

50376
1994
363

612128

N° d'ordre

THESE

présentée à

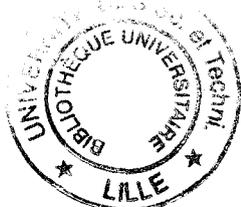
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Dominique COURCOT



**"Modification par le potassium de l'anatase (TiO₂)
et de catalyseurs V₂O₅ / anatase.
Application à la déshydrogénation oxydante du propane"**

Soutenance le 14 décembre 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

J.P. BONNELLE

Président

L. FIERMANS

Rapporteur

F. TRIFIRO

Rapporteur

B. GRZYBOWSKA

Examineur

Y. BARBAUX

Examineur

C. FERNANDEZ

Examineur

M. GUELTON

Examineur

A Lucie et Elise

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

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Jean-Pierre Bonnelle pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Michel Guelton, Professeur à l'U.S.T.L., qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de dévouement. Il a été pour moi un soutien irremplaçable autant sur le plan scientifique que sur le plan moral tout en m'accordant beaucoup de liberté dans l'orientation de mes recherches.

Monsieur Lucien Fiermans, Professeur à l'Université de Gand et Monsieur Ferruccio Trifiro, Professeur à l'Université de Bologne m'ont particulièrement touché en acceptant de juger ce travail. Je les remercie vivement de participer au Jury de cette thèse.

A Madame Barbara Grzybowska, Professeur à l'Académie des Sciences de Cracovie, j'adresse mes plus profonds remerciements pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail à travers les conseils et les nombreuses discussions. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude et de ma reconnaissance.

Je suis très touché de la présence de Monsieur Christian Fernandez, Maître de Conférences à l'U.S.T.L.. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité pour la réalisation des mesures R.M.N. et pour m'avoir fait profiter de son expérience scientifique dans ce domaine.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Mademoiselle Yolande Barboux, Professeur à l'Université d'Artois, pour la compétence avec laquelle elle a suivi cette étude et particulièrement en ce qui concerne les mesures de potentiel de surface et SPX.

Je témoigne ma reconnaissance et mon amitié à Madame Monique Rigole, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., pour ses conseils et ses encouragements.

Monsieur Antoine Aboukaïs, Professeur à l'Université du Littoral, et Monsieur Faustin Aïssi, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., sont intervenus pour la technique RPE par leurs discussions. Je les en remercie.

J'ai apprécié d'avoir travaillé avec Mademoiselle Anne Ponchel durant cette dernière année. Cette collaboration restera pour moi une étape importante avant l'aboutissement de ce travail.

Pour l'aide concernant la réalisation des expériences SPX et RMN, mes remerciements vont à Messieurs Léon Gengembre, Ingénieur de Recherche C.N.R.S. et Bertrand Revel, Technicien, qui sont intervenus pleinement en toute sympathie et également à Messieurs Michel Clément, Daniel Claeys et Pierre Van der Heyden pour la réalisation ou la maintenance mécanique et électrique.

Madame Noella Bremard et Madame Lucienne Sainléger ont toujours été très disponibles pour la réalisation technique de même que Mademoiselle Catherine Gobert, chargée de la réalisation dactylographiée de ce mémoire.

Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous les thésards et autres membres du laboratoire pour l'esprit dynamique et l'ambiance agréable qu'ils y font régner.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	<i>p. 1</i>
<i>Chapitre 1 : Partie bibliographique</i>	<i>p. 5</i>
<i>Chapitre 2 : Synthèse des catalyseurs et présentation des techniques expérimentales</i>	<i>p. 41</i>
<i>Chapitre 3 : Modification de la surface d'anatase par ajouts de potassium</i>	<i>p. 74</i>
<i>Chapitre 4 : Les systèmes V₂O₅ déposés sur anatase pure ou modifiée par ajouts de potassium</i>	<i>p. 102</i>
<i>Chapitre 5 : Le système potassium déposé sur V₂O₅-anatase et l'étude de composés mixtes K-V-O</i>	<i>p. 146</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>p. 198</i>

INTRODUCTION GENERALE

L'emploi du système V_2O_5/TiO_2 est très répandu (1) et constitue en particulier une application importante à l'échelle industrielle pour la réaction d'oxydation sélective de l'orthoxyène en anhydride phtalique (2-3), produit utilisé comme précurseur de plastifiants, de résines et peintures glycérophtaliques. Pour cette raison, durant ces quinze dernières années, un grand nombre d'études a porté sur les interactions particulières entre phase active oxyde de vanadium et le support TiO_2 . Et de plus, de nombreuses investigations se proposaient de découvrir de nouvelles applications de réactions d'oxydation pour ce catalyseur (4).

De nombreux auteurs ont étudié l'influence du support TiO_2 sur la phase active VO_x supportée par comparaison avec le pentoxyde de vanadium cristallin V_2O_5 et ont proposé des modèles concernant la disposition et l'arrangement des groupements VO_x sur la surface. Cependant, certains désaccords restent perceptibles au regard des conclusions de travaux. Par exemple, le choix préférable de la forme cristallographique anatase de l'oxyde de titane TiO_2 , par rapport à la forme rutil est encore discuté ou encore, l'arrangement des atomes de vanadium sur la surface de l'oxyde de titane n'est pas présenté de façon unique et unanime.

D'autre part, au regard de plusieurs brevets (5), il peut être constaté que l'introduction d'éléments alcalins tels que le potassium ou le rubidium est parfois mentionnée en tant que promoteurs de catalyseurs oxydes utilisés pour des réactions d'oxydation sélectives d'hydrocarbures. Quelques récents travaux soulignent les répercussions engendrées par la présence d'impuretés ou d'ajouts contenus en faible quantité dans le catalyseur:

- effet sur l'environnement des atomes de vanadium dans la phase active (6)
- influence sur les propriétés du support (7).

Toutefois, rares sont les travaux relatifs au principe d'action des promoteurs alcalins dans les catalyseurs oxydes (8) où les propriétés physicochimiques et le comportement catalytique de solides apparaissent nettement corrélés.

C'est pourquoi, l'objet principal de ce travail est orienté sur la compréhension de l'effet de l'ajout d'un élément alcalin, le potassium, au système catalytique V_2O_5 / TiO_2 (anatase).

Dans ce but, un support de référence a été sélectionné et utilisé à la fois pour la stabilité de sa structure anatase et sa grande pureté chimique. Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur cet oxyde de titane permettent alors de cibler sans ambiguïté les modifications superficielles de TiO_2 obtenues suite à l'ajout de potassium sur l'anatase. De même, des échantillons $V_2O_5 /$ anatase sans potassium seront étudiés afin de rendre compte de l'effet de ce dernier sur le système catalytique complet. Dans ce dernier cas, l'ajout d'alcalin peut évidemment être réalisé préalablement ou ultérieurement au dépôt d'oxyde de vanadium sur l'anatase. En conséquence, une étude relative à l'effet de l'ordre d'introduction des éléments vanadium et potassium sera menée puis finalement nous étudierons l'influence de la teneur en phase active modifiée.

L'état chimique et la dispersion de la phase active ou encore le comportement de l'élément alcalin seront analysés au moyen de la technique S.P.X.. Des mesures de Potentiel de Surface des échantillons permettront de dégager des informations sur les espèces oxygène réactives, ainsi que sur les modifications des phénomènes électroniques superficiels. En complément, les techniques de résonance magnétique R.P.E. et R.M.N. permettront de mieux décrire les interactions des atomes de vanadium avec le support et de caractériser les modifications de leur environnement suite à la présence de potassium. Il apparaîtra en effet que la R.M.N. M.A.S. du ^{51}V à l'état solide se présente comme un outil performant, permettant par les informations délivrées, d'établir une représentation précise de l'environnement du vanadium lorsque les caractéristiques des catalyseurs sont comparés à celles de composés de référence oxydes mixtes vanadium-potassium de type bronze ou vanadate alcalin.

Enfin, pour chaque série de solides envisagée (K / TiO_2 , V_2O_5 / TiO_2 , $V_2O_5 / K-TiO_2$ et $K-V_2O_5 / TiO_2$), les échantillons sont testés dans la réaction d'oxydation sélective: Oxydéshydrogénation (O.D.H.) du propane en propène. Un

grand intérêt est en effet porté sur cette réaction par rapport à une application potentielle comme source de propène à faible coût pour la production des acrylates. Le choix du système V_2O_5 / TiO_2 est motivé au regard des résultats obtenus par N. Boisdron (9) et V. Soenen (10) qui répertorient ces derniers comme potentiellement intéressants dans la réaction. L'attention est donc portée sur les conséquences de l'introduction de potassium sur les propriétés catalytiques de déshydrogénation oxydante du système V_2O_5 / TiO_2 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- B.Grzybowska; *Catalysis Today*, 1987, 1, 341-346.
- 2- M.S. Wainwright and N.R. Foster; *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1979, 19, 211.
- 3- V. Nikolov, D. Klissurski and A. Anastasov; *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1991, 33 (3-4), 319-374.
- 4- G.C. Bond and S.F. Tahir; *Appl. Catal.*, 1991, 71, 1-31.
- 5- W.D. Mross; *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 1983, 25, 591.
- 6- H. Eckert, G.Deo, I.E.Wachs and A.M.Hirt; *Colloids and Surface*, 1990, 45, 347-359.
- 7- G. Busca and G.Ramis; *Appl. Surface Sci.*, 1986, 27, 114-126.
- 8- G.K.Boreskov, A.A. Ivanov, O.M. Ilyinich and V.G. Ponomareva; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1975, 3-4,1.
- 9- N. Boisdrion; Thèse n° ordre 784, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres- Artois, 1991.
- 10- V. Soenen-Lebeau; Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon, 1991.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

<u>I-A LE SYSTEME CATALYTIQUE V₂O₅/TiO₂</u>	8
<u>I - A .1. Présentation générale</u>	8
<u>I-A .2. Données sur l'analyse des espèces VO_x dispersées sur l'anatase.</u>	9
I- A .2. 1. Arrangement structural de l'oxyde de vanadium à l'intérieur de la monocouche.	9
I- A 2. 2. Représentation de la surface du catalyseur pour des recouvrements supérieurs à la monocouche.	12
<u>I-A.3. Evolution de l'arrangement de la phase active VO_x.</u>	13
I-A.3.1. Effet du degré d'hydratation sur la coordinance du vanadium.	13
I-A.3.2. La forte interaction vanadium-support: réductibilité de la phase VO _x supportée.	13
<u>I-B. LE ROLE DES PROMOTEURS EN CATALYSE.</u>	16
<u>I-B.1. Différents types de promoteurs.</u>	16
I-B.1.1. Les promoteurs électroniques.	16
I-B.1.2. Les promoteurs texturaux.	17
I-B.1.3. Les promoteurs structuraux.	17
<u>I-B.2. L'ajout d'alcalins aux systèmes à base de vanadium.</u>	18

<u>I-B.3. Modification de l'arrangement de la phase active avec la présence de potassium sur V₂O₅/TiO₂.</u>	19
<i>I-B.3.1. Effet du potassium sur l'arrangement structural de la phase active.</i>	20
<i>I-B.3.2. Vers la stabilisation de composés mixtes ?</i>	21
<i>I-B.3.3. La diminution de l'interaction vanadium -support.</i>	22
<u>I-C. LA REACTION D' OXYDESHYDROGENATION (O.D.H.) DU PROPANE.</u>	23
<u>I-C.1. Rappels généraux sur les réactions d'oxydation sélective.</u>	23
<i>I-C.1.1. Mécanisme de type Mars et Van Krevelen.</i>	24
<i>I-C.1.2. Oxydation sélective par le phénomène indirect.</i>	24
<i>I-C.1.3. Paramètres liés à la sélectivité.</i>	25
<u>I-C.2. La Déshydrogénation oxydante du propane.</u>	27
<i>I-C.2.1. Aspect mécanistique.</i>	27
<i>I-C.2.2. Effet des propriétés acido-basiques du solide.</i>	28
<i>I-C.2.3. Une limitation en rendement de cette réaction.</i>	28
<u>I-C.3. Les solides étudiés.</u>	30
<i>I.C.3.1. Les systèmes oxydes supportés.</i>	30
<i>I-C.3.2. Les composés oxydes mixtes.</i>	31
CONCLUSION	33

I-A LE SYSTEME CATALYTIQUE V₂O₅/TiO₂

I - A.1. Présentation générale.

Depuis son application industrielle dans la réaction d'oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique (1,2), le système V₂O₅/TiO₂ a été largement étudié par de nombreuses techniques de caractérisation afin de modéliser l'interaction entre le vanadium et la surface du support.

Pour ses intéressantes performances industrielles, il a été utilisé en test dans d'autres réactions d'oxydation sélective:

- butène et butadiène --> anhydride maléique (3)
- benzène --> anhydride maléique (4)
- butène --> acide acétique (5)
- toluène --> benzaldéhyde ou acide benzoïque (6 - 11)
- naphthalène --> anhydride phtalique (1)
- éthanol --> acétaldéhyde (12,13)
- propène --> acroléine (14) ou acide acétique (15)
- isobutène --> méthacroléine + acide acétique (16)
- ammoydation des alkylaromatiques (17-21).

Plus récemment, V₂O₅/TiO₂ s'est avéré comme un catalyseur performant pour l'élimination des NO_x, capable de réduire les oxydes d'azote par l'ammoniac en présence d'air (22).

En règle générale, le comportement catalytique de VO_x supportée est supérieure sur TiO₂ par rapport à d'autres oxydes tels que SiO₂ ou Al₂O₃ (23), de même qu'il est admis que V₂O₅ / anatase présenterait de meilleures propriétés que V₂O₅ / rutile pour l'oxydation sélective. Cette particularité a été corrélée au fait que V₂O₅ perd facilement son oxygène au contact de l'anatase (24 - 25).

I-A .2. Données sur l'analyse des espèces VOx dispersées sur l'anatase.

L'ensemble des publications sur le sujet s'accorde pour affirmer que le système V_2O_5/TiO_2 constitue un exemple intéressant de présence d'une forte interaction chimique entre le support et la phase active VOx, débouchant sur une réactivité conséquente de l'oxyde de vanadium supporté en comparaison avec le V_2O_5 massique.

Dans la réaction d'oxydation sélective de l'orthoxyène, G.C.Bond et K.Brückman (26) ont mis en évidence les **maxima d'activité et de sélectivité** en anhydride phtalique lorsqu'un support anatase était recouvert d'une quantité d'espèces oxyde de vanadium VOx équivalente à **10 atomes de vanadium par nm^2 de la surface d'anatase**. Ils ont été rejoints sur ce point, par B. Grzybowska (27). Il s'avère que cette teneur superficielle correspond à un recouvrement homogène de la surface par l'oxyde de vanadium si l'on considère une disposition de molécules de V_2O_5 de façon bi-dimensionnelle (28).

Depuis la bonne concordance entre ces données théoriques et les résultats catalytiques, le terme de "**monocouche**" de phase active de VOx est fréquemment utilisé pour ce système pour une teneur égale à 10 atomes de vanadium par nm^2 .

I- A 2. 1. Arrangement structural de l'oxyde de vanadium à l'intérieur de la monocouche.

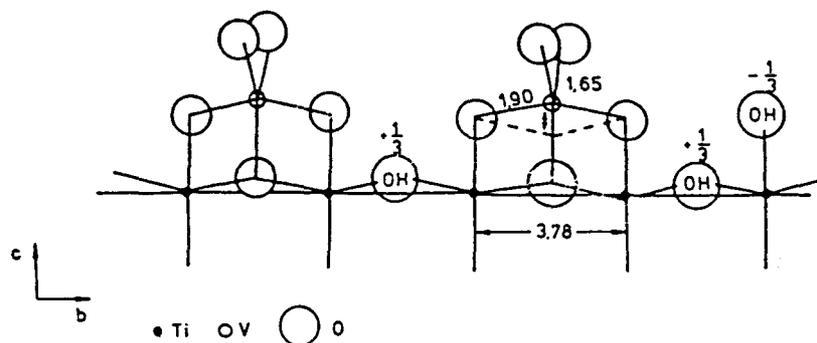
Différents modèles de représentation de la structure de surface des catalyseurs V_2O_5/TiO_2 ont été proposés:

- D'un point de vue, A.Vejux et P. Courtine (29), K.Mori et collaborateurs (6) ont avancé que la surface du TiO_2 était couverte d'une ou de plusieurs couches, présentant exactement la même structure lamellaire que V_2O_5 .

- Par ailleurs, d'autres groupes de recherches (30-36) soutiennent plutôt l'existence d'au moins deux formes d'oxyde de vanadium: l'une d'entre elles recouvrirait alors la surface du TiO_2 soit par une monocouche constituée de fonctions vanadyles $V=O$, soit par des espèces vanadates isolées, soit par des polymères.

Nous nous proposons donc à ce stade de répertorier les représentations proposées à ce sujet dans la bibliographie.

A)



Les ions vanadium occupent rigoureusement une position qu'un cation Ti^{4+} occuperait avec la continuité de la structure anatase. De plus, ils couvrent la totalité de la surface en présentant un environnement que les auteurs considèrent tétraédrique. Une représentation similaire est proposée par I.E. Wachs et collaborateurs (33) en conclusion de mesures Raman.

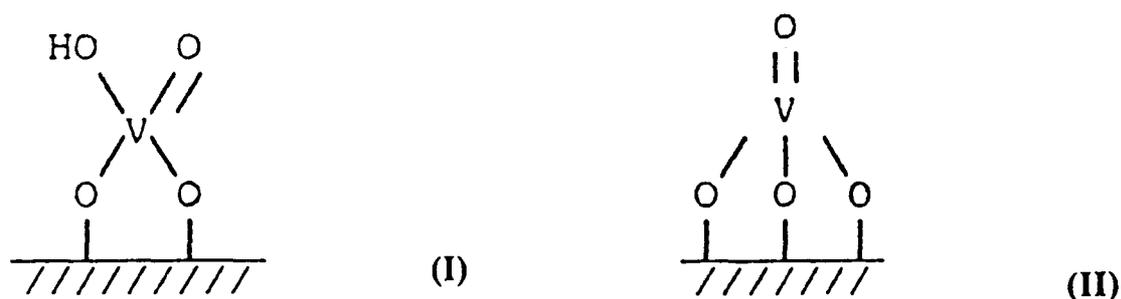
Techniques: X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

et X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

Auteurs: R.Kozlowski, R.F. Pettifer, J.M.Thomas (31)

J.Haber, A. Kozlowska, R.Kozlowski (32)

B)

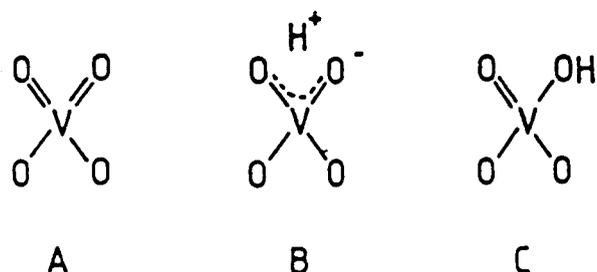


Les ions vanadium sont fortement liés au TiO_2 et localisés sur des plans particuliers de l'anatase: ceux qui possèdent des Ti^{4+} en coordinance 5, soit les plans (100), (010), (101) et (011). La représentation de type I est retenue par les auteurs en raison du recouvrement en fonctions hydroxyles. Lorsque ces dernières interviennent dans l'étape d'adsorption, l'espèce II est probablement formée après calcination.

Technique: Infra-Rouge de molécules sondes.

Auteurs: M.M;Kantcheva, K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski (34)

C)

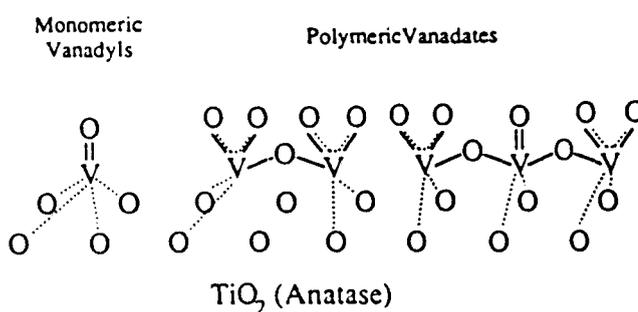


Pour le vanadium en environnement tétraédrique, le nombre de double liaison V=O ne peut excéder 2 (cas A). L'entité VO₄ peut en revanche posséder une fonction oxyhydroxy (cas C) ou appartenir à une structure où les électrons sont délocalisés (cas B).

Techniques: T.P.R. et Raman.

Auteurs: G.C. Bond, J.Perez Zurita, S. Flamerz, P.J. Gellings, H. Bosch, J.G. Van Ommen, P.J.Kip (30)

D)



Les espèces monomères prédominent à faible teneur en vanadium tandis que des espèces polymères se forment progressivement avec l'augmentation de teneur. Pour l'identification, les caractéristiques d'ions polyvanadates à l'état liquide sont considérés. Ces travaux tentent de quantifier les espèces sur la surface.

Technique: Raman *in situ*; T.P.O. et T.P.R.

Auteurs: G.T. Went, L.J. Leu, A.T. Bell (35)

G.T. Went, L.J. Leu, S.J. Lombardo, A.T. Bell (36)

Figure I-1: Représentation structurale de l'oxyde de vanadium sur l'anatase.

Nous remarquons qu'une espèce de symétrie tétraédrique est souvent identifiée dans les travaux récents. Toutefois, les résultats nuancés obtenus d'un point de vue qualitatif et quantitatif doivent très probablement être rapprochés des conditions expérimentales qui diffèrent d'une étude à l'autre. En effet, selon G. Deo et I.E. Wachs (37), la structure de de l'oxyde de vanadium superficiel peut être régi par les propriétés du support ou encore par la valeur du pH par rapport au point isoélectrique de la surface lors de l'étape d'imprégnation.

Cet effet sur l'environnement du vanadium ressortait également de l'étude consacrée à l'oxyde de vanadium déposé sur de l'alumine γ effectuée par B. Taouk et collaborateurs (38). A pH 11, le vanadium se trouve en symétrie tétraédrique distordue après l'étape d'imprégnation alors que des espèces polyoxovanadates, en symétrie octaédrique, sont stabilisées à pH 4. Ces données mettent ainsi clairement en évidence l'importance du mode de préparation des catalyseurs.

I- A 2. 2 Représentation de la surface du catalyseur pour des recouvrements supérieurs à la monocouche.

De nos jours, il ressort de façon quasi-unanime une représentation pour l'arrangement de l'oxyde de vanadium déposé en teneur supérieure à celle de la monocouche. Elle a été proposée par G.C.Bond et collaborateurs (39) et J. Mendialdua et collaborateurs (40). Comme le montre la figure I-2, l'arrangement "monocouche" est conservé et au-dessus de celle-ci, il est admis la formation de cristallites de V_2O_5 , assimilables au niveau de leur représentation à des "tours" de V_2O_5 .

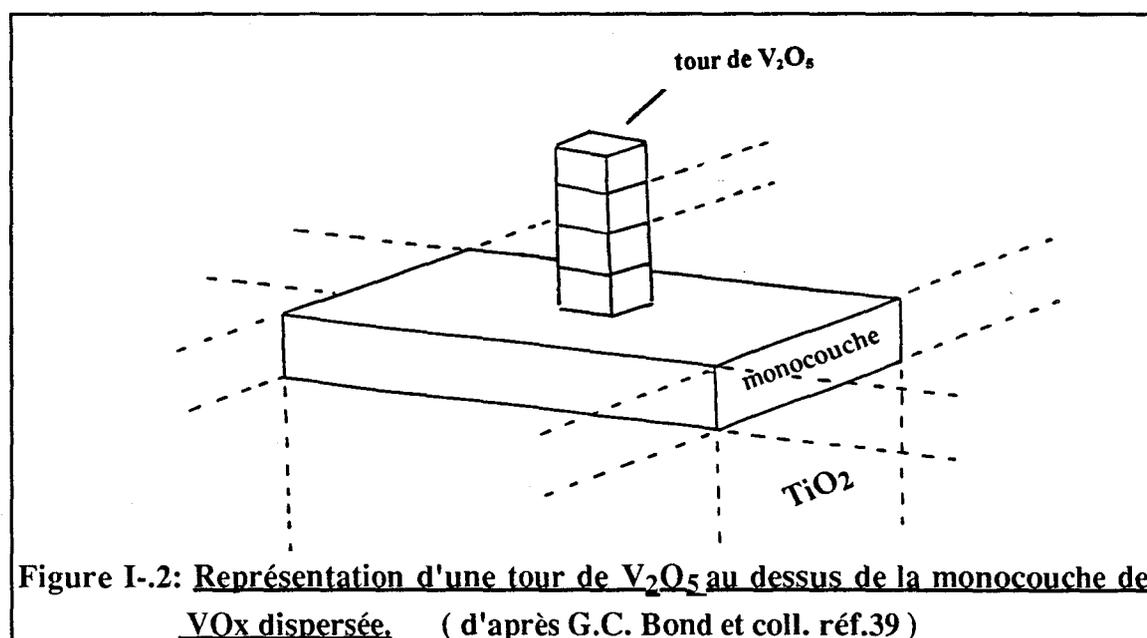


Figure I-2: Représentation d'une tour de V_2O_5 au dessus de la monocouche de VO_x dispersée. (d'après G.C. Bond et coll. réf.39)

I-A.3 Evolution de l'arrangement de la phase active VOx.

I.A.3.1. Effet du degré d'hydratation sur la coordinance du vanadium.

Les résultats de caractérisation de surface de catalyseurs V_2O_5/TiO_2 apparaissent directement **dépendants du degré d'hydratation** de ces composés. Lorsque la proportion d'oxyde de vanadium excède le recouvrement monocouche, l'environnement octaédrique pour le vanadium est majoritaire en raison de la stabilisation des cristallites de V_2O_5 dans ce cas (41,42).

En revanche, pour des teneurs moindres (sous la monocouche), des études par R.M.N. du ^{51}V (43) ont montré que l'environnement dépendait du traitement subi par l'échantillon. H.Eckert et I.E. Wachs (41), G.Deo et collaborateurs (43) observent en effet, à la suite d'un traitement sous vide et à chaud de l'échantillon, le vanadium en environnement majoritairement tétraédrique par le départ de la sphère d'hydratation de la surface. Ce phénomène résulte ici d'un réarrangement réversible des espèces vanadates.

I.A.3-2. La forte interaction vanadium-support: réductibilité de la phase VOx supportée.

En supplément des représentations proposées des atomes de vanadium au degré d'oxydation +5, (figure I-1), la mise en évidence d'espèces V^{4+} sur l'anatase est reportée dans la bibliographie. En effet, B. Grzybowska et collaborateurs (27) ont détecté par la technique R.P.E., la présence d'espèces paramagnétiques V^{4+} sur des échantillons non traités au moyen d'agents réducteur. Selon F. Trifiro (23), ce type de réduction partielle est observé sur la totalité de la monocouche d'oxyde de vanadium à la suite d'un traitement sous air à $500^\circ C$. En raison de ce phénomène, une forte interaction entre phase active VOx et support anatase est reconnue, qui a d'ailleurs pu être démontrée par mesures de T.P.R. effectuées par G.C.Bond et collaborateurs (26,39).

Plusieurs interprétations ont été avancées dans la littérature pour expliquer cet effet particulier sur la surface du TiO_2 . A. Vejux et P. Courtine (29) ont remarqué la bonne concordance cristallographique entre les plans (010) de V_2O_5 et ceux du support anatase (010) et (001). Cette spécificité d'arrangement contribuerait selon eux, à la dispersion de l'oxyde de vanadium sur le support pour former dans chaque cas une monocouche, exposant des plans cristallins préférentiels en surface.

Il est important de mentionner également que la présence de vanadium sur l'anatase diminue considérablement l'énergie d'activation de la transformation polymorphique anatase-rutile. En effet, pour des températures de calcination supérieures à 550°C , la dispersion de l'oxyde de vanadium devient moindre en même temps que se produit la réduction d'atomes de V^{5+} en V^{4+} . A ce stade, l'existence de vacances anioniques agissant comme électrodonneurs confère à l'oxyde de vanadium supporté sur TiO_2 l'aptitude de se réduire dans l'état V^{4+} (44). Il convient également de noter que la structure type rutile de VO_2 dont se rapprochent ces atomes constitue l'origine du phénomène de rutilisation du support.

Ce phénomène s'accompagne d'une diminution d'aire spécifique du solide et voit l'entrée d'atomes de vanadium dans le réseau cristallin. C'est pourquoi, des solutions solides $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, facilement détectables par R.P.E. peuvent être stabilisées dans ce cas et justifient alors la perte en surface du recouvrement homogène de vanadium (45-47).

Remarque sur l'influence des impuretés contenues dans le solide $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

La présentation des données bibliographiques exposées ci-dessus a montré certains désaccords, par exemple sur la structure de l'espèce VO_x sur l'anatase, ou encore la proportion d'espèces V^{4+} .

Dans de récents travaux, H. Eckert et collaborateurs (48) tendent à montrer que la présence d'ajouts ou impuretés en faible quantité pourrait expliquer les différences relatives à l'interaction vanadium-support remarquées dans la bibliographie. Ces auteurs observent par R.M.N. du ^{51}V un environnement différent du vanadium suivant la présence ou non d'ajouts sur la surface des supports. De ce fait, ils s'interrogent sur l'emploi de supports commerciaux dans le cadre d'études fondamentales de caractérisation visant à cibler les différences entre les formes polymorphiques de l'oxyde de titane; en surface du TiO_2 , la présence des éléments P, K, Cl, Al, Si ou S

introduits pour des raisons intentionnelles ou pour des raisons liées à la procédure de fabrication produit des effets notables (27,30,33,49,50).

De ce fait, en se proposant d'analyser l'effet de la présence de potassium dans le solide V_2O_5 / anatase, il sera indispensable de s'assurer en particulier de la pureté chimique du support anatase et de celle des différents précurseurs chimiques utilisés.

Certains ajouts apparaissent comme poison ou à l'inverse comme promoteur de la réaction dans laquelle ils sont étudiés. En particulier, dans la partie I.C consacrée à la réaction d'O.D.H. du propane, le rôle promoteur du potassium sera considéré. Ainsi, il nous est paru souhaitable d'exposer tout d'abord de façon générale le rôle des promoteurs en catalyse avant d'envisager plus précisément le cas du potassium pour le système V_2O_5/TiO_2 .

I - B LE ROLE DES PROMOTEURS EN CATALYSE.

La majorité des catalyseurs utilisés pour l'obtention de produits chimiques au niveau industriel contient des additifs tendant à conférer un maximum d'efficacité au système catalytique. Ces additifs exercent un rôle promoteur pour une réaction donnée, dans le sens qu'ils peuvent améliorer les propriétés des sites ou d'un autre point de vue améliorer la stabilité du catalyseur (51).

Ainsi, la finalité de leur utilisation est de parvenir à des performances accrues par :

- augmentation de la conversion ou de la sélectivité
- et/ou - prolongement de la durée de vie.

I - B. 1. Différents types de promoteurs .

De nos jours, plusieurs classes de promoteurs sont distinguées ; les principales sont exposées ci-dessous selon l'effet produit au niveau du solide.

I-B.1.1. Les promoteurs électroniques .

Ils modifient en général la structure électronique locale du matériau sur lequel ils sont déposés. Le promoteur est considéré comme un donneur ou un accepteur d'électrons selon l'électronégativité de l'ajout par rapport aux éléments constituant le solide. Les besoins de migration électronique seront ainsi facilités pour un processus catalytique au niveau local. En exemple, dans le catalyseur d'oxydation de l'éthylène, $Ag/\alpha Al_2O_3$, une faible quantité de chlorures est introduite et présente un caractère accepteur électronique qui favorise la chimisorption de l'éthylène au niveau de la liaison π (52).

En revanche, dans le catalyseur au fer de synthèse de l'ammoniac, un faible ajout de potassium provoque une légère rétrodonation électronique qui favorise la dissociation de la molécule d'azote.

Par ailleurs, la structure électronique du matériau peut être modifiée sous l'effet d'ajouts. R. Casanova (53) a ainsi montré que le potassium, pulvérisé sur monocristal de TiO_2 (rutile), tendait à déplacer la densité électronique vers le solide. Il s'agit donc ici d'un effet collectif.

I-B.1.2. Les promoteurs texturaux.

Ils concernent les éléments incorporés dans les catalyseurs sous forme de sels ou d'oxydes essentiellement, dans le but de faciliter la formation de particules dispersées ou pour stabiliser l'état superficiel du solide. Ce type de promoteur est également contenu dans le catalyseur de synthèse de l'ammoniac. En effet, la présence de faibles quantités de Al_2O_3 et MgO permet d'éviter le frittage des particules de fer sous traitement réducteur.

I-B.1.3. Les promoteurs structuraux.

Ils regroupent les éléments capables de modifier l'arrangement structural à la surface d'un catalyseur de façon à conférer aux sites actifs modifiés des propriétés accrues. A titre d'exemples, le sulfate de potassium représente ce type de promoteur dans le système $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$, catalyseur de l'oxydation de SO_2 en SO_3 . Considérée comme facteur de contrôle de l'activité, la liaison $\text{V} = \text{O}$ est affaiblie à l'intérieur d'une structure mixte K-V-S-O suite à l'ajout du sulfate alcalin (54-55). De plus, une diminution de la température de réduction de cette phase pour une proportion de K_2SO_4 variant de 0 à 40 % massique a été mise en évidence par D. Monti (56) et explique l'obtention d'une activité catalytique à plus basse température.

M.P. Kiskinova (57) et W.D. Mross (51) ont rapporté sous forme de revues l'effet des promoteurs, largement étudié sur les systèmes métalliques. Dans le cas des systèmes oxydes au contraire, moins de travaux ont été consacrés, à ce jour, au rôle de promoteurs alcalins et ceux existant montrent que des effets sont parfois peu élucidés.

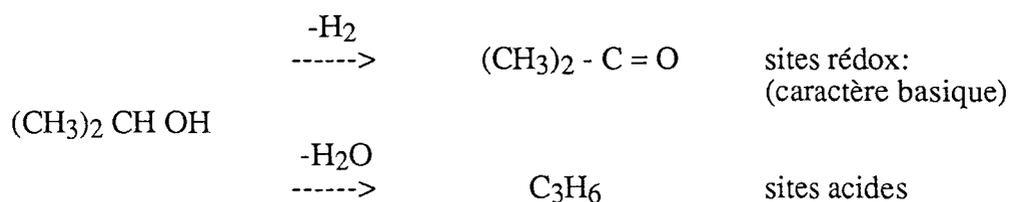
I-B.2. L'ajout d'alcalins aux systèmes oxydes de vanadium.

Cité à titre d'exemples de promoteur structural, le potassium sous forme de sulfates est connu pour augmenter conversion et sélectivité dans les réactions de synthèse de SO_3 ou de formaldéhyde à partir de méthanol. Alors que l'affaiblissement de la liaison $\text{V} = \text{O}$ est proposé, certains auteurs considèrent en revanche la stabilisation de l'oxyde de vanadium (V^{5+}) par la présence d'éléments alcalins (58) et situent l'effet promoteur de l'ajout essentiellement sur les sélectivités obtenues (59).

O.M. Ilyinich (58) et G.K. Boreskov (59) ont en effet montré et expliqué qu'une moindre acidité du solide évitait des réactions d'oxydation secondaire débouchant sur l'obtention de produits indésirés (CO , CO_2). De plus, O.M. Ilyinich montre la diminution du degré de réduction avec l'augmentation de l'alcalinité du promoteur ($\text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$) pour des catalyseurs à 5 % de V_2O_5 supporté sur anatase ($\text{Me}/\text{V} = 1/8$ où Me est élément alcalin).

En fait, la démonstration de la diminution d'acidité du solide $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ modifié par K^+ a été réalisée plus récemment par B. Grzybowska (60) et G. Busca (61). Ces auteurs utilisent pour ceci la réaction de décomposition de l'isopropanol, intensément étudiée à ce jour, qui peut être utilisée comme molécule sonde des propriétés superficielles acido-basiques d'un catalyseur (62 - 63).

Les deux voies réactionnelles possibles sont la déshydrogénation et la déshydratation :



L'obtention de rendements plus élevés en acétone témoigne de la neutralisation de sites qui se traduit par l'inhibition de la réaction de déshydratation (61).

De ces travaux, il ressort une particularité importante des oxydes par rapport aux systèmes métalliques : seulement sur les oxydes, l'introduction d'ajouts peut induire des propriétés acido-basiques différentes. C'est ainsi que la présence d'un alcalin peut d'une

part neutraliser des centres acides de type Brönsted de surface et d'autre part générer des centres hydroxyles OH avec des propriétés différentes.

I-B.3. Modification de l'arrangement de la phase active avec la présence de potassium sur V₂O₅ / TiO₂.

Avant d'aborder l'effet du potassium sur la distribution de la phase VOx supportée sur anatase, il paraît important de justifier le terme de "modification" qui sera souvent employé afin de qualifier l'action du promoteur alcalin. Quelques explications sont donc apportées pour préciser les raisons pour lesquelles le terme de dopage est dans ce cas inapproprié.

Dans quelques travaux récents, P.Mallet et collaborateurs (64), G. Ramis et collaborateurs (65) ou encore L.Lietti et collaborateurs (66) ont désigné par dopage le résultat de l'introduction de faibles quantités d'alcalins à des systèmes à base d'oxyde de vanadium supporté. Ils ont respectivement mis en évidence un réarrangement structural de l'oxyde de vanadium, une diminution de l'acidité du catalyseur et enfin, un effet négatif du potassium dans la réaction de réduction des oxydes d'azote. A la conclusion de leurs résultats, des interrogations ressortent à propos de la désignation utilisée par le terme de dopage, alors que l'effet négatif du potassium dans la réaction de deNOx est même annoncé (66).

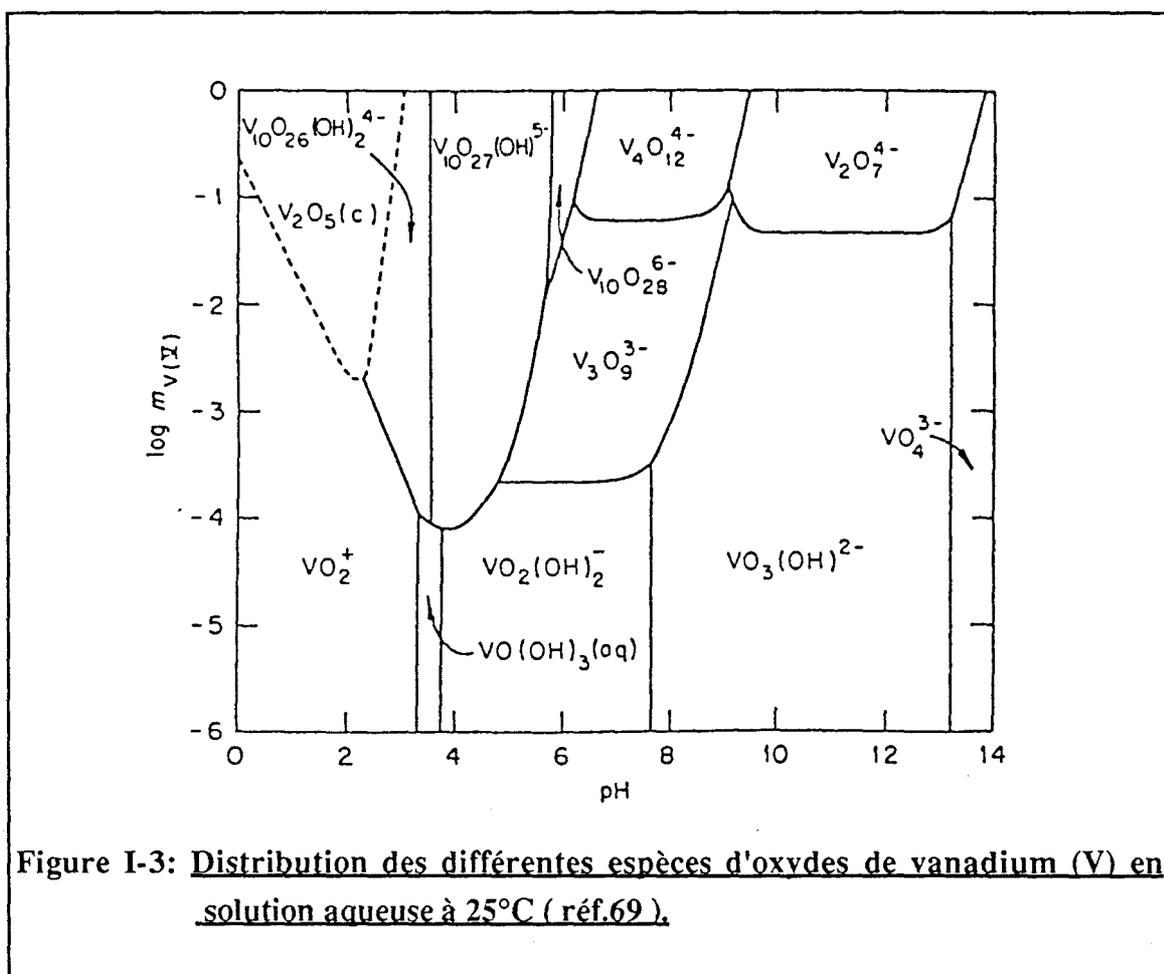
En fait, le dopage désigne plutôt l'introduction d'un élément en faible quantité à une substance pour lui conférer des caractéristiques voulues. Dans ce cas, le solide ne subit pas de réarrangement structural. Il est largement employé pour qualifier l'optimisation des semi-conducteurs en électronique. En revanche, il semble plutôt que ce qualificatif constitue un abus de langage dans le cas des travaux énoncés.

D'autres auteurs, tel que L. Y. Margolis (67), adoptent le concept de "modification", qui sous-entend la possibilité de changer les propriétés et l'arrangement superficiel d'un catalyseur. Ce vocable peut considérer aussi bien un effet poison que promoteur, comme le souligne G. Somorjai (68). Ainsi, dans notre étude, le terme de modification sera retenu.

I.B.3.1. Effet du potassium sur l'arrangement structural de la phase active.

Considérant l'influence de la valeur du pH par rapport au point isoélectrique de la surface sur la structure de l'oxyde de vanadium superficiel (37), il ressort essentiel d'analyser l'ensemble des données bibliographiques relatives aux structures et changements d'interaction obtenus particulièrement dans le cas d'ajouts d'alcalins sur V_2O_5/TiO_2 .

G.Deo et I.E. Wachs (37) observent qu'avec l'augmentation de la valeur du pH, des espèces orthovanadates seront sélectivement stabilisées aux dépens d'espèces déca- ou méta-vanadates, et ceci selon la distribution des espèces vanadium en solution qui a été établie par C.F. Baës (69).



Cependant, à notre connaissance et pour de faibles recouvrements en phase active VO_x , il n'existe pas d'autres travaux que ceux de G.Deo et I.E. Wachs, relatifs

aux conséquences de cet ajout sur l'arrangement de l'oxyde de vanadium supporté. C'est pourquoi, nous tenterons d'apprécier ce phénomène au cours de notre travail, grâce à des mesures de caractérisation par ^{51}V R.M.N. à l'état solide, technique très sensible à l'environnement des noyaux étudiés. En effet, les techniques de caractérisation plus classiques, comme la diffraction de Rayons X ne parviennent pas à distinguer certains changements de structure en raison de l'inexistence de grand ordre dans le cas des catalyseurs supportés.

I-B.3.2. Vers la stabilisation de composés mixtes ?

Les caractérisations sont en revanche plus facilement accessibles pour de hauts taux de recouvrement en oxyde de vanadium modifié. A ce sujet, quelques travaux sont proposés. En modifiant un $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ par le sodium, élément voisin du potassium, G.C. Bond et collaborateurs (70) parviennent à mettre en évidence une structure de type bronze évoluant de $\text{Na}_{1,33}\text{V}_2\text{O}_5$ à $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ avec l'augmentation de la teneur de VO_x sur l'anatase et à taux fixe de sodium. Selon les auteurs, l'existence de ces structures justifieraient la diminution d'activité en catalyse d'oxydation.

Cependant, P.Mallet et collaborateurs (64), jugent nécessaire de disposer d'informations structurales supplémentaires. Ainsi, au moyen de plusieurs techniques: X.R.D., D.T.A., F.T.-I.R. et U.V., une phase moins facilement réductible que l'oxyde de vanadium supporté, caractérisée par une forte interaction du sodium sur l'oxyde de vanadium, est obtenue. De plus, un vanadate alcalin, de formule Na_3VO_4 est stabilisé pour une proportion d'alcalin atteignant 3%. Enfin, en tentant de promouvoir $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ par le potassium, J.Zhu et L.T.Andersson (10) ont remarqué la stabilisation de phases vanadates de potassium qui évoluent suivant le rapport K/V retenu: de KVO_3 , $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ à $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$. On peut donc concevoir que la modification des solides impose un contrôle précis de la préparation des catalyseurs. L'interprétation du rôle du promoteur peut devenir très ambiguë à partir du moment où l'amélioration des propriétés catalytiques obtenues par l'ajout est inhibée par le réarrangement de celui-ci avec la phase active supportée.

I-B.3.3. La diminution de l'interaction vanadium-support.

En complément de ces importantes modifications, de récentes études (66, 71) sont parvenues à préciser la diminution de l'interaction phase active- support. En effet, selon L.Lietti (66), des mesures de T.P.D. et de T.P.R. indiquent que l'ajout d'alcalin neutralise prioritairement les sites acides de Lewis associés aux ions vanadium par rapport à ceux de l'oxyde de titane. Ce phénomène se répercute ensuite sur l'interaction entre la phase VO_x et le support TiO₂, et de fait, sur sa réactivité comme le montre la caractérisation par F.T.-I.R. couplée à l'utilisation de molécules sonde.

G.Deo et I.E. Wachs (71) ont également approuvé ces observations en remarquant au moyen de la technique Raman la disparition de la raie située à 1030 cm⁻¹ caractéristique de la forte interaction vanadium-support pour un spectre de composé déshydraté.

En conclusion, deux effets du potassium semblent ressortir de ces données bibliographiques: d'une part, cet élément modifie les propriétés acido-basiques du solide, et d'autre part, l'interaction de la phase active avec le support est diminuée. Il sera donc intéressant d'étudier les conséquences de ces effets sur le comportement catalytique des solides résultants.

I-C. LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION (O.D.H.) DU PROPANE.

Depuis le début des années 1980, l'activation des alcanes est devenue une préoccupation de recherche au niveau mondial. C'est dans cet élan que s'inscrit l'O.D.H. du propane en propène, dont la production permet de disposer d'un intermédiaire réactif sur la chaîne permettant d'obtenir l'acroléine et l'acide acrylique par catalyse hétérogène.

La réaction d'O.D.H. du propane constitue une réaction d'oxydation sélective d'une molécule organique qui se produit à une température pouvant atteindre 500°C et en présence d'un agent oxydant. L'oxygène est le plus fréquemment utilisé. La réaction s'écrit alors:



Cette réaction possède une valeur d'enthalpie libre standard ΔG^0 négative. Ainsi, comparativement à la réaction de déshydrogénation classique effectuée au-delà de 600°C, sur des catalyseurs à base de Pt et Cr_2O_3 , la déshydrogénation oxydante est pratiquée à une température plus faible. Recourir à ce procédé pour l'obtention de propène permettrait de s'affranchir de la formation de coke et de produits non souhaités, diminuant ainsi la fréquence de régénérations des catalyseurs.

I-C. 1. Rappels généraux sur les réactions d'oxydation sélective.

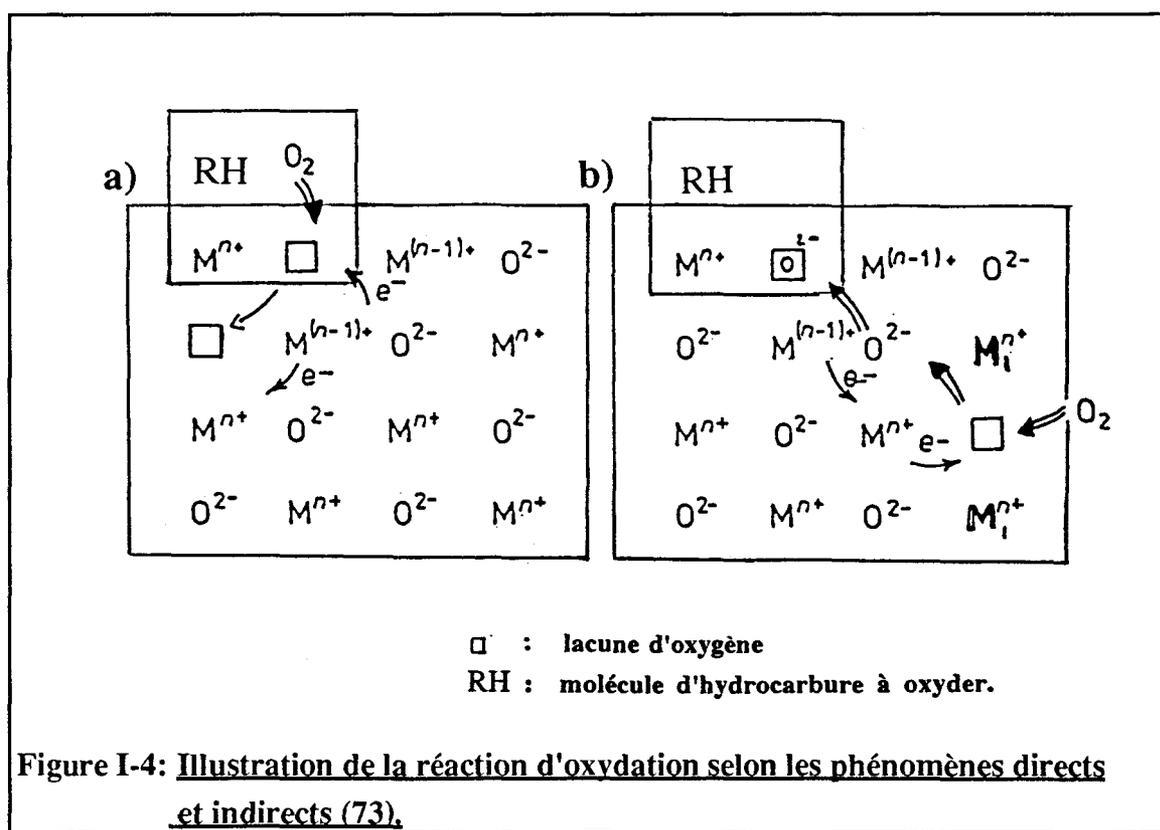
Le mécanisme de ce type de réaction est bien connu de nos jours. Les transformations du propène en acroléine (14) ou d'alkylaromatiques en anhydrides (4), exploitées à l'échelle industrielle, constituent des réactions d'oxydation sélective modèles qui ont permis d'établir les étapes et les conditions de ce type de réaction.

I-C. 1.1. Mécanisme de type Mars et Van Krevelen (72).

La majeure partie des réactions d'oxydation suit une cinétique interprétée par l'existence d'un état stationnaire des sites oxydés superficiels du catalyseur. Cet état est obtenu par égalisation des vitesses de réduction et de réoxydation du catalyseur. La rupture d'une liaison C-H, sur la molécule R-H, constitue en général la première étape, ensuite, il se produit:



I-C 1.2. Oxydation sélective par le phénomène indirect.



La transformation d'une molécule d'hydrocarbure représentée par R-H pour donner le produit R-O est réalisée lorsqu'une espèce oxygène chargée de type O^{2-} issue du réseau du catalyseur parvient à rompre une liaison C-H sur la molécule organique de départ. Dans ces conditions, on parlera de phénomène indirect (figure I-4-b) si la réoxydation du site catalytique de surface s'effectue grâce à la diffusion d'espèces O^{2-}

du réseau. L'adsorption d'oxygène par le solide est quant à elle réalisée sur une vacance anionique suffisamment distante du site actif.

Il est généralement admis que phénomène doit être privilégié pour l'obtention d'une sélectivité convenable pour de nombreuses réactions d'oxydation sélective. Il faut à l'inverse éviter le phénomène "direct" (figure I-4-a), dénomination retenue pour le cas de figure où l'hydrocarbure et l'oxygène gazeux se présentent simultanément sur un site catalytique disposant de vacances anioniques. L'obtention de produits d'oxydation totale (CO, CO₂) est alors rencontrée.

I-C. 1.3 Paramètres liés à la sélectivité.

Différentes études de corrélation de caractéristiques des solides avec leur propriétés catalytiques ont permis d'identifier certains facteurs liés à la sélectivité:

- Nature de l'espèce oxygène.

A. Bielanski et J.Haber (74), et J.M.Libre et collaborateurs (75) ont montré l'importance de la présence de l'espèce nucléophile basique O²⁻, favorable pour la rupture de la liaison C-H et débouchant sur un processus sélectif. En revanche, la présence de l'espèce électrophile O⁻ privilégie plutôt l'oxydation totale.

- Caractère acido-basique de la surface.

En O.D.H. de C₃H₈, B. Grzybowska et collaborateurs (60) ont constaté l'amélioration de la sélectivité en propène lorsque l'acidité du catalyseur était diminuée au moyen d'ajouts contrôlés d'alcalins. M.A. Chaar et collaborateurs (79) précisent par ailleurs que le caractère basique d'une surface favorise la désorption des oléfines dans les réactions d'O.D.H. d'alcanes. Ces remarques illustrent donc la nécessité d'un équilibre entre la basicité de la molécule produite et les propriétés acido-basiques des sites du solide.

- Proportion V⁴⁺/V⁵⁺ en régime catalytique.

Dans la réaction d'oxydation de l'orthoxylène, F.Trifiro et collaborateurs (23) ont montré que la phase active et sélective était constituée d'un ensemble bidimensionnel d'espèces vanadium V⁴⁺ et V⁵⁺ dans un rapport 1:2. On conçoit ainsi également le besoin d'atteindre un optimum de l'énergie de liaison E_{Me-O} (Me: atome du métal de transition constituant la phase active) par rapport à une réaction donnée.

Remarque: L'introduction du potassium au V₂O₅ / TiO₂ a été étudiée dans différentes réactions afin de suivre son impact sur les propriétés catalytiques. J. Zhu et S.L.T.

Anderson (10) ou A.G. Van Hengstum et collaborateurs (11, 50) ont montré des diminutions d'activité et de sélectivité dans la réaction d'oxydation du toluène en acide benzoïque, tout en suivant les résultats catalytiques sur une large gamme de rapport atomique K/V. De même dans la réaction de réduction des oxydes d'azote par l'ammoniac, L. Lietti et collaborateurs (66) ont remarqué l'effet négatif du même ajout alcalin sur l'activité catalytique.

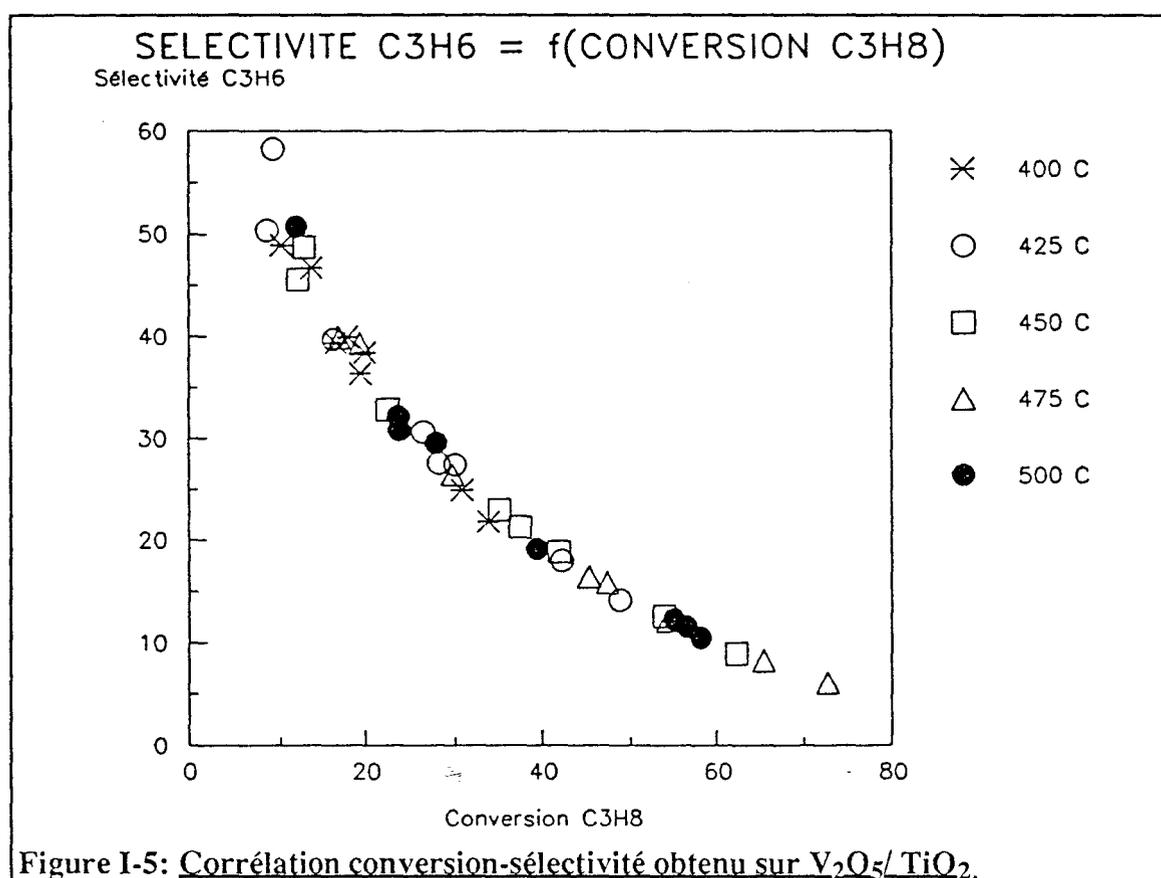
En revanche, B. Grzybowska (60) a mis récemment en évidence l'effet promoteur de potassium sur la sélectivité en propène dans la réaction d'oxydéshydrogénation du propane. Les tests de décomposition de l'isopropanol confirment la meilleure propriété déshydrogénante avec une production majoritaire d'acétone (60, 61).

Ainsi sur l'ensemble des réactions menées sur V_2O_5/TiO_2 , l'effet du potassium sur les performances catalytiques dépend de la nature des molécules à oxyder (noyaux aromatiques ramifiés ou non, chaîne saturée, etc...) tel qu'il l'a été suggéré par A.G. Van Hengstum (11).

I-C.2 L'oxydèshydrogénation du propane.

I-C.2.1 Aspect mécanistique.

Un travail important sur l'étude mécanistique de la réaction a été réalisée par N. Boisdron (76). Pour le système V_2O_5/TiO_2 en particulier, l'auteur a étudié les corrélations entre la conversion du propane et de la sélectivité en propène tel qu'il est représenté sur la figure I.5.



Il a été établi que l'étape déterminante de cette réaction était la rupture d'une liaison C-H de la molécule de propane par l'indispensable fixation de celle-ci sur un site du solide disposant et impliquant l'espèce oxygène réactive O^{2-} . L'enregistrement de faibles sélectivités en propène sur le catalyseur étudié est attribuable à la plus grande réactivité de l'oléfine par rapport à son alcane correspondant. Ces démonstrations sont ressorties des études catalytiques ainsi que de mesures de potentiel de surface.

Elles furent confirmées également par J.M. Hermann (77), au moyen de mesures de conductivité électrique, qui ont montré la consommation d'anions de surface O^{2-} .

lorsque le propane entrait en contact avec le solide. Par conséquent, une création de vacances anioniques se produit selon:



I-C.2.2. Effet des propriétés acido-basiques du solide.

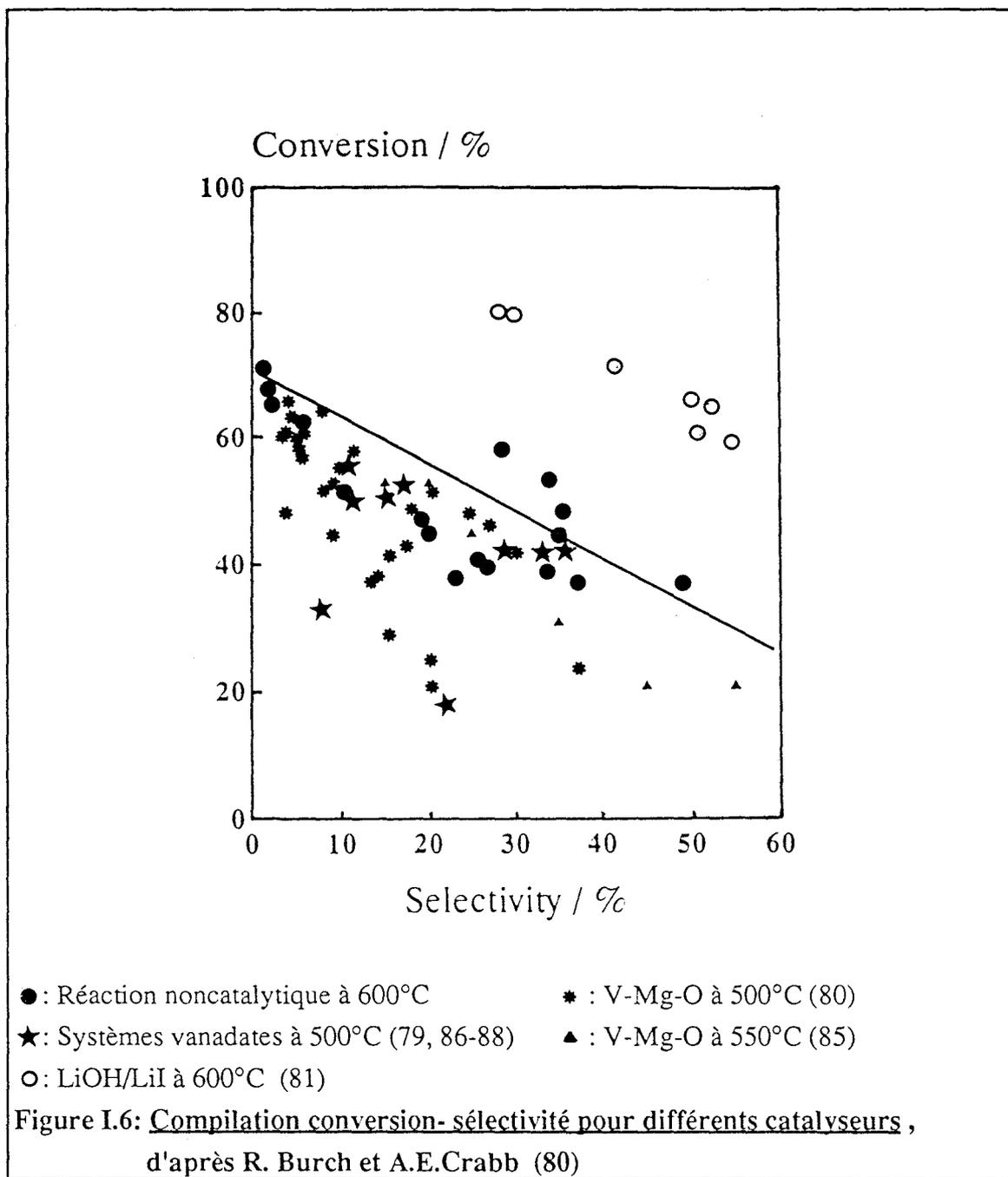
Principalement dans le cas des réactions de déshydrogénation oxydante (O.D.H.) menant à la stabilisation d'oléfines, il doit être signalé l'extrême dépendance entre la sélectivité et les propriétés acido-basiques du solide (78).

En effet, il ressort de plusieurs publications, l'aptitude d'un solide à désorber une oléfine, corrélable au caractère basique superficiel du catalyseur. Une des premières mises en évidence de ce phénomène revient à G.K. Boreskov et collaborateurs (59). Lors de tests de crackage du cumène, utilisés comme sonde du caractère acido-basique du solide, les auteurs ont observé la diminution de l'activité vis à vis de l'oxydation totale lorsque l'acidité des sites du solide était neutralisée grâce à l'addition de promoteurs alcalins au $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

Par la suite, d'autres équipes ont tenté de comprendre ce phénomène (60,78,79). Parmi elles, M.A. Chaar et collaborateurs (79) rejoignent ce concept et l'interprètent comme suit. Pour la transformation d'alcanes par O.D.H., la molécule d'alcène produite, au caractère basique et nucléophile, est adsorbée sur le solide par une liaison de type π . S'il est possible de diminuer le caractère acide de la phase active, comme dans le cas de l'oxyde de vanadium, au moyen d'ajouts contrôlés ou par la stabilisation d'une nouvelle phase active (V -Mg-O), les propriétés basiques superficielles résultantes ont alors tendance à diminuer la constante d'adsorption de l'alcène qui se retrouve alors en proportion plus significative parmi les produits de réaction.

I-C. 2.3. Une limitation en rendement pour cette réaction.

Parmi l'ensemble des solides étudiés (I-C. 3), il s'avère que les rendements de C_3H_6 obtenus par processus hétérogène uniquement ne parviennent pas à excéder 20%. L'ensemble des performances des solides a d'ailleurs été compilé par R. Burch et A.E. Crabb (80); elles sont reportées sur la figure I -6).



note: pour les données symbolisées par ○ (Dahl et collaborateurs, (81)), les tests ont été réalisés à 600°C sur un solide à base de LiOH /LiI. Une forte contribution du processus homogène doit être prise en compte dans ce cas.

Il ressort que de fortes sélectivités en propène ne peuvent être obtenues en même temps que d'importantes conversions de propane. C'est pourquoi, les préoccupations actuelles des chercheurs sur la réaction, s'orientent sur la mise au point de catalyseurs délivrant de fortes sélectivités avec des niveaux de conversion de propane moindres mais cependant significatifs, de l'ordre de 20 %.

En conclusion, notre intérêt principal se situe sur la possibilité de pouvoir pratiquer l'ajout de faibles quantités d'alcalin, au titre de promoteur, au catalyseur V_2O_5/TiO_2 . Cette action peut se traduire par le contrôle des propriétés acidobasiques de la surface, paramètre jugé essentiel pour la comptabilisation de sélectivités intéressantes en propène même si la conversion de propane est, quant à elle diminuée.

I- C.3. Les solides étudiés.

Deux grandes catégories de solides étudiés sont rencontrées en O.D.H. du propane. Il s'agit :

- d'une part, de systèmes oxydes où une phase à base de vanadium, molybdène ou encore niobium est généralement dispersée sur un support tel que Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ou enfin MgO (60, 76, 82,83, 84);

- d'autre part, de phases oxydes mixtes binaires également à base de vanadium ou de molybdène mais cette fois couplées avec différents cations (Mg^{2+} pour les vanadates de magnésium; Ni^{2+} pour les molybdates de nickel...) (85-89).

Pour chacun de ces deux cas, nous nous proposons de présenter les caractéristiques des solides, qui s'avèrent corrélables avec leurs propriétés oxydeshydrogénantes pour la catalyse.

I-C.3.1. Les systèmes oxydes supportés.

Ces types de catalyseurs présentent, généralement, des valeurs de température d'activation assez basses. Ainsi, N.Boisdron (76) et A. Corma et collaborateurs (82) obtiennent respectivement dès $350^\circ C$ et $400^\circ C$ sur V_2O_5/TiO_2 , de fortes conversions de propane. Ces auteurs, auxquels s'associe V.Soenen (83), montrent une activité conséquente de l'oxyde de vanadium supporté à l'égard du propane, toutefois, de faibles sélectivités en propène sont enregistrées en raison de la réactivité de l'alcène, supérieure à celle de l'alcane, dans les conditions de tests.

D'après la bibliographie, des conversions de propane moindres mais de meilleures sélectivités en propène sont obtenues lorsque qu'une faible quantité de VO_x recouvre un support (82-83). En fait, pour ces teneurs en phase active, l'environnement

du vanadium est principalement tétraédrique, la phase VO_x dispose de peu d'atomes d'oxygène mobiles et ce cas de figure est donc préférable à celui de la présence de micro cristallites de V₂O₅, qui favorisent l'oxydation totale (CO, CO₂) même en ce qui concerne les composés oxydes mixtes.

Selon A.Corma et collaborateurs (82), parmi SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ ou MgO, l'oxyde de vanadium déposé sur un support aux propriétés basiques plus prononcées, serait mieux dispersé et permettrait l'obtention de sélectivités en propène accrues selon: V-Si < V-Al < V-Ti < V-Mg.

Face au comportement peu sélectif du pentoxyde de vanadium, R.H.H. Smits et collaborateurs (84) ont proposé des systèmes à base d'oxyde de Niobium en raison de l'appartenance de cet élément au même groupe que le vanadium mais présentant plus de stabilité (réduction de réseau de Nb₂O₅ à 880°C). Sur Nb₂O₅, une sélectivité en propène de 75 % est atteinte mais pour de faibles valeurs de conversion (1.5%) à 570°C en raison de l'inertie chimique du Niobium. De façon à accroître l'activité, des ajouts de vanadium sont pratiqués en essayant de le répartir uniformément autant en surface que dans le réseau du catalyseur (90).

Récemment, B.Grzybowska (9) a mis en évidence l'effet promoteur du potassium ajouté aux V₂O₅/TiO₂. Elle obtient des catalyseurs nettement plus sélectifs : passage de 15 à 50 % en sélectivité en C₃H₆ à 10 % de conversion consécutivement à une addition de KOH. D'un regard simpliste sur ce résultat, l'ajout de potassium serait le moyen de contrôler l'activité de l'oxyde de vanadium pour privilégier une réaction plus sélective. Enfin, il peut être mentionné que de mêmes phénomènes ont été observés pour des systèmes MoO₃/TiO₂.

I-C.3.2. Les composés oxydes mixtes.

Les vanadates.

En comparaison avec les systèmes supportés, les oxydes mixtes massiques présentent plutôt une activité significative à des températures élevées, de l'ordre de 500°C à 550°C. H.H. Kung et collaborateurs ont découvert les propriétés oxydeshydrogénantes de vanadates de magnésium pour le butane (79) et le propane (86) (conversion C₃H₈ : 35,8 % et sélectivité C₃H₆ : 42,4 %). Il s'en est suivi de nombreux travaux de caractérisation et de compréhension de la réactivité de ces systèmes.

L'identification de la phase active est présentée par Volta et collaborateurs (77, 85) comme étant le pyrovanadate $\alpha\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Cependant, H.H. Kung (87) trouve que la phase orthovanadate $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ est aussi sélective que celle de type pyrovanadate.

Malgré le débat très ouvert, il est généralement admis que l'existence d'entités V - O - V est primordiale pour l'extraction de l'espèce O^{2-} du réseau et joue un rôle important sur la sélectivité. Il ressort également que l'environnement tétraédrique du vanadium présente une activité plus faible mais une sélectivité accrue, d'après une étude portant sur des vanadates associés à différents cations (82). Dans ce travail, les auteurs n'ont pas tenté d'apprécier de manière précise le rôle des cations utilisés. Uniquement pour l'O.D.H. du butane, O.S. Owen et collaborateurs (87-88) ont tenté de corrélérer les sélectivités obtenues avec des caractéristiques propres aux cations. Il ressort que les vanadates associés à des éléments facilement réductibles présentent les moindres sélectivités à isoconversion d'alcane. Les entités M-O-V (M= cation associé) exposées en surface des échantillons, présenteraient des oxygènes plus rapidement restitués du réseau et donc plus mobiles lorsque les cations sont réductibles. Ce phénomène justifierait ainsi l'obtention de faibles sélectivités.

Les autres systèmes.

C. Mazzocchia et collaborateurs (89) proposent la phase β de NiMoO_4 pour ses caractéristiques favorables envers la déshydrogénation oxydante. L'existence de vacances anioniques et la réaction du propane avec des espèces O^{2-} sur cette phase justifient la sélectivité en propène deux fois supérieure à celle obtenue sur la phase α . ($\text{C}_3\text{H}_8 = 20.8\%$; $\text{C}_3\text{H}_6 = 63.1\%$ à 560°C) La possibilité d'environnement d'oxygène différent sur les sites actifs est retenue pour expliquer une telle différence entre les phases α et β .

Par ailleurs, un aluminophosphate de vanadium a été étudié par J.M.Lopez Nieto et collaborateurs (91). Ce composé présente la particularité d'avoir une répartition homogène de vanadium tant en surface qu'à l'intérieur du réseau et les sites en environnement tétraédrique du vanadium vis à vis de l'oxygène sont considérés comme actifs et sélectifs dans la réaction ($\text{C}_3\text{H}_8 = 30.7\%$; $\text{C}_3\text{H}_6 = 52.8\%$ à 540°C).

CONCLUSION

A ce jour, la caractérisation de solides V_2O_5 / TiO_2 a permis de distinguer l'existence d'entités V^{4+} et au moins deux structures VO_x à l'intérieur de la monocouche d'oxyde de vanadium sur l'anatase.

Cependant, ni l'arrangement ni la quantification des structures à base de V^{5+} n'ont été définies de façon sûre. Récemment, quelques travaux ont rapporté l'effet d'impuretés sur les propriétés des catalyseurs en particulier sur leur caractère acido-basique. De plus, il semble ressortir que les espèces VO_x fortement liées au support soient la cible des ajouts alcalins mais toutefois les modifications probables de la structure de groupement VO_x ont été peu abordées dans ce cas. Une part importante de ce travail sera donc consacrée à la compréhension de ces phénomènes.

Dans un premier temps, notre étude sera axée sur l'impact du potassium sur le support anatase, puis abordera les modifications engendrées au sein de catalyseurs V_2O_5 / TiO_2 en comparaison avec les échantillons sans potassium synthétisés dans des conditions rigoureusement similaires. L'ordre d'introduction des éléments K et V sera également étudié afin de rendre compte de la possibilité éventuelle de disposer de solides aux propriétés différentes.

Enfin, nous tenterons de définir une teneur en potassium et vanadium optimale pour la réaction catalytique d'ODH du propane. Nous précisons de nouveau que cette teneur est en principe définie pour une réaction donnée, car l'adsorption des réactifs et des produits est une fonction de l'acido-basicité des sites de surface mais aussi de l'acido-basicité relative des molécules organiques (92).

Références du chapitre I

- 1 - V. Nikolov, D.Klissurski and A. Anastasov; Catal. Rev. Sci.- Eng. 1991,33,(3-4), 319-374.
- 2 - G.Centi, D.Pinelli, F.Trifiro; Materials Chemistry and Physics, 1991, 29, 271-285.
- 3 - K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami; J. Chem. Soc. Faraday Trans 1986, 82 (1), 13 - 34.
- 4 - W. Janiszewski, M. Gasior, B. Grzybowska, Bull. Polish. Ac. Sci. Chem. 1986, 34 (11 - 12), 471.
- 5 - W.E. Slinkard, P.B. Degroot, J. Catal. (1981) 68, 433 - 432.
- 6 - K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, J. Chem. Soc. Faraday Trans.(1987) 83, 3303 - 3315.
- 7 - M. Czerwenka, B. Grzybowska, M. Gasior, Bull. Polish Ac. Sci. Chem. 1987, 35 (9 - 10), 353.
- 8 - B. Grzybowska, M. Czerwenka, J. Sloczinski, Catal. Today; 1987 1, 157 - 165.
- 7 - B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson, S. Lars T. Andersson; J. Chem. Soc. Faraday Transaction, 1988, 84 (10) 3547.
- 10 - J. Zhu, S. Lars T. Anderson, J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 1989, 85 (11) 3629 - 3644.
- 11 - A.G. Van Hengstum, J. Pranger, J.G. Van Ommen and P.J. Gellings; Appl. Catal. 1984, 11, 317.
- 12 - Y. Nakagawa, T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983, 79, 2929 - 2936.
- 13 - N.E. Quaranta, V. Cortes Corberan, J.L.G. Fierro; New Developments in Selective Oxidation, Louvain, 8-10/4/91.

- 14 - C. Martin, V. Rives; *J. Molec. Catal.*, 1988, 48, 381 - 391.
- 15 - J.M. Lopez Nieto, G. Kremenec, J.L.G. Fierro; *Appl. Catal.* 1990, 61, 235.
- 16 - J.L.G. Fierro, L.A. Arrua, J.M. Lopez Nieto, G. Kremenec; *Appl. Catal.* 1988, 37, 323 - 338.
- 17 - F. Cavani, E. Foresti, F. Trifiro, G. Busca; *J. Catal.* 1987, 106, 251.
- 18 - G. Busca, F. Cavani, F. Trifiro; *J. Catal.* 1987, 106, 471.
- 19 - P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifiro, M. El. Sarvi; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 639.
- 20 - P. Cavalli, F. Cavani, I. Manenti, F. Trifiro; *Catal. Today* , 1987, 1, 245.
- 21 - M. Sanati, A. Andersson; *J. Mol. Catal.*, 1990, 59, 233 - 255.
- 22 -G.T. Went, L. J. Leu, R.R. Rosin and A.T. Bell; *J. Catal.* 1992, 134, 492.
- 23 - G.Centi, E. Giamello, D.Pinelli, F. Trifiro; *J. Catal.* 1991, 130, 220-237.
- 24 - R. Grabowski, B. Grzybowska, J.Haber and J. Sloczynski; *Réact. Kinet. Catal. Lett.*, 1975, 2, 81.
- 25 - D.J. Cole, C.F. Cullis and D.J. Hucknall; *J. Chem. Soc.*, 1976, 72, 2185.
- 26 - G.C. Bond, K. Brückman, *Faraday Disc. Chemical Soc.*, 1981, 72, 235.
- 27 - M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska; *Appl. Catal.*1984, 10, 87-100.
- 28 - F. Roozeboom, Mc Mittelneijer-Hazeleger, J.A. Moulign, J. Medena, V.H.J. De Beer and P.J. Gellings, *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 2783.
- 29 - A. Vejux, P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 1978, 23, 93- 103. et 1986, 63, 179-190.

- 30 - G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz, P.J. Gellings, H. Bosch, J.G. Van Ommen and B.J. Kip, *Appl. Catal.* 1986, 22, 361.
- 31 - R. Kozlowski, R. Pettifer, J.M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 1983,87, 5176- 5181.
- 32 - J. Haber, A. Kozlowska, R. Kozlowski, *J. Catal.* 1986, 102, 52.
- 33 - I. Wachs, R. Saleh, S. Chan and C. Chersich, *Appl. Catal.* 1985, 15, 339.
- 34 - M.M. Kantcheva, K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski; *J. Catal.* 1992, 134, 299-310.
- 35 - G.T. Went, L. J. Leu, A.T. Bell; *J. Catal.* 1992, 134, 479-491.
- 36 - G.T. Went, L. J. Leu, S.J. Lombardo, A.T. Bell; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2235-2241.
- 37 - G. Deo and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5889-5895.
- 38 - a) B. Taouk, M.Guelton, J.Grimblot, J.P.Bonnelle; *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6700-6705.
b) L.R. Le Coustumer, B.Taouk, M.Le Meur, E.Payen, M.Guelton, J.Grimblot; *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 1230-1234.
- 39 - G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz, *Appl. Catal.* 1986, 27, 353-362.
- 40- J. Mendialdua, Y. Barbaux, L.Gengembre, J.P. Bonnelle, B.Grzybowska, M.Gasior; *Bull. Polish Ac. Sci. Chem.*; 1987, 35 (5-6), 213.
- 41 - H. Eckert, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 6796 - 6805.
- 42- D. Courcot, P. Bodart, C.Fernandez, M.Rigole, M.Guelton; *J. Chim. Phys.*, 1994, 91, 909-915.
- 43 - G. Deo, A.M. Turek, I.E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, A.M. Hirt, *App. Catal. A*, 1992, 91, 27 - 42.
- 44- J.M. Hermann, P. Vergnon, S.T. Teichner; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, 7-8, 1056.

- 45- I.Gasior, M.Gasior, B.Grzybowska, R. Kozlowski, J. Sloczynski;
Bull.Ac. Pol. Sci. Chim.; 1979, 27 (11), 829.
- 46 - A. Davidson and M.Che; J.Phys. Chem., 1992, 96, 9909-9915.
- 47- G. Busca and E. Giamello; Materials Chemistry and Physics; 1990, 25, 475-485.
- 48 - H. Eckert, G. Deo, I.E. Wachs, A.M. Hirt, Colloids Surf. 1990, 45, 347-359.
- 49 - D. Courcot, L. Gengembre, M. Guelton, Y. Barbaux, B. Grzybowska
J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 1994, 90 (6), 895-898.
- 50 - A.V. Van Hengstum, J.G. Van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings, Appl. Catal. 1983,
8, 369.
- 51- W.D. Mross; Catal. Rev.- Sci. Eng., 1983, 25(4), 591-637.
- 52- Catalyst Handbook, second edition, Wolfe Publishing Ltd,
Martin V. Twigg Ed.,1989.
- 53- R. Casanova, K.Prabhakaran, G.Thornton; J. Phys. Condens. Matter; 1991, 3, S91.
- 54- K.Tamara, S. Teranishi, S. Yashida, N. Tamura; Proceedings, 3rd International
Congress on Catalysis, Amsterdam; 1965, 1, 282.
- 55- O.B. Lapina, V.M. Mastikin, A.A. Shubin, V.N. Krasilnikov, K.I. Zamaraev;
Progress in N.M.R. Spectroscopy, 1992, 24, 457-525.
- 56- D.Monti, A.Reller, A. Baiker; J. Catal., 1985, 93, 360-367.
- 57 - M.P. Kiskinova; Studies in surface science & catalysis, 1992, vol 70.
- 58 - O.M. Ilyinich, A.A. Ivanov, M.I. Kurbatova; React. Kinet. Catal. Lett, 1993, 22,
- 59 - G.K. Borekov, A.A. Ivanov, D.M. Ilyinich, V.G. Ponomareva; React. Kinet. Catal.
Lett., 1975, 3, 1.
- 60 - B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, Y. Barbaux; Studies in Surface Science
and Catalysis, sous presse.

- 61 - G. Busca, V. Sanchez Esribano, P. Forzatti, L. Lietti, G. Ramis; *Studies in Surface Science and Catalysis*, sous presse.
- 62 - M. Ai; *J. Catal.*, 1975, 40, 327.
- 63 - B. Grzybowska; *Materials Chemistry and Physics*, 1987, 17.
- 64 - S.L.T. Andersson; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 1986, 85, 1537 - 1552.
- 65 - G. Ramis, G. Busca, F. Bregani; *Catal. Letters*, 1993, 18, 299 - 303.
- 66 - L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca; *Appl. Catal. B Environmental*, 1993, 3, 13 - 35.
- 67 - L.A. Margolis, A.A. Firsova; *International Reviews in Physical Chemistry*, 1989, vol 8 (1), 1 - 20.
- 68 - G. Somorjai; *Catalyst Design: Progress and Perspectives* (New York: Wiley), 1987, p 288.
- 69- C.F. Baës, Jr and R.E. Mesmer; *The Hydrolysis of Cations*; Wiley; New York, 1970.
- 70 - G.C. Bond, A.J. Sarkany, G.D. Parfitt; *J. Catal.*, 1979, 57, 476 .
- 71 - G. Deo, I.E. Wacks; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991, 67.
- 72 - P. Mars, D.W. Van Krevelen; *Spec. Suppl. to Chem.; Eng. Sci.*, 1954, 3, 41 - 59.
- 73 - B. Grzybowska, travaux non publiés.
- 74 - A. Bielanski, J. Haber; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1979, 19, 1.
- 75 - J.M. Libre , Y. Barbaux, B. Grzybowska, J.P. Bonnelle; *React. Kinet. Catal. Letters*, 1982, 20, 249.
- 76 - N. Boisdron; Thèse n° ordre 784, USTL-FA, 1991.

- 77 - A. Guerrero Ruiz, I. Rodriguez- Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrmann, J.C. Volta. News developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, vol. 72, PP 203-212
P. Ruiz and B. Delmon (Eds) Elsevier.
- 78 - R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Wcislo, soumis.
- 79 - M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung, J. Catalysis (1987), 105, 463-498.
- 80 - R. Burch, E.M. Crabb; Appl. Catal. A., 1993, 100, 111 - 130.
- 81 - I.M. Dahl, H. Grande, K.J. Jens, E. Rytter, A. Slagtern; Appl. Catal., 1991, 77, 163.
- 82 - A. Corma, J.M. Lopez Nieto, N. Parades, M. Perez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib
News developments in Selective Oxidation by Hétérogeeneous Catalysis Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, Vol. 72 PP 213-220
P. Ruiz and B. Delmon (Eds) Elsevier.
- 83 - V. Soenen (1991), Thèse, Université Claude Bernard de Lyon.
- 84 - R.H.H. Smits, K. Sesham, J.R.H. Ross ; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1991, 8, 558.
- 85 - D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta, J. Catalysis (1990), 123, 417-435.
- 86 - M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung, J. Catal., (1988), 109, 463-467.
- 87 - O.S. Owen, M.C. Kung, H.H. Kung, Catalysis Letters, 1992, 12, 45-50.
- 88 - O.S. Owen, H.H. Kung, Journal of Molecular Catalysis, 1993, 79, 265-284.
- 89 - C. Mazzocchia, C. Aboumradi, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrmann, G. Thomas; Catalysis Letters, 1991, 10, 181 - 192.
- 90 - 15 - R.H.H. Smits, K. Sesham, H. Leemreize, J.R.H. Ross, Catalysis Today 1993, 16, 513-523.

- 91 - P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, J. Perez Pariente; *Catalysis Letters*, 1993, 19, 333 - 337.
- 92 - M.G. Nobbenhuis, P. Hug, T; Mallaty, A. Baiker; *Appl. Catal. A. General*, 1994, 108, 241 - 260.

CHAPITRE II

**SYNTHESE DES CATALYSEURS ET
PRESENTATION DES TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

CHAPITRE II

<u>II-A. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS</u>	44
<i><u>II-A.1. Imprégnation du potassium sur anatase Tioxyde</u></i>	44
<i><u>II-A.2. Synthèse des catalyseurs V_2O_5 / anatase.</u></i>	45
II-A.2.1. Echantillons TVx imprégnés par l'oxalate de vanadyle.	45
II-A.2.2. Echantillons TiyV obtenus par dépôt d'isopropoxyde de vanadyle	45
<i><u>II-A.3. Synthèse des catalyseurs V_2O_5/anatase modifiés par ajouts de potassium.</u></i>	46
II-A.3.1. Echantillons TixKyV	46
II-A.3.2. Echantillons TiyVxK	47
<i><u>II-A.4. Synthèse des échantillons IyVxK imprégnés par le métavanadate d'ammonium.</u></i>	47
<u>II-B. TECHNIQUES INSTRUMENTALES.</u>	48
<i><u>II-B.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X</u></i>	48
II-B.1.1. Principe	48
II-B.1.2 Aspect analytique	48
II-B.1.3 L'appareillage	49

<u>II-B.2. Le potentiel de surface</u>	50
II-B.2.1 <i>Le potentiel de surface</i>	50
II-B.2.2 <i>Détermination de la nature des espèces oxygène</i>	53
II-B.2.3 <i>Description de la cellule de mesure</i>	54
<u>II-B.3. La résonance magnétique nucléaire à l'état solide</u>	58
II-B.3.1 - <i>Présentation</i>	58
II-B.3.2 - <i>L'application au noyau ⁵¹V</i>	59
II-B.3.3 - <i>Le traitement des interactions quadripolaires</i>	61
II-B.3.4 - <i>Aspect expérimental</i>	63
<u>II-B.4. La résonance paramagnétique électronique</u>	65
II-B.4. 1. <i>Principe de la R.P.E.</i>	65
II-B.4. 2. <i>Condition de résonance</i>	66
II-B.4. 3. <i>Les principaux paramètres étudiés</i>	66
II-B.4. 4. <i>L'appareillage</i>	67
<u>II-B.5. Le test catalytique</u>	68
II-B.5.1 - <i>L'alimentation</i>	68
II-B.5.2 - <i>La partie réactionnelle</i>	68
II-B.5.3 - <i>L'analyse chromatographique</i>	70
II-B.5.4 - <i>Calcul de la conversion et des sélectivités</i>	71

II-A. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

Les précurseurs de potassium et de vanadium ont été sélectionnés sur différents critères. Le premier concerne la pureté chimique; les précurseurs utilisés sont purs à 99,6 % minimum.

Le second concerne plus précisément les exigences de l'étude. L'hydrogénocarbonate de potassium est un produit chimique de caractère relativement neutre du point de vue acido-basique. Son utilisation permet d'éviter de fortes élévations de pH lors de l'imprégnation de potassium.

En ce qui concerne les précurseurs de vanadium, le dépôt de la phase active ne peut être réalisée en milieu aqueux en raison du départ facile du potassium de la surface d'anatase (chapitre III-C.4.). Un précurseur organique est donc retenu: l'isopropoxyde de vanadyle $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Le vanadium se trouve à l'état d'oxydation +5 et ce composé est particulièrement adapté pour des réactions de type greffage sur des supports oxydes.

Le solvant utilisé est le toluène dans lequel l'isopropoxyde de vanadyle se dilue facilement. Il s'agit d'un solvant apolaire qui interagit peu avec la surface des oxydes dans les conditions de préparation (1) contrairement aux alcools aliphatiques qui parviennent à s'adsorber irréversiblement sur la surface d'un TiO_2 (2).

Il faut cependant remarquer que la forme organique ne peut être utilisée pour la synthèse de catalyseurs à haut taux de recouvrement en vanadium. Pour l'étude relative à l'effet de la teneur en vanadium et potassium, le dépôt de vanadium précède celui du potassium. Cette procédure n'empêche pas en conséquence une synthèse par voie aqueuse. C'est pourquoi, les solides seront alors imprégnés successivement de vanadium (NH_4VO_3) puis de potassium (KHCO_3).

II-A.1. Imprégnation du potassium sur anatase Tioxyde.

Une quantité suffisante d'oxyde de titane est calcinée sous air sec à 700°C de façon à pouvoir synthétiser les échantillons dénommés K-x où x désigne la teneur superficielle en potassium. Une masse précise de TiO_2 est mise en suspension dans 30 ml d'eau distillée à l'intérieur d'un ballon à col. Sous agitation magnétique, une quantité de KHCO_3 , déterminée à partir du taux de recouvrement choisis est introduite à la suspension de TiO_2 , sous forme de solution aqueuse.

L'eau est éliminée à l'évaporateur rotatif à 60°C; la poudre récupérée est séchée 12 heures à l'étuve à 100°C puis calcinée pendant 4 heures à 500°C en utilisant une vitesse de montée en température de 100°C/h.

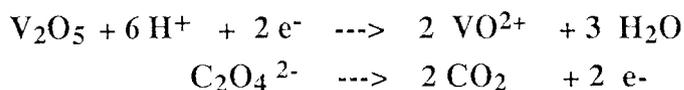
II-A.2. Synthèse des catalyseurs V₂O₅ / anatase .

II-A.2.1. Echantillons TVx imprégnés par l'oxalate de vanadyle.

- Préparation de l'oxalate de vanadyle.

Le mode opératoire ci-dessous permet la préparation de 400 ml de solution à 50 g/l de V₂O₅. En un premier temps, une solution d'acide oxalique est obtenue par dissolution de 46 g de H₂C₂O₄, 2H₂O dans 100 ml d'eau distillée portée à 70°C à l'intérieur d'un bécher.

20 g de V₂O₅ sont ajoutés petit à petit à la solution d'acide oxalique en excès. Un fort dégagement de CO₂ conduit à une augmentation momentanée du volume de la solution et nécessite l'utilisation d'un bécher suffisamment grand. Lorsque tout le V₂O₅ est introduit, une solution bleue est obtenue et après refroidissement, le volume est ajusté à 400 ml par de l'eau distillée.



L'excès d'acide oxalique stabilise VO²⁺; C₂O₄²⁻

- Imprégnation du support anatase Tioxyde.

L'oxyde de titane est mis en suspension dans une faible quantité d'eau distillée. Sous agitation continue, un volume précis d'oxalate de vanadyle est versé et une évaporation à sec est effectuée à une température de 70°C.

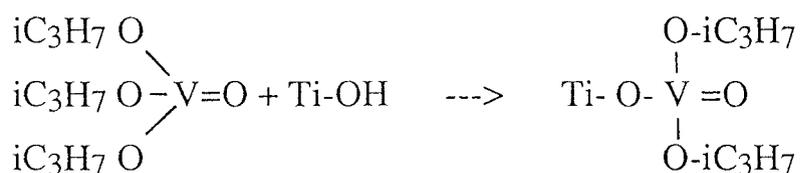
La poudre est séchée à 100°C pendant 12 h puis calcinée sous air à 450°C pendant 4 h.

II-A.2.2. Echantillons Ti yV obtenus par dépôt d'isopropoxide de vanadyle.

La préparation est effectuée à l'intérieur d'une boîte à gants balayée par un flux continu d'azote C afin d'éviter l'hydrolyse de l'isopropoxide de vanadyle par l'humidité de l'air. Selon le dépôt superficiel de vanadium souhaité, des solutions de 1 à 5 g/100 ml de VO(OC₃H₇)₃ dans le toluène sont préparées et utilisées.

Une quantité précise d'oxyde de titane est mise sous agitation pendant 15 minutes dans 30 ml de toluène dégazé. Un volume précis de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ dilué dans le toluène est versé dans le ballon.

L'hydrolyse de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ par les fonctions hydroxy de TiO_2 se traduit par une coloration jaune pâle du contenu du ballon. La réaction de greffage a été proposée par J. Kijenski et collaborateurs (3):



Après 10 minutes d'agitation, on procède ensuite à l'évaporation du toluène à 40°C . La poudre récupérée est alors séchée à 100°C en étuve pendant 12 heures puis calcinée sous flux d'air sec à 400°C à l'intérieur d'un réacteur de quartz (la vitesse de montée en température est de $100^\circ\text{C}/\text{h}$). Les échantillons sont dénommés Ti_yV où y désigne la teneur superficielle en vanadium.

II-A. 3. Synthèse des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{anatase}$ modifiés par ajouts de potassium.

II-A.3.1. Echantillons Ti_xKyV .

En un premier temps, le support oxyde de titane "anatase Tioxide" est calciné sous air sec à 700°C pendant 4 heures. Il présente à l'issue de ce traitement une aire spécifique de $26 \text{ m}^2/\text{g}$.

Une masse précise de TiO_2 est mise en suspension dans 30 ml d'eau distillée à l'intérieur d'un ballon à col. Sous agitation magnétique, une quantité de KHCO_3 , déterminée à partir du taux de recouvrement choisis est introduite à la suspension de TiO_2 , sous forme de solution aqueuse.

L'eau est éliminée à l'évaporateur rotatif à 60°C ; la poudre récupérée est séchée 12 heures à l'étuve à 100°C puis calcinée pendant 4 heures à 500°C en utilisant une vitesse de montée en température de $100^\circ\text{C}/\text{h}$.

La deuxième étape est relative au dépôt de vanadium. Il est réalisé à partir d'une solution de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ diluée dans le toluène et est mené à l'intérieur d'une boîte à gants balayée par un flux continu d'azote C afin d'éviter l'hydrolyse de l'isopropoxide de vanadyle par l'humidité de l'air.

Selon le dépôt superficiel de vanadium souhaité, des solutions de 1 à 5 g/100 ml de vanadium sont préparées et utilisées. L'oxyde de titane recouvert de potassium est mis sous agitation pendant 15 minutes dans 30 ml de toluène dégazé. Un volume précis de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ dilué dans le toluène est versé dans le ballon.

L'hydrolyse de $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ par les fonctions hydroxy de TiO_2 se traduit par une coloration jaune pâle du contenu du ballon. Après 10 minutes d'agitation, on procède ensuite à l'évaporation du toluène à 40°C . La poudre récupérée est alors séchée à 100°C en étuve pendant 12 heures puis calcinée sous flux d'air sec à 400°C à l'intérieur d'un réacteur de quartz (la vitesse de montée en température est de $100^\circ\text{C}/\text{h}$).

II-A.3.2. Echantillons $\text{Ti}_y\text{V}_x\text{K}$.

Le mode opératoire de ces synthèses diffère du précédent par l'inversion de l'ordre de dépôt des éléments vanadium et potassium. Il faut de plus mentionner que la calcination consécutive au dépôt de potassium est effectuée à la température de 400°C afin d'éviter la migration de la phase d'oxyde de vanadium.

II-A.4. Synthèse des échantillons $\text{I}_y\text{V}_x\text{K}$ imprégnés par le métavanadate d'ammonium.

Le support oxyde est mis en suspension dans l'eau distillée. L'imprégnation est effectuée en introduisant le métavanadate d'ammonium directement dans le ballon dont le contenu est maintenu sous agitation. On procède à l'élimination de l'eau au moyen d'un évaporateur rotatif à 70°C . Après un séchage à 100°C en étuve, les échantillons sont calcinés à 400°C pendant 4h. A ce stade de la synthèse, ils sont dénommés I 20V, I40V et I 80V en raison de leur teneur respective en vanadium de 20, 40 et 80 atomes de vanadium par nm^2 .

Une partie des solides obtenus est utilisée pour le dépôt de potassium. Pour ceci, nous avons ajouter une quantité précise de potassium à chaque solide, en utilisant une solution aqueuse de KHCO_3 . Les taux de recouvrement en potassium ont été définis de façon à conserver un rapport atomique $\text{K}/\text{V} = 1/8$. Après évaporation puis séchage, les échantillons sont calcinés sous air à 400°C pendant 4 h. Ils sont ainsi dénommés I20V2,5K, I40V5K et I80V10K .

II-B.TECHNIQUES INSTRUMENTALES.

II-B.1. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Cette technique permet l'analyse de la surface d'un solide. Elle fournit des données qualitatives sur l'environnement chimiques des éléments ainsi que leur degré d'oxydation. Par l'intensité des photopics détectés, la composition atomique superficielle peut être déterminée pour le solide étudié.

II-B.1.1. Principe

Le matériau à analyser est irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Des photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique selon

$$h\nu = E_{ci} + E_{li}$$

$h\nu$ représente l'énergie d'un photon X incident .

E_{ci} : énergie cinétique des électrons provenant d'un niveau i de l'élément analysé.

E_{li} : énergie de liaison du niveau i du même élément.

II-B.1.2. Aspect analytique

L'exploitation des photopics enregistrés pour différents éléments permet d'obtenir le rapport atomique entre ces éléments d'après la loi donnant l'intensité d'un pic. Ainsi, nous avons :

$$I_A/I_B = \sigma_A/\sigma_B (E_{cin_A}/E_{cin_B})^{1,77} n_A/n_B$$

où σ représente la section de capture d'un photoélectron et dont les valeurs sont données d'après J.H. Scofield (4).

Remarques sur l'exploitation des spectres :

Nous avons choisi d'adopter une systématique dans l'exploitation des données.

a) Pour les spectres résultant d'un moyennage de plusieurs fichiers intermédiaires, chaque valeur d'énergie cinétique a été pointée de façon à s'assurer qu'il n'y avait pas de dérive en énergie sous l'influence du faisceau X tel qu'il peut se produire pour des solides présentant des charges électrostatiques.

b) Par ailleurs, une systématique se retrouve dans la manière de considérer les limites en énergie pour l'intégration d'un pic ; il a été pratiqué :

1) Une soustraction de ligne de base non linéaire limitée comme suit :

Ti2p : de - 25 eV à + 16 eV par rapport au sommet de Ti2p_{3/2}.

O1s et V2p : de - 7 eV à + 18 eV par rapport au sommet de O1s.

K2p et C1s (contamination) : - 7 eV à + 13 par rapport au sommet de K2p_{3/2}.

2) soustraction de la contribution K α_{3-4} de l'aluminium.

c) Les niveaux de référence considérés sont:

1) Le carbone de contamination El C_{1s} = 285 eV pour ce qui concerne l'étude de la modification de l'anatase par le potassium.

2) Le niveau 2p_{3/2} du titane, El Ti2p_{3/2} = 459 eV dans le cas de catalyseurs V₂O₅/TiO₂ modifiés ou non. Ce choix de référence est retenu conformément aux conclusions de l'étude EUROCAT sur les catalyseurs V₂O₅/TiO₂ (5).

II-B.1.3. Appareillage

Le spectromètre est de type KRATOS AEI ES 200 B. Sa source de rayons X est la raie K α de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

II-B.2. Le potentiel de surface

La mesure de potentiel de surface peut s'appliquer à de nombreux systèmes métalliques ou oxydes de métaux de transition tant que ces derniers ne présentent pas de sublimation sous les conditions expérimentales.

La technique permet alors d'effectuer de nombreuses études :

- détermination d'espèces adsorbées à la surface d'un solide,
- cinétique d'adsorption de molécules,
- l'effet d'ajout ionique dans un solide sur les propriétés superficielles.

Ainsi, le potentiel de surface peut fournir des informations corrélables avec des mesures catalytiques (6), structurales (7) ou SPX (8) faisant de cette technique un outil original de caractérisation.

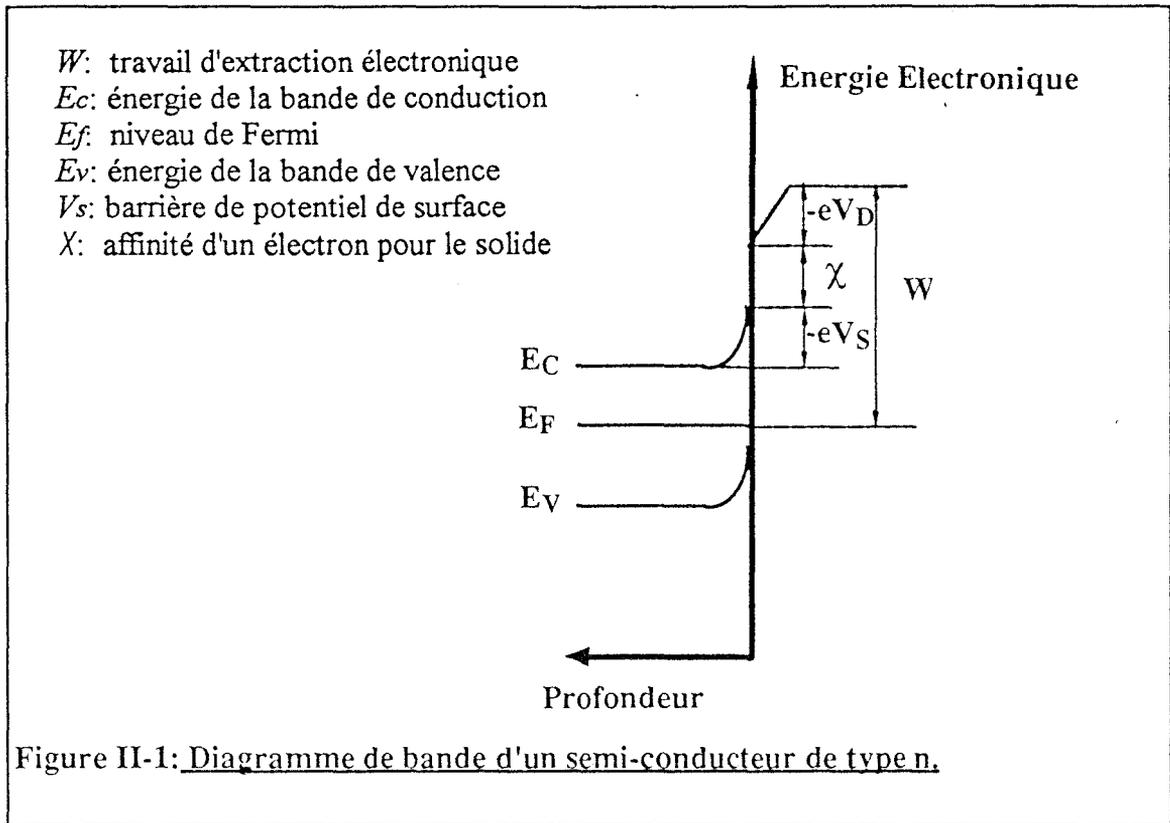
Les principales définitions impliquées autour des mesures de potentiel de surface seront présentées ainsi que les lois menant à la détermination des espèces oxygène adsorbées en surface des solides. Nous représentons finalement la cellule de mesure utilisée pour l'étude du recouvrement d'oxyde de titane par le potassium et/ou le vanadium.

I-B.2.1. Le potentiel de surface

Définition du travail d'extraction électronique :

Pour un semi conducteur, le travail d'extraction électronique W (work function) est largement utilisé pour exprimer la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et un niveau de référence fixé. Dans notre cas, cette référence est un point extérieur du solide situé au voisinage de sa surface.

La figure II-1 représente le schéma du transfert électronique dans le cas d'un semi conducteur de type n avec charge d'appauvrissement.



On exprime alors le travail d'extraction électronique par:

$$W = (E_C - E_F) - e.V_S + \chi - e.V_D$$

D'après la théorie de la thermodynamique statistique, la fonction de l'énergie de Fermi est le potentiel électrochimique pour les électrons. On exprime alors le travail d'extraction par :

$$W = - e.V_e - \bar{\mu}$$

où V_e : potentiel électrostatique au voisinage de la surface à l'extérieur du solide
 et $\bar{\mu}$: potentiel électrochimique des électrons dans le solide

Définition du potentiel de surface :

Le potentiel électrochimique se décompose en: $\bar{\mu} = \mu - eV_i$

où : V_i = potentiel électrique dans le solide

μ = potentiel chimique des électrons dans le solide

ainsi $\phi = - e (V_e - V_i) - \mu$

La différence $(V_e - V_i)$ est appelée potentiel de surface.

Le potentiel chimique est une propriété du solide et n'est pas affecté par des modifications de surface, telles que la chimisorption de gaz ou l'ajout d'additifs.

En général, les changements de travail d'extraction observés sont déterminés par des modifications dans la double couche de surface. Alors les modifications du travail d'extraction reflètent celles du potentiel de surface, ou potentiel électrostatique de la double couche de surface, qui est une grandeur affectant la réactivité.

Définition du potentiel de Volta :

On considère un condensateur dont les armatures A_1 et A_2 sont constituées de matériaux différents, l'échantillon d'une part, l'électrode de référence d'autre part.

Le travail d'extraction w sera respectivement pour chaque armature :

$$A_1 \text{ ---> } W_1 = - e.Ve_1 - \bar{\mu}_1$$

$$A_2 \text{ ---> } W_2 = - e.Ve_2 - \bar{\mu}_2$$

A l'équilibre, les potentiels électrochimiques des électrons dans les deux matériaux sont égaux et

$$\Delta W = - e (Ve_1 - Ve_2) = - e \Delta V$$

où ΔV est la différence de potentiel de Volta, différence de potentiel entre les 2 armatures du condensateur.

Dans les conditions expérimentales choisies si W_1 reste constant, alors la différence de potentiel de Volta rendra compte des variations du travail d'extraction W_2 de A_2 . Ainsi, lors de phénomènes d'adsorption ou désorption à différentes températures, la différence de potentiel enregistrée sera égale à la différence de potentiel de Volta.

Modèle d'adsorption dipolaire :

Dans le phénomène d'adsorption d'espèces, les variations du potentiel de surface sont occasionnées par l'existence de dipôles. Leur contribution à la différence de potentiel de surface sur les deux côtés de la couche dipolaire est donnée par:

$$\Delta V = \mu \Delta N / \epsilon$$

où ΔN = nombre de dipôles par unité de surface

μ = moment dipolaire de l'espèce adsorbée

ϵ = constante diélectrique de la couche dipolaire

Les dipôles de surface peuvent être orientés négativement ou positivement du côté de l'extérieur du solide, ceci dépendant de la liaison exposée ; l'effet sur les variations de potentiel de surface dépend beaucoup aussi de la valeur du moment dipolaire.

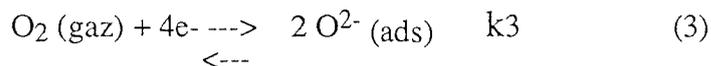
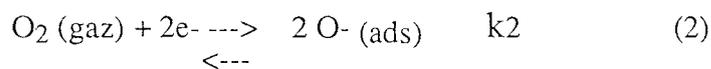
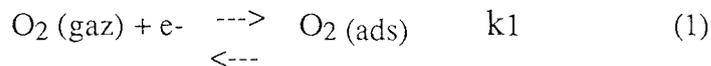
Remarque : Quelque soit le modèle électronique qui est attribué à un matériau, les surfaces cristallines même "propres" peuvent être chargées par ionisation des états de surface dûs à la disparition dans cette région de la périodicité réticulaire.

II-B2.2. Détermination de la nature des espèces oxygène

Cas d'un mélange O₂ - Argon

La détermination d'une espèce oxygène adsorbée sur un oxyde peut être menée en suivant l'évolution du potentiel de surface en fonction de la pression partielle d'oxygène introduite à une température donnée.

Trois équilibres caractérisent l'adsorption d'oxygène chargé :



Appliqué à l'équilibre (1), l'application de la loi d'action de masse donne :

$$\frac{\text{O}_2^- \text{ ads}}{\text{PO}_2} = k_1 \exp(-eV/kT)$$

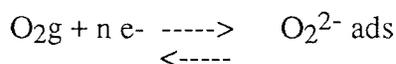
où V : potentiel de surface et k = constante de Boltzmann

$$\text{soit } V = \frac{kT}{e} \ln(\text{O}_2^-) + \frac{kT}{e} \ln \text{PO}_2 + \text{cte}$$

Puisque nous retenons un mode d'adsorption dipolaire, $V = a(O_2^-)$ ads de plus pour de fortes valeurs de V , nous posons que les variations de $\ln V$ sont négligeables devant celles de V_s , d'où :

$$V = kT/e \ln P O_2 + cste$$

Dans le cas général, nous pouvons écrire :



où n exprime le nombre d'électrons échangés

et

$$V = kT/ne \ln PO_2 + cste$$

Les courbes de variation du potentiel de surface en fonction de PO_2 doivent être des droites de pente kT/ne d'où la détermination possible de n . Nous appliquons cette relation aux équations (2) et (3). Par conséquent, les espèces O_2^- , O^- et O^{2-} sont adsorbées quand la valeur de n atteint 1, 2 ou 4 respectivement.

II-B.2.3. Description de la cellule de mesure

La cellule est représentée sur la figure II-2. L'ensemble est construit à partir d'acier inoxydable. Les deux électrodes sont montées verticalement :

Celle de l'échantillon est constituée d'une armature de dimension 20 x 30 mm, d'épaisseur 1,5 mm. Elle est recouverte d'une feuille d'or sur laquelle l'échantillon en poudre peut être déposé à partir d'une suspension dans l'alcool anylique.

L'élément chauffant de type thermocoax ainsi que le thermocouple utilisé à la lecture de la température de l'échantillon sont placés à l'intérieur de l'armature en acier.

L'électrode vibrante de référence se situe face à l'échantillon à une distance de 1 mm ; elle est réalisée à partir d'une plaque de graphite de 3 mm d'épaisseur. Le choix de cette référence avait fait l'objet d'une étude dont le but était de s'assurer que son travail d'extraction était constant sous les conditions expérimentales (9), de ce fait chaque différence du potentiel de Volta rend compte des variations du travail d'extraction électronique de l'échantillon.

Un système de contrôle de débit des gaz (débitmètres massiques BROOKS) est connecté à la cellule.

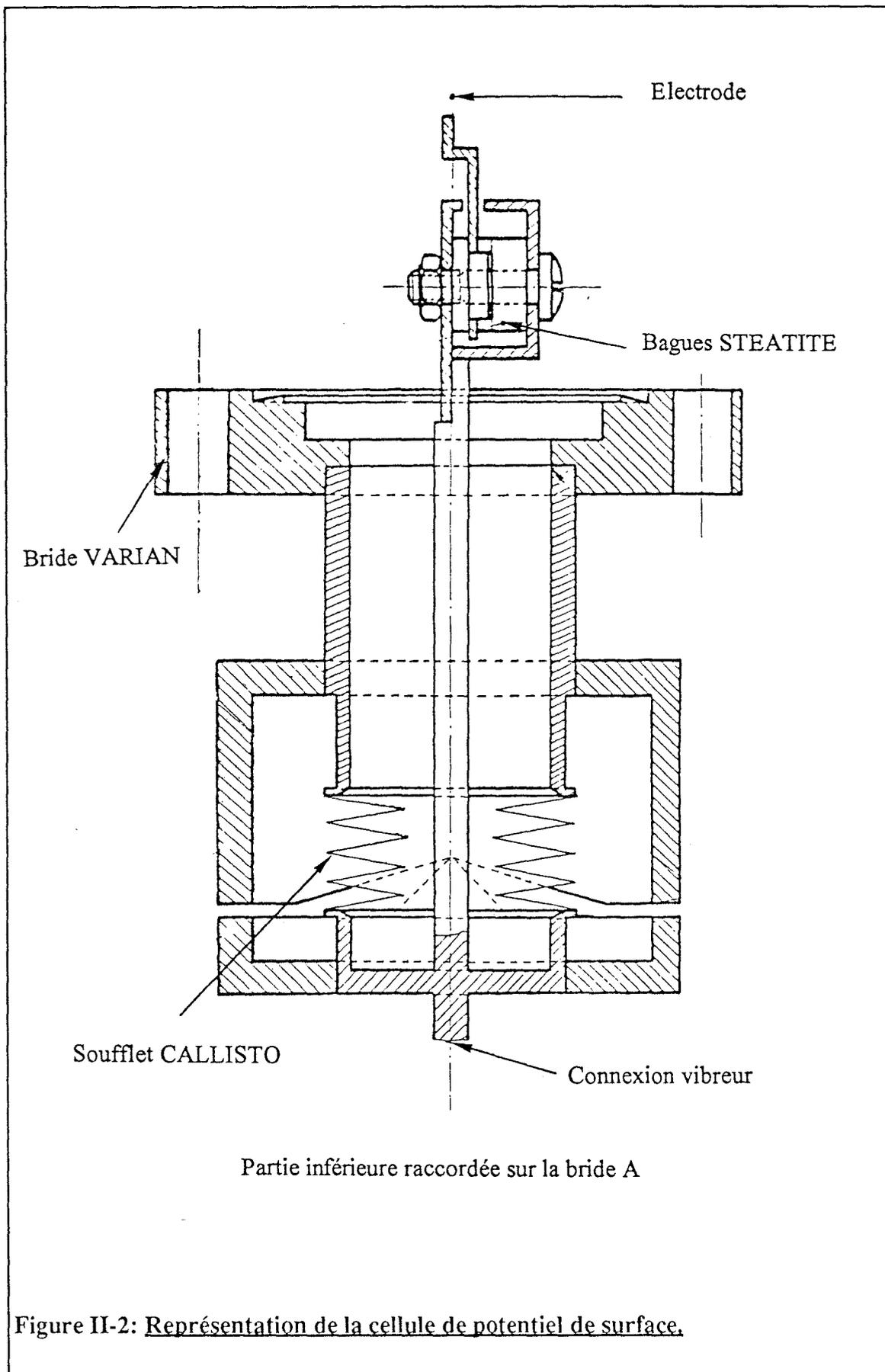


Figure II-2: Représentation de la cellule de potentiel de surface.

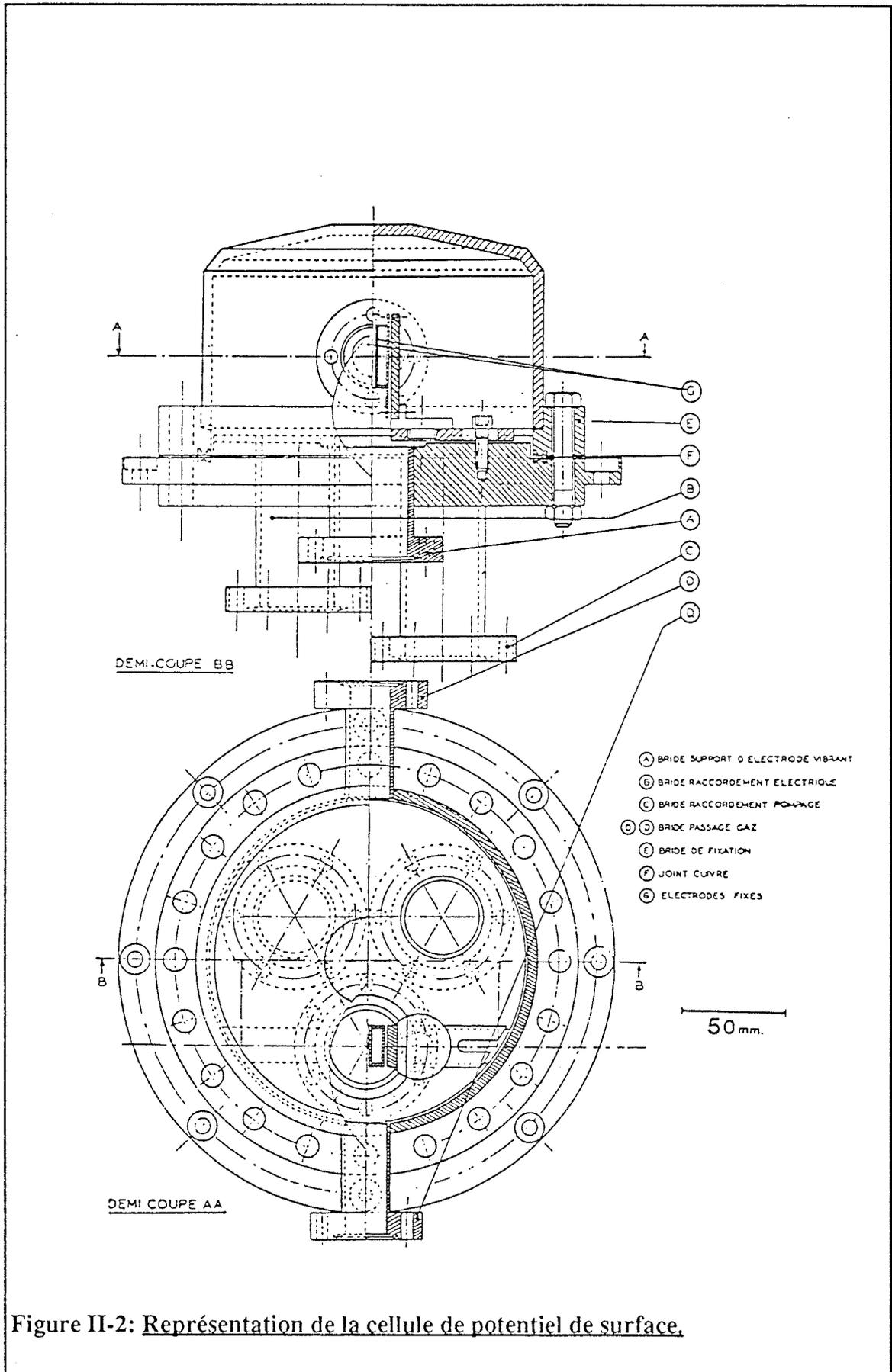
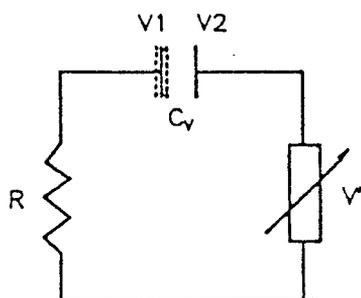


Figure II-2: Représentation de la cellule de potentiel de surface.

Le principe de l'appareil peut être simplifié sous la forme du circuit électrique suivant :



C_v : condensateur vibrant.

V_1 : armature vibrante.

V_2 : armature fixe de l'échantillon.

R: résistance.

V' : tension continue ajustable.

La différence de travail d'extraction à l'équilibre thermodynamique entre les deux armatures est donnée par la relation :

$$\Delta W = -e (V_1 - V_2) = -e \cdot \Delta V,$$

où : ΔV est la différence de potentiel de Volta.

Le condensateur a pour charge $Q = C (\Delta V + V')$. Quand l'électrode de référence vibre, la capacité C change périodiquement. Un courant alternatif sinusoïdal est ainsi détecté aux bornes de R . Une force électromotrice est automatiquement ajustée par un système d'asservissement de façon à obtenir un signal minimum aux bornes de R . La charge Q s'annule et ainsi $-\Delta V = V'$.

Ce procédé permet l'acquisition des variations du potentiel de surface à la fois, en fonction du temps, de la température ou des pressions partielles de réactifs.

II-B.3. La résonance magnétique nucléaire à l'état solide.

II-B.3.1. Présentation .

La résonance magnétique nucléaire est basée sur l'existence d'éléments présentant un spin nucléaire non nul et multiple de 1/2.

Elle est liée à l'orientation des spins nucléaires dans un champ magnétique (Effet Zeeman nucléaire) et utilise le domaine des radiofréquences de 100 à 600 MHz.

Appliquée à l'étude de solides, la R.M.N. est une technique plus délicate qu'à l'état liquide car les signaux observés sont larges. La raison principale provient de l'état statique du spin nucléaire dans les solides et toutes les orientations réelles de microcristallites se manifestent dans le spectre.

Cependant, la technique R.M.N. a su se développer et dispose de méthodes d'analyse spécifique de l'état solide (10) telles que la Rotation à l'Angle Magique (M.A.S.) ou la technique d'Echo Quadripolaire. Ainsi, nous pouvons parvenir à l'obtention d'informations précises sur l'environnement local d'un noyau, dont le spin est sensible jusqu'à 2 voire 3 sphères de coordination (11).

Dans le cadre de notre étude, la R.M.N. s'avère être une technique puissante d'analyse de l'environnement des noyaux de vanadium. Comme la phase active à base de vanadium est en faible teneur et essentiellement amorphe dans les catalyseurs, les techniques de diffraction classique ne peuvent être judicieusement utilisées. Par ailleurs en technique Raman, la forte contribution du signal du support tel que l'anatase rend difficile une représentation complète des espèces vanadium de surface, lorsqu'elles se trouvent en faible teneur. En revanche, la R.M.N. est particulièrement adaptée à l'étude de solides peu ou non structurés ou de petits cristallites en faible quantité dans les solides, d'où son intérêt en catalyse.

Appliquée à l'étude de catalyseurs V_2O_5/TiO_2 , elle est une technique sensible à l'environnement local des noyaux de vanadium. Dans cette présentation, nous avons choisi d'aborder les caractéristiques du vanadium ^{51}V suivies des interactions qu'il subit et figurant sur un spectre R.M.N.. Faisant partie des 77 % des noyaux appelés quadripolaires, nous développerons essentiellement l'interaction quadripolaire puis aborderons finalement l'aspect expérimental.

II-B.3.2. L'application au noyau ^{51}V :

Le vanadium ^{51}V peut être facilement étudié en R.M.N. grâce à son abondance isotopique de 99,76 % et son temps de relaxation court (12) en raison de l'interaction quadripolaire ($I = 7/2$). Ces propriétés placent ce noyau parmi les éléments très sensibles en R.M.N. : 0,36 par rapport au proton ^1H .

- Les principales interactions en R.M.N. ^{51}V :

Différentes interactions peuvent affecter les signaux de R.M.N.. Elles se produisent au niveau des états quantiques de spins liés aux noyaux. Celles présentées ici sont les principales et pour la plupart concernent également des noyaux différents du ^{51}V .

- *L'anisotropie de glissement chimique (CSA)* : elle provient de la distribution anisotrope de l'environnement électronique du noyau, consécutivement à une polarisation des orbitales. Il résulte un écrantage de spins nucléaires vis-à-vis du champ magnétique B_0 . Cette interaction est faible devant celle de Zeeman et peut être traitée comme une perturbation au premier ordre.

- *Les interactions dipolaires* résultent de la création d'un champ magnétique par un spin i sur son proche voisin s . Son hamiltonien H_D est fonction de $\gamma_i \cdot \gamma_s \cdot h / r^3 (1 - 3 \cos^2 \theta_{is})$. De sa forme, il est important de préciser qu'il contient une information structurale car il permet la détermination de distance entre spin. Le couplage dipolaire est source d'élargissement dans un spectre.

- *L'interaction avec les électrons célibataires* dans les systèmes paramagnétiques.

- *Les interactions quadripolaires* : l'hamiltonien correspondant H_Q ne s'applique que pour les noyaux de spin supérieur à 1/2. Il provient de l'action du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique subit par le noyau. Quand la symétrie d'un site est diminuée, la coordination locale est d'autant plus distordue et le gradient de champ électrique augmente. L'hamiltonien H_Q se traite comme une perturbation au premier ou au second ordre.

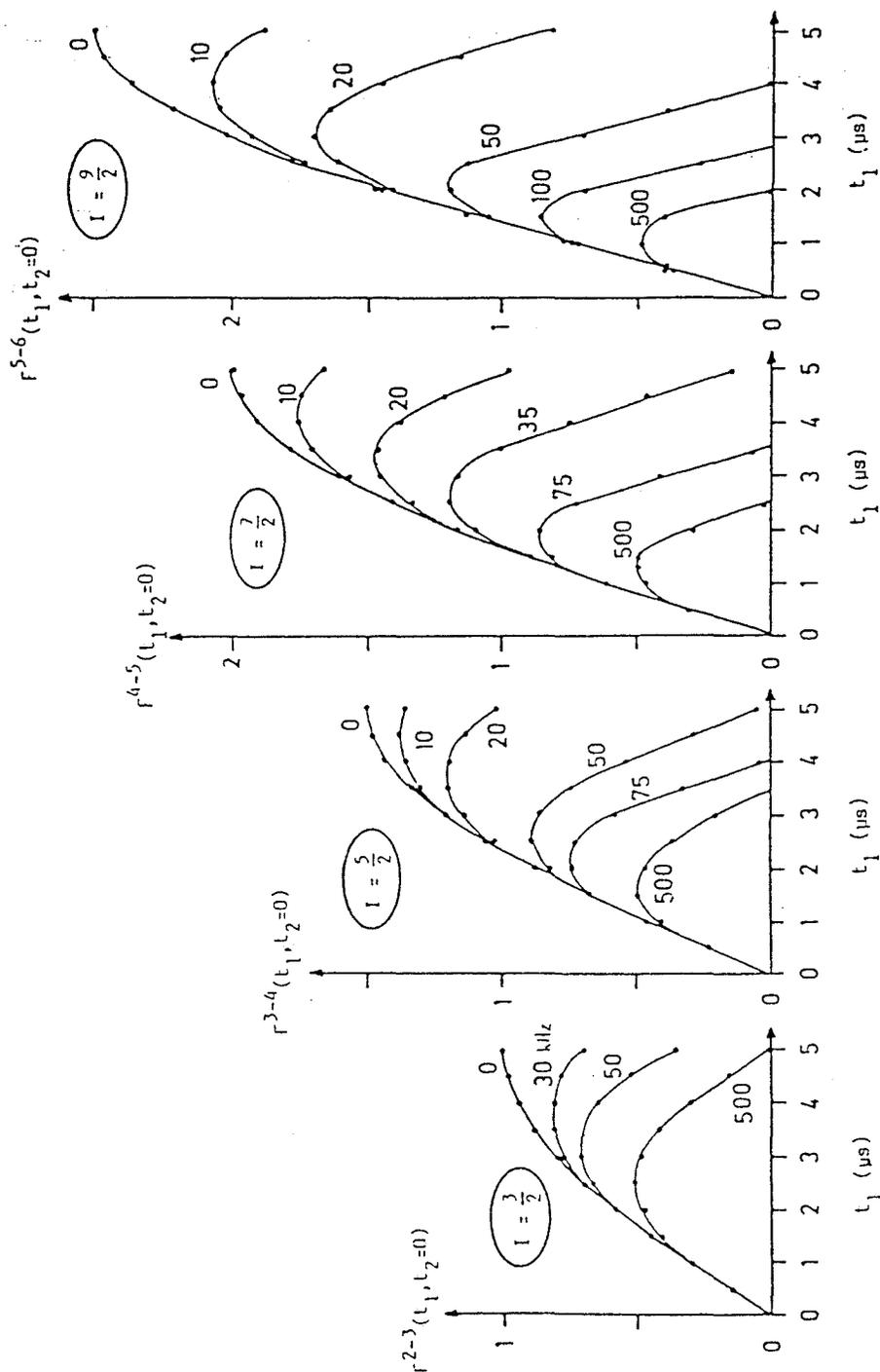


Figure II-3: Intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion pour les noyaux quadripolaires.

La valeur du champ magnétique de radio-fréquence $\omega_1 / 2\pi$ est égale à 50 kHz. $\bar{\omega}_Q$ est le paramètre de calcul exprimé en kHz.

II-B.3.3. Le traitement des interactions quadripolaires.

L'isotope ^{51}V possède un moment quadripolaire de par sa valeur de spin $I = 7/2$. Les interactions quadripolaires résultantes sont modérées dans le cas de ce noyau et peuvent se traiter au premier ou au second ordre. Des études relatives à leur traitement ont été menées par P.P. Man (12) et S. Boukadir (13).

L'exploitation de spectres quadripolaires permet la détermination de deux paramètres :

$$C_Q = e^2qQ/h \quad \text{où } C_Q \text{ est appelé constante quadripolaire.}$$

$$\nu_Q = 3 C_Q / 2I (2I - 1) \quad \text{où } \nu_Q \text{ est appelé fréquence quadripolaire.}$$

Dans la première équation, Q mesure l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges électriques et $e.q$ est la composante selon l'axe z du gradient de champ électrique dans le référentiel principal.

Dans le but d'obtenir une information R.M.N. optimale, P.P. Man (12) a suivi expérimentalement l'évolution de la sensibilité du noyau en faisant varier le temps d'impulsion radiofréquence à différentes valeurs de ν_Q fixées.

Pour une valeur de spin I donnée, des valeurs de fréquence quadripolaire élevées sont obtenues d'autant plus que l'interaction quadripolaire est forte. Toutefois, quelle que soit la valeur de ν_Q , la figure II-3 nous indique qu'il est préférable de recourir à un temps d'impulsion court pour collecter une raie centrale d'intensité maximale. Nous pouvons préciser l'importance d'utiliser une durée d'impulsion d'autant plus courte que la valeur du spin nucléaire augmente.

- Conséquences des interactions quadripolaires.

a) traitement au premier ordre :

L'hamiltonien H_Q se traite au premier ordre tant que $H_z > 20 H_Q$. Dans ces conditions, la ligne de résonance est divisée en sept lignes correspondantes aux transitions possibles pour $I = 7/2$ et disposées symétriquement autour de la transition centrale. La transition centrale $+ 1/2 \rightarrow - 1/2$ n'est pas affectée par l'interaction quadripolaire :

- il n'y a pas de décalage de la raie principale,
- il est possible d'obtenir des informations fines sur l'environnement du noyau (majeurs cas de figure pour les composés à base de vanadium).

Chacune de ces transitions est affectée par l'anisotropie de glissement chimique mais les particularités des poudres telle que la distribution de gradient de champ électrique, sont recueillies sur les transitions satellites.

b) traitement au second ordre :

Lorsque la condition présentée ci-dessus n'est plus respectée, l'hamiltonien se traite au second ordre. Alors la transition centrale subit un déplacement quadripolaire variable selon la symétrie du tenseur de gradient de champ électrique (14).

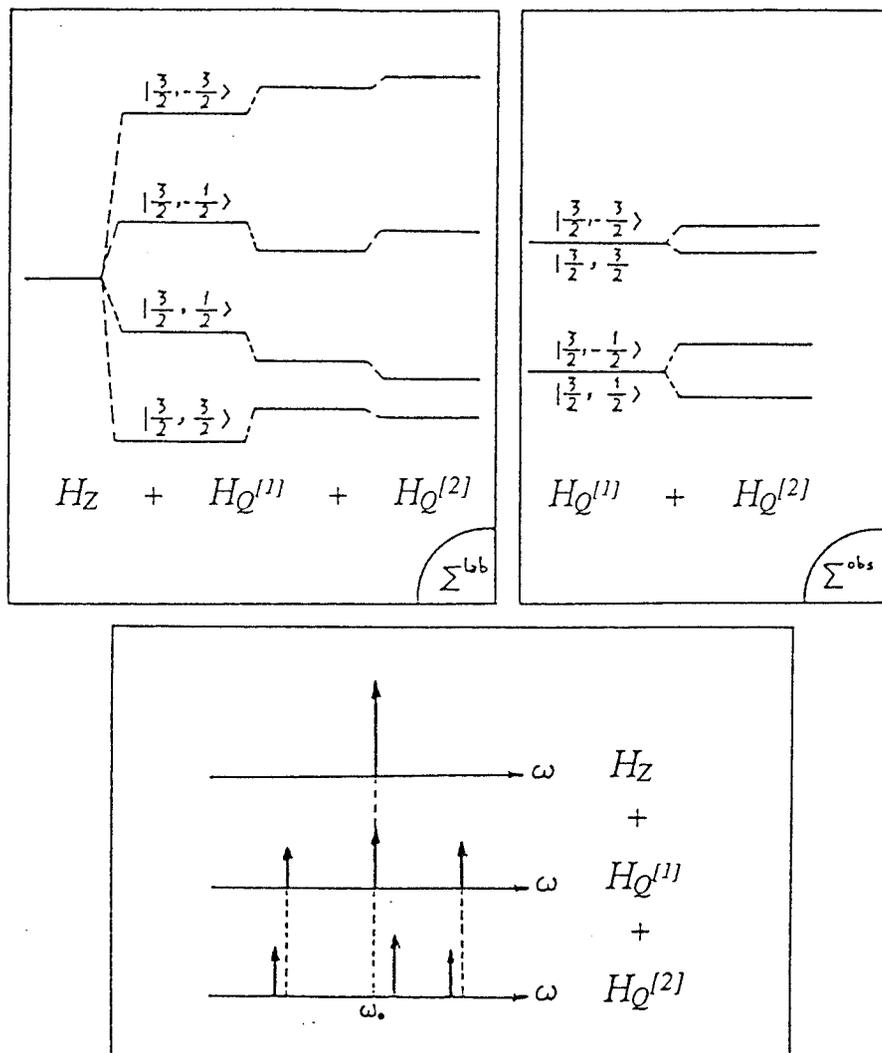


Figure II- 4: Niveaux d'énergie et spectre d'un spin $I = 3/2$

- Moyennage des interactions par la technique M.A.S.

La technique de rotation à l'angle magique (M.A.S.) a été développée pour les études à l'état solide. Elle est aujourd'hui largement utilisée car elle permet de moyennner l'ensemble des interactions qui paraissent dans un spectre de mode statique.

Par la rotation, la sensibilité est accrue avec la disparition ou le moyennage de l'anisotropie de glissement chimique, du couplage spin spin et de l'interaction quadripolaire au premier ordre.

Le signal est ainsi rétréci mais il y a apparition de raies fines supplémentaires à des fréquences multiples de la vitesse de rotation.

* Description et conditions expérimentales :

L'échantillon est placé dans un support en rotation autour d'un axe incliné à $54^{\circ} 44' 11''$ par rapport au champ magnétique. La fréquence de rotation est contrôlée et ajustable. A cette valeur d'angle, il y a annulation du terme en $(3 \cos^2 \theta - 1)$ impliqué dans l'expression de l'anisotropie de glissement chimique, des interactions dipolaires et quadripolaires au premier ordre.

Toutefois, la fréquence de rotation ν_r doit être supérieure à la largeur de raie obtenue en statique pour éliminer la composante d'anisotropie de glissement chimique (C.S.A.) et également supérieure à la largeur de l'interaction dipolaire ou quadripolaire au premier ordre pour obtenir un signal fin.

II-B.3.4. Aspect expérimental

Le spectromètre utilisé est un Bruker ASX 400. A la suite de l'impulsion, les spins précessent librement sans action de champ radio fréquence. La précession est couplée à la relaxation des spins, on enregistre donc la décroissance d'induction libre FID (Free Induction Decay). On obtient le spectre en échelle fréquentielle par transformée de Fourier.

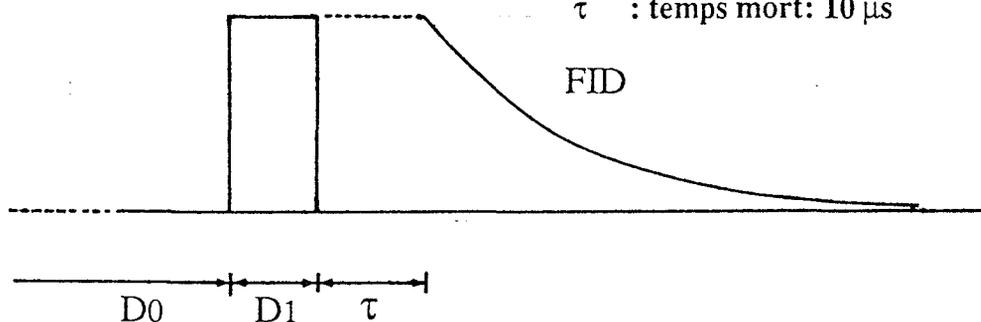
Paramètres utilisés en R.M.N. à l'état solide sur Bruker ASX 400

D_1 : durée d'impulsion: $1\mu\text{s}$ ($\pi/12$)

D_0 : durée entre deux impulsions: 1s

SW : bande spectrale: 500 kHz

τ : temps mort: $10\mu\text{s}$



La mise au point des paramètres est une étape délicate dans le cas d'un noyau quadripolaire. Un angle d'impulsion de $22^\circ 5'$ est utilisé, valeur obtenue d'après l'équation de Rabbi.

La fréquence de résonance du ^{51}V dans le cas d'un spectromètre de 400 MHz est de 105,2 MHz. Comme référence, le VOCl_3 liquide est employé pour $\delta = 0$. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante.

II-B.4. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

La résonance paramagnétique électronique s'adapte à l'étude d'espèces paramagnétiques présentes aussi bien en surface qu'à l'intérieur d'un solide. Ces espèces possèdent un ou plusieurs électrons non appariés, caractérisés par leur moment magnétique électronique.

L'information apportée par la R.P.E. peut aller jusqu'à la description de la sphère de coordination d'un ion particulier. La grande sensibilité de la R.P.E. comparativement aux autres techniques spectroscopiques usuelles est assurément son avantage le plus important, de sorte qu'elle permet l'étude de solides de très faibles teneurs en espèces paramagnétiques.

Les spectres obtenus à l'état solide sont souvent complexes rendant délicate leur interprétation. Celle-ci exige la connaissance de paramètres tels que la constante de couplage hyperfin A , le facteur g , la largeur et la forme des raies.

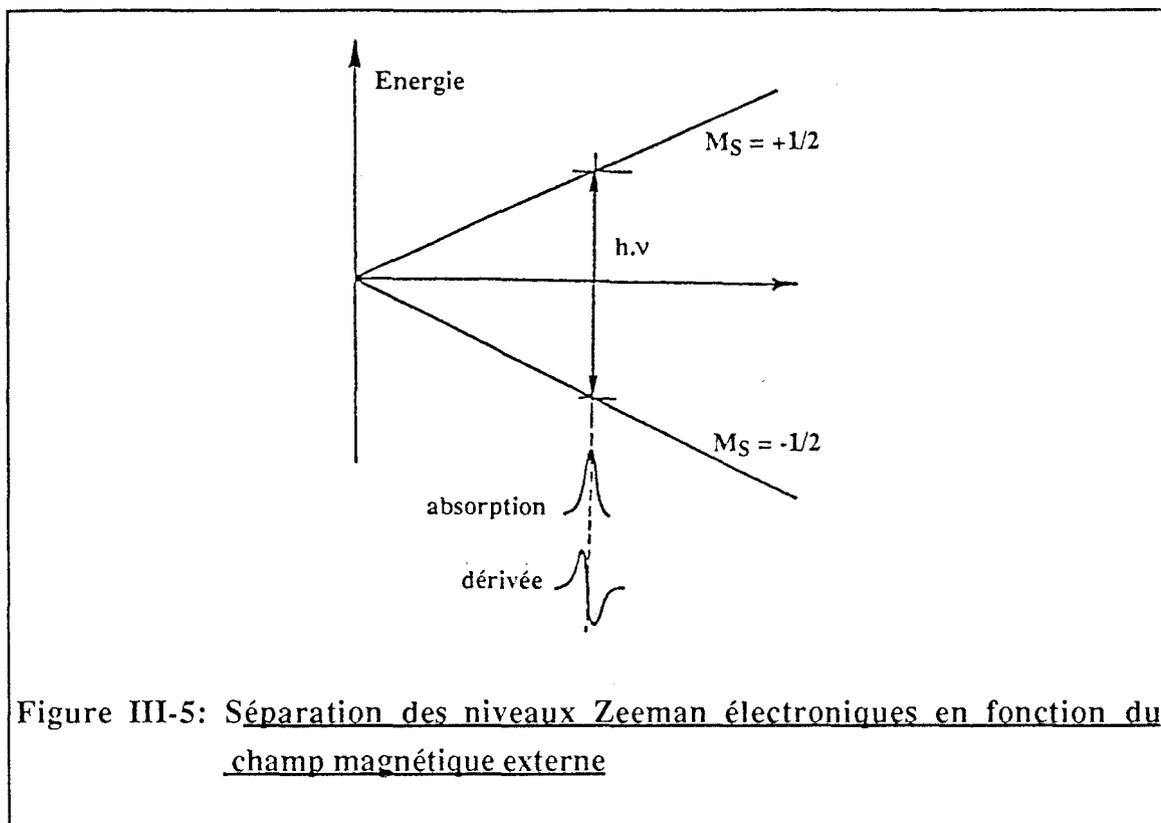
II-B.4.1. Principe.

Un électron non apparié est doté d'un moment angulaire de spin S qui lui confère, en raison de sa charge, un moment magnétique de spin électronique (μ_e), ainsi, $\mu_e = -g_e \beta_e S$ où g_e est le facteur g électronique (2,0028 pour l'électron libre) et β_e le magnéton de Bohr électronique : $\beta_e = -e.h/2 m.c$.

Selon une direction donnée, le spin électronique prend une parmi deux orientations possibles. Ainsi, m_s , nombre quantique du spin et composante du vecteur S ne peut prendre que les valeurs $+1/2$ et $-1/2$. En présence d'un champ magnétique externe H , il y a interaction entre ce dernier et le moment magnétique électronique μ_e .

Soit Oz la direction du champ magnétique externe, aux deux valeurs permises pour S_z ($m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$) correspondent deux niveaux d'énergie séparés par $\Delta E = g_e \beta_e H$.

La figure III-5 représente la variation d'énergie des niveaux Zeeman en fonction du champ externe appliqué au système de spins.



II-B.4.2.- Condition de résonance

Elle est atteinte quand il y a absorption de la quantité d'énergie ΔE définie par $\Delta E = Ge \cdot \beta_e \cdot H = h \cdot \nu$ et il en résulte le passage des spins de l'état $|\beta\rangle$ au niveau supérieur. Cette transition peut être induite par une radiation généralement produite par un champ hyperfréquence.

II-B.4.3. Les principaux paramètres étudiés

-L'anisotropie du facteur g

g est un tenseur d'ordre 3 dont les valeurs principales g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} caractérisent la symétrie de l'ion paramagnétique. Selon les différents types de symétrie, nous avons :

* symétrie cubique

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g$$

* symétrie axiale

$$g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} \text{ et } g_{zz} = g_{\parallel}$$

(tétraгонаle ou trigonale)

* symétrie orthorhombique

$$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$$

La structure hyperfine

Quand le spin nucléaire I n'est pas nul, il peut interagir avec le spin électronique. L'interaction électron-noyau est dite hyperfine. Les transitions en R.P.E. ont lieu sans changement de spin nucléaire ($\Delta M_I = 0$; $\Delta m_S = \pm 1$) et expérimentalement $2I + 1$ raies sont observables. Ces dernières sont dites hyperfines, elles sont équidistantes et leur séparation est une mesure du paramètre A appelé constante de couplage hyperfin.

II-B.4.4. L'appareillage

Le spectromètre utilisé est de type VARIAN E9 muni d'une double cavité rectangulaire permettant la prise de spectre successive pour l'échantillon et la référence (strong pitch).

Le spectromètre utilise le domaine de fréquence voisin de 9,35 GHz correspond à la bande X et le signal de l'échantillon est modulé à 100 kHz. Les mesures des spectres présentés sont réalisées à 77 K, température de l'azote liquide.

II-B.5. Le test catalytique.

Les gaz utilisés en test sont envoyés en quantité précise sur le catalyseur, centré dans le réacteur. Les gaz issus de la transformation sont analysés par chromatographie en phase gaz. Un traitement mathématique des données permet d'établir conversion et sélectivité pour le catalyseur étudié. Chaque étape présentée ci-dessus est décrite en précision à présent.

II-B.5.1. L'alimentation

Les gaz utilisés sont le propane, le propène, l'oxygène et l'azote. Des débitmètres massiques BROOKS assurent la fixation de débit précis sur les gammes suivantes :

	propane	oxygène	azote
Débit en ml /mn ⁻¹	0-20	0-50	0-100

II-B.5.2. La partie réactionnelle

L'homogénéisation des gaz se produit suite à leur passage au travers d'anneaux Raschig, disposés dans un vaporiseur maintenu à 200°C grâce à un ruban chauffant ISOPAD. Le mélange préchauffé arrive ensuite au niveau du réacteur.

En un premier temps, cinq cm³ de carborundum, de diamètre 1,19 mm, sont déposés sur une grille d'inox perforée située au milieu du réacteur. Ensuite, le catalyseur y est introduit ainsi que de nouveau trois cm³ de carborundum.

Le réacteur est chauffé par un four, commandé en température par un régulateur de type minicor. Un thermocouple supplémentaire fournit la température du lit catalytique. Nous avons testé les catalyseurs sur une gamme de température comprise entre 300 et 450°C.

En cas de pertes de charge supérieures à 0,2 bars, il y a automatiquement coupure de l'alimentation en gaz et du système de chauffage. S'il y a dépassement de la consigne de température, le chauffage est également arrêté et seul l'azote peut alors traverser le réacteur.

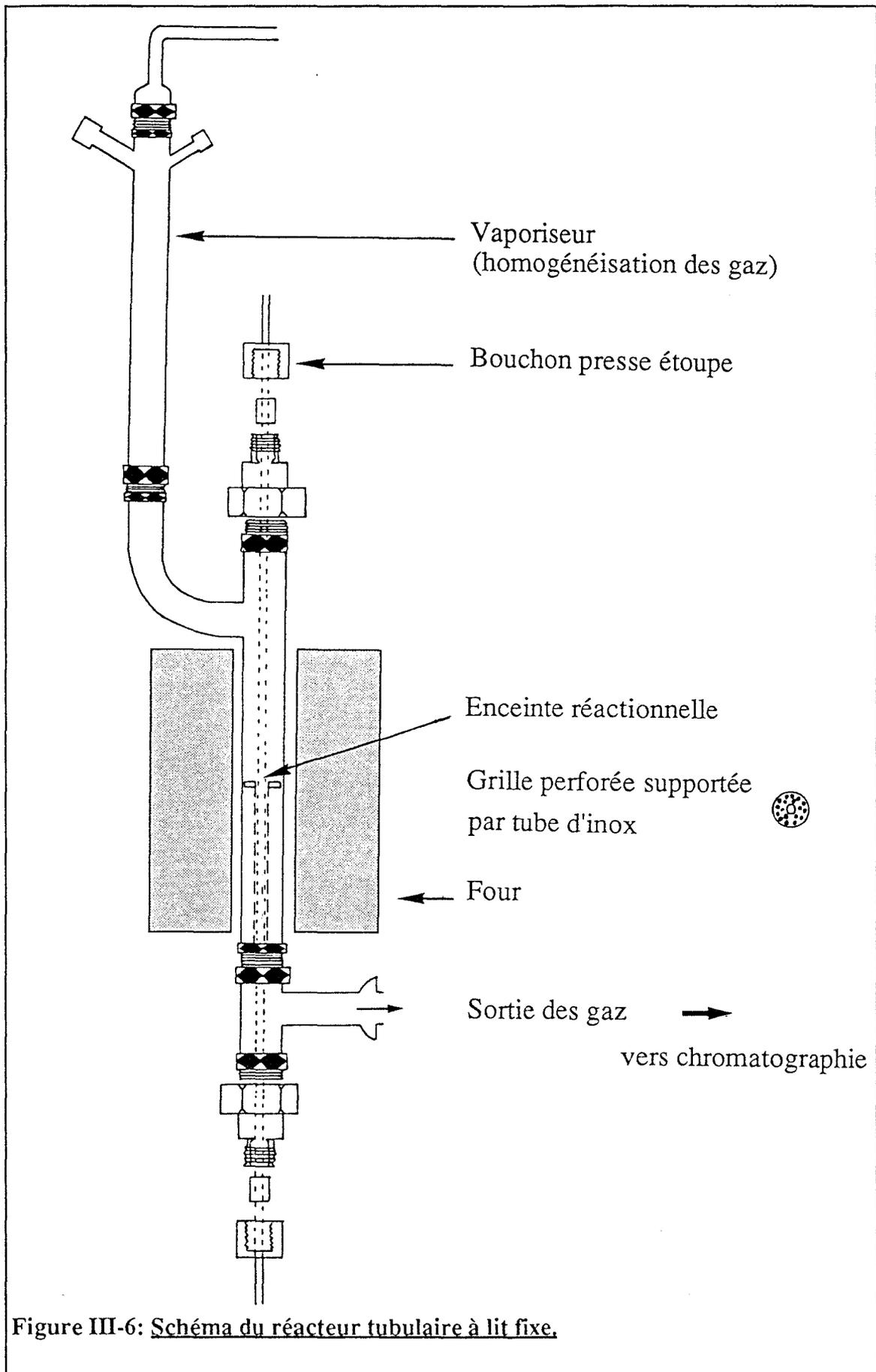


Figure III-6: Schéma du réacteur tubulaire à lit fixe.

	Réacteur	Vaporiseur	Canne de thermocouple	Thermocouple (catalyseur)
Matériau	inox 316	inox316	inox316	chromel-alumel
Diamètre intérieur (mm)	15	12	4	—
Diamètre extérieur (mm)	21	17	6	3.2
Longueur (mm)	300	500	850	—

Caractéristiques concernant le réacteur.

II-B.5.3. L'analyse chromatographique

Les différents constituants sont exclusivement des incondensables : C₃H₈, C₃H₆, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂, O₂, N₂. Ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) par un appareil SHIMADZU GC 9 A. Ses caractéristiques sont les

	VOIE 1		VOIE 2	
produits dosés par ordre d'élution	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆	
colonnes	porapak R inox 1/8 " 2.50 m 80/100	tamis moléculaire 5Å nickel 1/8 " 2.50 m 60/80	XOB 0.75 / spherosil inox 1/8 " 0.60 m	squalane 10% / porasil C inox 1/8 " 2.50 m 80/100
vecteur	Helium 35 ml/mn		Helium 10 ml/mn	
détecteur	catharomètre 160°C, 160 mA		F.I.D 150°C	
mode d'injection	V.I.G 1 t° ambiante		V.I.G 2 t° ambiante	
programmation de température	55°C pendant 7.40 mn 30°C/mn --> 70°C pendant 18 mn			

Les injections sont simultanées et commandées par le programme du chromatographe, pour les deux voies. L'analyse dure 26 minutes. En sortie, une interface permet le traitement des signaux du F.I.D. et du catharomètre. Le logiciel de données STAR VARIAN traite les chromatogrammes.

II-B.5.4. Calcul de la conversion et des sélectivités :

Soient :

- Ni : nombre de moles initial en propane
- Nf : nombre de moles final en propane
- Nx : nombre de moles de produit x (C₃H₆, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, Cox)
- Cx : nombre d'atomes de carbone du produit x.

Conversion du propane :

$$\text{conv. C}_3\text{H}_8 = \frac{\text{Ni} - \text{Nf}}{\text{Ni}} \times 100$$

Sélectivité en produit x :

$$\text{Sél. X} = \frac{\text{Nx} \cdot \text{Cx}}{3 \cdot (\text{Ni} - \text{Nf})} \times 100$$

Rendement en produit X : $\text{conv. C}_3\text{H}_8 \times \text{Sél. X}$.

Pour chaque analyse, bilan carbone et bilan produit ont été calculés afin de s'assurer de la validité des analyses:

$$\text{BC} = \frac{\text{moles d'atomes de carbone finales}}{\text{moles d'atomes de carbone initiales}} \times 100$$

$$\text{BP} = \frac{\text{moles d'atomes carbone de produit de réaction}}{\text{moles d'atomes carbone (C}_3\text{H}_8 \text{ entrée} - \text{C}_3\text{H}_8 \text{ sortie)}} \times 100$$

Bibliographie du chapitre II

- 1- A.J. Van Hengstum, J. G. Van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings; *Applied Catal.*; 1983, 5, 207-217.
- 2- I. Carrizosa, G. Munuera; *Journal of Catalysis*; 1977, 49, 174-188.
- 3- J. Kijenski, A. Baiker, M. Glinski, P. Dollenmeier, A. Wokaun; *J. Catal*; 1986, 101, 1-11.
- 4- J.H. Scofield; *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*; 1976,8,129.
- 5- Rapport EUROCAT; *Catal. Today*; 1994, 20.
- 6 - N. Boisdron, Thèse n° ordre 784, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (1991)
- 7 - J.M. Libre, Y. Barboux, B. Grzybowska, P. Conflant, J.P. Bonnelle *Applied Catalysis*, 1983, 6, 315-328
- 8 - Y. Barboux, A.R. Elamrani, E. Payen, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, B. Grzybowska; *Applied Catal.*, 1988, 44 (1-2), 117-132
- 9 - Y. Barboux, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufils ; *J. de CHimie Physique* 1976, 73 (1), 25
- 10 - A.P. Legrand, *Journal de Chimie Physique*, 1987, 84 (10), 1203
- 11 - N.J. Clayden, *Chemica Scripta*, 1988, 28, 211 - 227
- 12 - P.P. Man, Thèse d'état, Paris VI (1986)

13 - S. Boukadir, Thèse, Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres - Artois, 1989

14 - H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6796 - 6805

CHAPITRE III

MODIFICATION DE LA SURFACE D'ANATASE

PAR AJOUTS DE POTASSIUM

CHAPITRE III

**MODIFICATION DE LA SURFACE D'ANATASE
PAR AJOUTS DE POTASSIUM**

INTRODUCTION	77
<u>III-A. CARACTERISTIQUES DE L'ANATASE TIOXIDE</u>	78
<i><u>III-A.1. Analyse chimique.</u></i>	78
<i><u>III-A.2. Evolution de la structure cristallographique en fonction de la température</u></i>	79
<u>III-B. RECOUVREMENT DE L'ANATASE PAR LE POTASSIUM SUIVI PAR SPX</u>	80
<i><u>III-B.1. Présentation</u></i>	80
<i><u>III-B.2. Analyse SPX</u></i>	81
<i>III-B.2.1. Analyse qualitative</i>	81
<i>III-B.2.2. Dépôt d'hydrogénocarbonate de potassium sur Tiox-1</i>	82
<i>III-B.2.3. Evolution de la dispersion du potassium sur l'anatase</i>	83
<u>III-C - EVOLUTION DES PROPRIETES DU SUPPORT SUIVIE PAR POTENTIEL DE SURFACE</u>	84
<i><u>III-C.1 - Mesure sous atmosphère O₂/Ar</u></i>	85
<i><u>III-C.2 - Détermination de la nature des espèces oxygène</u></i>	88

<u>III-C.3 - Mesure sous atmosphère réductrice (C_3H_6 et C_3H_8)</u>	89
<u>III-C.4 - Lavage à l'eau distillée d'un échantillon modifié par le potassium</u>	91
<u>III-D. DISCUSSION : ARRANGEMENT DES ATOMES DE POTASSIUM SUR L'ANATASE</u>	92
<u>III-D.1. La corrélation entre les mesures SPX et potentiel de surface</u>	92
<u>III-D.2. Fixation et localisation des atomes de potassium</u>	92
<u>III-E. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS CATALYTIQUES D'O.D.H. DU PROPANE</u>	96
<u>III-E.1. Résultats</u>	96
<u>III-E.2. Interprétation</u>	98
CONCLUSION	99

INTRODUCTION

La structure anatase est l'une des quatre formes polymorphiques de l'oxyde de titane TiO_2 parmi l'anatase, la brookite, la forme B et le rutile. L'anatase est une structure métastable, le plus souvent obtenue au terme d'un traitement thermique à partir de $400^\circ C$. A cette température, les poudres peuvent présenter une aire spécifique voisine de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ selon le mode de préparation de l'oxyde. Il est reporté que la structure anatase peut se transformer en rutile dès une température de $650^\circ C$ tandis que certaines poudres conservent leur stabilité au dessus de $1000^\circ C$. Ces phénomènes sont directement liés au mode de préparation des solides (précurseur utilisé ou conditions de traitement thermique) ou dans d'autres cas à la présence d'impuretés (Nb, Fe, inhibiteurs ; V, Mn, accélérateur de la transformation anatase-rutile).

Par rapport à l'objectif proposé de comprendre l'effet du potassium sur les propriétés de l'anatase et de V_2O_5 / anatase, le choix d'un oxyde de titane doit être arrêté sur des critères de pureté chimique. N. Boisdrion (1) a réalisé les analyses chimiques superficielles de différents oxydes de titane commerciaux. Les résultats figurent ci-dessous.

Echantillon	Producteur	Aire Spécifique	Teneur en rutile	Impuretés
		$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	%	atomes pour 100 Ti
P-25	Degussa	53,2	39,6	
ET-1 (Eurotitania)	Tioxide	47	10,4	
Tiox.-1	Tioxide	27,4	0	
AN-P0	Chemical Works	8,4	4,7	K:9,2 P:6 Ca:1,1
AN-P1		6,9	traces	K:9 P:3
RT-P	Police, Poland	7,4	96	K:9,2 P:4,9 Ca:0,5
Ti-Prol	Prolabo	8,7	4,7	K:9 P:7

L'échantillon appelé "AnataseTioxide" présente une grande pureté chimique. Nous nous proposons donc de réaliser des caractérisations physico-chimiques sur cet oxyde afin de cibler sans ambiguïté les modifications superficielles de l'anatase suite à l'ajout de potassium.

III-A. CARACTERISTIQUES DE L'ANATASE TIOXIDE

Dans cette partie, nous présentons certaines propriétés de l'anatase Tioxide, support choisi pour suivre l'évolution des propriétés superficielles en fonction d'ajouts contrôlés de potassium.

III-A.1. Analyse chimique

La technique S.P.X. a été utilisée pour l'analyse superficielle. L'attention portée sur les éléments : K, P, Ca, Al, Si a permis de montrer que l'échantillon présentait une surface propre, en considérant les seuils limites de détection de ces éléments par S.P.X.

Par ailleurs, un dosage chimique effectué par torche à plasma (I.C.P.-A.E.S.) révèle la présence d'impuretés en faible teneur :

Element	Cr	Cu	S
Teneur	12 ppm	160 ppm	0,4 %

V et Fe: inférieur à la détection limite de l'appareil dans les conditions d'analyse.

Tableau III-1: Analyse chimique de l'échantillon "Anatase Tioxide"

Seule la teneur en soufre est relativement importante ; elle provient directement du mode de synthèse : attaque de l'ilménite (FeTiO_3) par l'acide sulfurique concentré. De ce fait, des atomes de soufre s'insèrent dans la structure de l'anatase. Quant aux atomes de Chrome, ils occupent des sites interstitiels du titane; cette observation ressort de mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (2-3).

III-A.2. Structure cristallographique.

Elle a été déterminée par diffraction de rayons X. Seule la phase anatase est détectée avant tout traitement (phase répertoriée au fichier ASTM n° 04-802).

L'échantillon a subi différents traitements de calcination en régime isotherme pendant quatre heures afin de suivre les évolutions de son aire spécifique et de sa structure.

Température (°C)	420	650	750	800	850
Fraction d'anatase:	100	100	100	100	81
Aire spécifique (m ² /g)	27	26	23	13	7

Tableau III-2: Evolution de la structure de l'échantillon TiO₂ en fonction de la température de calcination.

L'évaluation du pourcentage de phase anatase par rapport au rutile est obtenue par calcul en considérant l'intensité des raies (101) de l'anatase (I_A) et (110) du rutile (I_R), correspondant à d=3,53 et d= 3,26 Å respectivement. Il s'agit en effet des raies les plus intenses pour les deux phases polymorphiques. R.A.Spurr (4) a établi que le pourcentage d'anatase est donné par :

$$\% A = \frac{1}{1 + 1,26 I_R/I_A} \times 100$$

De plus, la spectroscopie Raman, technique réputée plus sensible que la diffraction, montre qu'un échantillon calciné quatre heures à 750°C ne présente que les modes de vibration de l'anatase. Ces contrôles montrent donc que l'échantillon peut subir un traitement thermique quatre heures à 750°C sans que sa structure ne soit modifiée. On remarque qu'une diminution de l'aire spécifique peut être obtenue avant que l'échantillon ne présente la structure rutile.

Ce même échantillon a vu son taux de soufre diminuer (0,13 %) par rapport à l'échantillon non calciné (0,4%). K.J.D. Mac Kenzie (5) a observé le départ de SO_4^{2-} résiduel sous forme de SO_2 et SO_3 après calcination d'une poudre d'anatase à 800°C . Selon l'auteur, il se produit une augmentation de la croissance cristalline après ce départ. Ce phénomène peut alors justifier l'observation de diminution d'aire spécifique, marquante sur l'échantillon calciné à 800°C et qui précède la rutilisation de l'échantillon.

Cet échantillon Anatase Tioxide qui présente une grande pureté chimique peut donc être retenu pour étudier l'interaction du potassium avec l'anatase.

III-B. RECOUVREMENT DE L'ANATASE PAR LE POTASSIUM

III-B.1. Présentation

Le tableau III-3 ci-dessous rappelle les teneurs en potassium introduites dans les échantillons, dont la synthèse est présentée dans la partie II-A. Les échantillons sont dénommés K-X, où X désigne la teneur superficielle théorique définie par le nombre d'atomes de K par nm^2 .

Nomenclature	Tiox - 1	K - 1	K - 2	K* - 4	K - 11
Recouvrement théorique (at. K / nm^2)	0	1	2	4	10
% massique en K+	0	0.15	0.31	0.64	1.52
Aire spécifique (m^2/g)	23,7	22,5	22,17	24,7	20,7
pH avant évaporation **	4,5	6,9	7,2	-	8,1
Teneur rapportée à l'aire BET finale (at. K/ nm^2)	-	1,05	2,1	4,0	11,4

* pour K-4, le support initial a subi rigoureusement le même traitement mais présente avant imprégnation une aire de $24,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau III-3: Caractéristiques des échantillons recouverts de potassium.

III-B.2. Analyse S.P.X.

III-B.2.1. Analyse qualitative.

Le tableau III-4 rend compte des valeurs d'énergie de liaison des éléments Ti, K et O, obtenues pour la série d'échantillons : "Anatase Tioxide modifiée par ajouts de potassium".

Echantillon	Energies de liaison, eV		
	Ti2p	K2p	O1s
Tiox.-1	459,1	-	530,4
K-1	459,2	293,2	530,2
K-2	458,5	292,8	529,9
K-2 lavé *	459,3	293,3	530,4
K-4	458,7	293,1	530
K-11	458,8	292,6	529,8

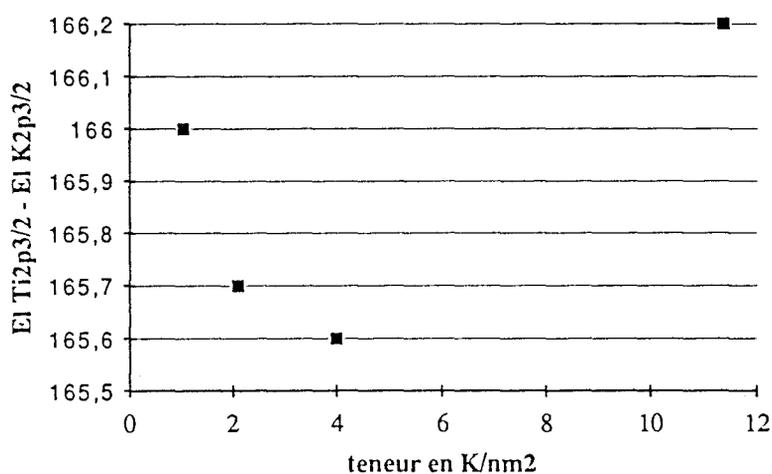


Tableau III-4: Energies de liaison El des éléments de la série "Anatase Tioxide modifiée par ajouts de potassium".

K-2 lavé: échantillon K- 2 après lavage avec de l'eau distillée à 25°C.

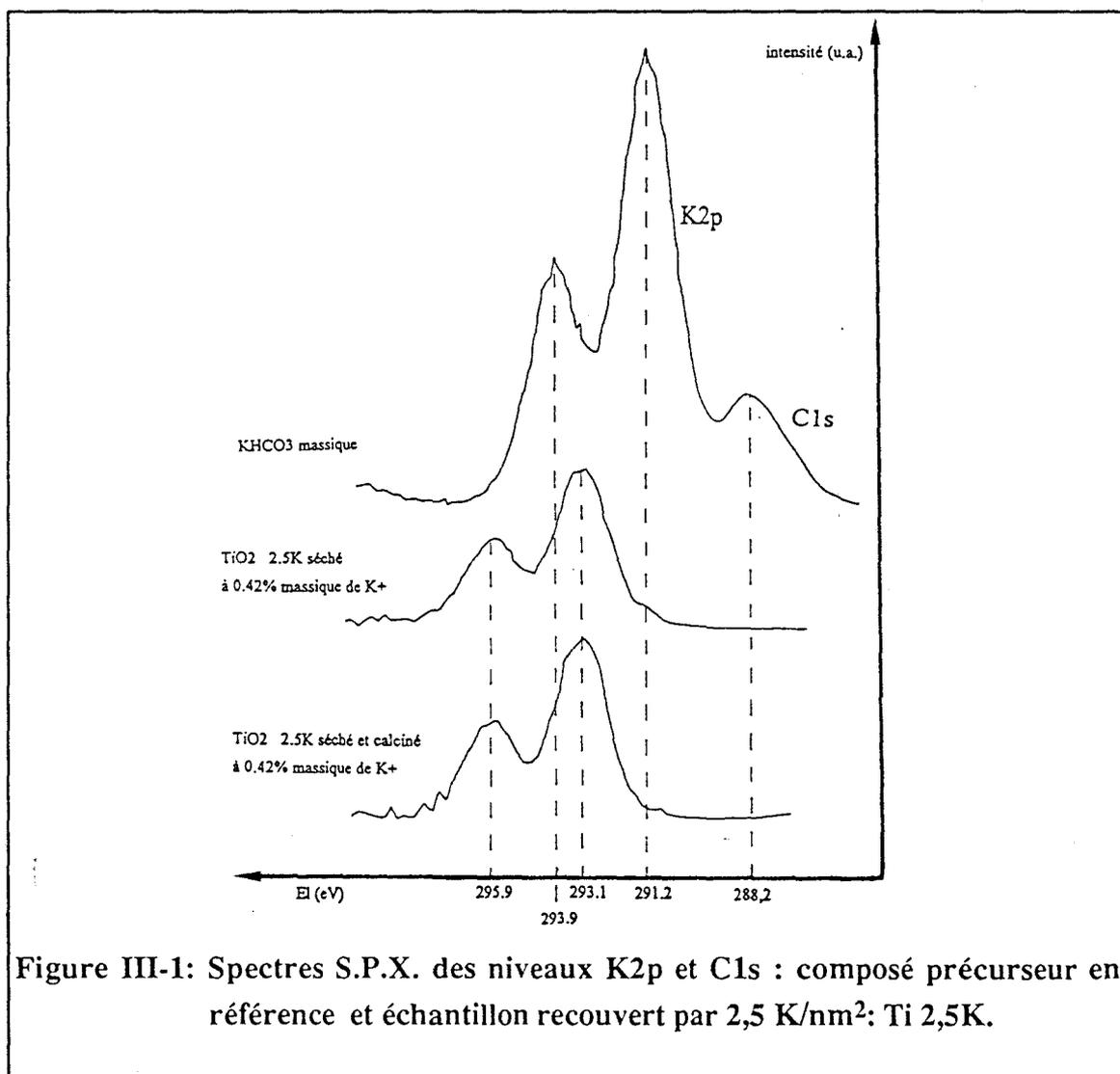
Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau 1s du carbone de contamination, El C_{1s} = 285 eV.

Nous observons que les valeurs d'énergie de liaison pour les niveaux Ti2p et O1s sont sensiblement plus faibles que celles de l'anatase Tioxide pure. Par ailleurs, l'énergie de liaison du potassium, E(K2p_{3/2}) est pratiquement constante aux plus faibles teneurs ; à une teneur de 11 atomes K/nm² l'énergie de liaison est plus faible de 0,6 eV révélant un affaiblissement du caractère cationique.

Ces données s'interprètent par une augmentation du caractère anionique de l'oxygène et à la diminution de la charge positive des atomes de titane.

III-B.2.2. Dépôt d'hydrogénocarbonate de potassium sur Tiox - 1

L'analyse S.P.X. réalisée à présent a pour intérêt principal de contrôler la décomposition de KHCO_3 afin de vérifier si ce composé constitue un précurseur adapté pour déposer le cation K^+ sur une surface d'anatase sans y introduire pour autant des résidus carbonatés.



Les mesures ont été effectuées sur KHCO_3 , Tiox - 1 imprégné et séché et enfin sur l'échantillon précédent calciné à 500°C. Sur la figure III-1, ont été reproduits les signaux S.P.X. correspondant au niveau électronique 2p du potassium des trois composés ainsi que celui du niveau 1s du carbone pour l'hydrogénocarbonate de potassium. Dans le cas de l'hydrogénocarbonate de potassium, les photopics du niveau

2p du potassium se situent à des énergies de liaison de 291,2 eV et 293,9 eV respectivement pour $K2p_{3/2}$ et $K2p_{1/2}$. Sur le composé référence, le pic situé à une énergie de liaison de 288,2 eV est attribuable au carbone C1s présent sous forme d'hydrogénocarbonate. L'imprégnation de $KHCO_3$ à 2,5 atomes de potassium par nm^2 sur la surface d'oxyde titane se traduit en S.P.X. par la disparition du photopic C1s relatif à l'hydrogénocarbonate, et par une énergie de liaison de 1,9 eV plus élevée pour le niveau électronique $K2p$.

Ce résultat montre la modification de la liaison chimique du potassium une fois la solution imprégnée sur le support. Grâce à cette méthode de dépôt, le potassium devient donc lié au support sans pour autant le contaminer par des impuretés carbonatées.

Cette observation ne pouvait être prévisible puisqu'à l'état massique, l'hydrogénocarbonate de potassium est stable au delà de 200°C puis se décompose en K_2CO_3 , lui-même stable jusqu'à 891°C.

La calcination à 500°C du composé n'occasionne aucun glissement chimique observable sur les photopics entre l'échantillon séché puis calciné.

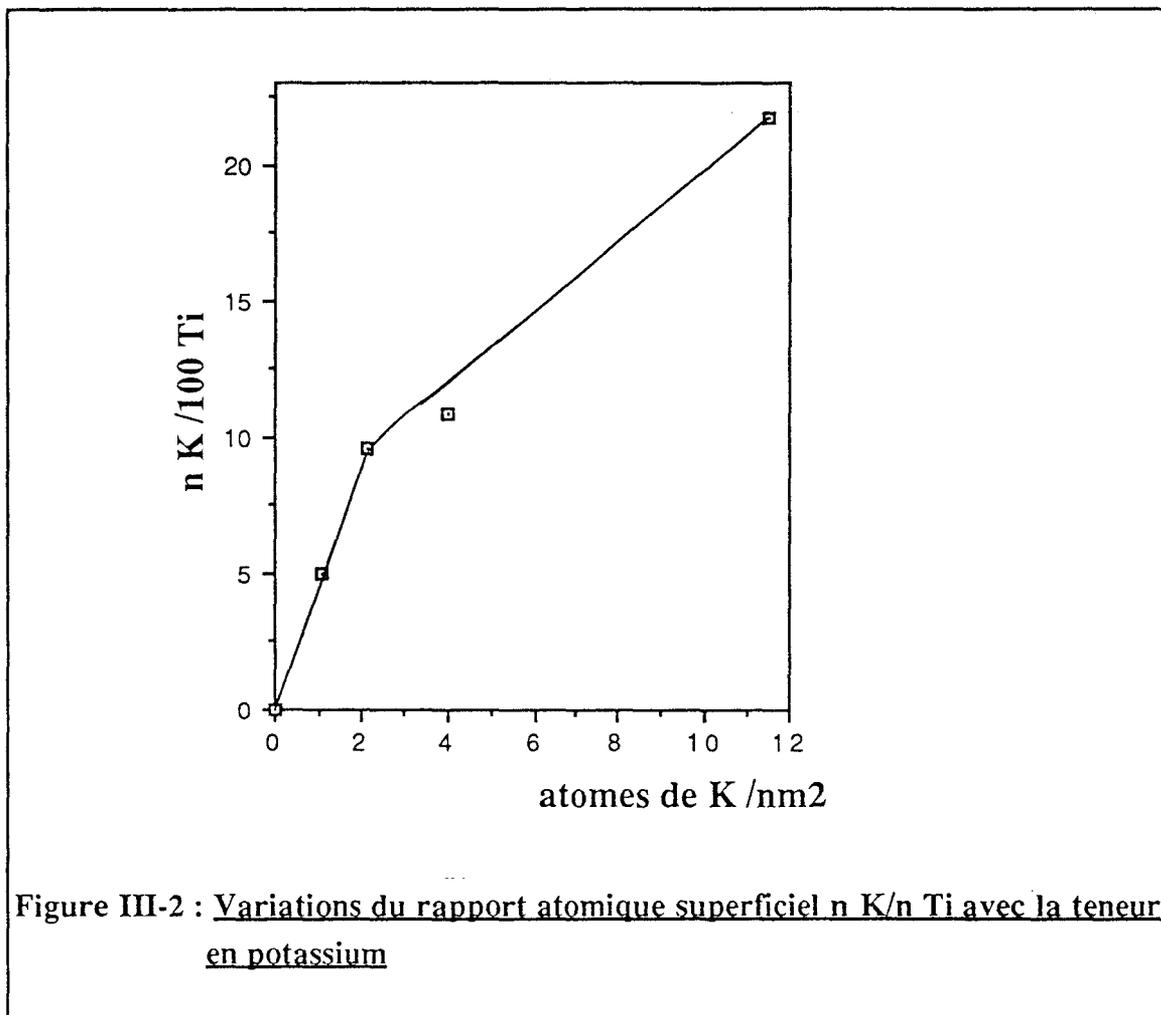
III-B.2.3. Evolution de la dispersion du potassium sur l'anatase

Sur la figure III-2 sont représentées les variations du rapport atomique nK/nTi en fonction du taux de potassium introduit sur les échantillons. Aux faibles teneurs, il apparaît une évolution linéaire jusqu'au recouvrement théorique voisin de 2 atomes de potassium par nm^2 . A partir de cette teneur en potassium, l'augmentation de ce rapport est nettement moindre.

Il est donc possible de considérer un changement du mode de recouvrement des atomes de potassium: après s'être dispersés de façon homogène en un premier temps, les atomes de potassium s'empilent les uns sur les autres à partir d'un taux de recouvrement précis. L'addition de potassium en excès sur une surface oxyde peut mener vraisemblablement à la stabilisation d'une phase K_2O . En effet, une phase K_2O sur TiO_2 à 11 K/nm^2 a été observée, à ce titre, par G. BUSCA et G. RAMIS (6) dans une étude Infra-Rouge portant sur l'interaction K - TiO_2 .

Cette hypothèse est compatible avec l'observation d'une énergie de liaison $E_{IK2p_{3/2}} = 292,6$ eV du potassium dans l'échantillon dont la teneur est de 11 at K/nm^2 ,

le caractère cationique du potassium dans l'assemblage K - O - Ti étant plus marqué que dans l'assemblage K - O - K.



III-C. EVOLUTION DES PROPRIETES DE SURFACE SUIVIE PAR POTENTIEL DE SURFACE

Il nous a paru intéressant d'analyser les mêmes échantillons que ci-dessus au moyen de la technique de potentiel de surface (technique présentée dans le chapitre II). Celle-ci permet d'obtenir des informations fines sur l'état de surface d'un solide. Dans les cas où la structure électronique du solide n'est pas altérée par la chimisorption de gaz ou la présence d'additifs sur une surface, le potentiel de surface est une mesure du travail d'extraction. Ce dernier est défini comme la différence entre le potentiel électrostatique au voisinage de la surface et le potentiel électrique interne du solide. En conséquence, le potentiel de surface représente la barrière de potentiel que doit

surmonter la distribution électronique au niveau de la couche superficielle et dépend aussi de la structure dipolaire de la surface de solide.

III-C.1. Mesure du potentiel de surface sous O₂/Ar

Un échantillon, une fois déposé sur l'électrode d'or, subit un traitement *in situ* sous oxygène (20 % volume) dilué dans l'argon à 10 l/h. Le prétraitement de l'échantillon s'opère à 450°C durant une nuit. Le potentiel de surface est alors stabilisé.

Sous des conditions similaires de flux O₂/Ar, les mesures sont effectuées de 450°C à 50°C et ceci tous les 50°C lors de la descente en température. Sur les courbes obtenues, chaque augmentation de potentiel indique que la surface devient plus négativement chargée.

Sur la figure III-3, sont portés les relevés de potentiel de surface à différentes températures et pour chaque échantillon.

* Pour l'anatase Tioxyde pure, les valeurs du potentiel augmentent considérablement avec la température : de 520 mV à 50°C, il atteint 1,6 V à 450°C. Cette évolution peut être attribuée à la transformation d'espèces moins chargées en espèces plus chargées ou encore à une plus forte adsorption d'espèces oxygène. Des essais d'adsorption d'oxygène suivis par gravimétrie ont été pratiqués mais n'ont pas démontré cette dernière proposition.

* Pour les échantillons contenant du potassium, les variations du potentiel de surface avec la température sont plus faibles. En outre, plus la teneur superficielle en potassium augmente, plus les différences de valeurs entre 450°C et 50°C diminuent. Par ailleurs, on peut remarquer une diminution du niveau de potentiel à 50°C des échantillons avec l'augmentation de la teneur en potassium. **Ces données peuvent être associées au fait que la présence de potassium diminue la valeur de barrière de potentiel, c'est à dire l'énergie que doit avoir l'électron pour sortir du solide.**

* Un phénomène particulier est observé avec l'échantillon K - 11, le potentiel de surface diminue avec la température au delà de 220°C.

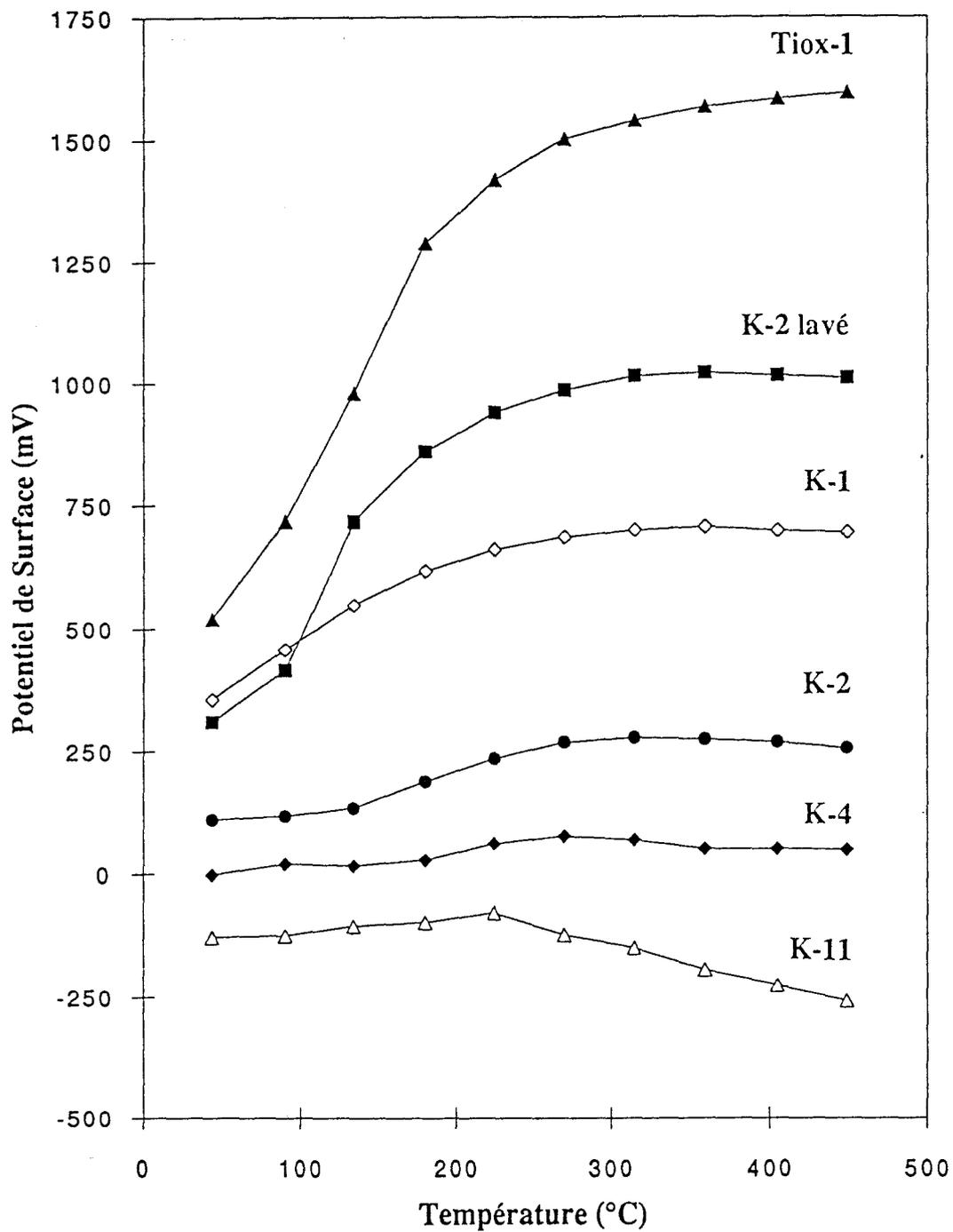
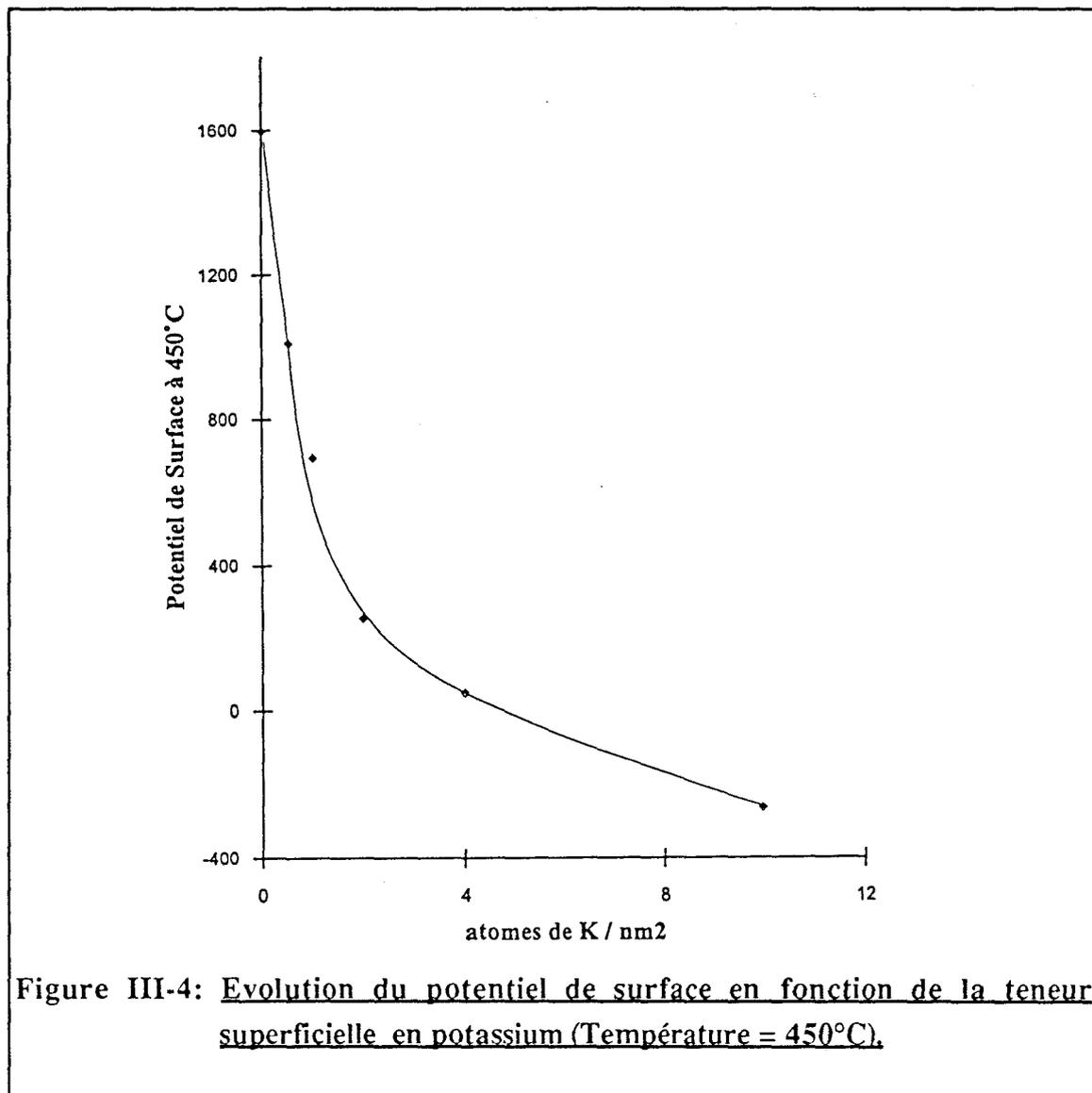


Figure III-3: Evolution du potentiel de surface en fonction de la température pour la série "Anatase Tioxyde modifiée par ajouts de K".

L'évolution du potentiel à 450°C, ($V_{450^\circ\text{C}}$) en fonction de la teneur superficielle en K est donnée sur la figure III-4 :



Aux faibles taux de potassium introduits, le potentiel décroît linéairement avec l'augmentation du recouvrement en K^+ jusqu'à une teneur très voisine de 2,5 atomes de K/nm^2 puis le potentiel ne diminue que faiblement avec les ajouts supplémentaires. Le potentiel de surface fournit une information fine sur l'état de surface de l'échantillon. Comme l'analyse SPX présentée en figure III-1, cette technique montre que la dispersion du potassium s'opère de façon homogène jusqu'à 2,5 K/nm^2 environ ; ensuite, le mode de recouvrement du potassium est différent avec l'empilement d'atomes sur une première couche composée de cations K^+ dispersés. Les diminutions des valeurs du potentiel de surface avec l'addition progressive du potassium peuvent être liée au changement de signe du dipole dans la dernière couche de surface.

Mise en équation du potentiel de surface.

Les variations du potentiel de surface sont dûes aux variations des phénomènes électriques dipolaires sur l'ensemble de la surface. La linéarité observée jusqu'à une teneur de 2,5 atomes de K / nm² indique la déposition d'une seule espèce. Pour cette gamme de teneur, nous pouvons écrire:

$$V_T = \theta \cdot k_K \cdot \mu_K + (1 - \theta) \cdot k_{TiO_2} \cdot \mu_{TiO_2}$$

μ désigne le moment dipolaire et θ , la part de surface recouverte par le potassium.

$k_K \cdot \mu_K$: contribution sur la valeur du potentiel de l'espèce K

$k_{TiO_2} \cdot \mu_{TiO_2}$: valeur moyenne des effets dipolaires correspondant aux sites libres du support.

Les phénomènes observés en présence de K⁺ peuvent également être interprétés par :

- soit le blocage progressif des centres d'adsorption d'oxygène,
- soit la transformation des espèces oxygène facilitée
par exemple $O^- \rightarrow O^{2-}$ ou $O_2^- \rightarrow O^- \rightarrow O^{2-}$

Afin de confirmer ou infirmer ces hypothèses, d'une part, il est nécessaire d'identifier l'espèce oxygène à 450°C et d'autre part, d'effectuer des mesures sous atmosphère réductrice dans le but d'évaluer le blocage ou non de centres oxygène de l'anatase.

III-C.2. Détermination de la nature des espèces oxygène

Lors des mesures de potentiel de surface, la variation de pression partielle d'oxygène introduite peut mener à des variations du potentiel mesuré. Dans ce cas, le type d'espèce oxygène intervenant dans le processus d'adsorption peut être déterminé.

Trois échantillons ont été considérés ; l'anatase Tioxide Tiox-1, K - 4 et K - 11. Les variations du potentiel ont été portées en fonction de $\ln P_{O_2}$ afin d'évaluer n, dans l'équation $V = kT/n.e \ln P_{O_2} + \text{constante}$. Davantage de précisions théoriques sont mentionnées dans le chapitre II.

Pour Tiox-1, K-4 et K-11, n prend les valeurs 4,6; 4,3 et 4,7 respectivement et montrent l'existence d'espèces O^{2-} à une température de 450°C pour les trois échantillons considérés. La présence de ces espèces détectées à de faibles valeurs de potentiel de

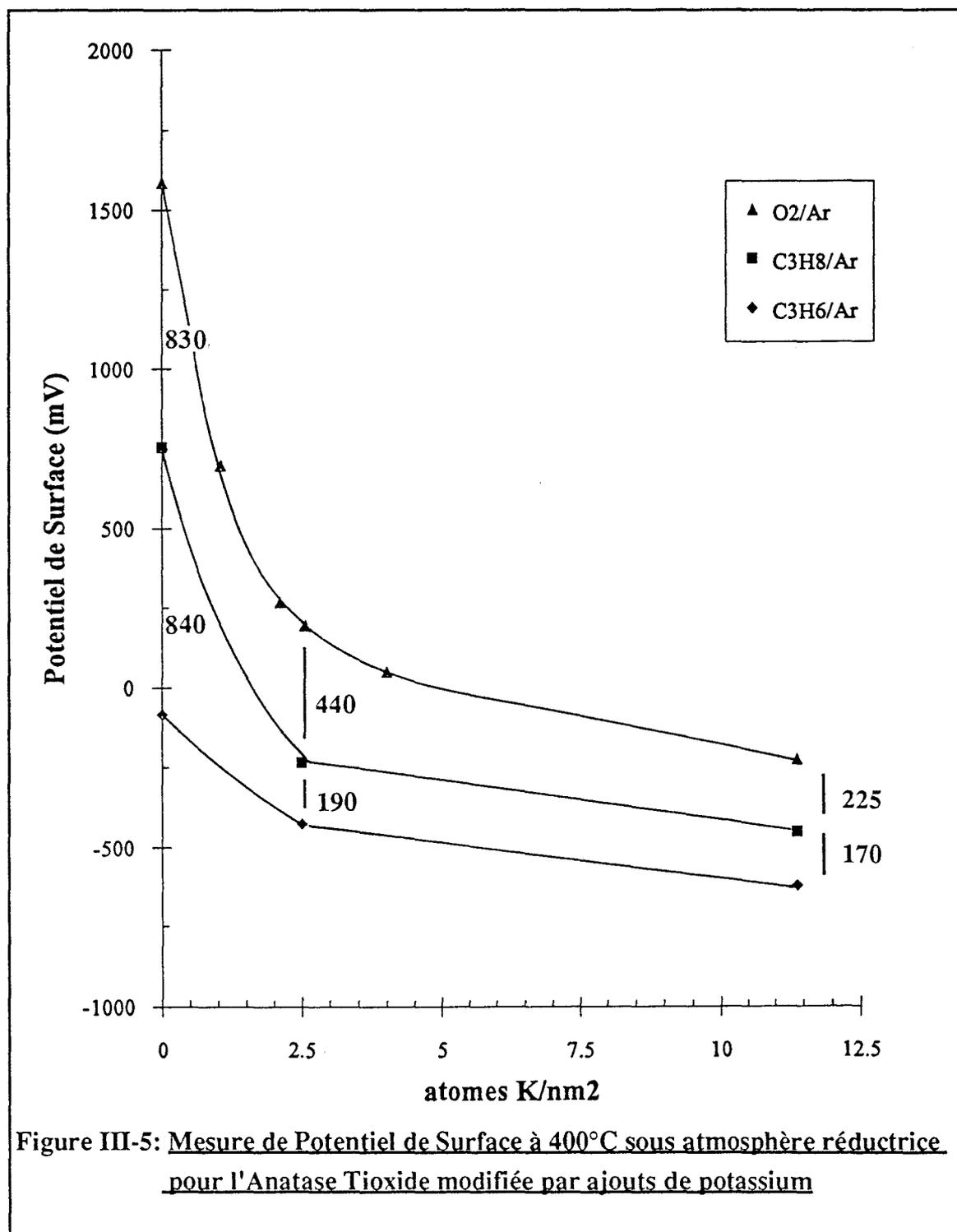
surface signifie que la transformation de O^- en O^{2-} a été facilitée par la présence de potassium sur l'anatase, et effectivement par la diminution de la barrière de potentiel.

Echantillon	Pression partielle d'oxygène: P O ₂				n
	0.05	0.1	0.2	0.4	
Tiox-1	1803	1812	1821	1829	4.6
K-4	107	116	127	136	4.3
K-11	-268	-259	-250	-242	4.7

Tableau III-5: Relevé du potentiel de surface (mV) à 450°C en fonction de PO₂.

III-C.3. Mesure sous atmosphère réductrice (C₃H₆ et C₃H₈)

Les mesures du potentiel de surface sous C₃H₈ et C₃H₆ en fonction d'ajouts superficiels en potassium sont présentées sur la figure III-5. Sur Tiox-1, le potentiel est plus faible sous propane que sous O₂ (écart de 830mV) et nettement plus faible sous propène que sous O₂ (écart de 1670 mV). Les potentiels mesurés sous propène sont toujours plus faibles que ceux enregistrés sous propane, ce qui s'explique par une plus grande réactivité de l'alcène avec les sites oxygène de l'anatase et par son pouvoir plus réducteur comparé à son alcane présentant le même nombre de carbones. Les écarts entre les potentiels enregistrés sous O₂ et ceux mesurés sous C₃H₈ ou C₃H₆ diminuent peu à peu jusqu'à ce que la teneur en potassium atteigne 2,5 K/nm², valeur correspondant au recouvrement homogène de la surface. Au delà de cette teneur et jusque 11K/nm², ces mêmes écarts restent alors pratiquement constants. Tant que des sites oxygène de l'anatase sont accessibles à la molécule d'hydrocarbure, ces molécules peuvent s'y adsorber; il en résulte une variation du potentiel de surface, variation dont l'amplitude est directement liée au nombre de sites réactifs de l'anatase. Il est donc logique de penser que de moins en moins de sites sont accessibles avec l'ajout progressif de potassium sur l'anatase jusqu'au recouvrement homogène de sa surface car les cations K⁺ se fixent sur des sites oxygène actifs de la surface.



Nous montrons ainsi que les cations K^+ bloquent des anions oxygène de surface, porteurs de charge négative. Au-delà de la teneur de $2,5 \text{ K/nm}^2$, les atomes de potassium n'interagissent plus avec les sites oxygène de TiO_2 c'est pourquoi la diminution de potentiel enregistrée sous traitement réducteur est peu différente à une teneur très voisine de $2,5 \text{ at K/nm}^2$ ou à une teneur de $11,4 \text{ at K/nm}^2$.

III-C.4. Lavage à l'eau distillée de l'échantillon K - 2

Pour des teneurs de 0 à 2,5 K/nm², nous pouvons penser que les cations K⁺ sont liés à des sites d'oxygène particuliers. Mais le sont-ils fortement?

Afin de répondre à cette interrogation, nous avons lavé à l'eau distillée à 25°C l'échantillon contenant 2 atomes K/nm². Une quantité d'échantillon est placée dans un bécher contenant de l'eau distillée à température ambiante. Après 30 minutes, le solide est récupéré par filtration puis rincé à l'eau distillée.

Echantillon	Mesures SPX		V450 (mV)
	EI K2p (eV)	nK/100 Ti	
K - 2	292,8	9,8	255
K - 2 lavé	293,3	1,56	1010

Tableau III-6: Dosage du potassium après lavage (SPX et potentiel de surface) et comparaison avec sa teneur initiale.

Les mesures SPX de la figure III-2 nous permettent d'évaluer la teneur en potassium après lavage: 0,4 at K/nm². Par ailleurs, par mesure du potentiel de surface (figure III-3), la teneur en potassium est évaluée à 0,66 at K/nm² environ.

Ces résultats montrent que les atomes de potassium qui bloquent des sites d'adsorption d'hydrocarbure, quittent cependant la surface d'anatase très facilement par simple lavage à l'eau.

Il n'y a donc pas de liaison forte entre K⁺ et la surface de l'anatase et par conséquent pas d'arrangement épitaxique qui aurait été susceptible de maintenir le potassium en surface même après lavage. Ce type de forte interaction existe dans le cas du vanadium déposé sur anatase car il est généralement admis que les premiers atomes de vanadium introduits sur l'anatase se fixent sur des positions qu'auraient occupées des atomes de titane avec la continuité du réseau cristallin (7-8; chap. I-A.2.1.).

III-D. DISCUSSION: ARRANGEMENT DES ATOMES DE POTASSIUM SUR L'ANATASE

III-D.1. La corrélation entre les mesures S.P.X. et Potentiel de Surface

Les résultats obtenus par analyse de surface et potentiel de surface vont dans le sens d'un *recouvrement homogène jusqu'à une teneur de 2,5 K/nm²*, soit seulement 0,38 % massique en K⁺ pour une aire de 23,8 m²/g.

De plus, plusieurs informations sont obtenues :

* le nombre de sites oxygène de l'anatase est moindre sur un échantillon modifié par K⁺.

* le potentiel de surface est 1,4 V plus faible pour un échantillon recouvert par une monocouche de potassium et traduit une *totale modification des propriétés superficielles du support* : quand l'échantillon est pur, il est négativement chargé dans les conditions expérimentales, ce qui reflète le caractère acide de Lewis de TiO₂, qui lui permet d'adsorber l'oxygène. Chaque diminution de potentiel, consécutive à l'addition de K⁺ voit la diminution de ce même caractère.

Par la technique infra-rouge, G. Busca et G. Ramis (6) ont démontré en utilisant des molécules sondes le changement de caractère acido basique du support anatase suite à l'introduction de faibles quantités de potassium. Lorsque le recouvrement est uniforme, les auteurs évaluent le caractère basique ; une phase K₂O est enfin obtenue pour une teneur superficielle de 11 K⁺/nm².

III-D.2 Fixation et localisation des atomes de potassium

Le test de lavage sur K-2 a révélé qu'il n'existait pas d'ancrage fort des atomes de potassium sur l'anatase. Toutefois, nous montrons que ces mêmes cations couvrent des atomes d'oxygène porteurs de charge négative.

Nous allons tenter de préciser comment les cations alcalins peuvent s'arranger sur la surface.

Si l'on suppose l'existence de liaisons de type Ti - O - K, il nous faut trouver autant de sites oxygène que d'atomes de potassium nécessaires au recouvrement homogène, donc 2,5 atomes/nm².

Selon la littérature (7 - 9), les plans superficiels de l'anatase sont les plans (001), (010) et (100). Le plan (001) s'avère être bien stable et possède la plus forte densité atomique. Il présente la particularité d'avoir des atomes de Ti liés deux à deux grâce à un atome d'oxygène ponté situé à 0,041 nm au-dessus du plan. Au regard de cet arrangement, on constate que ces atomes d'oxygène présentent alors une charge - 2/3 e tandis que pour les plans (010) et (100), les atomes de titane et d'oxygène se situent dans les plans considérés.

Sur le plan (001), nous pouvons comptabiliser 2 atomes d'oxygène sur une "maille de surface" 14,32 Å², ce qui correspond à une densité de 14 atomes O par nm². Le recouvrement homogène en potassium étant de 2,5 atomes par nm², seulement 18 % de la surface contenant les oxygènes pontés est occupée.

De plus, sachant qu'un atome de potassium occupe une surface d'environ 5,5 Å² d'après son rayon ionique (1,33 Å), nous établissons que la dispersion du potassium n'est pas limitée par encombrement stérique de ces atomes sur la surface; ainsi, le nombre d'atomes d'oxygène recouvert pour le recouvrement uniforme en potassium est faible.

Dans leurs travaux sur des systèmes monocouches sur support oxyde, W.Hanke et collaborateurs (10), A.J. Van Hengstum et collaborateurs (11) ont pu définir par calcul les quantités d'oxydes de vanadium ou de molybdène nécessaires pour l'obtention d'une monocouche. Ces valeurs théoriques sont en accord avec les résultats de mesures physico-chimiques dans le cas du vanadium (12). Les auteurs considèrent l'environnement des atomes de métaux de transition de la phase oxyde supportée similaire à celui de l'oxyde correspondant cristallisé (V₂O₅ pour V⁵⁺ ou MoO₃ pour Mo⁶⁺). Le rapport entre la masse moléculaire et la densité d'un produit donne le volume moléculaire de ce produit. Considérant l'arrangement de la phase oxyde voisin d'une structure cubique, il est possible de déterminer la longueur de l'arête du pseudo-cube puis la surface qu'il occuperait sur un plan.

Pour le recouvrement homogène de potassium sur l'oxyde de titane, nous pouvons supposer l'existence d'un arrangement proche de K₂O, KOH ou KO₂.

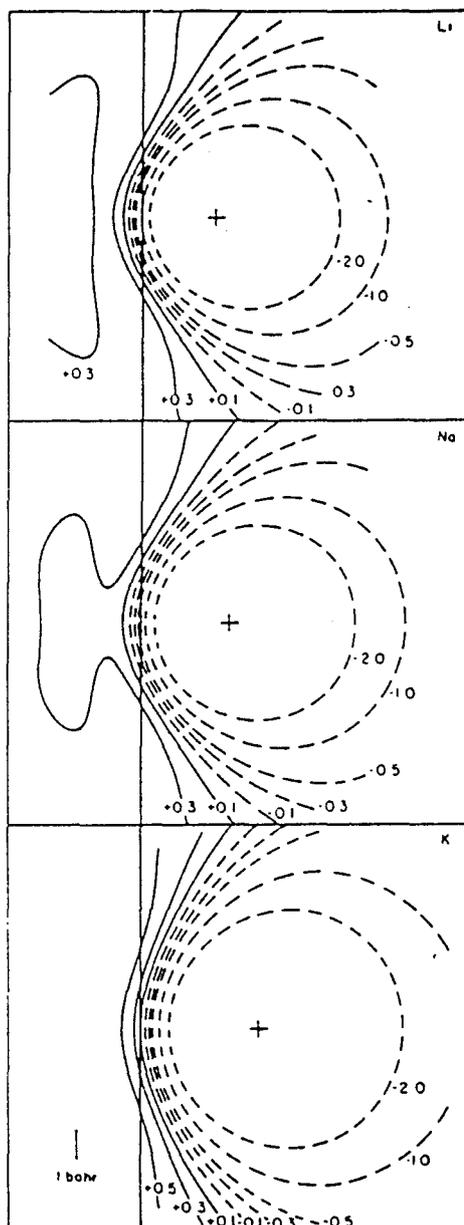


Figure III-5: Potentiel électrostatique induit occasionné par des métaux alcalins (Li, Na et K) adsorbés sur une surface. (D'après la référence 13)

Il s'agit de l'application du modèle "jellium surface" pour lequel l'évolution des électrons est limitée à un plan

Les traits pointillés ----- concernent un potentiel induit négatif, les traits pleins — un potentiel induit positif. Les valeurs des contours équipotentiels sont exprimés en eV.

Note: 1 bohr = 0,529 Å

Ces résultats théoriques de recouvrement superficiel sont largement supérieurs à celui obtenu expérimentalement. Cette approche prouve que le potassium présente une interaction et un comportement d'arrangement différents de celui d'oxydes de métaux de transition supporté.

Ces dernières remarques rejoignent les résultats d'études physiques (13-15) qui traitent de l'utilisation des alcalins en catalyse hétérogène (16). L'addition d'éléments électropositifs tels que Na, Li ou K sur une surface donne lieu à une augmentation de charges électrostatiques sur les sites du support. J.K. Norskov (13) a calculé le potentiel électrostatique induit par l'adsorption de métaux alcalins (figure III.5). Les perturbations électrostatiques ainsi induites peuvent s'étendre sur un rayon de 3,5 Å à partir du centre de l'atome considéré et cette portée s'atténue avec la diminution de la taille de l'atome ($K > Na > Li$). En conséquence, nous pouvons concevoir que l'existence de charges électrostatiques autour d'atomes de potassium soit responsable de répulsions de ces atomes entre eux et d'un point de vue réactionnel, les sites d'adsorption du solide les plus proches des atomes de potassium subissent de fortes perturbations électrostatiques.

III-E. TEST D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE SUR L'ANATASE PURE ET MODIFIEE

III-E.1. Résultats

Conditions expérimentales :

Débit total : 100 ml. n. min⁻¹ 5 % C₃H₈ ; 15 % O₂

Masse engagée : 1 g

Temps de contact : 1,2 s

Anatase Tiox-1:

Consigne (°C)	T° catalyse (°C)	Conv. C ₃ H ₈ (%)	Sél. C ₃ H ₆ (%)	CO/CO ₂	Conv. O ₂ (%)
350	354	6,51	19,5	1,03	5,5
400	405	15,9	15,4	1,3	16,9
450	466	37,3	8,4 *	1,05	47

* Sél. C₂H₄ = 3,8 %

Anatase Tioxide + 2,5 K/nm² : K-2,5

Consigne (°C)	T° catalyse (°C)	Conv. C ₃ H ₈ (%)	Sél. C ₃ H ₆ (%)	CO/CO ₂	Conv. O ₂ (%)
350	354	6,5	2,4	0,28	11,6
400	408	21,7	2,75	0,36	31,7
450	466	40,2	4,6 *	0,62	53,5

* Sél. C₂H₄ = 1,9 %

Anatase Tioxide + 4 K/nm² ; K-4

Consigne (°C)	T° catalyse (°C)	Conv. C3H8 (%)	Sél. C3H6 (%)	CO/CO2	Conv. O2 (%)
350	351	1,5	4,4	0,3	4,3
400	404	4,6	5,7	0,3	6,6
450	456	11,5	9,6	0,28	14,7

Anatase Tioxide + 11,4 K/nm² ; K-11

Consigne (°C)	T° catalyse (°C)	Conv. C3H8 (%)	Sél. C3H6 (%)	CO/CO2	Conv. O2 (%)
350	350	0,8	5,4	0	1,7
400	401	1,6	10,2	0	2,2
450	451	2,9	14,1	0,11	4,3

Le support pur Tiox-1 est actif dans les conditions de test choisies. Sur cet échantillon, la conversion du propane est la même que celle obtenue sur K-2,5 à 350°C; cependant, à partir de 400°C, K-2,5 est comparativement plus actif.

Pour les échantillons K-4 et K-11, la conversion du propane est d'autant plus faible que la teneur en potassium est grande sur Tiox-1 et ceci quelle que soit la température de consigne de catalyse.

Il est observé une sélectivité en propène plus faible sur les solides à base de potassium. De plus, il est important de remarquer que le rapport CO/CO₂ obtenu aux différentes températures est fonction de la présence d'alcalin :

- sur l'anatase pure, il augmente entre 350°C à 400°C puis diminue pour une température plus élevée.

- quand le support présente du potassium sur sa surface, la proportion de CO_2 est nettement majoritaire par rapport à celle obtenue en CO .

III-E.2. Interprétation.

Le potassium introduit en faible teneur sur l'anatase est responsable d'une activité catalytique différente. Nous avons observé par potentiel de surface en absence d'oxygène, le blocage de sites oxydants suite à l'addition de cations K^+ . Les résultats catalytiques obtenus transcrivent en partie ce phénomène avec diminution de la conversion en C_3H_8 avec l'addition progressive de potassium, à l'exception du comportement catalytique de K-2,5.

Pour cet échantillon, une augmentation de l'activité est observée malgré une capacité plus faible de prélever les oxygènes du réseau (voir III-C.3.). M.P. Kiskinova (15) a rapporté que la vitesse d'absorption dissociative de l'oxygène est augmentée par la présence d'alcalins sur une surface. En tenant compte de cette observation, il peut être suggéré que le comportement particulier de K-2,5 soit attribuable à un processus réactionnel à un niveau local sur l'échantillon où les molécules d'hydrocarbure et d'oxygène se présentent sur un même site.

Pour les plus fortes teneurs en potassium, nos résultats sont corrélables avec nos mesures S.P.X.. Pour les échantillons K-4 et K-11, un mode de distribution multicouche de l'alcalin sur l'anatase est observé. Les atomes de potassium de la dernière couche n'interagissent pratiquement pas avec le support et l'assemblage de type K-O-K n'est pas actif pour convertir le propane. Nous rejoignons ainsi S.B. Lee et collaborateurs (14); selon ces auteurs, le potassium agit comme inhibiteur dans l'interaction entre un hydrocarbure et la surface d'un solide.

Enfin, le potassium peut cependant être promoteur sur la sélectivité dans la réaction d'O.D.H. du propane en propène lorsqu'il est introduit au système $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (17). Nous n'avons pas observé cet effet sur le support anatase TiO_2 -1 en absence de vanadium. Ceci nous incite à dire que la présence de potassium ne constitue pas une condition suffisante pour l'obtention de propriétés catalytiques plus favorables dans cette réaction. Il sera intéressant de suivre l'évolution des interactions dans le système potassium-vanadium / anatase de façon à savoir mieux comprendre ces effets.

CONCLUSION

Sur l'oxyde de titane (anatase), un recouvrement homogène de la surface, type monocouche est atteint pour une teneur superficielle de potassium de 2,5 atomes de K /nm², soit 0,38% en masse de K+ sur Tiox-1 : 23,8 m²/g. Pour de telles teneurs, le potassium présente un caractère cationique prononcé, ce qui révèle une interaction entre l'élément alcalin et le support oxyde.

Au regard des mesures de potentiel de surface, les atomes de potassium déposés bloquent certains sites de chimisorption d'oxygène. Toutefois, l'identification des espèces oxygène chargées montre que la transformation des espèces O⁻ en espèces O²⁻ est facilitée. Le potassium a donc pour effet de diminuer la barrière de potentiel.

Aucun ancrage fort du potassium n'existe sur l'anatase et aucun réarrangement superficiel de l'oxyde de titane ne se produit. La teneur de potassium nécessaire à l'obtention de la monocouche (2,5 K/ nm²) est faible (par rapport aux teneurs nécessaires dans le cas des oxydes de métaux de transition) et serait limitée par l'existence du potentiel électrostatique autour des atomes de potassium.

Dans la réaction d'O.D.H. du propane, tant que le recouvrement en potassium est inférieur à la monocouche, les solides sont plus actifs au delà de 400°C. Ces résultats peuvent être interprétés en terme de phénomène local où une dissociation rapide de l'oxygène serait impliquée. En revanche, au dessus de la monocouche, le potassium est disposé selon un mode de distribution multicouche. L'obtention d'une structure superficielle type K₂O pourrait être à l'origine de la diminution considérable de l'activité des solides.



Références du chapitre III

- 1- N. Boisdrion; Thèse, n°ordre 784, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 1991.
- 2- T.I. Barry; Solid State Comm.; 1966, 4, 123.
- 3- A. Aboukaïs, C.F. Aissi, M. Dourdin, D. Courcot, M.Guelton, E.M. Serwicka, E. Giamello, F. Geobaldo, A. Zecchina, A. Foulcalt, J. Vedrine; Catalysis Today, 1994, 20, 87-96.
- 4 - R.A. Spurr, M. Myers, Anal. Chem. 1957, 29, 760.
- 5 - K.J.D. Mackenzie, P.J. Melling; Trans. Brit. Ceram. Society. 1974, 73, 179.
- 6 - G. Busca and G. Ramis, Appl. Surf. Sci., 1986, 27, 114
- 7 - H.P. Boehm, Advances in Catalysis, 1966
- 8 - M.A. Enriquez, C. Domerieux. Morin, J. Fraissard, J. of Solid State Chemistry, 1981, 40, 233
- 9 - A. Vejux et P. Courtine, Journal of Solid State Chemistry, 1978, 23, 93 - 103
1986, 63, 179 - 190
- 10 - W. Hanke, R. Biennert, H.G. Jerschekewitz, Z. anorg. allg. Chemie 1975, 414, 109
- 11 - A.J. Van Hengstum, J.G. Van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings ; Appl. Catal. 1983, 5, 207 - 217
- 12- G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz, Appl. Catal. 1986, 27, 353-362
- 13 - J.K. Norskov, P. Stoltze, Surface Science, 1987, 189/190, 91 - 105

14 - S.B. Lee, M. Weins, G. Ertl ; Surface Science, 1981, 108, 357 - 367

15 - M.P. Kiskinova ; Studies in Surface Science and Catalysis, 1992, vol. 70
"Poisoning and promotion in catalysis based on surface science concepts and experiments" ; B. Delmon and J.T. Yates Eds.

16 - W.D. Mross, Catal. Rev. - Sci. Eng. 1983, 25, 591

17- B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, Y. Barboux, L. Gengembre; New developments in selective oxidation; à paraître dans Studies in Surface Science and Catalysis.

CHAPITRE IV

LES SYSTEMES V₂O₅ DEPOSES SUR ANATASE

PURE OU MODIFIEE PAR

AJOUTS DE POTASSIUM

CHAPITRE IV

LES SYSTEMES V_2O_5 DEPOSES SUR ANATASE PURE OU MODIFIEE PAR AJOUTS DE POTASSIUM

INTRODUCTION	105
IV-A. PRESENTATION DES SOLIDES ETUDIES.	106
<i>IV-A.1. Echantillons sans potassium</i>	106
<i>IV-A.2. Echantillons avec potassium</i>	107
IV-B. ETUDE S.P.X. DE L'ETAT SUPERFICIEL DE L'OXYDE DE VANADIUM SUR ANATASE PURE OU MODIFIEE PAR K^+ .	108
<i>IV-B.1. Analyse quantitative</i>	108
<i>IV-B.2. Analyse qualitative</i>	112
IV-C. ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM PAR RMN DU ^{51}V .	116
<i>IV-C.1. Composés de référence et VO_x/anatase pure</i>	116
<i>IV-C.1.1. V_2O_5 en référence</i>	116
<i>IV-C.1.2. Catalyseurs TV 3,7, TV 11, TV 32</i>	119
<i>IV-C.2. Effet du potassium sur le système $V_2O_5/K-TiO_2$</i>	119

IV-D. MESURES DE POTENTIEL DE SURFACE	123
<i>IV-D.1 Effet de la teneur en vanadium sur l'anatase pure</i>	123
<i>IV-D.2 Effet du potassium sur les systèmes V₂O₅/K-TiO₂</i>	128
IV- E. RESULTATS CATALYTIQUES	132
<i>IV-E.1 - Oxydéshydrogénation du propane sur V₂O₅/TiO₂</i>	132
<i>IV-E.1.1. Résultats</i>	132
<i>IV-E.1.2. Analyse</i>	134
<i>IV-E.2. Oxydéshydrogénation du propane sur les systèmes V₂O₅ / K- TiO₂</i>	135
<i>IV-E.2.1 Résultats de la série Ti 1,2KyV</i>	135
<i>IV-E.2.2. Résultats de la série Ti 2,5KyV</i>	136
<i>IV-E.2.3. Analyse</i>	137
<i>IV-E.3 Discussion</i>	138
<i>IV-E.3.1. Effet du potassium sur l'activité catalytique des échantillons VOx/ anatase</i>	138
<i>IV-E.3.2. Effet du potassium sur la sélectivité en propène</i>	139
<i>IV-E.3.3. Corrélation entre les mesures de potentiel de surface et les résultats catalytiques</i>	139
<i>IV-E.3.4. Remarque sur l'évolution du rapport CO/CO₂ en fonction de la teneur en potassium</i>	141
CONCLUSION	142

INTRODUCTION

Après avoir mis en évidence l'influence du potassium sur les propriétés superficielles de l'anatase, nous nous proposons d'élargir cette étude aux systèmes V_2O_5/TiO_2 (anatase). Le potassium est un élément alcalin ajouté au catalyseur V_2O_5 / anatase utilisé dans la réaction d'oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique à l'échelle industrielle (1). Cependant, à ce jour peu de travaux traitent des effets d'interaction causés par le potassium en tant que tels. Nous tenterons donc de progresser sur la compréhension de ces phénomènes.

Dans le cas des solides oxydes vanadium-potassium supportés sur anatase, deux possibilités se présentent pour la préparation des catalyseurs : l'introduction du potassium peut être réalisée avant celle du vanadium sur l'anatase ou en dernière étape de synthèse sur un solide V_2O_5/TiO_2 . La première méthode envisagée s'apparente directement à la situation rencontrée lors de la synthèse de catalyseurs quand une phase active est déposée sur un support contenant des impuretés ou ajouts.

La caractérisation physico-chimique des solides obtenus par ces deux voies devrait permettre de savoir si le potassium introduit en premier occupe des sites de fixation du vanadium et empêche ainsi la forte interaction de la phase VO_x avec le support.

Précédemment (chapitre III), nous avons montré que le potassium était facilement éliminé de la surface de l'anatase par simple lavage à l'eau distillée. Des précautions de synthèse doivent donc être prises si l'on veut favoriser le maintien du potassium sur l'anatase avant le dépôt de la phase VO_x . Le choix d'un solvant apolaire (benzène ou toluène) s'impose mais il faut s'assurer que les espèces vanadium y sont miscibles. C'est pourquoi nous avons retenu l'isopropoxide de vanadyle $VO(OC_3H_7)_3$ dilué dans le toluène. Ce précurseur possède une grande pureté ; il est utilisé habituellement pour des réactions de greffage, dans lesquelles la molécule réagit avec des sites hydroxyles de surface du support pour fixer la fonction $V = O$.

Dans ce chapitre, nous nous limitons à l'étude comparative des systèmes V_2O_5 /anatase de référence et V_2O_5 /anatase modifiée par K^+ . Afin de mettre en évidence les modifications engendrées par la présence de l'élément alcalin, les techniques d'analyse de surface S.P.X. et potentiel de surface sont choisies. De plus, la R.M.N. du ^{51}V à l'état solide rend compte de l'environnement des atomes de vanadium

déposés sur anatase pure et également sur le support modifié. Enfin, le comportement de ces catalyseurs est présenté pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Il est important de mentionner que l'inversion de l'ordre d'introduction des éléments potassium et vanadium sera abordé dans le chapitre V où les caractéristiques différenciant les deux modes de préparation seront alors mises en évidence.

IV-A. PRESENTATION DES SOLIDES ETUDIES

La synthèse des échantillons est décrite dans le chapitre II. Les quantités de vanadium introduites dans les échantillons ont été calculées de façon à obtenir un recouvrement superficiel en vanadium dans une gamme allant de 0,8 à 20 V.nm⁻².

Les tableaux ci-dessous récapitulent les teneurs superficielles et massiques des échantillons synthétisés. En général, ces derniers sont dénommés Ti y V ou Ti x K y V; x et y désignent alors les quantités théoriques en atomes par nm² de potassium et de vanadium respectivement déposées sur TiO_x-1

IV-A.1. Echantillons sans potassium.

Nomenclature	Ti 1.2V	Ti 1.8V	Ti 2.4V	Ti 3.6V	Ti 4.8V
Teneur massique (% de V2O5)	0.47	0.70	0.94	1.41	1.86

Nomenclature	Ti 7V	Ti 10V	Ti 12V	Ti 20V
Teneur massique (% de V2O5)	2.70	3.82	4.54	7.36

Tableau IV-1 : nomenclature et teneur en oxyde de vanadium des échantillons VO_x / TiO₂.

Trois autres échantillons ont été préparés par imprégnation d'oxalate de vanadyle sur anatase Tioxide présentant une aire spécifique de $18 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination 4 heures à 750°C . Ils sont dénommés TV x , où x désigne la quantité superficielle en vanadium en atomes par nm^2 . Ils ont été finalement calcinés sous air à 450°C pendant 4h.

Nomenclature	TV 3.7	TV 11	TV 32
Teneur massique (% de V ₂ O ₅)	1	3	8

Tableau IV-2 : nomenclature et teneur en oxyde de vanadium des échantillons VO_x / TiO₂ imprégnés par oxalate de vanadium.

IV-A.2. Echantillons avec potassium.

Série Ti 1,2 K à 0,2 % en masse de K⁺

Support : Anatase Tioxide calcinée à 700°C : $26,3 \text{ m}^2/\text{g}$

dépôt de 1,2 atomes de K par nm^2 et calcination 4 heures à 500°C .

Nomenclature	Ti 1.2K 0.8V	Ti 1.2K 1.2V	Ti 1.2K 1.8V	Ti 1.2K 2.4V	Ti 1.2K 3.6V
Teneur massique (% de V ₂ O ₅)	0.30	0.47	0.71	0.95	1.41

Nomenclature	Ti 1.2K 7V	Ti 1.2K 10V	Ti 1.2K 15V
Teneur massique (% de V ₂ O ₅)	2.70	3.81	5.71

Tableau IV-3 : nomenclature et teneur en oxyde de vanadium des échantillons VO_x / K-TiO₂ (1,2 K/nm²).

Série Ti 2,5 K à 0,4 % en masse de K⁺.

Support : Anatase Tioxyde 26,3 m²/g

dépôt de 2,5 atomes de potassium par nm² et calcination 4 heures à 500°C.

Nomenclature	Ti 2.5K 3.6V	Ti 2.5K 10V	Ti 2.5K 20V
Teneur massique (% de V ₂ O ₅)	1.40	3.80	7.33

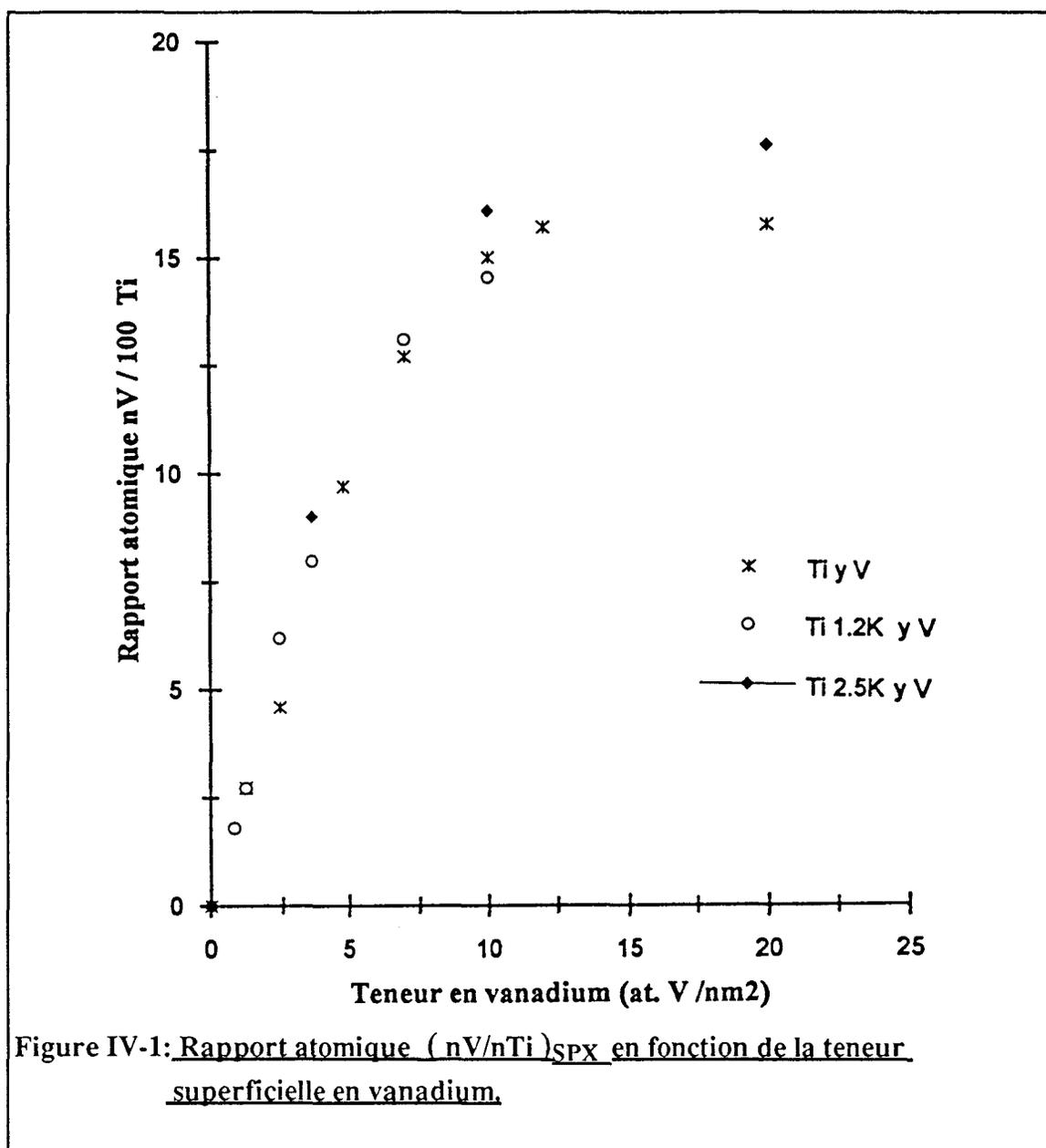
Tableau IV-4 : nomenclature et teneur en oxyde de vanadium des échantillons VO_x / K-TiO₂ (2,5 K/nm²).

IV-B. ETUDE S.P.X. DE L'ETAT SUPERFICIEL DE L'OXYDE DE VANADIUM SUR ANATASE PURE OU MODIFIEE PAR LE POTASSIUM

Le système V₂O₅/TiO₂ a été étudié par S.P.X. par plusieurs auteurs (2 - 6). Toutefois, nous effectuons une analyse S.P.X. d'échantillons exempts de potassium dans le but d'obtenir un ensemble de données qualitatives et quantitatives de référence pour la comparaison avec les échantillons modifiés par ajout de cations K⁺.

IV-B.1. Analyse quantitative

La figure IV-1 représente l'évolution du rapport atomique nV/nTi en fonction de la teneur superficielle en atomes de vanadium.



Anatase Tioxide : Tiox - 1

- aux faibles teneurs d'oxyde de vanadium, le rapport nV/nTi évolue linéairement jusqu'à un recouvrement voisin de 10 at. V.nm⁻². Au-delà de cette teneur les variations ne sont que très faibles.

Le même comportement observé par d'autres auteurs a été attribué aux changements du mode de recouvrement :

- aux basses teneurs il y a formation progressive d'une couche bidimensionnelle,
- à partir de 10 at. V.nm⁻² débute un assemblage tridimensionnel de cristallites disposées sous forme de "tours" de V₂O₅.

Selon G.C. Bond et coll. (2), le rapport nV/nTi augmente rapidement jusqu'à la formation d'un recouvrement total et homogène de la surface ; on atteint une "monocouche" d'oxyde de vanadium.

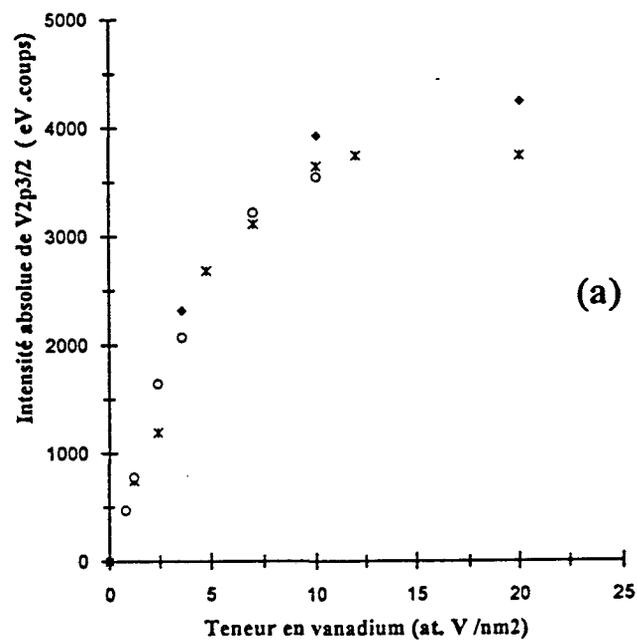
W. Hanke et coll. (7) trouvaient déjà la quantité de 10 at V/nm² pour le recouvrement monocouche à partir de l'approche théorique présentée dans le chapitre III - D.2. Pour un environnement des atomes de vanadium de la phase VO_x voisin de celui du V₂O₅, il est possible de calculer le volume occupé par une molécule comme si son arrangement était cubique (chap. III) . Pour V₂O₅, $d = 3,357$ et $M = 181,88$ g , on obtient un volume moléculaire de 89,95 Å³ . Dans un plan, ceci signifie que le pseudo-cube occupe une surface de 20,06 Å² pour 2 atomes de vanadium, soit 10 Å² occupé par entité vanadium. Par ailleurs, il a été aussi proposé que l'oxyde de vanadium se déposait comme si V₂O₅ exposait son plan (010) sur la surface du support (8). A l'aide de ces données, nous pouvons également retrouver l'aire occupée par l'unité VO_x. La maille de V₂O₅ selon le plan (010) occupe une surface de 41 Å² , valeur obtenue par le produit des paramètres $a = 11,52$ Å et $c = 3,56$ Å. Sur cette surface, quatre entités VO_x sont engagées ce qui revient à 10,25 Å² par VO_x. Par ces deux méthodes de calcul, nous trouvons que le dépôt de 10 atomes de vanadium /nm² permet d'obtenir un recouvrement monocouche.

Le rapport nV/nTi peut rester pratiquement constant pour une introduction d'oxyde de vanadium équivalente à une teneur de dix monocouches. L'exploitation des données S.P.X. au-delà de la monocouche permet de montrer l'obtention d'empilement de V₂O₅ sur la monocouche existante (2,6) : on parle de tours de V₂O₅.

Anatase Tioxyde modifiée par ajouts de potassium: séries Ti 1,2K et Ti 2,5K:

Nous rappelons que Ti 1,2 K et Ti 2,5 K représentent des supports modifiés par ajout de potassium à des teneurs superficielles de 1,2 et 2,5 atomes/nm² respectivement. Nous avons montré dans le chapitre III que 2,5 atomes/nm² représentait la teneur du recouvrement homogène en potassium et de la modification importante des propriétés superficielles de l'anatase.

Aux faibles teneurs en vanadium, l'étude des rapports nV/nTi pour la série Ti 1,2 K et Ti 2,5 K montre que l'évolution est très semblable à celle de la série "Anatase Tioxyde Tiox - 1" (Figure IV-1) Les résultats indiquent un changement du mode de recouvrement pour une teneur voisine de 10 at V/nm². Il peut être remarqué que le rapport nV/nTi semble être sensiblement plus grand pour les échantillons contenant du potassium. Le fait de considérer les intensités absolues des



x Ti yV o Ti 1.2K yV ♦ Ti 2.5K yV

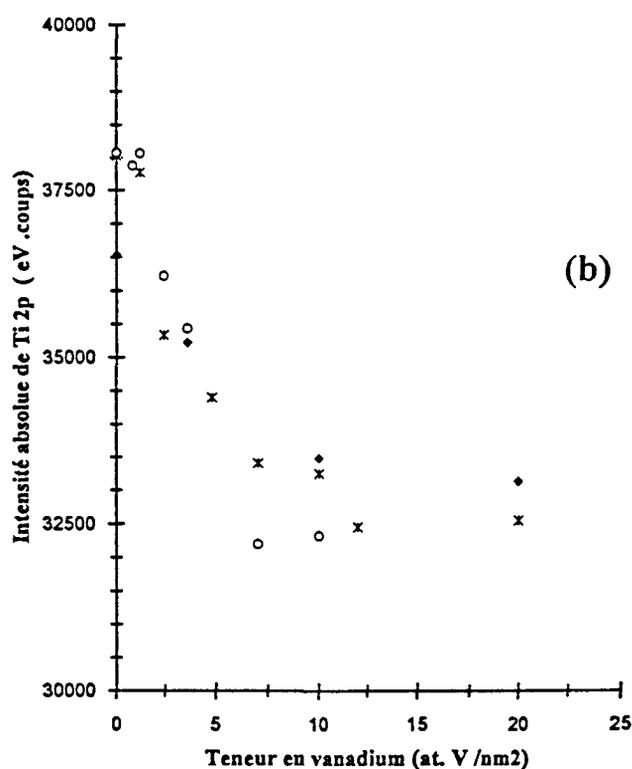


Figure IV-2: Intensités absolues des photopics SPX normalisées à l'oxygène O1s ($I_{O1s} = 20000$ eV. cps).

a) V 2p_{3/2}

b) Ti 2p

photopics V2p, Ti2p et K2p normalisées par rapport à l'oxygène permet de déterminer si l'origine de rapport nV/nTi plus grand en présence de potassium provient d'une dispersion accrue du vanadium ou d'un masquage du support. Les résultats sont présentés sur la figure IV-2

Au niveau des intensités absolues détectées, les évolutions pour Ti2p et V2p3/2 sont identiques aux teneurs de vanadium inférieures à la monocouche, que ce soit en absence ou présence de potassium. En revanche, il ressort des mesures effectuées sur Ti2,5K10V et Ti2,5K20V, une intensité du photopic V2p3/2 plus importante comparée à celle obtenue en absence de potassium. Il n'est pas observé de masquage supplémentaire du support suite à l'introduction de potassium.

En conclusion, au delà de la monocouche de VO_x, les rapports $(nV/nTi)_{SPX}$ plus grands illustrent réellement une meilleure dispersion du vanadium

IV-B.2. Analyse qualitative

Les tableaux IV-5, IV-6 et IV-7 présentent les énergies de liaison des différents éléments constituant les catalyseurs des séries "Anatase Tioxide Tiox - 1", "Ti 1,2 K" et "Ti 2,5 K" respectivement.

Sur le support exempt de potassium, le vanadium en faible teneur (jusqu'à 2,4 at. V/nm²) présente une énergie de liaison à 516,3 - 516,4 eV alors qu'elle est très voisine de 516,9 eV à la fois aux plus fortes teneurs en vanadium (anatase Tioxide) et aussi pour tous les échantillons contenant du potassium.

Le tableau IV-8 présente un ensemble de données sur les énergies de liaison obtenues d'une part pour V⁵⁺ dans les systèmes V₂O₅/TiO₂ puis d'autre part pour des composés oxydes à base de V⁴⁺.

Echantillons	Energies de liaison			
	Ti2p3/2	O1s	V2p1/2	V2p3/2
Ti 1.2V	459	530.1	524.1	516.3
Ti 2.4V	459	530.3	524.2	516.4
Ti 4.8V	459	530.4	524.5	517
Ti 7V	459	530.2	524.5	517
Ti 10V	459	530.2	524.4	517
Ti 12V	459	530.1	524.6	516.9
Ti 20V	459	530.2	524.5	517.1

Tableau IV-5 : Energies de liaison des échantillons Ti y V

Echantillons	Energies de liaison				
	Ti2p3/2	O1s	V2p1/2	V2p3/2	K2p3/2
Ti 1.2K 0.8V	459	530.2	524.6	516.8	293.9
Ti 1.2K 1.2V	459	530.1	524.3	516.7	294
Ti 1.2K 2.4V	459	530.2	524.4	516.8	293.6
Ti 1.2K 3.6V	459	530.2	524.5	516.9	293.6
Ti 1.2K 7V	459	530.1	524.5	516.9	293.4
Ti 1.2K 10V	459	530.2	524.5	516.8	293.2

Tableau IV-6 : Energies de liaison des échantillons Ti 1.2K y V

Echantillons	Energies de liaison				
	Ti2p3/2	O1s	V2p1/2	V2p3/2	K2p3/2
Ti 2.5K 3.6V	459	530.1	524.5	516.9	293.5
Ti 2.5K 10V	459	530	524.4	516.9	293.4
Ti 2.5K 20V	459	530.6	524.7	517.5	293.2

Tableau IV-7 : Energies de liaison des échantillons Ti 2.5K y V

(a)

Type d'échantillon	El V2p3/2 (eV)	El référence (eV)	Auteur
V2O5/anatase: mélange frais	516.6	O1s:529.6	S.L.T. Andersson (4)
mélange calciné à 1100°C	516.5	O1s: 529.6	
V2O5 / P-25 (Degussa)	516.9	non précisé	B. Jonson (5)
7% V2O5 /anatase (9m ² /g)	517.3	O1s:529.9	I.E. Wachs (9)
10% V2O5/anatase (6m ² /g)	517	O1s:530	J.Mendialdua (6)
V2O5/anatase (10m ² /g)	517.2	C1s: 284.6	G.C. Bond (2)

(b)

Type d'échantillon	El V2p3/2 (eV)	El référence (eV)	Auteur
V6O13 calciné à 400°C	516.3	non précisé	S.L.T. Andersson (4)
V6O13	516.5	O1s:530	J.Mendialdua (10)
V6O13-VO2/anatase	516.2	O1s:529.6	T.Machej (11)
V2O4 calciné 340°C	515.6	O1s: 529.6	T.Machej (11)
VO2	515.7	O1s:529.9	C. Blaauw (12)
VO2	515.75	C1s: 284.6	J.Mendialdua (10)

Tableau IV-8: Energies de liaison de V2p3/2 relevées par SPX:a) V⁵⁺ dans les solides V₂O₅/TiO₂b) V⁴⁺ ou mélange V⁴⁺-V⁵⁺ pour des oxydes de vanadium

El $V_{2p_{3/2}} = 516,3 - 516,4$ eV caractérise le vanadium à un degré d'oxydation inférieur à +5, degré du pentoxyde de vanadium. Une telle valeur d'énergie de liaison pour le vanadium est obtenue habituellement pour un composé où une fraction des atomes se trouve dans l'état d'oxydation +4, les autres dans l'état +5.

Il est important de rappeler que les échantillons ont été synthétisés à partir de $(VO(OC_3H_7)_3)$ où la totalité des atomes de vanadium est sous forme V^{5+} .

Nous montrons par ce résultat que le vanadium V^{5+} sous forme d'oxyde est facilement réductible en V^{4+} lorsqu'il est déposé en faible teneur sur l'anatase (2,4 at V/nm²). Les espèces VO_x (V) peuvent présenter une forte interaction avec le support de TiO_2 et se retrouver ainsi facilement réductibles. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature montrant l'augmentation de la réduction de V_2O_5 en présence de TiO_2 (13-14). De plus, il a été également rapporté que la monocouche pouvait présenter un niveau de réduction partielle (15) ou totale (16).

En revanche, pour les échantillons contenant du potassium, l'énergie de liaison du niveau $V_{2p_{3/2}}$ des échantillons contenant du potassium est toujours voisine de 516,9 eV quelque soit la teneur superficielle en vanadium.

Ce résultat tend à montrer que **le potassium peut atténuer la réductibilité du vanadium V^{5+} en V^{4+}** , paramètre important dans le mécanisme réactionnel de type Mars - Van Krevelen (17) en catalyse d'oxydation. Pour le système V_2O_5/TiO_2 , une même stabilisation de V^{5+} par la présence d'alcalin a été observée par O.M. Ilyinich (18). A concentration égale de promoteur, l'état de réduction des échantillons est moindre lorsque l'alcalinité du promoteur est plus importante. La stabilisation du vanadium dans le degré +5 croît selon $Na < K < Rb < Cs$.

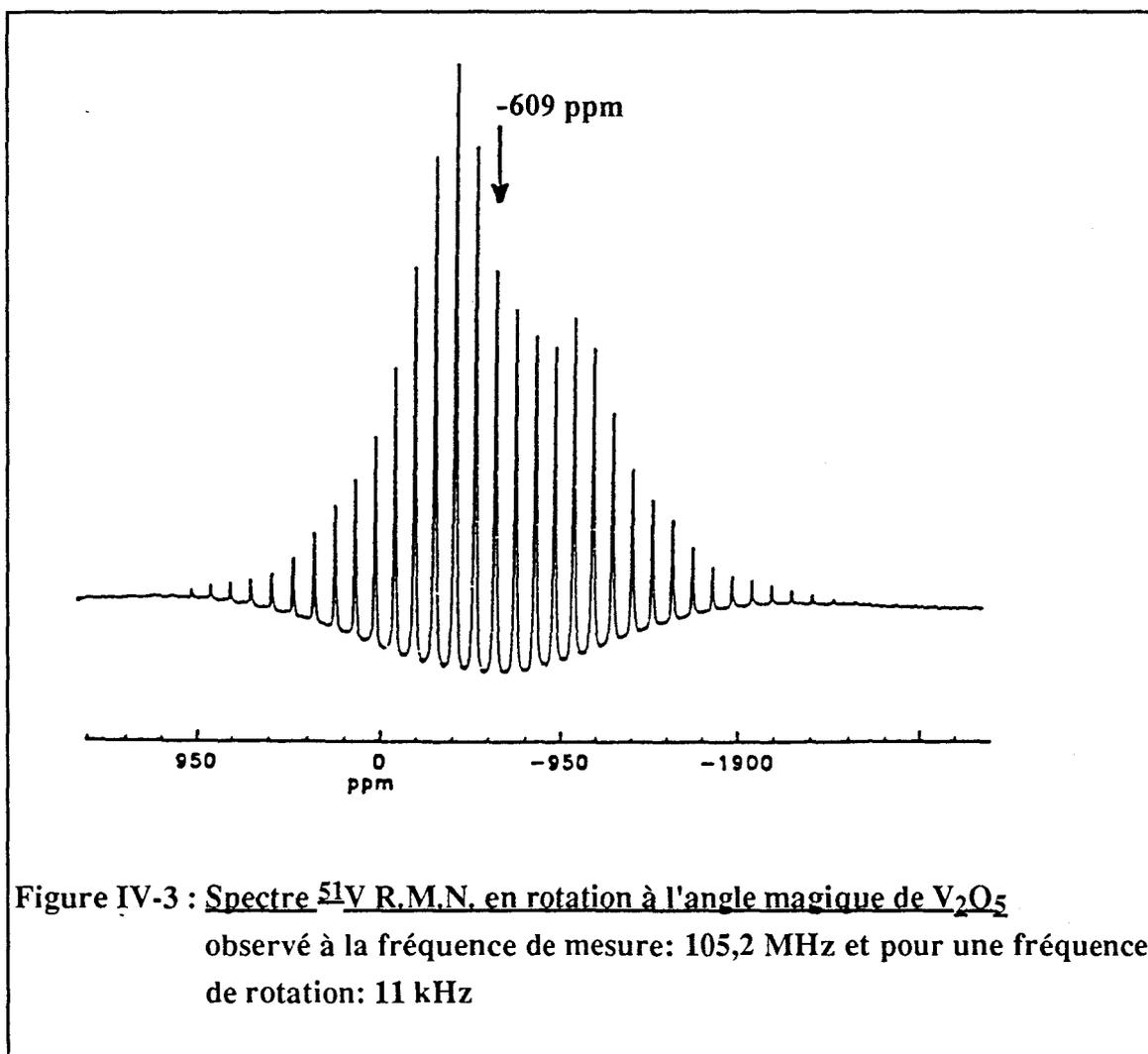
IV-C. ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM PAR ^{51}V RMN

IV-C.1. Composés de référence et VO_x sur anatase pure.

Les trois échantillons appelés TV 3,7, TV 11 et TV 32 ont été considérés pour l'étude de l'environnement du vanadium par ^{51}V RMN à l'état solide et comparés au V_2O_5 .

IV-C.1.1. V_2O_5 en référence.

Comme échantillon de référence, un pentoxyde de vanadium V_2O_5 commercial (Janssen Chemica 99,6 %) a été analysé (figure IV-3).

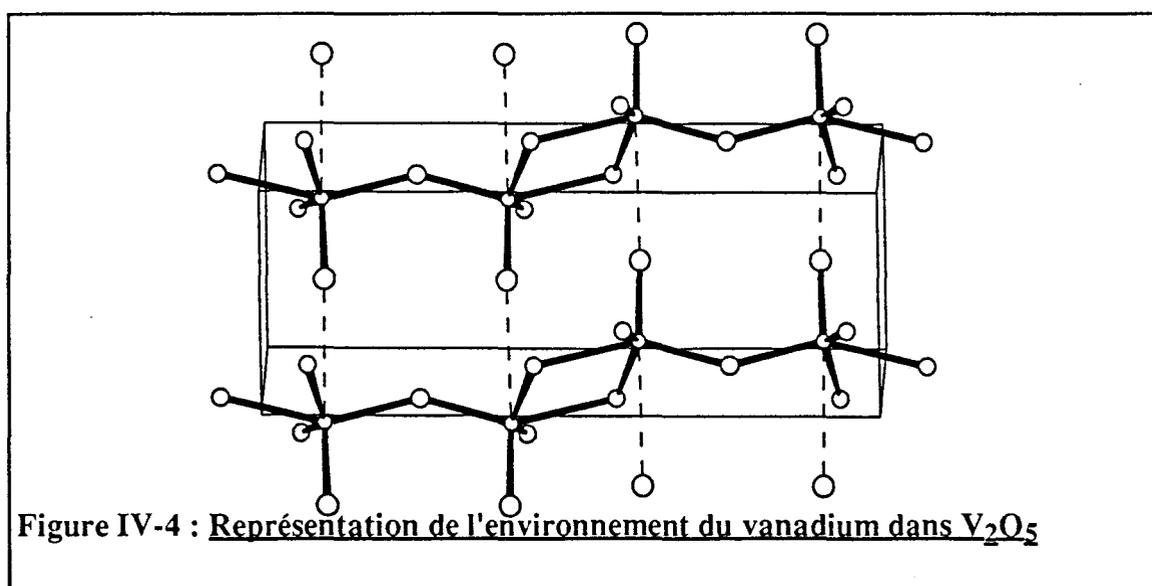


L'enveloppe du peigne des bandes de rotation présente la forme globale du spectre que l'on obtient en mode statique large bande. Par la rotation à l'angle magique, le déplacement isotrope des espèces vanadium est déterminé précisément : $\delta_{\text{iso}} = -609 (\pm 1)$ ppm.

A l'aide d'un programme de simulation mis au point par C. Fernandez et J.P. Amoureux (19), la constante quadripolaire est évaluée à $0,83 (+ 0,022)$ MHz. La composante d'anisotropie de glissement chimique peut être évaluée à $961 (+ 10)$ ppm. Rappelons que cette interaction provient de la distribution anisotrope de l'environnement électronique du noyau étudié.

Elle se manifeste principalement sur l'enveloppe des bandes de rotation par l'épaulement qui est présent pour une valeur de champ supérieure à celle où on obtient le maximum d'intensité sur le spectre. Dans le cas de V_2O_5 , l'anisotropie de glissement chimique est importante en raison de la distorsion de l'octaèdre au coeur duquel se trouve le vanadium. En effet, sur la figure IV-4, nous avons représenté l'environnement du vanadium dans la maille orthorhombique de V_2O_5 . Il s'agit d'une structure en couche, bâtie à partir de pyramides à base carrée VO_5 . Ces dernières partagent un côté et un sommet dans les couches de V_2O_5 , lesquelles sont assemblées les unes aux autres par une interaction vanadium-oxygène. Ainsi, selon l'axe c, la distance V-O correspondant à cette interaction atteint $2,791 \text{ \AA}$ tandis que celle de la double liaison V=O vaut $1,577 \text{ \AA}$.

La distorsion de l'environnement octaédrique du vanadium dans V_2O_5 a pour conséquence une importante contribution de glissement chimique observable sur le spectre. Pour V_2O_5 , on parle en général de vanadium en "environnement octaédrique distordu".



Cette représentation a été réalisée à partir de l'affinage de la structure de V_2O_5 effectuée par R. Enjalbert et J. Galy (20).

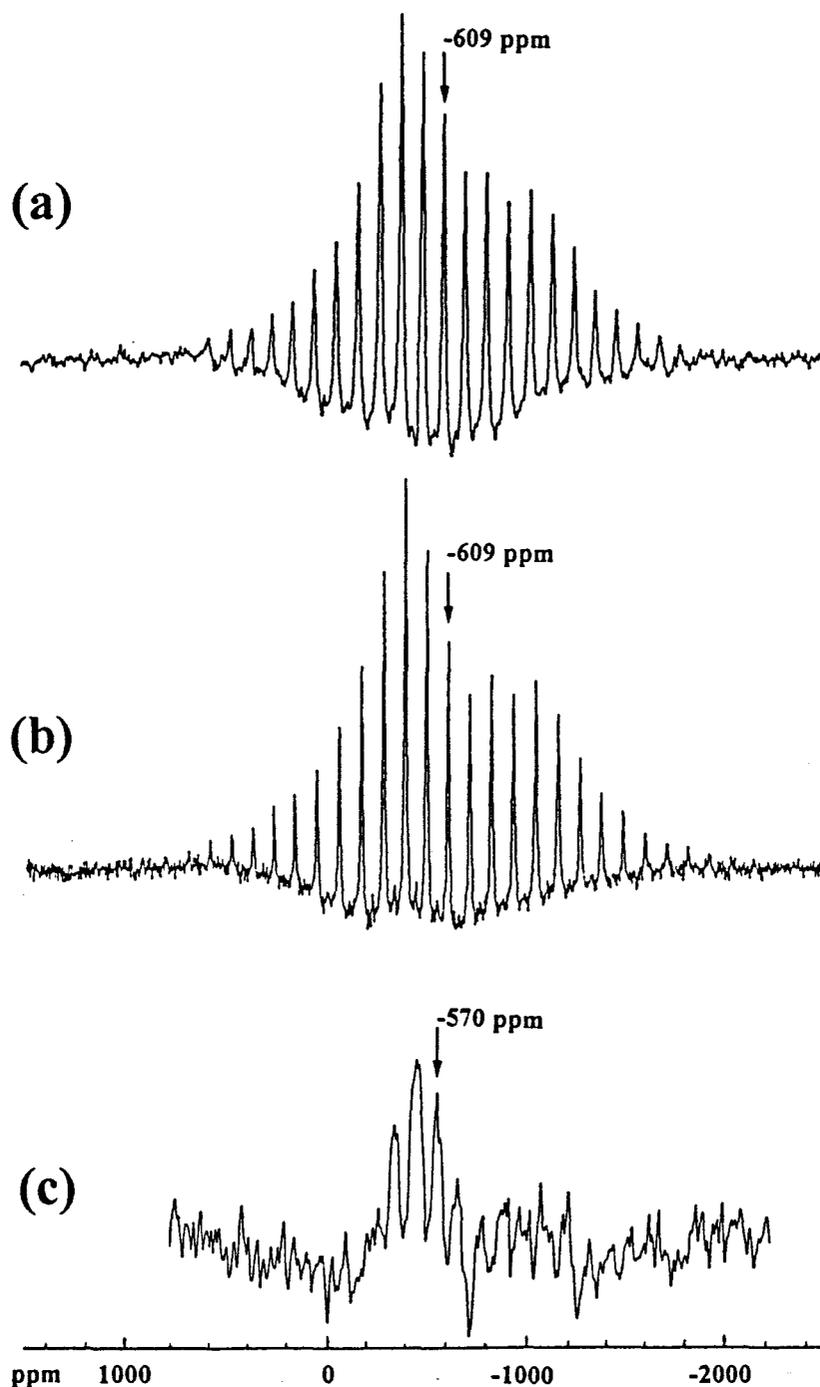


Figure IV-5 : Spectres ^{51}V R.M.N. en rotation à l'angle magique des échantillons
a) TV 3,7 b) TV 11 c) TV 32
observés à la fréquence de mesure: 105,2 MHz et pour une fréquence
de rotation: 11 kHz

IV-C.1.2. Catalyseurs TV 3,7, TV11 et TV32

Les spectres des échantillons TV 3,7, TV 11 et TV 32 sont représentés sur la figure IV-5. Les échantillons TV 11 et TV 32 présentent les mêmes caractéristiques que le V_2O_5 : $\delta_{iso} = -609$ ppm ; le vanadium est également en environnement octaédrique distordu. Toutefois, l'échantillon TV 11 présente une espèce minoritaire de faible intensité, pour laquelle le déplacement isotrope est situé à -570 ppm. Le spectre de l'échantillon TV 3,7 diffère entièrement et ne représente apparemment que l'espèce minoritaire observable sur l'échantillon TV 11. Le signal est relatif à une espèce vanadium, dont l'environnement est peu distordu.

L'anisotropie de glissement chimique (CSA) peut être évaluée entre 300 et 400 ppm à partir des données de bandes de rotation, elles-mêmes engendrées par la transition centrale (+ 1/2, - 1/2).

H. Eckert et I.E. Wachs (21), L.R. Le Coustumer et coll. (22) obtiennent des caractéristiques semblables sur des échantillons référence où l'environnement du vanadium est tétraédrique.

Le spectre de TV 3,7 peut ainsi être attribué à des espèces VO_4^{n-} . L'oxyde de vanadium, déposé sur anatase se fixe en priorité sur des sites d'ancrage où le vanadium présente un environnement tétraédrique.

Lorsque la totalité de ces sites est occupée, cette espèce VO_4^{n-} subsiste et une deuxième espèce vanadium en environnement octaédrique est présente en surface quand le recouvrement type monocouche est atteint.

La R.M.N. du ^{51}V en rotation à l'angle magique perçoit une caractéristique similaire à V_2O_5 : environnement octaédrique distordu sur TV 11 alors que le recouvrement type monocouche est seulement atteint. Selon les données bibliographiques (14), il est peu vraisemblable qu'une structure V_2O_5 soit stabilisée. En revanche, on peut envisager la formation de chaînes V - O - V de type polyvanadates où l'environnement du vanadium est majoritairement octaédrique.

IV-C.2. Effet du potassium dans des systèmes $VO_x/K-TiO_2$

Les spectres ^{51}V R.M.N. en rotation à l'angle magique des échantillons Ti 2,5 K 3,6 V et Ti 2,5 K 10 V sont présentés sur la figure IV-6.

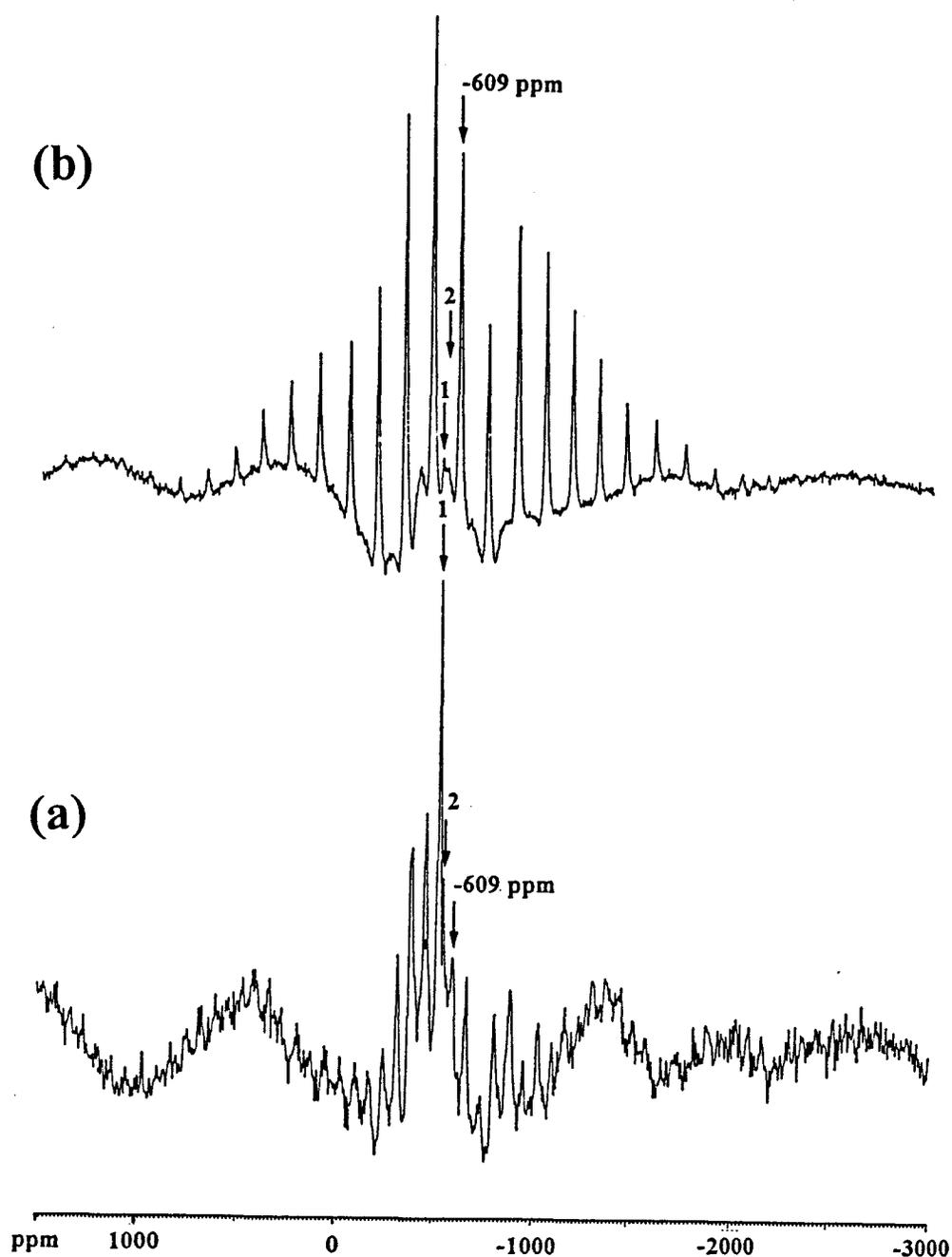


Figure IV-6 : Spectres ^{51}V R.M.N. en rotation à l'angle magique des échantillons

a) Ti 2,5 K 3,6 V b) Ti 2,5 K 10 V

observés à la fréquence de mesure: 105,2 MHz et pour une fréquence de rotation: 15 kHz

Sur Ti 2,5K3,6V, trois espèces différentes peuvent être détectées:

- * l'espèce majoritaire, que l'on nommera espèce 1 par la suite, constitue un nouveau type de V^{5+} qui n'était pas détecté sur l'anatase pure. Son déplacement isotrope est pointé à -532 ppm et malgré la résolution peu satisfaisante du signal (faible teneur en V) , les bandes de rotation relatives à cette espèce sont observables sur une largeur supérieure à 1500 ppm.
- * une seconde espèce , espèce 2, d'intensité plus faible paraît sur le spectre avec un déplacement isotrope de -552 ppm.
- * enfin, la troisième espèce est relative au vanadium présent en environnement octaédrique type V_2O_5 .

Sur Ti 2,5K 10V, l'espèce majoritaire est ici l'espèce octaédrique. Les espèces 1 et 2 sont toujours détectées, et, de plus, il est particulier d'observer un massif large de 500 ppm, non rétréci par la rotation à l'angle magique, attribuable à des atomes de V^{5+} plus ou moins amorphes.

Le tableau IV-9 récapitule les différences observées sur l'environnement du vanadium suite à l'introduction du potassium dans les solides.

Sur anatase pure, la forte interaction du vanadium avec le support se manifeste par la présence de l'espèce tétraédrique, seul type de vanadium détecté à faible teneur. En revanche, sur les échantillons de la série Ti 2,5K, le potassium modifie l'environnement du vanadium. Intercalé entre la phase VO_x et le support, *l'élément alcalin empêche la stabilisation de l'espèce tétraédrique et occasionne la formation de polyvanadates de type V_2O_5 dès de faibles recouvrements en vanadium.*

Par ailleurs, l'existence d'une interaction potassium-vanadium est révélée par la stabilisation des deux nouvelles espèces 1 et 2.

Notre résultat est en accord avec celui de G.Deo et coll. (23). Ces derniers ont observé par spectroscopie Raman la disparition de la bande située à 1030 cm^{-1} caractéristique de vanadium lié au support TiO_2 suite au dépôt de potassium sur le solide et concluent un phénomène de "neutralisation " des sites d'oxydes de vanadium par le potassium.

	SANS POTASSIUM	AVEC POTASSIUM
ECHANTILLONS	Ti 3,7V	Ti2,5K 3,6V
Espèce tétraédrique δ_{iso} : -570 ppm	uniquement	inexistante
Espèce octaédrique δ_{iso} : -609 ppm	inexistante	détectée
Espèce 1 δ_{iso} : -532 ppm	/	majoritaire
Espèce 2 δ_{iso} : -552 ppm	/	détectée

A UNE TENEUR EN OXYDE DE VANADIUM

EQUIVALENTE À LA MONOCOUCHE.

	SANS POTASSIUM	AVEC POTASSIUM
ECHANTILLONS	TV 11	Ti2,5K 10V
Espèce tétraédrique δ_{iso} : -570 ppm	détectée	inexistante
Espèce octaédrique δ_{iso} : -609 ppm	majoritaire	majoritaire
Espèce 1 δ_{iso} : -532 ppm	/	détectée
Espèce 2 δ_{iso} : -552 ppm	/	détectée
V 5+ amorphe	inexistant	massif large

Tableau IV-9: Comparaison des données R.M.N. obtenues sur V₂O₅ / anatase pure ou modifiée par ajouts de potassium.

IV-D. MESURES DE POTENTIEL DE SURFACE

IV-D.1. Effet de la teneur en vanadium sur l'anatase exempt de potassium

L'évolution du potentiel de surface avec la température est présentée sur la figure IV-7 pour la série Tiox-1 recouverte par le vanadium à différents taux de recouvrement.

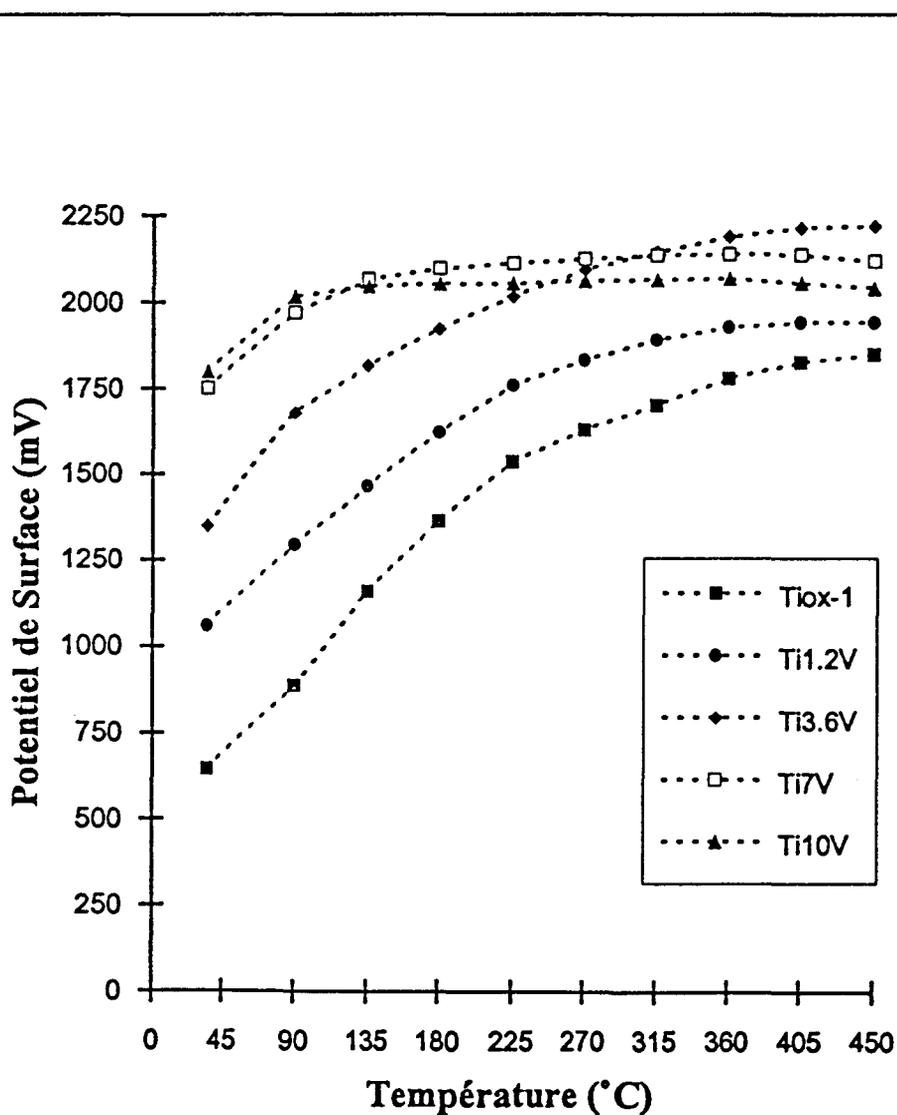
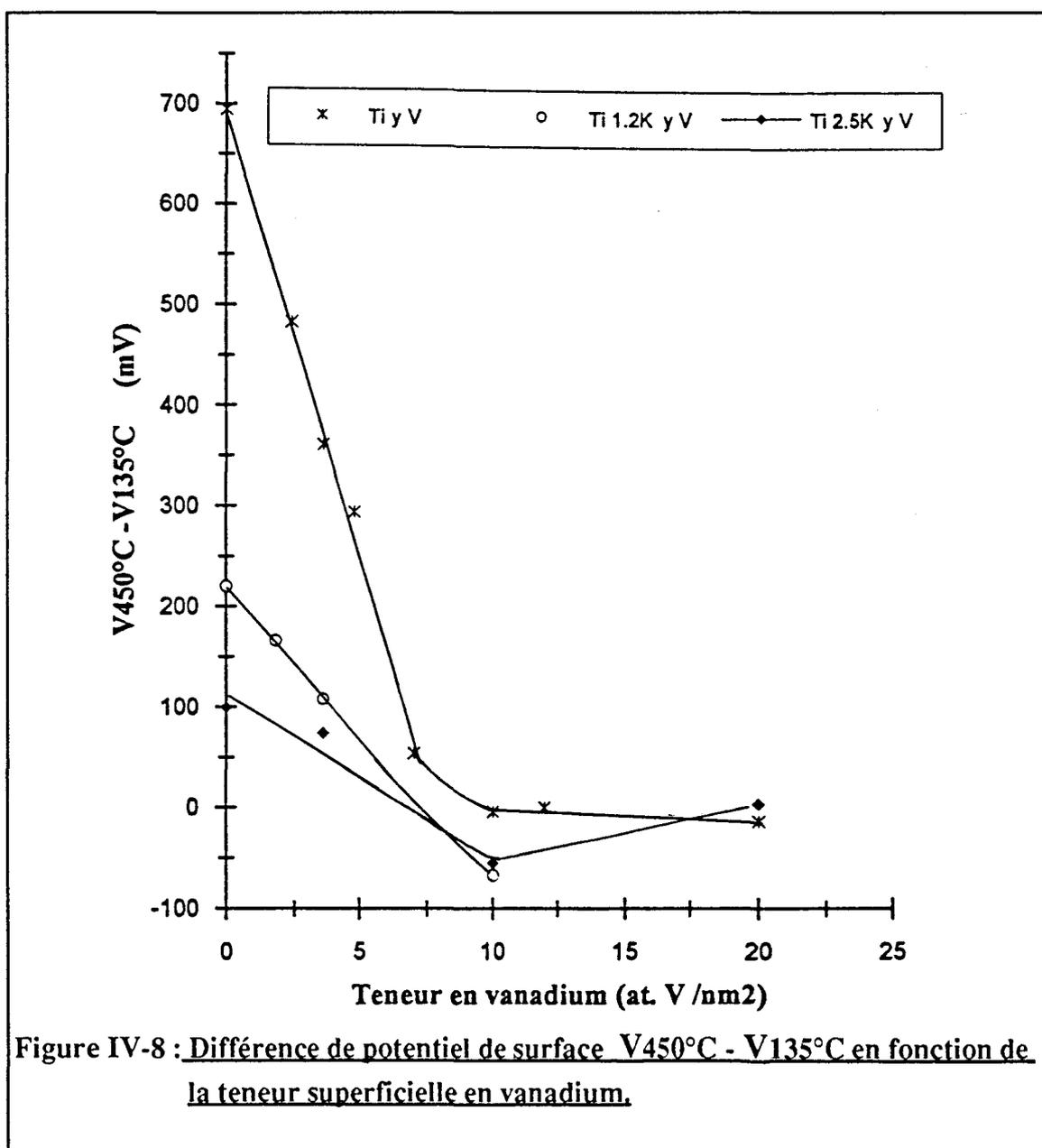
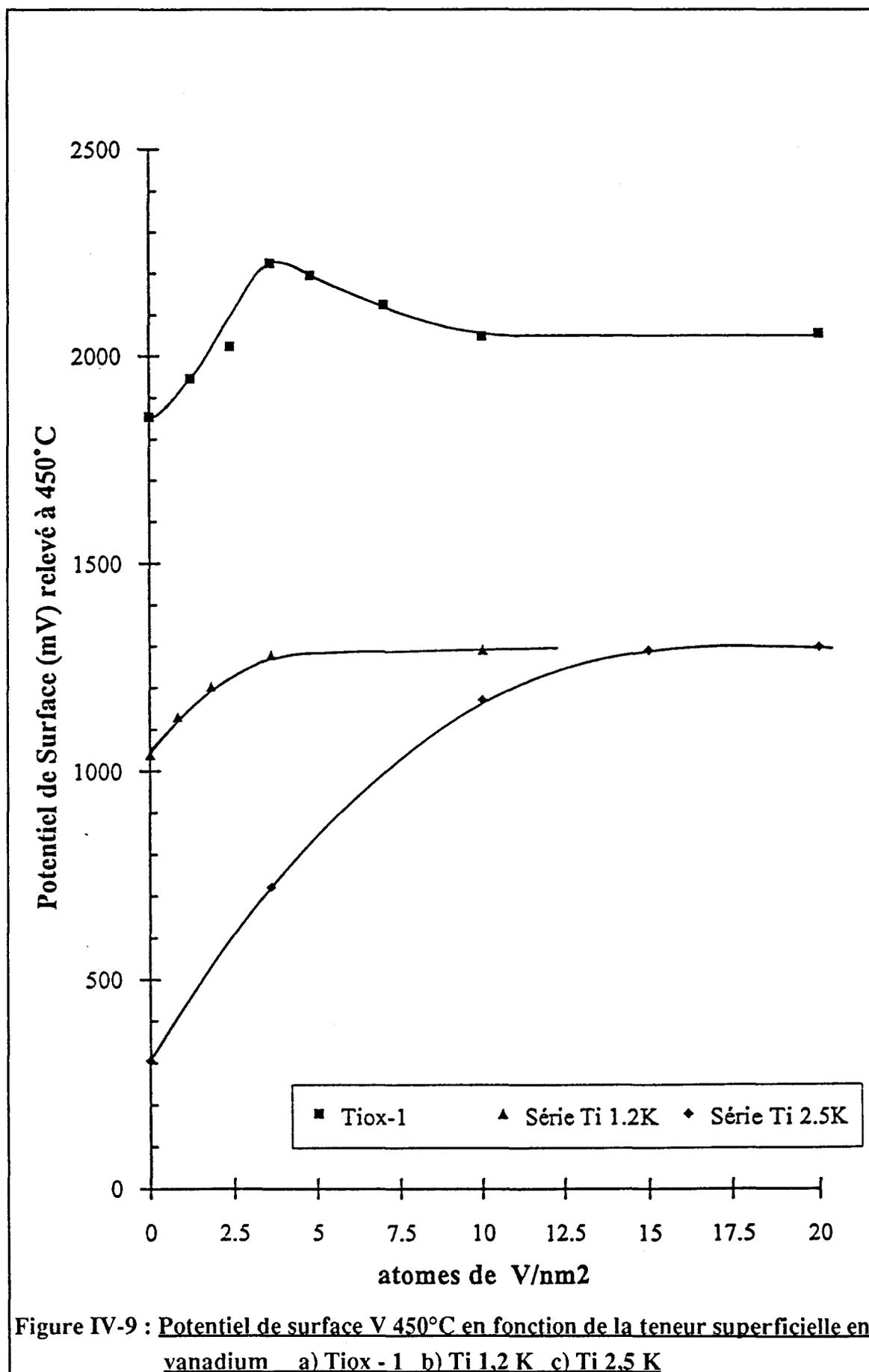


Figure IV-7 : Potentiel de surface en fonction de la température
Série Tiox-1 à différents taux de recouvrement en vanadium

Les échantillons contenant du vanadium présentent toujours des valeurs de potentiel de surface supérieures à celles relevées pour l'anatase Tioxyde - Tiox-1, qui se caractérise par un potentiel à 450°C, $V_{450^{\circ}\text{C}} = 1853 \text{ mV}$ (Figures IV-7 et IV-8) et une vague évaluée par la différence $V_{450^{\circ}\text{C}} - V_{135^{\circ}\text{C}} = 700 \text{ mV}$.

Avec l'addition progressive de vanadium, la vague caractérisée par la différence $V_{450^{\circ}\text{C}} - V_{135^{\circ}\text{C}}$ diminue de façon linéaire (Figure IV-9-a). Cette évolution s'atténue au voisinage d'un recouvrement de l'anatase compris entre 7 et 10 at V/nm² puis la vague n'apparaît plus au-delà de la monocouche. L'existence de cette vague sur l'anatase pure provient de la présence de sites de chimisorption d'oxygène sur la surface. Les atomes de vanadium déposés viennent progressivement occuper ces sites et ce phénomène justifie ainsi la diminution linéaire de la vague.





La figure IV-9 représente l'évolution du potentiel de surface relevé à 450°C en fonction de la teneur superficielle en vanadium déposée sur les supports modifiés ou non par le potassium. Pour les échantillons exempts de potassium, les valeurs du potentiel augmentent avec la teneur de vanadium jusqu'à 3,6 at V/nm² puis diminuent légèrement avec l'addition supplémentaire d'atomes de vanadium.

Dans le chapitre consacré aux interactions entre le potassium et l'anatase, l'étude de l'évolution du potentiel de surface à 450°C en fonction de la teneur superficielle en potassium montrait un changement dans l'évolution du potentiel uniquement dû au changement de mode de recouvrement détecté par S.P.X. Le cas du recouvrement de l'anatase par le vanadium est plus complexe.

Un maximum de potentiel V 450°C est atteint à 3,6 at V/nm² puis une rupture de pente se produit lorsque le changement de mode de distribution VO_x est atteint. Au-delà de 10 at V/nm², V 450°C reste constant.

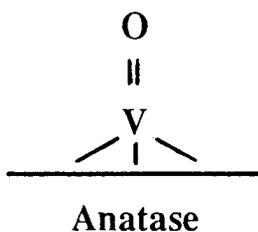
Discussion

Ces données montrent que l'interaction du vanadium avec la surface d'anatase existe sous deux formes avant que ne soit atteint le recouvrement monocouche :

- la première se traduit par la stabilisation d'espèces vanadium présentant une forte contribution sur le potentiel de surface mesuré.

Les valeurs de potentiels plus élevées reflètent une surface fortement chargée par la présence de sites oxygène très réactifs. De plus, si on considère la structure superficielle de l'échantillon, les dipôles, qui la constitue, doivent être orientés vers l'extérieur du solide.

Cette analyse est en accord avec l'observation du vanadium ⁵¹V par R.M.N. à l'état solide. Sur TV 3,7, seules des espèces vanadium en environnement tétraédrique sont détectées. Leur représentation a été proposée par certains auteurs (23-24). On parle de monomères de vanadium isolés.



Sur ce schéma, la fonction $V = O$ est d'ailleurs orientée perpendiculairement par rapport à la surface du support et on peut admettre que sa contribution sur le potentiel de surface puisse être plus importante.

Il coexiste avec l'espèce tétraédrique, un second type d'espèce qui apparaît pour une teneur en vanadium supérieure à environ 4 at V/nm². La caractérisation des échantillons par R.M.N. montre pour et TV 11 un environnement octaédrique du vanadium ⁵¹V compatible avec l'arrangement de vanadium entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, pour former des entités polyvanadates.

Ainsi par recouplement, les mesures de potentiel de surface au-delà de 3,6 at V/nm² peuvent s'expliquer par le recouvrement par le vanadium de sites de chimisorption d'oxygène du support. Ce type d'espèce vanadium serait sous forme de polymères où la succession de liaisons - V - O - V - sur la surface présenterait une faible contribution dipolaire.

La seule étude quantitative à notre connaissance sur les proportions vanadium isolé-vanadium en environnement octaédrique a été réalisée par G.T. Went et coll. (25) à l'aide de la spectroscopie Raman sur une série d'échantillons à teneur variable en oxyde de vanadium. Le résultat auquel parviennent les auteurs diffère du notre dans le sens où il est observé dès de faibles recouvrements de VO_x (1 V/nm²) 20% d'espèces octaédriques de type V₂O₅. De plus, il ressort que la quantité d'espèces monomères augmente en fonction de la teneur totale d'oxyde de vanadium, y compris au delà de la monocouche.

Mise en équation du potentiel de surface.

L'évolution du potentiel de surface est linéaire de 0 à 3,6 atomes de V/nm², de 3,6 à 10 atomes de V/nm² puis de nouveau au delà de la monocouche. Jusqu'à 10 atomes de V/nm², deux espèces sont stabilisées sur la surface.

a) de 0 à 3,6 atomes de V/nm², la stabilisation de l'espèce tétraédrique se traduit en équation par:

$$V_T = \theta \cdot k_{V1} \cdot \mu_{V1} + (1 - \theta) \cdot k_{TiO2} \cdot \mu_{TiO2}$$

b) de 3,6 à 10 atomes de V/nm², l'espèce octaédrique est stabilisée, l'écriture du potentiel de surface doit prendre en compte la contribution des espèces tétraédriques. Ainsi:

$$V_T = 0,36 k_{V1} \cdot \mu_{V1} + (\theta - 0,36) k_{V2} \cdot \mu_{V2} + (1 - 0,36 - \theta) \cdot k_{TiO2} \cdot \mu_{TiO2}$$

μ désigne le moment dipolaire et θ , la part de surface recouverte par le potassium.

$k_{V1} \cdot \mu_{V1}$, $k_{V2} \cdot \mu_{V2}$: contributions sur la valeur du potentiel des espèces tétraédriques et octaédriques respectivement.

$k_{TiO2} \cdot \mu_{TiO2}$: valeur moyenne des effets dipolaires correspondant aux sites libres du support.

Lorsque le potassium et le vanadium sont présents simultanément sur la surface d'anatase, les mesures RMN montrent d'une part une modification de la fixation des atomes de vanadium et d'autre part, l'existence d'une interaction vanadium-potassium. Dans ces conditions, il ne peut pas être proposé d'expression pour le potentiel de surface qui ne considère son évolution qu'en termes d'effets dipolaires indépendants causés par les atomes de potassium et de vanadium.

IV-D.2. Effet du potassium sur les V₂O₅ /anatase

Les échantillons Ti 1,2 K et Ti 2,5 K sur lesquels a été déposé du vanadium sont à présent étudiés par potentiel de surface.

Sur la figure IV-8, conformément aux résultats du chapitre III, pour les supports sans vanadium, les différences des potentiels de surface relevées à 450°C entre Tiox-1 et Ti1,2 K puis Ti 1,2 K et Ti 2,5 K et sont conformes aux observations du chapitre III : V450°C diminue de façon linéaire jusqu'à l'obtention d'une monocouche de potassium sur la surface d'anatase.

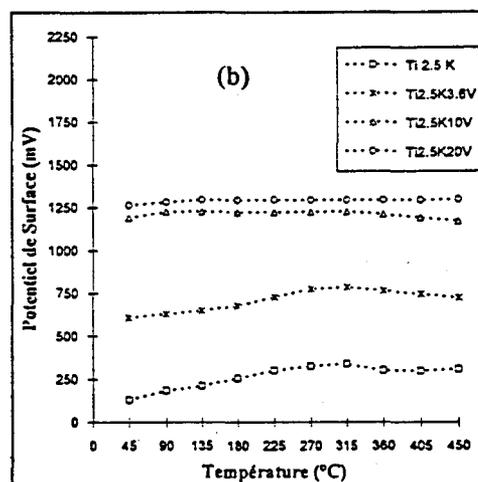
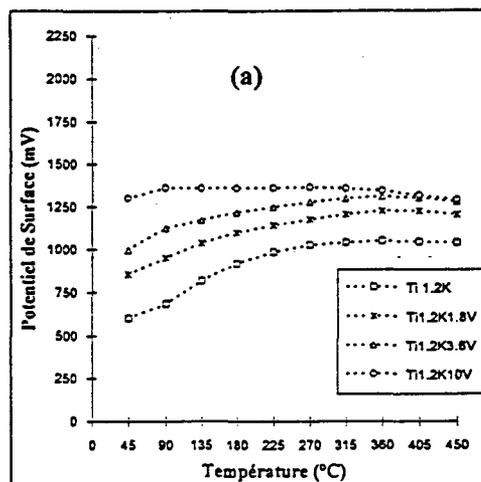


Figure IV- 10 : Potentiel de surface en fonction de la température
 (a) série Ti 1,2K γ V.
 (b) série Ti 2,5K γ V.

IV-D.2.1. Dépôt de vanadium sur Ti 1,2 K (figures IV-9 et 10a)

En fonction de la teneur en vanadium déposée, les valeurs du potentiel de surface à 450°C augmentent jusqu'à un recouvrement voisin de 3 atomes de V/nm² puis demeurent constantes avec le dépôt de vanadium supplémentaire.

IV-D.2.2. Dépôt de vanadium sur Ti 2,5 K (figures IV- 9 et 10b)

Une augmentation des valeurs V450°C est également observée en fonction du dépôt superficiel en vanadium jusqu'à une teneur 15 atomes de V/nm². Pour cette série, cette évolution n'est pas linéaire et il est remarquable de constater que V450°C demeure constant au-delà de 15 atomes V/nm² à exactement la même valeur de potentiel que pour la série Ti1,2 K yV : V450°C = 1290 mV.

Au regard de la figure IV-8, on remarque que Ti 1,2 K est un échantillon sur lequel il subsiste des sites de sorption d'oxygène. Les atomes de vanadium déposés parviennent à occuper ces sites restants comme dans le cas du recouvrement de Tiox-1 : la vague V450°C - V135°C diminue de façon linéaire avec l'addition des premiers atomes de vanadium.

Dans le cas de la série Ti 2,5K, la vague de potentiel ne diminue que légèrement avec l'addition de vanadium, observation prévisible en raison du recouvrement monocouche en potassium sur Ti 2,5K.

Conclusions:

Etant données les valeurs du potentiel de surface plus faibles en présence de potassium, l'élément alcalin est responsable d'une diminution de la barrière de potentiel, et de ce fait, les électrons provenant du solide ont à franchir une barrière de potentiel plus faible. Le potassium facilite les transferts électroniques qui mènent à la formation d'espèces chargées O²⁻. D'ailleurs, il a pu être vérifié l'obtention de cette espèce O²⁻, dès 315°C sur l'échantillon Ti 1,2K10V.

Pour les deux séries Ti 1,2 K et Ti 2,5 K, l'obtention de mêmes valeurs de potentiel de surface suite au dépôt d'une certaine quantité de vanadium signifie dans les deux cas la présence d'espèces semblables. De ce fait, leur contribution sur le potentiel de surface est la même.

L'analyse par R.M.N. du ⁵¹V sur les échantillons Ti 2,5 K 3,6 V et Ti 2,5 K 10 V a montré que le vanadium est en moindre interaction avec le support en présence de potassium (Tableau IV-9).

De plus, le vanadium présente un environnement nouveau par rapport aux systèmes V_2O_5/TiO_2 pur ; il s'agit d'un phénomène engendré par la présence de potassium. De ces deux remarques, il peut être établi qu'une interaction vanadium-potassium est stabilisée aux dépens de celle vanadium-anatase.

L'interprétation des mesures de potentiel de surface est ainsi facilitée :

- l'absence de vanadium isolé en environnement tétraédrique (représentation donnée au paragraphe IV-D.1) en présence de potassium constitue la raison pour laquelle les valeurs de $V_{450^\circ C}$ ne passent pas par un maximum avant l'obtention de la monocouche de VO_x .

- une interaction vanadium - potassium est stabilisée pour un dépôt de 3 et 15 atomes de vanadium pour les séries Ti 1,2 K et Ti 2,5 K respectivement et justifie la stabilisation des valeurs du potentiel de surface $V_{450^\circ C}$ aux teneurs supplémentaires de vanadium introduites.

IV-E. RESULTATS CATALYTIQUES

L'intérêt est porté sur le suivi des propriétés catalytiques en fonction des paramètres chimiques. C'est pourquoi les catalyseurs ont été testés en respectant une systématique au niveau des conditions expérimentales : 5 % C₃H₈ et 15 % O₂ dilués dans l'azote. Le temps de contact est de 1,2 s en considérant le volume de catalyseur engagé.

IV-E.1. Oxydéshydrogénation du propane sur V₂O₅ massique et supporté sur anatase

IV-E.1.1. Résultats

En un premier temps, un composé V₂O₅ massique a été testé (Tableau IV-10). Pour les échantillons TV 3,7, TV 11 et TV 32, les résultats obtenus aux températures de consigne de 350°C et 400°C sont reportés dans les tableaux IV-11 et IV-12 respectivement.

T° consigne °C	Pt chaud °C	Conv. C ₃ H ₈ %	Sél. C ₃ H ₆ %	CO/CO ₂	Conv. O ₂ %
400	401	4.6	19.8	0.4	2.5
450	452	10.4	12.7	0.4	10.7

Tableau IV-10 : Test O.D.H. du propane sur V₂O₅ massique.

Pour comparaison, ce même test a été effectué sur Ti 10 V (tableau IV-13), sur lequel le recouvrement superficiel en vanadium est très voisin de TV 11. L'aire spécifique du support Tiox -1 diffère entre ces deux échantillons. Elle s'élève à 18 m²/g pour TV 11 et 26 m²/g pour Ti 10 V.

Catalyseur	Pt chaud °C	Conv. C ₃ H ₈ %	Sél. C ₃ H ₆ %	Rdt. C ₃ H ₆ %	CO/CO ₂	Conv. O ₂ %
TV 3.7	353	21	16.4	3.44	1.5	19.0
TV 11	357	28.3	10	2.83	2.1	30.1
TV 32	360	36.8	4.2	1.54	2.3	36.0

Tableau IV-11 : Test O.D.H du propane à 350°C pour les échantillons sans potassium.

Catalyseur	Pt chaud °C	Conv. C ₃ H ₈ %	Sél. C ₃ H ₆ %	Rdt. C ₃ H ₆ %	CO/CO ₂	Conv. O ₂ %
TV 3.7	410	43.3	8.53	3,69	1.9	47.5
TV 11	412	51.5	5.52	2,84	2.0	62.5
TV 32	412	51.6	2.30	1,19	1.9	60.2

Tableau IV-12 : Test O.D.H du propane à 400°C pour les échantillons sans potassium.

T° consigne °C	Pt chaud °C	Conv. C ₃ H ₈ %	Sél. C ₃ H ₆ %	CO/CO ₂	Conv. O ₂ %
300	307	37.9	1.6	2.4	40.1
350	361	68.4	1.4	2.6	72.6
400	411	77.3	0.7	2.5	83.9

Tableau IV-13 : Test O.D.H du propane sur Ti10V.

IV-E.1.2 Analyse

Dans les conditions de test choisies, nous observons pour V_2O_5 un début d'activité catalytique à partir de $400^\circ C$. Pour les échantillons notés TV, l'activité est déjà nettement supérieure à celle du composé massique dès $350^\circ C$ et une augmentation de la conversion du propane est remarquée lorsque la teneur en vanadium augmente. Par ailleurs, au regard des rendements en propène, l'échantillon TV3,7 est le plus sélectif, aussi bien à la température de consigne de $350^\circ C$ qu'à $400^\circ C$. Si l'on compare les résultats obtenus pour TV11 ($18 \text{ m}^2/\text{g}$) et Ti10V ($26 \text{ m}^2/\text{g}$), il est à noter la plus grande activité de l'échantillon présentant la plus grande aire spécifique, mais la sélectivité en propène est alors plus faible.

Ainsi, les systèmes V_2O_5 /anatase sont actifs dès $300^\circ C$ (cas de Ti10V). Cette activité débute à basse température et peut être corrélée avec la réductibilité accrue de la phase oxyde de vanadium supportée par rapport au V_2O_5 massique (13-14). Ce phénomène a été démontré par des mesures de réduction en température programmée (T.P.R.) sous hydrogène, effectuées par G.C.Bond et coll.(14). Ces auteurs ont démontré que la phase VO_x supportée sur TiO_2 présente une température de réduction inférieure de l'ordre de $150^\circ C$ par rapport au pentoxyde de vanadium massique.

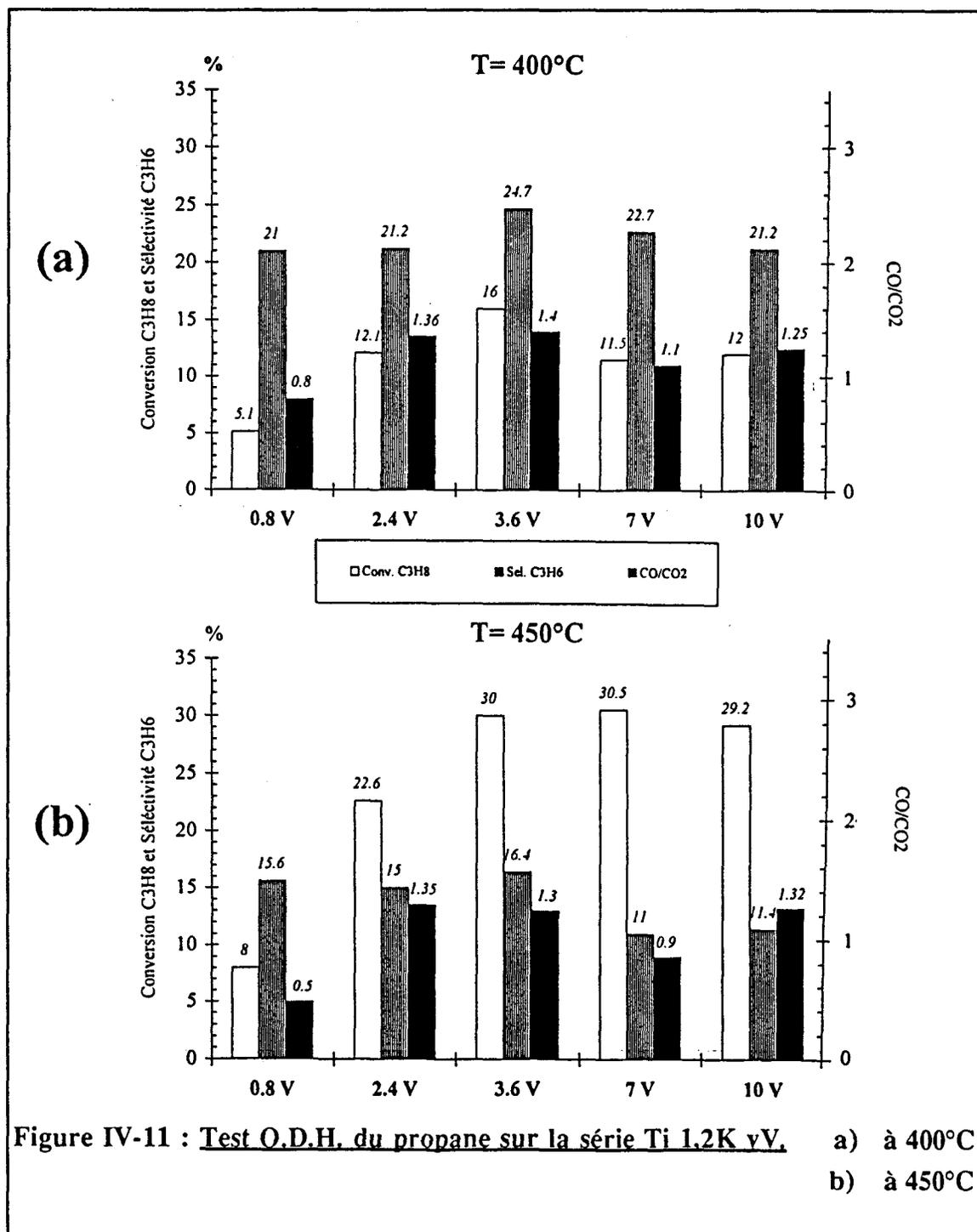
Des résultats présentés, il ressort également que la sélectivité en propène diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium. **Une proportion majoritaire de la phase VO_x sous forme de "polyvanadates" de type V_2O_5 n'est donc pas favorable pour la catalyse.** Ces polyvanadates, facilement réductibles sur le support anatase, disposent d'atomes d'oxygène plus mobiles que ceux présents autour des atomes de vanadium présentant un environnement tétraédrique. Dans ces conditions, l'oléfine étant plus réactive que l'alcane correspondant dans notre cas, N.Boisdron (26) a montré que le propène formé se dégradait par une seconde étape d'oxydation en produits CO et CO_2

En conclusion, les systèmes V_2O_5/TiO_2 sont nettement actifs dès $350^\circ C$. Les sélectivités obtenues en propène sont faibles; en fait, ces catalyseurs sont plus appropriés aux réactions d'oxydation, comme celle de l'orthoxylène en anhydride phtalique, où il y a fixation d'atomes d'oxygène sur la molécule à transformer, le noyau aromatique étant moins facilement oxydable.

IV-E.2. Oxyd hydrog nation du propane sur les systèmes VO_x/K-TiO₂

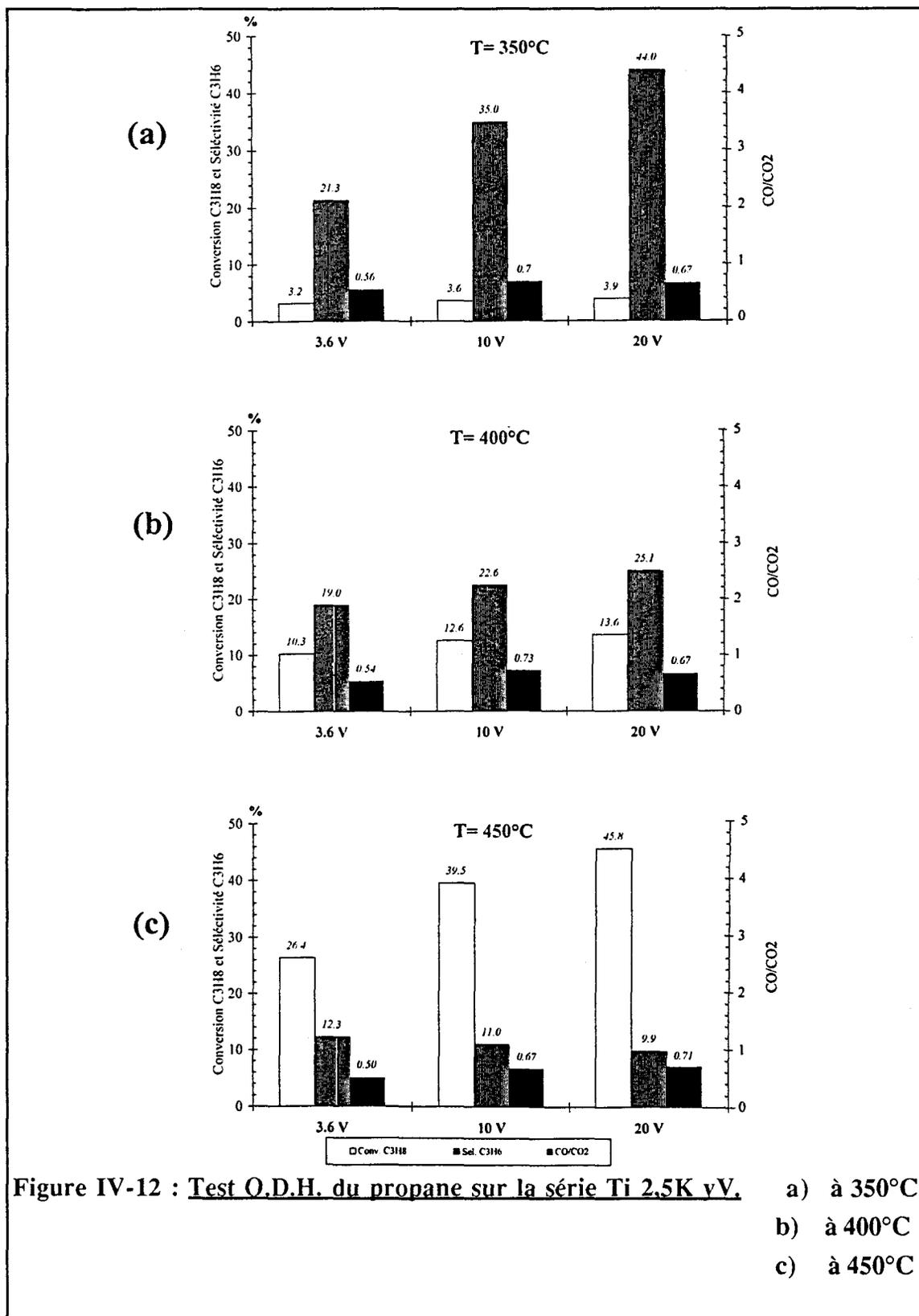
IV-E.2.1. Résultats de la série Ti 1,2K yV.

La caractérisation catalytique sur cette série a été réalisée aux températures de consigne de 400 et 450 C. Les résultats sont reportés sur la figure IV-11.



IV-E.2.2. Résultats de la série Ti 2,5 K vV.

Les résultats sont reportés sur la figure IV-12, pour les températures de 350, 400 et 450°C.



IV-E.2.3. Analyse

Sur la série Ti 1,2K yV, les solides testés convertissent relativement moins de propane en présence de potassium par rapport aux V_2O_5 /anatase pure:

- de 5 à 16 % à 400°C,
- de 8 à 30 % à 450°C.

Les températures de catalyse sont par ailleurs très proches de la température de consigne: 402-403°C pour une consigne de 400°C
et 456-457°C pour une consigne de 450°C.(sauf Ti 1,2K 0,8V à 452°C)

Les niveaux de conversion du propane et de sélectivité en propène augmentent en fonction de la teneur en vanadium jusqu'à environ 3,6 atomes de V/nm² puis sont légèrement plus bas avec l'addition de vanadium supplémentaire.

Sur la série Ti 2,5K yV, les conversions en propane sont du même ordre que celles obtenues sur la série Ti 1,2K yV à la température de consigne de 400°C; l'échantillon Ti 2,5K 20V présente la meilleure propriété catalytique des trois échantillons considérés. A la température de consigne de 450°C, les différences de conversion entre échantillons sont marquantes alors que les pourcentages de sélectivité sont semblables :

Ti 2,5 K 3,6 V	conv. C ₃ H ₈ : 26,4 % Sél. C ₃ H ₆ : 12,26 %
Ti 2,5 K 10 V	conv. C ₃ H ₈ : 39,5 % sél. C ₃ H ₆ : 11 % traces de C ₂ H ₄
Ti 2,5 K 20 V	conv. C ₃ H ₈ : 45,8 % sél. C ₃ H ₆ : 9,9 % sél. C ₂ H ₄ : 2,2 %

IV-E.3. Discussion

IV-E.3.1. Effet du potassium sur l'activité catalytique d'échantillons VOx/anatase

	Ti 3,7 V	Ti 1,2K 3,6V	Ti 2,5K 20V
Conv. C ₃ H ₈	43,3	16	14,8
Sél. C ₃ H ₆	8,53	24,7	24,5
Rdt C ₃ H ₆	3,69	3,95	3,63

Tableau IV-14 : Effet du potassium sur les performances catalytiques d'échantillons VOx / anatase. Optimum pour chaque série.

La comparaison de l'activité catalytique des échantillons Ti 3,7V et Ti 1,2K 3,6 V montre une différence de conversion de propane atteignant 27% dans les mêmes conditions de test alors que l'échantillon modifié ne contient que 0,2 % en masse de K⁺.

Ce résultat montre ainsi l'impact du potassium sur les propriétés catalytiques de ces systèmes. L'activité reste supérieure à celle de V₂O₅ massique par la dispersion de l'oxyde de vanadium sur le support.

D'une part, les mesures S.P.X. ont mis en évidence le caractère moins réductible de l'oxyde de vanadium. D'autre part, les caractérisations par R.M.N. du ⁵¹V rendent compte d'un environnement différent du vanadium (chap. IV-C.2): déposé sur K-TiO₂, la phase oxyde de vanadium ne parvient pas à établir de fortes interactions mais se retrouve plutôt liée avec les cations alcalins sous forme de deux nouvelles espèces V.

Ainsi, le potassium limite considérablement l'interaction phase VOx-support, ce qui entraîne la diminution de conversion de propane observée.

IV-E.3.2. Effet du potassium sur la sélectivité en propène.

Dans les conditions systématiques de test, *les catalyseurs à base de potassium sont plus sélectifs que les échantillons VOx sur anatase pure. De ce fait, des rendements légèrement supérieurs en propène sont obtenus et montrent le rôle promoteur du potassium pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane.*

Toutefois, une meilleure dispersion de l'oxyde de vanadium en présence de potassium ne suffit pas à expliquer les résultats de sélectivité enregistrés. C'est pourquoi, il est important de mentionner à ce stade que d'autres laboratoires sont parvenus à caractériser davantage le caractère des sites actifs des catalyseurs V_2O_5/TiO_2 modifiés par ajouts de K^+ (27-28) Ainsi, B.Grzybowska et coll. (27) ont utilisé le test de décomposition de l'isopropanol (chap.I). Un optimum de 70% de rendement en acétone est obtenu à 170°C sur un solide V_2O_5/TiO_2 pur, alors que 85% d'acétone peut être produit à 300°C en présence de potassium. Les auteurs montrent donc principalement l'obtention de propriétés déshydrogénantes accrues et, par ce biais, l'existence de sites basiques en présence de potassium.

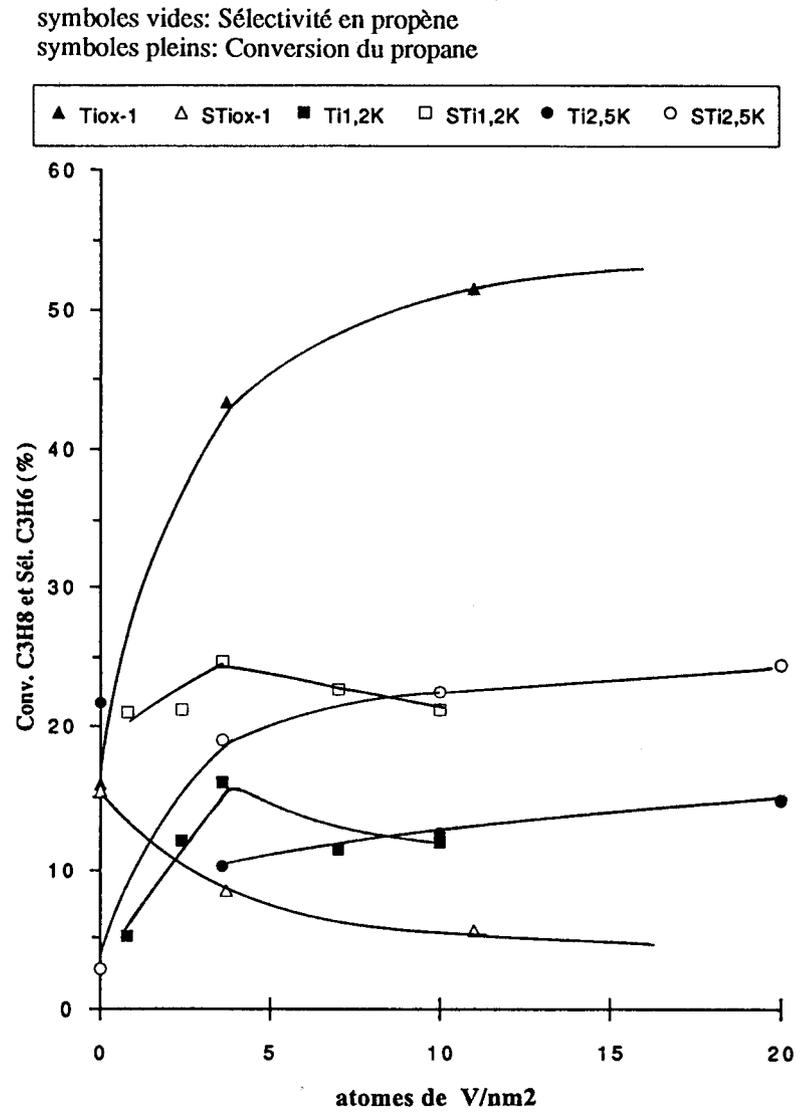
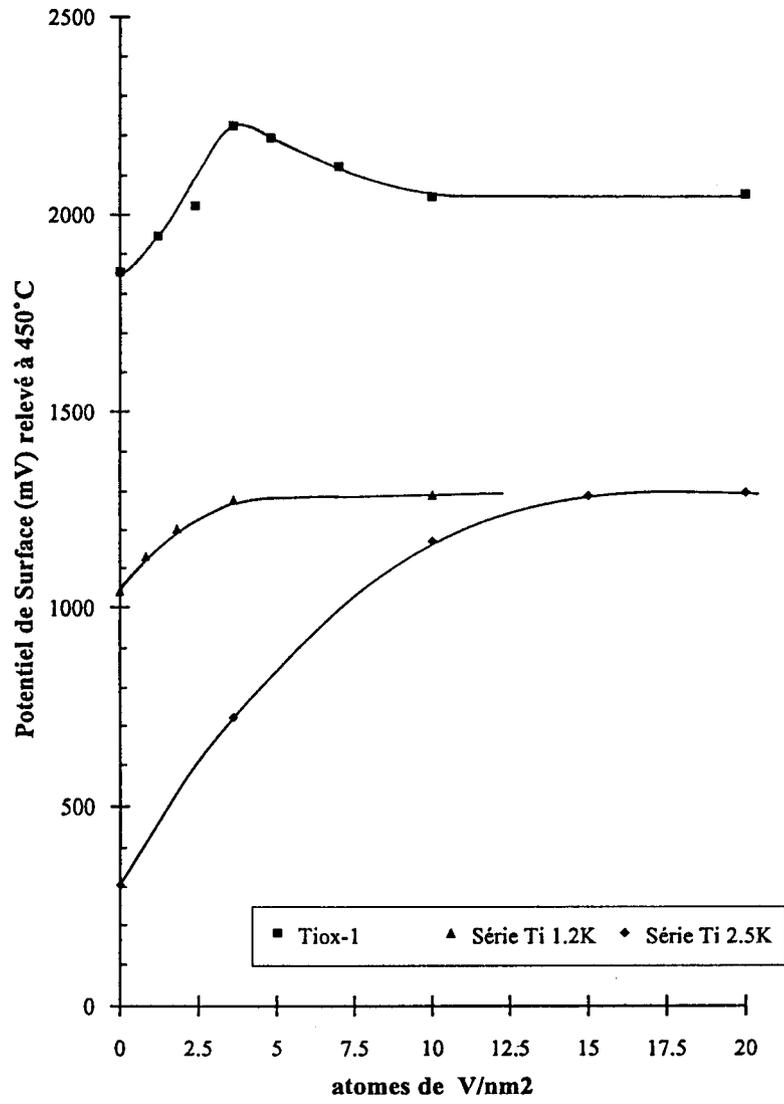
De plus, dans le test de décomposition de l'isopropanol comme dans la réaction d'O.D.H. du propane, il est nécessaire de se placer à une température plus élevée en présence de potassium pour obtenir des rendements accrus en produits de déshydrogénation. Ainsi, les auteurs suggèrent l'élimination des centres acides de Brönsted existant sur la surface de catalyseurs V_2O_5/TiO_2 , qui favorisent plutôt la réaction de déshydratation dans le test de décomposition de l'isopropanol soit donc l'oxydation totale dans le cas de l'O.D.H. du propane.

IV-E.3.3. Corrélation entre les mesures de potentiel de surface et les résultats catalytiques.

La figure IV-13 présente les données de test catalytique et de potentiel de surface à 400°C, toutes deux reportées en fonction de la teneur superficielle en vanadium.

La diminution de la barrière de potentiel relevée en présence de potassium constitue un paramètre intéressant par rapport aux résultats catalytiques. En effet, elle peut être reliée au fait que le potassium favorise le transfert électronique qui mène à la formation des espèces O^{2-} sélectives dans les réactions d'O.D.H.(29-30)

Figure IV-13 : Corrélation entre les mesures de potentiel de surface et les résultats catalytiques.



Dans ce cas, les électrons du solide ont ainsi à franchir une barrière d'énergie plus faible. Nous avons ainsi pu confirmer sur l'échantillon Ti 1,2K 10V l'existence de l'espèce O^{2-} à partir de $315^{\circ}C$, soit une température relativement faible pour la stabilisation de cette espèce. Précédemment, B.Grzybowska et coll.(27) ont également montré que la présence de potassium sur V_2O_5/TiO_2 diminuait d'environ $40^{\circ}C$ la valeur de la température à partir de laquelle l'espèce O^{2-} est stabilisée.

IV-E.3.4. Remarque sur l'évolution du rapport CO/CO₂ en fonction de la teneur en potassium

Sur les trois types de systèmes étudiés ci-dessus, il s'avère que le rapport molaire CO/CO₂ est dépendant de la teneur en potassium contenue dans la série considérée.

Temperature °C	Rapport CO/CO ₂		
	TV	Ti 1.2K xV	Ti 2.5K xV
350	2.1 à 2.3	-	0.6 à 0.8
400	1.9 à 2	1.1 à 1.4	0.55 à 0.9
450	-	0.9 à 1.3	0.5 à 0.7

Tableau IV-15 : Effet de la teneur en potassium sur le rapport CO/CO₂ en fonction de la teneur en potassium

Le tableau IV-15 montre que la proportion de CO₂ par rapport au CO est d'autant plus grande que l'échantillon contient du potassium. Le phénomène ne peut être expliqué mais il est observé, également dans la bibliographie (), chaque fois que la surface présente un caractère alcalin. De même, avec l'élévation de température de $400^{\circ}C$ à $450^{\circ}C$, la proportion de CO₂ par rapport au CO devient plus grande.

CONCLUSION

Sur l'anatase pure, une monocouche d'oxyde de vanadium VO_x est atteinte pour un recouvrement de la surface par 10 atomes de V/nm². Deux types d'espèces vanadium constituent cette monocouche:

- avec les premières quantités de vanadium déposées, la première espèce est stabilisée sur des sites de fixation particuliers, qui occupent environ 35% de la surface de l'anatase. Il s'agit d'une espèce isolée en forte interaction avec la surface, elle est facilement réductible en V⁴⁺ et présente un environnement tétraédrique. De ce fait, le groupement vanadyle V=O s'oriente perpendiculairement à la surface et présente une forte contribution à la valeur du potentiel de surface, observation révélatrice d'un moment dipolaire élevé.

- la deuxième espèce occupe le reste de la surface (65%). Dans ce cas, les atomes de vanadium se lient entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène pour former des chaînes V-O-V dans lesquelles le vanadium présente un environnement octaédrique distordu.

En test catalytique, l'espèce tétraédrique apparaît plus sélective que l'espèce octaédrique qui dispose d'atomes d'oxygène très mobiles, défavorables pour l'obtention d'une sélectivité en propène convenable.

Lorsque le vanadium est déposé sur l'anatase modifiée par ajouts de potassium, l'élément alcalin bloque les sites "forts" de fixation du vanadium sur le support, empêchant la stabilisation de l'espèce tétraédrique. Une interaction vanadium - potassium est alors dominante et se manifeste par l'existence de deux nouvelles espèces de vanadium détectées par R.M.N. du ⁵¹V.

Pour des teneurs en vanadium supérieures à celle nécessaire à l'obtention de la monocouche, la présence de potassium semble favoriser la dispersion de la phase VO_x sur la surface, mais, en revanche, elle diminue la réductibilité de la phase active supportée. Il s'en suit une diminution de l'activité catalytique, toutefois compensée par l'obtention de meilleure sélectivité et rendement en propène. Ainsi, le potassium joue un rôle promoteur dans la réaction d'O.D.H. du propane réalisée sur V₂O₅ / TiO₂.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1-V; Nikolov, D.Klissurski, A. Anastasov; Catal.Rev. - Sci. Eng. 1991, 33 (3-4), 319-374
- 2 - G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz ; App. Catal. 1986, 27, 353 - 362
- 3 - F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J. Gellings, Z. Anorg. Allg. Chem. 1979, 449, 25 - 40
- 4 - S. Lars T. Anderson, J. Chem. Soc. ; Faraday Trans. I, 1979, 1 (6), 1356
- 5 - B. Jonson, B. Rebenstorf, R. Larsson, S. Lars T. Andersson, J. Chem. Soc. ; Faraday Trans. I, 1988, 84 (10) 3547 - 3566
- 6 - J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J.P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior ; Bull. Polish. Acad. Sciences Chem. 1987, 35 (5 - 6), 213
- 7 - W. Hanke, R. Biennert and H.G. Jerschke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1975, 414, 109
- 8 - A. Vejux, P. Courtine, J. Solid State Chem., 1978, 23, 93
- 9 - I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich ; Appl. Catal. 1985, 15, 339 - 352
- 10 - J. Mendialdua, Thèse de l'UST Lille Flandres-Artois, n°ordre 599, 1983
- 11 - T. Machej, M. Remy, P. Ruiz, B. Delmon; J. Chem. Soc. ; Faraday Trans. I, 1990, 86 (4), 723 - 730
- 12 - C. Blaauw, F. Leenhouts, F. Van der Woude, G.A. Sawatsky ; J. Phys. Chem. 1975, 8, 459
- 13 - B. Dyakova, D. Mehandzhiev, B. Grzybowska, I. Gasior, J. Haber; Appl. Catal. 1982, 3, 255.

14 - G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamrez, P. J. Gellings, H. Bosch, J.G. Van Ommen, B.J. Kip Appl. Catal. 1986, 22, 361 - 378

15 - M. Gasior, I. Gasior, B. Grzybowska; Appl. Catal. ,1984, 10, 87-100.

16 -G. Centi, D. Pinelli, F.Trifiro;
Materials Chemistry and Physics, 1991, 29, 271-285.

17 - P. Mars, D.W. Van Krevelen
Spec. Suppl. to Chem. Eng. Sci. 1954, 3, 41 - 59

18 - O.M. Ilyinich, A.A. Ivanov, M.I. Kurbatova
Réact. Kinet. Catal. Lett., 1983, 22 (1-2), 55 - 58

19 - C. Fernandez, P. Bodart, J.P. Amoureux; Solid State Nuclear Magnetic Resonance;
1994, 3, 79 - 91.

20 - R. Enjalbert, J. Galy; Acta Cryst. 1986, C 42, 1467-1469.

21 - H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. 1989, 93, 6796

22 - LR Le Coustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton and J. Grimblot,
J. Phys. Chem. 1988, 92, 1230

23 - G. Deo, I.E. Wachs, Structure-Activity and Selectivity Relationships in
Heterogeneous Catalysis; Studies in Surface Science and Catalysis; 1991, 67, 13.

24 - G. Deo, .M. Turek, I.E. Wachs, T. Machej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, A.M. Hirt;
Appl. Catal. 1992, 91, 27-42.

25- G.T. Went, Li-Jen Leu, A.T.Bell; J.Catal,1992, 134, 479-491.

26 - N. Boisdron, Thèse de l' U.S.T.Lille- Flandres Artois, n°d'ordre 784, 1991.

27 - B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, Y. Barboux, L.Gengembre;
New developments in selective oxidation; à paraître dans: Studies in Surface Science
and Catalysis.

28 - G. Busca, V. Sanchez Escribano, P. Forzatti, L. Lietti, G. Ramis,
New developments in selective oxidation; à paraître dans: Studies in Surface Science
and Catalysis.

29 - A. Bielanski, J. Haber, Catal. Rev. Sci. Eng. 1979, 19, 1.

30 - J. M. Libre, Y. Barboux, B. Grzybowska, J.P.Bonnelle; React; Kinet. Catal. Lett. ;
1982, 20, 249.

31- A. Corma, J.M. Lopez Nieto, N. Paredes; Applied Catal. ; 1993,97,159-175.

CHAPITRE V

**LE SYSTEME POTASSIUM DEPOSE SUR
V₂O₅ - ANATASE
ET L'ETUDE DE COMPOSES MIXTES K - V - O**

CHAPITRE V

LE SYSTEME POTASSIUM DEPOSE SUR V₂O₅ - ANATASE ET L'ETUDE DE COMPOSES MIXTES K - V - O

INTRODUCTION	150
 <u>V- A. RAPPEL SUR LA SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS</u>	 151
<i>V-A.1 - Dépôt de vanadium par voie organique</i>	151
<i>V-A.2 - Imprégnation du vanadium par voie aqueuse</i>	152
 <u>V - B. EFFET DE L'ORDRE D'INTRODUCTION DES ÉLÉMENTS K ET V</u>	 153
 <u>V-B.1 - Analyse de surface par S.P.X.</u>	 153
<i>V-B.1.1. Aspect qualitatif</i>	153
<i>V-B.1.2 Aspect quantitatif</i>	153
 <u>V-B.2 - Analyse par R.P.E.</u>	 155
<i>V-B.2.1. Présentation</i>	155
<i>V-B.2.2. Composés de références</i>	155
<i>V-B.2.3. Comparaison des échantillons Ti 2,5 K 20 V et Ti 20 V 2,5 K</i>	159
 <u>V-B.3 - Conséquences de l'ordre d'introduction sur la catalyse</u>	 162
<i>V-B.3.1. Résultats</i>	162
<i>V-B.3.2. Discussion</i>	163

<u>V-C. EFFET DE LA TENEUR EN VANADIUM ET POTASSIUM</u>	163
<u>V-C.1- Analyse S.P.X.</u>	164
V-C.1.1. Aspect qualitatif	164
V-C.1.2. Aspect quantitatif	165
V-C.1.3. Modélisation	166
V-C.1.4. Représentation	170
<u>V-C.2- Diffraction de rayons X</u>	171
<u>V-C.3- R.M.N. du vanadium ^{51}V</u>	173
<u>V-D. COMPOSES DE REFERENCE BRONZE OU VANADATE ALCALIN</u>	174
<u>V-D.1- Synthèse</u>	175
<u>V-D.2- Diffraction des rayons X</u>	176
<u>V-D.3- Analyse S.P.X.</u>	180
<u>V-D.4- Environnement du vanadium suivi par R.M.N. du ^{51}V</u>	181
<u>V-E. COMPARAISON DES CATALYSEURS VOX-K / TiO_2 AVEC LES COMPOSES DE REFERENCE</u>	188
<u>V-E.1- Comparaison à partir des informations R.M.N. ^{51}V</u>	188
<u>V-E.2- Comparaison à partir des données S.P.X.</u>	190
<u>V-E.3- Représentation de la surface des catalyseurs.</u>	

<u>V-F. RESULTATS CATALYTIQUES</u>	191
<u>V-F.1-Influence de la teneur en vanadium et potassium.</u>	191
V-F.1.1. Résultats.	191
V-F.1.2. Analyse.	191
<u>V-F.2- Effet de la pression partielle d'oxygène en test d'O.D.H. du propane.</u>	192
V-F.2.1. Diminution de la pression partielle d'oxygène: résultats.	192
V-F.2.2. Analyse.	192
V-F.2.3. Optimisation du rendement en propène sur l'échantillon I 20V 2,5K.	193
CONCLUSION	195

INTRODUCTION

L'oxyde de vanadium déposé sur l'anatase modifiée par ajout de potassium présente des propriétés différentes de celles de l'oxyde de vanadium sur anatase pure. Nous avons montré que l'action du potassium était dominante sur la phase VOx par rapport à l'anatase; de ce fait, il apparaît intéressant d'observer si l'inversion de l'ordre d'introduction des éléments K et V permettra ou non de modifier l'interaction de chacun de ces éléments avec le support anatase.

C'est pourquoi, nous nous proposons de synthétiser et caractériser des catalyseurs où le potassium est imprégné sur un V₂O₅-anatase pure. Pour l'ordre d'introduction qui sera le plus favorable au regard des résultats catalytiques, nous suivrons l'effet de la teneur introduite en vanadium et potassium (en respectant un rapport atomique constant) sur les caractéristiques physico-chimiques et propriétés catalytiques des solides.

L'observation de l'interaction K-V, d'autant plus remarquable dans ce dernier cas, nous incitera à préciser plus finement la nature de l'arrangement mis en évidence, notamment grâce aux informations issues de caractérisations effectuées sur des composés de référence bronze ou vanadate alcalins.

V - A. RAPPEL SUR LA SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS

V-A.1. Dépôt du vanadium par voie organique

Le schéma ci-dessous récapitule les étapes de synthèse pour les échantillons où l'ordre d'introduction des éléments K-V est inversé par rapport aux échantillons de l'étude menée au chapitre IV.

TiO₂-anatase Tioxide calcinée à
700°C sous air (4h) : 26 m² /g



Dépôt de vanadium à partir de
VO(OC₃H₇)₃ dilué dans le toluène,
sous atmosphère inerte.
Evaporation, séchage puis calcination
à 400°C sous air sec (4h).



Imprégnation à sec de potassium
à partir de solution de KHCO₃
Séchage puis calcination à 400°C
sous air (4h).



échantillons: Ti 10V 2,5K et Ti 20V 2,5K

V-A.2. Imprégnation du vanadium par voie aqueuse.

Le mode de synthèse ci-dessous est utilisé afin de suivre l'effet de la teneur en vanadium et potassium sur les propriétés des solides.

TiO₂-anatase Tioxide calcinée à
700°C sous air (4h) : 26 m² /g



Imprégnation à sec de vanadium
à partir de solution de NH₄VO₃
Séchage puis calcination à 400°C
sous air (4h).



échantillons: I20V, I40V et I80V



Imprégnation à sec de potassium
à partir de solution de KHCO₃
Séchage puis calcination à 400°C
sous air (4h).



échantillons: I 20V 2,5K; I 40V 5K et I 80V 10K

V- B. EFFET DE L'ORDRE D'INTRODUCTION DES ELEMENTS K ET V

V-B.1. - Analyse de surface par S.P.X.

V-B.1.1. Aspect qualitatif

Le tableau V-1 donne les énergies de liaison des photopics détectés pour les deux échantillons où le potassium est imprégné consécutivement au vanadium. Il indique également pour comparaison les énergies de liaison des échantillons à même teneur en vanadium et potassium où l'ordre d'introduction est celui utilisé dans l'étude du chapitre IV (K puis V).

	Ti 2p 3/2	O1s	V2p1/2	V2p 3/2	K 2p 1/2	K 2p 3/2
Ti 10V 2.5K	459.0	530.45	524.8	517.45	296.75	293.95
Ti 20V 2.5K	459.0	530.2	524.6	517.2	296.4	293.8
Ti 2.5K 10V	459.0	530.0	524.4	516.9	296.0	293.4
Ti 2.5K 20V	459.0	530.6	524.7	517.5	296.4	293.2

**Tableau V-1 : Energies de liaison des catalyseurs K/VO_x - TiO₂ - Comparaison
avec les échantillons VO_x/K-TiO₂**

L'énergie de liaison du niveau 2p_{3/2} du potassium atteint 293,8 et 293,95 eV pour les échantillons imprégnés par le vanadium puis le potassium. Il est donc évalué en moyenne une différence de 0,6 eV sur l'énergie de liaison de ce niveau. Conformément au raisonnement adopté dans le chapitre III, caractérisé par une énergie de liaison plus élevée, le potassium exerce un caractère cationique plus important quand ce même élément alcalin est imprégné sur V₂O₅/TiO₂.

De plus, les éléments V et Ti ont des valeurs d'électronégativité (Pauling) de 1,63 et 1,54 respectivement. Le vanadium attire donc plus les électrons que le titane.

Il est notable que le potassium reste plus influencé par le vanadium pour les échantillons Ti 10V 2,5K et Ti 20V 2,5K. En d'autres termes, grâce au mode de préparation, la différence d'énergie de liaison semble indiquer que la localisation du potassium n'a que faiblement changé pendant la calcination. D'une part, il resterait lié au titane sous forme d'interactions de type K - O - Ti pour la série Ti 2,5 K tandis qu'une liaison de type V - O - K serait privilégiée quand l'ordre d'introduction des éléments V et K est inversé.

V-B.1.2. Aspect quantitatif (tableau V-2).

	nV/nTi	nK / nTi	nK/nV	nO / nTi
Ti 10V 2.5K	0.148	0.053	0.36	1.88
Ti 20V 2.5K	0.159	0.044	0.28	1.89
Ti 2.5K 10V	0.161	0.048	0.30	1.83
Ti 2.5K 20V	0.176	0.045	0.25	1.85

Tableau V-2 : Influence de l'ordre d'introduction des éléments K et V sur les rapports atomiques S.P.X.

Les rapports atomiques V/Ti sont plus grands quand le vanadium est déposé sur K - TiO₂ (série Ti 2,5 K).

Pour un recouvrement par 20 atomes de V/nm², la différence importante du rapport K/V mesuré (0,26 en moyenne) par rapport au rapport théorique (0,125) se justifie par l'état de la phase VO_x au-delà de la monocouche : l'arrangement de tours se traduit comme il a été montré au chapitre IV par un pallier des intensités mesurées des photopics de V2p_{3/2}. Toutefois, pour Ti_{2,5}K10V, le rapport nK/nV= 0,3 est voisin du

rapport théorique (0.25). Il est très important de noter que pour $\text{Ti}_{10}\text{V}_{2,5}\text{K}$, ce rapport croît jusque 0,36, ce qui montre bien le maintien des atomes de potassium même après calcination, et vanadium selon leur ordre de dépôt.

V-B.2. Analyse par R.P.E.

V-B.2.1. Présentation

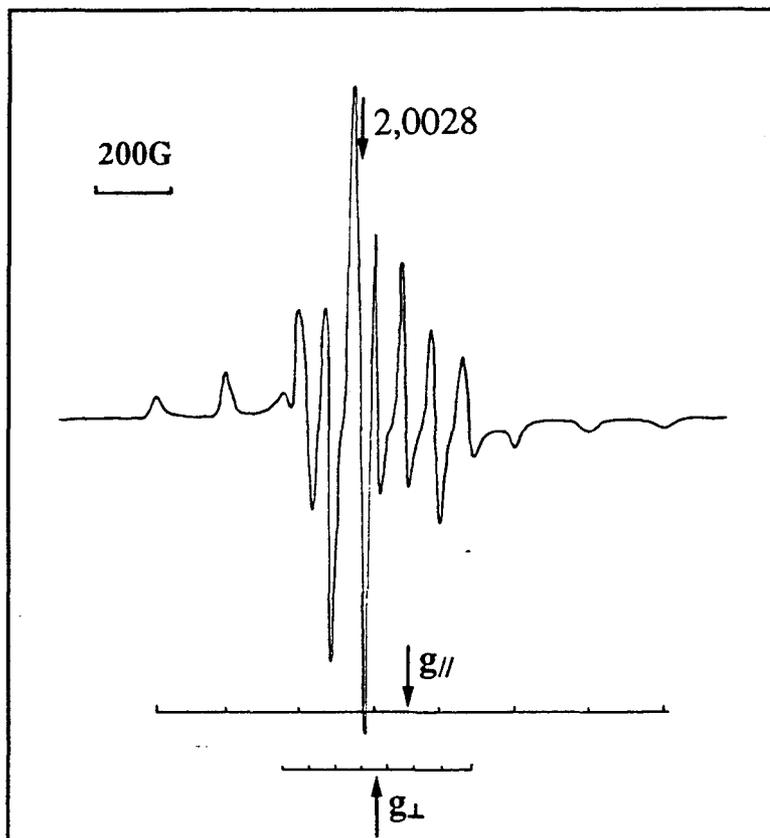
Il a été mis en évidence que l'oxyde de vanadium en forte interaction avec l'anatase pouvait présenter un état réduit V^{4+} , espèce paramagnétique (chapitre IV-B).

Un des effets du potassium est de diminuer la réductibilité du V^{5+} en V^{4+} . Toutefois, grâce à la sensibilité de la R.P.E., technique détectant les espèces paramagnétiques aussi bien en surface qu'à l'intérieur du solide, il est proposé d'étudier si l'ordre d'introduction vanadium potassium entraîne des différences d'interaction au niveau des espèces oxyde de vanadium.

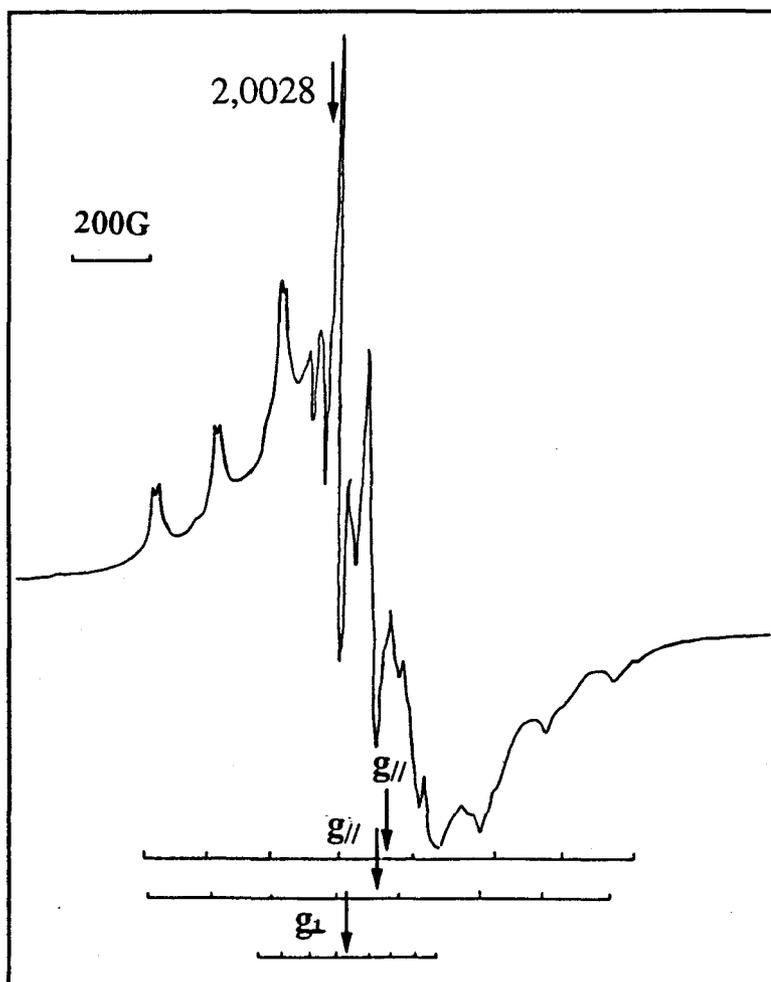
V-B.2.2. Composés de référence

Selon la structure cristalline du support ou la position occupée par l'espèce paramagnétique V^{4+} (en surface ou à l'intérieur du solide), les caractéristiques spectroscopiques obtenues diffèrent comme le montrent les spectres d'échantillons de référence (figure V-3) dont les résultats sont présentés dans le tableau V-3.

a) V^{4+} imprégné sur gel amorphe de TiO_2 , séché à $100^\circ C$.



b) V^{4+} sur anatase calciné sous air à $400^\circ C$.



c) V^{4+} sur TiO_2 calciné à $800^\circ C$: solution solide de V^{4+} dans le rutile.

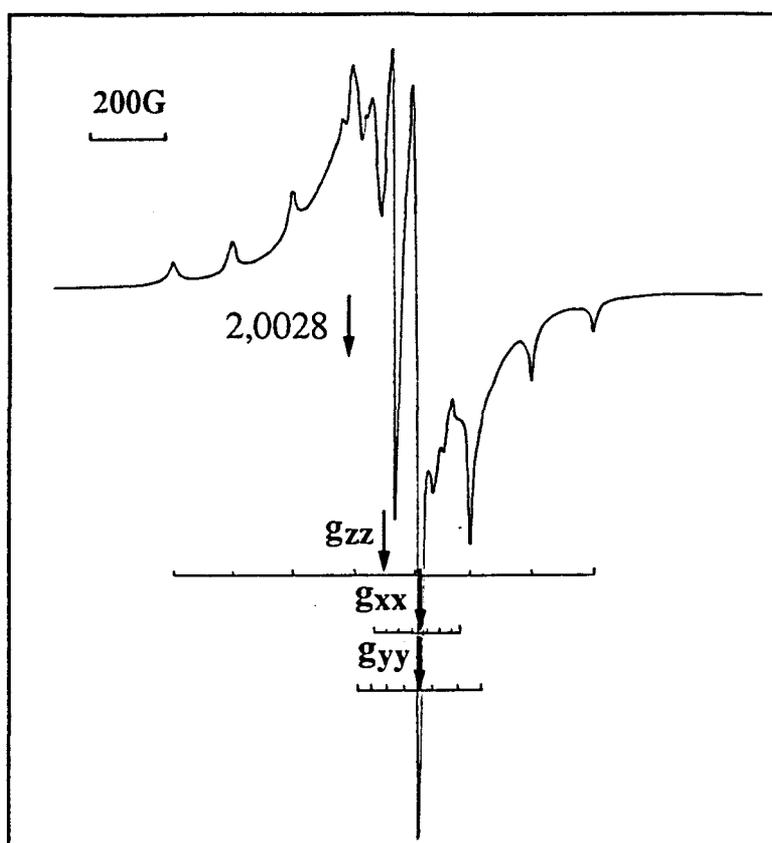


Figure V-3 : Spectres R.P.E. enregistrés à 77 K de V^{4+} imprégné sur gel amorphe de TiO_2 (aire spécifique initiale: $298m^2/g$)

- a) séché à $100^\circ C$
- b) calciné 4 heures à $400^\circ C$
- c) calciné 4 heures à $800^\circ C$

Note :

L'échantillon utilisé est un gel amorphe d'oxyde de titane imprégné par 0,5 % de V^{4+} (oxalate de vanadyde). Le spectre a est obtenu après séchage à $100^\circ C$. Après calcination de ce même échantillon à $400^\circ C$ sous air sec, la structure anatase est détectée par diffraction de rayons X et une partie du vanadium est maintenue dans l'état d'oxydation V^{4+} (spectre b). Enfin, une solution solide de vanadium dans le rutile $V_x Ti(1-x)O_2$, d'aire spécifique de $6 m^2/g$, est formée après calcination de l'échantillon 4 heures à $800^\circ C$ (spectre c).

V4+/ TiO2	A // (G)	A ⊥ (G)	g //	g ⊥
séché à 100°C : poudre amorphe	188	71.4	1.938	1.978
calciné à 400°C (air sec) : structure anatase	175	66.4	1.921	1.961
	183	indéterminé	1.935	indéterminé
	caractéristiques du signal large: Lpp=360 G g iso= 1.921			

Symétrie orthorhombique

V4+/ TiO2	A xx (G)	Ayy (G)	Azz (G)	gxx	gyy	gzz
calciné à 800°C (air sec): Vx Ti (1-x) O2	32	45	156	1.906	1.910	1.955
	caractéristiques du signal large: Lpp= 210 G giso=1.927					

Tableau V-3 : Constantes de couplage hyperfin A et facteur g pour les composés de référence

Symétrie axiale

V IV	A // (G)	A ⊥ (G)	g //	g ⊥	référence
V imprégné sur TiO ₂ rutile	175	54	1.937	1.961	A.Davidson (1)
Impuretés VO ²⁺ dans V ₂ O ₅	199	75	1.932	1.977	P.Tougne (2)
VO ²⁺ isolés	170	75	1.94	1.92	D.Ballataud (3)

Symétrie orthorhombique

V IV	Axx (G)	Ayy (G)	Azz (G)	gxx	gyy	gzz	référence
V/TiO ₂ (1120K)	31	45	156	1.913	1.913	1.967	A.Davidson (1)
V _x Ti _(1-x) O ₂ - réticulaire	35	49	156	1.913	1.913	1.967	P. Mériaudeau (4)
- interstitiel	75	75	192	1.967	1.967	1.906	F.Kubec (5)

Tableau V-4 : Paramètres hyperfins de l'ion paramagnétique V⁴⁺ en environnement oxyde. Données bibliographiques.

Le spectre a est attribuable à des entités VO^{2+} hydratées et isolées sur le gel d'oxyde de titane. Après traitement sous air sec à 400°C (spectre b), un signal large ($L_{pp}=360\text{ G}$) apparaît en raison de la déshydratation de l'échantillon qui conduit à la formation de clusters de V^{4+} . De plus, il ressort deux types d'espèces V^{4+} isolées comme en témoignent les structures hyperfines détectées, superposées au signal large. Elles ne diffèrent entre elles que par la valeur de constante de couplage parallèle: $A_{//}$, c'est pourquoi, ces deux espèces sont fixées de façon semblable sur la surface de l'anatase mais l'une d'elle reste hydratée. Pour l'échantillon rutilisé suite au traitement thermique à 800°C (spectre c), le signal large ($L_{pp}=210\text{ G}$) est affiné par rapport à ce qui pouvait être observé à 400°C . Nous sommes en présence de petits clusters de V^{4+} , à l'intérieur desquels les échanges électroniques entre mêmes ions V^{4+} sont favorisés; l'affaiblissement des interactions de ces ions paramagnétiques avec le support est également compatible avec l'état aggloméré de l'échantillon rutilisé. Comme il a été aussi observé par A. Davidson et coll. (1) et P. Mériaudeau et coll.(4), une seule espèce isolée dont la symétrie est orthorhombique est détectée. Il s'agit d'ions V^{4+} incorporés dans le réseau cristallin au moment de la transformation polymorphique anatase - rutile. De ce fait, une solution solide $\text{V}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ est obtenue.

V-B.2.3. Comparaison des échantillons Ti 2,5 K 20 V et Ti 20 V 2,5 K

La figure V-4 présente les spectres R.P.E. enregistrés à 77 K pour les deux échantillons différents par l'ordre d'introduction des éléments K et V.

Dans le cas de Ti 2,5 K 20 V, un signal large est obtenu : $g_{iso} = 1,964$ et la largeur pic à pic, L_{pp} atteint 90 Gauss .

Pour Ti 20 V 2,5 K où le vanadium est déposé directement sur le support, $g_{iso} = 1,976$ et $L_{pp} = 110\text{ Gauss}$. De plus, la structure hyperfine du vanadium est plus distinguable dans ce cas. Du fait qu'elle se superpose au signal large, seule la composante parallèle peut être déterminée: $A_{//} = 170\text{ Gauss}$ et $g_{//} = 1,936$.

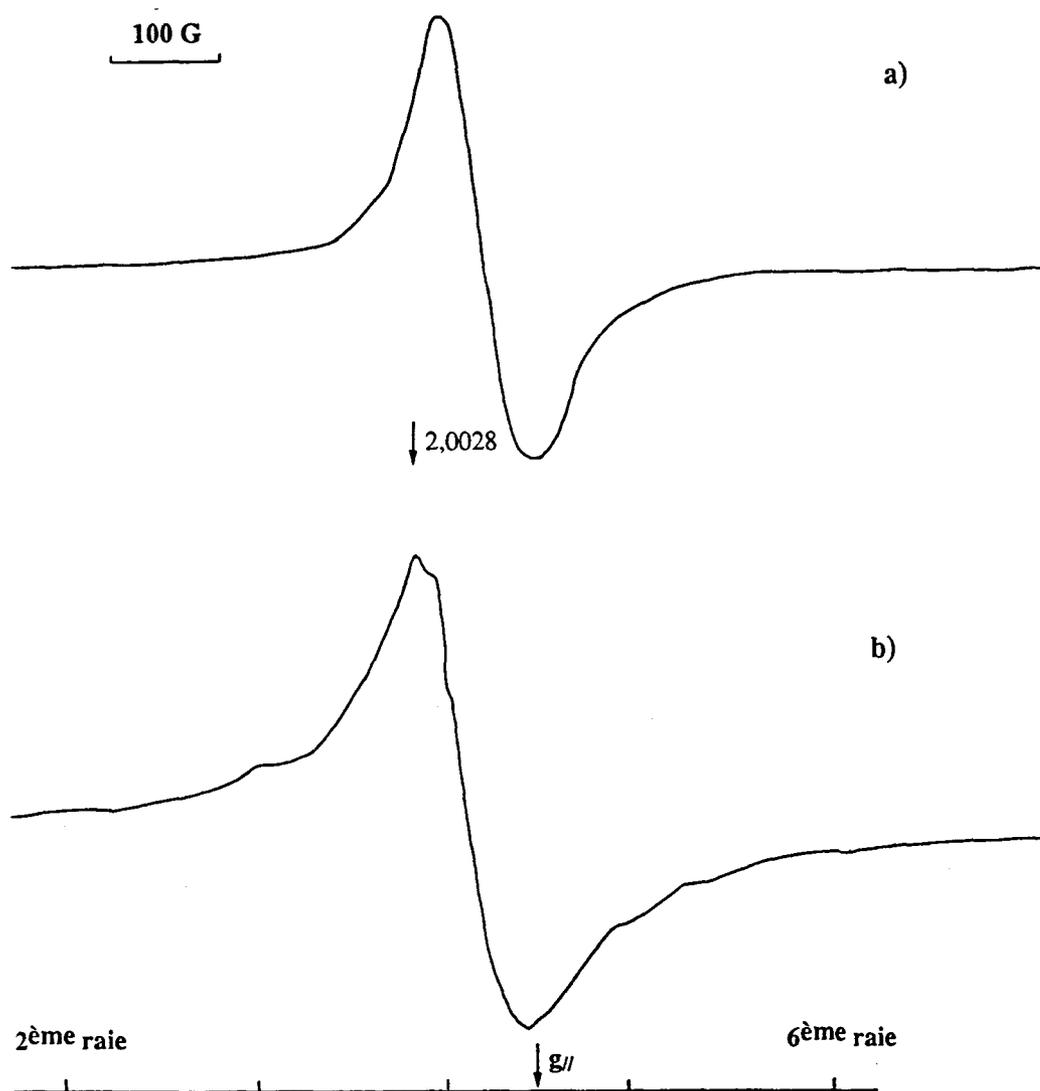


Figure V-4 : Spectres R.P.E. enregistrés à 77 K

a) Ti 2,5 K 20 V

b) Ti 20 V 2,5 K

En confrontant ces dernières valeurs avec les résultats obtenus sur les composés de référence ou d'après les données de la bibliographie (tableau V-4), nous pouvons proposer que la structure hyperfine perceptible sur les catalyseurs est attribuable à la présence d'ions vanadium isolés sur la surface du support anatase.

La comparaison des signaux larges détectés fournit également une information intéressante. Sur l'échantillon Ti 2,5K 20V, l'observation d'une valeur de L_{pp} et de la largeur à mi-hauteur du signal p^{\wedge} plus faible, est révélatrice de phénomènes d'échanges électroniques plus importants entre les ions V^{4+} . Ainsi, pour Ti 2,5 K 20 V, la finesse relative du signal semble ainsi révéler la présence de clusters d'ions V^{4+} , nettement plus petits que pour ceux des échantillons de référence

En revanche pour Ti 20 V 2,5 K, étant donnée la valeur de L_{pp} légèrement plus élevée, il subsiste également le même type de clusters d'ions V^{4+} mais les échanges électroniques paraissent un peu plus faibles dans ce cas. Ce phénomène peut s'expliquer par des interactions oxydes de vanadium - support dans le cas de l'échantillon Ti 20 V 2,5 K; **l'introduction du vanadium avant celle du potassium permet d'obtenir une meilleure dispersion du vanadium sur le support outre la formation de petits clusters de vanadium .**

Pour l'échantillon Ti 2,5 K 20 V, il peut être proposé d'après les caractérisations S.P.X. et R.P.E. que son mode de synthèse assure l'intercalation du potassium entre la phase VO_x et le support, ce qui a pour effet de limiter les interactions vanadium - support et à l'inverse de privilégier légèrement les échanges électroniques entre mêmes ions paramagnétiques.

V-B.3. Conséquences de l'ordre d'introduction sur la catalyse

V-B.3.1. Résultats

	350 °C		400 °C	
	Ti 2.5K 10V	Ti 10V 2.5K	Ti 2.5K 10V	Ti 10V 2.5K
Point Chaud (°C)	352	352	402	408
Conv. C ₃ H ₈ (%)	3.6	4.9	12.6	17.4
Sél. C ₃ H ₆ (%)	35	39.5	22.56	22.2
Rdt C ₃ H ₆ (%)	1.26	1.94	2.84	3.86
Sél. CO _x (%)	64.7	60.5	78.2	78
CO/CO ₂	0.70	0.78	0.73	0.78
Conv. O ₂ (%)	1.8	8.3	8.0	22.6

Tableau V-5 : Test d' O.D.H. du propane. Effet de l'ordre d'introduction des éléments K et V pour des échantillons monocouche de vanadium.

	350 °C		400 °C	
	Ti 2.5K 20V	Ti 20V 2.5K	Ti 2.5K 20V	Ti 20V 2.5K
Point Chaud (°C)	352	354	405	409
Conv. C ₃ H ₈ (%)	3.9	6.3	13.6	18.7
Sél. C ₃ H ₆ (%)	44	39.5	25.1	21.3
Rdt C ₃ H ₆	1.73	2.49	3.41	3.98
Sél. CO _x (%)	56	60.5	74	78.7
CO/CO ₂	0.67	0.85	0.67	0.91
Conv. O ₂ (%)	6.8	10.6	18.0	26.0

Tableau V-6: Test d' O.D.H. du propane. Effet de l'ordre d'introduction des éléments K et V pour des échantillons à 20 V /nm².

V-B.3.2. Discussion

Que ce soit pour les échantillons recouverts d'une ou de deux monocouches de VOx, l'activité catalytique des échantillons Ti xV2,5K est toujours supérieure à celle des échantillons Ti 2,5K yV. Au niveau des sélectivités en propène, elles sont également supérieures ou égales pour les échantillons monocouche à 350°et 400°C. Les rendements obtenus en propène avec les échantillons à 20 V/nm² sont nettement meilleurs, c'est pourquoi nous choisirons ces catalyseurs comme référence pour la suite des comparaisons des propriétés déshydrogénantes (partie V-C.).

Les analyses R.P.E. et surtout S.P.X. ont montré la meilleure interaction oxyde de vanadium - support quand la phase active était déposée en premier sur l'anatase et ceci pourrait expliquer la meilleure activité catalytique dans ce cas.

Les rapports atomiques K/V présentés dans le tableau V-2 illustrent bien le maintien des atomes de potassium et de vanadium selon leur ordre de dépôt après calcination. Ce phénomène tend ainsi à montrer que le recouvrement du solide VOx/anatase par les cations K⁺ est favorable à l'obtention de meilleurs rendements en propène.

Enfin, les rapports CO/CO₂ plus élevés correspondent aux tendances obtenues selon que l'interaction VOx-support est forte (CO/CO₂ élevé) ou fortement atténuée par le potassium comme pour la série Ti 2,5K yV (CO/CO₂ faible).

V-C. EFFET DE LA TENEUR EN VANADIUM ET POTASSIUM

Des résultats présentés dans ce chapitre, il ressort l'existence d'une interaction VOx - support anatase plus favorable quand le vanadium est déposé directement sur le support pur. De plus, le catalyseur élaboré selon la considération d'un rapport atomique K/V = 1/8 (Ti 20V2,5K) correspond au solide présentant la meilleure propriété déshydrogénante parmi ceux étudiés. Il convient également de remarquer que ce rapport 1/8 correspond au rapport Me/V (Me = métal alcalin) étudiés par O.M. Ilyinich (6 et voir chap.I-B.2.).

C'est pourquoi, d'une part, cet ordre de dépôt vanadium puis potassium est retenu pour effectuer une étude sur l'évolution des caractéristiques physicochimiques et des propriétés catalytiques en fonction de la teneur en vanadium et conservant un rapport atomique K/V constant (1/8).

L'intérêt de l'étude est double:

- permettre de mieux caractériser l'arrangement V-K , grâce à des catalyseurs à plus haute teneur en phase active,
- au niveau de la catalyse, rendre compte si l'effet d'un "masquage" du support par la phase active est préférable ou non pour l'évolution des propriétés déshydrogénantes des systèmes K-VO_x/TiO₂.

Comme le mentionne la description de la synthèse qui figure dans le chapitre II, le précurseur d'oxyde de vanadium est le métavanadate d'ammonium NH₄VO₃. Le choix d'un précurseur de vanadium différent de l'isopropoxide de vanadyle VO(OC₃H₇)₃ s'imposait pour des recouvrements atteignant huit monocouches théoriques. Pour une telle teneur, VO(OC₃H₇)₃ n'est pas adapté car la partie non hydrolysée lors du dépôt risque de former du carbone après l'étape de calcination (7).

Il est important de préciser que les échantillons I 20 V, I 40 V et I 80 V sont en premier lieu analysés par S.P.X. puis considérés pour l'imprégnation de potassium débouchant sur l'obtention des composés I 20 V 2,5 K, I 40 V 5 K et I 80 V 10 K, qui sont de même caractérisés.

V-C.1. Analyse S.P.X.

V-C.1.1. Aspect qualitatif

Les énergies de liaison obtenues sont données dans le tableau V-7. Quelle que soit la teneur en vanadium des échantillons, les énergies de liaison des éléments oxygène et vanadium restent relativement constantes en absence et en présence de potassium. De plus, l'énergie de liaison du niveau K2p, vaut 293,5 - 293,6 eV. Cette valeur élevée pour ce niveau témoigne du caractère fortement cationique de potassium.

échantillon	I20V	I40V	I80V	I20V2.5K	I40V5K	I80V10K
Ti2p3/2	459	459	459	459	459	459
V2p3/2	516.9	516.9	516.7	517.1	517.2	516.7
O1s	530.1	530.2	529.9	530.3	530.2	529.9
K2p3/2	/	/	/	293.5	293.5	293.6

Tableau V-7 : Effet de la teneur en vanadium et potassium : énergies de liaison
obtenues par S.P.X.

V-C.1.2. Aspect quantitatif

Différents rapports atomiques ont été calculés et les résultats sont regroupés dans le tableau V-8.

échantillons	I 20V	I 40V	I 80V	I 20V 2.5K	I 40V 5K	I 80V 10K
$(n_V/n_{Ti})_{SPX}$	0,107	0,107	0,105	0,126	0,130	0,145
$(n_O/n_{Ti})_{SPX}$	1,754	1,731	1,700	1,778	1,793	1,840
$(n_K/n_V)_{SPX}$	/	/	/	0,400	0,460	0,400
$(n_K/n_{Ti})_{SPX}$	/	/	/	0,050	0,060	0,058

Tableau V-8 : Analyse S.P.X. - Rapports atomiques calculés pour les échantillons
exempts puis imprégnés de potassium

En absence de potassium, le rapport atomique nV/Ti demeure relativement constant de 20 à 80 atomes de vanadium par nm^2 .

En revanche, une fois recouverts par les cations K^+ , les mêmes échantillons modifiés présentent des rapports V/Ti et O/Ti supérieurs et d'autant plus que les teneurs en vanadium et potassium augmentent. L'analyse des intensités absolues des photopics $Ti2p$ et $V2p_{3/2}$, montre certes un phénomène de masquage modéré du support mais principalement une détection accrue du vanadium: + 14 % sur I 20V 2,5K; + 15,3 % sur I 40 V 5 K et enfin + 22 % sur I 80 V 10 K (les pourcentages expriment l'augmentation de l'intensité de $V2p_{3/2}$ par rapport aux échantillons exempts de potassium).

Ainsi, il ressort nettement la meilleure dispersion de l'oxyde de vanadium sur l'anatase en présence de potassium et ceci est en accord avec les résultats précédents discutés au chapitre IV.

En ce qui concerne les rapports atomiques K/Ti et K/V , ils demeurent constants quelles que soient les teneurs de vanadium et potassium introduites. Cette observation paraît très particulière. En effet, si l'on revient aux résultats des rapports K/Ti obtenus lorsque le potassium est déposé sur TiO_2 (chapitre III, B-2), les valeurs augmentaient linéairement jusqu'à introduction de 2,5 atomes K par nm^2 puis poursuivaient une augmentation moindre au-delà de cette teneur. Ainsi, pour 10 atomes K/nm^2 , $nK / nTi = 0,185$. Par ailleurs, le maintien du potassium en surface d'anatase a également été observé par C. Morterra (8).

Face à ces observations, on aurait également pu s'attendre à une augmentation des rapports K/V ou K/Ti en avançant une répartition du potassium en surface dans le cas des échantillons I 20 V 2,5 K, I 40 V 5 K, I 80 V 10 K.

Les rapports K/Ti et K/V tendent donc à prouver qu'une partie du potassium ne se maintient pas sur les couches superficielles du solide dans le cas des échantillons $I xV yK$.

Puisque les mesures S.P.X. effectuées pour K/TiO_2 montrent que le potassium ne se réarrange pas avec l'oxyde de titane, il peut être suggéré que l'élément alcalin parvient à s'insérer au coeur de la phase VOx .

V-C.1.3. Modélisation

L'analyse des rapports atomiques V/Ti et K/V présentés dans le tableau V-8 nous incite à nous interroger sur l'arrangement de la phase oxyde de vanadium après que le potassium a été ajouté. De façon à apprécier quantitativement cet arrangement, nous nous proposons d'appliquer le modèle de distribution d'oxyde de vanadium établi par J. Mendialdua (9). La technique S.P.X. est d'un grand intérêt ici car elle va

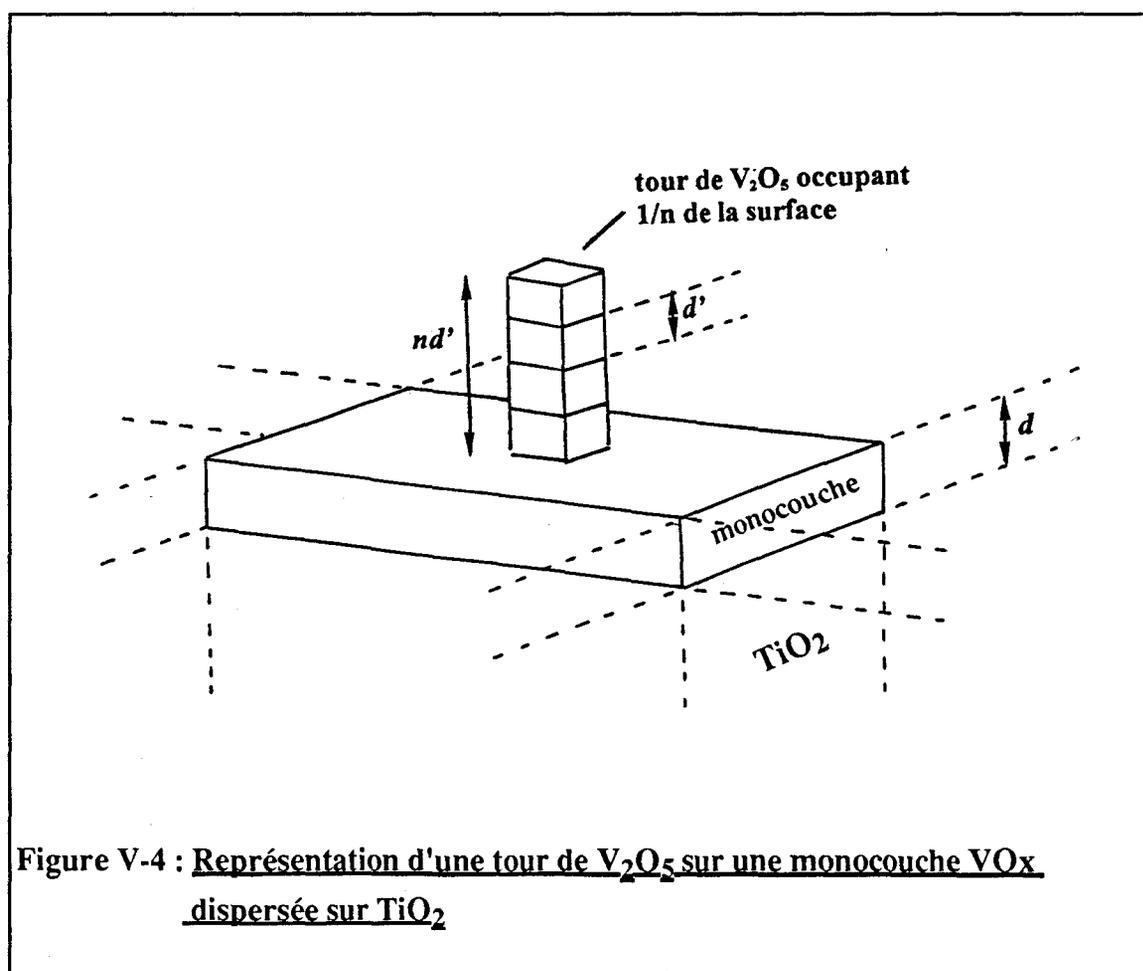
permettre de déterminer le mode de distribution de la phase active sur l'anatase à partir des mesures quantitatives et rendre compte de l'effet de l'introduction du potassium.

Présentation du modèle :

Le point de départ est l'expression fondamentale de la dépendance de l'intensité de signal I en fonction de la profondeur à laquelle l'électron est émis.

Nous avons : $I = I_0 \exp(-d/\lambda)$ dans le cas où les électrons sont émis dans une direction normale à la surface.

Grâce aux résultats obtenus dans le chapitre IV, partie B-1, nous savons que l'anatase se recouvre d'abord d'une couche homogène et bidimensionnelle de VO_x (monocouche) puis des "tours" de V_2O_5 se disposent au-dessus de la monocouche existante pour des teneurs de vanadium supérieures à 10 atomes/nm². Une représentation peut être donnée (figure V-4).



Dans ce cas de figure, l'expression de l'intensité du vanadium s'écrit :

$$\left(\frac{I_V}{I_{V_\infty}} \right) = \frac{n-1}{n} \times \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{d}{\lambda \cdot \nu} \right)} \right\} + \frac{1}{n} \times \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{nd_{ch} - (n-1)d}{\lambda \cdot \nu} \right)} \right\}$$

Les intensités des photopics des éléments Ti et K sont normalisées à l'intensité du photopic O1s de l'oxygène. Cette normalisation est justifiée en considérant que les densités des atomes d'oxygène dans les structures anatase et V_2O_5 shcherbinaite sont très voisines :

57 atomes O/nm³ pour l'anatase

55,5 atomes O/nm³ pour le V_2O_5 .

De plus, les libres parcours moyens pour les solides V_2O_5 et TiO_2 sont du même ordre et valent respectivement $\lambda_V = 15 \text{ \AA}$ et $\lambda_{Ti} = 16 \text{ \AA}$.

Dans l'équation présentée ci-dessus, il est considéré que 1/n de la surface de l'échantillon monocouche est occupé par les cristallites de V_2O_5 . Le terme d représente l'épaisseur de la monocouche de VOx et sa valeur est établie en considérant l'épaisseur d'un feuillet V_2O_5 dans la structure lamellaire de la shcherbinaite. Les teneurs massiques réelles de vanadium introduites lors de l'imprégnation permettent d'établir l'épaisseur chimique théorique : dch obtenue à partir de la densité de V_2O_5 : 3,357 g.cm⁻³ et l'aire spécifique de l'anatase. Enfin, d' = dch - d permet de déterminer la hauteur n.d' des "tours" considérées.

Note:

$$d \text{ ch} = \frac{\text{masse \u00e9q. } V_2O_5 \text{ introduite / g. } TiO_2}{\rho V_2O_5 \times \text{aire sp\u00e9cifique (m}^2\text{/g)}}$$

L'application du mod\u00e8le revient \u00e0 d\u00e9terminer en premier lieu, la valeur de n tandis que le rapport I_V/I_{V_∞} est obtenu exp\u00e9rimentalement.

échantillons	I 20V	I 40V	I 80V	I 20V 2.5K	I 40V 5K	I 80V 10K
L Ti2p	34801	35265	35933	34337	34037	33153
L V2p _{3/2}	2719	2745	2744	3164	3243	3520
L K2p	/	/	/	938	1043	1035

Tableau V-9 : Intensités absolues exprimées en eV. cps des photopics Ti2p, V2p_{3/2} et K2p normalisées par rapport à l'oxygène O1s, fixée à 20 000 eV. cps.

Pour déterminer $I_{v\infty}$, l'aire utilisée est celle du photopic V2p_{3/2} d'un V₂O₅ massique, normalisée à l'oxygène: il a été obtenu $I_{v\infty} = 14803 \text{ cps} \times \text{eV}$.

échantillons	% massique de V ₂ O ₅	épaisseur d_{ch} en Å
I 20V I 20V 2.5K	7,2	9
I 40V I 40V 5K	13,4	18
I 80V I 80V 10K	23,7	35,9

Tableau V-10 : Pourcentages massiques en V₂O₅ et épaisseurs chimiques d_{ch} de VOx ramené en V₂O₅ des différents composés étudiés.

Les résultats finaux de la modélisation des échantillons étudiés sont fournis dans le tableau V-11.

échantillons	I 20V	I 40V	I 80V	I 20V 2.5K	I 40V 5K	I 80V 10K
$I_v/I_{v\infty}$	0,184	0,185	0,185	0,214	0,219	0,238
n	27<n<29	26<n<27	26<n<27	14<n<15	12<n<13	10

Tableau V-11 : Rapports $I_v/I_{v\infty}$ et nombre de couches n disposées sur la monocouche

V-C.1.4.Représentation

Grâce aux résultats présentés dans le tableau V-11, une représentation de l'état superficiel des solides peut être proposée sur la figure V-5.

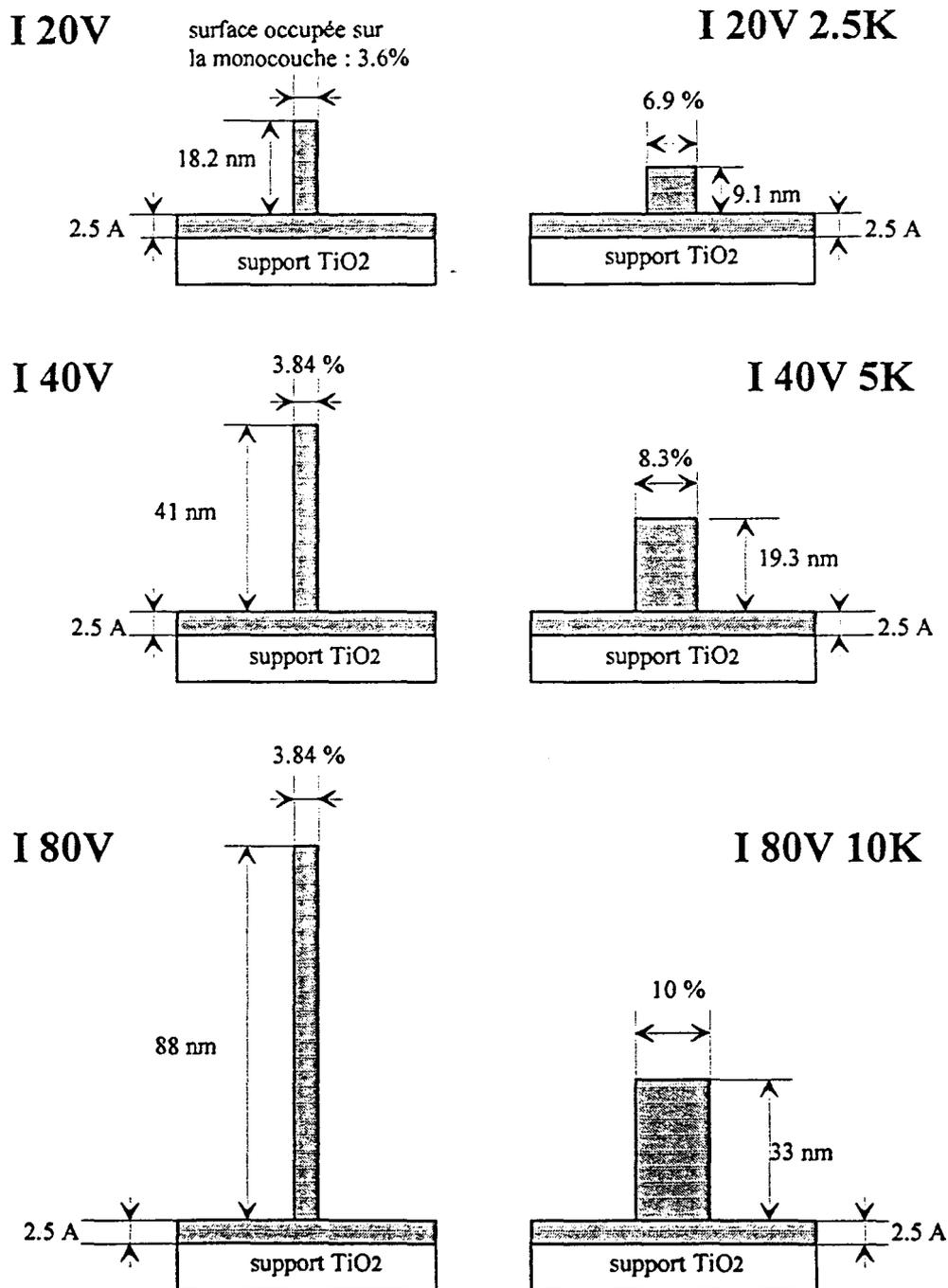


Figure V-5 : Modélisation des systèmes V_2O_5 /anatase modifiés par le potassium

Il en ressort l'amélioration de la dispersion de la phase VOx en surface. Ce modèle de distribution est par ailleurs compatible avec l'idée du réarrangement du potassium avec cette même phase VOx, (voir paragraphe C - 1.2.).

Une faible quantité de potassium se fixerait sur la monocouche de VOx où le potassium exerce un caractère cationique important, tandis que la partie non détectée se réarrangerait au coeur des tours de V₂O₅, élargissant de ce fait, de plus en plus la surface occupée sur la monocouche.

Ces conclusions nous conduisent à nous interroger sur l'arrangement K - VOx. Peut-il engendrer la formation d'une nouvelle structure ?

V-C.2. Diffraction de rayons X

L'échantillon I 80 V 10 K à 23 % théorique massique en V₂O₅ a été choisi pour cette étude de diffraction de rayons X, car la technique impose l'existence d'un pourcentage minimum (5 %) d'une structure afin de pouvoir espérer la détecter.

L'analyse cristallographique a permis d'identifier la structure du support : anatase uniquement (fichier ASTM 21.1272).

En ce qui concerne la phase VOx, la structure V₂O₅ est facilement identifiée et de plus, une phase cristalline supplémentaire est détectée. De par la faible intensité des raies détectées, l'identification est délicate. En toute rigueur, deux fichiers répertoriés dans la table A.S.T.M. peuvent être retenus. Il s'agit de la structure KV₃O₈ (10) et d'un composé désigné K-V-O dont la structure n'a pas été définie, mais s'apparentant à la famille des bronzes selon les auteurs (11). Une grande attention est donc portée sur l'analyse par R.M.N. du ⁵¹V, qui doit permettre de préciser la nature de cette structure cristalline.

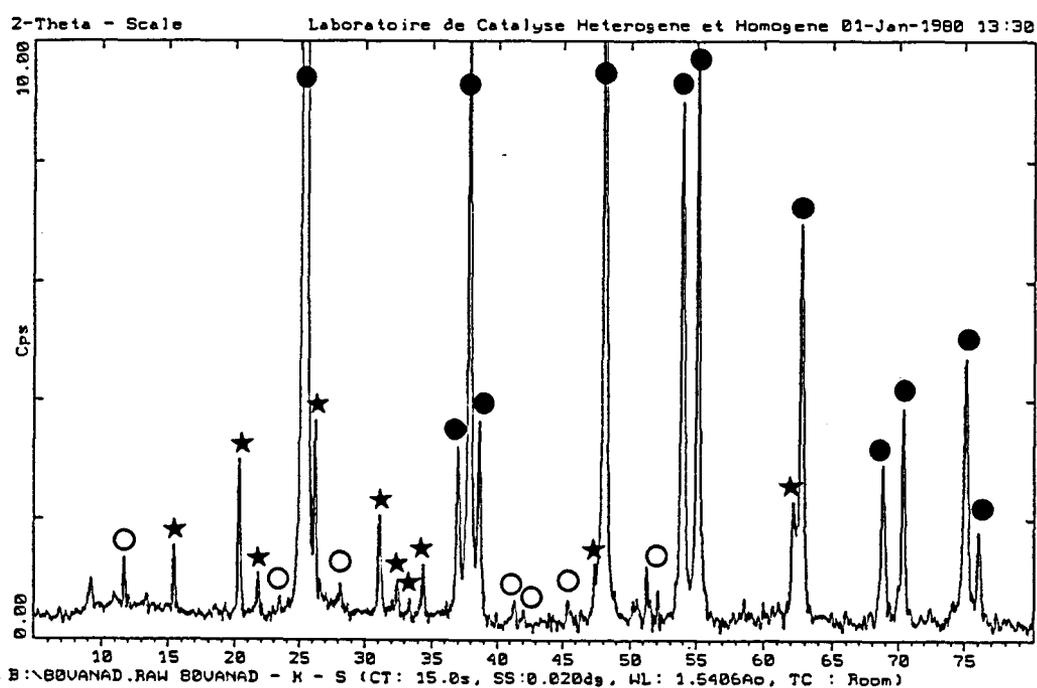


Figure V-6 : Diagramme de diffraction de rayons X de I 80 V 10 K

Le diagramme a été obtenu en considérant un pas de $0,02^\circ$
et un temps d'intégration par pas de 15 secondes.

V-C.3. Analyse par R.M.N. du ^{51}V

L'échantillon I80 V 10K a de ce fait été analysé par R.M.N. du ^{51}V . Son spectre est présenté sur la figure V-7.

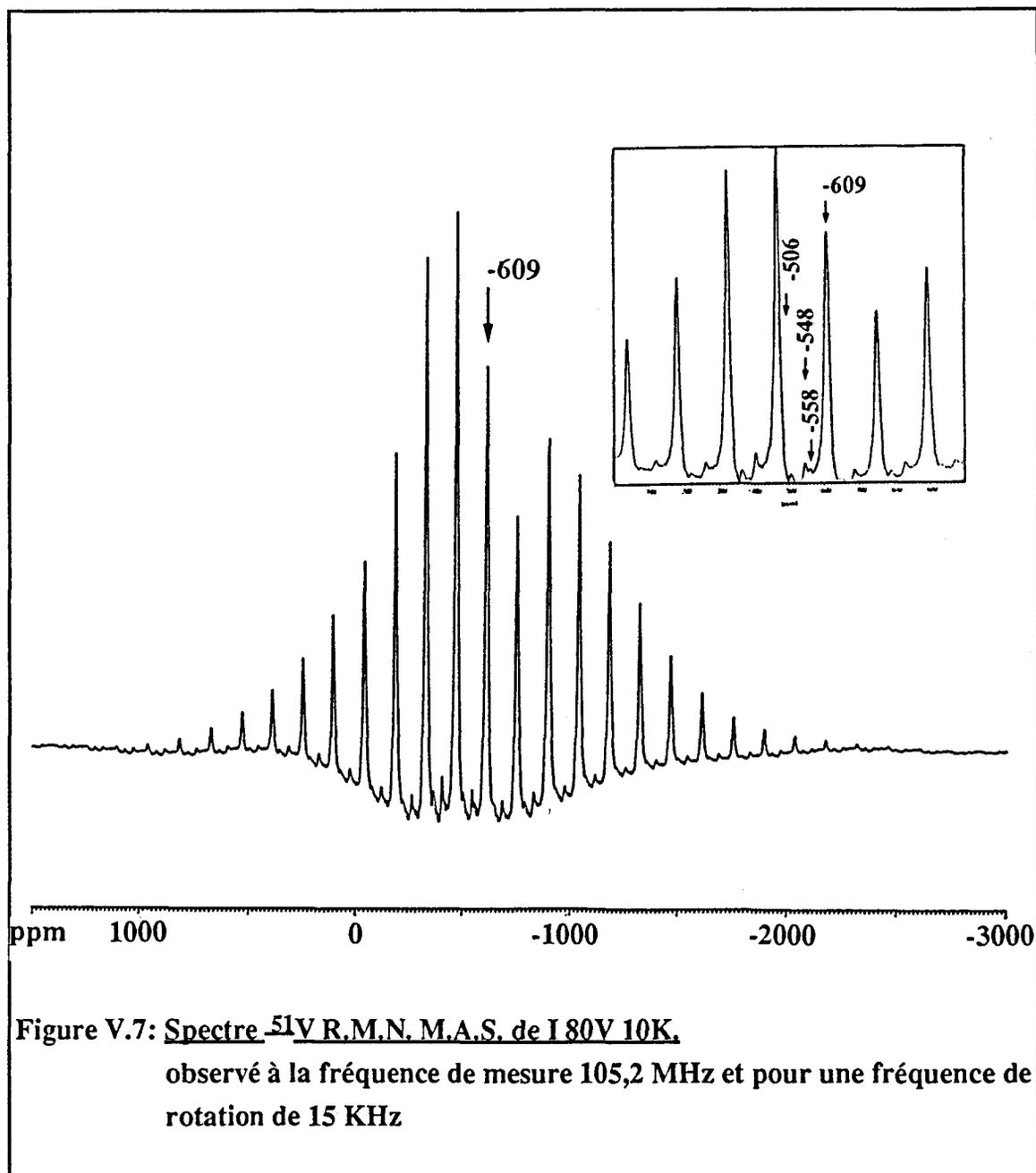


Figure V.7: Spectre ^{51}V R.M.N. M.A.S. de I80V 10K.

observé à la fréquence de mesure 105,2 MHz et pour une fréquence de rotation de 15 KHz

Quatre espèces de vanadium différentes peuvent être pointées pour cet échantillon. Conformément à la modélisation S.P.X. de la surface avec l'existence de "tours" de V_2O_5 , l'espèce relative au pentoxyde de vanadium apparaît majoritairement sur ce spectre. D'après l'élargissement de l'échelle des ppm présenté à l'intérieur du cadre, trois autres espèces sont clairement observables. Elles présentent des valeurs de

déplacement isotrope, qu'il est possible de déterminer avec précision: -506 ppm, -548 ppm et -558 ppm. Afin d'attribuer ces espèces à des composés définis et de tenter de lever ainsi l'incertitude sur la structure minoritaire détectée par diffraction de Rayons X, une étude de composés oxydes mixtes K-V est indispensable. Elle permettra une comparaison des caractéristiques entre les composés de référence et les catalyseurs étudiés par R.M.N.: Ti 2.5K3,6V, Ti₂,5K10V (chapitre IV) et I 80V10K.

Il peut être rappelé que G.T. Went et A.T Bell avaient adopté cette méthodologie dans le cadre de mesures Raman pour parvenir à leur représentation de l'oxyde de vanadium déposé sur anatase (figure I-1).

V-D. COMPOSES DE REFERENCE BRONZE OU VANADATE ALCALIN

Introduction.

Jusqu'à présent, l'effet du potassium s'est reflété sur le blocage des sites forts de l'anatase; cet effet est nuancé suivant l'ordre d'introduction des éléments K et V; toutefois, il limite de manière considérable l'interaction vanadium-support.

L'interaction vanadium-potassium paraît donc dominante, en particulier avec la détection de nouvelles espèces en R.M.N. du ⁵¹V. Les arrangements possibles entre ces deux éléments à l'état oxyde sont d'une part le bronze de vanadium alcalin et d'autre part, le vanadate alcalin. Afin de parvenir à l'identification de la forme stabilisée sur les catalyseurs étudiés, nous avons entrepris la synthèse et la caractérisation de ces types de composés dans le but de disposer de caractéristiques physico-chimiques de comparaison.

Comme il l'a été présenté dans la partie I-B.3., peu de travaux ont porté sur ce type d'identification sur des systèmes similaires et les moyens mis en oeuvre n'ont pas permis de décrire avec précision les arrangements K-VO_x existants. Pour l'étude présente principalement basée sur la R.M.N., le regroupement de caractéristiques sur les composés de référence peut déboucher sur l'obtention de données suffisantes pour préciser l'environnement du vanadium en interaction avec l'élément alcalin.

V-D.1. Synthèse des composés de référence.

L'obtention de composés vanadates définis est régie selon le diagramme de distribution des espèces V^{5+} en milieu aqueux en fonction du pH. Ce diagramme, proposé par C.F. Baës (12) est présenté dans la partie I-B.3. L'évolution de l'arrangement des espèces V^{5+} entre elles est concernée.

Les concepts chimiques sont différents pour les bronzes. Il s'agit d'une chimie d'intercalation. Les composés contiennent des ions vanadium dans les états +4 et +5 avec des stoechiométries différentes en accord avec la nature et le nombre de cations incorporés dans la matrice V_2O_5 . En effet, la réduction d'une partie des V^{5+} à l'état V^{4+} est imposée par le respect de la neutralité électrique. Il est rapporté dans la littérature que cette chimie d'intercalation est le meilleur moyen connu pour préparer des matériaux aux caractéristiques physiques particulières : magnétisme et conductivité (13 - 16) ou réactivité catalytique intéressante vis-à-vis de certaines réactions.

V-D.1.1. Synthèse de KVO_3 .

4,9 g de carbonate de potassium sont dissous à 70°C dans 200 ml d'eau sous agitation. 5 g de pentoxide de vanadium y sont dissous à leur tour à la même température (17). Ces masses sont choisies de façon à respecter le rapport atomique K/V = 1. Après refroidissement, le résidu solide est éliminé par filtration et on procède à la précipitation du filtrat à 0°C par addition d'éthanol absolu. Un solide jaune pâle est récupéré puis séché 24 heures sous vide et à froid et enfin calciné à 500°C pendant 4 heures. Une poudre blanche légèrement orangée est finalement obtenue.

V-D.1.2. Synthèse de KV_3O_8 .

Le métavanadate KVO_3 précédemment synthétisé est utilisé comme précurseur. 7,6 g en sont dissous dans 200 ml d'eau distillée à 70°C dans un ballon. A cette solution jaune pâle, 2,2 ml d'acide acétique sont introduits goutte à goutte sous agitation. Le pH est voisin de 4,8. La couleur de la solution devient orange et des agglomérats bruns se forment. L'ensemble est placé sous reflux à 85°C pendant 40 heures. La réaction peut s'écrire : $3 VO_3 + 2 H^+ \rightarrow V_3O_8 + H_2O$.

Le solide est récupéré par filtration, lavé à l'eau chaude puis séché à 95°C et enfin calciné à 400°C pendant 4 heures (18).

V-D.1.3. Synthèse de $K_3V_5O_{14}$.

5 g de KVO_3 sont dissous dans 100 ml d'eau à température ambiante. Goutte à goutte, on introduit de l'acide acétique de façon à ajuster le pH à 5,5. L'agitation magnétique est maintenue pendant deux heures.

La solution de couleur orange-rougeâtre est précipitée par addition d'éthanol absolu à 0°C, le solide est séché sous vide pendant 24 heures puis calciné à 400°C pendant 4 heures. Une poudre rouge est obtenue.

V-D.1.4. Synthèse d'un bronze $K_{0,51}V_2O_5$.

Le mode opératoire a été proposé par J.L. Parize (16). Il consiste en une réaction à l'état solide entre un oxyde de métal de transition et un sel alcalin susceptible de réduire l'oxyde mis en jeu.

10 g de V_2O_5 sont broyés et mélangés de façon homogène à 2,53 g de $K_2C_2O_4$, H_2O . La poudre est placée dans un réacteur pour subir un traitement thermique à 650°C pendant 4 heures sous flux d'azote. La vitesse de montée en température utilisée est de 100°C/heure.

V-D.2. Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont présentés sur les figures V-8, V-9, V-10 et V-11.

V-D.2.1. KVO_3 métavanadate

Une phase unique diffracte et correspond au fichier ASTM n° 33- 1052. La maille est orthorhombique et appartient au groupe d'espace $Pmab$. Quatre molécules constituent cette maille. Le vanadium est en environnement tétraédrique et ces tétraèdres sont reliés par deux oxygènes communs pour former des chaînes $(VO_3)_n^{n-}$ parallèlement à l'axe c (19-21)

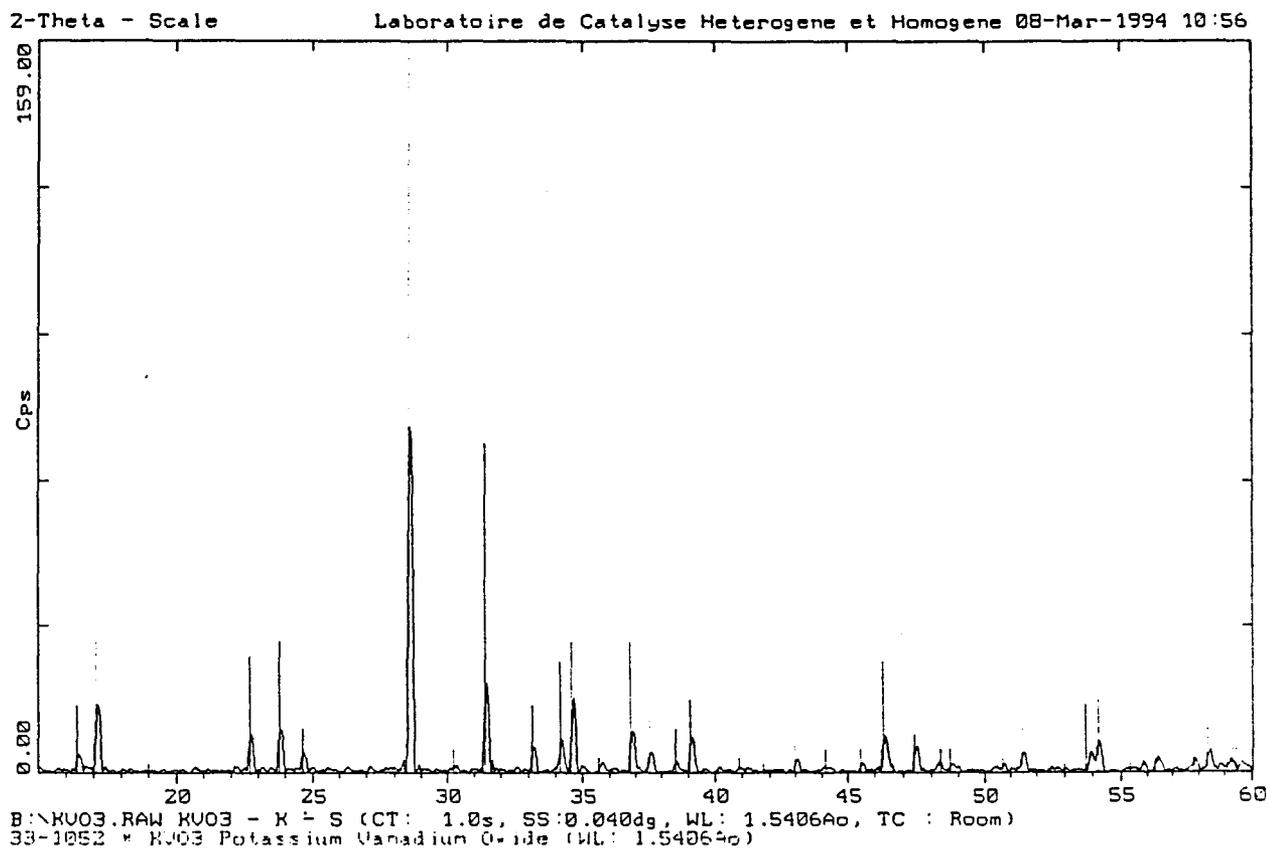


Figure V-8: Diagramme de diffraction de rayons X de KVO_3

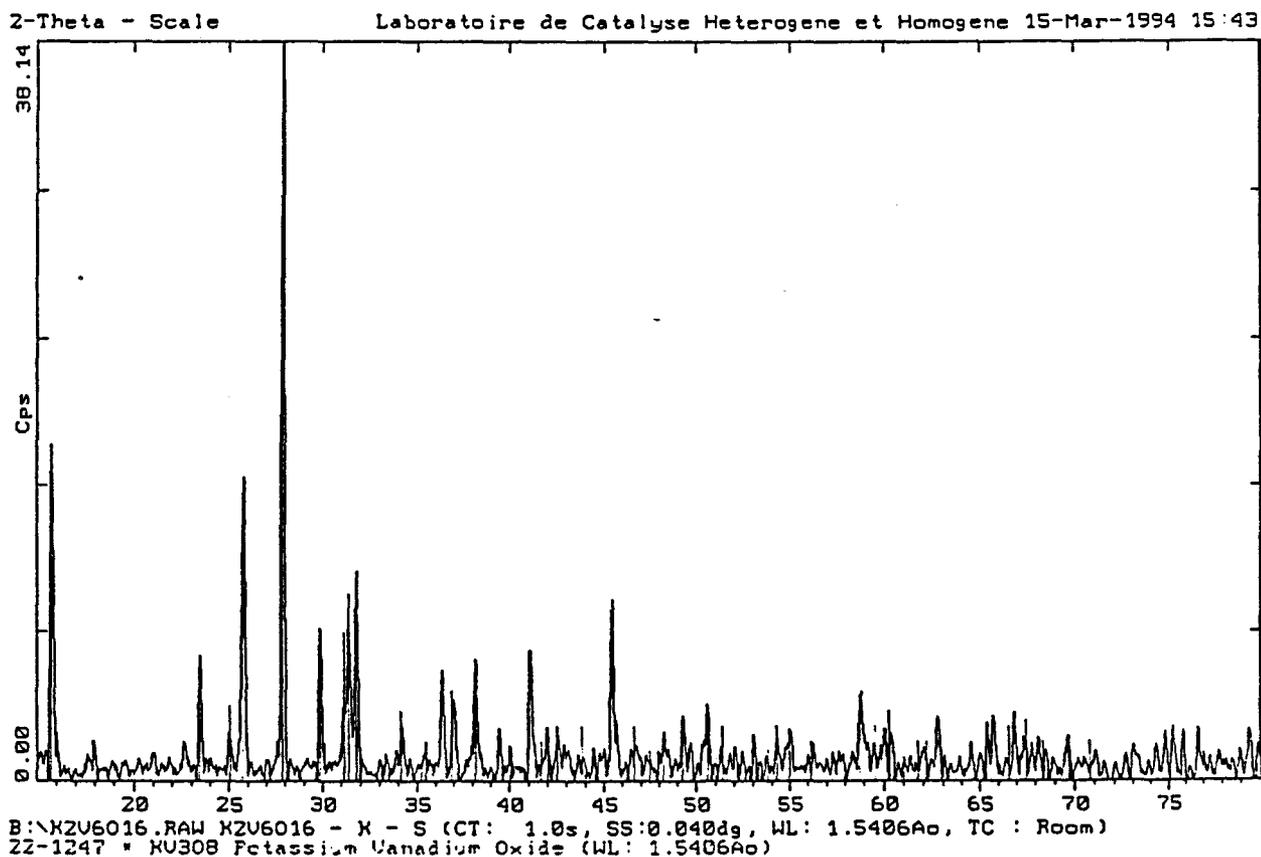


Figure V-9: Diagramme de diffraction de rayons X de KV_3O_8

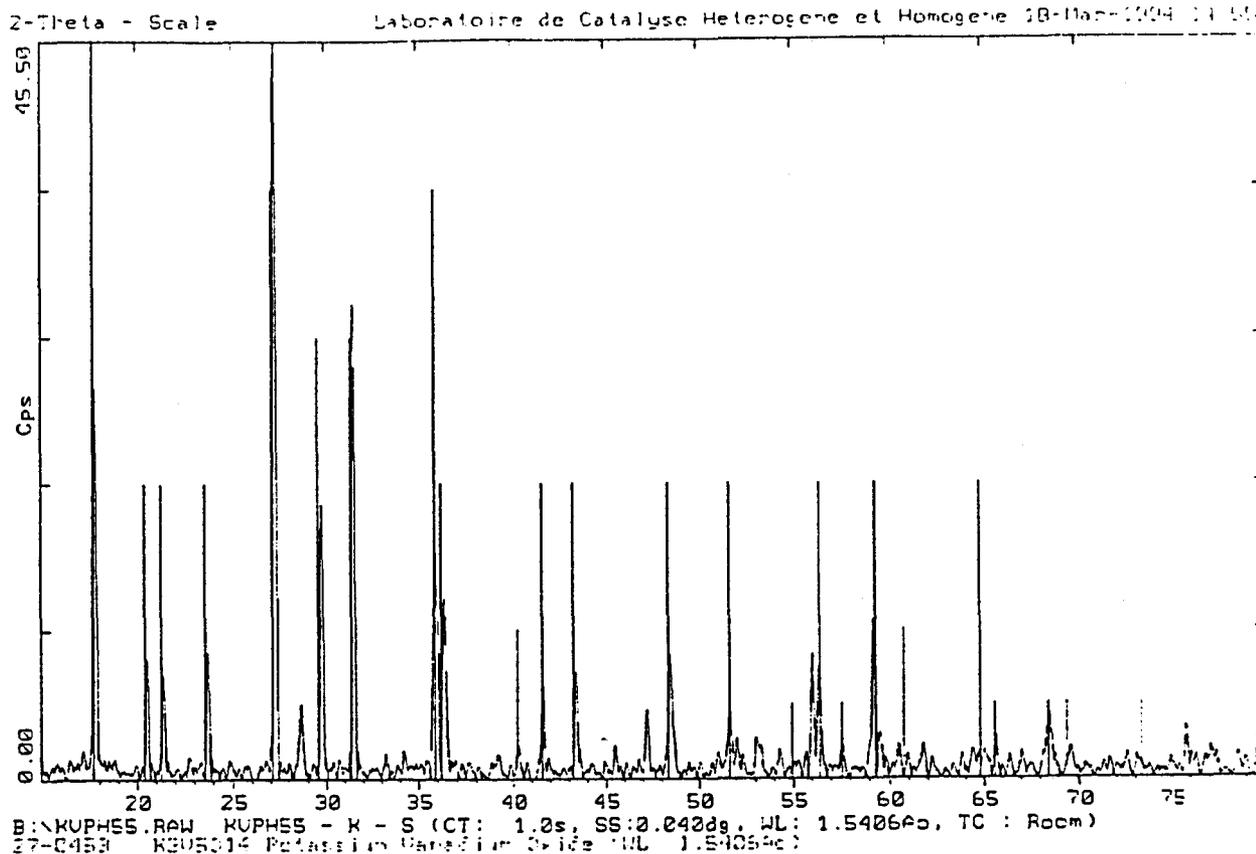


Figure V-10: Diagramme de diffraction de rayons X de $K_3V_5O_{14}$

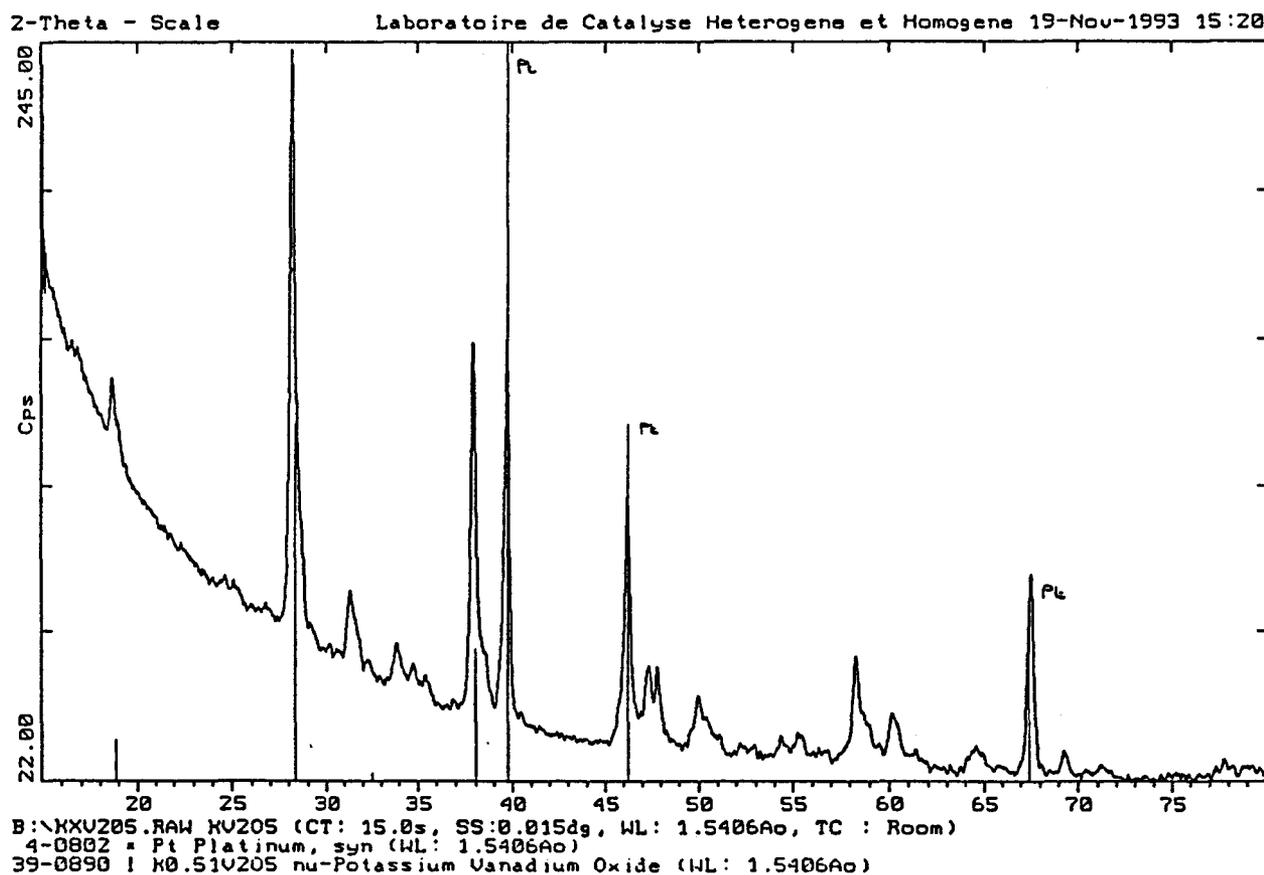


Figure V-11: Diagramme de diffraction de rayons X de $K_{0.51}V_2O_5$

V-D.2.2. KV_3O_8 .

La maille appartient au système monoclinique (fichier ASTM 22-1247) et au groupe d'espace $P2_1/m$. Deux molécules forment cette maille où les atomes de vanadium présentent des coordinances 5 et 6. Les atomes de vanadium forment des chaînes liées en zig zag combinées entre elles pour former des couches (22).

V-D.2.3. $K_3V_5O_{14}$

La maille est hexagonale (fichier ASTM 27 - 453) et appartient au groupe d'espace $P3_1m$. Les atomes de vanadium occupent deux positions : les premiers sont au coeur de bipyramides à base carrée. Les seconds, au centre de pyramides triangulaires. Elles sont liées entre elles sur une même couche au sein de cette structure lamellaire (23).

V-D.2.4. Bronze $K_{0,51}V_2O_5$

La phase majoritaire détectée correspond au fichier ASTM 39-890 et appartient au système monoclinique (17). Il s'agit d'une structure lamellaire et la maille fait intervenir en fait une double couche. La représentation a été proposée par J. Galy (24). Les atomes de potassium s'intercalent entre les feuillets.

V-D.3. Analyse S.P.X.

V-D.3.1. Aspect qualitatif.

Les résultats des mesures S.P.X. sont reportés dans le tableau V-12.

	Vanadates			Bronze
	KVO3	KV3O8	K3V5O14	K0.51V2O5
O1s	530	530	530	530
V2p1/2	524.4	524.6	524.4	524.4
V2p3/2	516.9	517.1	517.1	517.1
K2p1/2	295.3	295.4	295.3	294.7
K2p3/2	292.6	292.7	292.6	292.0

Tableau V-12: Analyse S.P.X., énergies de liaison des différents éléments détectés.

V-D.3.2. Aspect quantitatif

Le tableau V-13 présente les rapports atomiques superficiels calculés.

	Vanadates			Bronze
	KVO3	KV3O8	K3V5O14	K0.51V2O5
nK/nV	1.68	0.60	1.08	0.39
nO/nV	3.79	3.78	3.32	2.90
nO/nK	2.25	6.26	3.05	7.47

Tableau V-13: Analyse S.P.X., rapports atomiques superficiels.

V-D.3.3. Discussion

Pour les trois composés vanadates, l'énergie de liaison du niveau électronique $K2p_{3/2}$ est identique. En effectuant la comparaison avec le composé bronze, il apparaît une différence d'énergie de liaison de 0,6 eV.

L'énergie de liaison plus faible pour le composé bronze est logique si l'on considère l'incorporation du potassium dans le V_2O_5 . Ce phénomène impose la réduction de certains V^{5+} en V^{4+} ; L'existence d'une proportion conséquente d'espèces paramagnétiques a été contrôlée par R.P.E. Le potassium présente également un caractère moins positif, par rapport aux vanadates. Il est remarqué cependant qu'en surface, le vanadium possède une énergie de liaison typique de V^{5+} .

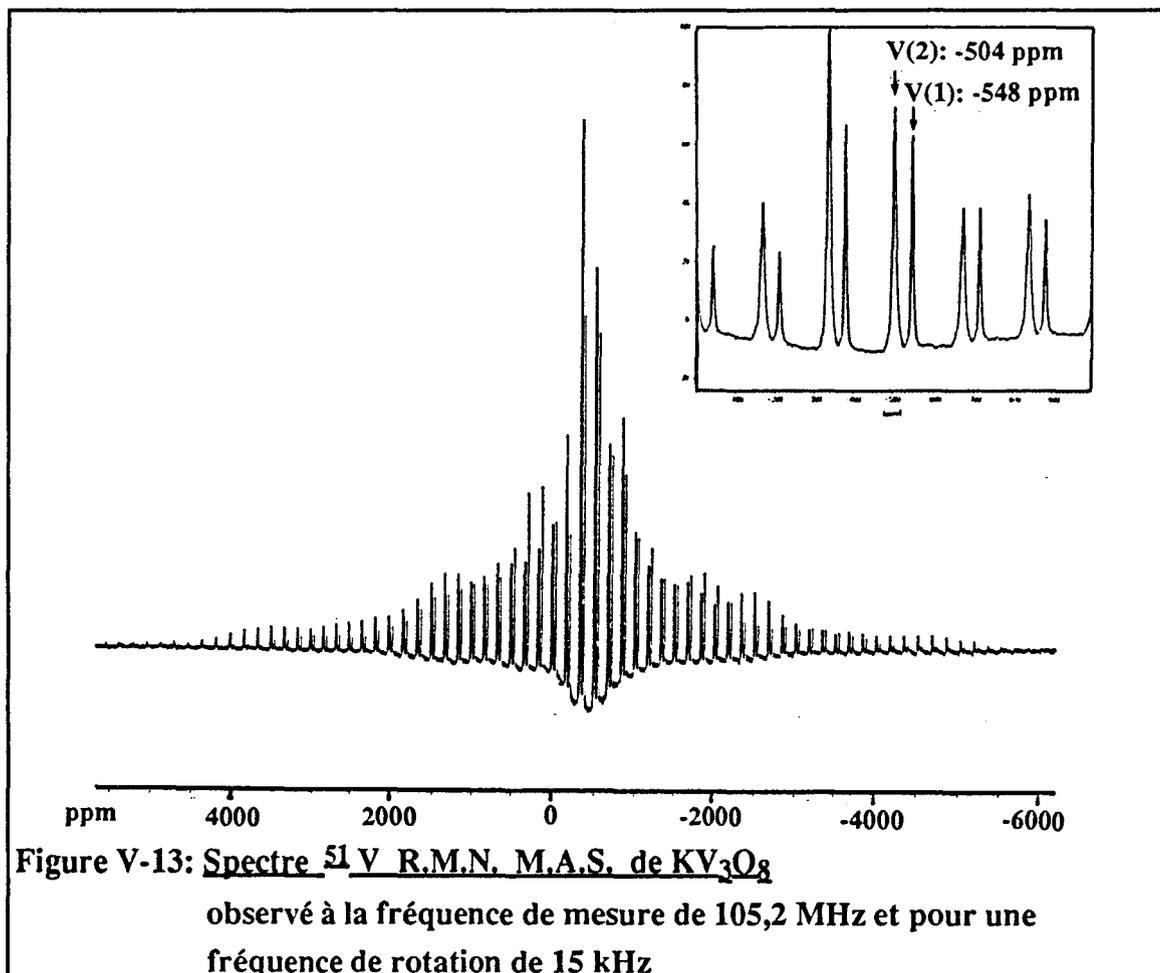
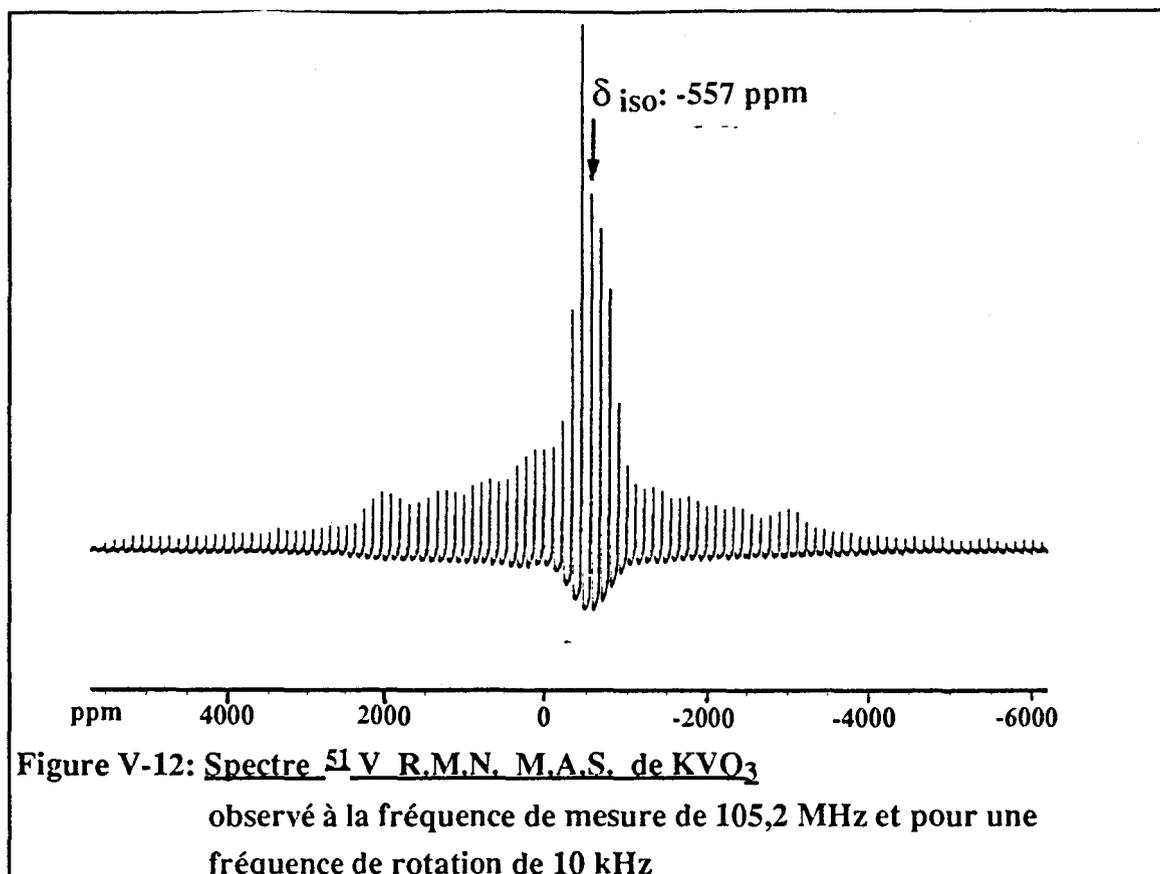
Quantitativement, les rapports atomiques présentés montrent pour chaque composé un enrichissement superficiel en potassium. Le même type de résultats a été obtenu par V.Soenen (25): par analyse S.P.X., des vanadates de magnésium présentent tous un enrichissement superficiel en alcalino-terreux.

V-D.4. Environnement du vanadium suivi par R.M.N. du ^{51}V

Les spectres obtenus sont présentés sur les figures V-12, V-13, V-14 et V-15. Les principales informations issues de ces spectres sont quant à elles regroupées dans le tableau V-14.

V-D.4.1. KVO_3

Le spectre obtenu présente une seule espèce vanadium dont le déplacement isotrope peut être pointé à - 556 ppm. Contrairement à la forme globale du spectre observée pour le pentoxyde de vanadium V_2O_5 (CSA important), seul un épaulement peu prononcé est visible pour KVO_3 . Il est le reflet d'une faible anisotropie de glissement chimique (CSA) en accord avec l'existence de tétraèdres peu distordus. En effet, la structure cristalline de KVO_3 contient des chaînes infinies de tétraèdres VO_4 liés entre eux par certains sommets. Une représentation est proposée ci-dessous sur la figure V-16.



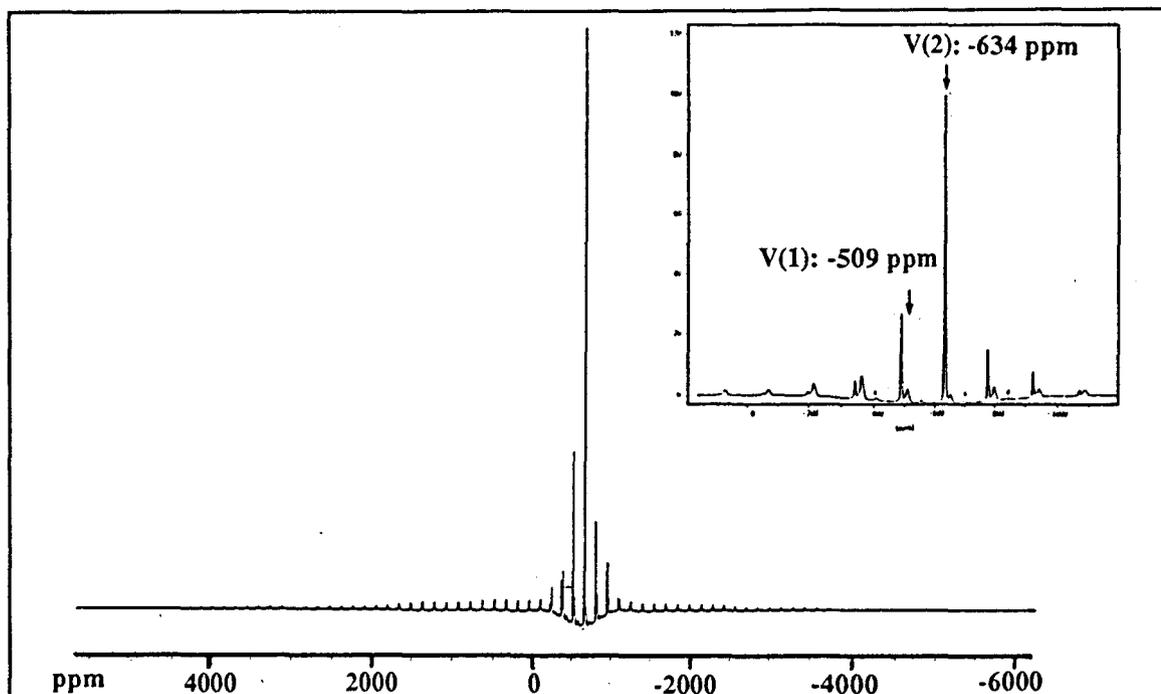


Figure V-14: Spectre ^{51}V R.M.N. M.A.S. de $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$

observé à la fréquence de mesure de 105,2 MHz et pour une
fréquence de rotation de 13 kHz

note: l'espèce présentant la plus faible intensité est attribuable à un reste de KVO_3 étant donné que ce sel a été utilisé comme précurseur de synthèse de $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$.

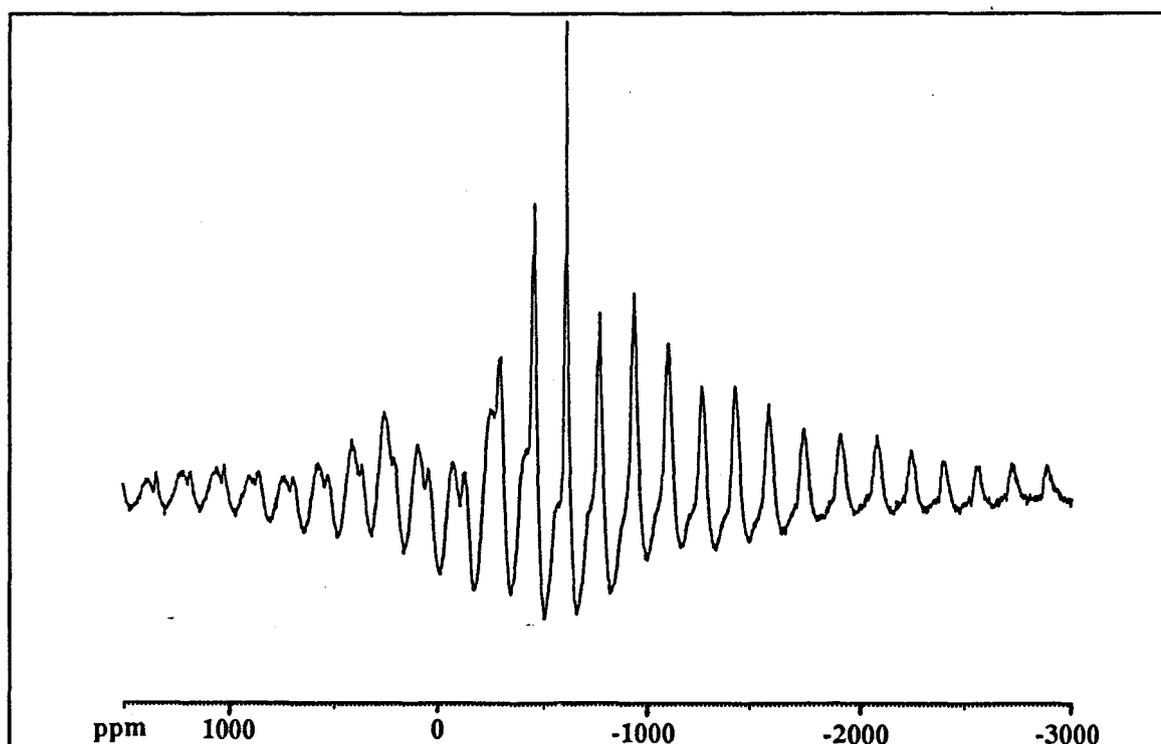


Figure V-15: Spectre ^{51}V R.M.N. M.A.S. de $\text{K}_{0.51}\text{V}_2\text{O}_5$

observé à la fréquence de mesure de 105,2 MHz et pour une
fréquence de rotation de 17 kHz

V-D.4.2 KV_3O_8

Deux types d'espèces, bien séparées sur le spectre, figurent dans ce composé. L'une V(1) est pointée à - 548 ppm et la seconde V(2) à - 504 ppm. L'origine de ces deux espèces provient de l'existence d'atomes non équivalents dans un rapport 1 pour 2 dans l'unité dissymétrique de la structure monoclinique de KV_3O_8 . La figure V-17 illustre à ce titre cette description.

L'espèce V(2) a l'environnement le plus distordu et présente en conséquence l'anisotropie de glissement chimique la plus grande des deux types de vanadium.

V-D.4.3. $K_3V_5O_{14}$

Le spectre de la figure V-14 présente deux espèces différentes. L'espèce V(1) présente un déplacement isotrope situé à - 634 ppm. Autour de cette raie, les bandes de rotation sont de faible intensité et la largeur du signal n'excède pas 1000 ppm. L'anisotropie de glissement chimique est faible et de par les paramètres déterminés (Tableau V-14), nous attribuons cette espèce au vanadium en environnement tétraédrique situé au coeur de la pyramide à base triangulaire dans la structure hexagonale de $K_3V_5O_{14}$ (figure V-18).

La deuxième espèce est pointée à - 509 ppm, elle est relative au vanadium en environnement octaédrique très peu distordu.

V-D.4.4. Bronze v- $K_{0,51}V_2O_5$

Le spectre correspondant à cette structure diffère de ceux obtenus pour les composés vanadates. Il paraît préférable de vouloir le comparer au spectre obtenu pour V_2O_5 , du fait que le principal phénomène est l'insertion du potassium entre les feuillets de V_2O_5 comme l'illustre la figure V-19.

Pour $K_{0,51}V_2O_5$, deux types de vanadium sont détectés par la R.M.N.

On remarque une espèce dont le déplacement isotrope δ_{iso} : - 617 ppm est très voisin de celui caractéristique de V_2O_5 δ_{iso} : - 609 ppm. Cette information correspond bien à la structure en feuillets conservée pour le bronze où une partie des pyramides

VO_5 présente un environnement similaire à V_2O_5 . Cependant, la largeur du signal montre une contribution quadripolaire plus importante dans ce cas, ce qui révèle l'action d'un gradient de champ électrique sur ces espèces VO_5 .

De ce spectre ressort une deuxième espèce dont la résonance se produit à une fréquence élevée par rapport à l'ensemble des composés étudiés dans ce travail.

Le déplacement isotrope est pointé à + 250 ppm. De telles valeurs de δ_{iso} sont obtenues en présence de phénomène de Knight shift (lié à la conduction électronique) ou d'espèces paramagnétiques. Dans les composés bronzes, une partie des atomes de vanadium sont à l'état d'oxydation +4. Le paramagnétisme occasionne donc cette observation qui met en évidence des atomes de V^{5+} ayant pour proche voisin des atomes V^{4+} .

Chaîne infinie de tétraèdres VO_4 liés entre eux par le sommet.
Espèce vanadium présentant un déplacement isotrope à -556 ppm.

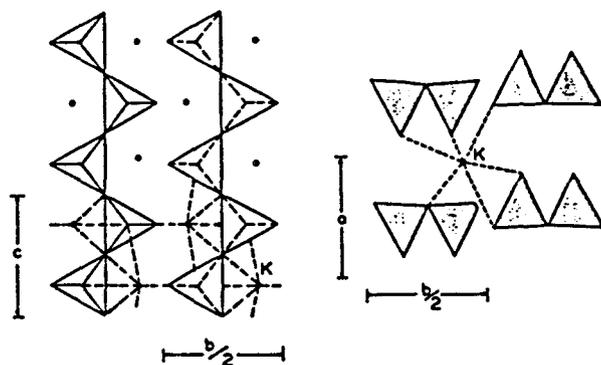
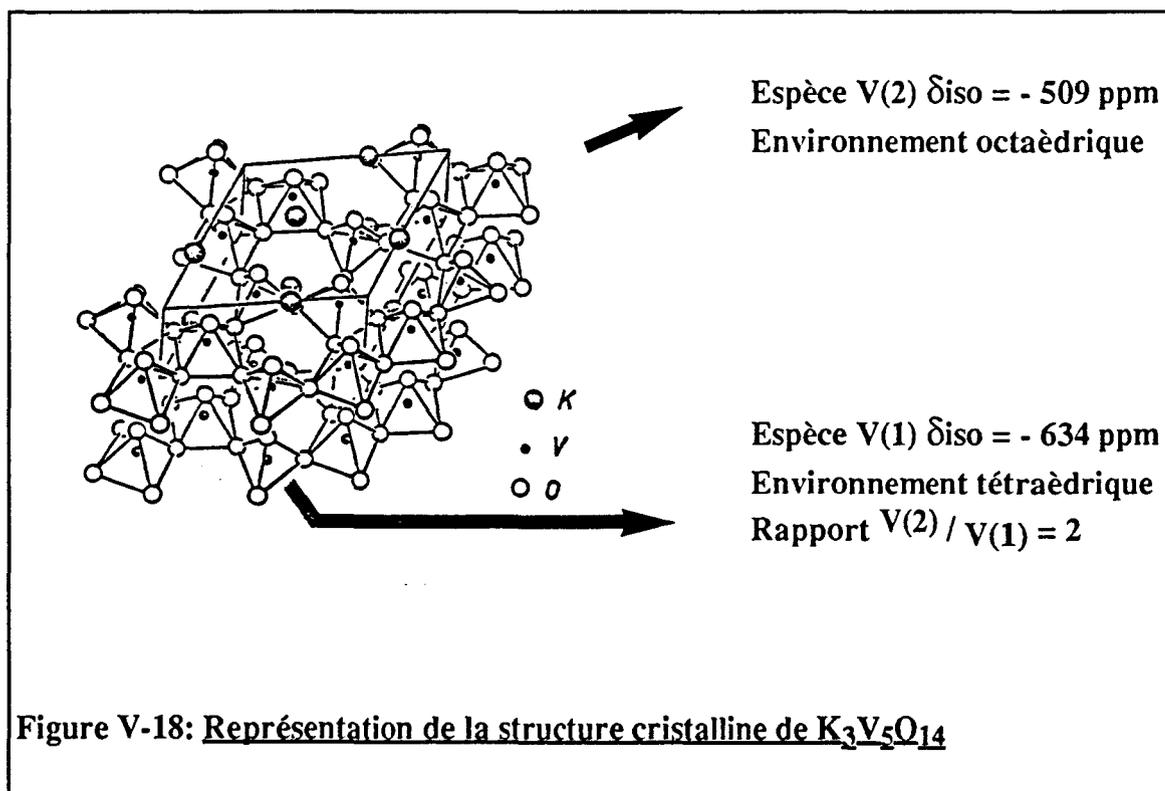
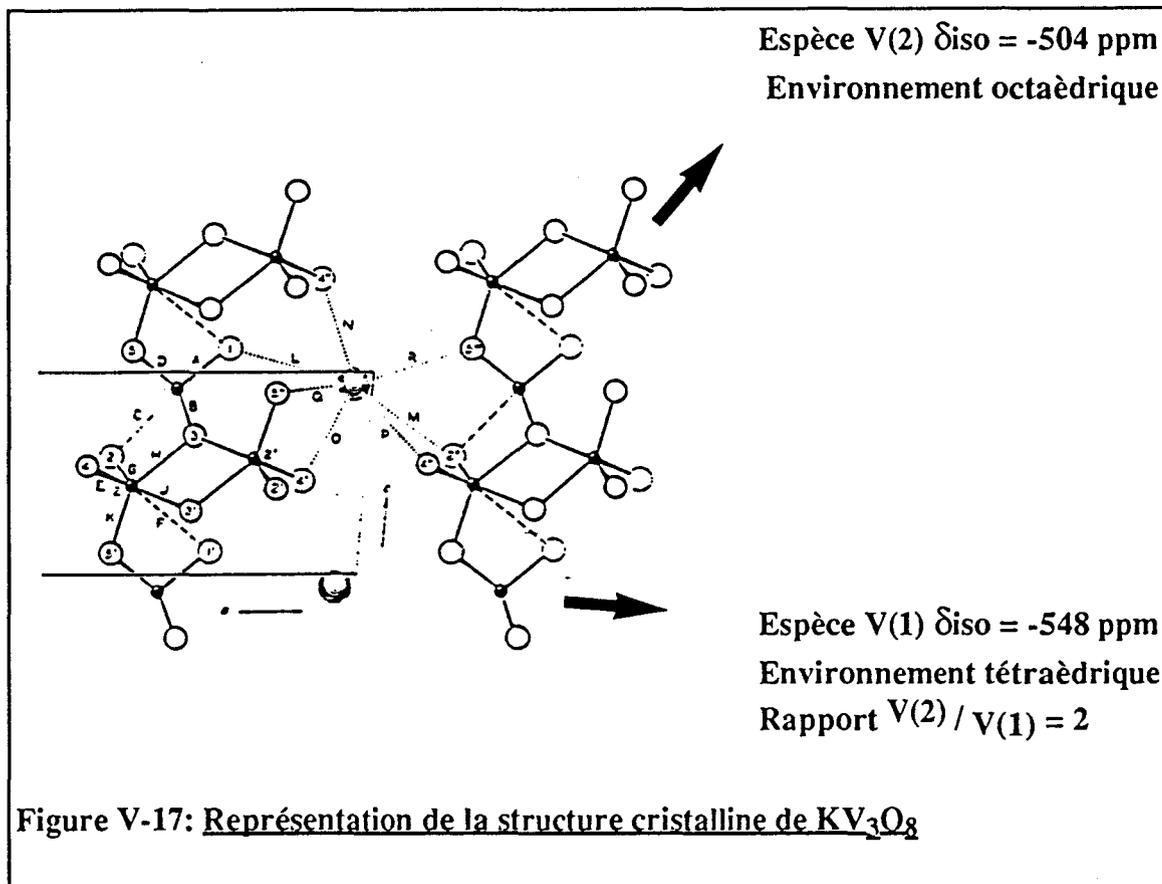


Figure V-16: Représentation de la structure cristalline de KVO_3



Intercalation des atomes de potassium entre les feuillets de V_2O_5 .
L'environnement d'une partie des cations V^{5+} est peu affecté; l'autre est influencée par la présence de 25% des atomes de V dans l'état d'oxydation +4.

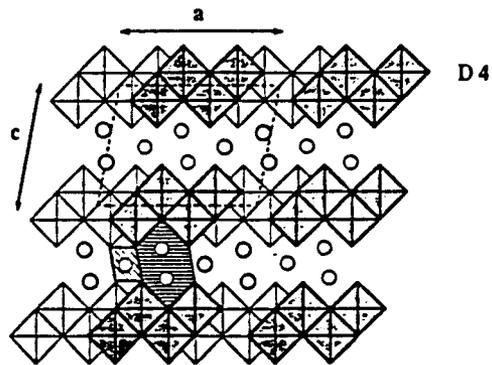


Figure V-19 : Représentation de la structure cristalline du bronze type $v-M_xV_2O_5$

V-E. COMPARAISON DES CATALYSEURS $\text{VO}_x\text{K} / \text{TiO}_2$ AVEC LES COMPOSES DE REFERENCE

V-E. 1 Comparaison à partir des données RMN

La comparaison des données du tableau V-14 permet d'établir plusieurs remarques:

- L'espèce 2 détectée sur les trois solides se rapproche de celle présente dans KVO_3 . La valeur du déplacement chimique est quasiment identique et la forme du signal relatif à cette espèce sur le spectre de Ti 2,5K 3,6V est similaire.

L'espèce 2 présente donc un environnement tétraédrique peu distordu. De l'échantillon TV3,7 à Ti 2,5K 3,6V, une espèce tétraédrique pour le vanadium est stabilisée dans les deux cas; nous démontrons ainsi que le potassium est disposé à la proximité des tétraèdres VO_3 et exercent très probablement sur ceux-ci un gradient de champ électrique. La constante quadripolaire de KVO_3 $C_Q = 4,20$ MHz constitue en effet le paramètre indicateur de ce phénomène.

- En se fiant au diagramme de DRX de I 80V 10K, l'identification de la nouvelle structure cristalline observée et composée de vanadium et potassium n'était pas définie entre KV_3O_8 et un composé bronze K.V.O (chap.V-C.2.). En revanche, par ^{51}V R.M.N., les deux espèces vanadium observées sur I80V 10K présentent des déplacements isotropes δ_{ISO} à -506 ppm et -548 ppm; ces mêmes valeurs caractérisent en effet le composé KV_3O_8 (tableau V-13).

ESPECES	Ti2,5K3,6V	Ti2,5K20V	I80V10K
Espèce octa. $\delta_{iso} = - 609$ ppm	déTECTÉE	majoritaire	majoritaire
Espèce 1 $\delta_{iso} = - 532$ ppm	majoritaire	déTECTÉE	non
Espèce 2 $\delta_{iso} = - 552$ ppm	déTECTÉE	déTECTÉE	déTECTÉE
$\delta_{iso} = - 506$ ppm	-----	-----	bien défini
$\delta_{iso} = - 548$ ppm	-----	-----	bien défini
V ⁵⁺ amorphe	inexistant	massif large	minime

COMPOSES	C _Q (MHz)	η_Q	δ_σ (ppm)	η_σ	δ_{iso} (ppm)	Référence
KVO ₃	4,20 ± 0,10	0,80 ± 0,05	290 ± 5	0,65 ± 0,03	-553	J. Skibsted (26)
KV ₃ O ₈ V(1) V(2)	2,45 ± 0,10 3,03 ± 0,10	0,44 ± 0,03 0,89 ± 0,03	405 ± 5 459 ± 5	0,00 ± 0,07 0,00 ± 0,07	-548 -510	J. Skibsted (26)
K ₃ V ₅ O ₁₄ V(1) V(2)						ce travail
V ₂ O ₅	0,83 ± 0,022	0,06 ± 0,08	961 ± 10	0,28 ± 0,06	-609	C. Fernandez (27)
V ₂ O ₅	0,80 ± 0,020	0,00 ± 0,05	967 ± 5	0,11 ± 0,05	-609	J. Skibsted (28)
VO _x /TiO ₂ (TV3,7)			300 - 400		-570	ce travail

Tableau V-14: Résultats des caractéristiques R.M.N pour les échantillons étudiés.

Par ailleurs, il est important de noter que la stabilisation d'une structure bronze ne peut être envisagée car ce type de composé présente en R.M.N. une information particulière liée à l'existence d'entités paramagnétiques, à savoir, l'apparition d'un signal situé à une valeur faible de fréquence. Dans aucun cas, cette particularité n'a été détectée sur les catalyseurs.

Ainsi, par R.M.N. de ^{51}V à l'état solide, la comparaison des catalyseurs avec des composés de référence K.V.O permet de démontrer la stabilisation d'un vanadate de potassium KV_3O_8 sur le catalyseur à forte teneur en vanadium et potassium.

V-E.2 Comparaison à partir des données SPX.

Sur le système K / TiO_2 , il a été observé l'augmentation progressive du rapport K/Ti en fonction de l'ajout de l'alcalin. Ainsi pour un solide à $10 \text{ K}/\text{nm}^2$, $n\text{K}/n\text{Ti} = 0,185$. Le potassium tend alors à se retrouver intégralement sur la surface du support oxyde. Il se répartit vraisemblablement sous forme de couches pouvant présenter une structure analogue à K_2O aux fortes teneurs.

Sur les $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ modifiés par K^+ , il est particulier de remarquer que les rapports K/V et K/Ti demeurent constants quelque soit le recouvrement de potassium. On aurait pu, en effet, s'attendre à une augmentation de ces valeurs. Cependant, le rapport $n\text{K} / n\text{Ti}$ atteint la moitié de celui obtenu sur les solides K/TiO_2 pour un même taux de recouvrement.

Une partie du potassium ne reste donc pas sur les couches superficielles du système de la même façon que sur l'anatase seule. Ces données s'interprètent par l'entrée du potassium à l'intérieur des tours de V_2O_5 selon le modèle de dispersion proposé. Cette observation SPX traduit en fait l'arrangement potassium - vanadium stabilisé.

V-F. RESULTATS CATALYTIQUES.

V-F.1. Influence de la teneur en vanadium et potassium.

V-F.1.1. Résultats.

Les échantillons I 20V2,5K, I 40V5K et I 80V10K ont été testés à la température de 400°C. Dans le tableau V-15, sont reportés les résultats obtenus dans les conditions systématiques de test: 5% C₃H₈, 15% O₂ et 80% N₂.

Catalyseurs	I 20V 2,5K	I 40V 5K	I 80V 10K
Conv. C ₃ H ₈ (%)	14	13,1	10,1
Sél. C ₃ H ₆ (%)	35,5	24,2	25,2
Rdt. C ₃ H ₆	4,97	3,17	2,54
CO/CO ₂	0,95	0,69	0,7
Conv.O ₂	14,3	16,2	10,1

Tableau V-15: Résultats catalytiques à 400°C : 5% C₃H₈, 15% O₂ et 80% N₂

V-F.1.2. Analyse

Il est observé une diminution sensible de la conversion du propane avec l'élévation de la teneur en VO_x et K⁺ et de plus l'obtention d'une plus forte sélectivité également pour l'échantillon I 20V 2,5K.

Les mesures S.P.X. et l'application du modèle de distribution de la phase VO_x ont montré le masquage de l'oxyde de titane pour les trois échantillons considérés lorsque les teneurs en vanadium et potassium augmentaient; de même, l'entrée des cations K⁺ dans la tour de V₂O₅ est observée.

Ainsi, la diminution de l'activité catalytique, notable sur l'échantillon I 80V 10K, peut s'expliquer par le fait que moins de sites en interaction avec l'anatase sont accessibles à la molécule d'hydrocarbure. Par ailleurs, l'élément alcalin réarrangé sous la forme d'un vanadate pourrait influencer les atomes d'oxygène jusqu'à empêcher leur mobilité pour l'obtention de l'oxydation sélective des alcanes, tel que l'ont montré S. Owen et coll. (29) sur des composés vanadates. **C'est pourquoi, l'existence d'une part de sites, en forte interaction avec le support et d'autre part de sites modifiés par la présence de potassium constitue un paramètre important pour aboutir à un compromis activité-sélectivité sur les catalyseurs.**

V-F. 2. Effet de la pression partielle d'oxygène en test O.D.H. du propane.

D'après les connaissances acquises sur l'aspect mécanistique de la réaction (30), les faibles sélectivités obtenues en propène proviennent des processus d'oxydation successifs de la molécule de C_3H_6 formée, pour donner les produits d'oxydation totale CO et CO_2 . Il peut être suggéré que l'optimisation du pourcentage d'oxygène introduit dans le mélange réactionnel puisse limiter cette seconde réaction.

V-F.2.1. Diminution de la pression partielle d'oxygène: résultats

En un premier temps, les résultats obtenus à $400^\circ C$ pour les mêmes échantillons I 20V 2,5K, I40V 5K et I80V10K sont présentés dans le tableau V-16 lorsque la pression partielle d'oxygène a été diminuée pour se placer à : 5% C_3H_8 , 5% O_2 et 90% N_2 .

V-F.2.2. Analyse.

Tout d'abord, il est observé une diminution de la conversion du propane comparativement aux tests pratiqués avec un pourcentage d'oxygène égal à 15%. Toutefois, au regard des sélectivités et rendements en propène accrus dans ces conditions, nous montrons qu'il est possible de parvenir à limiter la dégradation du propène, soit donc éviter son oxydation lorsqu'il est fortement adsorbé sur la surface du catalyseur ou lorsque la réoxydation du site actif s'effectue directement par l'oxygène gazeux (31). Limiter le pourcentage d'oxygène tend à atténuer ces phénomènes.

Catalyseurs	I 20V 2,5K	I 40V 5K	I 80V 10K
Conv. C ₃ H ₈ (%)	12,1	10,9	8,6
Sél. C ₃ H ₆ (%)	45,9	29,5	33,3
Rdt. C ₃ H ₆	5,55	3,21	2,86
CO/CO ₂	1,3	0,6	0,7
Conv.O ₂	28,8	28,4	22,3

Tableau V-16: Résultats catalytiques à 400°C : 5% C₃H₈, 5% O₂ et 90% N₂

Dans le but d'apprécier l'optimum des performances catalytiques sur l'échantillon I 20V 2,5K, il a été suivi l'évolution du comportement catalytique de l'échantillon sur une gamme allant de 3 à 13% d'oxygène présent dans le mélange réactionnel.

V-F. 2.3. Optimisation du rendement en propène sur l'échantillon I 20V 2,5K.

P O ₂	3%	4%	5%	7%	9%	11%	13%
Pt chaud (°C)	454	457	459	461	462	465	464
cv. C ₃ H ₈ (%)	22.63	27.5	33	41.4	52.54	56.6	54.6
cv.O ₂	100	100	100	100	100	96.1	79.6
S.C ₃ H ₆	36.2	30.9	28	21.6	15.4	12.2	11.4
Rdt.C ₃ H ₆	8.2	8.49	9.24	8.95	8.1	6.88	6.22
CO/CO ₂	1.46	1.37	1.34	1.38	1.38	1.4	1.42

Tableau V-17: Effet de la pression partielle d'oxygène à 450°C sur I20V 2,5K.

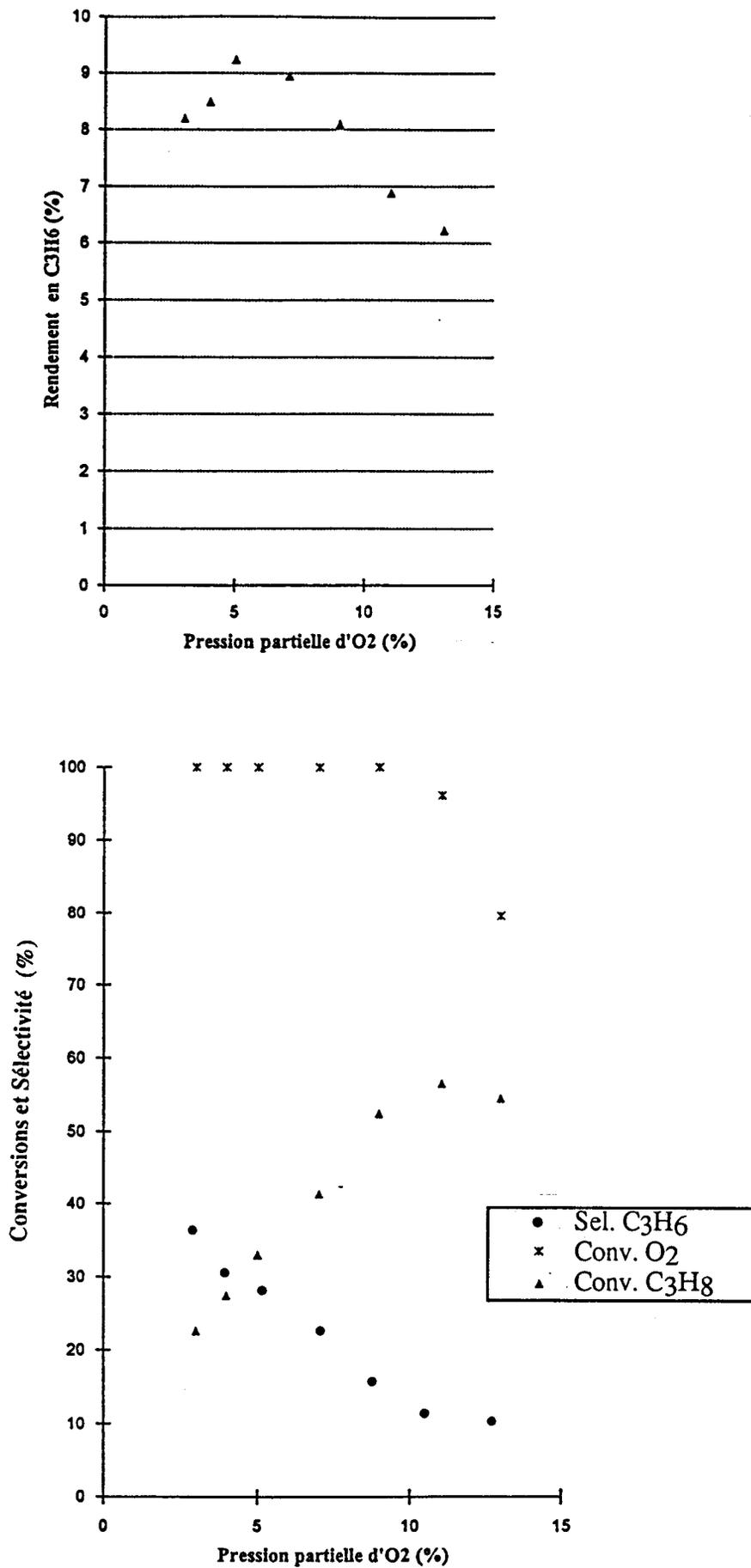


Figure V-20: Evolution des résultats catalytiques en fonction de la pression partielle d'oxygène à 450°C sur I20V 2.5K.

CONCLUSION

Même après la calcination des solides, les atomes de potassium et de vanadium sont disposés sur la surface selon leur ordre de dépôt. Imprégné sur V_2O_5 / anatase, le potassium présente un caractère cationique plus prononcé que lorsqu'il est déposé préalablement sur le support TiO_2 , ce qui tend à montrer la stabilisation de liaisons V-O-K pour les premiers et plutôt le maintien d'interactions Ti-O-K pour les seconds.

L'interaction phase VO_x -support est plus marquée lorsque le vanadium est déposé en premier sur l'anatase pure, et ceci permet de fournir une activité catalytique sensiblement accrue.

Sur des échantillons à relativement forte teneur en vanadium (2 à 8 monocouches de VO_x), l'introduction de potassium augmente la dispersion du vanadium sur la monocouche de VO_x existante. Ce phénomène s'explique par l'introduction du potassium au coeur des "tours" de V_2O_5 conduisant à la formation d'un vanadate de potassium KV_3O_8 .

Ce réarrangement structural n'est pas favorable à l'amélioration des propriétés catalytiques. L'optimum est obtenu sur un échantillon comportant 20 atomes de vanadium par nm^2 puis recouvert par 2,5 K / nm^2 . La limitation du pourcentage d'oxygène introduit en test a également permis de favoriser l'action des espèces oxygène actives de type O^{2-} provenant du réseau et de limiter l'oxydation de C_3H_6 en produits d'oxydation totale.

Références du chapitre V

- 1- A.Davidson, B.Morin, M.Che; Colloids and Surface, A: Physicochem. and Eng. Aspects, 1993,72, 245-255.
- 2- P.Tougne, A.P. Legrand, C.Sanchez, J.Livage; J. Phys. Chem. Solids; 1981, 42,101.
- 3- D.Ballataud, E.Bordes, P.Courtine; Mater. Res. Bull.; 1982, 14, 519.
- 4- P.Mériaudeau, J.Vedrine; Nouv. J. Chim.; 1977, 2, 133.
- 5- F. Kubec, F. Sroukek; J. Chem. Phys.; 1972, 57, 1660.
- 6- O.M.Ilyinich, A.A. Ivanov, M.I.Kurbatova; React. Kinet. Catal. Lett., 1983, 22, 55.
- 7- carbone
- 8- C. Morterra, A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Fiscaro; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982,78, 2649-2659.
- 9- J. Mendiàdua, Y. Barbaux, L.Gengembre, J.P. Bonnelle, B.Grzybowska, M.Gasior; Bull. Polish Ac. Sci. Chem.; 1987, 35 (5-6), 213.
- 10- A.D. Kelmers ; J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 21, 45-48
- 11- M. Vandenborre, C. Sanchez, A. Politi, Nouv. J. Chim. 1985, 9, 511
- 12- C.F.Baës and R.E. Mesmer; The hydrolysis of cations; Wiley: New York, 1970.
- 13- D. Guseinov, E.F. Bagirzade, S.N. Mustafaeva, E.G. Abdullaer, Inorg. Mater 1986, 22, 1524
- 14- F.R. Gramble, J.M. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F.T. Disalvo, J.M. Geballe, Science 1971, 493
- 15- M.S. Dresselhauss, Physics Today 1984, 60

- 16- J.L. Parize, A. Medouar, J.M. Savariault, D. Ballivet Tkatchenko, J. Galy Mater. Res. Bull 1989, 24, 1147 - 1153
- 17- A.K. Sen Gupta, Z. Anorg. Algem. Chem. 1960, 304, 328
- 18- I. Lukacs, C. Strusievici, C. Liteanu, Revue Roumaine de Chimie 1968, 13, 95-103
- 19- F.C. Hawthorne and C. Calvo, J. of Solid State Chemistry, 1977, 22, 157-170
- 20- S.D. Gornostansky and C.V. Stager, J. Chem. Phys. 1968, vol. 48 p 1416
- 21- M. Ganne, Y. Piffard et M. Tournoux ; Can. J. Chemistry, 1974, 52, 3539
- 22- H.T. Evans, S. Block ; Inorg. Chem., 1966, 5, 1808.
- 23- A.M. Byström, H.T. Evans ; Acta Chemica Scandinavica, 1959, 13, 377-394
- 24- J. Galy, Journal of solid State Chemistry 1992, 100, 229 - 245
- 25- V. Soenen; Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon, 1991.
- 26- J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen; J. Amer. Chem. Soc., 1993, 115, 7351.
- 27- C. Fernandez, P. Bodart, J.P. Amoureux; Solid State Nucl. Magn. Reson.; 1994, 3, 79-91.
- 28- J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jakobsen; Chem. phys. Letters; 1992, 188, 231.
- 29- O.S. Owen, H.H. Kung; J. of Molecular Catal.; 1993, 79, 265-284.
- 30- N. Boisdrion; Thèse n° ordre 784, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois; 1991.
- 31- B. Grzybowska, R. Grybowski, K. Wiczlo; soumis.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était axé sur la compréhension de l'effet du potassium incorporé au système catalytique V_2O_5 / anatase. Nous avons insisté sur la phase de caractérisation des solides modifiés par le potassium puis suivi la répercussion de la modification dans le test d'oxydéshydrogénation du propane en propène.

Sur l'anatase pure, une monocouche d'oxyde de vanadium VO_x est atteinte pour un recouvrement de la surface par 10 atomes de V/nm^2 . Les premiers 35% de la surface sont occupés par des atomes de vanadium en environnement tétraédrique. Le reste de la surface est occupé par des atomes de vanadium en environnement octaédrique distordu assemblés sous forme de chaînes V-O-V.

En test catalytique, l'espèce vanadium en symétrie tétraédrique est relativement sélective en propène car les atomes d'oxygène présentent une mobilité limitée et cette caractéristique évite le phénomène d'oxydation successive du produit pour donner CO_x . A l'inverse, lorsque la majeure partie des espèces vanadium se trouvent en symétrie octaédrique, la sélectivité en propène diminue par une mobilité excessive des atomes d'oxygène.

L'augmentation de la teneur en phase active VO_x peut pourtant mener à l'amélioration des propriétés catalytiques à condition de contrôler les propriétés superficielles des solides. Nous avons montré que la présence de potassium permettait de rapprocher les propriétés de V_2O_5 / anatase des exigences de la réaction d'O.D.H. du propane en propène.

LES EFFETS DU POTASSIUM

Nous avons défini qu'un recouvrement homogène de potassium sur l'anatase était atteint pour une teneur de 2,5 atomes de K/nm^2 (soit 0,4% en masse de K^+ sur l'anatase de $26m^2/g$).



Le potassium entraîne la modification de la phase VOx supportée:

- En dessous de la monocouche VOx, il ne limite pas la dispersion de l'oxyde de vanadium; et au contraire, une plus grande distribution de l'oxyde de vanadium sur l'anatase est observée pour les recouvrements supérieurs à celui de la monocouche.

- D'un point de vue structural, le potassium limite l'interaction VOx-anatase et modifie en partie l'environnement des atomes de vanadium. Ces derniers faits s'interprètent par une interaction du potassium envers l'oxyde de vanadium supérieure à celle exercée envers l'oxyde de titane.

- D'un point de vue réactivité, le potassium comble une partie des sites actifs d'oxygène mais favorise la stabilisation de l'espèce O²⁻ par rapport à l'espèce O⁻ par la diminution de la barrière de potentiel.

En test catalytique, une diminution de l'activité est obtenue en raison de l'interaction VOx-support plus faible mais se trouve compensée avec l'obtention de meilleures sélectivités en propène.

Les performances catalytiques passent par un maximum quand les teneurs en vanadium et potassium augmentent. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur l'échantillon recouvert par 20 V/ nm² puis 2,5 K/ nm² et lorsque le pourcentage d'oxygène introduit en test était limité à 5%.

Pour de plus fortes teneurs en vanadium et potassium, la modification du catalyseur conduit à la stabilisation d'un composé vanadate alcalin de structure KV₃O₈. Sa présence s'avère défavorable pour le maintien de propriétés catalytiques intéressantes dans la réaction d'oxydéshydrogénation du propane en propène.

