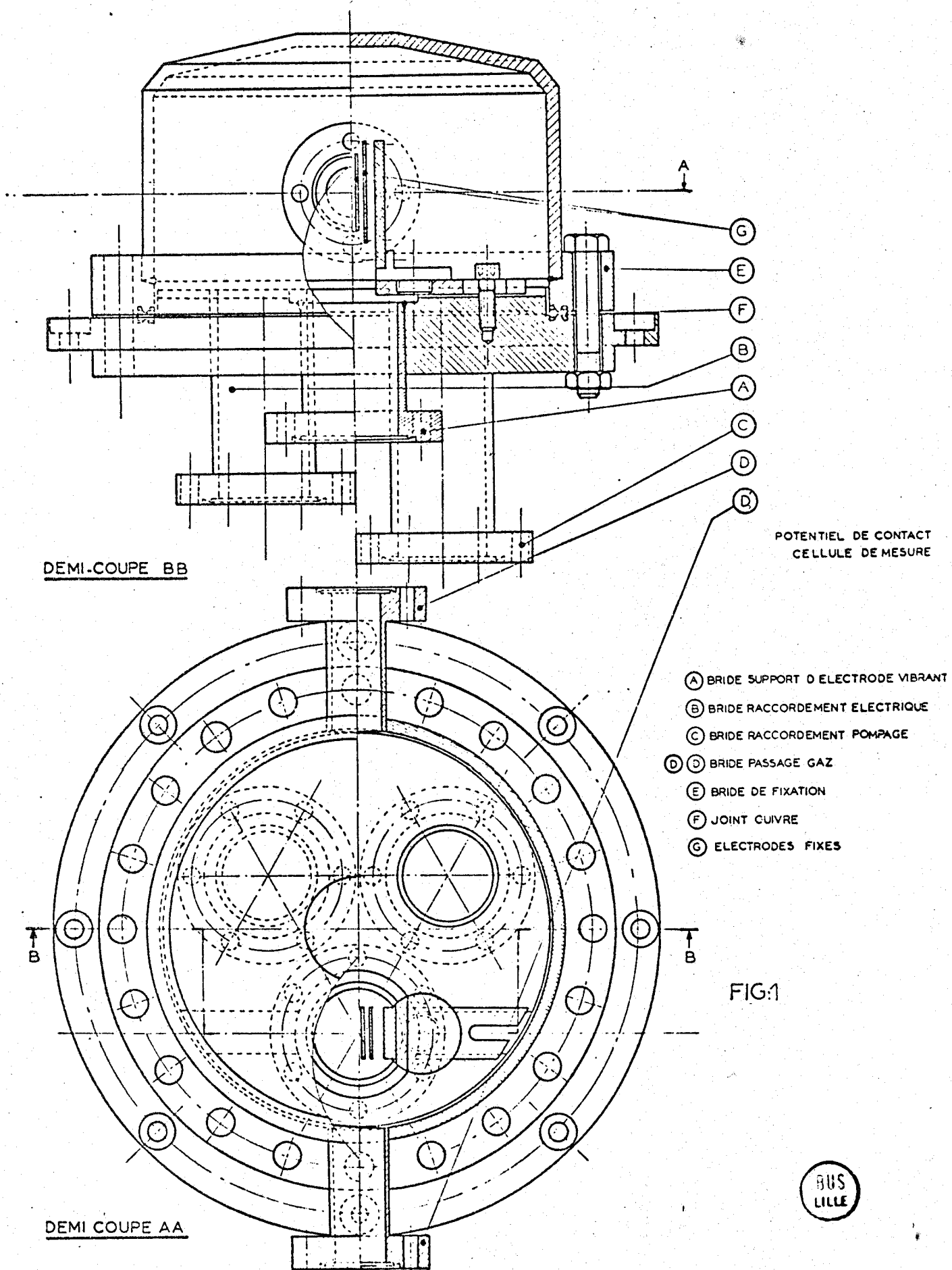
Les circuits gazeux sont présentés sur la figure 2. Ils permettent de mélanger de façon homogène un ou deux gaz au gaz vecteur utilisé (Argon).

Le mélange est ensuite dirigé vers la cellule de potentiel.

II - MESURE DES VARIATIONS DES PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

1° - Spectre de diffraction X en fonction de la température -

La chambre utilisée est une chambre à focalisation "NONIUS" montée sur un générateur "SIEMENS KRISTALLOFLEX". L'échantillon déposé sur une grille d'or est placé au centre d'un four électrique. Deux fenêtres de Beryllium permettent le passage du faisceau primaire et des rayons diffractants venant impressionner un film photographique. Ce film se déplace linéairement en fonction du temps suivant un axe parallèle à l'axe de la chambre. La température de l'échantillon évolue également de manière linéaire avec le temps. Le cliché ainsi obtenu correspond au spectre de diffraction de l'échantillon étudié dans le domaine de température choisi.



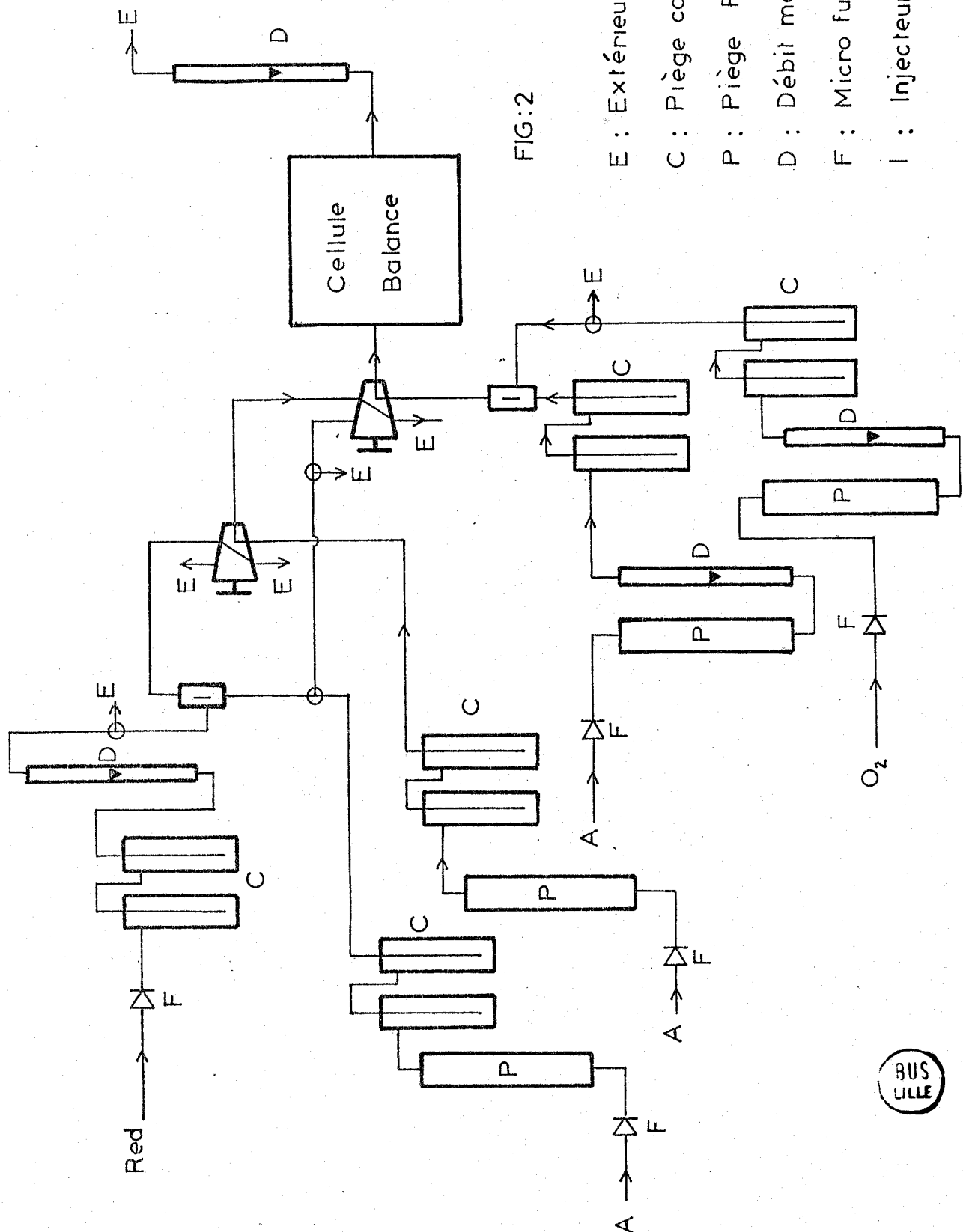


FIG:2

- E : Extérieur
- C : Piège carboglace
- P : Piège P_2O_5
- D : Débit mètre
- F : Micro fuite
- I : Injecteur

2° - Détermination des paramètres cristallographiques -

Un spectre de diffraction X est calculé à partir des paramètres cristallins trouvés dans la littérature : $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [84], Bi_2O_3 [85], MoO_3 [86].

Le spectre calculé permet l'indexation d'une série de réflexions du spectre expérimental à partir desquelles on recalcule par affinement des moindres carrés les paramètres de la maille. Cette opération est répétée jusqu'à obtention d'un nombre suffisant de réflexions dont l'indexation est connue sans ambiguïté. Le lot de réflexions est alors utilisé pour calculer les paramètres de la maille de l'échantillon à chaque température. On obtient ainsi l'évolution des paramètres en fonction de la température.

III - LES MESURES GRAVIMÉTRIQUES -

Les mesures gravimétriques ont été réalisées en utilisant un circuit de gaz identique à celui utilisé pour la mesure des potentiels de surface, connecté à une balance SARTORIUS.

IV - PREPARATION DES CATALYSEURS -

1° - Préparation de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ * -

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ est obtenu par précipitation à température ambiante d'une solution de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 1N par une solution de paramolybdate d'ammonium. Le pH est maintenu constant durant la précipitation en ajoutant simultanément une solution d'ammoniaque à 5%. Le précipité est filtré et séché durant 24 heures à 120°C , puis chauffé sous oxygène à 400°C durant 8 heures et à 500°C durant 2 heures [87].

2° - Bi_2O_3 -

L'oxyde de bismuth utilisé est Bi_2O_3 produit par JOHNSON-MATTHEY et de qualité "Specpure".

* Le catalyseur a été préparé au laboratoire de Catalyse et de Chimie des Surfaces du Professeur HABER, Académie des Sciences, Cracovie (Pologne).

3° - MoO₃ -

MoO₃ est obtenu par précipitation de paramolybdate d'ammonium avec de l'acide nitrique et calcination à 400°C.

--oooOooo--

CHAPITRE III

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE L'OXYGENE GAZEUX
ET LES OXYDES $Bi_2Mo_3O_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 PAR LA TECHNIQUE
DE MESURE DU POTENTIEL DE SURFACE

--0000000--

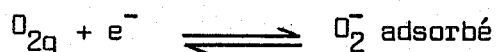
I - ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE OXYDES ET OXYGENE GAZEUX -

1° - Mode opératoire -

Le solide est maintenu sous une pression d'oxygène et à une température constantes jusqu'à stabilisation du potentiel de surface. Les variations du potentiel de surface de l'oxyde avec la pression d'oxygène sont enregistrées. La reproductibilité et la réversibilité de ces variations sont vérifiées plusieurs fois à chaque température d'étude.

2° - Principe de l'interprétation des résultats -

Dans le cas de la formation de l'espèce oxygène O_2^- , l'équilibre sera le suivant :



L'application de la loi d'action de masse donne :

$$\frac{[O_2^-]}{P_{O_2}} = K \exp(- eV/kT)$$

où V est le potentiel de surface et k la constante de Boltzman. La valeur de V est déduite de cette première équation :

$$V + \frac{kT}{e} \ln[O_2^-] = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

suivant les modèles d'adsorption deux relations sont possibles :

$$V = a[O_2^-] + V_0 \quad \text{d'où} \quad V + \frac{kT}{e} \ln(V - V_0) = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

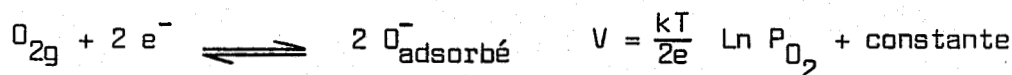
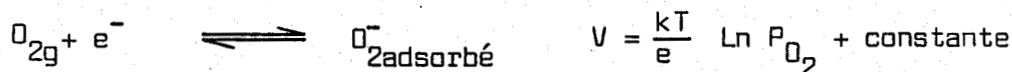
$$V = b[O_2^-]^2 + V_0 \quad \text{d'où} \quad V + \frac{kT}{2e} \ln(V - V_0) = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

V_0 = potentiel de surface de l'oxyde à recouvrement nul.

La pression d'oxygène durant l'étude est supérieure ou égale à 0,05 atm. Dans ces conditions $(V - V_0)$ n'est pas proche de zéro et les variations de $\ln(V - V_0)$ sont négligeables devant celles de V . L'équation finale s'écrit :

$$V = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

Les mêmes calculs réalisés pour d'autres espèces oxygène permettent d'obtenir les équations suivantes :



L'étude des équilibres à différentes températures permet de déterminer les domaines d'existence des espèces. Pour cela il suffit de tracer les variations du potentiel de surface en fonction du logarithme népérien de la pression d'oxygène. La valeur $n = kT/ep$, où p est la pente de la courbe expérimentale, correspond au nombre d'électrons échangés par molécule d'oxygène et indique la nature de l'espèce oxygène adsorbée :

| n | espèce oxygène |
|---|----------------|
| 1 | O_2^- |
| 2 | O^- |
| 4 | O^{2-} |

Cette étude de l'équilibre thermodynamique montre de manière indiscutable la nature des espèces oxygène chargées adsorbées à la surface d'un solide.

II - ETUDE DES CINÉTIQUES DE VARIATION DU POTENTIEL LORS DE L'ADSORPTION D'OXYGÈNE -

1° - Mode opératoire -

Le solide est maintenu sous argon à 400°C jusqu'à stabilisation du potentiel de surface. La mise sous vide de l'échantillon avant adsorption d'oxygène provoquerait une réduction plus ou moins profonde du solide, difficilement contrôlable. L'argon contient environ 5 ppm d'oxygène résiduel ; le traitement sous argon permet une réduction superficielle de l'oxyde sans toucher aux couches profondes du réseau.

L'oxygène gazeux est ensuite introduit à débit constant dans le flux d'argon. Les variations du potentiel de surface de l'oxyde en fonction du temps sont alors enregistrées.

2° - Interprétation des cinétiques de variation du potentiel de surface -

Dans le cas de l'adsorption d'une espèce chargée, l'énergie correspondant au transfert d'un électron de la bande de conduction vers un niveau de surface vaut eV à une constante près et apparaît dans l'énergie d'activation de la réaction.

Par exemple, pour la réaction :



la vitesse d'adsorption de l'oxygène s'écrit :

$$\frac{d[O_2^{-}]}{dt} = K P_{O_2} \exp(- eV/kT)$$

Suivant la relation liant V à $[O_2^-]$, deux équations sont possibles

$$V = a[O_2^-] + V_0 \quad \frac{dV}{dt} = a K P_{O_2} \exp(- eV/kT)$$

$$V = b[O_2^-]^2 + V_0 \quad \frac{dV}{dt} = 2 b^{1/2} K P_{O_2} (V - V_0)^{1/2} \exp(- eV/kT)$$

En négligeant les variations de $(V - V_0)^{1/2}$ devant l'exponentielle, les deux expressions précédentes conduisent à la même équation :

$$\frac{dV}{dt} = A K P_{O_2} \exp(- eV/kT)$$

qui donne après intégration :

$$\Delta V = \frac{kT}{e} \ln(t + t_0) + \text{constante}$$

$$\text{où } t_0 = \frac{kT A}{eK P_{O_2}}$$

D'une façon générale l'équation cinétique d'adsorption d'une espèce oxygène chargées'écrit :

$$\frac{dV}{dt} = A K P_{O_2}^\alpha \exp(- \beta eV/kT)$$

β est le nombre d'électrons mis en jeu dans le mécanisme d'adsorption, α est l'ordre de la réaction d'adsorption par rapport à l'oxygène.

* Si p est la pente de la droite $\Delta V = f(\ln(t + t_0))$, le rapport kT/ep vaut β .

* Il existe deux façons de déterminer l'ordre α :

- Soit la pression d'oxygène est augmentée successivement quatre fois ou plus durant l'adsorption de l'oxygène, ce qui permet de tracer la droite $\ln(dV/dt) + \beta eV/kT = f(\ln P_{O_2})$ dont la pente vaut α .

- Soit on réalise une adsorption d'oxygène pour chaque pression d'oxygène choisie pour l'étude. On trace alors les valeurs de $\ln(t + t_0)$ mesurées pour une même valeur particulière du potentiel en fonction de $\ln P_{O_2}$.

III - RESULTATS ET DISCUSSION -

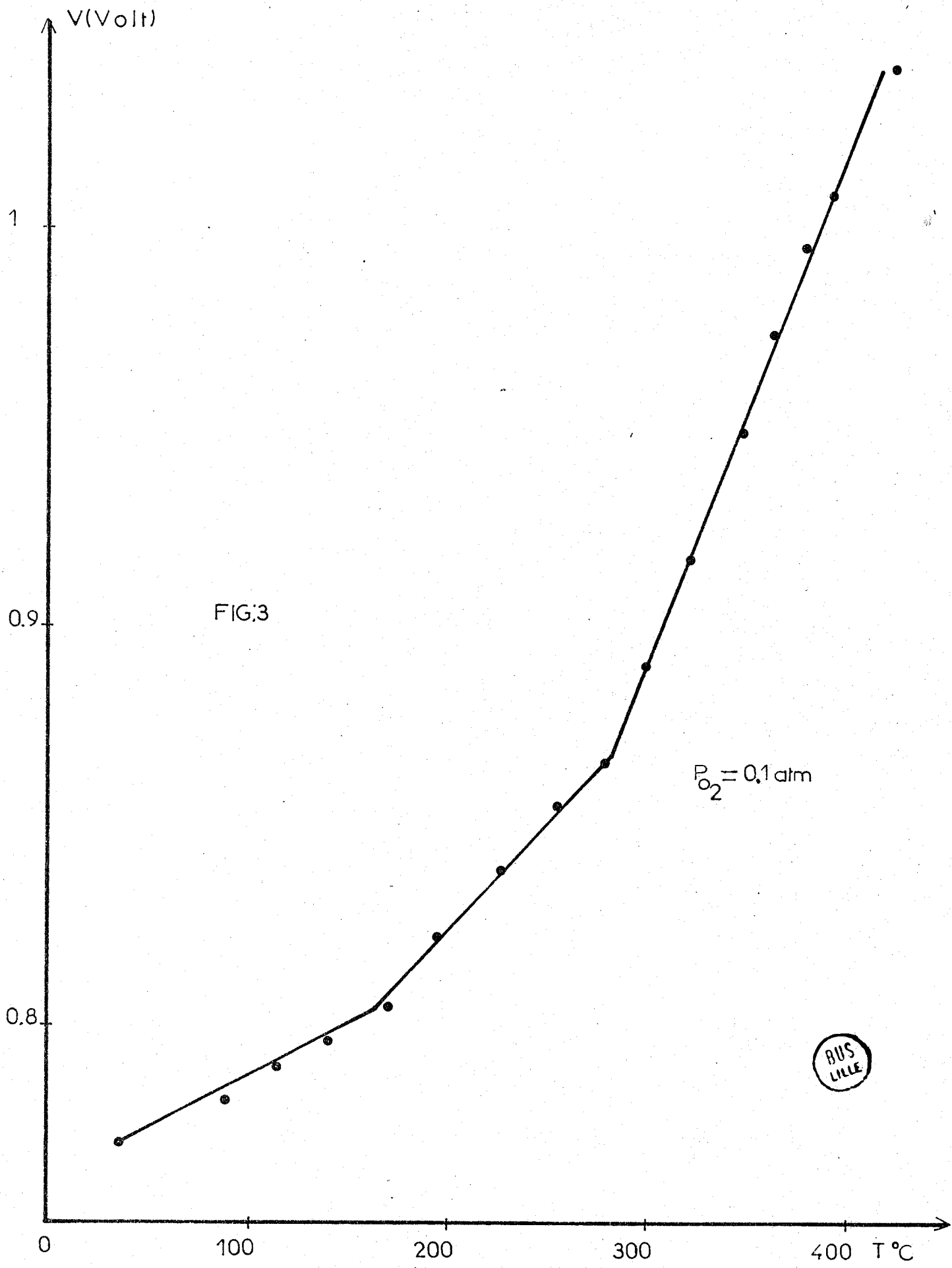
1° - Courbes à l'équilibre en fonction de la température sous oxygène -

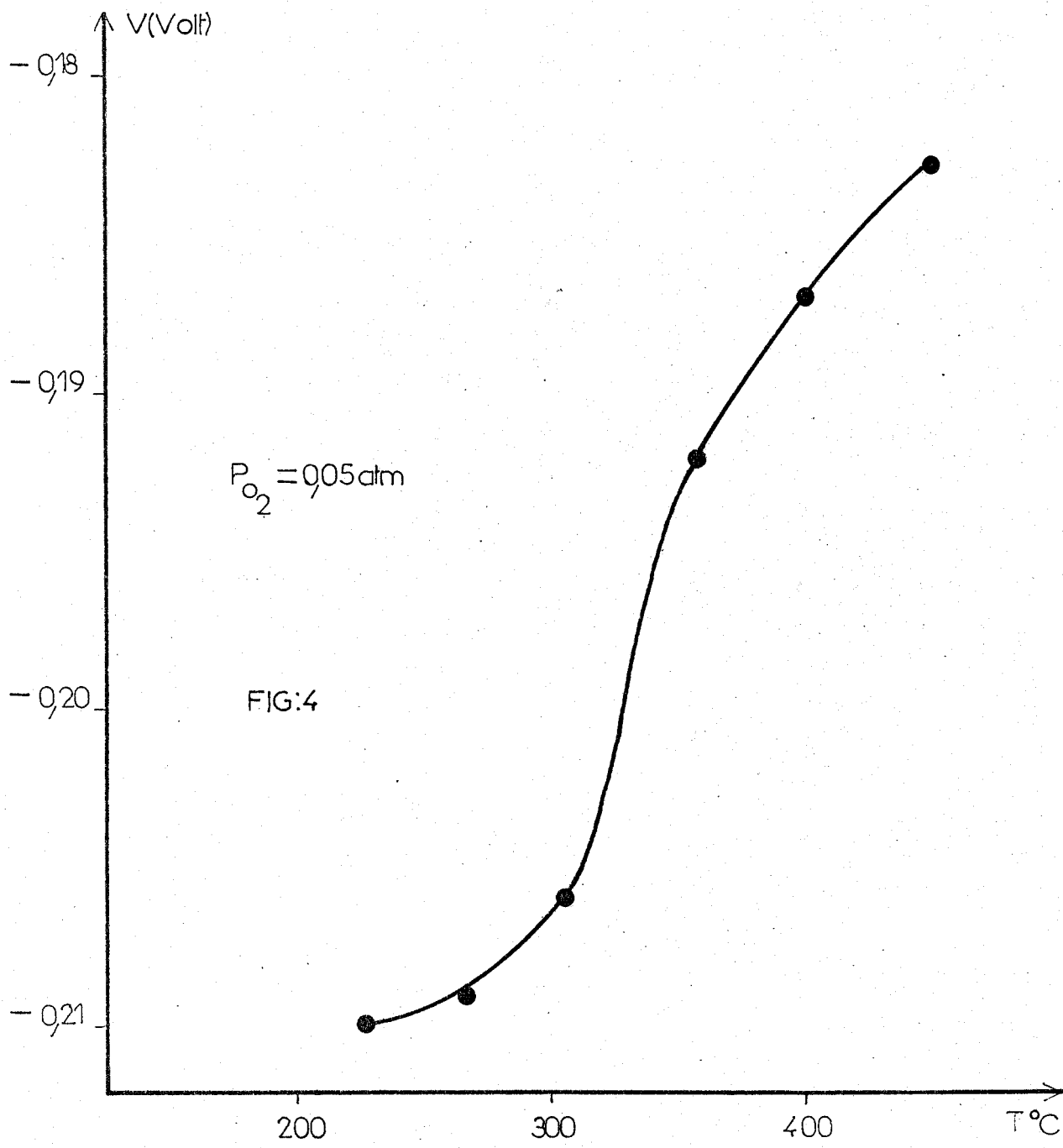
Les variations du potentiel de surface avec la température, sous mélange argon-oxygène ($P_{O_2} = 0,05$ atm.) des trois oxydes $Bi_2Mo_3O_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 sont respectivement présentées figures 3, 4 et 5. A $400^\circ C$ les potentiels de surface de ces trois oxydes sont respectivement : 0,9, - 0,2 et 1,3 Volt environ.

Les courbes tracées dans les mêmes conditions pour Co_3O_4 [30] et V_2O_5 [31] présentaient des intervalles de température dans lesquels le potentiel de surface variait peu, décrivant ainsi des paliers caractéristiques des différentes espèces adsorbées. Les trois oxydes étudiés présentent un comportement totalement différent en ce qui concerne $Bi_2Mo_3O_{12}$ et Bi_2O_3 et relativement voisin pour MoO_3 .

Les courbes à l'équilibre des oxydes $Bi_2Mo_3O_{12}$ et Bi_2O_3 ne présentent aucun palier, mais un changement de pente à une température voisine de $270^\circ C$. A partir de cette température, le potentiel de surface de $Bi_2Mo_3O_{12}$ varie linéairement et rapidement avec la température suivant une pente de $1,2$ mV/ $^\circ C$. Entre $270^\circ C$ et $350^\circ C$, le potentiel de surface de Bi_2O_3 décrit une vague d'une amplitude de 20 mV environ, difficilement interprétable en raison de la faible variation du potentiel de surface de cet oxyde entre 220 et $420^\circ C$: 30 mV.

La courbe à l'équilibre de l'oxyde MoO_3 présente deux vagues de potentiel respectivement comprises dans les intervalles de température ($270^\circ C$ - $360^\circ C$) et ($380^\circ C$ - $470^\circ C$). On note que, dans la région comprise entre $380^\circ C$ et $450^\circ C$, le potentiel de surface de cet oxyde croît très vite avec la température : la variation globale est de l'ordre de 0,2 Volts.

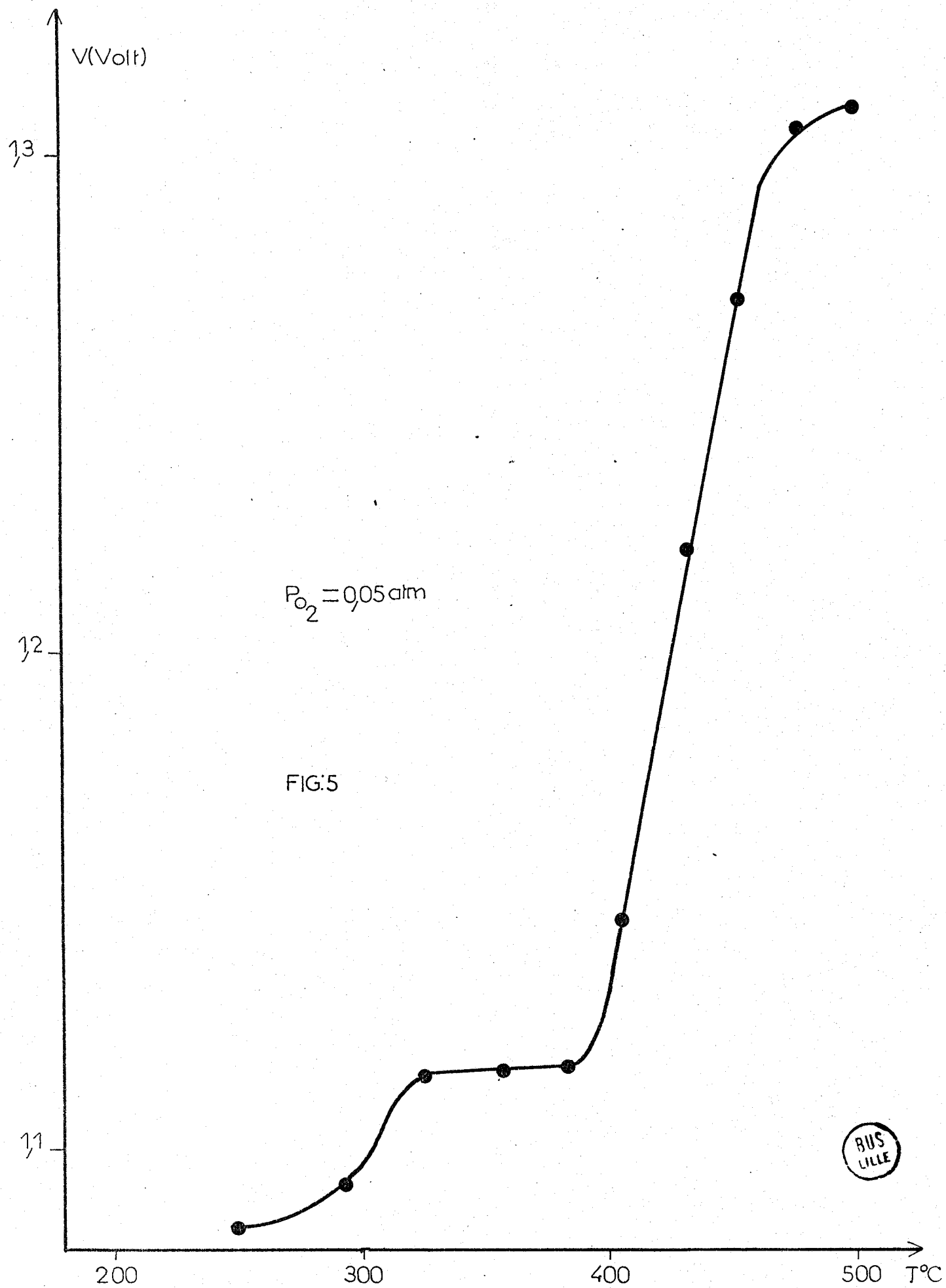




$P_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ atm}$

FIG:4





2° - Equilibre avec l'oxygène -

* Bi₂Mo₃O₁₂ et Bi₂O₃ :

On constate, sur les tableaux I et II, que l'ensemble équilibre $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ s'établit sur ces oxydes à partir de 270°C. Au-dessous de cette température, le potentiel de surface varie peu et très lentement avec la pression d'oxygène. Ces variations non significatives indiquent qu'aucun équilibre ne peut être observé entre le solide et des espèces oxygène chargées.

| t°C | n | |
|-----|------|----------|
| 265 | 3,72 | |
| 353 | 4,3 | |
| 394 | 3,68 | Figure 6 |

TABLEAU I : Bi₂Mo₃O₁₂

| t°C | n | |
|-----|------|----------|
| 282 | 3,73 | |
| 317 | 4,42 | |
| 355 | 3,83 | |
| 376 | 3,77 | Figure 7 |
| 412 | 4,57 | |

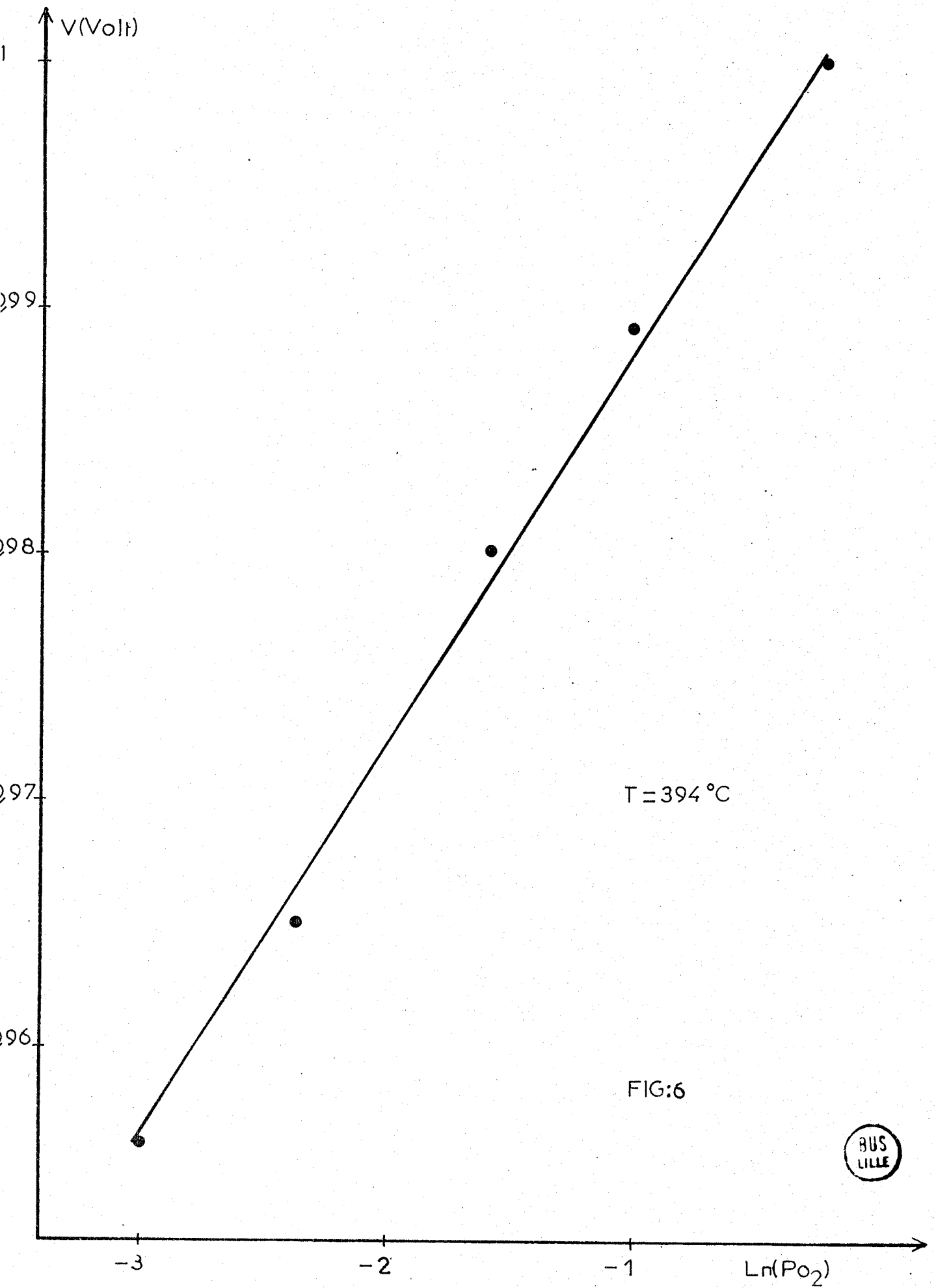
TABLEAU II : Bi₂O₃

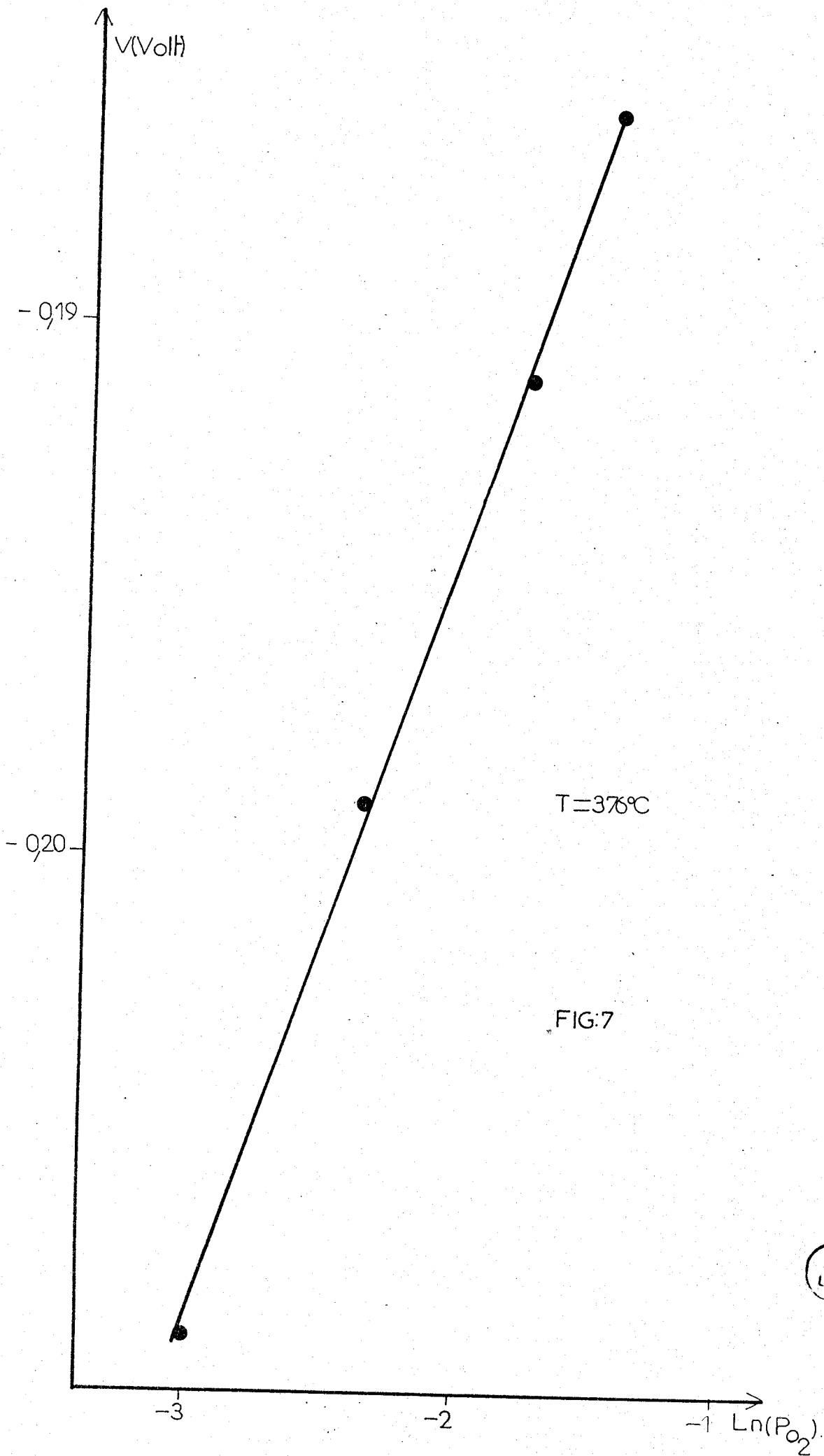
* MoO₃ :

Pour 380°C < t < 450°C l'équilibre $O_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 O^-$ s'établit sur cet oxyde (Tableau III). A partir de 470°C l'équilibre entre l'oxygène gazeux et l'oxygène adsorbé devient : $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ (Tableau III).

| t°C | n | |
|-----|------|----------|
| 405 | 2,11 | |
| 430 | 1,8 | |
| 450 | 2,02 | Figure 8 |
| 470 | 3,98 | Figure 9 |

TABLEAU III : MoO₃

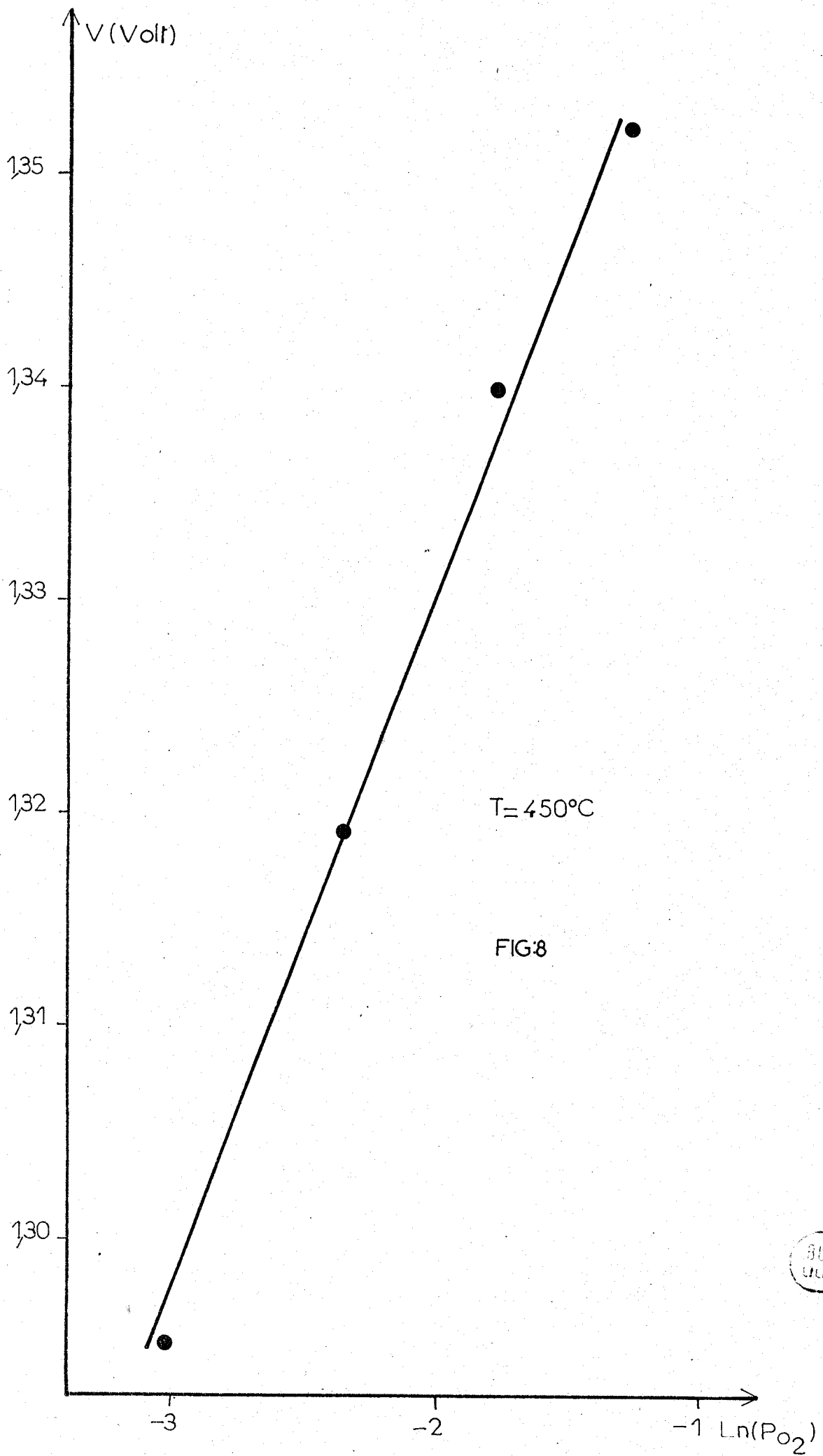




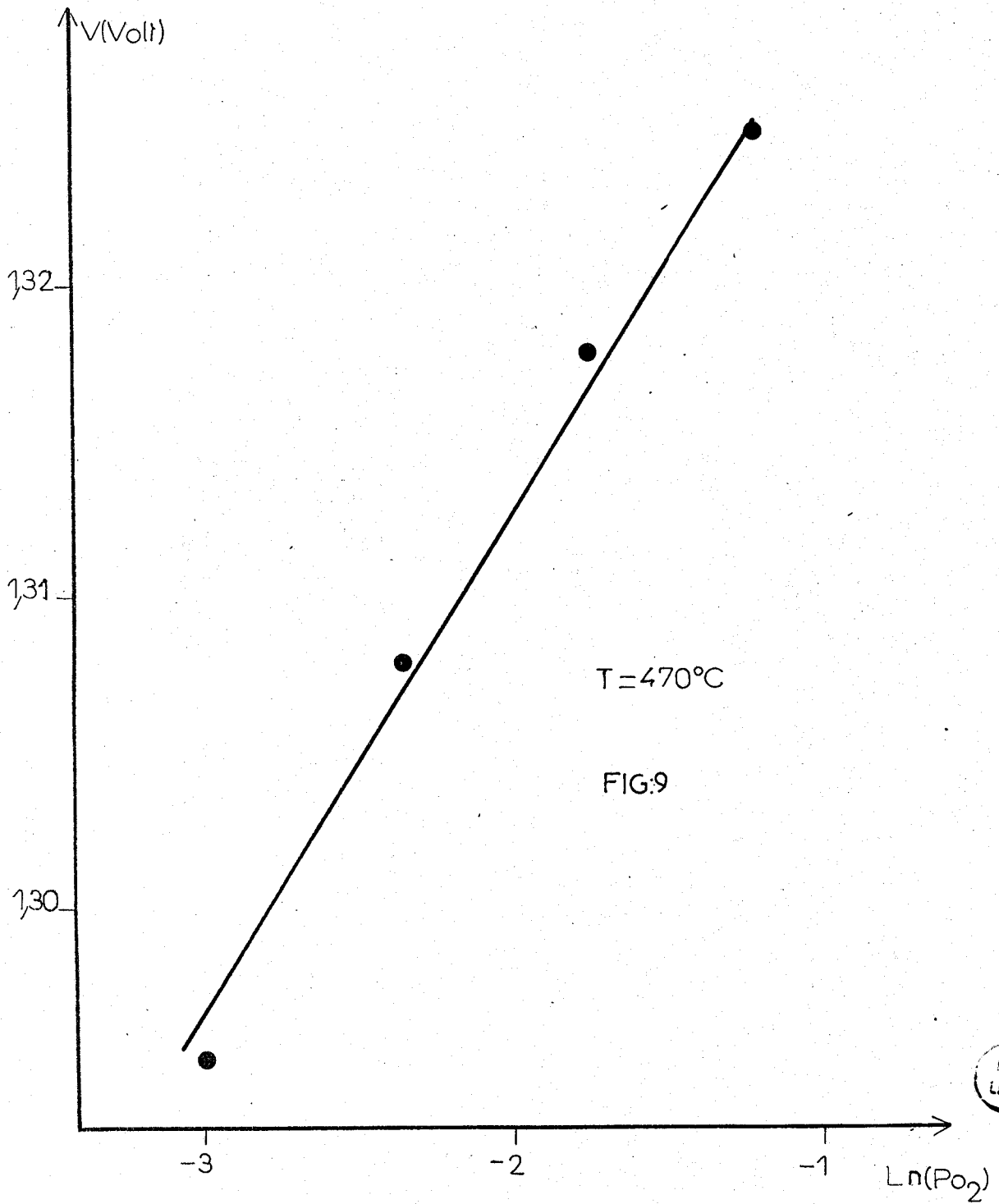
$T = 376^\circ\text{C}$

FIG:7





BUS
LILLE



$T=470^\circ\text{C}$

FIG.9



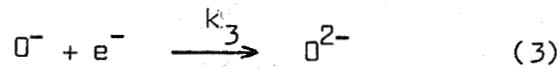
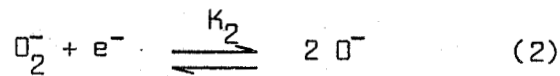
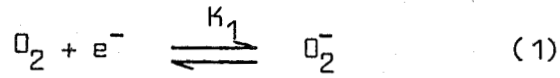
3° - Cinétique d'adsorption de l'oxygène -

* Bi₂Mo₃O₄₂ :

- A t > 270°C, la loi cinétique d'adsorption de l'oxygène est :

$$\frac{dV}{dt} = K P_{O_2}^{1/2} \exp(- 2 eV/kT) \text{ (Tableaux IV et V)}$$

Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène gazeux, en accord avec cette loi et avec l'équilibre $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ est le suivant :



L'application de la loi d'action de masse pour les équilibres (1) et (2) permet de calculer $[O^-]$:

$$[O^-] = k_1^{1/2} k_2^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \exp(- eV/kT)$$

et

$$\frac{d[O^{2-}]}{dt} = k_3 k_1^{1/2} k_2^{1/2} P_{O_2}^{1/2} \exp(- 2 eV/kT)$$

quelle que soit la relation liant $\frac{d[O^{2-}]}{dt}$ à $\frac{dV}{dt}$, l'approximation suivante est possible :

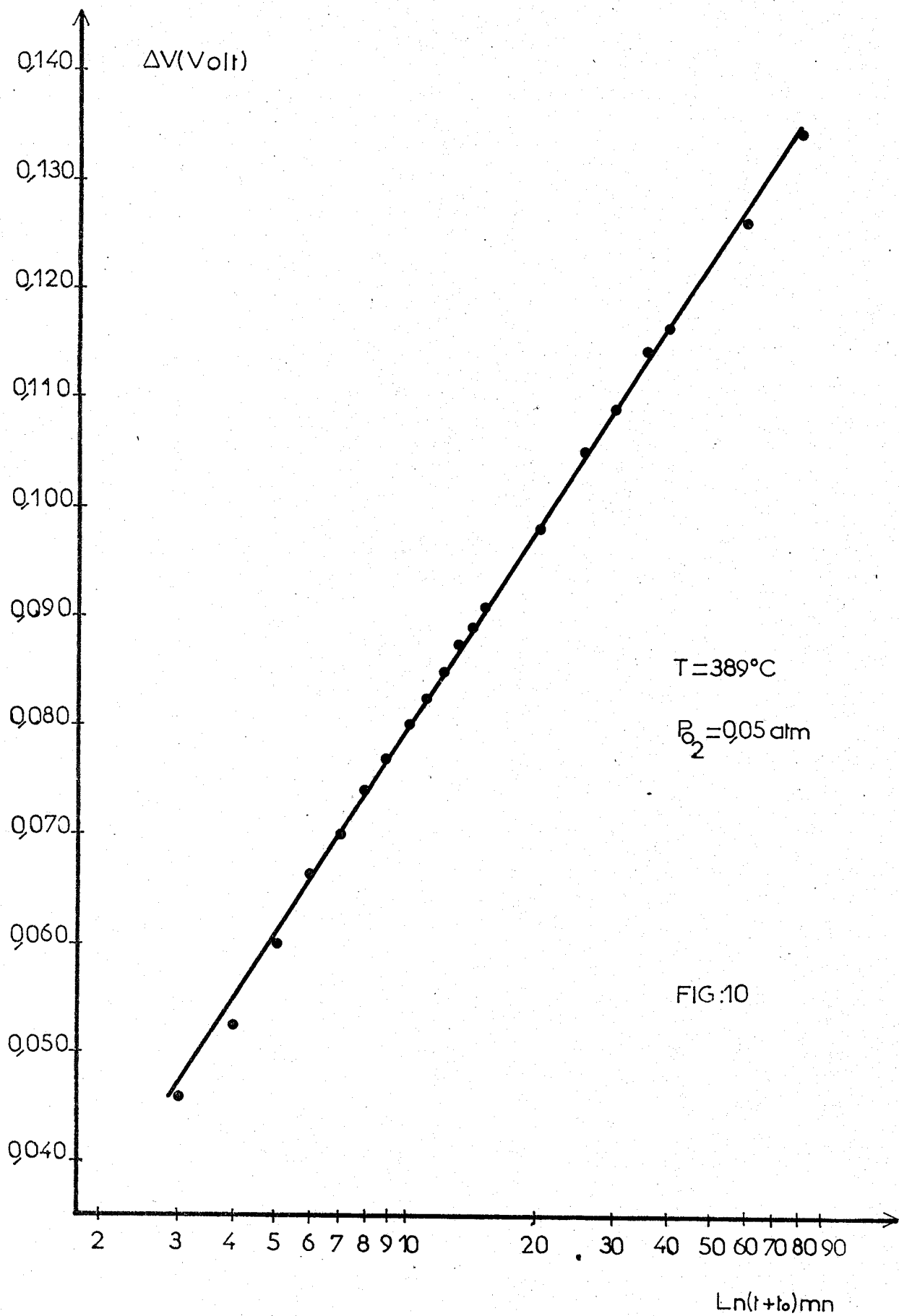
$$\frac{dV}{dt} = K P_{O_2}^{1/2} \exp(- 2 eV/kT)$$

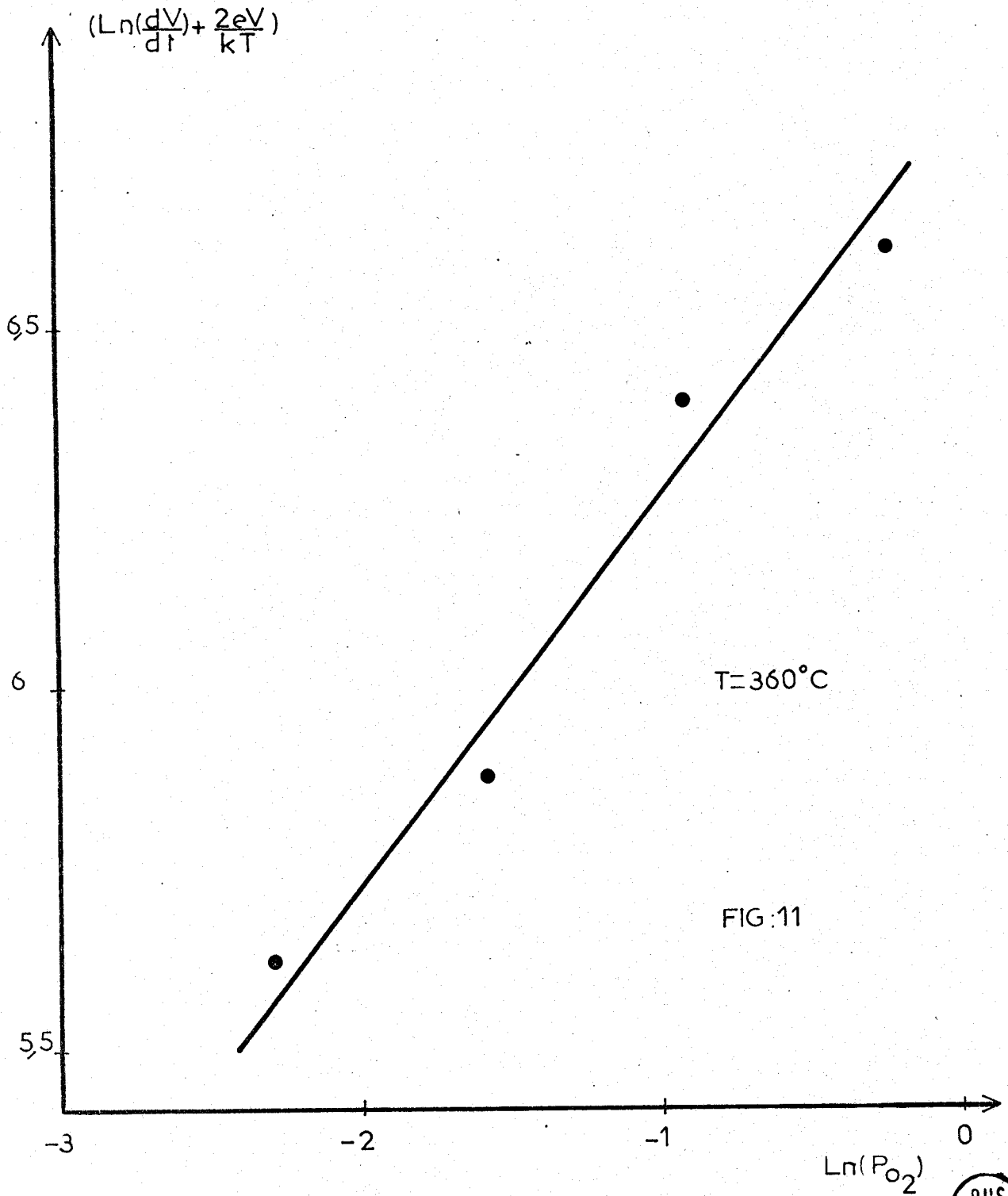
| t°C | β | |
|-----|------|-----------|
| 389 | 2,07 | Figure 10 |
| 250 | 1,84 | Figure 12 |

TABLEAU IV

| t°C | α | |
|-----|------|-----------|
| 360 | 0,53 | Figure 11 |
| 250 | 1,08 | |

TABLEAU V

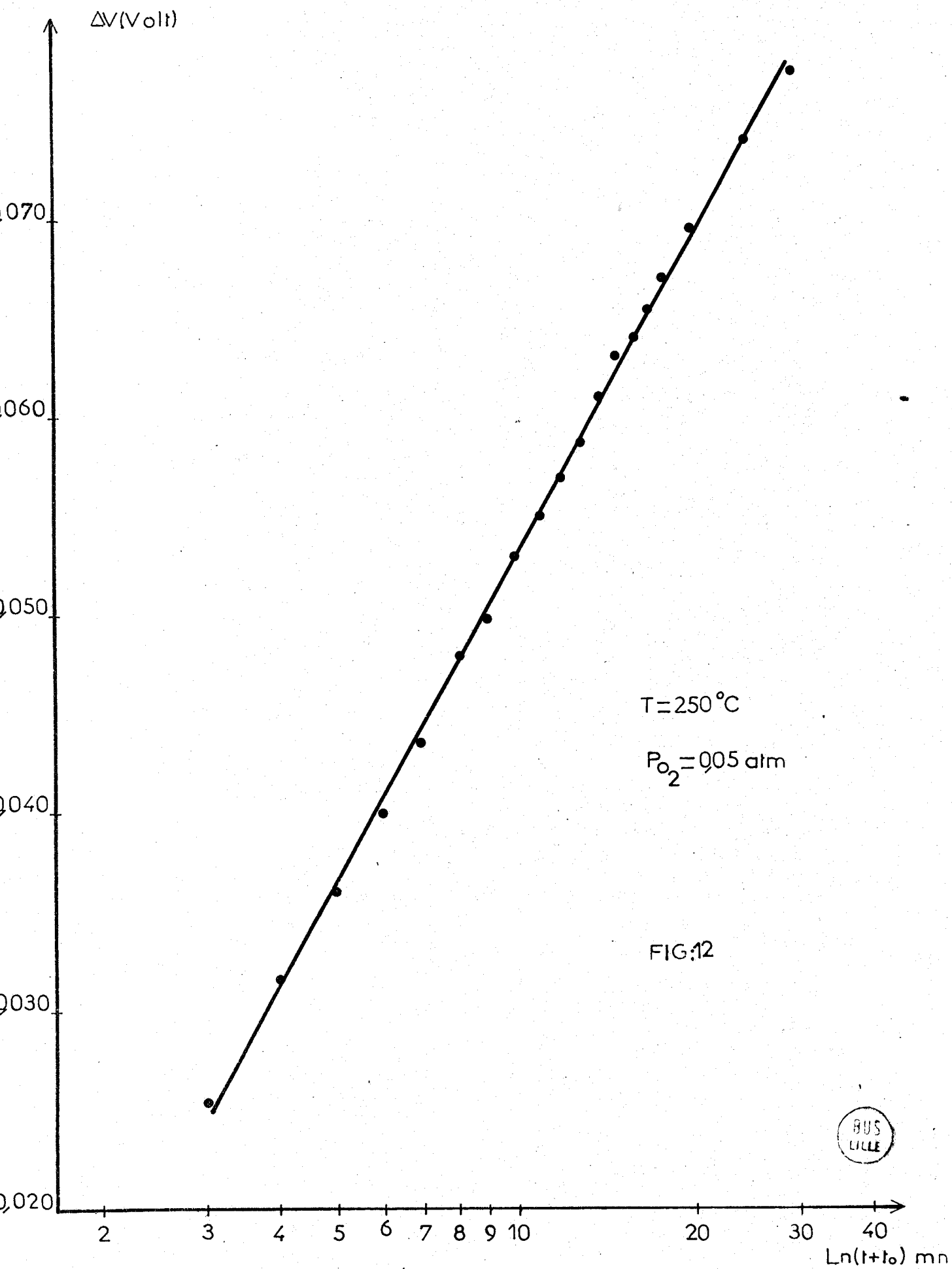




T=360°C

FIG:11

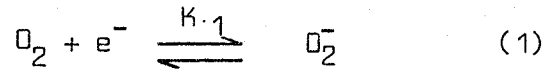




- A $t < 270^\circ\text{C}$, la loi cinétique d'adsorption de l'oxygène devient :

$$\frac{dV}{dt} = K P_{\text{O}_2} \exp(- 2 eV/kT) \quad (\text{Tableaux IV et V})$$

Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène pourrait être :

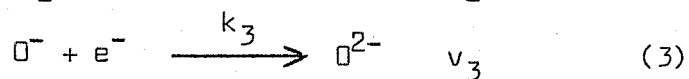
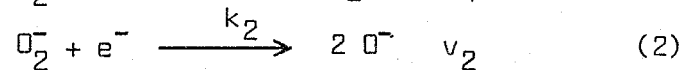
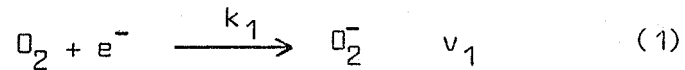


* Bi_2O_3 :

La loi cinétique d'adsorption de l'oxygène observée dans tout l'intervalle $270-440^\circ\text{C}$ est la suivante :

$$\frac{dV}{dt} = K P_{\text{O}_2} \exp(- eV/kT) \quad (\text{Tableau VI})$$

Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène, cohérent avec la loi cinétique expérimentale, est le suivant :



où v_1, v_2, v_3 sont les vitesses respectives de chaque réaction.

L'adsorption très rapide de l'oxygène sur Bi_2O_3 peut s'expliquer par une grande réactivité des espèces O_2^- et O^- sur ce solide. Il est alors possible de considérer ces deux espèces comme intermédiaires de réaction et de leur appliquer l'état quasi-stationnaire :

$$[\text{O}_2^-] \sim 0 \quad [\text{O}^-] \sim 0$$

$$\frac{d[\text{O}_2^-]}{dt} = v_1 - v_2 \sim 0$$

$$\frac{d[\text{O}^-]}{dt} = 2 v_2 - v_3 \sim 0$$

d'où $v_1 = v_2$ et $v_2 = \frac{v_3}{2}$

$$v_1 = v_2 = \frac{v_3}{2}$$

La vitesse d'adsorption de l'oxygène à la surface de Bi_2O_3 est v_1 et vaut :

$$v_1 = k_1 P_{\text{O}_2} \exp(-eV/kT)$$

La loi cinétique de variation du potentiel de surface est alors :

$$\frac{dV}{dt} = k P_{\text{O}_2} \exp(-eV/kT)$$

| t°C | β | α | METHODE DE CALCUL |
|-----|---------|----------|---|
| 305 | | 1,2 | $\text{Ln}(\frac{dV}{dt}) + \frac{eV}{kT} = f(\text{Ln } P_{\text{O}_2})$ |
| 325 | 1,2 | | |
| 364 | | 1,06 | $\text{Ln}(t + t_0) = f(\text{Ln } P_{\text{O}_2})$ à $V = \text{Cste}$ |
| 371 | | 0,82 | $\text{Ln}(\frac{dV}{dt}) + \frac{eV}{kT} = f(\text{Ln } P_{\text{O}_2})$ |
| 389 | 0,96 | | Figure 13 |
| 440 | 0,98 | | |

TABLEAU VI

Aux températures inférieures ou égales à 270°C, l'adsorption d'oxygène donne lieu à des variations du potentiel de surface faibles et lentes et de ce fait difficilement exploitables. Ceci indique que le mécanisme d'adsorption de l'oxygène est différent et certainement plus complexe que celui qui a été décrit précédemment.

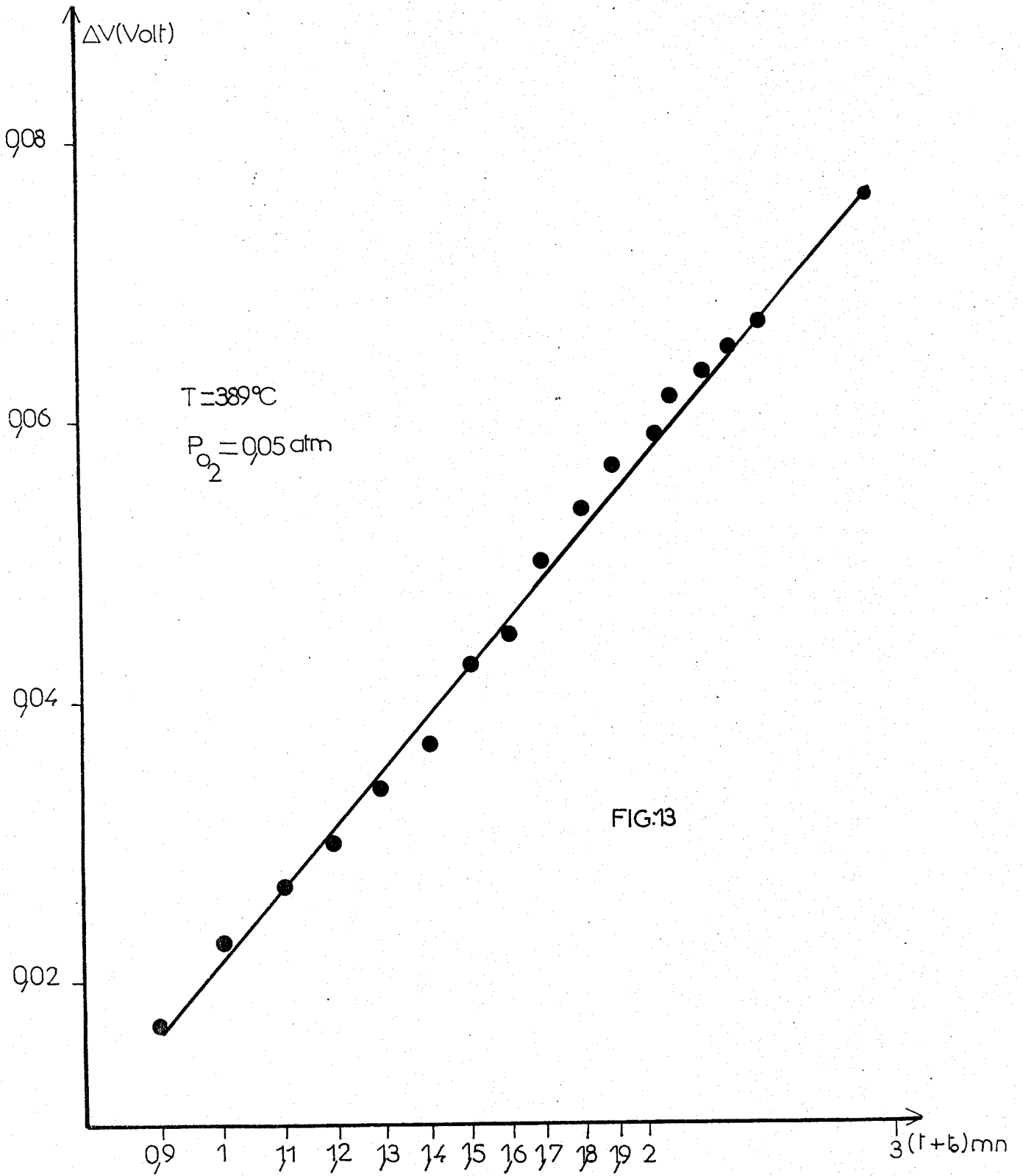


FIG. 13



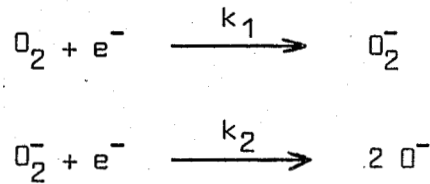
- MoO₃ :

- 400°C < t < 450°C :

Dans cet intervalle de température, la loi cinétique de variation du potentiel de surface lors de l'adsorption d'oxygène est :

$$\frac{dV}{dt} = K P_{O_2} \exp(- eV/kT) \quad (\text{Tableau VII})$$

Le mécanisme d'adsorption de l'oxygène rendant compte de la loi cinétique établie est le suivant :



Comme dans le cas de Bi₂O₃, l'adsorption d'oxygène sur MoO₃ entre 400°C et 450°C est un phénomène rapide. Il est possible d'appliquer l'état quasi stationnaire à l'espèce O₂⁻, ce qui donne :

$$\frac{dV}{dt} = K P_{O_2} \exp(- eV/kT)$$

| t°C | α | METHODE DE CALCUL | β | |
|-------|------|---|------|----------|
| 450°C | 0,91 | Ln(t+t ₀) = f(Ln P _{O₂}) | 1,04 | Figure 4 |

TABLEAU VII

- 270°C < t < 360°C :

L'étude cinétique dans cet intervalle de température est réalisée en augmentant successivement la pression d'oxygène au cours de l'adsorption. A chaque augmentation de pression, le potentiel de surface de l'oxyde décrit une vague puis augmente très lentement suivant une pente $\frac{dV}{dt}$ pratiquement constante. L'étude du potentiel de surface de MoO₃ à $\frac{dV}{dt} = \text{cste}$ en fonction de la pression d'oxygène donne la loi :

$$V = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

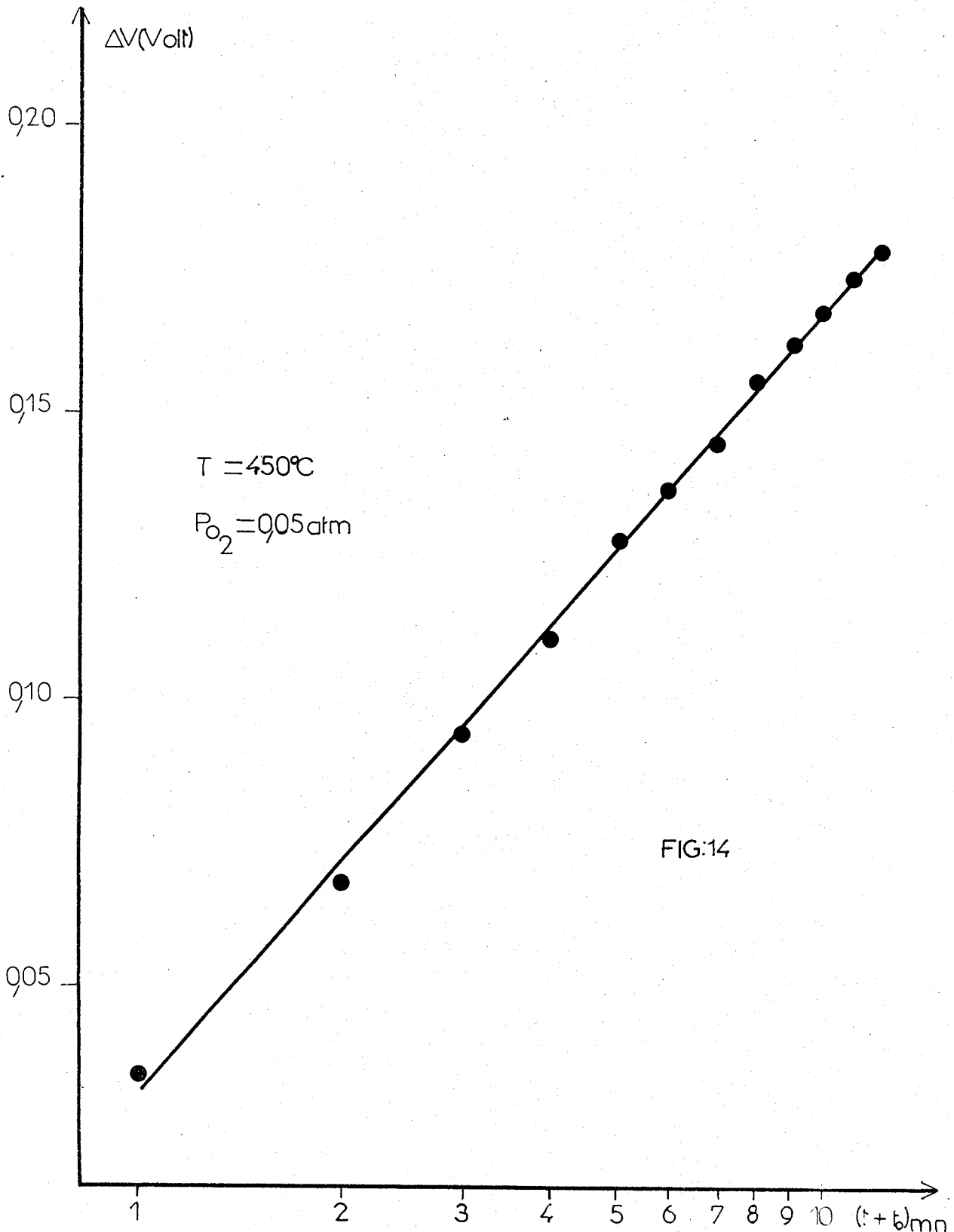


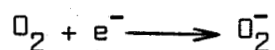
FIG:14

BUS
LIFE

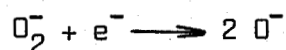
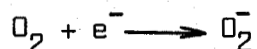
Une illustration de cette loi à 333°C est présentée fig. 15, le rapport kT/ep est égal à 1,02.

Les réactions d'adsorption de l'oxygène pouvant expliquer cette loi sont :

- l'adsorption de l'espèce O_2^- :



- ou l'adsorption de l'espèce O^- comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent :



Ces deux mécanismes conduisent à la même loi cinétique de variation du potentiel de surface :

$$\frac{dV}{dT} = K P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) = \text{cste}$$

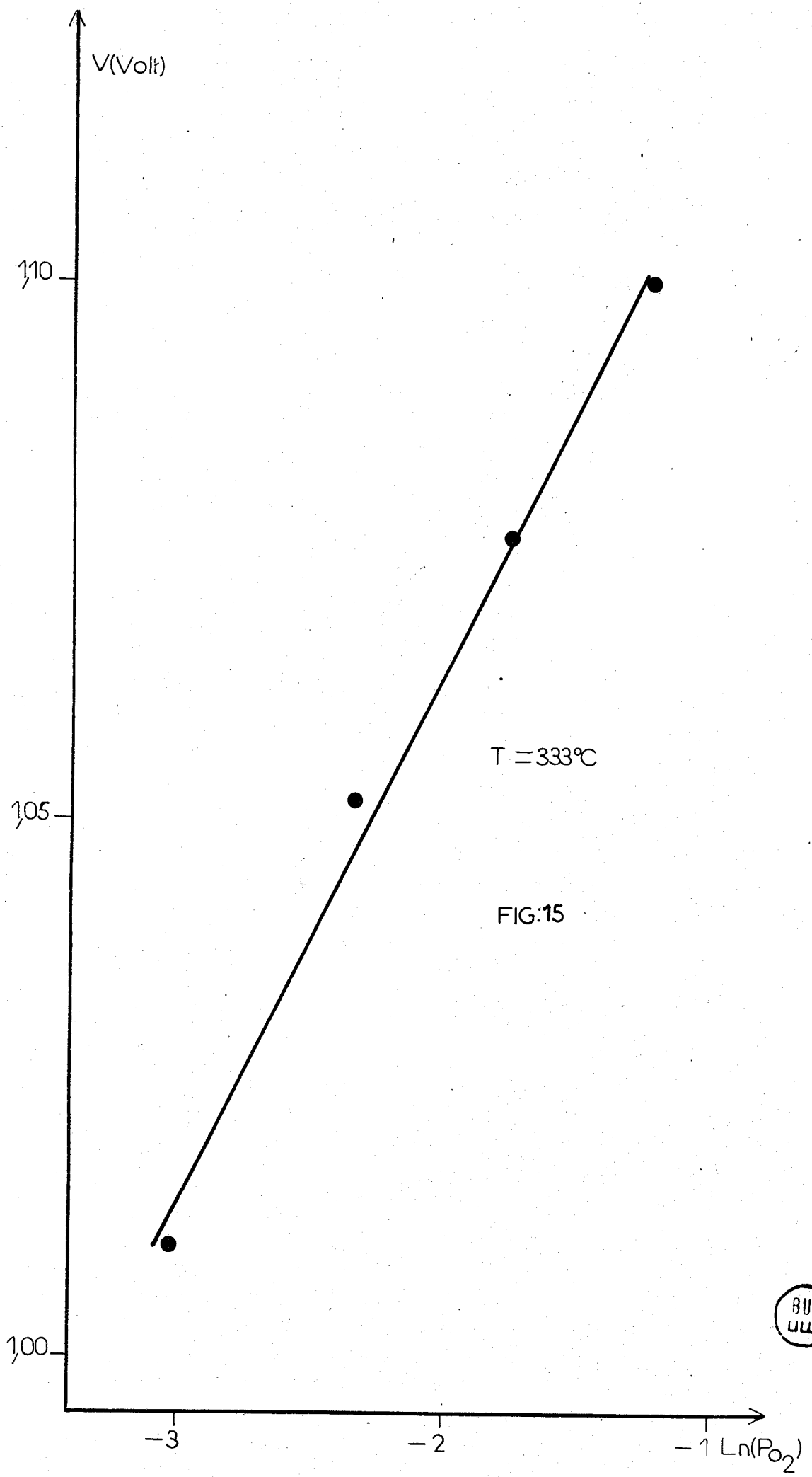
La diminution de la pression d'oxygène à la fin de l'étude entraîne une diminution lente et continue du potentiel de surface. On ne peut pas dans ces conditions considérer qu'il existe un équilibre entre des espèces oxygène chargées de surface et le catalyseur.

L'hypothèse de la formation d'espèces O^- à la surface est à rejeter. En effet, si les espèces créées dans l'intervalle de température 270-360°C étaient les mêmes que dans l'intervalle 380-450°C, la courbe du potentiel à l'équilibre sous oxygène à température variable, devrait être une droite d'équation :

$$V = \frac{kT}{2e} \ln P_{O_2} + \text{constante}$$

dans tout l'intervalle de température 270-450°C. Or, la courbe expérimentale présente une rupture de pente à 380°C. Cette rupture de pente ne peut être due à la présence d'équilibres apparents, à température inférieure à 380°C car la courbe présentée sur la figure 5 est parfaitement reproductible lorsque la température croît ou décroît.

La rupture de pente observée à 380°C est donc due à un changement de la loi de variation du potentiel avec la température, donc à la présence d'espèces oxygène O_2^- à température inférieure à 380°C. Toutefois, la



$T = 333^\circ\text{C}$

FIG:15



preuve thermodynamique de l'existence de ces espèces, grâce à l'étude de l'équilibre $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$, n'a pu être réalisée, ceci compte tenu de la lenteur des phénomènes.

IV - CONCLUSION -

1° - Comparaison entre les oxydes $Bi_2Mo_3O_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 -

Les résultats obtenus pour ces trois oxydes sont résumés dans le tableau suivant :

| CATALYSEUR | INTERVALLE DE TEMPERATURE °C | CINETIQUE D'ADSORPTION d' O_2 | EQUILIBRE AVEC O_2 |
|------------------|------------------------------|---|---|
| $Bi_2Mo_3O_{12}$ | 270-400 | $\frac{dV}{dt} = k_1 P_{O_2}^{1/2} \exp(-2eV/kT)$ | $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ |
| Bi_2O_3 | 270-420 | $\frac{dV}{dt} = k_2 P_{O_2} \exp(-eV/kT)$ | $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ |
| MoO_3 | 300-380 | $\frac{dV}{dt} = k_3 P_{O_2} \exp(-eV/kT)$ | $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ supposé |
| | 380-450 | $\frac{dV}{dt} = k_4 P_{O_2} \exp(-eV/kT)$ | $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2O^-$ |
| | > 450 | | $O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$ |

Les solides $Bi_2Mo_3O_{12}$ et Bi_2O_3 présentent le même équilibre avec l'oxygène à partir de 270°C. Leur potentiel de surface à 400°C après stabilisation sous atmosphère oxygène sont respectivement de 0,9 et -0,2 V et dans les mêmes conditions, la cinétique d'adsorption de l'oxygène est beaucoup plus rapide sur Bi_2O_3 que sur $Bi_2Mo_3O_{12}$. Malgré ces différences de comportement, les données thermodynamiques que sont l'équilibre avec l'oxygène et le domaine de stabilité de l'espèce O^{2-} , confèrent à ces deux oxydes des propriétés voisines. Cela avait été noté par GRZYBOWSKA [88]. Par contre l'oxyde MoO_3 en présence d'oxygène, se comporte comme les oxydes Co_3O_4 et V_2O_5 déjà étudiés au laboratoire.

En effet, l'évolution du potentiel de surface en fonction de la température permet de déterminer trois domaines d'existence des espèces O_2^- , O^- et O^{2-} . Il faut toutefois remarquer que ces domaines sont nettement différents de ceux des oxydes précédemment cités.

2° - Signification physique de l'équilibre $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$

La loi de variation $V = kT/4e \ln P_{O_2} + \text{constante}$ signifie qu'il y a transfert de quatre électrons par molécule oxygène adsorbée. L'espèce oxygène formée est donc O^{2-} , même si des espèces O_2^- et O^- peuvent exister en tant qu'intermédiaires de la réaction d'adsorption. Les espèces oxygène O_2^- et O^- sont aisément stabilisées à la surface d'un oxyde [34]. Ce sont des espèces labiles, faiblement liées au solide. Par contre, l'espèce oxygène O^{2-} est stabilisée si le champ électrique créé par les cations, qui constituent son site d'adsorption, est suffisamment grand. Ceci est possible si l'espèce oxygène O^{2-} est incorporée dans les couches superficielles du réseau lors de sa formation. En effet, bien que le potentiel de Madelung à la surface du réseau soit plus faible qu'à l'intérieur du solide [89,90,91], il permet la stabilisation de l'espèce O^{2-} dans les premières couches atomiques de la surface de l'oxyde. Ce dernier point signifie que l'équilibre entre l'oxygène gazeux et l'espèce O^{2-} s'accompagne forcément d'un échange entre l'oxygène du cristal et l'oxygène gazeux.

3° - Nature des espèces adsorbées et sélectivité des catalyseurs -

Le tableau suivant retrace l'ensemble des résultats concernant les différentes espèces oxygène adsorbées sur des oxydes catalyseurs telles qu'elles ont pu être mises en évidence par la technique de mesure du potentiel de surface.

| OXYDE | INTERVALLE DE TEMPERATURE °C | ESPECE OXYGENE | COMPORTEMENT CATALYTIQUE |
|---|------------------------------|----------------------------------|---|
| Co ₃ O ₄ | 20 - 150 | O ₂ ⁻ [32] | Oxydation totale |
| | 300 - 400 | O ⁻ [32] | |
| V ₂ O ₅ et V ₂ O ₅ /TiO ₂ | 20 - 120 | O ₂ ⁻ [33] | Oxydation totale |
| | 260 - 380 | O ⁻ [33] | Oxydation sélective des aromatiques |
| | > 380 | O ²⁻ [33] | |
| Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ | > 270 | O ²⁻ | Oxydation sélective de C ₃ H ₆ et du butène-1 |
| Bi ₂ O ₃ | > 270 | O ²⁻ | Oxydation sélective du propène en benzène et 1-5 hexadiène |
| MoO ₃ | 300 - 380 | O ₂ ⁻ | Oxydation sélective du propène |
| | 380 - 450 | O ⁻ | |
| | > 450 | O ²⁻ | |

L'ensemble des résultats présentés dans ce tableau montre que la nature de l'espèce oxygène adsorbée à la surface du catalyseur oriente très fortement la réaction catalytique.

- Dans le cas des espèces électrophiles, comme O₂⁻ et O⁻, il y a réaction avec l'oléfine ou l'hydrocarbure saturé pour former CO₂ et H₂O.

- Dans le cas d'un équilibre entre l'oxygène gazeux et l'espèce O²⁻, c'est-à-dire avec l'oxygène du cristal, il y a incorporation d'atomes oxygène dans le squelette hydrocarboné adsorbé et donc oxydation ménagée.

BUS
LILLE

Ces résultats sont en accord avec la classification de BIELANSKI et HABER et montrent l'importance des mesures du potentiel de surface qui, en précisant la nature de l'équilibre oxygène-oxyde, permettent de prévoir si un catalyseur sera susceptible d'être sélectif ou non.

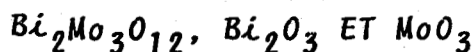
--0000000--

CHAPITRE IV

-0-0-0-0-0-0-

CORRELATION ENTRE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

ET POTENTIEL DE SURFACE POUR LES OXYDES



--0000000--

I - RESULTATS -

1° - Variations du potentiel de surface avec la température en mélange réactionnel -

- Bi₂Mo₃O₁₂ :

L'étude des variations du potentiel de surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ en fonction de la température a été réalisée en présence du mélange réactionnel propène-oxygène, ceci pour deux rapports $P_{\text{O}_2}/P_{\text{propène}}$ différents. Ces courbes sont présentées sur la figure 16.

On note la présence de trois régions sur ces courbes :

- Une première région comprise entre 25 et 220°C où le potentiel évolue peu.
- Une région entre 220°C et 340 ± 20°C où le potentiel croît linéairement. Dans ce domaine de température, le potentiel est indépendant de la pression partielle d'oxygène, mais varie de façon partiellement irréversible avec la pression partielle de propène.
- Une région comprise entre 340°C et 400°C où on note une variation linéaire du potentiel avec une pente inférieure à celle observée précédemment, provoquant ainsi une cassure à une température voisine de 340°C. Au-dessus de cette température, les variations du potentiel avec les pressions de propène et d'oxygène sont parfaitement réversibles.

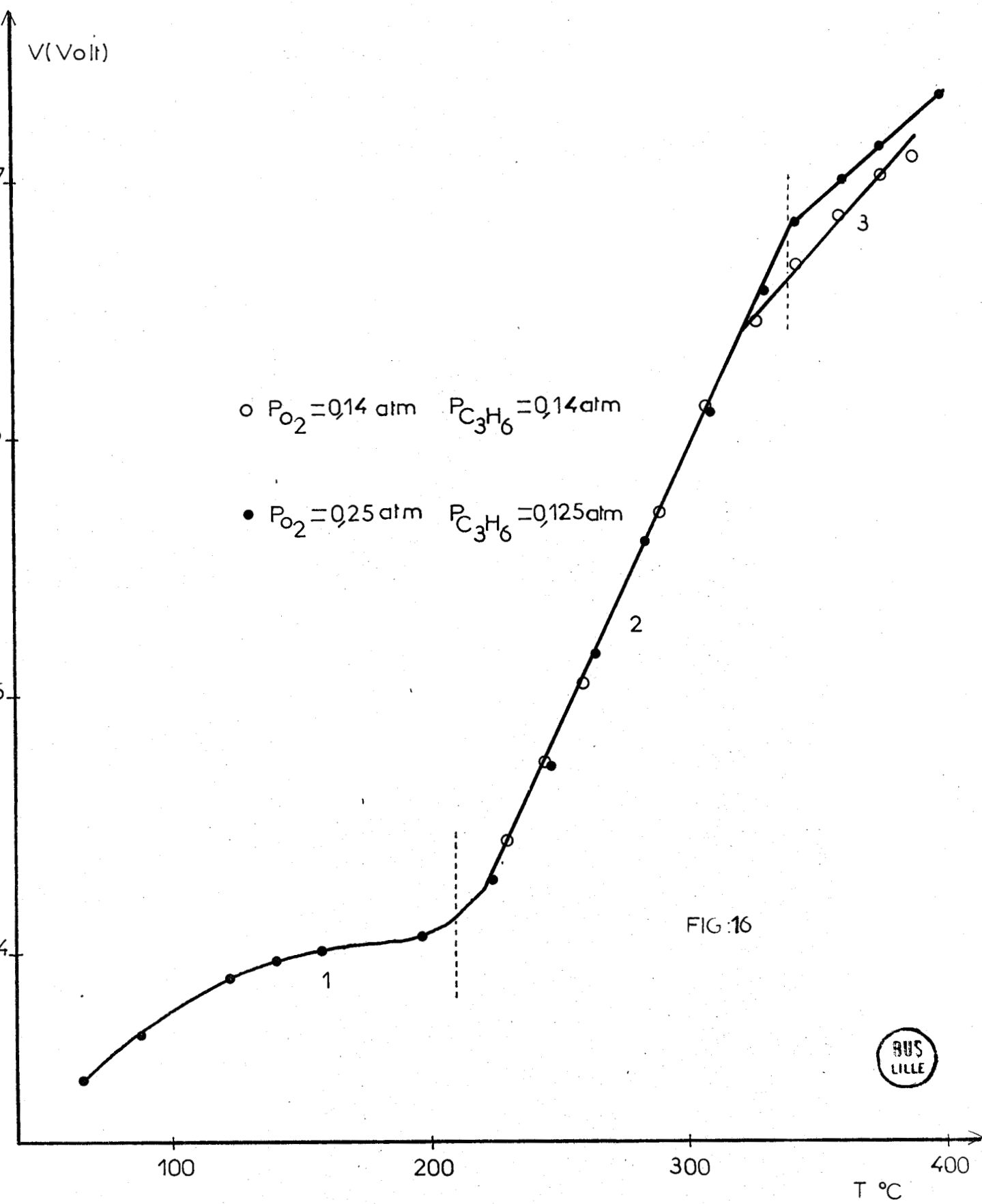


FIG. 16



Une illustration de l'irréversibilité des variations du potentiel de surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ avec la pression de propène, dans le domaine de température 220-340°C, est donnée sur la figure 17.

Partant du point A, par diminution de la température, le potentiel décroît suivant la courbe I, en B, la pression partielle de propène est alors augmentée de 0,034 atm. à 0,1 atm., la pression partielle d'oxygène restant inchangée, le potentiel décroît jusqu'en C, la pression initiale de propène 0,034 atm. est à nouveau établie, le potentiel augmente jusqu'à atteindre le point D. Les conditions de mesure correspondant aux points B et D sont identiques : mêmes pressions partielles des gaz et même température, cependant les potentiels des états B et D diffèrent de 28 mV. Par augmentation de la température, partant de D, le potentiel suit la courbe II et rejoint la courbe I à 350°C environ.

- Bi_2O_3 :

En présence du mélange réactionnel propène-oxygène, les variations du potentiel de surface de Bi_2O_3 en fonction de la température sont présentées sur la figure 18. Comme dans le cas de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, il est possible de déterminer trois régions de température sur cette courbe.

- Une première région pour $t < 250^\circ\text{C}$.
- Une seconde région comprise entre 250 et 350°C où le potentiel évolue linéairement et n'est pas sensible à une variation de la pression partielle de propène.
- Une troisième région comprise entre 350 et 420°C où le potentiel évolue également linéairement mais faiblement avec la température, provoquant ainsi une rupture de pente. Dans cette zone, les variations du potentiel de surface avec les pressions partielles de propène et d'oxygène sont totalement réversibles et reproductibles.

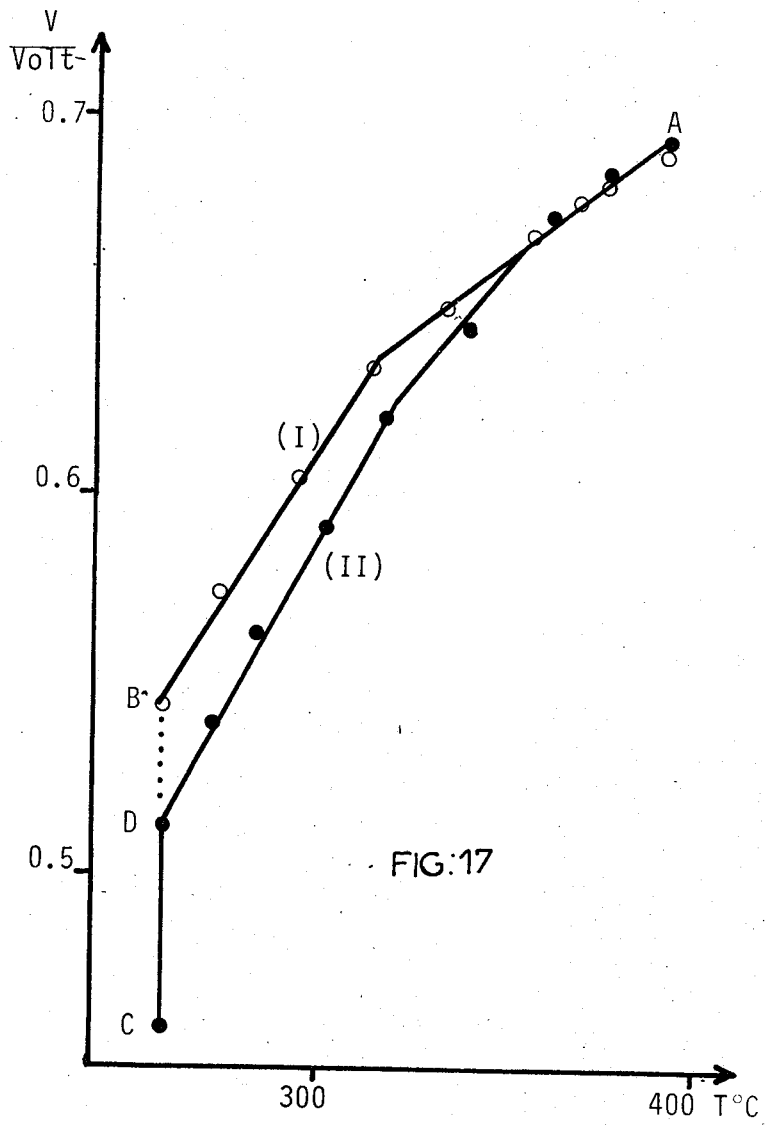


FIG:17



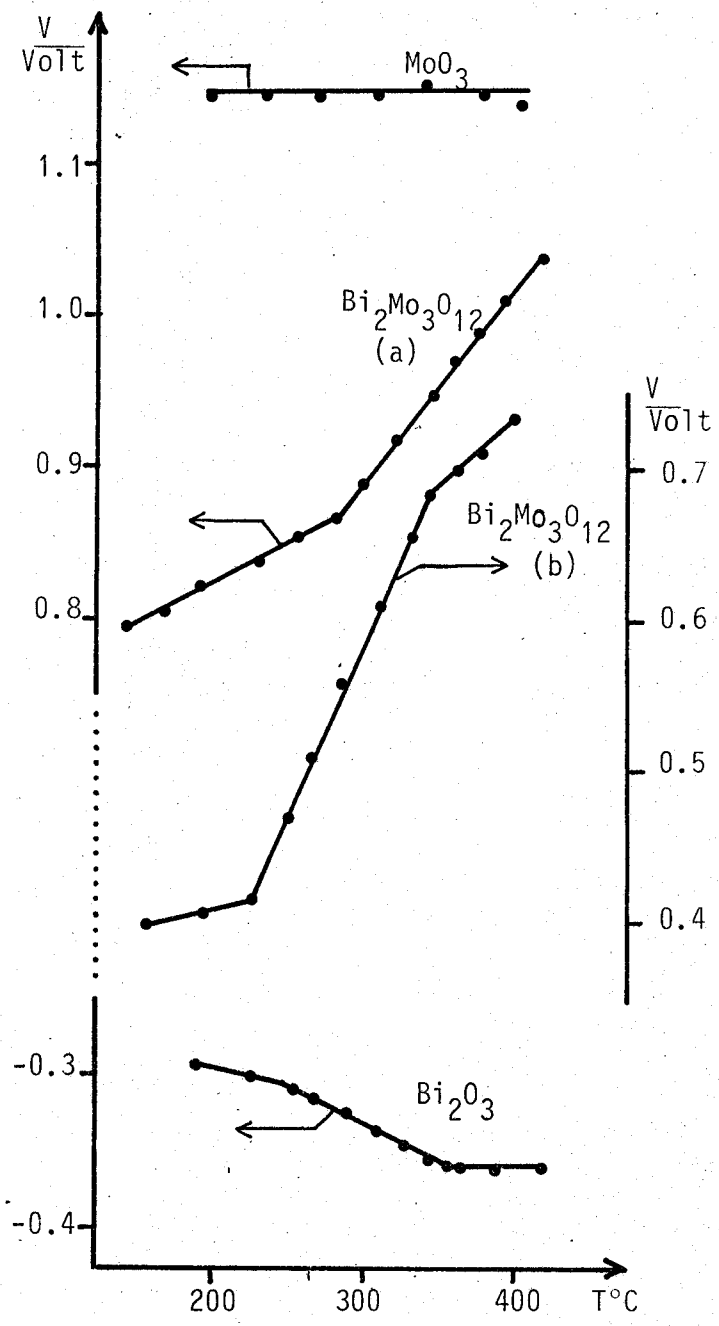


FIG:18



- MoO₃ :

Les variations du potentiel de surface de MoO₃, placé sous mélange réactionnel à température variable, sont présentées figure 18. Le potentiel de surface de MoO₃ reste pratiquement constant entre 200°C et 410°C.

2° - Variations des paramètres cristallographiques avec la température -

- Bi₂Mo₃O₁₂ et Bi₂O₃ :

L'évolution des paramètres cristallographiques des oxydes Bi₂Mo₃O₁₂ et Bi₂O₃ avec la température sous atmosphère oxygène sont respectivement présentées sur les figures 19 et 20. Ces deux oxydes cristallisent dans le système monoclinique. L'expansion du volume de la maille de ces oxydes, lorsque la température croît, présente un accident pour une température voisine de 310°C. De part et d'autre de cette cassure, l'évolution du volume est linéaire avec une pente plus importante pour les températures élevées. La rupture observée dans les variations du volume, fonction de tous les paramètres de la maille, n'apparaît pas forcément dans chacun des paramètres des mailles de Bi₂Mo₃O₁₂ et Bi₂O₃, figures 19 et 20. En particulier, le paramètre a de la maille de Bi₂Mo₃O₁₂ reste constant avec la température.

- MoO₃ :

L'étude de l'évolution du volume et des paramètres de MoO₃ est présentée sur la figure 21. L'oxyde MoO₃ cristallise dans le système orthorhombique et l'étude cristallographique est réalisée sous atmosphère d'oxygène. L'évolution du volume et des paramètres de la maille de MoO₃ est parabolique et régulière dans tout l'intervalle de température 60-500°C, exception faite du paramètre c qui reste constant.

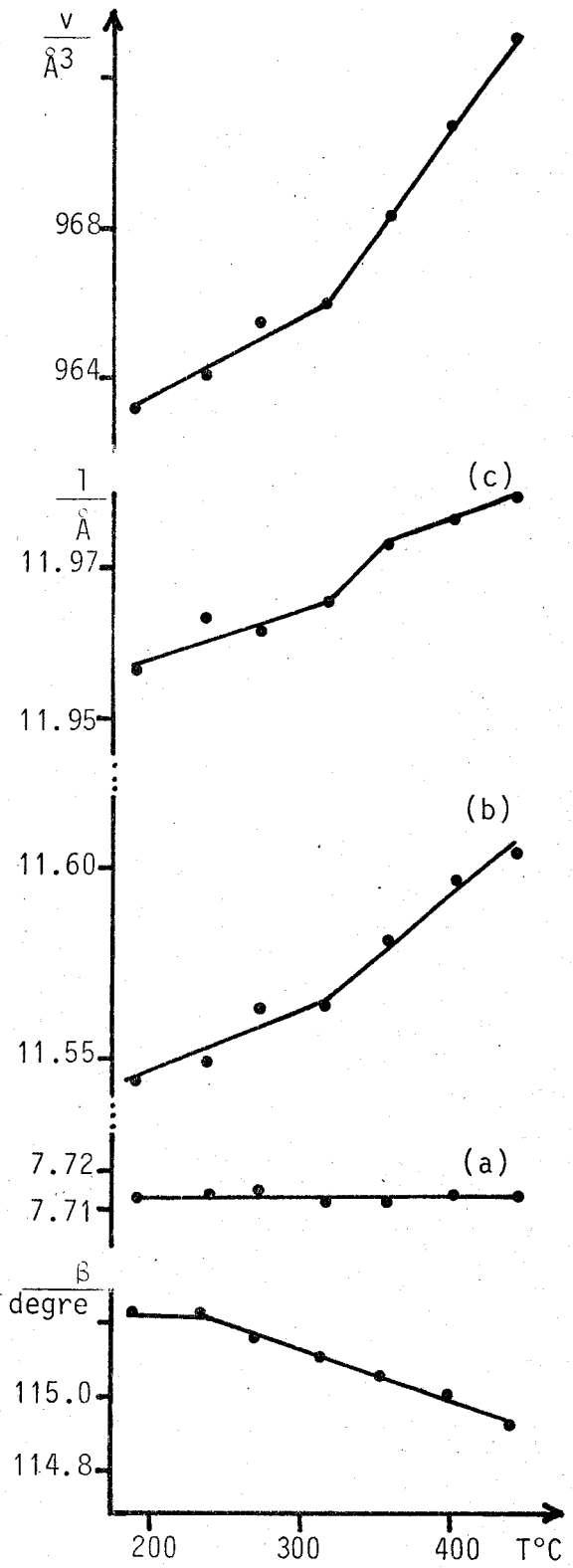


FIG.19

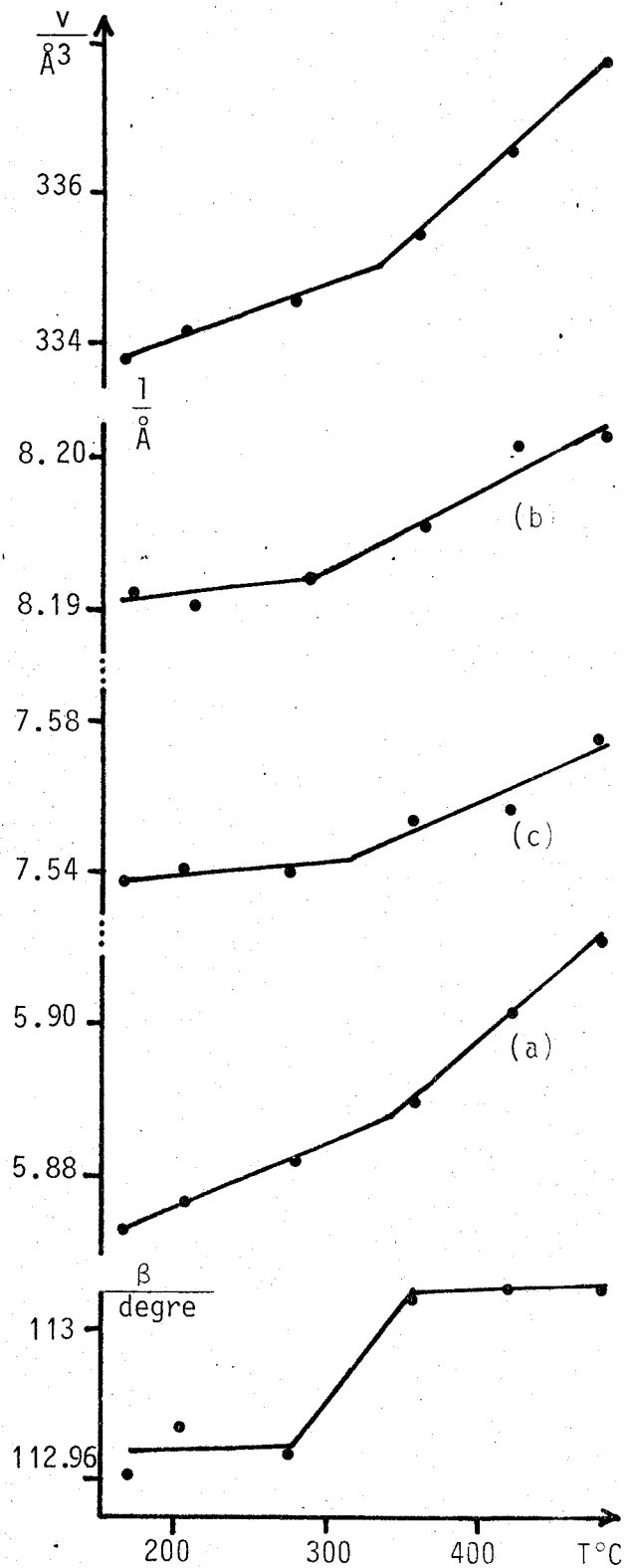


FIG.20



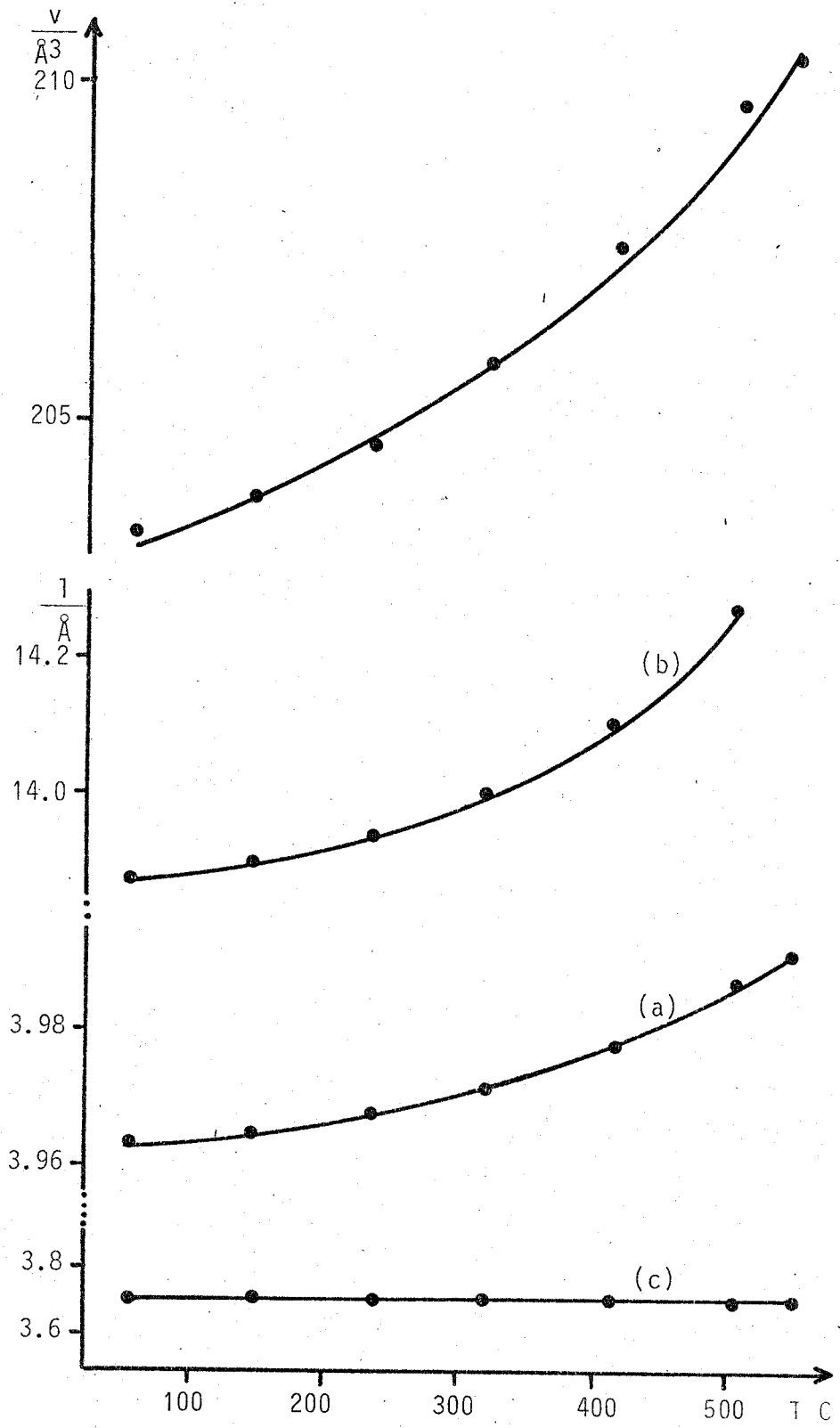


FIG:21



II - DISCUSSION -

1° - Corrélation entre l'évolution des propriétés cristallographiques et celle du potentiel de surface -

En mélange réactionnel, les variations du potentiel de surface en fonction de la température des oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 présentent une cassure à une température de $340 \pm 20^\circ\text{C}$. De part et d'autre de cette cassure, les variations du potentiel de surface de ces solides avec les pressions partielles d'oxygène et de propène ne sont pas identiques, indiquant une interaction différente entre le solide et la phase gaz. Dans les mêmes conditions d'étude, le potentiel de surface de MoO_3 reste constant.

L'étude de l'interaction entre l'oxygène gazeux et la surface des oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 en fonction de la température ne permet pas d'expliquer ce changement. En effet, sur $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, la loi cinétique d'adsorption de l'oxygène : $dV/dt = K P_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(-2 eV/kT)$ et l'équilibre $\text{O}_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ sont les mêmes dans tout l'intervalle de température $270-400^\circ\text{C}$.

Bi_2O_3 présente la loi cinétique d'adsorption de l'oxygène $dV/dt = K' P_{\text{O}_2} \exp(-eV/kT)$ et l'équilibre $\text{O}_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ également valables dans l'intervalle de température $270-420^\circ\text{C}$.

Par contre, l'étude cristallographique montre qu'il existe également un changement de propriété des cristaux de Bi_2O_3 et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: l'évolution du volume et de certains paramètres des mailles de ces deux oxydes présente une cassure à une température voisine de 310°C alors que le volume et les paramètres de MoO_3 augmentent de façon parabolique dans le même intervalle de température.

Le changement des propriétés des solides $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 ne s'accompagne d'aucune transition de phase cristallographique. Bien que ces deux oxydes cristallisent dans le système monoclinique, leur structure est différente. Une structure cristallographique précise n'est donc pas à l'origine du changement de propriété de ces cristaux.

Par contre ce changement ne s'observe qu'en présence de bismuth, aussi bien en cristallographie qu'en potentiel de surface. Si on admet que les modifications observées ont la même origine, il est probable qu'elles sont dues à une évolution brutale de la nature physique du

système constitué par le bismuth et les oxygènes qui lui sont liés, entraînant une dilatation de la maille.

2° - La réactivité de la liaison Bi-O -

L'étude gravimétrique réalisée sur $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ montre que la réduction du solide par le propène et sa réoxydation sous oxygène après traitement réducteur à 400°C interviennent à partir de 340°C. Les variations de masse excluent une simple interaction entre la surface du solide et la phase gazeuse. Elles montrent au contraire une participation importante de l'oxygène du solide, possible si l'ensemble de l'oxygène du cristal devient mobile à 340°C. Cette mobilité de l'oxygène du réseau apparaissant vers 340°C confirme bien l'hypothèse précédente concernant une modification de la liaison Bi-O dans le sens probable d'un allongement et d'une réactivité accrue, ce qui permet à l'oxygène du réseau de participer aux réactions d'oxydation et de réduction du solide.

3° - Le processus d'oxydation de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dans les conditions catalytiques -

En présence de bismuth, l'équilibre $\text{O}_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ s'établit sous atmosphère d'oxygène à partir de 270°C sur les solides étudiés. Cet équilibre signifie l'échange entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du cristal et requiert la mobilité de l'oxygène de surface des oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 à partir de 270°C. La comparaison entre les comportements sous oxygène des trois oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 montre donc que le bismuth est l'élément nécessaire à l'établissement de l'équilibre $\text{O}_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ et que la mobilité de l'oxygène lié à ce cation intervient à la surface des solides $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 dès 270°C. Or, les études gravimétriques qui rendent compte de l'ensemble du solide, ne révèlent aucune variation de masse détectable à cette température, que ce soit pour la réduction de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sous propène ou sa réoxydation sous oxygène après traitement réducteur à 400°C.

Ceci montre que le changement des propriétés physiques du bismuth, responsable de la mobilité de l'oxygène qui lui est lié, intervient à une température qui dépend de la profondeur de ce cation dans le solide. A 270°C, l'oxygène lié au bismuth devient mobile à la surface du solide. Le même phénomène se produit à 340°C pour la totalité du solide, entraînant ainsi la mobilité de l'oxygène dans l'ensemble du cristal de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Entre ces deux températures, les solides $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3

ont un comportement intermédiaire, ce qui explique l'imprécision de la température de transition pour ce qui concerne l'évolution du potentiel de surface en mélange réactionnel et les paramètres cristallographiques de ces deux oxydes.

En mélange réactionnel, une augmentation de la pression de propène à 260°C provoque une diminution du potentiel de surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ du point B au point C, figure 17. Le retour à la pression de propène initiale ramène le potentiel de surface jusqu'au point D, provoquant ainsi une variation irréversible du potentiel de surface, matérialisée par l'écart entre les points B et D, figure 17. Cet écart de potentiel est conservé jusqu'à 320°C environ et annulé à 350°C, figure 17. La variation irréversible du potentiel de surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ à 260°C ne peut correspondre qu'à la réduction superficielle du solide. L'annulation de l'écart de potentiel de surface entre les courbes I et II signifie la réoxydation de la surface du cristal. Or cette réoxydation commence dès 320°C pour être complète à 350°C. L'ensemble des résultats précédents, en démontrant le changement de réactivité de l'oxygène lié au bismuth entre 270°C et 340°C, indiquent que la réoxydation à 350°C du solide $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ concerne les cations bismuth de surface. Pourtant la mobilité de l'oxygène lié au bismuth de surface s'établit dès 270°C. D'autre part, la vitesse d'adsorption de l'oxygène gazeux à la surface de cet oxyde suit la loi d'Elovich $v = K P_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(-2 \text{ eV}/kT)$. La valeur de V en mélange réactionnel étant inférieure de 0,3 Volt à sa valeur sous atmosphère oxygène, figure 19, l'adsorption d'espèces O^{2-} et la réoxydation des cations bismuth de surface devraient être facilitées dès 270°C. L'absence de réoxydation de la surface du solide à 270°C peut être expliquée de deux façons :

- soit le propène occupe un site contenant le bismuth de telle sorte que l'oxygène gazeux ne puisse le réoxyder,
- soit le cation bismuth fait intervenir l'oxygène plus profond du cristal pour se réoxyder.

Cette dernière explication correspond vraisemblablement à la réalité. En effet il est nécessaire d'attendre 350°C, donc la mobilité de l'ensemble de l'oxygène du cristal de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pour que la réoxydation des cations bismuth de surface, soit complète alors que leur réactivité change dès 270°C. D'autre part, l'intervention d'oxygène du

crystal plus profond, peu mobile entre 270 et 340°C rend limitante l'étape de réoxydation des cations bismuth de surface dans cet intervalle de température. Ceci explique l'absence de variations du potentiel de surface avec la pression partielle d'oxygène en mélange réactionnel à $t < 340^\circ\text{C}$.

4° - Processus de réoxydation du solide et mécanisme catalytique sur $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -

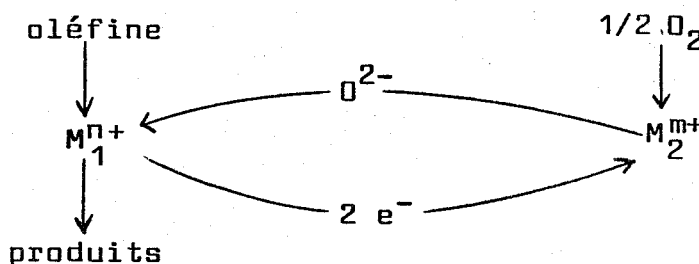
A des températures supérieures à 340°C, les cations bismuth de surface après leur réduction par le propène, sont rapidement réoxydés par l'oxygène du cristal. Il s'en suit une diffusion de l'oxygène du cristal vers les cations bismuth de surface et la nécessité de régénérer l'oxyde grâce à l'oxygène gazeux. Celle-ci s'effectue grâce à l'adsorption d'oxygène sous forme d'espèce O^{2-} et leur diffusion de la surface du solide vers l'intérieur. La diffusion rapide de l'oxygène O^{2-} dans deux sens : de son lieu d'adsorption vers l'intérieur du cristal et de l'intérieur du cristal vers les cations bismuth réduits à la surface du solide, permet l'établissement d'un état stationnaire entre la vitesse d'adsorption de l'oxygène gazeux et la vitesse de réduction du solide. Cet état stationnaire est caractérisé par des variations réversibles du potentiel de surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ avec les pressions d'oxygène et de propène.

L'étude permet de préciser la nature du processus d'oxydation du solide dans les conditions catalytiques, c'est-à-dire sous mélange réactionnel à 400°C :

- Il présente un site de surface faisant intervenir le cation bismuth. Lors de sa réduction par le propène, ce site est réoxydé par l'oxygène du cristal. Cette réoxydation s'effectue vraisemblablement grâce à un mécanisme concerté tel que la réduction par le propène et la réoxydation de ce site par l'oxygène du réseau se suivent immédiatement.
- La diffusion de l'oxygène du cristal est nécessaire dans deux sens : de l'intérieur du solide vers la surface et du lieu d'adsorption de l'oxygène vers l'intérieur du solide. La nature du site d'adsorption de l'oxygène gazeux reste indéterminée, mais il est vraisemblable que le bismuth, dans un état donné, soit capable de former l'espèce O^{2-} à partir de l'oxygène gazeux.

Ce processus montre qu'une propriété essentielle de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pour la catalyse d'oxydation ménagée est la mobilité de l'oxygène du réseau à partir de 340°C . Il s'établit alors une interaction directe entre la phase gazeuse et l'ensemble de l'oxygène du solide, favorable à la participation d'une part importante de l'oxygène du cristal pour la réaction catalytique.

Le mécanisme décrit dans la littérature fait intervenir deux sites et la migration d'oxygène entre ceux-ci. Il est illustré par le schéma suivant :



- Le site M_2^{m+} est capable d'adsorber l'oxygène sous forme d'ions O^{2-} .
- Le site M_1^{n+} oxyde l'oléfine en acroléine et utilise pour cela l'oxygène du cristal.
- L'oxygène adsorbé migre du site n° 2 au site n° 1 pour régénérer ce dernier.

Les résultats de l'étude sont en parfait accord avec ce mécanisme. Ils montrent que le site M_1^{n+} contient le cation bismuth et que le site M_2^{m+} peut également contenir ce cation sous une forme différente.

5° - Conséquences du changement de réactivité de la liaison Bi-O dans les mesures catalytiques -

a) Mesures cinétiques de KEULKES -

Les études cinétiques réalisées par KEULKES montrent la présence de deux domaines de température pour le solide $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [58]. Un premier domaine pour $t < 350^\circ\text{C}$ est caractérisé par des ordres de réaction nuls par rapport à l'oxygène et au propène, une énergie

d'activation voisine de 40 kcal/mole et une faible activité catalytique [92]. Le second domaine pour $t > 350^{\circ}\text{C}$ est caractérisé par des ordres de 1 pour le propène et zéro pour l'oxygène, d'une énergie d'activation voisine de 20 kcal/mole et d'une grande activité [92].

Au vu de la discussion précédente, nous pouvons interpréter les résultats de KEULKS de la façon suivante.

La grande énergie d'activation observée pour $t < 350^{\circ}\text{C}$ correspond à l'étape d'oxydation du cation bismuth de surface réduit par le propène, au moyen de l'oxygène du réseau. Cette étape étant déterminante, la vitesse de la réaction catalytique est indépendante des pressions de propène et d'oxygène et les ordres de réaction sont nuls.

A haute température, le changement de réactivité de la liaison Bi-O dans l'ensemble du cristal se produit, augmentant la vitesse de la migration de l'oxygène. L'étape déterminante devient la formation de l'espèce allyle du propène qui requiert une énergie d'activation voisine de 20 kcal/mole. Dans ces conditions, les ordres de réaction deviennent 1 par rapport au propène et zéro par rapport à l'oxygène. Le changement important d'activité observé par KEULKS entre 300 et 400°C [92] s'explique par l'établissement du processus de migration de l'oxygène dans l'ensemble du réseau, permettant la réoxydation rapide des cations bismuth de surface réduits. Le fait que la sélectivité reste pratiquement constante, alors que l'activité est multipliée par 700 environ, suggère que le mécanisme catalytique est le même de part et d'autre de 350°C. Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude précédente qui a montré un processus d'oxydation du solide identique dans l'intervalle 270°C-400°C.

b) Spécificité du bismuth :

Le changement de réactivité observé à 340°C est lié à une modification de la force de liaison Bi-O. Dans ces conditions, on doit observer systématiquement cette propriété sur tous les oxydes à base de bismuth. Ceci est confirmé par de nombreuses études :

- IONESCU et coll., en étudiant la conductivité en mélange réactionnel, d'un molybdate de bismuth supporté [93] et d'un molybdate de bismuth complexe [94] observent une cassure à une température voisine de 310°C.

- Les études cinétiques de KEULKS réalisées sur la phase β [41], ainsi que les phases γ et $\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ [58] montrent toutes un changement de comportement à une température voisine de 350°C . Ceci a également été montré pour un molybdate de bismuth complexe [95].
- La même observation a été réalisée par SCHUIT dans une étude de l'oxydation du butène sur les trois phases de molybdate de bismuth [96], [97].

III - CONCLUSION -

La corrélation effectuée entre les mesures de potentiel de surface et les mesures cristallographiques et gravimétriques a montré qu'un phénomène de nature physique, spécifique du bismuth, permet un changement de la réactivité de la liaison Bi-O dans l'ensemble du cristal de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ à 340°C . Ce changement de réactivité, en provoquant la mobilité de l'oxygène du cristal, permet la réoxydation rapide des cations bismuth de surface provoquant ainsi une augmentation considérable de l'activité catalytique entre 300 et 400°C . Le processus d'oxydation du solide est particulier. Il montre que, dès 340°C , il existe une interaction directe entre la phase gazeuse en mélange réactionnel et l'oxygène du cristal. Cette interaction permet l'établissement d'un état stationnaire entre la vitesse d'oxydation et de réduction du solide à haute température.

CONCLUSION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

I - ROLE DES ESPECES OXYGENE CHARGÉES ADSORBÉES A LA SURFACE DES CATALYSEURS D'OXYDATION -

L'étude des variations du potentiel de surface des oxydes $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 placés sous oxygène a permis l'identification des espèces oxygène adsorbées à la surface de ces solides. $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2O_3 adsorbent l'espèce O^{2-} à partir de 270°C . MoO_3 adsorbe les espèces O_2^- , O^- et O^{2-} respectivement dans les intervalles de température $300-380^\circ\text{C}$, $400-450^\circ\text{C}$ et à $T > 450^\circ\text{C}$. La corrélation entre la nature des espèces oxygène adsorbées et le comportement catalytique de ces trois solides et d'autres catalyseurs déjà étudiés au laboratoire nous a permis de relier la nature de l'espèce oxygène adsorbée et les propriétés catalytiques des oxydes :

- Les oxydes qui adsorbent l'oxygène sous forme d'espèces O_2^- et O^- mènent à l'oxydation totale.
- Les oxydes qui adsorbent l'oxygène sous forme d'espèces O^{2-} conduisent à l'oxydation ménagée.

D'autre part, l'étude sous oxygène a permis d'établir les lois cinétiques d'adsorption des espèces chargées à la surface de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 . La vitesse d'adsorption de ces espèces dépend exponentiellement de la hauteur de la barrière de potentiel, elle-même fonction de la charge de la surface du solide. Dans les conditions catalytiques, l'adsorption d'espèces chargées constitue une étape du mécanisme d'oxydation. La hauteur de la barrière de potentiel est donc un paramètre

important. Il est nécessaire de tenir compte de sa valeur et de ses variations durant la catalyse pour décrire de façon complète le mécanisme catalytique et l'état de la surface des catalyseurs d'oxydation.

II - SELECTIVITE DU COMPOSE $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ -

De nombreux cations sont capables de former l'espèce allyle du propène en l'absence d'espèce oxygène électrophile. HABER a montré que cette réaction était favorable sur un cluster MO_5 . Malgré une symétrie totalement différente, le bismuth et les oxygènes qui lui sont liés peuvent également conduire à la formation de cette espèce allyle. D'autre part, l'insertion d'oxygène dans le squelette hydrocarboné n'est pas spécifique du molybdène. Cette réaction, thermodynamiquement très facile, peut se produire sur de nombreux oxydes. La nature même des cations impliqués dans la réaction catalytique du solide $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ne suffit donc pas à expliquer la sélectivité de ce catalyseur.

L'ensemble de l'étude réalisée montre qu'une raison essentielle de la sélectivité et de l'activité du catalyseur est une propriété du solide permettant l'interaction directe entre la phase gazeuse et l'oxygène du cristal sans former d'espèces oxygène électrophiles en quantité importante. Cette propriété se manifeste de plusieurs façons :



- Etablissement de l'équilibre $\text{O}_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 \text{O}^{2-}$ sous atmosphère oxygène.

- Etablissement d'un processus d'oxydation du solide à plusieurs sites faisant intervenir l'oxygène du cristal dans les conditions de la catalyse :

* Des sites capables d'adsorber l'oxygène sous forme d'espèce O^{2-} .

* Le cation bismuth dans le cas de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ qui se réoxyde grâce à l'oxygène du réseau après sa réduction par le propène.

* La migration de l'oxygène de son lieu d'adsorption vers l'intérieur du réseau et de l'intérieur du cristal vers les cations bismuth réduits.

III - TEMPERATURE DE TRANSITION EN RELATION AVEC L'EQUILIBRE



L'étude du potentiel de surface des solides $Bi_2Mo_3O_{12}$, Bi_2O_3 et MoO_3 en mélange réactionnel, corrélée à une étude cristallographique a révélé qu'un changement de nature physique du système constitué par le bismuth et les oxygènes qui lui sont liés est à l'origine d'une augmentation de la réactivité de la liaison Bi-O. Ce changement de réactivité se produit à 270°C pour les liaisons Bi-O de surface, permettant ainsi l'établissement de l'équilibre $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ sur $Bi_2Mo_3O_{12}$ et Bi_2O_3 à partir de cette température. Le même phénomène se produit pour l'ensemble des liaisons Bi-O du cristal à 350°C environ, provoquant ainsi la mobilité des ions O^{2-} dans l'ensemble du solide $Bi_2Mo_3O_{12}$ et une augmentation considérable de l'activité catalytique.

Dans le cas de $Bi_2Mo_3O_{12}$, l'établissement de l'équilibre $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ à 270°C permet de prévoir le comportement de ce solide à plus haute température. Les solides MoO_3 , V_2O_5 et V_2O_5/TiO_2 ont un comportement voisin. En effet, l'équilibre $O_2 + 4 e^- \rightleftharpoons 2 O^{2-}$ s'établit à partir d'une température de transition dont la valeur dépend de l'oxyde et au-delà de laquelle apparaît l'oxydation ménagée. Le tableau suivant donne la température de transition des catalyseurs d'oxydation ménagée étudiés au laboratoire :

| CATALYSEURS | TEMPERATURE DE TRANSITION |
|------------------|---------------------------|
| $Bi_2Mo_3O_{12}$ | 270°C |
| Bi_2O_3 | 270°C |
| V_2O_5/TiO_2 | 380°C [33] |
| MoO_3 | 450°C |

La valeur de la température de transition est un paramètre très important pour la catalyse d'oxydation ménagée. La comparaison des oxydes $Bi_2Mo_3O_{12}$ et MoO_3 en est une parfaite illustration. La température de transition est 270°C pour le premier et 450°C pour le second. La

différence entre ces températures se retrouve directement dans leur comportement catalytique pour la transformation du propène en acroléine : $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ est actif et sélectif dès 400°C alors que MoO_3 ne le devient qu'à 550°C .

En conclusion, l'ensemble des propriétés nécessaires à l'oxydation ménagée apparaît au-delà d'une température de transition variable suivant les solides étudiés.

La valeur de cette température dépend des propriétés physiques du solide et présente une importance considérable pour la catalyse. Dans le cas de composés à base de bismuth, une propriété physique de ce cation permet l'oxydation ménagée à des températures peu élevées. D'autres catalyseurs comme V_2O_5 et MoO_3 , pour lesquels la température de transition est élevée, ne sont sélectifs qu'à haute température, 550°C pour MoO_3 .

L'étude des paramètres physiques dont dépend la température de transition devrait permettre de modifier le solide de façon à ce qu'il présente l'activité et la sélectivité les plus élevées à la température la plus basse possible.

Pour y parvenir, un choix important d'études s'offre :

- L'influence d'ajouts au catalyseur, pour expliquer l'utilité des molybdates de bismuth complexes utilisés dans l'industrie et éventuellement procéder à leur amélioration.
 - L'influence du support sur les propriétés physiques du catalyseur et sa répercussion sur la valeur de la température de transition.
 - Enfin, l'influence de la composition de la phase gazeuse sur les propriétés physiques du solide.
-

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- [1] K.M. SANCIER
J. Catal. 5, 314 (1966).
- [2] J.H. LUNSFORD et J.P. JAYNE
J. Chem. Phys. 44, 1487 (1966).
- [3] V.A. SHVETS, M.E. SARICHEV et V.B. KAZANSKY
J. Catal., 11, 378 (1968).
- [4] V.A. SHVETS, V.M. VOROTINZEV et V.B. KAZANSKY
J. Catal., 15, 214 (1969).
- [5] A.J. TENCH et P.J. HOLROYD
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 471 (1968).
- [6] A.J. TENCH et T. LAWSON
Chem. Phys. Let., 7, 459 (1970).
- [7] W.B. WILLIAMSON, J.H. LUNSFORD et C. NACCACHE
Chem. Phys. Let., 9, 33 (1971).
- [8] N.B. WONG et J.H. LUNSFORD
J. Chem. Phys., 55, 3007 (1971).
- [9] J.H. LUNSFORD,
Adv. Catal., 22, 265 (1972).
- [10] J.H. LUNSFORD
Catal. Rev., 8, 135 (1973).
- [11] C. NACCACHE
Chem. Phys. Let., 11, 323 (1971).
- [12] A.J. TENCH, T. LAWSON et J.F.J. KIBBLEWHITE
J. Chem. S. Faraday Trans. I, 68, 1169 (1972).

- [13] K. ACKA et J.H. LINSFORD
J. Phys. Chem., **82**, 1794 (1978).
- [14] V.A. SHVETS et V.B. KAZANSKY
J. Catal., **25**, 123 (1972).
- [15] V.B. KAZANSKY
Kinet. Katal., **18**, 43 (1977).
- [16] N.J. LIPOTKINA, V.A. SHVETS et V.B. KAZANSKY
Kinet. Katal., **19**, 1561 (1978).
- [17] V.A. SHVETS, V.B. SAPOZHNIKOV, N.P. CHUVYLKIN et V.B. KAZANSKY
J. Catal., **52**, 459 (1978).
- [18] S. ABDO, R.F. HOWE et W.K. HALL
J. Phys. Chem., **82**, 969 (1978).
- [19] A.R. GONZALEZ-ELIPE, C. LOUIS et M. CHE
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 1297 (1982).
- [20] M. ANPO et KUBOKAWA
J. Catal., **75**, 204 (1982).
- [21] M. CHE et A.J. TENCH
Adv. Catal., **31**, (1983).
- [22] A. BIELANSKI et M. NAJBAR
J. Catal., **25**, 398 (1972).
- [23] B. HALPERN et J.E. GERMAIN
J. Catal., **37**, 44, (1975).
- [24] M. IWAMATO, Y. YODA, M. EGASHIRA et T. SEIYAMA
J. Phys. Chem., **80**, 1989 (1976).
- [25] J. DEREN et J. NOWOTNY
Oxidation of Metals, **1**, 73 (1969).
- [26] S. BIALAS et J. NOWOTNY
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 923 (1973).
- [27] J. NOWOTNY
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 743 (1973).
- [28] J. NOWOTNY
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 815 (1973).

- [29] J. NOWOTNY
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 751 (1973).
- [30] G.V. MALINOVA, E.E. GUTMAN et I.A. MYASNIKOV
Russ. J. Phys. Chem., **46**, 70 (1972).
- [31] H.W. GUNDLACK et K.E. HEUSLER
Z. Phys. Chem. Neue Folge, Bd 112, S, 101 (1978).
- [32] Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chem. Res. S., 48 (1979).
- [33] B. GRZYBOWSKA, Y. BARBAUX et J.P. BONNELLE
J. Chem. Res. S, 48 (1981).
- [34] A. BIELANSKI et J. HABER
Catal. Rev. Sci. Eng., **19**, 1 (1979).
- [35] J. HABER
Z. Chem., **13**, 241 (1973).
- [36] J.M. PEACOCK, A.J. PARKER, P.G. ASHMORE et J.A. HOCKEY
J. Catal., **15**, 398 (1969).
- [37] G.W. KEULKS
J. Catal., **19**, 232 (1970).
- [38] R.D. WRAGG, P.G. ASHMORE et J.A. HOCKEY
J. Catal., **22**, 49 (1971).
- [39] K.M. SANCIER, P.R. WENTRCEK et H. WISE
J. Catal., **39**, 141 (1975).
- [40] D. KRENZKE et G.W. KEULKS
J. Catal., **61**, 316 (1980).
- [41] J.R. MONNIER et G.W. KEULKS
J. Catal., **68**, 51 (1981).
- [42] M. BLANCHARD et G. LOUGUET
Kinet. Katal., **14**, 30 (1973).
- [43] H. MIURA, Y. ARAI, K. SUGIYAMA et T. MATSUDA
J. Catal., **68**, 264 (1981).
- [44] J. BERES, K. BRUCKMAN et J. JANAS
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **20**, 8 (1972).

- [45] J. NOVAKOVA et P. JIRU
J. Catal., **27**, 155 (1972).
- [46] J. HABER
Kinet. Katal., **21**, 123 (1980).
- [47] B. GRZYBOWSKA, J. HABER, W. MARCZEWSKI et L. UNGIER
J. Catal., **42**, 327 (1976).
- [48] J. HABER, J. STOCK et L. UNGIER
J. Solid State Chem., **19**, 113 (1976).
- [49] P. MARS et D.W. VAN KREVELEN
Chim. Eng. Sci. Suppl., **3**, 41 (1954).
- [50] G.W. KEULKS, M.P. ROZYNEK et C. DANIEL
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, 138 (1971).
- [51] F. WEISS, J. MARION, J. METZGER et J.M. COGNION
Kinet. Katal., **14**, 45 (1973).
- [52] D.B. DADYBURJOR, S.S. JEWUR et E. RUCKENSTEIN
Catal. Rev. Sci. Eng., **19**, 293 (1979).
- [53] R.K. GRASSELLI et J.D. BURRINGTON
Adv. Catal., **30**, 133 (1981).
- [54] K. KEIZER, P.A. BATIST et G.C.A. SCHUIT
J. Catal., **15**, 256 (1969).
- [55] W.J. LINN et A.W. SLEIGHT
J. Catal., **41**, 134 (1979).
- [56] C.R. ADAMS
Proc. Inter. Congr. Catalysis, 3rd, 240 (1965).
- [57] C.R. ADAMS, H.H. VOGEL, C.Z. NORGAN et W.E. ARMSTRONG
J. Catal., **3**, 379 (1964).
- [58] L.D. KRENZKE et G.W. KEULKS
J. Catal., **64**, 295 (1980).
- [59] W.M.H. SACTLER
Rec. Trav. Chim., **82**, 243 (1963).
- [60] C.R. ADAMS et T.J. JENNINGS
J. Catal., **2**, 63 (1963).

- [61] J.L. PORTEFAIX, F. FIGUERAS et M. FORISSIER
J. Catal., **63**, 307 (1980).
- [62] T. DOZONO, D.W. THOMAS et H. WISE
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **69**, 620 (1973).
- [63] W.M.H. SACHTLER et N.H. DE BOER
Proc. Int. Congr. Catal., 3rd, 252 (1965).
- [64] H.E. SWIFT, J.E. BOZIK et J.A. ONDREY
J. Catal., **21**, 212 (1971).
- [65] T. SEIYAMA, M. EGASHIRA, T. SAKAMOTO et I. ASO
J. Catal., **24**, 76 (1972).
- [66] J. HABER et B. GRZYBOWSKA
J. Catal., **28**, 489 (1973).
- [67] W. MARTIR et J.H. LUNSFORD
J. Am. Chem. Soc., **103**, 3728 (1981).
- [68] B. GRZYBOWSKA, K. GERMAN, H. HABER, T. KOWALSKI et A. MAZURKIEWICZ
Symposium on the Mechanism of Hydrocarbon Reaction, Siofok, Hungary, 54 (1973).
- [69] B. GRZYBOWSKA, J. HABER et J. JANAS
J. Catal., **49**, 150 (1977).
- [70] Z. DOLEJSEK et J. JANAS
Coll. Czech. Chem. Commun., **44**, 673 (1979).
- [71] J. NOVAKOVA et Z. DOLEJSEK
Coll. Czech. Chem. Commun., **44**, 2009 (1979).
- [72] W. UEDA, Y. MORO-OKA et T. IKAWA
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **78**, 495 (1982).
- [73] T. OTSUBO, H. MIURA, Y. MORIKAWA et T. SHIRASAKI
J. Catal., **36**, 240 (1975).
- [74] S.G. GAGARIN, A.P. GORSHKOV et L. Ya. MARGOLIS
Kinet. Katal., **12**, 1430 (1971).
- [75] J. HABER et M. WITKO
J. Mol. Catal., **9**, 399 (1980).
- [76] J. HABER
Kinet. Katal., **21**, 123 (1980).
- [77] J. HABER et M. WITKO
Accounts of Chemical Research, **14**, 1 (1981).

- [78] E. GIAMELLO, F. THEOBALD, C. NACCACHE et J.C. VEDRINE
J. Chim. Phys., **75**, 305 (1978).
- [79] J. HABER
Chemistry and Uses of Molybdenum, Ed. H.F. Barry, P.C.H. Mitchell,
114 (1979).
- [80] I. MATSUURA, R. SCHUT et K. HIRAKAWA
J. Catal., **63**, 152 (1980).
- [81] J. HABER
Pure and Appl. Chem., **50**, 923 (1978).
- [82] R.K. GRASSELLI, J.D. BURRINGTON et J.F. BRAZDIL
Faraday Disc., **72**, 203 (1981).
- [83] Y. BARBAUX, J.P. BONNELLE et J.P. BEAUFILS
J. Chim. Phys., **73**, 25 (1976).
- [84] A.F. VAN DEN ELZEN et G.D. RIECK
Acta Cryst., 2433 (1973).
- [85] G. MALMROS
Acta Chem. Scand., **24**, 384 (1970).
- [86] A. MAGNELI, G. ANDERSSON, B. BLOMBERG et L. KIHLBORG
Anal. Chem., **24**, 1998 (1952).
- [87] B. GRZYBOWSKA, J. HABER et J. KOMOREK
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 57 (1973).
- [88] B. GRZYBOWSKA, J. HABER, J. NOWOTNY et J.T. NOWOTNY
Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 51 (1973).
- [89] C.S. FADLEY, S.B.M. HAGSTROM, M.P. KLEIN et D.A. SHIRLEY
J. Chem. Phys., **48**, 3779 (1968).
- [90] D.E. PARRY
Surf. Sci., **49**, 433 (1975).
- [91] R.R. SLATER
Surf. Sci., **23**, 403 (1970).
- [92] G.W. KEULKS
23rd Industrial Affiliates Symposium, Stanford, U.S. (1980).

- [93] N.I. IONESCU et M. CALDARARU
React. Kinet. Catal. Lett., 8, 477 (1978).
- [94] M. CALDARARU, P. BANYAI et N.I. IONESCU
Rev. Roumaine Chim., 26, 837 (1981).
- [95] N.W.J. WOLFS
Proefschrift Technische Hogeschool, Eindhoven, (1974).
- [96] Ph. A. BATIST, A.H.W.M. DER KINDEREN, V. LEEUWENBURGH, F.A.G. METZ
et G.C.A. SCHUIT
J. Catal., 12, 45 (1968).
- [97] Ph. A. BATIST, J.F.H. BOWENS et G.C.A. SCHUIT
J. Catal., 25, 1 (1972).



RESUME

Dans une première partie du travail, nous avons fait le point sur la connaissance bibliographique actuelle sur le mécanisme de l'oxydation ménagée du propène sur les molybdates de bismuth. Des étapes sont parfaitement bien acquises, il n'existe par contre aucune information sur les étapes mettant en jeu des transferts électroniques entre le catalyseur et la phase adsorbée.

Après une description de la technique de mesure des potentiels de surface, nous avons appliqué cette technique à la détermination de la nature des espèces oxygène chargées adsorbées à la surface des catalyseurs. Sur Bi_2O_3 et $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, ces espèces sont O^{2-} pour $T < 270^\circ\text{C}$, sur MoO_3 les espèces sont O_2^- ($300-380^\circ\text{C}$), O^- ($400-450^\circ\text{C}$) et O^{2-} ($< 450^\circ\text{C}$). Les lois cinétiques d'adsorption des espèces oxygène chargées ont été établies, les vitesses dépendent exponentiellement du potentiel de surface. Les résultats ont été ensuite comparés aux résultats obtenus sur des catalyseurs d'oxydation totale, ils confirment la classification des oxydes proposée dans la littérature : les oxydes sur lesquels l'oxygène s'adsorbe sous forme O_2^- et O^- conduisent à l'oxydation totale, alors que ceux stabilisant l'espèce O^{2-} , conduisent à l'oxydation ménagée.

Dans la dernière partie du travail, l'étude des variations du potentiel de surface des oxydes placés sous mélange propène-oxygène, couplée à une étude cristallographique, a mis en évidence le rôle de la liaison bismuth-oxygène dans le phénomène catalytique. La force de la liaison Bi-O diminue à partir de 270°C , pour les liaisons de surface et à partir de 350°C pour les liaisons internes. Cette propriété a été ensuite discutée dans le cadre du mécanisme de la réaction d'oxydation du propène sur les molybdates de bismuth.

MOTS CLEF

- (BISMUTH) MOLYBDATE DE
- CATALYSE HETEROGENE - OXYDATION
- INTERFACE GAZ-SOLIDE
- DIFFUSION ION
- POTENTIEL DE SURFACE