

50376
1990

70 463

50376
1990
170

N° d'ordre : 547 170

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Denise GHOUSSOUB

"Oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique sur les hétéropolyacides
 $H_4PVMo_{11}O_{40}$, $Na_xH_{4-x}PVMo_{11}O_{40}$, $Cu_yH_{4-2y}PVMo_{11}O_{40}$:
Aspects catalytiques et caractérisation par RMN et RPE"



Soutenue le 11 juillet 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
A. ABOU KAIS	Rapporteur
P. COURTINE	Rapporteur
D. OLIVIER	Examineur
G. HERVE	Examineur
G. HECQUET	Examineur
M. GUELTON	Examineur

*"La vie est réellement obscurité sauf là où il y a élan,
et tout élan est aveugle sauf là où il y a savoir,
et tout savoir est vain sauf là où il y a travail,
et tout travail est vide sauf là où il y a amour;
et lorsque vous travaillez avec amour,
vous vous liez à vous-même, et l'un à l'autre, et à Dieu."*

KHALIL GIBRAN

au Liban
terre de cèdres et d'encens

à la mémoire de Pierre

*et de tous ceux dont le silence
est une profonde prière
dans le secret autel de mon âme*

à mon Père, à ma Mère

à Jocelyne, Roger et Roula

à ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. D04020, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres - Artois.

A son Directeur, Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNELLE, je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de participer à un travail de recherche au sein d'une équipe qu'il est soucieux de garder dynamique et compétente. Ses conseils constructifs et discussions enrichissantes tout au long de ma thèse, m'ont été très précieux. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Mon meilleur souvenir à Monsieur Michel GUELTON, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres - Artois, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétence et dévouement. Je le remercie vivement pour le soutien scientifique et moral qu'il m'a apporté. Je n'oublierai jamais ses qualités humaines et je lui serai toujours reconnaissante pour son entière disponibilité surtout à la fin de la réalisation de ce travail.

Je suis très touchée de la présence dans mon jury de Monsieur Antoine ABOU-KAIS, Professeur à l'Université Libanaise. Toutes mes gratitude et reconnaissance à celui qui a orienté, avec beaucoup d'enthousiasme, de conscience et de compétence, ma voie dans la recherche scientifique. Je le remercie profondément pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail à travers les nombreuses discussions tout au long de la préparation de cette thèse. Sa présence au cours de la dernière année était pour moi un soutien irremplaçable.

Je suis très honorée de la présence dans mon jury de Madame Danièle OLIVIER, Directrice de l'Institut de Recherches sur la Catalyse. Ses remarques et conseils scientifiques dans le cadre du G.S. C.N.R.S. - ORKEM dont elle assure la direction, ont contribué à mener à bien ce travail.

Monsieur Pierre COURTINE, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, m'a particulièrement touchée par l'attention qu'il a manifestée à mon travail à travers les diverses discussions. Il est vivement remercié d'avoir accepté de juger cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Gilbert HERVE, Professeur à l'Université de Paris 6, et à son équipe. Le travail que nous avons mené en collaboration avec son laboratoire et les nombreuses discussions qui ont eu lieu en particulier avec Monsieur Michel FOURNIER, n'ont fait qu'avancer cette thèse dans le bon sens.

Je n'oublierai jamais mon séjour au laboratoire de Catalyse de Norsolor - ORKEM à Mazingarbe pour un stage qui a duré plus de trois mois. Je tiens à remercier Monsieur Gérard HECQUET, le responsable du service, pour son accueil chaleureux et pour ses critiques constructives. Sa bonne humeur communicative assure une ambiance agréable au sein de l'équipe.

Je témoigne ma profonde gratitude et mon amitié à Monsieur Dominique HUCHETTE et son équipe qui, avec leur sympathie et leurs différents services, ont rendu mon séjour parmi eux le plus agréable et le plus fructueux possible.

Monsieur Ferruccio TRIFIRO', Professeur à l'Université de Bologne - Italie, m'a accueillie dans son laboratoire durant un mois. J'ai eu l'honneur de le connaître et de découvrir sa compétence scientifique et ses qualités humaines. Je tiens à le remercier particulièrement, sachant que ses occupations multiples et ses déplacements fréquents ne lui ont pas permis de faire partie de ce jury. J'ai également eu l'occasion de travailler avec Professeur Gabriele CENTI dont le dynamisme et les larges connaissances scientifiques n'ont fait qu'accélérer la publication de nos résultats.

Mademoiselle Yolande BARBAUX, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., a souvent intervenu par ses précieux conseils et discussions afin de mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe de résonances magnétiques. Madame Monique RIGOLE et Monsieur Faustin Cossi AISSI, Maîtres de Conférences à l'U.S.T.L., ont été pour moi un important soutien sur le plan humain et scientifique.

En particulier, je me souviendrai toujours des personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui ont contribué à ma formation scientifique.

Messieurs Jean-Claude MARCHAL et Léon GENGEMBRE, Ingénieurs de recherches C.N.R.S., avec Monsieur Bernard MOUCHEL, Ingénieur d'études à l'U.S.T.L.; ont eu la sympathie d'intervenir afin de m'assurer les meilleures conditions de travail. Monsieur Pierre CONFLANT, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., a effectué les expériences de diffraction des RX. Qu'il trouve ici mes vifs remerciements.

J'ai beaucoup apprécié, durant la préparation de ma thèse, la présence de Madame Noëlla BREMARD qui a toujours eu le privilège de contribuer à la bonne ambiance générale qui règne au laboratoire. Ses disponibilité et efficacité m'ont toujours facilité les tâches administratives. Madame Lucienne SAINLEGER m'a toujours aidée, avec son sourire et son humour habituels, à réaliser les différentes reproductions. Tout le personnel technique du laboratoire est de même remercié pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je ne terminerai pas avant de témoigner de ma profonde reconnaissance à Monsieur Joseph DLAB, Professeur à l'Université libanaise, ses encouragements continus, son orientation consciencieuse et son engagement m'ont incitée à prendre la responsabilité de mener des études dans la recherche scientifique.

Enfin, mes remerciements les plus particuliers vont à mes camarades de laboratoire. Que tous trouvent ici l'expression de ma sympathie. A toute personne qui a été pour moi un soutien humain depuis mon arrivée en France, je témoigne d'une amitié inoubliable.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

page

INTRODUCTION GENERALE

1

Bibliographie de l'introduction générale

4

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS

I. INTRODUCTION

8

II. STRUCTURE

9

II.1. Structure primaire

9

II.2. Structure secondaire

12

III. COMPORTEMENT THERMIQUE DES HPA

17

III.1. Comportement thermique des hétéropolyacides

17

a) Effet de la substitution par le vanadium

19

b) Effet de la nature du traitement

20

c) Effet de l'environnement

20

d) Déshydratation et réhydratation

21

e) Dégradation dans le temps

22

III.2. Effet du contre-ion sur le comportement thermique
des HPA

23

III.3. Comportement thermique des HPA supportés

24

	page
IV. PROPRIETES ACIDES DES HPA	25
IV.1. En solution	25
a) Comportement chimique	25
b) Acidité	26
IV.2. A l'état solide	27
IV.3. Catalyse acide	29
V. PROPRIETES REDOX DES HPA SOLIDES	30
V.1. Réduction et réoxydation	30
a) Effet de la substitution par le vanadium	33
b) Effet du contre-ion	33
c) Relation entre fonctions acides et propriétés redox	34
V.2. Catalyse d'oxydation	35
a) Oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique	36
b) Déshydrogénation de l'acide isobutyrique	37
VI. CONCLUSION	38
Bibliographie du chapitre I	40

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I. INTRODUCTION	50
Techniques utilisées	50
II. PREPARATION DES CATALYSEURS	56
II.I. Préparation des HPA massiques	56

	page
a) Préparation de l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (1 ^{ère} méthode)	56
b) Préparation de l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (2 ^{ème} méthode)	58
c) Préparation des sels acides de Na et de Cu	59
d) Conservation	59
II.2. Préparation des HPA supportés	60
a) Le support	60
b) Dépôt de la phase active sur support	61
c) Répartition des HPA à la surface du support	61
 III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	 62
a) Analyses élémentaires	63
b) Titrage protométrique	63
c) Contrôle de pureté par RMN en solution	65
 IV. COMPORTEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS	 68
IV.1. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)	 68
a) Catalyseurs massiques	69
b) Effet du contre-ion	69
c) Effet du support sur le comportement thermique	72
d) Conclusion	73
IV.2. RMN du solide	74
a) Traitement	74
b) Composés de référence pour la RMN du ^{51}V	74
c) Déshydratation et décomposition	77
d) Comportement du vanadium viv-à-vis de la déshydratation	83
e) Réhydratation et réversibilité	85
f) Conclusion	91
 Bibliographie du chapitre II	 92

CHAPITRE III
LES HPA CATALYSEURS DE LA REACTION
DE DESHYDROGENATION OXYDANTE
AIB -----> AMA

	page
I. INTRODUCTION	94
II. LE TEST CATALYTIQUE	94
II.1. Réaction	94
II.2. Catalyseurs	95
II.3. Conditions de la réaction	95
II.4. Description de l'installation	97
II.5. Bilan et sélectivités	99
III. RESULTATS CATALYTIQUES	101
III.1. L'hétéropolyacide et ses sels acides de Na	101
a) $H_4PVMo_{11}O_{40}$ / silice	101
b) $H_{3,95}Na_{0,05}PVMo_{11}O_{40}$ / silice	101
c) $H_{3,9}Na_{0,1}PVMo_{11}O_{40}$ / silice	101
d) $H_{3,8}Na_{0,2}PVMo_{11}O_{40}$ / silice	103
e) Le contre-ion et sa teneur	103
III.2. Cu comme contre-ion	103
IV. EFFET DU CONTRE-ION SUR LA CATALYSE	105
V. EFFET DE LA PRESENCE D'EAU	111
VI. CONCLUSION	111
Bibliographie du chapitre III	113

CHAPITRE IV LE CONTRE-ION

	page
I. INTRODUCTION	114
II. CARACTERISATION DES HPA A DIFFERENTS CONTRE-IONS	114
II.1. Effet de la nature du contre-ion	116
a) RMN ^{51}V du solide	116
b) Anhydride lacunaire	121
II.2. Effet de la teneur en contre-ion	126
a) $\text{Na}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	126
b) $\text{Cu}_y\text{H}_{4-2y}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	132
III. SITES CATALYTIQUES ET CONTRE-IONS	135
III.1. Les sites dans $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	137
a) Atmosphère inerte : He	137
b) Atmosphère oxydante : O_2	142
c) Atmosphère réductrice : H_2	145
d) Résultats RPE et littérature	148
e) Conclusion	149
III.2. Le contre-ion Na^+ et les sites catalytiques	152
III.3. Le contre-ion Cu^{2+} et les sites catalytiques	154
a) Spectres RPE	155
b) Le contre-ion Cu^{2+} et l'état anhydre	155
III.4. Les sites catalytiques	158
IV. CONTRE-ION ET STRUCTURE SECONDAIRE	162
IV.1. Etude par RX	163
V. CONCLUSION	165
Bibliographie du chapitre IV	167

CHAPITRE V LE SUPPORT

page

I. INTRODUCTION	171
II. EFFET DU SUPPORT	173
II.1. Etude RMN ^{51}V	173
II.2. Etude RPE du Cu^{2+}	175
a) Répartition des ions Cu^{2+} dans $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ / silice (45-50% en masse)	175
b) Répartition des ions Cu^{2+} dans $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ déposé en faible teneur sur la silice	179
III. CONCLUSION	183
Bibliographie du chapitre V	185
CONCLUSION GENERALE	186
ANNEXES	

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, les hétéropolyanions (HPA) suscitent l'intérêt de plusieurs sociétés en tant que catalyseurs industriels.

Du fait qu'ils possèdent simultanément une forte acidité et un pouvoir redox important, leurs applications s'étendent sur la catalyse homogène comme sur la catalyse hétérogène [1,2]; et pour différentes réactions : hydratation [3], déshydratation [3-5], polymérisation [6,7], hydrodésulfuration [7] et oxydation [5,8-23], ...

Certaines réactions, en catalyse homogène, ont déjà été menées à l'échelle industrielle telles que l'hydratation des oléfines [3], du propène en 1972 [16,18], de l'isobutène en 1984 [16,18], du 1-butène en 1985 [16,18,24], l'isomérisation des alcènes C6 - C8 [25], la polymérisation du THF [18] et l'oxydation des aldéhydes [3].

Par contre, en catalyse hétérogène, il n'y a que l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique qui ait été industrialisée par une société japonaise en 1982 [16].

En plus des propriétés catalytiques, les HPA ont en fait des applications en chimie analytique (colorimétrie, dosages,...) [26-28]; en biochimie (précipitation des protéines, dosage de l'acide urique et du cholestérol, photosynthèse, propriétés antivirales et antitumorales,...) [26,28].

Ils sont aussi utilisés en tant qu'échangeurs d'ions, en chromatographie et dans les membranes à perméabilité sélective [28]. Ce sont d'excellents conducteurs de protons [28-34], des retardateurs de flamme [7,28] et des suppresseurs de fumée [28]. Ils interviennent aussi dans la protection des métaux comme inhibiteurs de corrosion [26,28,35]...

Notre étude concernera la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA) qui, rappelons - le, est

une étape clé dans la synthèse du méthacrylate de méthyle, important monomère pour la synthèse de polymères acryliques dont certains intéressent actuellement beaucoup d'industriels.

Pour cette réaction, les hétéropolyanions apparaissent comme d'excellents catalyseurs, en particulier l'acide 11-molybdo11-vanadophosphorique $H_4PVMo_{11}O_{40}$. Mais, son application à l'échelle industrielle s'avère être délicate à cause de son instabilité dans les conditions réactionnelles.

L'objet de ce travail est d'une part d'optimiser les performances catalytiques et d'augmenter la stabilité de ces catalyseurs, et d'autre part de caractériser leur comportement tout au long de la réaction. Pour cela, la recherche a été orientée vers deux axes convergents :

- choisir qualitativement et quantitativement un contre-ion intéressant. Notre choix a été influencé par le brevet Röhm qui fait état d'excellentes performances avec un HPA au cuivre [36]; et
- déposer le catalyseur sur un support adéquat en nous basant sur des études comparatives récentes de différents supports [37,38].

Dans le but d'établir les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu tout au long du processus catalytique, nous nous proposons de présenter une revue bibliographique sur les différentes propriétés physico-chimiques des 12-hétéropolyoxométallates. Cette étude fera l'objet d'un premier chapitre.

Dans un second chapitre, et après avoir décrit les méthodes de préparation des HPA massiques et supportés, nous nous intéresserons au contrôle de leur pureté, à leurs caractéristiques ainsi qu'à celles du support.

La réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique catalysée par l'acide molybdovanadophosphorique et ses sels acides sera détaillée au troisième chapitre. L'effet du changement dans les conditions catalytiques sur les performances y sera également présenté.

Le quatrième chapitre mettra l'accent sur l'effet de la nature des contre-ions (H^+ , Na^+ , Cu^{2+}) et de leurs teneurs relatives sur le comportement des catalyseurs massiques lors de la déshydratation des HPA. Les interprétations conduiront à un modèle pour la formation des HPA anhydres.

L'effet du support et son type de recouvrement feront l'objet d'un cinquième chapitre. Les différents résultats mèneront à la proposition d'un modèle d'interaction support - phase active.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] M. Schwegler, M. Floor, H. Van Bekkum
Tetrahedron Lett., 29 (7), 823, (1988).

- [2] R.F. Renneke, C.L. Hill
New J. Chem., 11 (11-12), 763, (1987).

- [3] M. Misono, T. Okuhara, T. Ichiki, T. Arai, Y. Kanda
J. Am. Chem. Soc., 109, 5535, (1987).

- [4] Z. Qinwei, D. Jingfa
J. Catal., 116, 298, (1989).

- [5] G.B. Mc Garvey, J.B. Mc Monagle, V.S. Nayak, D. Taylor, J.B. Moffat
Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary, 4, 1804, (1988).

- [6] T. Baba, Y. Ono
J. Mol. Catal., 37, 317, (1986).

- [7] G.A. Tsigdinos
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13 (4), 267, (1974).

- [8] H. Ehwald, W. Fiebig, H.G. Jerschke, G. Lischke, B. Parlitz, E. Schreier, G. Öhlmann
Appl. Catal., 34, 13, (1987).

- [9] G. Lischke, R. Eckelt, G. Öhlmann
React. Kinet. Catal. Lett., 31 (2), 267, (1986).

- [10] J.B. Black, E. Serwicka, N.J. Clayden, J.B. Goodenough, J.D. Scott
Polyhedron, 5 (1-2), 141, (1986).
- [11] J.B. Black, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, 16, (1987).
- [12] K. Brückman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka
Catal. Lett., 1, 35, (1988).
- [13] J.B. Goodenough
Solid State Ionics, 26, 87, (1988).
- [14] E.M. Serwicka, J.B. Black, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, 23, (1987).
- [15] H. Furukawa, T. Nakamura, H. Inagaki, E. Nishikawa, C. Imai, M. Misono
Chem. Lett., 877, (1988).
- [16] M. Misono
Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (2-3), 269, (1987).
- [17] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa
J. Catal., 111, 336, (1988).
- [18] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno
Germany - Japan Seminar, Successful Design of Catalysis 44, Elsevier,
267, Amsterdam (1988).
- [19] A.J. Perrotta, R.B. Bjorklund, J.T. Hoggins, C.L. Kibby
J. Catal., 61, 285, (1980).
- [20] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., 77, 169, (1982).

- [21] M. Ai
J. Catal., 71, 88, (1981).
- [22] M. Ai
Appl. Catal., 4, 245, (1982).
- [23] G. Centi, V. Lena, F. Trifiro'
D. Ghoussoub, C.F. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, sous presse.
- [24] M. Misono, Y. Konishi, M. Furata, Y. Yoneda
Chem. Lett., 707, (1978).
- [25] V.S. Nayak, J.B. Moffat
Appl. Catal., 36, 127, (1988).
- [26] G.B. Kauffman, P.F. Vartanian
J. Chem. Educ., 47 (3), 212, (1970).
- [27] A. Halasz, E. Pungor
Talanta, 18, 557, (1971).
- [28] M.T. Pope
Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Springer - Verlag, Berlin, (1983).
- [29] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama
Solid State Ionics, 3-4, 347, (1981).
- [30] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake
Chem. Lett., 17, (1979).
- [31] O. Nakamura, I. Ogino
Mat. Res. Bull., 17, 231, (1982).

- [32] O. Nakamura
Progress in Batteries & Solar cells, 4, 230, (1982).
- [33] A.I. Korosteleva, L.S. Leonova, E.A. Ukshe
Elektrokhimiya, 23 (10), 1349, (1987).
- [34] O. Nakamura, I. Ogino, M. Adachi, S. Ashimura, K. Matsuo, Y. Moriya,
S. Takahashi
Research and Development of Solid Electrolyte Fuel Cells, Report
n°375, Osaka, (1988).
- [35] M.S. Vukasovick, J.P.G. Farr
Polyhedron, 5 (1-2), 551, (1986).
- [36] Röhm, EP 83112581.0, (1984).
- [37] M. Prevost
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-
Artois, (1989).
- [38] M-J. Bartoli-Walther
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS

I. INTRODUCTION

C'est au début du 19^{ème} siècle que les hétéropolyanions ont été synthétisés. En 1826, en faisant réagir du molybdate d'ammonium avec l'acide phosphorique, Berzélius a obtenu un précipité jaune : le 12-phosphomolybdate d'ammonium.

Cependant, ce ne fut pas avant la découverte de l'acide silicotungstique et de ses sels par Marignac en 1862 que la composition analytique de ces HPA fut déterminée avec précision.

Ensuite, l'étude s'est rapidement développée. Et c'est ainsi que pendant la première décennie de ce siècle, une soixantaine de types différents d'hétéropolyacides donnant naissance à plusieurs centaines de sels ont été décrites.

En 1929, Pauling note que Mo^{6+} et W^{6+} ont des rayons cristallins appropriés à une coordination octaédrique de l'oxygène, et propose une structure basée sur un arrangement de 12 octaèdres MoO_6 ou WO_6 autour d'un tétraèdre central XO_4 . Mais il considérait seulement la possibilité de partage par sommets entre les différents octaèdres.

C'est en 1934 que Keggin résolut par RX la structure de l'acide 12-phosphotungstique. Il a montré que l'anion est formé d'octaèdres WO_6 comme déjà suggéré, mais que ces octaèdres se joignent par des sommets et des arêtes [1].

Après celle de Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$), une variété de structures pour les hétéropolyanions a été découverte: Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$), Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$), Waugh (XM_9O_{32}) et Anderson (XM_6O_{24}) [2-7]...

Les HPA du type Keggin sont les plus utilisés car ils sont plus faciles à préparer, thermiquement plus stables et catalytiquement plus actifs que les

HPA ayant d'autres structures [2]. Ce qui fait que, depuis une vingtaine d'années, ils suscitent le grand intérêt d'une multitude d'industries et de laboratoires de recherche, ce qui laisse place à une littérature abondante.

Afin de faire le point sur les propriétés physico-chimiques et les différents paramètres mis en jeu lors du processus catalytique des 12-hétéropolyoxo-métallates, nous commencerons par présenter une synthèse des études menées jusqu'à ce jour et nous nous limiterons aux 12-HPA du type Keggin.

II. STRUCTURE

Les hétéropolyanions sont des oxoanions polymérisés formés par condensation à pH acide de plus de deux oxoanions différents. A l'état solide, ils sont entourés de cations et souvent d'eau de cristallisation [8]. Il est important, pour comprendre la catalyse par les HPA, de faire une distinction claire entre la structure primaire (la structure des hétéropolyanions mêmes) et la structure secondaire (l'arrangement tridimensionnel des anions, contre-ions et eau de cristallisation).

II.1. Structure primaire

Les 12-hétéropolyanions ont la composition générale $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, où l'hétéroatome X peut être P(V), Si(IV), Ge(IV), As(V)...; et le polyatome M est Mo(VI) ou W(VI), il peut être aussi partiellement substitué par d'autres ions métalliques tels que V, Nb, Ni, Co...[2-11].

Les 12-HPA ont la structure de Keggin de symétrie T_d . Elle est basée sur un tétraèdre central XO_4 entouré par 12 MO_6 octaédriques arrangés en

4 groupes d'octaèdres M_3O_{13} liés entre eux et avec le tétraèdre central par des sommets; les octaèdres du même groupe étant connectés par 3 arêtes [fig.I.1].

Keggin avait distingué 4 familles d'atomes d'oxygène :

- O_a (4 oxygènes internes connectant X et M)
- O_b (12 oxygènes liant les différents groupes M_3O_{13} par des sommets)
- O_c (12 oxygènes liant les différents octaèdres d'un même groupe M_3O_{13} par des arêtes)
- O_d (12 oxygènes terminaux n'étant liés qu'à un seul atome métallique M).

Les oxygènes forment des octaèdres distordus autour de chaque atome métallique M de telle sorte que ces atomes possèdent l'énergie potentielle la plus basse possible. Les répulsions mutuelles entre les polyatomes tendent à les placer sur la sphère de plus grand rayon possible, ce qui les conduit à se rapprocher des O_d [12] et donne à la liaison externe $M-O_d$ le caractère d'une double liaison [2,10].

Les HPA ont des liaisons du type $M-O-M$ (pseudo-linéaires et angulaires), $X-O-M$ et $M=O$ [5,7,9]. Les liaisons $X-O_a$ sont les plus longues [2-4,12,13], elles sont détruites à la décomposition. Les liaisons $M-O_d$ sont les plus courtes, et ce sont les oxygènes extérieurs qui participent directement aux liaisons avec les atomes d'hydrogène ou les atomes alcalins.

Récemment, des calculs quantiques ont été effectués sur les 12-hétéro-polymolybdates afin de situer les bandes des énergies de valence et de clarifier le mécanisme de la réaction d'oxydation de la méthacroléine [20,21]. Pour des HPA différents, les structures électroniques se sont avérées similaires et très peu dépendantes de la nature de l'hétéroatome X. Les 320 électrons de chaque cluster sont répartis dans 67 orbitales moléculaires occupées et 32 orbitales moléculaires inoccupées. Les orbitales moléculaires occupées de niveaux énergétiques les plus élevés (HOMO) sont en majorité (94%) composées des orbitales atomiques 2p des oxygènes O_b et O_c liant 2 Mo. Tandis

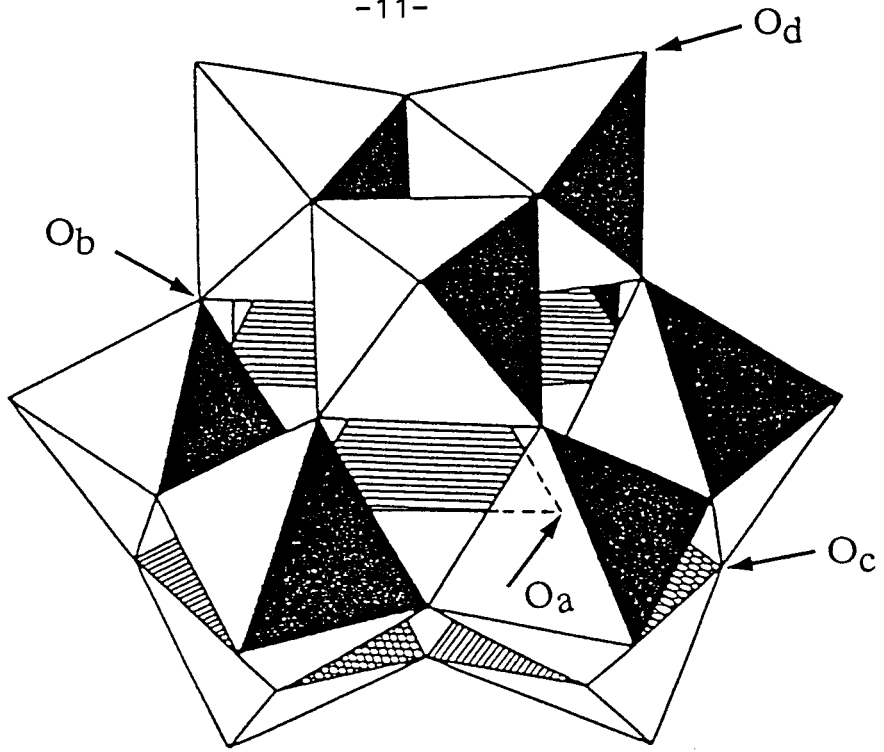


fig.I.1. Structure de Keggin des 12-HPA

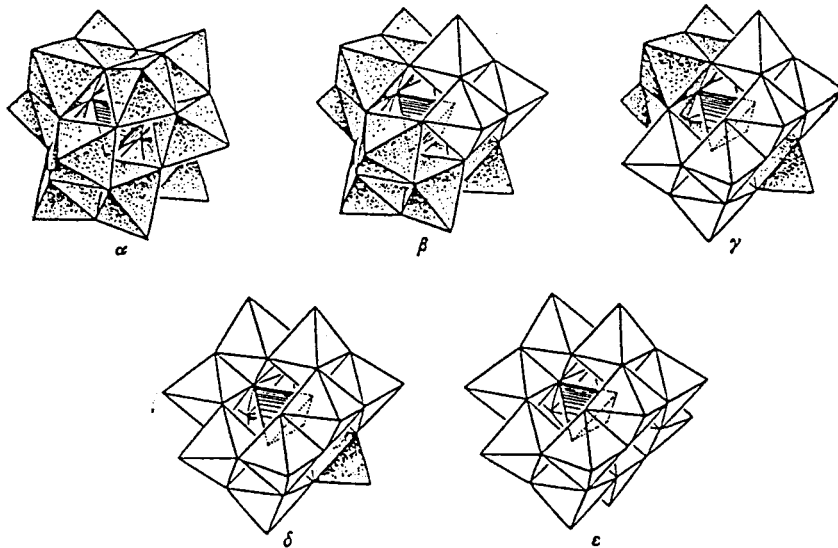


fig.I.2. Les 5 isomères Baker-Figgis de la structure de Keggin

que les orbitales moléculaires inoccupées (LUMO) dont les niveaux énergétiques sont les plus bas sont constituées par une hybridation des orbitales 4d du molybdène (52%) et des orbitales 2p des oxygènes de pont (48%). Les LUMO ont un caractère antiliant.

Rappelons que la sphère de Keggin a un diamètre d'environ 12 Å [5,9,14,15] et que les ions de Mo^{VI} ou W^{VI} sont très petits par rapport à l'ion d'oxygène O²⁻ (son rayon ionique est plus du double de celui de Mo^{VI} ou W^{VI}); ce qui fait que pratiquement tout l'espace à l'intérieur de la structure de l'anion est occupé par les ions oxygène volumineux [3,9].

Notons de même que les HPA ont une faible densité de charge superficielle à cause de leur taille importante. Pour cette raison, les hétéropolyacides et leurs sels sont souvent complètement dissociés en solution aqueuse et les hétéropolyanions faiblement solvatés [5].

À l'état solide, la structure primaire est relativement stable [5,8,10]. C'est le cas par exemple de la forme α [fig.I.1], mais il existe également un isomère β [3,4,16-19] qui a été récemment isolé à l'état solide [4] : l'un de ses 4 groupes trimétalliques a fait une rotation de 60° par rapport à α ; ce qui réduit la symétrie de l'anion de T_d à C_{3v}. Baker et Figgis citent 5 isomères de la structure de Keggin (α , β , γ , δ et ϵ) [fig.I.2] qui ont respectivement un, deux, trois et quatre groupes trimétalliques qui ont fait une rotation de 60° [4].

II.2. Structure secondaire

C'est l'arrangement tridimensionnel d'hétéropolyanions, de cations et des molécules d'eau de cristallisation. En opposition avec la rigidité de la structure moléculaire des 12-HPA, la structure secondaire est en général flexible; elle varie avec la composition chimique, les conditions de synthèse et le traitement thermique [5,8,10].

La plupart des hétéropolyanions cristallisent pour donner des hydrates avec un nombre variable de molécules d'eau parfois dépassant 30 [5,9]. Cette eau de cristallisation est localisée dans les interstices formés entre les gros anions; elle servira à lier les HPA entre eux par des liaisons hydrogène avec les oxygènes terminaux [2,15]. Des études menées par RX et diffraction des neutrons ont montré que les protons acides sont hydratés et qu'ils existent sous forme de cations H_5O_2^+ [22-24] [fig.I.3]; le rétrécissement des signaux en RMN ^1H indique d'ailleurs que ces protons sont dotés d'un mouvement très important et qu'ils peuvent être transportés à travers le réseau de liaisons hydrogène aussi rapidement que dans l'eau [15].

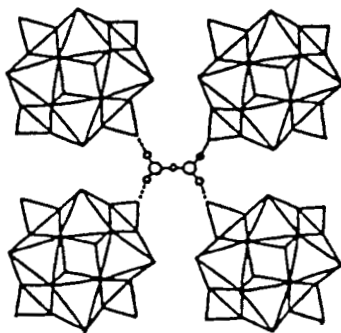
Ces molécules d'eau de cristallisation ne sont pas, en général, de nature zéolithique car elles ne peuvent pas être perdues continûment ou sans changement de l'arrangement structural. Par contre, dans d'autres cas, elles le sont, car par chauffage sous des pressions de vapeur bien précises, leur perte n'est accompagnée d'aucune modification importante dans la structure cristalline [3]. En fait, ce caractère est lié à la solubilité des HPA.

Les sels métalliques des hétéropolyacides sont divisés en 2 groupes d'après la taille des cations [8,10,25,26] :

- le groupe A avec de petits cations tels que Na^+ et Cu^{2+} , ils sont très solubles dans l'eau et ont une faible aire spécifique de 1 à 10 m^2/g . Dans ce cas, nul ne peut attribuer à l'eau de cristallisation la nature zéolithique.

- le groupe B avec de gros cations tels que Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ; ils sont peu ou non solubles, plus stables thermiquement que ceux du groupe A, et ont une aire spécifique très importante de 100 à 200 m^2/g . Apparemment, les cations volumineux prennent une place considérable entre les hétéropolyanions; ce qui empêche les molécules d'eau de cristallisation de s'y faufiler et leur accorde une nature zéolithique.

Avec la déshydratation, les réseaux cristallins des HPA solubles se contractent, la distance entre hétéropolyanions voisins diminue, et par la suite, la structure secondaire change de symétrie.



L'ion H_5O_2^+ liant 4 polyanions dans $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 3\text{H}_2\text{O}$

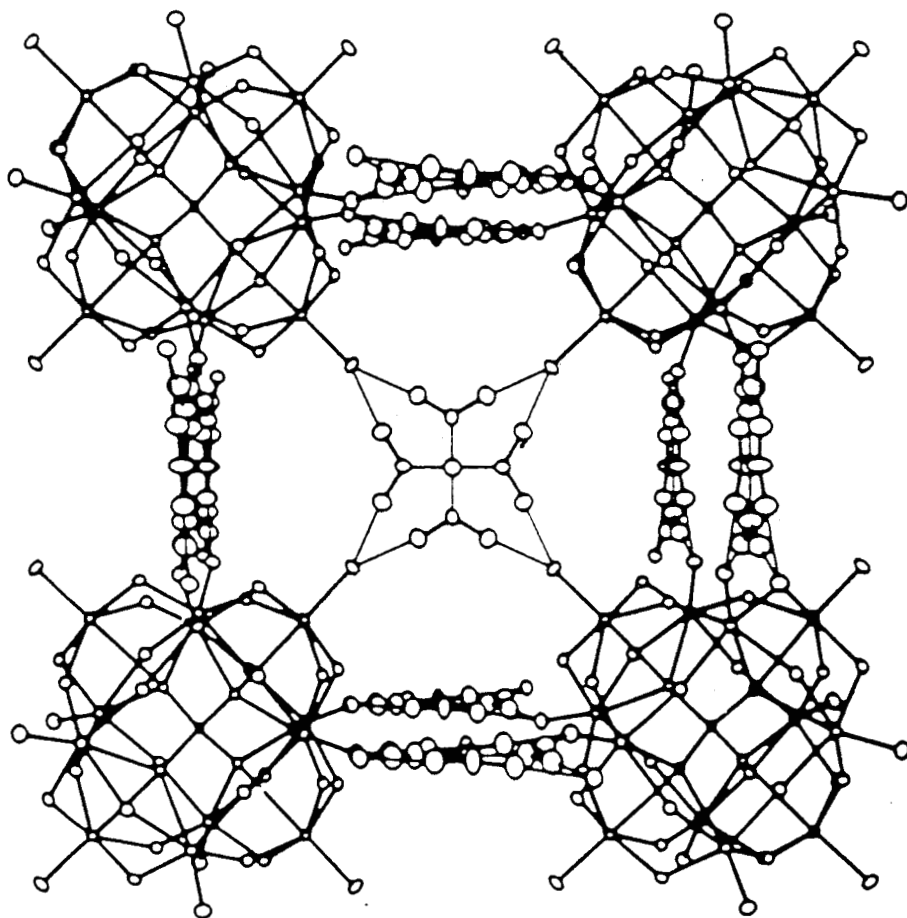


fig.I.3. Arrangement structural des anions, protons et molécules d'eau dans $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 6\text{H}_2\text{O}$

Grâce à la nature flexible de la structure secondaire des acides et des sels du groupe A, les molécules polaires tels que alcools et amines sont promptement absorbées dans le réseau du solide en substituant les molécules d'eau et/ou en se répandant dans les espaces interpolyanioniques; ce n'est cependant pas un processus de diffusion dans les micropores, mais il entraîne une augmentation du volume et un changement de la structure secondaire.

Les HPA qui ont absorbé une quantité importante de molécules polaires ressemblent dans un sens à une solution concentrée et sont dans un état entre le solide et la solution; cet état est nommé "phase pseudo-liquide" [8,10,27,28]. Il a le mérite de rendre certaines techniques spectroscopiques mieux applicables et dotent les hétéropolyanions d'une activité catalytique élevée. La tendance à former une phase pseudo-liquide dépend de l'HPA (teneur en eau), des molécules absorbées (taille, basicité) et des conditions de la réaction.

Les HPA absorbent facilement les molécules polaires dans le réseau, les molécules non polaires n'étant adsorbées qu'à la surface. Pour les sels du groupe B tel que le sel de Cs, même les molécules polaires ne sont pas absorbées car la structure secondaire est très rigide [5,10,22,29].

La structure secondaire de quelques HPA à différents états d'hydratation a été mise en évidence grâce à la technique des RX, et un complément fut apporté par des études récentes [30,31]. Une synthèse de résultats divers est représentée ci-après au [tableau I.1].

Dernièrement, il s'est avéré que la stabilité de ces catalyseurs est liée à l'existence d'une phase cubique [31], ce qui justifie la recherche menée pour trouver un contre-ion et/ou un support afin de favoriser sa formation. D'un autre côté, l'intérêt se porte actuellement sur le sel de pyridinium $(\text{PyH})_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ [30] qui est un précurseur d'une structure secondaire cubique.

composé	structure cristalline	référence
$H_3PW_{12}O_{40},29H_2O$	cubique	[32]
$H_3PW_{12}O_{40},21H_2O$	orthorhombique	[6]
$H_3PW_{12}O_{40},14H_2O$	triclinique	[30]
$H_3PW_{12}O_{40},6H_2O$	cubique	[30]
$H_3PW_{12}O_{40},5H_2O$	cubique centré	[6]
$H_4PVW_{11}O_{40},14H_2O$	triclinique	[30]
$H_4PVW_{11}O_{40},6H_2O$	cubique	[30]
$H_3PMo_{12}O_{40},29H_2O$	cubique	[32]
$H_3PMo_{12}O_{40},13H_2O$	triclinique	[33,34]
$H_4PVMo_{11}O_{40},13H_2O$	triclinique	[31]
$H_4PVMo_{11}O_{40}$	quadratique	[30]
$Na_2H_2PVMo_{11}O_{40},13H_2O$	triclinique	[30]
$Na_2H_2PVMo_{11}O_{40}$	cubique	[30]

tableau I.1. Structure secondaire de quelques hétéropolyacides et d'un sel acide de sodium à différents états d'hydratation.

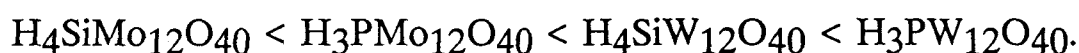
III. COMPORTEMENT THERMIQUE DES HPA

Les changements survenus sur les 12-HPA avec le traitement thermique ont été suivis par différentes techniques telles que ATD, ATG, RX, UV - Visible, IR, RPE et RMN, etc. En fait, ce comportement varie beaucoup avec la durée et la vitesse de chauffe, avec l'atmosphère et la nature du traitement (en statique ou en dynamique) [3]. C'est ainsi que Tsigdinos a conseillé d'accoupler plusieurs techniques ou d'accompagner l'étude de la stabilité thermique de celle de la solubilité, sachant que les HPA décomposés sont insolubles dans l'eau. Notons que la stabilité thermique est complètement différente de la stabilité en solution [2,10].

III.1. Comportement thermique des hétéropolyacides

Les hétéropolyacides cristallisent généralement avec beaucoup de molécules d'eau dont la majorité est libérée en dessous de 100°C. Il est à noter que ces molécules d'eau ne partent pas d'une façon continue sachant que plusieurs hydrates intermédiaires sont stables [32,34,35]. L'hétéropolyacide est complètement anhydre vers 200°C. La perte de l'eau de constitution suit celle de l'eau de cristallisation, mais est plus endothermique [6]. Quant à la décomposition en oxydes simples, elle a lieu entre 350 et 600°C.

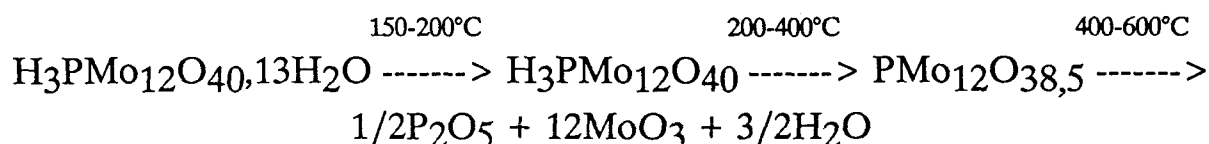
Il s'est avéré que les hétéropolyanions tungstiques sont plus stables thermiquement que les molybdiques et que cette stabilité croît quand l'hétéroatome silicium est remplacé par le phosphore. Elle suit alors la séquence [2,5,10] :



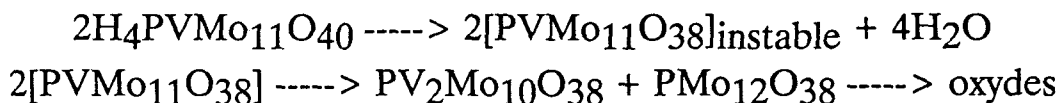
C'est autour du passage de l'anhydre aux oxydes que se posent beaucoup de points d'interrogation. Les phénomènes de déshydratation et de décomposition sont-ils bien séparés? L'HPA se décompose-t-il en se déshydratant?

Dans quel état existerait-il après avoir perdu son eau de constitution? Et, cet état est-il stable? Le grand intérêt porté sur ces questions est dû au fait que cet état correspond à la température de la réaction catalytique.

Moffat présume que la déprotonation des hétéropolyacides s'accompagne d'une perte d'oxygène sans réduction de l'HPA et que la structure primaire est préservée [36]. Ceci supposerait qu'avec le départ de l'eau de constitution, il se forme un anhydride, résultat de l'association de deux ou de plusieurs molécules de Keggin. C'est, en fait, l'analogie avec les spectres IR de la structure Dawson qui a mené à cette hypothèse [36-38]. En chauffant, les hétéropolyacides passeraient par les étapes suivantes :



Afin de mieux définir la nature de la transformation anhydre - anhydride dans le cas de l'acide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40},13\text{H}_2\text{O}$, cet HPA a été étudié après déshydratation à 300°C pendant 15h [30]. Les résultats obtenus par différentes techniques ont permis à l'auteur de supposer que le solide ainsi traité est un mélange d'hétéropolyanions de structure de Keggin contenant au moins deux espèces PMo_{11}V et PMo_{12} . La voie de la décomposition thermique de l'acide anhydre via l'anhydride serait telle que :



L'observation d'un pic exothermique entre 350 et 600°C en ATD a provoqué l'apparition de différentes interprétations. Il a été attribué à la destruction de l'unité de Keggin par les uns [39-42], d'autres confirment que cet effet exothermique correspond bien à une transformation irréversible mais ils l'associent à un passage des oxydes des phases amorphes à l'état cristallin [30]; la décomposition de la structure conduirait d'abord à un mélange d'oxydes mal organisés, phénomène endothermique suivi par la cristallisation

et la démixture du mélange d'oxydes. Cette dernière tendance laisserait entendre que le pic endothermique observé vers 320°C correspond à un phénomène complexe et que déshydratation et décomposition ne sont pas bien séparées.

a) Effet de la substitution par le vanadium

La substitution du Mo par 1, 2 ou 3 V cause des changements structuraux mineurs en diminuant la symétrie intramoléculaire de l'anion de Keggin; n'oublions pas que le vanadium (rayon ionique: 0,59Å) est légèrement plus petit que le molybdène (0,62Å) et que l'octaèdre qu'il occupe risque d'être plus distordu.

Les HPA substitués au V sont en général plus hydratés. Les études menées par Fricke et Öhlmann par RPE sur l'acide phosphovanadomolybdique hydraté indique une réduction partielle et une forte localisation de l'électron sur le V qui, avec l'oxygène terminal, pourrait être considéré comme un vanadyl VO^{2+} . Ce qui n'est pas vrai pour l'acide phosphomolybdique hydraté, l'électron n'est pas dans ce cas piégé par un Mo, bien au contraire, il effectue des sauts avec une vitesse de $10^8/s$ entre les différents atomes métalliques [38,41]. La mobilité de l'électron devient très limitée avec l'anhydre et le fait de perdre des oxygènes avec les protons acides conduit à une réduction partielle des ions Mo^{6+} .

Le départ de l'eau de cristallisation qui s'accomplit à 200°C n'est pas un processus continu. L'eau de constitution se déplace entre 177 et 377°C laissant place à l'anhydride, des protons acides se localisent sur les groupes vanadyls et les octaèdres VO_6 s'aplatissent. D'ailleurs, Jerschewitz a constaté par ATG la perte de 1,80 molécules d'eau par unité de Keggin; théoriquement, elle devait être de 1,99 molécules pour $H_4PVMo_{11}O_{40}$. Cette différence ne peut que correspondre à certains protons non réactifs produisant les propriétés acides de l'HPA déshydraté. La destruction irréversible a lieu à 400°C.

Enfin, parmi les $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ avec $n=0-3$, c'est l'acide monosubstitué qui est le plus stable thermiquement [37,39,42-45] et ceci justifie son choix en catalyse.

b) Effet de la nature du traitement

Fricke et Öhlmann ont entrepris des études sur la stabilité des acides phosphovanadomolybdiques massiques sous air et sous vide [38]. Il s'avère immédiatement que les résultats ne sont pas les mêmes en remarquant que déjà la couleur change. L'acide monosubstitué présente sous air une couleur rouge-orangeâtre qui passe au jaune-brunâtre à 500°C. Par contre, sous vide et à l'état initial, la couleur est rouge-brunâtre; elle devient brune à 50°C et continue à foncer pour donner à 500°C du bleu intense. Et même si les signaux obtenus en RPE sont similaires, ils sont observés nettement plus bas en température (100°C) sous vide que sous air. Le traitement des HPA sous vide accélère alors leur décomposition et une meilleure stabilité a lieu en chauffant sous air. D'un autre côté, $H_4PVMo_{11}O_{40},13H_2O$ ne se déshydrate pas aux mêmes températures quand il est traité en statique et en dynamique [30]. Il semble que les phénomènes ont lieu environ 20°C plus tôt lorsque l'échantillon est chauffé sous flux que quand il l'est en vase clos.

c) Effet de l'environnement

La stabilité thermique dépend aussi de l'atmosphère environnante. Les HPA se décomposent plus rapidement en milieu réducteur; par contre, la coexistence d'oxygène et de vapeur d'eau a un effet positif et entraîne même la régénération de l'HPA à partir du mélange décomposé [2,5,46,47].

D'un autre côté, la présence de vapeur d'eau augmente la stabilité thermique des hétéropolyacides indépendamment de l'atmosphère environnante [5,32,34,48,49]. Elle stabilise la structure primaire de Keggin et, en

même temps, facilite le réarrangement de la structure secondaire [50].

d) Déshydratation et réhydratation

Mais, est-ce que la vapeur d'eau entraîne la réversibilité des différents phénomènes de déshydratation? Permet-elle la reconstruction de la structure de Keggin une fois détruite?

En fait, Misono a mené une étude en IR in situ afin de confirmer le rôle essentiel que joue la vapeur d'eau dans le maintien de la structure primaire. Il a montré qu'il y a un échange rapide et réversible entre tous les oxygènes (autres que O_a) de la sphère de Keggin et ceux des molécules $H_2^{18}O$ environnantes. Cet échange rapide est essentiellement dû à la diffusion aisée de l'eau non seulement à la surface mais aussi dans le réseau proche de la surface [51].

Les phénomènes de déshydratation - réhydratation ont été suivis par RPE sur les acides phosphovanadomolybdiques [38,45]. Fricke et al. observent le passage du monocristal à l'état polycristallin avec la perte partielle de l'eau de cristallisation. Son départ complet résulte en un réarrangement intermoléculaire et/ou en de faibles changements dans les liaisons intramoléculaires V--O. Le déplacement de l'eau de constitution a lieu à 177-377°C, ceci étant connecté avec la destruction réversible de la structure de l'anion de Keggin (formation de l'anhydride). La destruction irréversible de l'HPA se fait à partir de 400°C.

La réhydratation de l'hétéropolyacide après traitement thermique à différentes températures est possible tant que la limite de destruction irréversible n'est pas franchie [34,37,41,44,50,52-54]. L'adsorption de la vapeur d'eau sur l'anhydride fait réapparaître l'état initial, et celle effectuée sur l'HPA détruit le fait en partie quand l'état liquide est atteint [44]. D'autres auteurs confirment en utilisant d'autres techniques le passage par un état décomposé

réversible avec une structure distordue et des liaisons molybdényles faibles dans le cas de PMo_{12} déshydraté à plus que 360°C ; la destruction irréversible ayant lieu à 400°C [41]. De son côté, Misono affirme que la structure de l'acide phosphomolybdique déshydraté à 400°C se reforme à 300°C sous vapeur d'eau [50]; sachant qu'il y a destruction partielle ou complète de l'unité de Keggin à 400°C certifiée par RX par la formation de MoO_3 .

Dernièrement, une étude par RMN du solide du ^{51}V a été entreprise au laboratoire afin d'élucider le phénomène de déshydratation - réhydratation de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$ [55]. Après chauffage à 320°C sous flux d'air sec, l'HPA a subi à 200°C et pendant une nuit un flux d'air humide afin qu'il récupère son eau de constitution. Le spectre obtenu a montré que la réhydratation dans ces conditions est un phénomène très lent et que l'état initial n'est pas atteint. Ensuite, l'hétéropolyacide a été mis dans un saturateur, et il y eut réhydratation; mais l'eau de cristallisation ne s'est pas remplacée de la même façon. Cependant, une fois cet hydrate redéshydraté à 200°C , il retrouve le même état que le solide initial déshydraté à 200°C . L'auteur a réussi alors à boucler le cycle et à prouver par la suite la réversibilité totale en n'atteignant pas la destruction complète de la structure.

Tous ces résultats permettent de préciser les conditions réactionnelles : une température limite qu'il ne faut pas dépasser afin de ne pas décomposer le catalyseur, afin d'éviter de le rendre irrécupérable. De plus, la nécessité de la présence de vapeur d'eau dans un but stabilisant apparaît primordiale dans les conditions catalytiques industrielles.

e) Dégradation dans le temps

Il s'est avéré que les acides 12-phosphomolybdique et 12-silicomolybdique se décomposent lentement avec le temps quand ils sont conservés à température ambiante [2,3]. De même, $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ à l'état solide, conservé dans un pilulier pendant un an à l'ambiante, a donné en RMN ^{31}P

en solution aqueuse un spectre composé de 3 signaux dont le majoritaire est à 80%. Ce spectre a été comparé à celui de la solution aqueuse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ pris dans les mêmes conditions. Le pic majoritaire a été attribué sans ambiguïté à l'espèce PVMo_{11} , le pic représentant 14% correspond à PMo_{12} et le troisième pic est dû au phosphate [30].

Ainsi, un hétéropolyacide conservé à l'ambiante "vieillit", puisque remis en solution, il ne donne pas les mêmes espèces que l'acide fraîchement préparé. Il est donc nécessaire de conserver l'hydrate à $13\text{H}_2\text{O}$ au froid.

III.2. Effet du contre-ion sur le comportement thermique des HPA

Les hétéropolyacides présentent, en général, de bonnes performances catalytiques. Mais, le grand désavantage est qu'ils se décomposent à des températures proches de celle de la réaction. Le fait d'ajouter des contre-ions est un des moyens utilisés afin d'augmenter la stabilité thermique.

Le comportement des sels métalliques vis à vis du traitement thermique change selon la taille du contre-ion. Ceux du groupe A ont de petits cations tels que Na^+ , Cu^{2+} et se comportent d'une façon similaire aux acides. Dans ce cas, les molécules d'eau de cristallisation sont coordonnées à l'ion métallique. Les sels du groupe B ont de gros cations. Ils sont moins hydratés et leur eau de cristallisation part à plus basse température en ne modifiant pas la structure cristalline; cette eau n'est donc qu'adsorbée (eau zéolithique). Notons que les sels du groupe B sont plus stables thermiquement que ceux du groupe A, le sel de Cs par exemple fond à 700°C en se décomposant partiellement [2].

En étudiant le rôle du contre-ion dans les propriétés catalytiques, Ai [56] et d'autres [57] ont déduit l'effet des cations sur la stabilité thermique :

- Li^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} et Al^{3+} la réduisent.
- Bi^{3+} et Fe^{3+} ont un faible effet.
- NH_4^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ l'augmentent.
- Cr^{3+} a un effet excellent.

Récemment, Feumi-Jantou [30] a confirmé l'effet négatif du sodium sur la stabilité thermique, et ce, en comparant $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{Cu}_{0,3}\text{Na}_{1,6}\text{H}_{1,8}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ au $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ en ATD/ATG. Par contre, il paraît que les sels de pyridinium et de guanidinium sont plus stables que l'acide.

D'un autre côté, Moffat [36] a étudié des sels acides et a fait l'hypothèse que certains oxygènes de l'HPA se regrouperaient avec les protons acides entre 200 et 400°C pour former l'eau de constitution qui se désorberait de la structure de Keggin et laisserait place à un composé lacunaire proche de la structure initiale où le nombre de lacunes serait égal à la moitié du nombre de fonctions acides restantes.

La recherche d'un contre-ion à la teneur adéquate se poursuit actuellement afin d'éliminer le problème d'instabilité dans le temps de ces catalyseurs. Des études sont également menées en parallèle dans le but de trouver un support stabilisant.

III.3. Comportement thermique des HPA supportés

Nombreux sont ceux qui ont déposé les hétéropolyanions sur la silice à cause de sa neutralité chimique. Mais, les résultats sont assez contradictoires. Les uns ont trouvé que la silice aérosil (200 m²/g) a un effet stabilisant [37,53,58]; d'autres les contredisent [41,44,59-61]. Or, il semble que la stabilité diminue au fur et à mesure que le taux de recouvrement en HPA décroît [44].

Cependant, le dépôt sur $K_3PMo_{12}O_{40}$ a donné satisfaction [13,39,42,62]. Ce sel de potassium est stable jusqu'à 700°C environ et il semble que cette stabilité est liée à la présence d'une phase cubique.

D'autre part, un brevet de Nippon Shokubai [63] indique que les acides déposés sur un support tel SiO_2 ou un mélange $SiC-SiO_2$ sont plus stables que les acides massiques, tout en conservant leurs performances catalytiques. Ces résultats ont été confirmés récemment [64]; d'autres études comparatives ont été aussi effectuées [31] dans le but de déposer la masse active sur un support qui augmenterait la durée de vie du catalyseur en gardant ou, mieux encore, en faisant croître ses performances catalytiques. Une silice à faible aire spécifique composée d'un mélange tridymite-cristobalite s'est nettement distinguée dans cette démarche.

IV. PROPRIETES ACIDES DES HPA

Les hétéropolyanions sont des acides de Brønsted forts; beaucoup plus forts que les acides inorganiques usuels tels que HCl , HNO_3 , $HClO_4$, H_3PO_4 et H_2SO_4 [5,7,9,10,25,65]. Cette forte acidité est causée par la délocalisation de la charge négative sur toute la sphère de Keggin et par la polarisation des liaisons externes $M-O_d$.

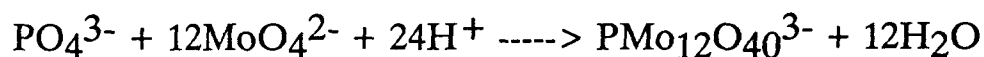
IV.1. En solution

a) Comportement chimique

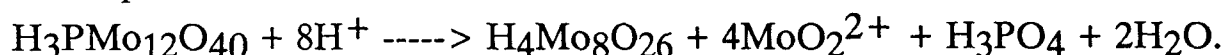
D'une façon générale, la structure de Keggin est intacte dans des solutions concentrées en HPA. Cependant, en solutions diluées ($< 10^{-2}$ mole/l), une dissociation destructive peut avoir lieu [9]. L'état des hétéropolyanions

en solution dépend donc du pH, de la nature du solvant, de leur composition et de leur concentration. Il est vrai que les polyoxoanions sont synthétisés à pH acide, mais en milieu fortement acidifié, une réaction de décomposition peut se déclencher [66].

synthèse :



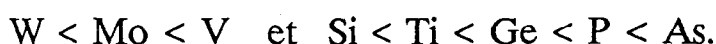
décomposition :



Ils subissent souvent l'hydrolyse alcaline [4,25] :



Notons que leur destruction par hydrolyse en solution aqueuse dépend du polyatome et de l'hétéroatome; elle a tendance à augmenter selon les séquences :



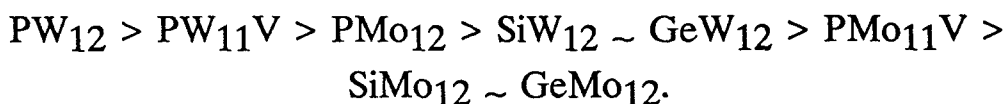
La stabilité est nettement plus élevée en milieu organique [67].

b) Acidité

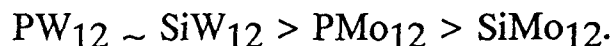
En solution aqueuse, tous les protons de l'HPA sont hydratés et équivalents; ils forment un ensemble attaché à l'anion et ne sont pas liés individuellement à des centres basiques. Dans ce cas, il est difficile de différencier les protons localisés des non localisés [5].

Moffat [68] décrit l'arrangement des protons acides qui sont effectivement gardés par les liaisons hydrogène de l'eau. Chaque proton, dit-il, est entouré par 4 molécules d'eau. Un double désordre thermique existe tel que deux seulement de ces molécules sont liées en même temps au proton acide par liaisons hydrogène; les hydrogènes des molécules d'eau H₂O étant connectés à tour de rôle aux oxygènes externes des anions.

Les propriétés acides dépendent de l'hétéroatome ($P^{5+} > Si^{4+}, Ge^{4+}$) et du polyatome ($W > Mo > V$). En milieu organique, la force acide suivrait l'ordre [5,10] :



Une équipe de chercheurs russes avance des résultats légèrement différents concernant l'acidité des solutions aqueuses concentrées en HPA [65] :



D'une manière générale, on déduit que l'acidité diminue avec le remplacement d'un Mo ou W par un V et aussi en remplaçant le P par le Si; elle diminue également avec la réduction des hétéropolyanions.

IV.2. A l'état solide

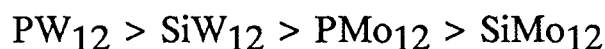
Les hétéropolyacides solides possèdent deux sortes de protons : d'une part, les protons hydratés non localisés qui s'échangent rapidement avec ceux des molécules d'eau de cristallisation et qui sont en mouvement dans le polyanion; et d'autre part, les protons non hydratés moins mobiles localisés sur les oxygènes périphériques du polyanion [5,9].

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que les propriétés acido-basiques des hétéropolyacides à l'état solide varient dans le même sens qu'en solution, et qu'elles dépendent non seulement de la nature des éléments constituant l'anion mais aussi des contre-ions et même du degré d'hydratation.

Avec la déshydratation et le départ de l'eau de cristallisation, tous les protons deviennent localisés; et il a été suggéré que les oxygènes des liaisons angulaires M--O--M leur servent de centres de localisation à cause de la densité électronique importante concentrée sur ces groupes [5]. Mais, ce résultat n'a pas été confirmé.

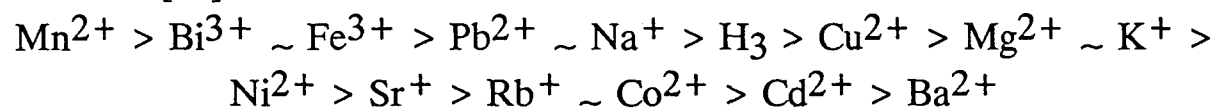
D'autre part, l'acide phosphomolybdique perd son eau de constitution plus facilement que le phospho ou silicotungstique. Ce qui veut bien dire que ses oxygènes sont plus labiles et que les liaisons Mo--O_d sont plus faibles que les liaisons W--O_d. De même, la charge sur les O_d est plus importante avec PMo₁₂ qu'avec PW₁₂ ou SiW₁₂; les protons sont alors moins mobiles donc moins acides dans le premier cas [69]. D'ailleurs, les japonais ont mené des études sur l'acidité des H₃PMo_{12-n}W_nO₄₀ avec n = 0-12. Il s'est avéré que l'acidité et les températures de départ des eaux de cristallisation et de constitution augmentent quand n augmente, donc quand la charge négative sur les oxygènes extérieurs diminue [70]. Dans tous les cas, l'acidité de Brønsted diminue fortement avec le départ de l'eau de constitution.

La nature des centres acides dans le solide est déterminée par adsorption de bases comme la pyridine qui est sous forme de C₅H₅NH⁺ dans les centres acides de Brønsted, et sous forme de complexes dans les centres de Lewis. La force acide des HPA cristallins suivra la séquence [5] :



Il est à noter que la désorption de la pyridine et de l'ammoniac des hétéropolyacides n'est pas facile, ils restent fortement retenus par les centres de Brønsted même à très haute température. Ceci confirme bien la plus forte acidité des HPA par rapport aux acides minéraux.

Ces propriétés acides sont sensibles aussi à la nature du contre-ion introduit [71] :



ainsi qu'à sa quantité; plus les protons sont substitués, moins l'HPA est acide pour : Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ni²⁺, Ag⁺ [72-75]; et, plus les protons sont substitués, plus l'HPA est acide pour : Bi³⁺ et Fe³⁺ [73].

Ai et autres [73,75] affirment de leur côté, que l'acidité des sels est plus forte avec le cation le plus électronégatif par exemple Cu²⁺ > Na⁺ > Cs⁺. De même, certains ions métalliques pourraient apporter leur acidité de Lewis.

IV.3. Catalyse acide

L'utilisation des HPA en tant que catalyseurs acides est vraisemblablement due à leur acidité de Brønsted supérieure à celle des catalyseurs usuels. Ils sont solubles dans l'eau et dans les solvants contenant de l'oxygène (eau, éther et alcool), ils sont aussi stables à l'état solide. Ce qui fait qu'ils ont à la fois des applications en catalyse homogène et hétérogène. Les hétéropolyacides molybdiques et tungstiques ont des caractéristiques technologiques acceptables : différents des acides inorganiques usuels, ils sont peu toxiques et non volatils, ils ne sentent pas et sont relativement stables pour un stockage prolongé. Cependant, ils sont beaucoup plus coûteux que les acides tels que sulfurique et hydrochlorique mais leur utilisation est fréquemment justifiée économiquement à cause de leur efficacité en action catalytique [5].

Les HPA tungstiques sont les catalyseurs préférés dans ce domaine grâce à leur acidité élevée, leur stabilité thermique et hydrolytique et leur potentiel d'oxydation assez bas comparé à celui des acides au Mo et V. Des sels acides de Ag^+ , Cu^{2+} , Pd^{2+} et Al^{3+} sont de même utilisés en catalyse hétérogène. Leur domaine d'application s'étend sur les réactions de déshydratation, éthération, estérification, alkylation et isomérisation, et à des températures allant de 130 à 350°C [2,5,73]. En dépit de la bonne performance, leur désactivation durant la réaction est parfois non négligeable. Cependant, l'hydratation du propène, n-butène et isobutène par les HPA a déjà été industrialisée [10]. Notons que leur activité catalytique pour ce genre de réactions varie dans le même sens que leur force acide en solution.

La catalyse acide se fait dans le réseau pour les HPA possédant la propriété de la phase pseudo-liquide, l'absorption des molécules polaires est dans ce cas possible et rapide; dans le cas contraire, c'est l'adsorption qui a lieu et la réaction se fait seulement à la surface [2,5] [fig.I.4].

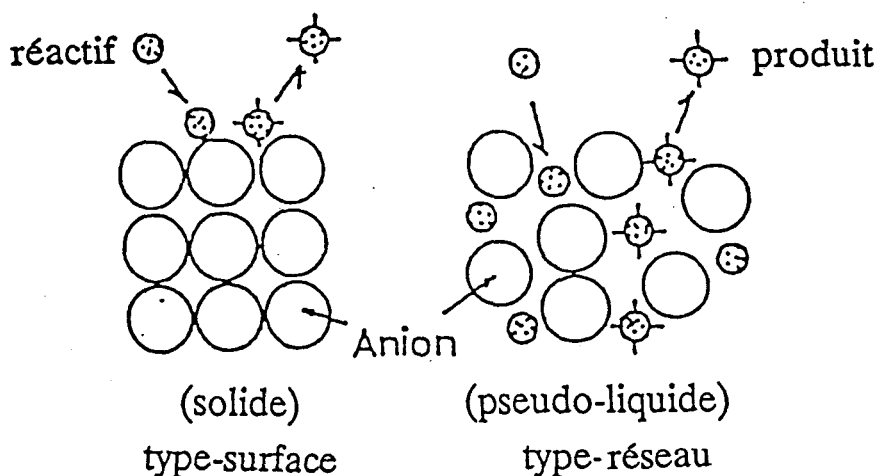


fig.I.4. Réactions type-surface et type-réseau

V. PROPRIETES REDOX DES HPA SOLIDES

Comme en solution, les hétéropolyanions à l'état solide sont des oxydants puissants facilement réduits en donnant des produits intensément colorés, les "heteropoly blues", qui conservent généralement la structure de Keggin. La réduction du polyanion conduit à une augmentation de sa basicité et peut être accompagnée par sa protonation. Les réduits sont plus stables que les oxydés pour l'hydrolyse, ils peuvent être réoxydés et récupèrent leur couleur originelle.

Les propriétés oxydantes des HPA dépendent et de la nature des ligandes et de l'atome central. Le pouvoir oxydant diminue selon $V > Mo > W$ et $As > P > Si \sim Ge > B$. Le potentiel d'oxydation décroît alors en augmentant la charge de l'anion [9,20,76].

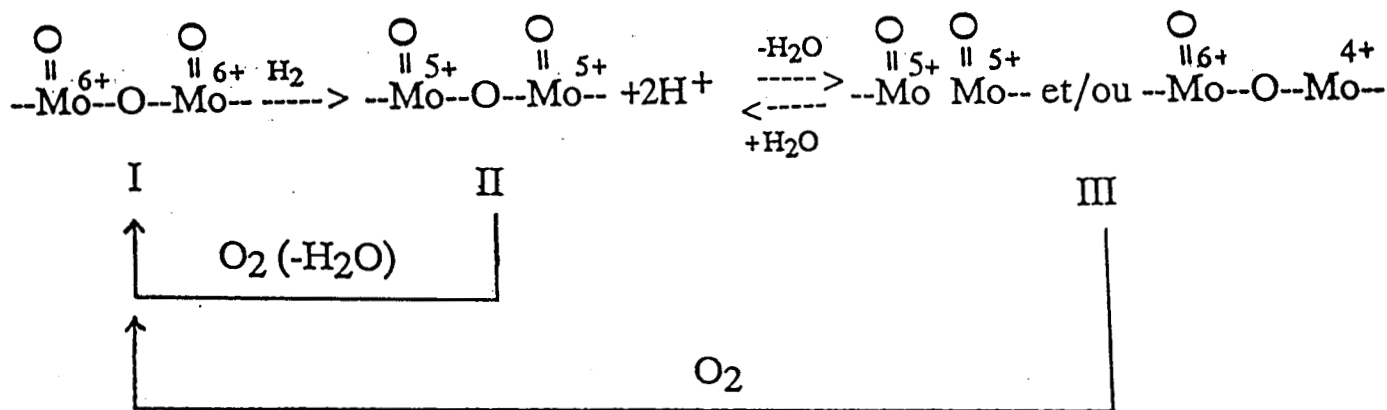
V.1. Réduction et réoxydation

La réduction par l'hydrogène des hétéropolyanions molybdiques, dont

le mécanisme est proposé par Misono [2,77], s'effectue en deux étapes :

1- $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e$; les électrons introduits sont piégés sur les atomes métalliques (Mo dans ce cas : $\text{Mo}^{6+} + e \longrightarrow \text{Mo}^{5+}$). Le nombre d'électrons par anion reste incertain mais, ce qui est sûr, c'est leur mobilité dans le polyanion; les protons étant faiblement associés à l'eau de cristallisation et à la surface externe des anions.

2- Les protons réagissent avec les oxygènes du polyanion (probablement O_b et O_c) pour former de l'eau. Une fois la réduction avancée, ce sont les oxygènes terminaux O_d qui sont atteints.



En réoxydant sous oxygène, l'eau se forme selon : $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$; et les deux cycles redox I <---> II et I <---> III existent avec une tendance de la part du second à dominer pour les températures élevées et pour une réduction plus importante.

Les spectres IR montrent qu'au dernier niveau de la réduction, la structure du polyanion est peu changée et que, le nombre de protons acides croît en accord avec la première étape. Les mesures RPE effectuées sur les espèces réduites confirment aussi le mécanisme à deux étapes. La réduction par l'hydrogène à basse température forme II, difficilement détecté à cause du mouvement important des électrons. Un traitement thermique convertit II en III et le signal augmente d'une façon significative; les électrons additionnés à III sont probablement localisés sur les atomes de molybdène

adjacents aux lacunes en oxygène [78,79]. Les signaux indiquent qu'il y a plus qu'une espèce réduite pour III mais, dont les structures ne sont pas bien connues.

Tsuneki et al. [80] ont observé en IR une détérioration significative des bandes Mo--O--Mo et P--O de $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ après réduction sous H_2 , et un changement préférentiel de la bande Mo--O--Mo sous échange isotopique de l'oxygène. Ils suggèrent que les oxygènes de pont interviennent dans le cycle redox. La disparition de la bande P--O après réduction peut être due à un changement dans la symétrie du polyanion. D'autres auteurs [81] disent que s'il n'y a pas de changement essentiel dans la structure, la diminution des bandes Mo--O--Mo et P--O ne signifiera pas nécessairement un départ d'atome d'oxygène du polyanion. Eguchi et al. [82] observent une diminution linéaire de ces bandes IR avec le degré de réduction dans le cas de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ils déduisent que la réduction par H_2 procède par 4e; alors que la réduction par les molécules organiques se fait par 2e.

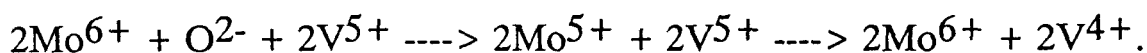
La réoxydabilité va dans le même sens que la réductibilité. Les deux propriétés sont donc gouvernés par le même facteur qui serait la facilité de migration de l'oxygène dans le réseau du catalyseur liée fermement à la force des liaisons métal-oxygène [56]. En dépit de ces études, les mécanismes ainsi que les structures des espèces réduites (particulièrement à haute température) demandent des études supplémentaires pour être clarifiés. Concernant le mécanisme de réoxydation par O_2 , peu d'études ont été tentées. O_2 est probablement dissocié au niveau des Mo^{5+} insaturés coordonnés formés par l'enlèvement d'oxygène des liaisons Mo--O--Mo ou Mo=O.

Enfin, la vitesse et la réversibilité des cycles redox seront telles que :

- le premier cycle redox est le plus rapide et réversible
- le second est rapide et réversible près de la surface et pour une faible réduction
- la présence de vapeur d'eau limiterait la vitesse de la réduction
- un excès de réduction à température élevée rend le cycle irréversible.

a) Effet de la substitution par le vanadium

La RPE a montré la formation préférentielle de V^{4+} dans le cas des vanadomolybdiques réduits sous différentes atmosphères. La réduction sous hydrogène à $300^{\circ}C$ indique la localisation d'un électron sur le vanadium quel que soit n pour $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ ($n=0-3$). En se basant sur les potentiels d'ionisation et les électronégativités des polyatomes à différents états d'oxydation, il a été suggéré [83] qu'il y a réduction préférentielle de Mo(VI) et que V(IV) n'est pas formé dès l'introduction du premier électron dans la molécule. L'électron suivrait alors la voie :



Et le vanadium jouerait le rôle d'un réservoir d'électrons [84].

La réductibilité par l'acide isobutyrique et le monoxyde de carbone et la réoxydabilité par l'oxygène gazeux de $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ ($n=0-3$) vont dans le même sens que le potentiel redox; elles passent par un maximum pour $n=1$. Notons de même que la force de la liaison Mo--O augmente quand un Mo est remplacé par un V et commence à diminuer quand n devient supérieur à 1. Notons de même que la température à laquelle la réoxydation se passe augmente dans le cas de la substitution d'un Mo par un V [84].

b) Effet du contre-ion

Pour un polyanion donné, les contre-ions sont divisés en deux groupes [2] :

1- les ions métalliques qui peuvent être réduits (Pd, Ag, Cu) : la vitesse de réduction reflète l'habileté de ces ions à activer les réducteurs. Le classement se fait selon l'atmosphère réductrice :

réduction sous H_2 : $Pd^{2+} > Ag^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+}, H^+, Fe^{3+}$

réduction sous CO : $Pd^{2+} > Ni^{2+}, Cu^{2+} > H^+ > Ag^+$.

2- les métaux qui ne se réduisent pas (alcalins et alcalino-terreux tels que Na^+, Cs^+ et Mg^{2+}) : le pouvoir oxydant mesuré par la vitesse de réduction

par H₂ et CO semble diminuer avec la formation des sels alcalins. Cependant, la différence entre alcalins est controversable. Le pouvoir oxydant décroît dans l'ordre : H > Na, Li > K, Cs; avec un sens opposé pour les forces des liaisons métal-oxygène. La teneur en alcalin a aussi un rôle à jouer en catalyse; plus elle augmente, moins la vitesse de réduction est importante; tandis que la vitesse de réoxydation est corrélée avec l'aire spécifique [85].

La réduction et la réoxydation se font donc plus ou moins facilement selon la nature du contre-ion. Dans certains cas de sels solubles (H₃PMo₁₂O₄₀ et Mg₃PMo₁₂O₄₀), la réduction se fait aisément et résulte en un changement structural irréversible, ce qui rend la réoxydation difficile. D'autres sels insolubles (K₃PMo₁₂O₄₀) subissent la réduction avec difficulté en conservant leurs structures inaltérées et se réoxydent très facilement [86]. Akimoto [84] déclare que la réductibilité et la réoxydation des sels alcalins et alcalino-terreux des 12-PMo croît avec la baisse de l'électronégativité de ces métaux qui affectent la force des liaisons Mo--O en produisant des effets électrostatiques. Des études supplémentaires sont nécessaires dans ce domaine dans le but de clarifier ces phénomènes complexes.

c) Relation entre fonctions acides et propriétés redox

Les hétéropolyanions sont des catalyseurs possédant deux fonctions importantes, l'acidité et le pouvoir oxydant, qui d'après Misono [27], peuvent être contrôlées séparément. La substitution d'un Mo par un V ou l'addition d'un certain cation tel que Cu²⁺ rendrait la fonction oxydante plus importante; la fonction acide étant contrôlée par l'ajout de cations bien spécifiques [87] ou par la présence de W dans la molécule de Keggin.

V.2. Catalyse d'oxydation

Les 12-HPA sont des catalyseurs efficaces pour différentes réactions d'oxydation telles que oxydéshydrogénation des acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, nitriles et déshydrogénation des alcools et amines...

Il s'est avéré que le mécanisme appliqué aux réactions d'oxydation est celui de Mars Van Krevelen. C'est un mécanisme en deux étapes :

1) la réduction du catalyseur A par le réactif R : $R + AO \rightarrow RO + A$

2) la réoxydation du catalyseur par l'oxygène gazeux : $1/2O_2 + A \rightarrow AO$.

La réaction se fait à travers des cycles redox avec les oxygènes de pont [88]. Le rôle de l'eau est primordiale avec les HPA; elle stabilise la structure primaire, elle rend la structure secondaire flexible, elle accélère la désorption des produits et est peut-être directement impliquée dans la réaction.

Afin de mieux comprendre la catalyse d'oxydation par les hétéropolyanions, il semble nécessaire de discerner les réactions de type réseau de celles de surface [2,89,90]. La réduction par l'acide isobutyrique (AIB) ainsi que par l'hydrogène et le cyclohexène fait partie du premier type; tandis que la réduction par la méthacroléine (MAL) et CO fait partie du second. Remarquons que l'activité des hétéropolyanions dans les réactions d'oxydation est inversement proportionnelle à l'énergie de partition des liaisons entre l'oxygène externe et l'ion métallique auquel il est coordonné [91].

En fait, dans la réaction type réseau, les protons et électrons sont formés à la surface puis migrent rapidement dans la masse catalytique qui se réduit en totalité mais la structure de l'anion est maintenue; les protons réagissent avec les oxygènes de pont de l'HPA et sont éliminés sous forme d'eau en laissant des lacunes et une structure partiellement détruite [92]. Par contre, dans la réaction type surface, la diffusion des ions oxydes du réseau vers la surface est très lente et c'est la surface seule qui se trouve réduite. C'est ainsi que la vitesse de réduction dans ce cas dépend de l'aire spécifique [fig.I.5]. La tendance de la réaction à devenir du type réseau dépend de la vitesse

relative de la réaction par rapport à la vitesse de migration des messagers redox et par conséquent de la nature de la réaction et des hétéropolycatalyseurs.

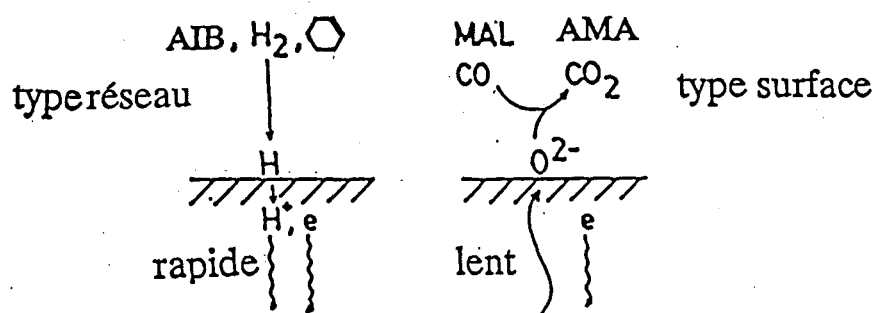


fig.I.5. Réactions d'oxydoréduction type réseau et type surface

a) Oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique

L'oxydation sélective de MAL en AMA avec les HPA comme catalyseurs a récemment été industrialisée. Les brevets proposent l'acide et les sels du 12-molybdophosphorique dans lequel un ou deux molybdènes ont été substitués par du V. Le traitement thermique à des températures supérieures ou égales à 400°C décompose la structure de Keggin des acides et des sels du groupe A et mène à de faibles performances. Les sels de Cs, K et NH₄ augmentent la stabilité et les sels acides sont supposés être les composés actifs. D'autres brevets affirment qu'un catalyseur à base de sel de pyridinium est efficace.

Le pouvoir oxydant et l'acidité coopèrent dans l'oxydation de la méthacroléine. Dans un premier temps, la réaction est catalysée par la fonction acide (une faible acidité serait suffisante); par la suite ce sont les propriétés redox qui interviendront. En fait, ce sont les oxygènes de pont qui

sont exclusivement réactifs et qui sont consommés à la dernière étape de la réduction car, la liaison Mo--O_b devient faible après l'introduction des électrons dans les orbitales antiliantes LUMO. Les sites O_b et O_c servent donc de sites d'adsorption pour les molécules réagissantes [93].

Une corrélation entre l'activité catalytique et l'aire spécifique et les contre-ions existe. Ai [56] conclut que les propriétés acides ont une importance primordiale dans cette réaction. Les facteurs contrôlant la sélectivité restent peu connus. Une réduction extensive du catalyseur cause probablement la destruction de la structure du polyanion, donc une réoxydation par l'oxygène gazeux serait désirable. L'acidité et la phase pseudo-liquide semblent jouer un rôle important mais qui n'est pas encore clarifié. La structure secondaire aura aussi un effet. La présence de l'eau n'augmente pas seulement la conversion mais améliore nettement la sélectivité [49].

b) Déshydrogénation de l'acide isobutyrique

L'oxydéshydrogénation de l'AIB sera un autre moyen possible pour la production industrielle de l'acide méthacrylique. Les hétéropolycomposés semblent être des catalyseurs efficaces pour cette synthèse dans laquelle aux réactions de formation de CO et CO₂, s'additionnent celles de propène et d'acétone. Les propriétés acides accélèrent la formation de propène et de CO, ainsi les fonctions acides et redox sont en concurrence dans cette réaction.

Les contre-ion, hétéroatome et polyatome ont eux aussi un effet. L'activité catalytique à 300°C croît selon H < Li < Na < Rb < Cs; l'ordre inverse est valable à 250°C [2]. Il est à conclure que la réduction du catalyseur et la formation de l'eau dans le réseau forment l'étape limitante de la réaction [94]. Il a été supposé que les atomes d'oxygène liés à 2 Mo deviennent plus réactifs quand l'électronégativité des contre-ions diminue. Un ion métallique tel que Pd ou Ag ayant un potentiel d'oxydation élevé agit comme un réservoir d'électrons et accélère la réaction.

La littérature a insisté sur le rôle essentiel de la vapeur d'eau dans cet acte catalytique. Il a été prouvé récemment [30,31] que sa présence a un effet positif et sur la longévité du catalyseur $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et sur ses performances. Tandis que Ernst [95] présente l'effet négatif de l'eau sur $H_3PMo_{12}O_{40}$. De même, nombreux sont ceux qui adoptent le modèle lacunaire de l'hétéropolyanion comme état qui existe au moment du travail; par contre, un anhydride intermoléculaire non lacunaire avec une protonation des ligandes de vanadium est proposé par d'autres [30]. Cependant, il paraît difficile d'interpréter tous les résultats obtenus. D'autres investigations seront certainement nécessaires afin d'élucider et d'améliorer la catalyse d'oxydation par les HPA.

VI. CONCLUSION

Avec l'accumulation des connaissances des propriétés catalytiques des HPA, et la croissance du nombre de réactions catalysées par ces produits, les hétéropolycomposés deviennent de très intéressants et importants catalyseurs. Cependant, et pour pouvoir profiter de tous leurs avantages, il est nécessaire d'entreprendre à la fois des études fondamentales et appliquées dans le but de résoudre le problème de leur instabilité.

Plusieurs solutions pourraient être envisagées :

- La neutralisation partielle des acidités par l'ajout du contre-ion adéquat à la bonne teneur. Le but sera de limiter le nombre de lacunes en oxygène sans les éliminer car, tout en étant nécessaires pour le déroulement de l'acte catalytique, elles provoquent la destruction de la sphère de Keggin à la température de la réaction. Ce cation pourrait, de même, favoriser l'existence d'une certaine structure secondaire qui éviterait la décomposition dans les conditions réactionnelles; sachant que la symétrie cristalline recherchée semble être cubique. En vue des performances exemplaires atteintes dans le

cas de la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, Röhm [96] a orienté les regards vers un hétéropolyanion à base de P, Mo, V et Cu comme contre-ion.

- Le remplacement d'une faible proportion de Mo par un élément moins réductible comme le W. Atlantic Richfield [97] a proposé cette substitution au risque d'augmenter l'acidité du catalyseur.

- Le dépôt sur un support qui servira à augmenter la stabilité thermique en conservant ou, mieux encore, en améliorant les performances catalytiques. Röhm [98] a revendiqué l'effet positif de SiO_2/SiC sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_4\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. Une silice à faible aire spécifique et un mélange tridymite-cristobalite semblent donner des résultats prometteurs.

- Enfin, Nippon Shokubai [99] et Sumitomo [100] suggèrent d'utiliser des sels d'ammonium ou de pyridinium comme précurseurs d'hétéropolyacides stables.

Guidées par les résultats précédents, différentes équipes françaises (Groupement Scientifique CNRS - ORKEM dans lequel cette thèse s'intègre) orientent actuellement leur travail vers la recherche commune de l'HPA et de son support capables de mener la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB en AMA à l'échelle industrielle.

Bibliographie du chapitre I

- [1] J.F. Keggin
Proc. Roy. Soc. A, 144, 75, (1934).

- [2] M. Misono
Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (2-3), 269, (1987).

- [3] G.A. Tsigdinos
Topics in Current Chemistry 76, Springer-Verlag, 1, (1978).

- [4] M.T. Pope
Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Springer-Verlag, (1983).

- [5] I.V. Kozhevnikov
Russ. Chem. Rev., Uspekhi Khimii, 56, 1417, (1987).

- [6] T.J.R. Weakley
Structure and Bonding 18, Springer-Verlag, (1974).

- [7] E. Papaconstantinou
Chem. Soc. Rev., 18, 1, (1989).

- [8] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno
Germany-Japan Seminar, Successful Design of Catalysis 44, Elsevier, 267,
Amsterdam, (1988).

- [9] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev
Appl. Catal., 5, 135, (1983).

- [10] M. Misono
Materials Chemistry and Physics, 17, 103, (1987).
- [11] G.A. Tsigdinos
Methodicum Chemicum, F. Korte eds., 8, Acad. Press., (1976).
- [12] P. Rabette, D. Olivier
Rev. Chim. Min., 7, 181, (1970).
- [13] J.B. Goodenough
Solid State Ionics, 26, 87, (1988).
- [14] T.J. Hastings, H.A. Frediani
Anal. Chem., 20 (4), 382, (1948).
- [15] O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake
Chem. Lett., 17, (1979).
- [16] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay
Climax 73, 71, (1973).
- [17] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff
Inorg. Chem., 2-3, 598, (1984).
- [18] S. Himeno, T. Osakai, A. Saito
Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1335, (1989).
- [19] G.A. Tsigdinos
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13 (4), 267, (1974).
- [20] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa
J. Catal., 111, 336, (1988).

- [21] H. Taketa, S. Katsuki, K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe
J. Phys. Chem., 90, 2959, (1986).
- [22] G.B. McGarvey, J.B. McMonagle, V.S. Nayak, D. Taylor, J.B. Moffat
Proceeding of the 9th International Congress on Catalysis, 4, 1804,
Calgary (1988).
- [23] J.B. Moffat
Polyhedron, 5 (1-2), 261, (1986).
- [24] G.M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W.R. Busing, H.A. Levy
Acta. Cryst., B33, 1038, (1977).
- [25] G.B. Kauffman, P.F. Vartanian
J. Chem. Educ., 47 (3), 212, (1970).
- [26] J.B. McMonagle, J.B. Moffat
J. Colloid & Interface Science, 101 (2), 479, (1984).
- [27] M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W.Y. Lee
Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis, 1047, Tokyo
(1980).
- [28] M. Misono, T. Okuhara, T. Ichiki, T. Arai, Y. Kanda
J. Am. Chem. Soc., 109, 5535, (1987).
- [29] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 391, (1981).
- [30] C. Feumi-Jantou
Thèse de l'Université de Paris VI, (1989).

- [31] M.J. Bartoli-Walther
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).
- [32] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama
Solid State Ionics, 3-4, 347, (1981).
- [33] R. Allman, H. D'Amour
Z. Kristallogr., 1, (1976).
- [34] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama
Mat. Res. Bull., 15, 1049, (1980).
- [35] O. Nakamura, I. Ogino, M. Adachi, S. Ashimura, K. Matsuo, Y. Moriya,
S. Takahashi
Research and Development of Solid Electrolyte Fuel Cells, report n°375,
Osaka, (1988).
- [36] B.K. Hodnett, J.B. Moffat
J. Catal., 88, 253, (1984).
- [37] G. Lischke, R. Eckelt, G. Öhlmann
React. Kinet. Catal. Lett., 31 (2), 267, (1986).
- [38] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B.
Goodenough
J. Catal., 106, 1, (1987).
- [39] K. Brückman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka
Catal. Lett., 1, 35, (1988).
- [40] V.F. Chuvaev, F.K. Mailieva, K.I. Popov, V.I. Spitsyn
Dok. Akad. Nauk SSSR, 247 (5), 1165, (1979).

- [41] R. Fricke, G. Öhlmann
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 263, (1986).
- [42] K. Brückman, J. Haber, E.M. Serwicka
Faraday Discuss. Chem. Soc., 87, p.228, (1989).
- [43] G. Tsigdinos, C.J. Hallada
Inorganic Chem., 7 (3), 437, (1968).
- [44] H.G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, K. Jancke, G. Öhlmann
Z. Anorg. Allg. Chem., 526, 73, (1985).
- [45] F. Ritschl, R. Fricke
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 1041, (1987).
- [46] O. Nakamura
Progress in Batteries & Solar Cells, 4, 230, (1982).
- [47] K. Brückman, J. Haber, Z. Niedziolka
Bull. Polish Acad. Sc. Chem., 35 (9-10), 373, (1987).
- [48] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama
Hydrogen Energy Progress, 119, (1980).
- [49] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., 77, 169, (1982).
- [50] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 31, (1979).
- [51] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 151, (1980).

- [52] Z. Qinwei, D. Zingfa
J. Catal., 116, 298, (1989).
- [53] N.N. Chumachenko, T.M. Yurieva, D.V. Tarasova, G.I. Aleshina
React. Kinet. Catal. Lett., 14 (1), 87, (1980).
- [54] M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda
Chem. Lett., 707, (1978).
- [55] B. Taouk
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-
Artois, (1988).
- [56] M. Ai
Appl. Catal., 4, 245, (1982).
- [57] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Echigoya
J. Catal., 72, 83, (1981).
- [58] H. Ehwald, W. Fiebig, H.G. Jerschke, G. Lischke, B. Parlitz, E.
Schreier, G. Öhlmann
Appl. Catal., 34, 13, (1987).
- [59] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Öhlmann
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 3491, (1986).
- [60] R.I. Maksimovskaya, N.N. Chumachenko, D.V. Tarasova
React. Kinet. Catal. Lett., 28 (1), 111, (1985).
- [61] N.N. Chumachenko, R.I. Maksimovskaya, D.V. Tarasova, E.N. Yur-
chenko, I.V. Yaroslavtseva
Kinetika i Kataliz, 25 (3), 653, (1984).

- [62] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, 1, (1987).
- [63] Nippon Shokubai, U.S. Patent, 4.225.466., (1980).
- [64] M. Prévost
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1989).
- [65] I.V. Kozhevnikov, S.Ts. Khankhasaeva, S.M. Kulikov
Kinetika i Kataliz, 29 (1), 76, (1988).
- [66] A. Halasz, E. Pungor
Talanta, 18, 557, (1971).
- [67] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada
Inorganic Chem., 9 (11), 2488, (1970).
- [68] A.K. Ghosh, J.B. Moffat
J. Catal., 101, 238, (1986).
- [69] J.B. Moffat
Polyhedron, 5 (1-2), 261, (1986).
- [70] Y. Zuolong, L. Shufang, H. Furong, W. Shunli, Z. Guilin, Z. Suxian
Kexue Tongbao, 32 (22), 1540, (1987).
- [71] J.S. Kim, J.M. Kim, G. Seo, N.C. Park, H. Niiyama
Appl. Catal., 37, 45, (1988).
- [72] A.M. El-Awad, K.M. Abd El-Salaam
J. Indian Chem. Soc., LXIV, 189, (1987).

- [73] M. Ai
J. Catal., 71, 88, (1981).
- [74] A.M. El-Awad, K.M. Abd El-Salaam
Croatica Chemica Acta, 60 (4), 677, (1987).
- [75] E.A. Paukshtis, O.I. Goncharova, T.M. Yur'eva, E.N. Yurchenko
Kinetika i Kataliz, 27 (2), 463, (1986).
- [76] L.P. Kazansky
3rd Climax Conference, 70, (1979).
- [77] K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 89, (1981).
- [78] P. Rabette, D. Olivier
Proceed. Climax Conf. Chem. & Uses Mo, 159, (1973).
- [79] K. Eguchi, Y. Toyazawa, K. Furuta, N. Yamazoe, T. Seiyama
Chem. Lett., 1253, (1981).
- [80] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya
Chem. Lett., 645, (1978).
- [81] M. Akimoto, E. Echigoya
Chem. Lett., 1759, (1981).
- [82] K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama
J. Catal., 83, 32, (1983).
- [83] M. Otake, Y. Komiyama, T. Otaki
J. phys. Chem., 77 (24), 2896, (1973).

- [84] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya
J. Catal., 89, 196, (1984).
- [85] M. Misono, N. Mizuno, T. Komaya
8ème Congrès de Catalyse, V487, Berlin, (1984).
- [86] K. Brückman, J. Haber, Z. Niedziolka
Bull. Polish Acad. Sc. Chem., 35 (9-10), 373, (1987).
- [87] M. Ai
8ème Congrès de Catalyse, Berlin, (1984).
- [88] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya
Chem. Lett., 1183, (1978).
- [89] T. Komaya, M. Misono
Chem. Lett., 1177, (1983).
- [90] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono
J. Phys. Chem., 89 (1), 80, (1985).
- [91] J.B. Moffat
J. Mol. Catal., 26, 385, (1984).
- [92] N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono
J. Catal., 83, 384, (1983).
- [93] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, H. Taketa
J. Catal., 111, 336, (1988).
- [94] N. Mizuno, M. Misono
Chem. Lett., 1195, (1987).

- [95] V. Ernst
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1986).
- [96] Röhm, EP 83112581.0, (1984).
- [97] Atlantic Richfield, US 4.522.934, (1985).
- [98] Röhm, CA 1.194.014.
- [99] Nippon Shokubai, EP 0.043.100.A1, (1982).
- [100] Sumitomo, EP 0.064.371.A1, (1982).

CHAPITRE II
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES CATALYSEURS

I. INTRODUCTION

Les catalyseurs qui ont suscité notre intérêt sont l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et ses sels acides de sodium et de cuivre. Ce chapitre aura pour objet de décrire leurs méthodes de préparation à l'état massique et supporté, de les caractériser en solution et à l'état solide ainsi que d'étudier leur comportement lors des traitements thermiques.

Un certain nombre de techniques a été utilisé afin de mener à bien ce travail. Nous allons débiter ce chapitre par un aperçu général de ces techniques.

Techniques utilisées

Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

C'est une technique qui permet l'analyse de la surface sur une profondeur de quelques \AA à quelques dizaines d' \AA . Grâce à la mesure de l'intensité des photopics, la stoechiométrie de la couche superficielle peut être déterminée. La mesure de l'énergie de liaison des électrons permet de caractériser l'état d'oxydation et l'environnement des ions présents à la surface. Par décapage de la surface par des ions argon, il est possible de tracer le profil de concentration des différents éléments en fonction de leur distance à la surface. L'appareil utilisé est un spectromètre de type Leybold Heraeus LHS 10 équipé d'une anticathode d'aluminium ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Les énergies de liaison sont déterminées à partir de la position du pic caractéristique du C_{1S} de contamination à 285 eV.

Ion Scattering Spectroscopy (ISS)

Nommée aussi Spectroscopie d'Ions Lents Rétrodiffusés (SILR), elle ne détecte que les atomes de la dernière couche superficielle, contrairement à la SPX qui elle, permet d'analyser une épaisseur de plusieurs couches atomiques. Cependant, cette technique reste difficile à mettre en oeuvre car le bombardement par le faisceau d'ions incidents provoque un décapage de la surface. Pour nos mesures, l'énergie du faisceau a été prise égale à 1000 eV, à température ambiante. Le spectromètre utilisé est de type Leybold Heraeus LHS 10, il dispose à la fois de l'XPS et de l'ISS.

Diffraction des Rayons X

Nous avons eu recours à cette technique dans le but de suivre l'évolution de la structure secondaire en fonction de la température de traitement, et de préciser l'état cristallin de l'HPA surtout à la température de la réaction. L'étude a été effectuée in situ dans une chambre à focalisation Nonius montée sur un générateur Siemens Kristalloflex. L'échantillon déposé sur une grille de platine 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.

Technique RPE

Elle a été mise en oeuvre pour étudier les espèces paramagnétiques qui existent à l'intérieur ou à la surface des solides. Ces espèces possèdent, par définition, un ou plusieurs électrons célibataires. L'information tirée des

données RPE peut aller de la simple confirmation qu'une espèce paramagnétique est présente à une description détaillée de la sphère de coordination d'un ion dans une matrice ou déposé sur un support.

L'un des principaux avantages de la RPE est sa grande sensibilité qui peut en faire une technique de choix pour l'étude des faibles concentrations en entités paramagnétiques. Dans le cadre de notre travail, c'est essentiellement sur les ions V^{4+} et Cu^{2+} que la RPE a apporté des informations.

L'appareil employé est un spectromètre Varian E9 muni d'une cavité double rectangulaire. Le signal de l'échantillon est modulé à 100 KHz. Le spectromètre fonctionne en bande X. La fréquence de résonance est voisine de 9,35 GHz. Les mesures sont réalisées à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77K). Les mesures à 77K sont faites en plongeant le tube RPE (4 mm de diamètre) dans un dewar rempli d'azote liquide et installé dans la cavité. Le tube est toujours rempli de façon à ce que l'échantillon occupe toute la zone utile de la cavité.

Les paramètres principaux tels que l'amplitude de modulation et la puissance micro-onde sont choisis de façon à ce que le signal ne soit ni distordu ni saturé.

La mesure du facteur g et des intensités relatives est faite par comparaison du spectre de l'échantillon à celui de la référence Strong Pitch de Varian. Les deux spectres sont pris dans les mêmes conditions, c'est-à-dire que les deux échantillons étant dans la cavité double en même temps, ils sont à la même fréquence et à la même puissance d'atténuation.

RMN du liquide

Cette technique a été adoptée comme méthode pour contrôler la pureté des hétéropolyanions préparés et identifier les espèces présentes en solution.

Les mesures ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre BRUKER AM 400 à la température ambiante (20°C) et pour deux noyaux différents ^{51}V et ^{31}P , les tubes porte-échantillons ayant un diamètre égal à 10 mm. Les paramètres sont présentés dans le [tableau II.1] suivant :

noyau	^{51}V	^{31}P
spin	7/2	1/2
sensibilité / ^1H	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
abondance naturelle	99,76%	100%
fréquence	105,248 MHz	162 MHz
bande spectrale SW	100 KHz	6493,506 Hz
temps de pulse PW	15 μs	10 μs
temps de répétition AQ	0,082 s	1,262 s
nombre d'accumulations	4000 scans	800 scans
référence	VOCl_3 pur	H_3PO_4 85%

tableau II.1. Paramètres de la RMN haute résolution du liquide (BRUKER AM 400) pour les noyaux ^{51}V et ^{31}P .

RMN du solide

Cette technique a souvent été utilisée dans ce travail afin de déterminer les environnements des différents éléments ^{51}V , ^{31}P et ^1H en fonction de la nature des HPA et de la température de traitement. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER CXP 100 à la température ambiante et en large bande. En effet, dans le cas du solide, le choix des paramètres RMN pulsée est très délicat surtout quand on a affaire à un noyau quadripolaire comme le vanadium ($I=7/2$) [tableau II.2]. Mais, une thèse préparée au laboratoire [1] sur les oxydes de vanadium et leur caractérisation par les techniques de résonances magnétiques (surtout la RMN large bande du ^{51}V) nous a servi de référence dans ce domaine et a facilité notre tâche.

Notons que, dans le cas du ^{51}V , la tête de mesure du spectromètre fournit des signaux résiduels provenant de noyaux résonant dans la même zone que le vanadium tels que ^{27}Al et ^{63}Cu . Afin de les éliminer complètement, nous avons procédé par différence entre les FID de l'échantillon d'une part, et de l'insert vide d'autre part. L'opération est faite sur des mesures effectuées exactement dans les mêmes conditions.

De plus, l'insert utilisé possède une bobine de type "selle de cheval" qui admet l'utilisation de tubes RMN de 10 mm de diamètre muni d'un robinet sans graisse. Ce système permet l'étude des échantillons sous différentes atmosphères contrôlées.

noyau	^{51}V	^{31}P	^1H
spin	7/2	1/2	1/2
abondance naturelle	99,76%	100%	99,98%
sensibilité	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,0
fréquence SF	26,289 MHz	40,481 MHz	100 MHz
bande spectrale SW	125 KHz	100 KHz	100 KHz
temps de pulse D1	1,2 μs (22°S)	1,77 μs	2,84 μs
temps de répétition D0	0,7 s	1 s	1 s
nombre d'accumulation	40000 scans	10000 scans	100 scans
référence	VOCl_3 pur	HPA à $^{13}\text{H}_2\text{O}$	HPA à $^{13}\text{H}_2\text{O}$

tableau II.2. Paramètres utilisés en RMN solide large bande (BRUKER CXP 100).

II. PREPARATION DES CATALYSEURS

II.1. Préparation des HPA massiques

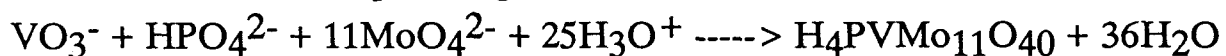
Les phosphovanadomolybdates ont été préparés pour la première fois par Cannéri en 1926. Kokorin (1954) a déclaré qu'il n'existerait à l'état cristallisé qu'une seule variété dérivant de l'acide 12-molybdophosphorique par substitution de deux atomes de Mo par 2V dans la molécule de l'HPA. Mais, Kitson et Mellon avaient, au cours d'une étude analytique en 1944, signalé l'existence en solution d'un ion phosphovanadomolybdique dont le rapport V/P = 1. Plus tard, c'est Tsigdinos [2] qui a avancé une méthode de préparation qui, en fait, ne donnait pas un produit assez satisfaisant en pureté (75% seulement). La synthèse appliquée actuellement a été inspirée par la méthode décrite par Courtin [3,4] et élaborée par le laboratoire de physico-chimie inorganique du professeur Hervé à Paris 6. Mitsubishi a également revendiqué une façon de synthétiser basée sur un mélange d'oxydes des éléments constitutants. Nous l'avons adoptée car, en dépit de sa moindre pureté (environ 90-92%), elle produisait un hétéropolyacide qui donnait exactement les mêmes performances catalytiques que le précédent.

a) Préparation de l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (1^{ère} méthode)

Principe

Elle consiste à acidifier le mélange vanadate, molybdate et phosphate dans les conditions stoechiométriques; ce qui conduit à un mélange d'espèces qui dépend du degré d'acidification et de la concentration des ions constitutants. L'extraction par l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèces les moins chargées, c'est-à-dire essentiellement PMo_{12}^{3-} et $PVMo_{11}^{4-}$. L'étape clé de l'obtention d'une bonne pureté est la cristallisation

de l'acide à froid (4°C) après remise de l'éthérate en solution aqueuse saturée. Dans ces conditions, c'est l'espèce la moins soluble et la plus abondante qui cristallise d'abord. L'équation globale de la réaction serait :



Il s'est avéré que c'est la seule méthode qui permette d'isoler un composé de degré de pureté satisfaisant (plus de 95%) avec un excellent rendement (voisin de 90%). La préparation d'hétéropolyanions avec 2 et 3V n'aboutit qu'à un mélange d'espèces plus ou moins riches en vanadium telles que PMo_{12} , PVMo_{11} , $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}$ et PV_3Mo_9 .

Mode opératoire

Trois solutions sont préparées en parallèle.

Solution 1 :

Dissoudre 12,2 g de métavanadate de sodium NaVO_3 (Prolabo) dans 500 ml d'eau bouillante. Après dissolution, ajouter 17,8 g de monohydrogénophosphate de sodium $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo). Laisser refroidir.

Solution 2 :

Dissoudre 246 g de molybdate de sodium $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo) dans 500 ml d'eau distillée à l'ambiante.

Solution 3 :

400 à 410 ml d'acide chlorhydrique concentré (32%).

Acidifier rapidement la solution 1 par une fraction de la solution 3 jusqu'à l'apparition d'une couleur pourpre intense. Ajouter alors goutte à goutte la solution 2 puis ce qui est resté de la solution 3. Le mélange a une couleur rouge-orangée. Laisser refroidir.

Extraire l'hétéropolyacide par l'éther éthylique comme suit : dans une fiole à décanter, introduire successivement la solution de synthèse puis un volume d'éther en excès (environ 420 ml). Après agitation et décantation, le mélange se sépare en 3 phases :

- une phase supérieure qui est l'éther en excès,
- une phase médiane aqueuse de couleur jaune claire qui contient des polymolybdates,
- une phase inférieure rouge foncée qui est l'éthérate de l'acide et qu'il faut récupérer.

A l'éthérate est ajoutée la moitié de son volume d'eau distillée. Une solution aqueuse saturée en acide est obtenue par évaporation de l'éther pendant une nuit à température ambiante. L'hétéropolyacide cristallise à froid (4°C) sous forme de gros cristaux orangés (hydrate à 29H₂O). A l'ambiante, il y a déshydratation et l'acide à 13H₂O est obtenu.

b) Préparation de l'hétéropolyacide H₄PVMo₁₁O₄₀ (2^{ème} méthode)

C'est la méthode par mélange d'oxydes avancée par Mitsubishi et élaborée par le groupe Norsolor - Orkem à Mazingarbe.

Mode opératoire

Dans un ballon de 10 l muni d'un agitateur électrique, monté d'une colonne pour conduire les vapeurs, et posé sur un chauffe-ballon, verser 7000 cm³ d'eau distillée, puis 60,8 cm³ de H₃PO₄ à 85% (Prolabo). Ajouter 1429,44 g de MoO₃ (Prolabo) et 82,08 g de V₂O₅ (Merck). Rincer avec 420 cm³ d'eau distillée.

Si un précipité reste au fond, filtrer avant de commencer à chauffer. La solution est orangeâtre. Chauffer à 100°C et récupérer l'eau évaporée. Une fois le reflux atteint, la couleur de la solution devient rouge foncée. Plus longtemps dure le chauffage, plus pur est le produit final. Alors, garder le reflux pendant 3 jours en maintenant l'agitation. Après 3 jours, la solution de couleur rouge foncée est filtrée sur verre fritté sous vide. Le précipité recueilli est un mélange d'oxydes qui n'ont pas participé à la réaction. La solution récupérée est à 852,187 g/l ou 0,478 mole/l. Laisser cristalliser à froid (4°C).

c) Préparation des sels acides de Na et de Cu

Tsigdinos [5] a proposé de mélanger l'hétéropolyacide dissous dans l'eau avec une solution de carbonate ou nitrate du cation désiré. C'est ainsi que nous avons procédé pour la préparation des sels acides $M_xH_{4-x}PVMo_{11}O_{40}$ avec $M = Na^+$ et x inférieur ou égal à 1,5; $M'_yH_{4-2y}PVMo_{11}O_{40}$ avec $M' = Cu^{2+}$ et y inférieur ou égal à 1. Dans le cas du sodium, nous avons utilisé une solution $NaHCO_3$ avec $H_4PVMo_{11}O_{40}$ dissous dans un minimum d'eau. Quand le cation était le cuivre, le sel utilisé fut le nitrate $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. A chaque fois, les cristaux des hétéropolycomposés étaient récupérés après un séjour à 4°C.

Il nous reste à noter que, lors des préparations, nous avons veillé à ce que la dissolution de l'HPA dans l'eau distillée respecte les conditions de pH (2-4) et de concentration ($4 \cdot 10^{-2}$ mole/l).

d) Conservation

Afin d'éviter la dégradation dans le temps, les hétéropolyacides et leurs sels acides étaient toujours conservés à froid (4°C) dans des piluliers fermés.

II.2. Préparation des HPA supportés

Pour tester $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et ses sels acides de Na et de Cu dans la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB en AMA, l'embarras du choix du support existe (brevets et littérature abondante). Mais le fait que différentes équipes - spécialement celles de Lille et Compiègne - [6,7] menaient des études en parallèle sur l'effet et la caractérisation d'une multitude de supports nous a orientés dans la voie du support adéquat.

a) Le support

C'est une silice fournie par le groupe Norsolor de Orkem. Elle se présente en grains cylindriques ayant comme diamètre et hauteur 4,7 mm . Sa très faible aire spécifique ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) la caractérise. Elle est cristallisée sous forme de cristobalite principalement et de tridymite. Une analyse par SPX a prouvé qu'elle contient quelques impuretés (moins que 2% molaire) telles que K, Fe et Mg. En plus, il s'est avéré que le lavage n'est pas la solution pour s'en débarrasser. Les différents rapports atomiques sont présentés dans le [tableau II.3].

support SiO_2	n_O/n_{Si}	n_K/n_{Si}	n_{Fe}/n_{Si}	I_{Mg}/I_{Si}^*
neuf	2,09	$3,82 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	0,205
lavé	2,05	$4,23 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	0,22

tableau II.3. Impuretés de la silice à faible aire spécifique analysées par SPX.

* Ce sont des traces de Mg qui existent dans le support. La SPX en montre un petit pic au niveau du bruit de fond. C'est le rapport des intensités des signaux Auger qui est présenté dans le tableau.

b) Dépôt de la phase active sur support

La silice lavée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 80°C est prête à supporter l'hétéropolyanion. En fonction de la teneur désirée, deux méthodes ont été appliquées :

- HPA supporté à faible teneur (0,2 à 10% en masse) :

La silice est finement broyée afin de rendre l'imprégnation la plus homogène possible. La quantité nécessaire d'hétéropolyanion est dissoute dans le minimum d'eau distillée en respectant les limites de pH et concentration. Une fois l'imprégnation effectuée, le produit est mis durant quelques heures à sécher à l'étuve à 40°C.

- HPA "supporté" à forte teneur (40 à 50% en masse) :

Dans ce cas, la silice est utilisée sous forme de grains cylindriques. Elle est dans une ampoule munie d'un rotavapor sous pression réduite dans lequel la température du bain est à 60°C. Submergée par une solution concentrée d'hétéropolyanion, tous les grains se trouvent imprégnés d'une façon homogène. Après une dizaine de minutes d'enrobage, l'HPA supporté est récupéré et séché à l'étuve pendant une nuit à 120°C.

c) Répartition des HPA à la surface du support

Ayant affaire à des hétéropolyanions "supportés" à 40 - 50% sur la silice, il était logique de s'attendre à un recouvrement uniforme de la surface et un dépôt qui se poursuit en couches s'accumulant les unes sur les autres. Mais, en réalité, toute la surface du support n'est pas recouverte. Au fur et à mesure que la teneur en masse active augmente, l'hétéropolyanion se dépose sur lui-même pour former des blocs de différentes épaisseurs.

L'ISS nous a permis de déterminer le taux de recouvrement de la silice à faible aire spécifique par différents HPA dont quelques-uns figurent dans le [tableau II.4]. Ce taux aura une valeur moyenne de 50% dans le cas du support utilisé dans ce travail.

HPA/SiO ₂	état du catalyseur	t (%)
Cu _{0,1} H _{3,8} PVMO ₁₁ O ₄₀ 92 HPA	neuf	48
	testé	37
Cu _{0,5} H ₃ PVMO ₁₁ O ₄₀ 118 HPA	neuf	52
	testé	47
Cu ₁ H ₂ PVMO ₁₁ O ₄₀ 116 HPA	neuf	53
	testé	70

tableau II.4. Taux de recouvrement de la silice (A.S. < 1 m²/g) par les hétéropolyanions.

Une étude des supports déjà effectuée au laboratoire [6] prouve que quelle que soit la teneur en HPA, le silicium est détecté par le spectromètre. Ce qui a permis à l'auteur d'affirmer que pour trois types de support différents (SiC-SiO₂, SiC, SiO₂ Aérosil Dégussa 200), des portions de surface restent toujours non recouvertes par les hétéropolyanions. Nos résultats sur la silice à faible aire spécifique viennent confirmer cette loi. Nous en déduisons que le recouvrement se fait par blocs quel que soit le support utilisé. L'hétéropolyanion serait alors avide d'hétéropolyanion.

III. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Une fois synthétisés, les hétéropolyanions ont été analysés afin de

connaître leur composition molaire. Leur pureté a été de même vérifiée.

a) Analyses élémentaires

Elles ont été effectuées par le centre de microanalyse de Norsolor à Mazingarbe. Les résultats sont résumés dans le [tableau II.5] suivant :

Echantillon	Mo/P	V/P	Na/P	Cu/P
acide 57 HPA	9,9	0,9		
sel de Na 66 HPA-1	10,2	1	0,05	
sel de Na 24 HPA-2	11,2	0,8	1,6	
sel de Cu 120 HPA	10,6	0,9		0,3
sel de Cu 118 HPA	9,8	0,9		0,5

tableau II.5. Analyses élémentaires de quelques HPA

b) Titrage protométrique

La courbe de titrage de l'acide 1-vanado11-molybdophosphorique par la soude en milieu aqueux (fig.II.1) présente un premier point équivalent traduisant la neutralisation des 4 acidités fortes et, si le titrage est suffisamment rapide pour éviter la formation d'espèces intermédiaires, un deuxième

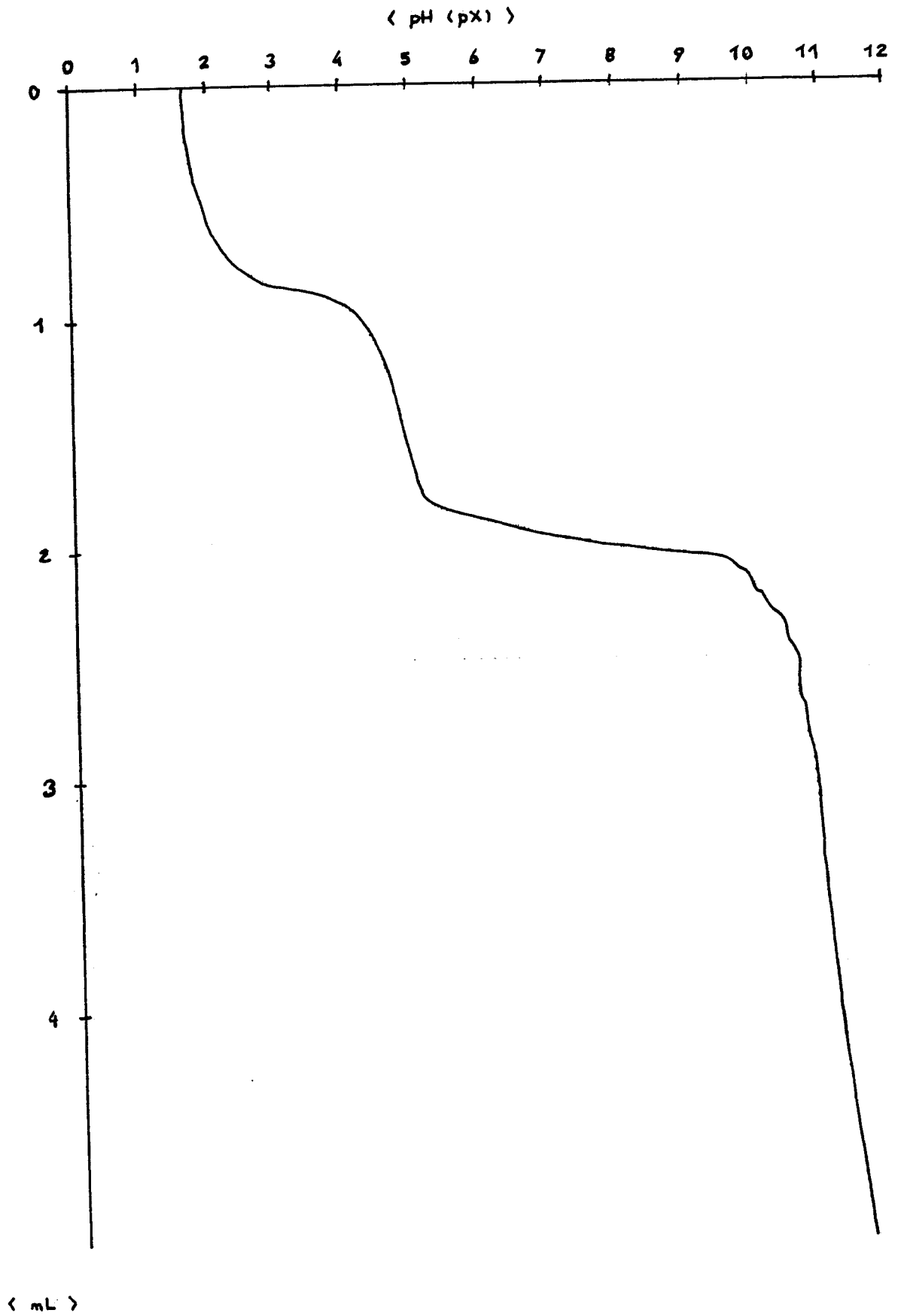


fig.II.1. Courbe de titrage de $H_4PVMo_11O_{40}$ par $NaOH$ 1N.

point équivalent moins marqué vers pH 11 correspondrait à la dégradation complète de l'ion en monohydrogénophosphate, molybdate et monohydrogénovanadate. L'équation de la réaction d'hydrolyse sera donc :



La méthode permet d'estimer rapidement le degré de pureté du composé puisque le premier saut vaut 4 équivalents OH^- et le second 25, l'écart entre les deux sauts est donc toujours voisin de 21 équivalents lorsque le composé est pur.

c) Contrôle de pureté par RMN en solution

La RMN du ^{51}V et du ^{31}P a été mise en oeuvre pour examiner divers hétéropolyanions en solution aqueuse. Les résultats obtenus en RMN ^{51}V et ^{31}P sont en bon accord. Pour des déterminations des puretés des produits, il semble que la RMN du ^{31}P est, à elle seule, suffisante. La RMN du ^{51}V montre qu'il existe, au niveau des composés comportant plus d'un atome de V par structure de Keggin, des réactions équilibrées dans l'eau.

Les solides sont dissous dans l'eau distillée; la concentration des solutions analysées est de 4.10^{-2} M car, différentes espèces peuvent exister selon le pH et la concentration [8-11].

En RMN ^{51}V , il apparaît un pic majoritaire à 96% à -532,43 ppm et quelques petits pics attribués aux impuretés; de même en RMN ^{31}P , le pic principal (95%) est à -3,03 ppm et ce qui reste est dû aux impuretés. Par contre, l'hétéropolyacide préparé par mélange d'oxydes ne présente que 90 - 92% de pureté.

D'autres HPA plus riches en vanadium PV_2Mo_{10} et PV_3Mo_9 ont été aussi contrôlés par RMN [fig.II.2]. Une synthèse des différents résultats est présentée au [tableau II.6].

Echantillon	δ (ppm)	intensité (%)	attribution
$H_4PVMo_{11}O_{40}$ (méthode Paris)	-532,638	95,8	$PVMo_{11}$
	-529,6	1,7	
	-536,2	2,5	PV_2Mo_{10}
$H_4PVMo_{11}O_{40}$ (mélange d'oxydes)	-532,43	91,3	$PVMo_{11}$
	-535,5 à -543	8,7	PV_2Mo_{10}
$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	-536,264	50	PV_2Mo_{10}
	-539,134	6	
	-532,611	9	$PVMo_{11}$
	-529,768	12	
	-543 à -551	21	PV_3Mo_9
$H_6PV_3Mo_9O_{40}$	-540 à -554	66	PV_3Mo_9
	-532	21	$PVMo_{11}$
	-524,6 à -528,6	9	

tableau II.6. Déplacements chimiques, intensités et attributions des signaux RMN ^{51}V en solution de quelques HPA.

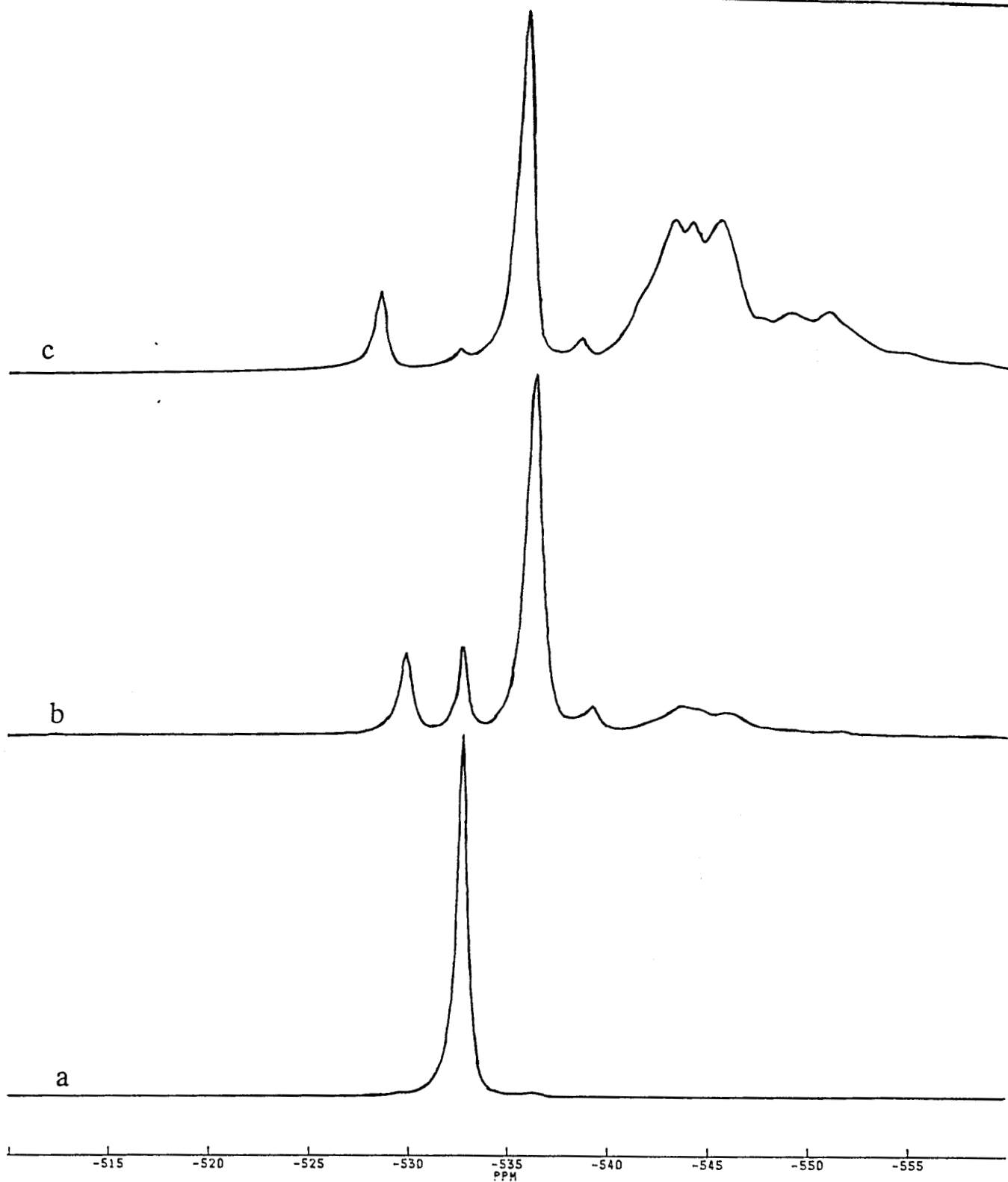


fig.II.2. Spectres RMN ^{51}V en solution de différents hétéropolyacides :
a) $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, b) $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ et c) $\text{H}_6\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$.

IV. COMPORTEMENT THERMIQUE DES CATALYSEURS

En dépit de leurs bonnes performances catalytiques, ces catalyseurs souffrent de fragilité et par conséquent de courte vie dans les conditions réactionnelles. Ce qui nous a incités à approfondir l'étude de leur comportement thermique afin de préciser l'espèce catalytique stable dans le domaine de température de travail 300-350°C. Cette démarche nous permettra aussi de mieux définir la nature de la transformation anhydre-anhydride et de vérifier sa réversibilité.

Vu la complexité des phénomènes qui ont lieu avec la perte de l'eau de constitution et, dans le but d'avoir le plus de renseignements complémentaires possibles sur le sujet en nous référant aux travaux déjà effectués dans ce domaine, nous avons eu recours à trois techniques différentes : ATG, ATD et RMN du solide des noyaux ^{51}V , ^{31}P et ^1H .

IV.1. Analyses thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

Ces mesures ont été effectuées par le service d'analyses de Norsolor à Mazingarbe.

L'ATG, représentant la perte de masse en fonction de la température, est en fait, un autre moyen de détermination de l'acidité de l'HPA ainsi que sa masse molaire. L'ATD de son côté permet d'évaluer les phénomènes thermodynamiques ayant lieu durant le traitement. L'analyse a consisté à monter en température sous atmosphère inerte d'azote à un débit de 50 cm³/mn et cela d'une façon programmée de 25°C jusque 650°C, à la vitesse de 10°C/mn.

a) Catalyseurs massiques

L'hétéropolyacide formé par cristallisation à 4°C est un hydrate très riche en molécules d'eau (environ 29H₂O). A température ambiante, il s'effleurit rapidement et conduit à un solide stable contenant 13H₂O. L'analyse thermogravimétrique (ATG) [fig.II.3] montre un point d'inflexion vers 70°C indiquant la présence d'un hydrate intermédiaire à 8H₂O. Un palier s'étale jusqu'à 270°C environ et correspond à l'acide anhydre H₄PVMO₁₁O₄₀. A partir de 270°C, le composé anhydre perd encore 2 molécules d'eau qui correspondent à l'eau de constitution. La décomposition en oxydes ne s'exprimant pas par une perte de masse, des informations supplémentaires découleront de l'analyse thermique différentielle [fig.II.4]. Cette dernière présente des pics endothermiques successifs jusqu'à 150°C dus au départ de l'eau de cristallisation. Un autre pic endothermique qui s'amorce vers 260°C est aussi observable; il pourrait être attribué au départ de l'eau de constitution. Vers 450°C, la courbe se termine par un pic exothermique fin non associé à une perte de masse sur la courbe ATG; mais qui est souvent attribué à la décomposition de la molécule de Keggin en oxydes simples. Actuellement, cette hypothèse est mise en doute et il existe une tendance à attribuer ce pic exothermique à une cristallisation des oxydes déjà existants [11].

b) Effet du contre-ion sur le comportement thermique

Dans le but de comparer le comportement thermique de H₄PVMO₁₁O₄₀ et de ses sels acides de Na et de Cu, les résultats des courbes thermiques différentielles sont résumés dans le [tableau II.7] ci-après.

Donc, il nous semble évident de conclure que la présence de sodium et de cuivre a un effet négatif sur la stabilité thermique des hétéropolyanions. Ces contre-ions pourront être classés dans l'ordre décroissant : H⁺ > Cu²⁺ > Na⁺. La teneur en contre-ion jouerait aussi son rôle; plus elle augmente, moins importante est la stabilité.

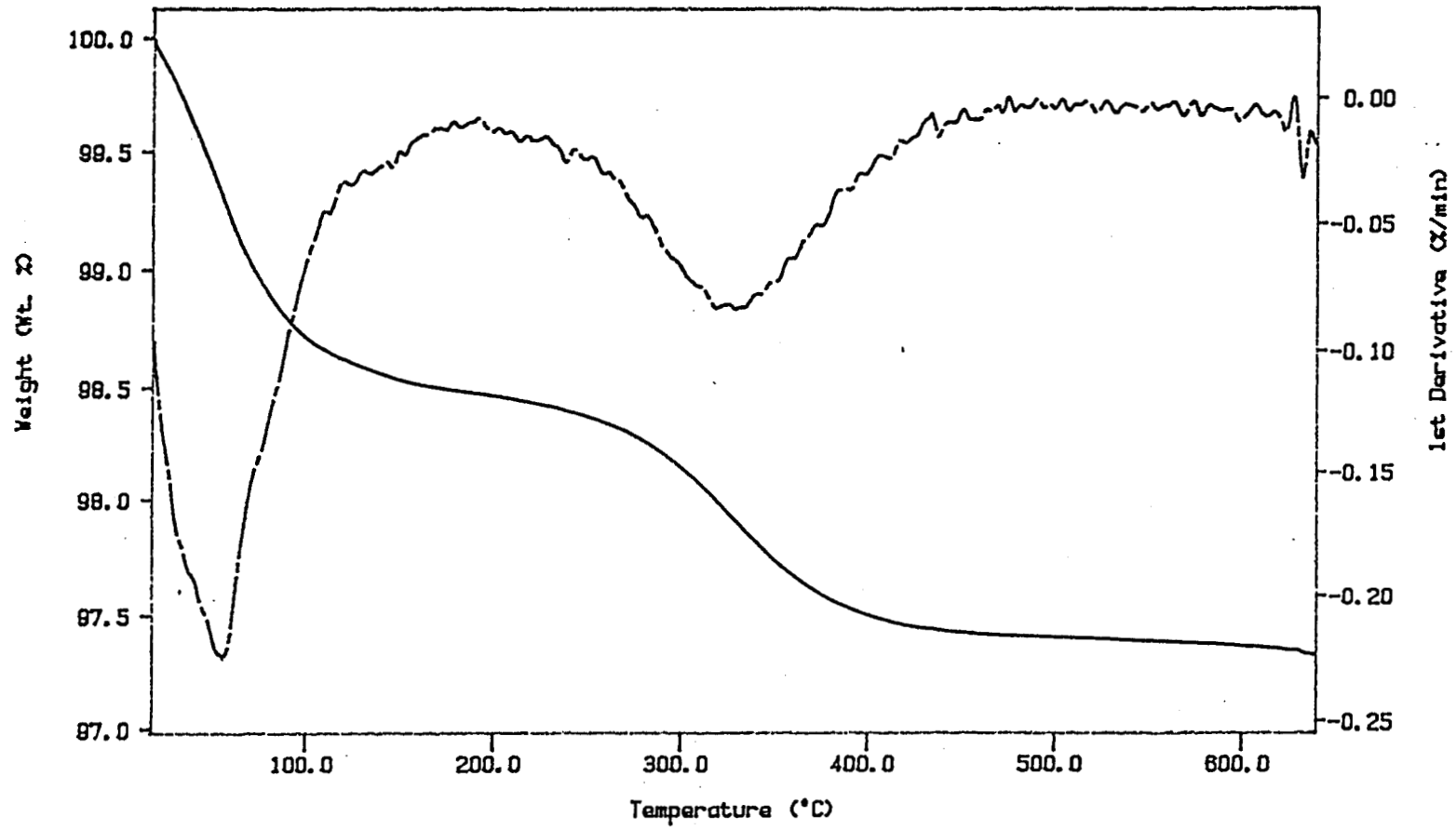


fig.II.3. Courbe thermogravimétrique et sa première dérivée obtenue sous azote pour $H_4PVMo_{11}O_{40}$.

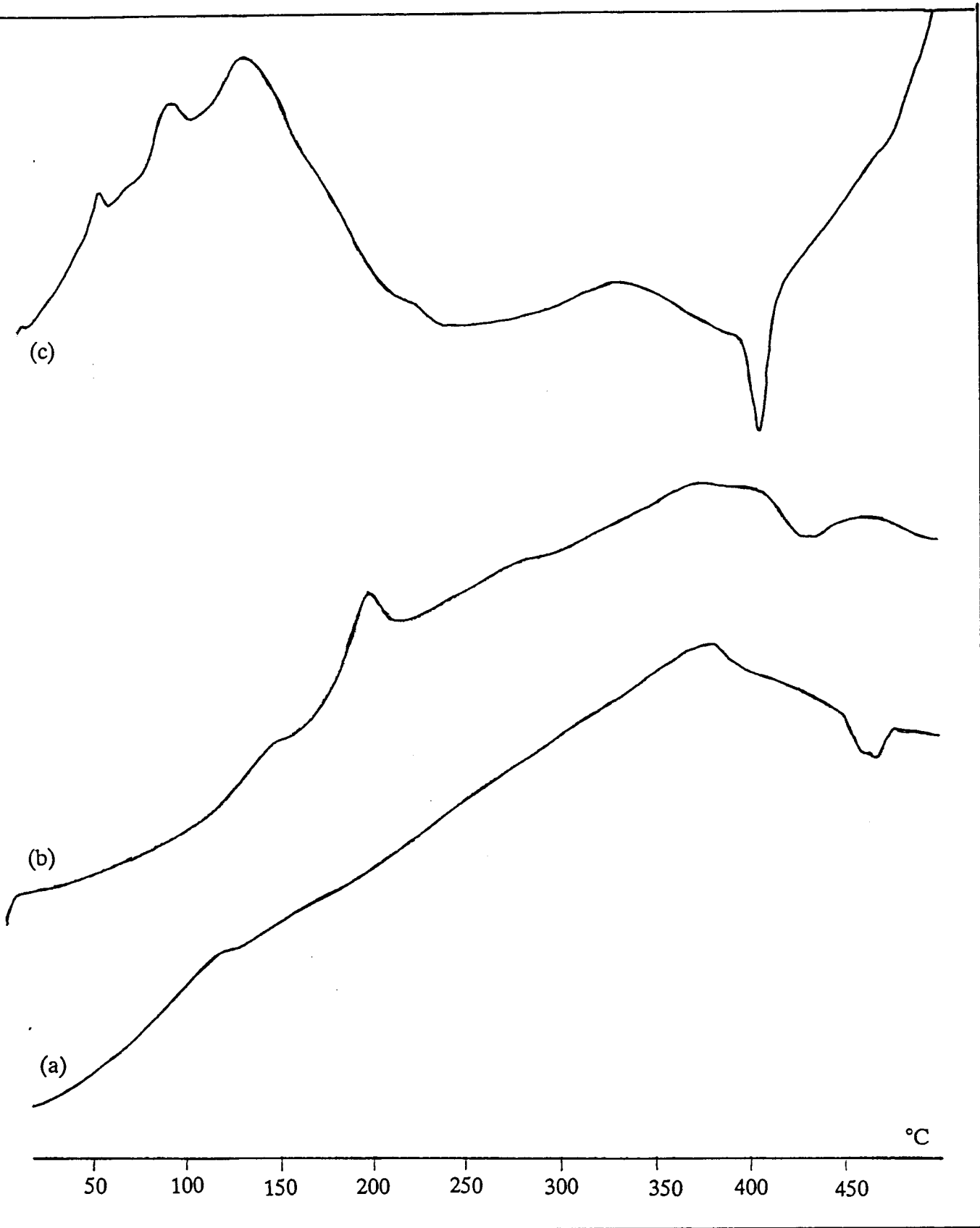


fig.II.4. Courbes d'analyse thermique différentielle des solides $M_4PVMo_{11}O_{40}$ avec $M_4 = H_4$ (a), $Cu_{0,5}H_3$ (b) et $Na_{1,5}H_{2,5}$ (c).

Echantillon	endothermique	exothermique
$H_4PVMo_{11}O_{40}$ 57 HPA	118,9°C 376,9°C	465°C
$Na_{1,5}H_{2,5}H_4PVMo_{11}O_{40}$ 24 HPA - 2	53,8°C - 132,7°C 220°C ; 331,6°C	406°C
$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ 118 HPA	155°C ; 201,1°C 270°C - 370°C	432,7°C
$Cu_1H_2PVMo_{11}O_{40}$ 116 HPA	150°C ; 205°C 330°C - 370°C	425,1°C

tableau II.7. Position des sommets de quelques pics endothermiques et exothermiques en fonction du contre-ion de l'HPA.

c) Effet du support sur le comportement thermique

Le support choisi aurait-il un effet stabilisant thermiquement?

En fait, les courbes ATG/ATD ont été tracées pour les massiques et les supportés à forte teneur dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus figurent dans le [tableau II.8].

La présence du support n'influe pratiquement pas ou très peu sur les températures de départ de l'eau (cristallisation et constitution) et de décomposition. Il est alors tentant de conclure que le support silice à faible aire spécifique n'a pas d'effet remarquable sur la stabilité thermique des hétéropolyanions supportés à forte teneur (40 à 50%).

Echantillon	massique	supporté
$H_4PVMo_{11}O_{40}$ 57 HPA	118,9°C 376,9°C (endo) 465,6°C (exo)	168,7°C;211,6°C 370°C (endo) 460°C (exo)
$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ 118 HPA	155°C;201,1°C 270°C-370°C (endo) 432,7°C (exo)	209,2°C;280°C 360°C (endo) 442,9°C (exo)
$Cu_1H_2PVMo_{11}O_{40}$ 116 HPA	150°C;205°C 330°C-370°C (endo) 425,1°C (exo)	210,1°C 355°C (endo) 434,5°C (exo)

tableau II.8. Position de quelques pics endothermiques et exothermiques pour les massiques et les supportés.

d) Conclusion

Les hétéropolyanions perdent toute leur eau de cristallisation vers 200°C; quant à l'eau de constitution, elle part complètement vers 300°C et laisse place au composé anhydre. Ce sont les protons d'acidité qui s'associent aux oxygènes de l'HPA pour former cette eau. Avec son départ, un réarrangement de la structure se fait pour donner lieu à un anhydride. Au delà de 400°C, c'est probablement la décomposition de la structure de Keggin en oxydes simples qui prend place. D'un autre côté, en essayant de déceler le comportement thermique vis-à-vis de l'ajout d'un contre-ion et du dépôt sur un support, on peut déduire que Na et Cu ont un effet négatif tandis que celui de la silice à faible aire spécifique est neutre aux fortes teneurs.

Mais, plusieurs questions fondamentales restent posées: L'anhydre conserve-t-il la structure de Keggin? Le pic exothermique correspondrait à

une destruction ou à une cristallisation des produits d'une décomposition antécédente? Les phénomènes sont-ils réversibles? Et, jusqu'à quelle température?

Dans l'espoir que la RMN du solide nous fournisse des réponses et des interprétations, nous l'avons utilisée en tant que technique qui renseigne sur l'environnement du noyau étudié.

IV.2. RMN du solide

a) Traitement

C'est l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ massique qui est traité sous air sec dans un réacteur à lit fixe à des températures choisies de façon à ce que le composé soit débarrassé de son eau de cristallisation (200°C), de son eau de constitution (320°C) et puis décomposé (500°C). La vitesse de montée en température est de $100^\circ\text{C}/\text{h}$; une fois celle-ci atteinte, le produit y est laissé pendant une heure. Le réacteur utilisé est conçu spécialement pour ce genre d'étude afin d'effectuer les mesures sous atmosphère contrôlée.

b) Composés de référence pour la RMN du ^{51}V

Une série de composés de référence de structures bien définies ont fait l'objet d'une étude en RMN du ^{51}V du solide dans le but d'attribuer à un signal à forme et position déterminées l'environnement correspondant à l'ion V^{5+} [1]. Cette série comprend des composés de structure tétraédrique plus ou moins distordue (K_3VO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et NH_4VO_3) [fig.II.5]; ainsi que le V_2O_5 de symétrie octaédrique avec une légère distorsion

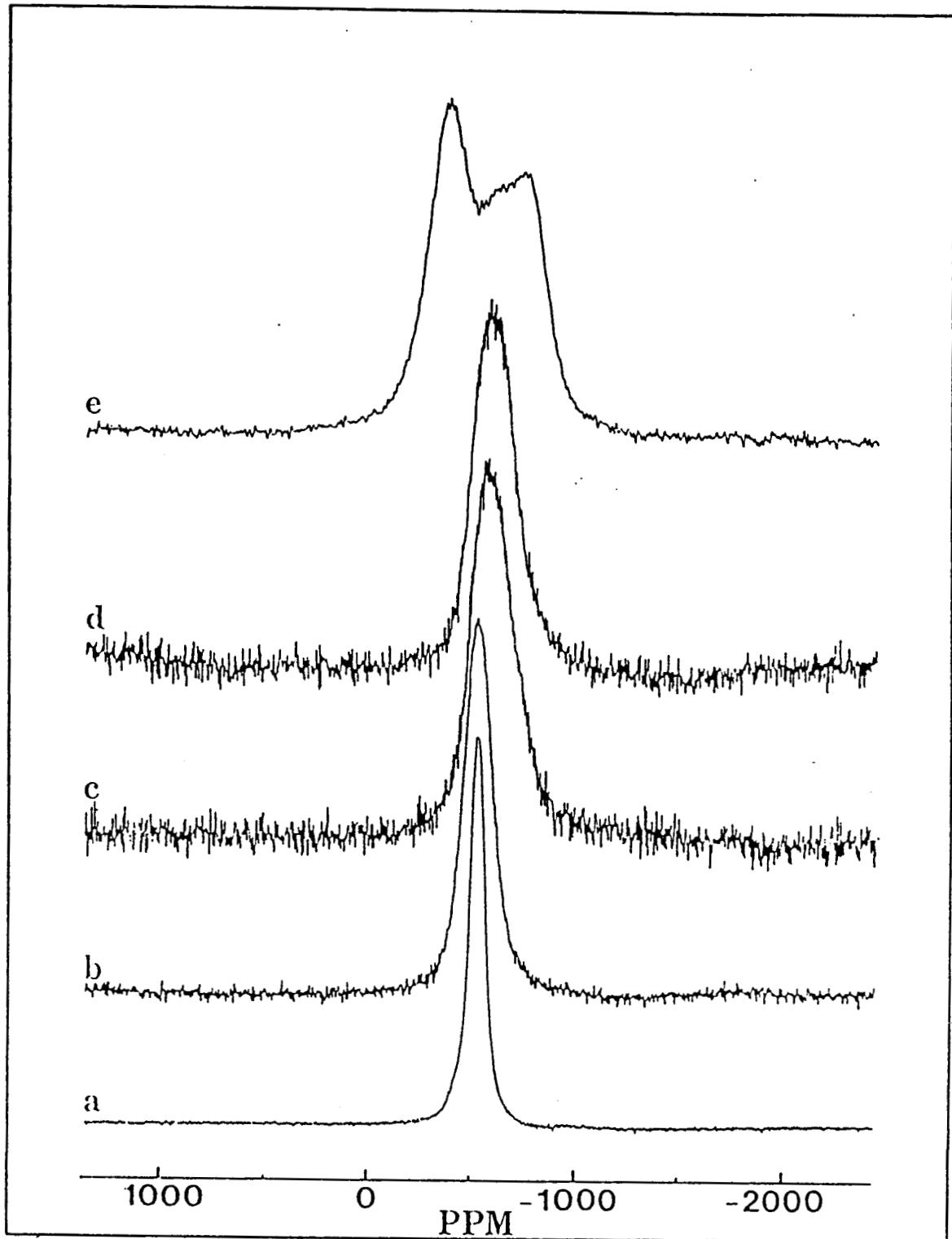


fig.II.5. Spectres RMN ^{51}V obtenus pour les composés tétraédriques [1] :
a) K_3VO_4 , b) Na_3VO_4 , c) $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, d) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et e) NH_4VO_3 .

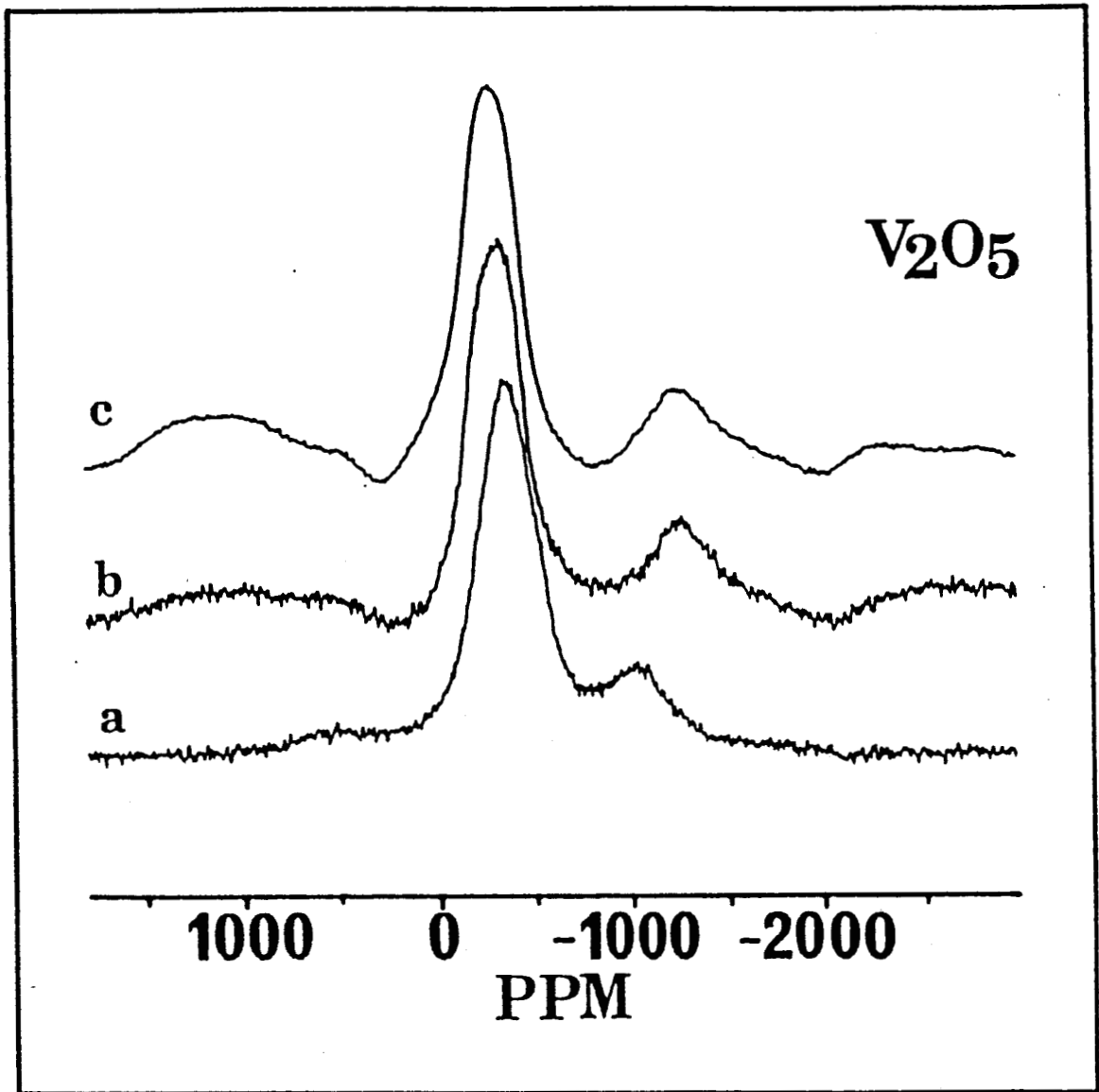


fig.II.6. Spectres RMN ^{51}V obtenus pour le composé octaédrique [1] :
a) séché, b) calciné et c) commercial.

axiale qui se traduit par l'existence de deux pics (un pic intense vers -300 ppm et un petit pic vers -1000 à -1300 ppm) [fig.II.6]. Les positions et largeurs de raies des différents échantillons sont reportées dans le [tableau II.9].

composés de référence	δ (ppm) (a)	$\Delta H_{1/2}$ (KHz)
K_3VO_4	-565	2,26
Na_3VO_4	-565	4,15
$Ca_3(VO_4)_2$	-590	6,26
$Ca_2V_2O_7$	-630	6,26
NH_4VO_3	(-440 ; -810)	14,14
V_2O_5 séché	(-361 ; -1050)	18,11 (b)
V_2O_5 calciné	(-320 ; -1280)	25,24 (b)
V_2O_5 commercial	(-285 ; -1252)	25,42 (b)

tableau II.9. Les déplacements et les largeurs de raies RMN ^{51}V des composés de référence.

(a): déplacements chimiques observés pour les différents pics.

(b): $\Delta H_{1/2} = \Delta\delta$ des deux composantes principales du signal de V_2O_5 .

c) Déshydratation et décomposition

Le comportement thermique de l'hétéropolyacide a été suivi par RMN du ^{31}P . Traité sous air sec à différentes températures (ambiante, 200°C, 320°C, 400°C et 500°C), à chaque fois un signal unique est observé ayant toujours la même position des pics [fig.II.7]. Cependant, c'est la largeur des raies qui a

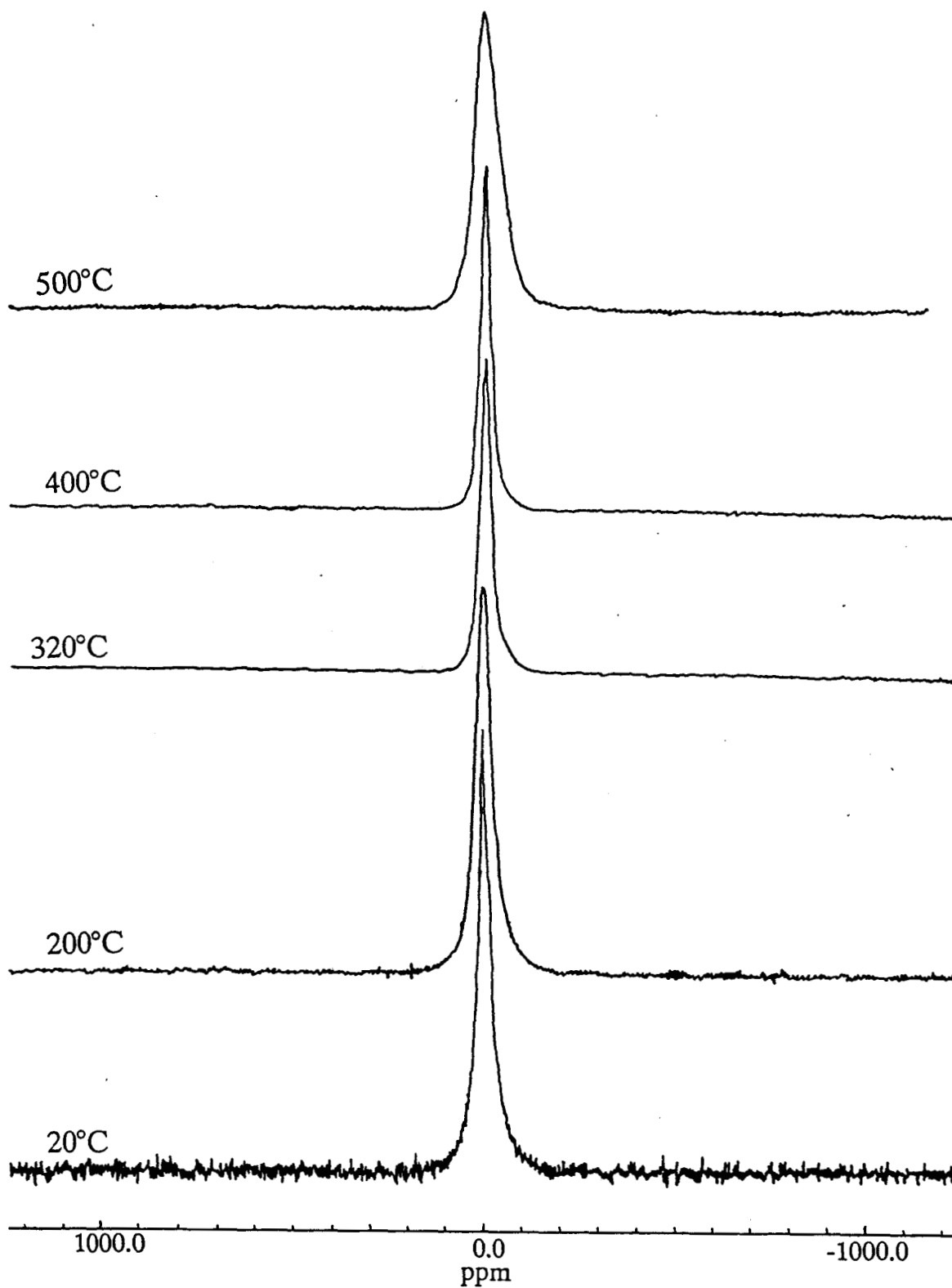


fig.II.7. Spectres RMN ^{31}P de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité sous air sec à différentes températures.

varié considérablement d'un état à un autre. A partir des spectres obtenus, nous avons tracé la courbe représentant les largeurs de raies à mi-hauteur en fonction de la température du traitement [fig.II.8].

A 200°C, la raie s'élargit suite à la perte de l'eau de cristallisation qui entraîne la diminution de la mobilité des molécules par rapport à l'état initial. Il est remarquable qu'entre 200 et 320-400°C, les largeurs de raies diminuent. Se déshydratant à 320°C, et après avoir perdu son eau de cristallisation, l'acide perd son eau de constitution. Donc, l'interaction dipolaire due au champ magnétique créé au niveau du ^{31}P par les spins environnants du proton s'annule théoriquement, ce qui peut expliquer cet affinement des raies.

Par contre, entre 400 et 500°C, ces raies s'élargissent considérablement. Ce qui pourrait être expliqué par le phénomène de décomposition de l'hétéropolyacide en oxydes simples (V_2O_5 , P_2O_5 et MoO_3). L'élargissement serait dû à l'existence de plusieurs espèces à la suite d'une réduction possible des V^{5+} et Mo^{6+} en espèces paramagnétiques et/ou à l'existence d'un mélange hétérogène des différents oxydes.

Notons que le phénomène se répète dans le cas de $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité dans les mêmes conditions [fig.II.9]. Mais, les raies commencent à s'élargir considérablement à partir de 350°C dans le cas du sel acide de sodium. Ce qui prouve encore une fois l'effet négatif du Na sur la stabilité thermique de l'hétéropolyanion.

La RMN du ^1H n'apporte pas grande information sur ces phénomènes car, au fur et à mesure que la température augmente, l'HPA se trouve dépouillé de ses protons jusque 320°C là où il est sous la forme $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{38}$. Des spectres intenses ne sont obtenus donc qu'à l'état initial et après traitement à 200°C [fig.II.10] qui montre un élargissement de la raie à cause de la limitation de la mobilité.

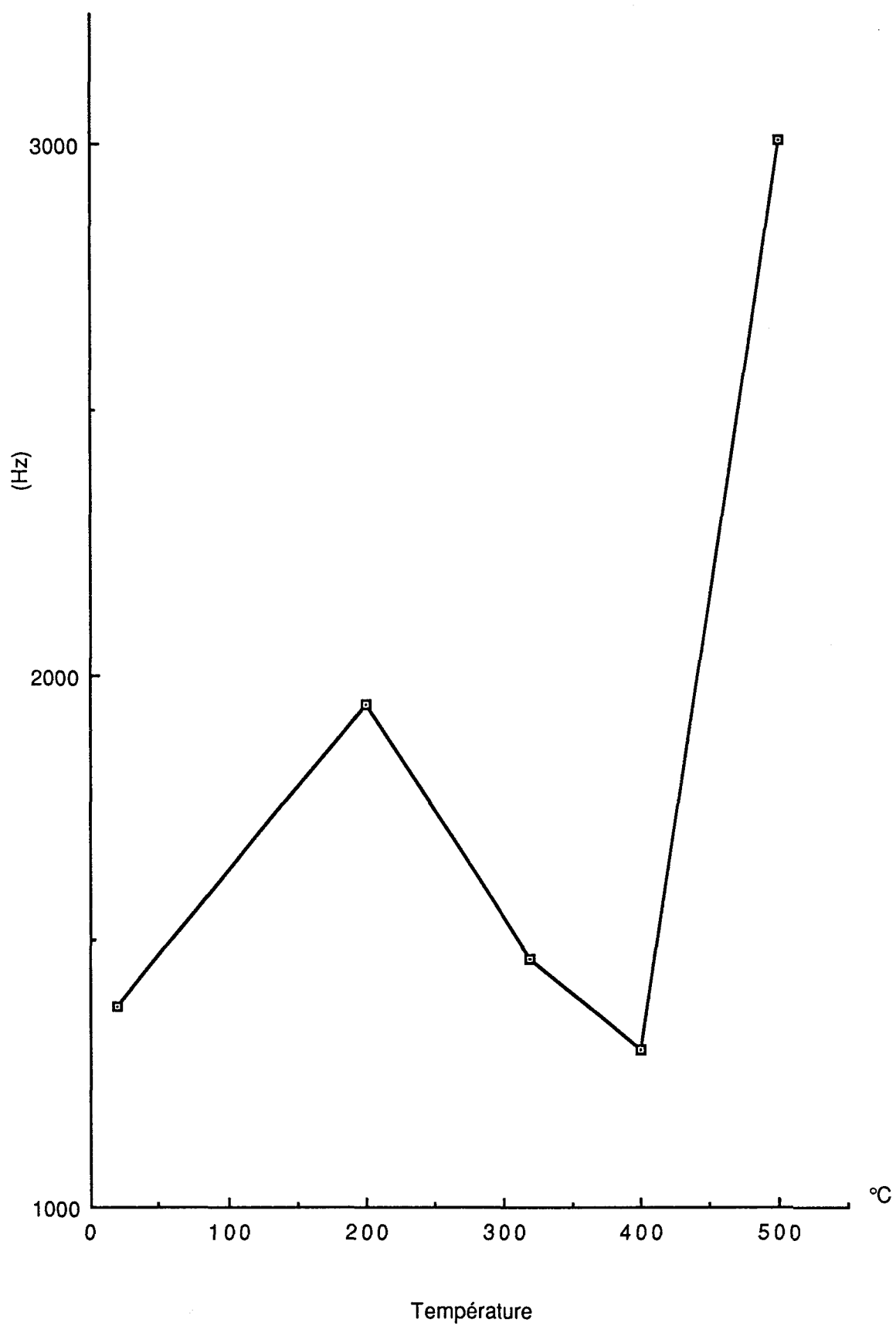


fig.II.8. Largeurs de raies en RMN 31P de H4PVMo11O40 en fonction de la température

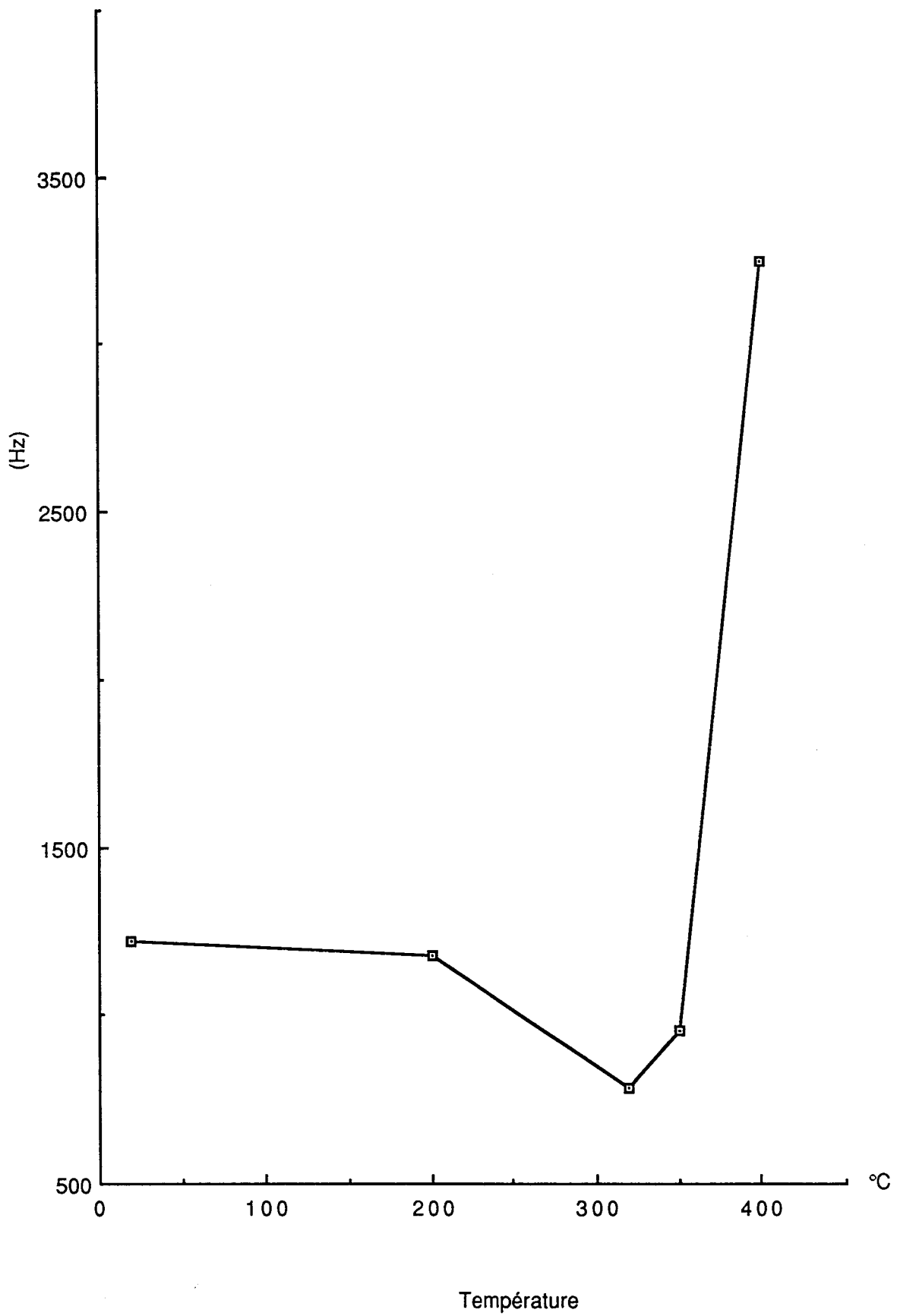


fig.II.9. Largeurs de raies en RMN 31P de Na_{1,5}H_{2,5}PVMo₁₁O₄₀ en fonction de la température

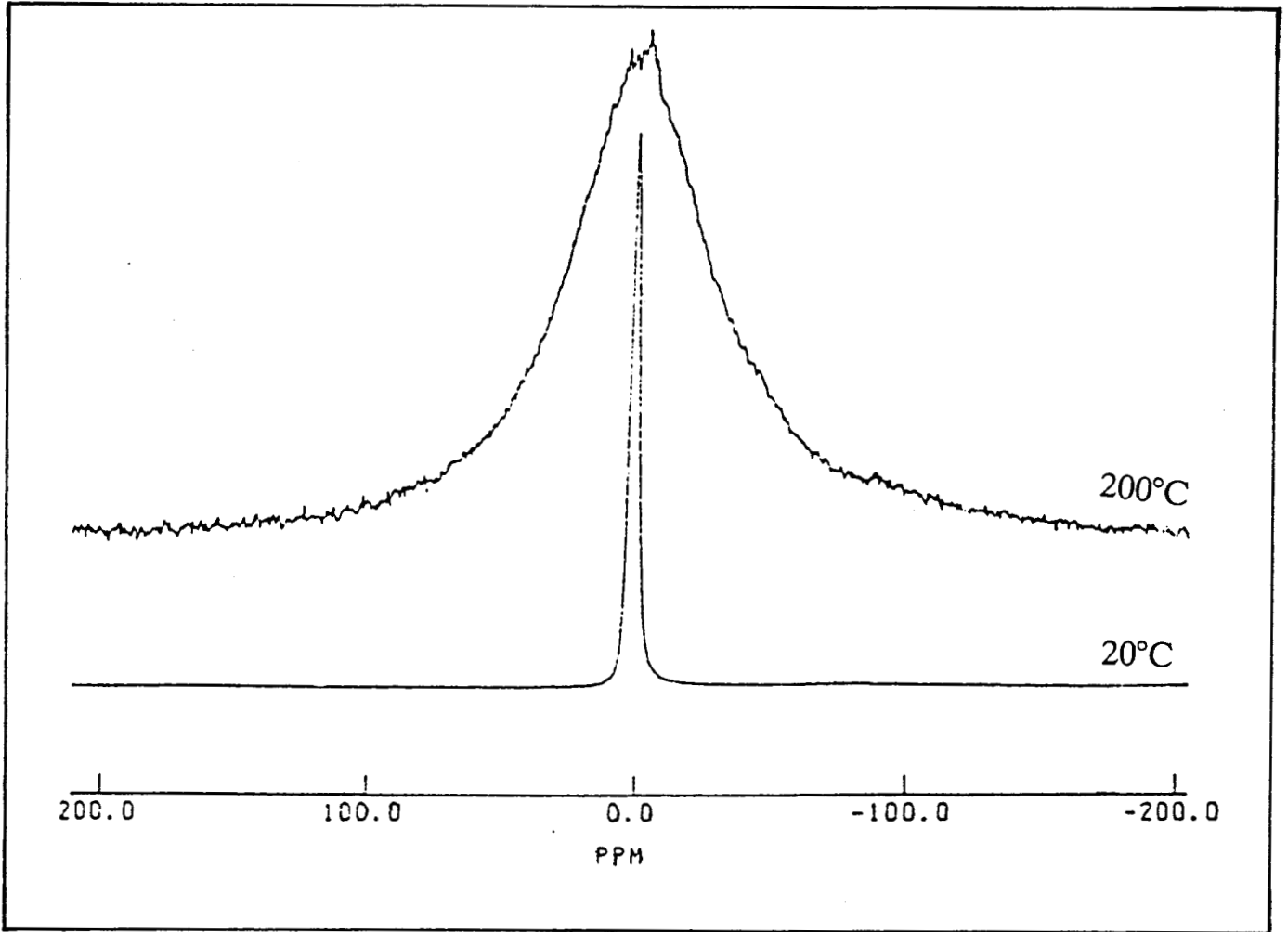


fig.II.10. Spectres RMN ^1H de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité sous air sec à l'ambiante et à 200°C .

Serait-il donc possible de distinguer entre déshydratation et décomposition? Ces deux phénomènes sont-ils vraiment bien séparés? Ce qui est sûr est que même si une dégradation a lieu, elle n'est que partielle avant 400°C, et ce n'est qu'à partir de cette température que la destruction totale prend place.

d) Comportement du vanadium vis-à-vis de la déshydratation

A l'état initial, l'hétéropolyacide donne en RMN du ^{51}V à l'état solide [fig.II.11] un spectre caractéristique de la symétrie octaédrique axiale (très proche de celui de V_2O_5). Les raies sont relativement fines grâce à la mobilité assurée par l'excès d'eau de cristallisation, mais un léger caractère anisotrope subsiste.

Après déshydratation à 200°C, le spectre conserve la même forme avec les deux composantes perpendiculaire et parallèle. Les raies deviennent cependant plus larges. L'élargissement est dû à la diminution de la mobilité suite à la perte de l'eau de cristallisation. La structure reste donc octaédrique distordue.

En déshydratant à 320°C, le signal de vanadium change complètement d'allure et de position. Ce qui signifie que l'atome de vanadium est directement affecté par le départ des oxygènes de la structure qui s'associent aux protons acides; c'est son environnement qui est alors touché. Si la déshydratation était intramoléculaire, les deux atomes d'oxygène (ou au moins l'un des deux) seraient perdus par l'octaèdre VO_6 . La structure se trouverait donc lacunaire et pourrait jouer un rôle capital en activité catalytique. Mais apparemment, cette déshydratation mène à un réarrangement intermoléculaire pour former un anhydride; mais l'existence de lacunes n'est pas du tout exclue.

Décomposé à 500°C, l'hétéropolyacide donne un signal très large et peu

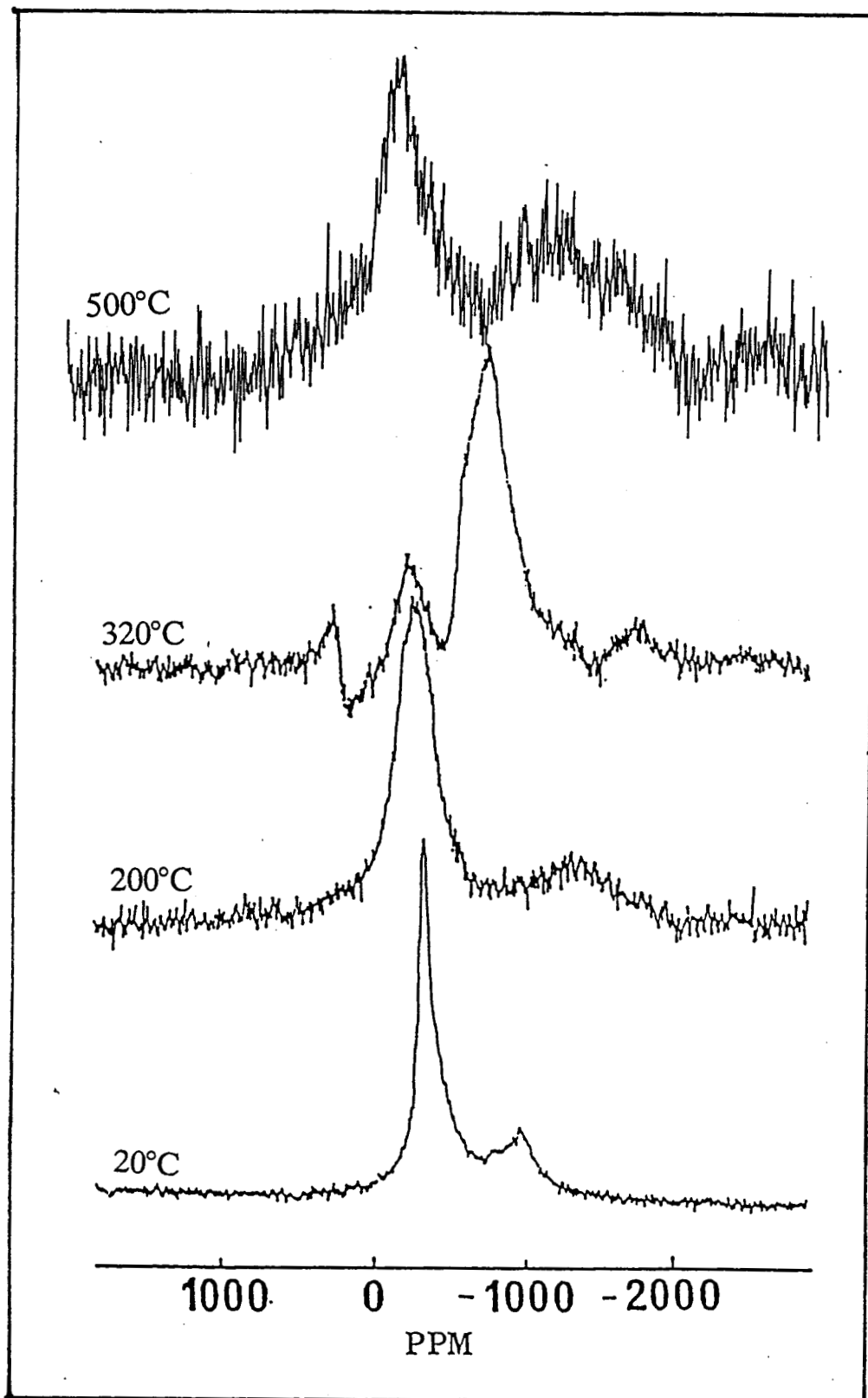


fig.II.11. Spectres RMN ^{51}V obtenus sur l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

intense.

Notons que ce comportement du vanadium n'est pas valable pour n'importe quel hétéropolyanion phosphovanadomolybdique, il dépend fortement du contre-ion présent comme nous le prouverons par la suite dans le quatrième chapitre de ce manuscrit.

e) Réhydratation et réversibilité

Dans le but de tester la réversibilité des différents phénomènes, nous avons réhydraté $H_4PVMo_{11}O_{40}$ calciné sous air sec à différentes températures 200, 320 et 500°C. La réhydratation consistait à laisser le composé déshydraté pendant une nuit dans un saturateur à température ambiante. Les spectres obtenus en RMN ^{51}V sur les échantillons ainsi traités sont présentés à la [fig.II.12].

Le signal octaédrique classique est obtenu lors de la réhydratation du produit calciné à 200°C et de celui traité à 320°C. L'état initial est donc récupéré dans une atmosphère humide; et même si la structure a été modifiée avec le départ de l'eau de constitution, il s'est avéré que cette dernière reprend ses positions en réarrangeant la sphère de Keggin afin qu'elle retrouve son état de départ.

Nous avons tenté la même expérience sur l'acide décomposé à 500°C. Après un séjour pendant une nuit à l'ambiante dans le saturateur, ce composé a aussi redonné un signal octaédrique classique mais nettement moins intense. Cette observation nous laisse devant un grand point d'interrogation. L'hétéropolyanion pourrait-il se reconstruire à partir de ses produits de décomposition, une fois exposé à une atmosphère saturée d'eau? Ou bien est-ce le signal de V_2O_5 (produit de décomposition) qui est observé?

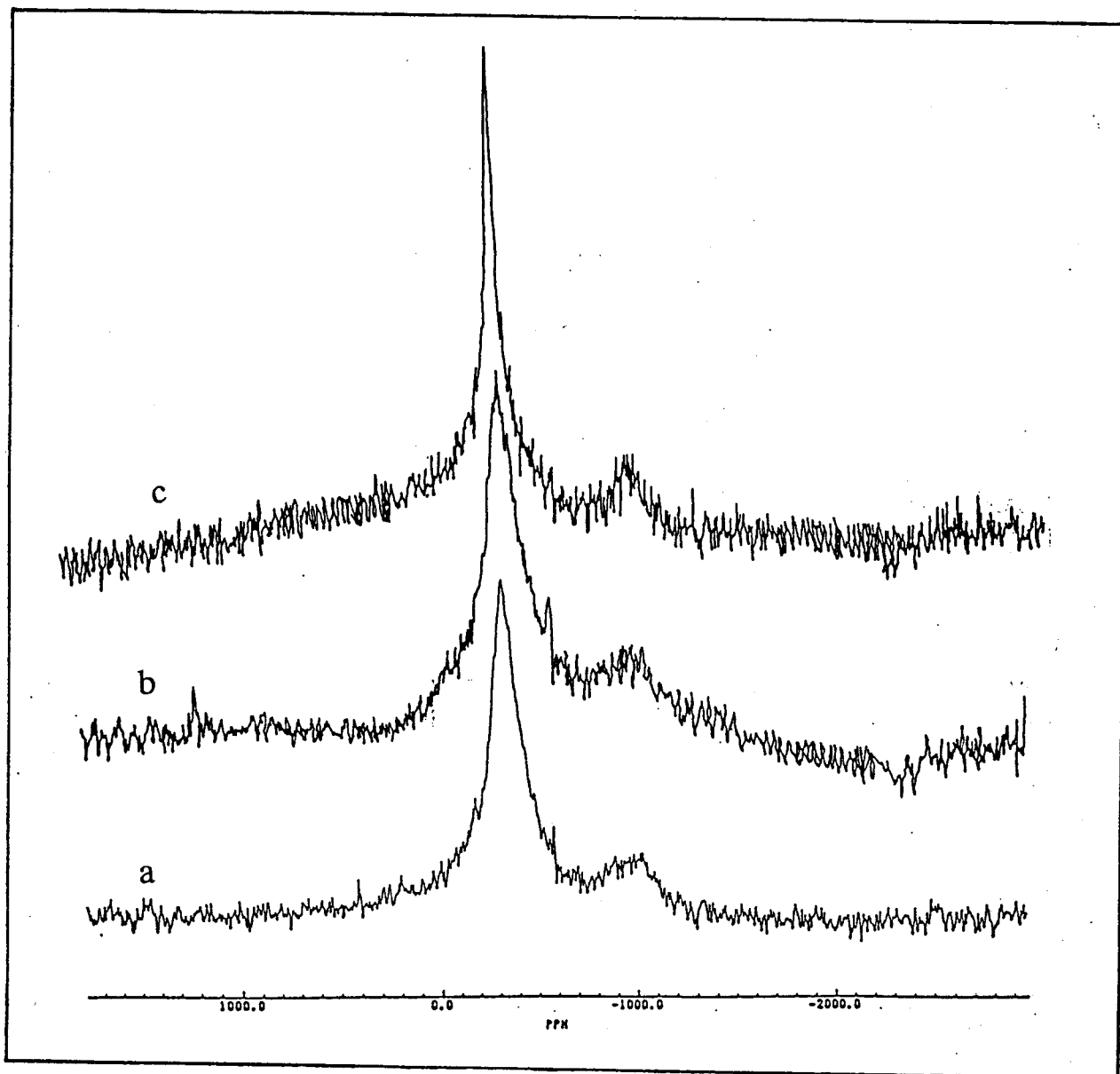


fig.II.12. Spectres RMN ^{51}V obtenus sur l'hétéropolyacide réhydraté dans un saturateur à l'ambiante après déshydratation à :
a) 200°C, b) 320°C et c) 500°C.

Dans le but d'identifier le composé obtenu par réhydratation de l'HPA décomposé, nous l'avons passé en RMN du ^{31}P en solution. Nous avons tout d'abord remarqué un précipité au fond du tube indiquant l'existence de produits de décomposition. Le spectre [fig.II.13] montre un signal majoritaire assez large dont le pic se situe à -3,38 ppm, et un autre minoritaire à -0,78 ppm lié à la présence de phosphates. En fait, la faible intensité de ce signal et son importante largeur de raie à mi-hauteur (≈ 65 Hz) nous laissent incertains de l'existence de l'espèce PVMo_{11} à l'état pur. La réhydratation de l'hétéropolyacide décomposé pourrait mener à une reconstruction partielle de la structure de Keggin; mais, le spectre obtenu en RMN ^{31}P du liquide ne nous permet pas de certifier une régénération totale de la molécule après décomposition.

Dans le but d'affiner ce phénomène, nous avons redéshydraté à 320°C le produit décomposé à 500°C et réhydraté [fig.II.14], et ceci en tentant de boucler le cycle. Le spectre de l'hétéropolyacide ainsi traité présente des signaux ayant pratiquement les mêmes positions que ceux de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ calciné à 320°C . La différence majeure réside dans le rapport des intensités relatives : le signal A (-200 à -300 ppm) attribué au vanadium dans un environnement octaédrique est plus intense pour le composé déshydraté à 320°C après décomposition et réhydratation. Dans ce cas, les ions V^{5+} ayant gardé leur symétrie octaédrique sont en proportion considérable par rapport à ceux touchés par le départ de l'eau de constitution et liés au signal B (-750 à -800 ppm) [voir Chapitre IV]. Sachant que V_2O_5 calciné ne donne en RMN ^{51}V du solide qu'un signal lié au vanadium en symétrie octaédrique [1], il serait tentant de conclure que l'hétéropolyacide décomposé à 500°C en oxydes (V_2O_5 , MoO_3 , P_2O_5) serait partiellement reconstitué une fois exposé à une atmosphère humide. Les paramètres des différents signaux RMN ^{51}V du solide et ^{31}P en solution obtenus sur l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en fonction de la nature du traitement figurent au tableau II.10.

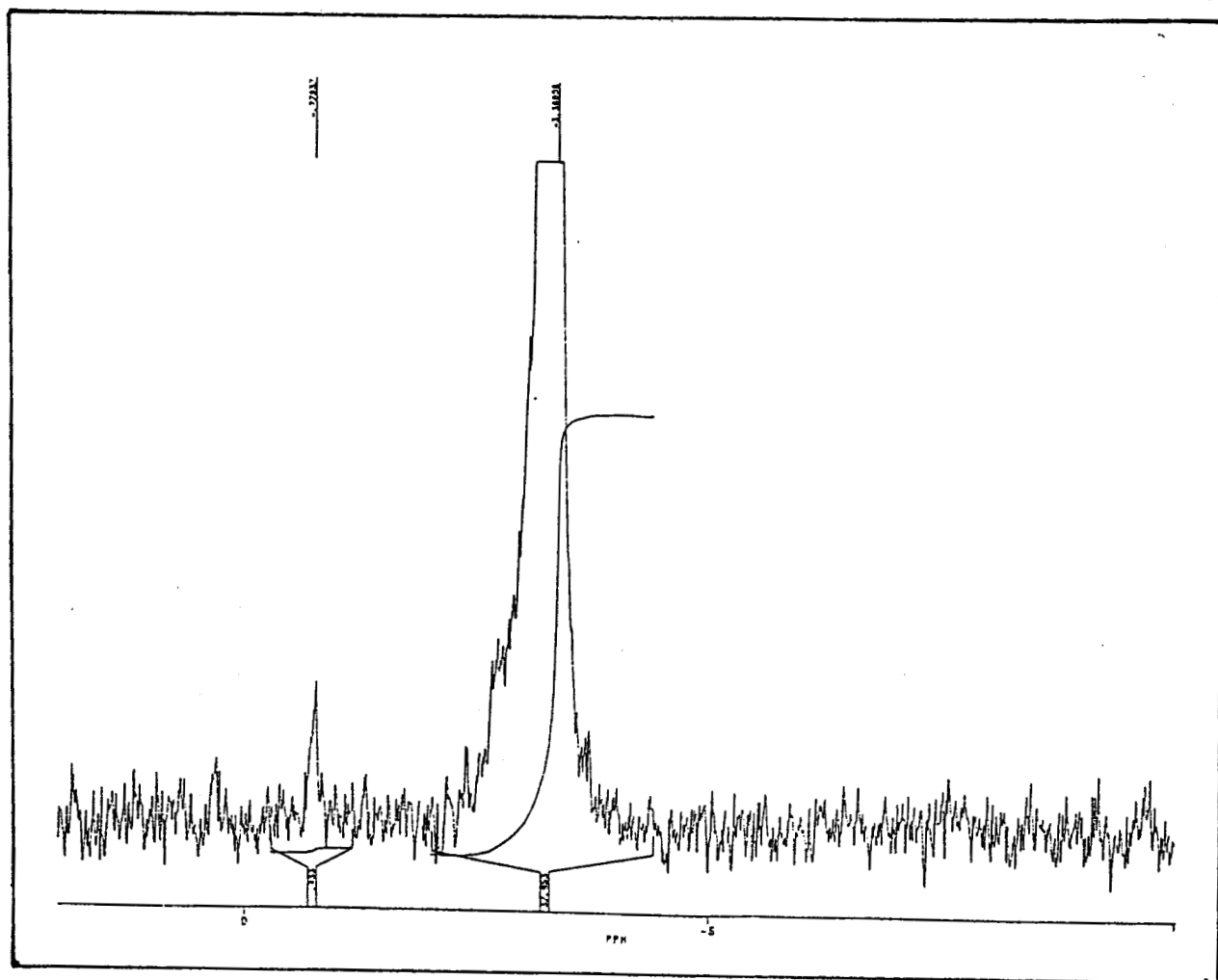


fig.II.13. Spectre RMN ^{31}P en solution de l'hétéropolyacide décomposé à 500°C puis réhydraté à l'ambiante.

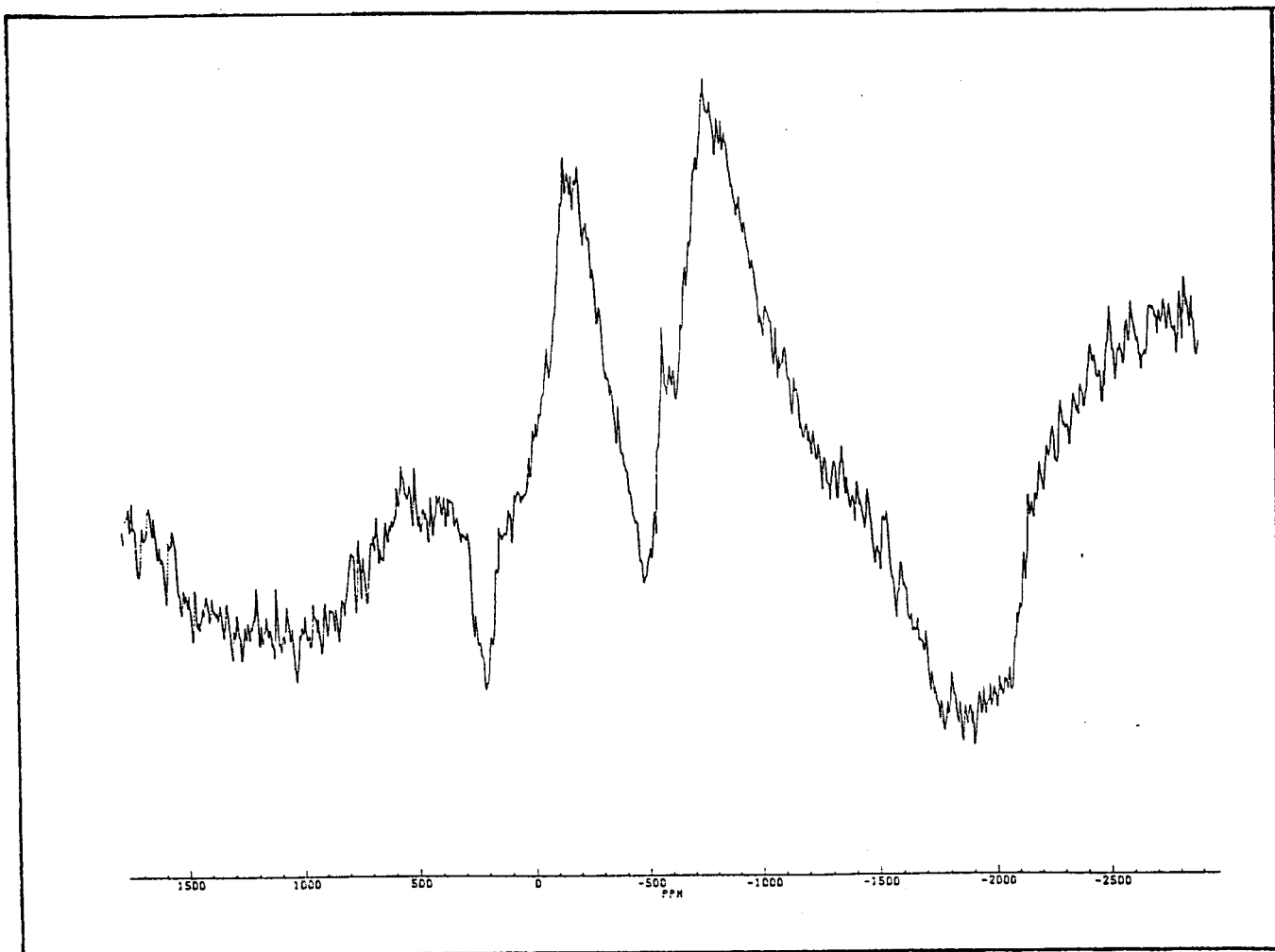


fig.II.14. Spectre RMN ^{51}V de l'hétéropolyacide déshydraté à 320°C après réhydratation du solide décomposé.

traitement	δ (ppm)	$\Delta H_{1/2}$ (KHz)
(a) : état initial	-357 -1114	6,25
(b) : déshydraté à 200°C	-222 -1179	7,9
(c) : réhydraté à l'ambiante après déshydratation à 200°C	-338 -1035	5
(d) : réhydraté à l'ambiante après déshydratation à 320°C	-347 -1002	5,4
(e) : réhydraté à l'ambiante après décomposition à 500°C	-307 -984	2,1
(f) : déshydraté à 320°C	-222 -770	
(g) : déshydraté à 320°C après (e)	-178 -802	
(h) : état initial en solution	-3,41	0,017
(i) : réhydraté à l'ambiante après décomposition à 500°C en solution	-3,38	0,065

tableau II.10. Les déplacements chimiques et les largeurs de raies en RMN ^{51}V du solide (CXP 100) {de a à g} et en RMN ^{31}P du liquide (AM 400) {h et i} pour l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en fonction du traitement.

f) Conclusion

Cette étude a montré que la RMN du solide peut apporter de nombreuses informations sur la physico-chimie des catalyseurs. Les conclusions tirées des résultats obtenus sont :

- Le phénomène de décomposition semble être distinct de celui de déshydratation; à moins qu'une destruction partielle n'intervienne bien avant l'observation des élargissements de raies du ^{31}P .

- L'effet négatif de la présence du sodium en contre-ion sur la stabilité thermique est confirmé.

- Le vanadium de l'hétéropolyacide est directement touché par le départ de l'eau de constitution.

- Les phénomènes de déshydratation - réhydratation semblent être réversibles tant que la structure de Keggin n'est pas complètement détruite. Une fois décomposé, l'hétéropolyacide soumis à une atmosphère humide ne serait que partiellement régénéré.

Bibliographie du chapitre II

- [1] B. Taouk
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1988).

- [2] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada
Inorg. Chem., 7 (3), 437, (1968).

- [3] P. Courtin, F. Chauveau, P. Souchay
C.R. Acad. Sc. Paris, t.258, 1247, (1964).

- [4] P. Courtin
Rev. Chim. Minér., t.8, 75, (1971).

- [5] G.A. Tsigdinos
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13 (4), 267, (1974).

- [6] M. Prévost
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, (1989).

- [7] M.J. Bartoli - Walther
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).

- [8] L. Petterson, I. Andersson, L.O. Öhman
Inorg. Chem., 25 (26), 4726, (1986).

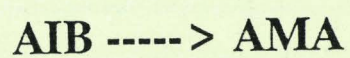
[9] R.I. Maksimovskaya, N.N. Chumachenko
Polyhedron, 6 (10), 1813, (1987).

[10] M.A. Leparulo-Loftus, M.T. Pope
Inorg. Chem., 26 (13), 2112, (1987).

[11] C. Feumi-Jantou
Thèse de l'Université de Paris 6, (1989).

CHAPITRE III

**LES HPA CATALYSEURS DE LA REACTION
DE DESHYDROGENATION OXYDANTE**



I. INTRODUCTION

La déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique (AIB) est un nouveau moyen d'obtention de l'acide méthacrylique (AMA). C'est l'étape clé du procédé développé actuellement par plusieurs industriels car, l'estérification de l'AMA par le méthanol conduit au méthacrylate de méthyle (MAM) qui par polymérisation forme le polyméthacrylate de méthyle dont la production représente un enjeu économique considérable.

Pour cette réaction clé, de nouveaux catalyseurs, les hétéropolyanions et en particulier l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$, se sont révélés d'excellents candidats. Cependant, les bonnes performances catalytiques qu'ils présentent sont accompagnées d'une instabilité dans le temps qui ne permet pas une utilisation à l'échelle industrielle.

Afin d'éliminer ce problème fondamental, le groupe Norsolor-Orkem a mobilisé différentes unités de recherche. Les études menées ont pour but d'augmenter la stabilité des hétéropolyanions et, si possible, améliorer leurs performances; et ce, en ajoutant le contre-ion nécessaire à la bonne teneur et/ou en déposant la masse active sur le support adéquat.

Dans cet objectif, et lors d'un stage qui a duré trois mois au sein du laboratoire de catalyse de Norsolor à Mazingarbe, nous avons préparé et testé des sels acides de la famille $PVMo_{11}O_{40}^{4-}$. Les différents résultats catalytiques ainsi que l'effet de quelques paramètres sur le déroulement de la réaction feront l'objet de ce chapitre.

II. LE TEST CATALYTIQUE

II.I. Réaction

La déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$ se fait en présence d'eau et d'oxygène et conduit aux produits suivants : l'acide méthacrylique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C-COOH}$, l'acétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, le propylène $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$, l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$, les oxydes de carbone CO et CO_2 et bien sûr l'eau.

II.2. Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'AIB en AMA sont l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et ses sels acides de Na et de Cu déposés en forte teneur (40 à 50% en masse) sur le support silice à faible aire spécifique.

II.3. Conditions de la réaction

La réaction $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$ se fait en présence de 150 cm^3 de catalyseur.

Les pourcentages et rapports molaires des différents réactifs sont :

$$\begin{aligned} \text{AIB} &= 5\% \\ \text{O}_2/\text{AIB} &= 1,50 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{AIB} &= 1. \end{aligned}$$

La vitesse volumétrique horaire VVH, étant le rapport du débit horaire total TPN (de tous les gaz entrants) sur le volume occupé par le catalyseur, est liée au temps de contact t_c par la relation :

$$\begin{aligned} t_c (\text{h}) &= 1/\text{VVH} \text{ et } t_c (\text{s}) = 3600/\text{VVH} \\ t_c &= 1,80 \text{ s} \rightarrow \text{VVH} = 2000 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Sachant que pour atteindre le nombre de moles désiré pour la totalité des réactifs, un complément est apporté par l'ajout d'un gaz inerte tel que l'azote. Les débits horaires des différents gaz entrants figurent dans le tableau III.1 :

réactif	nombre de moles	débit (TPN)
AIB	0,67 mole/h	62,2 ml/h
air	4,83 moles/h	108,2 l/h
vapeur d'eau	1,34 moles/h	24,12 ml/h
N ₂	6,56 moles/h	147 l/h

tableau III.1. Les débits des réactifs dans les conditions de travail.

La réaction a lieu à 340°C au point chaud du réacteur. Les températures à l'entrée et à la sortie sont présentées dans le tableau III.2.

zone	température
haut du vaporiseur	90°C
bas du vaporiseur	200°C
haut du réacteur	330°C
bas du réacteur	330°C
sortie du réacteur	140°C
point chaud du réacteur	340°C

tableau III.2. Les températures moyennes à l'entrée, à l'intérieur et à la sortie du réacteur.

II.4. Description de l'installation

L'installation utilisée pour tester les performances des hétéropolyanions en tant que catalyseurs de la réaction d'oxydation déshydrogénante de l'AIB en AMA est composée de cinq parties principales [fig.III.1] :

1- Un ensemble de régulation des débits liquides et gazeux (1) : l'azote est introduit en premier et puis l'air; ils sont injectés à l'aide de pompes de précision. L'acide isobutyrique et l'eau sont mélangés dans une réserve dans le rapport désiré ($H_2O/AIB = 0-2$) et sont introduits grâce à une pompe à piston.

2- Un vaporiseur - mélangeur des différents réactifs (2) dont le chauffage peut être contrôlé.

3- Un réacteur de 150 cm de hauteur (3) qui est le siège de la réaction chimique. Il est plongé dans un bain de sel fondu KNO_2-KNO_3 (4). Le catalyseur repose sur une grille à l'intérieur du réacteur dont le centre est parcouru par une gaine dans laquelle passe un thermocouple (5) avec lequel on mesure la température dans différentes zones du réacteur. Notons que les 150 cm^3 de catalyseur occupent 75 cm environ de la hauteur du réacteur; au dessus du catalyseur, 20 cm^3 d'un composé inerte sont ajoutés (à peu près 10 cm), afin d'obtenir un meilleur préchauffage des gaz.

4- Un réfrigérant (6) suivi d'une colonne de lavage des gaz (7) avant analyse alimentée continuellement par de l'eau déminéralisée et munie d'une sortie des gaz après lavage (8) différente de celle des produits condensés et solubilisés dans l'eau (9).

5- Un système de sécurité qui sert à arrêter l'alimentation en cas d'excès de pression dû à la formation de polymères qui entraîne un bouchage à la sortie du réacteur.

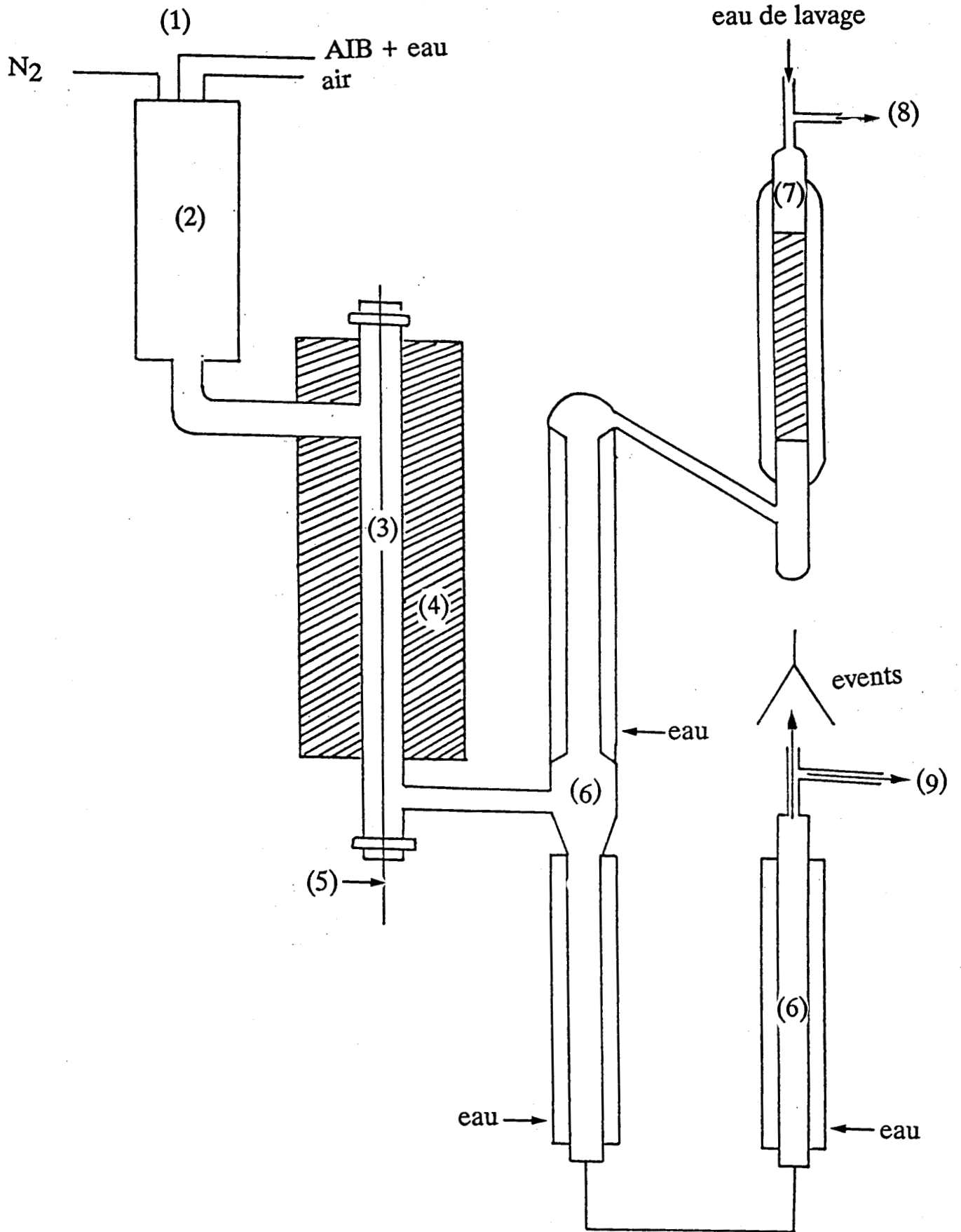


fig.III.1. Description de l'installation

Durant le bilan, les gaz produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Des analyses chimiques sont aussi effectuées dans le but de confirmer les résultats chromatographiques. Cela consiste à déterminer la quantité totale d'acide en solution par simple dosage acido-basique avec la soude. Par ailleurs, pour connaître la quantité d'AMA en solution, un dosage par bromuration des doubles liaisons est réalisé. Il s'agit d'un dosage en retour : une formation de brome a lieu en présence des ions Br^- et BrO_3^- en milieu acide ($5\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$); une molécule de brome s'additionne à la double liaison d'une molécule d'AMA pour donner $\text{Br-CH}_2\text{-CBr-CH}_3\text{-COOH}$. Les molécules de brome qui sont en excès par rapport à l'AMA réagissent avec les ions iodures pour former des bromures et de l'iode. I_2 formé est titré par une solution connue de thiosulfate de sodium. Par comparaison avec un dosage blanc, la quantité d'AMA contenue dans la solution est déterminée.

Suite au bilan, les produits condensés dans l'eau déminéralisée sont analysés par chromatographie en phase liquide.

II.5. Bilan et sélectivités

La conversion ou le taux de transformation globale (TTG) est le nombre de moles d'acide isobutyrique transformées par unité de temps rapporté au nombre de moles de cet acide introduites par unité de temps. Cette valeur s'exprime par :

$$TTG = 100 \cdot \frac{N_{AIB \text{ consommé}}}{N_{AIB \text{ initial}}}$$

Le taux de transformation utile (TTU) en X est le nombre de moles d'AIB transformées en X par unité de temps rapporté au nombre de moles d'AIB introduites par unité de temps; dans le cas de l'AMA, il est traduit par la relation :

$$TTU_{AMA} = 100 \cdot \frac{n_{AMA \text{ formé}}}{n_{AIB \text{ initial}}}$$

La sélectivité en un produit X représente le nombre de moles d'AIB transformées en X par unité de temps rapporté au nombre de moles d'AIB transformées par unité de temps. Elle est donnée également en pourcentage. La sélectivité en AMA, par exemple, s'exprime par :

$$S_{AMA} = 100 \cdot \frac{n_{AMA \text{ formé}}}{n_{AIB \text{ consommé}}}$$

La sélectivité s'exprime donc également par :

$$S_{AMA} = 100 \cdot \frac{TTU_{AMA}}{TTG}$$

La sélectivité du catalyseur en CO et CO₂ est la quantité totale de CO-CO₂ formés de laquelle on soustrait la quantité produite lors de la formation d'acétone et de propène divisée par 4 fois le nombre total de moles d'AIB consommées.

Le test est contrôlé par le bilan atomique des carbones à la sortie du réacteur. Dans le cas de la réaction AIB → AMA, ce bilan est souvent inférieur à 100% du fait de la formation et du dépôt de polymères dans la dernière partie du circuit, bien qu'elle soit chauffée à plus de 140°C. Ce phénomène n'est cependant pas très gênant dans la mesure où le bilan carbone reste proche de 97-98%.

III. RESULTATS CATALYTIQUES

L'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et ses sels acides de Na et de Cu "supportés" à 40-50% en masse sur une silice à faible aire spécifique ont été testés en fonction du temps avec des bilans d'une heure. Avant de présenter nos résultats sur les hétéropolyanions avec le cuivre comme contre-ion, nous commençons par rappeler ceux obtenus à Norsolor - Mazingarbe avec l'acide phosphovanadomolybdique préparé par mélange d'oxydes et ses sels de sodium à différentes teneurs en Na testés avec un rapport $H_2O/AIB = 2$. Il nous reste à mentionner que l'inactivité du support utilisé a été vérifiée dans les conditions réactionnelles.

III.1. L'hétéropolyacide et ses sels acides de Na

a) $H_4PVMo_{11}O_{40}$ / silice

Pendant 15 jours, la conversion était de 94-95% et la sélectivité en AMA de 65-70% [fig.III.2].

b) $H_{3,95}Na_{0,05}PVMo_{11}O_{40}$ / silice

Pendant 4 jours, la conversion et la sélectivité en AMA ne dépassaient pas les 85% et 68% respectivement.

c) $H_{3,9}Na_{0,1}PVMo_{11}O_{40}$ / silice

Après 3 jours, la conversion a chuté de 93% à 82%; la sélectivité en AMA a gardé une valeur moyenne de 66%.

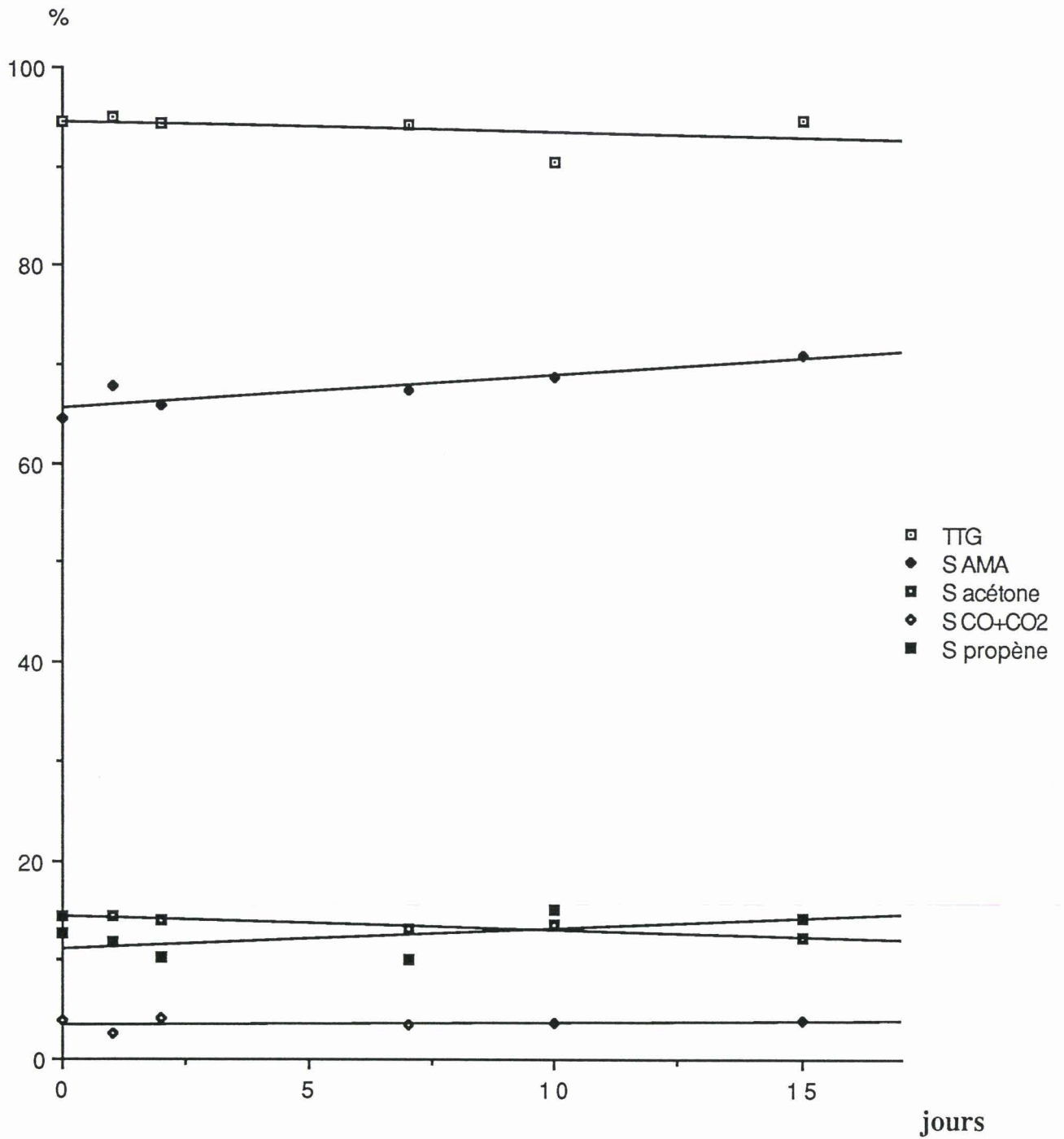


fig.III.2. Evolution des performances de H4PVMo11O40 en fonction du temps

d) $H_{3,8}Na_{0,2}PVMo_{11}O_{40}$ / silice

La conversion et la sélectivité en AMA ont chuté dramatiquement pendant 9 jours en faveur de la formation d'acétone (16%) et surtout du propène (33% au bout de 9 jours). TTG est passé donc de 90% à 67% et S_{AMA} de 74% à 42%.

e) Le contre-ion Na et sa teneur

Le fait que ces catalyseurs perdent rapidement leurs capacités catalytiques comparables initialement à celles de l'acide met en évidence l'effet négatif du sodium sur les performances du catalyseur qui se dégradent davantage avec sa teneur croissante. L'évolution de la conversion et de la sélectivité en AMA en fonction de la teneur de Na est représenté à la [fig.III.3].

Il s'est donc avéré que Na ne résoud pas le problème de l'instabilité de l'hétéropolyanion puisque TTG et S_{AMA} décroissent rapidement au fur et à mesure que le temps avance, en plus, la présence de ce contre-ion, même à faible teneur (0,2), favorise la formation des produits secondaires indésirables tels que acétone et propène.

Il était donc nécessaire de chercher un autre cation qui assure de meilleures performances et, en même temps, qui soit capable de les garder plus longtemps.

III.2. Cu comme contre-ion

L'idée de préparer un hétéropolyanion avec le cuivre comme cation fut inspirée par un brevet Röhm [1] qui s'arrête à un bon catalyseur à base de P,

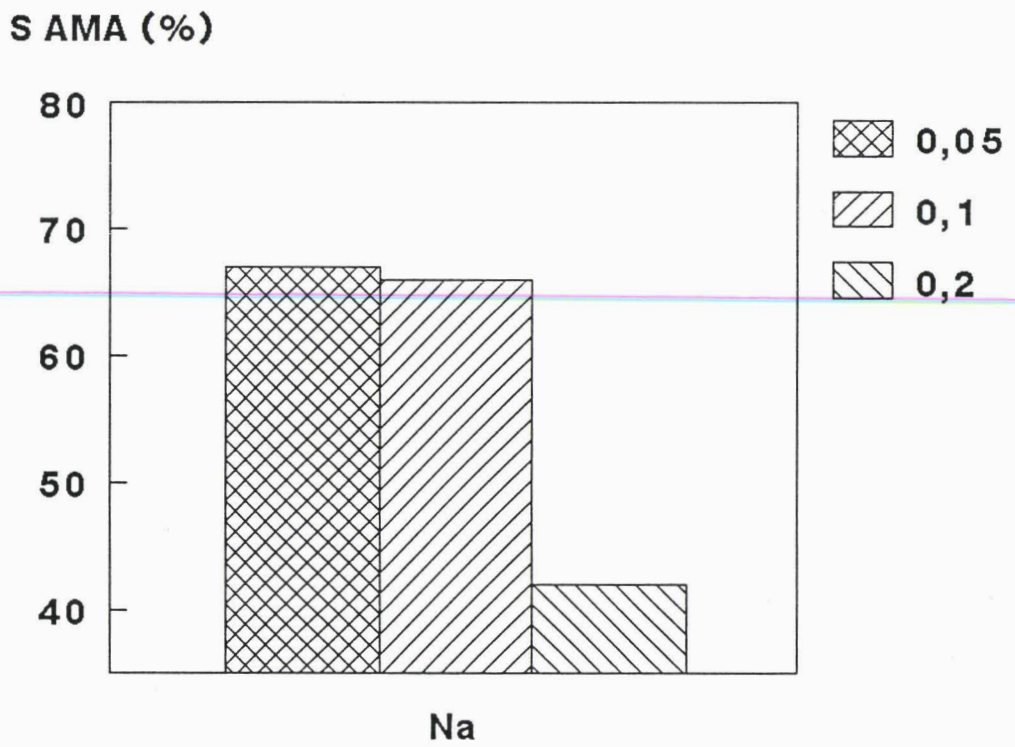
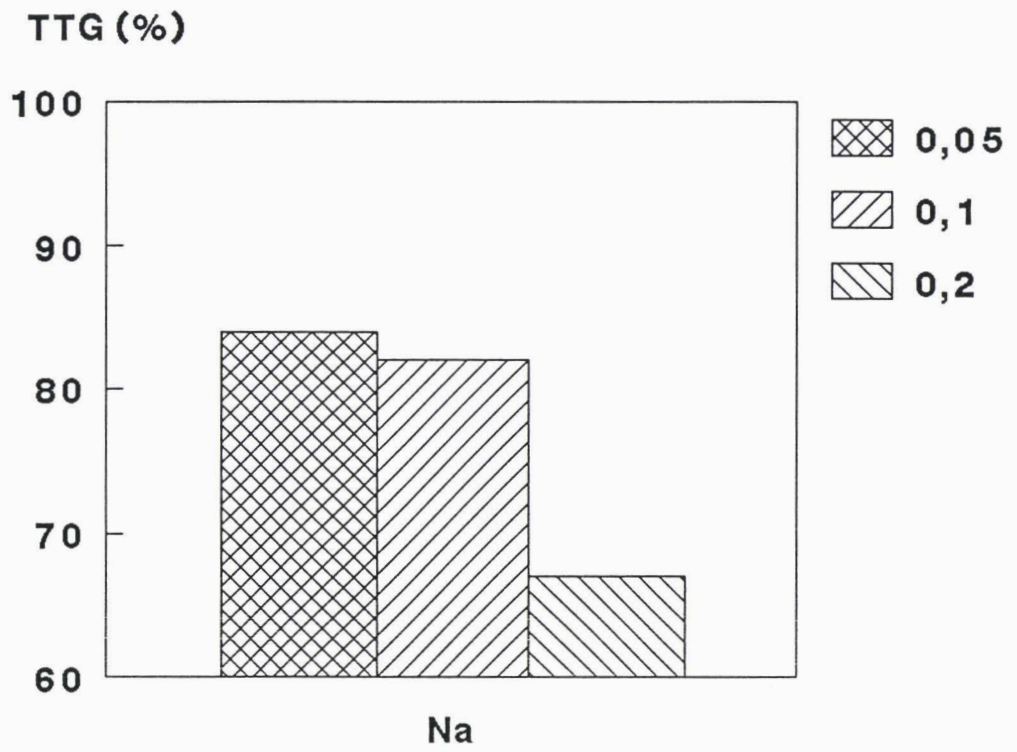


fig.III.3. Evolution de TTG et S_{AMA} en fonction de la teneur en Na

V, Mo et Cu. Partant de là, nous avons synthétisé des HPA à différentes teneurs en Cu. Après test catalytique avec $H_2O/AIB = 1$, c'est $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ qui a présenté les meilleurs résultats : une conversion (95%) et une sélectivité en acide méthacrylique (75%) satisfaisantes ainsi qu'une stabilité considérable dans le temps [fig.III.4] [fig.III.5].

En fait, $Cu_1H_2PVMo_{11}O_{40}$ a amélioré légèrement la sélectivité en AMA (68-71%) par rapport à $H_4PVMo_{11}O_{40}$, la conversion étant de 92% sur une semaine. $Cu_{0,3}H_{3,4}PVMo_{11}O_{40}$ a présenté de son côté une conversion de 98% et une sélectivité en AMA de 70%, et cela, en restant stable durant un mois. $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ lui, a donné pendant 6 semaines une conversion de 95% et une sélectivité moyenne en AMA de 75-76% [fig.III.6] et constitue donc le meilleur catalyseur de la série.

Le cuivre, ajouté à la bonne teneur aux HPA, serait donc un contre-ion qui améliore les performances de ces catalyseurs en les rendant plus stables dans le temps.

IV. EFFET DU CONTRE-ION SUR LA CATALYSE

L'effet de la nature du contre-ion sur les hétéropolyanions en tant que catalyseurs est net. Cu^{2+} stabilise l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ en améliorant ses performances catalytiques, tandis que Na^+ joue un rôle négatif et sur la conversion et sur la sélectivité en acide méthacrylique et ce, en faveur de l'acétone et surtout du propène [fig.III.7] [fig.III.8].

La teneur en contre-ion a de même son importance. Dans le cas du sodium, plus elle augmente, moins le catalyseur est actif et sélectif [fig.III.3]. Par contre, dans le cas du cuivre, l'activité passe par un maximum pour $Cu_{0,3}$ mais la sélectivité n'est maximale que pour $Cu_{0,5}$ [fig.III.6].

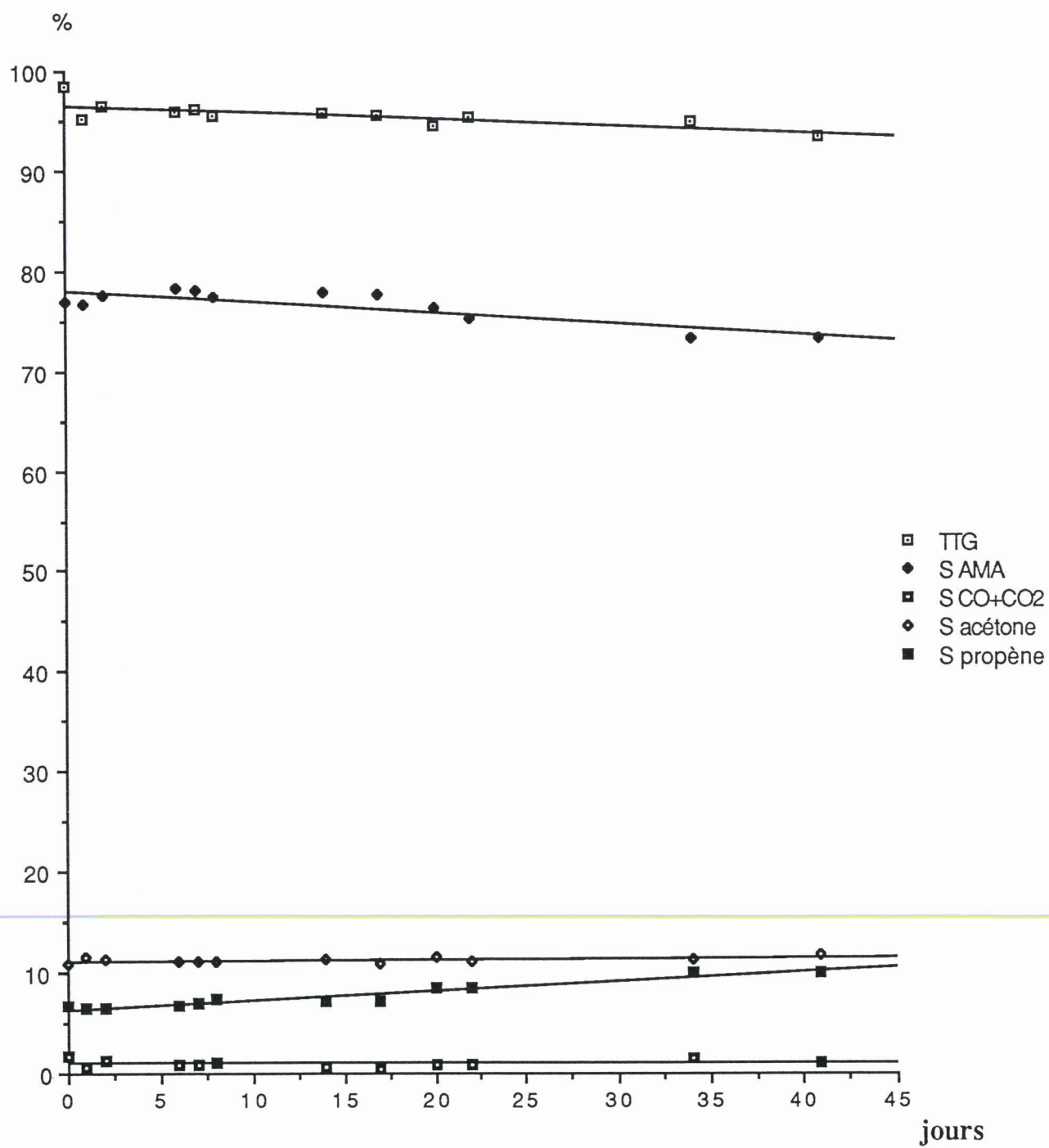


fig.III.4. Evolution des performances de Cu_{0,5}H₃PVMo₁₁O₄₀ en fonction du temps

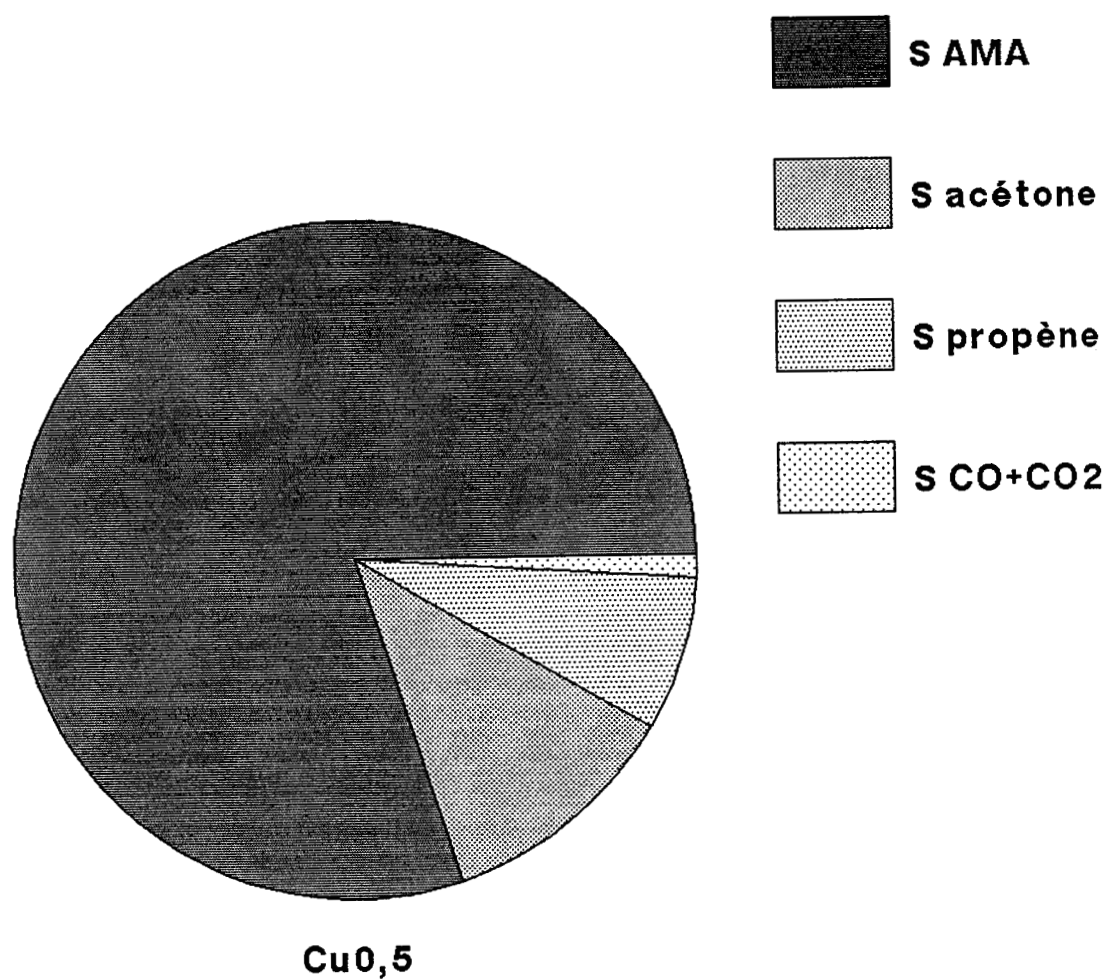


fig.III.5. Performances catalytiques de $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ pour la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB en AMA

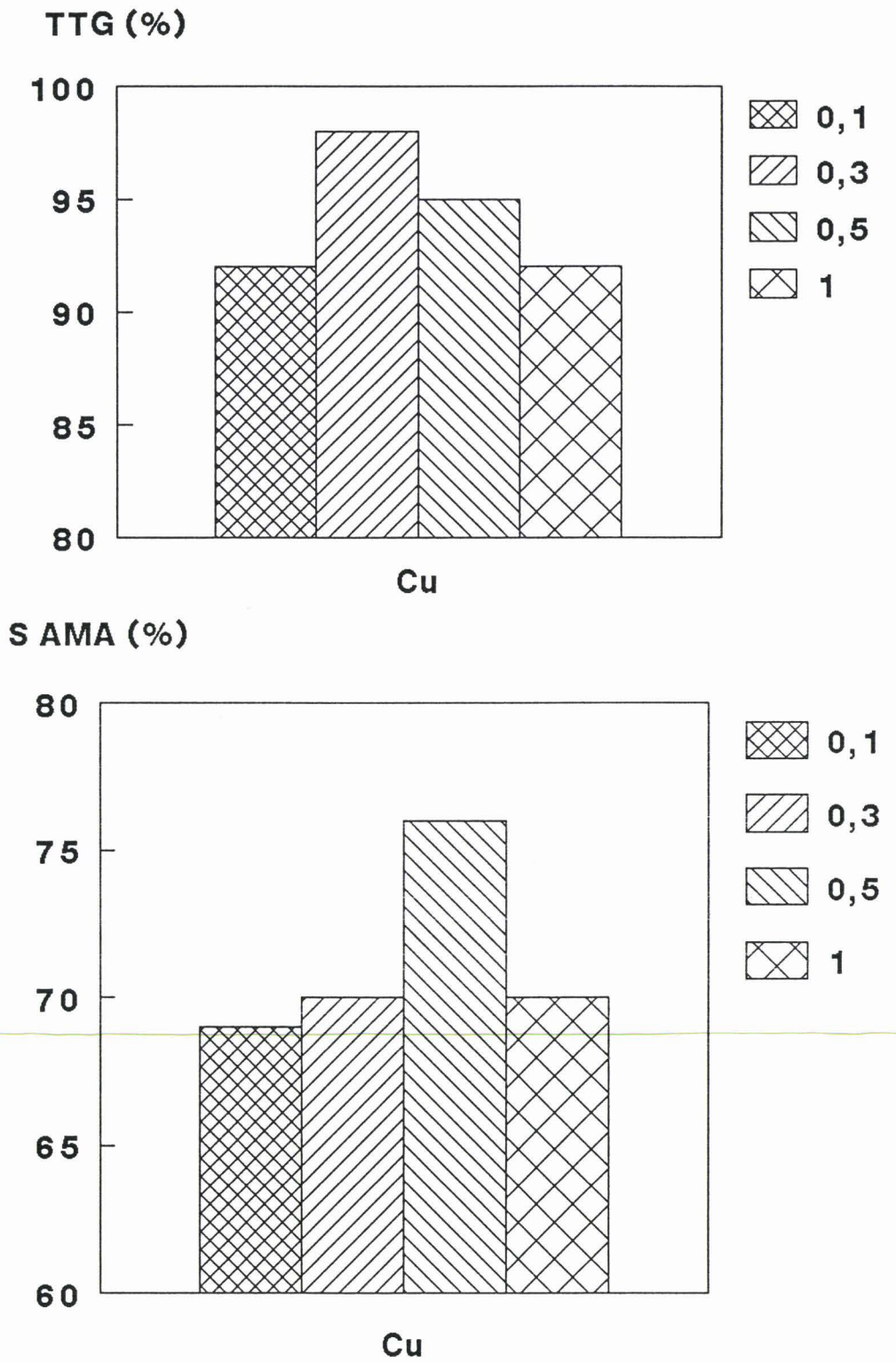


fig.III.6. Evolution de TTG et SAMA en fonction de la teneur en Cu

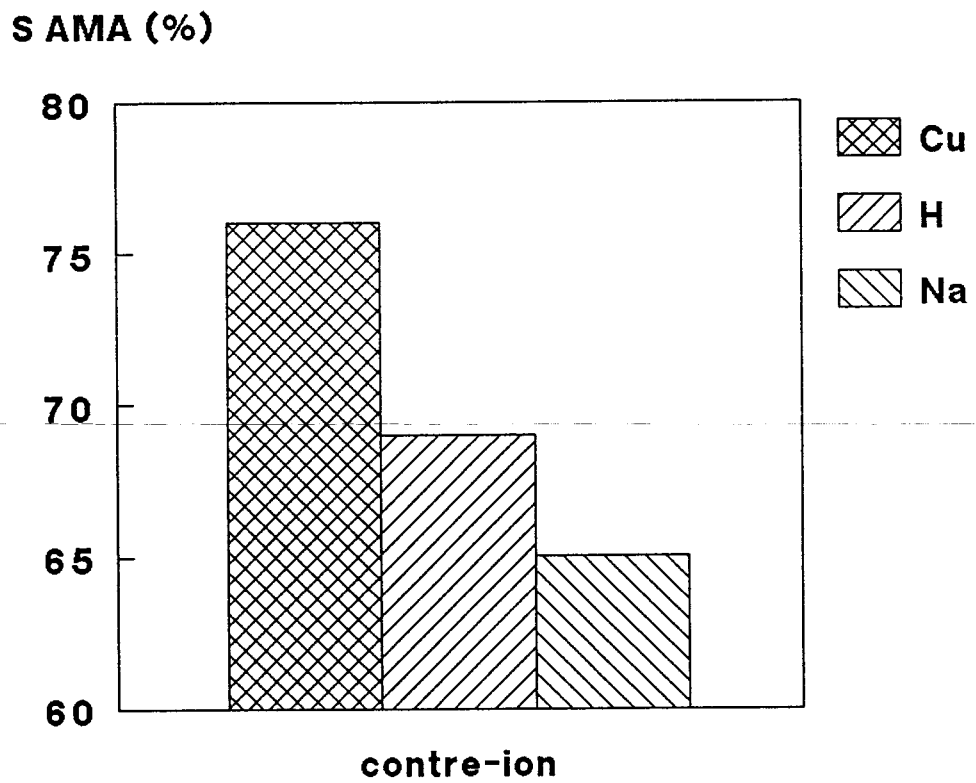
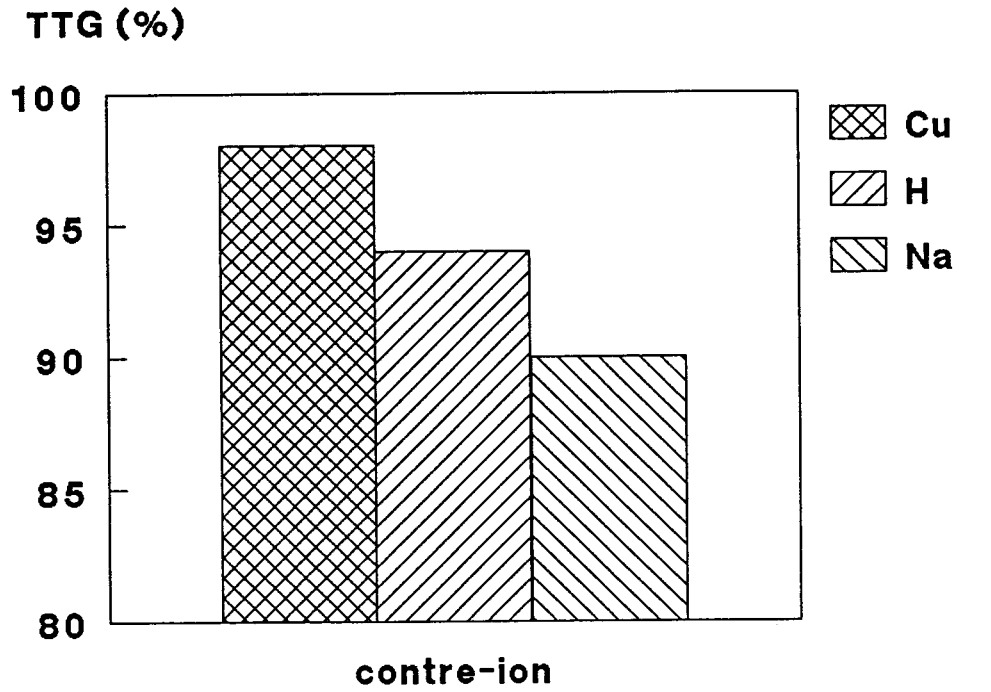


fig.III.7. Evolution de TTG et S_AMA en fonction de la nature du contre-ion

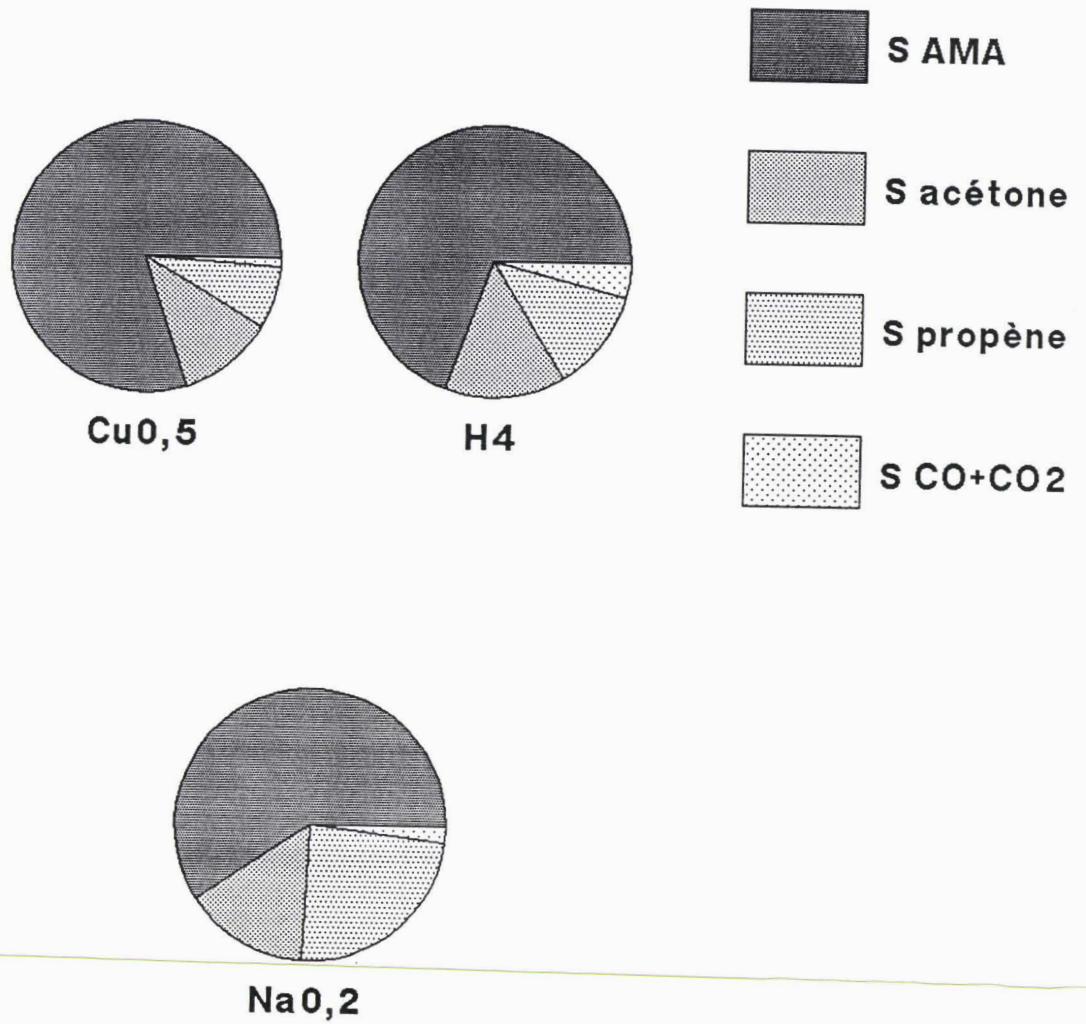


fig.III.8. Performances catalytiques des HPA : $H_4PVMo_{11}O_{40}$,
 $Na_{0,2}H_{3,8}PVMo_{11}O_{40}$ et $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ pour la réaction
 $AIB \rightarrow AMA$

V. EFFET DE LA PRESENCE D'EAU

Il a été récemment démontré que pour ralentir le vieillissement du catalyseur lors de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique, il faut travailler en présence d'eau [2]. Ces résultats contredisent ce que Ernst [3] a observé comme effet négatif de la présence d'eau sur $H_3PMo_{12}O_{40}$, sauf si c'est le vanadium qui joue un rôle dans ce domaine.

De notre côté, nous avons coupé l'eau sur $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ après six semaines de travail. La conversion a chuté immédiatement de 93% à 72%; quant à la sélectivité en AMA, elle a baissé de 73% à 65%. Une fois la vapeur d'eau réintroduite, TTG et S_{AMA} ont connu une hausse sans toutefois rejoindre les valeurs initiales. Elles se sont trouvées stabilisées à 88% et 70% respectivement. Cette irréversibilité n'est pas nécessairement due à une détérioration causée par l'élimination de l'eau, elle pourrait provenir d'un vieillissement du catalyseur car nous avons remarqué la perte de 2% environ en TTG et S_{AMA} après un mois de travail, ce qui n'est pas négligeable à l'échelle industrielle.

Il paraît de même que $\frac{eau}{AIB}$ doit être compris entre 1 et 2 et à la limite égal à 1; car une augmentation de 2 à 3% en S_{AMA} a lieu en dépit d'une baisse de la conversion, et ce, en passant d'un rapport 2 à un rapport 1.

VI. CONCLUSION

En plus de la nécessité de la présence d'eau, certains contre-ions tels que le cuivre sont indispensables pour retarder le vieillissement des hétéropolyanions. La substitution de 1H par 0,5Cu dans l'acide phosphovanadomolybdique l'a rendu plus actif, plus sélectif et plus stable : une conversion de

95% et une sélectivité en AMA de 75% ont duré tout un mois. C'est par la suite que le catalyseur a commencé à perdre très lentement ses performances. En opposition au cas du cuivre, la présence du sodium déstabilise l'HPA et fait chuter rapidement la conversion et la sélectivité en produit principal.

Ce qui reste à déceler c'est effectivement le rôle que jouent les différents contre-ions dans le mécanisme réactionnel. De même, des questions restent posées autour de la contribution qu'apporte le support. Par la suite, nous mettrons l'accent sur l'effet du contre-ion et celui du support, et ce, dans une tentative d'interprétation des phénomènes ayant lieu au cours de la réaction.

Bibliographie du chapitre III

- [1] Röhm, EP 83112581.0, (1984).
- [2] M.J. Bartoli - Walther
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).
- [3] V. Ernst
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1986).

CHAPITRE IV

LE CONTRE - ION

I. INTRODUCTION

La réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique est envisagée à l'échelle industrielle en utilisant les hétéropolyanions comme catalyseurs. Cependant, l'impératif catégorique qui se présente est la stabilité de ces composés dans les conditions réactionnelles. Notre étude a pour objectif d'améliorer la stabilité de l'acide phosphovanadomolybdique en ajoutant le contre-ion nécessaire à la bonne teneur et/ou en déposant le catalyseur sur le support adéquat.

Les résultats avancés au chapitre précédent ont démontré l'effet négatif de la présence du sodium (même à faible teneur) sur les performances catalytiques. Par contre, le cuivre comme contre-ion améliore la conversion et la sélectivité et rend de même le catalyseur plus stable dans le temps. La teneur optimale s'est avérée être de 0,5 Cu qui substitue formellement 1H dans la molécule de Keggin.

Quel rôle jouerait alors le contre-ion dans la stabilité et les propriétés catalytiques ? Quels seraient les paramètres qui interviennent dans son choix ? Et, une fois introduit, où sera-t-il localisé ? Enfin, comment agira-t-il dans le mécanisme réactionnel au niveau de l'anhydride lacunaire ?

II. CARACTERISATION DES HPA A DIFFERENTS CONTRE-IONS

Rappelons tout d'abord que la littérature est riche en informations sur les performances catalytiques des 12-HPA. Pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'AIB en AMA, Akimoto et al. [1] avaient utilisé $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ ($n=0-3$) comme catalyseurs; et ils ont déduit que la conversion et la sélectivité en oxydes de carbone sont maximales pour $n=1$; quant à S_{AMA} , elle ne l'est qu'avec $n=2$. Ils ont de même remarqué que la formation de propène croît avec n et celle de l'acétone diminue en

augmentant n. Dans le cadre du G.S., il a été opté pour $H_4PVMo_{11}O_{40}$ pour ses performances satisfaisantes et son important degré de pureté atteint avec une méthode de synthèse perfectionnée au laboratoire de physico-chimie inorganique à Paris 6.

Ajouter un contre-ion à l'acide phosphovanadomolybdique se présente donc comme une possibilité d'augmenter sa durée de vie en améliorant s'il y a lieu ses performances. D'une manière générale, les effets de l'addition d'un cation sur les propriétés des catalyseurs peuvent se résumer en trois points :

- La substitution des protons par un contre-ion bloque l'extraction d'oxygène lors de la déshydratation et diminue par la suite le nombre de lacunes dans la structure de Keggin. Ce blocage ne dépend théoriquement ni de la nature ni de la charge du cation et peut mener à une croissance de la stabilité de l'hétéropolycomposé.

- Le second effet est fondé sur des bases électroniques et dépend fortement de l'électronégativité du cation [1-5].

- Enfin, la création de nouveaux sites liée à l'introduction de certains contre-ions dans la molécule de Keggin est possible et semble être rattachée à l'activité intrinsèque des cations eux-mêmes.

Il est notoire que la présence de Na^+ cause la diminution de l'acidité [6,7]; en revanche, celle de Cu^{2+} augmente le caractère oxydant des HPA et améliore l'activité pour les réactions d'oxydation [8,9]. De plus, l'existence de lacunes est nécessaire pour obtenir un catalyseur actif [10,11].

Afin de tenter d'approfondir certains de ces points, nous caractérisons dans ce chapitre l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et ses sels acides de Na

et de Cu à l'état massique. Le comportement de ces catalyseurs est étudié en fonction de la nature du contre-ion d'une part, et de sa teneur de l'autre. L'influence du support sera étudiée dans le chapitre suivant.

II.1. Effet de la nature du contre-ion

Les HPA contenant différents contre-ions ont été caractérisés en fonction de leur degré de déshydratation par les techniques de résonances magnétiques :

a) RMN ^{51}V du solide

Cette technique nous a permis de suivre l'évolution de l'environnement immédiat du site vanadium V^{5+} . Les différents hétéropolyanions ont été traités pendant une heure sous flux d'air sec, dans un réacteur à lit fixe et à températures différentes. Les mesures RMN sont effectuées à température ambiante sous atmosphère contrôlée et en large bande; les spectres des composés de référence [12] exposés au Chapitre II nous ont servi à attribuer les signaux observés.

$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$:

Rappelons que nous avons synthétisé des hétéropolyacides selon deux méthodes différentes : préparation par extraction à l'éther, perfectionnée au laboratoire du professeur Hervé à Paris et menant à une pureté de 96%, et préparation par mélange d'oxydes élaborée à Norsolor - Mazingarbe et conduisant à un produit pur à 92%. Il est important de noter que les deux acides obtenus donnent exactement les mêmes résultats en RMN ^{51}V du solide [fig.IV.I et tableau IV.I].

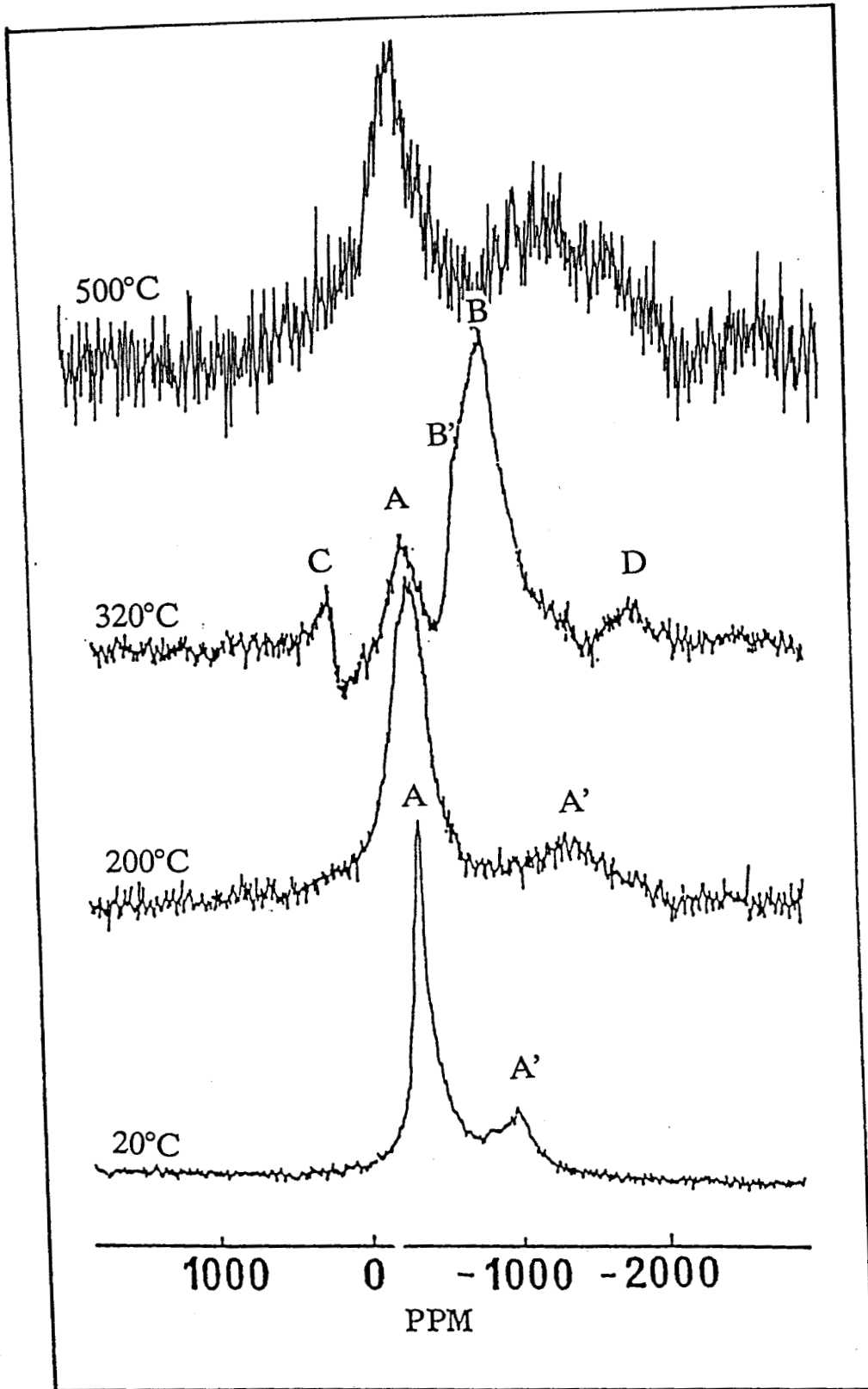


fig.IV.1. Spectres RMN ^{51}V obtenus sur l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

Traité sous air sec pendant une heure à température ambiante, l'hétéropolyacide hydraté donne un spectre (A + A') caractéristique d'un vanadium dans une symétrie octaédrique distordue. Ces signaux (A + A') sont liés d'une part à l'anisotropie de glissement chimique, et d'autre part à un léger effet quadrupolaire du 1^{re} ordre [13,14]. Déshydraté à 200°C, l'HPA perd son eau de cristallisation; ce qui se traduit par des déplacements et par un élargissement des signaux A et A' suite à la réduction de la mobilité et/ou à un accroissement de la distorsion de la symétrie octaédrique du vanadium [15].

Traitement	signal	δ (ppm)	1 ^{re} moment (ppm)	$\Delta H_{1/2}$ (KHz)
état initial	A	-357	-575	6,25
	A'	-1114		
déshydratation à 200°C	A	-222	-460	7,9
	A'	-1179		
déshydratation à 320°C	A	-217		7,5
	B	-719		
	B'	~ -550		
	C	275		
	D	-1796		
en solution		-533		0,044

tableau IV.I. Positions et largeurs de raies des principaux signaux détectés en RMN ⁵¹V (référence VOCl₃) pour l'hétéropolyacide suivant les différents traitements.

En se déshydratant à 320°C, H₄PVMO₁₁O₄₀ perd son eau de constitution; deux ions oxygène de la structure se combinent aux quatre protons acides pour former deux molécules d'eau. Le spectre RMN montre bien que le vanadium est directement touché par ce phénomène. Ce qui induit l'idée de

l'existence d'un composé intermédiaire lacunaire en oxygène au niveau du vanadium. En fait, un signal B non classique est détecté; ce signal possède un épaulement B' qui sera attribué à un vanadium possédant deux lacunes anioniques dans sa sphère de coordination. Le signal B pourrait alors être attribué à un vanadium possédant une seule lacune. La position du signal B' (voisine du glissement chimique du vanadium en solution) ainsi que sa relative étroitesse montrent que ces lacunes doivent être très mobiles. Le signal classique A attribué au vanadium en symétrie octaédrique distordue existe toujours mais en faible proportion. Nous remarquons de plus l'apparition de deux petits signaux C et D qui se montrent symétriques par rapport à B'; ils seront discutés ultérieurement.

Le traitement thermique à 500°C de l'acide provoque un élargissement important des raies RMN, traduisant une décomposition notable des HPA.

Na_{1,5}H_{2,5}PVMo₁₁O₄₀ :

Dans le cas de ce sel, un pic réfléchi du sodium est détecté vers -2000 ppm [fig.IV.2]. Lors de la déshydratation à 320°C de cet HPA partiellement substitué, aucun signal de type B n'apparaît. Cette observation montre que le vanadium occupe toujours son site octaédrique distordu et que la présence du sodium inhibe la modification de la sphère de coordination des V⁵⁺ constatée dans le cas de la déshydratation de l'acide. Les lacunes ne se formeraient donc pas au niveau du vanadium dans ce cas, mais par contre, se trouveraient probablement localisées sur le molybdène. A partir de 400°C, le net élargissement des raies indique ici encore la décomposition de ce sel acide de sodium.

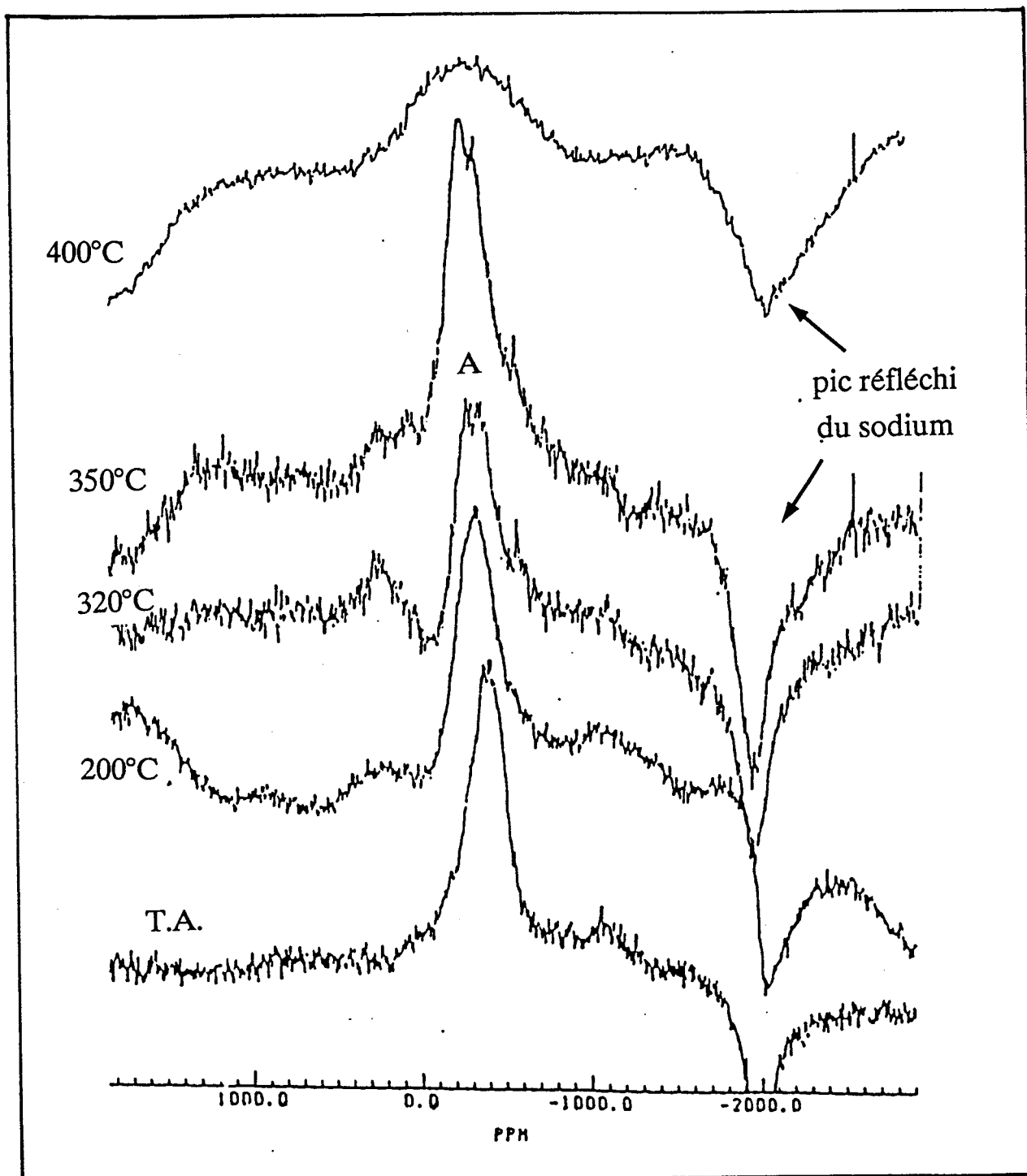


fig.IV.2. Spectres RMN ^{51}V obtenus sur le sel acide de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$:

La RMN ^{51}V du solide a pratiquement donné les mêmes résultats sur ce sel acide de cuivre et sur l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ [fig.IV.3]. Lors de la déshydratation à 320°C , en plus de l'apparition du signal B dont l'intensité relative est comparable à celle de l'acide pur, (mais ici B et l'épaulement B' apparaissent pratiquement confondus), les signaux C et D symétriques de B sont également visibles. Mais, leur intensité qui est nettement plus importante que dans le cas de l'acide montre qu'ils semblent caractéristiques d'une interaction dipolaire entre quelques ions V^{5+} lacunaires responsables du signal B et des ions paramagnétiques voisins tels que Cu^{2+} et V^{4+} . La décomposition en oxydes simples à 500°C laisse place à un signal large.

Quant au spectre obtenu sur le catalyseur qui a subi 2 mois de test à 340°C [fig.IV.4], il ne présente qu'un signal A peu intense (à -287 ppm) caractérisant la présence de quelques V^{5+} octaédriques résiduels. La disparition du signal B montre bien que les ions vanadium lacunaires jouent vraisemblablement un rôle intermédiaire important en catalyse et se trouvent réduits à l'état V^{4+} . Ce résultat remarquable sera rediscuté après la présentation des résultats RPE.

b) Anhydride lacunaire

Le laboratoire avait déjà présenté des résultats sur $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ par SPX [16] qui ont mis en évidence la formation préférentielle des lacunes sur les octaèdres VO_6 . En RMN ^{51}V du solide, un signal B existe après déshydratation à 320°C de l'hétéropolyacide et de son sel acide de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. Par contre, le sel acide de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ n'a présenté qu'un signal A caractéristique de V^{5+} dans un site octaédrique distordu. Le cuivre n'a donc pas le même effet que le sodium. Sa présence n'empêchera pas la formation de lacunes sur le

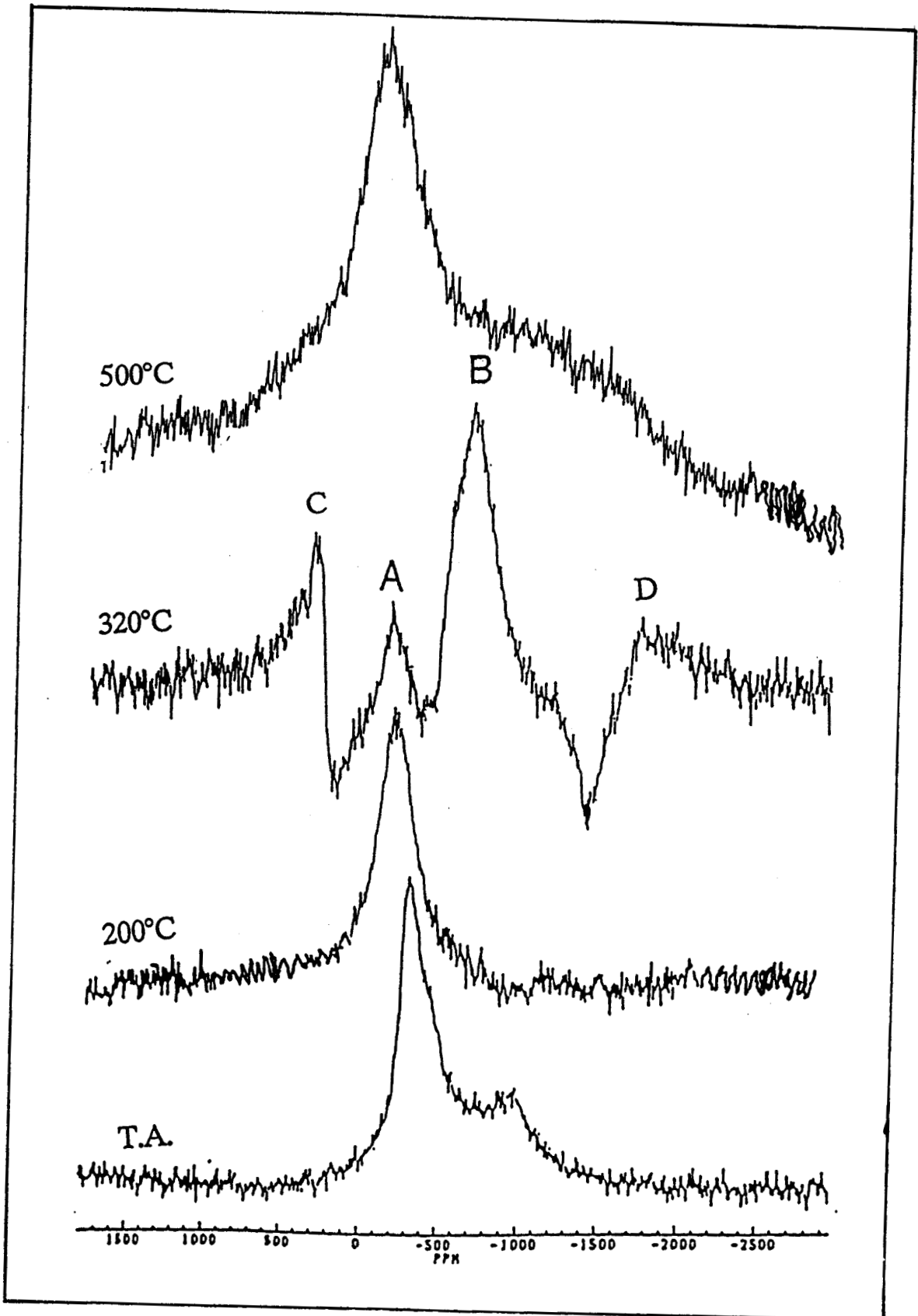


fig.IV.3. Spectres RMN ^{51}V obtenus sur le sel acide de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ après traitement sous air sec à différentes températures.

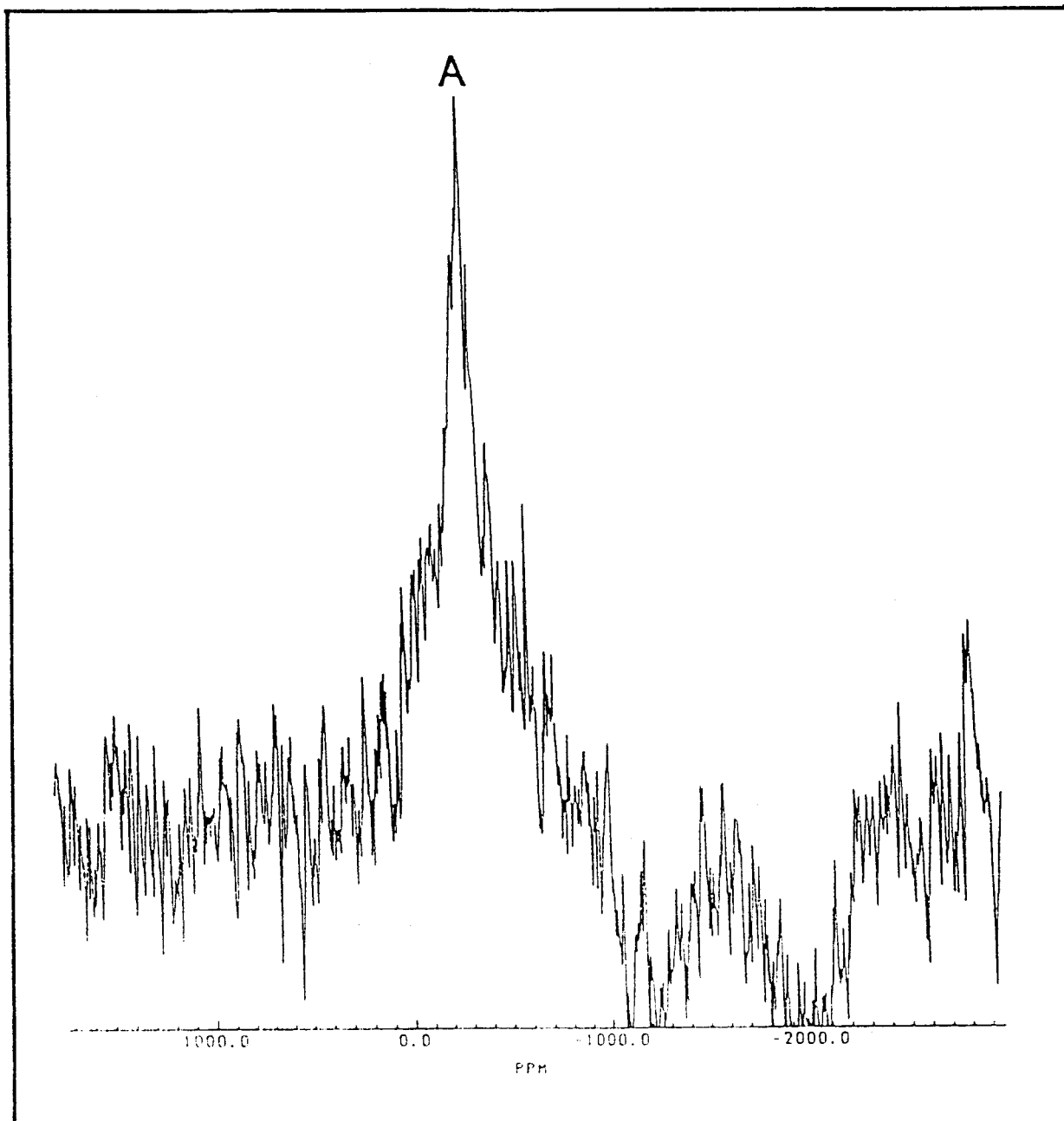


fig.IV.4. Spectre RMN ^{51}V du catalyseur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté sur silice (à faible aire spécifique) après 2 mois de test.

vanadium, ce qui semblerait favorable pour la catalyse; mais celle de Na, bloque apparemment les oxygènes des octaèdres VO₆ en se liant aux O_d et en empêchant aussi leur élimination; ce qui conduirait au départ des protons acides avec les oxygènes terminaux des octaèdres MoO₆ et laisserait la place aux lacunes au niveau du molybdène. Na⁺ aura donc un effet non négligeable sur la localisation des lacunes.

Dans le cas de la formation d'un anhydride lacunaire sur le vanadium (acide et sel acide de cuivre), nous avons signalé également l'apparition de signaux C et D symétriques de B probablement issus d'un effet dipolaire d'un électron à une distance r des V_B⁵⁺. La relation $B = B_0 \pm \frac{3\gamma_e \hbar}{4r^3}$ permet le calcul

de r, sachant que :

$$\Delta B \approx 2000 \text{ ppm} \approx 53 \text{ KHz} \approx 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ T} \approx 47 \text{ Gauss}$$

$$g\beta_e = \gamma_e \hbar$$

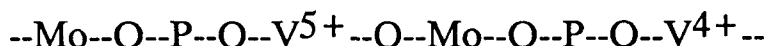
$$\beta_e = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ CGS}$$

$$\text{et } g \neq 2$$

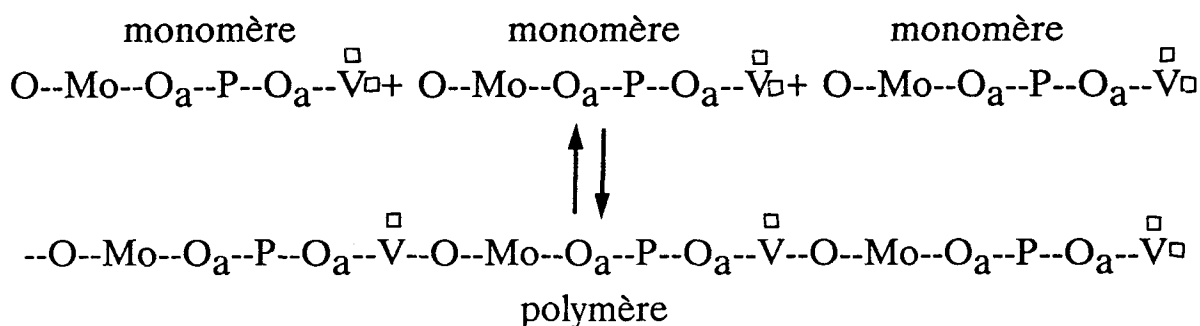
$$\Delta B = \frac{3 \cdot 2 \cdot 9,274 \cdot 10^{-21}}{4 \cdot r^3} = 47 \text{ Gauss}$$

On en déduit que la distance r entre V⁵⁺ et V⁴⁺ a une valeur voisine de 8,5 Å. La présence des ions V⁴⁺ a été prouvée par RPE, les ions Mo⁵⁺ n'étant pratiquement pas détectés. Ce qui montre qu'une réduction partielle des HPA a lieu à 320°C. Sachant qu'il n'y a qu'un vanadium par unité de

Keggin dont le diamètre est voisin de 12 \AA , les molécules hétéropolyanioniques pourraient être schématiquement disposées de la manière "ordonnée" suivante :



Cet arrangement traduirait une déshydratation "intermoléculaire" des unités de Keggin, laissant subsister néanmoins des lacunes sur les vanadium. En attribuant au signal B l'existence de ces lacunes anioniques sur le vanadium, l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ se transformerait donc à 320°C en un anhydride lacunaire "ordonné". N'oublions pas que cette température est voisine de celle utilisée pour la réaction catalytique de la déshydrogénéation oxydante de l'AIB en AMA. Le catalyseur acide déshydraté, avant l'admission de l'AIB, se trouverait donc à l'état :



Néanmoins, il n'est pas exclu que les signaux C et D soient dus à l'interaction des ions $\text{V}_B^5\text{+}$ avec quelques ions $\text{V}^4\text{+}$ "détachés" des structures de Keggin et jouant alors un rôle de "contre-ion" [17]. Cette hypothèse semble d'ailleurs plus cohérente si nous comparons les résultats concernant les signaux C et D observés avec l'acide et avec le sel acide de cuivre (dans ce dernier cas, l'intensité des signaux C et D est plus importante); mais, l'écart entre les raies C et D est semblable à celui observé dans le cas de l'acide.

II.2. Effet de la teneur en contre-ion

Vue la grande différence existant entre les spectres RMN^{51V} des solides acide et sel acide de sodium, vue de même la dépendance des résultats catalytiques du degré de salification des catalyseurs avec des cations différents, il nous est apparu indispensable de caractériser les HPA à des teneurs variables en contre-ions.

La technique de résonance magnétique nucléaire s'est montrée satisfaisante pour suivre l'évolution en fonction de la teneur en contre-ion de l'environnement des ions V⁵⁺ après l'avoir suivi en fonction de la nature du cation ajouté.

a) Na_xH_{4-x}PVMo₁₁O₄₀

Différents sels de sodium ont été préparés avec x variant de 0,1 à 1,5. Il s'est avéré que les signaux RMN des composés massiques déshydratés sous air sec à 320°C correspondent bien à des états intermédiaires entre ceux de l'acide et du sel à plus forte teneur en Na [fig.IV.5].

Nous remarquons, en effet, l'existence d'un signal B qui diminue en intensité aux dépens du signal A jusqu'à disparition complète à x = 1,5. Nous avons évalué le rapport des intensités $\frac{B}{A}$ pour les différentes teneurs [tableau IV.2]. Puisque le signal B existe, des lacunes anioniques restent localisées sur le vanadium lors de la présence de Na en faible proportion.

L'hypothèse précédente de l'existence d'un anhydride lacunaire "polymérisé" obtenu par déshydratation intermoléculaire étant très spéculative, nous ne raisonnerons ici que sur une seule unité de Keggin. Cependant, il est toujours possible de réarranger ces molécules d'hétéropolyanions lacunaires sous la forme d'un anhydride "polymérisé" moins lacunaire comme dans le paragraphe II.1.b.

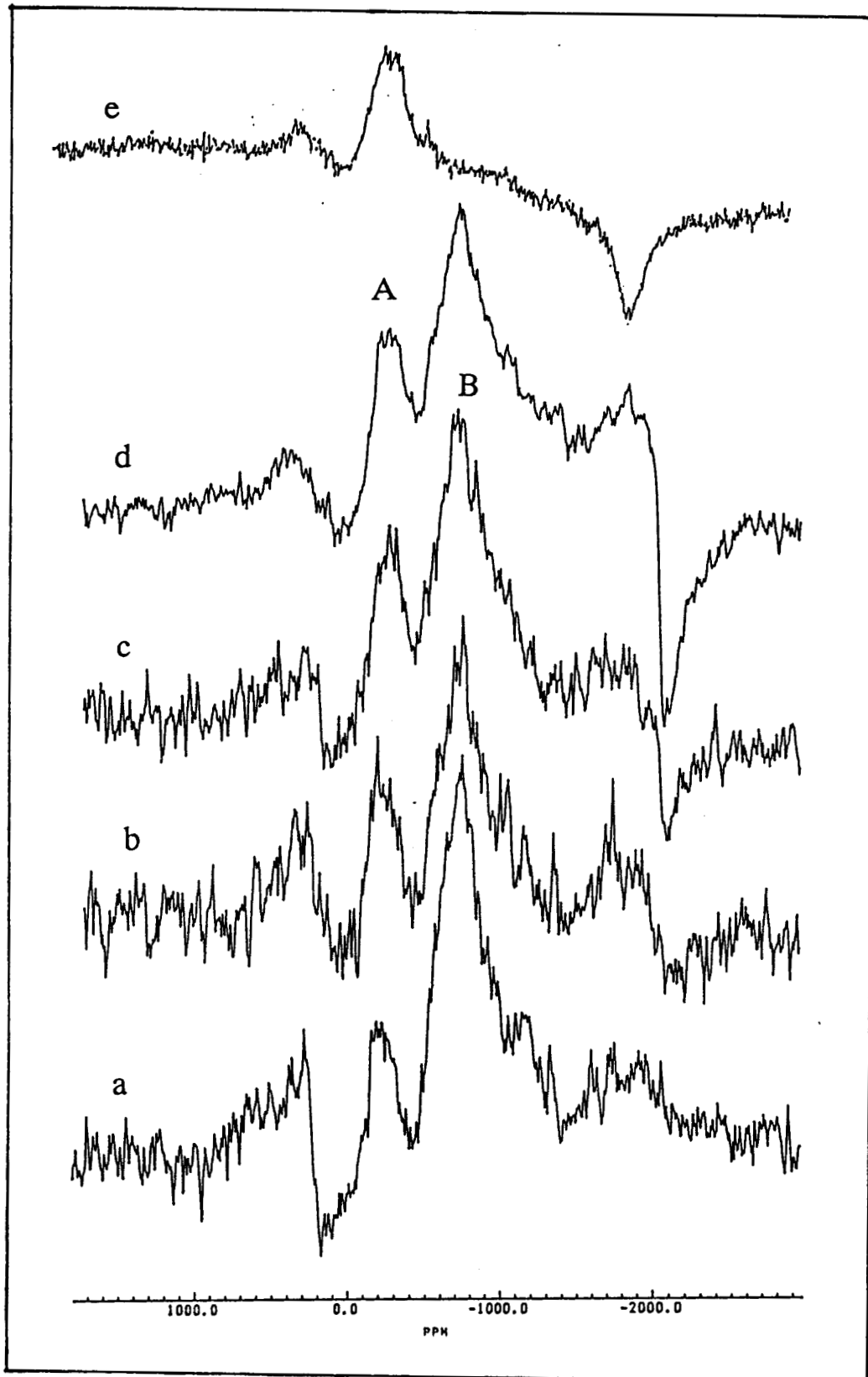
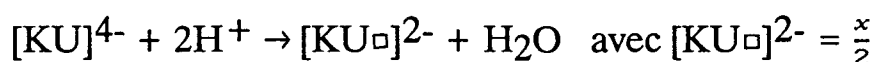
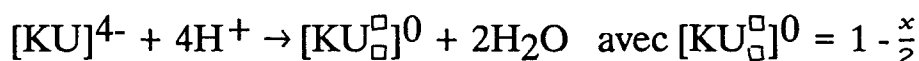
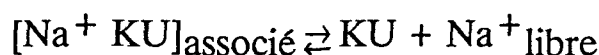


fig.IV.5. Spectres RMN ^{51}V de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de quelques sels acides de sodium à différentes teneurs en Na
a) H_4 b) $\text{Na}_{0,1}\text{H}_{3,9}$ c) $\text{Na}_{0,5}\text{H}_{3,5}$ d) Na_1H_3 e) $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}$

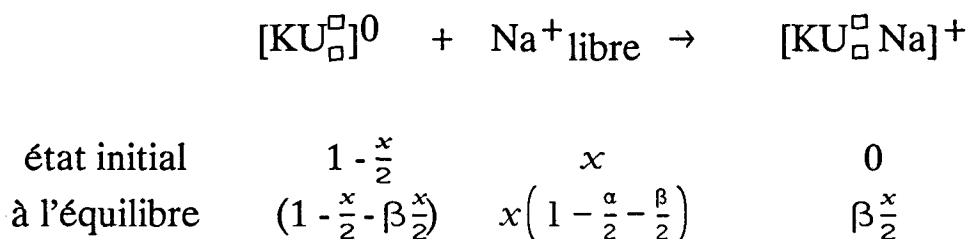
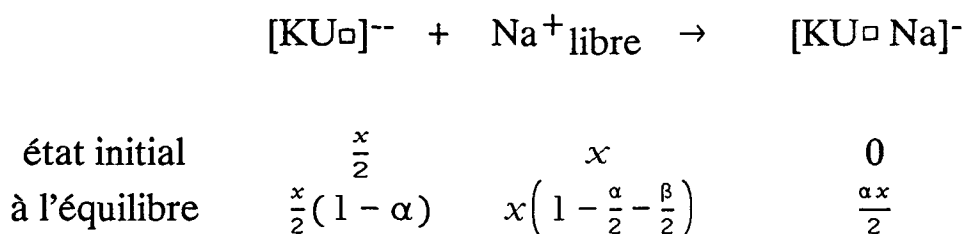
Deux lacunes en oxygène ($4H^+$) peuvent se former sur l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$. Une fois les protons acides substitués partiellement par un alcalin tel que Na^+ ($x \leq 2$), et avec le départ de l'eau de constitution, des molécules de Keggin monolacunaires et bilacunaires coexisteront. Sachant que la notation KU est utilisée pour unité de Keggin, nous pouvons dresser les équations suivantes, pour une mole de KU contenant x mole Na^+ :



Nous avons bien vu que le signal B disparaît totalement pour $x = 1,5$, alors qu'il existe encore pour $x = 1$. Pour $x = 1,5$, un cation Na^+ serait donc associé à une unité de Keggin et empêcherait complètement la formation de lacunes sur le vanadium; il devrait donc exister des cations Na^+ libres. En considérant l'équilibre général :



les réactions et les équilibres suivants pourront avoir lieu :



Le signal B qui correspond à l'existence des ions V^{5+} monolacunaires et bilacunaires non associés au sodium sera attribué à la concentration de ces espèces à l'équilibre :

$$\text{signal B} = 1 - x \frac{(\alpha + \beta)}{2}$$

α et β étant les coefficients d'association de Na^+ avec l'unité de Keggin, soit $\gamma = \frac{\alpha + \beta}{2}$. Les différentes proportions en sodium seront alors :

$$\text{sodium lié} = \gamma x$$

$$\text{sodium libre} = x(1 - \gamma).$$

Le signal B est nul pour $x = 1,5 \Rightarrow B = 1 - x\gamma = 0$ donc $\gamma = 0,67$.

En partant de l'hypothèse que tous les vanadium sont à l'état lacunaire pour l'acide ($x = 0$) anhydre, un signal B serait attendu avec disparition totale du signal A. Ce qui, en réalité, n'est pas le cas. Un certain équilibre aurait donc lieu entre les espèces lacunaires et les unités de Keggin dont les ions V^{5+} sont dans un environnement octaédrique classique. Un facteur correctif approché interviendra dans les calculs.

Posons $A + B = 1$ (A et B pour signal A et signal B respectivement)

expérimentalement $A = B/7$ pour $x = 0$

Le signal responsable des unités de Keggin lacunaires est donc :

$$B_1 = B - A = B - B/7 = 6/7 B = \frac{6}{7}(1 - \gamma x)$$

$$A_1 = 1 - B_1 = 1 - 6/7 B = \frac{1 + 6\gamma x}{7}$$

d'où en étudiant le rapport R des aires des 2 signaux $\frac{B_1}{A_1}$, nous en déduisons la

$$\text{relation entre } \frac{B_1}{A_1} \text{ et } \gamma: R = \frac{B_1}{A_1} = \frac{6(1 - \gamma x)}{1 + 6\gamma x}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{1 - R/6}{x(1 + R)}$$

Les proportions en sodium libre et lié ainsi que celles des unités de Keggin lacunaires peuvent donc être calculées à partir du rapport des signaux mesuré expérimentalement; elles figurent dans le tableau IV.2.

x	$R = \frac{B_1}{A_1}$	$\gamma = \frac{1}{x(R+1)}$	Na ⁺ libre	Na ⁺ lié	[KU _□] ⁰ + [KU _□] ²⁻ localisées sur V
0	7,3				1
0,1	3,7	0,82	0,018	0,082	0,92
0,5	3,1	0,24	0,38	0,12	0,88
1	3,5	0,18	0,82	0,18	0,82
1,5	0	0,67	0,5	1	0

tableau IV.2. Les proportions des différentes espèces hypothétiques existant à l'état anhydre en fonction de la teneur en Na.

Ce modèle n'est pas totalement satisfaisant car il ne tient pas compte de la possibilité de déshydratation "intermoléculaire" des unités de Keggin et de son incidence sur la structure secondaire. L'observation RMN ⁵¹V des petits signaux C et D semble, en effet, être liée à un mécanisme de déshydratation plus complexe, accompagné d'une réduction partielle des V⁵⁺ en V⁴⁺, et ces signaux sont négligés dans le modèle présenté ci-dessus.

Néanmoins, ce modèle phénoménologique simpliste, basé sur l'existence de lacunes localisées sur le vanadium et liées à l'observation d'un signal RMN ⁵¹V de type B, apparaît relativement cohérent. En particulier, il rend compte de l'effet du sodium et plus spécialement de la chute très importante de l'intensité du signal B entre x = 1 et x = 1,5. La quantité de sodium introduite ne serait donc pas à part entière dans la structure de Keggin. Certains Na⁺

apparaissent liés aux ions vanadium (vraisemblablement par l'intermédiaire des O_d de V); ce qui inhibe la modification de la sphère de coordination des V^{5+} lors du passage à l'état anhydre. Un équilibre intervient et la proportion des Na^+ liés croît avec x . Le restant est donc du sodium libre qui ne bloque pas l'entourage de l'octaèdre VO_6 ; ce qui permet aux oxygènes de partir avec les protons acides laissant place à des lacunes anioniques.

Ce modèle montre que la salification de l'acide par le sodium peut être considérée, de manière analytique, comme un "dosage" des lacunes localisées sur le vanadium, dans l'anhydride lacunaire.

Pour $x \leq 1$, le nombre total de vanadium lacunaire reste élevé et diminue très légèrement quand x croît de 0,1 à 1. Cependant, il convient de remarquer que les vanadium portant deux lacunes sont statistiquement de moins en moins probables lorsque x croît, et ceci est vraisemblablement corréléable aux propriétés catalytiques.

Le fait que les hétéropolyanions faiblement substitués donnent de meilleurs résultats catalytiques que ceux ayant une teneur en Na supérieure à 1, montre bien que l'existence, dans l'état anhydre, de lacunes sur le vanadium est indispensable. Mais, ces catalyseurs se désactivent très rapidement et sont devant l'impossibilité d'être menés à l'échelle industrielle.

Cette chute rapide des performances des HPA au sodium nous fait penser qu'avec Na^+ lié et libre, il y a trop de lacunes pour obtenir un catalyseur stable (faible teneur), ou pas assez pour avoir un catalyseur actif et sélectif (forte teneur). Par la suite, l'intérêt fut porté au cuivre comme contre-ion, vus les résultats satisfaisants qu'il a présentés pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.

b) $\text{Cu}_y\text{H}_{4-2y}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

L'étude comprend les échantillons d'hétéropolyanions contenant de 0,3 à 1 Cu par structure de Keggin. Comme dans le cas de l'acide, la caractérisation par RMN ^{51}V des HPA au cuivre massiques montre l'apparition après déshydratation à 320°C d'un signal de type B, lié à la formation de lacunes dans l'environnement des V^{5+} [fig.IV.6]. L'intensité relative de ce signal B reste pratiquement la même que pour l'acide pur jusqu'à $0,5 \text{ Cu}^{2+}$ par unité de Keggin, puis elle commence à décroître lorsque l'on passe de 0,5 à 1 Cu.

Les rapports des signaux $\frac{B}{A}$ également calculés pour les différentes teneurs en cuivre sont comparés à ceux des HPA substitués au sodium [fig.IV.7] et présentés au tableau IV.3.

y	$\frac{B}{A}$
0	7,3
0,3	7
0,5	6,6
1	1

tableau IV.3. Evolution du rapport $\frac{B}{A}$ en fonction

de la teneur de l'HPA en cuivre.

Rappelons que les signaux C et D symétriques de B, déjà observés dans le cas de l'acide pur, sont également visibles pour les sels de cuivre, mais avec une intensité nettement plus importante que dans le cas de l'acide. Ces signaux sont ici encore caractéristiques d'une interaction dipolaire entre certains ions V^{5+} lacunaires responsables du signal B et des ions paramagnétiques voisins

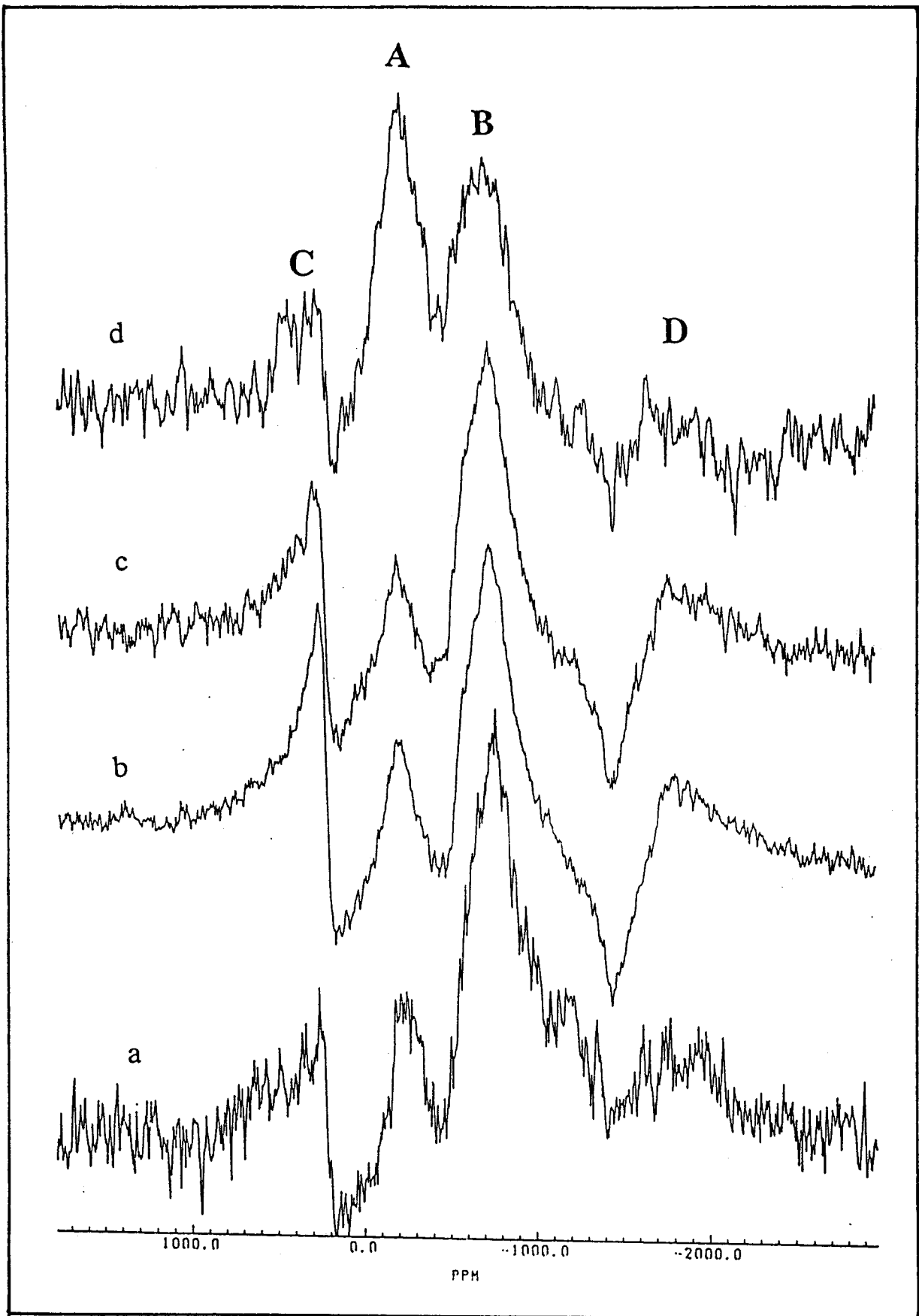
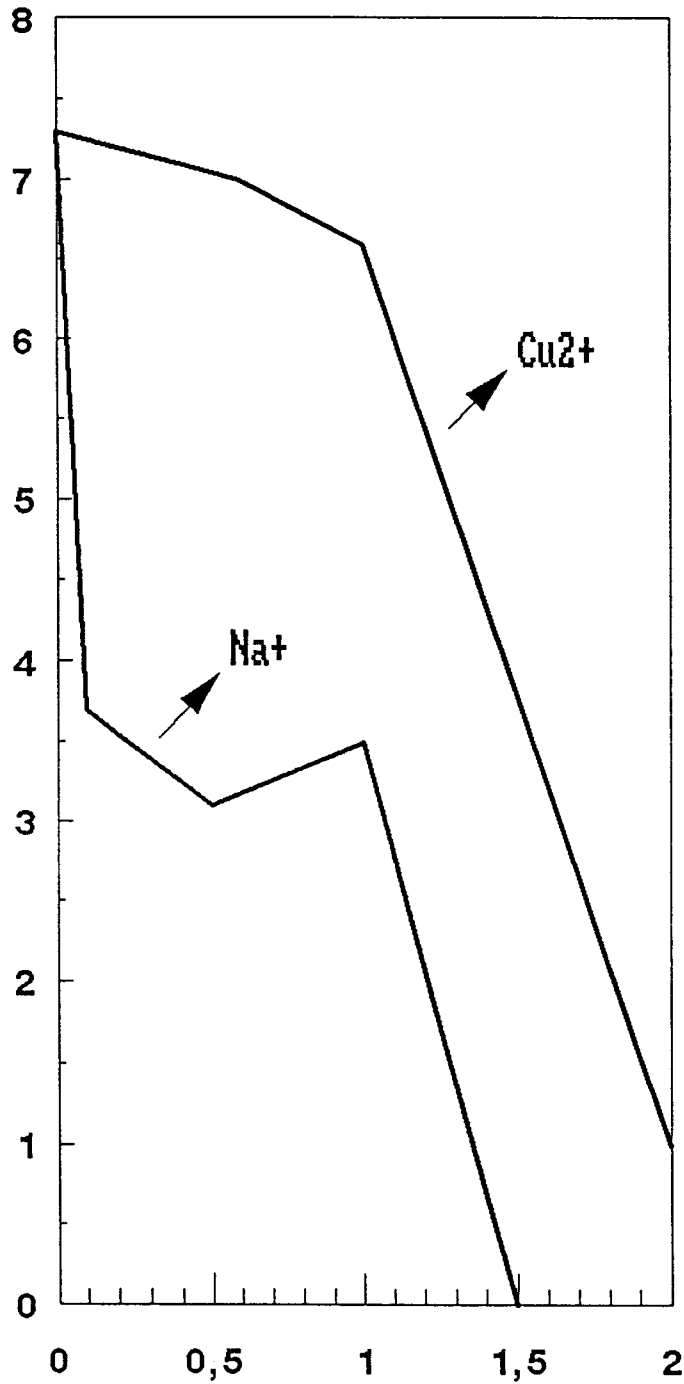


fig.IV.6. Spectres RMN ^{51}V de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de quelques sels acides de cuivre à différentes teneurs en Cu

a) H_4 b) $\text{Cu}_{0,3}\text{H}_{3,4}$ c) $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3$ d) Cu_1H_2

B/A



charge correspondant à la teneur en contre-ion

fig.IV.7. Le rapport des signaux RMN ^{51}V B/A en fonction de la charge en contre-ions Cu^{2+} et Na^{+}

tels Cu^{2+} et V^{4+} . La distance entre ces ions reste, comme dans le cas de l'acide, du même ordre de grandeur que la dimension de la molécule d'HPA. Cette observation assez générale semble donc bien être liée à un arrangement très particulier de la structure secondaire de l'HPA anhydre. D'autres informations concernant la structure secondaire sont donc nécessaires; elles seront traitées dans la suite de ce chapitre.

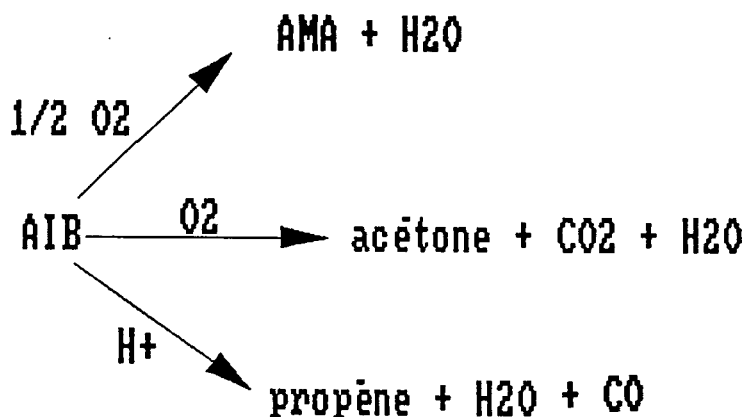
Le cuivre inhibe beaucoup moins que le sodium la formation des espèces vanadium lacunaires responsables du signal B, et il apparaît de surcroît qu'une certaine quantité de cuivre soit nécessaire pour obtenir un bon catalyseur. La teneur $y = 0,5 \text{ Cu}^{2+}$ s'est avérée catalytiquement la meilleure. Serait-ce alors la quantité adéquate qu'il faut introduire pour avoir la proportion nécessaire en lacunes sur le vanadium ? Ce qui est sûr c'est que le contre-ion doit avoir un effet autre que limiter le nombre de lacunes sans les éliminer; cet autre paramètre lié au cuivre doit donc intervenir en catalyse et il sera élucidé dans la suite de notre étude.

III. SITES CATALYTIQUES ET CONTRE-IONS

Lors de l'étude RPE de l'adsorption d'AIB à 340°C sur le catalyseur $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, Feumi - Jantou [18] déduit que seul le vanadium est concerné du point de vue redox et que, en présence d'eau, le molybdène ne se réduit pas. Deux sites V^{4+} ont été mis en évidence : un site II dont l'existence est liée à la présence d'eau et qui intervient dans la formation du propène; un site I qui a été attribué à un réarrangement possible de l'hétéropolyanion en absence d'eau (anhydride intermoléculaire) et qui serait favorable à la production de l'AMA. La transformation réversible $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ a conduit l'auteur à confirmer l'effet positif de l'eau sur la stabilité thermique de ce catalyseur. En plus, par spectroscopie infrarouge, il a été observé que

les liaisons Mo--O--V sont les plus affectées lors de la réduction et que les atomes d'oxygène de pont semblent préférentiellement consommés dans le processus d'oxydoréduction.

Rappelons que les produits de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique se forment selon :



C'est un mécanisme redox qui mène à l'acide méthacrylique et l'acétone; et un autre acido-basique qui conduit au propène. La formation de ce dernier nécessite donc la présence d'un acide de Brönsted. D'ailleurs, Ernst [19] a démontré que trois sites distincts sont nécessaires pour la formation du propène, de l'acétone et de l'acide méthacrylique.

De notre côté, nous avons également adopté la RPE, qui est une technique de très grande sensibilité, dans le but d'apporter des informations complémentaires concernant la caractérisation des hétéropolyanions contenant différents contre-ions. Les échantillons ont été traités pendant une heure, à différentes températures et sous atmosphères distinctes dans un réacteur à lit fixe muni d'un tube RPE et permettant d'effectuer les mesures sous atmosphère contrôlée. Les mesures ont été réalisées systématiquement à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77K).

III.1. Les sites dans $H_4PVMo_{11}O_{40}$

L'évolution du signal V^{4+} a été suivie en RPE en fonction de la température, et ce pour l'hétéropolyacide massique $H_4PVMo_{11}O_{40}$. Le composé a été traité sous trois atmosphères différentes (inerte, oxydante et réductrice) dans le but d'étudier le comportement du catalyseur vis à vis de chacune d'elles.

a) Atmosphère inerte : He

Les signaux RPE observés à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77K) sont comparables. L'augmentation de l'intensité apparente à 77K respecte approximativement la loi de Curie. Aucun changement significatif de la forme du signal n'est noté. Donc, il n'y a pas d'espèces supplémentaires détectables à 77K; mais, à basse température, la vitesse de relaxation spin - réseau est plus lente, ce qui permet d'avoir une meilleure résolution.

Les spectres de l'hétéropolyacide révèlent la présence d'ions V^{4+} ; quant aux ions Mo^{5+} , ils sont pratiquement inexistants [fig.IV.8]. A l'état initial, la présence des ions paramagnétiques V^{4+} dans le solide est liée à la méthode de préparation : des traces d'agents réducteurs existant dans les réactifs utilisés dans la synthèse de l'acide sont susceptibles de réduire le vanadium; cependant le taux de réduction reste faible.

L'échantillon traité sous helium pendant une heure à température ambiante présente un spectre anisotrope avec une structure hyperfine bien résolue; soit huit raies parallèles et huit raies perpendiculaires (^{51}V , $I = 7/2$). Après chauffage à 50, 100, 150 et 200°C, deux signaux V^{4+} sont détectés dont l'un (II) s'apparente au signal initial (i) et l'autre (I') n'est pas bien défini à cause de la superposition avec le premier, ce qui ne permet pas de mesurer les paramètres g et A des raies perpendiculaires. Par contre, un traitement à

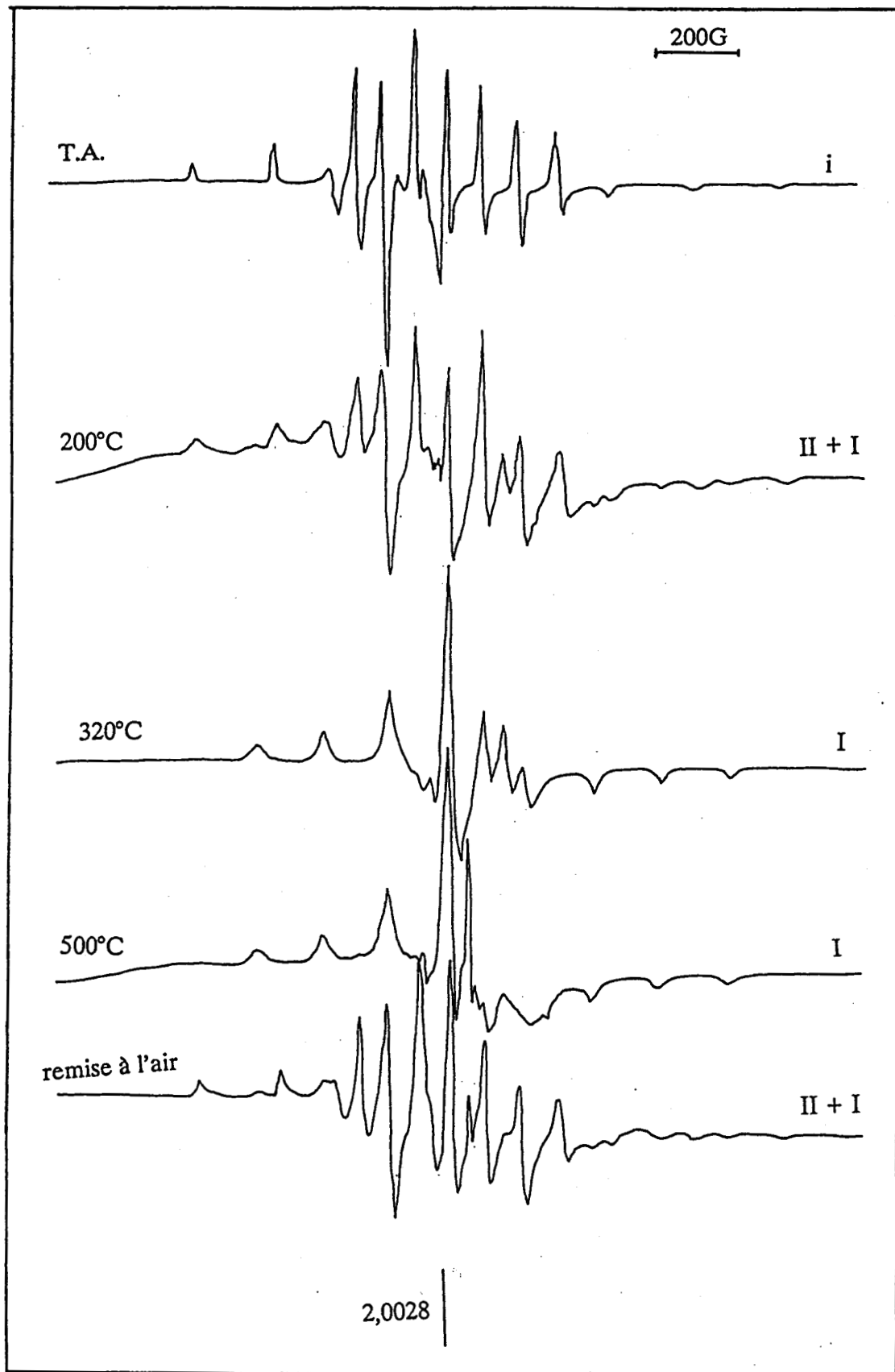


fig.IV.8. Spectres RPE obtenus à 77K pour l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ traité sous He à différentes températures.

320°C ne laisse apparaître qu'un seul site I. Décomposé à 500°C, l'hétéropolyacide présente toujours le même site vanadium I. Mais, une fois remis à l'air, deux sites (II et I) sont de nouveau observables. Les différents paramètres sont présentés dans le tableau IV.4.

traitement	site	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)
T.A.	i	1,988	1,931	82,7	206,9
50°C	II	1,988	1,933	84,6	222,4
	I'		1,956		183,6
100°C	II	1,988	1,931	83,1	207
	I'		1,959		182,9
150°C	II	1,986	1,935	84,8	210,7
	I		1,928		170,7
200°C	II	1,991	1,931	86,8	207,4
	I		1,926		165,7
320°C	I	1,972	1,923	50,7	165,8
500°C	I	1,973	1,930	50,3	164,8
remise à l'air	II	1,986	1,933	82,9	205
	I		1,928		165,7

tableau IV.4. Paramètres RPE des signaux détectés à 77K pour l'hétéropolyacide traité sous He à différentes températures.

La spectroscopie RPE met donc en évidence différents sites de vanadium (IV). A l'état initial, le site i est caractéristique des ions paramagnétiques V^{4+} dus à la méthode de synthèse. En chauffant à 50 et 100°C, quelques molécules d'eau de cristallisation sont éliminées; ce qui laisse les ions V^{4+} dans deux environnements différents : la majorité se trouve dans le site II apparenté au site initial et qui semble lié à l'hétéropolyacide hydraté, et une minorité occupent le site I' lié au départ d'une partie de l'eau de cristallisation. En déshydratant à 150 et 200°C, il est sûr que $H_4PVMo_{11}O_{40}$ se trouve dépouillé de toute son eau de cristallisation : les deux signaux II et I' coexistent toujours; mais une évolution du dernier signal I' est remarquable, ce qui laisse entrevoir l'apparition de certains ions V^{4+} dans le site I. Ceci est probablement dû à la perturbation causée par la perte totale de l'eau de cristallisation. Traité à 320°C, le composé perd son eau de constitution et se trouve à l'état anhydre. Il n'y a que le signal I qui subsiste pendant que II disparaît complètement. Une fois décomposé à 500°C, les ions V^{4+} des molécules de Keggin se trouveraient toujours dans le site I. Mais, la remise à l'air de l'hétéropolyacide décomposé fait réapparaître deux signaux apparentés à II et I.

Ces résultats viennent confirmer ceux de Feumi - Jantou [18] obtenus après des traitements proches des conditions de travail durant la réaction. Le signal II serait donc attribuable à l'hétéropolyacide hydraté; et il ne serait pas illogique que ce site - étant le plus acide - soit responsable de la formation du propène. Il ne disparaît qu'après l'élimination de l'eau de constitution à 320°C. L'environnement des ions V^{4+} se trouve alors touché par le départ des quatre protons acides avec deux oxygènes du réseau; ces ions paramagnétiques occuperont tous le site I correspondant à l'état anhydre. Il est fort probable que ce site soit lié à la formation de l'acide méthacrylique. Ce qui est remarquable est que la remise à l'air de l'échantillon décomposé fait réapparaître le site II; cette réversibilité sous l'effet de l'oxygène de l'air met en évidence l'influence de l'atmosphère sur l'existence des sites I et II, même après destruction de l'HPA à 500°C.

Ces derniers résultats montrent toutefois qu'il convient d'être prudent dans les interprétations RPE car, des signaux de types proches de I et II semblent être observés de manière très générale sur des composés au vanadium [tableau IV.5]. Ils n'apparaissent donc pas caractéristiques du vanadium dans la structure de Keggin.

Echantillon	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)	référence
V_2O_5 gel	1,981	1,913	66	176	[20]
V_2O_5 / SiO_2 H_2 à $500^{\circ}C$ / H_2O à $25^{\circ}C$	1,974	1,937	70	197	[21]
$V_2O_5 SiO_2$ H_2 à $500^{\circ}C$ / H_2O à $20^{\circ}C$	1,982	1,922	72	182	[22]
$VOPO_4, 2H_2O$	1,99	1,94	85	190	[23]
$VOCl_2, 3N HCl$ solution gelée	1,981	1,932	71,8	182,6	[24]
complexe V(IV) (THF à $-150^{\circ}C$)	1,984	1,954	62	182	[25]
$VW_5O_{19}^{4-}$	1,969	1,949	60,8	167,1	[26]

tableau IV.5. Paramètres RPE tirés de la littérature de quelques complexes de vanadium (IV).

b) Atmosphère oxydante : O₂

Afin d'étudier l'influence d'une atmosphère oxydante sur le comportement du catalyseur, l'hétéropolyacide massique a été traité sous flux d'oxygène à différentes températures. Les mesures effectuées en RPE à la température ambiante et à celle de l'azote liquide sont comparables; cependant, les spectres obtenus en chauffant jusqu'à 200°C présentent un large signal isotrope qui se superpose aux signaux de vanadium (IV) [fig.IV.9]. Ce signal large, qui n'est détecté qu'à 77K, serait le résultat de fortes interactions dipolaires. Sa présence diminue la résolution des raies hyperfines et rend l'exploitation des spectres plus délicate.

En fait, l'hétéropolyacide traité sous flux d'oxygène pendant une heure à la température ambiante présente un signal anisotrope (i) ayant pratiquement les mêmes paramètres que celui de l'état initial sous helium. En plus de i, comme nous l'avons signalé ci-dessus, un signal très large attribué aux interactions dipolaires apparaît à 77K. A partir de 50°C et jusqu'à 150°C, il se trouve superposé à deux signaux de V (IV). L'identification de ces signaux et la mesure des différents paramètres semblent être délicates à cause du chevauchement des raies. Mais, il semblerait qu'un signal apparenté à I s'intensifie à 100°C aux dépens du signal proche de II. D'ailleurs, Fricke et al. [27] ont observé après un traitement sous air à des températures inférieures à 100°C un signal proche de II qu'ils ont attribué à l'association d'un proton ou d'un ion hydroxonium avec l'oxygène terminal de l'octaèdre VO₆.

Une fois l'hétéropolyacide calciné à 200°C, il se trouve dépouillé de toute son eau de cristallisation. Il n'y a qu'un seul signal observable; il est facilement attribué au site I. Il persiste seul à 320°C, mais avec une intensité relative plus importante. A 400°C, un signal très large et peu intense vient s'ajouter à I. Un nouveau signal III superposé à un signal large est observé à 500°C, il est probablement dû à la décomposition de l'HPA [27]. Les paramètres des différents signaux observés figurent au tableau IV.6.

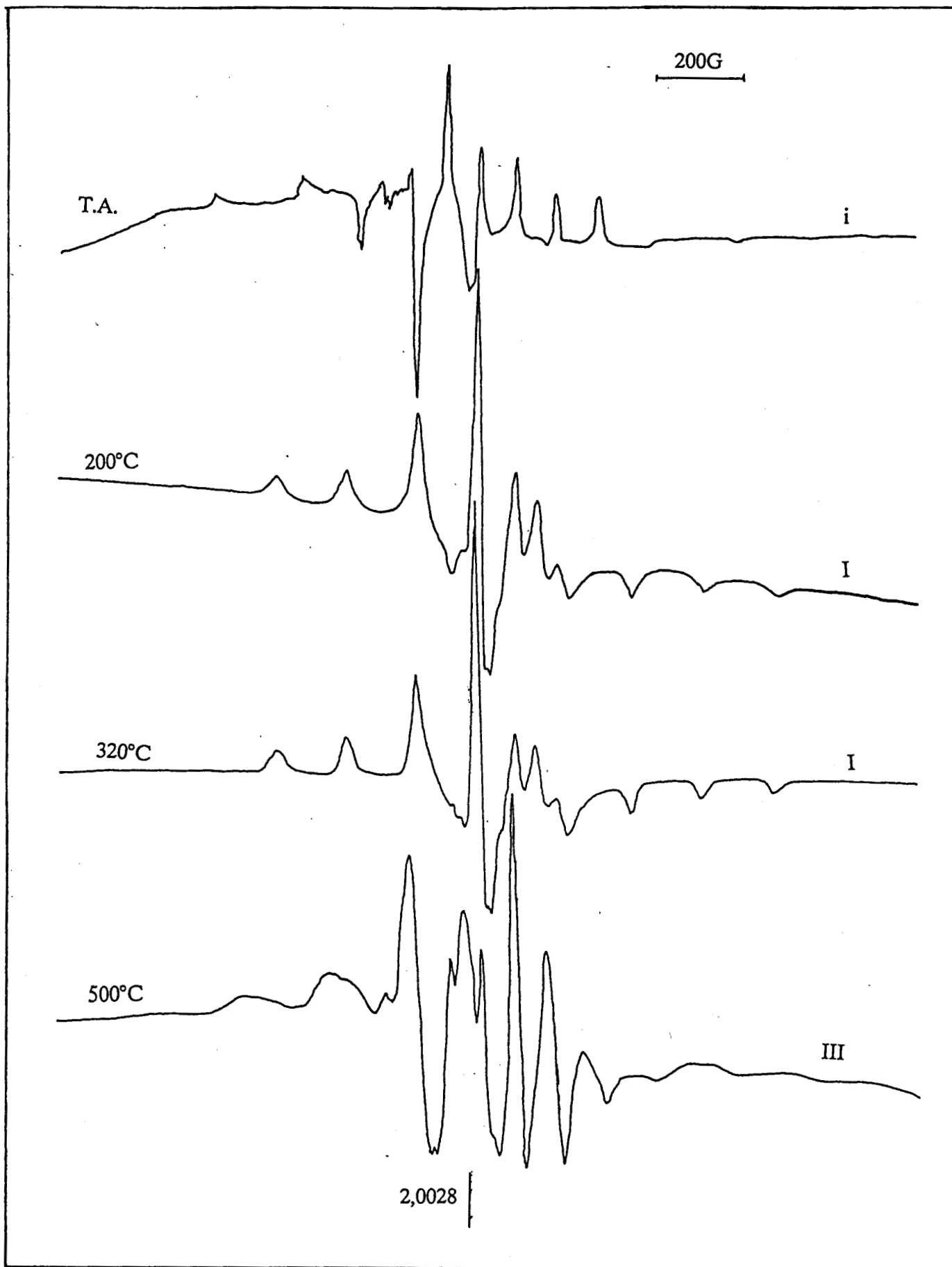


fig.IV.9. Spectres RPE obtenus à 77K pour l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ traité sous O_2 à différentes températures.

traitement	site	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)
T.A.	i	1,986	1,932	82,6	205
50°C	II	1,994	1,929	82,8	207,8
	I'		1,950		190
100°C		1,966	1,916	91,4	205,7
			1,889		193,4
150°C		1,963	1,925	55,3	166,7
			1,934		148,3
200°C	I	1,971	1,926	51,4	166
320°C	I	1,970	1,927	50,7	164,7
400°C	I	1,971	1,928	50,4	164,8
500°C	III	1,950	1,920	65	191,8

tableau IV.6. Paramètres RPE des signaux détectés à 77K pour l'hétéropolyacide traité sous O₂ à différentes températures.

Il est notoire que les mêmes types de sites existent après traitement thermique sous He et sous O₂. Mais, le signal I attribué aux ions V⁴⁺ de l'HPA anhydre et supposé responsable de la formation de l'AMA apparaît à plus faible température (200°C) sous oxygène. L'oxydation de l'hétéropolyacide favoriserait alors le départ des protons (sous forme d'eau) à 120°C plus tôt que le traitement sous flux de gaz inerte; ce qui ferait disparaître le signal II. Il semble de même que la présence d'oxygène joue négativement sur la stabilité thermique des HPA. Remarquons également que sous O₂ comme sous He, ce sont les ions V⁴⁺ qui sont détectés et pas les ions Mo⁵⁺.

c) Atmosphère réductrice : H₂

L'hétéropolyacide est réduit sous un flux d'hydrogène dilué dans l'hélium dans le rapport H₂ / He = 1 / 10. Dans ce cas, deux signaux sont détectés même après réduction à la température ambiante [fig.IV.10]. A 200°C, le signal I apparaît seul. Un signal large S vient se superposer à I à 320°C. S est majoritaire à 500°C. Mais, après remise à l'air, le composé redonne un signal II. Les différents paramètres RPE sont présentés au tableau IV.7.

Notons que l'atmosphère réductrice favorise l'existence de V⁴⁺ et intensifie les signaux; par contre, les ions Mo⁵⁺ ne sont toujours pas détectables même à températures élevées. Ce résultat est en contradiction avec Fricke et al. [28] qui ont détecté un signal Mo⁵⁺ à partir de 377°C. Ils ont aussi noté la moindre stabilité thermique des HPA sous atmosphère réductrice. Ils ont de même observé le signal large S de 150°C à 500°C qu'ils ont attribué aux interactions dipôle - dipôle des ions paramagnétiques.

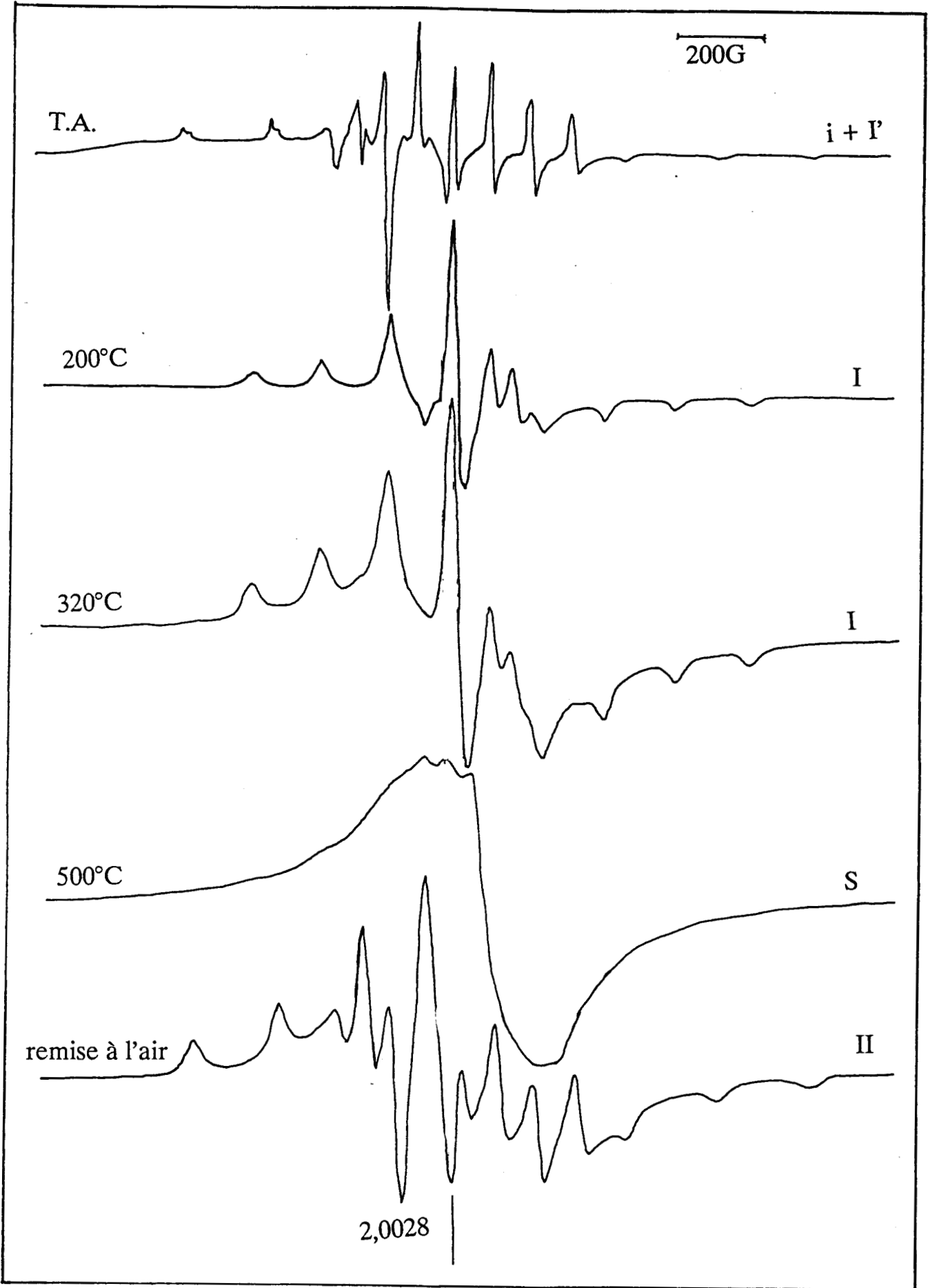


fig.IV.10. Spectres RPE obtenus à 77K pour l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ traité sous H_2 à différentes températures.

traitement	site	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)
T.A.	i	1,986	1,927	85,4	209,7
	I'		1,953		191,4
150°C	I	1,952	1,923	48,6	165,7
			1,934		149,7
200°C	I	1,974	1,929	51,8	180,3
320°C	I	1,976	1,929	51,4	180,3
500°C	S	$g_{iso} = 1,953 \quad \Delta H_{pp} = 150 - 300 \text{ G}$			
remise à l'air	II	1,984	1,932	85,3	205

tableau IV.7. Paramètres RPE des signaux détectés à 77K pour l'hétéropolyacide traité sous H₂ à différentes températures.

d) Résultats RPE et littérature

Afin de comparer les paramètres RPE des signaux obtenus sur l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$, nous avons dressé un tableau résumant nos résultats et ceux des principales données bibliographiques [tableau IV.8].

site	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)	g_{iso}	ΔH_{pp} (G)	référence
i	1,982	1,928	80	205			[18]
i	1,986	1,927	82,6	205			ce travail
I	1,966	1,926	49	165			[18]
I	1,962	1,930	52,2	136			[27]
I	1,970	1,928	51,4	166			ce travail
II	1,982	1,930	78	205			[18]
II	1,956	1,926	41	163,4			[27]
II	1,981	1,930	77,7	204			[29]
II	1,986	1,931	83,1	205,7			ce travail
S						200-300	[18]
S					1,96-1,97	150-300	[27]
S					1,953	150-300	ce travail

tableau IV.8. Paramètres RPE des différents signaux V^{4+} observés sur $H_4PVMo_{11}O_{40}$ par différentes équipes.

e) Conclusion

De l'analyse de l'ensemble des résultats RPE découlent les conclusions suivantes [tableau IV.9] :

traitement	He	O ₂	H ₂
T.A.	i	i	i + ε I
50°C ≤ T < 200°C	II + ε I	II + I	I + ε II'
200°C	II + ε I	I	I
320°C	I	I	I + S
500°C	I	III + S	S
remise à l'air	II + ε I		II + S

tableau IV.9. Les différents sites V⁴⁺ existant dans l'hétéropolyacide H₄PVMo₁₁O₄₀ en fonction de l'atmosphère et de la température de traitement.

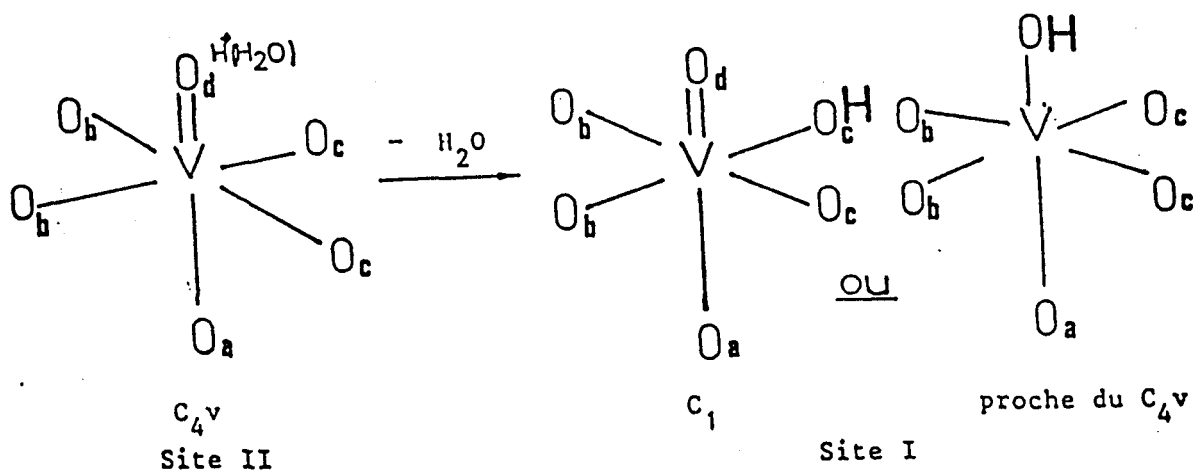
- La perte des molécules d'eau de cristallisation modifie l'environnement de l'ion V⁴⁺; ce qui explique la présence de deux sites de vanadium IV.

- Le site II serait le site acide et interviendrait dans la production du propène.

- La transformation du site I en site II est possible en présence d'eau.

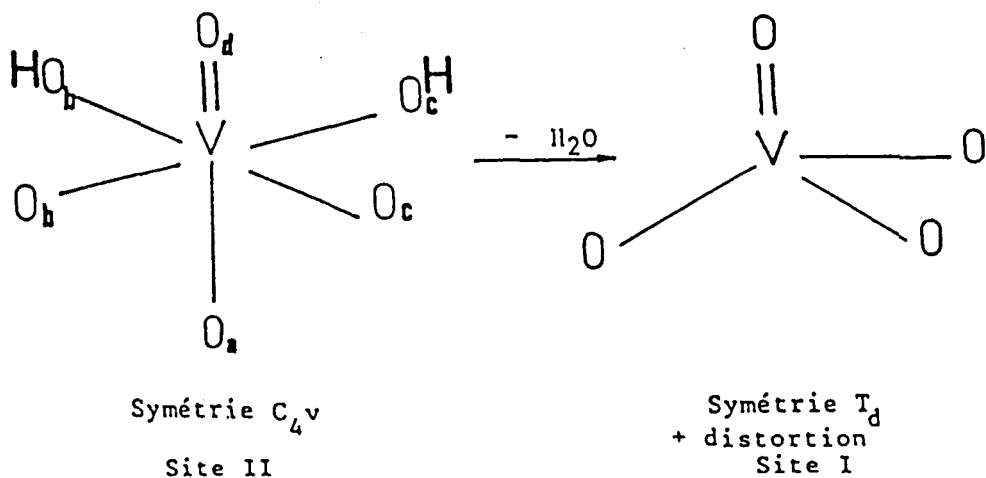
- Le site I qui existe à 320°C semble être caractéristique du catalyseur ayant perdu son eau de constitution. Cependant, I existe seul sous O₂ à 200°C,

température à laquelle l'HPA est censé être entouré de ses protons acides. Cette dernière observation est en accord avec le modèle proposé par le laboratoire du Professeur Hervé à Paris 6 [18] qui fait correspondre le site I à un vanadium lié à OH⁻. Cette équipe suggère également que la transformation site II / site I est due à un changement de l'environnement du vanadium (par protonation des ligands) sans changement du degré de coordination. Ce modèle nous paraît logique dans la mesure où le site I existe déjà à 200°C.



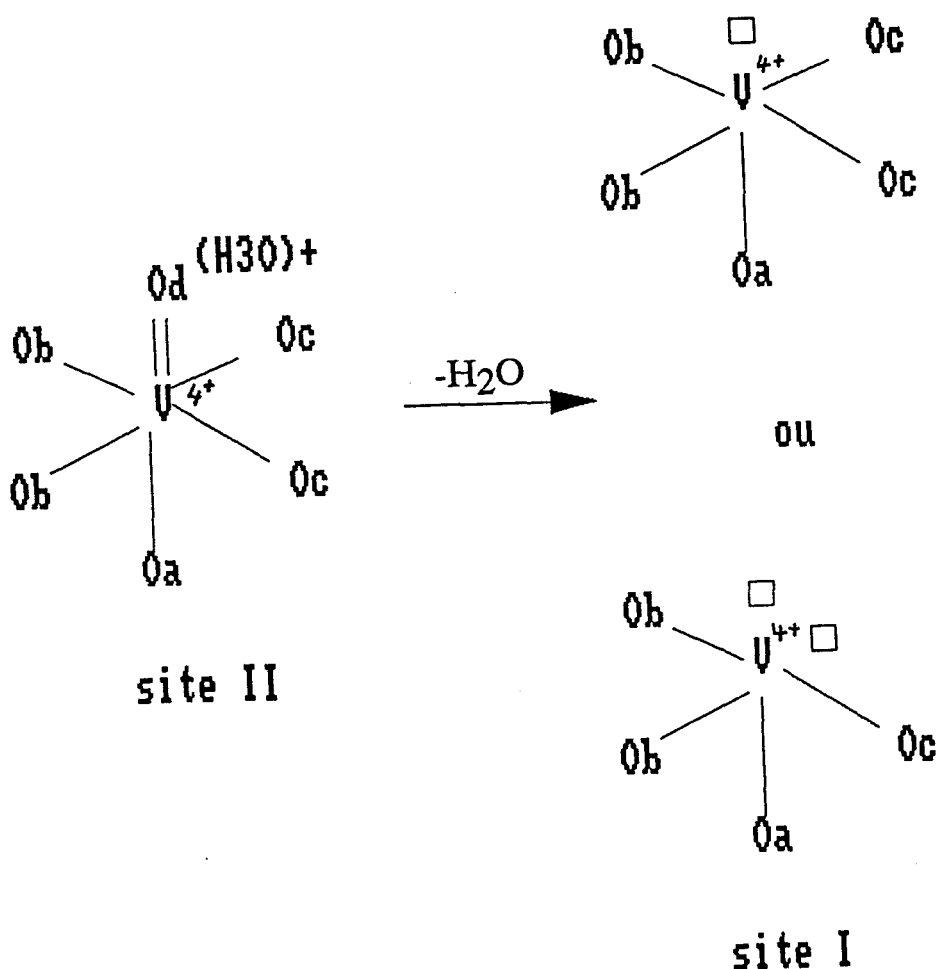
Mais il convient de rappeler que ce signal est aussi détecté seul à 320°C avec une intensité beaucoup plus importante ($I_{320^\circ\text{C}} / I_{200^\circ\text{C}} > 3$). Remarquons, de même, qu'il n'était que minoritaire sous He à 200°C. A quel site de vanadium correspondrait donc ce signal I ?

Les données de la littérature [30] suggèrent d'associer la transformation du site II en site I, lors de la déshydratation de V_2O_5 , à un changement de la symétrie du vanadium. Sa sphère de coordination passerait d'une géométrie octaédrique à une symétrie tétraédrique selon :



Ce problème a déjà été évoqué au laboratoire [31,32] sur des oxydes de molybdène supportés sur silice, et il a été proposé que Mo ne passe pas formellement à une symétrie tétraédrique lors de la déshydratation, mais plutôt à une configuration tétracoordinée bilacunaire.

N'oublions pas que la RMN ^{51}V large bande a démontré qu'à 320°C , un anhydride se forme avec des lacunes en oxygène localisées sur le vanadium. Ces conclusions tirées de la RMN, corrélées aux résultats RPE, rendent plus probable l'attribution de la configuration structurale suivante au vanadium :



Mais, le problème de l'existence du site I sous O_2 à 200°C reste posé car l'anhydride n'est pas encore formé. Notons que le départ des protons est facilité sous flux d'oxygène; ce qui faciliterait la formation de lacunes. Le site

I à 200°C pourrait donc provenir de la réduction des premières espèces lacunaires V^{5+} , qui seraient détectées en RPE étant donnée la grande sensibilité de cette technique.

III.2. Le contre-ion Na^+ et les sites catalytiques

Partant des résultats catalytiques obtenus avec les HPA au sodium, il nous est apparu intéressant de caractériser le sel acide $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$ dans le but d'étudier l'effet du contre-ion sur l'environnement du vanadium. Le solide massique a été traité dans les mêmes conditions que $H_4PVMo_{11}O_{40}$. Comme pour l'hétéropolyacide, seuls les ions paramagnétiques V^{4+} sont détectés [fig.IV.11], mais il présente en RPE un comportement différent de celui de l'acide. Les différents résultats sont résumés dans le tableau IV.10.

traitement	He	O ₂	H ₂
T.A.	i	i	i
T.A. < T < 200°C	I + II	II + ε I	II + ε I
200°C	I + II	I + II	I
320°C	II + ε I	II + ε I	II + I
500°C	II + ε I	II + ε I	II + S

tableau IV.10. Les différents sites V^{4+} existant dans le sel acide de sodium $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$ en fonction de l'atmosphère et de la température de traitement.

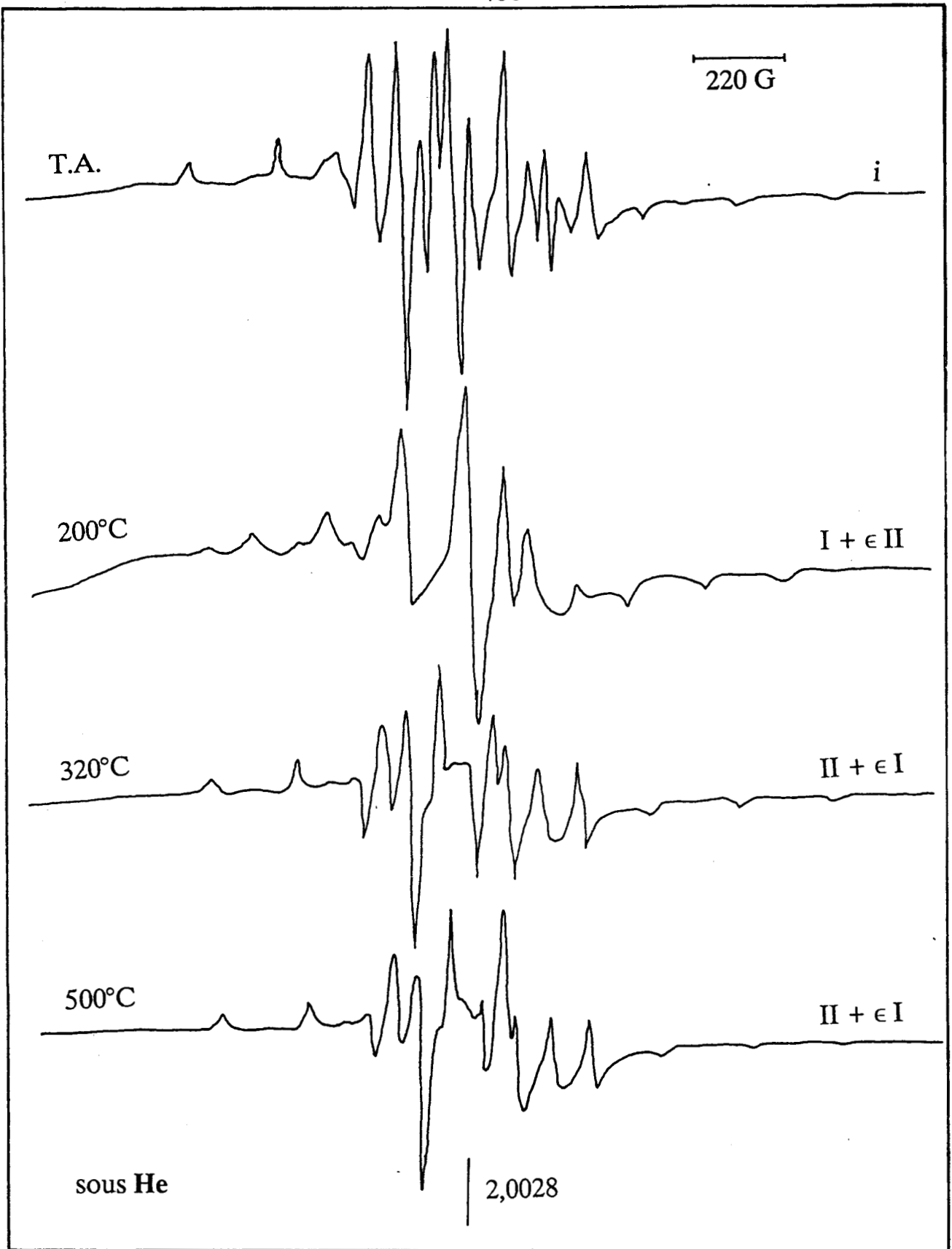


fig.IV.11. Spectres RPE obtenus à 77K pour le sel acide de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à différentes températures.

Nous déduisons qu'à 320°C, le sel acide de sodium ne se trouve pas dans le même état que l'acide; ce qui expliquerait la différence des performances catalytiques des deux catalyseurs. A cette température proche de celle de la réaction, la majorité du vanadium de $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ se trouve dans le site acide II qui est responsable de la formation du propène. En fait, le test a déjà montré que ce catalyseur favorise la production du propène aux dépens de celle de l'acide méthacrylique ($S_{\text{propène}} > 30\%$).

En plus, la persistante majorité du site II aux différentes températures de traitement nous confirme que la présence du sodium protège le vanadium par rapport à la déshydratation. L'analyse RPE est donc cohérente avec les résultats RMN ^{51}V qui ont prouvé que l'environnement du vanadium n'est pas perturbé en présence du sodium. Le contre-ion Na^+ défavorise donc l'existence du site I qui interviendrait dans le mécanisme redox menant à l'AMA.

III.3. Le contre-ion Cu^{2+} et les sites catalytiques

La présence du cuivre comme contre-ion a nettement amélioré les performances des hétéropolyanions pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique; elle a aussi joué un rôle positif sur la durée de vie du catalyseur. La caractérisation des HPA au cuivre par RPE s'est avérée indispensable, surtout que l'ion paramagnétique Cu^{2+} est une bonne sonde pour cette technique. L'étude a donc consisté à suivre l'évolution de $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en fonction de la déshydratation. Cet HPA fut traité - comme l'acide - sous différentes atmosphères, et les spectres RPE ont été toujours pris sous atmosphère contrôlée à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77K).

a) Spectres RPE

Les mesures effectuées sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité sous flux d'hélium montrent un signal anisotrope classique correspondant à l'ion Cu^{2+} en symétrie axiale : soit quatre raies hyperfines parallèles (le cuivre possède 2 isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu de spin nucléaire 3/2 et ayant des rapports gyromagnétiques voisins), la région des composantes perpendiculaires du spectre n'étant pas résolue. Ce signal persiste jusqu'à 200°C avec les paramètres : $g_{\perp} = 2,104$, $g_{//} = 2,349$ et $A_{//} = 110$ G. Il s'élargit à 320°C ($g_{\text{iso}} = 2,116$ et $\Delta H_{\text{pp}} = 235$ G), ce signal devient de plus en plus large à 500°C à cause des interactions dipolaires et/ou à cause d'une modification de la symétrie. Notons qu'en amplifiant, un signal relativement peu intense de l'ion V^{4+} est observé [fig.IV.12]. Des spectres similaires sont obtenus en traitant l'HPA sous flux d'oxygène; quant à l'hydrogène, il fait apparaître le signal large dès 200°C.

Le traitement de $\text{Cu}_1\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sous He a donné en RPE des spectres comparables à ceux obtenus sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ mais, avec une intensité plus importante des signaux Cu^{2+} et des signaux peu intenses de V^{4+} . Il est de même remarquable que l'élargissement des raies a lieu dans ce cas plus tôt que dans le cas précédent, ce phénomène est bien compréhensible car, suite à l'ajout de Cu^{2+} , les interactions dipolaires deviennent plus conséquentes.

b) Le contre-ion Cu^{2+} et l'état anhydre

Dans le but d'affiner les résultats RPE sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ masqué, nous avons calculé les intensités relatives des différents signaux obtenus après traitement sous He et O_2 [fig.IV.13]. Nous avons déduit que l'intensité du cuivre chute considérablement pendant la déshydratation entre 200 et 320°C. Feumi - Jantou [18] avait traduit une diminution de l'intensité du signal

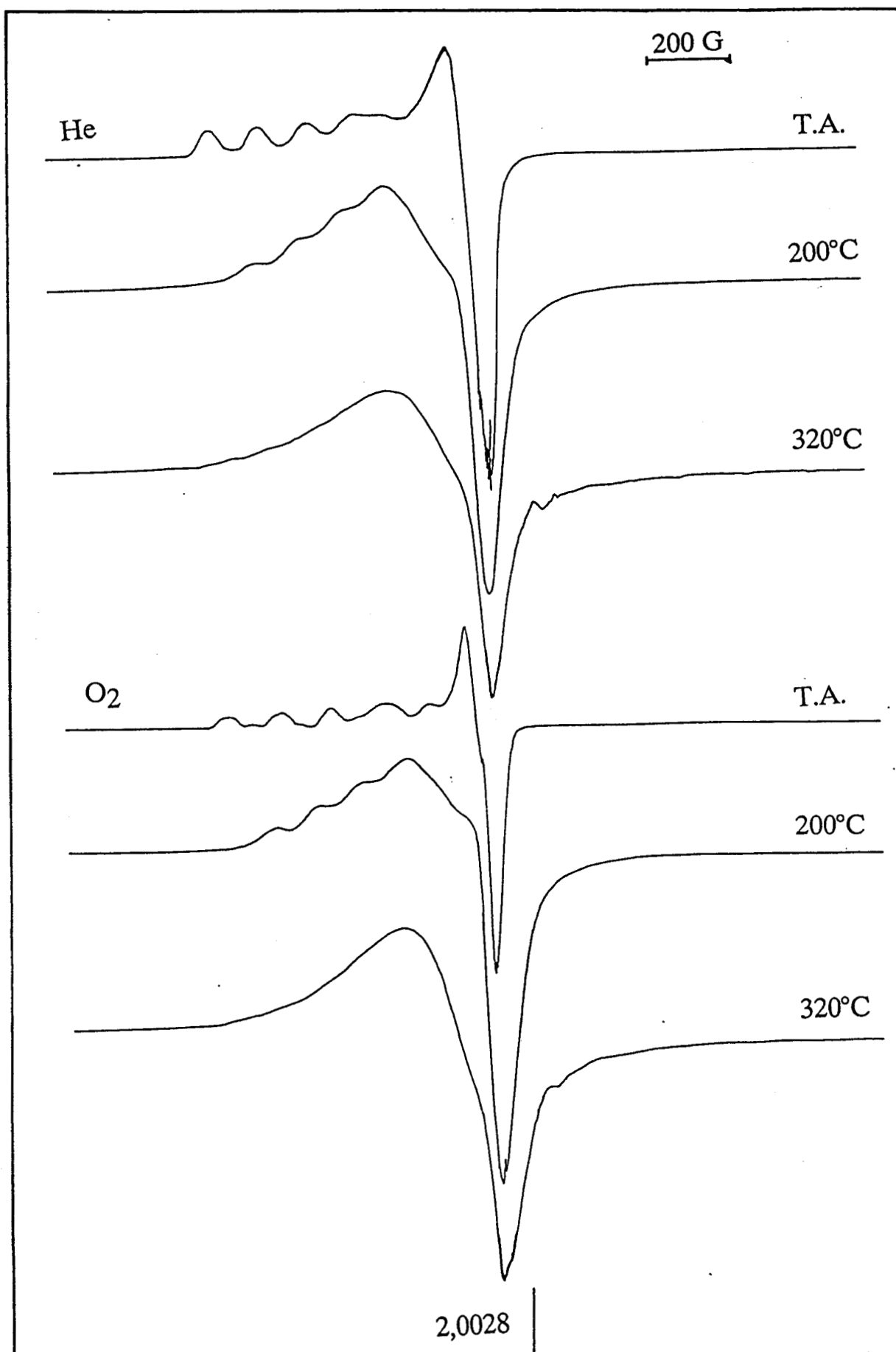


fig.IV.12. Spectres RPE obtenus à 77K pour le sel acide de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à différentes températures.

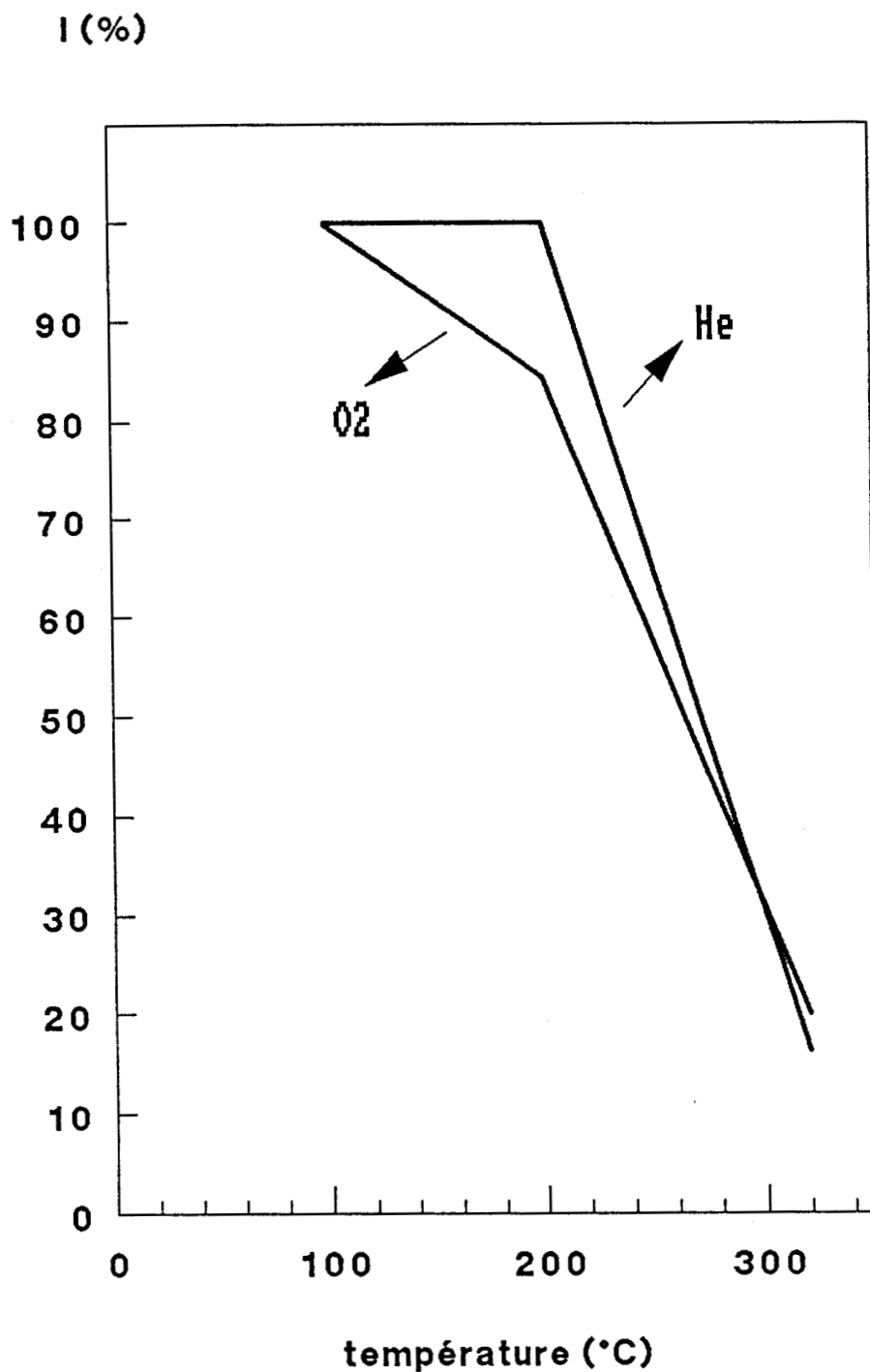


fig.IV.13. Evolution de l'intensité relative des signaux RPE de Cu^{2+} obtenus sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique en fonction de la température de traitement sous 2 atmosphères différentes : He et O_2 .

RPE de Cu^{2+} observée sous AIB + H_2O à 340°C par la réduction du Cu^{2+} en Cu^+ . En fait, nous avons déshydraté cet HPA au cuivre sous air à 320°C et nous avons effectué des mesures XPS in situ. Les spectres obtenus ne démontrent pas l'existence de Cu^+ [fig.IV.14]. Il s'avère alors que la chute d'intensité du signal Cu^{2+} en RPE n'est pas dû à une réduction du cuivre. Il s'agirait donc d'une agglomération des ions Cu^{2+} sous la forme d'agrégats de type oxyde de cuivre; rappelons que CuO ne donne pas de signal en RPE. Nous reviendrons sur cette observation importante dans le chapitre suivant.

III.4. Les sites catalytiques

L'analyse RPE des catalyseurs qui ont déjà travaillé dans la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB en AMA et qui ont été remis à l'air, montre l'existence d'une importante quantité d'ions V^{4+} sur les catalyseurs actifs, alors que quelques ions V^{4+} isolés sont observés sur les catalyseurs peu actifs (comme le sel acide de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$) [fig.IV.15].

D'autre part, dans la série des catalyseurs au cuivre, la comparaison grossière des intensités RPE des signaux relatifs aux ions V^{4+} observés après catalyse semble indiquer un maximum d'intensité de ce signal pour $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, qui est le plus actif et le plus sélectif [fig.IV.16].

Le vanadium apparaît donc bien corrélé au système redox du mécanisme catalytique; mais en plus, son efficacité redox semble aussi liée à la possibilité de former des espèces V^{5+} lacunaires à l'état anhydre (signal RMN ^{51}V de type B), c'est à dire également aux propriétés acido - basiques de l'HPA.

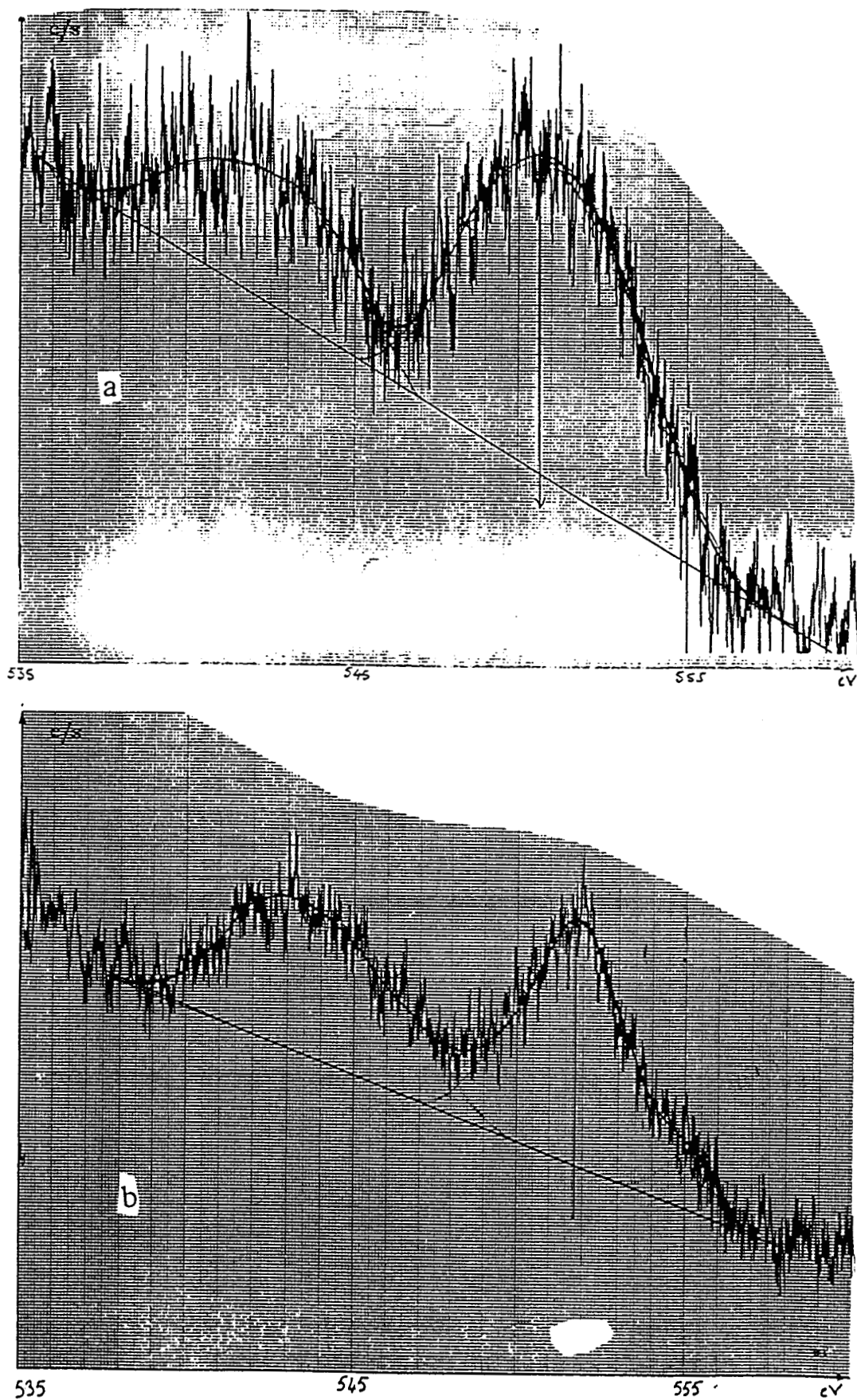


fig.IV.14. Spectres SPX $Cu_{2p_{3/2}}$ de $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ massique
a) état initial b) déshydraté à $330^{\circ}C$

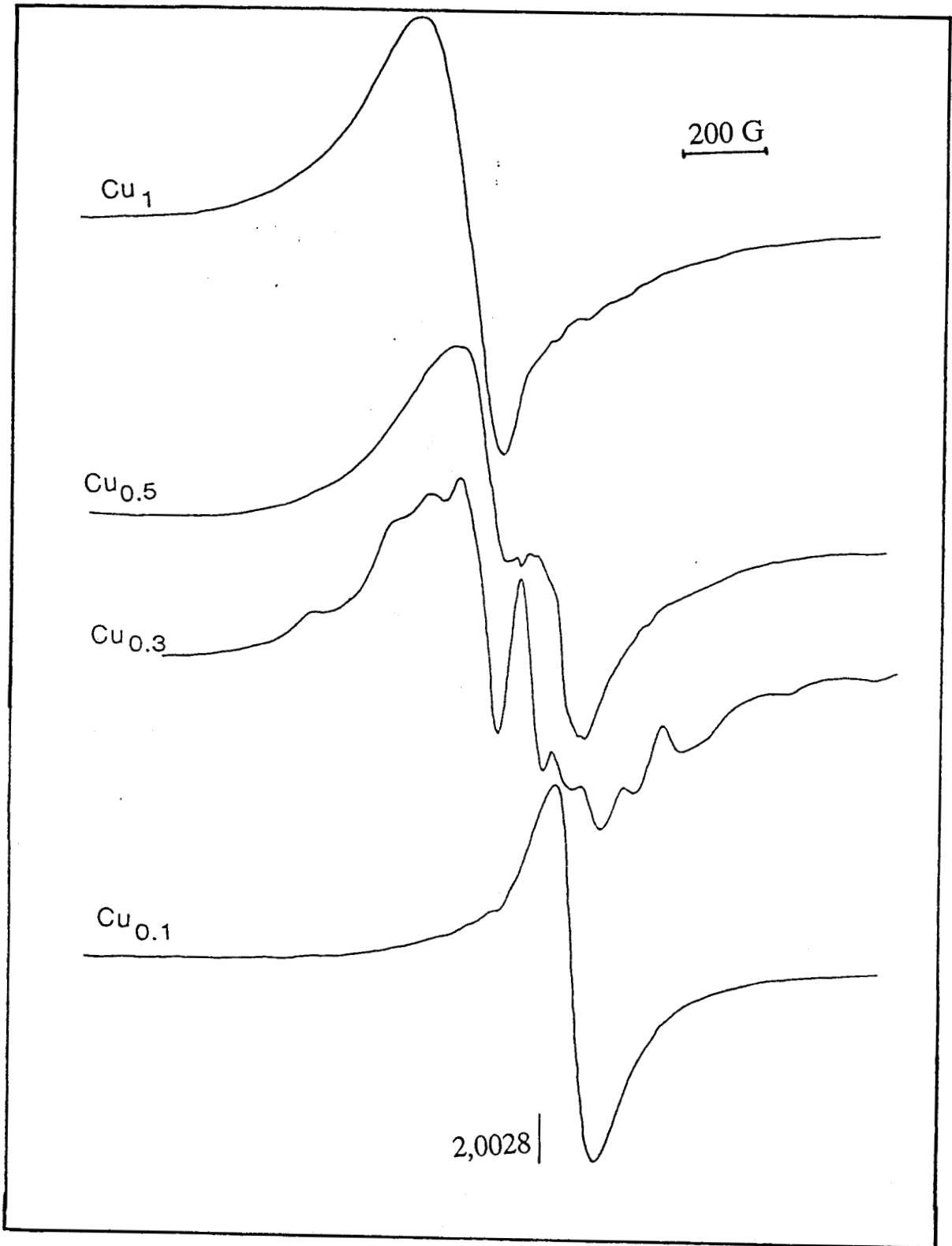


fig.IV.15. Spectres RPE des HPA à différentes teneurs en cuivre après tests catalytiques

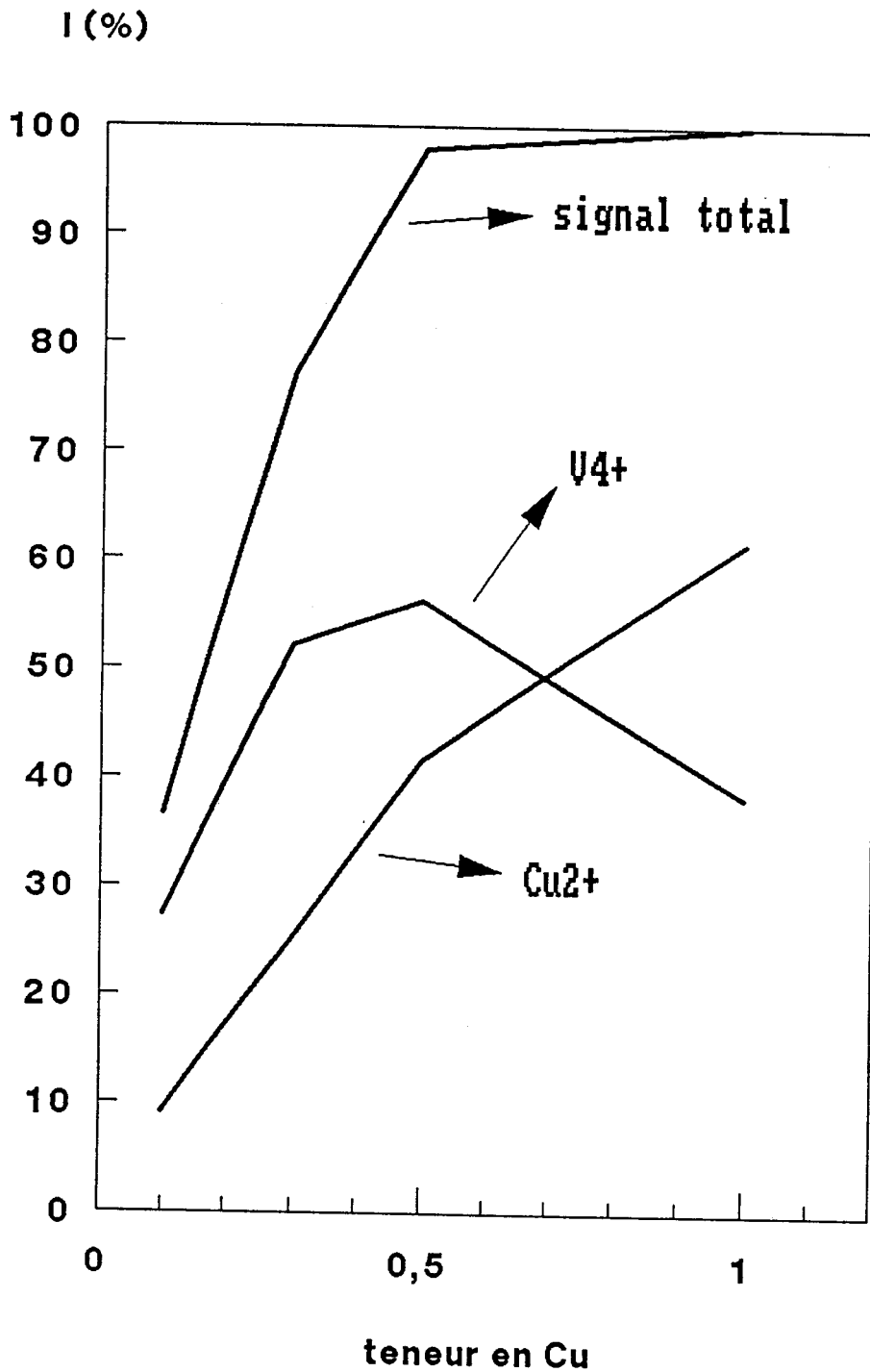


fig.IV.16. Evolution des intensités relatives des différents signaux obtenus sur des HPA au cuivre après test catalytique en fonction de la teneur en Cu.

IV. CONTRE-ION ET STRUCTURE SECONDAIRE

La structure secondaire attire actuellement l'attention de plusieurs équipes, surtout après que Nippon Shokubai [33] ait revendiqué une phase cubique obtenue à partir du sel de pyridinium comme étant la plus stable.

Les études effectuées sur l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ont montré qu'il se trouve dans une symétrie triclinique s'il est hydraté à 13 H_2O et, qu'il possède à l'état anhydre une structure quadratique. L'intérêt se trouve donc porté sur un contre-ion et/ou un support qui favoriserait la formation de la phase cubique dont l'existence, semble-t-il, induit la stabilisation du catalyseur.

C'est la silice à faible aire spécifique qui, en servant de support pour les HPA, a donné satisfaction sur le plan catalytique. Et, c'est le laboratoire du Professeur Courtine à Compiègne qui a étudié l'effet de cette silice sur la structure secondaire. En observant une phase cubique en présence de cristobalite et de tridymite après test, Bartoli [34] a envisagé d'étudier leur rôle dans la stabilisation de la masse active. Elle a déduit que la phase cubique ne se forme qu'en présence d'une atmosphère réductrice et de cations tels que K^+ ou Cu^{2+} dans la silice.

L'équipe de Paris [18], de son côté, a travaillé sur les HPA massiques. Une phase cubique a été observée sur l'hétéropolyacide tungstique, le sel de sodium $Na_2H_2PVMo_{11}O_{40}$ et le sel de pyridinium.

Afin de compléter notre caractérisation des hétéropolyanions à différents contre-ions, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X pour nous renseigner sur l'état de la structure secondaire en fonction du cation ajouté et de la température de déshydratation.

IV.1. Etude par RX

Les HPA massiques ont été traités sous flux d'air sec dans une chambre chauffante associée à un tube à anticathode de cuivre. Les différents composés étudiés in situ sont : $H_4PVMo_{11}O_{40}$, $Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$ et $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$. Le porte - échantillon est constitué d'une grille en platine. Le film récepteur se déplace dans un plan parallèle à l'axe de la chambre suivant une fonction linéaire par rapport au temps. Les raies des spectres de poudre ont été indexées par isotypie avec des phases connues dans la littérature et par recherche automatique de la maille à l'aide d'un programme procédant par dichotomies successives.

Il est notable que la structure secondaire change avec le degré de déshydratation. En fait, les 3 échantillons ont présenté à l'état initial des spectres dont les raies sont indexées avec une symétrie triclinique. En calcinant jusqu'à 100°C environ, des hydrates intermédiaires existent et un mélange de phases est observé. Dès 100°C, les spectres sont moins bien résolus surtout dans le cas de l'hétéropolyacide et du sel de cuivre; mais nous avons réussi à identifier le réseau quadratique qui semble correspondre à la phase prédominante entre 100 et 440°C. A partir de cette température, c'est l'oxyde de molybdène orthorhombique qui est détecté. Ces résultats figurent dans le tableau IV.11.

HPA / phase	triclinique	quadratique	orthorhombique
$H_4PVMo_{11}O_{40}$	< 70°C	de 110 à 458°C	> 458°C
$Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$	< 73°C	de 104 à 441°C	> 441°C
$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$	de 50 à 120°C	de 120 à 435°C	> 435°C

tableau IV.11. L'évolution de la structure secondaire en fonction du degré de déshydratation pour l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et les sels acides de sodium et de cuivre.

La structure secondaire des hétéropolyanions étudiés se comporte apparemment de la même façon vis-à-vis du contre-ion ajouté. La phase cubique déjà observée sur le sel de sodium à Paris [18] n'a pas été détectée lors de notre étude : c'est le réseau quadratique qui semble prédominer sur une marge de température assez large; ses paramètres sont présentés dans le tableau IV.12.

HPA	température	quadratique
$H_4PVMo_{11}O_{40}$	320°C	a = 13,875 Å° b = 16,074 Å°
$Na_{1,5}H_{2,5}PVMo_{11}O_{40}$	202°C	a = 13,762 Å° b = 15,926 Å°
	320°C	a = 13,961 Å° b = 16,133 Å°
$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$	336°C	a = 13,802 Å° b = 15,999 Å°

tableau IV.12. Paramètres du réseau quadratique des HPA contenant différents cations (H^+ , Na^+ et Cu^{2+}).

Les contre-ions Na^+ et Cu^{2+} ajoutés à l'hétéropolyanion ne favorisent donc pas l'existence d'une phase cubique; le fait que les composés étaient traités sous une atmosphère oxydante pourrait être l'explication de ces observations. En tous cas, cette étude mérite d'être poursuivie d'une part en présence d'une atmosphère réductrice telle que l'AIB ou l'hydrogène, et d'autre part, sur les HPA déposés sur silice. Rappelons que le cuivre dans la cristobalite a stabilisé le catalyseur et a induit l'existence de la phase cubique après test [34]. L'approfondissement de cette étude serait nécessaire pour

arriver au contre-ion ou/et au support qui favoriserait la formation de la phase la plus stable et qui, par la suite, permettrait à l'hétéropolycomposé de mener la réaction de déshydrogénation oxydante à l'échelle industrielle.

V. CONCLUSION

C'est la courte durée de vie des hétéropolyanions qui a incité la recherche d'un cation, dont le rôle primordial serait d'accroître la stabilité de ces catalyseurs dans les conditions réactionnelles, sans toutefois faire chuter leurs performances. Testé lors de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique, $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté sur silice a donné satisfaction, quand la conversion et la sélectivité en AMA chutaient dramatiquement avec les HPA au sodium. Cette différence considérable dans le comportement catalytique nous a poussés à caractériser ces composés massiques, afin d'identifier les paramètres qui entrent en jeu dans le mécanisme réactionnel, et par la suite, faciliter la recherche du contre-ion adéquat.

Par RMN ^{51}V du solide, nous avons démontré que l'environnement du vanadium, dans le cas de l'hétéropolyacide et du sel acide de cuivre, est directement touché par le départ de l'eau de constitution de la structure de Keggin. Les protons acides se combinent aux oxygènes du réseau vers 320°C pour former les molécules d'eau. Un réarrangement intermoléculaire pourrait avoir lieu pour laisser place à un anhydride lacunaire au niveau du vanadium. Quant à la présence du sodium dans $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, elle jouerait un rôle de blocage de l'entourage des octaèdres VO_6 et empêcherait par la suite, la formation de lacunes au niveau du vanadium. L'existence de ces lacunes anioniques sur le vanadium semble donc indispensable pour obtenir un bon catalyseur.

D'un autre côté, c'est la RPE qui a détecté la présence de deux sites de vanadium IV; l'un (le site II) est acide et responsable de la formation du propène, et l'autre (le site I) serait lié à l'HPA anhydre lacunaire et à la production de l'AMA. Le contre-ion Na^+ favoriserait l'existence du site II même à 320°C , ce qui va dans le même sens que les résultats RMN et confirme l'effet négatif du sodium sur la catalyse. Quant au cuivre dans les sels acides massiques, et avec le départ de l'eau de constitution, il serait éjecté de la structure de Keggin pour former des agrégats du type CuO . Il apparaît également qu'une importante quantité de V^{4+} existe dans les catalyseurs actifs après test; le vanadium apparaît donc bien corrélé au système redox du mécanisme catalytique et son rôle dépendrait fortement de la nature et de la teneur du contre-ion.

Quant à la structure secondaire, aucune différence ne fut remarquée en fonction de la nature du cation. Mais, cette étude mérite d'être poursuivie avec les HPA déposés sur la silice à faible aire spécifique, et ce, dans le but de faire le point sur l'effet du contre-ion combiné à l'effet du support.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya
J. Catal., 89, 196, (1984).
- [2] S. Kasztelan, J.B. Moffat
J. Catal., 116, 82, (1989).
- [3] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Echigoya
J. Catal., 72, 83, (1981).
- [4] M. Ai
Appl. Catal., 4, 245, (1982).
- [5] M. Akimoto, Y. Tsuchida, E. Echigoya
Chem. Lett., 1205, (1980).
- [6] T. Komaya, M. Misono
Chem. Lett., 1177, (1983).
- [7] N. Mizuno, M. Misono
Chem. Lett., 669, (1984).
- [8] M. Ai
8^{ème} Congrès de Catalyse, Berlin, (1984).
- [9] I. Mochida, T. Nakashima, H. Fujitsu
Bull. Chem. Soc. Japan, 57 (6), 1449, (1984).

- [10] S. Siegel
J. Catal., 30, 139, (1973).
- [11] L. Jalowiecki
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres -
Artois, (1989).
- [12] B. Taouk
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres -
Artois, (1988).
- [13] L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J.
Grimblot
J. Phys. Chem., 92 (5), 1230, (1988).
- [14] B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
J. Phys. Chem., 92 (23), 6700, (1988).
- [15] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro', D. Ghossoub, M. Guelton, L. Gengembre
J. Catal., soumis.
- [16] M. Prévost
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres -
Artois, (1989).
- [17] Résultats à publier en collaboration avec le laboratoire du Professeur F.
Trifiro'.
- [18] C. Feumi - Jantou
Thèse de l'Université de Paris 6, (1989).
- [19] V. Ernst
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1987).

- [20] C. Sanchez
Thèse de l'Université de Paris 6, (1981).
- [21] M. Che, B. Canosa, A.R. Gonzalez-Elipe
J. Phys. Chem., 90, 618, (1986).
- [22] L.L. Van Reijen, P. Cossee
Discuss. Faraday Soc., 41, 277, (1966).
- [23] A. Schneider
Thèse de l'Université de Bordeaux I, (1987).
- [24] H. Kon, N.E. Sharpless
J. Phys. Chem., 70, 105, (1986).
- [25] L.J. Boucher, E.C. Tynan, Teh Fu Yen
Inorg. Chem., 7, 731, (1968).
- [26] H. So, C.M. Flynn, M.T. Pope
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 329, (1974).
- [27] R. Fricke, H.G. Jerschkewitz, G. Öhlmann
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 263, (1986).
- [28] R. Fricke, H.G. Jerschkewitz, G. Öhlmann
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 3491, (1986).
- [29] G. Centi, J. Lopez Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E.M. Serwicka
Appl. Catal., 46, 197, (1989).
- [30] M. Narayama, C.S. Narasin, L. Evans
J. Catal., 79, 237, (1983).

- [31] A. Latef
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres -
Artois, (1987).
- [32] A. Latef, C.F. Aïssi, M. Guelton
J. Catal., 119, 368, (1989).
- [33] Nippon Shokubai, E.P. 0 064 371.
- [34] M.J. Bartoli - Walther
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).

CHAPITRE V

LE SUPPORT

I. INTRODUCTION

L'instabilité de l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ dans les conditions de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique présente un problème épineux sur le plan de l'application industrielle. Ce comportement dans le temps du catalyseur pourrait être causé d'un côté par sa fragilité thermique qui mènera à la décomposition, et de l'autre côté par l'irréversibilité du phénomène d'oxydoréduction du solide qui se manifesterait par un déclin de l'activité.

Afin de remédier à cette instabilité dans les conditions réactionnelles, les recherches sont orientées vers l'ajout d'un contre-ion d'une part et le dépôt sur un support de l'autre. Dans le cadre du G.S., nous avons prouvé l'influence de la nature et de la teneur en cation sur la stabilité du catalyseur; $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ s'est montré le plus actif, le plus sélectif et le plus stable des hétéropolyanions testés jusqu'à présent.

En parallèle, l'équipe de Compiègne [1] s'est dirigée vers la recherche d'un support pouvant d'une façon ou d'une autre accroître la longévité des HPA. Différents supports étaient choisis avec la possibilité d'être bénéfiques à la phase active :

- les zéolithes pour la capacité d'ancrage qu'elles peuvent offrir; mais l'hétéropolyacide supporté sur NaY n'a pas présenté de performances satisfaisantes certainement à cause de leur forte acidité de Lewis et de Brønsted, leur charge négative et leur fragilité en milieu acide.

- les hétéropolyanions alcalins pour leur stabilité thermique surtout après que plusieurs équipes [2-7] aient travaillé avec un hétéropolyacide déposé sur $K_3PMo_{12}O_{40}$; mais dans ce cas aussi, les résultats des tests n'étaient pas encourageants à cause de la réduction rapide des sels qui ne résoudrait certainement pas le problème de l'irréversibilité du phénomène d'oxydoréduction de la masse active.

- le carbure de silicium pour sa bonne conductivité thermique qui servirait à évacuer la chaleur produite en cours de réaction. SiC s'est, en fait, révélé comme un bon support stabilisant mais a donné une mauvaise sélectivité en AMA. Ceci n'exclura pas la poursuite de l'étude sur ce composé, car sa bonne conductivité thermique semble liée à l'effet stabilisant du support.

- CeO₂ - ZrO₂ pour leur pouvoir oxydant qui permettrait de faciliter la réoxydation du catalyseur. La stabilisation de la phase active a été en fait constatée avec une sélectivité en AMA comparable à celle de l'hétéropolyacide massique. L'étude dans cette direction mérite de même d'être poursuivie.

- la silice à faible aire spécifique qui s'est nettement distinguée par ses bonnes performances, elle a de même donné des résultats tout à fait prometteurs pour la stabilisation des HPA.

Suite à l'ensemble des tests effectués avec les différents supports, une étude plus approfondie a été menée à Compiègne [1] sur la silice à faible aire spécifique ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) afin de définir ses structure et morphologie d'un côté, et d'imaginer une interaction avec l'hétéropolyanion de l'autre. En fait, cette silice n'est qu'un mélange de cristobalite et de tridymite. Les diagrammes de diffraction X de H₄PVMO₁₁O₄₀ sur cristobalite et tridymite après test ont révélé la présence d'une phase cubique revendiquée comme étant la plus stable. En plus, la présence de certains cations tel que le potassium s'est avérée indispensable pour l'obtention de la phase cubique et par la suite pour donner de bonnes performances catalytiques; des résultats similaires ont été obtenus en présence du cuivre.

Toutes ces données nous ont servi de base pour approfondir la caractérisation physico-chimique du support silice à faible aire spécifique. C'est aux techniques de résonances magnétiques (RMN ⁵¹V et RPE de Cu²⁺) que nous avons eu recours pour étudier l'effet du support sur les HPA, et plus

particulièrement sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ qui a présenté les meilleures performances catalytiques. L'ensemble des résultats nous permettra d'avancer un modèle d'interaction phase active - support.

II. EFFET DU SUPPORT

Les hétéropolycomposés se déposent sur la silice sous forme de blocs dont la dimension croît avec la quantité déposée. La surface du support n'est que partiellement recouverte; une fraction importante (environ 50%) reste libre même pour de fortes teneurs en HPA (45 à 50% en masse). Ce type de recouvrement n'est pas caractéristique de la silice à faible aire spécifique ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$); la thèse de M. Prévost [8] qui propose ce modèle, contient en effet des résultats similaires sur des supports de types différents. Ce qui prouve bien que les hétéropolyanions ont plutôt tendance à se déposer sur eux-mêmes indépendamment de la nature du support.

Rappelons que les sels acides de cuivre testés dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique sont supportés à 45 - 50% en masse sur la silice à faible aire spécifique. La présence du contre-ion Cu^{2+} aurait-elle un effet additif à celui du support pour donner naissance à un catalyseur plus actif, plus sélectif et plus stable dans le temps ?

II.1. Etude RMN ^{51}V

Le traitement sous air sec du catalyseur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ / silice fut identique à celui des composés massiques. Les spectres RMN ^{51}V obtenus sous atmosphère contrôlée sur les produits calcinés à différentes températures dans un réacteur à lit fixe sont présentés à la figure V.1. Ils sont pratiquement inchangés en présence du support par rapport à ceux de l'HPA massique. Un effet de la silice sur l'environnement du vanadium (V) n'est donc pas détecté

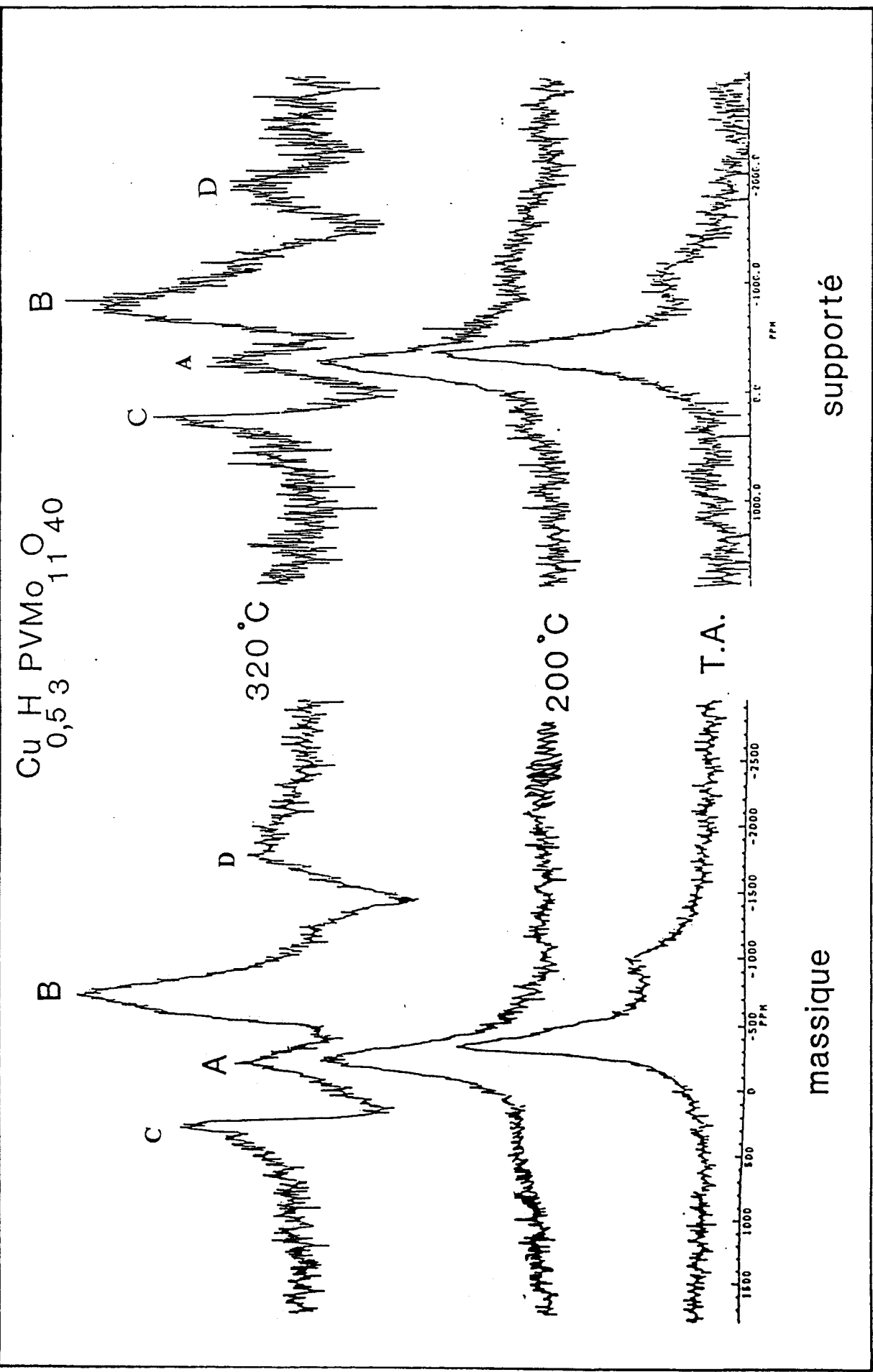


fig.V.1. Spectres RMN 51V des catalyseurs $Cu_{0,5}H_{11}PVMo_{11}O_{40}$ massique et supporté traités sous air à différentes températures.

par RMN du solide (CXP 100) sur les sels acides de cuivre déposés en forte teneur. Pour des raisons évidentes de sensibilité de cette technique, les catalyseurs supportés à plus faible teneur n'ont pas pu être étudiés.

II.2. Etude RPE du Cu^{2+}

Les HPA au cuivre massiques et supportés ont été traités sous 2 atmosphères différentes d'hélium et d'oxygène. Les spectres obtenus en fonction de la température [fig.V.2] et [fig.V.3] montrent un signal classique de Cu^{2+} avec 4 raies parallèles et 4 perpendiculaires (la zone des raies perpendiculaires n'étant pas résolue). Le spectre des composés massiques et supportés calcinés à 320°C présentent un signal large anisotrope qui a perdu sa structure hyperfine. Cet élargissement pourrait être dû à un effet dipolaire et/ou à une déformation de la symétrie. Seul le supporté déshydraté à 320°C sous oxygène donne un signal qui a gardé sa structure hyperfine [tableau V.1] et [tableau V.2].

HPA	T° / He	g_{\perp}	$g_{//}$	A_{\perp} (G)	$A_{//}$ (G)
	T.A.	2,047	2,419	18,3	120
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique	200°C	2,055	2,349	26	110
	320°C	2,054	2,427	25,7	90,7
	T.A.	2,046	2,413	27,3	123,3
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté	200°C	2,055	2,342	25,3	114,7
	320°C	$g_{\text{iso}} = 2,128$		$\Delta H_{\text{pp}} = 243 \text{ G}$	

tableau IV.1. Paramètres RPE des différents signaux obtenus sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique et supporté à 45% sur silice traités sous He.

HPA	T° / O ₂	g _⊥	g _{//}	A _⊥ (G)	A _{//} (G)
	T.A.	2,062	2,409	12,3	128
Cu _{0,5} H ₃ PVMo ₁₁ O ₄₀ massique	200°C	2,047	2,345	24,3	107,7
	320°C	g _{iso} = 2,128		ΔH _{pp} = 245 G	
	T.A.	2,053	2,415	26,7	120
Cu _{0,5} H ₃ PVMo ₁₁ O ₄₀ supporté	200°C	2,055	2,342	23,3	110
	320°C	2,055	2,353	26	111,7

tableau V.2. Paramètres RPE des différents signaux obtenus sur Cu_{0,5}H₃PVMo₁₁O₄₀ massique et supporté à 45% sur silice traités sous O₂.

a) Répartition des ions Cu²⁺ dans Cu_{0,5}H₃PVMo₁₁O₄₀ / silice (45-50% en masse)

Les mesures relatives des intensités des signaux RPE de Cu²⁺ en fonction de la température de traitement sur les HPA massiques et supportés respectivement [fig.V.4] mettent en évidence un effet spectaculaire du support sur la répartition des ions Cu²⁺ :

- Rappelons que sur Cu_{0,5}H₃PVMo₁₁O₄₀ massique, l'intensité du signal RPE du cuivre chute considérablement pendant la déshydratation sous oxygène et sous hélium entre les températures 200 et 320°C. Cet effet n'est pas dû à une réduction du cuivre, comme le montrent les mesures SPX. C'est en fait, l'agglomération des ions Cu²⁺ sous la forme d'agrégats de type oxyde de cuivre qui explique cette chute d'intensité (CuO ne donne pas de signal en RPE).

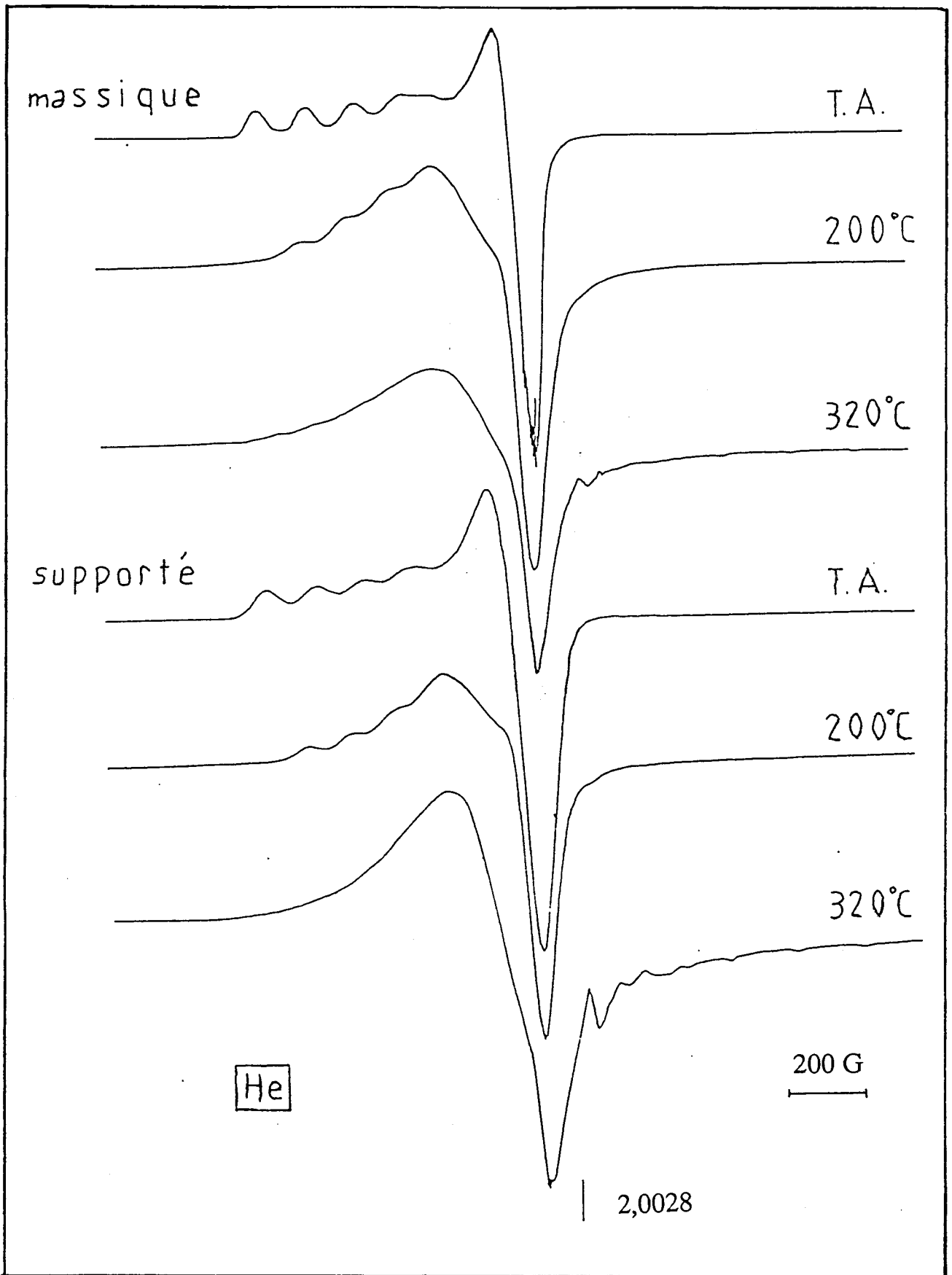


fig.V.2. Spectres RPE du Cu^{2+} des catalyseurs $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique et supporté traités sous He à différentes températures.

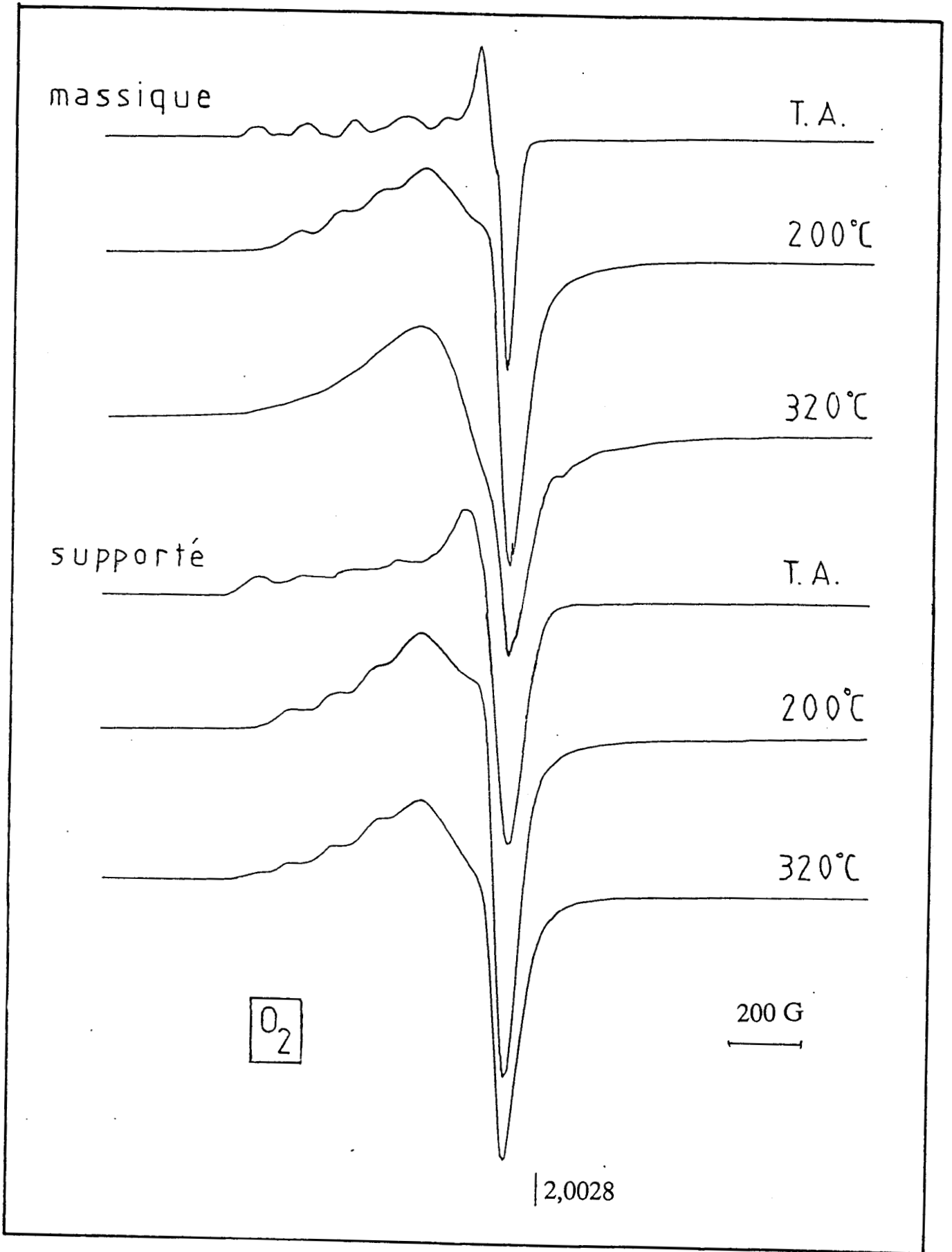


fig.V.3. Spectres RPE du Cu^{2+} des catalyseurs $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique et supporté traités sous O_2 à différentes températures.

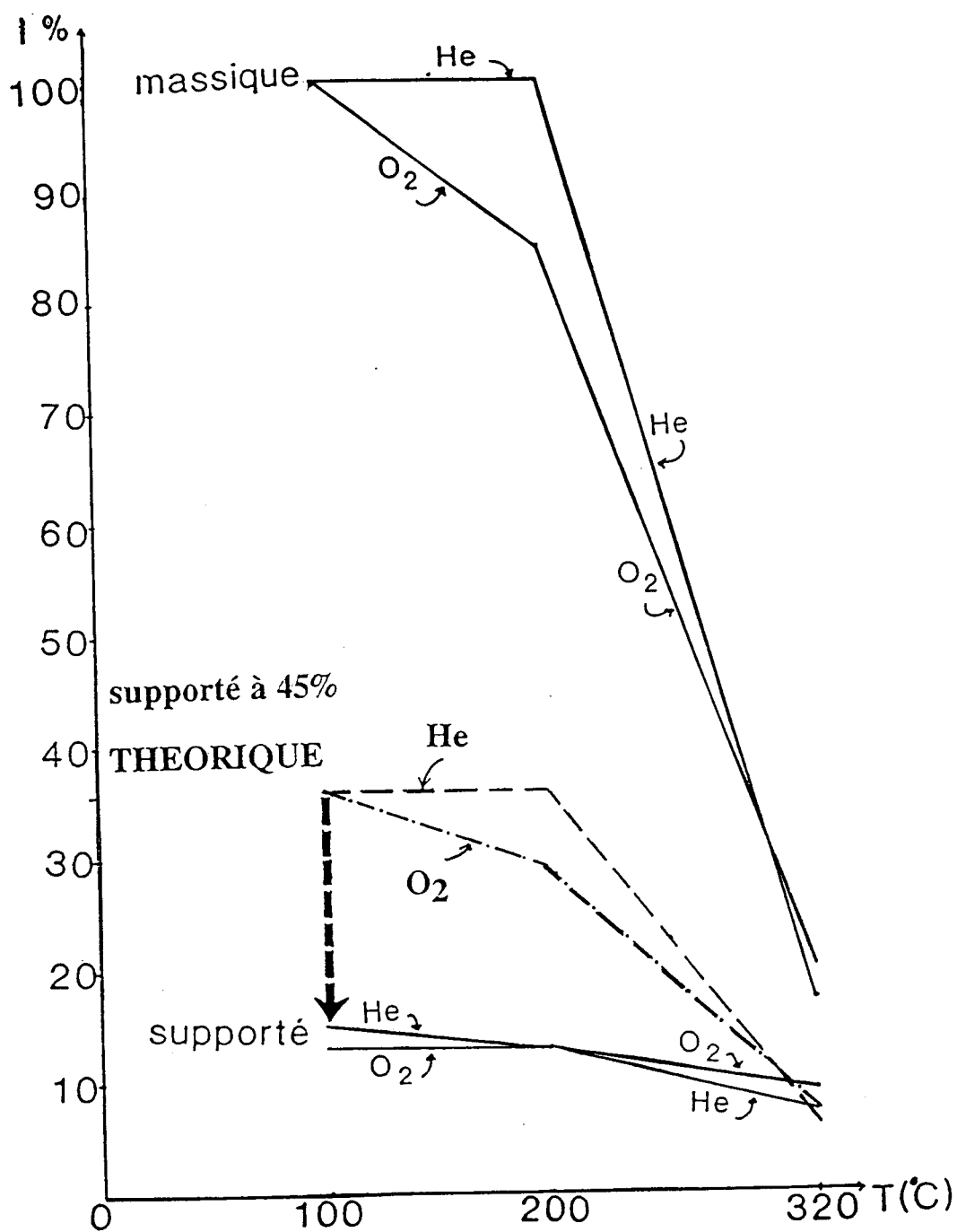


fig.V.4. Intensités relatives des signaux RPE Cu^{2+} en fonction de la température de traitement sous 2 atmosphères différentes : He et O_2 pour $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique et supporté à 45% en masse sur la silice.

- Sur $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté à 45% en masse sur la silice, l'intensité du spectre RPE du cuivre chute dès l'imprégnation et le séchage du catalyseur supporté. Cette intensité varie ensuite très peu jusqu'à la température de déshydratation de 320°C. Cette chute énorme par rapport au massique n'est pas en fait due au facteur de dilution par le support : les masses volumiques de l'HPA massique et des supportés à différentes teneurs ont été mesurées [fig.V.5] et il s'est avéré que l'intensité relative du signal de l'ion Cu^{2+} devrait théoriquement être de 36% au lieu d'environ 15% sur le composé déposé à 45% sur la silice. Il apparaît donc que le support silice à faible aire spécifique "catalyse", en quelque sorte, la formation des agrégats d'oxydes de cuivre dès l'imprégnation. Le catalyseur supporté apparaît alors comme un hétéropolyacide supporté sur un oxyde de cuivre déposé sur silice.

Cet effet spectaculaire de la silice sur l'hétéropolyanion est détecté même avec un important dépôt de la phase active sur le support (45 à 50% en masse). Afin de confirmer ce modèle, nous avons préparé et étudié en RPE le sel acide de cuivre supporté à des teneurs beaucoup plus faibles (2% et 10%).

b) Répartition des ions Cu^{2+} dans $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ déposé en faible teneur sur la silice

$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ déposé à 10% en masse sur la silice a été déshydraté sous hélium à différentes températures [fig.V.6]. Calciné à 100°C, il a présenté en RPE un signal classique de Cu^{2+} ajouté à un signal large. Après déshydratation à 200 et 320°C, il semblerait qu'il y ait superposition de deux signaux larges différents dont l'un (à gauche du strong pitch) est attribué à Cu^{2+} , et l'autre (à droite du strong pitch) pourrait être lié aux V^{4+} . Nous remarquons de même qu'au fur et à mesure que la déshydratation avance, le signal de V^{4+} s'amplifie aux dépens de celui de Cu^{2+} . Un signal à champ moitié est également observable, il peut être attribué à l'existence de paires de cuivre. Le signal large pourrait être causé par l'agglomération d'oxyde de cuivre sur la silice.

masse volumique (g/cm³)

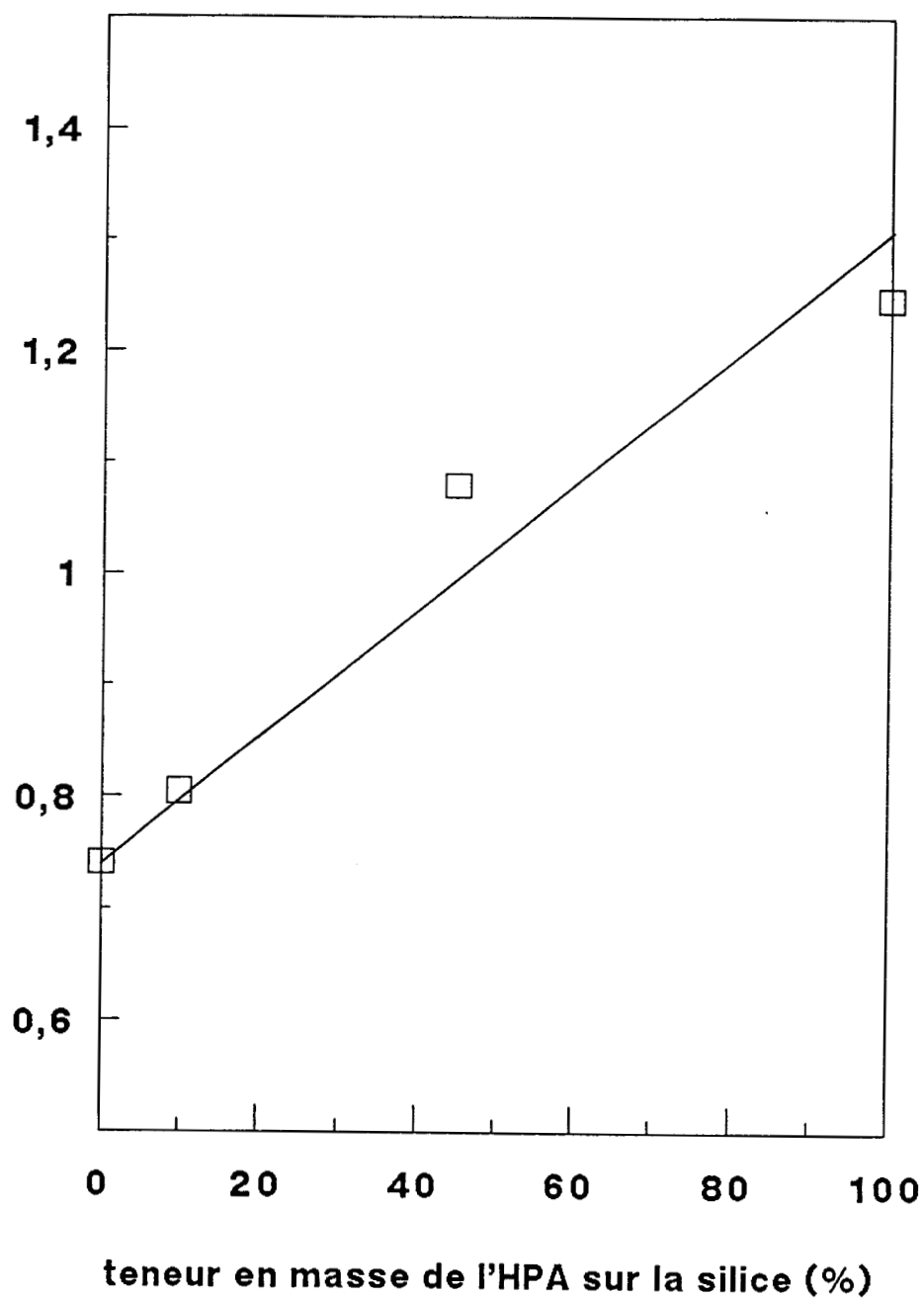


fig.V.5. Les masses volumiques des catalyseurs : $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supportés sur silice à différentes teneurs.

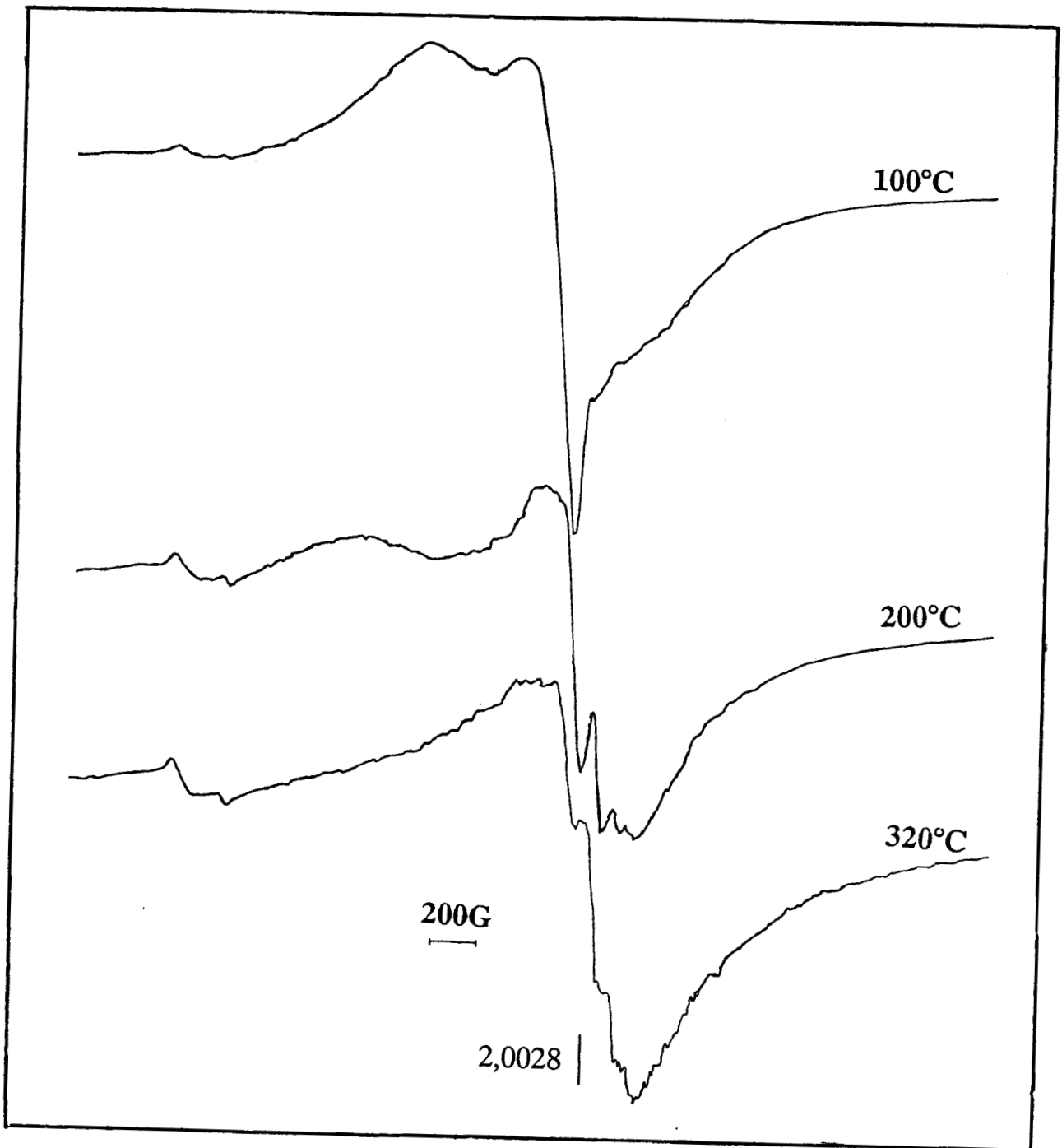


fig.V.6. Spectres Cu^{2+} de $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté à 10% sur silice et déshydraté sous He à différentes températures.

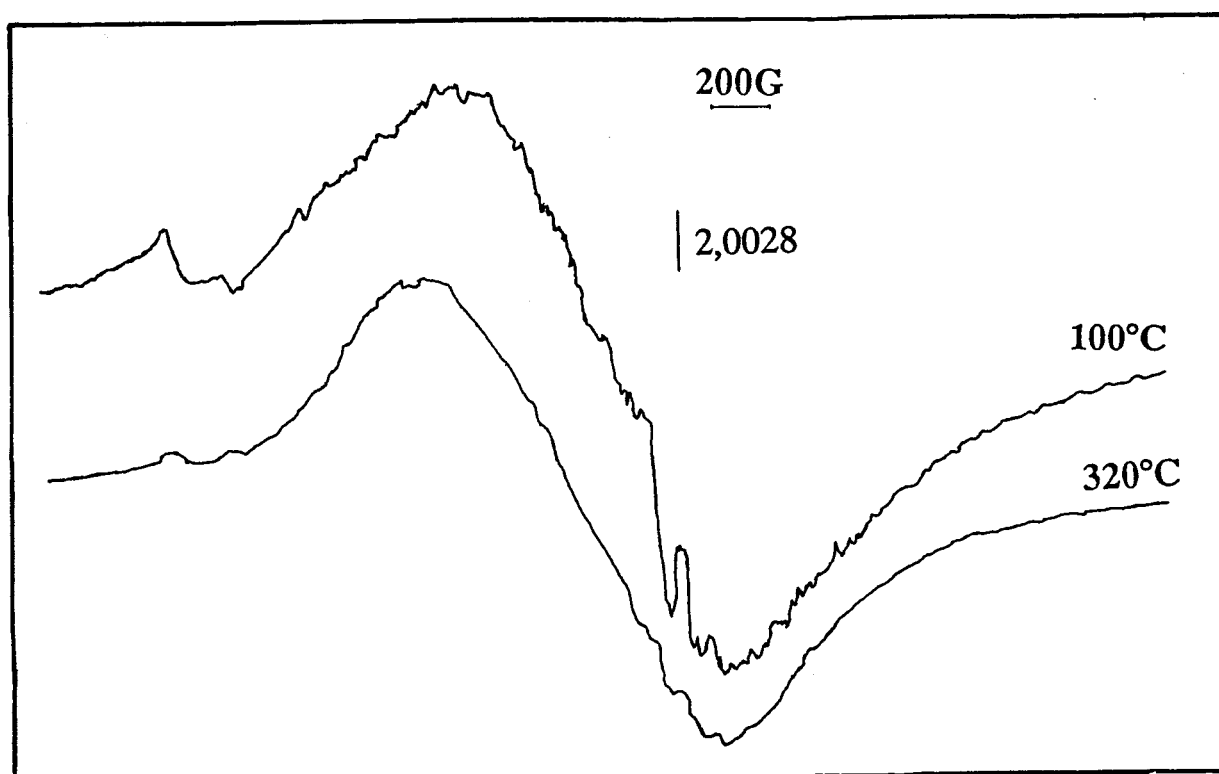


fig.V.7. Spectres RPE Cu²⁺ de Cu_{0,5}H₃PVMo₁₁O₄₀ supporté à 2% sur silice et déshydraté sous He à différentes températures.

Ainsi traité, un catalyseur supporté à 2% sur silice présente un signal très large probablement lié à la présence d'agrégats CuO, quant à l'existence d'ions V^{4+} , elle semble aussi importante dans ce cas [fig.V.7].

Les spectres obtenus en RPE du Cu^{2+} sur le sel acide de cuivre supporté en faible teneur (2% et 10%) sur la silice présentent un signal très large caractéristique vraisemblablement de la présence d'agrégats d'oxyde de cuivre. Lorsque la teneur en HPA diminue, il semble que l'agglomération du cuivre sur le support est facilitée, et une diminution de l'intensité du signal Cu^{2+} laissera la place au signal V^{4+} .

L'étude par RPE des HPA au cuivre supportés à des teneurs beaucoup plus faibles que celle du catalyseur testé, confirme bien le modèle d'un hétéropolyacide supporté sur un oxyde de cuivre déposé sur silice.

III. CONCLUSION

Le meilleur catalyseur tant en ce qui concerne l'activité et la sélectivité que la stabilité dans le temps semble être $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ déposé sur une silice à faible aire spécifique. La stabilité de la phase active est nettement améliorée par la présence d'un "support". Cet effet stabilisateur existe même pour des teneurs très importantes en HPA, dépassant de loin la "monocouche" sur la surface du support.

Un modèle de recouvrement peut être proposé : le catalyseur serait un hétéropolyacide (avec quelques contre-ions Cu^{2+}) supporté sur CuO / SiO₂. Il faut tenir compte bien entendu dans ce modèle de la formation d'agrégats d'oxyde de cuivre sur le support qui semble avoir pour effet de stabiliser indirectement la phase d'HPA, mais il pourrait aussi y avoir une action directe sur le mécanisme catalytique, et ce, par l'effet redox du cuivre.

Une silice dopée de cuivre (à la teneur adéquate) sur laquelle est déposé l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ mérite d'être préparée. Le catalyseur ainsi synthétisé serait testé dans la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB en AMA. Une étude par diffraction des rayons X mérite de même d'être poursuivie sur ces catalyseurs après test afin de déceler éventuellement la présence d'une phase cubique stable qui, combinée à l'existence d'un anhydride lacunaire au niveau du vanadium semblent être les deux conditions nécessaires pour l'obtention d'un bon catalyseur.

Bibliographie du chapitre V

- [1] M.J. Bartoli - Walter
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, (1990).

- [2] K. Brückman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka
Catal. Lett., 1, 35, (1988).

- [3] J.B. Goodenough
Solid State Ionics, 26, 87, (1988).

- [4] J.B. Black, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, 16, (1987).

- [5] J.B. Black, E.M. Serwicka, N.J. Clayder, JB. Goodenough, J.D. Scott
Polyhedron, 5 (1-2), 141, (1986).

- [6] K. Brückman, J. Haber, E.M. Serwicka
Faraday Discuss. Chem. Soc., 87, p. 228, (1989).

- [7] E.M. Serwicka
Zeitschrift Für Physikalische Chemie New Folge, 165, 95, (1989).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'intègre dans un Groupement Scientifique CNRS - ORKEM dont la mission est de mener la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique à l'échelle industrielle. Les hétéropolyanions - et plus spécialement l'acide 1- vanado 11- molybdo-phosphorique - sont des catalyseurs parmi d'autres, vers lesquels les regards furent orientés. Mais, le premier problème à affronter était leur courte durée de vie dans les conditions de travail. Les différentes équipes ont concentré leurs efforts dans le but de trouver un contre-ion et/ou un support rendant ces catalyseurs stables dans le temps.

Notre travail a consisté à préparer, tester et caractériser par résonances magnétiques des hétéropolyanions contenant différents contre-ions (H^+ , Na^+ et Cu^{2+}). Nous avons réussi à mettre en évidence l'effet de la nature et de la teneur du cation ajouté. Un certain effet du support fut de même décelé; sachant que nous avons déposé les HPA sur une silice à faible aire spécifique constituée de cristobalite et de tridymite. De l'étude que nous avons menée dérivent plusieurs conclusions :

- L'ajout du cation Na^+ a un effet négatif à la fois sur la conversion et sur la sélectivité en AMA et ce, en faveur de l'acétone et surtout du propène. Par contre, la présence du contre-ion Cu^{2+} a stabilisé l'hétéropolyacide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ en améliorant ses performances catalytiques. $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ a assuré durant un mois un TTG de 95% et une S_{AMA} de 75%. La teneur en contre-ion a aussi son effet : dans le cas du sodium, plus elle augmente, moins le catalyseur est actif et sélectif. Quant aux sels acides de cuivre, leurs performances passent par un maximum lors de la substitution d'un H^+ par $0,5 Cu^{2+}$.

- Par RMN ^{51}V du solide, nous avons démontré que l'environnement du vanadium, dans le cas de l'hétéropolyacide et du sel acide de cuivre, est directement touché par le départ de l'eau de constitution de la structure de Keggin. Une déshydratation intermoléculaire aurait lieu pour laisser place à un anhydride lacunaire au niveau du vanadium. Quant à la présence du sodium

dans $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, elle bloque l'entourage des octaèdres VO_6 et empêche la formation des lacunes sur V. L'existence de ces lacunes anioniques sur le vanadium dans les HPA anhydres apparaît donc indispensable pour l'obtention d'un bon catalyseur.

Par RPE, en accord avec l'équipe de Paris, deux sites différents de V (IV) furent détectés sur l'hétéropolyacide et le sel acide de sodium $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$: le site II qui est acide et responsable de la formation du propène, et le site I qui serait lié à l'anhydride lacunaire et à la production de l'AMA. Na^+ favoriserait l'existence du site II même à 320°C , ce qui va dans le sens des résultats catalytiques et des observations RMN. Quant au cuivre dans les sels acides massiques, et avec le départ de l'eau de constitution, il serait éjecté de la structure de Keggin pour former des agrégats du type CuO . Notons également qu'une importante quantité de V^{4+} existe dans les catalyseurs actifs après test; ce qui prouve que le vanadium est corrélé au système redox du mécanisme catalytique et que son rôle est très dépendant de la nature et de la teneur du contre-ion.

Aucune évolution de la structure secondaire en fonction de la nature du contre-ion ne fut remarquée sur les catalyseurs massiques et traités sous air. Une phase quadratique est stable et prédominante à 320°C , température proche de celle de la réaction et caractéristique de l'état anhydre.

Par ailleurs, nous avons montré que la déposition des HPA sur la silice à faible aire spécifique se fait sous forme de blocs et ne couvre que 50% environ de la surface du support, même à forte charge en HPA. Les mesures SPX ont permis aussi de mettre en évidence des impuretés potassium, magnésium et fer dans ce support.

La stabilité de la phase active est nettement améliorée par la présence de la silice. Cet effet stabilisateur existe même pour des teneurs très importantes en HPA, dépassant de loin la monocouche sur la surface du support.

La RPE du Cu^{2+} a mis l'accent sur l'effet de la silice dans le cas des sels acides de cuivre. Elle favorise la formation d'agrégats d'oxyde de cuivre. Le catalyseur serait un hétéropolyacide déposé sur $\text{CuO} / \text{SiO}_2$.

Des tests avec $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_5\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur oxyde de cuivre déposé sur silice sont à envisager afin de caractériser plus précisément le rôle catalytique du cuivre et de déceler un éventuel effet électronique vanadium - cuivre. D'une part, d'autres contre-ions pourraient être ajoutés, et d'autre part, divers supports à base de silice et carbure de silicium pourraient éventuellement être modifiés par dopage avec différents ions, notamment des alcalins et du cuivre ou du manganèse. Il est de même utile d'ajouter à l'hétéropolyacide une faible quantité de tungstène qui augmenterait sa stabilité thermique sans toutefois accroître dangereusement son acidité. Il serait aussi intéressant de suivre l'évolution de la structure secondaire sur les catalyseurs supportés après test afin d'optimiser le support et le contre-ion nécessaire à la formation de la phase cubique caractéristique du catalyseur stable.

Les différentes équipes se partagent actuellement les tâches dans le but de contrôler les paramètres qui interviennent dans la formulation du catalyseur supporté qui serait capable de mener l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique à l'échelle industrielle.

ANNEXES

On the Active Form of 12-Vanadomolybdophosphoric Acids in *n*-Butane Selective Oxidation

Gabriele Centi*, Virginia Lena, Ferruccio Trifiro'

Dept. of Ind. Chemistry and Materials, V.le Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy

and

Denise Ghoussoub, Cossi Faustin Aïssi, Michel Guelton, Jean Pierre Bonnelle

*Lab. de Catalyse Heterogene et Homogene URA CNRS 402, Univ. des Sciences et
Tech. de Lille Flandres- Artois, Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Abstract

The catalytic behavior of H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ heteropoly acid in the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride is analyzed in relation to that of its partially salified Cs-salt and of their F.t.i.r., U.v.-Vis diffuse reflectance, thermogravimetry and reducibility tests as well solid state ⁵¹V-N.m.r. and E.s.r. characterization. At temperatures around 573 K the acid sample dehydrates with partial reduction and the formation of lacunar oxo-anions but with preservation of the Keggin unit structure. The creation of inter-Keggin V-O-V bonds during dehydration is suggested. the presence of the alkaline metal in the secondary structure inhibits these effects. The superior catalytic performance of the acid sample in butane transformation is discussed in terms of the role of the presence of V⁵⁺ sites associated with an inter- Keggin interaction.

* to whom correspondence should be adressed

Introduction

The defined Keggin structure of the oxo-anion in 12-heteropolyacids as well as the possibility of design and tuning of their catalytic properties continue to stimulate research interest for this class of ionic solids both as effective catalysts in several industrial applications (i.e. selective oxidation of methacrolein to methacrylic acid) and as a useful model compound for the investigation of the nature of the active sites.^{1,2} In recent years, the ability of 12-molybdovanadophosphoric acids to give selective functionalization of light alkanes, thus catalyzing the transformation of butane^{3,4} and n-pentane^{5,6} to maleic anhydride has been demonstrated. In addition, these compounds are the only alternative system to vanadium-phosphorus oxides for the selective transformation of n-butane to maleic anhydride.⁷ An important aspect of the study of these compounds is related to their active form during the catalytic reaction in alkane transformation. In fact, due to the lower rate of alkane transformation in comparison with other functionalized substrates (acrolein, methanol), higher reaction temperatures are required for the study of n-butane or n-pentane selective oxidation. The reaction temperatures are near the limit of stability of these compounds in a reducing atmosphere (near 633 K).⁵ for pure H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀ acids, the decomposition of the Keggin structure at temperatures around 703 K occurs in two steps.^{1,8,9} The lower temperature step is reversible and the Keggin-structure is preserved after high temperature dehydration with partial reduction of the oxo-anion.^{8,9} The introduction of vanadium atoms in the Keggin unit, which substitute for Mo atoms, induces a weakening of the Brønsted acidity^{6,10} and of the thermal stability,¹¹ thus enhancing the occurrence of this reversible dehydration accomplished by partial reduction and shifting it to lower temperatures. Jerschke et al.^{11,12} have suggested the formation of an "anhydride" in the 473-673 K temperature range, mainly on the basis of E.s.r. results. In general, V^{IV} sites in H_{3+n}(PV_nMo_{12-n}O₄₀).xH₂O solid heteropolyacid samples have been extensively characterized by E.s.r. analysis,¹¹⁻¹⁴ even though the vanadium is mainly present as V^V. For this reason, it is still not clear how this effect modifies the nature of vanadium ions in the oxo-anion and what relevance it may have on the catalytic behavior in alkane selective conversion. Partial salification of 12-molybdovanadophosphoric acid with alkaline metals modifies the dehydration ability of the acid phase, and the formation of an epitaxial, isostructural layer of the acid phase at the surface of completely salified particles has been hypothesized.^{6,15} Complete salification, on the contrary, generally lead to inhibition of the catalytic activity in oxidation reactions,^{1,2} even though the reason for this behavior is not clear. The objective of the present research, therefore, was to analyze the nature and catalytic behavior in n-butane oxidation of H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ and Cs₃H₂PV₂Mo₁₀O₄₀ for the purpose of obtaining information about the possible nature of the active forms of 12- vanadomolybdophosphoric acids for alkane selective oxidation in relation to the known dehydration effects. Samples containing two vanadium atoms per Keggin unit were chosen for the investigation, because the activity/selectivity in n-pentane oxidation was found to increase linearly with the number of vanadium atoms per Keggin unit.⁵ However, samples containing more than two vanadium atoms per Keggin unit are unstable in the reaction conditions.⁵

Experimental

Preparation of the Samples

The pure heteropoly acid, H₅PV₂Mo₁₀O₄₀.xH₂O, was obtained using the method of Tsigdinos and Hallada.¹⁶ An aqueous solution (100 ml) containing 7.1 g of Na₂HPO₄ was added to a hot

aqueous solution (100 ml) containing 12.2 g of sodium metavanadate and after the mixture had cooled to r.t., 5 ml of concentrated H₂SO₄ were added together with an aqueous solution (200 ml) containing 121 g of Na₂MoO₆·2H₂O, then 85 ml of concentrated H₂SO₄ were added slowly drop-by-drop. After this final mixture had cooled to room temperature (r.t.), the heteropoly acid was extracted in ether as liquid heteropoly etherate. The molybdovanadophosphoric acid crystallized from this solution (by drying in a flow of air) was recrystallized in water. The resulting solid was first dried at 333 K, then at 423 K overnight and finally calcined at 623 K (air, 3 h). The chemical composition was checked by chemical analysis and the purity by solubility tests, and X.r.d and I.r. analyses.

The cesium salt [Cs₃H₂PV₂Mo₁₀O₄₀] was prepared from the acid compound dissolved in 50 ml of water. To this solution, the appropriate amount of Cs-carbonate was added in order to obtain only the partial salification. The resulting solid was recovered by crystallization in a vacuum desiccator and then dried and calcined in the same way as the acid sample.

Characterization of the Samples

Catalytic tests were carried out using a fixed-bed flow reactor at atmospheric pressure. Three grams of catalyst with particle dimensions in the 0.250-0.590 mm range were used for the catalytic tests in order to avoid intra-particle diffusion problems. The reagent flow composition was 2% butane and 18% O₂ in helium, and the total flow rate was 1.8 L h⁻¹. The catalytic measurements were made after the heteropoly compounds had been conditioned at 603 K for 3 h *in-situ* in the presence of the reagent flow. The reactants and reaction products were analyzed using two on-line gas chromatographs, the first for organic products and the second for oxygen, nitrogen and carbon oxides. The first was operated with a flame ionization detector and a Porapak QS column. The oven temperature was programmed from 333 K to 493 K. An additional column of dimethylsulpholane operating at r.t. was used for the separation of propane-propylene. The second gas chromatograph was operated with a thermal conductivity detector and a Carbosieve-II column. The oven temperature was programmed from 303 K to 493 K. Thermogravimetric analyses (20 mg samples) were carried out in a flow of helium (1.2 L h⁻¹) using a computer-controlled Perkin-Elmer TGS-II thermal balance and a heating rate of 10 C min⁻¹. Differential scanning calorimetric tests were carried out in a flow of nitrogen with a computer-controlled Perkin Elmer 2C instrument in a flow of nitrogen and a heating rate of 10 C min⁻¹. Reducibility tests in a controlled atmosphere (see text) were also made in the same apparatus used for the thermogravimetric analyses; the flow rate of the reagent mixture used was 1.8 L h⁻¹.

Fourier-transform infrared spectra (F.t.i.r.) were recorded with a Perkin Elmer 1750 instrument with evacuation and gas manipulation lines using (i) the KBr disc technique and calibrated amounts (0.1%) of heteropoly compound and (ii) the self-supporting disc technique and conventional cells.

Diffuse reflectance spectra were recorded in the U.v.-Visible region on a Kontron UVICON 860 instrument and barium sulphate as the reference sample. The spectra were recorded in air at r.t.

Wide-line solid state vanadium nuclear magnetic resonance (⁵¹V-N.m.r.) spectra were recorded using a CXP100 Bruker spectrometer at 26.289 MHz. The spectral width was 125 kHz. A 22.5 pulse angle^{17,18,19} and a 0.7 s repetition time were used. The spectra were obtained using quadrature detection from the accumulation of at least 40,000 transients. Differences between sample and probe Free Induction Decays were calculated before exponential multiplication with a

100 Hz line broadening. A special insert was used to allow measurements on vertical 10 mm o.d. N.m.r. tubes shut by a small greaseless tap so that the calcined catalysts could be transferred into the N.m.r. tube without contacting wet air. Liquid VOCl_3 was chosen as a reference for chemical shifts ($\delta=0$). The attribution of the nature of the V^{5+} species was made on the basis of the spectra recorded for reference solid compounds with defined and known structural characteristics as well as previous studies on the nature of vanadium-oxide species on alumina and silica supports.^{18,19}

The electron spin resonance (E.s.r.) spectra were recorded on a VARIAN E 109 spectrometer at 9.3 GHz (X band) with a rectangular dual cavity (TE_{104}). Modulation at 100 kHz and 10 kHz was used in both channels with modulation amplitudes of 4 gauss for the catalysts and 1 gauss for the standard sample (strong pitch Varian, $g=2.0028$). The h.f. power was chosen small enough to prevent any signal saturation. The spectra were systematically recorded at r.t. and 77 K. No important modifications were observed in the spectra at the different temperatures. In some cases, however, the resolution was better at the lower temperature; in this case only the lower temperature spectra are reported.

Results and Discussion

Catalytic Tests

A comparison of the catalytic behavior of $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ in n-butane selective oxidation is reported in Figure 1. The following two key features of these results can be noted. The first is in regard to $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ where an increase in the selectivity to maleic anhydride is observed in the 563-613 K range. This is the opposite of that found for the most selective catalyst for butane oxidation^{5,7} [$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$] in which a decrease in selectivity is found with increasing conversion or reaction temperature. This result suggests that a transformation of the heteropolyacid occurs at temperatures around 573 K. The decrease in the selectivity to partial oxidation products of $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ in comparison with vanadyl pyrophosphate is mainly due to the formation of greater amounts of acetic acid (selectivities around 10-20%) as well as a slightly higher formation of CO_x . This indicates the presence of an additional unselective surface pathway to acetic acid on the heteropolyacid in comparison to the surface reaction pattern on vanadyl pyrophosphate, but, probably, a similar mechanism of transformation of butane to maleic anhydride on the two catalysts.

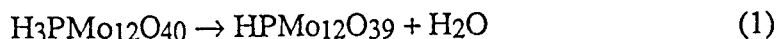
The second feature shown in Figure 1 is the much lower activity and selectivity of the cesium salt of vanadium-disubstituted molybdophosphoric acid. On the contrary, Ai^{3,4} has found a better catalytic behavior of the cesium salt for the same reaction. It should be noted, however, that at the high reaction temperature used by Ai, the acid is not stable and tends to decompose,⁵ in agreement with the reported decrease in activity with increasing time on stream. The cesium salt, on the contrary, is more stable at higher temperatures.

In conclusion, the catalytic results suggest that a transformation occurs in $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ at temperatures around 573 K, which does not take place in the case of $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. This transformation creates the sites responsible for the selective transformation of n-butane to maleic anhydride.

Thermal Analysis

Dehydration. The introduction of two V atoms which substitute for molybdenum in the $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Keggin unit induces a drastic change in its dehydration properties. Differential thermogravimetric curves (D.t.g.) (heating rate 10 deg/min, helium flow) show two high

temperature peaks at 629 K and 691 K, attributed^{1,9} to reversible dehydration with loss of lattice oxygen

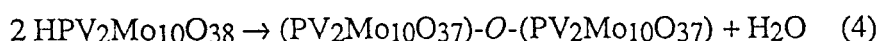
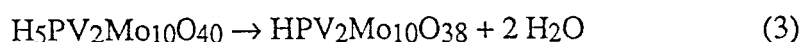


and irreversible decomposition of the Keggin unit, respectively,



in addition to low temperature peaks (in the range 323-423 K) due to loss of inter-Keggin molecules of crystallization water.²⁰ The total weight loss of the two high temperature peaks is 1.14%, corresponding to a loss of about 1.1 molecules of water per Keggin unit. Differential scanning calorimetry (D.s.c.) data show an exothermic peak centered at 703 K, associated with the irreversible destruction of the Keggin units in N₂ flow.

For the H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ sample calcined in air at 593 K and stored in a non-dried atmosphere, two high temperature peaks are observed by D.t.g. with maxima at 549 and 611 K. A shoulder is present at about 668 K. The total weight loss of the first two transitions (2.5%) is equivalent to about 2.4 molecules of water per Keggin unit (the weight losses of the two transitions are about 2% and 0.5%, respectively, but the partial overlapping of the two transitions make a more detailed estimation difficult),



whereas the weight loss of the shoulder corresponds to about 0.1 molecules of water per Keggin unit. D.s.c. data indicate an exothermic peak centered at 683 K, associated with the irreversible destruction of the Keggin unit in N₂ flow. The decomposition of the Keggin unit thus occurs at higher temperatures than dehydration.

D.t.g. curves after catalytic tests in butane oxidation show only a main low temperature peak near 373 K due to the loss of about two molecules of crystalline water per Keggin unit. No weight losses are observed in the range of temperatures around 573 K. A slight weight change is observed centered at 668 K, corresponding to a loss of about 0.2 molecules of water per Keggin unit. Infrared analysis of the sample after this transformation confirms the destruction of the Keggin structure of the oxo-anion. This indicates that rehydration of the acid sample [inverse reactions of eq.s (3) and (4)] does not occur during the catalytic tests, even though water is one of the reaction products. Rehydration, however, is possible at r.t. when the sample is held in a saturator overnight. Reactions (3) and (4) are thus reversible, but rehydration does not occur during the catalytic reaction of butane oxidation. No weight losses are observed in the cesium salt in the 473-673 K range, but rather weight loss occurs only at higher temperatures (around 723 K), both before and after catalytic tests in butane oxidation. The above mentioned dehydration reactions, therefore, do not occur in the Cs₃H₂PV₂Mo₁₀O₄₀, at least at temperatures lower than 673 K.

Reducibility. The results of the isothermal (603 K) tests of reducibility in a flow of 2% butane in the presence and absence of 10% O₂ are summarized in Figure 2 for both H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ and Cs₃H₂PV₂Mo₁₀O₄₀. Three main observations can be made. The reducibility of the acid sample is much higher than that of the sample modified with Cs which is practically not reducible even in a flow of butane only. Reduction of the acid sample is considerable even in the presence of gaseous oxygen, indicating that during the steady-state catalytic tests, the heteropolyacid works in a reduced state. Approximately half of the V^V atoms (one atom of oxygen is vacant per Keggin unit) are

reduced to V^{IV} during steady-state conditions. In the absence of oxygen, the reduction is more drastic and a limiting value of approximately two oxygen atoms per Keggin unit corresponding to complete reduction of all V^V atoms to V^{IV} atoms is reached in steady-state conditions.

Infrared Analysis

Using the KBr discs technique small but significant changes are observed in the infrared (I.r.) region of $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the skeletal vibrations of the Keggin oxo-anion.²¹ In the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ calcined in air, but stored in a non-dried atmosphere, the main peaks fall at 1061 cm^{-1} [$\nu P-O_i-(Mo)$], 960 cm^{-1} [$\nu Mo-O_t$], 865 cm^{-1} and 780 cm^{-1} [$\nu Mo-O_b-Mo$], where O_i , O_t and O_b indicate inner, terminal and bridging oxygens, respectively²¹ (see Fig. 4). Shoulders are present centered near 995 cm^{-1} [$\nu V-O_i$] and near 1080 cm^{-1} . The latter, from a comparison of the IR spectra of $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40} + 2VO^{2+}$, could be attributed to the stretching frequency of the $P-O_i(V)$ bond, thus indicating the presence of vanadium in the oxo-anion.

Upon dehydration of this sample in a helium flow, a shift to higher frequencies of the main bands is observed (1065 , 964 , 866 and 785 cm^{-1} , respectively). The same shift is observed in $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ after catalytic tests in butane oxidation.

Using self-supported discs and operating under vacuum, a much more evident change is observed in the I.r. region of overtones of stretching frequency of P-O and M-O vibrations (Fig. 3). After complete removal of the water of crystallization (493 K), as indicated by the absence of bands near 1600 cm^{-1} , a main peak is observed at 2130 cm^{-1} with a smaller peak at 1980 cm^{-1} . The two peaks may be assigned to overtones of $\nu P-O_i$ and $\nu M-O_t$ vibrations. Dehydration at higher temperatures under vacuum (573 K) causes a drastic change in the ratio of intensities. This may be attributed to a loss of hydrogen bonding at the terminal oxygen atoms with subsequent intramolecular rearrangement. The modification is reversible by rehydration of the sample at r.t. in a saturator. No similar effect is observed in the Cs salt of the di-vanadium substituted molybdophosphoric acid. The I.r. spectra thus confirm the deprotonation of the acid sample at temperatures around 573 K . This effect does not occur when Cs is present in the secondary structure of the heteropoly compound.

In addition no detectable splitting of the $\nu Mo-O_b-Mo$ bands is observed due to the presence of unsymmetrical Mo-O-Mo bridges like those present^{22,23} in compounds such as $(P_2Mo_{18}O_{62})^{6-}$, whose formation has been suggested¹¹ during high temperature treatments. It can be concluded, therefore, that thermal evolution of the heteropoly acid does not involve the formation of this type of bonds.

U.v.-Vis Diffuse Reflectance Spectra

U.v.-Vis diffuse reflectance spectra of $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ acid and of its Cs salt after calcination in air or in a flow of water-free helium and after the catalytic tests are shown in Figure 5. For comparison, the spectra of $H_3PMo_{12}O_{40}$ not calcined and calcined in air at 573 K also are reported. Due to the cut-off of the energy at frequencies higher than 40000 cm^{-1} , the spectra are only hatched in this region.

The not-calcined $H_3PMo_{12}O_{40}$ (spectrum f) shows a main band centered at 32200 cm^{-1} attributed to LCT (lowest energy charge-transfer) of $Mo^{6+}-O_t$ in octahedral coordination.²³ After calcination at 573 K (spectrum g), a band is seen at 22200 cm^{-1} with a weak band centered at 13300 cm^{-1} . Mixed valence molybdenum anions of the Keggin structural type $(PMo_{12}O_{40n-1})^{24,25}$ show

in solution three bands in the 10000-25000 cm^{-1} range: 18500 cm^{-1} shoulder, 13150 cm^{-1} , 11600 cm^{-1} shoulder. The first two bands are due to $d-d$ transitions (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ and ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$, respectively), whereas the latter is attributed to intervalence $\text{Mo}^{5+}\text{-O-}\text{Mo}^{6+}$ transition between corner-sharing octahedra. Similar bands are observed for the reduced $(\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62})^{n-}$ polyanion.²⁶ The bands observed near 22000 cm^{-1} fall thus at too high energies for a Mo^{5+} $d-d$ transition but also at too low energies for a CT band. In fact, the LCT transition would be expected²³ to shift to higher frequencies by reduction of Mo^{6+} to Mo^{5+} . A weak band near 20000 cm^{-1} has been observed²⁷ for the Mo^{4+}O_6 highly distorted octahedra of MoO_2 , but the formation of Mo^{4+} by simple calcination in air is in contrast with previous observations on the reduction mechanism of molybdo heteropoly acids^{12,14,28,29} as well with the strong intensity of the band. The presence of the band is thus specific to the solid sample. A possible tentative interpretation is the attribution of the band to an electron transfer between two Keggin units, and thus the assignment to an inter-Keggin intervalence band. An alternative interpretation is the possible distortion of the Mo^{5+} transitions induced by the solid state. The transfer integral of mixed valence dodecanuclear Mo species²⁵ such as $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ is much higher than in the case of other mixed valence molybdenum species such as $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$; this difference is due to greater interaction in the Keggin structure caused by the corner-sharing mode of junction specific to the Keggin structure. This causes the appearance of a third intervalence $\text{Mo}^{5+}\text{-O-}\text{Mo}^{6+}$ band at higher frequencies in the heteropolyacid in solution²⁵ as well as a dramatic increase in its intensity in comparison with other intervalence bands near 9000 cm^{-1} present in the case of other mixed valence Mo oxo-anions. Furthermore, changing the pH of an aqueous solution of reduced molybdophosphoric acid (molybdenum blue) to more basic pH and thus forming more complex polyoxoanions or lacunar oxo-anions causes a shift of the intervalence band to higher frequencies³¹ (22200 cm^{-1} in the "brown" of molybdenum and even higher - 30800 cm^{-1} - for more basic pH's). It is thus reasonable to suppose that in the solid sample calcined at 573 K, an additional intervalence band may be present at even higher frequencies and with enhanced intensity due to the additional possibility of inter-Keggin intervalence charge transfer, when a strong electronic interaction occurs between the two Keggin units.

In the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ calcined in air (spectrum a of Fig. 5) a strong band is also present in this region, but its frequency is shifted to slightly lower frequencies (around 20500 cm^{-1}). After calcination in a helium flow (spectrum c), the intensity of this band increases considerably and a weak band appears centered at 15400 cm^{-1} . LCT bands of $\text{V}^{\text{V}}\text{-O}_t$ and $\text{V}^{\text{IV}}\text{-O}_t$ are found at 26000 cm^{-1} ($\text{V}^{5+}\text{W}_5\text{O}_{19}$)³⁻, at around 25000 cm^{-1} in V_2O_5 and supported V-oxide on TiO_2 ³² and at higher frequencies for V^{IV} (41700 cm^{-1} in $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).³³ The $d-d$ transitions of $\text{V}^{4+}=\text{O}$ in VOSO_4 , both in solution and in the solid state,³³ are found at 13100 cm^{-1} (${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$) with a shoulder at 16000 cm^{-1} (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$). In solution, $\text{PV}^{\text{IV}}\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ heteropoly blue shows a band at 15200 cm^{-1} attributed²⁴ to the charge transfer transition of $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$, and a weak shoulder on the low-energy side of the intervalence absorption due to $d-d$ transitions.

In conclusion, the spectrum of solid $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ after calcination also shows the presence of an intense band which cannot be interpreted on the basis of the reference spectra, as in the case of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. The spectrum clearly indicates reduction of the vanadium even after calcination in air as shown by the appearance of the relatively intense band centered near 15500 cm^{-1} than can be attributed²⁴ to charge transition of $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$. The reduction is more drastic when the heat treatment is carried out in a flow of helium. The position of the bands indicates that sensible modifications occur during heating. The presence of intervalence charge transfer between

oxo-anions could explain the band observed near 20500 cm^{-1} as in the case of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. This is also in agreement with the absence of the band in the Cs-salt before (spectrum d) and after the catalytic tests (spectrum e) in which, due to the presence of Cs in the secondary structure, no good electronic interaction can occur.

After the catalytic tests, $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (spectrum b of Fig. 5) shows the three main bands already discussed, indicating the substantial analogy of the sample before and after the catalytic tests notwithstanding the higher reduction of the sample after the catalytic tests as indicated by the drastic increase of band centered at 15500 cm^{-1} . This band may possibly attributed to ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{B}_1$ *d-d* transition, However, as pointed out before, both in solution and in solid VO^{2+} samples,³³ the more intense *d-d* band occurs near 13000 cm^{-1} (${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ transition), with the 16000 cm^{-1} band being usually a shoulder of the former. The intensity of the *d-d* transitions is also usually much lower. The attribution to an intra-Keggin $\text{V}^{4+}\text{-O-Mo}^{6+}$ intervalence band according to analogous attribution for heteropoly blue solution²⁴, is thought to be more reasonable.

⁵¹V-N.m.r. Spectra

A solid state ⁵¹V-N.m.r. study was undertaken in order to gain further insight into the nature of the vanadium in the $(\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40})^{5-}$ oxo-anion.

The solid state ⁵¹V-N.m.r. spectrum of the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ dehydrated at 473 K shows a main symmetrical signal centered at -316 ppm (signal A) (width at half height 300 ppm) with a shoulder centered at about -998 ppm. In V_2O_5 , which is a reference sample for a vanadium nucleus in slightly distorted octahedral symmetry,^{18,19} a main peak is observed at -300 ppm (width at half height about 300 ppm) with a smaller component at -1000 ppm surrounded by very small satellites at about 800 and -2100 ppm that may correspond to the first order quadrupole splitting.^{18,19,34} The main lines at -300 and -1000 ppm can be mainly interpreted in terms of chemical shift anisotropy^{35,36} and the splitting between the lines gives direct information on axial distortion of the octahedron. In fact, calcination of V_2O_5 at around 773 K causes an increase in the splitting, with the secondary component, in particular, shifted to about -1250 ppm. This is in agreement with the change in axial distortion observed by IR spectroscopy after heating treatment of V_2O_5 , with a shift of $\nu\text{V=O}$ to higher frequencies.³⁷

A slightly distorted octahedral coordination of vanadium in $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ after dehydration at 473 K may thus be assumed. The distortion indicates the probable slight off-center position of vanadium in the octahedron, in agreement with E.s.r. observations on the symmetry of V^{4+} ions in vanadium heteropolyacids.^{8,12,14}

After calcination at 573 K, a clear difference is observed between the heteropoly acid and its partially salified Cs-salt (Fig. 6 c and a, respectively). In the Cs-salt (spectrum a) there are no apparent differences between samples calcined at 573 K and those calcined at 473 K, whereas in $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ an additional intense signal centered at -668 ppm (signal B) (width at half height about 430 ppm) and a further component at 265 ppm (signal C) are observed.

Reference compounds with tetrahedral symmetry and various degrees of distortion (K_3VO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, NH_4VO_3)^{18,19} show a single component at -600 ppm (K_3 - and Na_3 - VO_4), and at -695 ppm [$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$] or two components of nearly equal intensity at -411 ppm and -860 ppm (NH_4VO_3) due to second order quadrupolar splitting. In the latter case, the tetrahedral symmetry is highly distorted. However, there may be some doubt about the attribution of signal B to tetrahedral coordination of V^{V} , since i) no evidence has been found for

the presence of tetrahedral coordination of V^{IV} species in $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$,^{5,6,8,13} but rather for only more or less distorted octahedral coordination and ii) the formation of tetrahedrally coordinated V^V requires a more drastic rearrangement of the Keggin unit than that observed by I.r. spectroscopy.

A more reasonable attribution is the formation of a lacunar V^{5+} species during the dehydration process. Similar lacunar species have been postulated for Mo^{5+} species in the case of silicomolybdic acid supported on silica.³⁸ In the present case, the lacunar V^{5+} species could be correlated with the formation of Keggin dimers, derived from the condensation of two Keggin units with loss of water and formation of $V^{5+}-O-V^{5+}$ inter-Keggin oxygen bridges, as briefly hypothesized in Figure 7. Based on such a hypothesis, the position and shape of signal B could be explained by a very high oxygen mobility around the lacunar $V^{5+}-O-V^{5+}$ entities. This also seems more probable according to i) the discussion of U.v.-Vis diffuse reflectance spectra and ii) the presence of signal C at about 265 ppm in the solid state ^{51}V -N.m.r. spectra (Fig. 6). The shift to positive values as compared to the $VOCl_3$ reference could derive from coupling with paramagnetic centers (V^{4+} or Mo^{5+}). However, coupling with V^{4+} seems more probable because the same signal is observed in reduced $V-TiO_2$ samples or in reduced V_2O_5 .³⁹ Furthermore, the Mo^{5+} E.s.r. signal is not observed in our samples treated in the same conditions as for the ^{51}V -N.m.r. spectra. Signal C may be indicative, therefore, of the presence of $V^{5+}-O-V^{4+}$ bonds. However, E.s.r. spectra¹³ of $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ samples treated at temperatures lower than 323 K do not reflect either electron-hopping or dipole-dipole or exchange interactions in going from samples where $n=1$ to those where $n=3$. Therefore, vanadium atoms tend not to occupy neighbouring positions in the Keggin unit, making the distance between intramolecular vanadium ions enough to minimize the deformation on the Keggin unit due to substitution of molybdenum with vanadium. The possible attribution of signal C to $V^{5+}-O-V^{4+}$ interaction thus may be also indicative of the formation of Keggin unit dimers by high temperature condensation. On the other hand, it is known⁴⁰ that the weaker protons are preferentially localized on terminal oxygen atoms connected to vanadium and thus the suggested condensation of two Keggin units occurs, preferentially, between the V-octahedra of two Keggin units (see the possible model reported in Figure 7).

When the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ is calcined in a flow of helium, the intensities of signals B and C, in comparison to that of signal A, increase, in agreement with the previous discussion. No change could be observed, on the contrary, in the Cs-salt.

After the catalytic tests, again no changes can be observed in the Cs- salt (spectrum e, Fig. 6), whereas a drastic reduction of the intensity of the signals is observed for the $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ as indicated by the increase in the noise (spectrum d). Two signals are present, at -260 ppm and 265 ppm (signal A and C, respectively), whereas signal B completely disappears. The considerable decrease in the intensity of the signal is in agreement with reducibility tests showing that, in steady-state conditions in a flow of butane/air, the heteropoly acid works in a highly reduced state.

In contrast to signal A (octahedral V^{5+}), the complete disappearance of signal B, attributed to V^{5+} sites in inter-Keggin interaction, suggests that the latter site is preferentially involved in the mechanism of selective transformation of butane to maleic anhydride. The absence of such sites in the Cs-salt and the very low selectivity to maleic anhydride from butane of this compound (at least at temperatures below 623 K) is in good agreement with this interpretation.

E.s.r. Spectra

After calcination at 573 K of both $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, classical E.s.r. signals of magnetically isolated V^{4+} ions in distorted octahedral symmetries are detected (Fig. 8, Table I). Several species are observed, in agreement with previous studies.^{5,8,12,13} They may correspond to slightly different octahedral surroundings, probably correlated to various positions of the vanadium atoms in the Keggin unit or to the presence of some neighboring oxygen vacancies, as indicated by U.v.-Vis diffuse reflectance spectra.

In addition, for $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (spectrum c) a weak but significant wide isotropic signal ($g=1.963$, peak to peak width 270 gauss) is superimposed over the entire spectrum, while no such feature appears in the case of the Cs salt (spectrum a). Furthermore, after the catalytic tests (spectrum d), the intensity of this isotropic signal increases considerably for the acid sample accompanied by the disappearance of the hyperfine structure. The corresponding spectrum for the Cs salt is not at all modified, although the spectrum intensity is enhanced in the reaction conditions.

The wide signal observed on the acid sample is characteristic of dipole-dipole and exchange interactions correlated with electron hopping between V^{4+} ions. This signal does not appear for $\text{Cs}_3\text{H}_2\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ even after the catalytic tests (spectrum b). It should be noted also that (i) distortion in the oxo-anion is minimized when the vanadium atoms do not occupy contiguous octahedra, (ii) E.s.r. spectra of samples calcined at lower temperatures⁵ show the absence of hyperfine line broadening due to exchange interaction present in the sample calcined at 573 K (fig. 8), and (iii) E.s.r. spectra of calcined samples (Fig. 8) do not indicate the formation of Mo^{5+} , in agreement with the reducibility tests (Fig. 2). Taking into account these considerations, the E.s.r. results are in agreement with previous results for the formation of V-O-V inter-Keggin bridges in the case of the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. The results also confirm the higher reducibility of V^{V} during the catalytic tests in the case of the acid sample, as well as the evolution of the catalyst in contact with the hydrocarbon/air reagent mixture. The mean oxidation state of vanadium in the heteropoly acid during the catalytic tests is significant lower than five as clearly indicated by reducibility tests and confirmed by E.s.r. This also explains the drastic drop of the ^{51}V -N.m.r. signal (due to V^{5+} species) after the catalytic tests for the $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. The formation of these reduced and possibly inter-Keggin V(IV) entities suggested by the E.s.r. results may be correlated with the disappearance of signal B in the ^{51}V -N.m.r. spectra of the acid sample after the catalytic tests.

Conclusions

The characterization of $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ heteropoly acid and of its partially salified Cs-salt by means of various techniques (F.t.i.r., U.v.-Vis diffuse reflectance, thermogravimetry and reducibility tests, and solid state ^{51}V -N.m.r. and E.s.r.) indicates a fundamental difference in the thermal evolution of the two samples. At temperatures around 573 K the acid sample dehydrates with loss of constitutional hydrogens, partial reduction, and loss of lattice oxygen as well as the formation of oxygen vacancies and lacunar situations, even though the fundamental structural characteristics of the Keggin unit are preserved. The effect is present even in the sample calcined in air and is more evident after heating in the absence of oxygen or in a slightly reducing atmosphere. This is also in agreement with the formation of strong Lewis acid sites evidenced by F.t.i.r. characterization of adsorbed acetonitrile.⁴¹ U.v.-Vis diffuse reflectance, ^{51}V -N.m.r. and E.s.r. results also suggest the possibility of the creation of inter-Keggin V-O-V bonds during dehydration (see Figure 7); the inhibition of this phenomenon in the Cs-salt is correlated with the presence of

the alkaline metal and probably with the consequent change in the secondary structure of the heteropoly compound. This may explain the great difference in the reducibility observed between the two samples. ^{51}V -N.m.r. characterization of the samples after catalytic tests, in fact, confirms the greater reducibility of V^{5+} sites associated with an inter-Keggin interaction, evidencing their role in the reaction mechanism of n-butane selective oxidation to maleic anhydride.

In conclusion, several important factors may contribute to higher catalytic performance of heteropoly acid in comparison to its partially salified salt:

- (i) the presence of bridging inter-Keggin oxygens;
- (ii) very high oxygen mobility around the V-O-V lacunar entities;
- (iii) easier delocalization of electrons during the catalytic reaction, due to the presence of inter-Keggin electron transfer;
- (iv) existence of Lewis acid sites due to the formation of oxygen vacancies.

All these factors are much more critical in the selective oxidation of an alkane (n-butane) in comparison to the transformation of already activated molecules (such as metacrolein) and explain why partially salified heteropoly acid also may be active in the latter reaction.^{1,2}

References

- 1 M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1987, 29, 269.
- 2 M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, In *Successful Design of Catalysts*, T. Inui Ed.; Elsevier Pub.: Amsterdam 1988; p. 267.
- 3 M. Ai, In *Proceedings, 8th Intern. Congress on Catalysis*, Berlin 1984; Dechema Pub.: Frankfurt AM 1985; Vol. V, p. 475.
- 4 M. Ai, *J. Catal.*, 1984, 85, 324.
- 5 G. Centi, J. Lopez Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E.V. Servicka, *Appl. Catal.*, 1989, 46, 197.
- 6 K. Brückman, J. Haber, E.V. Servicka, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, 87, paper 258.
- 7 G. Centi, F. Trifiro', J.R. Ebner, V.M. Franchetti, *Chem. Rev.*, 1988, 88, 55.
- 8 R. Fricke, G. Öhlmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 263.
- 9 B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *J. Catal.*, 1984, 88, 253.
- 10 E.M. Servicka, E. Broclawik, K. Brückman, J. Haber, *Catal. Lett.*, 1989, 2, 351.
- 11 H.-G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, K. Jancke, G. Öhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1985, 526, 73 and 86.
- 12 R. Fricke, H.-G. Jerschke, G. Öhlmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1986, 82, 3479 and 3491.
- 13 M. Otake, Y. Komiyama, T. Otaki, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 2896.
- 14 F. Ritschl, R. Fricke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1987, 83, 1041.
- 15 K. Brückman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Servicka, *Catal. Lett.*, 1988, 1, 35.
- 16 G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 137.
- 17 P. Ping-Man, Thesis, University Paris VI, 1986.
- 18 L.R. Le Coustumer, B. Taouk, M. Lemeur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 1230.
- 19 B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6700.
- 20 G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, 1978, 76, 1.
- 21 C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. R. Thouvenot, R. Frank, *Spectrochimica Acta Part A*, 1976, 32, 587.
- 22 J.F. Garvey, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1115.
- 23 H. So, M. Pope, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 1441.
- 24 J.J. Altenau, M. Pope, R.A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 417.
- 25 C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3194.
- 26 E. Papaconstantinou, M. Pope, *Inorg. Chem.*, 1970, 9, 667.
- 27 M. Giordano, A. Castellan, J.C. Bart, A. Vaghi, F. Campadelli, *J. Catal.*, 1975, 37, 204.

- 28 M. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.*, 1983, 83, 384.
 29 M. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 80.
 30 M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, *J. Catal.*, 1984, 89, 196.
 31 M.B. Robin, P. Day *Mixed Valence Chemistry*, in *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.*, H.J. Eneleus, A.G. Sharpe Eds., Academic Press: New York 1967, Vol. 10, p. 340.
 32 G. Busca, G. Centi, L. Marchetti, F. Trifiro', *Langmuir*, 1986, 2, 568.
 33 J. Balhausen, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 111.
 34 A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, The Clarendon Press: Oxford 1960.
 35 V.M. Mastikhin, O.B. Lapina, V.N. Krasilnikov, A.A. Ivakin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1984, 24, 119 and 127.
 36 H. Eckert, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 6796.
 37 G. Hausinger, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal.*, 1988, 39, 267.
 38 (a) A. Latef, Thesis, Univ. Lille (France), 1987. (b) A. Latef, C.F. Aïssi, M. Guelton, *J. Catal.*, 1989, 119, 368.
 39 G. Centi, M. Guelton, F. Trifiro', unpublished data.
 40 B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *J. Catal.*, 1985, 91, 93.
 41 V. Lena, Thesis, University of Bologna (Italy) 1989.

Figure Captions

Fig. 1 Catalytic behavior of $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ [V2(H)] and of $Cs_3H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$ [V2(Cs)] samples in the conversion of n-butane and in the selectivity to maleic anhydride as a function of the reaction temperature.

Fig. 2 Reducibility tests at 330 C in a flow of 2% butane/ 10% O_2 / 88% helium or of 2% butane/ 98% helium on the same samples of Figure 1.

Fig. 3 F.t.i.r. spectra in vacuum of $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ after dehydration at 493 K (1h) under vacuum (solid line) and after dehydration at 573 K (3 h) under vacuum (dotted line).

Fig. 4 Schematic drawing of the Keggin oxo-anion structure.

Fig. 5 U.v.-Vis diffuse reflectance spectra of $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ samples (a-c) after calcination in air at 623 K (a), after consecutive catalytic tests (b), and after heating in a dried flow of helium at 593 K(c), of $Cs_3H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$ (d-e) after calcination in air at 623 K (d) and after consecutive catalytic tests (e), and of $H_3PMo_{12}O_{40}$ (f-g, dotted spectra) before (f) and after (g) calcination in air at 623 K.

Fig. 6 ^{51}V -N.m.r. solid state spectra of $Cs_3H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$ (spectra a,b) and $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ samples (spectra c,d) after calcination (spectra a,c) and after consecutive catalytic tests in n-butane oxidation (spectra b,d).

Fig. 7 Possible model of the active form of 12-molybdovanado-phosphoric acid during n-butane selective oxidation. The symbol \square indicates oxygen vacancies.

Fig. 8 E.s.r. spectra (77 K) of $Cs_3H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$ (spectra a,b) and $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ samples (spectra c,d) after calcination (spectra a,c) and after consecutive catalytic tests in n-butane oxidation (spectra b,d).

Table I E.s.r. parameters of the V^{4+} species detected in the samples of Figure 8.

Table I E.s.r. parameters of the V^{4+} species detected in the samples of Figure 8.

Sample	$g_{//}$	g_{\perp}	$A_{//}$ gauss	A_{\perp} gauss	Relative Intensity
<i>calcined</i> $Cs_3H_2PV_2Mo_{10}O_{40}$	1.946	1.963	155	72	1
	1.925	1.963	165	69	
	<i>after catal.</i> <i>tests</i>	1.944	1.974	156	62
1.923		1.969	165	66	
1.930		1.955	186	73	
<i>calcined</i> $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	1.936	1.968	166	74	2
	1.920	1.965	207	77	
	$g_{iso} = 1.063$		$\Delta H_{pp} = 270$ gauss		
<i>after catal. tests</i>	$g_{iso} = 1.963$		$\Delta H_{pp} = 270$ gauss		10

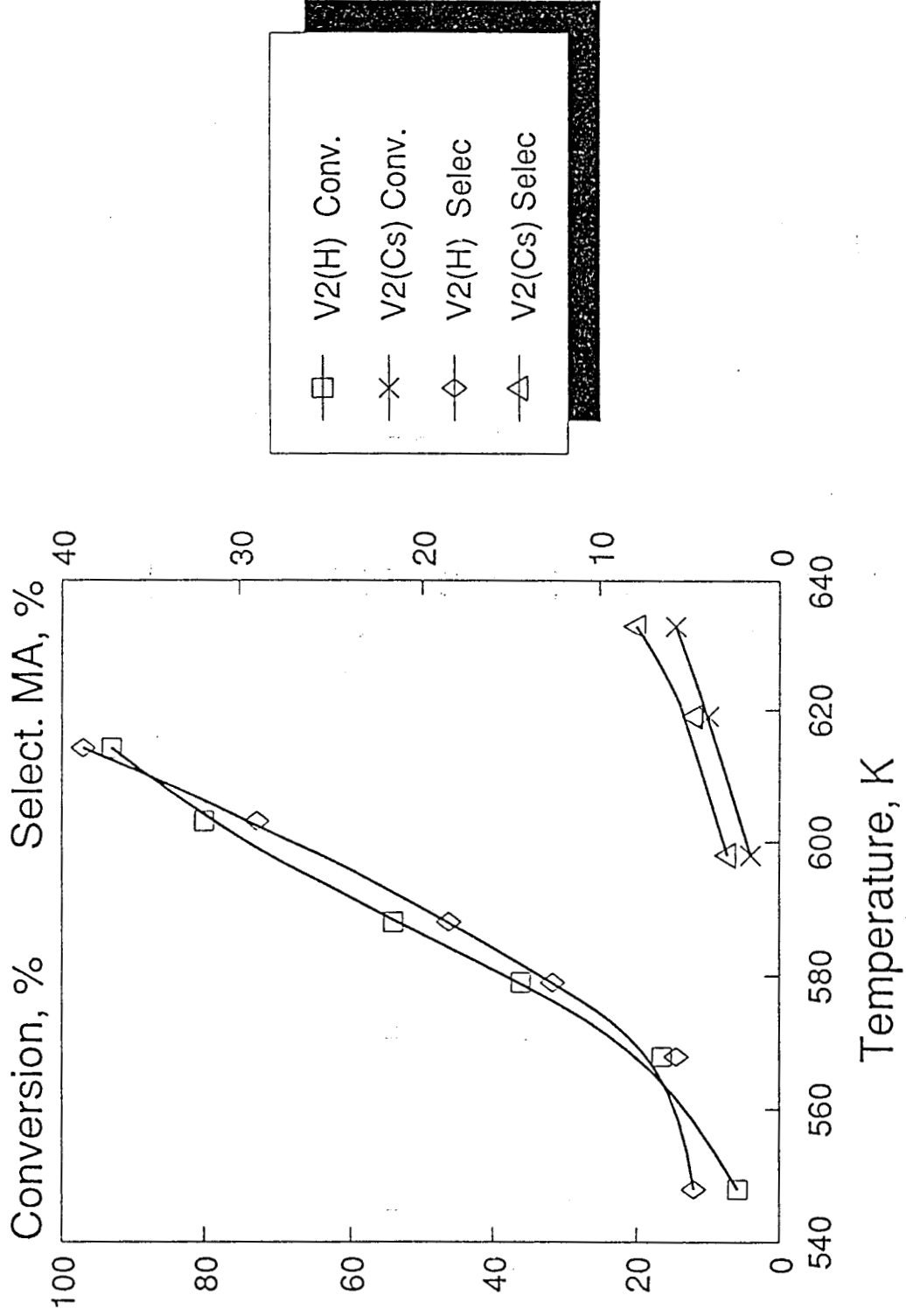


FIG 1

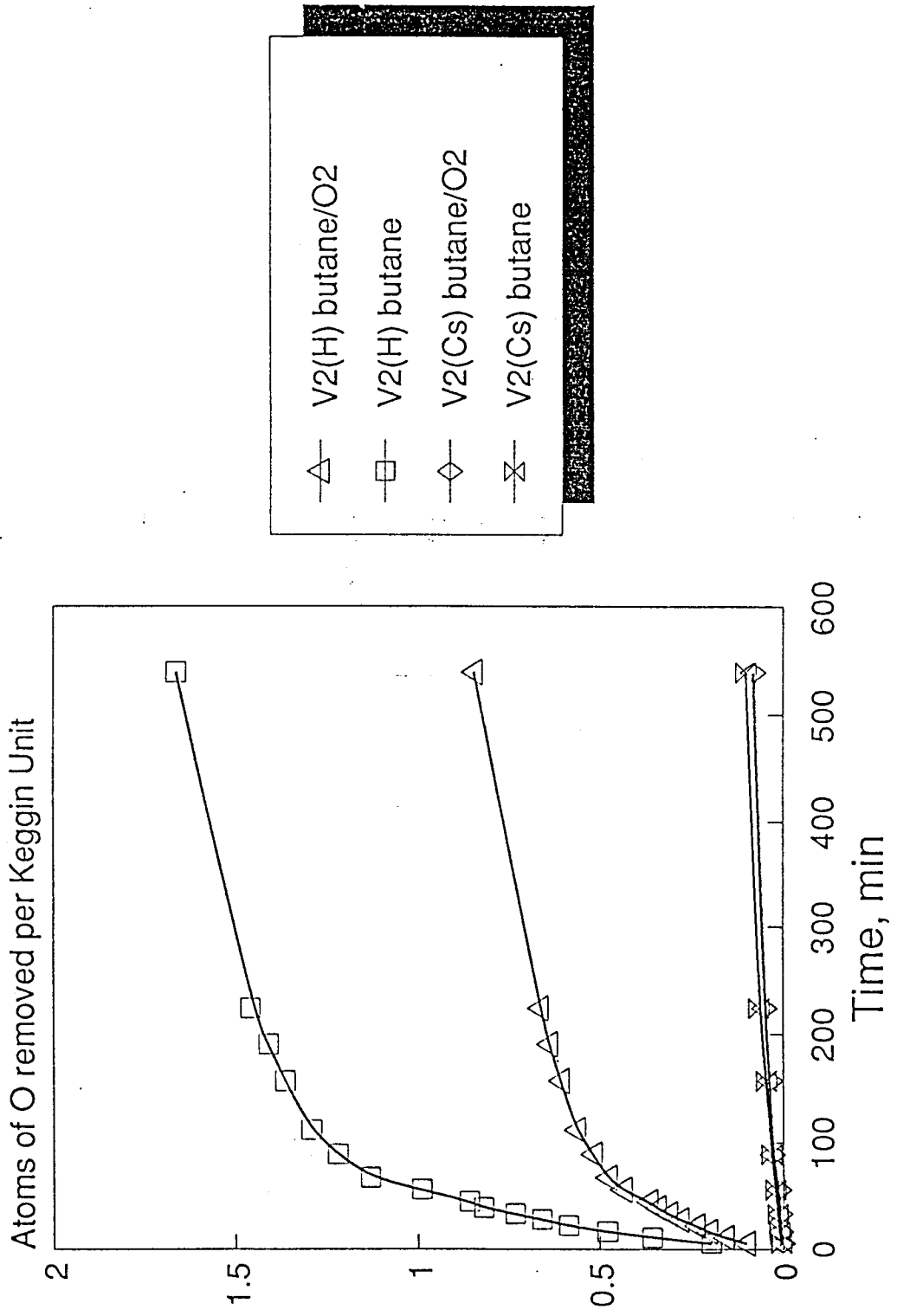
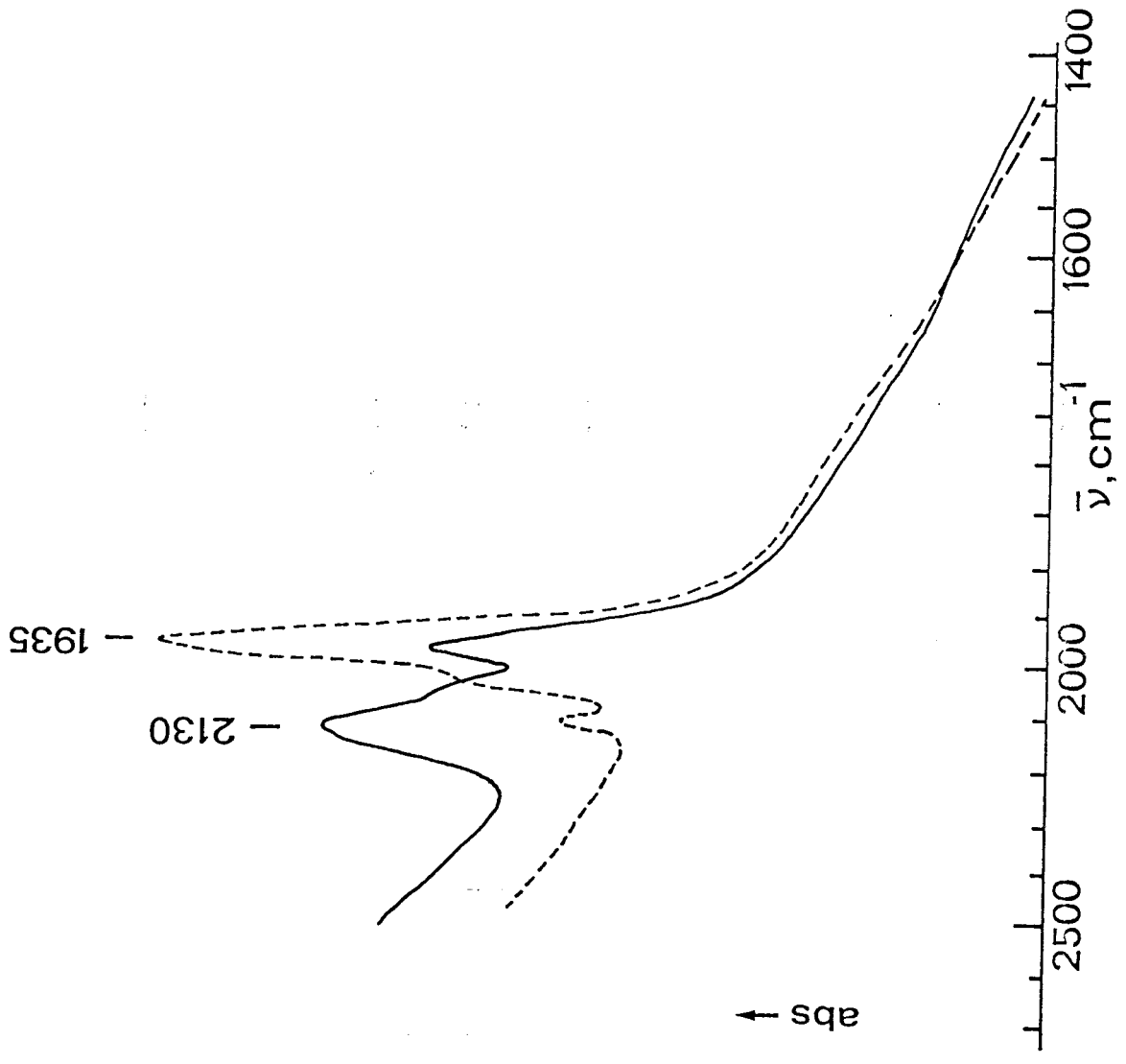


FIG 2



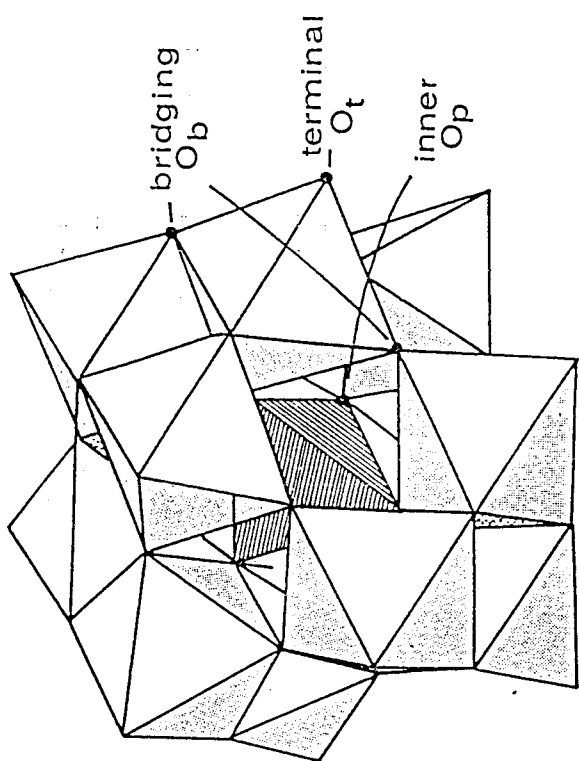


Figure 4

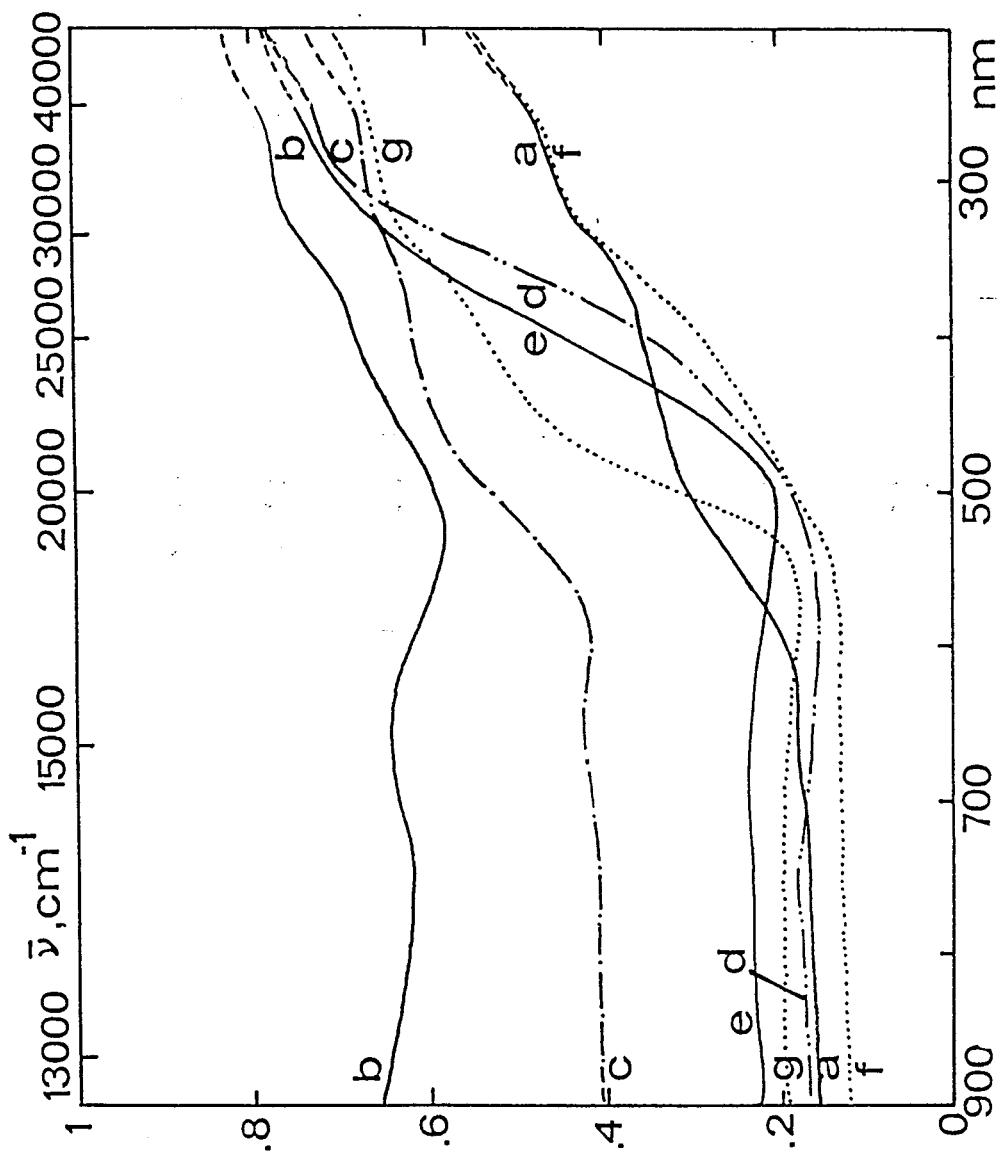


FIG. 5

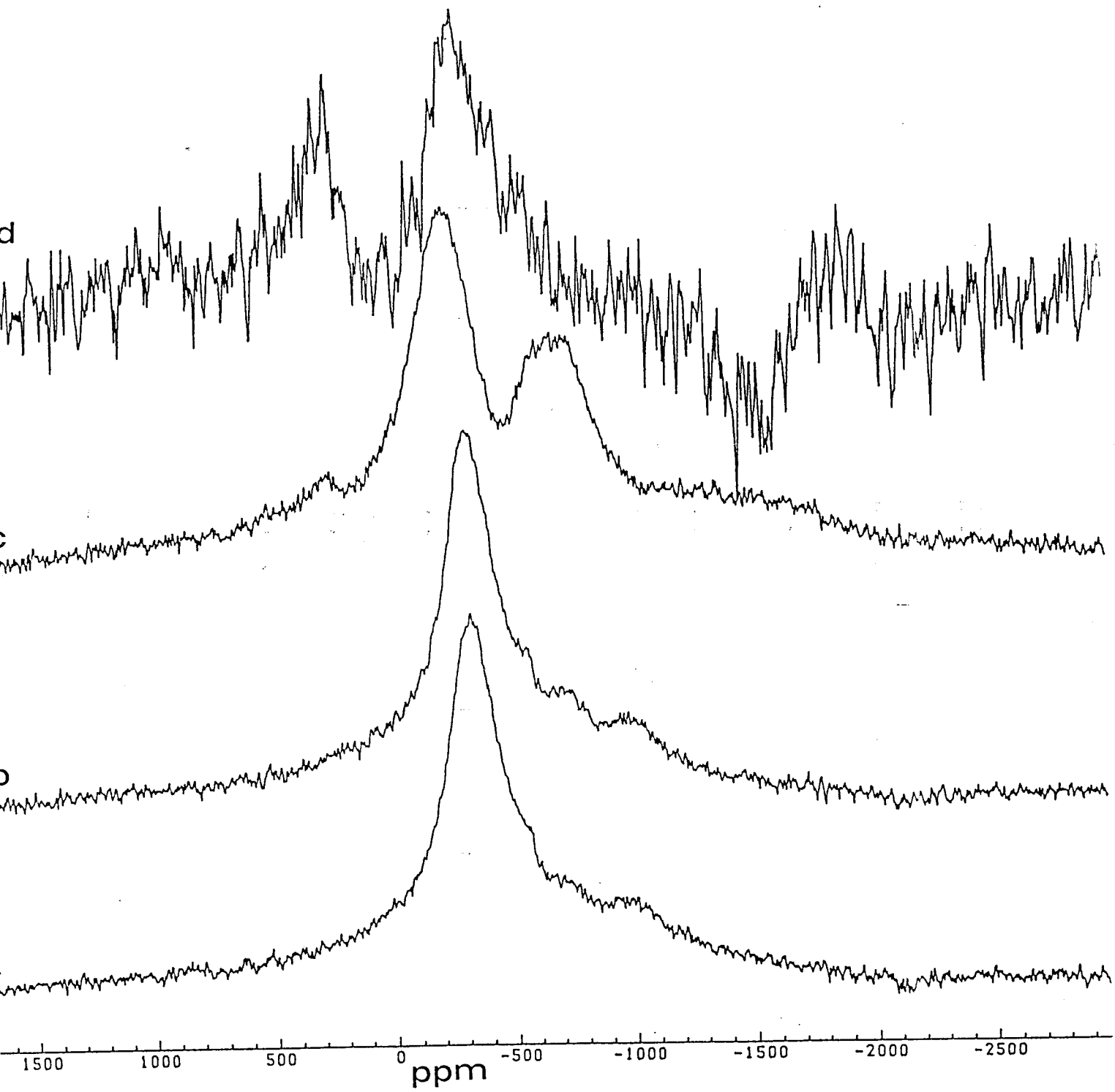


FIG 6

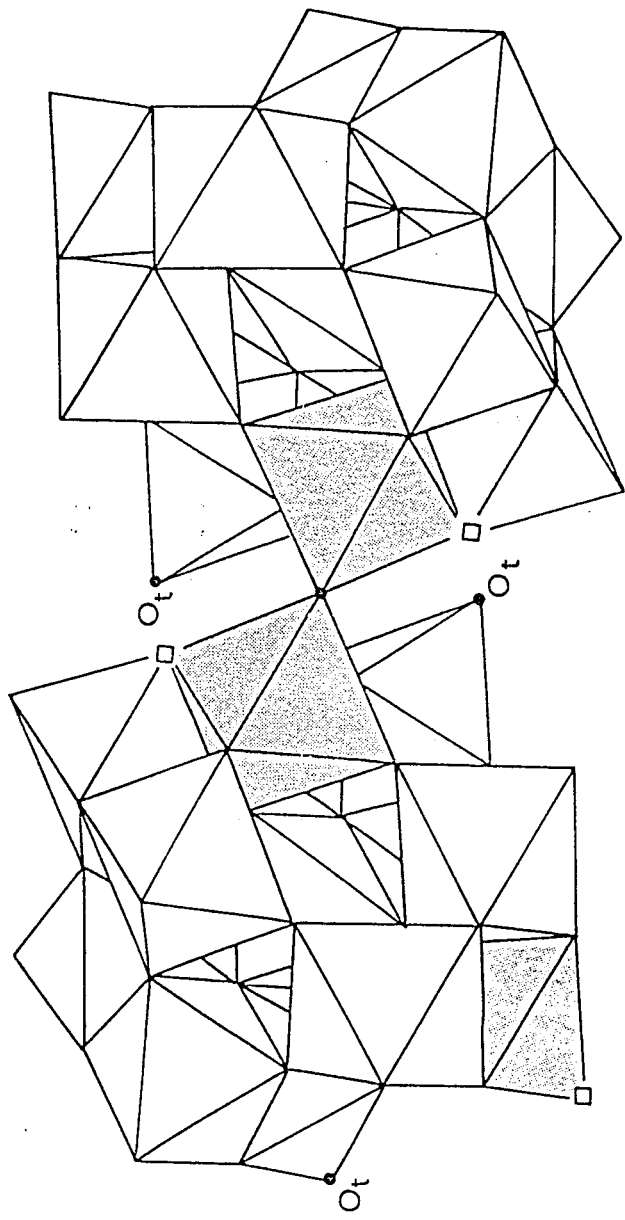


Figure 7

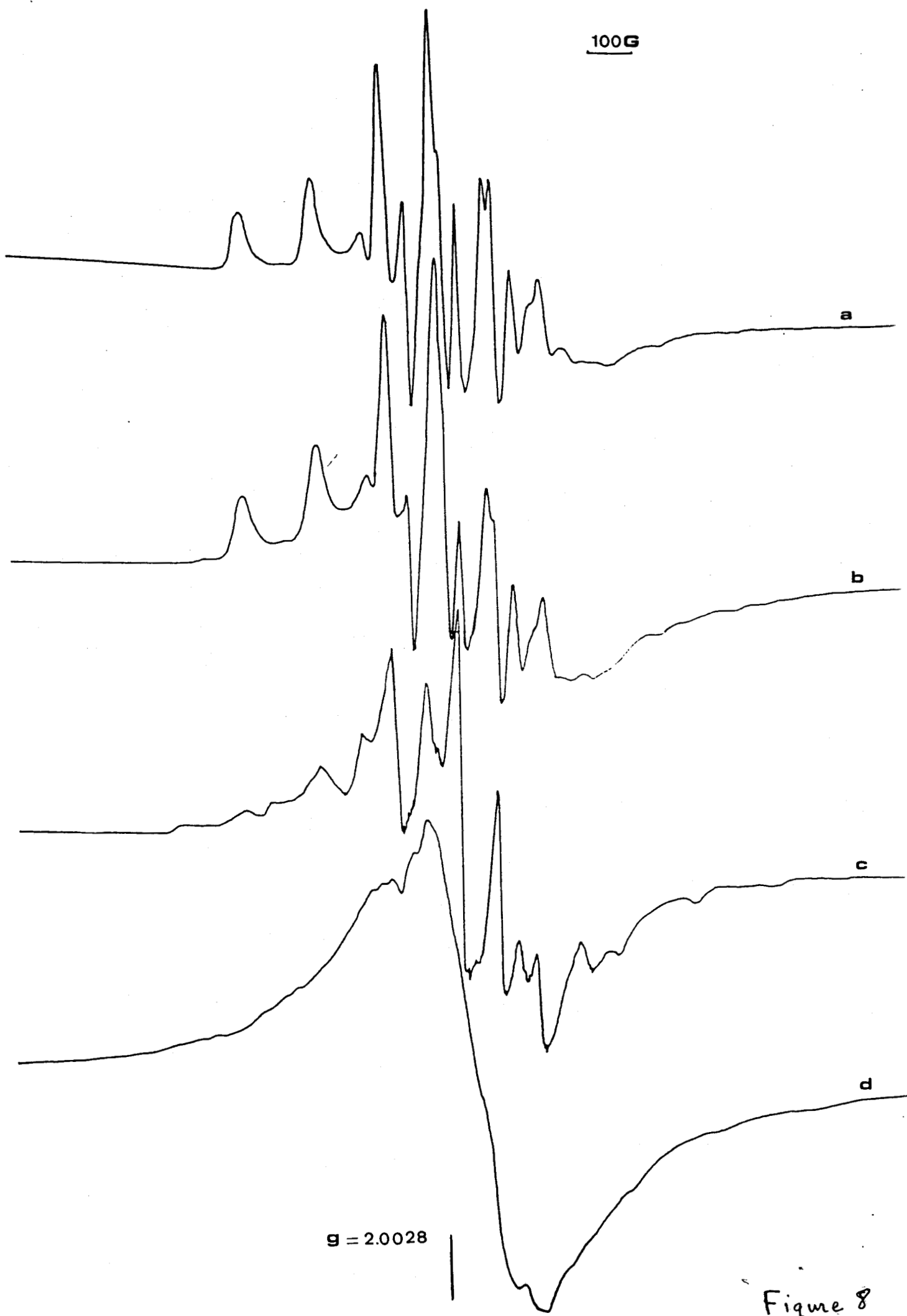


Figure 8

Surface Structure and Reactivity of V-Ti-O Catalysts prepared by Solid State Reaction.

2. Nature of the Active Phase formed during *In-Situ* Treatments

G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro'

Dept. of Industrial Chemistry and Materials, V.le Risorgimento 4, 40136 Bologna (Italy)

and

D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre

Lab. de Catalyse Heterogene et Homogene URA CNRS 402, Univ. Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, Villeneuve d'Ascq Cedex (France).

Abstract

The modifications occurring to V_2O_5 crystallites supported on TiO_2 (anatase or rutile) in contact with an o-xylene/air flow at about 600 K are characterized by determining the change in the valence state of vanadium through chemical analyses, the variation in the vanadium coordination environment through FT-IR and solid state ^{51}V -NMR spectroscopies, and the modification in the nature and distribution of the vanadium-oxide phase by means of XRD and XPS analyses. Results are analyzed with reference to the time-on-stream modifications in the catalytic behavior in o-xylene oxidation to phthalic anhydride of these catalysts and to the catalytic behavior and physicochemical characteristics of V_3O_7 supported on TiO_2 and of an unsupported partially reduced vanadium-oxide phase. On anatase samples, the TiO_2 surface is covered homogeneously by a V^{IV} - V^V partially hydrated mono- or bi-layer and together with this phase, amorphous aggregates of a partially reduced vanadium-oxide phase (V^V : V^{IV} ratio of about 2:1) are present. In rutile samples, the former phase is no longer present, but instead islands of partially oxidized V_2O_4 are found together with the same partially reduced V- oxide phase as in the anatase samples. Catalytic results indicate that both phases have roughly similar catalytic behaviors and that the role of the TiO_2 support both in the anatase and rutile forms is to increase the number of surface sites, but not to modify their nature which depends only on the *in-situ* modifications occurring during the catalytic tests.

Introduction

In spite of the great number of papers dealing with the subject [1,2 and references therein] existing information on the structural model of the vanadium oxide active phase on TiO_2 during the oxidation of o-xylene to phthalic anhydride is contradictory. In addition, few data are available on the *in-situ* transformations during the catalytic tests and thus on the real nature of the active phase. Most of the authors discuss possible differences in the vanadium-oxide on the anatase or rutile TiO_2 surfaces before the catalytic tests without characterizing the differences after interaction with the o-xylene/air reagent mixture [3,4 and references therein], which is known to cause considerable modification of the surface structure of vanadium oxide [5].

The surface interaction of V_2O_5 with TiO_2 has been reported in a previous paper [6] dealing with the formation of V^{IV} in a layer on the titania surface which leads to considerable modification of its characteristics. This illustrates the necessity for a more detailed analysis of the structure of the active phase of these catalysts after long term catalytic tests.

In this paper, the transformations that occur to the vanadium oxide with time on stream during the catalytic tests in o-xylene selective oxidation were analyzed. The study of these processes is fundamental for understanding the real nature of the active phase as well as for a correct analysis of the role of TiO_2 .

The preparation method adopted in this study was solid state reaction. As indicated also in the first part [6], this method is particularly suitable. It allows catalysts to be obtained that are comparable both in activity and selectivity to those prepared by usual wet impregnation methods or by grafting techniques, but has the advantage of much better identification of the starting situation for the analysis of the evolution of the catalytic behavior with time-on-stream and with the physicochemical transformation of the catalyst.

Experimental

Catalyst Preparation

Catalysts were prepared by solid state reaction. V_2O_5 was gently mixed with TiO_2 either in the anatase or rutile crystalline forms, and successively calcined and treated in-situ according to the method described in the first part [6]. The anatase or rutile titanium oxide was prepared by hydrolysis of TiCl_4 and changing the pH of the solution before precipitation with an ammonia solution, as described previously [7]. After drying of the precipitate, the sample was calcined at 770 K. The final surface areas were 9.6 and 8.9 m^2/g for anatase and rutile TiO_2 , respectively.

As shown in the previous paper [6] during calcination and consecutive catalytic tests in o-xylene oxidation, considerable amounts of V^{IV} form which modify the reactivity of the TiO_2 surface. This effect overlaps the modifications occurring in the V_2O_5 in contact with the o-xylene/air stream. In order to analyze this last effect better, the following procedure was adopted. Samples loaded with 7.7% w/w of V_2O_5 (a typical amount for industrial catalysts) were used in a long-term catalytic test (at least 500 hours), unloaded and washed with a diluted sulphuric acid solution to remove the *weakly-interacting* vanadium oxide from the $\text{V}^{\text{IV}}\text{-TiO}_2$

For an equivalent conversion, an increase in the relative formation of phthalide with respect to phthalic anhydride may be assumed as an index of a lowering of the oxygen insertion properties of the catalyst.

For the analysis of these data it should be taken into account that the V^{IV} species already present on the TiO_2 surface (see above) are active in o-xylene conversion to phthalic anhydride, even though these samples are less active and less selective than the normal V-Ti-O samples in which V^V species were not extracted by the washing procedure [6]. Thus the addition of crystalline V_2O_5 results in an increase in the activity and in the selectivity. The activity increases linearly with increasing amounts of V_2O_5 up to a content corresponding to that necessary to cover the surface of the TiO_2 with 2-3 layers of oxide (one layer corresponds to about 1.0%wt of V_2O_5 based on a surface area of about $10\text{ m}^2/\text{g}$ of the catalyst[1]). Further additions of V_2O_5 proved to have very little, if any, effect on the activity. The maximum yield to phthalic anhydride rises from 13 to 45% mol as a consequence of the first V_2O_5 addition, then increases slowly and almost linearly with increasing V_2O_5 content up to the maximum value of 63% in the case of the 5.05%-A catalyst (this amount corresponding to about 5 layers).

The catalytic data for the rutile samples after at least 100 hours of time-on-stream are reported in Figure 2 in a way analogous to that described for the anatase samples. The catalyst without V_2O_5 added (0%-R) is more active and selective in the oxidation of o-xylene than the corresponding anatase sample without V_2O_5 added (0%-A), as discussed in the first part of the work [6]. The activity increases with the first addition of V_2O_5 then remains practically constant with further additions in contrast to the results for the anatase samples. The maximum yield to PA increases with increasing vanadium oxide content while the selectivity shows a different trend at different conversions. At high conversion ($C=95\%$), the selectivity increases almost linearly with the amount of V_2O_5 added. On the other hand, at lower conversion ($C=50\%$), the selectivity is maximum in the sample without added V_2O_5 and decreases linearly with increasing amounts of soluble vanadium oxide. This difference in the behavior at different conversions is mainly due to the formation of phthalide. At high conversion the amount of PI is negligible.

The time-on-stream evolution of an anatase and a rutile sample is reported in Figures 3 and 4, respectively, in order to show the change of the catalytic behavior during the *in-situ* transformations. The nature of the process is nearly the same in all the other samples and does not depend greatly on the amount of V_2O_5 added. The activity and the selectivity increases in all the samples, with the exception of the 0%-A sample. It is important to note that, as reported previously [6], the 0%-R sample evolves in time (this fact is testimony to a transformation of the surface), while the 0%-A sample does not evolve, because surface V^{IV} species on TiO_2 (anatase) are stable in the reaction medium [6].

Moreover, during the catalytic tests, an important difference in the rate of transformation of the catalysts was observed between the anatase and the rutile samples. The rate for anatase samples is about twice that of corresponding rutile sample and thus the time to reach the steady state in the catalytic performance of rutile samples is longer.

The steady state catalytic behavior of an unsupported mixed valance vanadium catalyst is

reported in Figure 5. Even though the amount of vanadium utilized in the catalytic tests is about ten times higher than that of vanadium oxide in the V-TiO₂ catalyst, the activity of this unsupported catalyst is still lower. The selectivity to PA, however, is very high and very comparable to that of V-TiO₂ catalysts. This indicates that the main difference between supported and unsupported vanadium-oxide is in the specific activity per g of the active vanadium oxide component, but not in the selective behavior. The production of phthalide is slightly higher than that of V-TiO₂ anatase catalysts but lower than that of the V-TiO₂ rutile samples. This catalyst rapidly reaches (about 4 hours) a steady-state catalytic behavior.

The steady-state catalytic behavior of the catalyst prepared by solid state interaction between crystalline V₃O₇ and TiO₂ anatase is reported in Figure 6. The catalyst is not very active and selective in the first hours of reaction, but both activity and selectivity rapidly increase with time on stream as for V₂O₅-TiO₂ samples (see Fig. 3). However, the attainment of the steady state activity is much more rapid and after about 20 hour a constant catalytic behavior is observed. The final results (Fig. 6) are very comparable to those of the 5.05%-A sample.

Fourier-transform Infrared (FT-IR) and Chemical Analysis Characterization

The FT-IR spectra in the ν V=O region of the 5.05% samples as a function of time on stream in contact with o-xylene/air flow (568 K) are reported in Figure 7 together with the FT-IR spectra of the corresponding sample after consecutive calcination (673 K, 3 hours). The corresponding mean valence state of vanadium in the fraction extracted by a dilute sulphuric acid solution [6] is reported in Table I. At the steady state catalytic behavior both on anatase and rutile samples (Fig. 7B, C and E,F) the crystalline V₂O₅ (characterized by a sharp main band at 1022 cm⁻¹ - ν_s V=O with a small shoulder at 980 cm⁻¹ - ν_{as} V=O) is transformed to a phase characterized by a sharp band centred at 995 cm⁻¹ and by a mean valence state of about 4.7. X-ray diffraction analysis of the samples indicates a parallel disappearance of the crystalline V₂O₅ and formation of an amorphous vanadium oxide phase. The shifting to lower frequencies of the stretching frequency of the V=O double bond may be attributed to two parallel effects, the first due to a change from the highly distorted pseudo-pyramidal coordination of vanadium in the V₂O₅ to nearly octahedral coordination (due to structural transformation and to the coordinatively adsorbed water) and the second to the electronic effect due to the presence of neighbouring V⁴⁺ sites.

No remarkable differences in the IR spectra and mean valence state can be observed in the anatase and rutile samples after attainment of steady-state catalytic behavior, but a different rate of evolution with time-on-stream is shown. The 1022 cm⁻¹ IR band (V₂O₅) transforms progressively to the band centred at 995 cm⁻¹ (*in-situ* reduced vanadium oxide) through the apparent intermediate formation of a phase characterized by a sharp band centred at about 1010 cm⁻¹ and an higher mean valence state. From the comparison of the corresponding spectra for anatase and rutile samples (Fig. 7) it is evident that the slower rate of transformation to the reduced phase concerns the latter catalysts.

The tests of consecutive oxidation of these samples provide information about the stability of the reduced vanadium oxide phases formed to consecutive oxidation and thus are indicative

surface, according to the procedure described in the first part [6]. New catalysts were prepared by adding different amounts of crystalline V_2O_5 to this V^{IV} - TiO_2 residual powder. These catalyst will be henceforward indicated with the label %-A or %-R, where A and R indicate the anatase or rutile form of TiO_2 and % indicates the amount, expressed as % w/w, of the added V_2O_5 with respect to the total weight of the catalyst.

A V^{IV} - V^V mixed valence oxide catalyst (sample V) not supported on TiO_2 was prepared by dropping a solution of V^{IV} , obtained by dissolution and reduction with oxalic acid of V_2O_5 , into an ammonia solution (pH = 9). The precipitate was dried at 350 K and calcined at 530 K. This method produces a vanadium oxide which exhibits an IR spectrum and a mean valence state of the vanadium very similar to those of the vanadium oxide on the TiO_2 [8].

Finally, a sample was prepared by adding 5.05% wt crystalline V_3O_7 to the V^{IV} - TiO_2 (anatase) powder. This catalyst will be referred to V_3O_7 -A. The V_3O_7 was synthesized according to the method of Waltersson et al. [9] by a series of consecutive heat treatments under vacuum (773 K, 24 h) with intermediate grinding, starting from a mixture of crystalline V_2O_3 and V_2O_5 , in the proportions necessary to obtain the mean vanadium valence of V_3O_7 (4.67). Identification of the phase as V_3O_7 was made by comparison of the X-ray diffraction (XRD) patterns.

Characterization

The catalysts were tested in a conventional laboratory apparatus with a tubular fixed bed flow reactor working at atmospheric pressure, and on-line gas chromatographic analysis of reagent and product composition. The standard reactant composition was 1.5% o-xylene, 20% O_2 and the remainder helium. The catalyst (0.5 g) was loaded as grains (0.250-0.420 mm). A thermocouple, placed in the middle of the catalyst bed, was used to verify that the axial temperature profile was within 5 K. Further details on the apparatus used, on the analytical procedure and on the verification of the absence of diffusional limitations on the reaction rates have been reported previously [10].

The chemical analysis procedure and the criteria for the classification of the vanadium species as soluble or *weakly-interacting* and insoluble or *strongly-interacting* are the same as those illustrated previously [6].

X-ray diffraction patterns (XRD) (powder technique) were obtained using Ni-filtered CuK_{α} radiation and a Philips computer controlled instrument.

Surface areas were determined using the B.E.T. method with nitrogen adsorption at 77 and a Carlo Erba Sorptomatic instrument.

Wide-line solid state vanadium nuclear magnetic resonance (^{51}V -NMR) spectra were recorded using a CXP100 Bruker spectrometer at 26.289 MHz. The spectral width was 125 kHz. A 22.5° pulse angle [11,12] and a 0.7 s repetition time were used. The spectra were obtained using quadrature detection from the accumulation of at least 40,000 transients. Differences between sample and probe Free Induction Decays were calculated before exponential multiplication with 100 Hz line-broadening. A special insert was used to allow measurements on vertical 10 mm o.d. Liquid $VOCl_3$ was chosen as a reference for chemical shifts ($\delta=0$).

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) results were obtained using a LHS 10 spectrometer or a VG ESCALAB instrument equipped with an Al anode which was operated at 13 kV and 20 mA current emission ($h\nu = 1486.6$ eV). Binding energies were determined using the O_{1s} peak at 529.8 eV as a reference to correct the charge effect occurring on the sample which is mounted on an indium plate. The atomic ratios N_V/N_O and N_{Ti}/N_O were determined from the following general relationship:

$$N_1/N_2 = (I_1/I_2)(\sigma_2/\sigma_1) (E_2/E_1) ((E_2 + C)/(E_1 + C))((1 + \beta_2/4)/(1 + \beta_1/4))$$

with the cross-sections σ obtained from Scofield [13], the parameter of asymmetry β taken from Reilman et al [14], E the experimental kinetic energy, C a constant taken equal to 100 eV [15] and I the area of the ($V_{2p3/2} + V_{2p1/2}$), of the O_{1s} or of the ($Ti_{2p3/2} + Ti_{2p1/2}$) peaks. The X-ray O_{1s} satellite was subtracted from the peaks of vanadium by deconvolution. The validity of the relationship was verified using pure oxide as reference samples. The sputtering of the surface was realized using a Ne^+ ion gun after calibration of the amount of layers removed with time [15]. The sputtering yield for V is nearly equal to that of Ti and about 1.2 times larger than that of O.

Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra were recorded using a Perkin Elmer 7200 Fourier Transform Infrared spectrometer (FT-IR) and the KBr disk technique. Calibrated amounts of V-Ti-O samples (around 0.1%wt with respect to KBr) were used and electronically calibrated subtraction of the TiO_2 contribution to the spectrum was carried out.

Results

Catalytic tests

The catalytic behavior in *o*-xylene oxidation of two series of catalysts was analyzed as a function of time on stream. The catalysts were prepared by adding different amounts (from 0 to 5.05%wt) of crystalline V_2O_5 to V^{IV} -modified TiO_2 either in the anatase or rutile forms. The V^{IV} - TiO_2 samples were prepared as described in the experimental part from catalysts after long-term catalytic test (at least 500 hours). This allows an analysis of just the evolution of the V_2O_5 phase without the side reaction of formation of a strongly-interacting V^{IV} species as shown in the first part [6]. The amount of this side V^{IV} species reaches a stable value after about 500 hours of time on stream, in particular for the rutile samples. This species, as previously described [6,8], can be distinguished from other V^{IV} species formed by reduction of V_2O_5 during catalytic tests because it cannot be extracted in dilute sulphuric acid or ammonia solutions.

The catalytic data of the anatase samples after at least 100 hours of time on stream are reported in Figure 1. Several indexes of activity (Fig. 1a) and of selectivity (Fig. 1b) are reported for a better analysis of the results. In particular, the temperature of 50% conversion and the conversion at two different temperatures are reported as indexes of activity. The maximum yield to phthalic anhydride (PA), the selectivity to PA at 50% and 95% of *o*-xylene conversion and the selectivity to phthalide (PI) at 50% conversion are reported as indexes of selectivity. The phthalide is an intermediate in the *o*-xylene conversion to PA according to Scheme 1. Carbon oxides were the only other products detected.

of possible differences in the *in-situ* redox properties. FT-IR spectra (Fig. 7) and chemical analyses (Table I) show that the stability of the reduced vanadium oxide phases to reform V_2O_5 crystallites is higher on TiO_2 anatase than on TiO_2 rutile.

The FT-IR spectra and the chemical analysis data of the mixed valence unsupported vanadium oxide (sample V), before and after the catalytic test are reported in Figure 8. Before the catalytic test (spectrum a), a broad band centred at 980 cm^{-1} is present together with some broad bands at lower frequencies due to V-O-V bending. In samples supported on TiO_2 , the IR region below 900 cm^{-1} cannot be analyzed due to overlapping of the more intense TiO_2 bands. After the catalytic test (spectrum b), the mean valence of the soluble vanadium oxide fraction is only slightly changed while the IR spectrum of the discharged sample is completely different and corresponds approximately to that of crystalline V_3O_7 (spectrum c).

The V_3O_7 -A sample, on the contrary, shows a different evolution with time on stream (Figure 9). Before the catalytic tests (spectrum a), the characteristic bands of V_3O_7 are visible. In particular, a sharp band is present at 1028 cm^{-1} . The shifting to higher frequency of the $\nu V=O$ symmetric stretching frequency with respect to corresponding band in V_2O_5 (1022 cm^{-1}), notwithstanding the $V=O$ distance in V_3O_7 (1.62 \AA) [9] is longer than in V_2O_5 (1.58 \AA) [16], is probably connected to the different coupling of the symmetric and asymmetric $\nu V=O$ modes in the two structures, in agreement also with the splitting between the two bands. After the catalytic tests (spectrum b), considerable broadening of the spectrum is observed. The band at 1028 cm^{-1} , in particular, decreases considerably in intensity and a new band appears at 995 cm^{-1} indicating the formation of a phase similar to that formed in V_2O_5 - TiO_2 samples after long term catalytic tests (Fig. 7). The chemical analysis data show that the mean valence of soluble vanadia does not change significantly.

Wide-Line Solid State ^{51}V -NMR Spectra

The ^{51}V isotope (spin $7/2$) possesses a nuclear electric quadrupole moment and therefore its NMR spectrum is affected in the solid state by the interaction of this moment with electrostatic field gradients created by asymmetric electronic environments. The static NMR line shape, dominated by chemical shift anisotropy related to the three principal components of the nuclei magnetic shielding tensor, gives more reliable information to differentiate between the various coordination environments of vanadium than does analysis of the isotropic chemical shift alone [17-22]. The comparison of wide-line solid state ^{51}V -NMR spectra with selected chemical reference compounds can thus be usefully utilized for the study of the local coordination of V^V species on an oxide matrix. The ^{51}V -NMR spectra and parameters of various model compounds with well-defined coordination environments have been previously reported [17,19,21]. However, since the spectra are affected by the field strength and the impulse sequence, in this work the spectra of some selected reference compounds are also reported in order to facilitate comparison and analysis of the results (Fig. 10, spectra l-o).

The ^{51}V -NMR spectra of V_2O_5 show a marked asymmetry of the central component (which is often the only visible transition in FT-NMR of powders) of the seven-line quadrupole pattern [23,24]; this asymmetry is due to anisotropic magnetic shielding deriving from the nearly

five-fold coordination of the four equivalent vanadium sites in V_2O_5 [very distorted octahedron with one short V-O bond (1.58 Å, corresponding to a vanadium-oxygen double bond) and one very long V-O bond (2.78 Å)]. This coordination gives a nearly-axially symmetric chemical shift tensor with maximized shielding along the axial direction.

The spectra of the dried and calcined (770 K) V_2O_5 samples prepared by precipitation (spectra l and m, respectively) are reported in Figure 10. In the calcined sample (spectrum m), a central line is present at -320 ppm with a smaller line at -1280 ppm due to chemical shift anisotropy. Very small broad satellites at about 1000 ppm and -2100 ppm correspond to the first-order quadrupolar splitting. In the sample before calcination (spectrum l), the main line shifts at -361 ppm; the axial shielding resonance shift at -1050 ppm. The difference between the two spectra can be interpreted in terms of change from a slightly distorted octahedral coordination of vanadium in the dried sample (according to the spectra of octahedral vanadium pyrovanadate compounds [17,19]) to the nearly five-fold coordination typical of calcined V_2O_5 . This is in agreement with the change in axial distortion observed by IR spectroscopy after heat treatments of V_2O_5 with a shift of $\nu_{V=O}$ to higher frequencies [25]. The reference spectra of NH_4VO_3 and of K_3VO_4 (spectra n and o, respectively) are indicative of tetrahedrally coordinated vanadium in metavanadate and ortho-vanadate, respectively, in which the electric field gradient changes from highly asymmetric (ammonium metavanadate where chains of vanadate groups are interconnected by two edges) to highly symmetric (potassium orthovanadate, where isolated monomeric vanadate groups are present). In these conditions, the quadrupolar frequency ν_Q is high in NH_4VO_3 and the second order quadrupolar splitting of the central component appears as an asymmetric doublet in the powder spectrum [11].

On the basis of these indications the ^{51}V -NMR spectra of V-oxide on anatase (spectra a-e) or on rutile TiO_2 (spectra f-i) can be analyzed. The spectra a and f refer to the samples after calcination, whereas the spectra b-d and g-h refer to the samples after different time on stream during o-xylene oxidation. The spectra e and i refer to the spectra of the d and h samples, respectively, after consecutive calcination (670 K, 3 hours) in order to analyze the stability of the reduced vanadium-oxide species towards consecutive oxidation.

After calcination the spectra of vanadium-oxide on TiO_2 anatase (a) or on rutile (f) indicate the presence of only V_2O_5 , whereas a drastic modification is noted in all the samples after contact with the o-xylene/air stream. The following main features were observed: (i) the appearance of a resonance peak centred at around 500 ppm, (ii) a slight shift (around 50 ppm) in the position of the main peak with considerable line-broadening of the spectra, (iii) a considerable decrease in the intensity of the spectra as shown by the increase in the noise/signal ratio.

The signal at about 500 ppm is typical of all partially reduced vanadium samples and can be attributed to the presence of V^{5+} -O- V^{4+} sites [26]. The evolution with time on stream of the anatase samples (spectra b-d) indicates a progressive broadening of the spectra and a progressive narrowing of the chemical shift anisotropy with a shift in the parallel component from about -1300 ppm to about -1000 ppm. A slight shift in the position of the main peak (from -300 ppm to about -350 ppm) is also observed. The spectra can be interpreted, on the basis of the previous discussion of the V_2O_5 spectra, as a progressive change with time-on-stream from a nearly

square-pyramidal coordination such as in crystalline calcined V_2O_5 to an octahedral coordination such as in hydrated V_2O_5 . The spectra, on the contrary, do not provide evidence, at least for the main species, of the presence of tetrahedrally coordinated vanadium. In addition, spectrum d agrees with that found by Eckert and Wachs [17] for vanadium-oxide supported on anatase catalysts prepared by wet impregnation, and also attributed mainly to an octahedral coordination environment. This indicates the relative analogy of the coordination of V^{5+} sites in the sample after catalytic tests (spectrum d) or before the tests [17] using a suitable preparation procedure. The concentration of V^V species progressively decreases with time-on-stream as shown by the increase in the noise to signal ratio, due to the formation of an important amount of V^{IV} .

Under vacuum the coordination of vanadium species on an oxide support may change [17,21,22] as a consequence of the loss of coordination water. However, the relatively high partial pressure of water during the catalytic tests as well as the beneficial effect of steam addition on the selectivity in phthalic anhydride from o-xylene, indicate that during catalytic tests vanadium sites are in the hydrated form. The spectra of the samples after evacuation treatment were thus considered not representative of the real situation of the vanadium sites during the catalytic reaction.

After consecutive oxidation of sample d (spectrum e) (i) the intensity of the signal increases, (ii) the main peak becomes narrower and (iii) the chemical shift anisotropy increases, indicating a progressive change to reform the nearly five-fold coordination.

Similar spectra are observed in the rutile samples (spectra g-i). The intensity of the signal, however, is generally slightly higher, in agreement with the generally higher mean valence state of these samples after catalytic tests (Table I). Also the evolution of the spectra with time on stream or after consecutive oxidation is in-line with that discussed for the anatase samples, but indicates the slower rate of transformation of vanadium-oxide in rutile samples in comparison to anatase samples.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

The XPS spectra in the $V_{2p3/2}$ region of some V-oxide samples are reported in Figure 11. The spectra have been corrected for sample charging effects using the O_{1s} peak as a reference. The O_{1s} X-ray satellite (11% of the intensity of the main O_{1s} peak) which partially overlaps the V_{2p} peaks was subtracted electronically.

The spectrum of V_2O_5 (spectrum a) shows the typical signal of V^V centered at 517.0 eV with a full width at half maximum (FWHM) of 1.4 eV. In a sample prepared from a mechanical mixture of V_2O_5 and TiO_2 (5% w/w of V_2O_5) the signal remains unchanged (spectrum b). Further calcination of this sample (spectrum d) produces a small shift (about 0.1 eV) in the peak position, but especially a strong broadening of the signal (FWHM of 2.0 eV) with an asymmetric tail on the lower binding energies side. The analysis of a sample (spectrum c) prepared by wet impregnation on a high surface area TiO_2 also shows a broadening of the spectrum (FWHM of 1.8 eV), but not the asymmetric tail. The amount of vanadium-oxide in this sample, due to the high TiO_2 surface area, is equivalent to that necessary to form a complete monolayer on the surface (Table II).

Tentatively, the broadening of the V^V signal is due to the interaction of vanadium with the titania surface and according to ^{51}V -NMR results [17] may be interpreted as a change from nearly five-fold to octahedral coordination as a consequence of surface interaction and of coordinatively adsorbed water.

The asymmetric tail, on the contrary, can be interpreted as the overlapping of a small signal of V^{IV} on the main signal of V^V , according also to chemical analysis data [6]. The deconvolution of the spectra, based on a gaussian signal for V^{IV} and V^V with a peak position and a FWHM equal to those of V^{IV} in V_2O_4 after long evacuation [15] and of V^V in wet impregnated samples (see spectrum c) leads to a good fitting of the results. This further confirms the formation of V^{IV} by solid state reaction of V_2O_5 and TiO_2 .

After catalytic tests in *o*-xylene oxidation the analysis of the peak shape reveals a further increase in the V^{IV} content. The position of the V^{IV} peak is slightly shifted to higher binding energies, but it must be noted that in this case a reduced phase of vanadium-oxide is formed. In this phase V^{IV} does not interact strongly with the TiO_2 surface, thus this result is different from the previous observation (sample of Fig. 11 d). A shift of about 0.3-0.5 eV to higher binding energies may therefore be expected, in agreement with the differences between the spectra of reference compounds such as V_2O_4 , $VOCl_2$ and $VOSO_4$. In the case of spectrum e, the position of the maximum for the V^{IV} has thus been put equal to that of a V_6O_{13} polycrystalline sample [15]. Using this value the fitting of the experimental signal is good, indicating the formation of a reduced phase of vanadium oxide during the catalytic tests. Similar results were also obtained for rutile samples.

The depth profile using a Ne^+ ion gun for the sputtering of an anatase sample after catalytic tests (5%-A, sample e of Figure 11) is reported in Fig. 12. The V/O, Ti/O, V/Ti and O/(V+Ti) atomic ratios are reported as a function of the thickness removed during sputtering. For the analysis of these data it should be considered that, for a mean kinetic energy of 1000 eV, the thickness analyzed by the XPS technique is about 2-3 nm [27]. The values reported are thus averaged for this surface thickness analyzed.

Seen in Figure 12 is a drastic change in the slope of all atomic ratios after about 1 nm of thickness removed. The V/Ti ratio, for example, decreases from about 0.46 to 0.26 in the first nm removed and then decreases slowly almost linearly to around 0.05 in the further 11 nm removed. A corresponding change occurs in the O/(V+Ti) ratio from a value nearly that of V_2O_5 (2.5) to that of TiO_2 (2.0).

The depth profile thus indicates the presence of two phases, one well dispersed on the surface of TiO_2 anatase (monolayer) and the second present as a multilayer phase with an estimated thickness of about 10-15 nm. This second phase however is amorphous since it is not detected by XRD analysis.

The removal of the soluble part of vanadium by extraction in a dilute sulphuric acid solution [6] causes considerable lowering of the V/Ti ratio (Fig. 13). The V/Ti ratio decreases from about 0.05 to nearly 0 after removal of only 0.5 nm of thickness, evidence that after extraction only a single layer of vanadium remains on the surface and no vanadium is present in the bulk of the

TiO₂ anatase. The position of the V_{2p3/2} peak is in agreement with the presence of only V^{IV} on the surface of the TiO₂ anatase after extraction, even though the noise to signal ratio as a consequence of the low amount of vanadium does not allow an unequivocal attribution.

In rutile samples after catalytic tests, the two-step depth profile observed for anatase samples (Fig. 12) is no longer present; the V/O and V/Ti atomic ratios decrease almost linearly in a way analogous to that observed in anatase sample after removal of about 1 nm of thickness. The V/O, Ti/O and V/Ti atomic ratios in the rutile sample after catalytic tests are, in fact, in agreement with those observed for a mechanical mixture of V₂O₅ and TiO₂ (Table II). In addition, shown in Table II is the higher value of the V/Ti atomic ratio observed in a monolayer VTiO sample prepared by wet impregnation on a high surface area TiO₂ anatase.

Extraction of the soluble part of vanadium in the rutile samples considerably decreases the amount of vanadium detected in the catalyst. However, comparison with the corresponding anatase sample (Table II), shows the relative higher amount of residual vanadium. This agrees with the chemical analysis data. Furthermore, the depth profile of vanadium in the sample shows the presence of V throughout the whole bulk phase of TiO₂, in contrast to the results found for anatase samples (Fig. 13).

Discussion

Various transformations occur to the solid state mixture of V₂O₅ and V^{IV}-modified TiO₂ when put in contact with an o-xylene/air stream at about 600 K. X-ray diffraction analysis shows the disappearance of the diffraction lines of crystalline V₂O₅ due to the formation of amorphous phases even for amount of vanadium-oxide about 6-7 times higher than that necessary for monolayer coverage. Infrared spectroscopy in the νV=O region (Fig. 7) shows a shift to lower frequencies (from 1022 cm⁻¹ to about 995 cm⁻¹) and a broadening of the band. Chemical analysis (Table I) shows the formation of a partially reduced vanadium-oxide phase with a mean valence state of around 4.7 corresponding to a V^V:V^{IV} ratio of about 2:1. Solid state ⁵¹V-NMR results (Fig. 10) indicate the formation of a main phase characterized by the presence of V^V sites in an octahedral environment analogous to those present in hydrated V-oxide gels [28]. These indications are in agreement with that deduced from the analysis of the peak shape of the V_{2p3/2} signal in XPS spectra (Fig. 11). All these data on the transformations occurring during *in-situ* treatment are roughly similar for both anatase and rutile TiO₂ samples. Only XPS depth profile measurements (Figs 12,13 and Table II) indicate a difference in the anatase samples, suggesting the presence in anatase samples of a mono- or bi-layer of V^V-V^{IV} on the titania surface together with the presence of amorphous aggregates of reduced vanadium-oxides with a mean diameter of 10-15 nm. In rutile samples, the former phase is not present or in much lower amounts. However, as reported in the first part [6], the V^{IV} *strongly-interacting* species present in the V^{IV}-modified titania surface have different redox properties. In the case of anatase, they are stable against oxidation to V^V, whereas they may be partially oxidized in rutile samples [6] with an enhancement of the selectivity in o-xylene transformation to phthalic anhydride in the latter case. Thus the picture of the surface architecture of V-TiO₂ samples emerging from these indications is as follows.

In anatase samples, the titania surface is homogeneously covered by a V^{IV}-V^V (partially

hydrated) mono- or bi-layer, the model of which is shown in Fig. 14. Together with this phase, amorphous aggregates of a partially reduced vanadium-oxide phase ($V^V:V^{IV}$ ratio of about 2) are present. In rutile samples, the former phase is not present, but instead inlands of partially oxidized V_2O_4 are present together with the same partially reduced vanadium-oxide phase as in the anatase samples.

The change in the catalytic behavior when increasing amounts of V_2O_5 were added (Fig.s 1 and 2) can be discussed on the basis of these indications. It should be noted that the solid state mixture is between a V_2O_5 and a V^{IV} - modified surface. The catalytic behavior in o-xylene oxidation of the latter phase differs for anatase and rutile samples, as previously discussed [6].

A continuous increase in the activity (Fig. 1a) and selectivity (Fig. 1b) is observed with increasing amounts of V_2O_5 in anatase samples. In rutile samples the selectivity (at high conversion) and the maximum yield of phthalic anhydride also increase, but instead the selectivity at low conversion decreases (Fig. 2b). The maximum yield of phthalic anhydride is similar in anatase and rutile samples, but in the latter, the formation of the intermediate phthalide is more important at low conversion.

Two parallel effects occur during the *in-situ* transformation of V_2O_5 , (i) a process of spreading of vanadium in anatase samples with formation of the mono- or bi-layer phase and (ii) a process of spreading, reduction and amorphization of V_2O_5 crystallites with formation of partially reduced side vanadium-oxide phase. Comparison of the catalytic results for anatase and rutile samples suggests that the presence of the former phase is not the conditioning factor to obtain selective catalysts for o-xylene conversion.

This is confirmed from the catalytic behavior of an unsupported $V^{IV}-V^V$ mixed valence sample of vanadium oxide (Fig. 5), the performances of which in o- xylene conversion are very comparable, apart from the lower specific activity per g of vanadium oxide. The interaction with the titania support thus favours the activity (number of active sites) more than the selectivity (nature of active sites).

The *in-situ* evolution of unsupported vanadium oxide is from a phase characterized by an infrared $\nu V=O$ band centred at 980 cm^{-1} (as in vanadium oxide supported on TiO_2) to a phase similar to crystalline V_3O_7 (Fig. 8). On the contrary, crystalline V_3O_7 (which already has a mean valence state similar to that present in V_2O_5 - TiO_2 samples after long-term catalytic tests) when supported on TiO_2 (anatase) evolves *in-situ* to a phase analogous to that found in normal V- TiO_2 samples (Fig. 9) after catalytic tests, but the process of transformation is much more rapid and the catalytic performances are very comparable (Fig. 6) to those of the other samples. These data indicate two important aspects:

- i) The slow stage in the process of transformation of V_2O_5/TiO_2 samples is the reduction of vanadium oxide, whereas the process of spreading is more rapid.
- ii) The process of spreading of vanadium oxide, favoured by the interaction with the TiO_2 (anatase) surface, leads probably to stabilization of an amorphous hydrated phase with V^V sites in a nearly octahedral environment (according to ^{51}V - NMR results). This effect explains the change observed in the infrared spectrum, but the very similar catalytic behavior between

supported and unsupported vanadium oxide indicates that the local environment around V^V sites must be very comparable and thus analogous to that present in hydrated V_3O_7 (see Fig. 14). The main difference is the specific activity, enhanced in the supported vanadium oxide samples. This effect, in particular, is reflected in the decrease in formation of the intermediate phthalide which could be assumed as an index of activity. In the more active catalysts the reduced formation of phthalide as well as the lower reaction temperatures lead to a slight increase in selectivity, of the order of 3-4%. This also explains why the catalytic performances of anatase and rutile based samples are comparable (Figs 1 and 2), notwithstanding the differences previously discussed on the nature of the monolayer interacting with TiO_2 .

In anatase samples, the interaction with the TiO_2 modified surface leads to an enhancement of the stability against reoxidation of the reduced vanadium oxide phase in comparison with rutile samples (Fig. 7 and Table I). This may be interpreted as a consequence of the absence in the rutile samples of the well-spread *strongly-interacting* V^{IV} sites which act as the sites for clinging of the upper phase [8]. This mechanism is less effective in TiO_2 (rutile) based samples.

The different stability may be important in the transient evolution as indicated by the slower rate of attainment of the steady-state catalytic behavior in rutile samples in comparison with anatase samples (Figs 3 and 4). The different stability may be important also in the catalytic behavior at the end of the catalytic bed corresponding to the zone of high conversion where the oxygen/o-xylene ratio increases considerably. Therefore, this aspect is more critical in industrial reactors where a hot-spot temperature profile is present than in laboratory-scale reactor where the temperature profile is much more uniform.

Thus in conclusion these data indicate that the nature of the vanadium-oxide active phase is independent from the interaction with the titania support, which principally enhances the number of active sites, but depends on the *in-situ* modifications occurring during the catalytic tests.

We may remark that the final catalytic behavior of samples prepared by solid state reaction of V_2O_5 and TiO_2 as well as their physicochemical characterization (especially ^{51}V -NMR and FT-IR) indicates the very good analogy between these catalysts and those obtained by impregnation or grafting techniques. This suggests that these procedures lead to surface vanadium-oxide layer characteristics which before catalytic tests are already similar to that of the catalyst transformed *in-situ* (apart from the mean valence state). Thus in these samples, the rate of *in-situ* transformation may be higher when put in contact with o-xylene/air flow. This explains why the *monolayer* phase was thought to be the only active/selective phase when only short-term catalytic tests were done and as a consequence V_2O_5 crystallites were thought to be inactive and anatase TiO_2 a much better support than the rutile form [29-35]. The present data, on the contrary, clearly indicate that V_2O_5 crystallites transform in contact with o-xylene/air flow and that the activity/selectivity behavior of this phase is exactly comparable to that of the *monolayer* samples [1-5,29-36]. Therefore, similar results are obtained using anatase or rutile TiO_2 . This result also agrees with the results of Mori et al. [37] and Niwa et al. [4,38]. We may also remark that the models of the *monolayer* normally reported in the literature [1,29-34] do not take into account that this phase is partially reduced during catalytic tests. The model reported in Figure 14 takes into account this effect as well as the presence of a TiO_2 surface modified by

strongly-interacting V^{IV} sites, as previously reported [6].

References

- [1] Bond, G.C., Flamerz, S., Shukri, R., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 65 (1989).
- [2] Cavani, F., Centi, G., Foresti, E., Trifiro', F., Busca, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84**, 237 (1988).
- [3] Andersson, A., Andersson, S.L.T., in *Solid State Chemistry in Catalysis*, R.k. Grasselli and J.F. Brazdil, Eds.; ACS Symp. Series 279; American Chemical Society: Washington 1985; p. 121.
- [4] Niwa, M., Matsuoka, Y., Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, **93**, 3660 (1989).
- [5] Hönicke, D., Xu, J., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4699 (1988).
- [6] Centi, G., Giamello, E., Pinelli, D., Trifiro', F., *J. Catal.*, submitted.
- [7] Cavani, F., Foresti, E., Parrinello, F., Trifiro', F., *Appl. Catal.*, **38**, 311 (1988).
- [8] Centi, G., Pinelli, D., Trifiro', F., *J. Molec. Catal.*, **59**, 221 (1990).
- [9] Waltersson, K., Forslund, B., Andersson, S., Galy, J., *Acta Cryst.*, **B30**, 2644 (1974).
- [10] Cavalli, P., Cavani, F., Manenti, I., Trifiro', F. *Ind. Eng. Chem. Research*, **26**, 639 (1987).
- [11] Ping-Man, P., *Thesis*, University of Paris VI, France, 1986.
- [12] Taouk, B., *Thesis*, University of Lille, France, 1988.
- [13] Scofield, J.H., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976)
- [14] Reilman, R.L., Useane, A., Manson, S.T., *J. Electron. Spectrosc.*, **8**, 398 (1976).
- [15] Mendialdua, J., *Thesis*, University of Lille, France, 1983.
- [16] Bachman, H.G., Ahmed, F.R., Barnes, W.H., *Z. Kristallogr.*, **115**, 110 (1965).
- [17] Echert, H., Wachs, I.E., *J. Phys. Chem.*, **93**, 6796 (1989).
- [18] Mastikhin, V.M., Lapina, O.B., Krasilnikov, V.N., Ivakin, A.A., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **24**, 119 (1984).
- [19] Lapina, O.B., Simakov, A.V., Mastikhin, V.M., Veniaminov, S.A., Shubin, A.A., *J. Molec. Catal.*, **50**, 55 (1989).
- [20] Chary, K.V.R., Venkat Rao, V., Mastikhin, V.M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 202 (1989).
- [21] Le Costoumer, L.R., Taouk, B., Le Meur, M., Payen, E., Guelton, M., Grimblot, J., *J. Phys. Chem.*, **92**, 1230 (1988).
- [22] Taouk, B., Guelton, H., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., *J. Phys. Chem.*, **92**, 6700 (1988).
- [23] Gornastansky, S.D., Stager, C.V., *J. Chem. Phys.*, **46**, 4959 (1967).
- [24] Ragle, J.L., *J. Chem. Phys.*, **35**, 753 (1961).
- [25] Hausinger, G., Schmelz, H., Knözinger, H., *Appl. Catal.*, **39**, 267 (1988).
- [26] Centi, G., Lena, V., Trifiro', F., Ghossoub, D., Aïssi, C.F., Guelton, M., Bonnelle, J.P., *J. Chem. Soc. Faraday*, accepted.
- [27] Vedrine, J.C., Jugnet, Y., in *Les Techniques Physiques d'etude des Catalyseurs*, B. Imelik and J.C. Vedrine Eds.; Editions Technip Pub.: Paris, France 1988; p. 365.
- [28] Repelin, Y., Husson, E., Abello, L., Lucazeau, G., *Spectrochimica Acta*, **41A**, 993 (1985).
- [29] Gasior, M., Haber, J., Machej, T. *Appl. Catal.*, **33**, 1 (1987).
- [30] (a) Bond, G.C., Köning, P., *J. Catal.*, **77**, 309 (1982). (b) Bond, G.C., *J. Catal.*, **116**, 531 (1989).
- [31] (a) Saleh, T.Y., Wachs, I.E., *Appl. Catal.*, **31**, 87 (1987). (b) Saleh, R.Y., Wachs, I.E., Chan, S.S., Chersich, C.C., *J. Catal.*, **98**, 102 (1986). (c) Saleh, R.Y., Wachs, I.E., Chan, S.S., Chersich, C.C., *Appl. Catal.*, **15**, 339 (1985).
- [32] Kozlowski, R., Pettifer, R.F., Thomas, J.M., *J. Phys. Chem.*, **87**, 5176 (1983).
- [33] Kijenski, J., Baiker, A., Glinski, M., Dollenmeier, P., Wokam, A., *J. Catal.*, **110**, 1 (1986).

- [34] Cristiani, C., Forzatti, P., Busca, G., *J. Catal.*, **116**, 586 (1989).
- [35] Miyata, H., Fujii, K., One, T., Kubokawa, Y., Ohno, T., Hatayama, F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 675 (1987).
- [36] Cavani, F., Centi, G., Parrinello, F., Trifiro', F., in *Preparation of Catalysts IV*, B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet Eds.; Elsevier Science Pub.: Amsterdam 1987; p. 227.
- [37] Mori, K., Miyamoto, A., Murakami, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 13 (1986).
- [38] Niwa, M., Matsuoka, Y., Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, **91**, 4519 (1987).

Figure Captions

Fig. 1 Effect of the amount of V_2O_5 added to V^{IV} -modified TiO_2 anatase (see text) on the temperature of 50% conversion and on the conversion at two temperatures (a) and on the maximum yield (Y-max) of phthalic anhydride (PA), on the selectivity (S) to PA at 50% and 95% o-xylene conversion and on the selectivity to phthalimide (PI) at 50% conversion (b). Catalytic data refer to the steady state catalytic behavior after at least 200 hours of time on stream.

Fig. 2 Effect of the amount of V_2O_5 added to V^{IV} -modified TiO_2 rutile (see text) on the temperature of 50% conversion and on the conversion at two temperatures (a) and on the maximum yield (Y-max) of phthalic anhydride (PA), on the selectivity (S) to PA at 50% and 95% o-xylene conversion and on the selectivity to phthalimide (PI) at 50% conversion (b). Catalytic data refer to the steady state catalytic behavior after at least 200 hours of time on stream.

Fig. 3 Change in the catalytic behavior at 597 K of a 2.53%-A sample as a function of time on stream during o-xylene oxidation to phthalic anhydride. Symbols: Y yield, S selectivity, PA phthalic anhydride, PI phthalimide, COx carbon oxides.

Fig. 4 Change in the catalytic behavior at 597 K of a 5.05%-R sample as a function of time-on-stream during o-xylene oxidation to phthalic anhydride. Symbols as in Figure 3.

Fig. 5 Steady-state catalytic behavior (after 4 hours) of a mixed valence unsupported sample of vanadium oxide (sample V - see text). Symbols as in Figure 3

Fig. 6 Steady-state catalytic behavior (after 24 hours) of a sample of 5.05% w/w V_3O_7 on TiO_2 (anatase). Symbols as in Figure 3.

Fig. 7 FT-IR spectra in the $\nu V=O$ region of 5.05% w/w V_2O_5 on TiO_2 (Fig. 7a on TiO_2 anatase; Fig. 7b on TiO_2 rutile) samples after different time-on-stream during o-xylene oxidation and after consecutive calcination (673 K, 3 hours). Fig. 7a: A) after 13 hours, B) after 40 hours, C) after 65 hours. Fig. 7b: D) after 24 hours, E) after 80 hours, F) after 135 hours.

Fig. 8 FT-IR spectra of sample V (unsupported mixed valence vanadium oxide) before (a) and (b) after catalytic tests in o-xylene oxidation and of a sample of crystalline V_3O_7 (c). Mean valence state of vanadium as determined by chemical analysis: (a) 4.76, (b) 4.72, (c) 4.70.

Fig. 9 FT-IR spectra of 5.05% w/w V_3O_7 on TiO_2 (anatase) before (a) and after (b) catalytic tests in o-xylene oxidation.

Fig. 10 Wide-line solid state ^{51}V -NMR spectra of 5.05% V_2O_5 on TiO_2 anatase (spectra a \rightarrow e) and of 5.05% V_2O_5 on TiO_2 rutile (spectra f \rightarrow i) after different treatments: a and f after

calcination; **b,c** and **d** after 24 h, 48 h and 65 hours of time on stream in o-xylene oxidation, respectively; **g** and **h** after 40 h and 130 hours of time on stream in o-xylene oxidation, respectively; **e** and **i**, samples **d** and **h** after consecutive calcination (773 K, 3 hours). Spectra of reference compounds: **l**, hydrated gel of V_2O_5 ; **m**, sample **l** after calcination (773 K, 24 hours); **n**, NH_4VO_3 ; **o**, K_3VO_4 .

Fig. 11 X-ray photoelectron spectra (XPS) in the V_{2p} region of (a) V_2O_5 , (b) a mechanical mixture of 5% w/w V_2O_5 and TiO_2 , (c) a 9% w/w V-oxide on a high surface area ($90\text{ m}^2/\text{g}$) TiO_2 anatase - sample prepared by impregnation -, (d) sample **b** after calcination (773 K, 24 hours), (e) sample **d** after catalytic tests in o-xylene oxidation (at least 500 hours of time on stream).

Fig. 12 XPS depth profile of a 5.05%-A sample after catalytic tests (at least 500 hours of time on stream).

Fig. 13 XPS depth profile of the same sample of Figure 12 after extraction of the soluble vanadium oxide using a dilute H_2SO_4 solution.

Fig. 14 Model of the surface situation of vanadium oxide species on TiO_2 anatase or rutile after long term catalytic tests in samples prepared by solid state reaction of V_2O_5 and TiO_2 and *in-situ* treatments in o-xylene oxidation.

Scheme 1 Reaction scheme for the synthesis of phthalic anhydride from o-xylene.

Table I Mean valence state of vanadium (± 0.05) in the vanadium-oxide extracted by a dilute H_2SO_4 solution (see text) for 5.05% w/w V_2O_5 on TiO_2 after different time-on-stream during o-xylene oxidation and after consecutive calcination (673 K, 3 hours).

Table II Values of the V/O, Ti/O and V/Ti atomic ratios in VTiO samples as determined in XPS measurements.

Table I Mean valence state of vanadium (± 0.05) in the vanadium-oxide extracted by a dilute H_2SO_4 solution (see text) for 5.05% w/w V_2O_5 on TiO_2 after different time-on-stream during o-xylene oxidation and after consecutive calcination (673 K, 3 hours).

Type of TiO_2	Time on Stream, hours	Sample (Fig. 7)	Mean valence state	
			after catalytic tests	after consecutive tests
<i>Anatase</i>	13	A	4.81	4.95
	40	B	4.72	4.91
	65	C	4.71	4.89
<i>Rutile</i>	24	D	4.86	4.97
	80	E	4.77	4.93
	135	F	4.72	4.92

Table II Values of the V/O, Ti/O and V/Ti atomic ratios in VTiO samples as determined in XPS measurements.

Sample	Reference to Fig. 11	Surface Area, m^2/g	Atomic Ratio		
			V/O	Ti/O	V/Ti
5%-A after catalytic tests and consecutive extraction	e	9.8	0.129	0.281	0.459
	-	9.8	0.020	0.461	0.043
mechanical mixture of 5% V_2O_5 and TiO_2 anatase	b	9.8	0.101	0.342	0.295
9% V_2O_5 on high surface area TiO_2 prepared by impregnation	c	96	0.237	0.199	1.193
5%-R after catalytic tests and consecutive extraction		8.9	0.108	0.351	0.308
		8.9	0.041	0.401	0.102

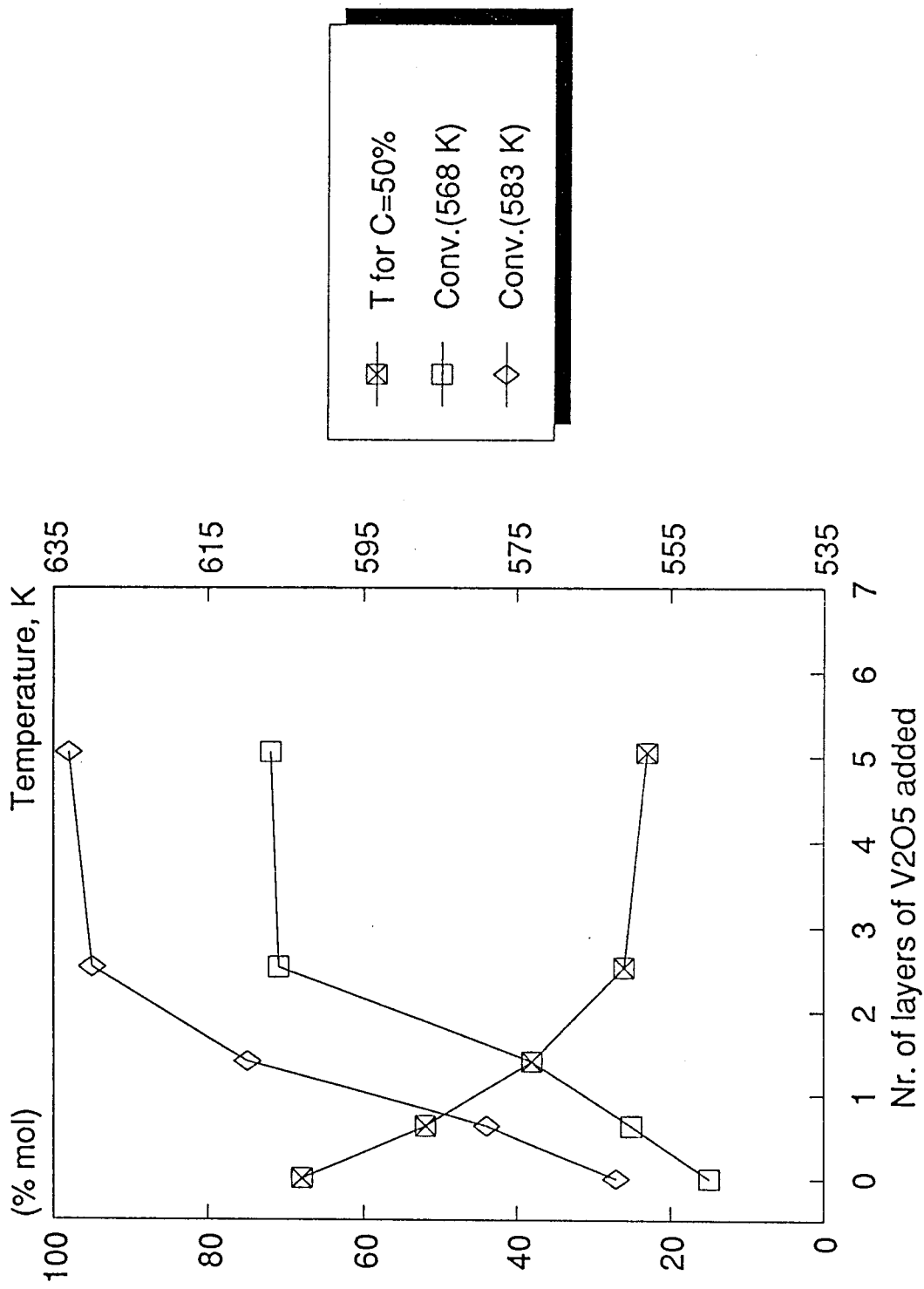


Fig. 1a

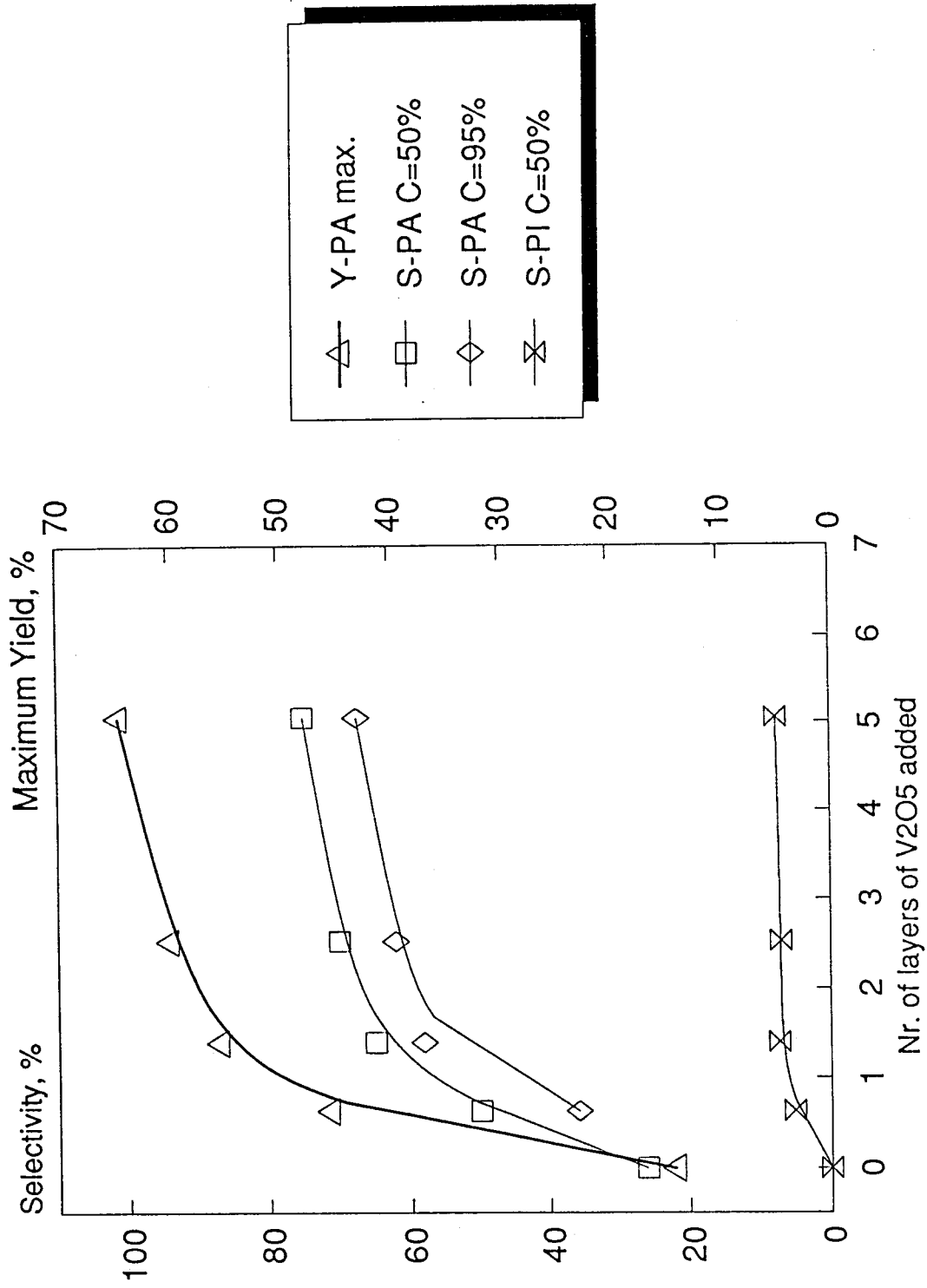


Fig. 1b

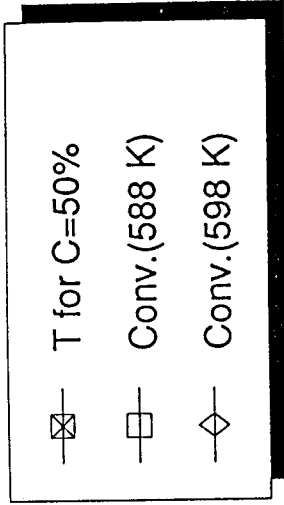
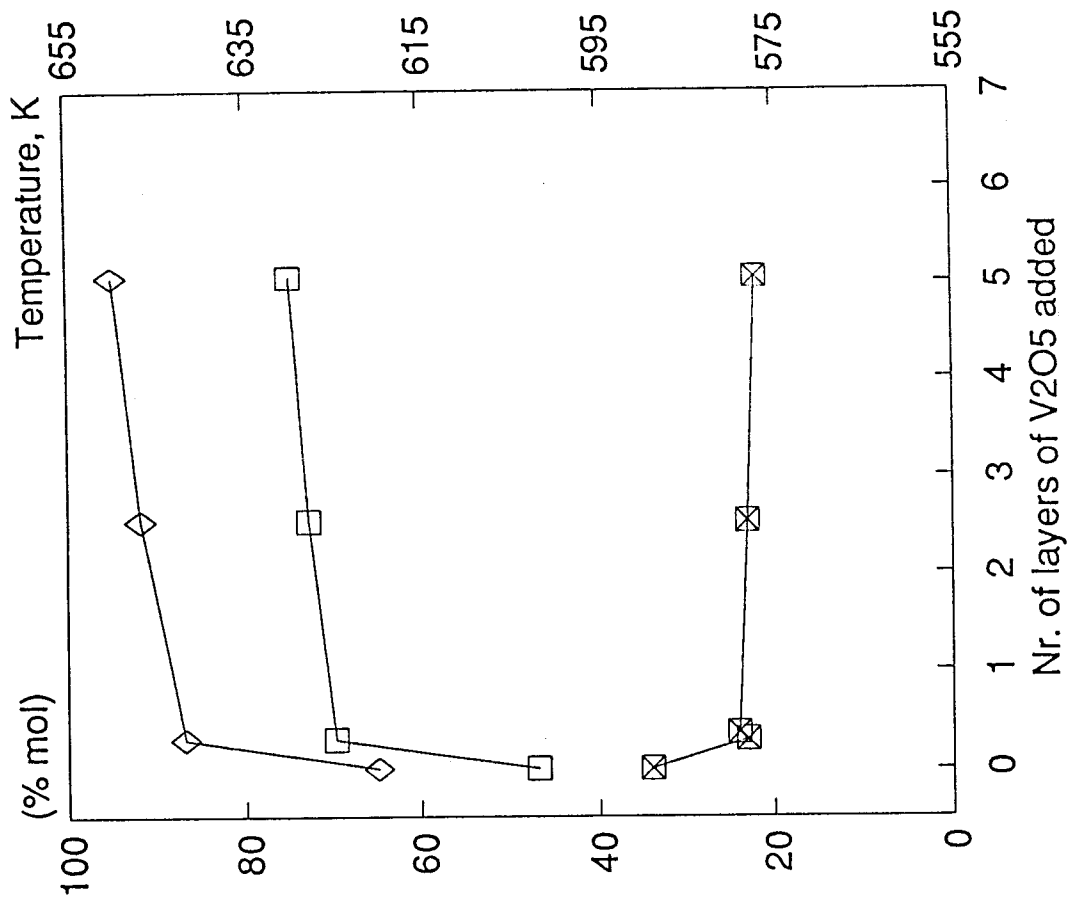


Fig. 2a

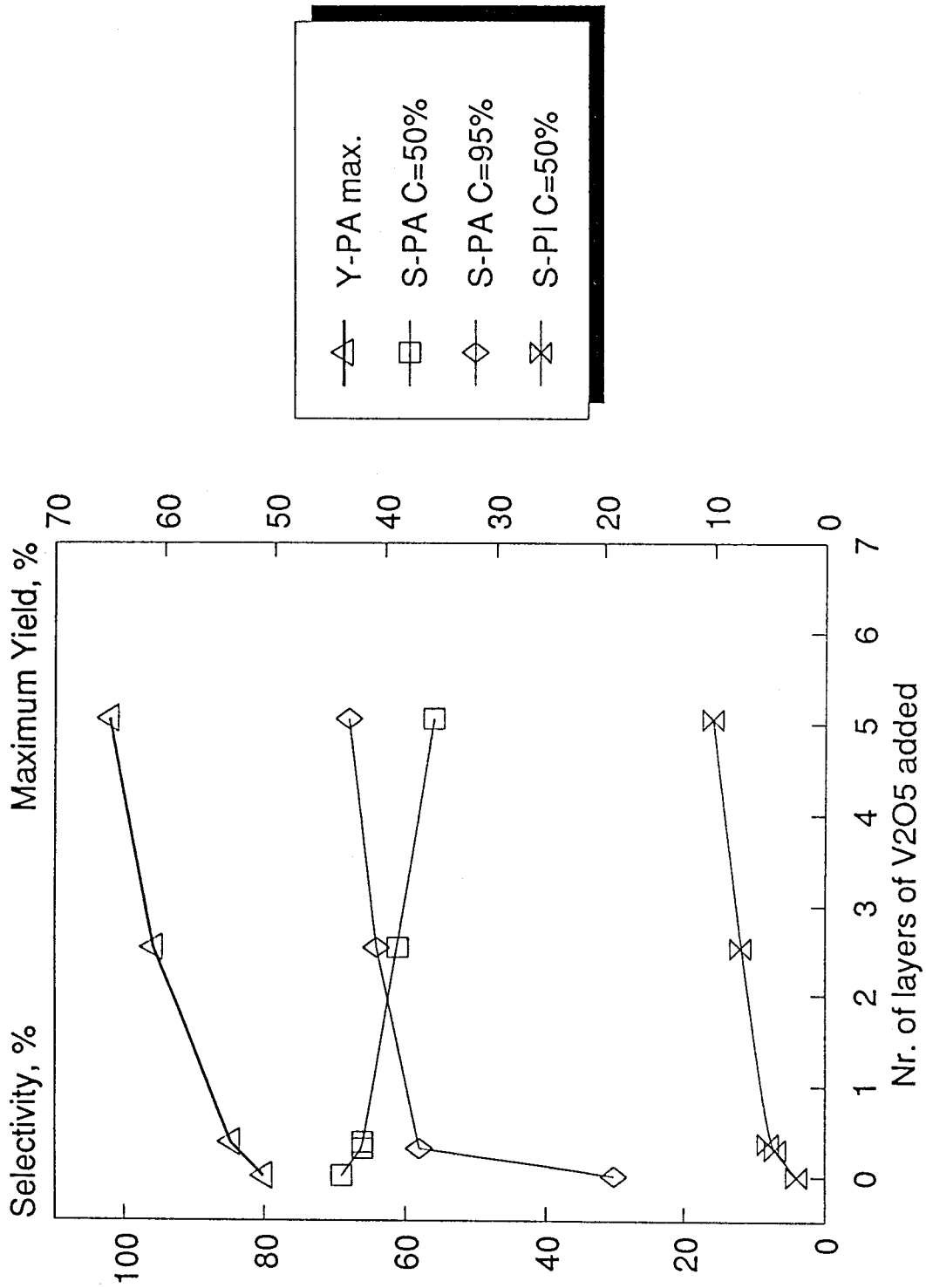


Fig. 2b

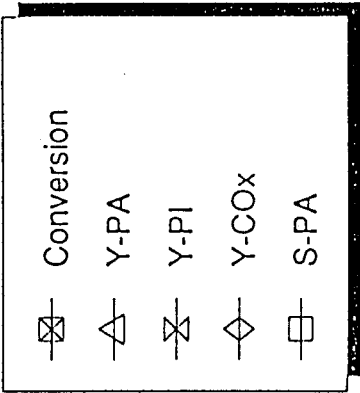
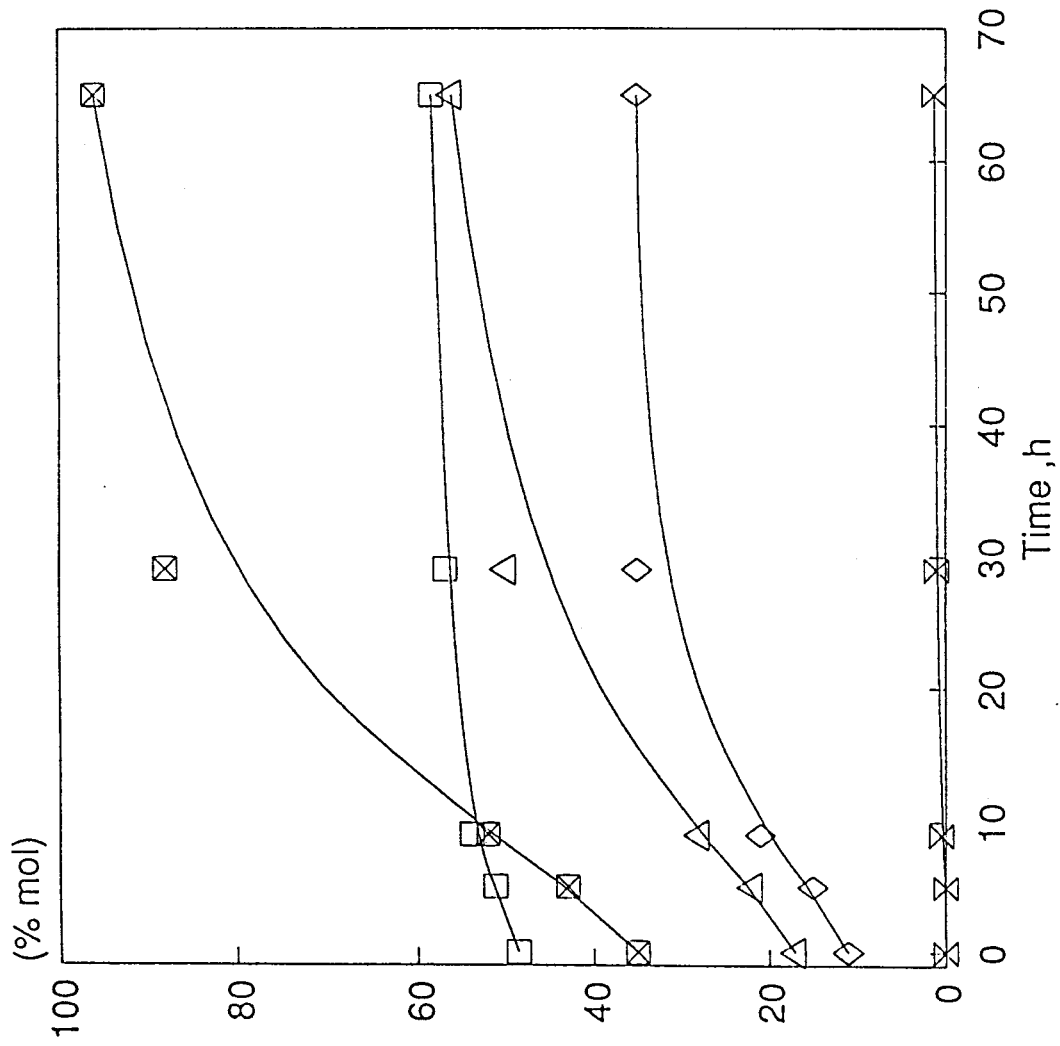


Fig. 3

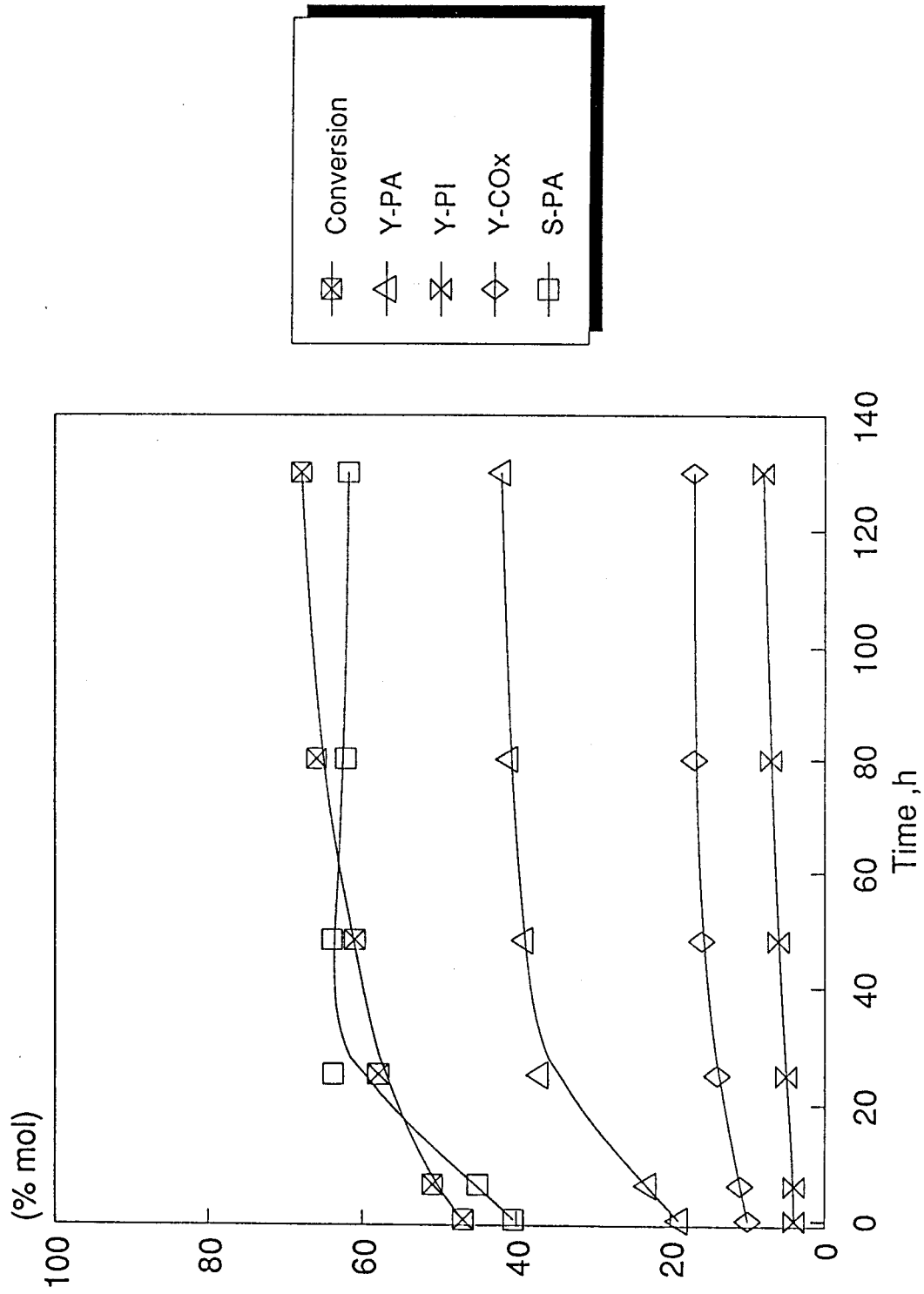


Fig. 4

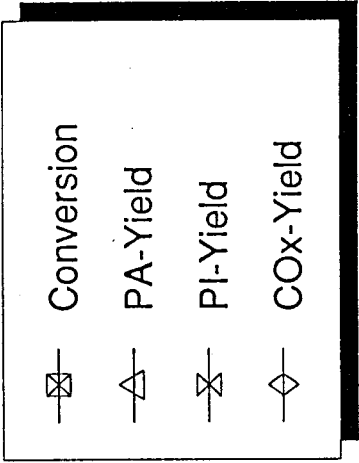
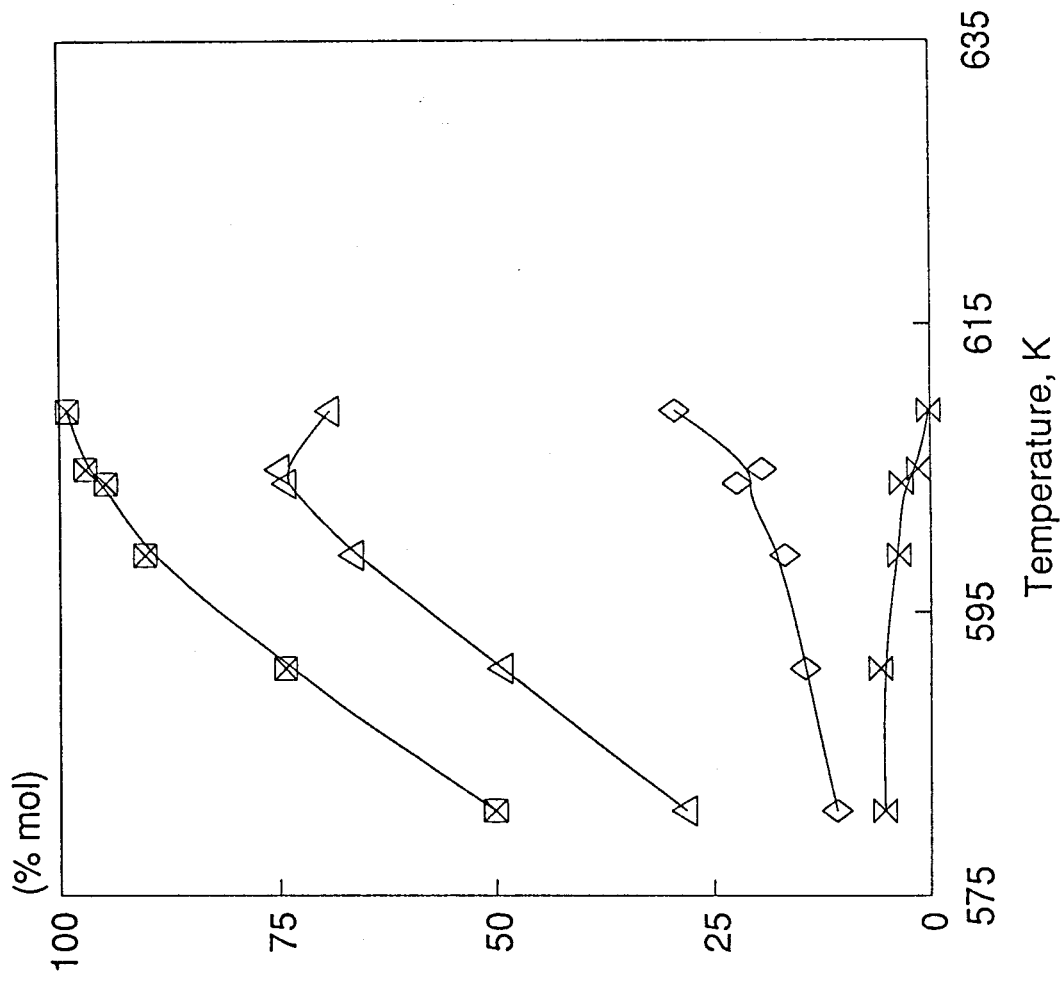


Fig.5

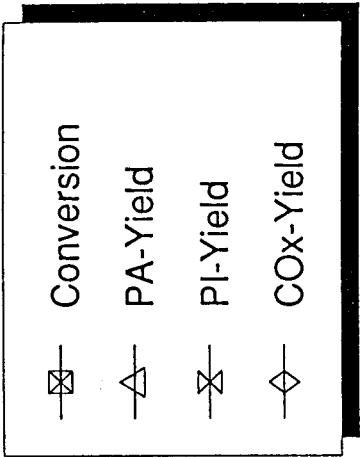
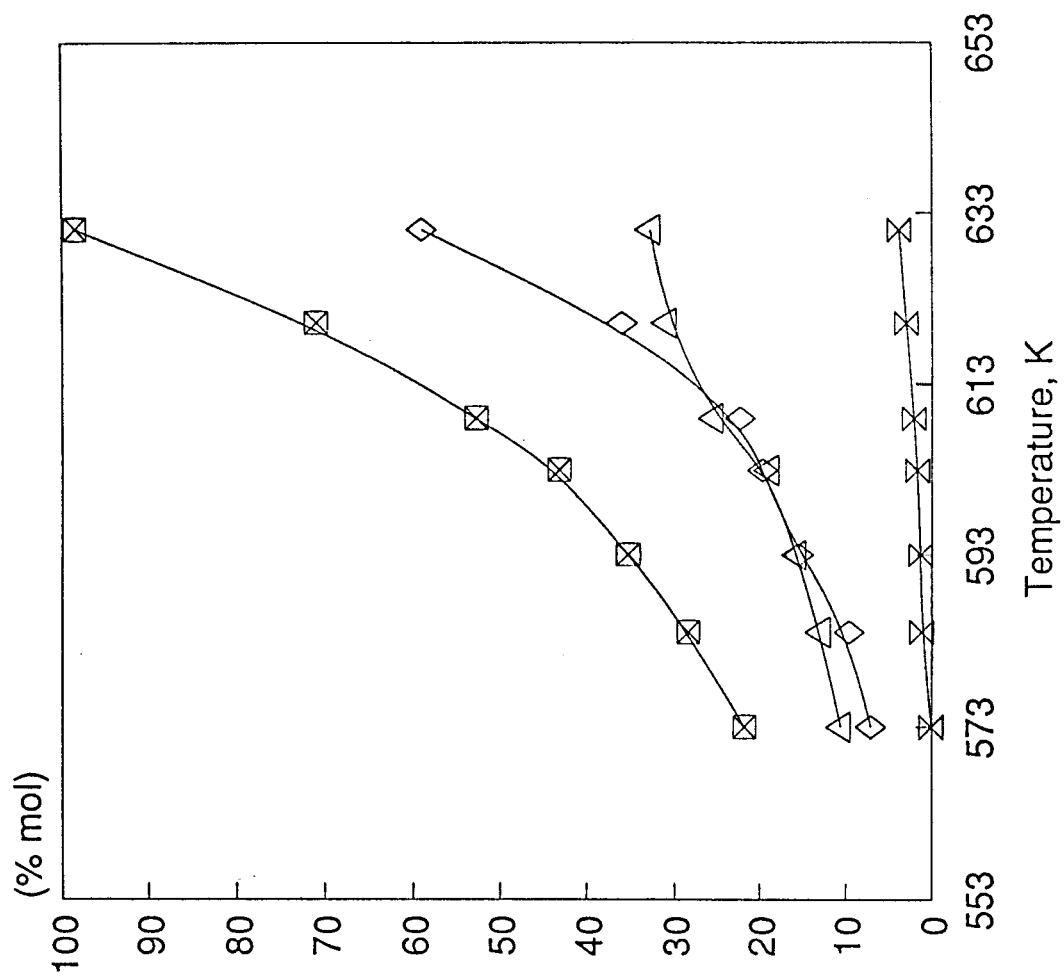


Fig. 6

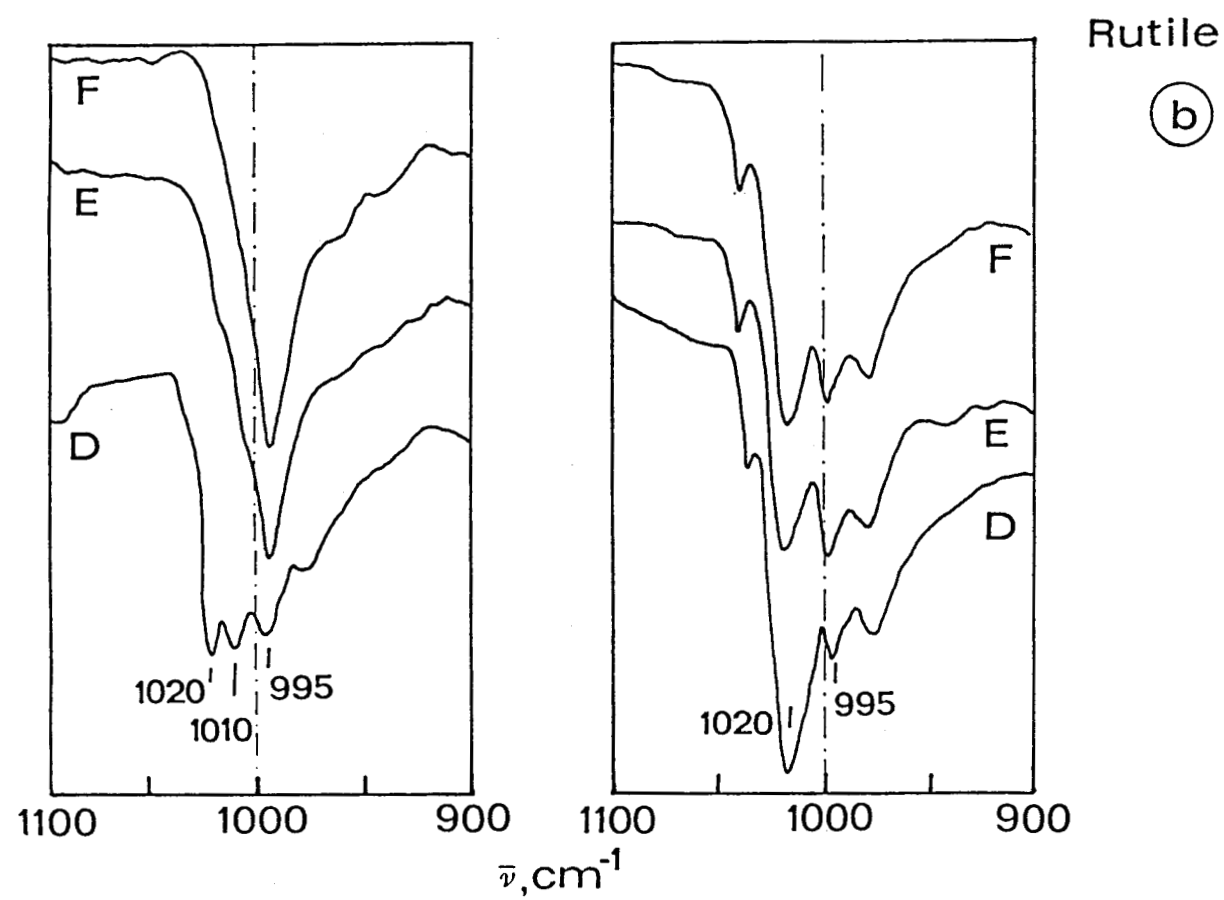
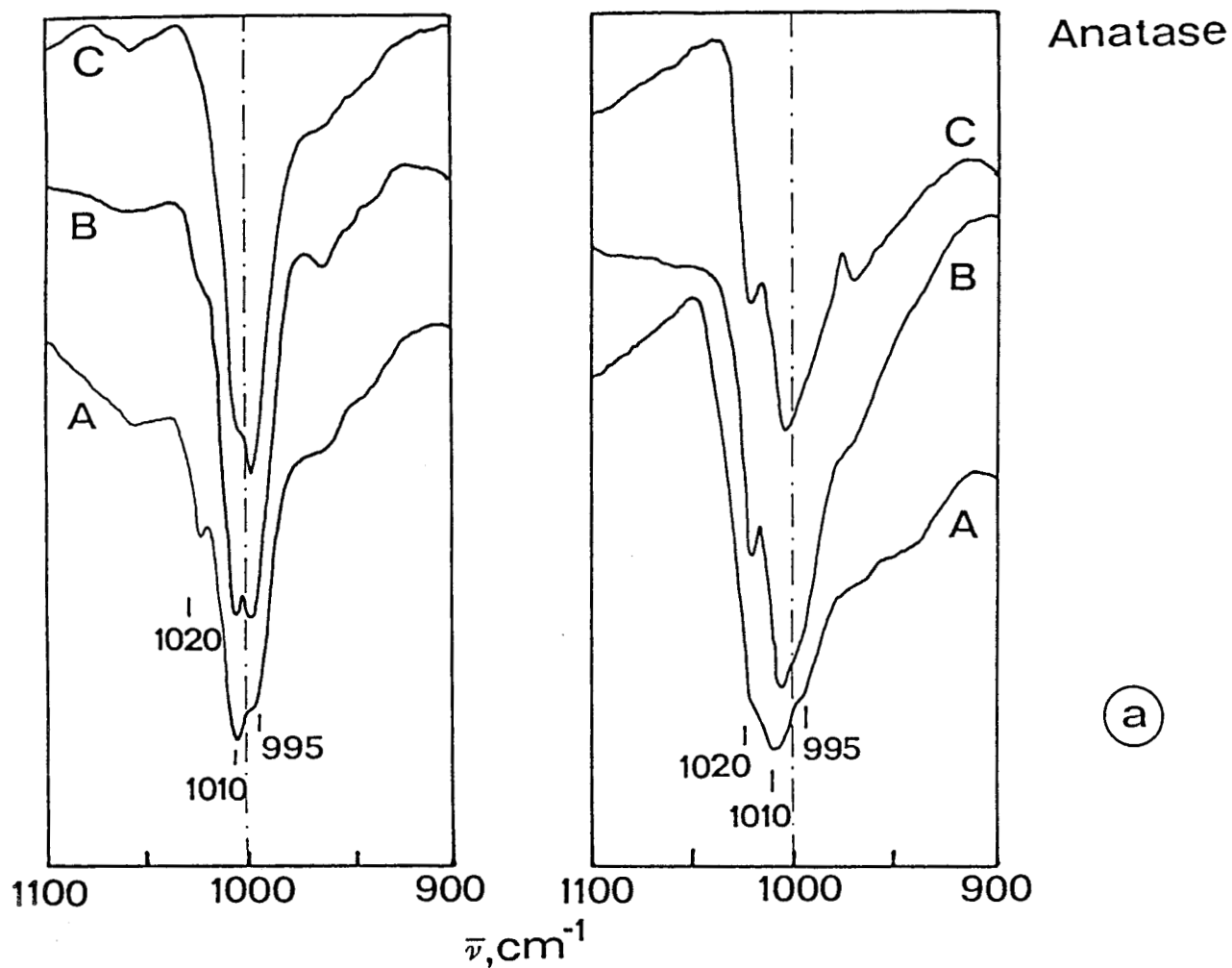


FIG. 7

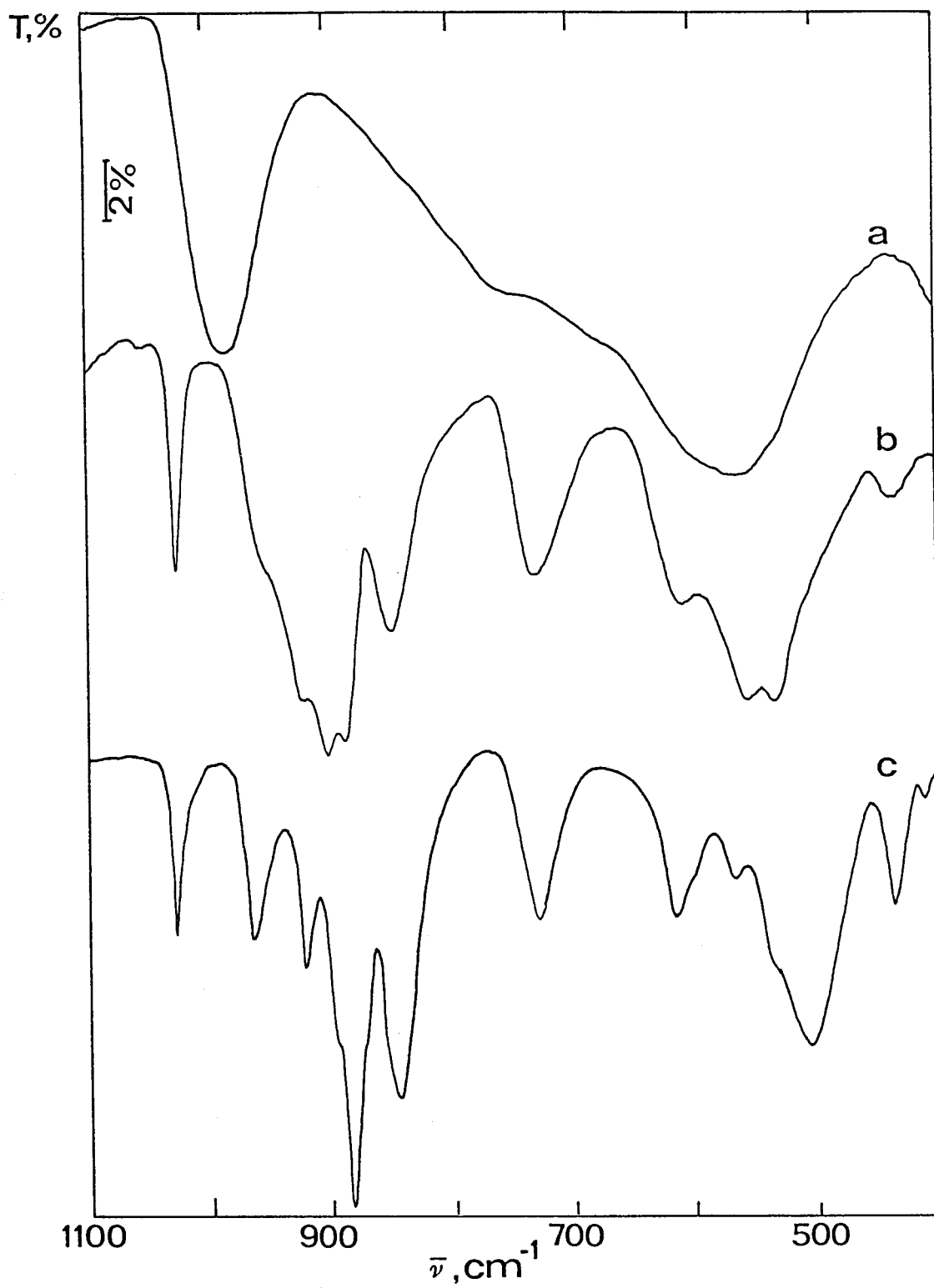


FIG. 8

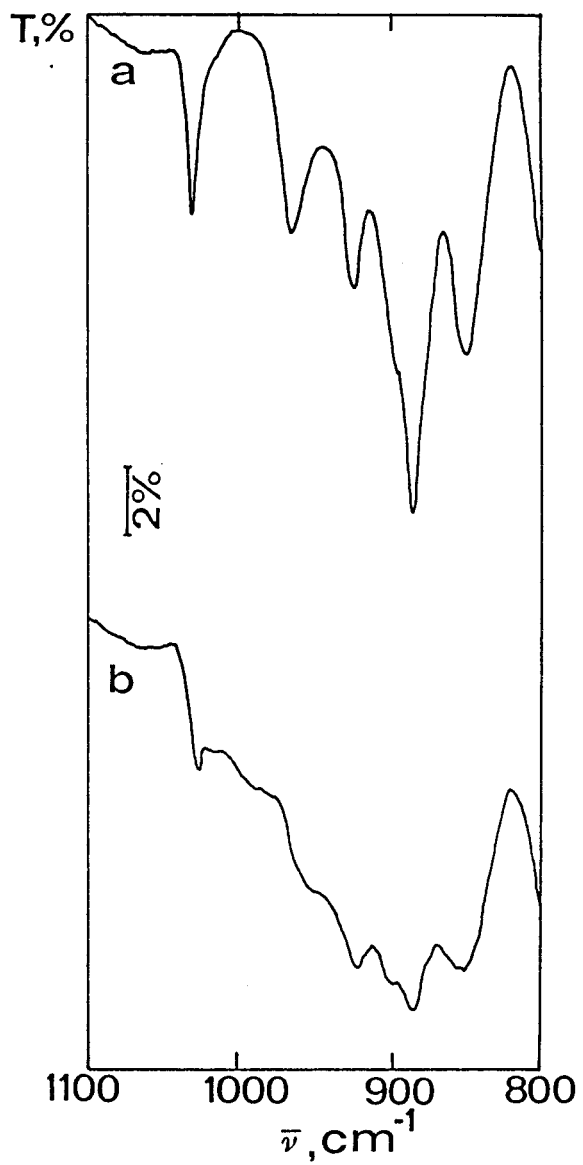


FIG. 9

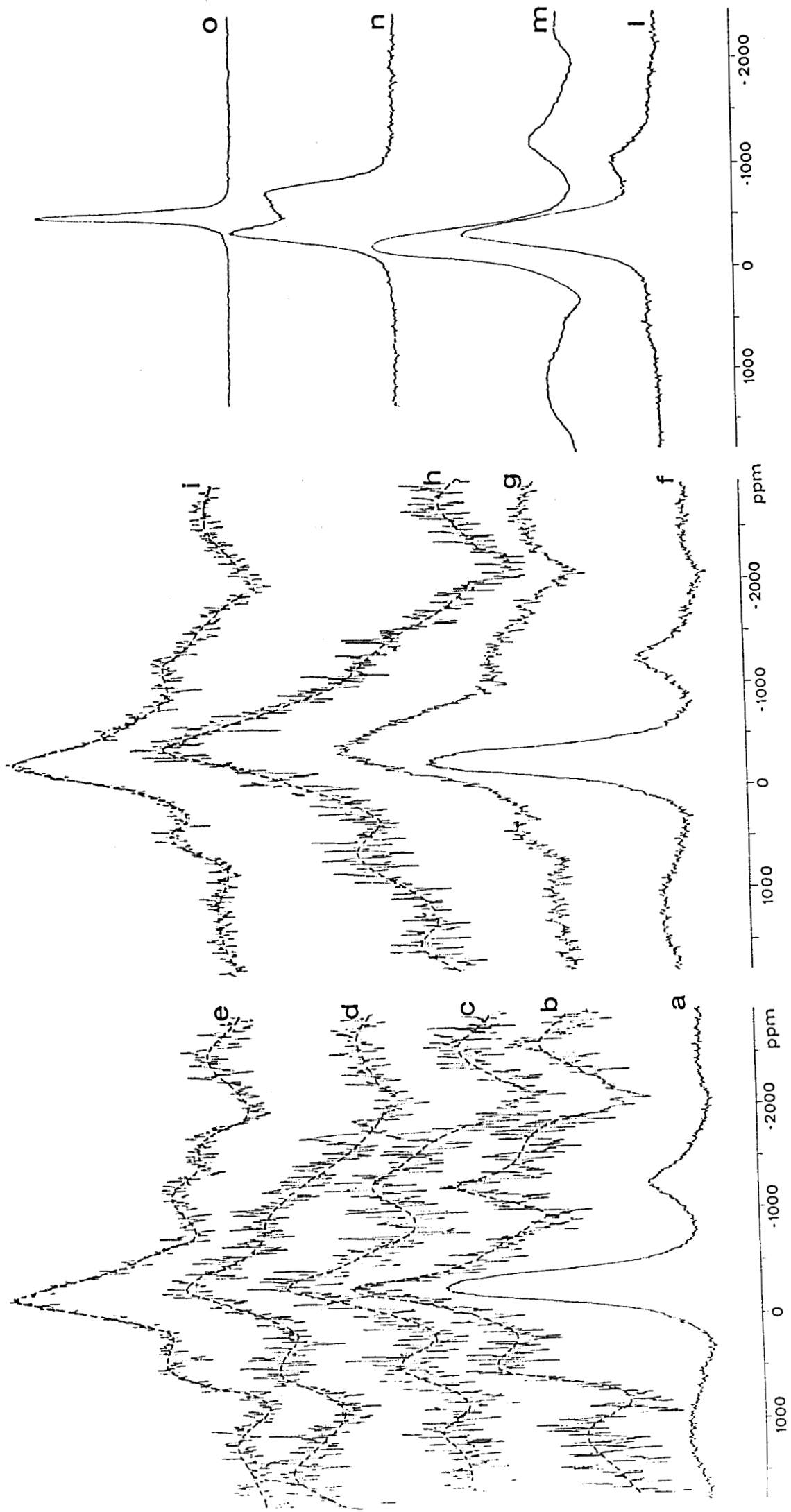
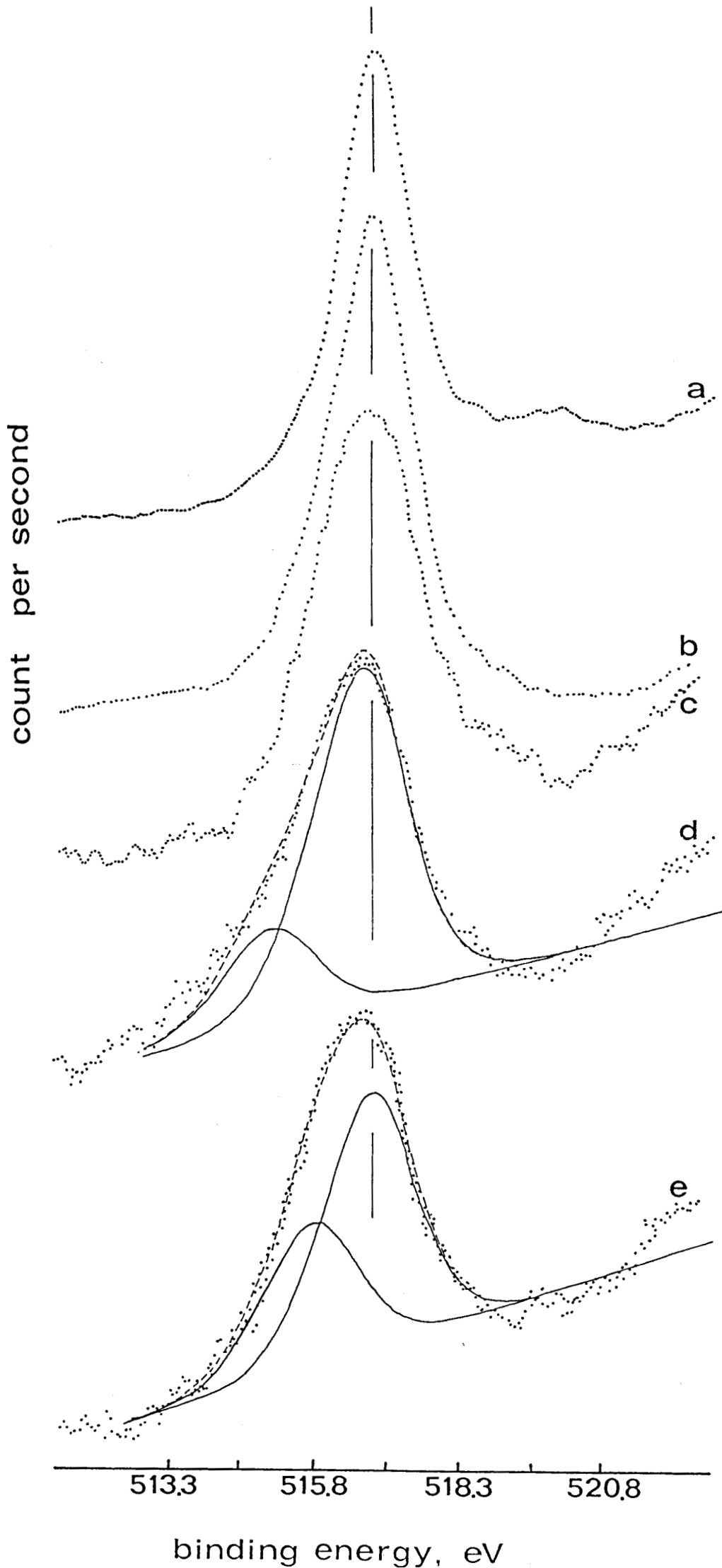


FIG. 10



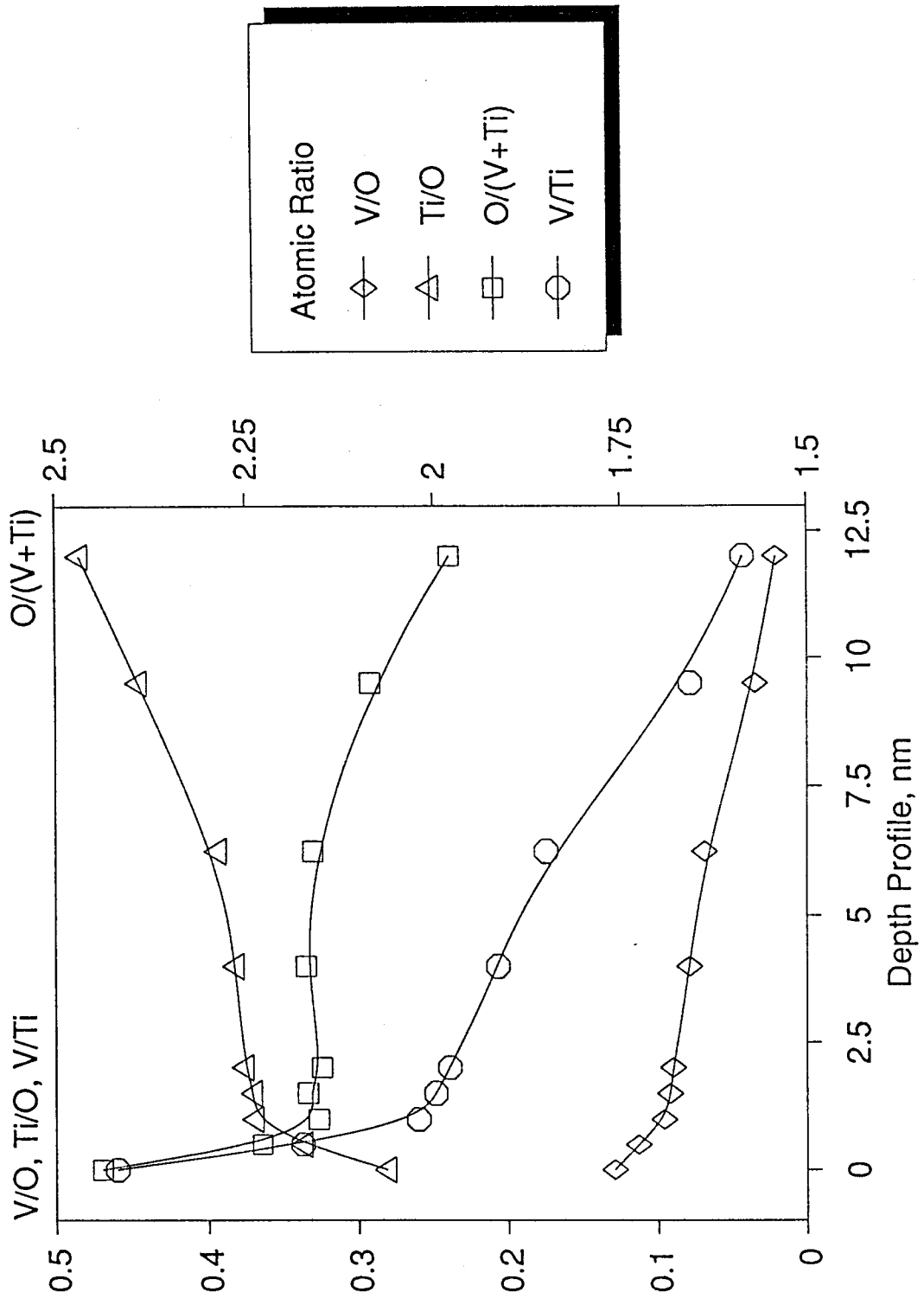


Fig 12

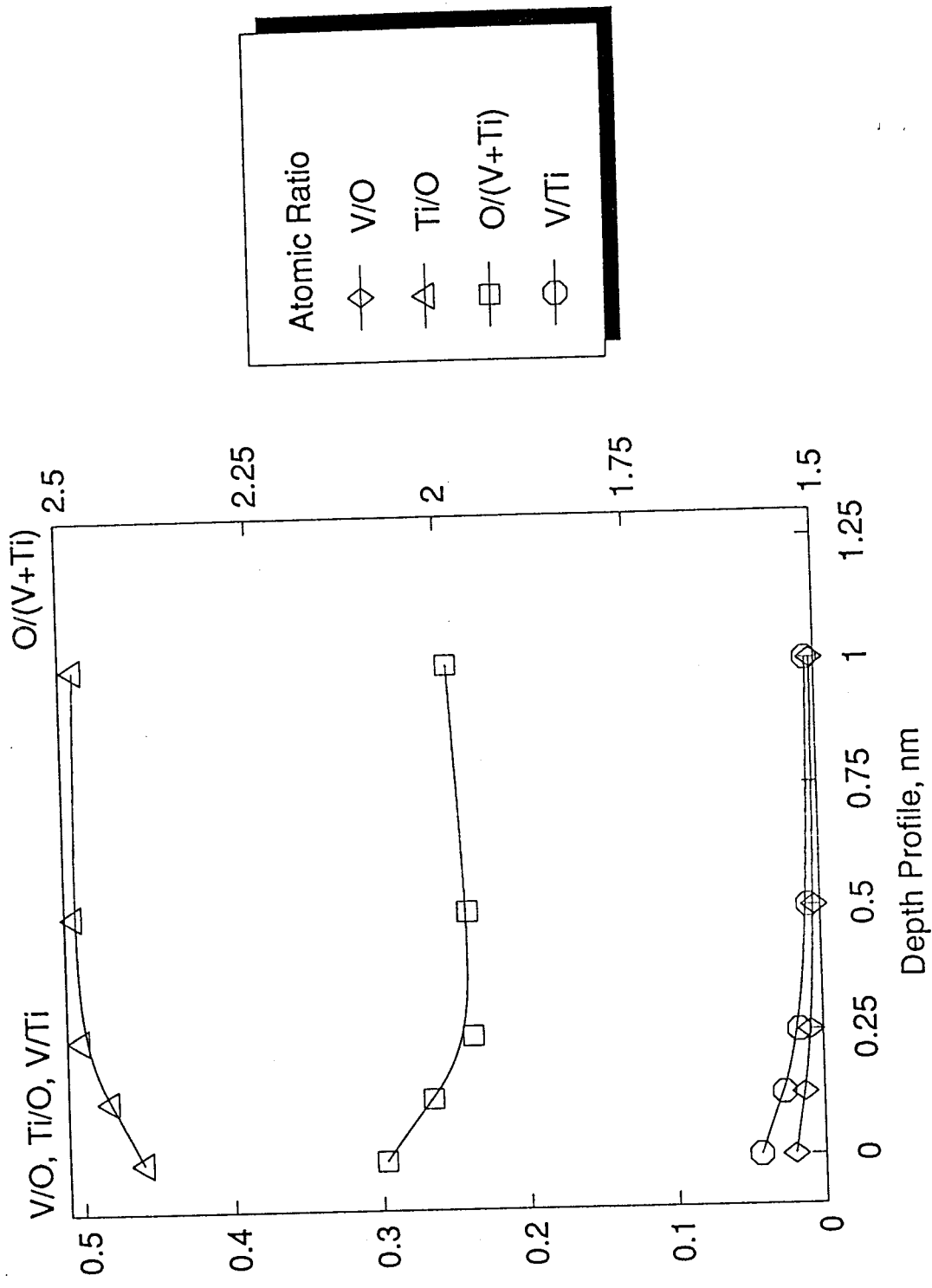


Fig. 13

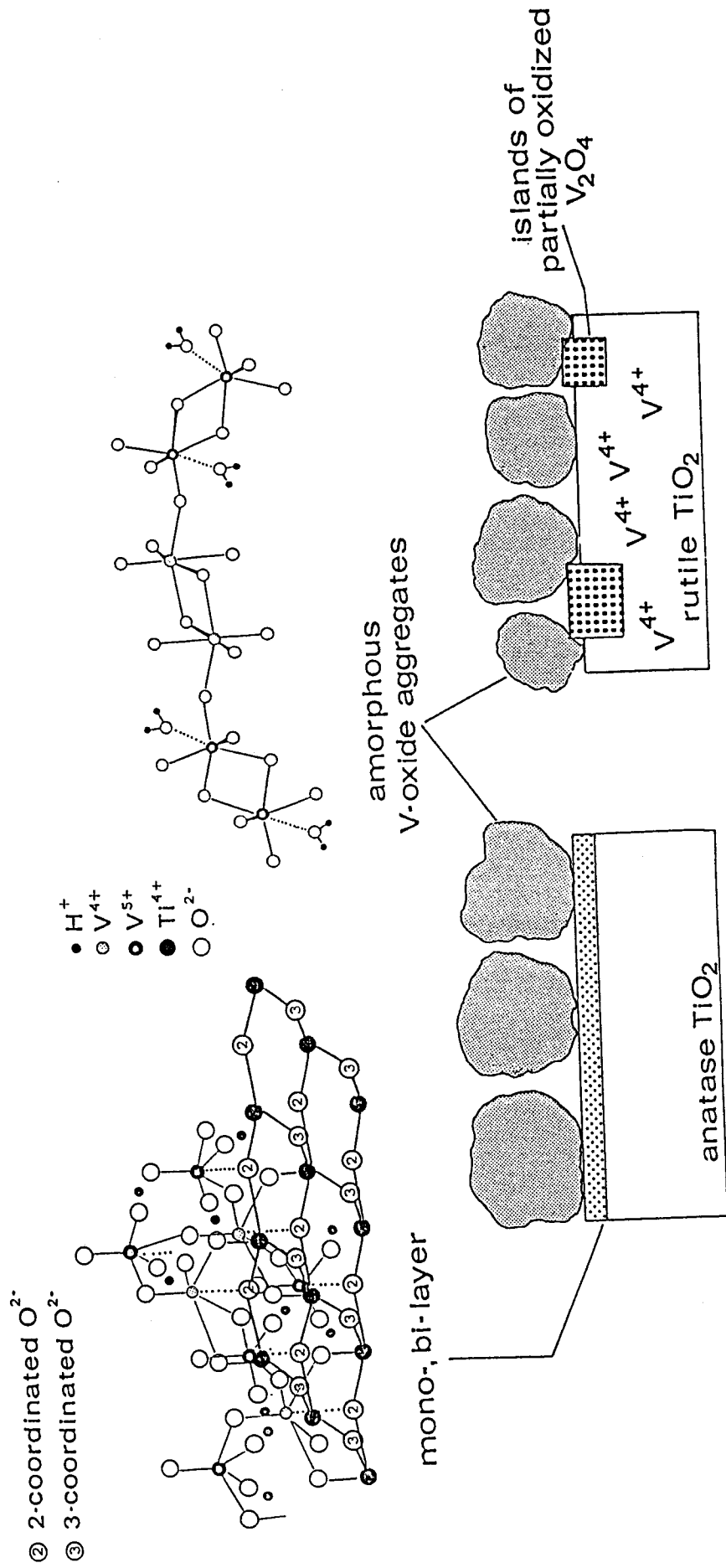
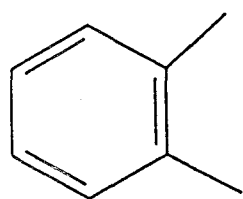
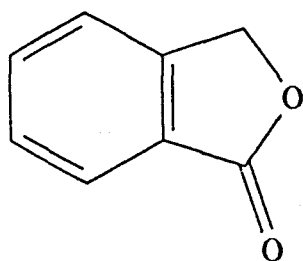


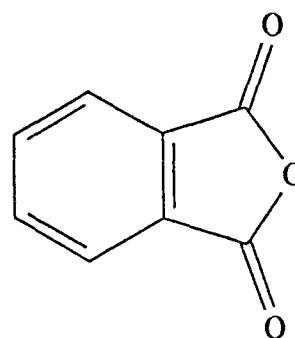
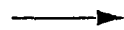
FIG. 14



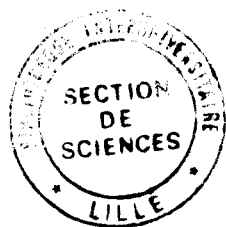
o-xylene



phthalide



phthalic anhydride



Scheme 1

Résumé

La réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA) - étape clé de la synthèse du méthacrylate de méthyle - est catalysée par les hétéropolyanions. Notre travail contribue à la recherche menée sur ces composés dans le but de résoudre le problème de leur instabilité dans le temps et d'améliorer leurs performances catalytiques en leur ajoutant un contre-ion adéquat et/ou en les déposant sur le bon support.

$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ semble le catalyseur le plus actif, le plus sélectif et le plus stable de la série. Le contre-ion Na^+ avait un effet négatif sur la réaction, sa présence favorisait la formation de l'acétone et surtout du propène aux dépens de l'AMA. Par RMN ^{51}V , et dans les cas de l'hétéropolyacide et des sels acides de cuivre, nous avons démontré qu'avec le départ des molécules d'eau de constitution de la structure de Keggin, des lacunes se forment dans l'environnement du vanadium. Par contre, le sodium sur cet atome bloque la sphère de coordination des V^{5+} en empêchant la localisation des lacunes, ce qui rend le catalyseur inactif. La déshydratation intermoléculaire à 320°C mènerait à un anhydride lacunaire au niveau du vanadium.

D'autre part, la RPE a confirmé l'existence de deux sites V (IV) : l'un acide et responsable de la formation du propène, et l'autre attribué à l'anhydride lacunaire et lié probablement à la production de l'AMA.

D'un autre côté, il semble que le cuivre soit éjecté de la structure de Keggin avec le départ de l'eau de constitution, pour former des agrégats du type CuO . Le support a aussi un effet notable sur ces catalyseurs. C'est une silice à faible aire spécifique qui semble stabiliser la phase active. Dans le cas du sel acide de cuivre, il semblerait que le catalyseur soit un hétéropolyacide déposé sur $\text{CuO} / \text{SiO}_2$.

mots - clés :

catalyse d'oxydation	structure secondaire
hétéropolyanion	anhydride lacunaire
contre-ion	RMN ^{51}V
support	RPE Cu^{2+} et V^{4+}