

50376
1994
25

N° d'ordre:1253

50376
1994
25

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

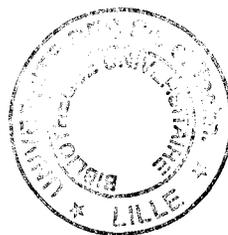
DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Emilie

CRUSSON-BLOUET

Ingénieur E.N.S.C.L.



**"Optimisation des performances catalytiques des sels de l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ dans l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique.
Caractérisation du rôle du cuivre et du vanadium par RPE et RMN solide ^{51}V ."**

Soutenance le 10 janvier 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:	J.P. BONNELLE	Président
	J. B'NAGY	Rapporteur
	P. COURTINE	Rapporteur
	D. OLIVIER	Examineur
	M. FOURNIER	Examineur
	G. HECQUET	Examineur
	G. HERVE	Examineur
	M. GUELTON	Examineur

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

A son directeur, Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNELLE, je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant de participer à un travail au sein d'une équipe qu'il est soucieux de garder dynamique et compétente. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Mon meilleur souvenir à Monsieur Michel GUELTON, Professeur à l'U.S.T.L., qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétence et de dévouement. Je n'oublierai jamais ses qualités scientifiques et humaines et lui serai toujours reconnaissante pour son entière disponibilité.

Monsieur Pierre COURTINE -Professeur à L'UTC de Compiègne- et Monsieur Janoch B'NAGY -Professeur à la Faculté Notre-Dame de la Paix à Namur-, m'ont particulièrement touchée par l'attention qu'ils ont manifesté à mon travail. Ils sont vivement remerciés d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je suis très honorée de la présence dans mon jury de Madame Danièle OLIVIER -Directeur Adjoint du Département Sciences Chimiques C.N.R.S.- et de Monsieur Gérard HECQUET -Délégué Recherche chez Atochem-. Leurs remarques dans le cadre du GS CNRS-Atochem dont ils assurent la direction, ont contribué à mener à bien ce travail.

Je suis très touchée de la présence de Monsieur Gilbert HERVE -Professeur à l'Université Paris VI-. Je suis reconnaissante de son accueil au sein de son laboratoire, me donnant ainsi accès à sa connaissance sur les hétéropolyanions et au test catalytique.

Je remercie Monsieur Michel FOURNIER -Chargé de Recherche Université Paris VI- pour toutes les discussions que nous avons eues et pour m'avoir initiée aux systèmes molybdiques.

Je témoigne ma profonde gratitude et mon amitié à Madame Monique RIGOLE -Maître de Conférence à l'U.S.T.L.- pour ses qualités humaines et scientifiques. Son soutien scientifique m'a permis de faire avancer ce travail dans le bon sens.

Monsieur Antoine ABOUKAIS et Monsieur Faustin AISSI -Maîtres de Conférence à l'Université du Littoral- sont souvent intervenus pour la technique RPE par leurs précieux conseils et discussions. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sympathie.

Mademoiselle Yolande BARBAUX -Professeur à l'Université d'Artois- est profondément remerciée pour la confiance qu'elle a su m'accorder en me soutenant pour un poste d'ATER à l'Université d'Artois. La disponibilité qu'elle m'a accordée au cours de ce premier trimestre scolaire m'a permise de mener à bien ce travail.

L'équipe de Monsieur Michel SIMON -Directeur du Groupe Catalyse au CRDE de St Avold- m'a été d'une grande aide dans la réalisation des tests catalytiques. Qu'ils en soient tous profondément remerciés.

Messieurs Léon GENGEMBRE -Ingénieur CNRS- et Bertrand REVEL -technicien- ont eu la sympathie d'intervenir pleinement dans la réalisation des expériences SPX et RMN. Ils en sont vivement remerciés.

Madame Claudette GUELTON -assistant ingénieur- a effectué les ATG et Monsieur Michel DRACH -Chargé de Recherche- ont effectué les expériences thermiques. Je leurs en suis très reconnaissante.

Madame Noëlla BREMARD et Madame Lucienne SAINLEGER ont toujours été très disponible pour la réalisation technique de cette thèse. Leurs gentillesse ont également contribué à la bonne ambiance du laboratoire. Monsieur Jean-Claude MARCHAL -Ingénieur CNRS- a été particulièrement disponible pour tous les problèmes informatiques rencontrés au cours de ce travail.

Enfin mes remerciements les plus particuliers vont à mes camarades de laboratoire. Que tous trouvent ici l'expression de ma sympathie.

I.INTRODUCTION GENERALE	1
II.LE CATALYSEUR A BASE DE $PVMo_{11}O_{40}^{4-}$	5
<u>II.A.LES HETEROPOLYCOMPOSES DE TYPE KEGGIN</u>	6
II.A.1.INTRODUCTION	6
II.A.2.STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN	7
a)Le polyanion de type Keggin: structure primaire	7
b)Arrangement cristallographique des HPA: structure secondaire	10
II.A.3.LE COMPORTEMENT THERMIQUE	11
II.A.4.LES PROPRIETES ACIDES	12
II.A.5.LES PROPRIETES REDOX	15
II.A.6.LEUR INTERET CATALYTIQUE	15
a)Catalyse acide	18
b)Catalyse redox	18
<u>II.B.SYNTHESE</u>	20
II.B.1.INTRODUCTION	20
II.B.2.PREPARATION DE $H_4PVMo_{11}O_{40}$	21
a)Présentation	21
b)Mode opératoire	21
II.B.3.PREPARATION DES SELS MASSIQUES DE $PVMo_{11}O_{40}^{4-}$	22
a)Echange cationique sur résine	
b)Echange cationique de l'anion en passant par le sel de baryum	22
c)Synthèse par neutralisation de l'acide par addition d'une quantité	22
stoechiométrique de sel de cuivre	23
II.B.4.PREPARATION DE $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ SUPPORTE	23
a)Présentation	23
b)Mode opératoire	24

II.C.CARACTERISATION DES HETEROPOLYCOMPOSES SYN- THETISES	24
II.C.1.INTRODUCTION	24
II.C.2.RMN LIQUIDE ^{31}P ET ^{51}V	25
II.C.3.ANALYSE ELEMENTAIRE	28
II.C.4.ANALYSES THERMIQUES	30
a)Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)	30
b)Analyse thermique différentielle (A.T.D.)	33
II.C.5.SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE	33
III.H₄PVMo₁₁O₄₀ SUBSTITUE: LE CATALYSEUR DE LA REAC- TION	40
III.A.LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION AIB ----> AMA	41
III.A.1.INTRODUCTION	41
III.A.2.LES MECANISMES PROPOSES	42
III.A.3.INFLUENCE DE L'EAU	45
III.A.4.INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU MOLYBDENE DANS UN 12-PHOSPHOMOLYBDATE	47
a)Substitution du molybdène par le tungstène	47
b)Substitution du molybdène par le vanadium	47
III.A.5.INFLUENCE DU CONTRE-ION SUR L'ODH DE L'AIB EN AMA	49
a)Introduction	49
b)Les alcalins et alcalino-terreux	49
c)Les métaux de transition	51
d)L'ion vanadyle	53
III.A.6.ORIENTATION DE LA RECHERCHE D'UN CATALYSEUR PERFORMANT	54
III.B.LE TEST CATALYTIQUE	55

III.B.1. DESCRIPTION DES DIFFERENTS TESTS UTILISES	55
a) Test Paris	55
b) Tests Atochem	55
III.B.2. BILANS	56
<u>III.C. LES RESULTATS CATALYTIQUES EN TEST COURTE DUREE</u>	57
III.C.1. PERFORMANCES DE $H_4PVMo_{11}O_{40}$ SUBSTITUE AVEC DIFFERENTS CONTRE-IONS	57
III.C.2. PERFORMANCES DE DIFFERENTS COMPOSES AU CUIVRE	60
III.C.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES DE $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ OBTENU SUIVANT DIFFERENTES VOIES DE SYNTHESE	63
III.C.4. LE $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ MASSIQUE SYNTHESE SULFATE EN TEST DUREE DE VIE	65
a) Introduction	65
b) Mise en route du test catalytique	65
c) Résultats	66
III.C.5. DISCUSSION	71
<u>IV. CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM PAR RMN ^{51}V</u>	75
<u>IV.A. PRESENTATION DE LA TECHNIQUE RMN ^{51}V SOLIDE UTILISEE COMME OUTIL DE CARACTERISATION DES HETE- ROPOLYCOMPOSES</u>	76
IV.A.1. INTRODUCTION	76
IV.A.2. PRESENTATION DE LA TECHNIQUE	77
a) RMN large bande	77
b) Moyennage des interactions par la technique MAS	77
IV.A.3. APPLICATION AU CAS DU VANADIUM	80
IV.A.4. PARTIE EXPERIMENTALE	81

a)Large bande	82
b)MAS	83
<u>IV.B.CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM DES HETEROPOLYCOMPOSES AVANT TEST</u>	83
IV.B.1.EVOLUTION DU COMPORTEMENT DU VANADIUM DE $H_4PVMo_{11}O_{40}$ AU COURS DE LA DESHYDRATATION	83
a)Large bande	83
b)Technique MAS	91
IV.B.2. $Cu_2PVMo_{11}O_{40}$ ET $VOH_2PVMo_{11}O_{40}$ PRIS COMME COMPOSES DE REFERENCE	91
a)Spectromètre de Lille CXP 100	92
b)Comparaison entre le spectromètre de Lille 100MHz (CXP100) et le spectromètre de l'IRC 300MHz (MSL300)	95
IV.B.3.EVOLUTION DU SPECTRE RMN ^{51}V DE $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS AIR SEC	97
a)Large bande	97
b)MAS	101
IV.B.4.COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{51}V LARGE BANDE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS TRAITES A 320°C SOUS AIR SEC AVANT TEST D'ODH DE L'AIB	103
a)Le sel de sodium et le sel d'argent:deux échantillons ne présentant pas de signal B	103
b)Evolution des intensités RMN ^{51}V pour différents sels $Mo_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ avec $M=Cu, Ni, Hg, Pd$	107
IV.B.5.DISCUSSIONS	109
<u>V.CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU CUIVRE</u>	114
<u>V.A.LA TECHNIQUE RPE APPLIQUEE AU CAS DU SEL DE CUIVRE</u>	115
V.A.1.PRESENTATION DE LA TECHNIQUE	115
V.A.2.APPLICATION DE LA TECHNIQUE AU CAS DU CUIVRE	119
V.A.3.PARTIE EXPERIMENTALE	120

<u>V.B.LE SEL DE CUIVRE</u>	121
V.B.1.EVOLUTION DU SPECTRE DU $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ SYNTHÈSE SULFATE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT	121
V.B.2.EVOLUTION DU SIGNAL DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ EN FONCTION DU MODE DE PREPARATION	125
a) Synthèses "nitrate" et "carbonate" comparées à la synthèse "sulfate de baryum"	125
b) Synthèse CuBr et CuBr_2	129
c) Discussion	132
V.B.3.EVOLUTION DU SIGNAL EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE DU SEL MASSIQUE	133
a) Introduction	133
b) Sels acides de cuivre	133
c) Sel neutre de cuivre	138
d) Discussion	141
V.B.4.EVOLUTION DU SIGNAL EN FONCTION DE LA TENEUR SUPPORTÉE DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ SUR SILICE MACROPOREUSE	141
V.B.5.DISCUSSION	144
<u>VI.CARACTERISATIONS APRES TEST DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$</u>	147
<u>VIA.DECHARGEMENT DU TEST DUREE DE VIE</u>	148
<u>VI.B.ANALYSE ELEMENTAIRE DE LA MASSE DU CATALYSEUR</u>	149
<u>VI.C.ETUDE DE LA SURFACE DU CATALYSEUR APRES TEST</u>	151
VI.C.1.PRESENTATION DE LA TECHNIQUE SPX	151
VI.C.2.RESULTATS	152
<u>VI.D.ETUDES SPECTROSCOPIQUES DU COEUR DU CATALY- SEUR</u>	155

VI.D.1.ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	155
VI.D.2.ANALYSE INFRA-ROUGE	155
VI.D.3.RMN ⁵¹ V SOLIDE	159
VI.D.4.RPE	160
<u>VI.E.CONCLUSIONS</u>	164
VI.E.1.RESUME DES CARACTERISATIONS APRES TEST CATALY- TIQUE	164
VI.E.2.MODELE CATALYTIQUE	165
VII.CONCLUSION GENERALE	170
ANNEXE	173

I. INTRODUCTION GENERALE

CNRS-Atochem regroupant des équipes universitaires (Compiègne, Lille et Paris), CNRS (Lyon) et industrielle (CRDE à St Avold) a été établi dans le but d'obtenir "le catalyseur" utilisable industriellement. Deux types de systèmes catalytiques ont été retenus: d'une part des oxydes contenant du fer et du phosphore et d'autre part des hétéropolycomposés (HPC) de type Keggin.

Le présent travail est orienté vers la recherche d'un hétéropolycomposé optimal de type Keggin. La synthèse de ce type de catalyseurs peut être envisagée d'un point de vue atomique, ce qui permet une meilleure connaissance de l'espèce initiale. Le système $H_4PVMo_{11}O_{40}$ a été retenu du fait de ses bonnes propriétés oxydantes. Il est possible de modifier ses propriétés (redox, acido-basique, stabilité thermique etc...) en substituant un ou plusieurs protons par un contre-ion métallique (Cu^{2+} , Fe^{2+} etc...).

Les performances catalytiques (ODH de l'AIB) sont étudiées en deux étapes. D'une part un test comparatif (de courte durée) du pouvoir catalytique est réalisé en faisant varier la nature et la teneur du contre-ion, ce qui permet de cerner le catalyseur ayant les meilleures activités et sélectivités. D'autre part une étude de durée de vie est entreprise sur un HPC au cuivre sélectionné pour ses bonnes caractéristiques, afin d'estimer sa stabilité.

Il est vite apparu que si la connaissance des performances catalytiques du matériau (activité-sélectivité) est indispensable pour définir des classes de catalyseur pour la réaction, l'amélioration et le développement de nouveaux catalyseurs implique la connaissance des propriétés physico-chimiques du solide catalytique.

La RMN solide du ^{51}V permet de décrire l'environnement du vanadium en particulier avant test et d'observer les changements durant les traitements thermiques de l'hétéropolycomposé. Le contre-ion cuivre(II) est quant à lui étudié par RPE du cuivre. Cette dernière technique permet d'estimer l'entourage des ions cuivre, leur état d'agglomération avant et après test, ainsi que le comportement magnétique du vanadium dans ces conditions. L'S.P.X. Est une analyse de surface surtout utilisée pour décrire l'état superficiel du catalyseur avant et après test.

Les tests catalytiques sont nécessaires à la recherche du catalyseur le plus actif, le plus sélectif et le plus stable. Les techniques de caractérisation permettent quant à elles une meilleure description de l'hétéropolycomposé frais et après travail. La confrontation de l'ensemble de ces résultats devrait permettre d'élaborer le mode de fonctionnement du catalyseur et donc les conditions nécessaires à la préparation d'un catalyseur performant.

REFERENCES

- (1) G.B. Mc Garvey and J.B.Moffat, J. Catal. 132, 100-116 (1991)
- (2) K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofmann, 8^{eme} Congrès de Catalyse, Berlin (1984)
- (3) Y. Ono, Perspectives in Catalysis, Blackwell Scientific Publications, 431-464 (1992)
- (4) R.T. Gerry, in "Chemical Economics Handbook", 674-4521, SRI International, Menlo Park (1986)
- (5) A.Dessot, Le Monde, 22, 9 janvier (1992)
- (6) M. Ai, J. Catal.71, 88-98 (1981)

II. LE CATALYSEUR A BASE DE $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$

II.A. LES HETEROPOLYCOMPOSES DE TYPE KEGGIN

II.A.1. INTRODUCTION

Les hétéropolyanions (HPA) sont constitués de polymères d'oxoanions formés par la condensation d'au moins deux ions différents (1). D'après M.Fournier la chimie des polyanions se situe à cheval entre la chimie de coordination (octaèdre isolé) et la chimie du solide (suite d'octaèdres se développant sur tout le cristal) (2).

Les caractéristiques générales des hétéropolyanions sont les suivantes (3, 4):

1. Ce sont des clusters oxydes avec une masse molaire de 2000 à 4000g. Les acides et les sels avec des petits cations sont très solubles dans l'eau et les solvants organiques polaires. Les sels avec des gros cations sont insolubles ou très légèrement solubles.

2. Ils ont tendance à se décomposer par hydrolyse à pH élevé.

3. Les hétéropolyacides sont des acides forts. Les hétéropolycomposés ayant Mo(VI) et V(V) comme polyatomes sont des oxydants.

Actuellement ces ions suscitent un large intérêt tant d'un point de vue théorique que pour leurs nombreuses applications pratiques (5). L'aspect théorique peut être illustré par l'étude du mécanisme des réactions de condensation entre ions fortement chargés, des études structurales et spectroscopiques etc...(4). En chimie analytique, quelques 26 éléments peuvent être déterminés par la formation d'hétéropoly-molybdates. En biochimie, ils servent au dosage de l'acide urique et du cholestérol. En médecine, beaucoup de sels de polyoxométallates sont biologiquement actifs; ainsi un hétéropolytungstate particulier a été utilisé en France dans le traitement de patients atteints du sida (6).

La catalyse aussi bien homogène qu'hétérogène est un créneau porteur pour l'utilisation des hétéropolycomposés. Ces composés sont adaptés pour des études fondamentales en catalyse car (i) la structure est bien définie et uniforme et (ii) l'acidité et le pouvoir oxydant peuvent être contrôlés indépendamment en changeant les éléments constitutifs (7, 8). Les hétéropolyanions de type Keggin sont les plus utilisés, car les plus faciles à préparer et les plus stables thermiquement (9). Ils connaissent une utilisation industrielle depuis 1972 avec l'hydratation du propène, suivie en 1982 par l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique (80 000 tonnes/an) (1, 6).

En catalyse d'oxydéshydrogénation (ODH) de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA) ce sont les HPA de type Keggin qui ont la faveur. A cause de leur haute réductibilité, les hétéropolyanions mixtes contenant du phosphore, du molybdène et du vanadium sont préférentiellement utilisés (10).

Une brève synthèse de leurs propriétés thermiques, acido-basiques, redox et catalytiques est donnée dans les paragraphes suivants.

II.A.2. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN.

Misono dénomme l'hétéropolyanion par le terme de structure primaire. La structure secondaire correspond quant à elle à l'arrangement de l'hétéropolyanion et du cation avec l'eau de cristallisation (7, 11, 12). Il est important de réaliser que la structure primaire est plutôt stable alors que la structure secondaire varie beaucoup. Ces dénominations sont considérées par les puristes comme des abus de langage. Elles sont cependant bien pratiques pour différencier l'anion en tant que tel et le réseau cristallographique.

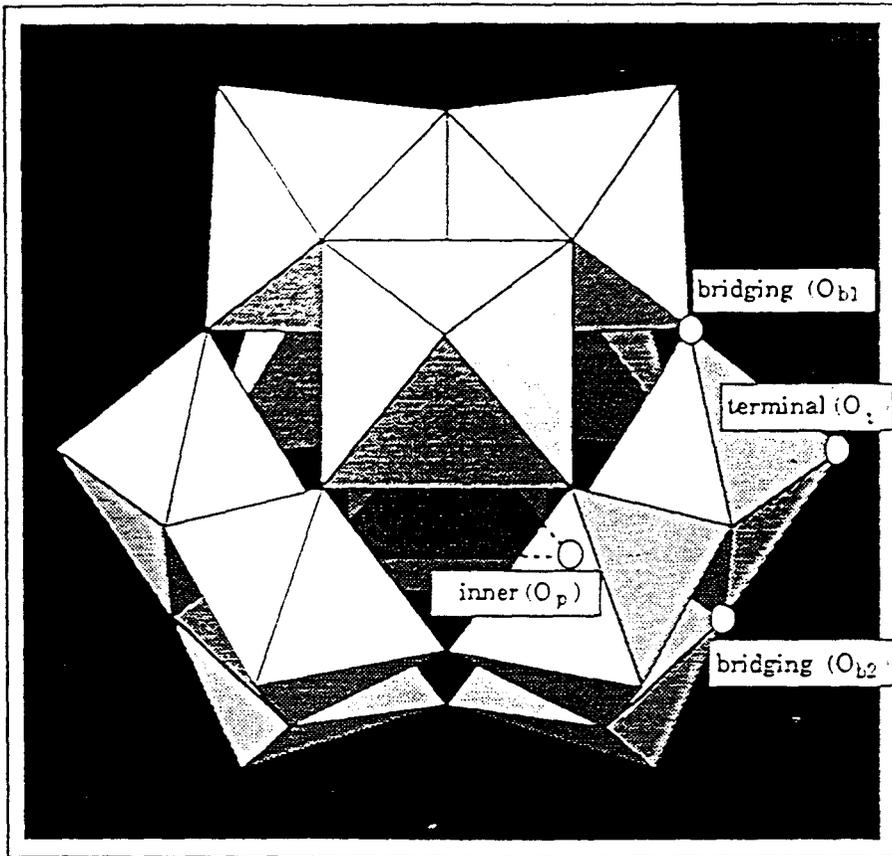
a) Le polyanion de type Keggin: structure primaire

C'est en 1934 que Keggin décrit la structure de l'acide 12-tungstophosphorique à 6 H₂O (13). Au moins deux isomères de la structure de Keggin sont connus, cependant on se réfère généralement à celui illustré Figure II.1. (Forme α).

Ces anions sont hautement symétriques (symétrie T_d) et sont représentés par la formule stoechiométrique XM₁₂O₄₀^{Y-}, dans laquelle X l'atome central (habituellement P, Si ou As) est entouré par un tétraèdre d'ions O²⁻.

Les atomes périphériques M (couramment Mo, W ou V dans leur plus haut degré d'oxydation) sont situés au centre d'un octaèdre d'ions oxygène. Le molybdène (VI) et le tungstène (VI) sont des précurseurs de polyoxoanions par excellence. Ceci est dû à la fois, à une combinaison favorable du rayon ionique et de la charge, et à l'accès à une orbitale d vide pour la liaison π métal-oxygène (5, 6, 10, 14). Les octaèdres s'assemblent par mise en commun d'arêtes pour former M₃O₁₃. Ces groupements trimétalliques sont liés entre eux et au groupement central PO₄ par les sommets. Les positions des atomes métalliques sont équivalentes.

a)



b)

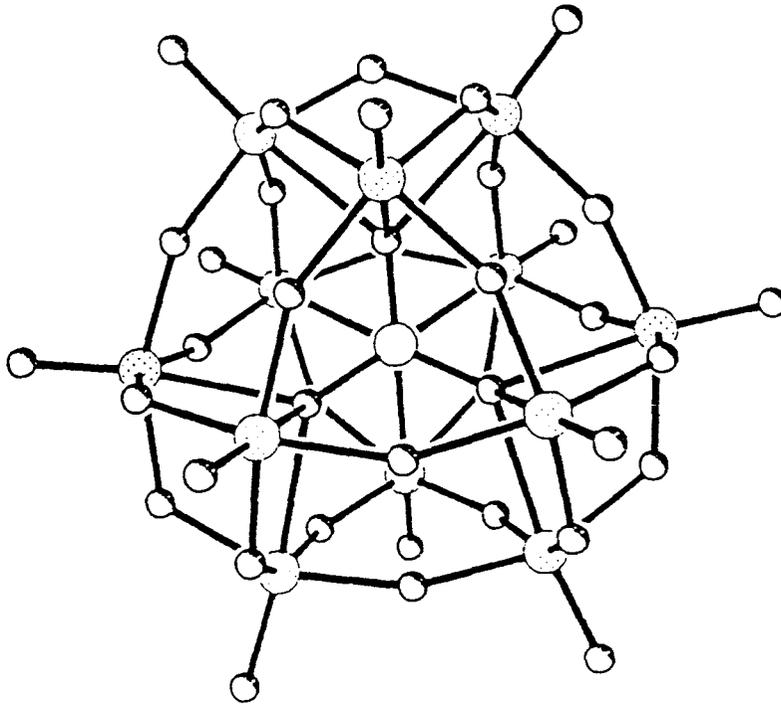


Figure II.1. Structure de l'unité de Keggin:

a) Représentation polyédrique

b) Représentation atomique conventionnelle

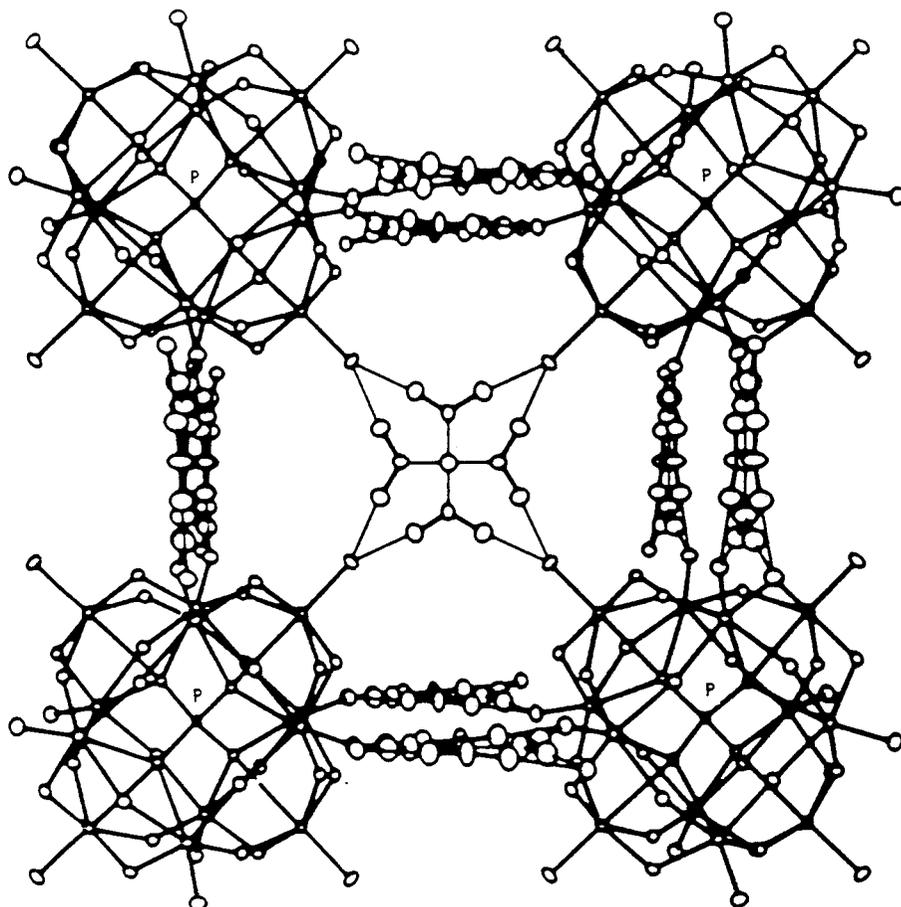


Figure II.2. Arrangement structural des anions, protons et molécules d'eau de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

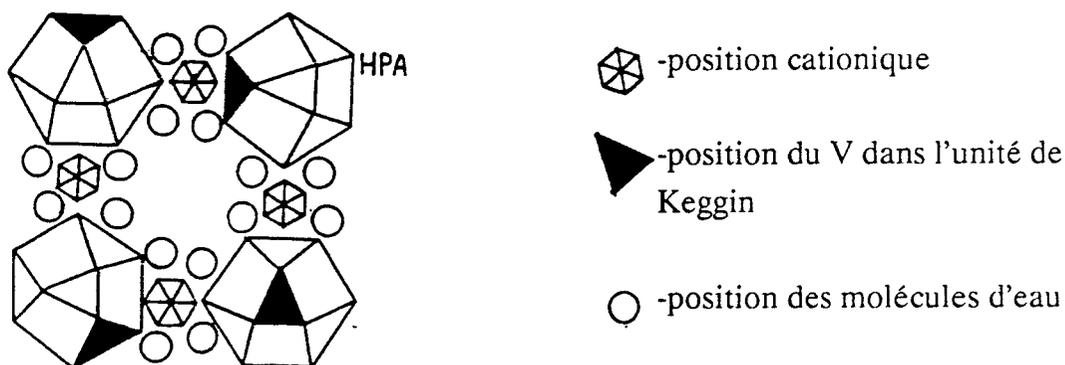


Figure II.3. Image très simpliste, didactique, qui n'a aucune valeur structurale définie, d'un arrangement possible des anions $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, des contre-ions et des molécules d'eau.

Par contre les oxygène au nombre de 40 se divisent suivant 4 groupes (15, 16, 17):

- 4 O_p communs au tétraèdre XO_4 et au groupement trimétallique M_3O_{13}
- 12 O_{b1} communs à deux groupements M_3O_{13}
- 12 O_{b2} communs aux octaèdres dans un même groupement M_3O_{13}
- 12 O_t n'étant liés qu'à un seul atome métallique M

Du fait du grand rayon des atomes d'oxygène par rapport aux atomes métalliques, les octaèdres d'oxygène sont très compacts (14). Dans tous les cas l'ion métal (M) ne se situe pas exactement au centre de l'octaèdre mais est déplacé de 0.3-0.4Å vers l'extérieur de la structure. De tous les atomes d'oxygène de la structure ce sont les oxygènes terminaux qui ont la plus forte charge négative. Les liaisons $M-O_t$ présentent donc ainsi un caractère de double liaison (3, 6, 16, 17, 18). Quand un atome de tungstène W(VI) est remplacé par un vanadium V(V) ou un atome de molybdène Mo(VI), on observe une augmentation de la charge négative sur les atomes de pont liés au vanadium (14).

b) Arrangement cristallographique des HPA: structure secondaire

Les HPA cristallisent généralement avec un grand nombre de molécules d'eau, variant avec l'acidité de la solution et la température. A basse température et faible acidité, des composés hautement hydratés (29-30 H_2O) sont observés. Ces cristaux ne sont pas stables à température ambiante et s'effleurissent rapidement, donnant des hydrates à 13-14 H_2O généralement avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation (10). La structure cristalline des acides $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ montre que dans l'état hydraté les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements molybdényles ou vanadyles et les molécules d'eau. Les protons peuvent être considérés comme localisés dans le réseau des molécules d'eau, formant ainsi $H_5O_2^+$ (18, 20, 21). Un exemple d'arrangement structural de $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ est donné Figure II.2.

Dans le cas des sels, une hypothèse envisageable est l'orientation préférentielle de l'unité de Keggin par rapport au contre-ion (Figure II.3.). Avec l'anion $PVMO_{11}O_{40}^{4-}$, il est également possible que le vanadium prenne une orientation préférentielle (34).

Comme les argiles, les hétéropolyacides gonflent lorsqu'ils absorbent des molécules d'eau et des composés organiques. Misono et coll. concluent que l'unité de Keggin est stable, alors que la structure secondaire peut être sujette à de nombreux réarrangements. A cause

de la nature flexible de cette structure, Misono propose l'existence d'une phase "pseudo liquide" (3, 8, 9, 12, 22). Des molécules polaires comme l'eau, les alcools et les éthers bougent à l'intérieur ou à l'extérieur de la phase tridimensionnelle, augmentant ou diminuant la distance entre anions. Ainsi par diffraction de rayons X, la constante de réseau de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ est 23.3\AA , tandis que celle de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est de 12.5\AA (maille cubique) (21). Ce comportement s'explique par la nature flexible de la structure secondaire (arrangement tridimensionnel des polyanions, contre-ions etc...) de l'hétéropolyacide à l'état solide.

La structure primaire de l'anion de Keggin est conservée avec l'addition d'un cation alors que la structure tridimensionnelle est affectée (5). Les sels métalliques se divisent en deux groupes:

1. Le groupe A constitué de sels de petits cations comme Ni^{2+} et Cu^{2+} . Ils ressemblent à la forme acide et leurs surfaces sont de 1 à $10\text{m}^2/\text{g}$ (3). Les molécules polaires sont facilement absorbées dans ces sels (23, 24).

2. Le groupe B constitué de sels de gros cations tels que K^+ , Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ etc... Rappelons qu'ils sont généralement très peu solubles (3).

Les HPC sont donc majoritairement solubles en solution aqueuse, et leur structure est préservée en solution concentrée. En solution diluée ($< 10^{-2}$ mol/l) la dissociation destructive des polyanions peut intervenir (20).

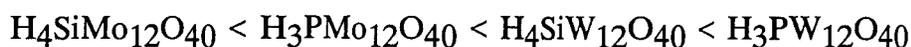
II.A.3. LES PROPRIETES THERMIQUES

L'interprétation du comportement thermique est liée à la définition du type d'eau contenue dans l'HPC: l'eau de cristallisation (jusqu'à $30\text{H}_2\text{O}$) et l'eau de constitution (protons réalisant la neutralité de l'hétéropolyacide) (25). Les analyses thermiques permettent de suivre l'évolution de la perte d'eau d'un hétéropolyacide: l'eau de cristallisation se désorbe en dessous de 200°C , alors que l'eau de constitution est évacuée:

- au dessus de 270°C pour les composés molybdiques
- au dessus de 350°C pour les composés tungstiques.

Les composés molybdiques sont reconnus comme étant moins stables thermiquement que les composés tungstiques (10).

Comme toutes les autres propriétés, ce comportement vis à vis de la température peut évoluer en modifiant la composition de l'hétéropolyanion. Pour les acides possédant la structure de Keggin la stabilité thermique augmente suivant (3, 21):



Ainsi le dernier acide se décompose au dessus de 400°C (26).

Pour les acides de type $\text{H}_{3+n}\text{PV}_n\text{Mo}_{12-n}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ il a été montré que l'HPA avec $n=1$ est le plus stable de la série (18). Les changements de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ lors d'un traitement thermique ont été beaucoup étudiés par ATG, ATD, DRX, IR etc...(3). Par diffraction X ce sont les évolutions de structure qui sont étudiées et entre 300 et 350°C une amorphisation du composé est observée (10). Par IR, Fournier et coll. (27) ont observé une dégradation partielle de l'échantillon: le vanadium sortirait de la structure anionique dès 200°C et il y aurait obtention de mélanges contenant principalement du $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, des espèces vanadophosphates et des polymolybdates. L'exposition à la vapeur d'eau n'entraînerait qu'un retour partiel à l'état initial. Ce retour est d'autant plus difficile que la température de traitement thermique a été élevée (300-325°C) (27). Le schéma synoptique de l'évolution de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ pendant le traitement thermique est donné Figure II.4.

Deux domaines peuvent donc être considérés: celui des transformations réversibles en dessous de 250°C et celui des transformations irréversibles avec seulement une possibilité de retour partiel au composé initial (entre 250 et 350°C) (28).

Les sels quant à eux sont généralement plus stables que les acides. La stabilité thermique de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est améliorée avec le remplacement des protons par des cations monovalents tels que Cs^+ , Tl^+ et NH_4^+ (26).

II.A.4. LES PROPRIETES ACIDES

La plus importante des propriétés des hétéropolyanions, est la faible densité de charge à la surface de l'anion de Keggin. Comme il n'y a pratiquement pas de localisation de charges, les protons sont très mobiles et il en résulte une forte acidité de Brönsted (21). En solution aqueuse les composés sont donc complètement dissociés. Lorsqu'ils sont réduits la basicité de l'anion augmente, il a ainsi une tendance à se protoner (6, 9, 20).

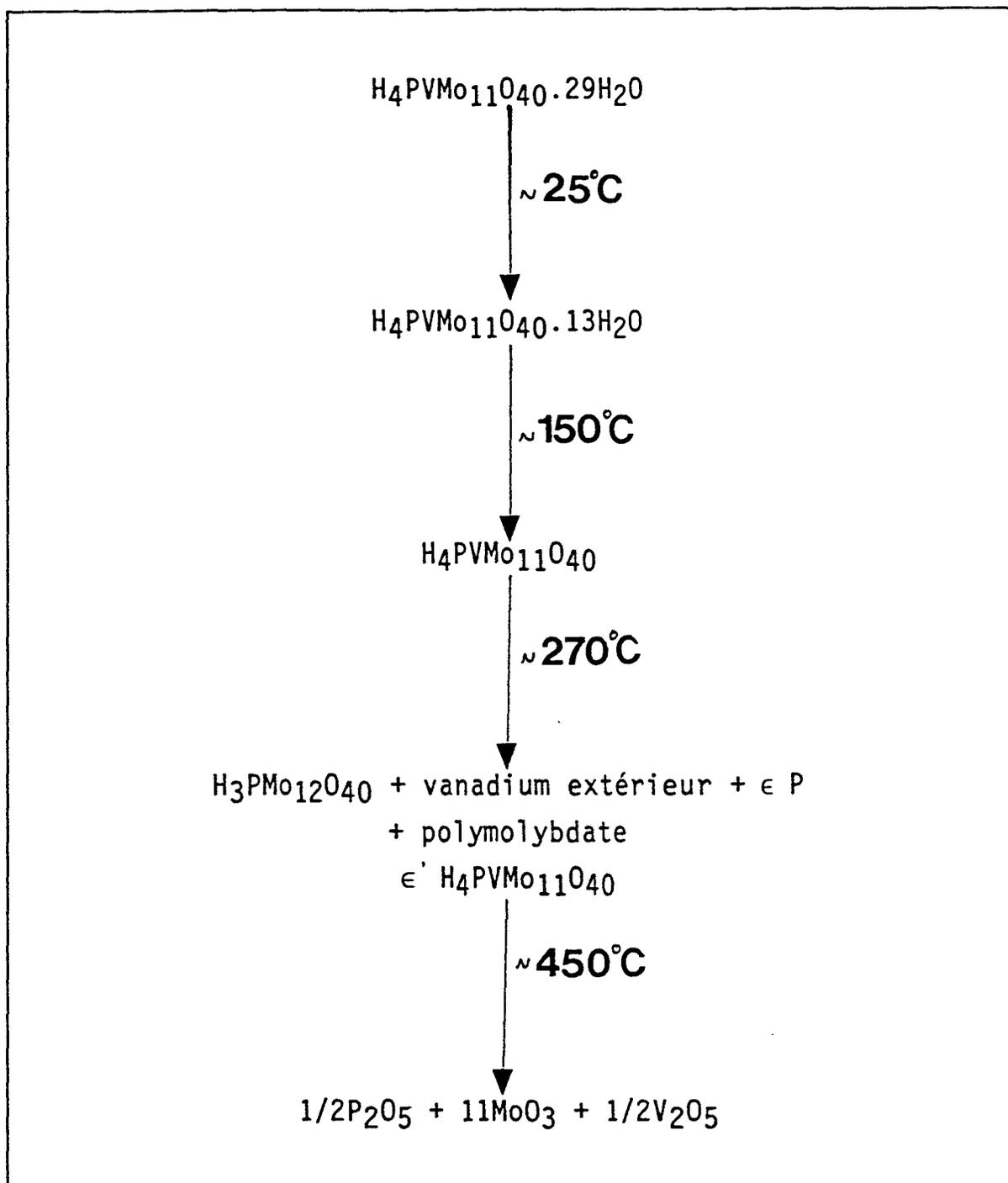
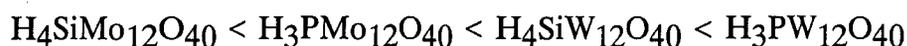


Figure II.4. Evolution de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en fonction du traitement thermique.

L'acidité des HPA est significativement plus forte que celle des acides minéraux ordinaires tels que HCl et HNO₃. Même s'ils sont plus chers que les acides minéraux tels que l'acide sulfurique et hydrochlorique, ils ont l'avantage d'être non-volatils, peu odorants et thermiquement stables (6).

L'acidité peut être modifiée en faisant varier l'hétéroatome, le polyatome ou le contre-ion. L'acidité des HPA cristallisés déterminée par thermo-désorption de pyridine et d'ammoniaque évolue dans le sens:

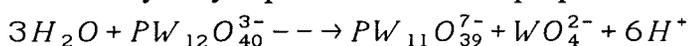


Ceci est en accord avec le fait que la charge négative est plus élevée sur les oxygènes dans les acides molybdiques que dans les acides tungstiques (21). L'acidité diminue quand Mo ou W sont remplacés par V (3, 29).

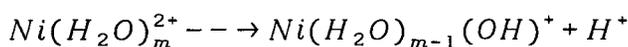
Le contre-ion a lui aussi une influence importante. Ainsi l'acidité (mesurée par hydrolyse d'acétate d'éthyle: l'acidité est alors exprimée comme le montant d'HCl nécessaire pour atteindre les mêmes vitesses de réaction) de H₃PMo₁₂O₄₀ diminue en remplaçant pas à pas H⁺ par Bi³⁺ ou Cr³⁺. De même la substitution d'un H⁺ par 0.5Cu²⁺ entraîne une diminution de l'acidité. Cependant une augmentation de la quantité de cuivre par rapport à 0.5Cu²⁺, entrainera l'apparition d'une acidité plus forte. Ce qui veut dire que le nombre de sites libres pour la réaction (protons) est plus élevé que ce qui est attendu. Ainsi la nature acide est encore présente dans les sels neutres (30). Les 5 mécanismes suivants sont des origines possibles de l'acidité des sels (3, 9):

1. Protons dans les sels acides.

2. Hydrolyse partielle durant la préparation



3. Dissociation acide de l'eau liée à l'ion métallique



4. Acidité de Lewis des ions métalliques

5. Protons formés par la réduction des ions métalliques



II.A.5. LES PROPRIETES REDOX

Le potentiel d'oxydation des hétéropolycomposés dépend à la fois de la nature des hétéroatomes, des contre-ions et de l'atome central. Les hétéropolyanions sont considérés comme des oxydants forts et sont largement utilisés du fait de cette propriété. Par réduction ils donnent les hétéropolycomposés bleus qui sont des complexes à valence mixte.

Le pouvoir oxydant croit dans l'ordre HPA-W < HPA-Mo < HPA-V, du fait de l'augmentation de la charge négative de l'oxygène terminal O_t et de la diminution de l'énergie de liaison. Ce qui reflète l'augmentation de la labilité de cet oxygène terminal dans le cas des molybdiques et molybdo-vanadiques. Pour les tungstiques la charge de l'oxygène terminal étant plus petite, rappelons qu'il y a une plus grande mobilité du proton (31).

L'atome central influence le potentiel redox du fait du changement de charge de l'hétéropolyanion: plus haute sera la charge du polyanion plus haut sera le potentiel d'oxydation (20, 21).

Des études en fonction du contre-ion ont été effectuées, surtout dans le domaine de la catalyse. Ainsi Niyima et coll. (21) ont montré que les sels d'argent, de cuivre et de nickel de HPMo réduits par l'hydrogène sont beaucoup plus oxydants que l'acide de départ. Par ailleurs Ai (9, 45) a étudié la température de réduction et la température de réoxydation pour différents sels de $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ (Figure II.5.). Il suggère une corrélation entre la réductibilité des sels métalliques et l'électronégativité des cations, exception faite des 4 sels substitués par Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^{2+} ou Cr^{3+} . Une hypothèse couramment proposée est que le cation métallique facilite la dissociation de l'hydrogène moléculaire. Les atomes H résultants peuvent alors former des protons et des électrons qui sont actifs dans le mécanisme de réduction (32).

II.A.6. LEUR INTERET CATALYTIQUE

Le comportement catalytique des hétéropolycomposés est souvent étudié en relation avec leur structure bien définie, c'est à dire dans la plus part des cas choisis en catalyse la structure de Keggin (26).

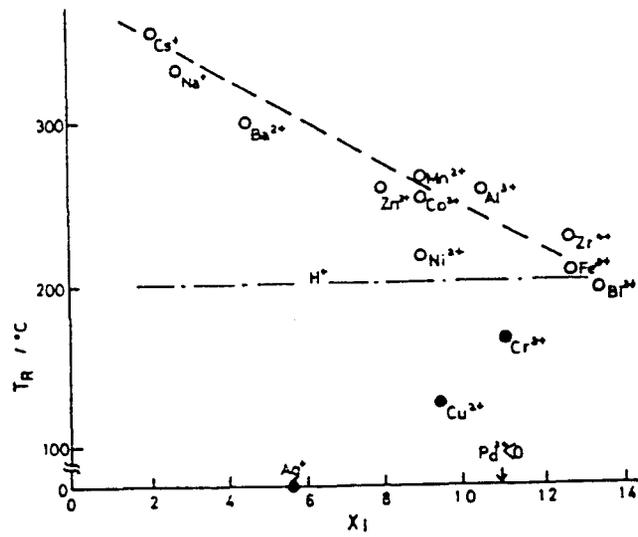


Figure II.5.a) Température de réduction T_R en fonction de l'électronégativité (Sanderson) des ions métalliques dans les sels neutres de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

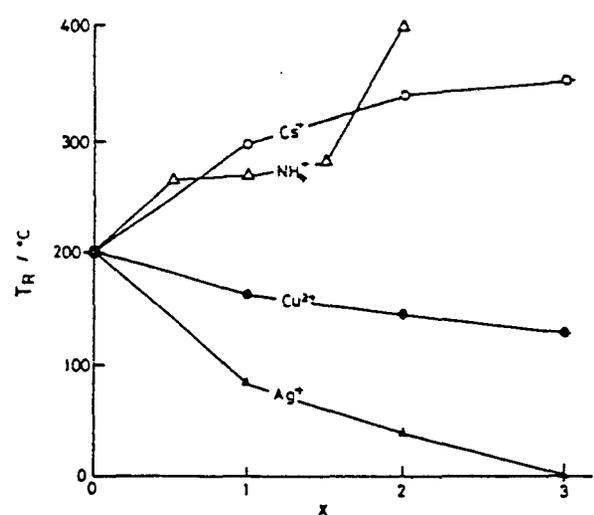


Figure II.5.b) Température de réduction en fonction du degré de substitution x des protons $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

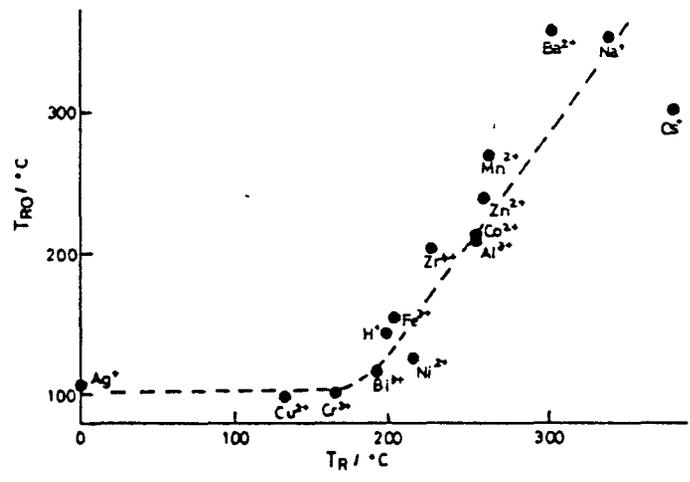


Figure II.5.c) Relation entre la température de réoxydation T_{RO} et la température de réduction T_R des sels neutres de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Selon Misono les réactions catalytiques peuvent être classées suivant trois modèles (Figure II.6.) (5):

1. Les réactions de surface dans lesquelles seuls les anions des premières couches travaillent. C'est la catalyse hétérogène classique. Ces réactions sont largement corrélées à l'aire spécifique.

2. Les réactions de coeur de type I pour lesquelles le réactif pénètre entre les anions. Le réactif très certainement polaire entraîne l'apparition de la phase pseudo-liquide.

3. Les réactions de coeur de type II avec migration des protons et des électrons dans l'ensemble de la structure cristallochimique. On les trouve dans des réactions d'oxydation à haute température.

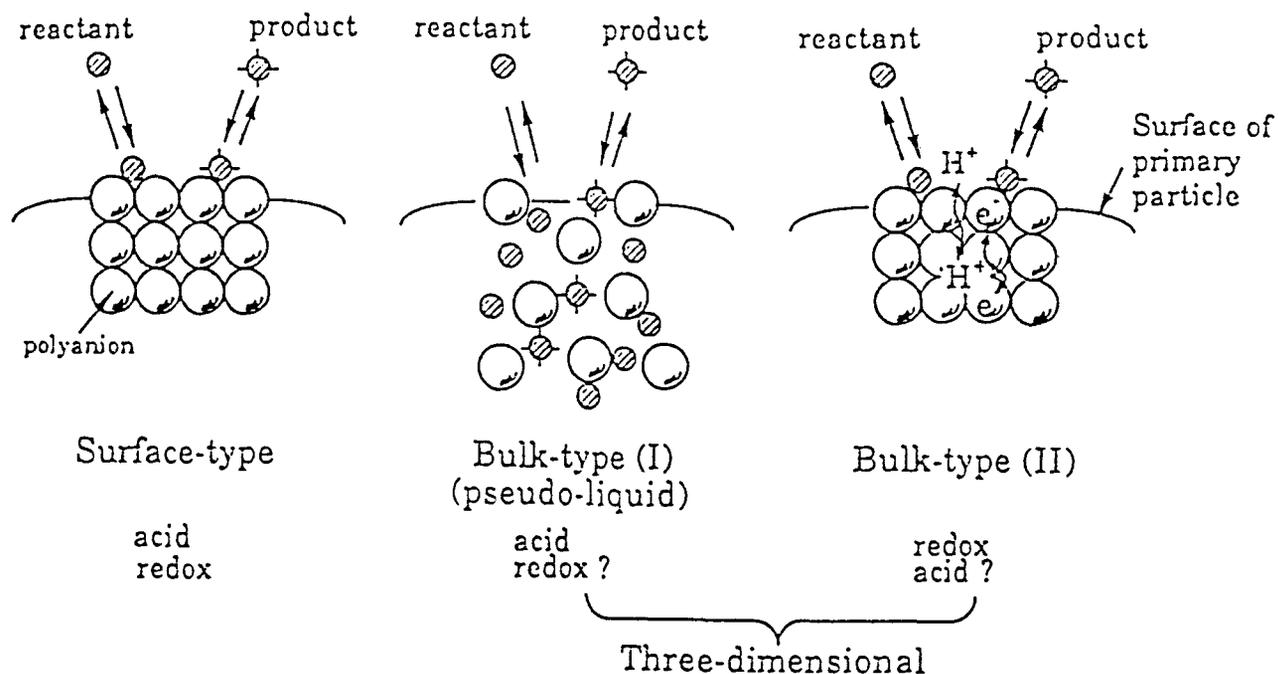


Figure II.6. Trois types de catalyse possible pour les hétéropolycomposés (11).

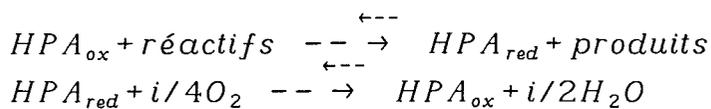
Les réactions redox et acido-basique sont compétitives dans ce type de catalyseur. La nature des éléments chimiques de l'hétéropolycomposé détermine le type d'activité catalytique.

a) Catalyse acide

Les hétéropolycomposés tungstiques sont plutôt voués à une catalyse acide du fait de leur forte acidité de Brönsted. Ils sont efficaces pour les réactions de molécules contenant des atomes d'oxygènes (eau, éther et alcool) telles que la déshydratation, l'éthération, l'estérification et des réactions équivalentes à relativement basse température. Ce sont des catalyseurs beaucoup plus actifs pour la déshydratation que les solides ordinaires tels que les zéolites et les silices-alumine. Des performances supérieures de l'hétéropolycomposé sont souvent observées lorsque les conditions favorisent la phase pseudo-liquide (1, 5).

b) Catalyse redox

Les réactions d'oxydation catalytique sur des oxydes mixtes sont souvent effectuées suivant un cycle de réduction-réoxydation du catalyseur. Le mécanisme est appelé "redox" ou mécanisme de Mars Van Krevelen. Les équations de base sont (6):



L'utilisation des hétéropolycomposés est basée sur cette réversibilité (32). Dans ce mécanisme les ions oxydes du réseau sont impliqués dans la réaction d'oxydation, ainsi la réactivité et la mobilité de ces ions sont souvent très importantes.

Pour les hétéropolycomposés, les protons et les électrons aussi bien que les atomes d'oxygène de réseau peuvent être des sites redox dans la masse. Misono distingue les réactions de réduction des hétéropolycomposés suivant deux groupes, qui dépendent à la fois du réactif et du type de réaction (21, 29, 33):

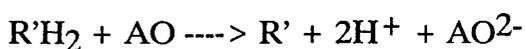
1. Groupe 1: les réactions d'addition d'oxygène:



avec AO le polyanion et R le réactif

Dans ce groupe l'oxygène du catalyseur est directement donné au produit. Il comprend des réactions telles que l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique.

2. Groupe 2: les réactions dans lesquelles les ions oxydes du catalyseur ne sont pas nécessairement consommés:



Un exemple est l'ODH de l'AIB en AMA. Les "agents" redox sont les électrons et les protons (formellement $H^+ + e^- \leftrightarrow H\cdot$). Les deux sont formés en surface et migrent dans le coeur. Par cette migration tout l'anion peut être réduit.

Le premier groupe peut être caractérisé avec la réduction par CO et la réoxydation par O₂. Alors que le deuxième groupe serait caractérisé par la réduction par H₂.

Les hétéropolyomolybdates et leurs sels sont efficaces en catalyse redox. Ils sont utilisés pour l'oxydation sélective et la déshydrogénation des aldéhydes et acides carboxyliques pour former des liaisons C=C et C=O (6). En fait pour l'ODH de l'AIB en AMA, les anions mixtes contenant du molybdène et du vanadium sont les plus performants (5, 34).

Pour un hétéropolyacide donné l'effet du contre-cation se distingue suivant deux groupes (1):

- Les ions métalliques qui peuvent être réduits comme le palladium, l'argent, le cuivre etc... (43). La réduction par l'H₂ suit l'ordre:

Pd > Ag > Cu > Ni, H

Cet ordre est modifié lorsque la réduction est réalisée sous CO:

Pd > Ni, Cu > H > Ag

- Les ions métalliques qui ne sont pas réduits: les alcalins et les alcalino-terreux. Le pouvoir oxydant mesuré d'après la réduction par CO ou par H₂ décroît lorsqu'on forme des sels.

Les propriétés des catalyseurs à base de sels d'HPA dépendent non seulement de la nature du contre ion mais aussi du degré de substitution (32). La salification complète entraîne généralement une inhibition de l'activité catalytique dans les réactions d'oxydation, bien que la raison de ce comportement ne soit pas claire (29).

Les réactions catalytiques dépendent bien sûr du catalyseur mais aussi des conditions réactionnelles. La réaction de catalyse d'oxydation se produit généralement dans la gamme de température de formation de l'anhydride (5). Les pressions partielles du réactif, de l'oxygène et de l'eau influent non seulement sur les performances mais aussi sur la stabilité

du catalyseur. L'oxygène gazeux peut être nécessaire à la réoxydation du catalyseur comme c'est le cas pour l'ODH de l'AIB. L'eau peut avoir une implication directe dans les réactions, elle accélère la vitesse de réoxydation en facilitant la diffusion des "agents" redox. Elle peut aussi favoriser la désorption des produits (1, 22).

II.B. SYNTHÈSE

II.B.1. INTRODUCTION

D'une manière générale il est bien connu que les trois propriétés essentielles d'un catalyseur (activité, sélectivité et stabilité) sont fortement liées à la méthode de synthèse. Or la synthèse d'HPC à la lecture de nombreux brevets publiés en ce domaine montre un certain empirisme proche de "l'art culinaire".

Afin de comprendre au mieux le fonctionnement catalytique, des tentatives de caractérisation des espèces actives en test par différentes techniques, en général spectroscopiques, sont nécessaires. Pour obtenir une efficacité maximum, il est préférable d'avoir initialement le système le plus pur possible. Il est donc nécessaire de synthétiser le catalyseur au niveau atomique et de prouver dans le même temps que ce catalyseur peut satisfaire aux besoins industriels.

La synthèse de catalyseurs à base d'hétéropolyanions se déroule en trois étapes (34):

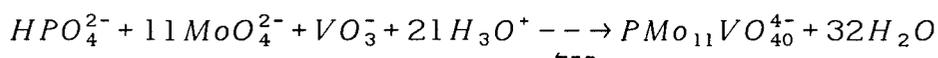
1. Préparation de l'hétéropolyacide en solution acide
2. Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther
3. Synthèse de catalyseurs substitués, en faisant réagir la solution de l'hétéropolyacide avec un sel métallique.

Afin d'obtenir la meilleure pureté beaucoup de rigueur et de savoir-faire sont demandés.

II.B.2. PREPARATION DE $H_4PVMo_{11}O_{40}$

a) Présentation

Cette méthode de synthèse a été décrite par P. Courtin (28, 35) et mise au point au laboratoire du Pr Hervé à Paris (VI) (36). Elle repose sur l'acidification par un acide fort d'un mélange de phosphate, vanadate et molybdate dans les conditions stoechiométriques. La réaction globale est un équilibre et s'écrit:



L'extraction à l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèces les moins chargées, en l'occurrence $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$.

Une modification du procédé par rapport aux travaux antérieurs (37), consiste à laisser cristalliser l'acide à froid (4°C). En effet l'hétéropolyanion dans la solution de synthèse est en équilibre avec les constituants. La température est un facteur important qui influe sur le degré de pureté du produit final. Dans ces conditions un produit pur à 95% est obtenu contre 75% avec la méthode de Tsigdinos (25, 37).

b) Mode opératoire

Trois solutions sont préparées en parallèle:

Solution 1 ---> Dissoudre 12.2g de métavanadate de sodium $NaVO_3$ dans 500 ml d'eau bouillante. Après dissolution ajouter 17.8g de monohydrogénophosphate de sodium $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Laisser refroidir.

Solution 2 ---> Dissoudre 246g de molybdate de sodium $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ dans 500ml d'eau distillée à température ambiante.

Solution 3 ---> 400 à 410 ml d'acide chlorydrique concentré (32%).

-> Solution aqueuse de l'acide.

Acidifier rapidement la solution 1 par une fraction de la solution 3, jusqu'à l'apparition d'une couleur pourpre très intense. Ajouter alors très lentement la solution 2 puis le reliquat de la solution 3. Laisser refroidir.

-> Ethérate de l'acide.

Dans une fiole à décanter, l'acide est extrait par un excès d'éther (400ml). Trois phases

coexistent. La phase supérieure est l'excès en éther. La phase médiane aqueuse de couleur jaune clair contient des polymolybdates. Et la phase inférieure rouge très foncée est l'étherate d'acide qui est récupéré (210 à 250 ml).

-> Acide cristallisé à $29H_2O$.

A l'étherate est ajouté la moitié de son volume en eau. L'excès d'éther est évaporé à l'air pendant une dizaine d'heures et la solution aqueuse obtenue est mise à cristalliser à $4^\circ C$. De gros cristaux rouges se déposent. Les recueillir alors sur verre fritté.

-> Acide cristallisé à $13H_2O$.

Abandonnés à l'air ambiant les cristaux s'effleurissent et virent au jaune orangé pour donner l'acide à $13H_2O$, avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation.

II.B.3. PREPARATION DES SELS DE $PVMO_{11}O_{40}^{4-}$

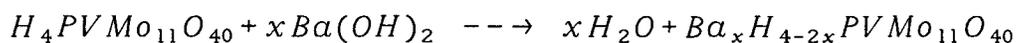
Différentes méthodes d'ajout du contre-ion ont été utilisées, ceci afin d'étudier l'influence de la préparation sur les performances catalytiques. Elles apparaissent plus ou moins judicieuses au vu des impuretés restantes dans le catalyseur.

a) Echange cationique sur résine.

Méthode de synthèse élaborée au laboratoire du Pr Hervé à Paris VI (38).

Une résine Dowex 20-50 initialement chargée en H^+ , est régénérée en Cu^{2+} par une solution fortement concentrée en sulfate de cuivre. La résine est ensuite soigneusement lavée avec de l'eau distillée. La solution concentrée d'hétéropolyacide est passée sur la colonne. L'éluat est recueilli dans un cristallisateur et placé à $4^\circ C$. Cette méthode de synthèse est utilisée pour le sel totalement substitué au cuivre $Cu_2PVMO_{11}O_{40}$.

b) Echange cationique de l'anion en passant par le sel de baryum.

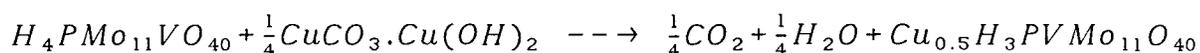


Cette méthode de synthèse a été utilisée par Akimoto (39) pour l'introduction du palladium dans $H_3PMo_{12}O_{40}$. E. Cadot (38) l'a pour sa part utilisée pour introduire l'ion vanadyle. De notre côté elle a été employée pour tous les métaux de transition.

L'hydroxyde de baryum est ajouté lentement à une solution concentrée d'HPA. On ajoute alors progressivement le sel sous forme de sulfate en quantité stoechiométrique. Le sulfate de baryum précipite, la solution est alors filtrée et l'éluat mis à cristalliser à 4°C.

c) Synthèse par neutralisation de l'acide par addition d'une quantité stoechiométrique de sel de cuivre

-carbonate: Tsigdinos (25), Akimoto (39) et Ai (26) ajoutent le cuivre sous forme de carbonate:



Le carbonate s'évacue alors sous forme de gaz carbonique. Aucun résidu ne pollue le polyanion.

-nitrate: Dans de nombreux brevets, Röhm par exemple (40), le contre-ion cuivre est ajouté sous forme de nitrate de cuivre. Seulement les nitrates restent en impuretés. Cependant à 320°C (température de catalyse) ils sont décomposés.

-bromures: Un brevet de Toyo Soda (41) utilise les sels de cuivre CuBr et CuBr₂. Le cuivre est ainsi additionné sous forme Cu⁺ ou Cu²⁺.

II.B.4. PREPARATION DE Cu_{0.5}H₃PVMO₁₁O₄₀ SUPPORTE

a) Présentation

L'étude effectuée par Bartoli (46) a mis en évidence que certains supports avaient un effet bénéfique sur la stabilité en test catalytique de H₄PVMO₁₁O₄₀. Parmi les supports étudiés une silice de faible aire spécifique (< 1m²/g) cristallisée sous forme de cristobalite et de trydimite dans leur forme haute température (métastable aux températures de travail) contenant des ions potassium (2% en masse) s'est distinguée.

D. Ghossoub (42) a également utilisé cette silice dans le cadre de son étude en durée de vie de Cu_{0.5}H₃PVMO₁₁O₄₀ supporté à 45%, permettant de stabiliser ce dernier pendant 30 jours. Son imprégnation s'effectue au moyen d'un rotavapeur avec une solution forte-

ment concentrée en hétéropolycomposés.

Dans notre étude les sels acides de cuivre sont déposés avec des teneurs comprises entre 30 et 10% suivant la méthode à humidité naissante.

b) Mode opératoire

La silice sous forme de poudre est tamisée afin de récupérer les plus gros grains. Elle est fortement lavée à l'eau afin d'évacuer toutes les impuretés de surface. L'imprégnation se fait sous agitation selon la méthode à humidité naissante.

Cette méthode consiste à fournir au support, la quantité exacte de liquide qu'il est capable d'absorber. A partir de la première goutte formée hors du support, l'imprégnation est stoppée. La notion d'humidité naissante est très "subjective" et son apparition est difficile à saisir avec une grande précision.

II.C. CARACTERISATION DES HETEROPOLYCOMPOSES SYNTHETIQUES

II.C.1. INTRODUCTION

L'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ et les sels synthétisés présentent l'avantage d'être solubles dans l'eau et dans les solvants polaires. Cette propriété ajoute aux caractérisations à l'état solide les caractérisations à l'état liquide, telles que la polarographie ou la RMN liquide de ^{51}V et ^{31}P . La recombinaison possible des hétéropolyanions en phase liquide en limite cependant l'utilisation.

La polarographie permet de mesurer l'état d'oxydation de l'hétéropolyanion. Cette technique a été largement utilisée par l'équipe du Pr. Hervé (36, 38, 44), elle ne sera pas reprise ici.

La RMN liquide est l'instrument indispensable pour étudier la pureté des composés synthétisés.

Les caractérisations à l'état solide viennent compléter cette étude. Pour chaque échantillon les analyses suivantes sont effectuées:

- > analyses thermiques: ATG et ATD
- > microanalyse CNRS
- > étude infrarouge

II.C.2. RMN LIQUIDE ^{31}P ET ^{51}V

La RMN liquide est une méthode très puissante de contrôle du degré de pureté des échantillons synthétisés. Cependant le risque de recombinaison des espèces en solution en limite l'utilisation. Il est conseillé de travailler à des concentrations supérieures à 10^{-2}M . Ainsi 0.2g d'échantillon seront dilués dans 2.5ml d'eau. Les mesures sont obtenues au moyen d'un spectromètre Bruker AM400.

Les techniques RMN ^{31}P et ^{51}V sont utilisées conjointement afin d'obtenir le maximum d'information. La RMN ^{31}P a la particularité de détecter le $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Pour la RMN phosphore la référence est le H_3PO_4 à 85% et pour la RMN ^{51}V le VOCl_3 sera utilisé. Le pH de la solution est un facteur important.

La présence d'un contre-ion paramagnétique influence les déplacements chimiques vers les valeurs positives.

Les résultats en RMN ^{51}V (Tableau.II.1) sont donnés principalement pour des sels $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ préparés à partir de différents sels de cuivre afin de comparer l'influence de la nature du sel sur la pureté. Pour tous les autres hétéropolycomposés les puretés sont de l'ordre de 97-98%.

Le pic à -532 ppm correspond à du $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ et le pic à -536 ppm est assigné à du $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$.

Les sels de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ présentent des puretés au dessus de 95% pour l'espèce vanadium $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ et ceci quelque soit la méthode de synthèse.

Les résultats en RMN ^{31}P sont donnés Tableau.II.2. Le pic à -3.7 ppm correspond à $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ dans le cas de l'acide. Pour les sels substitués avec un contre-ion paramagnétique, ce pic est déplacé de quelques dixièmes de ppm vers les bas champs. Il est intéressant de noter que ce déplacement chimique est important avec le sel d'argent alors que l'argent est théoriquement sous forme d'ion Ag^+ (espèce non paramagnétique). Les déplacements chimiques ne sont pas constants par contre l'écart entre $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ devrait être une constante de 0.33 ppm.

Les synthèses à partir des deux sels de brome présentent par RMN ^{31}P des puretés en dessous de 85%.

En comparant ces deux techniques d'analyse complémentaires, on observe que les deux synthèses à partir des sels de brome donnent des impuretés contenant des phosphates.

Tableau.II.1.Déplacements chimiques des signaux RMN ^{51}V .

COMPOSES	DEPLACEMENTS CHIMIQUES δ en ppm	DEGRES DE PURETE
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	-536	4%
	-532	95%
	-530	€%
$\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	-535	4%
	-532	95%
$\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	-535	2%
	-532	97%
	-527	€%
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.sulf.	-535	3%
	-532	97%
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.CuBr	-532	100%
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.Br₂Cu	-532	100%

Tableau.II.2. Déplacement chimique des signaux RMN ^{31}P

COMPOSES	DEPLACEMENTS CHIMIQUES δ en ppm	DEGRES DE PURETE
H₄PVMo₁₁O₄₀	-3.7	98%
	-3.3	2%
Ag_{1.5}H_{2.5}PVMo₁₁O₄₀	-3.3	98%
	-0.7	2%
Ni_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀	-2.7	98%
	-0.1	2%
Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ synth.sulf.	-3.2	98%
	-0.4	2%
Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ synth.CuBr	-3.0	65%
	-1.9	13%
	-0.4	17%
	+0.7	4%
Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ synth.Br₂Cu	-3.0	82%
	-0.4	14%
	+0.6	4%

La synthèse de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ à partir du "sulfate de baryum" est à retenir, les deux analyses RMN tant en ^{31}P qu'en ^{51}V donnent une pureté en $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ de l'ordre de 97%.

II.C.3. ANALYSE ELEMENTAIRE

Elles ont été effectuées par le centre de micro-analyse du CNRS.

Tableau.II.3. Analyses élémentaires rapportées au phosphore pour différentes synthèses de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

COMPOSES	Mo/P	V/P	Contre-ion/P
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.02	0.93	
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.sulf.	10.63	0.85	0.48
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.CuBr	9.18	0.82	0.40 Br=0.22
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.CuBr ₂	8.47	0.79	0.38 Br=0.33

Pour les sels de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ il est intéressant de noter que quelque soit la méthode de synthèse la stoechiométrie du molybdène est légèrement inférieure à celle de l'acide (Tableau II.3). Cette différence est d'autant plus marquée lorsque le cuivre est ajouté sous forme de CuBr ou de CuBr₂. **L'ajout du cuivre suivant la méthode "sulfate de baryum" est la synthèse qui donne une stoechiométrie la plus proche de la stoechiométrie formelle.**

Tableau II.4. Analyses élémentaires rapportées au phosphore pour différents sels de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ synthétisés suivant la méthode "sulfate de baryum"

COMPOSES	Mo/P	V/P	Contre-ion/P
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.02	0.93	
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synth.sulf.	10.63	0.85	0.48
$\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.09	0.87	0.45
$\text{Pd}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10.47	0.83	0.52
$\text{Ag}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.36	0.92	0.28
$\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10.87	0.94	<0.20
$\text{Hg}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.82	1.01	0.02
$\text{Fe}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10.62	0.87	0.36
$\text{Cd}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.06	0.91	0.45
$\text{Ba}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.35	0.96	0.46
$\text{Zn}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	11.01	0.90	0.50
$\text{Co}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10.95	0.90	0.47
$\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10.88	0.89	1.62

Les sels d'argent et de mercure donnent des résultats tout à fait particuliers en analyse élémentaire (Figure II.4). L'argent et le mercure sont tous les deux des métaux de gros rayons cationiques ($> 1\text{\AA}$). Par contre le sodium et le baryum ayant des gros rayons ioniques ($> 1\text{\AA}$) n'ont eue aucun problème d'insertion.

Mis à part l'argent et le mercure, les autres sels cationiques présentent des résultats en accord avec les quantités théoriques ajoutées.

II.C.4. ANALYSES THERMIQUES

Les techniques d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle sont fréquemment utilisées conjointement. Leurs températures sont à utiliser avec précautions puisque ce sont des méthodes dynamiques.

a) Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

L'ATG est un moyen de détermination de l'acidité (eau de constitution) et de la masse molaire de l'HPA. L'analyse a consisté à monter en température sous atmosphère inerte d'azote à un débit de $50\text{cm}^3/\text{mn}$ de 25°C à 500°C (vitesse de montée 200°C/h).

Pour l'acide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ le départ de l'eau de cristallisation s'effectue en dessous de 150°C . Un plateau attribué à l'acide "anhydre" est observé entre 150 et 270°C . L'eau de constitution s'évacue entre 250 et 400°C (Figure II.7.). Avant la formation d'oxydes cristallisés, l'état pour lequel le solide garde un poids constant est appelé anhydride.

Les sels perdent leur eau de cristallisation sur une plage de température beaucoup plus étendue. Pour le sel $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, cette température limite s'élève à 210°C . L'eau de constitution s'évacue ensuite à partir de 250°C tout comme pour l'acide. Dans le cas du sel $\text{Ag}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, il est impossible de distinguer entre eau de cristallisation et eau de constitution. Tsigdinos observe que les sels des métaux de transition peuvent perdre leur eau d'hydratation jusqu'à 300°C . Ceci est dû au fait que les cations métalliques sont hydratés sous la forme cristalline $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$ (25).

Aux environs de 100°C un point d'inflexion est observé pour le sel de cuivre et correspond à un hydrate intermédiaire à $8\text{H}_2\text{O}$. Pour l'acide ce point d'inflexion est déplacé vers les plus basses températures. La particularité correspondant ici au point d'inflexion sera également observée ultérieurement par ATD et RPE.

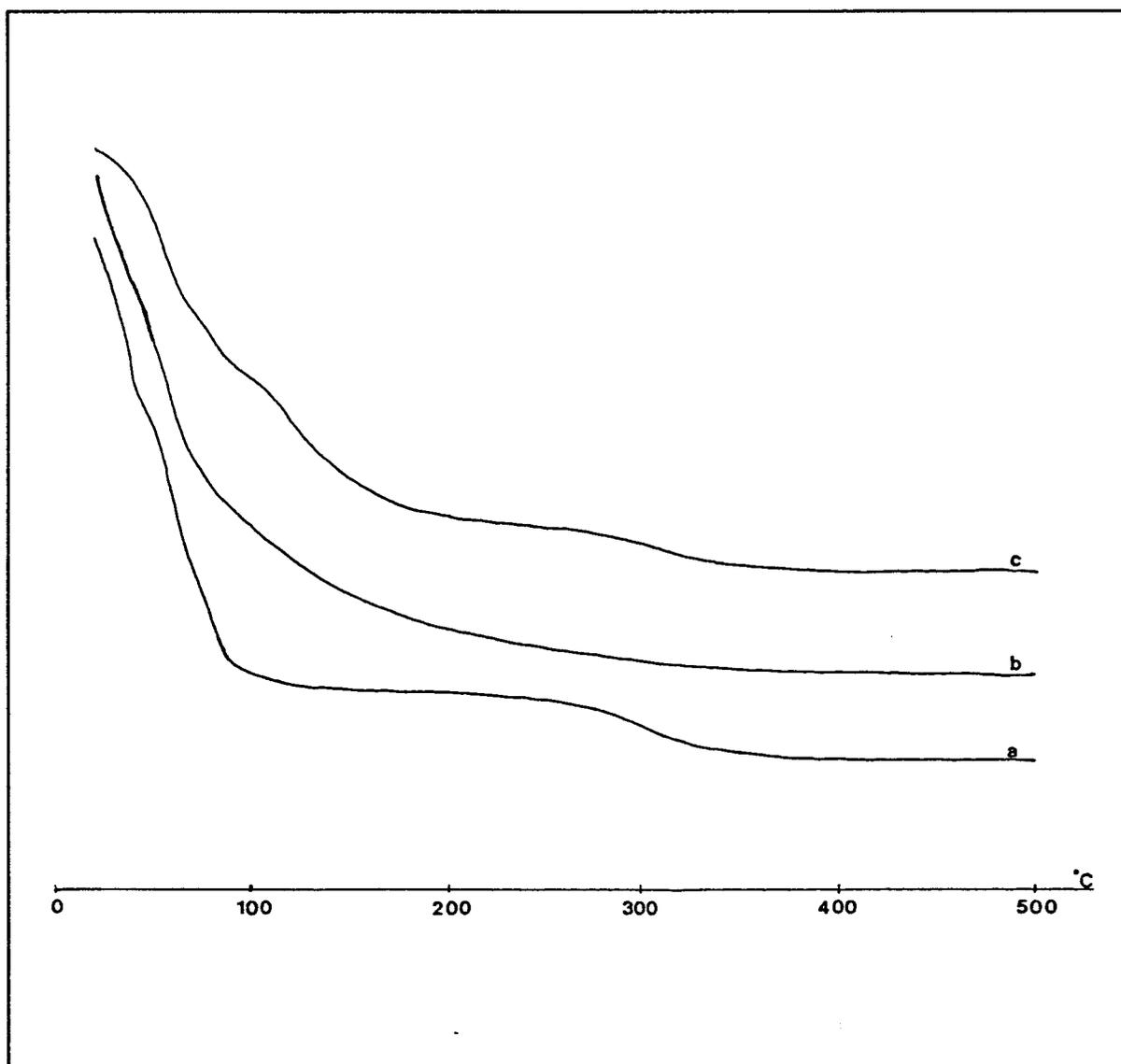


Figure II.7. Courbes ATG de a) $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, b) $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et c) $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

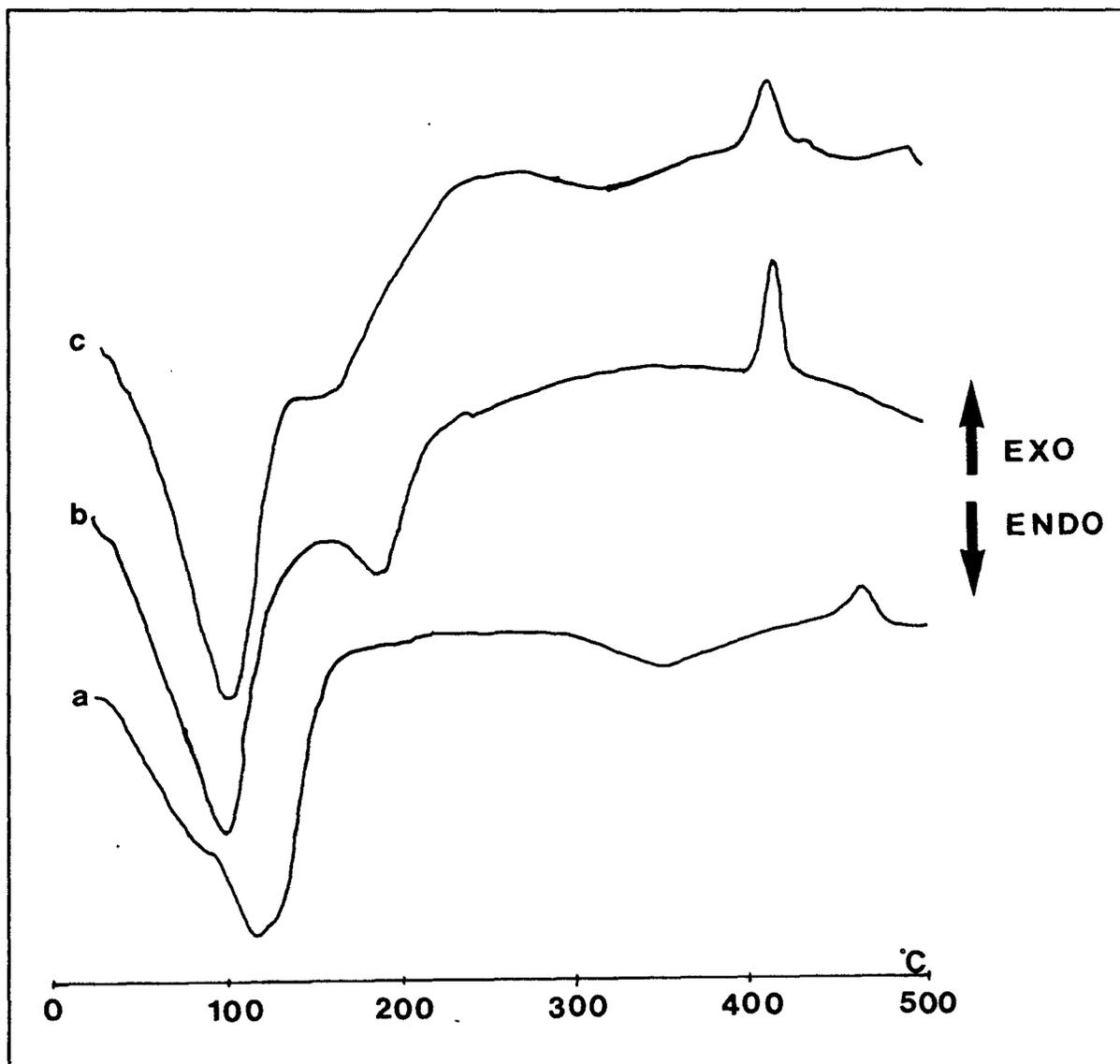


Figure II.8. Courbes ATD de a) $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, b) $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et c) $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

b) Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'ATD permet d'évaluer qualitativement les phénomènes thermodynamiques ayant lieu durant le traitement. Elle s'effectue à une vitesse de montée de température plus élevée que dans le cas de l'ATG (500°C/h). Les ATD ont été réalisées pour l'acide, le sel de cuivre et le sel d'argent (Figure II.8.).

A 100°C on observe l'existence d'un pic large endothermique (~90°C pour l'acide). Tout comme en ATG cette température correspond à l'existence d'un hydrate intermédiaire à 8 H₂O. A 200°C (120°C pour l'acide) un second pic endothermique apparaît et correspond au départ de toute l'eau de cristallisation.

L'acide H₄PVMO₁₁O₄₀ et son sel de cuivre se caractérisent tout deux par l'existence d'un pic endothermique peu marqué à 300-350°C correspondant à la perte des molécules d'eau de constitution. Ce pic est observé à une température légèrement plus basse pour le sel de cuivre que pour l'acide. Pour le sel d'argent ce pic n'est pas observé. Ce qui correspond à la continuité de la courbe ATG. Le sel d'argent se distingue du sel de cuivre et de l'acide. Par ATG ou ATD il est impossible de mettre en évidence sa perte d'eau de constitution.

Le pic exothermique au dessus de 400°C est attribué dans la littérature à un phénomène complexe de formation des oxydes (10, 34, 36).

II.C.5. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Cette technique est largement utilisée dans l'étude des hétéropolyanions, la structure de Keggin présentant des bandes bien caractéristiques qui apparaissent dans la région de 1100cm⁻¹ à 300cm⁻¹.

Les bandes du polyanion sont:

- vibrations du squelette à 372 cm⁻¹ et 334 cm⁻¹
- vibrations métal-oxygène:
 - * P-O_p à ~1060 cm⁻¹ avec un épaulement à ~1075 cm⁻¹ pour PVMo₁₁O₄₀⁴⁻
 - * Mo-O_t oxygènes terminaux à ~960 cm⁻¹
 - * Mo-O_{b1}-Mo jonctions par sommets à ~860 cm⁻¹
 - * Mo-O_{b2}-Mo jonctions par arêtes à ~780 cm⁻¹

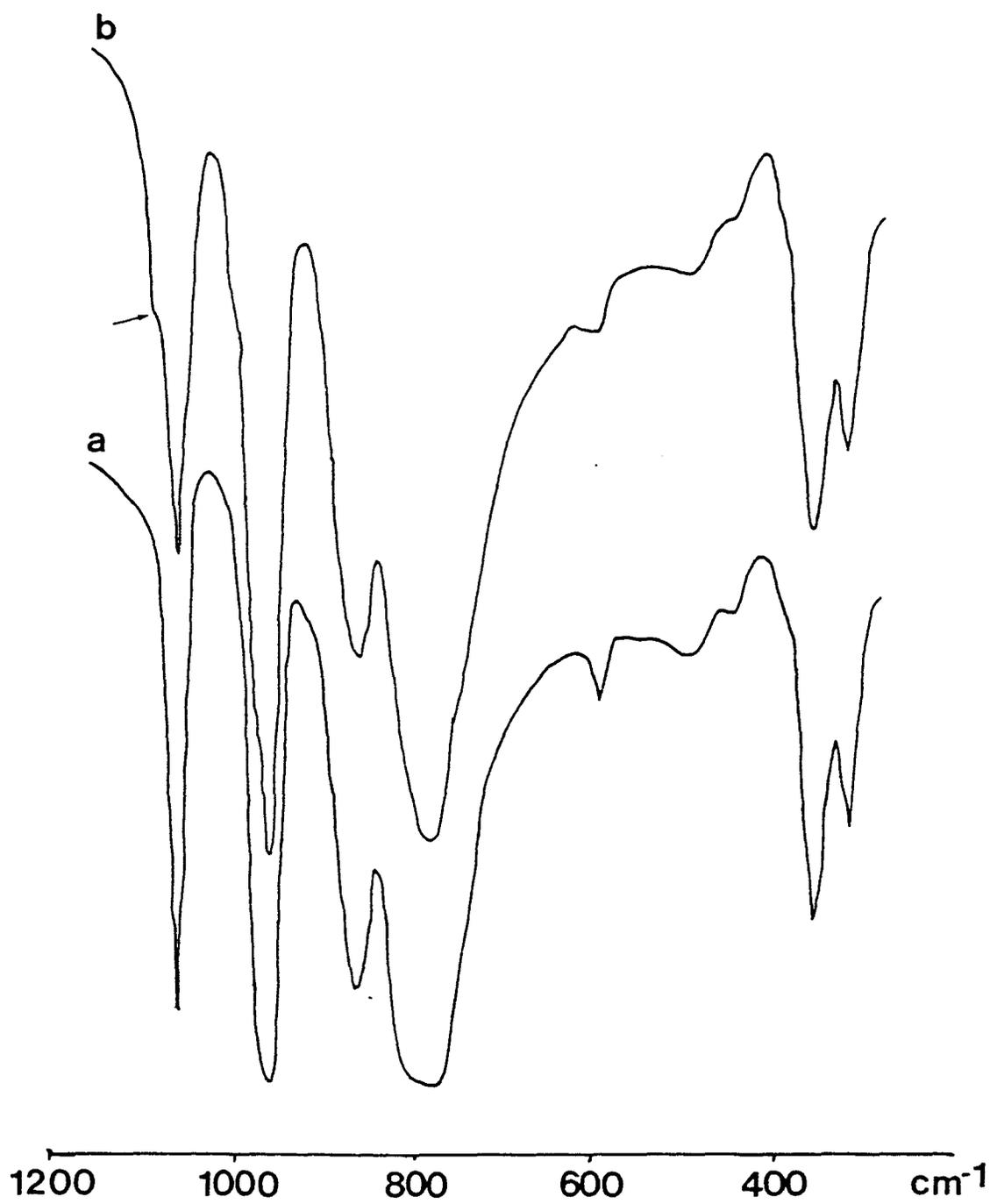


Figure II.9. Spectres Infra-Rouge de a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et b) $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

Tableau II.5. Vibrations infra-rouge de quelques hétéropolyanions

COMPOSES	P-O _p	Mo-O _t	Mo-O _{b1} -Mo	Mo-O _{b2} -Mo
H₃P₁₂Mo₁₂O₄₀	1063	965	870	785
H₄PV₁₁Mo₁₁O₄₀	1060 + épaulement	960	870	780
Cu_{0.5}H₃PV₁₁Mo₁₁O₄₀ synth.sulf.	1063 + épaulement	962	868	781
Cu_{0.5}H₃PV₁₁Mo₁₁O₄₀ synth.CuBr	1065	962	872	783
Cu_{0.5}H₃PV₁₁Mo₁₁O₄₀ 330°C réhydraté	1065 + épaulement	963	870	781
Ag_{1.5}H_{2.5}PV₁₁Mo₁₁O₄₀	1060 + épaulement	960	865	778
Ag_{1.5}H_{2.5}PV₁₁Mo₁₁O₄₀ ap. test Paris	1060	960	865	780

Un épaulement de la bande P-O_p permet de distinguer $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (Figure II.9.). Toute perturbation sur des groupements M_3O_{13} affectera la symétrie locale du tétraèdre PO_4 . Toute modification de la bande P-O correspondra à une modification de l'environnement de l'anion.

L'IR présente l'avantage de s'effectuer à l'état solide. Les échantillons sont broyés et pastillés dans KBr (1mg dans 200mg). Les spectres IR ont été réalisés pour $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et quelques uns de ces sels (Tableau II.5).

Au vu des résultats il paraît délicat de distinguer avec précisions les espèces $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ et $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ dans un mélange à partir du spectre de vibration. Car les bandes Mo-O_{b1}-Mo et Mo-O_{b2}-Mo résultent de la combinaison de plusieurs vibreurs. Néanmoins, la vibration P-O_p est bien sensible à la présence de vanadium dans la structure de Keggin.

Il est à noter que sur les échantillons après calcination, l'épaulement de la bande P-O n'apparaît pas, ce qui indique qu'une bonne partie (ou la totalité) de $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ se transforme en $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Cette transformation peut être en partie réversible lorsque l'échantillon est remis en présence d'eau.

Pour l'échantillon au cuivre cette réversibilité est observable en IR (observation d'épaulement sur la bande P-O). Elle n'est sans doute pas quantitative.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.

- (1) M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 269-321 (1987)
- (2) M. Fournier, Thèse de doctorat ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie (1976)
- (3) M. Misono, *Materials Chemistry and Physics* 17, 103-120 (1987)
- (4) G.B. Kauffman and P.F. Vartarian, *J. Chem. Education*, 47, N°3, March, 212 (1970)
- (5) G.B. Mc Garvey and J.B. Moffat, *Catalysis Letters* 16, 173-180 (1992)
- (6) M.T. Pope and A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 34-48 (1991)
- (7) M. Misono et al., *Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo* (1980)
- (8) K.Y. Lee, T. Arai, S.I. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara and M. Misono, *J. AM. Chem. Soc.*, 114, N°8, 2837 (1992)
- (9) Y. Ono, *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific Publications, 431-464 (1992)
- (10) M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.* 2(9), 971-978 (1992)
- (11) M. Misono, *Catalysis Letters* 12, 63-72 (1992)
- (12) M. Misono, T. Okuhara and N. Mizuno, *Successful Design of Catalysts 44*, Germany, Japan Seminar.
- (13) J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. A*, 114, 75 (1934)
- (14) R.P. Singh, R.P. Khatri, J. Dubois, S.S. Gaur and M. Abe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 947 (1990)

- (15) K. Brückman, J.M. Tatibouët, M. Che, E. Serwicka and J. Haber, *J. Catal.* **139**, 455-467 (1993)
- (16) M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag (1983)
- (17) R.B. King, *Inorganic Chemistry*, **30**, N°23, 4437 (1991)
- (18) F. Ritschl and R. Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1041-1053 (1987)
- (19) J.S. Hahn and H. So, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 92-94 (1992)
- (20) I.V. Kozhevnikov and K.I. Matveev, *Applied Catalysis*, **5**, 135-150 (1983)
- (21) I.V. Kozhevnikov, *Russian Chemical Reviews*, **56** (9), 811-825 (1987)
- (22) Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.* **77**, 169-179 (1982)
- (23) J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka and J.B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 1-15 (1987)
- (24) J.B. Moffat, *J. Molecular Catal.*, **52**, 169-191 (1989)
- (25) G.A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**, N°4, 267 (1974)
- (26) M. Ai, *J. Catal.* **71**, 88-98 (1981)
- (27) C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**(24), 3913-3920 (1991)
- (28) C. Deltcheff, M. Fournier et R. Thouvenot, GS MAM, juin (1987)
- (29) G. Centi, Y. Lena, F. Trifiro, D. Ghossoub, C. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(15), 2775-2782 (1990)
- (30) A.M. EL Awad and K.M. Abd El Salaam, *Monatshefte für Chemie* **119**, 1057-1078 (1988)

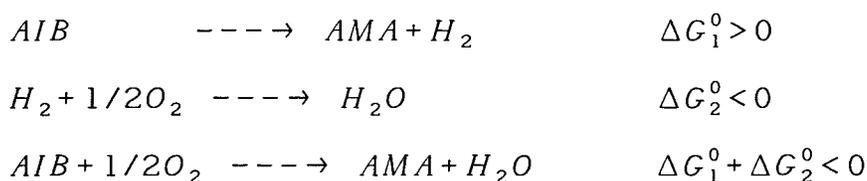
- (31) J.B. Moffat, 4th International Symposium, Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain La Neuve (1986)
- (32) G.B. Mc Garvey and J.B. Moffat, *J. Catal.* **132**, 100-116 (1991)
- (33) M. Mizuno, T. Watanabe and M. Misono, *The Journal of Physical Chemistry*, **89**, N°1, 80 (1985)
- (34) M. Yu Kuttyrev, I. N. Staroverova, 4th International Symposium Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain La Neuve (1986)
- (35) Courtin P., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1969)
- (36) C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, (1989)
- (37) A. Tsigdinos and C.J. Hallada, *Inorg. Chem.* **7**, 437(1968)
- (38) E. Cadot, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, (1991)
- (39) M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda and E. Echigoya, *J. Catal.* **86**, 173-186 (1984)
- (40) Röhm GmbH, E.P. 83112581.0 (1984)
- (41) Toyo Soda, GB 2001255A (1979)
- (42) D. Ghossoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1990)
- (43) M. AI, 8^{ème} Congrès de Catalyse, Berlin (1984)
- (44) C. Marchal, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1991).
- (45) M.AI, *Applied Catalysis* **4**, 245-256 (1982)
- (46) M.J. Bartoli, Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1990)

III. $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ SUBSTITUEE: LE CATALYSEUR DE LA REACTION

III.A LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION AIB ----> AMA

III.A.1. INTRODUCTION

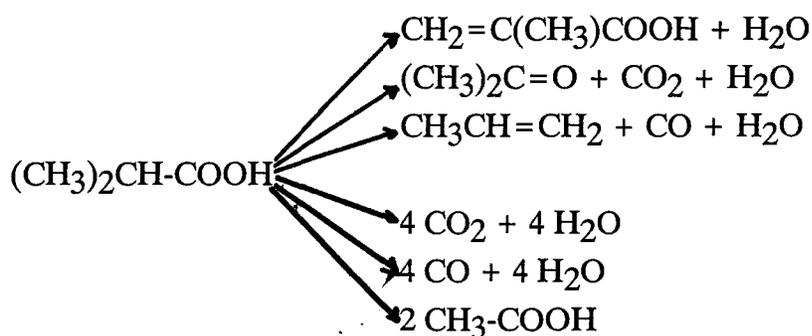
La déshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique se fait par rupture d'une liaison C-H formant ainsi une liaison C=C. Initialement cette réaction est endothermique. La déshydrogénation oxydante présente l'énorme avantage d'être une réaction d'enthalpie libre ΔG^0 négative:



Elle peut donc être réalisée à une température beaucoup plus basse que sans oxygène.

Le rôle favorable de la présence d'un groupement méthyle en α pour la déshydrogénation oxydante est remarquable. En effet les hétéropolycomposés ne sont pas de bons catalyseurs pour la déshydrogénation des acides propioniques (1-4).

L'AIB en présence d'air, et d'eau se transforme en plusieurs produits. Les différentes réactions sont les suivantes:



Les produits secondaires les plus importants sont l'acétone et le propène. L'AMA et l'acétone sont formés avec la consommation d'oxygènes du réseau (7) alors que la formation de propène ne consomme pas d'oxygène mais est catalysée par les sites acides du catalyseur (3). Ainsi les propriétés acide et redox sont compétitives dans cette réaction.

Avec des conditions opératoires appropriées les réactions consécutives (l'oxydation totale ou la décomposition des composants organiques) sont négligeables, même sous des fortes concentrations d'oxygène(8).

Des désaccords existent entre les différentes études cinétiques concernant l'étape limitante.

Akimoto et coll. (6, 12, 13) ainsi que Otake et Onoda (4) considèrent pour $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ substitué ou non que l'étape limitante est la réduction du catalyseur. L'hétéropolyanion à l'état stationnaire serait majoritairement réoxydé.

L'équipe du Pr. Courtine (9, 25) de Compiègne considère au contraire que c'est la réoxydation qui est l'étape limitante. La constante de réduction déterminée en adoptant le mécanisme de type Mars Van Krevelen est supérieure à la constante de réoxydation.

Dans la littérature de nombreux systèmes catalytiques ont été proposés pour l'ODH de l'AIB en AMA, mais il apparaît que les hétéropolyacides de type $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ sont les systèmes les plus actifs et les plus sélectifs à des températures acceptables et des rapports hydrocarbure/ O_2 convenables (5).

III.A.2. LES MECANISMES PROPOSES

Dans la bibliographie différents mécanismes sont proposés pour la réaction d'oxydéshydrogénation de l'AIB. Cependant pour de nombreux auteurs il apparaît que les oxygènes du réseau participent au mécanisme réducteur (7, 9, 10).

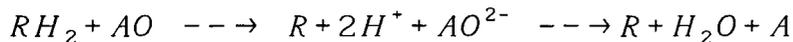
Dans le cas des phosphomolybdates d'argent des cycles de réduction par l'hydrogène suivis de la réoxydation par l'oxygène 18 suggèrent à Echigoya et coll. (11) la participation des atomes d'oxygène de pont dans le mécanisme d'échange de l'oxygène 18.

Feumi-Jantou (28) suite à une étude infra-rouge de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ sous atmosphère réductrice d'AIB observe la réduction de l'hétéropolyacide dès 280°C. Au cours de la réduction des atomes d'oxygène du polyanion ont été consommés. Ce sont préférentiellement les oxygènes de pont Mo- O_{b1} -Mo (liaison entre les groupements trimétalliques) qui sont réduits, pouvant ainsi être considérés comme les principaux sites actifs de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique.

L'oxygène gazeux est nécessaire à la réoxydation du système catalytique, suivant le mécanisme dit de Mars Van Krevelen (Chap. II). Toutefois cette insertion directe d'atomes d'oxygène est en désaccord avec les observations de Misono (3) selon lesquelles la cinétique

de réduction du catalyseur ne dépend pas de la surface.

Misono propose (33) alors un mécanisme de réduction en deux étapes dans lequel les ions oxydes du catalyseur ne sont pas nécessairement consommés.



La vitesse de réduction du catalyseur par l'AIB est indépendante de la surface. Les protons et les e⁻ formés à la surface migrent dans le coeur réduisant ainsi toute la masse catalytique (p.17 Figure II.6) (3). Les protons réagissent alors avec les atomes d'oxygène des hétéropolycomposés et forment de l'eau. Le mécanisme de Mars et Van Krevelen peut alors être appliqué.

Un modèle de rupture hétérolytique a été proposé par Otake et Onoda (4) puis repris par Emig et coll. (5) (Figure III.1).

Il fait intervenir la "forte basicité" des atomes d'oxygène terminaux portés par des atomes de molybdène. Le proton en α du groupe carboxylique est soumis à l'attaque nucléophile d'un atome d'oxygène terminal. La charge négative créée sur cet atome de carbone entraîne la formation d'une double liaison C=C et la formation d'un hydrure. Le doublet électronique de l'hydrure est transféré à un atome M suivant la réaction $M^{VI}=O + H^- \text{ ---} \rightarrow M^{IV}\text{-OH}$. La formation de deux Mo^V par transfert électronique semble plus probable qu'une réduction $Mo^{VI} + 2e^- \text{ ---} \rightarrow Mo^{IV}$. Ce mécanisme ne met pas du tout en jeu les oxygènes de pont, pourtant mis en avant par l'étude de Feumi-Jantou (28).

Akimoto pour sa part présente l'ODH de l'AIB suivant un mécanisme homolytique (Figure III.2) (6, 12, 13).

La molécule d'AIB adsorbée est décomposée en propène, CO et H₂O lorsqu'elle interagit avec un acide de Brønsted. Par ailleurs la molécule d'AIB adsorbée forme un intermédiaire (I_n) lorsqu'elle est déshydrogénée par les oxygènes de réseau. Une déshydrogénation supplémentaire de I_n donne l'AMA alors que l'acétone est formée par addition des oxygènes de surface sur C*. Cet atome de carbone acquiert une charge positive en donnant ses e⁻ au catalyseur et au groupe COOH voisin. Par analogie avec les oxydations allyliques, l'addition nucléophile des oxygènes de surface s'effectue quand l'atome de carbone a une forte charge positive et lorsque la liaison entre l'oxygène de réseau et le polyatome est faible.

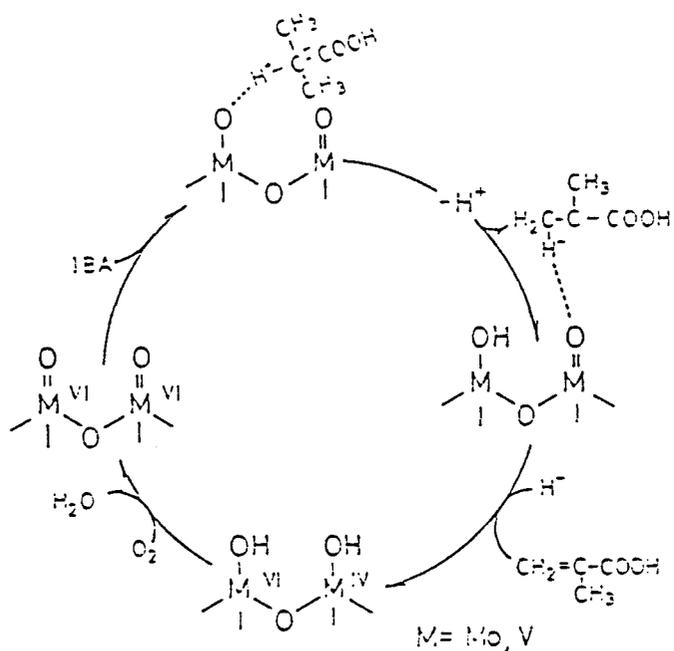


Figure.III.1 Mécanisme proposé par Otake et Onoda pour la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique (4).

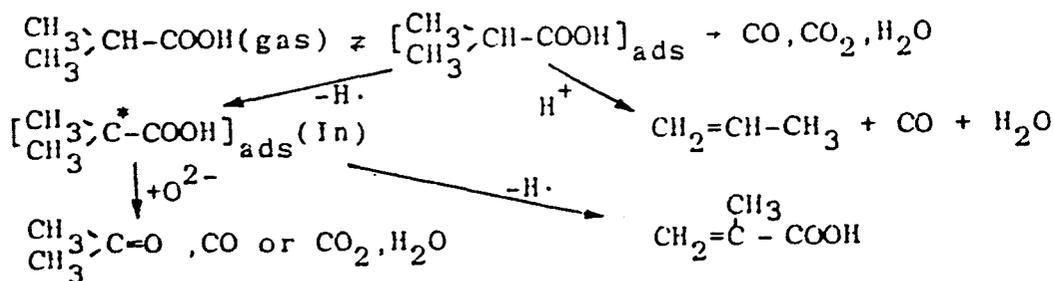


Figure.III.2 Mécanisme proposé par Akimoto pour la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique (6).

Ai ne propose pas réellement un mécanisme réactionnel, mais une image des sites basée sur des propriétés acido-basiques (14). Ainsi la formation d'acétone serait accélérée principalement par des sites basiques avec une fonction oxydante. La formation de propène quant à elle est accélérée par l'action de sites acides. L'ODH de l'AIB en AMA serait due à l'action à la fois de sites acides et de sites basiques de force intermédiaire. Mc Garvey et Moffat s'accordent sur cette hypothèse, le meilleur catalyseur pour l'ODH de l'AIB en AMA posséderait à la fois des sites acides et basiques et ce dans un rapport convenable (7).

La modélisation des mécanismes avancés est le reflet d'une approche très personnelle de chaque auteur tant il est difficile de mettre en évidence des intermédiaires de réaction.

III.A.3. INFLUENCE DE L'EAU

L'eau a différents effets sur l'activité catalytique des hétéropolycomposés dans l'oxydés-hydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Comparés aux oxydes à base de fer et de phosphore qui sont eux aussi des catalyseurs de cette réaction, les hétéropolycomposés ont besoin d'eau mais en quantité cinq fois moins importante (15, 16).

D'un point de vue structural l'hétéropolycomposé est très sensible aux phénomènes de déshydratation-réhydratation. Furata et coll. ont démontré que la vapeur d'eau stabilise la structure de Keggin (la structure primaire) et facilite le réarrangement de la structure secondaire (17). Par contre C. Marchal a montré dans les conditions de test en l'absence d'AIB que l'eau ne réussit pas à stabiliser complètement $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (18).

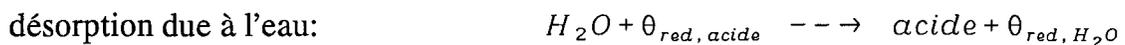
D'un point de vue mécanistique l'eau a un rôle très important. En effet les adsorptions et désorptions au cours de la réaction catalytique sont soumises au flux gazeux. Deux rôles majeurs attribués à l'eau ressortent des différentes études, elle empêche l'adsorption d'AIB sur des sites réduits et elle permet la désorption de l'AIB et de l'AMA.

Emig et coll. (8, 5) présentent une vision très claire de cette influence de l'eau. Les sites oxydés sont nécessaires à la formation d'AMA et d'acétone. La première étape réactionnelle est l'adsorption d'AIB sur les sites oxydés. Ainsi pendant la réaction le catalyseur présente deux types différents de sites: les sites oxydés et les sites réduits. La présence d'eau serait nécessaire pour désorber l'AIB et l'AMA des sites réduits.

L'adsorption de l'AIB et de l'AMA sur ces sites réduits (vacances d'oxygènes) de l'HPA empêche la réoxydation du catalyseur. La présence d'H₂O dans le flux des gaz entrants, accélère la désorption de ces acides mais n'influence pas la réoxydation du catalyseur. C. Marchal (18) pour sa part met en avant la réoxydation des sites réduits soit par de l'oxygène soit par de l'eau.

En trop grande quantité l'eau bloquerait également les sites oxydés limitant ainsi l'adsorption d'AIB. Emig (8, 5) et Ernst (9, 10) s'accordent à dire que la présence d'eau peut inhiber la réaction d'ODH de l'AIB en réduisant le nombre de sites libres.

Les équilibres suivants décrivent le mécanisme réactionnel en présence d'eau:



A cause de ces rôles antagonistes **une valeur optimale de l'eau** dans la phase gazeuse doit exister. La quantité d'eau introduite au cours de la réaction se situe entre deux limites:

- une pression partielle d'eau suffisante pour désorber l'AIB et l'AMA des sites réduits
- une pression partielle d'eau limite pour que les molécules d'eau ne bloquent pas les sites oxydes utilisés par l'AIB

Des calculs à partir d'une étude cinétique (10) permettent de prédire un maximum de rendement en AMA pour les rapports $1 < H_2O/AIB < 2$ et $1 < O_2/AIB < 2$.

III.A.4. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU MOLYBDENE DANS UN 12-PHOSPHOMOLYBDATE

Cette influence a été étudiée par de nombreuses équipes plus particulièrement en remplaçant un molybdène par un tungstène ou un vanadium, le premier dans le but de stabiliser la structure et le second dans le but d'augmenter le pouvoir oxydo-réducteur.

a) Substitution du molybdènes par le tungstène

Akimoto et coll. (13) ont montré que l'augmentation de la teneur en atomes de tungstène entraîne une diminution de la conversion d'AIB et de la sélectivité en AMA au profit de la sélectivité en propène. L'activité oxydo-réductrice diminue alors que l'activité de caractère acide augmente considérablement. C. Marchal (18) a effectué une étude similaire sur des molybdovanadophosphoriques. La présence de vanadium n'est pas suffisante pour initier une catalyse d'oxydation.

L'activité négligeable de $H_3PW_{12}O_{40}$ comme catalyseur d'oxydation amène à penser que la liaison W-O dans les acides molybdotungstophosphoriques est très forte et que les oxygènes des liaisons $Mo^{6+} = O$ ou $Mo^{6+} - O - Mo^{6+}$ sont actifs pour l'ODH de l'AIB. La concentration de ces oxygènes actifs diminue en augmentant la quantité d'atomes de tungstène (13). Suite à une étude catalytique (19) il apparait bien que l'activité oxydante des liaisons Mo-O diminue en augmentant la quantité de tungstène.

Des études par RPE montrent que dans les HPC purement molybdiques les électrons introduits par réduction sont complètement délocalisés sur les douze atomes de molybdène (35). Dans les complexes mixtes tungsto-molybdiques, ces électrons ne sont jamais délocalisés sur des atomes de tungstène (VI) en raison du potentiel standard relativement négatif de ces électrons. Les atomes de tungstène peuvent alors constituer des barrières de potentiel inhibant la circulation des charges inter et intra Keggin.

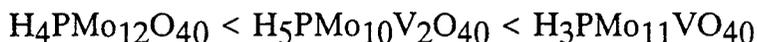
Ces résultats indiquent que les atomes de tungstène ont en plus de leur prédisposition à augmenter la sélectivité en propène un effet inhibiteur sur l'activité oxydante des oxygènes liés aux atomes Mo(VI).

b) Substitution du molybdène par le vanadium

La substitution du premier atome de molybdène par un atome de vanadium revient à accroître considérablement l'énergie d'activation de réduction des sites de formation de

l'AMA de 5 à 20kcal/mol pour ensuite rester constante au fur et à mesure de nouvelles substitutions (10). Lors de la substitution du premier atome Mo, l'énergie d'activation des étapes de réoxydation augmente de 32 à 78kcal/mol pour les sites de formation d'AMA. L'augmentation du degré de substitution provoque une chute spectaculaire de cette énergie d'activation.

Par ailleurs une étude cinétique d'Akimoto et coll. (13) a montré que la vitesse de réduction par l'AIB (étape limitante selon Akimoto et coll.) croît suivant:

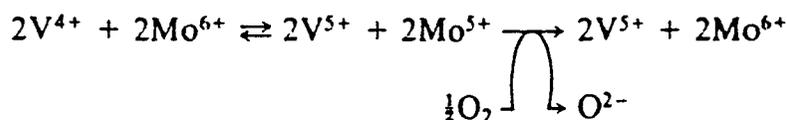
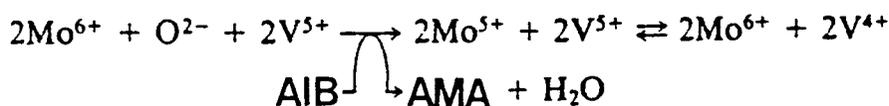


Il faut d'ailleurs remarquer que $H_4PVMo_{11}O_{40}$ a été retenu par de nombreuses équipes comme le catalyseur ayant la meilleure stoechiométrie pour l'ODH de l'AIB en AMA.

Otake et coll. (30) suite à une étude sur les vanadomolybdophosphates **émettent l'hypothèse que le Mo(VI) se réduit prioritairement au V(V)**. En effet il y a diminution de la réductibilité lorsque le nombre d'atome de Mo substitué par V augmente bien que le potentiel d'oxydoréduction augmente. Il n'y aurait donc pas initialement réduction des atomes d'oxygène liés au vanadium. Les atomes d'oxygène actifs sont donc liés aux atomes de molybdène.

L'atome de vanadium comme substituant du molybdène jouerait ensuite dans les cycles d'oxydation-réduction le rôle de **réservoir d'électrons** (13).

Ainsi la réduction des acides molybdovanadophosphoriques par l'AIB suivie de la réoxydation par l'oxygène peut s'écrire comme suit:



A fortiori ce vanadium au cours du test catalytique se réduirait par formation d'une lacune d'oxygène, d'où une certaine instabilité au sein de l'unité de Keggin.

Des études infra rouge (18, 19, 31, 32) et une étude RMN solide ^{51}V (22) sur des échantillons traités à 320°C ou sur des échantillons après test démontrent la sortie du vanadium de l'unité de Keggin, les unités de Keggin se recombinaient alors partiellement sous forme de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Suite à des études RPE (33) ce vanadium sorti de l'unité de Keggin pourrait être envisagé sous la forme **d'ions vanadyles VO^{2+} formant ainsi un réseau ionique favorable aux transferts d'oxygène.** Cependant l'étude infra rouge entreprise par Fournier et coll. (32) n'exclut pas l'hypothèse de la formation **d'espèces vanadophosphates.**

Dans les conditions de test catalytique la majeure partie de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ se recombine sous forme de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et de vanadium extérieur. **Le vanadium selon Ernst (10)** favoriserait la formation de lacunes.

III.A.5. INFLUENCE DU CONTRE-ION SUR L'ODH DE L'AIB EN AMA

a) Introduction

L'effet des cations sur les propriétés des espèces molybdophosphate (substitués ou non avec du vanadium) a été largement étudié dans l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique à des températures de l'ordre de 300°C . La substitution d'une partie des protons par un cation permet d'obtenir un polyanion qui après la déshydratation (perte de l'eau de constitution) sera moins déficitaire en oxygène et par conséquent plus stable.

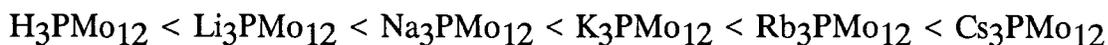
L'action du contre cation sur l'hétéropolyanion est modulable en fonction de sa nature et de sa teneur. Trois séries de contre-ions ont été tout particulièrement étudiées:

- les alcalins et alcalino-terreux
- les métaux de transition
- l'ion vanadyle VO^{2+}

b) Les alcalins et alcalino-terreux

Les alcalins et alcalino-terreux furent choisis comme contre-cations par de nombreuses équipes car ils avaient la propriété de stabiliser thermiquement les hétéropolyacides. Malheureusement leurs performances catalytiques dans l'ODH de l'AIB sont décevantes.

Akimoto (6) étudie les sels totalement substitués de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et montre que la conversion en AIB et la sélectivité en AMA à l'état stationnaire augmentent avec la diminution de l'électronégativité du cation:

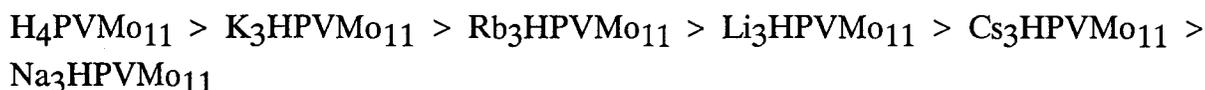


De plus la teneur en alcalin influe sur la conversion de l'acide isobutyrique et la sélectivité en acide méthacrylique comme le montre Akimoto en faisant varier la teneur de sodium de 0 à 3:

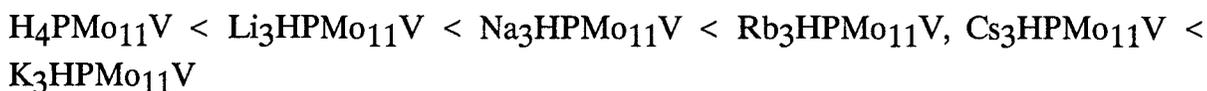


Cette tendance sur les propriétés catalytiques peut être comprise comme un effet électrostatique à travers les liaisons chimiques (Mo-O faible en présence d'un alcalin), effet qui se répercute sur les propriétés acido-basiques du catalyseur (12).

Une telle corrélation avec l'électronégativité ne se retrouve pas complètement sur les sels tri-substitués de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (13). En effet la conversion en acide isobutyrique des sels acides de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium est moins importante que pour l'acide de départ $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$:



Par contre la formation d'acide méthacrylique est comme précédemment plus sélective avec une diminution de l'électronégativité du contre-ion:



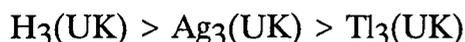
Par ailleurs une étude effectuée par D.Ghousoub (20) sur des sels de sodium de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ supporté sur silice macroporeuse montrait que la présence de sodium abaisse la stabilité et inhibe TTG et S_{AMA} quand la quantité de sodium augmente de 0.05 à 0.2.

Les interactions vanadium-alcalin ne sont-elles pas la cause de ce comportement sur les sels de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$? Une étude RMN ^{51}V solide (22) démontre que le sodium bloque la sphère de coordination du vanadium en **défavorisant la formation de lacunes**.

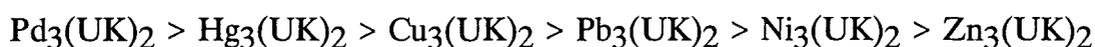
c) Les métaux de transition

Pour les sels neutres de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (UK) Akimoto et coll. (12) ont montré que la réductibilité par l'AIB et la réoxydation par l' O_2 gazeux augmentent lorsque le potentiel standard d'électrode des cations croît (ions métalliques des groupes Ib, IIb, IIIb et VIII ainsi que Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} et La^{3+}). Ainsi la conversion en acide isobutyrique et la sélectivité en acide méthacrylique augmentent suivant:

-pour les cations monovalents:

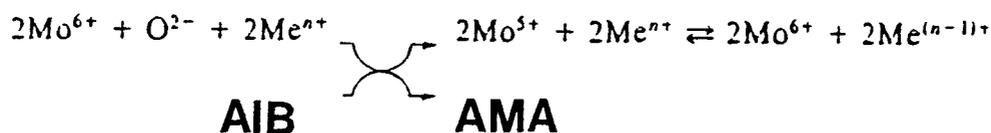


-pour les cations divalents



Les sels tri-substitués de palladium, mercure et cuivre sont présentés Figure III.3. Ce sont les contre-ions qui accroissent le mieux les performances de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Il est intéressant de remarquer que la sélectivité la plus forte en acide méthacrylique est obtenue pour le sel de cuivre.

L'affinité de Mo^{6+} pour les électrons évolue parallèlement au potentiel d'oxydoréduction du cation alors que la force de liaison Mo-O devrait augmenter en augmentant le potentiel d'oxydoréduction du contre-ion. L'effet positif de ces contre-ions est que les électrons formés par la réduction de Mo^{6+} sont préférentiellement captés par le cation lorsque ce dernier a un haut potentiel redox. Ainsi un mécanisme de réduction des sels neutres de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ substitués avec des métaux de transition peut être écrit comme suit:



où Me^{n+} est le cation.

Le cation métallique agit comme le vanadium en tant que **réservoir d'électrons**.

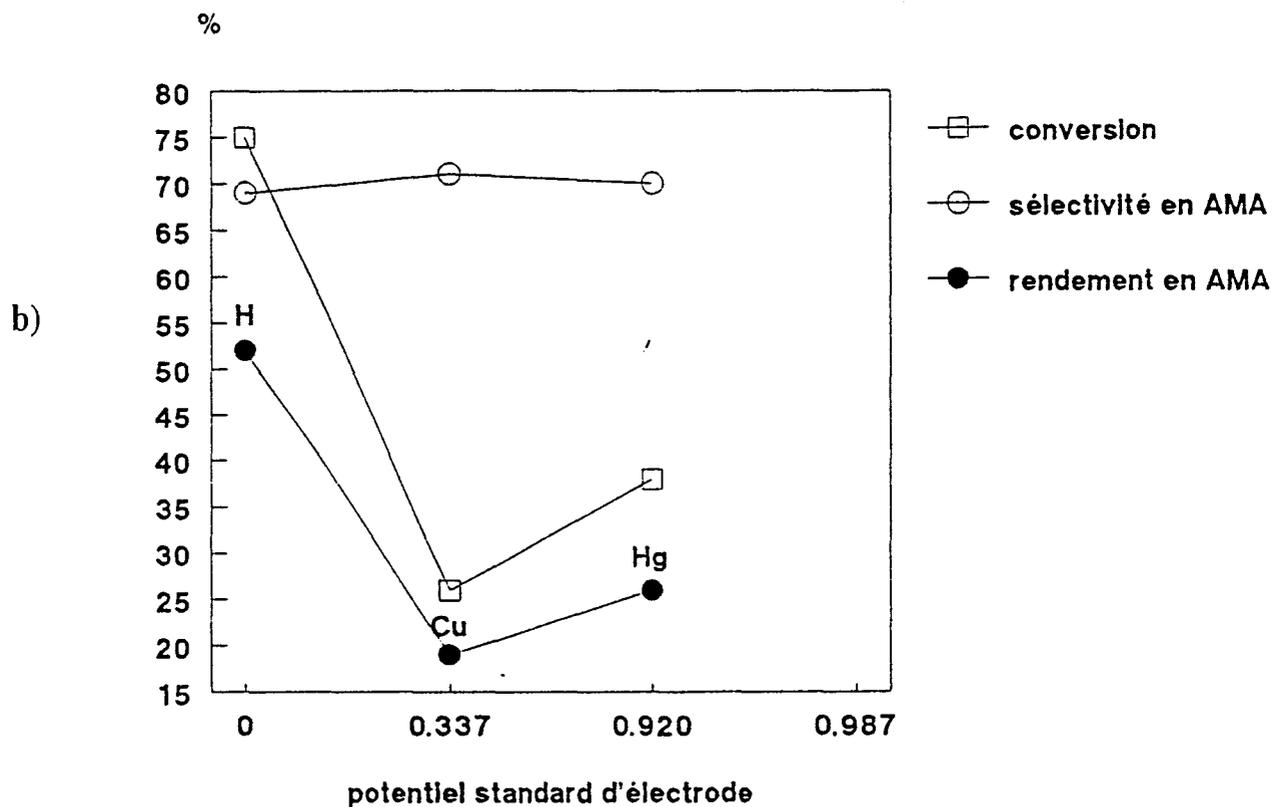
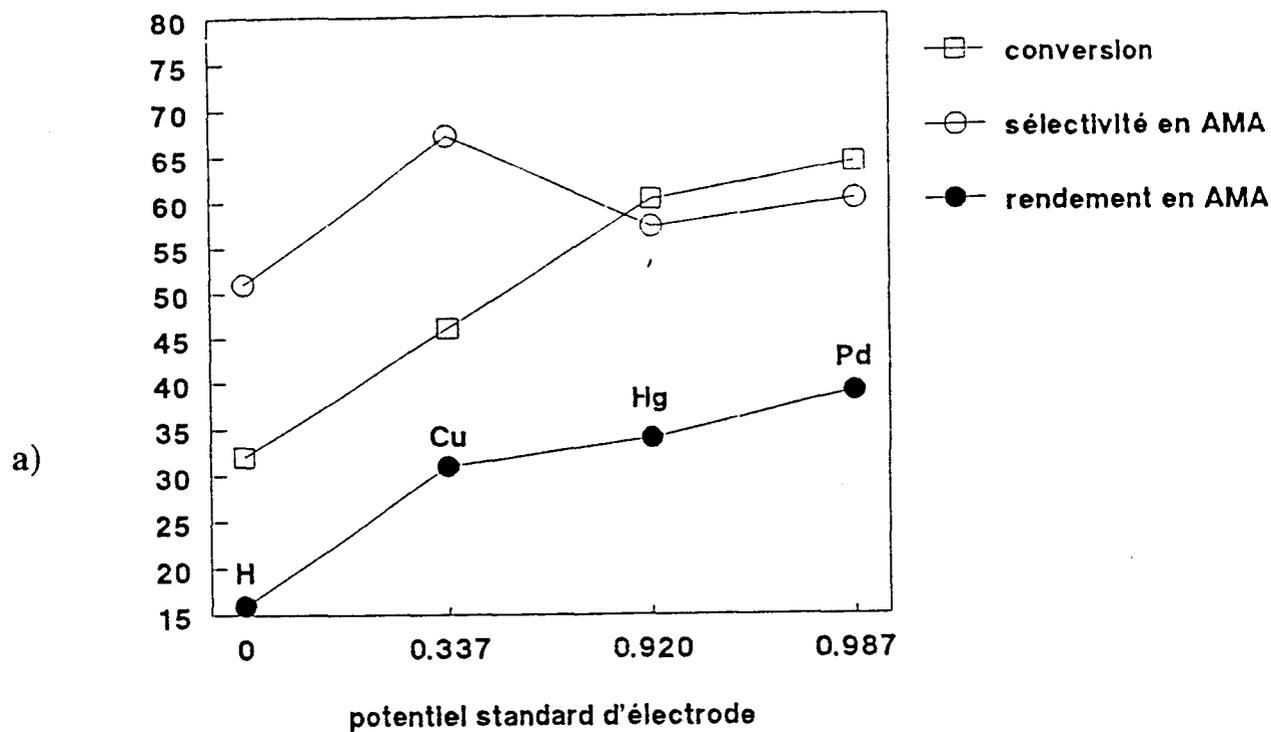


Figure III.3 Evolution de la conversion d'acide isobutyrique (AIB) et de la sélectivité en acide méthacrylique (AMA) pour les sels tri-substitués de a) H₃PMo₁₂O₄₀ et b) H₄PVMo₁₁O₄₀ (6, 13).

Température de réaction: 300°C. Réactifs: AIB 1.5%, O₂ 3.1%, N₂-He diluant, t_c ~ 0.3s.

Pour les sels de cuivre et de mercure de $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ tri-substitués (10) l'évolution de la conversion en acide isobutyrique et de la sélectivité en acide méthacrylique est représentée Figure III.3.

Comparativement à l'acide $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ la conversion chute brutalement lorsque trois protons sont substitués par du mercure ou du cuivre alors que la sélectivité en acide méthacrylique reste constante.

Par ailleurs une étude menée sur les sels de cuivre de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ ($\text{Cu}_{0.1}$, $\text{Cu}_{0.3}$, $\text{Cu}_{0.5}$ et Cu_1) a montré que les meilleures performances sont obtenues sur le sel substitué avec 0.5 Cu(II) (20). Une étude RPE sur $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (34) démontre qu'une substitution trop importante par le cuivre entraîne la ségrégation de ces ions sous forme d'oxyde de cuivre CuO .

Le degré de substitution par un contre-ion est donc un facteur déterminant des performances catalytiques.

d) L'ion vanadyle

Le vanadium peut également être introduit dans $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sous forme de contre-ion. D'après C. Marchal (18) les performances catalytiques de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{VOHP-Mo}_{12}\text{O}_{40}$ sont très comparables. Une étude par infra rouge et par polarographie après test indique que $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a été en partie réduit sous forme d'ion molybdophosphorique. Il est tout à fait envisageable de considérer qu'une partie des V(IV) se trouve alors sous forme d'ions vanadyles (33).

L'influence du contre-ion vanadyle peut être envisagée du point de vue de ses propriétés oxydoréductrices. Cependant après catalyse les ions Mo^{V} présents dans le solide se réoxydent facilement (18) alors que les ions V^{IV} restent à l'état réduit. L'activité oxydo-réductrice des atomes de vanadium en dehors de l'hétéropolyanion serait défavorisée électrochimiquement.

Ce contre-ion vanadyle peut également être utile au **transfert électronique** et protonique au coeur du catalyseur afin de réduire la masse du catalyseur.

En dernier lieu les ions VO^{2+} peuvent être nécessaires à la formation d'un **réseau ionique** (18), permettant ainsi le transfert d'ions oxygène et/ou de molécules d'eau nécessaires à la réoxydation du coeur. Ils maintiendraient alors les unités de Keggin suffisamment écartées.

III.A.6. ORIENTATION DE LA RECHERCHE D'UN CATALYSEUR PERFORMANT

De cette étude bibliographique les métaux de transition apparaissent comme des contre-ions particulièrement performants lorsqu'ils substituent les trois protons de $\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. Il est donc intéressant de les étudier dans le cas des systèmes $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

Suite à l'étude de D.Ghousoub (20) sur le Cu(II) il est choisi de ne substituer qu'un seul proton par des métaux de transition à l'état +2. Le $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ est de nouveau étudié mais la méthode de synthèse a été modifiée. Le cuivre précédemment ajouté sous forme de nitrate de cuivre est dès lors introduit selon la méthode de synthèse avec précipitation du sulfate de baryum .

L'ion Ag(I) du fait de sa position dans le tableau périodique juste au dessous du cuivre est également utilisé comme contre-ion.

Ces différents catalyseurs sont alors étudiés en test catalytique de courte durée (1 ou 2 jours), ceci afin de faire un balayage comparatif de leurs performances catalytiques (screening).

Le contre ion améliorant le mieux les performances de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, obtenu à partir de l'étude précédente, sera ensuite étudié en faisant varier son degré de substitution et son mode d'ajout.

La meilleure composition sera alors à la fois:

-supportée à différentes teneurs par la méthode d'imprégnation à humidité naissante sur silice macroporeuse contenant des ions potassium (2% en masse). Ces catalyseurs sont alors étudiés en test de courte durée.

-étudiée en test durée de vie (4% d'AIB)

III.B. LE TEST CATALYTIQUE

III.B.1. DESCRIPTION DES DIFFERENTS TESTS UTILISES

Les tests catalytiques ont été effectués sur trois montages différents:

- test poudre dans le laboratoire du Professeur Hervé à Paris VI
- test poudre au CRDE d'Atochem
- test durée de vie au CRDE d'Atochem

a) Test Paris

La description du premier test est donnée dans la thèse de C. Marchal (18). Les pressions partielles d'eau et d'AIB sont obtenues à partir de saturateur à mèche. Le gaz diluant utilisé est l'azote. Ce test est caractérisé par une analyse en ligne constituée de trois vannes d'injection montées en série. Chacune de ces vannes envoie successivement les produits et réactifs résiduels vers trois chromatographes en phase gazeuse. Le réacteur est en quartz et le catalyseur est déposé sur une plaque frittée.

Environ 0.6g d'échantillon sont testés sans aucun diluant. Les échantillons sont prétraités trois heures sous air sec à 250°C. La montée à 320°C, température à laquelle sont introduits l'eau et l'AIB, s'effectue en 1/2 heure. Au cours du test le four est réglé à 320°C.

b) Tests Atochem

Le test poudre Atochem se différencie par un vaporisateur mélangeur. L'AIB et l'eau sont introduits séparément à l'aide de pompes de précision. Le réacteur est en aluminium.

De 1.5g à 2g d'échantillon sont dilués à 30% en masse avec du SiC afin de réduire les effets d'exothermie. Les échantillons sont pré-traités 3 heures à 120°C, puis 1/2 heure à 250°C, température à laquelle sont introduits l'eau et l'AIB. Le point chaud est de 320°C.

Le test durée de vie est constitué de:

-un ensemble de régulation des débits liquides et gazeux. L'eau et l'AIB sont pré-mélangés dans une réserve dans le rapport désiré. L'oxygène est introduit sous forme d'air. Le gaz diluant est l'azote.

- un vaporisateur mélangeur

-un réacteur tubulaire en inox de 30cm³ plongé dans un bain de sel fondu KNO₂-KNO₃. Le catalyseur repose sur une grille. Le coeur du catalyseur est parcouru par une gaine dans laquelle passe un thermocouple.

Pour les deux tests Atochem les bilans s'effectuent sur un temps donné par condensation des produits dans l'eau déminéralisée. Les gaz produits (CO, CO₂, C₃H₆) sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un catharomètre. Les produits condensés (AIB, AMA, acétone et acide acétique) sont analysés par chromatographie en phase liquide une confirmation est obtenue par analyse chimique:

- dosage des acidités (NaOH 0.1N)
- dosage de doubles liaisons (fixation de Br₂ sur C=C et dosage en retour par Na₂SO₃ 0.1N)

III.B.2. BILANS

L'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique produit six composés contenant du carbone. Ces produits sont l'acide méthacrylique, l'acétone, le propène, l'acide acétique, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.

La conversion de l'AIB s'exprime comme le débit molaire d'AIB consommé rapporté au débit molaire d'AIB introduit:

$$C = \frac{D_{AIB\text{ consommé}}}{D_{AIB\text{ introduit}}} \times 100$$

La sélectivité en un produit X donné s'exprime comme le débit molaire de ce produit X rapporté au débit molaire d'acide isobutyrique consommé.

$$S(X) = \frac{D_{X\text{ formé}}}{D_{AIB\text{ consommé}}} \times 100$$

La sélectivité en CO et CO₂ s'exprime comme la quantité totale de CO-CO₂ formée 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 (Cf réaction Chap.II):

$$S(\text{CO}, \text{CO}_2) = \frac{(D_{\text{CO}, \text{CO}_2 \text{total}} - D_{\text{CO}, \text{CO}_2(\text{propène}, \text{acétone})})}{4 D_{\text{AIB consommé}}}$$

Le bilan s'accompagne d'un contrôle obtenu en réalisant un bilan atomique des carbones à la sortie du tube. Ce dernier est de 97-98% du fait de la formation d'un dépôt de polymères d'acide méthacrylique en sortie de réacteur.

III.C. LES RESULTATS CATALYTIQUES EN TEST COURTE DUREE

III.C.1.PERFORMANCES DE H₄PVMo₁₁O₄₀ SUBSTITUE AVEC DIFFERENTS CONTRE-IONS

Il est important de spécifier que tous les échantillons comparés dans ce paragraphe ont été synthétisés suivant la méthode avec précipitation du sulfate de baryum (Cf. Chapitre II).

Sur cette série de catalyseurs les tests catalytiques ont été effectués dans le cas de l'acide et de Ag_{1,5}H_{2,5}PVMo₁₁O₄₀ à Paris; tous les autres échantillons ont quant à eux été testés dans le test poudre Atochem.

Dans les deux cas les conditions expérimentales sont:

$$\text{AIB} = 2\%$$

$$\text{O}_2/\text{AIB} = 2.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{AIB} = 1.6$$

Les performances catalytiques sont regroupées dans le Tableau III.1. Dans certains cas deux points sont donnés: l'un 1 heure après l'introduction d'AIB et l'autre 15 à 30 heures après. Les sélectivités de l'acide acétique et de CO-CO₂ étant respectivement égales à 1% et 1-2%, ne sont pas données car leur évolution très faible n'est pas significative. Les bilans carbones sont effectués seulement dans le cas du test poudre Atochem.

Tableau.III.1. Conversion d'AIB en ODH et sélectivités sur $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ substitué avec différents contre-ions.

CATALYSEURS	T_c^* (s)	$C_{AIB}(\%)$	$S_{AMA}(\%)$	$S_{acet}(\%)$	$S_{prop}(\%)$	BC^{**}
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (a)	0.1	93.4	62.5	19.5	18	
		91.2	66.5	18	15.5	
$\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (a)	0.13	84.7	68.3	15.5	15.4	
		85.3	67.1	16.8	14.3	
$\text{Ag}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b)	0.2	91.47	61.3	11.0	22.0	96.1
		93.44	63	12.0	19.2	96.2
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b)	0.1	95.2	74.6	9.7	10.2	97.4
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (a)	0.1	89.6	73.3	17.3	8.7	
		88.4	75	16.1	8.6	
$\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b)	0.1	84.8	60.6	15.8	19.8	99.1
$\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b) prétraité 340°C	0.2	73.1	59.1	13.7	18.8	93.7
		63.3	58.5	12.8	18.2	92.2
$\text{Hg}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b)	0.1	81.8	63.7	18.1	19.9	103.2
$\text{Pd}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (b)	0.1	41.0	61.3	19.6	18.08	99.9

T_c^* = Temps de contact

BC^{**} = Bilan Carbone

(a) test effectué à Paris

(b) test effectué chez Atochem

Tant du point de vue de la conversion en acide isobutyrique que de la sélectivité en acide méthacrylique le catalyseur substitué avec 0.5Cu(II) présente les meilleures performances. Cette bonne activité catalytique peut être due au rôle de **réservoir d'électrons** rempli par le cuivre et/ou le vanadium selon Akimoto (12, 13).

Cependant les autres sels métalliques ne présentent pas d'aussi bons résultats alors que leurs contre-ions sont également susceptibles de jouer le rôle de réservoir d'électrons.

Les sels d'argent présentent des résultats proches de l'acide de départ. Akimoto (13) avait observé pour les sels monovalents totalement substitués de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que le contre-ion Ag^+ diminuait les performances de l'acide de départ à l'état stationnaire. Pourtant le couple Ag^+/Ag^0 a un potentiel d'électrode élevé de l'ordre de 0.8V. Un contre-ion monovalent ne pourrait-il pas remplir le rôle de réservoir d'électrons?

Le sel de nickel pré-traité ou non à 340°C donne des conversions moins élevées que l'acide de départ. Les sélectivités en acide méthacrylique sont elles aussi légèrement plus faibles. Suivant les données de la littérature ces performances ne sont nullement surprenantes (13,14).

Le sel de mercure contrairement aux résultats d'Akimoto (12) donne une moins bonne conversion en acide isobutyrique et une moins bonne sélectivité en acide méthacrylique que le sel de cuivre. Il est à noter que la sélectivité en acide méthacrylique du sel de mercure est très proche de celle de l'acide de départ alors que la conversion d'acide isobutyrique est plus basse. L'analyse quantitative de $\text{Hg}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ montrait que seul 0.02Hg^{2+} ont été effectivement introduits dans l'acide. Il semble donc que le mercure serait difficile à introduire par la méthode sulfate en contre-ion de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$. Akimoto (12, 13) ne mentionne aucun problème de ce genre.

Le sel de palladium est tout à fait décevant, en effet il présente des performances très médiocres $C_{\text{AIB}}=41\%$ et $S_{\text{AMA}}=61\%$. Ces résultats sont surprenants et contradictoires avec ceux d'Akimoto (12), qui sur le sel de palladium de molybdophosphate montrait l'effet promoteur du palladium sur la conversion.

Par ailleurs C. Desquilles (27) a trouvé dans les mêmes conditions de test catalytique une conversion d'acide isobutyrique de 98%.

Il est important de préciser que suite à la synthèse du sel de palladium il a été observé dans notre cas une évolution de la couleur au contact de l'air ambiant vers le noir, laissant supposer une forte réduction du catalyseur.

Afin de compléter cette étude il serait nécessaire de faire varier les teneurs en contre-cation et en particulier des ions tels que le mercure ou le palladium, la quantité optimale n'étant sans aucun doute pas atteinte.

Pour expliquer les bons résultats obtenus avec le contre-ion Cu^{2+} le seul rôle de réservoir d'électrons ne satisfait pas entièrement. Dans le cas des phosphomolybdates, le palladium semblait très bien remplir ce rôle.

L'équipe de P. Courtine à l'UTC de Compiègne (27) met en avant la présence simultanée des cations Cu^{2+} (d^9) et V^{4+} (d^1) dans la structure secondaire de l'anion 12-phosphomolybdate. Compte tenu du même niveau global d'énergie des électrons 3d pour les deux cations une synergie pourrait exister entre les deux ions à l'état stationnaire. La présence de cuivre II dans la structure secondaire aboutit à une activation de l'oxygène qui contribue à une meilleure réoxydation du catalyseur (10). **Cette synergie faciliterait les transferts d'oxygène entre l'espèce cuivre et l'espèce vanadium dans le réseau secondaire permettant ainsi de faire le lien entre les unités de Keggin.**

Une étude sur les bronzes de vanadium (34) montre que la présence de cuivre dans ces composés implique une plus grande labilité des atomes d'oxygène dans le réseau de V_2O_5 .

III.C.2. PERFORMANCES DE DIFFERENTS COMPOSES AU CUIVRE

La comparaison des performances catalytiques de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ substitué avec différents cations donne le sel de cuivre comme le catalyseur le plus performant. Une étude nouvelle en fonction de la teneur en Cu(II) a été entreprise, complétée en supportant sur silice macroporeuse les échantillons au cuivre les plus performants en ODH de l'AIB.

Sur cette série d'échantillons tous les sels de cuivre ont été synthétisés par la méthode avec précipitation du sulfate de baryum. Les tests catalytiques ont été réalisés à Paris. Les conditions expérimentales sont les suivantes:

$$\text{AIB} = 2.1\%$$

$$\text{O}_2/\text{AIB} = 2.5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{AIB} = 1.6$$

Débit du mélange réactionnel: 165 ml/min

Les performances des sels massiques en fonction de la teneur en cuivre des sels massiques sont données dans la Figure III.4. et les résultats détaillés des composés massiques et supportés sont regroupés dans le Tableau III.2. Pour la conversion et les sélectivités deux valeurs sont données: la première 1 heure après l'introduction d'AIB et la seconde 12 heures après.

Tableau.III.2 Conversions et sélectivités pour différents sels de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ au cuivre (synthèse sulfate) massiques ou supportés.

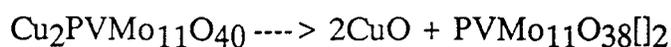
CATALYSEURS	T_C (s)	$CAIB$ (%)	S_{AMA} (%)	$S_{acet.}$ (%)	$S_{prop.}$ (%)
$H_4PVMo_{11}O_{40}$	0.1	93.4	62.5	19.5	18
		91.2	66.5	18	15.5
$Cu_{0.25}H_{3.5}PVMo_{11}O_{40}$	0.13	96.7	65.5	20.4	8.1
		95.3	70.1	18.9	10.3
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$	0.13	89.6	73.3	17.3	8.7
		88.4	75	16.1	8.0
$Cu_{0.7}H_{2.6}PVMo_{11}O_{40}$	0.12	89.1	72.3	16.2	7.9
		89.4	78.2	13.4	8.0
$Cu_2PVMo_{11}O_{40}$	0.13	94.1	65.2	16.1	16.6
		92.7	64.7	16.9	17.1
$Cu_{0.5}$ sup. 30%	0.5	98.1	77.9	14.6	7.0
		97.7	79.5	12.4	6.7
$Cu_{0.5}$ sup. 20%	0.56	87.5	77.3	14.7	8.0
		86.1	78.8	13.7	7.8
$Cu_{0.5}$ sup. 10%	0.64	81.1	77.1	14.9	8.0
		74.9	77.7	14.4	7.9
$Cu_{0.7}$ sup. 30%	0.12	97.9	76.7	14	8.9
		97.0	77.7	12.9	8.5

**Composés massiques*

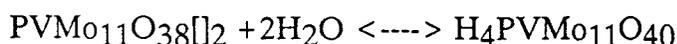
Une amélioration de la sélectivité en AMA (10-12 points) avec un ajout judicieux de cuivre est observée. Il apparaît que **la quantité optimale se situe entre 0.5 et 0.7 Cu(II) par unité de Keggin.**

L'utilisation d'un sel neutre de cuivre donne des résultats similaires à l'acide de départ. Ainsi la nature acide dans les conditions de test catalytique est encore présente dans les sels neutres (23). Cette acidité supplémentaire des sels neutres pourrait provenir de la

dissociation acide de l'eau liée à l'ion métallique ou des protons formés par réduction métallique (Cf Chap.II) (2, 3). Cependant cette acidité devrait se retrouver également dans les autres sels. L'interprétation avancée par E.Cadot (19) paraît plus satisfaisante et concorde avec des résultats RPE (24). La réaction d'un ion O^{2-} du polyanion avec le cation métallique $Cu(II)$ peut conduire à la formation d'un anhydride:



En présence d'eau il est probable que l'espèce anhydride soit en équilibre avec sa forme acide conjuguée:



La formule $PVMo_{11}O_{38}[2]$ est une forme imagée de l'espèce anhydride car elle ne tient pas compte de l'expulsion du vanadium de l'unité de Keggin.

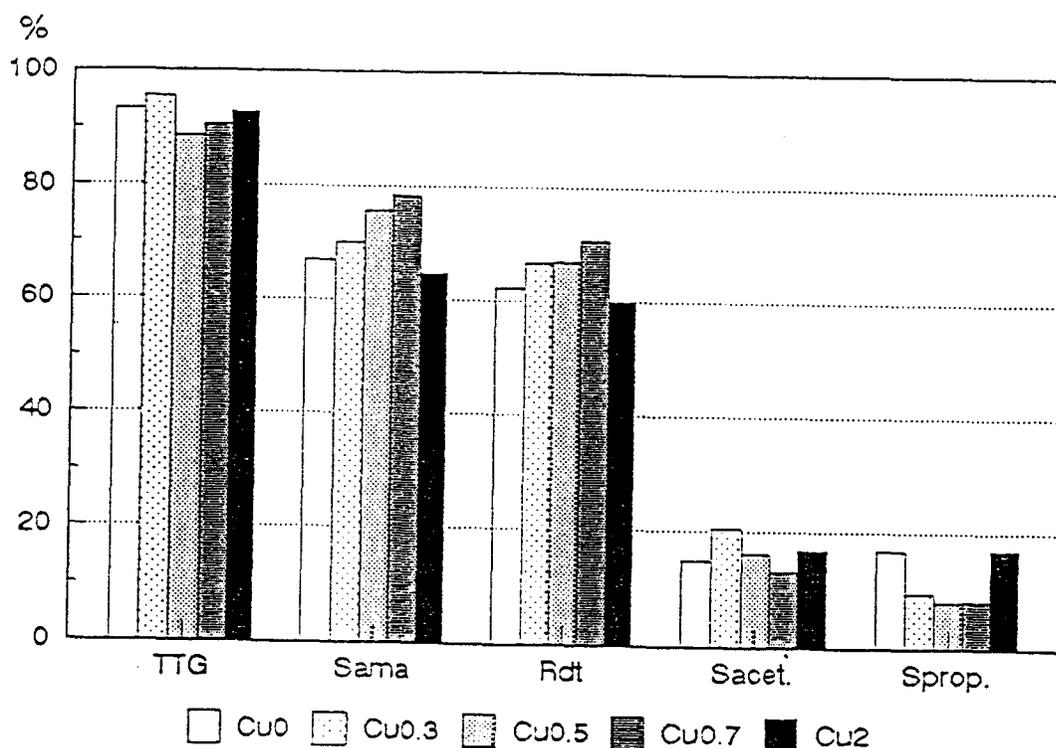


Figure II.4. Performances des sels massiques de cuivre $H_4PVMo_{11}O_{40}$ en fonction de la substitution de H^+ par $Cu(II)$. Tous ces échantillons sont synthétisés suivant la méthode de synthèse au sulfate de baryum.

**Composés supportés*

Les sels de cuivre ont été supportés sur une silice macroporeuse car une étude précédente a montré que cette dernière stabilisait de manière sensible la phase $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (25). En effet cette silice contenant 2% en masse de potassium semble favoriser après test la formation d'une phase cubique supposée favorable à la stabilité des hétéropolcomposés (25).

Il apparaît (Tableau III.2.) dans le cas du $Cu_{0,7}H_{2,6}PVMo_{11}O_{40}$ supporté à 30% une augmentation de la conversion d'acide isobutyrique de 8 points à temps de contact égal. Pour le $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ supporté à 30% la sélectivité en acide méthacrylique croit de 4 points par rapport au massique. **Cette silice apporte donc en plus d'une meilleure stabilité probable du sel acide de cuivre, un accroissement des performances catalytiques.**

Cette silice a d'autre part été utilisée par D.Ghoussoub (20) pour le $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (synthèse oxyde pour l'acide de départ, ajout du contre-ion sous forme de sel de nitrate et imprégnation au rotavapeur). Pour un mélange réactionnel contenant 5% d'acide isobutyrique ce catalyseur est stable pendant 45 jours.

III.C.3. PERFORMANCES CATALYTIQUES DE $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ OBTENU SUIVANT DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE

De l'étude précédente on en conclue que le sel de cuivre substitué avec 0.5 ou 0.7 Cu(II) présente les meilleures performances.

Une étude sur $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}VO_{40}$ obtenu selon différentes voies de synthèses a été entreprise afin de contrôler l'influence de la méthode de préparation sur les performances du catalyseur. Les différentes méthodes utilisées partent d'un acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ obtenu suivant la méthode de synthèse de Paris. C'est l'ajout du contre ion qui s'effectue suivant différentes voies (Cf. Chapitre II):

- le sel de sulfate est ajouté avec précipitation en retour du sulfate de baryum
- les sels de carbonate, nitrate, $CuBr$ et $CuBr_2$ sont ajoutés directement

Tous les résultats catalytiques du Tableau III.3 ont été obtenus sur le test poudre Atochem. Les conditions expérimentales sont décrites ci-dessus.

Rappelons seulement les conditions de test:

$$AIB = 2\%$$

$$O_2/AIB = 2.5$$

$$H_2O/AIB = 1.6$$

Tableau III.3. Conversion en AIB et sélectivités données au jour 1 et au jour 2 de $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ obtenus suivant différentes voies de synthèse.

CATALYSEURS	T_c^* (s)	C_{AIB} (%)	S_{AMA} (%)	S_{acet} (%)	S_{prop} (%)	BC^{**} (%)
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (sulf.)	0.1	95.2	74.6	9.7	10.2	97.3
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (carb.)	0.1	94.0	68.6	17.4	9.1	97.1
		87.5	70.8	14.7	12.0	98.7
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (nitrate)	0.2	98.2	73.2	12.9	9.8	98.5
		99	72.7	10.5	13.3	99.0
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ ($CuBr_2$)	0.2	99.3	69.9	12.2	10.1	97.2
		99.4	67.7	12.5	12.7	96.6
$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ ($CuBr$)	0.2	99.6	66.4	14.7	9.6	93.4
		99.7	66.6	14.1	10.5	93.3

T_c^* = Temps de contact

BC^{**} = Bilan Carbone

Quelque soit la méthode de synthèse le $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ conserve des performances catalytiques tout à fait correctes. Cependant l'échantillon synthétisé suivant la méthode au sulfate de baryum est celui qui possède la meilleure sélectivité en acide méthacrylique avec $S_{AMA} \sim 76\%$ suite à la correction du bilan carbone. La méthode nitrate apparaît également très bonne.

Les méthodes de synthèse $CuBr$ ou $CuBr_2$ donnent des catalyseurs de performances équivalentes. A la température de la réaction catalytique l'état d'oxydation du cuivre serait similaire quel qu'ait été l'état initial.

En modifiant la nature des sels de cuivre nécessaires à la synthèse l'environnement du cuivre peut présenter des différences, modifiant ainsi les transferts électroniques, les transferts de lacunes et les transferts ioniques au sein du catalyseur.

III.C.4. LE $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ MASSIQUE SYNTHÈSE SULFATE EN TEST DUREE DE VIE

a) Introduction

Suite aux résultats obtenus en test catalytique de courte durée il est apparu que le sel de cuivre $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ massique ou supporté était l'un des meilleurs catalyseurs. L'étude en test durée de vie du catalyseur supporté à 45% sur silice macroporeuse ayant déjà été réalisée (20) il a semblé préférable d'étudier le catalyseur massique afin d'estimer la stabilité de ce type d'échantillon dans les conditions réactionnelles. En effet le principal reproche fait à cette catégorie d'échantillon est leur manque de stabilité thermique.

b) Mise en route du test catalytique

Mise en forme

Le sel de cuivre broyé, dilué avec 1% de SiC est pastillé manuellement. Les pastilles sont annulaires et ont les dimensions suivantes:

- diamètre extérieur: 5mm
- diamètre intérieur: 1.5mm
- hauteur: 3.2mm

Ces pastilles sont ensuite diluées à 30% en masse avec du carbure de silicium (Support Norton), ceci afin de diminuer les effets d'exothermie.

Chargement

Le chargement se fait dans le réacteur tubulaire plongé dans le bain de sel à 250°C. Sous débit N_2/O_2 , l'homogénéité de température dans le réacteur est attendue. Les réactifs eau et AIB sont introduits à 250°C. Après que la température se soit stabilisée à 250°C, cette dernière est augmentée jusqu'à 320°C.

Conditions de test

La première semaine le catalyseur fonctionne avec les conditions suivantes:

$$AIB = 2.2\%$$

$$O_2/AIB = 2.5$$

$$H_2O/AIB = 1.6$$

$$T_c = 0.4s$$

Les performances catalytiques sont alors:

$$C_{AIB} = 92.7\%$$

$$S_{AMA} = 76.3\%$$

$$S_{acet} = 11.7\%$$

$$S_{prop} = 8.5\%$$

A partir du 7^{ème} jour (noté 1 dans les bilans) les conditions de marche sont modifiées afin de se rapprocher des exigences industrielles qui sont $AIB = 5\%$. Les conditions réactionnelles utilisées sont alors:

$$AIB = 4\%$$

$$O_2/AIB = 2.5$$

$$H_2O/AIB = 1.6$$

$$T_c = 0.8s$$

Il est à noter que suite au déménagement du centre de recherche en catalyse d'Atochem de Mazingarbe à St Avold, le tube catalytique chargé a été démonté le jour 159. Les tests reprennent quelques mois plus tard au jour 160.

c) Résultats

Lorsqu'un bilan est effectué (1 à 2 fois par semaine) il est accompagné de la prise du profil thermique du réacteur. Quelques bilans représentatifs de l'évolution du catalyseur sont donnés dans le Tableau III.4. Une comparaison plus synthétique entre le premier jour et le dernier jour de test est donnée dans la Figure III.5. Ces résultats sont complétés par 4 profils thermiques (Fig.III.6) caractéristiques de l'évolution du fonctionnement du lit catalytique au cours du temps.

Ces résultats indiquent que durant les 100 premiers jours il y a augmentation de la conversion et diminution de la sélectivité en AMA. En diminuant la température du bain de sel on arrive à abaisser la température du point chaud, la conversion perd alors 5 points mais la sélectivité reste constante.

Tableau.III.4 Performances catalytiques de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" en test durée de vie.

JOUR	Θ_{sel}	$\Theta_{pt.chaud}$	CAIB	SAMA	Sacet.	Sprop.	BC
3	301	322	91.74	76.77	13.5	8.6	101.9
15	300	322	92.44	74.74	12.56	8.88	99.4
45	301	322	93.7	74.4	11.9	9.2	99.29
56	301	321	93.7	75.1	11.86	9.4	100.4
92	301	316.8	94.1	71.3	11.7	10.6	97.6
a100	302	319	95.4	70.1	11.5	10.6	96.6
119	298	312	91.83	71.88	12.59	10.07	97.10
b160	297	314	94.5	72.3	11.13	12.26	101.5
176	295	307	90.3	72.5	14.54	10.33	102.06
c186	295	306	88.8	72.04	11.83	12.2	99.68
199	295	306	88.5	71.45	12.37	12.96	99.79
200	300	312	93.15	71.9	11.27	13.09	99.97
227	299	309	89.4	72	11.7	15	102.5
240	308	319	91.45	71.8	11.38	16.6	104.34
d246	309	315	73.58	69.24	10.58	19.56	102.12
e250	303	311	84.7	68.7	12.7	17.65	102.7
284	301	309	87.17	65.26	14.6	17.02	99.62
f289	311	320	98.25	62.3	11.7	18.55	99.88

a coupure d'air

b déménagement

c arrêt 15 jours

d %AIB passe de 4 à 5.34%

e arrêt eau + AIB

f $T_c = 1.4s$

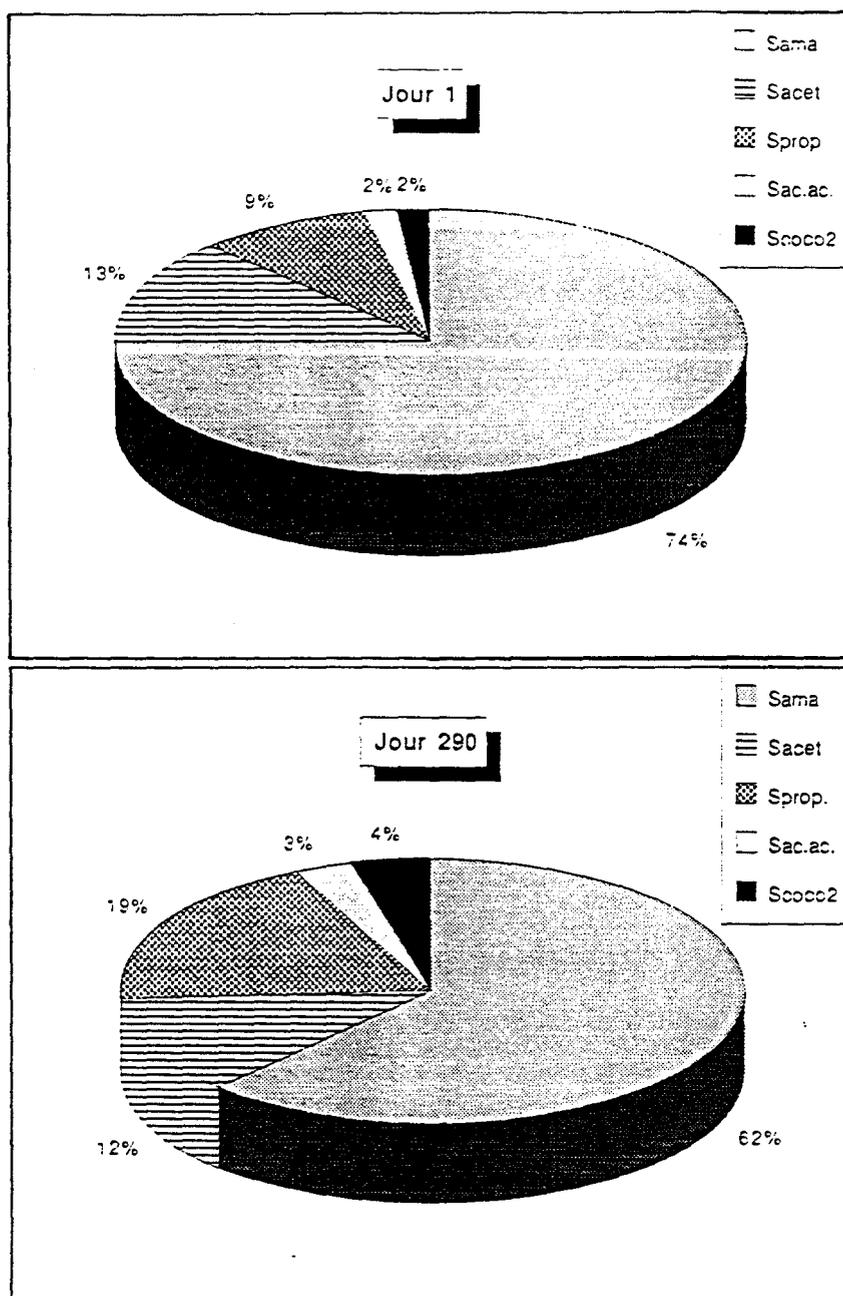


Figure III.5 Comparaison des performances catalytiques en test durée de vie de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse sulfate au premier jour et au dernier jour de test.

Le déménagement s'est effectué au 159^{ème} jour en arrêtant la température et les débits. Le catalyseur est conservé en l'état dans le réacteur. Lors de la remise en route les performances sont retrouvées et restent relativement stables jusqu'au 200^{ème} jour.

Le 200^{ème} jour marque le début de la chute de la sélectivité en AMA au profit de la sélectivité en propène. Selon Emig et coll. (26) l'augmentation de la production du propène pourrait être partiellement due à l'accroissement du nombre de sites réduits (vacances d'oxygène), l'adsorption de l'eau sur les sites réduits pouvant augmenter le nombre de sites de Brönsted. La sélectivité en acétone quant à elle reste stable. Ceci confirme l'hypothèse avancée par de nombreux auteurs (10, 14): **les sites de production de l'acétone sont différents des sites produisant l'AMA.**

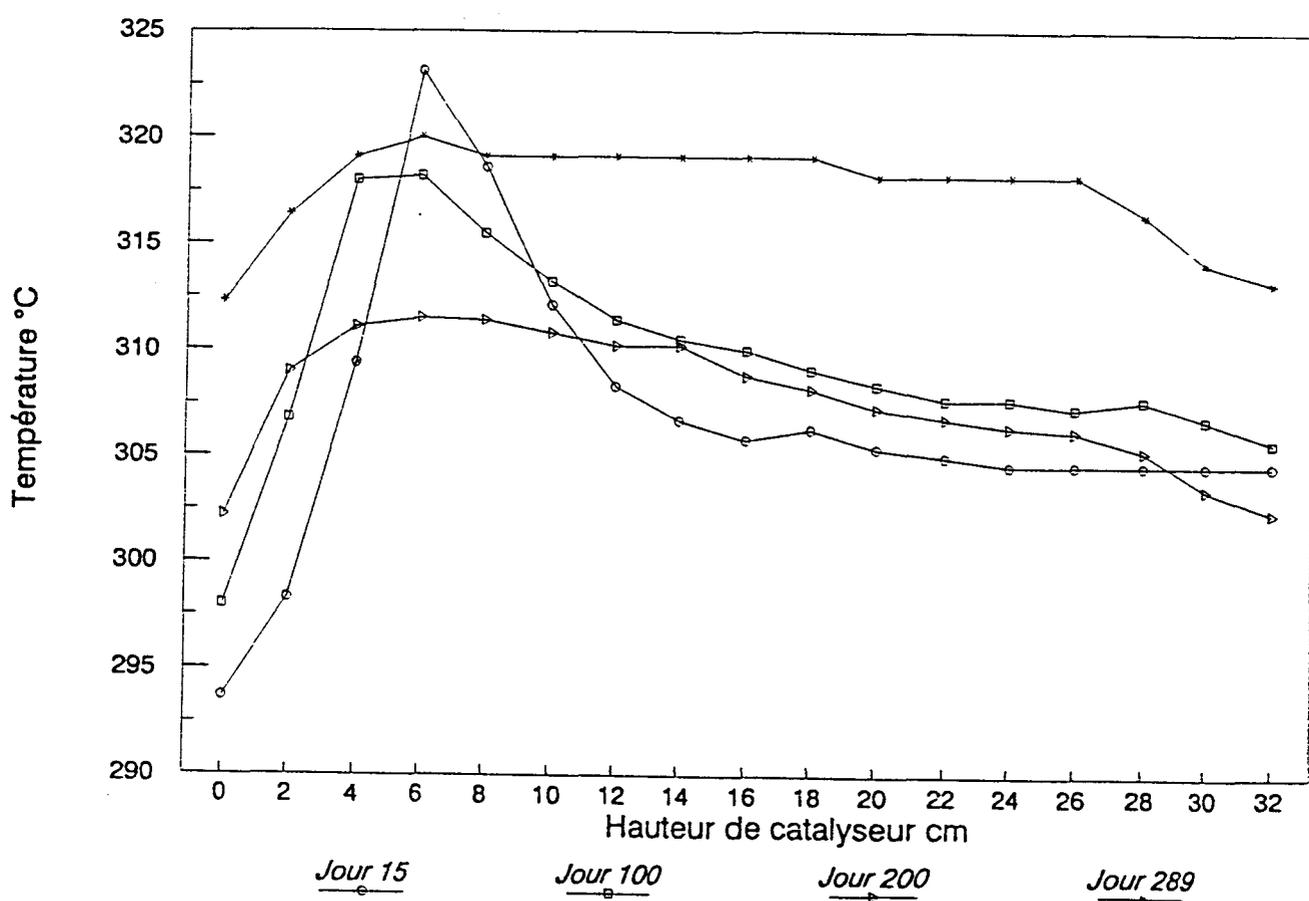


Figure III.6. Profils thermiques de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" en test durée de vie, pris sur 4 jours bien caractéristiques de l'évolution du catalyseur.

Dans les cent premiers jours de test le profil thermique est inhomogène et présente une pointe dans la partie supérieure du lit catalytique, indiquant ainsi, que le travail ne s'effectue

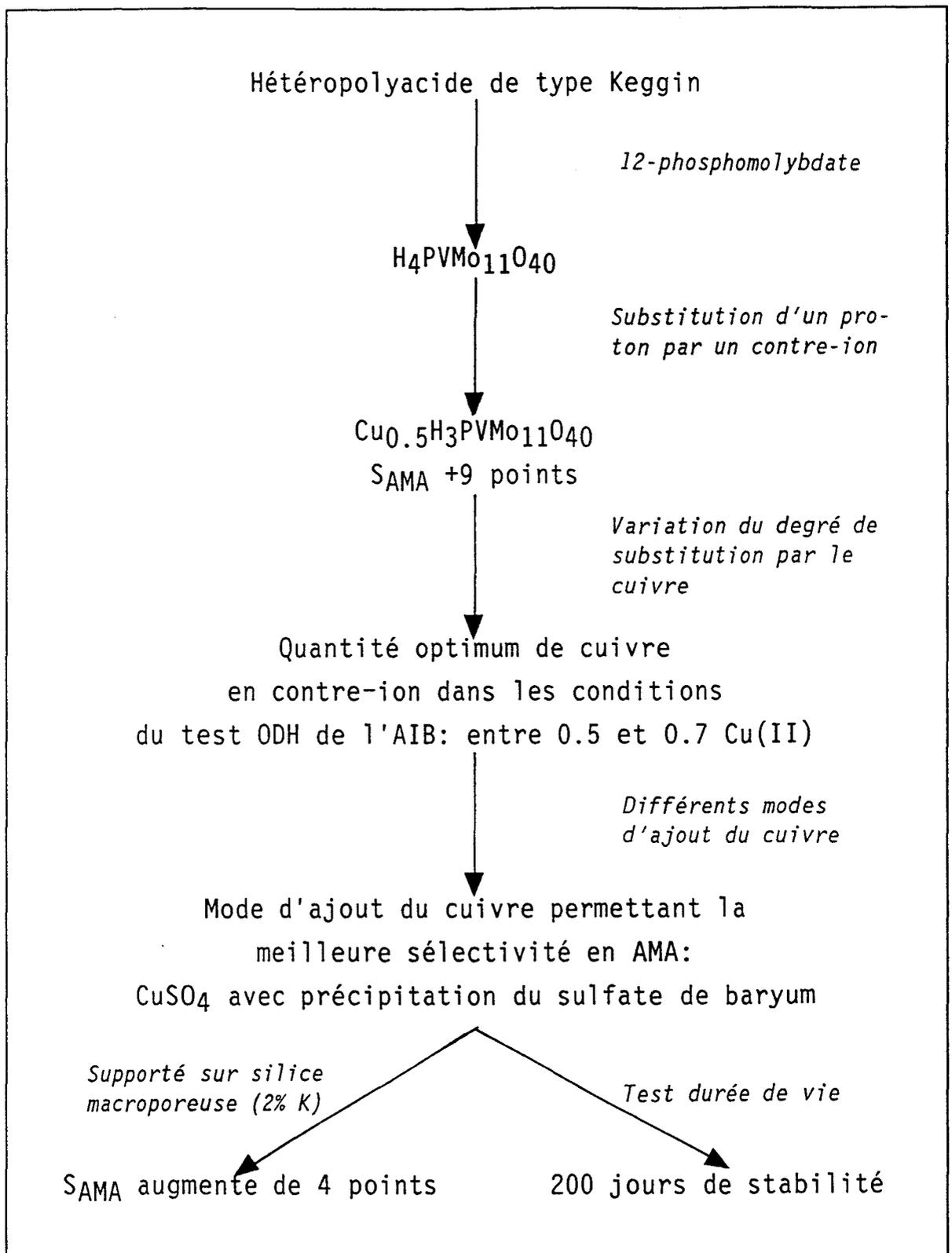


Figure III.7. Déroulement de la recherche d'un catalyseur performant pour l'ODH de l'AIB

pas uniformément sur toute la hauteur du lit. En effet c'est la partie supérieure qui travaille dans les premiers jours de test. Au fur et à mesure des jours cette pointe s'élargit pour finalement donner sur les derniers jours un profil uniforme. Cette évolution du profil thermique caractérise une désactivation du catalyseur allant du haut (arrivée des produits) vers le bas du lit. De plus au cours du temps l'écart entre la température de point chaud et la température de bain de sel se comble montrant ainsi une diminution des effets d'exothermie donc une chute de l'activité catalytique.

III.C.5. DISCUSSION

Plusieurs résultats importants se dégagent de cette étude catalytique. Un schéma synoptique donnant un résumé concis des observations est donné Figure III.7.

Le contre-ion favorisant le mieux une augmentation de la conversion en AIB et de la sélectivité en AMA est le cuivre. Une synergie importante semble exister entre le cuivre et le vanadium due à la complémentarité $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ et $\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$, synergie améliorant considérablement les transferts d'oxygène.

La meilleure teneur pour le cuivre en contre-ion se situe entre 0.5 et 0.7 Cu(II) par unité de Keggin. Une quantité trop importante de cuivre conduit aux performances catalytiques de l'acide de départ.

L'utilisation d'un support (silice macroporeuse) pour $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ entraîne une légère augmentation de la sélectivité en acide méthacrylique.

L'étude en durée de vie du catalyseur $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique montre qu'il présente une relative stabilité pendant 200 jours. Ensuite la catalyse acide prend le dessus sur les propriétés redox. De plus le lit catalytique ne travaille pas uniformément.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) L.I.Kuznetsova, R.I.Maksimovskaya and K.I.Matveev, *Inorganica Chimica Acta*, 121, 137-145 (1986)
- (2) Y.Ono, *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific Publications, 431-464 (1992)
- (3) M.Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 269-321 (1987)
- (4) Otake and Onoda, *Proceed 7th Int. Con. Catal. Part B*, 780-791 (1980)
- (5) K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofman, *8^{eme} Congress on Catalysis*, Berlin (1984)
- (6) M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, *J. Catal.* 72, 83-94 (1981)
- (7) G.B. Mc Garvey and J.B. Moffat, *J. Catal.* 132, 100-116 (1991)
- (8) O. Watzenberger, G. Emig, *New Developments in selective oxidation catalysis*, Elsevier, 72, 71-80 (1992)
- (9) V.Ernst, Y.Barboux and P.Courtine, *Catalysis Today*, 1, 167-180 (1987)
- (10) V.Ernst, *Thèse de 3^{eme} cycle*, Université de Technologie de Compiègne (1986)
- (11) H. Tsuneki, H. Niiyama and E. Echigoya, *Chemistry Letters* 1183-1186 (1978)
- (12) M.Akimoto, K.Shima, H.Ikeda and E.Echigoya, *J. Catal.*, 86, 173-186 (1984)
- (13) M.Akimoto, Y.Tsuchida, K.Sato and E.Echigoya, *J.Catal.*, 89, 196-208 (1984)
- (14) M.Ai, *J. Catal.* 98, 401-410 (1986)
- (15) Y.Barboux, M.Dekiouk, D.Le Hagner, L.Gengembre, D.Huchette and J.Grimblot, *Applied Catalysis A: General*, 90, 51-60 (1992)
- (16) M.Dekiouk, N.Boisdron, S.Pietzyk, Y.Barboux and J.Grimblot, *Applied Catalysis A:*

General, 90, 61-72 (1992)

(17) M.Furata, K.Sakata, M.Misono, Y.Yoneda, Chem. Lett. (J.P), 31-34 (1979)

(18) C.Marchal, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, (1991)

(19) E.Cadot, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1991)

(20) D.Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1990)

(21) A. Abou Kais, D. Ghoussoub, E. Blouet-Crusson, M. Rigole and M.Guelton, Applied Catalysis, To be published

(22) B.Taouk, D.Ghoussoub, A.Bennani, E.Crusson, M.Rigole, A.Abou Kais, R. Decressain, M.Fournier and M.Guelton, J. Chim. Phys., 435-44 (1992)

(23) A.M. El Awad and K.M.Abd El Salaam, Monatshefte für Chemie 119, 1057-1078 (1988)

(24) E. Crusson-Blouet, A. Abou Kais, C.F. Aissi and M. Guelton, Chem. Mater., Vol.4, N°6, 1129-1131 (1992)

(25) M.J.Bartoli-Walther, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1990)

(26) O. Watzenberger, G.Emig and D.T. Lynch, J. Catal. 124, 247-258 (1990)

(27) C.Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)

(28) C.Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)

(29) M.AI, Applied Catalysis 4, 245-256 (1982)

(30) M.Otake, Y.Komiyama and T.Otaki, J. Phys. Chem. 77, N°24 (1973)

(31) M.Fournier, C.Feumi-Jantou, C.Rabia, G.Hervé and S.Launay, J. Mater. Chem. 2(9),

(32) C.Rocchiccioli-Deltcheff and M.Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87(24), 3913-3920 (1991)

(33) R.Fricke, H-G Jerschke and G. Ohlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 82, 3479-3490 (1986)

(34) D.Ballivet-Tkatchenko, G.Delahay and J-L. Parize, Chem. Mater. 5, 1157-1161 (1993)

(35) C.Sanchez, J.Livage, J.P.Launay, M.Fournier and Y.Jeannin, J. Am. Chem. Soc. 104, 3194-3202 (1982)

IV. CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM PAR RMN ^{51}V

IV.A.PRESENTATION DE LA TECHNIQUE RMN ^{51}V SOLIDE UTILISEE COMME OUTIL DE CARACTERISATION DES HETEROPOLYCOMPO- SES

IV.A.1. INTRODUCTION

Au vu des résultats catalytiques de l'ODH de l'AIB (1, 2, 3, 4) la substitution d'un vanadium V(V) à un molybdène Mo(VI) dans un hétéropolymolybdate améliore considérablement les performances catalytiques. Parmi les facteurs qui déterminent l'efficacité de ces catalyseurs, le caractère de l'environnement local des atomes de vanadium (arrangement tétraédrique ou octaédrique des atomes d'oxygène en tant que ligands, degré de distorsion de ce type d'arrangement et type d'éléments dans la seconde sphère de coordination) doit être mentionné (5). Pour de tels matériaux devenant de plus en plus complexes la difficulté ne porte donc pas seulement sur l'analyse élémentaire, mais il est également important de connaître l'organisation en phase solide dont peuvent dépendre les propriétés physiques et chimiques et par suite les applications en catalyse.

Des méthodes d'analyse telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE) et l'infra rouge (IR) sont particulièrement indiquées pour l'étude des espèces vanadomolybdophosphates avant ou après test, elles ont d'ailleurs été largement utilisées. Il apparaît ainsi suite à des études thermiques que le retrait de l'eau de cristallisation résulte en un réarrangement intermoléculaire menant à l'observation de signaux RPE d'espèces VO^{2+} (6). C. Marchal (3) pour sa part avance l'observation de ces mêmes espèces après test. L'étude IR menée par Fournier et al. (7) montre qu'un traitement thermique sous oxygène à 190°C provoque des modifications structurales importantes conduisant à un mélange d'espèces PMo_{12} , vanadophosphates et polymolybdates.

Cependant aucune information ne peut être obtenue par ces deux techniques sur l'environnement local du vanadium (V) inter ou extra Keggin. La RMN ^{51}V solide est tout particulièrement indiquée pour ce type d'étude, en effet le spin nucléaire est éminemment sensible à son environnement de proximité (2 ou 3 sphères de coordination). Il apparaît que la position de la raie centrale de résonance est fortement affectée par la coordination autour du vanadium (8). Encore peu utilisée pour les hétéropolymolymolybdates contenant du vanadium du fait de leur complexité (9, 10, 11), cette technique a pourtant l'avantage de donner des informations précises sur le vanadium.

IV.A.2. PRESENTATION DE LA TECHNIQUE

a) RMN large bande

La technique RMN s'appuie sur l'existence de moments magnétiques nucléaires spécifiques que possèdent certains éléments chimiques (12). La nature des interactions physiques entre ces spins, leur importance, vont conditionner les signaux observables et il faut en comprendre l'origine pour en exploiter les possibilités et en déduire les informations de type structural. Jusqu'à une période récente (apparition de la RMN pulsée) cette méthode pour l'étude des solides était beaucoup plus limitée que dans le cas des liquides. Les raisons pour lesquelles, les mesures de résonance magnétique nucléaire dans la matière condensée sont spécifiques tiennent précisément à la nature des interactions. La grande valeur de la RMN solide est que ces interactions peuvent à présent être observées et exploitées. En plus des informations structurales obtenues par la méthode RMN la proportionnalité directe de l'intensité du signal au nombre de noyaux contributeurs (13) fait de la RMN une méthode quantitative d'analyse. Néanmoins, cette proportionnalité peut être modifiée dans le cas des noyaux quadripolaires ($I > 1/2$) par un facteur de réponse dépendant beaucoup de l'environnement (8).

Il est important de préciser que les spectres en RMN solide sont souvent dénommés spectres de poudre et présentent une largeur de raie inhabituelle en RMN liquide (14, 15). En effet dans la majorité des solides le spin nucléaire est statique, ainsi toutes les orientations possibles des microcristallites sont présentes dans le spectre. Ceci pourrait être évité avec l'étude d'un monocristal mais celui-ci est bien souvent difficile à obtenir, de plus ses propriétés catalytiques sont peu accessibles.

Les interactions principales qui affectent les états quantiques de spins liés aux noyaux des atomes constitutifs du solide, sont par ordre d'importance décroissante (12, 14, 16):

- l'interaction Zeeman avec le champ magnétique (Hamiltonien H_Z). Le champ magnétique permanent B_0 appliqué à un spin nucléaire I sépare les niveaux de Zeeman introduisant ainsi la possibilité d'une spectroscopie d'absorption. Cet effet est à la base de la RMN tant liquide que solide.

- l'interaction quadripolaire (Hamiltonien H_Q), ne s'applique que pour les noyaux de spin supérieur à $1/2$ (17). Elle provient de l'interaction du quadripôle nucléaire avec le gradient de champ électrique autour du noyau non symétrique (Figure IV.1). H_Q se traite au premier ordre H_{Q1} et/ou au second ordre H_{Q2} .

- l'interaction dipolaire (Hamiltonien H_D) qui vient du fait qu'un moment

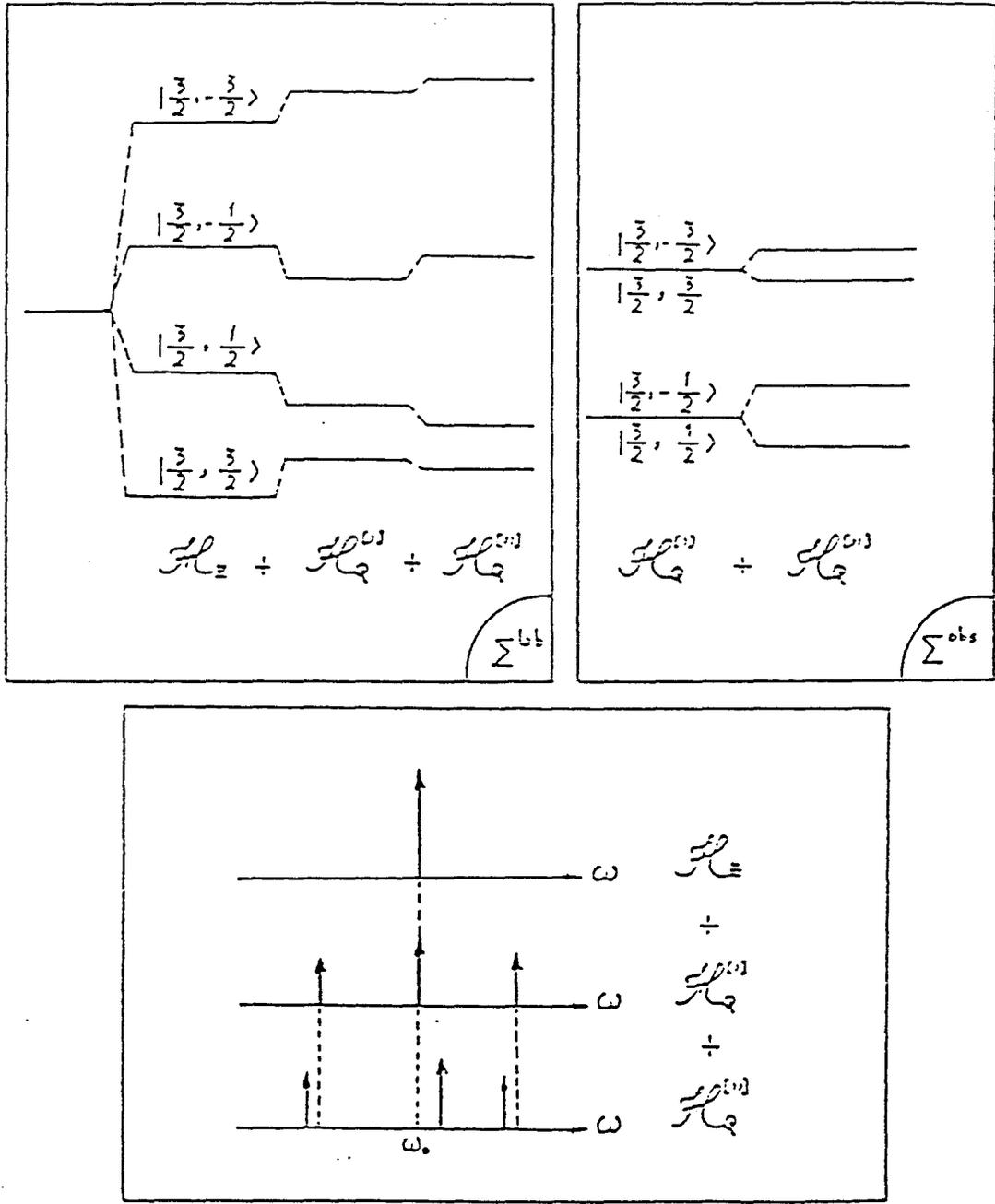


Figure IV.1. Niveaux d'énergie et spectre d'un spin $I=3/2$ subissant une interaction quadrupolaire au premier ordre et au second ordre.

magnétique associé à un spin i crée au niveau de son proche voisin j un champ magnétique qui s'ajoute vectoriellement au champ principal. Cette interaction dépend des rapports gyromagnétiques, de la distance inter noyaux r_{ij} et de l'angle θ entre le champ magnétique B_0 et r_{ij} .

-le déplacement chimique H_σ qui reflète l'environnement électronique autour du noyau est l'un des termes le plus utile aux chimistes car il permet pour un noyau donné de reconnaître facilement les liaisons chimiques qui l'entourent. Il est linéaire avec le champ appliqué.

-Le couplage indirect (Hamiltonien H_J) généralement responsable des structures hyperfines, est également utile pour mettre en évidence la proximité des différents groupements chimiques. Ce terme est très petit et il passe souvent inaperçu dans le cas de la RMN solide.

-Le couplage noyau-électron H_{IS} . Dans certains cas particuliers le couplage avec des électrons célibataires entraîne un déplacement et un élargissement des raies des éléments en interaction (15, 18).

Toutes ces interactions sont anisotropes, c'est à dire que leur intensité dans les trois directions de l'espace est différente pour une position donnée de l'échantillon dans le champ magnétique B_0 . Un hamiltonien général pour les interactions subies par le noyau de spin I dans l'état solide peut ainsi être écrit:

$$H = H_Z + H_Q + H_D + H_\sigma + H_J + H_{IS}$$

La RMN en onde continue est quasiment abandonnée, c'est la RMN en mode pulsée qui est dès lors utilisée. A la fin de l'impulsion les spins précessent librement sans champ radio-fréquence. On étudie alors la précession couplée à la relaxation en observant la décroissance du signal d'induction libre appelé FID (Free Induction Decay), le signal est alors obtenu en effectuant la transformée de Fourier. La durée des impulsions doit être courte pour obtenir des informations quantitatives.

b) Moyennage des interactions par la technique MAS

Pour moyenner les multiples interactions présentes en RMN pour les espèces solides la technique à l'angle magique (Magic Angle Spinning) est couramment utilisée (12, 14, 15, 16). Elle permet une augmentation de la résolution due principalement à l'élimination de l'anisotropie de glissement chimique et éventuellement à l'élimination du couplage quadripolaire du premier ordre et du couplage dipolaire.

Le principe en est de faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle de $54^{\circ}44'11''$ par rapport au champ magnétique. Cet angle est appelé angle magique car il annule le terme $(3\cos^2\theta-1)$, terme impliqué dans l'interaction d'anisotropie de glissement chimique et dans une moindre mesure dans l'interaction quadrupolaire et dipolaire. Dans le cas d'une poudre, toutes les valeurs différentes de θ correspondant à l'ensemble des cristallites sont alors moyennées.

L'anisotropie de glissement chimique est éliminée par le MAS si la fréquence de rotation:

$$\nu_r \geq \text{largeur des raies sans rotation}$$

Les valeurs des glissements chimiques obtenues sont alors identiques aux valeurs σ_{iso} qui seraient obtenues en phase liquide, avec des raies presque aussi étroites. Cette technique permet alors une bonne caractérisation chimique des solides étudiés.

Il convient cependant de noter que les bandes latérales de rotation séparées de la fréquence de rotation ν_r apparaissent systématiquement. Les informations sur l'anisotropie qui sont perdues par ce moyennage, se retrouvent au niveau de l'ensemble des bandes de rotation.

L'interaction quadrupolaire du 1^{er} ordre et l'interaction dipolaire sont éliminées par le MAS et donnent une raie fine si la fréquence de rotation est:

$$\nu_r \geq \text{interaction quadrupolaire ou dipolaire statique.}$$

IV.A.3. APPLICATION AU CAS DU VANADIUM

Il est surprenant que la RMN solide du ^{51}V ait été aussi peu utilisée alors que l'isotope du vanadium ^{51}V de spin $7/2$ présente des propriétés hautement favorables en résonance magnétique (13, 19). Ces propriétés sont une abondance naturelle de 99.76%, un moment magnétique important et des temps de relaxation courts dus à l'interaction quadrupolaire.

Une interaction quadrupolaire de force modérée est à noter. Deux cas peuvent cependant se présenter (13, 19):

-les énergies d'interaction de spin nucléaire sont supérieures de manière substantielle à l'interaction quadrupolaire ($H_Z > 20H_Q$), l'interaction quadrupolaire est alors considérée comme une perturbation du niveau Zeeman. Un traitement au premier ordre de l'interaction quadrupolaire est donc généralement suffisant. Dans ces conditions la raie de résonance est constituée de 7 lignes dont la raie centrale $+1/2 \rightarrow -1/2$ est souvent la seule observable sur le spectre. Cette raie centrale n'est pas affectée en forme par l'interaction quadrupolaire du 1^{er} ordre.

-si Hz ne remplit pas la condition ci-dessus, le traitement de l'interaction quadripolaire doit s'étendre au second ordre. Ce traitement affectera la transition centrale, résultant en l'observation d'un spectre de poudre compliqué qui reflète la dissymétrie plus importante du tenseur de gradient de champ électrique. L'interaction quadripolaire au second ordre n'est pas éliminée par le MAS.

Du fait de ces bonnes propriétés et de la possibilité d'obtenir des spectres de RMN ^{51}V d'intensité suffisante avec les spectromètres actuels, cette technique commence à être utilisée avec succès pour les oxydes de vanadium supportés ou non (5, 8, 13, 20, 21, 22, 23, 24) et aussi les vanadates (5, 19, 25, 26). En revanche son utilisation est encore limitée avec les hétéropolycomposés (9, 10, 11, 27, 28, 29).

En étudiant le vanadium à une valeur suffisamment élevée de la radiofréquence (appareil 300MHz en proton), Eckert et Wachs montrent pour des composés V_2O_5 supportés que l'effet quadripolaire devient négligeable et que l'anisotropie de glissement chimique est seule à déterminer la forme de raie (13).

IV.A.4. PARTIE EXPERIMENTALE

Le spectromètre utilisé pour la technique RMN tant en large bande qu'en MAS est un Bruker CXP 100. Les spectres sont mesurés à température ambiante (9). Ces deux techniques fonctionnent sur le principe de la RMN pulsée et le choix des paramètres tels que la durée d'impulsion D_1 , le temps de répétition D_0 , la bande spectrale SW et le temps mort τ est très délicat dans le cas d'un noyau quadripolaire tel que ^{51}V (Figure IV.2).

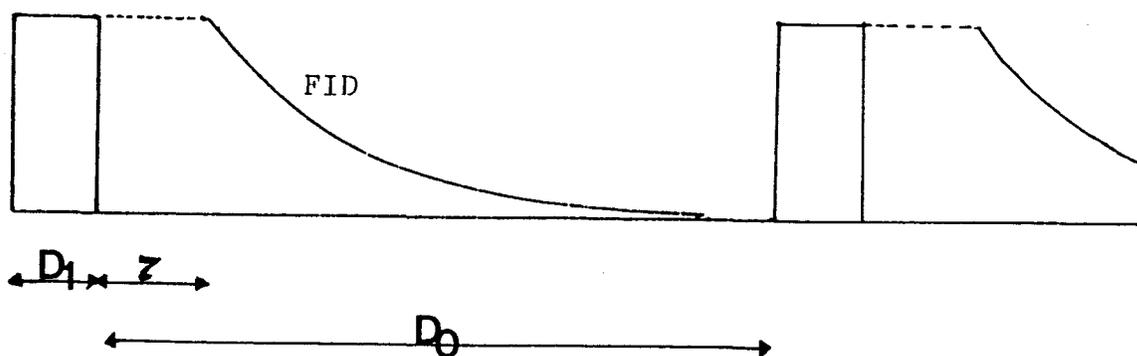


Figure IV.2. Représentation schématique des principaux paramètres d'acquisition RMN

L'influence des interactions, surtout l'effet quadrupolaire et l'anisotropie de glissement chimique, varie en fonction de l'intensité du champ B_0 . Il est donc intéressant de comparer des mesures faites sur plusieurs spectromètres. Des mesures complémentaires ont été réalisées à l'IRC de Lyon sur un appareil MSL300 par Frédéric Lefebvre. Il en est profondément remercié.

b)MAS

En RMN MAS, les échantillons contrairement à la technique large bande ne sont pas étudiés sous atmosphère contrôlée. Afin de limiter au minimum l'évolution des poudres au contact de l'air ambiant, ces dernières sont gardés sous atmosphère d'air sec jusqu'à leur passage en RMN.

Seul l'appareil CXP 100 a été utilisé en MAS.

La rotation s'effectue avec des vitesses comprises entre 3 et 4KHz. Et le nombre d'accumulation est compris entre 3000 et 10000 scans. Deux vitesses de rotation sont utilisées pour chaque échantillon afin de déterminer la valeur isotrope du glissement chimique δ_{iso} . Ce dernier correspond à la raie qui reste fixe quelle que soit la vitesse de rotation.

IV.B.CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM DES HETEROPOLYCOMPOSES AVANT TEST

IV.B.1.EVOLUTION DU COMPORTEMENT DU VANADIUM DE $H_4PVMo_{11}O_{40}$ AU COURS DE LA DESHYDRATATION

a)Large bande

L'évolution des spectres de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ en fonction de la température et de la durée de traitement est représentée Figure IV.3. et Tableau IV.2.

Dans le Tableau IV.2 les largeurs à mi-hauteur ne sont données que pour les raies présentant une bonne définition, c'est à dire une intensité suffisante.

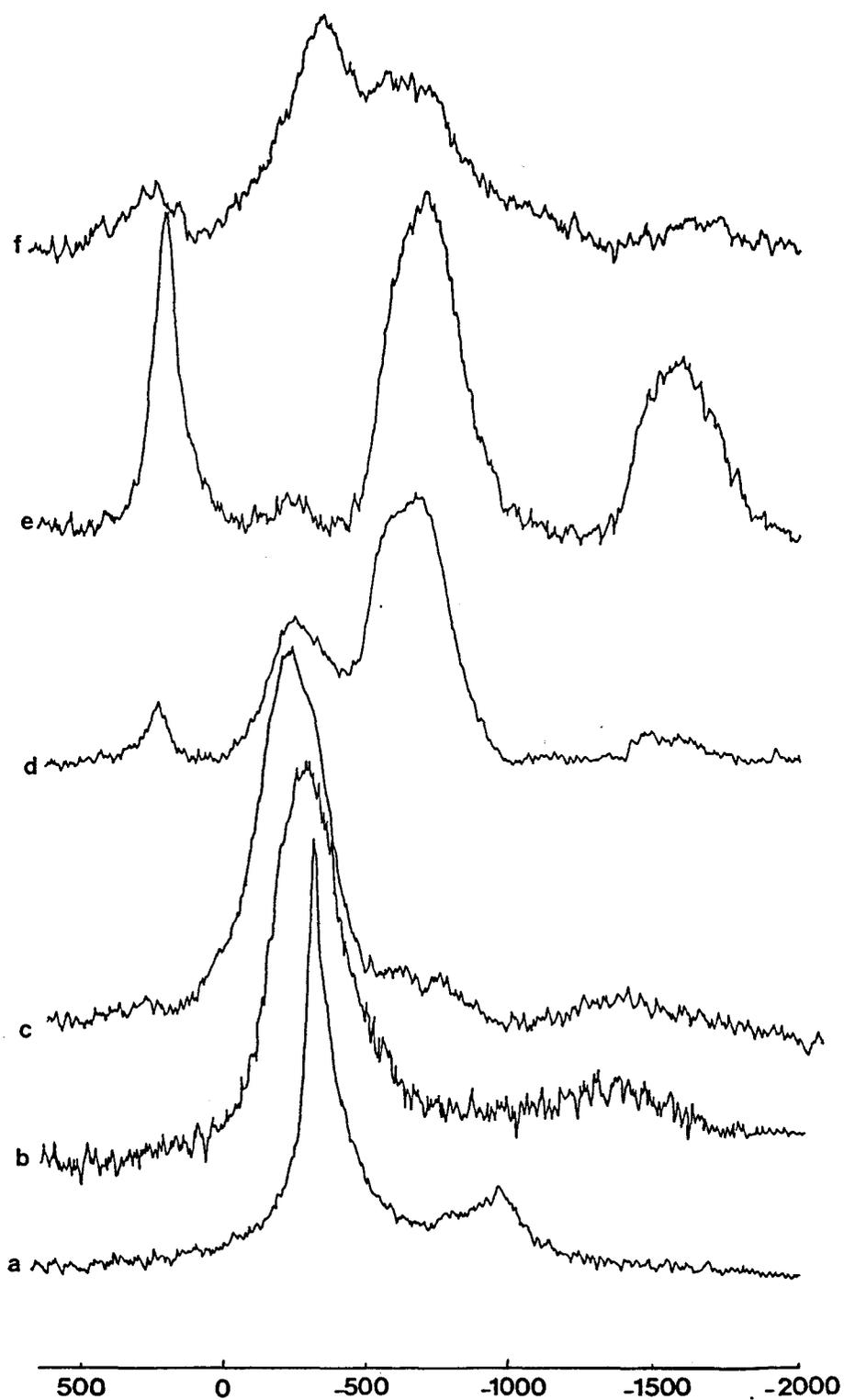


Figure IV.3. Spectres RMN ^{51}V large bande de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a) fraîchement préparé et traité sous air sec à b) 200°C 1h, c) 280°C 1h, d) 320°C 1 h, e) 320°C 12 h et f) suite à d) laissé 12 heures à l'air ambiant.

Tableau IV.2. Déplacements chimiques et largeur de raies en RMN ^{51}V de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ fraîchement préparé et traité 1 heure sous air sec à différentes températures.

Température de traitement	Déplacement chimique des différents signaux en ppm	$\Delta H_{1/2}$ en KHz
25°C	A-->-314 A'-->-971	2.5
200°C	A-->-280 A'-->-1350	7.7
280°C	A-->-230 B-->	7.44
320°C	A-->-243 B-->-668 C-->241 D-->	7.3 8.1
320°C*	A-->-250 B-->-690 C-->232 D-->-1581	7.36 2.58 8.28
320°C* puis 12 heures à l'ambiante	A-->-314 A'-->~-1100 B-->-654 C-->248 D-->-1570	

* échantillon traité pendant 12 heures

---> A l'état initial l'hétéropolyacide présente un spectre caractéristique de vanadium en symétrie octaédrique avec une légère distorsion axiale (22). En effet la raie est déformée et décomposée en une raie A et une raie A'. Cette décomposition est due principalement à l'anisotropie de glissement chimique caractéristique d'une symétrie axiale (composante

perpendiculaire et parallèle).

Les raies sont relativement fines, finesse due à une certaine mobilité assurée par un léger excès d'eau par rapport à l'eau de cristallisation.

---> Suite à un traitement à 200°C sous air sec il y a départ de l'eau de cristallisation. La forme de raie est conservée avec cependant l'observation d'un élargissement, élargissement dû à la perte de cette eau d'hydratation. Ce spectre est très comparable au spectre de V_2O_5 (-361, -1050) (11).

Les composantes parallèle et perpendiculaire sont également plus écartées que dans l'état hydraté ce qui est dû à une augmentation de la distortion. Ces observations sont en accord avec la conservation de la structure de Keggin $PVMO_{11}O_{40}^{4-}$.

---> Un traitement à 280°C entraîne l'apparition d'un signal B très peu intense. Cette température correspond au début de la perte d'eau de constitution observé en ATG (Figure II.8). **Le réarrangement des unités de Keggin s'amorce dès 280°C, l'apparition du signal B est liée au départ de l'eau de constitution.**

---> Un traitement à 320°C entraîne une modification totale du signal. Indiquant ainsi que le vanadium octaédrique est directement affecté par le départ des atomes d'oxygène de la structure de Keggin, oxygènes impliqués dans le départ de l'eau de constitution. L'environnement du vanadium est alors profondément modifié.

Un signal B relativement symétrique correspondant à des vanadiums en symétrie tétraédrique peu distordue (11, 29) est observé. Le départ des atomes d'oxygène au cours de la perte d'eau de constitution entraîne la formation d'un **vanadium lacunaire**. Une étude effectuée sur l'hétéropolyacide traité à 320°C mais enregistré à différentes températures (9) démontre que la position et la largeur de ce signal B sont indépendantes de la température de prise de spectre (entre -70°C et 100°C). Il n'y a donc pas mobilité des espèces oxygène autour de l'atome de vanadium dans ce domaine de température. L'étroitesse et la position du signal B ne sont pas liées à un mouvement. Il s'agit donc bien d'un changement de coordination de l'atome de vanadium.

De plus une espèce tétraédrique assez distordue comme NH_4VO_3 (5, 11) présenterait une perturbation quadrupolaire du second ordre produisant ainsi un dédoublement de la raie. Ce phénomène n'est pas observé avec la raie B, ainsi l'espèce tétraédrique correspondante n'est que **très légèrement distordue**. Dans ces conditions un réarrangement des unités de Keggin est nécessaire et un grand nombre d'atomes de vanadium doit être extrait de ces unités au cours de la déshydratation de $H_4PVMO_{11}O_{40}$ à 320°C. Cette hypothèse

est confirmée par les travaux de Fournier et coll. (7), qui suite à une étude infra rouge démontrent la sortie des atomes de vanadium hors de l'unité de Keggin lorsque $H_4PVMo_{11}O_{40}$ est traité à 320°C sous air sec.

Le signal A caractéristique d'un vanadium octaédrique persiste pour l'échantillon traité à 320°C 1 heure. L'intensité de ce signal diminue avec la durée de traitement. L'échantillon traité 1 heure présente un signal d'intensité conséquente alors que l'échantillon traité 12 heures présente un signal résiduel. L'interdépendance entre la forme du spectre et la durée de traitement montre que l'équilibre n'est pas immédiat. De même au cours du test catalytique la mise en régime n'est pas immédiate les conversions en AIB et sélectivités en AMA sont respectivement au bout d'une heure et de douze heures $C_{AIB}=93.4\%$ et $S_{AMA}=62.5\%$, $C_{AIB}=91.2\%$ et $S_{AMA}=66.5\%$. Après 12 heures de traitement thermique les atomes de vanadium se trouvent presque exclusivement à l'extérieur de l'unité de Keggin.

Les signaux C et D sont très difficilement attribuables et n'apparaissent que très faiblement après 1 heure de traitement et de façon intense après 12 heures. Les données de la littérature sur la RMN ^{51}V solide sont quasi inexistantes sur l'observation de tels signaux (9, 27, 29). C et D semblent symétriques par rapport au signal B, mais présentent des différences de forme de raie. En effet C est un pic fin situé à +232ppm alors que D est un pic large pouvant être la superposition d'au moins deux signaux.

Suite à une calcination à 320°C sous air sec pendant 1 heure ou 12 heures il y a observation en RPE d'un signal relativement intense de V(IV) avec une structure hyperfine bien résolue. Une légère diminution de l'intensité est observée entre 1 heure et 12 heures de traitement sans aucune modification de la forme du signal.

Ces signaux C et D sont alors attribués à **des V(V) interagissant avec des électrons célibataires de V(IV) inobservables en RPE**. Deux formes d'interactions sont alors possibles (18):

-interaction dipolaire noyau-électron, la raie C à bas champs serait alors attribuée à un spin électronique parallèle au champ magnétique B_0 et la raie D à un spin électronique anti-parallèle à B_0 . L'écart en Hertz entre ces raies devrait alors être indépendant de la fréquence de l'appareil. Une telle interaction entraîne un déplacement vers les bas champs (raie de type C) ou vers les hauts champs (raie de type D) suivant le signe de la susceptibilité paramagnétique électronique. De plus dans un spectre de poudre, cet effet doit également dépendre du terme $(3\cos^2\theta-1)/r^3$ entraînant ainsi un élargissement des raies.

du spin nucléaire.

-interaction due à un effet collectif de type Knight Shift, effet collectif entraînant une moyenne d'ensemble des effets électroniques. L'écart en Hertz serait dans ce cas proportionnel à la fréquence de l'appareil.

L'utilisation d'un appareil à plus haute fréquence permettra ultérieurement de prendre position pour l'une ou l'autre de ces deux formes d'interactions noyau-électron.

La largeur de D laisse penser qu'il peut y avoir la superposition d'au moins deux signaux. Un premier signal décrit ci-dessus comme une interaction noyau-électron et un second signal pouvant être attribué d'après la littérature à une espèce vanadophosphate (5).

Un échantillon de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a donc été synthétisé au laboratoire et étudié en RMN ^{51}V (Figure IV.4). Le spectre large bande est caractéristique d'un vanadium en symétrie octaédrique axiale fortement distordue. Ce spectre est dominé par l'anisotropie de glissement chimique avec deux raies situées à $\delta_1 = -262\text{ppm}$ et $\delta_2 = -1503\text{ppm}$; raies correspondant approximativement en position aux raies dénommées A et D observées sur l'hétéropolyacide traité à 320°C . Une telle hypothèse sur la formation d'espèces vanadophosphates a également été avancée par Fournier et coll. suite à une étude IR (7). **Le signal A peut être attribué non seulement à des espèces vanadium en symétrie octaédrique persistant à l'intérieur de l'unité de Keggin mais également à des espèces vanadophosphates.**

--- > Suite à un traitement de 12 heures sous air sec, l'hétéropolyacide est laissé à l'air ambiant pendant 12 heures. Il y a disparition quasi totale des signaux C et D et retour de signaux A et A' correspondant au vanadium en symétrie octaédrique distordue. Le spectre se rapproche du spectre de l'acide traité 1 heure à 320°C avec cependant un signal A plus intense que le signal B. La réhydratation de l'hétéropolyacide entraîne une disparition presque complète des interactions noyau-électron et la restauration de vanadium en symétrie octaédrique. Ce vanadium revenu en symétrie octaédrique correspondrait au passage de vanadium tétraédrique (ou octaédrique lacunaire) en vanadium octaédrique réintégrant l'unité de Keggin ou restant à l'extérieur. Selon une étude IR (7) le retour du vanadium à l'intérieur de l'unité de Keggin ne serait que partiel (7).

Pour un traitement thermique de 25°C à 320°C il est intéressant de noter une augmentation du déplacement chimique de la raie A attribuée au vanadium en symétrie octaédrique. Augmentation attribuée selon Nabavi et coll. (21) à l'élargissement de la distance moyenne

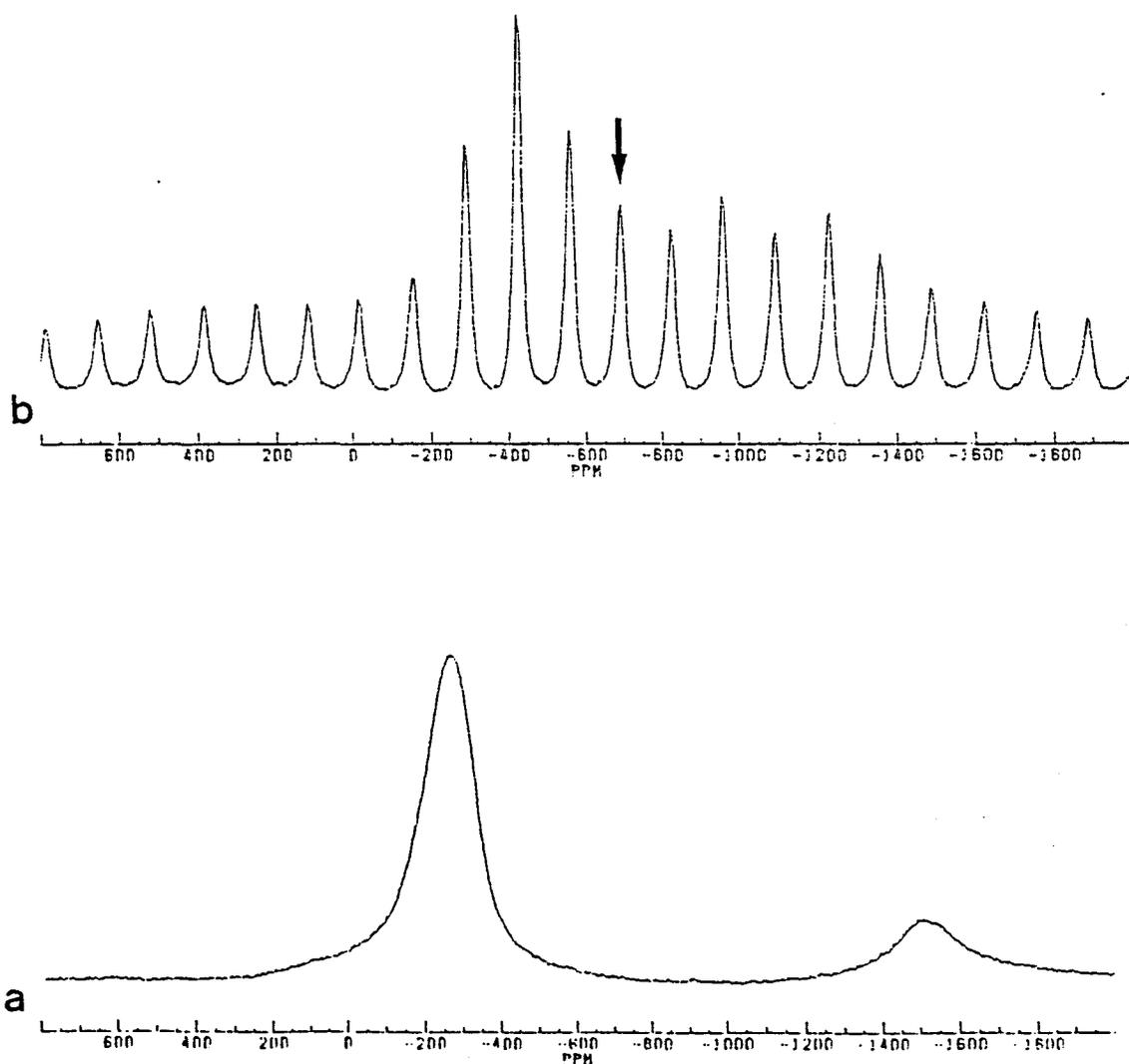


Figure IV.4. Spectres RMN ^{51}V de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a) en large bande et b) en MAS

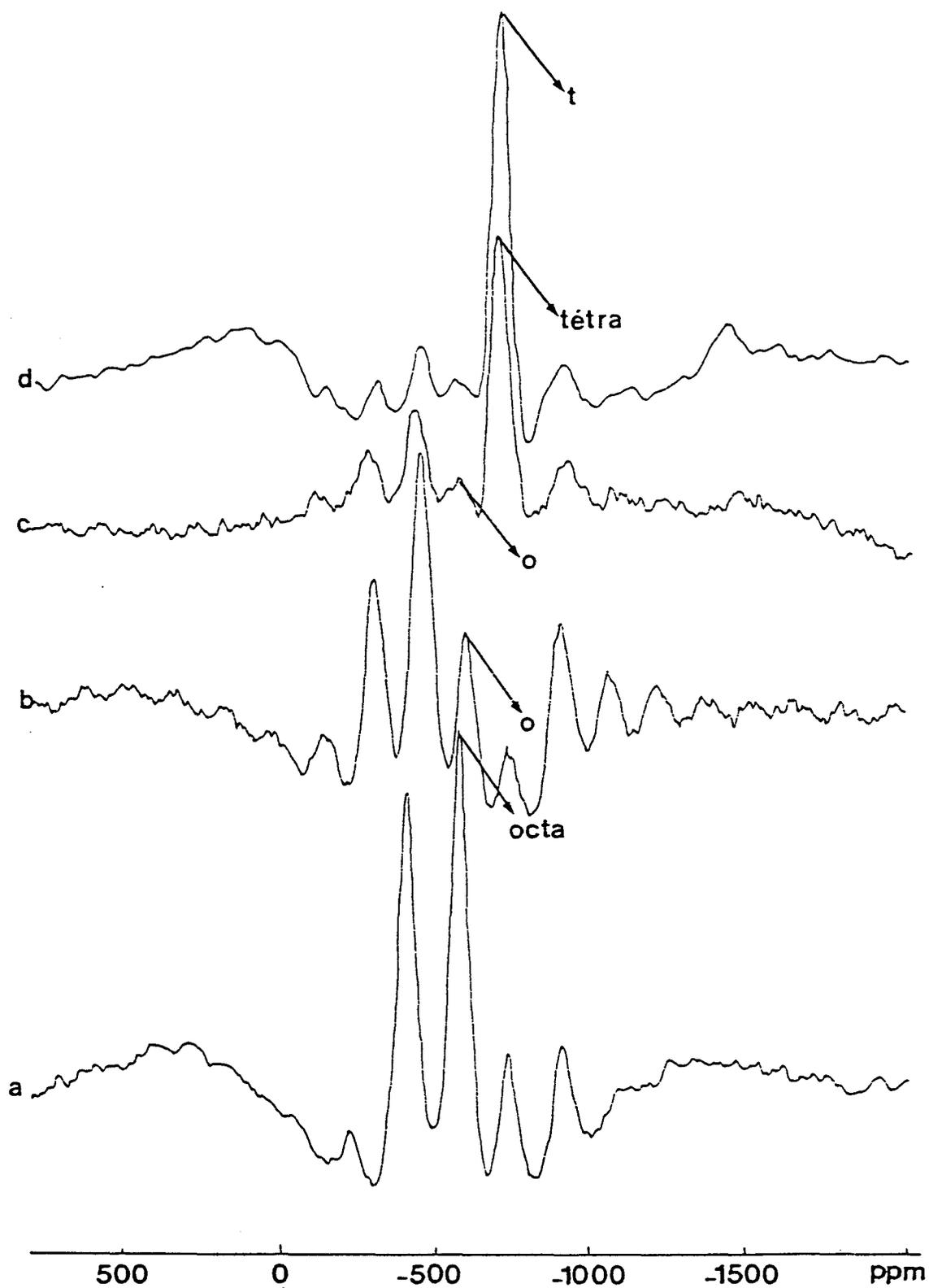


Figure IV.5. Spectres RMN ^{51}V MAS de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a) fraîchement préparé, et traité sous air sec 1 heure à b) 200°C , c) 300°C et d) 320°C .

V-O au sein de l'octaèdre. Lors de la remise à l'air de l'échantillon suite au traitement thermique à 320°C, il y a alors diminution du déplacement chimique caractéristique d'une contraction de la distance moyenne V-O.

b) Technique MAS

Cette technique permet d'annuler totalement ou partiellement les anisotropies de glissement chimique, un affinement des raies de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ traité à différentes températures est donc attendu. Les spectres obtenus pour des vitesses de rotation de 3 à 4KHz (Figure IV.5) confirment cette hypothèse.

Pour l'échantillon fraîchement préparé ou calciné à 200°C, une raie située respectivement à $\delta_{iso} = -560\text{ppm}$, et $\delta_{iso} = -589\text{ppm}$ est obtenue. Cette différence de déplacement est due tout comme dans le cas de la technique large bande à une augmentation de la distorsion des octaèdres de V(V) lors du traitement thermique.

Que l'hétéropolyacide soit traité à 300°C ou 320°C il y a apparition d'un pic intense avec $\delta_{iso} = -700\text{ppm}$ correspondant à du vanadium en symétrie tétraédrique (5) et/ou du vanadium en symétrie octaédrique des espèces $VOPO_4$ (Figure IV.4) dont $\delta_{iso} = -690\text{ppm}$. Cependant s'il s'agissait d'espèces $VOPO_4$ en forte teneur il devrait apparaître des bandes de rotation intenses. Comme ce n'est pas le cas le signal à $\delta_{iso} = -700\text{ppm}$ correspond principalement à des espèces V(V) en symétrie tétraédrique.

Un signal résiduel de très faible intensité à un δ_{iso} de -570ppm est susceptible d'apparaître, il correspondrait au signal de vanadium persistant en symétrie octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin.

IV.B.2. $Cu_2PVMo_{11}O_{40}$ ET $VOH_2PVMo_{11}O_{40}$ PRIS COMME COMPOSES DE REFERENCE

Comme il a été vu précédemment, un hétéropolycomposé contenant 0.5 Cu(II) par unité de Keggin présente les meilleures performances. De ce fait il apparaît que le Cu(II) est un élément indispensable à la catalyse. Le sel totalement substitué de cuivre, est un choix intéressant comme référence extrême du fait de la disparition des acidités et de la présence en quantité importante d'espèces Cu(II).

De même $VOH_2PVMo_{11}O_{40}$ (synthétisé par l'équipe du Pr.Hervé suivant la méthode "sulfate de baryum") du fait de la présence de V(IV) en contre ion est utilisé dans le but

de contrôler les interactions avec des électrons célibataires.

De plus ces deux échantillons ont été étudiés sur un spectromètre MSL300, ceci afin de vérifier le type d'interaction spin-électron.

a) Spectromètre de Lille CXP100

---> *A température ambiante* le sel neutre de cuivre (Tableau IV.3) présente un spectre comparable en forme à l'acide de départ. Cependant l'écart entre A et A' plus important caractérise une augmentation de la distorsion, distorsion due à la modification de la deuxième ou troisième sphère de coordination du vanadium en présence de contre-ions Cu(II). Le sel de vanadyle quant à lui présente un $\Delta\delta$ identique à l'acide de départ.

Par contre quel que soit le sel, la raie A s'élargit. L'élargissement est d'autant plus important avec une augmentation de la teneur en espèces paramagnétiques (4.16KHz pour 1V(IV) contre 10.4KHz pour 2 Cu(II)), cet élargissement est dû à la présence d'espèces paramagnétiques.

---> *Le sel de cuivre totalement substitué présente à 320°C* en large bande (Figure IV.5 et Tableau IV.3) un signal A résiduel et deux signaux C et D intenses.

Le signal B est totalement inexistant. Du fait de la forte teneur en espèces paramagnétiques, il n'est pas surprenant d'avoir de nombreuses interactions noyau-électron, interactions représentées par les signaux C et D. Le signal B se dédoublerait totalement en espèces C et D. Le déplacement de la raie B s'effectuerait à la fois vers les hauts champs et vers les bas champs, déplacement dépendant de l'orientation prise par les espèces électroniques. Le signal D présente peu de modification de forme entre l'hétéropolyacide et l'hétéropolysel alors que le signal C s'élargit fortement avec la présence d'espèces cuivre (Tableau IV.2 et IV.3). Cet élargissement de C ne serait-il pas lié à la disparition du signal A? Une partie du signal C ne serait-elle pas due à une interaction dipolaire noyau-électron pour le vanadium correspondant à la raie A? Cette hypothèse expliquerait la disparition totale du signal pour le sel neutre de cuivre. Une autre hypothèse pourrait être d'ordre chimique: le vanadium inter-Keggin serait très faiblement retenu à l'intérieur des unités de Keggin pour le sel neutre de cuivre.

Les interactions noyau-électron pour le sel neutre de cuivre traité à 320°C pendant 1 heure sous air sec sont très importantes.

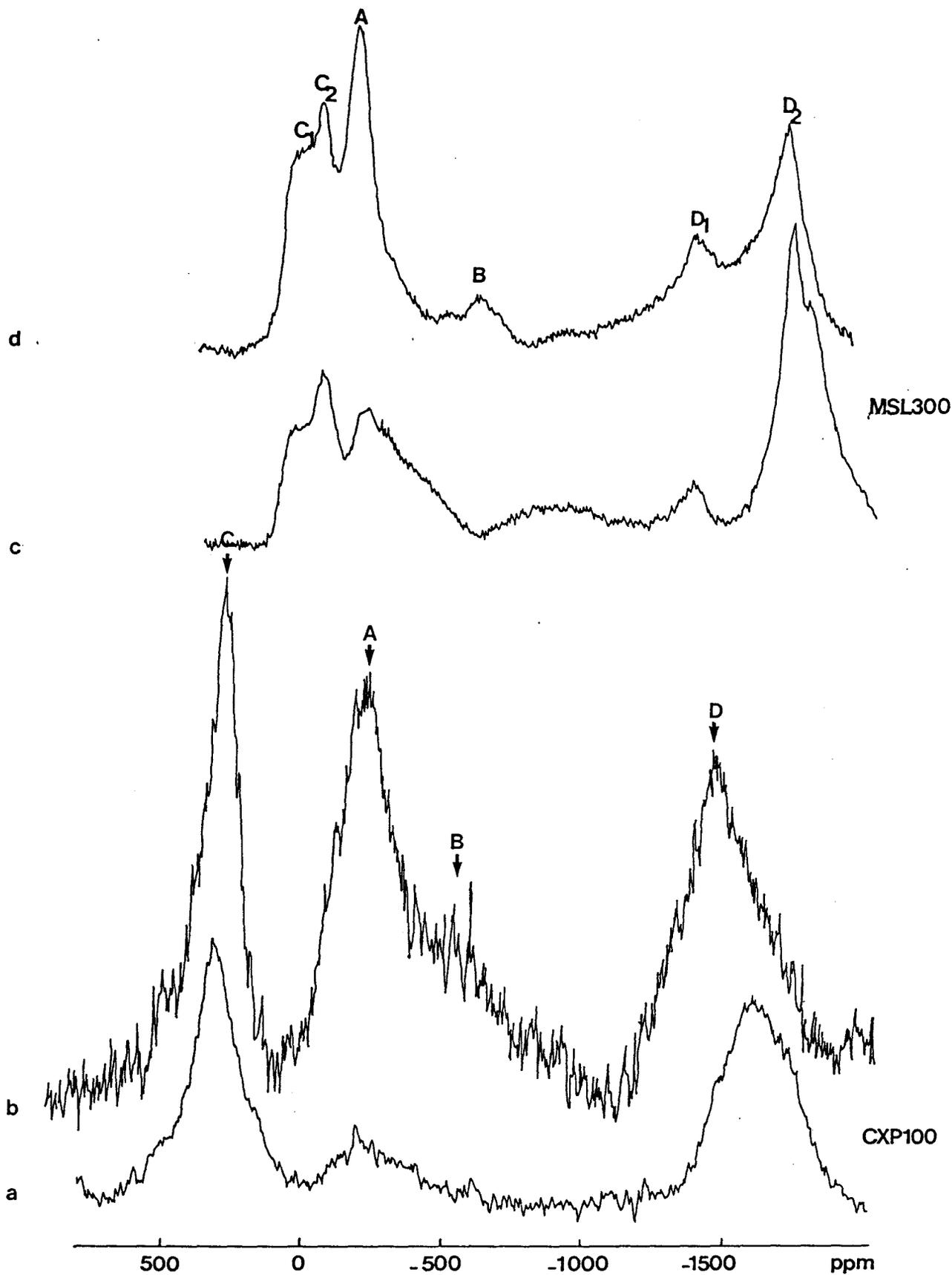


Figure IV.6. Spectres RMN ^{51}V large bande sur deux spectromètres différents de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a)CXP100 et c)MSL300 et de $\text{VOH}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ b)CXP100 et d)MSL300 traités à 320°C sous air sec.

Tableau IV.3. Déplacements chimiques et largeurs de raie en RMN ^{51}V de $\text{VOH}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ fraîchement préparés et calcinés à 320°C pendant 1 heure sous air sec.

Température de traitement $^\circ\text{C}$	Déplacement chimique des différents signaux en ppm	$\Delta H_{1/2}$ en KHz
sel neutre de cuivre 25°C	A-->-288 A'-->-1037	10.4
sel neutre de cuivre 320°C	A-->-200 C-->319 D-->-1594	4.4 8.4
sel de vanadyle 25°C	A-->-311 A'-->-979	4.16
sel de vanadyle 320°C	A-->-232 B-->~-500 C-->278 D-->-1472	7.07 3.5 9.6

---> *Le sel de vanadyle traité à 320°C présente un signal A beaucoup plus intense que le sel de cuivre. Comme nous l'avons suggéré ci-dessus, les contre ions vanadyles auraient tendance à bloquer l'évolution des V(V) octaédriques sous forme tétraédrique et/ou à limiter les interactions dipolaires noyau-électron avec l'espèce octaédrique correspondant au signal A. La présence de contre-ions paramagnétiques en quantité moindre que dans le sel de cuivre se caractérise par la persistance d'un signal B et par un élargissement moins important du signal C.*

Les spectres MAS de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{VOH}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traités à 320°C sont inexploitable, les interactions paramagnétiques semblent trop importantes pour pouvoir être affinées.

b) Comparaison entre le spectromètre de Lille 100MHz (CXP100) et le spectromètre de l'IRC 300MHz (MSL300)

Le spectromètre de l'IRC (MSL300) du fait de son plus haut champ magnétique, peut apporter non seulement une information complémentaire sur la nature des signaux C et D, mais également une meilleure résolution des espèces V(V) en plus faible quantité. De plus les effets quadrupolaires sont atténués par rapport au CXP100.

Les paramètres utilisés avec le MSL300 sont $D_0=0.1s$, $D_1=1\mu s$ et $SW=294117$.

Il est cependant important de préciser qu'il n'est pas possible avec le MSL300 de passer les échantillons sous atmosphère contrôlée d'air sec. Les temps d'acquisition de 3 heures sont heureusement relativement courts, limitant ainsi une évolution trop importante de l'échantillon. Cette évolution n'est cependant pas à négliger car pour l'acide traité à $320^\circ C$ sous air sec, nous avons remarqué qu'une remise à l'air de 12 heures entraîne des modifications importantes de son spectre RMN ^{51}V (Figure IV.3).

Tableau IV.4. Déplacements chimiques en RMN ^{51}V de $Cu_2PVMo_{11}O_{40}$ et $VOH_2PVMo_{11}O_{40}$ traités pendant 1 heure à $320^\circ C$ sous air sec (MSL300).

Echantillon	Déplacement chimique des différents signaux en ppm
$Cu_2PVMo_{11}O_{40}$	A-->-283 B--> C ₁ -->0 C ₂ -->-121 D ₁ -->-1439 D ₂ -->-1793
$VOH_2PVMo_{11}O_{40}$	A-->-247 B-->-675 C ₁ -->0 C ₂ -->-128 D ₁ -->-1450 D ₂ -->-1779

Les deux sels traités à 320°C présentent avec le spectromètre MSL300 6 signaux (Figure IV.6 et Tableau IV.4) au lieu des 4 signaux observés avec le CXP 100. Les signaux dénommés précédemment A et B (Tableau IV.3 et IV.4) sont constants en position quelque soit la grandeur du champ magnétique appliqué. Les signaux C et D quant à eux se dédoublent chacun en deux signaux.

L'attribution du signal A peut être faite soit à des espèces V(V) en site octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin, soit à des espèces V(V) formant des $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'extérieur de l'unité de Keggin. Il est possible que les deux espèces soient présentes conjointement. La présence du pic D_1 à -1450ppm confirmerait au moins l'existence d'espèces vanadophosphates. Cependant d'après les résultats obtenus avec $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, l'espèce $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ serait en faible quantité.

Tout comme avec le CXP100 le signal A est plus intense dans le cas du sel de vanadyle que dans le cas du sel de cuivre. Cependant le signal A du $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ qui apparaissait résiduel avec le CXP 100 apparait ici de façon aussi intense que C. Ceci s'accompagne d'une diminution du massif C comparativement au massif D. De plus la distance en Hertz entre C_1 et A est constante ce qui permet d'avancer l'hypothèse d'une interaction dipolaire noyau-électron entre le V(V) correspondant à la raie A et entre un électron célibataire. Cette interaction dipolaire diminuerait au contact de l'air ambiant (réapparition du signal A avec le MSL300). Notons que cette interaction est inexistante pour les échantillons frais ou même traités à 200°C (avec le CXP 100 pas de signal C observé sur l'échantillon frais ou traité à 200°C). **L'interaction dipolaire noyau-électron (pic C_1) serait alors attribuable aux espèces vanadium octaédriques à l'extérieur de l'unité de Keggin.**

De cette étude il apparait également que bien qu'il y ait un déplacement vers les hauts champs de C_2 et D_2 la distance en ppm est conservée entre eux. Par conséquent la distance en Hertz n'est pas maintenue et apparait proportionnelle au champ magnétique. Cette observation entraîne l'élimination de l'hypothèse d'une interaction dipolaire entre un électron célibataire et le spin nucléaire du vanadium tétraédrique extérieur. **L'interaction noyau-électron pour le vanadium (V) tétraédrique implique donc un effet collectif de type Knight Shift. Il pourrait s'agir d'un Knight Shift de type antiferromagnétique.**

Ceci n'est pas en désaccord avec une étude de magnétisme effectuée par G. Martin de l'IRC sur $\text{VOH}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ qui montre que l'échantillon chauffé à 320°C sous air sec présente très peu de paramagnétisme et un effet **antiferromagnétique** est envisageable. Vu la quantité d'espèces paramagnétiques présentes cet état pourrait expliquer qualitativement l'effet collectif avancé pour l'interaction noyau-électron.

IV.B.3. EVOLUTION DU SPECTRE RMN ^{51}V DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT SOUS AIR SEC

a) Large bande

Le sel acide de cuivre fraîchement préparé (Figure IV.7 et Tableau IV.5), présente un spectre intermédiaire entre l'acide de départ et le sel neutre de cuivre ($\delta_1 = -302\text{ppm}$ et $\delta_2 = -988\text{ppm}$), avec une largeur à mi-hauteur de la raie A de 3.75KHz contre respectivement 2.5 et 10.4KHz pour l'acide et le sel neutre. **L'élargissement de la raie A apparait donc proportionnelle à la quantité d'espèces paramagnétiques.**

A partir d'un traitement à 230°C il y a élargissement de la raie A avec apparition d'un pic peu intense C. Cette transformation s'effectue de manière plus intense dès un traitement d'1 heure à 260°C. En ATG le début de la perte d'eau de constitution apparait dès 210°C. Une température de *traitement à 260°C* marque l'apparition très nette des signaux C, B et D, avec conservation d'un signal A intense (Figure IV.7). Ces signaux C, B et D correspondent à l'apparition de **vanadiums lacunaires**, apparition due à une perte partielle de l'eau de constitution. En augmentant la température de calcination jusqu'à 320°C les signaux C et D augmentent au profit du signal A.

Le sel acide de cuivre traité à 320°C sous air sec (Figure IV.7 et Tableau IV.5) contrairement à l'acide ne connaît pas de différence qu'il soit traité 1 heure ou 12 heures. **Le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ est donc plus stable que l'acide de départ face à la durée de traitement, point essentiel pour la catalyse. Ce résultat explique qu'en ODH de l'AIB à 320°C la stabilité du sel acide de cuivre est amélioré par rapport à l'acide (29).** Il présente comme pour l'échantillon fraîchement préparé un spectre intermédiaire entre l'acide de départ traité 1 heure et l'échantillon totalement substitué (Figure IV.7). Tout comme pour l'acide traité 1 heure le signal A persiste en présence de signal B; et tout comme le sel neutre des signaux C et D de forte intensité sont présents.

La largeur à mi-hauteur du signal C pour le traitement de 1 heure ou de 12 heures est respectivement de 3.3KHz et 3.7KHz contre 4.5KHz pour le sel neutre de cuivre et 2.8KHz pour l'acide traité 12 heures. La largeur du signal C augmente avec la teneur en cuivre, ceci s'accompagne d'une diminution de l'intensité du signal A. Suite à l'étude sur le MSL300 on considère C et D respectivement comme la somme des signaux $C_1 + C_2$ et $D_1 + D_2$.

Tableau IV.5. Déplacements chimiques et largeurs de raie en RMN ^{51}V de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ fraîchement préparé et suivant différents traitements sous air sec.

Traitements	Déplacement chimique des différents signaux en ppm	$\Delta H_{1/2}$ en KHz
frais	A-->-302 A'-->-988	3.75
230°C 1h	A-->-191 C-->300	8.12
260°C 1h	A-->-200 B-->-598 C-->254 D-->-1472	7.72
290°C 1h	A-->-199 B-->-598 C-->265 D-->-1527	6.6
320°C 1h	A-->-185 B-->-625 C-->253 D-->-1571	3.3 8.5
320°C 1h puis 24h à l'air ambiant	A-->-321	
320°C 12h	A-->-200 B-->-610 C-->246 D-->-1484	3.7 9.5

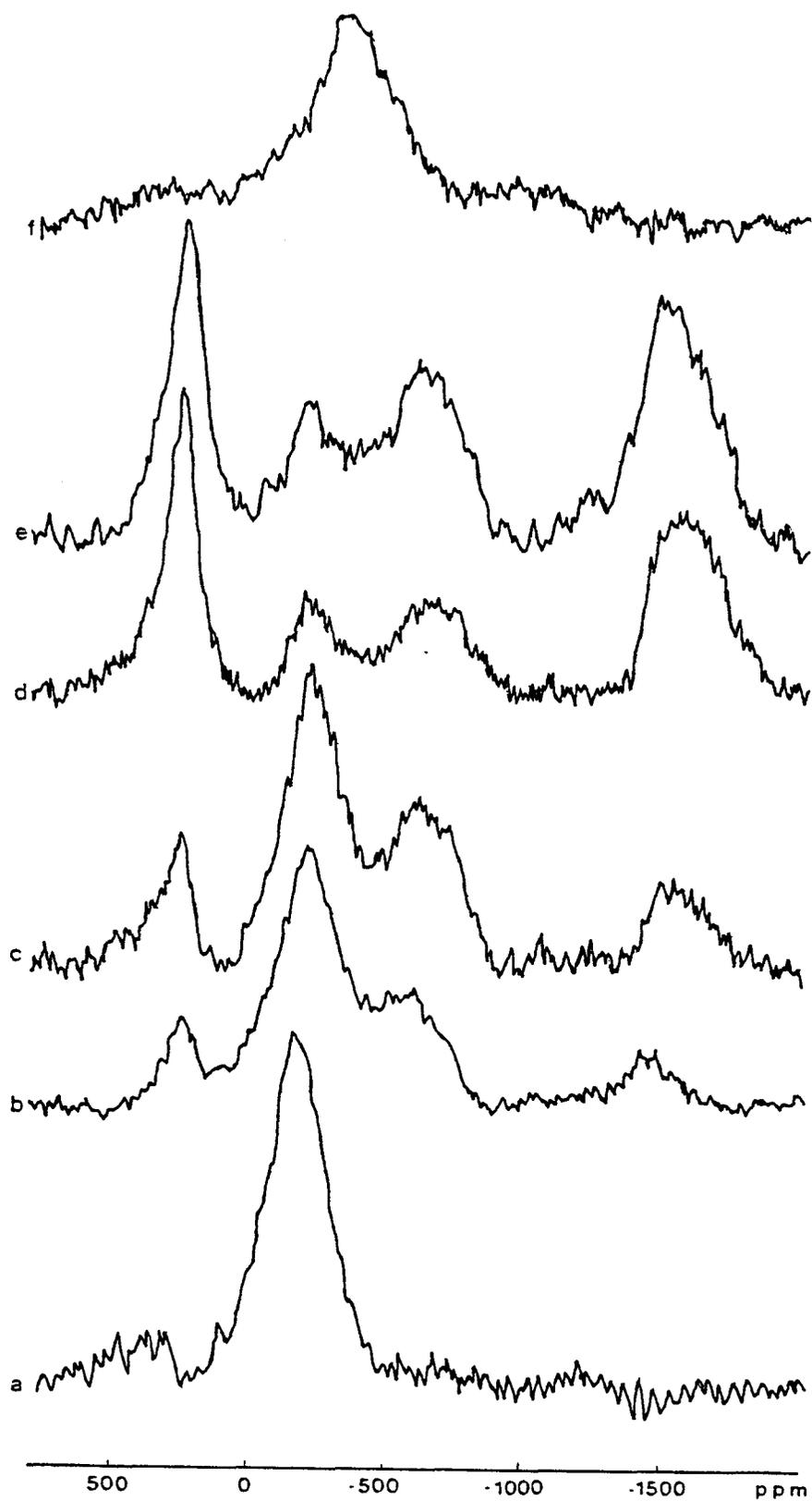


Figure IV.7. Spectres RMN ^{51}V large bande de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" traité sous air sec a) 230°C 1h, b) 260°C 1h, c) 290°C 1h, d) 320°C 1h, e) 320°C 12h et f) suite à d) 24h à l'air ambiant

Si l'on considère:

- C₂ et D₂ les signaux dus à l'effet collectif noyau-électron avec les atomes de vanadium (V) tétraédriques extérieurs
- D₁ l'anisotropie de glissement chimique dû aux espèces vanadophosphates
- C₁ l'interaction dipolaire noyau-électron avec les atomes de vanadium (V) octaédriques des espèces vanadophosphates

Pour les échantillons traités à 320°C sous air sec, la déconvolution du spectre au moyen du programme Win NMR permet des mesures d'intensité relative des différentes raies en présence.

Tableau IV.6. Intensités relatives (%I) des raies RMN ⁵¹V large bande de l'acide et de deux sels de cuivre traités à 320°C sous air sec; comparaisons avec leurs performances catalytiques

Hétéropolycomposés traités à 320°C 1 heure sous air sec	%I _C	%I _A	%I _B	%I _D	C _{AIB} (%)	S _{A MA} (%)
H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	4	30	60	6	93.4	62.5
H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀ *	21	2	45	32	91.2	66.5
Cu _{0.5} H ₃ PVMo ₁₁ O ₄₀	30	10	15	45	95	74.5
Cu ₂ PVMo ₁₁ O ₄₀	36	7	/	56	92	64

* 12 heures de traitement

En comparant les intensités relatives des différents pics (Tableau IV.6) il est remarquable d'observer une diminution du pourcentage des signaux A et B en fonction de la teneur en cuivre au profit d'une augmentation des pourcentages des signaux C et D. Le sel acide de cuivre est intéressant du fait de la présence simultanée en quantité relativement équivalente des signaux A et B et de la présence de signaux C et D intenses.

Pour les trois échantillons la conversion en acide isobutyrique est insensible au degré de substitution du cuivre par contre la sélectivité en acide méthacrylique présente un maximum pour le Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ (74.5%) et ne présente pas de modifications entre l'acide et le sel neutre (respectivement 64 et 66%). La présence simultanée d'espèces A

et d'espèces B est favorable à la sélectivité en acide méthacrylique.

Pour avoir un catalyseur sélectif en acide méthacrylique il est nécessaire que le vanadium se situe à la fois en site octaédrique et tétraédrique, avec un degré d'interaction noyau-électron (dipolaire pour les espèces octaédriques et de type collectif pour les espèces tétraédriques) limite. La substitution d'1 proton par unité de Keggin par un contre-ion cuivre est l'optimum atteint pour de telles répartitions. **Le Cu(II) améliore la conductivité électronique.**

Le $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ traité à 320°C 1 heure et laissé à l'air ambiant 24 heures présente un signal large mal résolu autour de -321ppm. Il y aurait retour d'une partie des V(V) à l'état initial, c'est à dire en site octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin. Ceci est confirmé par le spectre IR qui présente un épaulement de la raie P-O à 1075 cm^{-1} caractéristique de la présence d'espèces $PVMo_{11}O_{40}^{4-}$ (Tableau II.5).

b)MAS

Cette technique du fait du court temps d'accumulation nécessaire à l'obtention d'un spectre, a été choisie afin de déterminer la température d'évolution du V(V) de l'intérieur de l'unité de Keggin vers l'extérieur.

D'après la Figure IV.8. Il apparait une raie située à $\delta_{iso} = -560ppm$ pour *l'échantillon frais et pour l'échantillon traité 1 heure à 200°C*. Comme il a été vu pour l'hétéropolyacide cette valeur correspond à un vanadium en symétrie octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin.

Suite à un traitement thermique de *12 heures à 200°C* sous air sec, le spectre présente deux raies situées à $\delta_{iso} = -602ppm$ et $\delta_{iso} = -714ppm$. La première raie est située à la même position que pour un vanadium octaédrique inter-Keggin. La seconde raie est attribuée principalement à un vanadium tétraédrique hors unité de Keggin. Il est également possible, que cette raie $\delta_{iso} = -714ppm$ corresponde à du vanadium appartenant à des $VOPO_4$. Seulement le fait que le spectre présente une mauvaise résolution des bandes de rotation par rapport au spectre MAS de $VOPO_4$ indique que si cette espèce est présente elle est alors en très faible quantité.

Un traitement thermique poussé à 200°C (12 heures) entraîne un état intermédiaire avec début de réarrangement des unités de Keggin. Ce résultat est en accord avec les mesures IR faites sur $H_4PVMo_{11}O_{40}$ (7).

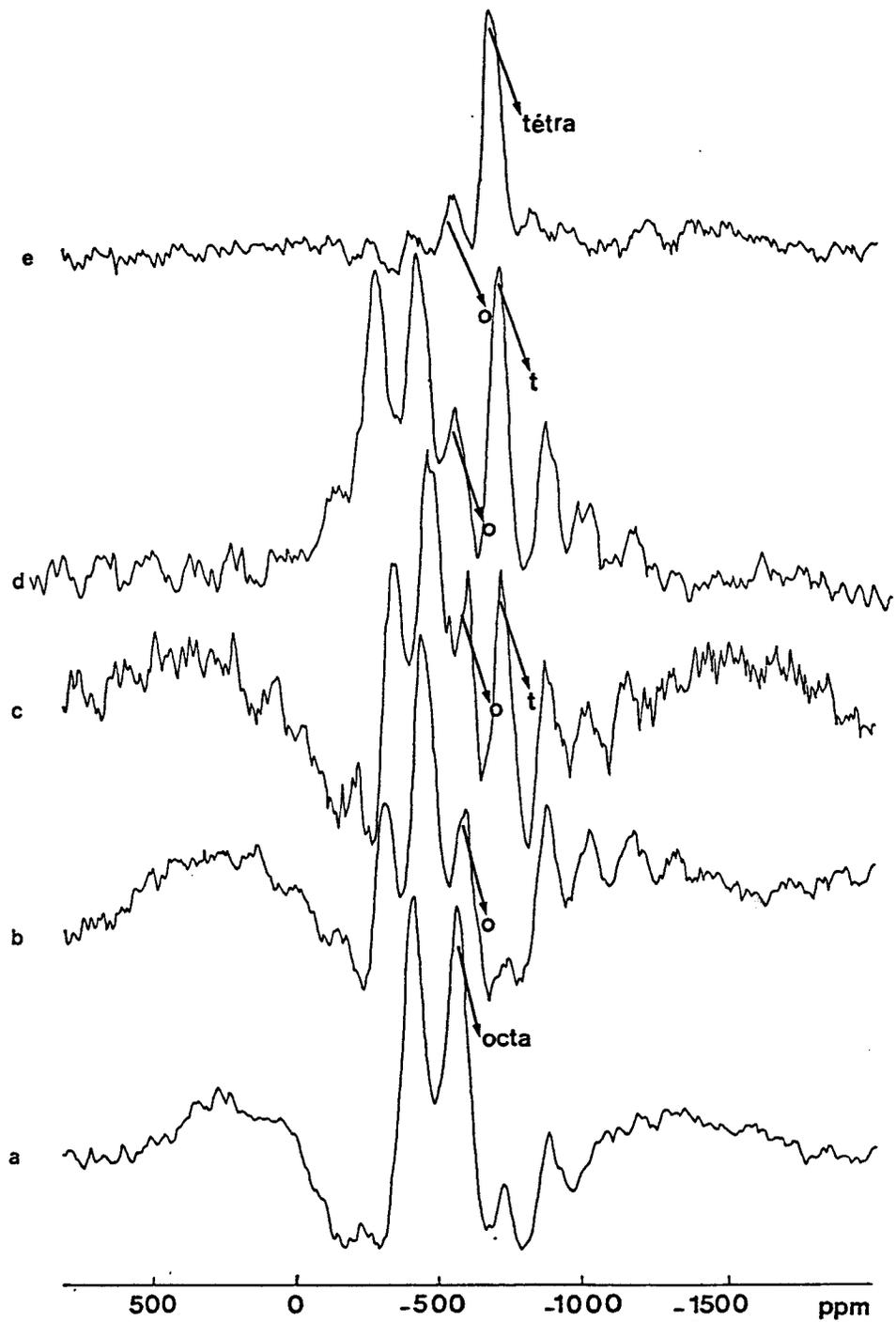


Figure IV.8. Spectres RMN ^{51}V MAS de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" a) fraîchement préparé et traité sous air sec b) 200°C 1h, c) 200°C 12h, d) 280°C 1h et e) 290°C 1h.

Des traitements d'une heure à 260 et 280°C donnent un spectre se rapprochant du spectre obtenu suite au traitement de 12 heures à 200°C. Il est important de rappeler que l'étude ATG indique le début de la perte d'eau de constitution aux alentours de 210°C. **Le réarrangement des unités de Keggin est donc lié au départ de cette eau dite de constitution.** Un anhydride stable obtenu à partir des unités de Keggin $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ ne peut donc être envisagé.

Après un traitement d'1 heure à 290°C la raie caractéristique $\delta_{iso} = -700\text{ppm}$ d'un V(V) en symétrie tétraédrique est obtenue avec une raie résiduel à -540ppm correspondant à des vanadiums en symétrie octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin. Il ne peut être question d'espèces VOPO_4 en quantité prépondérante car le spectre MAS de VOPO_4 donne des bandes de rotation intenses (Figure IV.4.b). **Dès 290°C les atomes de vanadium en symétrie tétraédrique à l'extérieur de l'unité de Keggin sont prépondérants.**

Un traitement à 320°C présente un spectre similaire.

Il est observé que les raies C et D sont moyennées par la technique MAS principalement en une raie située à $\delta_{iso} = -700\text{ppm}$. Ceci confirme qu'une grande partie des signaux C et D correspond à du vanadium en symétrie tétraédrique avec interaction de type Knight Shift.

IV.B.4.COMPARAISON DES SPECTRES RMN ^{51}V LARGE BANDE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS TRAITES A 320°C SOUS AIR SEC AVANT TEST D'ODH DE L'AIB

Le test ODH de l'AIB s'effectue à 320°C, c'est pourquoi l'état du vanadium des catalyseurs traités à 320°C sous air sec est étudié. Cependant, il est important de rappeler que des modifications sont observées dès 230°C par la technique MAS pour le catalyseur $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

a)Le sel de sodium et le sel d'argent: deux échantillons ne présentant pas de signal B.

---> *Le sel de sodium traité à 320°C* ne présente pas de signal B (9,29). Un signal A d'intensité importante est présent. La présence de signaux de très faible intensité dénommés précédemment A et D est envisageable. Ce signal A est accompagné de la présence d'un signal C (Figure IV.9). Suite à une étude de D.Ghoussoub (29) sur les sels de sodium en fonction

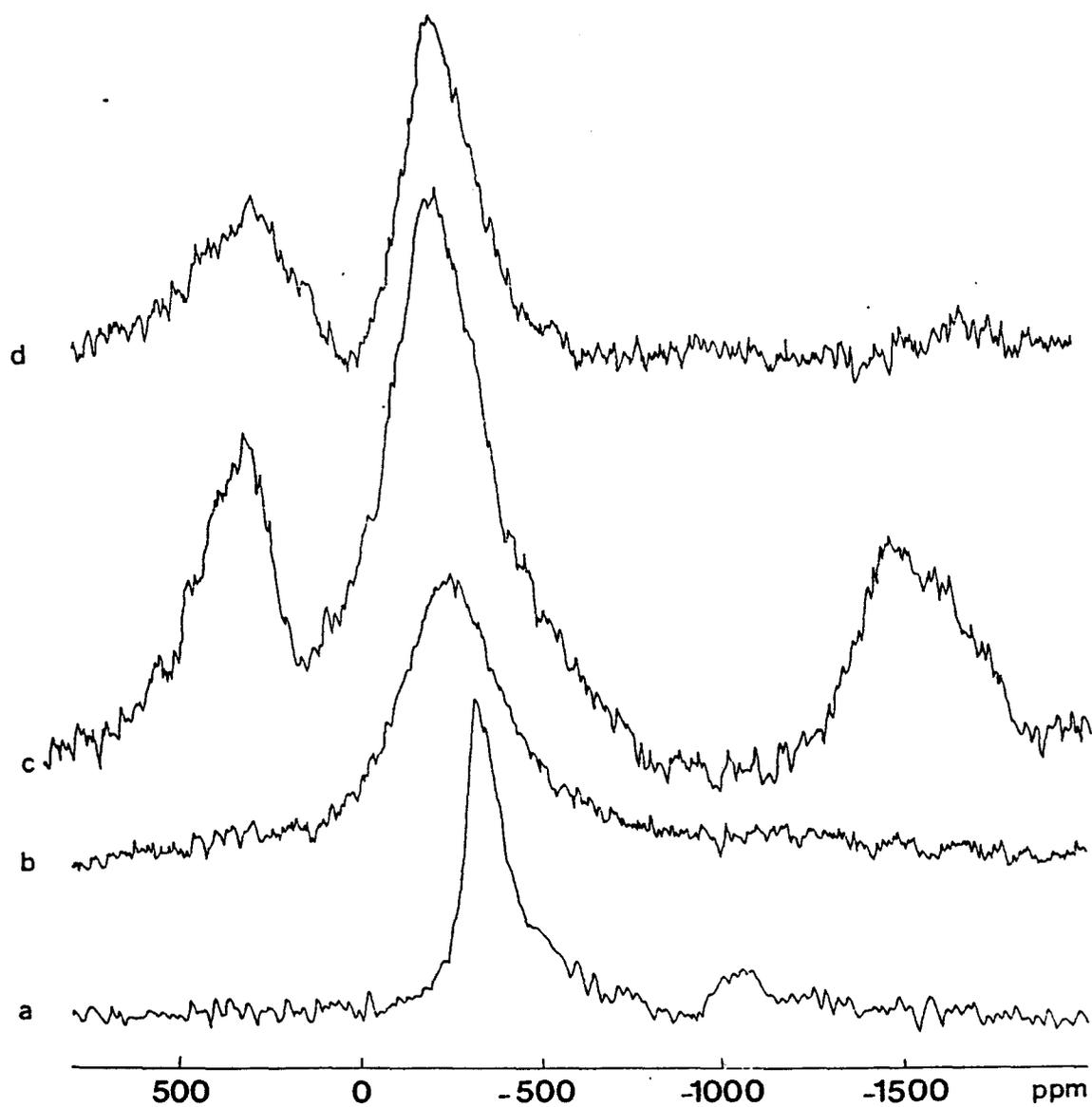


Figure IV.9. Spectres RMN ^{51}V large bande de $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a) fraîchement préparé et traité sous air sec b) 200°C 1h et c) 320°C 1h et de d) $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité sous air sec à 320°C 1h

de la teneur en Na^+ il a été montré que 1.5 ion Na^+ par unité de Keggin bloquait la sortie des vanadiums. L'existence de ce signal C n'avait pas été examiné.

Le signal C est relativement large ($\Delta H_{1/2} = 7.5 \text{ KH}\zeta$) et est accompagné d'un signal D d'intensité très faible. D'après ce qui précède ce signal C a été attribué principalement à des espèces en symétrie octaédrique extérieure, subissant des interactions dipolaires dues à des spins électroniques provenant de V(IV). Etant donné la présence du signal D de faible intensité, ces espèces octaédriques pourraient correspondre à des espèces vanadophosphates.

Aucun signal correspondant à des V(V) en symétrie tétraédrique n'apparaît.

Le V(V) de $\text{Na}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à 320°C est donc en partie sous forme d'espèces vanadophosphates. Des espèces V(V) en symétrie octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin semblent cependant être majoritaires. En effet un spectre IR indique la persistance d'un épaulement à 1075cm^{-1} .

Ce catalyseur présente des performances médiocres en test d'ODH dues à une chute rapide de la sélectivité en AMA. Ces performances médiocres sont corrélables à l'absence de signal tétraédrique. **Le sodium ne favoriserait pas la formation d'espèces lacunaires.**

---> *Le sel d'argent $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ fraîchement préparé présente un spectre comparable à l'hétéropolyacide de départ, avec cependant une légère augmentation de la distance A-A' et de la largeur à mi-hauteur du signal A (Figure IV.9).*

L'échantillon traité à 200°C présente en large bande une augmentation de la largeur à mi-hauteur du signal A, augmentation due à une diminution du degré d'hydratation. Le spectre MAS par contre présente comparativement à l'échantillon frais une très mauvaise résolution. Des distorsions importantes dès 200°C sont envisageables (Figure IV.10). **Pour le sel d'argent $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ une étape de réarrangement semble s'effectuer donc dès 200°C , mais le vanadium (V) reste principalement en symétrie octaédrique.** Par ailleurs l'ATG du sel d'argent ne présente pas de pallier dû à la perte d'eau de constitution, un réarrangement précoce par rapport à l'acide est donc tout à fait envisageable (Figure II.7).

L'échantillon traité à 320°C fait apparaître en RMN large bande des signaux C et D en présence d'un signal A intense, le premier présentant tout comme pour le sel de sodium une largeur à mi-hauteur importante. Des interactions dipolaires noyau-électron doivent donc se produire.

En RMN MAS les différentes vitesses de rotation donnent deux pics stables situés à : $\delta_{iso} = -560\text{ppm}$ et $\delta_{iso} = -690\text{ppm}$. Ce spectre est tout à fait comparable au spectre de

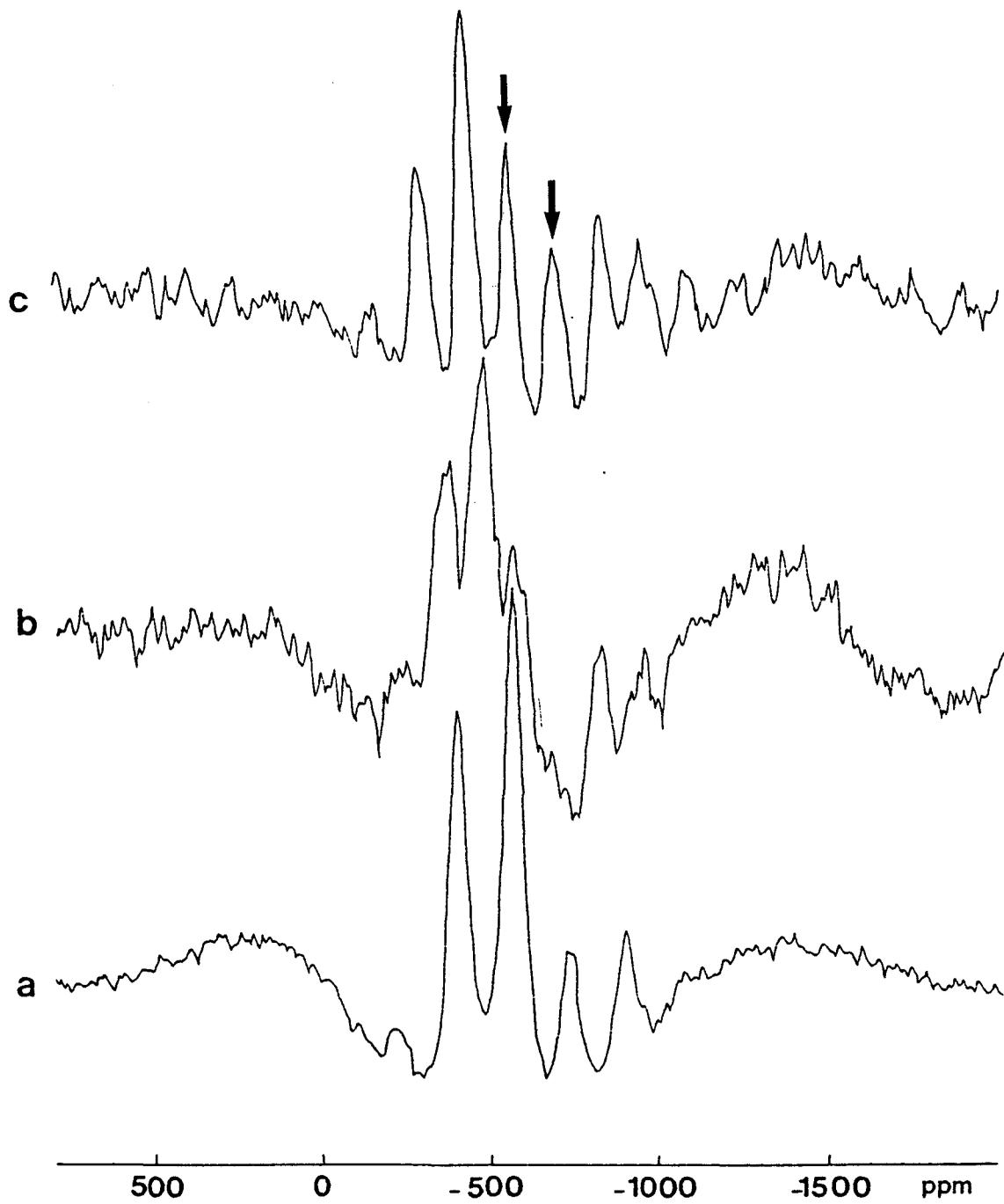


Figure IV.10. Spectres RMN ^{51}V MAS de $\text{Ag}_{1.5}\text{H}_{2.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ a) frais et traité sous air sec à b) 200°C 1h et c) 320°C 1h

$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à 260 ou 280°C.

Un traitement à 350°C donne des spectres identiques tant en RMN large bande qu'en RMN MAS.

Le vanadium du sel d'argent traité à 320°C se présente sous trois formes:

- des vanadiums octaédriques à l'intérieur de l'unité de Keggin (IR)
- des vanadiums octaédriques à l'extérieur de l'unité de Keggin subissant des interactions dipolaires noyau-électron
- des vanadiums en symétrie tétraédrique à l'extérieur de l'unité de Keggin subissant des interactions électroniques de type collectif.

Le sel d'argent présente des résultats catalytiques tout à fait comparables à l'acide et au sel neutre de cuivre. L'absence de vanadium en symétrie tétraédrique sans interactions noyau-électron serait responsable de ces performances médiocres.

b) Evolution des intensités RMN ^{51}V pour différents sels $\text{M}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ avec $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Hg}, \text{Pd}$

Les trois sels $\text{Pd}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{Hg}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traités à 320°C présentent des intensités relatives des signaux A, B, C et D tout à fait comparables (Tableau IV.7 et Figure IV.11).

Tableau IV.7. Intensités relatives (%I) des raies RMN ^{51}V large bande de différents sels $\text{M}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traités à 320°C sous air sec; comparaison avec leurs performances en test d'ODH de l'AIB.

Hétéropolycomposé traité à 320°C 1 heure sous air sec	% I _C ($\Delta H_{1/2}$)	% I _A ($\Delta H_{1/2}$)	% I _B ($\Delta H_{1/2}$)	% I _D ($\Delta H_{1/2}$)	C _{AIB} (%)	S _{AIA} (%)
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	30(3.3)	10	15	45(8.5)	95	74.5
$\text{Hg}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	23(3.3)	4	38	35(7.7)	81	63.7
$\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	15(2.9)	15	45	25(6.9)	84	60.6
$\text{Pd}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	19(3.3)	16	38	27(8.4)	41	61.3

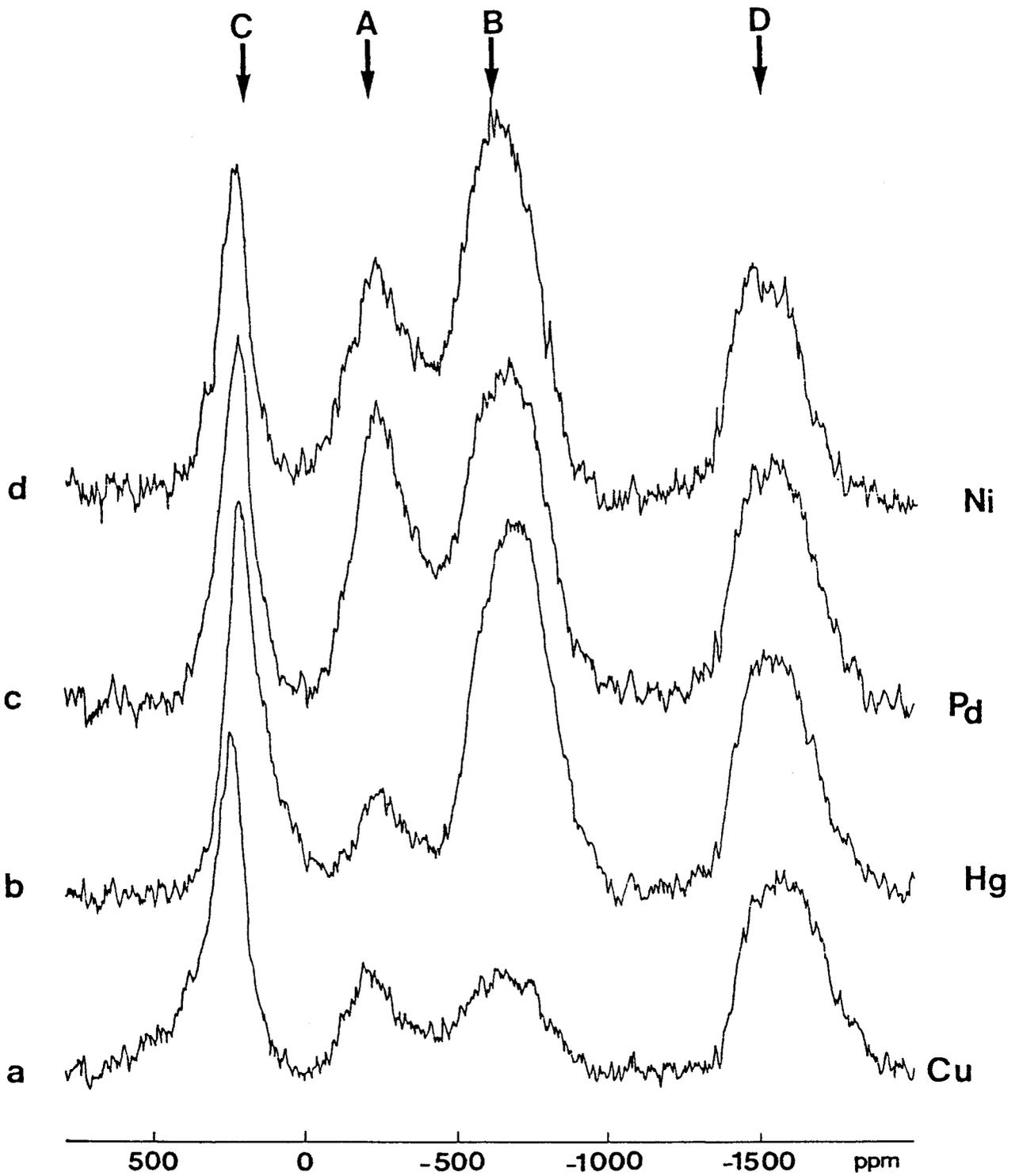


Figure IV.11. Spectres RMN ^{51}V large bande de différents sels $\text{M}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traités à 320°C sous air sec 1 heure avec M a) Cu, b) Hg, c) Pd et d) Ni

Un signal B intense persiste au détriment des signaux C et D. Les interactions électroniques de type collectif sont plus faibles que pour le sel acide de cuivre. Cette observation s'accompagne d'une sélectivité en acide méthacrylique constante autour de 61% quel que soit le contre-ion. L'acide présente des résultats relativement proches de ces trois sels avec cependant un signal B quelque peu plus intense, qui peut expliquer une conversion en acide isobutyrique supérieure de 10 points.

Le sel acide de cuivre passé en test durée de vie, donc synthétisé suivant la méthode "sulfate de baryum", est le seul échantillon de la série à présenter des signaux C et D aussi importants, tout en conservant la présence de signaux A et B. Le Cu(II) favorise le transfert électronique entre les atomes de vanadium et les unités de Keggin.

IV. B. 5. DISCUSSIONS

De cette étude il apparaît parmi un ensemble d'hétéropolycomposés traités à 320°C sous air sec que le vanadium peut se situer sous 4 ou 5 formes, cette ambiguïté étant due au fait qu'il est souvent difficile de trancher entre la présence simultanée ou non du vanadium octaédrique dans ou hors de l'unité de Keggin:

-vanadium octaédrique inter-Keggin et/ou vanadium octaédrique hors unité de Keggin appartenant à des espèces vanado-phosphate.

-vanadium octaédrique appartenant à des espèces VOPO₄ avec interaction dipolaire noyau-électron

-vanadium tétraédrique hors unité de Keggin

-vanadium tétraédrique hors unité de Keggin avec des interactions noyau-électron de type collectif (avec un aspect antiferromagnétique)

Le cuivre en substitution de 1 H⁺ est l'élément présentant le meilleur "équilibre" entre ces différentes espèces. De plus contrairement à l'acide il présente un spectre au bout d'1 heure qui est conservé après 12 heures de traitement. Cette observation semble bien liée à la stabilité de l'hétéropolycomposé.

Le contre-ion Cu(II) apparaît d'après le test catalytique et l'étude en RMN ⁵¹V comme le cation hors normes au milieu des sels acides. Cet état peut s'expliquer par une interaction vanadium-cuivre particulière, interaction entraînant une augmentation de la conductivité électronique.

D'une part le cuivre apparaît comme favorisant la labilité des oxygènes dans les espèces

l'eau seraient également favorisées par un état lacunaire en oxygène, état induit par le cuivre(II).

Les interactions électroniques de type collectif apparaissent comme indispensables à une bonne catalyse, en favorisant les transferts électroniques elles permettent la réduction et la réoxydation de l'ensemble du catalyseur.

Le cuivre serait donc un contre-ion très intéressant, il est capable d'induire à la fois des transferts électroniques et des transferts ioniques par l'intermédiaire de la formation de lacunes.

Contrairement au cuivre un contre-ion tel que le sodium ne semble pas favoriser la formation d'espèces lacunaires (spectre RMN ^{51}V ne présentant pas d'espèces tétraédriques) et supprime les interactions noyau-électron de type collectif.

REFERENCES

- (1) O.Watzenberger, G.Emig and D.T.Lynch, *J. Catal.* 124,247-258 (1990)
- (2) Otake and Onoda, *Proceed 7th Int. Cong. Catal. Part B* 780-791 (1980)
- (3) C.Marchal, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI* (1991)
- (4) S.Akimoto, H.Ikeda, A.Otake and E.Echigoya, *J. Catal.* 89, 196-208 (1984)
- (5) O.B.Lapina, V.M.Mastikin, A.A.Shubin, V.M.Krasilnikov and K.I.Zamaraev, *Progress in NMR Spectroscopy*, 24, 457-525 (1992)
- (6) R.Fricke, H.G.Jerschkewitz and G.Öhlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.I*, 3479-3490, 82 (1986)
- (7) C.Rocchiccioli-Deltcheff and M.Fournier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 3913-3920, 87 (24) (1991)
- (8) L.R.Le Coustumer, B.Taouk, M.Le Meur, E.Payen, M.Guelton and J.Grimblot, *J. Phys. Chem.* 92, 1230 (1988)
- (9) B.Taouk, D.Ghoussoub, A.Bennani, E.Crusson, M.Rigole, A.Abou-Kais, R.Decressain, M.Fournier, M.Guelton, *J. Chim. Phys.* 89, 435-44 (1992)
- (10) D.Casarini, G.Centi, P.Jiru, V.Lena and Z.Tvaruzkova, *J. Catal.* 143, 325-344 (1993)
- (11) B.Taouk, *Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois* (1988)
- (12) A.P.Legrand, *J. Chim. Phys.* n°10, 84 (1987)
- (13) H.Eckert, I.E.Wachs, *J. Phys. Chem.* 93, 6796-6805 (1989)
- (14) N.J.Clayden, *Chemica Scripta* 28, 211-227 (1988)

- (15) S.W.Homans, A Dictionary of Concepts in NMR, Clarendon Press. Oxford (1989)
- (16) C.A.Fyfe, Solid State NMR for Chemists, C.F.C. Press Canada (1983)
- (17) A.P.M.Kentgens, J.L.M.Lemmens, F.M.M.Geurts and W.S.Veeman Journal of Magnetic Resonance 71, 62-74 (1987)
- (18) A.Abragam, Les Principes du Magnétisme Nucléaire, Presses Universitaires de France (1961)
- (19) V.M.Mastikin and K.I.Zamarev, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 152, 59-80 (1987)
- (20) B.Mahipal Reddy, E.Padmanabka Reddy, S.T.Srinivas, V.M.Mastikin, A.V.Nosov and O.B.Lapina, J. Phys. Chem. 96, 7076-7078 (1992)
- (21) M.Nabavi, F.Taulelle, C.Sanchez and M.Verdaguer, J. Phys. Chem. Solids, 51, n°12, 1375-1382 (1990)
- (22) B.Taouk, M.Guelton, J.Grimblot and J.P.Bonnelle, J. Phys. Chem. 92, 6700 (1988)
- (23) G.Centi, D.Pinelli, F.Trifiro, D.Ghoussoub, M.Guelton and L.Gengembre, J. Catal. 130, 238-256 (1991)
- (24) G.Centi, S.Perathoner, F.Trifiro, A.Aboukais, C.F.Aïssi and M.Guelton, J. Phys. Chem. 96, 2617-2629 (1992)
- (25) G.Öhlmann et al. (Editors), Catalysis and Adsorption by Zeolites, Elsevier Publishers Amsterdam (1991)
- (26) F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H.Eckert and D.A.Jefferson, J. Solid State Chem. 90, n°2 (1991)
- (27) G.Centi, Y.Lena and F.Trifiro, D.Ghoussoub, C.Aïssi, M.Guelton, J.P.Bonnelle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (15), 2775-2782 (1990)

(29) D.Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois (1990)

(30) P.P.Man, Thèse d'Etat, Paris VI (1986)

(31) D.Ballivet-Tkatchenko, G.Delahay and J.L.Parize, Chem. Mater. 5, 1157-1161 (1993)

(32) C.Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)

V. CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU CUIVRE

V.A. LA TECHNIQUE RPE APPLIQUEE AU CAS DU SEL DE CUIVRE

Les résultats de test (Chap. III) donnent à penser que le cuivre tout comme le vanadium est une espèce augmentant le pouvoir catalytique de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$. Les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées précédemment (II.3) permettent de déterminer la nature des entités polyanioniques. En revanche, elles se révèlent impuissantes pour déterminer l'environnement des atomes de cuivre. L'emploi d'une technique plus spécifique s'avère donc nécessaire.

La RPE apparaît comme une technique de choix; en effet, elle permet d'étudier les espèces paramagnétiques, comme le Cu(II) , qui existent à l'intérieur ou à la surface du catalyseur. Du fait de sa grande sensibilité, elle permet l'étude d'entités paramagnétiques même en faible concentration.

Dans le cas des sels de cuivre de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$, deux ions paramagnétiques sont présents Cu^{2+} et V^{4+} (réduction du V^{5+}). Les raies du cuivre sont prédominantes avant test catalytique et elles ont une forte tendance à masquer les raies du vanadium. L'étude par RPE du vanadium des hétéropolyanions de type Keggin ne contenant pas de cuivre a été largement effectuée par l'équipe de Paris (1, 2, 3).

V.A.1. PRESENTATION DE LA TECHNIQUE

La RPE est l'absorption résonante de radiations micro-ondes par des ions paramagnétiques ou molécules dans un champ magnétique statique (4, 5). Le spectre RPE est obtenu par balayage du champ magnétique extérieur et à une fréquence micro-onde fixe dans la gamme 9-10GHz (bande X).

Les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ et $\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$ sont des systèmes présentant deux niveaux d'énergie dus à un centre paramagnétique ayant un spin électronique $S = 1/2$. C'est un exemple de doublet de Kramer dégénéré (c'est à dire même niveau d'énergie dans un champ magnétique nul) et dont les niveaux d'énergie peuvent être seulement séparés par l'application d'un champ magnétique (Figure V.1). La différence ΔE entre ces deux sous niveaux est égale à:

$$\Delta E = g\beta B$$

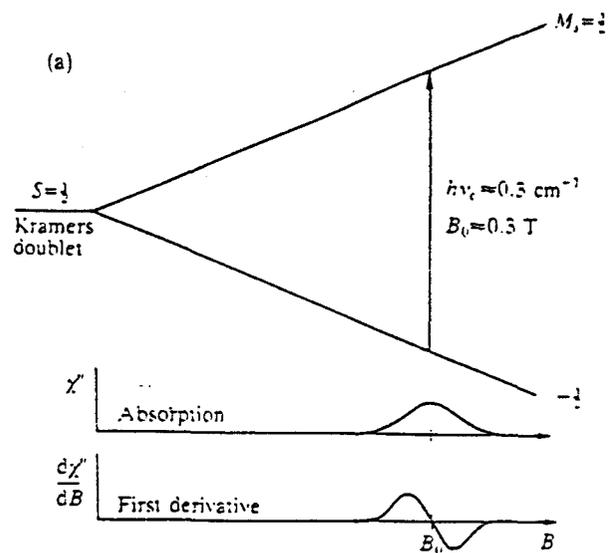


Figure V.1. Application d'un champ magnétique sur un système à deux niveaux

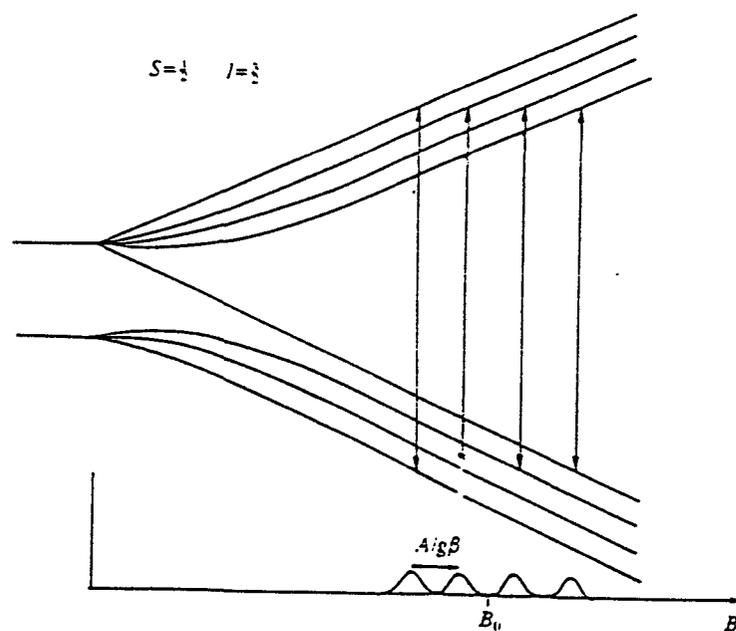


Figure V.2. Variation du champ magnétique des niveaux d'énergie $S = 1/2$, $I = 3/2$. Dans cette figure les interactions hyperfines sont supposées isotropes.

La résonance paramagnétique électronique consiste à induire des transitions (permises par la règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$) entre les deux sous-niveaux m_s en utilisant une source microonde génératrice de photons de fréquence ν . Le spectre expérimental correspond à la première dérivée du signal d'absorption.

Si les ions observés possèdent des noyaux ayant un spin nucléaire I non nul, celui-ci pourra interagir avec le spin électronique. L'interaction électron-noyau est dite **hyperfine**. Les transitions RPE ayant lieu sans changement de spin nucléaire (règle de transition permise: $\Delta m_s = \pm 1$; $\Delta m_I = 0$), il sera observé expérimentalement $(2I+1)$ raies espacées de la constante de couplage hyperfin A . Pour le Cu(II) le spin nucléaire est $I=3/2$, ainsi chaque état électronique est éclaté en quatre sous-niveaux (Figure.V.2).

Pour observer ce couplage hyperfin il est nécessaire d'avoir une localisation suffisante de l'électron sur le noyau et une bonne dispersion des entités paramagnétiques. Un échange trop important de l'électron entraînera un moyennage du couplage hyperfin et en conséquence sa disparition.

L'interaction de deux électrons non appariés (électrons appartenant à des espèces différentes ou non) a été intensivement étudiée aussi bien par les physiciens que par les chimistes (6, 7). Les deux électrons peuvent se coupler pour donner au système deux états: un état singulet ($S=0$) qui est diamagnétique et un état triplet ($S=1$) paramagnétique. Les propriétés magnétiques d'un tel système ressemblent donc à celles d'ions paramagnétiques de spin électronique $S=1$.

Ainsi les ions Cu^{2+} (d^9) et/ou V^{4+} (d^1) présents dans un solide peuvent former des dimères par la mise en commun de leurs électrons non appariés et se comporter comme une espèce de spin électronique total $S=1$.

Ces paires sont représentées (Figure V.3.) par deux signaux à champ central dus aux transitions permises $\Delta m_s = \pm 1$ et par un signal à champ moitié (d'intensité beaucoup plus faible) dû à la transition interdite $\Delta m_s = \pm 2$.

Position, largeur et forme de raies reflètent les interactions de l'électron célibataire avec son environnement local:

- Interactions avec les orbitales électroniques: couplage spin-orbite. Cette interaction entraîne un déplacement de la position des raies RPE.

- Interactions avec les autres électrons célibataires: il s'agit d'interactions dipolaires directes responsables de la largeur des raies.

- Interactions avec les noyaux: couplage hyperfin si l'électron interagit avec le noyau auquel il appartient, ou super hyperfin s'il s'agit d'un noyau voisin.

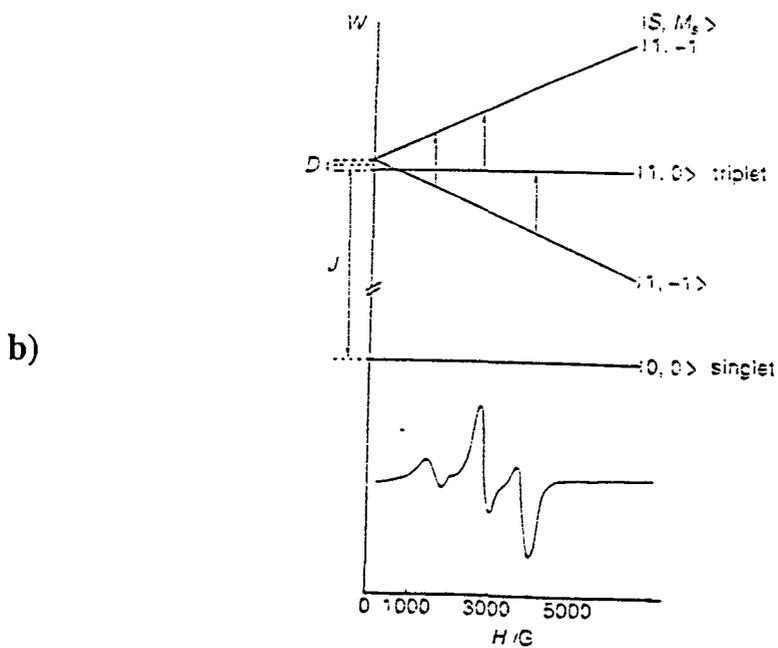
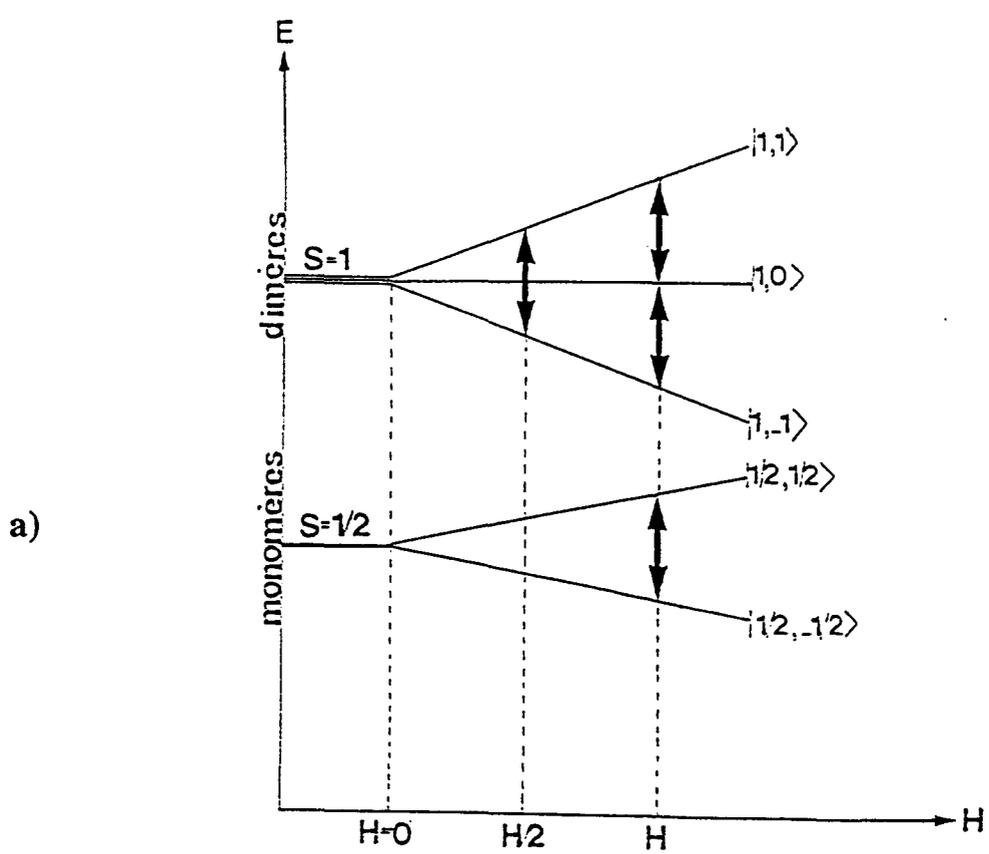


Figure V.3. Diagramme d'énergie pour les espèces monomères de spin électronique $S=1/2$ et leurs dimères de spin électronique $S=1$ a) sans interaction dipolaire et b) avec interaction dipolaire (139).

V.A.2. APPLICATION DE LA TECHNIQUE AU CAS DU CUIVRE (II)

La RPE semble être une très bonne technique pour étudier le comportement morphologique des catalyseurs à base de cuivre. Généralement 3 types d'espèces cuivre peuvent être mises en évidence dans les solides (poudres): les monomères, les dimères et les agglomérats (8, 9).

Les monomères sont mis en évidence par un signal à champ central (~3300G) (Figure V.2). De plus ce signal est généralement anisotrope. On définit alors les positions $g_{//}$, g_{\perp} et les constantes de couplage hyperfin $A_{//}$ et A_{\perp} .

Les dimères sont représentés par deux signaux RPE (Figure V.3):

---> un premier à champ central qui se superpose au signal de monomères correspondant à la transition permise $\Delta m_s = \pm 1$. Le caractère anisotrope et le couplage hyperfin apparaissent théoriquement dans ce signal.

---> un second peu intense à champ moitié (~1750G) correspondant à la transition interdite $\Delta m_s = \pm 2$: image du signal à champ central.

Enfin la formation d'agglomérats s'accompagne d'un élargissement du signal central entraînant une diminution apparente d'intensité. Cet élargissement fréquent avec des métaux de transition, est dû à une forte interaction dipolaire entre les entités paramagnétiques. Un tel effet se produit lorsque les espèces paramagnétiques sont trop proches l'une de l'autre et en grande quantité. Ainsi l'oxyde CuO (10) ne peut être détecté par RPE à cause du temps de relaxation très court des ions Cu(II) dans le réseau, ceci étant dû à de fortes interactions dipolaires magnétiques.

Le facteur g , le paramètre hyperfin A , leur anisotropie et l'intensité I sont des éléments importants de la caractérisation d'un spectre.

g est défini par la relation:

$$h\nu = g\beta B \quad (1)$$

où h est la constante de Planck, ν la fréquence microonde, β le magnéton de Bohr et B le champ résonant.

A mesure la distance entre deux raies hyperfines et s'exprime en gauss.

I peut être obtenu par une double intégration du signal dérivé.

V.A.3. PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E9 muni d'une double cavité rectangulaire permettant la prise de spectre simultanée pour l'échantillon et la référence (Strong Pitch). Le signal de l'échantillon est modulé à 100KHz. Le spectromètre fonctionne en bande X et sa fréquence résonante est voisine de 9.35GHz. Les mesures sont effectuées avec un tube en quartz de diamètre 4mm.

Les échantillons à analyser sont traités sous atmosphère contrôlée d'oxygène avec une montée en température de 200°C/h, sauf pour les échantillons à 25°C qui n'ont subi aucun prétraitement. Le réacteur est conçu de telle façon que l'analyse soit réalisée "in-situ", précaution indispensable dans le cas des hétéropolycomposés.

Les mesures du facteur g et de l'intensité relative sont faites par comparaison du signal de l'échantillon et du signal du Strong Pitch (élément de référence de Varian où $g=2.0028$). D'après l'équation (1) on obtient $B_{SP}=3303G$ nous permettant ainsi de calculer le g de l'échantillon comme suit:

$$g_{ech} \times B_{ech} = g_{sp} \times B_{sp} \quad (2)$$

L'intensité relative des raies est mesurée en réalisant une double intégration du spectre et ceci par rapport à un composé de référence. Ici le $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ traité à 100°C est pris comme référence du fait de la bonne définition de son spectre. Son nombre de spins (ou intensité) N_{ref} est calculé en annexe 1. Le nombre de spins par rapport à N_{ref} est donné par l'équation suivante:

$$N = \frac{G_{ref}}{D_{ref}} \times \frac{H_{ref}^{sp}}{G_{ref}^{sp}} \times \frac{D}{G} \times \frac{G_{sp}}{H_{sp}} \times \left(\frac{\Delta B}{\Delta B_{ref}} \right)^2$$

Avec:

G_{ref} et G les gains du signal de référence et de l'échantillon

D_{ref} et D les valeurs des doubles intégrales du signal de référence et de l'échantillon

H_{ref}^{sp} et H_{sp} les hauteurs des signaux du strong pitch de la référence et de l'échantillon

G_{ref}^{sp} et G_{sp} les gains du strong pitch de référence et de l'échantillon

ΔB_{ref} et ΔB les fenêtres spectrales

Il est à noter que l'appareil est réglé pour chaque échantillon (accord de la cavité résonante). Il est très difficile de régler le pont hyperfréquence pour les échantillons massiques fraîchement préparés, du fait de la forte humidité de ces échantillons.

V.B. LE SEL DE CUIVRE

V.B.1. EVOLUTION DU SPECTRE DU $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ MASSIQUE SYNTHESE SULFATE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT

La figure V.4. montre les spectres RPE obtenus à température ambiante de l'échantillon $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ traité à différentes températures sous flux d'oxygène. Les signaux intenses centrés autour de $g_{iso} > 2,0023$ sont caractéristiques des espèces cuivriques d^9 (6) de symétrie axiale octaédrique plus ou moins distordue avec élongation des ligands ($g_{//} > g_{\perp}$). La structure hyperfine au niveau de la composante parallèle caractérisée par 4 raies (Figure V.4) est plus ou moins résolue et la constante de couplage correspondante ($A_{//}$) varie suivant la température de traitement. A cause de la faible valeur de la constante de couplage perpendiculaire (A_{\perp}) la composante perpendiculaire n'est pas résolue. La nature anisotropique du signal (11) indique bien que le mouvement de l'ion cuivre ou de son environnement est restreint même à température ambiante (état très hydraté).

La structure hyperfine est moins bien résolue à température ambiante et $320^{\circ}C$ qu'à $100^{\circ}C$ et $200^{\circ}C$ (Figure V.4). A température ambiante le spectre est caractéristique de l'ion $Cu(II)$ entouré d'eau dans une matrice solide (12). A $320^{\circ}C$, la baisse de résolution des composantes parallèles est due aux interactions dipolaires spin-spin et aux interactions d'échange du spin électronique entre deux noyaux.

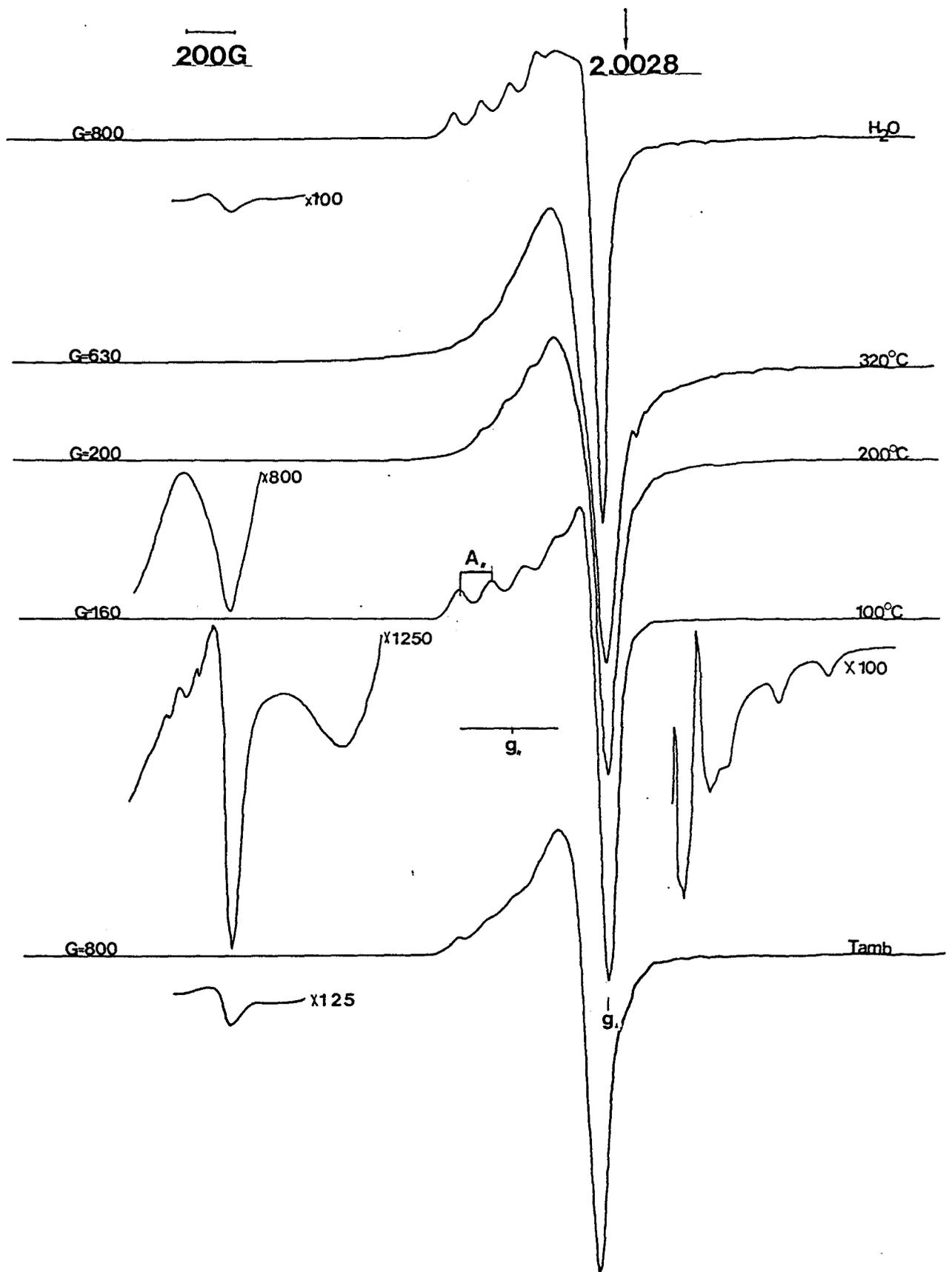


Figure V.4. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures puis réhydraté sous atmosphère saturée d'eau.

Pour des valeurs de g inférieures à celle de l'électron libre ($g < 2.0023$) un signal plus ou moins intense attribué à des V^{4+} est observé. Le paramètre hyperfin $A_{//}$ est de 210G quand le traitement thermique ne dépasse pas 200°C. Cette valeur correspond à un vanadium en symétrie octaédrique. En dessous de 200°C les ions V^{4+} détectés correspondent principalement à des impuretés (2). Des agents réducteurs dans les réactifs utilisés pour la synthèse de l'acide sont susceptibles de réduire le vanadium.

A partir de 200°C la valeur de $A_{//}$ pour le vanadium est égale à 180G et correspond à un vanadium en symétrie octaédrique avec distorsion tétragonale.

De plus des signaux d'intensité très faibles (Figure V.4) sont obtenus à $g_{iso} \sim 4$ pour l'échantillon frais et traité à 100°C ou 200°C. La présence de tels signaux, qui correspondent à des transitions interdites $\Delta m_s = 2$, montre que les ions Cu^{2+} peuvent être aussi sous forme de dimères.

Comme pour le signal à champ central, le signal le mieux résolu à champ moitié est celui correspondant à la température de calcination de 100°C. Dans ce cas les composantes parallèles bien résolues avec $A'_{//} = 70G$ correspondent exactement à la moitié de la valeur de $A_{//}$ à champ normal (Tableau V.1). Ainsi les espèces monomères et dimères sont susceptibles de présenter un environnement identique dans le solide (6). **Il apparaît donc que les ions Cu^{2+} monomères doivent être les précurseurs des paires d'ions Cu^{2+} dans le solide.**

Le signal à champ moitié se déplace vers les bas champs et le signal à champ normal s'élargit avec l'augmentation de la température de traitement, ce qui indique une augmentation de l'interaction dipolaire. **Il y a donc diminution de la distance entre deux espèces cuivre en augmentant la température de traitement de l'échantillon.**

En addition une chute notable de l'intensité N (Tableau V.1) du signal à champ central est observée entre l'échantillon frais et l'échantillon traité à 320°C. Cette chute est accompagnée d'une augmentation de la largeur de pic à pic. De plus le signal à champ moitié disparaît totalement pour l'échantillon traité à 320°C. Il se produit donc un rapprochement des espèces paramagnétiques avec augmentation de l'interaction dipolaire spin-spin. **Il y a donc formation de petits agglomérats d'oxyde de cuivre(II) non détectables en RPE.**

Tableau V.1. Paramètres de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse sulfate en fonction de la température de traitement sous O_2

Température	g//	A//	g	N unités arbitraires	g_{paires}	$A_{//}^V, A_{\perp}^V$
T_{amb}	2.423	115	2.085	1.4	4.183	/
100°C	2.386	138	2.066	1	4.236	210, 90
200°C	2.439	110	2.053	0.8	4.292	180, /
320°C	/	95	2.059	0.7	/	170, /
réhydraté	2.447	115	2.072	0.8	4.219	/

Les paramètres RPE mesurés à partir des spectres (Tableau V.1) montrent bien que la symétrie des ions Cu^{2+} est octaédrique (6). Cette symétrie est plus ou moins distordue suivant la température de traitement.

Quand le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ est calciné à 100°C la constante de couplage croît et devient égale à 140G et le g// est plus faible à 2.386. Pour toutes les autres températures de traitement le A// est de l'ordre de 110G. D'après les courbes de Peisach-Blumberg (13, 14, 18) deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la valeur élevée de A// à 100°C:

- * des ligands chargés négativement remplacent quelques ligands neutres. Le cuivre se rapprocherait des oxygènes chargés négativement.

- * le Cu(II) à 100°C est plus entouré que celui à température ambiante ou traité au dessus de 100°C.

Ce phénomène s'accompagne sur la courbe ATD du $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ d'un pic endothermique à 100°C, et sur la courbe ATG d'un point d'inflexion correspondant à un hydrate intermédiaire d'une relative stabilité à 8 H_2O (Chap.II Figures II.7 et II.8). L'hypothèse la plus vraisemblable est que ces molécules d'eau se positionnent de telle sorte qu'aucune lacune ne subsiste autour du cuivre. Pour un traitement thermique de 320°C un A// de 110G correspond alors à un Cu(II) en symétrie octaédrique lacunaire.

Après réhydratation sous atmosphère saturante d'eau, l'intensité du signal n'augmente que légèrement. Un signal de dimères de très faible intensité est à nouveau présent.

Les interactions dipolaires ou d'échange entre les espèces monomères sont moins importantes car il y a réapparition de la structure hyperfine sur la raie parallèle. La réhydratation agirait principalement sur l'écartement des espèces monomères.

En conclusion, il apparaît, que **40% des espèces cuivre** présentes dans l'échantillon fraîchement préparé **disparaissent** en RPE lorsque celui-ci est traité à **320°C sous oxygène**. Suite à une étude SPX les cuivres présents près de la surface ne sont pas réduits. **Le traitement à 320°C conduirait donc à la formation d'agglomérats d'oxyde amorphe de Cu(II) et de monomères de Cu(II) en symétrie octaédrique lacunaire.** Il apparaît donc important de cerner le rôle de ces monomères et de ces agglomérats.

V.B.2. EVOLUTION DU SIGNAL DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ EN FONCTION DU MODE DE PREPARATION

La RPE semble une bonne technique de caractérisation permettant de suivre la modification éventuelle de l'environnement du cuivre en fonction du mode de préparation. Différentes voies de synthèse ont été envisagées afin d'essayer d'influer sur l'environnement de l'ion Cu(II).

Il est bon de distinguer les modes de préparation suivant deux groupes:

- Synthèses "nitrate", "carbonate" et "sulfate de baryum".
- Synthèse CuBr et CuBr₂

a) Synthèses "nitrate" et "carbonate" comparées à la synthèse "sulfate de baryum"

Les spectres et les paramètres RPE du $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "nitrate" et "carbonate" sont représentés respectivement Figure V.5, Tableau V.2 et Figure V.6, Tableau V.3.

L'évolution des paramètres spectroscopiques selon le mode de préparation ne donne rien de significatif. Il apparaît que l'évolution du signal en fonction de la température de calcination est identique à l'évolution décrite pour la synthèse sulfate. Par contre l'intensité varie quelque peu. Pour les échantillons traités à 320°C l'intensité N diminue dans le sens:

$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse---> "carbonate" > "nitrate" > "sulfate de baryum"

L'intensité est relativement élevée pour les deux méthodes de synthèse "carbonate" et "nitrate" et peut être corrélée à la présence de paires d'ions Cu^{2+} , ce qui n'est pas le cas

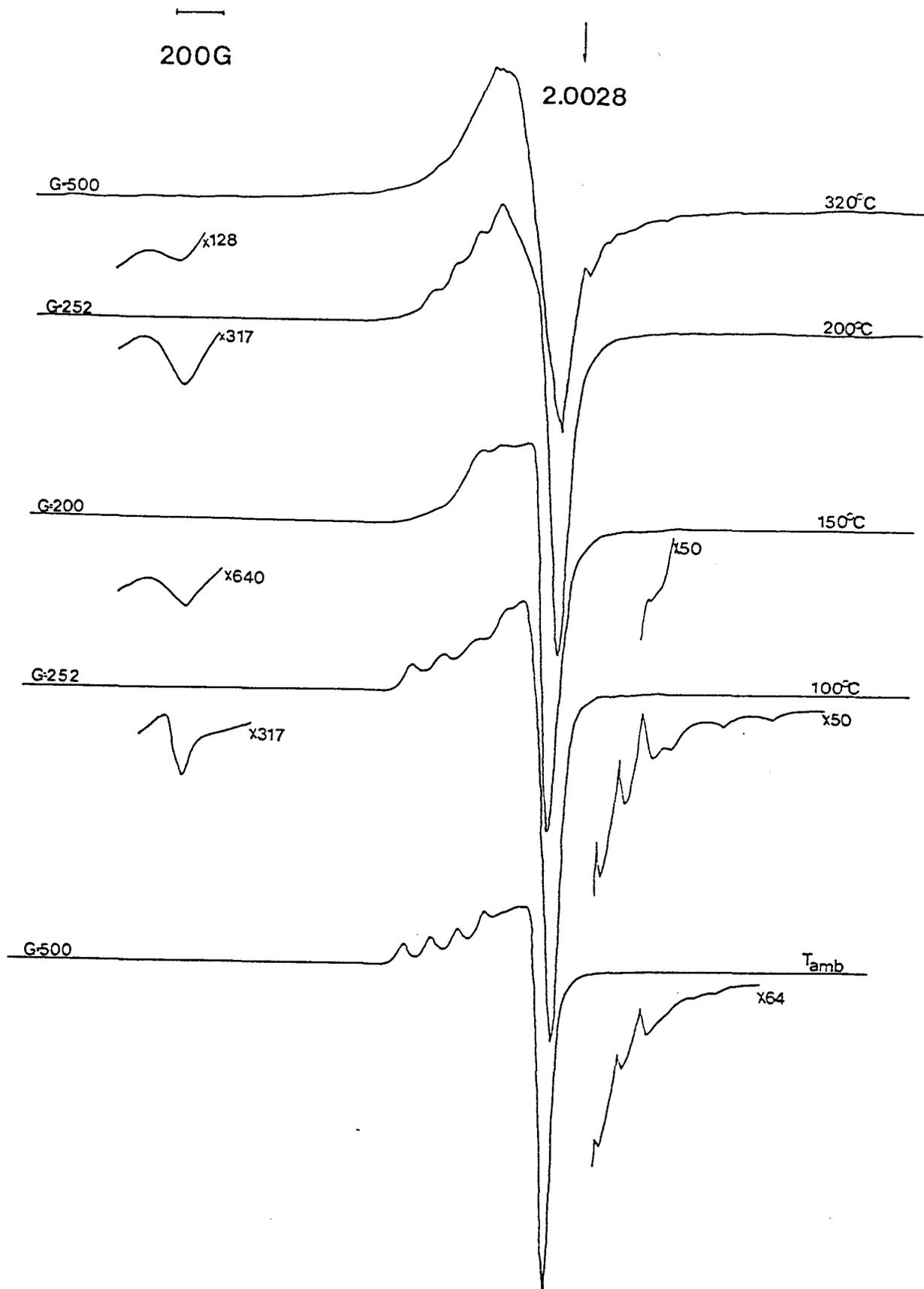


Figure V.5. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "nitrate" fraîchement préparé et calciné à différentes températures sous oxygène

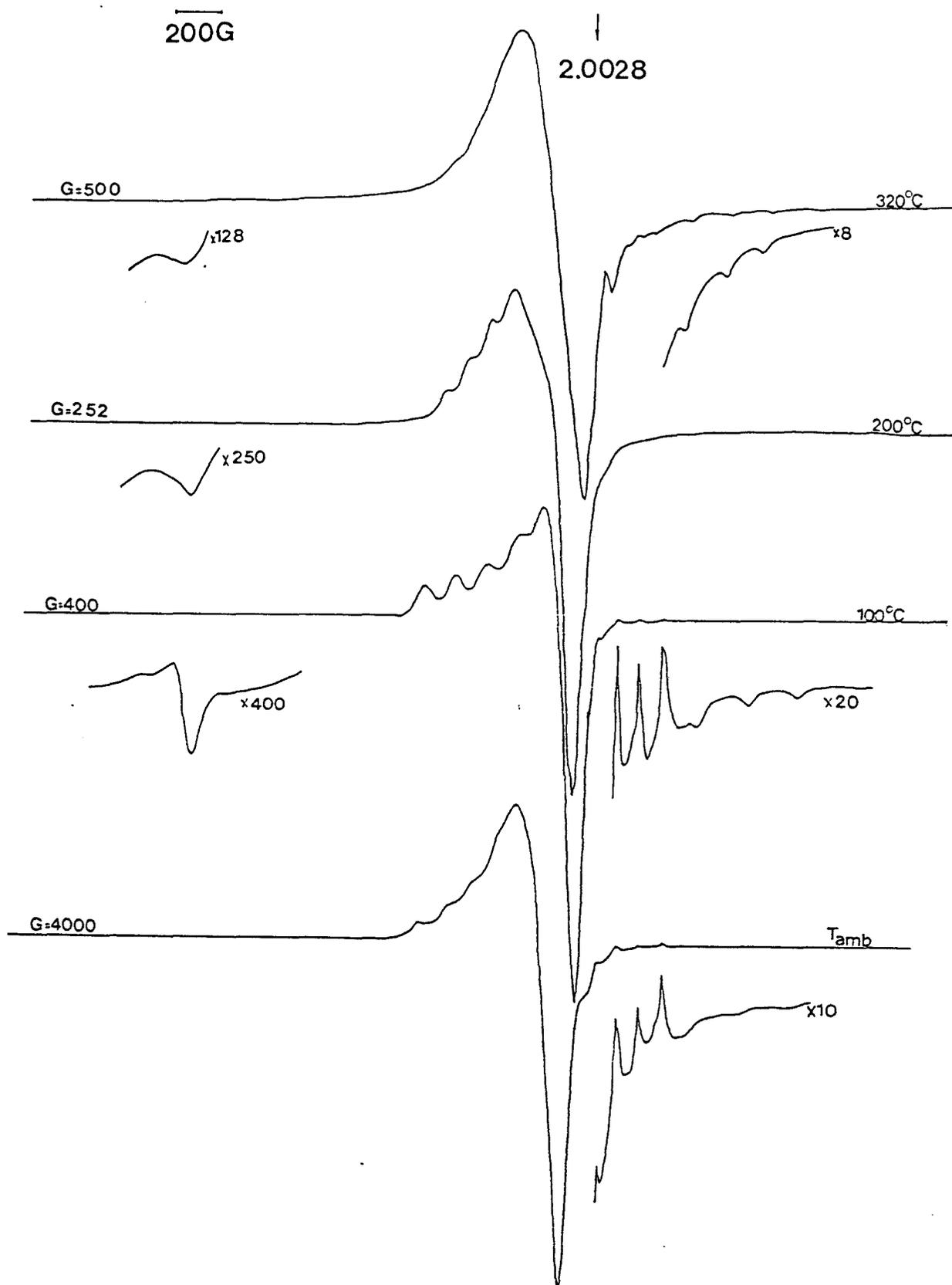


Figure V.6. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "carbonate" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes température de traitement.

Tableau V.2. Paramètres de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "nitrate" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

Température	g//	A//	g	N unités arbitraires	g_paires	A// ^V ,A ₁ ^V
T _{amb}	2.403	116	2.053	1.6	/	200, 90
100°C	2.360	140	2.053	1	4.232	200,90
200°C	2.456	103	2.034	/	4.343	170,/
320°C	/	/	2.033	1	4.372	170,/

Tableau V.3. Paramètres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "carbonate" fraîchement préparé et traité sous oxygène à différentes températures.

Température	g//	A//	g	N unités arbitraires	g_paires	A// ^V ,A ₁ ^V
T _{amb}	2.412	116	2.084	1.6	/	210, 95
100°C	2.369	140	2.040	2.2	4.214	200,95
200°C	2.421	100	2.049	1.5	4.260	/
320°C	/	/	2.024	1.5	/	170,90

pour l'échantillon préparé à partir de la synthèse "sulfate de baryum".

La sélectivité en acétone évolue dans le sens des intensités RPE. Cependant la sélectivité en acide méthacrylique (S_{AMA}) varie dans le sens opposé (Cf. Chap.III Tableau III.3):

$Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ synthèse---> "sulfate de baryum" > "nitrate" > "carbonate"

Il semble donc que la persistance des paires d'ions Cu^{2+} après calcination à $320^{\circ}C$ soit liée à la diminution de la sélectivité en AMA. Un degré d'agglomération important des ions cuivre serait donc nécessaire à la production d'AMA. Une trop grande dispersion des espèces cuivre diminuerait la sélectivité en acide méthacrylique au profit de la sélectivité en acétone.

b) Synthèse $CuBr$ et $CuBr_2$

Les spectres RPE du $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ synthèse " $BrCu$ " et " Br_2Cu " sont donnés respectivement Figure V.7 et Figure V.8. Quel que soit le mode d'ajout du contre-ion sous forme Cu^{+} ou Cu^{2+} , les spectres sont très proches en forme et en intensité. Contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons préparés précédemment, les spectres obtenus à température ambiante et $100^{\circ}C$ sont complexes. En effet il y a superposition de signaux correspondant au vanadium (IV) et de signaux correspondant au cuivre (II).

Ainsi à température ambiante il semble que ces spectres RPE soient la superposition complexe de trois signaux:

- signal large de clusters de vanadiums
- structure hyperfine peu intense de V^{4+} en symétrie octaédrique
- signal anisotrope de $Cu(II)$ difficilement observable sur les échantillons traités à température ambiante et à $100^{\circ}C$

Le cuivre est difficile à distinguer des deux autres signaux. Ce phénomène peut s'expliquer par un effet de coalescence entre le signal de cuivre et le signal de vanadium; effet dû à un rapprochement des espèces vanadium et cuivre avec l'électron plus ou moins proche de l'ion Cu^{2+} ou de l'ion V^{4+} .

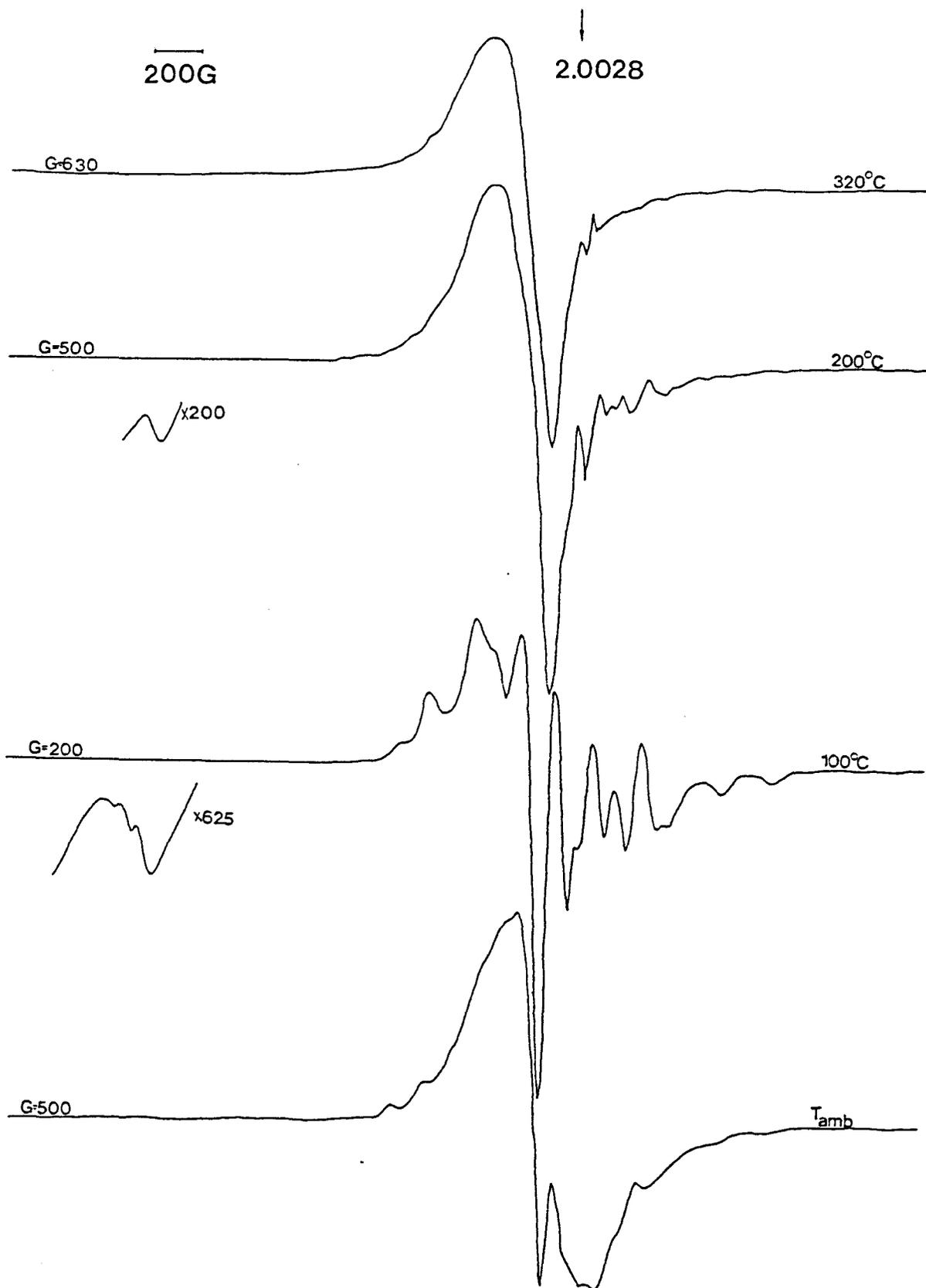


Figure V.7. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "BrCu" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

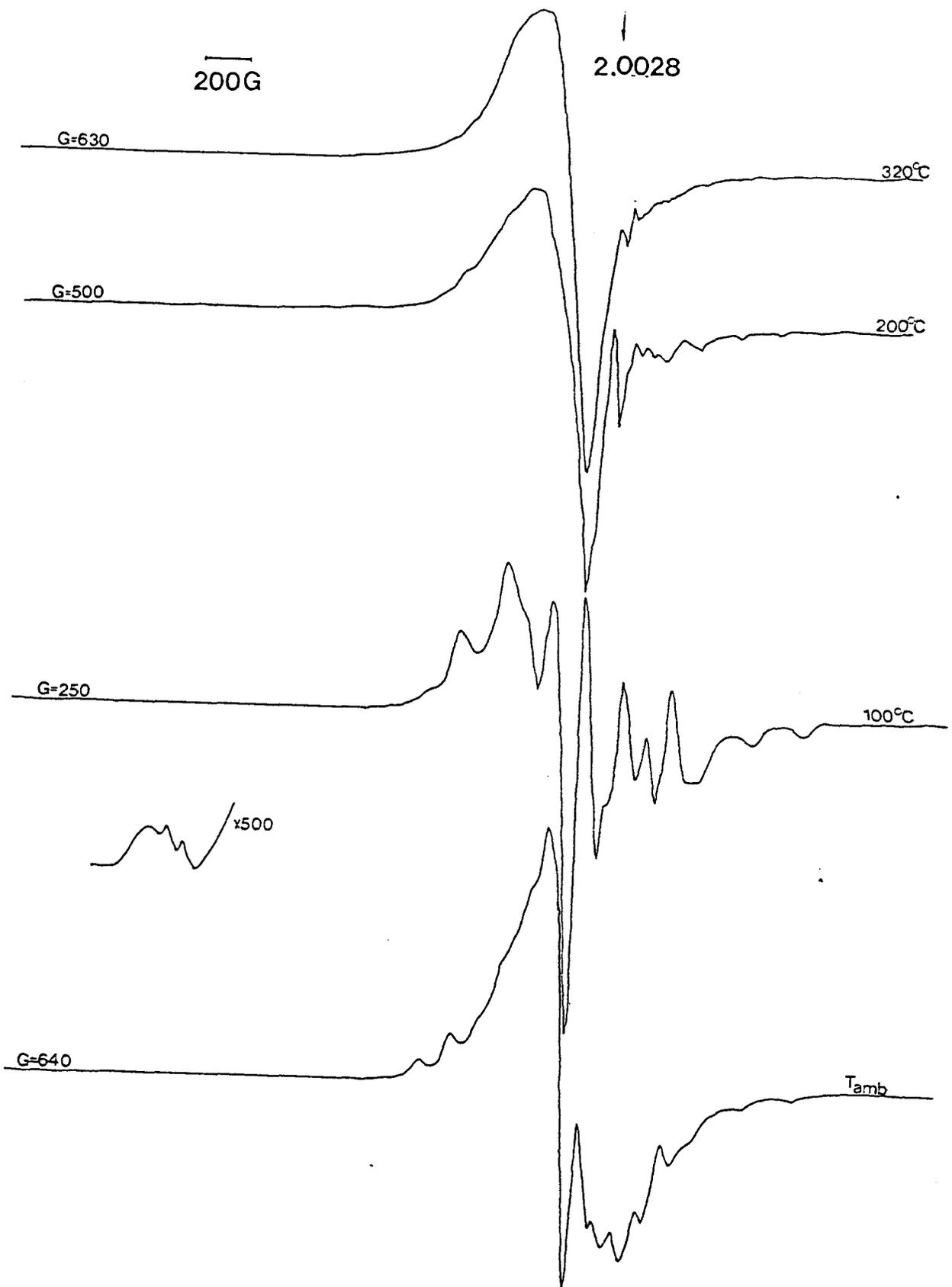


Figure V.8. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse " Br_2Cu " fraîchement préparé et calciné à différentes températures sous oxygène.

En traitant à 100°C sous oxygène c'est le signal large de clusters de vanadium qui diminue au profit de la structure hyperfine. Les espèces V(IV) se réoxydent sous atmosphère oxydante. Des dimères sont alors observés pour les deux méthodes de synthèse à $g=4.232$, mais leur forme avec apparition d'une structure hyperfine est différente d'une paire d'ions Cu^{2+} classique. La superposition des signaux des ions Cu^{2+} et V^{4+} peut impliquer la présence de dimères d'ions différents $\text{VO}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$.

Enfin en traitant l'échantillon à 200 et 320°C l'allure des spectres obtenus est identique aux spectres de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum", "carbonate" et "nitrate". Par contre l'intensité du signal cuivre de l'ordre de 0.5 unité arbitraire est plus faible que pour les trois méthodes de synthèse précédentes.

Ces deux méthodes d'ajout du cuivre provoquent une réduction du vanadium (le bromure est un anion réducteur) et ce en quantité importante. Des clusters de VO^{2+} se forment et entrent en interaction complexe avec les espèces Cu^{2+} . En traitant sous oxygène la majeure partie de ces espèces V(IV) se réoxydent, mais l'intensité du signal des ions Cu(II) des échantillons traités à 320°C reste toutefois plus faible que dans le cas du premier groupe. Deux hypothèses peuvent expliquer cette diminution d'intensité: une partie des ions cuivre est sous forme réduite et/ou il y a formation d'agglomérats de CuO.

Les performances catalytiques sont du même ordre de grandeur que pour la synthèse "carbonate", un degré d'agglomération trop élevé ne favorise pas la sélectivité en acide méthacrylique.

c) Discussion

Quelle que soit la méthode de synthèse du $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ les paires de cuivre sont présentes à 100°C et à 200°C. Mises à part les synthèses "nitrate" et "carbonate" elles disparaissent à 320°C. Cette disparition s'accompagne d'une diminution d'intensité du signal central laissant supposer la formation d'agglomérats.

Les paires de cuivre sont des précurseurs d'agglomération. Une agglomération du cuivre en quantité judicieuse semble nécessaire à l'amélioration de la sélectivité en AMA.

V.B.3. EVOLUTION DU SIGNAL EN FONCTION DE LA TENEUR EN CUIVRE DU SEL MASSIQUE

a) Introduction

Les résultats du test catalytique de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique ont montré que la teneur en espèce Cu(II) jouait un rôle très important tant sur la conversion en acide isobutyrique que sur la sélectivité en acide méthacrylique (Figure II.4). Il est donc apparu essentiel de suivre l'effet de la teneur en cuivre par la technique de résonance paramagnétique électronique.

Les informations obtenues donnent une idée générale sur les espèces cuivre en présence: **monomères, dimères et/ou agglomérats.**

b) Sels acides de cuivre

Les spectres à température ambiante des échantillons $\text{Cu}_{0.25}\text{H}_{3.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (Tableau V.4, Figure V.9) et $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (Tableau V.5, Figure V.10) non traités sont comparables aux spectres de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" (Figure V.4). De même l'évolution de la forme du signal des monomères en fonction de la température de traitement est globalement identique que l'hétéropolyacide soit substitué par 0.25, 0.5 ou 0.7 Cu(II).

L'intensité relative du signal de vanadium par rapport au signal de cuivre augmente lorsque la teneur en cuivre diminue. La structure hyperfine des composantes parallèles du Cu(II) est également mieux résolue lorsque la quantité de cuivre diminue. Ceci est dû à la diminution des interactions d'échange.

Contrairement aux deux autres échantillons les dimères d'ions Cu^{2+} dans $\text{Cu}_{0.25}\text{H}_{3.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sont absents puisque le signal à champ moitié n'est pas observé. Ceci concorde avec le fait que l'intensité du signal à champ central diminue très peu avec la température de calcination (Figure V. 11). Il n'y a donc pas ou très peu d'agglomération des cuivres sur cet échantillon; les cuivres sont répartis de manière uniforme et sont suffisamment éloignés les uns des autres.

Par ailleurs, il convient de noter que les spectres des sels acides de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ présentent un signal à champ moitié (signal caractéristique des paires d'ions Cu^{2+}) jusqu'à des températures de calcination de 200°C. La disparition de ces paires s'accompagne d'une chute d'intensité entre 200 et

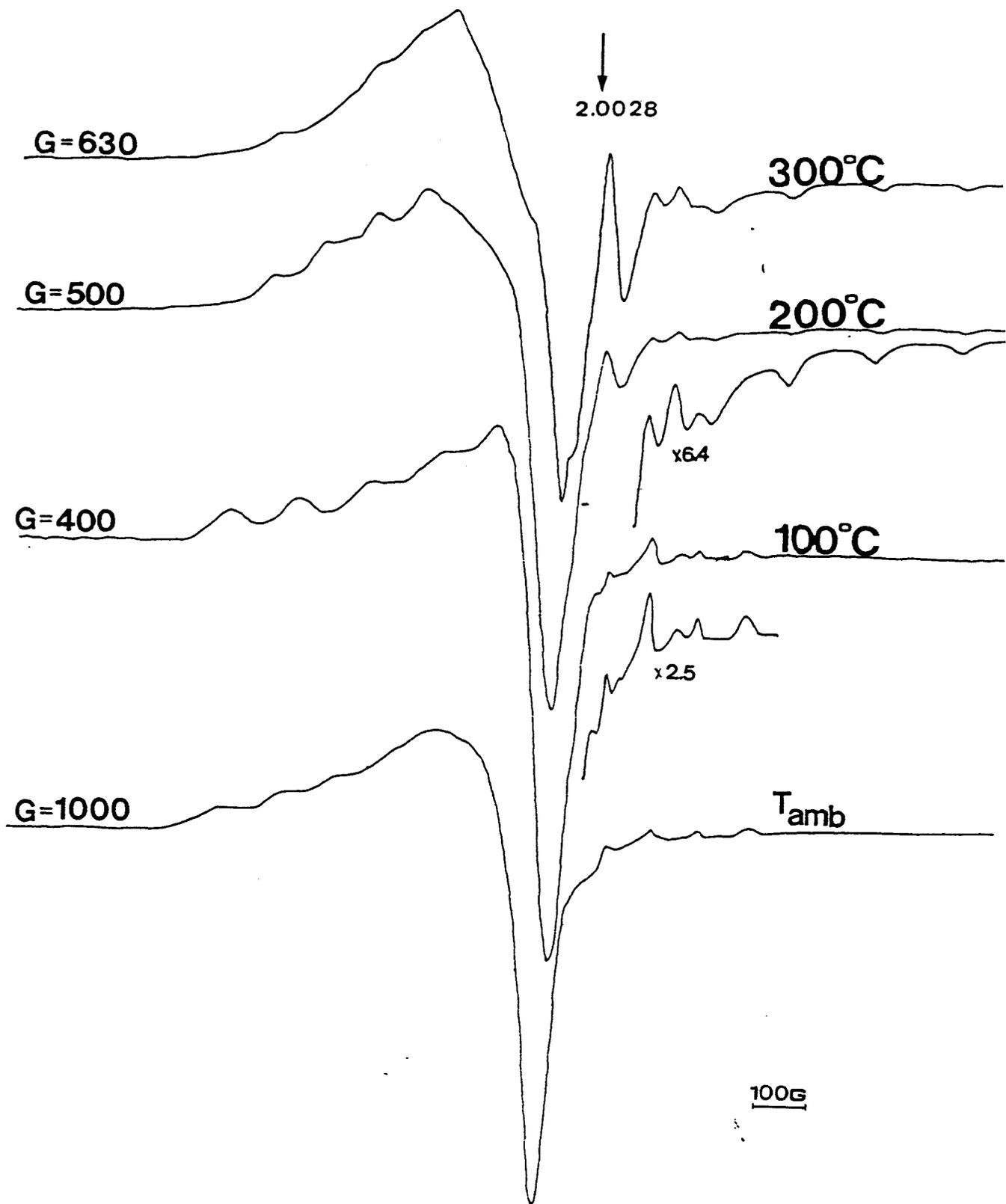


Figure V.9. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.25}\text{H}_{3.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

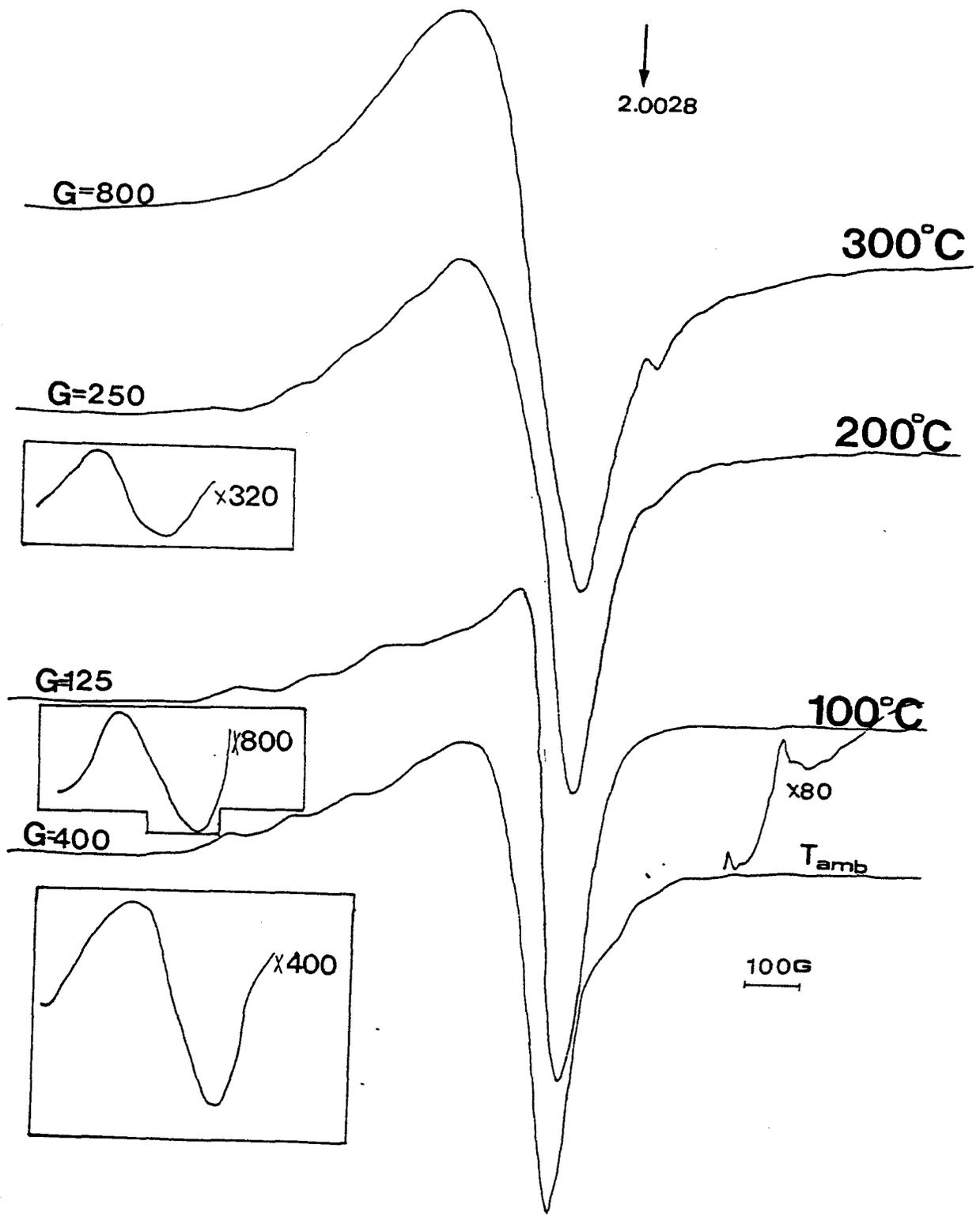


Figure V.10. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

Tableau V.4. Paramètres RPE de $\text{Cu}_{0.25}\text{H}_{3.5}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

Température	g//	A//	g	N unités arbitraires	g _{paires}	A// ^V ,A ₁ ^V
T _{amb}	2.403	112	2.078	0.93	/	190, 60
100°C	2.364	142	2.053	0.89	/	190, 60
200°C	2.356	98	2.053	0.91	/	170,50
320°C	2.356	93	2.046	0.8	/	170,50

Tableau V.5. Paramètres RPE de $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

Température	g//	A//	g	N	g _{paires}	A// ^V ,A ₁ ^V
T _{amb}	2.407	115	2.078	1.6	4.219	/
100°C	2.386	131	2.069	1.65	4.219	/
200°C	/	/	2.058	1.3	4.225	/
320°C	/	/	2.056	0.8	/	/

Tableau V.6. Paramètres RPE de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "résine" fraîchement préparé et calciné sous oxygène à différentes températures.

Température	g//	A//	g	N	g _{paires}	A// ^V ,A ₁ ^V
T _{amb}	/	/	2.046	6.9	4.219	/
100°C	/	/	2.072	6.10	/	/
200°C	/	/	2.059	0.8	/	/
320°C	/	80	2.052	0.3	/	/

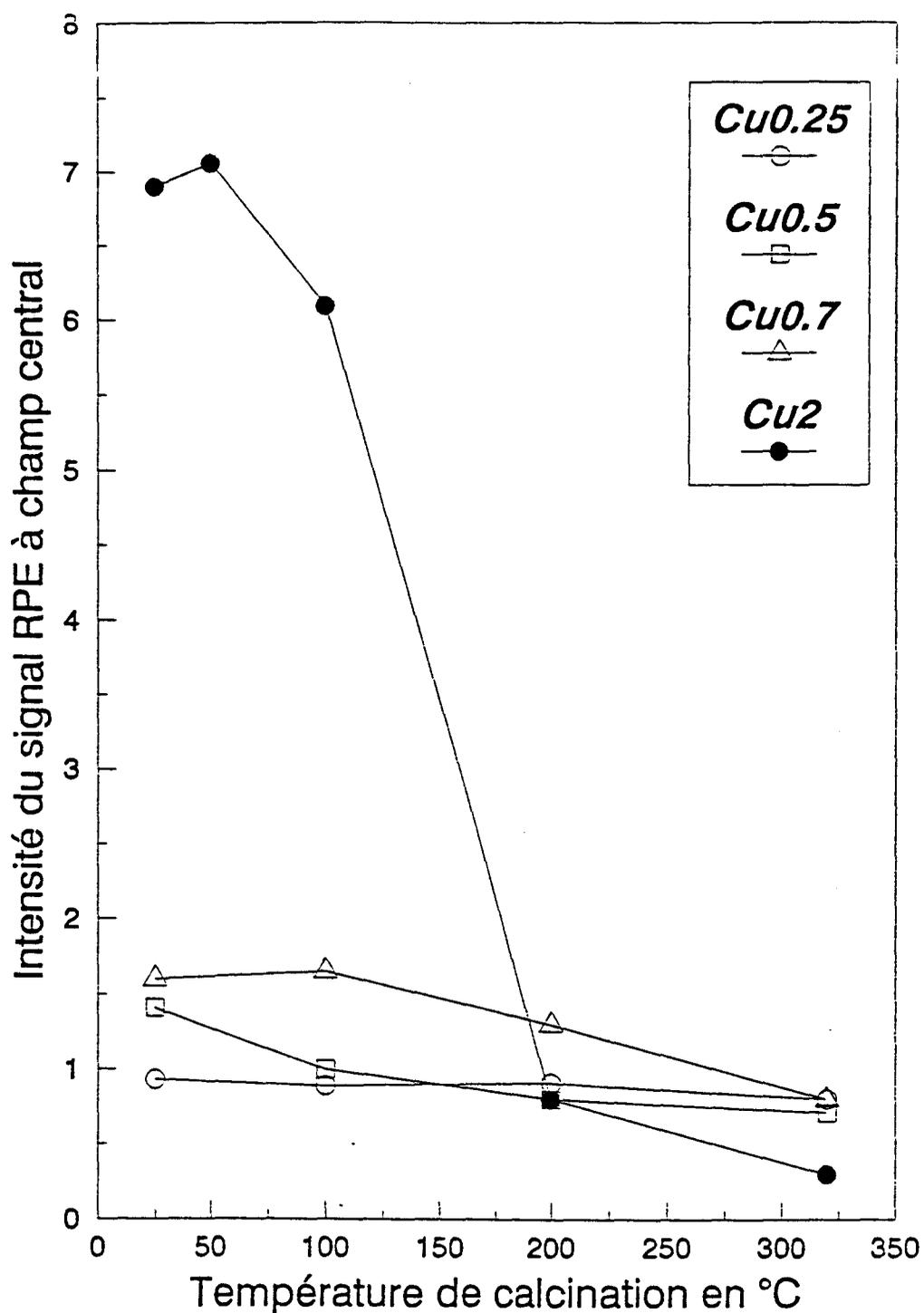


Figure V.11. Evolution de l'intensité relative du signal RPE à champ central en fonction de la température pour les sels massiques de cuivre de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ avec différents teneurs en contre-ion.

320°C et d'une augmentation de la largeur de pic à pic, chute d'autant plus importante que la teneur en cuivre est plus élevée. Toutes ces modifications à 320°C laissent à penser qu'il y a formation d'agglomérats d'espèces cuivre.

La quantité d'agglomérats de Cu(II) évolue dans le sens:

$$\text{Cu}(0.7) > \text{Cu}(0.5) > \text{Cu}(0.25)$$

La sélectivité en acide méthacrylique varie dans le même sens que la quantité d'agglomérats, tandis que la sélectivité en acétone varie en sens inverse (Figure II.4). Ce résultat est similaire à ce qui a été observé sur les sels de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ préparés suivant la méthode "carbonate", "nitrate" ou "sulfate de baryum".

c) Sel neutre de cuivre

Le sel de cuivre $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, du fait de sa forte teneur en espèces Cu(II), présente quelques particularités (8) (Figure V.12).

Quelle que soit la température de calcination du sel de cuivre totalement substitué, le signal à champ central présente une mauvaise résolution de sa raie parallèle. Du fait de la forte teneur en cuivre les interactions entre les ions cuivre sont fortes, entraînant ainsi un échange de spins électroniques entre les espèces Cu(II). Il y a ainsi moyennage des transitions hyperfines.

Les paires de cuivre sont présentes pour l'échantillon frais et traité à 50°C sous oxygène. Leur disparition à 100°C s'accompagne d'une légère chute d'intensité (Figure V.11). Ainsi cette variation indique, que le signal à champ central sans et avec un prétraitement de 50°C est la superposition de deux raies: l'une correspondant aux paires d'ions Cu(II) et l'autre aux ions monomères.

La distance inter-ionique entre deux espèces cuivre(II) constituant un dimère peut ainsi être calculée à partir de l'intensité relative I_{rel} du dimère (14, 15):

$$I_{relative} = \frac{I_{(\Delta m_s=2)}}{I_{(\Delta m_s=1)}} = \frac{A}{r^6} \left(\frac{9,1}{\nu} \right)^2$$

Dans cette équation A est une constante qui dépend de la nature de l'espèce paramagnétique et pour l'ion Cu^{2+} est égale à 21 ± 2 , r est la distance inter-ionique en angstrom et ν mesure la fréquence microonde en gigahertz.

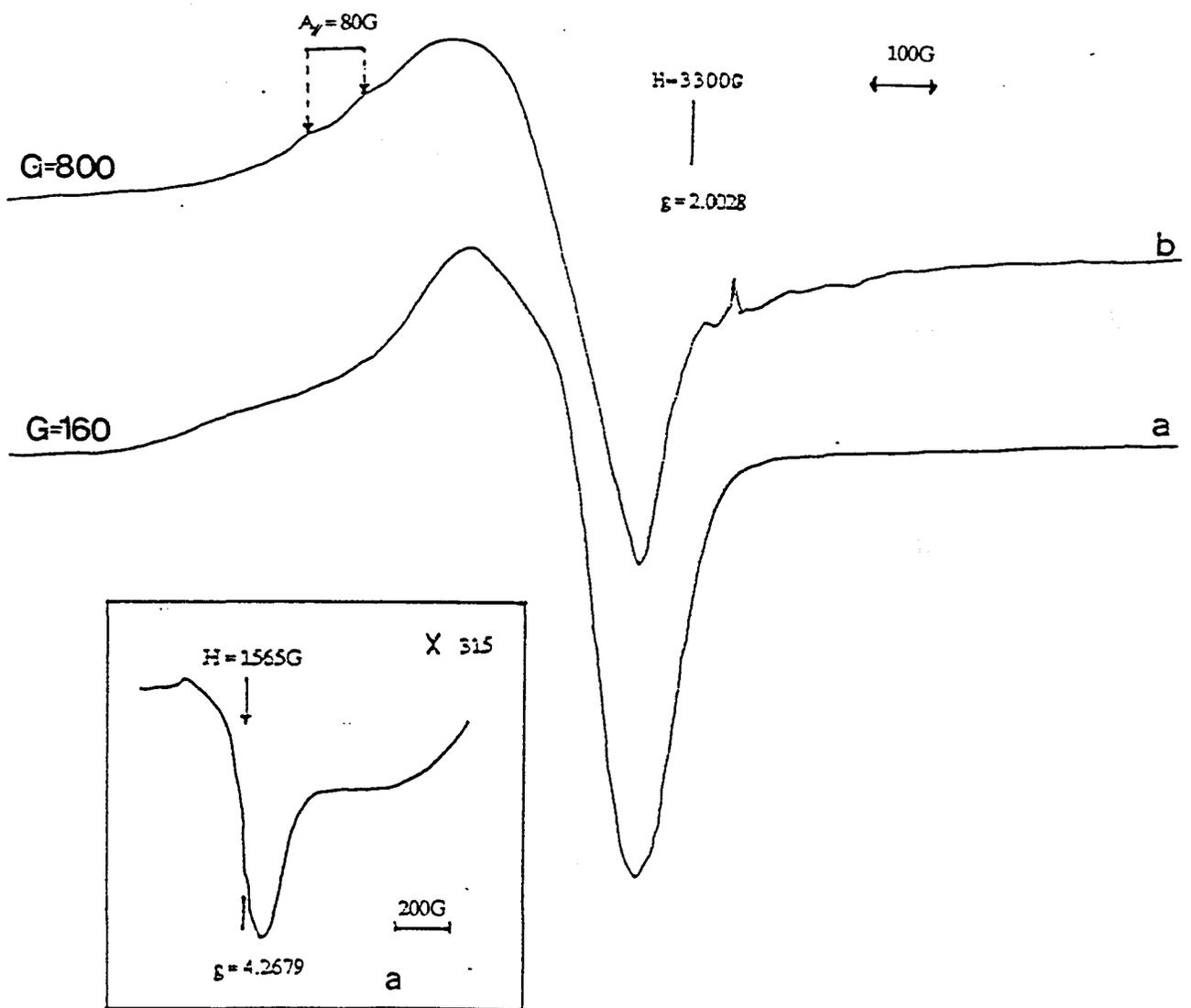


Figure V.12. Spectres RPE de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "résine" a) fraîchement préparé et b) calciné sous oxygène à 320°C .

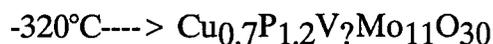
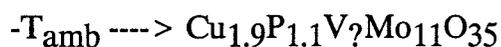
L'intensité correspondant à $\Delta m_s = 1$ est obtenue en supposant que la diminution d'intensité entre l'échantillon frais et l'échantillon traité à 100°C est seulement due à la disparition des paires de cuivre.

La valeur r ainsi obtenue est de $4.0 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Cette distance correspond à la distance entre deux cuivres dans un dimère Cu-O-Cu. Une distance r identique devrait être obtenue dans le cas du $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

La présence de paires d'ions cuivre(II) dans les sels de cuivre de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ fraîchement préparés est un phénomène totalement neuf. En effet dans d'autres solides très différents tels que les oxydes de cuivre-thorium (10) ou de cuivre-cerium (6), les paires d'ions cuivre(II) apparaissent après calcination à haute température ($> 400^\circ\text{C}$). Dans ces solides fraîchement préparés les ions Cu^{2+} sont entourés par des molécules d'eau, les interactions entre deux espèces cuivres sont alors faibles.

La chute d'intensité pour $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ est très importante pour l'échantillon traité entre 100°C et 320°C. Ainsi l'intensité RPE du $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à 320°C est inférieure à l'intensité des sels acides de cuivre ($\text{Cu}_{0.7}$, $\text{Cu}_{0.5}$ et $\text{Cu}_{0.25}$) traités à la même température (Figure V.11). **La stoechiométrie apparente de l'ion Cu(II) du sel $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ traité à 320°C est alors de 0.1 Cu^{2+} par unité de Keggin.**

Une étude E.S.C.A. démontre que les cuivres de surface de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais ou traité à 320°C sont dans les deux cas sous forme Cu(II), il n'y a pas de signal correspondant à Cu(0) et Cu(I). Il y a cependant diminution de l'observation de Cu(II) sur l'échantillon traité à 320°C. La stoechiométrie de surface est:



En traitant $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ à 320°C il y a agrégation des cuivres sous forme d'oxydes amorphes de Cu(II). Les performances catalytiques du sel neutre de cuivre sont similaires aux performances catalytiques de l'acide de départ ($\text{C}_{\text{AIB}} > 90\%$ et $\text{S}_{\text{AMA}} \sim 65\%$). Ces deux résultats confirment l'hypothèse d'E. Cadot (16). Ainsi au cours du traitement thermique à 320°C sous oxygène, le sel neutre de cuivre se réarrangerait sous la forme:



Deux hypothèses sont envisageables: l'oxyde de CuO serait amorphe dans la réaction ou la taille des agglomérats influe sur la catalyse.

d) Discussion

Dans le cas de $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, ainsi que de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_{0.7}\text{H}_{2.6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$, fraîchement préparés il est possible d'envisager que les ions Cu(II) responsables de la formation des paires se situent dans des sites du solide tels que la région entre les deux ions est moins accessible aux molécules d'eau.

La formation des paires d'ions dans ce type de solides fraîchement préparés pourrait également être corrélée à la structure cristallographique de l'hétéropolyanion. En fait, lorsque les protons sont substitués par des ions Cu^{2+} une structure cationique lacunaire apparaît due à la substitution de deux éléments monochargés H^+ par un élément doublement chargé Cu^{2+} . Par conséquent, la distribution statistique des ions Cu(II) et des vacances cationiques pourrait expliquer l'observation de différents arrangements menant à la présence simultanée d'ions monomères et de dimères.

La méthode de synthèse influencerait cette distribution statistique .

Pour les sels acides de cuivre synthèse "sulfate de baryum" la sélectivité en acide méthacrylique varie dans le même sens que la quantité d'agglomérats alors que la sélectivité en acétone varie en sens contraire. Ceci n'est pas vérifié pour le sel neutre de cuivre qui présente des performances identiques à celles de l'acide. Cette différence montre que la quantité d'agglomérats formés mais également la taille de ces clusters sont importantes. De trop gros agglomérats peuvent bloquer les échanges électroniques intervenant dans la masse du catalyseur. Il est également possible que l'oxyde de CuO soit inerte dans la réaction catalytique, son rôle serait alors juste d'ordre structural.

V.B.4. EVOLUTION DU SIGNAL EN FONCTION DE LA TENEUR SUPPORTEE DE $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ SUR SILICE MACROPOREUSE

L'évolution des spectres en fonction de la température de calcination de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" supporté ne présente pas de différences significatives par rapport aux spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique (Figure V.4). Les spectres ne seront donc pas reportés ici.

Masse volumique (g/cc)

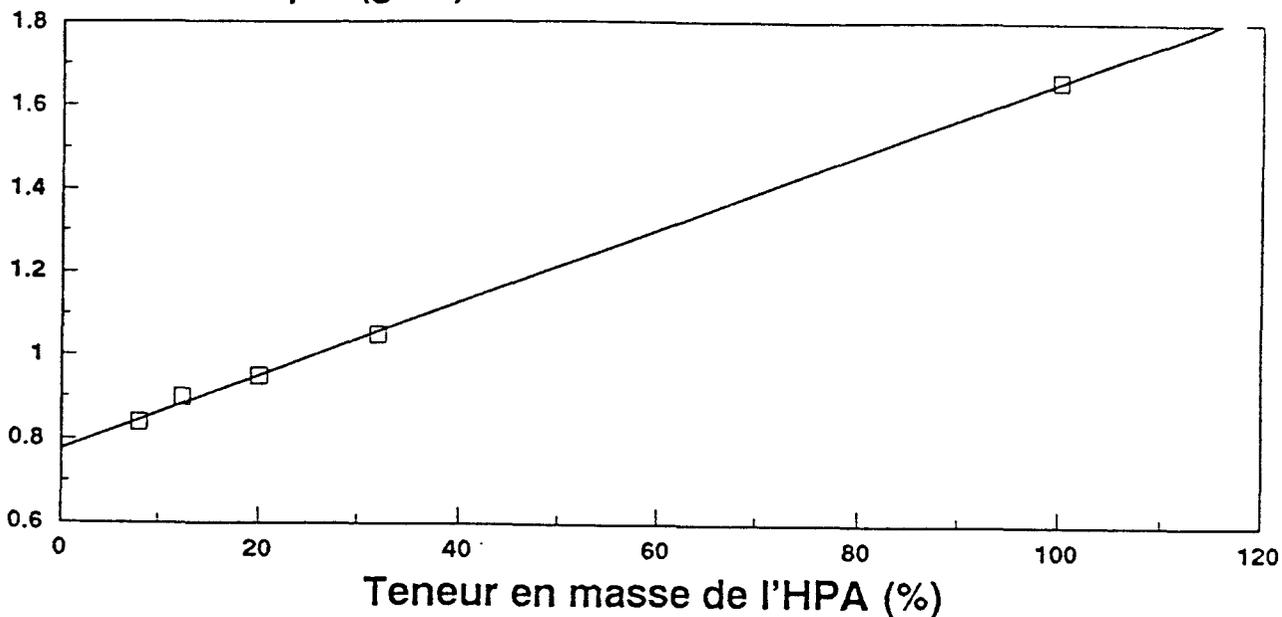


Figure V.13. Evolution des masses volumiques de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté sur silice macroporeuse en fonction de la teneur supportée.

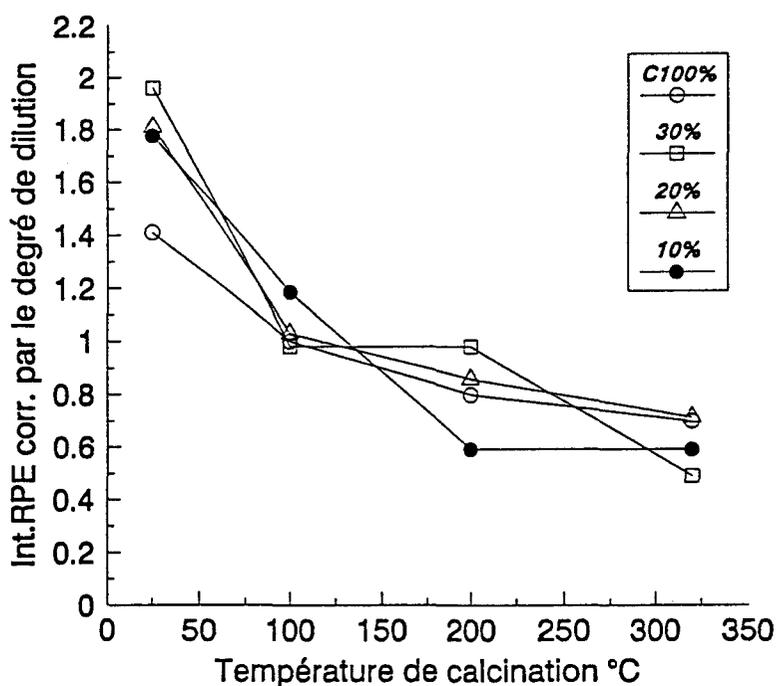


Figure V.14. Evolution de l'intensité RPE, corrigée par le degré de dilution, du signal à $\sim 3300\text{G}$ en fonction de la teneur supportée de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sur silice macroporeuse et de la température de calcination.

C'est l'étude de l'évolution de l'intensité du signal RPE des espèces monomères de cuivre qui attire l'attention. La masse volumique des échantillons évolue suivant la quantité supportée (Figure V.13). La Figure V.14. montre que quelle que soit la quantité supportée, l'intensité RPE corrigée par le degré de dilution est à température ambiante supérieure à l'intensité du composé massique. Ceci peut être expliqué par un degré d'humidité plus grand sur les composés massiques que sur les composés supportés. Les mesures avec le composé massique humide sont sous estimées car la poudre colle aux parois.

A 100°C les intensités relatives deviennent alors très semblables. Il en est de même pour la température de calcination de 320°C. Ces résultats sont en total désaccord avec ceux obtenus par D. Ghoussoub (17) pour des $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supportés sur la même silice. D. Ghoussoub observait une chute d'intensité RPE importante dès l'imprégnation. La différence entre les deux séries de composé se situe au niveau du mode de préparation. En effet D. Ghoussoub synthétise l'hétéropolyacide de départ par la méthode des oxydes (mélange des différents oxydes mis sous reflux pendant plusieurs jours). Le contre-ion cuivre est alors ajouté sous la forme de nitrate. L'imprégnation s'effectue en plongeant le support dans une solution concentrée d'hétéropolycomposé. L'étude présente se fait sur un composé préparé à partir d'un acide de meilleure pureté (synthèse Paris). Et le contre-ion est ajouté suivant la méthode "sulfate de baryum". L'imprégnation se fait suivant la méthode à humidité naissante.

Les sélectivités en acide méthacrylique sont légèrement plus élevées sur les composés supportés que sur les composés massiques (77.5% contre 75%). Les sels supportés à 10%, 20% et 30% présentent à 320°C des intensités moindres que le sel massique. On retrouve alors une sélectivité en acide méthacrylique variant encore dans le même sens que le degré d'agglomération.

La méthode de "synthèse Paris" plus ajout du contre-ion par la méthode au "sulfate de baryum" en imprégnant à humidité naissante semble favoriser pour l'échantillon frais une bonne répartition des ions Cu(II) pour le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ supporté sur silice macroporeuse.

La sélectivité en acide méthacrylique varie dans le même sens que le degré d'agglomération de l'échantillon traité à 320°C.

V.B.5. DISCUSSION

Suite à un traitement thermique à 320°C sous oxygène, le cuivre se situe dans un environnement octaédrique lacunaire.

La teneur globale en cuivre et la taille des agglomérats d'oxyde de cuivre (II) amorphe semblent être des facteurs décisifs de la sélectivité en acide méthacrylique.

En augmentant la teneur de 0.25 à 0.7 Cu(II) par unité de Keggin il semble que l'échantillon soit en dessous d'un seuil critique, seuil représenté par une trop forte teneur et/ou une trop grande taille des agglomérats présents dans l'échantillon.

Le sel neutre de cuivre malgré sa très forte teneur en agglomérats à 320°C présente des résultats identiques à ceux de l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$. On peut envisager le $Cu_2PVMo_{11}O_{40}$ à 320°C sous forme de gros agglomérats d'oxyde de cuivre inertes aux cotés de $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et de vanadium extérieur. **Ce sont donc les cuivres monomères en environnement octaédrique lacunaire qui améliore les performances catalytiques. La quantité et la taille des oxydes de cuivre joueraient alors un rôle d'ordre structural (comme la formation d'un réseau ionique).**

La méthode de synthèse pour les composés $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ massiques ou supportés influe sur le degré d'agglomération. Une meilleure pureté des échantillons massiques de départ, supportés ou non par la suite, semble favoriser le degré d'agglomération optimum pour la catalyse.

Le fait de supporter $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ sur une silice macroporeuse favorise également le degré d'agglomération des échantillons traités à 320°C, optimum pour la catalyse.

En conclusion il apparaît pour les sels acides de cuivre synthèse "sulfate de baryum", "nitrate" et "carbonate" que **la sélectivité en acide méthacrylique est améliorée avec une augmentation de la formation d'agglomérats de cuivre. La meilleure préparation est la synthèse "sulfate de baryum" . Une valeur limite de la teneur et/ou de la taille des agglomérats est cependant nécessaire. Cette limite est obtenue pour 0.5 Cu(II) par unité de Keggin.**

A 320°C sous oxygène le cuivre monomère se situe dans un environnement octaédrique lacunaire. La formation de ces lacunes favorise les transferts ioniques au sein du catalyseur, favorisant ainsi dans le cas d'un ajout judicieux la sélectivité en AMA.

BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE V

- (1) M.Fournier, C.Feumi-Jantou, C.Rabia, G.Hervé, M.J.Bartoli, P.Courtine, M.Kermarec, D.Olivier et M.Bettahar, Premier Colloque Franco-Magghrebin de Catalyse, Hammamet (1990)
- (2) C. Marchal, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1991)
- (3) C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- (4) M. Che, J. Védrine et C. Naccach, J. Chim. Phys. 66, 579 (1969)
- (5) M. Che and Y. Ben Taarit, Advances in Colloid and Interface Science 23, 179-213 (1985)
- (6) A. Aboukais, A. Bennani, C. Faustin Aïssi, G. Wrobel and M. Guelton, J. Védrine, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88(4), 615-620 (1992)
- (7) C.P. Keijzers, The Chemical Society, 1, 10B (1987)
- (8) E. Crusson-Blouet, A. Aboukais, C.F. Aïssi and M. Guelton, Chem. Mater. 4, 1129-1131 (1992)
- (9) J.R. Pilbrow, Transition ion electron paramagnetic resonance, Clarendon Press Oxford (1990)
- (10) R. Bechara, G. Wrobel, C.F. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle and A. Aboukais, Chem. Mater. 2 (1990)
- (11) H. Tominaga, Y. Ono and T. Keii, J. Catal. 40, 197-202 (1975)
- (12) Séminaire de la chimie du solide, Résonance magnétique, Galerne (1978)
- (13) A. Aboukais, D. Ghossoub, M. Rigole, E. Blouet and M. Guelton, Applied Catalysis, To be published
- (14) M.G. Alonso-Amigo and S. Schlick, J. Phys. Chem. 90, 6353-6358 (1986)

(15) S.S. Eaton, K.M. More, B.M. Sawant and G.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6650 (1983); S.S. Eaton, G.R. Eaton and C.K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 3177 (1985)

(16) E. Cadot, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1991)

(17) D. Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1990)

VI. CARACTERISATIONS APRES TEST DE
 $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

A partir du 200^{ème} jour le catalyseur $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" présente une diminution constante de la sélectivité en acide méthacrylique (Tableau III.4). Au 293^{ème} jour la décision est prise de le décharger. Il est alors intéressant d'effectuer le maximum de caractérisations physico-chimiques sur ce solide afin de cerner au mieux l'état dans lequel il travaille.

Après 293 jours le "catalyseur" a fortement vieilli et l'état dans lequel il est récupéré ne correspond pas à l'état stationnaire. Il est intéressant, au cours des différentes caractérisations, de le comparer à un catalyseur déchargé alors qu'il présentait des performances stables. Le même catalyseur passé en test ODH à Compiègne pendant 3 jours est pris comme élément de comparaison.

VI.A. DECHARGEMENT DU TEST DUREE DE VIE

Deux heures avant le déchargement, l'eau et l'acide isobutyrique sont stoppés. Le catalyseur est alors laissé sous flux d'azote et d'oxygène.

Dans les premiers mois de test, il a pu être observé que l'évolution du profil thermique n'était pas uniforme sur toute la hauteur du lit catalytique (Figure II.6). Cependant dans les derniers jours ce profil tendait à s'uniformiser. Pour les différentes analyses et caractérisations il est intéressant d'étudier si une différence existe entre la tête et la sortie du lit.

Sachant que le mélange réactionnel est introduit par le haut du lit catalytique le déchargement du catalyseur s'effectue en trois parties:

- I ---> bas du lit
- II ---> milieu du lit
- III---> haut du lit

Suite au déchargement le catalyseur est placé en tube scellé sous azote. Seule l'étude RPE pourra être effectuée immédiatement après l'ouverture du tube scellé.

Après récupération il est observé que le catalyseur présente une couleur **vert très foncé tendant vers le noir**. Quelques pastilles ont survécu mais elles sont majoritairement sous forme de poudre déposée ou non sur le support Norton.

Lorsque le catalyseur est laissé quelques mois à l'air ambiant sa couleur noire (ou verte très foncée) évolue vers un vert s'éclaircissant avec le temps. De cette observation il peut

être déduit qualitativement qu'une réoxydation partielle du catalyseur s'effectue au cours du temps.

Le catalyseur testé à Compiègne pendant trois jours a été conservé dans un pilulier pendant plusieurs mois sans aucune précautions. Il est alors vert clair.

VI.B.ANALYSE ELEMENTAIRE DE LA MASSE DU CATALYSEUR

Le Tableau VI.1 donne les résultats de l'analyse élémentaire. Deux sels acide de cuivre synthèse "nitrate" et "Br₂Cu" testés en test comparatif (courte durée) à St Avold viennent compléter cette étude.

Tableau VI.1. Analyse élémentaire de Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ frais ou testé obtenu suivant différentes méthodes de synthèse.

COMPOSES	Mo/P	V/P	Cu/P
synth.sulf. frais	10.63	0.85	0.48
synth.sulf. testé 3 jours	9.65	0.95	0.44
synth.sulf.testé 9 mois:			
I-> bas du réacteur (sortie)	7.44	0.89	0.53
II-> milieu du réacteur	6.82	0.86	0.61
III-> haut du réacteur (entrée)	6.36	0.83	0.59
synth.nitrate testé 1 jour	9.18	0.88	0.40
synth.Br ₂ Cu frais	8.47	0.79	0.38
synth.Br ₂ Cu testé 1 jour	7.12	0.65	0.33

Pour le catalyseur synthèse "sulfate de baryum" il apparait au cours du test une perte de molybdène dans toute la masse du catalyseur. Le molybdène s'élimine en formant des composés gazeux. Cette perte augmente avec la durée du test catalytique.

L'analyse de coeur montre une perte de molybdène de 10% pour l'échantillon testé trois jours, cette perte doit représenter un phénomène ponctuel sur les premiers jours de test,

et est due au réarrangement des unités de Keggin. Le catalyseur est en effet encore parfaitement stable après trois jours de test catalytique.

Suite à 9 mois de test catalytique il apparait une perte importante en molybdène (30%).

Tout comme Emig et coll. (1) avaient pu le constater la perte de molybdène évolue sur toute la hauteur du lit catalytique. Le catalyseur situé en tête de réacteur présente une perte en molybdène plus importante que le catalyseur situé en sortie. Au cours du test catalytique cette perte doit s'uniformiser sur toute la hauteur du lit. Il est cohérent de penser que cette perte suive une évolution parallèle à l'évolution thermique. Cette **perte de molybdène** est une **désactivation à long terme** considérée comme **irréversible**. La **désactivation à court terme** étant la **réduction du catalyseur**. Le moyen le plus efficace de compenser l'évaporation d'espèces molybdène (1, 2) est l'ajout d'oxydes de molybdène au réactif AIB; ce moyen s'avérant également efficace pour limiter la réduction du catalyseur.

Cette perte de molybdène est non seulement influencée par la durée du test catalytique mais également par *le mode de préparation*. En effet lorsque les sels $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum", "nitrate" ou " Br_2Cu " sont comparés avant ou après test comparatif il est remarquable de noter que le rapport Mo/P décroît dans le sens:

"sulfate de baryum" > "nitrate" > " Br_2Cu "

La sélectivité en acide méthacrylique pour ces trois échantillons évolue dans le même sens (Tableau III.3). **Le mode d'ajout du contre-ion cuivre semble donc jouer un rôle sur l'évolution du rapport Mo/P et sur la sélectivité en acide méthacrylique. Une valeur élevée du rapport Mo/P est favorable à la catalyse.**

Une analyse de surface permettra de confirmer ou d'infirmier une évolution semblable de la surface du catalyseur.

VI.C.ETUDE DE LA SURFACE DU CATALYSEUR APRES TEST

VI.C.1.PRESENTATION DE LA TECHNIQUE SPX

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.), consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétique.

Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir la relation entre l'énergie cinétique (E_c) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_l). Le déplacement des énergies de liaison de quelques électrons volts permet de déterminer le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments. Les énergies de liaison sont calculées en prenant comme référence le C_{1s} à 285ev.

La technique SPX analyse sur une profondeur de l'ordre de 100Å. Les compositions atomiques de surface sont obtenues pour un solide homogène par la formule:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \left(\frac{E_{cB}}{E_{cA}} \right)^{1.77}$$

où I_A et I_B sont les surfaces des deux pics photoélectroniques des éléments analysés, σ_A , σ_B représentent les sections de capture et E_{cA} et E_{cB} les énergies cinétiques correspondant aux deux éléments.

Nous avons choisi de référencer les stoechiométries de surface par rapport à l'élément phosphore.

Un spectromètre Leybold-Heraeus LHS 10 a été utilisé, avec une anticathode en aluminium (excitation par la raie $AlK\alpha$ d'énergie égale à 1486,6 ev).

Les échantillons sont finement broyés et déposés en fine couche sur un support en or. Les spectres sont obtenus sous un haut vide (10^{-8} Torr) à température ambiante.

VI.C.2. RESULTATS

Il est important de préciser que les deux échantillons testés respectivement 3 jours et 10 mois sont restés à l'air ambiant pendant quelques mois. L'échantillon testé 10 mois utilisé pour l'analyse correspond à la partie basse du réacteur (sortie des produits: partie I).

Cette technique nous fournit des résultats qualitatifs avec le déplacement de l'énergie cinétique ou de liaison et quantitatif avec l'obtention de stoechiométries de surface relatives par rapport au phosphore (Tableau VI.2).

Tableau VI.2 Stoechiométries de surface de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais et testés 3 jours ou 10 mois comparées à la stoechiométrie formelle.

$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	NO/Np	NMo/Np	Nv/Np	NCu/Np
stoechiométrie formelle	40	11	1	0.5
frais	30	10	0.9	0.27*
testé 3 jours	30	10	0.8	0.17*
testé 10 mois I	14	3.28	0.64	0.82

* limite de détection -> valeur approximative

Le photopic O_{1s} est bien défini et stable avant ou après test (largeur à mi-hauteur 2.4 ± 0.2 ev) à 530.3 ± 0.1 ev, il correspond bien à la position du photopic de l'oxygène présent dans l'unité de Keggin (3).

Le déficit des oxygènes de l'échantillon frais (Tableau VII.1) par rapport à la stoechiométrie formelle peut être expliqué par une réduction superficielle des hétéropolyacides dans le spectromètre, par effet du vide poussé et du rayonnement X. Ce déficit n'évolue pas pour l'échantillon testé 3 jours alors qu'il est beaucoup plus marqué pour l'échantillon testé 10 mois. Le déficit en oxygène après 10 mois de test correspond à la perte en molybdène.

Le spectre dans la région des niveaux d'énergie 3d du molybdène est constitué d'un doublet de $Mo3d_{3/2}$ et $Mo3d_{5/2}$. Les énergies de liaison de ces niveaux sont respectivement 235.2ev et 232,1 ev. Ces valeurs concordent avec celles obtenues par Akimoto et coll. Pour Mo^{6+} sur les sels de palladium (4).

L'étude des stoechiométries de surface laisse apparaître sur l'échantillon testé 10 mois un appauvrissement en molybdène par rapport à la stoechiométrie formelle, alors que suite à un test de 3 jours il n'y a aucune variation. Ceci est corrélable avec le fait qu'au bout de 3 jours l'activité de ce catalyseur est parfaitement stable.

Par contre les résultats obtenus par l'analyse élémentaire montraient une perte de molybdène de 10% pour l'échantillon testé 3 jours. **Cette perte de molybdène du coeur du catalyseur doit représenter un phénomène ponctuel sur les premiers jours de test et est due au réarrangement des unités de Keggin.**

De même pour l'échantillon testé 10 mois l'analyse élémentaire montre que l'appauvrissement du molybdène est plus important en surface que dans le coeur du catalyseur, en effet pour l'échantillon I la perte de molybdène est de 67% en surface contre 30% dans le coeur. **Ce sont donc les octaèdres de molybdène de surface qui sont prioritairement impliqués dans le cycle catalytique. Ceci confirme l'hypothèse de Misono et coll. (5) concernant l'ODH de l'AIB: réactifs et produits ne pénètrent pas dans la masse du catalyseur.**

La perte en molybdène avait également été observée au cours du test catalytique durée de vie à la sortie du réacteur, sous forme d'un résidu de couleur marron.

Le signal V_{2p} est de très faible amplitude et se trouve superposé avec une raie parasite due à l'excitation des électrons 1s de l'oxygène par la composante $K_{\alpha 3,4}$. La position du photopic a cependant pu être relevée à 517.1 ± 0.3 ev et est caractéristique d'un atome de vanadium au degré +V. Les atomes de vanadium à la surface du catalyseur avant et après test seraient donc majoritairement oxydés. Pour les échantillons testés, le vanadium à l'état stationnaire est principalement au degré IV (6), une réoxydation des vanadiums de surface au contact de l'air ambiant est donc observée en S.P.X.

La stoechiométrie de surface du vanadium comparativement au phosphore chute quelque peu avec la durée du test catalytique.

Pour l'échantillon frais et testé trois jours l'appareil est à la limite de détection pour l'élément cuivre il est cependant possible d'attribuer le photopic à 935ev à un ion Cu^{2+} . Des valeurs approximatives des rapports stoechiométriques Cu/P sont données.

L'échantillon testé 10 mois présente un profil de $Cu_{2p_{3/2}}$ relativement plus intense qui du fait de la présence de deux pics à 935 ev et 932 ev laisse observer **la présence de cuivre**

réduit (Figure VII.1). Du fait de la conservation de l'échantillon à l'air ambiant une partie de ces cuivres réduits de surface a déjà pu se réoxyder. L'analyse S.P.X. ne permet malheureusement pas de distinguer entre le Cu(I) et le Cu(0).

L'enrichissement important de cuivre en surface après 9 mois de test semble indiquer également une agglomération conséquente des espèces Cu(II). L'étude RPE de l'évolution de l'intensité du cuivre viendra compléter ces résultats.

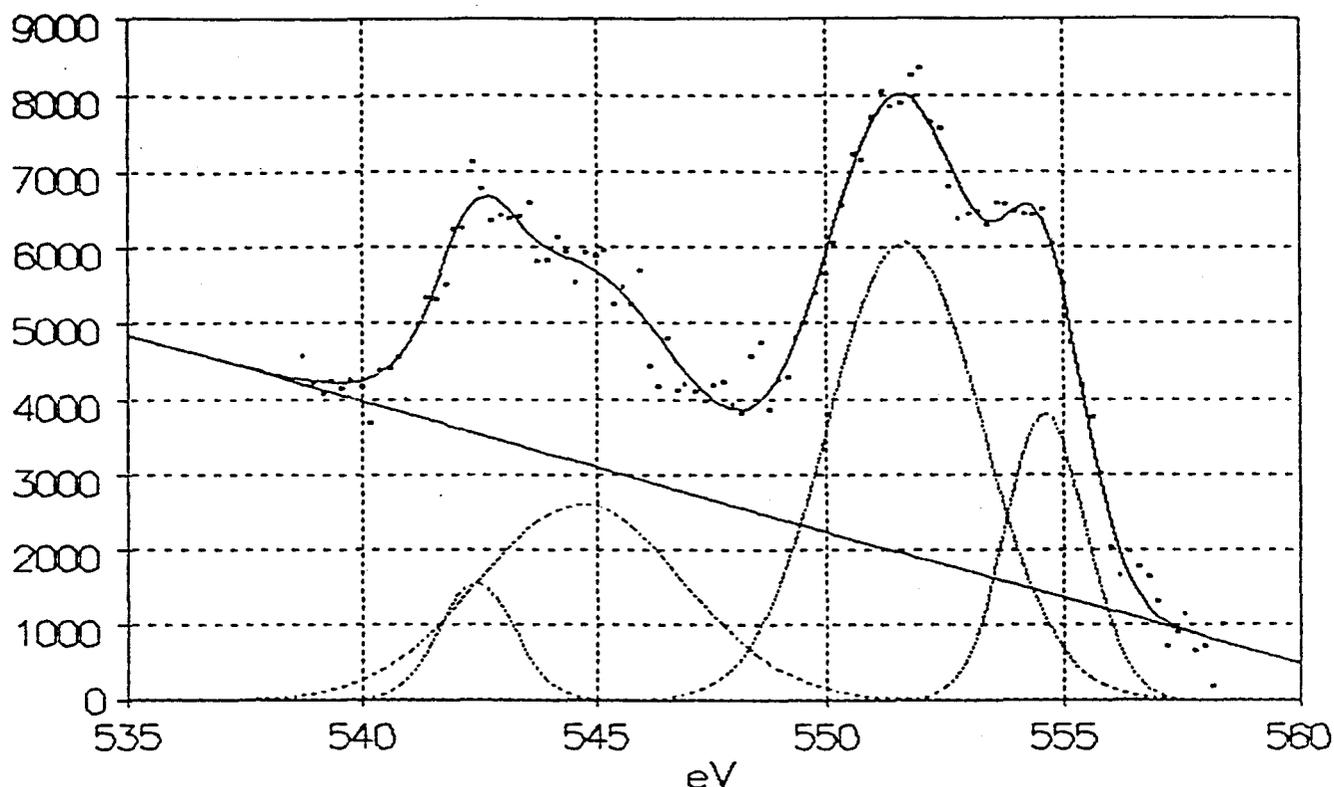


Figure VI.1. Spectres SPX de Cu_{2p3/2} pour le Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀ synthèse "sulfate de baryum" après test durée de vie.

D'une manière générale pour tous les éléments en présence l'échantillon testé trois jours ne présente pas de différences significatives par rapport à l'échantillon frais. Il faut rappeler qu'au moment de son déchargement ses performances catalytiques étaient au maximum et ne présentaient aucun signe de faiblesse.

Un changement radical en surface de l'hétéropolycomposé est responsable de la désactivation à long terme. Selon des études antérieures (1) cette désactivation est stoppée par l'introduction d'oxydes de molybdène dans les gaz entrants, mais elle est irréversible.

VI.D. ETUDES SPECTROSCOPIQUES DU COEUR DU CATALYSEUR

VI.D.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000. Le montage peut fonctionner en programmation de température sous atmosphère d'air sec. La vitesse de montée est alors identique à celle utilisée pour les analyses RMN ^{51}V solide, 180°C/h avec des paliers d'1 heure aux températures désirées.

Le pas de mesure est de 0.016° , un domaine 2θ allant de 5° à 70° et un temps d'intégration de 8s.

Les raies des spectres de poudre ont été indexées par isotypie avec des phases connues dans la littérature.

Le sel acide de cuivre synthèse "sulfate de baryum" avant test catalytique présente une évolution de spectre en fonction de la température de calcination (Figure VII.2). Qualitativement il est remarquable de noter que la degré de cristallinité est au plus bas pour une température de traitement de 300°C , température proche de la température de catalyse. Les nombreux réarrangements entraînent des défauts et le solide apparaît principalement sous forme amorphe. D.Ghoussoub (7) avait cependant réussi à attribuer les raies persistantes à 300°C à un réseau quadratique ($a = 13.802\text{\AA}$ et $c = 15.999\text{\AA}$). Par contre dès 400°C les raies correspondant à du trioxydes de molybdène MoO_3 sont présentes.

L'échantillon correspondant au bas du lit catalytique est passé en diffraction des rayons X trois mois après sa sortie du tube (Figure VII.3). Bien qu'il ait revu l'air ambiant son spectre correspond aux résultats précédemment obtenus sur les échantillons après test (2, 6, 8). **Une seule phase cubique ($a = 23.25\text{\AA}$) avec un bon degré de cristallinité est observée.**

VI.D.2. ANALYSE INFRA-ROUGE

Après trois jours ou neuf mois de test les spectres IR sont très semblables (Figure VII.4). Seul un léger déplacement de certaines raies est observé (Tableau VII.3). La structure de Keggin partielle ou totale est conservée, les bandes dans la région $300\text{-}400\text{cm}^{-1}$ étant présentes. L'épaule de la bande P-O a disparu, le spectre infra-rouge est alors

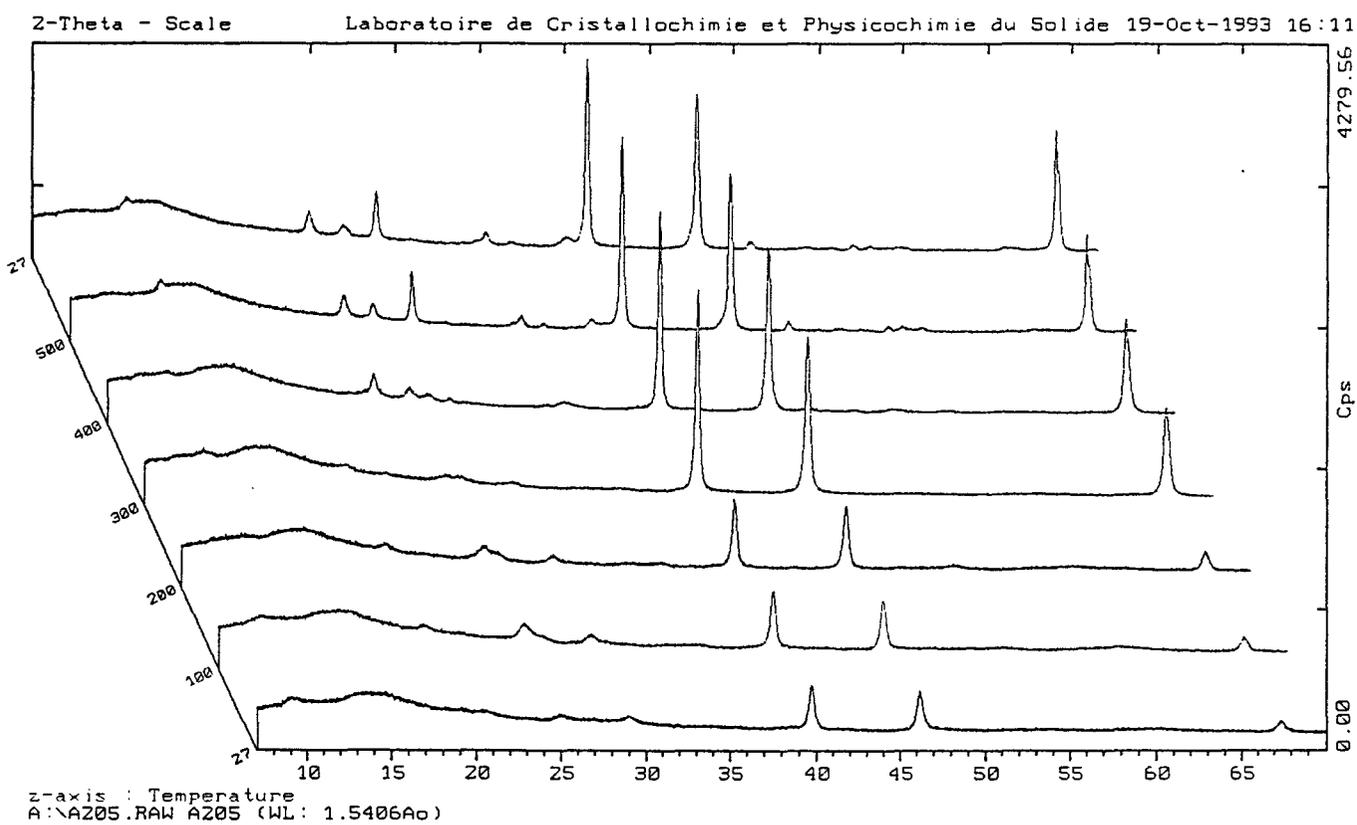


Figure VI.2. Diagramme de diffraction X de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" traité sous air sec à différentes températures.

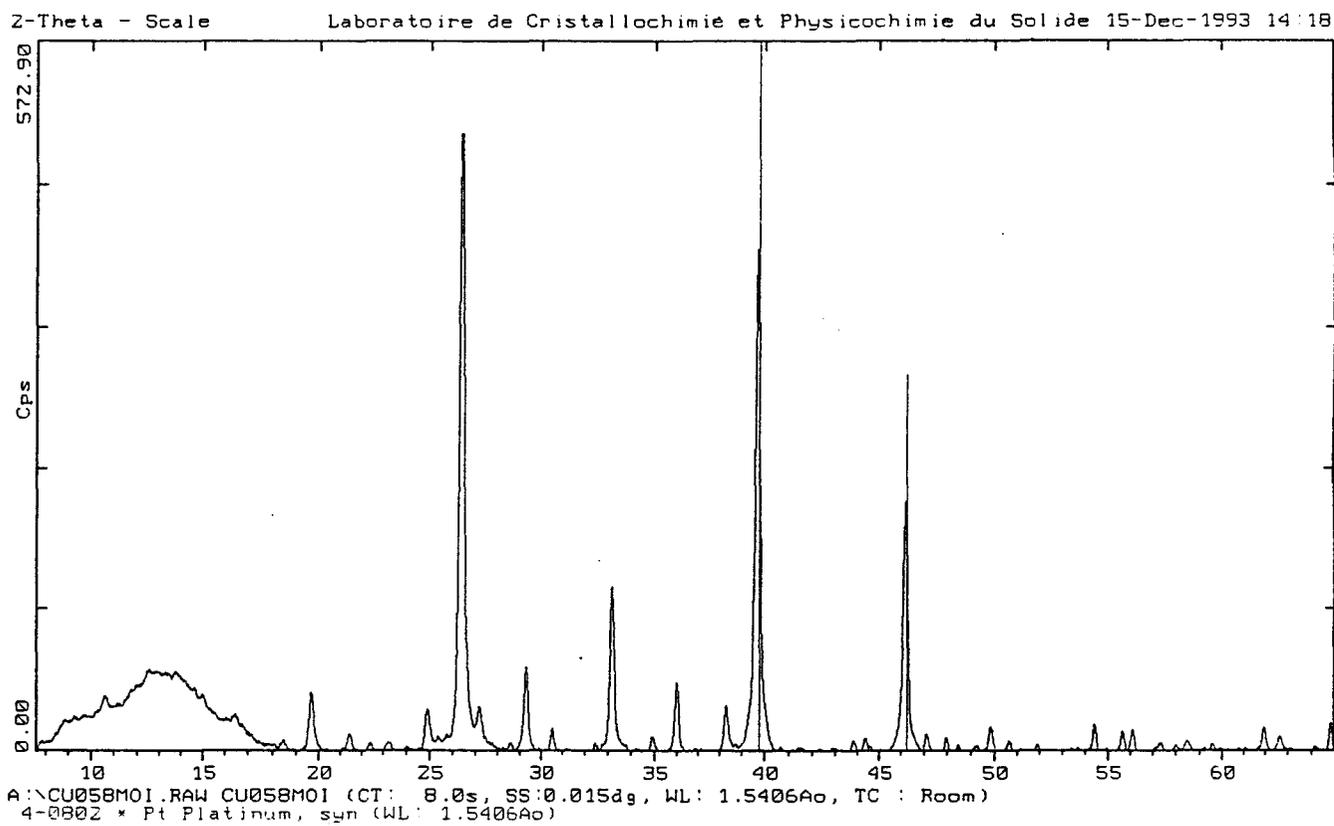


Figure VI.3. Diagramme de diffraction X de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" après 9 mois de test ODH de l'AIB.

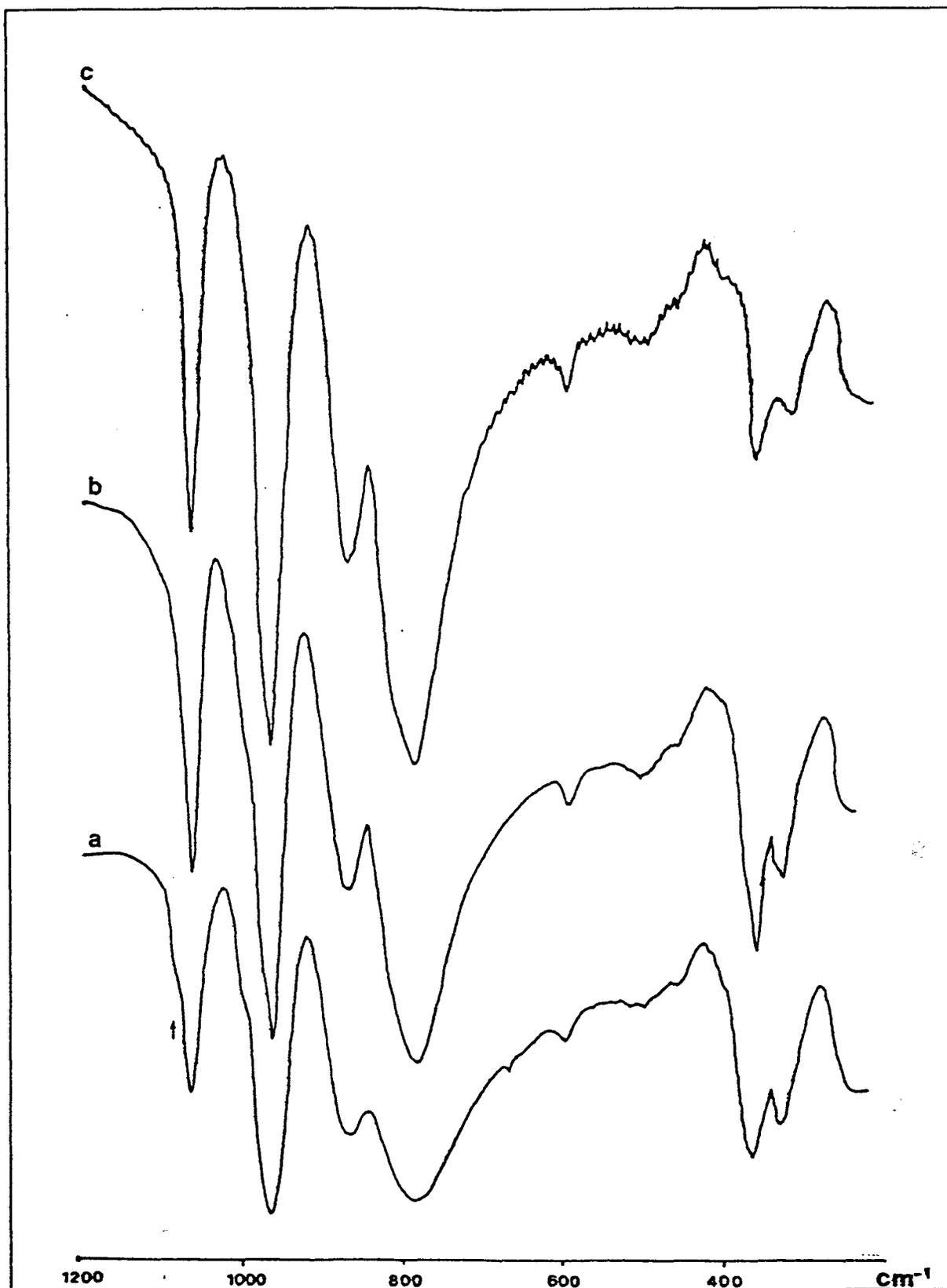


Figure VI.4. Spectres IR de a) $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" a) fraîchement préparé, b) après trois jours de test ODH de l'AIB et c) après 9 mois de test ODH de l'AIB.

identique à celui de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Par conséquent il n'y aurait pas ou peu de vanadium présent dans la structure de Keggin. L'IR n'étant pas une méthode quantitative il est impossible d'évaluer la proportion d'unités de Keggin conservées.

Tableau VII.3. Vibrations infra-rouge de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais et testé 3 jours ou 9 mois.

$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	P-O _p	Mo-O _t	Mo-O _{b1} -Mo	Mo-O _{b2} -Mo
frais	1063 + épaulement	962	868	781
testé 3 jours	1065	963	870	781
testé 9 mois	1065	962	870	785

Après test les raies associées aux vibrations des liaisons molybdène-oxygène s'affinent. Après 9 mois de test un déplacement de 781 à 785cm^{-1} de la vibration liée à la liaison Mo-O_{b2}-Mo (oxygènes de pont inter octaèdres) accompagné d'une augmentation d'intensité est observé. Dans le cas du phosphomolybdate d'argent des cycles de réduction par l'hydrogène suivis de réoxydation par de l'oxygène suggèrent à Tsuneki et coll. (9) la participation des atomes d'oxygène de pont dans le mécanisme d'échange de l'oxygène 18. C. Feumi-Jantou (10) met également en avant la consommation des oxygènes de pont au cours de la réduction par l'AIB. Le modèle de réactivité avancé par C. Marchal (6) met d'ailleurs en jeu ces oxygènes de pont dans la formation de l'AMA. **Les oxygènes de pont inter-octaèdre semblent être les sites de la transformation AIB-->AMA.**

VI. D. 3. RMN ^{51}V SOLIDE

Rappelons qu'initialement le vanadium se trouve en symétrie octaédrique à l'intérieur de la structure de Keggin. Après un traitement sous air sec à 320°C deux espèces vanadium coexistent:

- une espèce majoritaire correspondant à du vanadium en symétrie tétraédrique à l'extérieur de la structure de Keggin

-une espèce minoritaire correspondant à du vanadium en symétrie octaédrique ayant le même déplacement chimique que le vanadium initial à l'intérieur de l'unité de Keggin. Ces deux espèces sont plus ou moins sujettes à des interactions noyau-électron.

Après 3 jours de test à Compiègne et 9 mois de test durée de vie une étude RMN ^{51}V en statique et une étude en MAS ont été réalisées.

En statique il apparaît un signal fortement élargi sous l'effet des interactions paramagnétiques, signal plus intense dans le cas du catalyseur testé trois jours. Ce signal mal défini est difficilement attribuable. Les raies C et D sont cependant totalement absentes.

En MAS une seule raie est présente à -552ppm. Elle correspond au signal A initial du vanadium en symétrie octaédrique à l'intérieur de l'unité de Keggin.

A l'état stationnaire en catalyse le vanadium se trouve majoritairement à l'état réduit. Les signaux RMN ^{51}V sont donc dus à la réoxydation de vanadium (IV) au contact de l'air ambiant. La réoxydation serait facilitée pour des vanadium inter-Keggin.

Du vanadium restant à l'intérieur de l'unité de Keggin même après 10 mois de test semble persister. C'est ce dernier qui est probablement responsable de la différence entre des catalyseurs préparés à base de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{VOHPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (6). La différence se portant principalement sur une conversion en AIB plus importante et plus stable avec $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$.

VI.C.4. RPE

Messieurs J.J.André et M.Petit ainsi que Madame C.Haubtmann de Strasbourg sont profondément remerciés pour avoir permis la prise de spectre à l'hélium liquide.

Après 9 mois de test durée de vie l'échantillon I conservé sous azote est analysé en RPE, et cela immédiatement après l'ouverture du tube scellé (Figure VII.5). Deux signaux sont présents: un signal de cuivre isotrope situé à $g_{\text{iso}} = 2.125$ auquel est superposé un signal large attribué à des espèces V^{4+} avec un $g_{\text{iso}} = 1.947$. Le signal isotrope des espèces cuivre indique un rapprochement des espèces Cu(II) , d'où l'apparition d'échanges électroniques importants. Le signal large des espèces vanadium est également caractéristique du rapprochement d'espèces V^{4+} avec formation de clusters. Une interaction vanadium-cuivre peut également être envisagée. Ce spectre présente une forme proche du sel acide de cuivre synthèse "CuBr" fraîchement préparé, spectre décrit précédemment (Cf. Chap.V).

Trois mois après sa remise à l'air l'échantillon passé en test durée de vie est à nouveau analysé en RPE. Il y a alors par rapport à l'échantillon conservé sous azote une augmentation de l'intensité du signal cuivre, l'apparition de paires de cuivre à champ moitié et également la réapparition d'une structure hyperfine sur la composante parallèle. Sous l'effet de l'atmosphère ambiante chargée d'humidité la réhydratation influe directement sur les espèces cuivre en entraînant un écartement des distances cuivre-cuivre. Par SPX il est observé un enrichissement de la surface en espèces cuivre et la présence de cuivres réduits (16% de la stoechiométrie totale du cuivre en surface). Le signal large du vanadium est toujours présent.

Afin d'approfondir ces résultats, l'échantillon est également analysé en RPE à la température de l'hélium liquide (4K). Le signal de l'ion Cu^{2+} n'est pas modifié alors que le signal du V^{4+} est fortement affiné. La mobilité des électrons du vanadium varie donc en fonction de la température. A 4K les électrons se trouvent bloqués sur le vanadium alors qu'à température ambiante il y a échange entre les électrons du vanadium et possibilité d'échange avec les électrons du cuivre. L'élargissement de la raie associé au V^{4+} peut expliquer cet effet **d'échange cuivre-vanadium** par un effet de coalescence (moyennage des deux raies).

En comparant l'échantillon testé 10 mois avec l'échantillon en régime stationnaire (Figure VII.6), il est remarquable d'observer que pour l'échantillon testé trois jours, au signal large de vanadium se superpose une structure hyperfine correspondant à des vanadiums isolés avec un $A// = 200\text{G}$. Le cuivre masqué par les espèces vanadium est alors difficilement observable tout comme pour l'échantillon frais synthétisé suivant la méthode "CuBr" ou "CuBr₂". Il serait alors en interaction avec les ions V(IV), interaction expliquant la disparition du signal de l'ion Cu^{2+} au sein du signal de l'ion V^{4+} .

Ces spectres RPE très particuliers d'espèces V^{4+} et Cu^{2+} semblent révéler des interactions électroniques cuivre-vanadium très importantes. La synergie entre le vanadium et le cuivre serait responsable de l'augmentation de la sélectivité en acide méthacrylique pour le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ par rapport à l'acide. Cette effet de synergie est avancée par C. Desquilles (2) comme étant due à l'interaction $\text{V}^{4+} d^1$ et $\text{Cu}^{2+} d^9$. La présence de l'ion Cu^{2+} dans la structure secondaire en site octaédrique lacunaire aboutit à une activation de l'oxygène et contribue ainsi à une meilleure réoxydation du catalyseur. D.Ballivet et coll. (11) aboutissent à des conclusions identiques pour le bronze $\text{Cu}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$. L'observation d'un **rapprochement** important d'espèces Cu^{2+} et V^{4+} (formation d'un signal isotrope pour le cuivre et d'un signal large pour le vanadium) serait liée à la

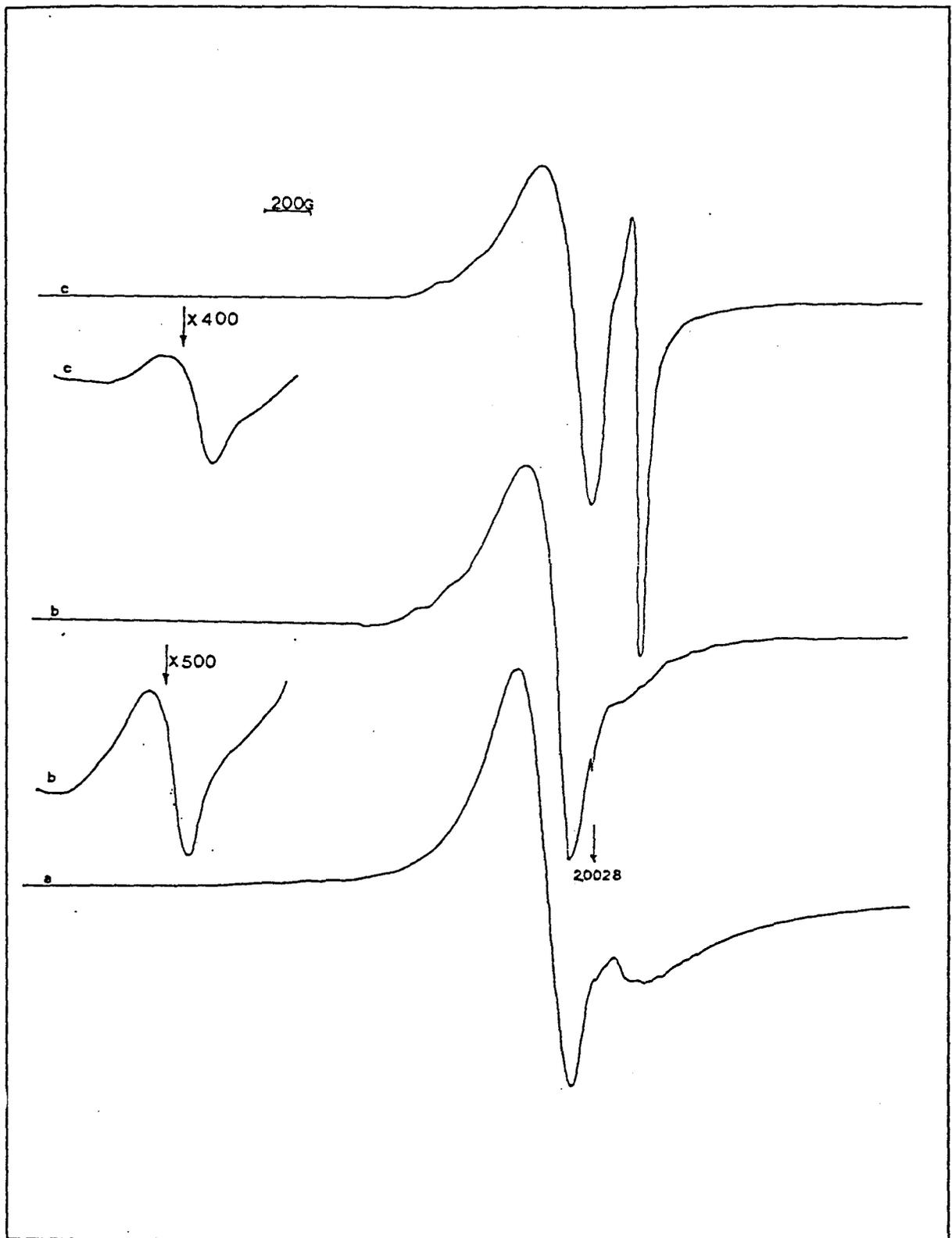


Figure VI.5. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" après 9 mois de test ODH de l'AIB a) à température ambiante juste à la sortie du tube, b) à température ambiante trois mois après la sortie du tube et c) à 4K trois mois après la sortie du tube.

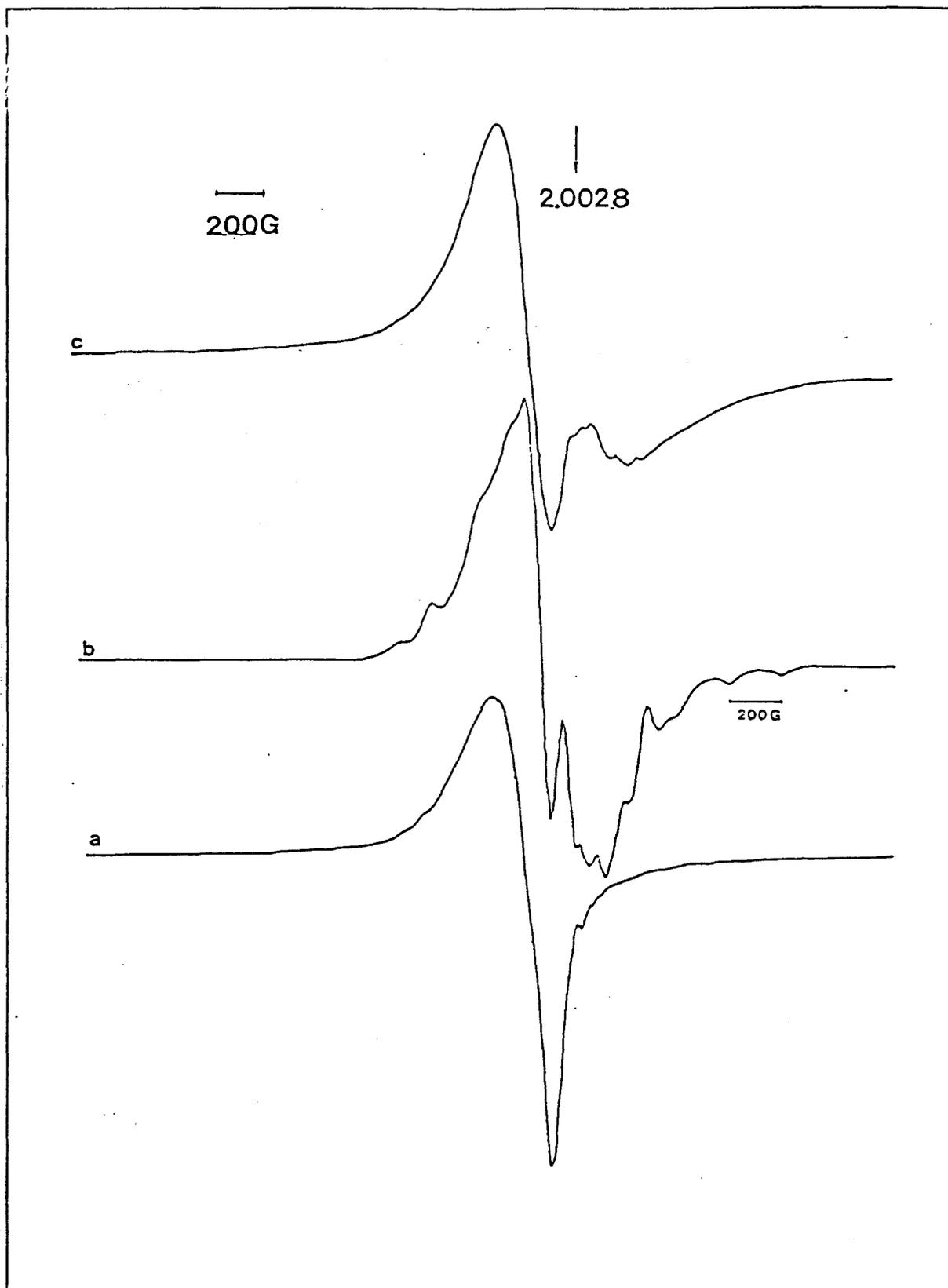


Figure VI.6. Spectres RPE de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ synthèse "sulfate de baryum" a) traité à 320°C sous O_2 , b) après trois jours de test ODH de l'AIB et c) après 9 mois de test ODH de l'AIB.

volatilisation d'espèces molybdène. La formation d'agglomérats entraînant alors un frein à la circulation des oxygènes, des lacunes, des électrons et des protons est responsable de la désactivation. La formation d'espèces réduites du cuivre (S.P.X.) est caractéristique de la diminution de la réoxydabilité du catalyseur.

Des interactions vanadium-cuivre sont nécessaires, sans aboutir à la formation d'agglomérats (Figure VII.7).

Le rapport stoechiométrique initial et optimum V/Cu de 2 n'est pas anodin, c'est le rapport nécessaire à la formation de trimères V-Cu-V, trimères créant les contacts entre les unités de Keggin.

V.I.E. CONCLUSIONS

VI.E.1. RESUME DES CARACTERISATIONS APRES TEST CATALYTIQUE

L'appauvrissement en molybdène de surface est un facteur responsable de la désactivation. Il est lié à l'instabilité thermique. Une étude de potentiel de surface sous flux d'air et en montée de température a dû être interrompue à cause de l'évaporation d'espèces molybdène dès 270°C. Il est raisonnable de penser que cet appauvrissement suit l'évolution du profil thermique. Le point chaud se déplace avec la perte des unités de Keggin de surface.

D'après l'étude infra-rouge les oxygènes impliqués dans la formation de l'acide méthacrylique seraient les oxygènes de pont inter-groupements tri-métalliques.

Les espèces vanadium à l'état stationnaire se trouvent au degré +4. Les quelques V(V) restants se situeraient en position octaédrique et seraient dus à la réoxydation des vanadiums réduits. Suite à des études IR à 320°C et au cours du test (6, 12) il apparaît qu'une grande quantité de vanadium s'éjecte de l'unité de Keggin. Le réarrangement des espèces vanadium est complexe. Cependant d'après les études précédentes il apparaît qu'elles se situent **en symétrie pseudo-tétraédrique (lacunaire)** et qu'elles sont **en forte interaction avec des espèces Cu(II) en symétrie octaédrique lacunaire.** L'existence de trimères V-Cu-V est chimiquement envisageable du fait de la stoechiométrie initiale V/Cu=2 (Figure VI.7). La présence de vanadium en interaction avec des espèces cuivre est indispensable à une bonne catalyse. Les trimères V-Cu-V joueraient le rôle de réservoir d'électrons (13) et de réservoir de lacunes.

Après 10 mois de test, du cuivre réduit est détecté alors que suite à 5 jours de test la forme réduite est inobservable. A l'état stationnaire du test catalytique le cuivre se trouve à l'état +2 et est en interaction avec l'espèce V^{4+} , favorisant ainsi la réoxydation du vanadium et par suite de l'ensemble du catalyseur. Les espèces cuivre et vanadium en contre-ion sont également nécessaires à la formation d'un réseau ionique. Les résultats cristallographiques indiquent la présence d'une maille cubique de 23.25Å.

La quantité d'agglomérats de cuivre, de vanadium ou mixte est importante après le test durée de vie. Ces agglomérats en quantité trop importante peuvent être considérés comme "des freins à la circulation lacunaire, ionique et électronique". Le catalyseur devenant trop inhomogène, les électrons et les lacunes d'oxygène ne trouvent plus de passage favorable à leur circulation. La réduction du catalyseur se fait de plus en plus difficilement et de plus en plus localement.

Les espèces molybdène sont alors touchées irréversiblement et la destruction des unités de Keggin entraîne la destruction du réseau ionique.

VI.E.2. MODELE CATALYTIQUE

A l'aide des données de la littérature et des résultats expérimentaux obtenus, il est possible d'établir un modèle de réactivité pour la formation de l'acide méthacrylique (Figure VI.7). Ce modèle résumant au mieux les nombreux résultats obtenus par cette étude du catalyseur.

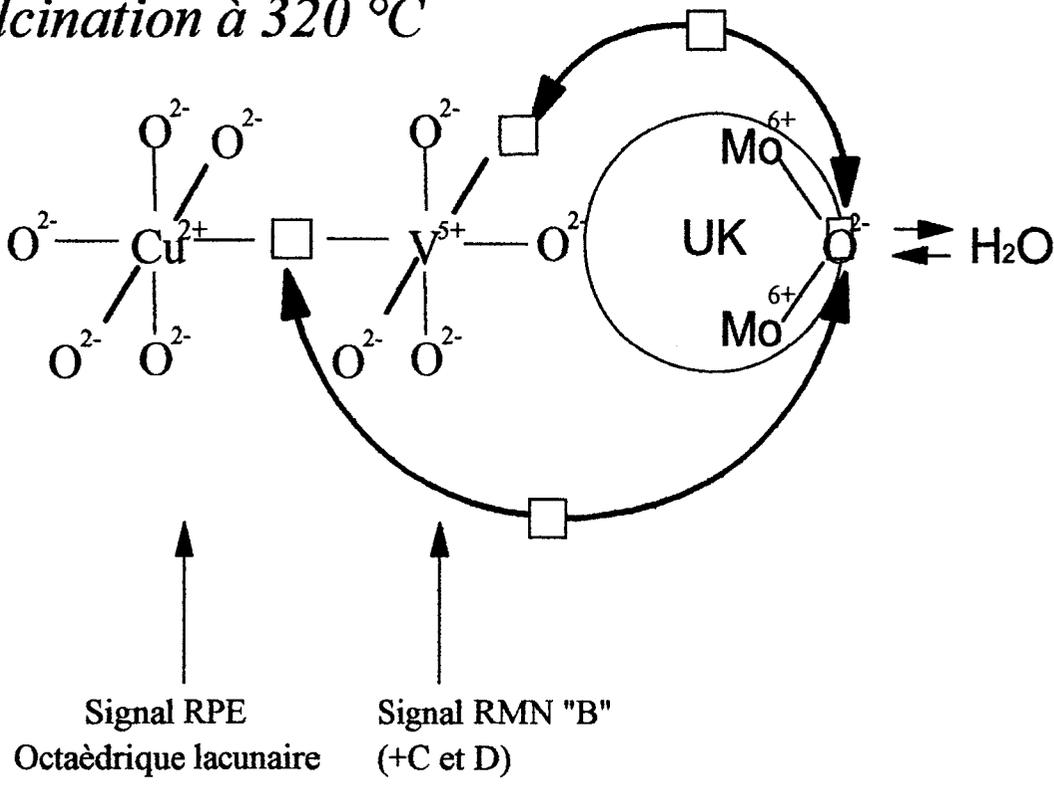
Dans le catalyseur actif on trouverait formellement des "entités cationiques" $[V_2CuO_xH_y]^{3+}$ associées à deux unités de Keggin $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (modèle monodimensionnel). Un tel modèle nécessiterait deux fois plus de V et de Cu pour être reproduit périodiquement. Il faut donc y adjoindre des contre-cations de type $[Mo_aO_bH_c]^{3+}$.

Un modèle catalytique raisonnable serait alors un solide contenant plutôt au coeur des molybdènes cationiques (en général non réduits) et à proximité de la surface un excès d'entités cationiques cuivre-vanadium (réduites au niveau du vanadium).

La désactivation du catalyseur (Fig.VI.8) s'expliquerait donc par la destruction superficielle de cette "croûte" active, destruction occasionnée par:

- le départ du molybdène dans la phase gaz (SPX et analyse élémentaire)

Calcination à 320 °C



Cu (II) induit des lacunes plus mobiles dans les Unités de Keggin (UK)

Régime catalytique

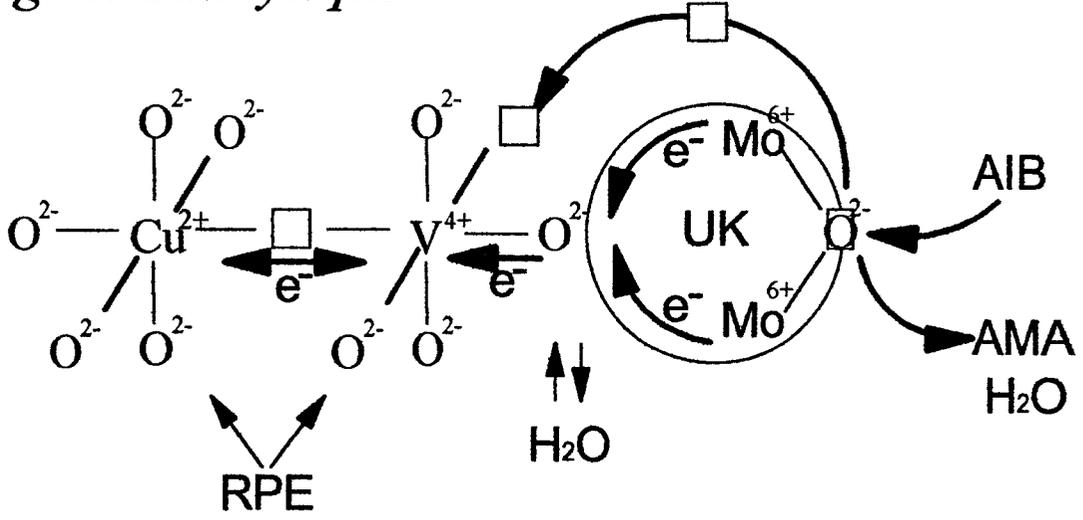
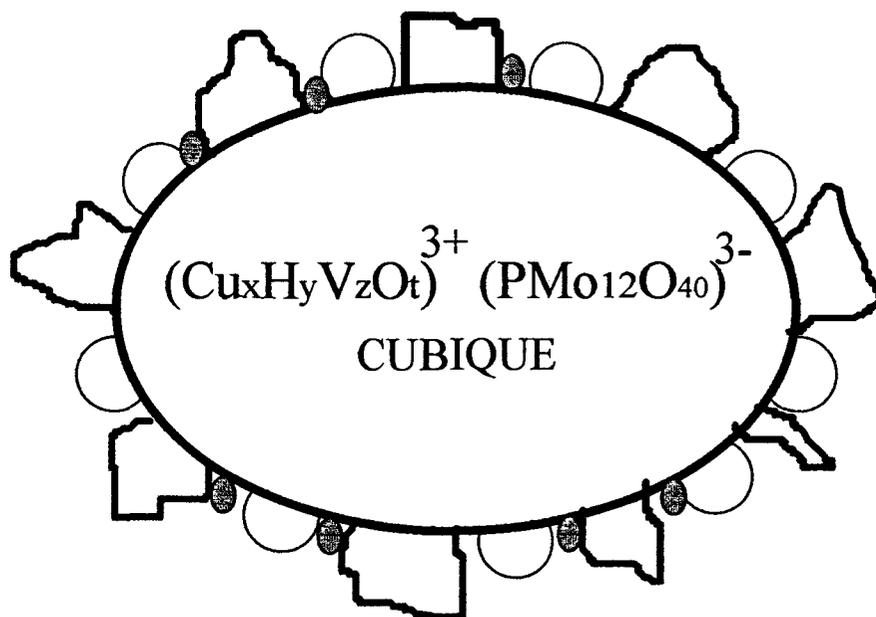


Figure VI.7. Modèle de réactivité pour la formation de l'acide méthacrylique (AMA) par oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique (AIB) sur Cu_{0.5}H₃PVMo₁₁O₄₀

Désactivation



 Agglomération de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$

 $\text{V}^{5+} / \text{V}^{4+}$

 "MoO₃"

Figure VI.8. Modèle de $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ en phase de désactivation au cours du test ODH de l'AIB

- la destruction des unités de Keggin
- agglomération des espèces cuivre et vanadium (RPE)
- réduction du cuivre (II) (SPX)

L'oxydeshydrogénation de l'AIB en AMA s'effectuerait sur les oxygènes de pont entre les groupements trimétalliques, considérés comme des sites possibles de la réaction. La labilité de cet oxygène serait favorisée par l'association des entités cuivre-vanadium avec les unités de Keggin. En effet le cuivre est bien connu pour favoriser la mobilité des ions oxygènes de l'oxyde de vanadium et cet effet pourrait se répercuter au niveau des espèces molybdène. L'ODH de l'AIB en AMA entraîne alors la formation d'une lacune qui migrerait ensuite vers les entités cuivre-vanadium qui pourraient être considérés comme réservoir de lacunes. De même l'électron formé migrerait vers ces entités cuivre-vanadium en se fixant préférentiellement sur l'espèce vanadium (V^{4+} à l'état stationnaire).

La réoxydation du catalyseur se ferait alors préférentiellement sur les entités lacunaires $Cu^{2+}-V^{4+}$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- (1) O.Watzenberger, G.Emig and D.T.Lynch, *J. Catal.* 124, 247-258 (1990)
- (2) C.Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)
- (3) M.Prevost, Thèse de spectrochimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois (1989)
- (4) M.Akimoto, K.Shima and E.Echigoya, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 79, 2467-2474 (1983)
- (5) M.Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29, 269-321 (1987)
- (6) C.Marchal, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1991)
- (7) D.Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois (1990)
- (8) M.J.Bartoli-Walther, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie (1990)
- (9) H.Tsuneki, H.Niiyama and E.Echigoya, *Chemistry Letters* 1183-1186 (1978)
- (10) C.Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- (11) D.Ballivet-Tkatchenko, G.Delahay and J.L.Parize, *Chem. Mater.* 5, 1157-1161 (1993)
- (12) C.Rocchiccioli-Deltcheff and M.Fournier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 3913-3920 (1991)
- (13) S.Akimoto, H.Iteka, A.Otake and E.Echigoya, *J.Catal.* 89, 196-208 (1984)

VII.CONCLUSION GENERALE

L'objectif du travail catalytique était double. D'une part la recherche d'un **contre-ion** et d'une **méthode de synthèse** qui permettent d'optimiser les performances catalytiques. D'autre part l'étude de la stabilité du catalyseur sélectionné est entreprise. Ces deux objectifs sont conjointement nécessaires préalablement à une industrialisation du procédé d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique avec les hétéropolycomposés comme catalyseur.

Il est vite apparu que si la connaissance des performances catalytiques du matériau (HPC) est indispensable pour cerner le catalyseur performant, l'amélioration et le développement impliquent la connaissance des propriétés physico-chimiques du solide catalytique.

Différentes conclusions ressortent de cette recherche:

ETUDE CATALYTIQUE

Les résultats catalytiques obtenus sur les différents sels monosubstitués de $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ font apparaître les **sels acides de cuivre** $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_{0,7}\text{H}_{2,6}\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ comme les catalyseurs présentant les **meilleurs rendements en acide méthacrylique**.

Le mode d'ajout du cuivre est optimum lorsque le **cuivre est ajouté à un sel acide de baryum sous forme CuSO_4** , le cuivre se substitue alors au baryum (précipitation du sulfate de baryum).

Pour les sels acides de cuivre l'étude des performances catalytiques en fonction de la teneur en cuivre indique qu'un atome de cuivre pour 1,5 à 2 atomes de vanadium ($1,5 < \text{V}/\text{Cu} < 2$) est la stoechiométrie initiale proche de l'optimum pour obtenir le **catalyseur le plus actif et le plus sélectif**.

Le sel acide de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ présentant une conversion en AIB $C_{\text{AIB}} = 91,5\%$ et une sélectivité en AMA $S_{\text{AMA}} = 76,5\%$ est alors sélectionné pour une étude en test durée de vie. Sur un test de 10 mois il présente une stabilité de **200 jours**.

CARACTERISATIONS SPECTROSCOPIQUES

L'étude RMN ^{51}V des sels acides et de l'acide avant test mais traités thermiquement à

320°C indique la formation d'un **vanadium tétraédrique** (ou **octaédrique lacunaire**). Ce vanadium (V) est en interaction complexe avec des espèces paramagnétiques. Ces interactions sont maximales pour le vanadium en présence d'un contre-ion cuivre. Ce résultat indique la présence d'**interactions cuivre-vanadium**.

L'étude RPE des sels acides de cuivre traités à 320°C sous oxygène indique la présence de **Cu(II) en symétrie octaédrique lacunaire** et d'agglomérats d'oxyde de cuivre **CuO**. Un degré d'agglomération intermédiaire semble corrélé aux performances catalytiques. La synthèse "sulfate de baryum" présente ainsi un degré d'agglomération plus important que les synthèses "nitrate" ou "carbonate". Ce degré d'agglomération est également amélioré en supportant le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ sur silice macroporeuse. **Le cuivre lacunaire est directement impliqué dans le cycle catalytique alors que le CuO jouerait un rôle d'ordre structural.**

Les caractérisations après test confirment tout d'abord **la perte d'atomes de molybdène au cours de la réaction catalytique (principalement en surface)**. Ceci rejoint le fait que ce sont les atomes d'oxygène inter groupements trimétalliques (Mo_3O_{13}) qui sont principalement impliqués dans l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique.

Après 9 mois de test catalytique la diffraction des rayons X caractérise une phase isotype de la phase cubique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ avec un paramètre de maille de 23.25Å, double de celui de la phase $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'étude RPE enfin indique qu'au cours du test catalytique **de fortes interactions Cu^{2+} - V^{4+} existent**. Ces interactions sont responsables d'une amélioration des performances catalytiques, elles permettent d'augmenter la réoxydation du catalyseur. Une désactivation s'effectue conjointement au rapprochement des espèces paramagnétiques, rapprochement entraînant une inhomogénéité du catalyseur. Les agglomérats en quantité trop importante peuvent être considérés comme "des freins à la circulation lacunaire, ionique et électronique".

Du fait de la stoechiométrie initiale du catalyseur ($\text{V}/\text{Cu}=2$), des interactions cuivre vanadium qui apparaissent lors de la perte d'eau de constitution et au cours du test catalytique, **il est possible d'envisager que la liaison entre deux unités de Keggin s'effectue par l'intermédiaire d'un trimère V-O-Cu-O-V.**

CALCUL DU NOMBRE DE SPINS

Le calcul du nombre de spins se fait selon la méthode de la double cavité.

Le spectromètre utilisé est un Varian E109 qui dispose de deux cavités simples qui peuvent être modulées à deux fréquences différentes: une basse fréquence (10KHz) et une haute fréquence (100KHz).

Le tube RPE contenant l'échantillon est introduit dans le canal A avant (100KHz) tandis que dans le canal arrière B se trouve le composé de référence: le strong pitch noté "sp".

Comme les signaux RPE correspondent à la première dérivée des signaux d'absorption, on obtient l'intensité en effectuant une double intégration du signal.

L'hétéropolycomposé pris comme référence est le $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ méthode sulfate de baryum et traité à 100°C sous oxygène, il sera noté "r".

Les nombres de spins de l'échantillon et du strong pitch sont donnés respectivement par:

$$N_r = (M_{rA} \times \alpha_A \times \beta_1 / G_{rA})$$

$$N_{sp} = (M_{spB} \times \alpha_B \times \beta_1 / G_{spB})$$

α_A et α_B sont des constantes liées aux fréquences de modulation

G_{rA} et G_{spB} amplitudes de modulation X gain amplificateur

β_1 facteur dépendant de l'ajustement du pont hyperfréquence

M_{rA} et M_{spB} premiers moments des signaux dérivés enregistrés

En permutant les deux tubes RPE entre les deux cavités A et B on obtient:

$$N_r = \left(\frac{M_{rB} \times M_{rA} \times G_{spB} \times G_{spA}}{M_{spB} \times M_{spA} \times G_{rA} \times G_{rB}} \right)^{1/2} \times N_{sp}$$

N_{sp} est donné par le constructeur et est égal pour un centimètre de tube à 3.10^{15} spins.

Or la zone active est de 2.8cm. Le nombre de spins perçus est donc de $8.4.10^{15}$.

D'autre part on a:

$$M_r / M_{sp} = A_r / A_{sp} \times (\Delta H_r / \Delta H_{sp})^2$$

$$N_r = \left(\frac{A_{rB} \times A_{rA} \times G_{spA} \times G_{spB}}{A_{spB} \times A_{spA} \times G_{rA} \times G_{rB}} \right)^{1/2} \times \left(\frac{\Delta H_r}{\Delta H_{sp}} \right)^2 \times N_{sp}$$

A_r et A_{sp} sont les aires sous les courbes d'absorption

ΔH_r et ΔH_{sp} sont les fenêtres de balayage du champ magnétique.

