

5
n° d'ordre:

ga 20104214
THESE



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Agnès MONNIER

Ingénieur E.N.S.C.L.

"Oxydation sélective du propane et de l'isobutane sur les hétéropolyanions"

Soutenance le 10 juillet 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:	P. COURTINE	Rapporteur et Président du jury
	F. TRIFIRO	Rapporteur
	Y. BARBAUX	Examineur
	G. HECQUET	Examineur
	D. VANHOVE	Examineur
	B. GRZYBOWSKA	Examineur
	M. FOURNIER	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. N°402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et au Centre de Recherche Nord d'ELF-ATOCHEM à Mazingarbe.

Je remercie la société ELF-ATOCHEM et la Région Nord-Pas-de-Calais pour leur appui financier qui a permis la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Mademoiselle Yolande Barbaux, professeur à l'Université d'Artois, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétence. Je lui suis très reconnaissante de l'aide scientifique qu'elle m'a apportée et de ses grandes qualités humaines.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également à Louise Duhamel, chargée de recherche 1ère classe, pour son apport scientifique qui a permis de faire avancer ce travail dans le bon sens. Je lui suis aussi très reconnaissante de sa grande disponibilité et de son soutien moral.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Pierre Coutine, Professeur à l'U.T.C. de Compiègne et de Monsieur Ferrucio Trifiro', Professeur à l'Université de Bologne (Italie). Je les remercie d'avoir bien voulu juger cette thèse et de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Monsieur Gérard Hecquet, Directeur de Recherche chez Elf-Atochem, m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de participer au jury de cette thèse. Je l'en remercie sincèrement.

Mes remerciements vont également à Monsieur Michel Fournier, Professeur à l'U.S.T.L., à Madame Barbara Grzybowska, Professeur à l'Université de Kracovie (Pologne) et à Monsieur Dominique Vanhove, Professeur à l'Ecole Centrale de Lille qui ont accepté d'examiner ce travail et dont les conseils scientifiques sont toujours les bienvenus.

L'équipe de Monsieur Michel Simon, directeur du Groupe Catalyse au CRDE de St-Avoid est profondément remerciée pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au commencement de cette thèse. Mes meilleurs souvenirs vont à leur grande sympathie, à leur serviabilité

et à leur disponibilité constante à me renseigner sur des questions techniques.

Le montage d'un test catalytique à l'U.S.T.L. n'aurait pu être réalisé sans l'apport technique essentiel de Messieurs Michel Clément, Daniel Claeys, Pierre Van Der Heyden. Je les remercie vivement et très chaleureusement du sérieux coup de main qu'ils m'ont apporté.

Je tiens également à remercier Madame Claudette Guelton, assistant ingénieur, Monsieur Léon Gengembre, Ingénieur C.N.R.S., Laurence Burylo, technicienne au Laboratoire de Cristalochimie de l'U.S.T.L. et Madame Emilie Blouet, Maître de Conférence à l'Université d'Artois qui ont si gentiment réalisé des travaux de caractérisation.

Enfin, un grand merci à toute l'équipe du laboratoire pour leur gentillesse et leur sympathie constantes.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p. 1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES REACTIONS D'ACTIVATION DU PROPANE ET DE L'ISOBUTANE	p. 5
<u>I. ACTIVATION DU PROPANE</u>	p. 6
I.1. L'OXYDESHYDROGENATION (O.D.H.) DU PROPANE	p. 6
I.1.1. Les systèmes catalytiques	p. 6
I.1.2. Mécanismes proposés	p. 8
I.2. OXYDATION SELECTIVE EN ACROLEINE	p. 10
I.3. OXYDATION SELECTIVE EN ACIDE ACRYLIQUE	p. 11
<u>II. ACTIVATION DE L'ISOBUTANE</u>	p. 12
II.1. OXYDESHYDROGENATION DE L'ISOBUTANE EN ISOBUTENE	p. 13
II.2. OXYDATION SELECTIVE EN METHACROLEINE ET ACIDE METHACRYLIQUE	p. 16
<u>III. CONCLUSION PROPANE ET ISOBUTANE</u>	p. 21
CHAPITRE II: OXYDATION SELECTIVE DU PROPANE SUR LES HETEROPOLYANIONS	p. 27
<u>I. LE TEST CATALYTIQUE</u>	p. 28
I.1. DESCRIPTION	p. 28
I.2. REMPLISSAGE DU REACTEUR	p. 29
I.3. MISE EN OEUVRE DU TEST CATALYTIQUE	p. 29
I.4. CONDITIONS DE TEST UTILISEES	p. 30
I.5. CALCUL DE LA CONVERSION, DES SELECTIVITES ET DES BILANS	p. 31
I.6. TEST A BLANC	p. 31
<u>II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES HPA</u>	p. 32

II.1. PREPARATION DES HPA	p. 32
II.1.1. Préparation des acides phosphomolybdovanadiques	p. 32
a) méthode par mélange d'oxydes	p. 32
b) méthode de P. Courtin modifiée	p. 33
II.1.2. Préparation des sels d'acide	p. 34
II.1.3. Préparation des HPA supportés	p. 34
II.1.4. Tableau récapitulatif de la préparation des HPA étudiés	p. 35
II.2. CARACTERISATION DES HPA : ANALYSE ELEMEN- TAIRE AVANT TEST	p. 37
III. <u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	p. 39
III.1. EFFET DU CONTRE-CATION	p. 43
III.2. EFFET DU VANADIUM	p. 45
III.3. EFFET DU SUPPORT	p. 46
IV. <u>CONCLUSION</u>	p. 46
CHAPITRE III: OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE SUR LES HETEROPOLYANIONS	p. 49
I. <u>LE TEST CATALYTIQUE</u>	p. 50
I.1. MISE EN OEUVRE D'UN TEST CATALYTIQUE	p. 50
I.2. CONDITIONS DE TEST UTILISEES	p. 51
I.3. TESTS A BLANC	p. 51
II. <u>PREPARATION DES HPA</u>	p. 52
II.1. PREPARATION DES ACIDES $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ET $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	p. 52
II.2. PREPARATION DES SELS D'ACIDE	p. 54
II.3. TABLEAU RECAPITULATIF DE LA METHODE DE PRE- PARATION UTILISEE POUR LA TOTALITE DES HPA TESTES EN ISOBUTANE	p. 55
III. <u>CARACTERISATION DES HPA</u>	p. 57

III.1. ANALYSE ELEMENTAIRE	p. 57
III.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE	p. 60
III.3. AIRE SPECIFIQUE	p. 64
III.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)	p. 66
III.5. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.)	p. 67
III.6. CARACTERISATION PAR INFRA-ROUGE (IR)	p. 72
III.7. RMN DU SOLIDE ^{51}V LARGE BANDE	p. 74
IV. <u>RESULTATS CATALYTIQUES</u>	p. 78
IV.1. PRECISIONS CONCERNANT LES RESULTATS CATALY- TIQUES	p. 78
IV.2. LES TESTS CATALYTIQUES	p. 80
IV.2.1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN VANADIUM	p. 80
a) Effet de la concentration en vanadium dans le cas des hétéro- polyacides	p. 80
b) Effet de la concentration en vanadium lorsque l'HPA contient le contre-cation cérium	p. 82
IV.2.2. INFLUENCE DES CONTRE-CATIONS A VALENCE MIXTE : Ce^{3+} , Cu^{2+} et Bi^{3+}	p. 83
a) Effet du cérium	p. 83
α) Effet du cérium dans les HPA du type $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	p. 83
β) Effet du cérium dans les HPA du type PMo_{11}V	p. 85
b) Effet du bismuth	p. 89
c) Effet du cuivre	p. 89
IV.2.3. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES	p. 92
IV.2.4. INFLUENCE D'UN ALCALIN : CAS DU CESIUM ET DU POTASSIUM	p. 92
a) Cas du césium introduit seul en contre-cation	p. 93
b) Cas du potassium en présence d'un cation à valence mixte : le cérium	p. 94
IV.2.5. INFLUENCE DE L'AMMONIUM	p. 95
a) L'ammonium est introduit seul en contre-cation	p. 96
b) L'ammonium est introduit en présence d'un cation à valence mixte: le cérium	p. 97
c) L'ammonium est introduit en présence d'un alcalin : le césium	p. 100

d) L'ammonium est introduit en présence du césium et d'un autre contre-cation à valence mixte : le cérium ou le cuivre	p. 102
V. <u>DISCUSSION</u>	p. 105
V.1. ACIDITE DE L'HPA	p. 105
V.2. L'ETAT REDUIT DE L'HPA	p. 106
V.3. ACTIVITE	p. 109
V.4. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS CATALYTIQUES DES BREVETS	p. 110
VI. <u>CONCLUSION</u>	p. 113
CHAPITRE IV: PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE	p. 119
I. <u>JUSTIFICATION DU MODELE</u>	p. 120
II. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	p. 122
II.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES	p. 123
II.2. DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'OXYGENE	p. 124
III. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	p. 124
III.1. TEST DE REACTIVITE DE L'ISOBUTENE	p. 124
III.2. TEST DE REACTIVITE DE LA METHACROLEINE	p. 125
III.3. TEST DE REACTIVITE DE L'ACIDE METHACRYLIQUE	p. 126
III.4. TEST DE REACTIVITE DE L'ACIDE ACETIQUE	p. 127
III.5. DETERMINATION DES ORDRES PAR RAPPORT A L'OXYGENE	p. 128
III.6. MODELE CINETIQUE DE REACTIONS CONSECUTIVES	p. 129
IV. <u>DISCUSSION</u>	p. 138
IV.1. AUGMENTER LA SELECTIVITE EN AMA EN LIMITANT LES REACTIONS DE DEGRADATION DE CE PRODUIT	p. 139
IV.2. AMELIORATION DE LA CONVERSION	p. 141

<u>V. CONCLUSION</u>	p. 142
CHAPITRE V: APPROCHE MECANISTIQUE DE L'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE	P. 145
<u>I. INTRODUCTION</u>	p. 146
<u>II. FORMATION DE LACUNES ANIONIQUES EN REDUCTION SOUS H₂</u>	p. 147
II.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p. 147
II.2. ETUDE DES HPA PAR THERMOREDUCTION SOUS H ₂	p. 151
<u>III. ESPECES HYDROGENE EMMAGASINEES PAR LES HPA</u>	p. 154
III.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p. 154
III.2. DETERMINATION DE LA TAILLE DES RESERVOIRS D'HYDROGENE DES HPA	p. 157
III.2.1. Description de la méthode de dosage de H [*]	p. 157
III.2.2. Résultats	p. 159
III.3. EVOLUTION DE [H [*]] AVEC LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT SOUS H ₂	p. 161
III.4. DIFFRACTION DES RX "IN SITU" SOUS H ₂ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	p. 162
<u>IV. MECANISME D'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE</u>	p. 167
IV.1. COMPARAISON ENTRE [H [*]] ET L'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE	p. 168
IV.2. ANALYSE RX	p. 171
IV.3. DISCUSSION SUR LA NATURE DES SITES ORIENTANT LA SELECTIVITE EN PRODUITS OXYGENES (AMA)	p. 174
IV.3.1. Analyse de la structure des sites conduisant à l'hydrogénation du diène	p. 174
IV.3.2. Catalyseurs sélectifs en AMA dans la conversion de l'isobutane	p. 178
IV.4. MECANISME D'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE	p. 180

V. CONCLUSION

p. 183

CONCLUSION GENERALE

p. 188

ANNEXES

p. 192

ANNEXE I

p. 193

ANNEXE II

p. 194

ANNEXE III

p. 202

ANNEXE IV

p. 204

INTRODUCTION GENERALE

L'activation et la fonctionnalisation par oxydation catalytique du propane et de l'isobutane s'insèrent dans un programme de recherche développé par Elf-Atochem. L'objectif visé est de produire à moindres coûts les acides acryliques et méthacryliques respectivement à partir du propane et de l'isobutane. En effet, les industriels utilisent actuellement le propène comme point de départ pour la synthèse de l'acide acrylique (Elf Atochem) et l'acétone (Elf Atochem) ou l'isobutène (concurrents japonais) comme point de départ pour la synthèse de l'acide méthacrylique alors que tous ces réactifs ont un prix de revient notablement plus élevé que celui des alcanes, propane et isobutane. De plus, le propane et l'isobutane ont l'avantage de pouvoir être produits à l'avenir encore pour une longue période puisqu'ils sont issus du raffinage des gaz naturels qui représentent aujourd'hui encore une bonne part des réserves mondiales d'hydrocarbures. D'un autre côté, la synthèse des acryliques constitue un enjeu économique de taille importante car cette gamme de produits est largement utilisée comme matière première pour la fabrication d'un grand nombre de polymères. En particulier, l'acide méthacrylique est utilisé pour la synthèse du méthacrylate de méthyl (MAM) qui est le monomère de la fabrication des plastiques Altuglas et Oroglas (Atochem) ou Plexiglas (Röhm). De plus, les acryliques rentrent aussi dans la composition de produits divers tels que les verres acryliques.

Une présentation bibliographique des deux réactions d'oxydation du propane et de l'isobutane conduisant à l'alcène, l'aldéhyde (respectivement acroléine et méthacroléine) et à l'acide (respectivement acide acrylique et acide méthacrylique) regroupe, dans le premier chapitre, toutes les possibilités connues actuellement pour arriver en une seule, deux ou trois étapes aux acides acryliques à partir de ces alcanes.

Les résultats de N. Boisdrion [1] ainsi que le brevet déposé par Röhm and Haas [2] indiquaient que les hétéropolyanions et plus précisément les hétéropolymolybdates étaient des catalyseurs capables de fonctionnaliser le propane directement en produits oxygénés. Dans cette optique, les hétéropolyanions (HPA), pouvant rendre financièrement très intéressante l'obtention des acryliques à partir des alcanes, ont donc fait l'objet, au cours de ce travail, d'une étude catalytique approfondie. Le présent travail a pour objectif de déterminer un hétéropolymolybdate de type Keggin capable de fonctionnaliser de façon optimale le propane et l'isobutane en acide acrylique et méthacrylique. Tout d'abord, dans le deuxième chapitre, la nature des contre-cations ainsi que la teneur en vanadium venant substituer le molybdène ont été étudiés dans l'oxydation sélective du propane en acide acrylique.

L'activation de l'isobutane devrait être plus facile à réaliser car cet alcane possède contrairement au propane une liaison C-H sur un carbone tertiaire. Dans le troisième chapitre, quelques contre-cations choisis en fonction des résultats obtenus dans l'oxydation

sélective du propane, ainsi que la teneur en vanadium, ont été étudiés pour la réaction de l'isobutane mais de façon plus systématique. Différents paramètres tels que l'influence de la méthode d'introduction du contre-cation, la teneur en contre-cation Ce^{3+} , l'influence d'un alcalin de taille importante en position cationique, l'effet de l'ammonium introduit seul ou en présence de d'autres contre-cations ont été modifiés afin d'accroître la conversion et la sélectivité en acide méthacrylique.

Au cours du quatrième chapitre, l'étude de la réactivité des produits de réaction obtenus dans l'oxydation sélective de l'isobutane a été menée dans le but de proposer un modèle cinétique.

Enfin, dans le dernier chapitre, les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène et on a pu mettre en évidence qu'ils étaient capables de stocker l'hydrogène. La capacité du réservoir d'hydrogène a été mesurée sur plusieurs échantillons dans le but de dégager des analogies entre les catalyseurs capables de stocker des espèces hydrogènes et ceux pouvant activer l'isobutane. La diffraction des RX sous H_2 effectuée sur quelques échantillons en parallèle avec les spectres RX obtenus avant et après test d'isobutane complète cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Boisdron
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1991)
- [2] H. Krieger, L.S. Kirch (ROHM and HAAS)
US Patent, 4 260 822 to Röhm and Haas (1981)

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES REACTIONS D'ACTIVATION DU PROPANE ET DE L'ISOBUTANE

I. ACTIVATION DU PROPANE

Elf-Atochem produit actuellement l'acide acrylique à partir du propène avec un rendement de 83 % par un procédé en deux étapes : propène ---> acroléine ---> acide acrylique. Le propène qui constitue la matière première de ce procédé est à ce jour produit par vapocraquage ou par déshydrogénation catalytique classique mais ces deux procédés ont le désavantage d'induire un coût de production du propène élevé pour les raisons suivantes : le vapocraquage fait subir aux hydrocarbures à nombre de carbone ≥ 2 des dégradations et conduit essentiellement à l'obtention d'éthylène rendant ainsi le procédé peu sélectif en propène. De l'autre côté, la déshydrogénation catalytique classique consomme beaucoup d'énergie en raison de la forte endothermicité de la réaction et des limitations thermodynamiques qui imposent une température de réaction supérieure à 600°C. De plus, la séparation de l'alcène et de l'hydrogène produit au cours de la réaction est onéreuse tandis que la formation de coke oblige à une régénération fréquente du catalyseur [1].

L'obtention du propène par oxydéshydrogénation du propane ($C_3H_8 + 1/2 O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$) a par contre l'avantage d'être une réaction d'enthalpie libre ΔG^0 négative et permet l'utilisation de gammes de température généralement plus basses. Cette voie de préparation du propène est donc apparue moins coûteuse et a fait pour cette raison l'objet d'un certain nombre d'études.

Les voies catalytiques conduisant directement à l'acroléine et/ou à l'acide acrylique sont également d'un intérêt non négligeable. Elles permettent en effet un abaissement du coût de production de l'acide acrylique par suppression d'une ou de deux étapes réactionnelles.

I.1. L'OXYDESHYDROGENATION (O.D.H.) DU PROPANE

I.1.1. Les systèmes catalytiques

Un certain nombre de systèmes catalytiques ont déjà été essayés dans l'O.D.H. du propane mais les efforts fournis ces dernières années n'ont pas permis d'augmenter les rendements en propène qui ne dépassent pas la barre des 20 %. Ils ont eu cependant le bénéfice d'améliorer la sélectivité en propène tout en maintenant des conversions en propane convenables (10 à 20 %).

N. Boisdron [2] avait répertorié en 1991 l'ensemble des systèmes catalytiques ainsi que leurs performances catalytiques par grandes familles de catalyseurs. Sa synthèse bibliographique donne un bon aperçu des voies prospectées et des résultats obtenus. Ces familles de catalyseurs sont des systèmes de type phosphates, sulfates, vanadates et oxydes (principalement V_2O_5 et Nb_2O_5).

Depuis, de nouveaux systèmes ont été revendiqués : un molybdate de nickel [3] et un aluminophosphate de vanadium [4] ainsi que l'oxyde de vanadium supporté : V_2O_3/SiO_2 [5] et l'oxyde de molybdène supporté : MoO_3/TiO_2 anatase + K [6]. Les résultats catalytiques des systèmes oxydes déjà connus ont été par ailleurs améliorés : pour V_2O_5 par modification de la nature du support [3] ou par ajout d'éléments alcalins au support TiO_2 anatase déjà connu pour être bénéfique [6] et pour Nb_2O_5 par ajout de vanadium [8].

Le tableau N°1 regroupe les résultats catalytiques du ou des meilleurs systèmes de chacune des familles de catalyseurs répertoriés par N. Boisdron ou signalés ces dernières années. Les nouveaux systèmes sont identifiables par un astérisque.

Tableau N°1 :

Famille	Catalyseur	Réf.	T (°C)	Conv.	Sél. C_3H_6	Autres sél.	Rdt. C_3H_6
Phosphates	B-P-O	[9]	550	22	47	13 (ACO)	10.3
	$Mn_2P_2O_7$	[10]	370	21.2	26.5	11.5 (ACO)	5.6
	V-Al-P-O (*)	[4]	540	30.7	52.8	-	16.2
Sulfates	$MnSO_4$	[11]	550	31.9	55.6	18.4 (C_2H_4)	17.7
Vanadates	V-Mg-O	[12]	540	35.8	42.4	-	15.2
Molybdates	$\beta NiMoO_4$ (*)	[3]	560	20.8	63.1	-	13.1
Oxydes	V_2O_3/SiO_2 (*)	[5]	450-500	20-25	60-80	-	15-16
	$V_2O_5/AlNbO_4$ (*)	[7]	550	44	44	-	19.4
	V_2O_5/TiO_2	[2]	500	56.5	10.9	-	6.2
	$V_2O_5/TiO_2 + K$ (*)	[6]	425	10	55	-	5.5
	$MoO_3/TiO_2 + K$ (*)	[6]	510	10	70	-	7.0

Conv. : conversion (%)

ACO : acroléine

Sél. : sélectivité (%)

Rdt : rendement (%)

Le système oxyde Nb-V-O proposé par J.R.H. Ross et coll. n'est pas mentionné dans le tableau ci-dessus car il présente encore des résultats catalytiques modiques. En effet, l'oxyde Nb_2O_5 a l'avantage de présenter une très bonne sélectivité en propène mais une

faible conversion [13]. L'ajout supplémentaire de vanadium améliore l'activité du système tout en maintenant une bonne sélectivité en propène mais l'activité reste cependant encore trop faible. Une méthode de synthèse améliorant toujours plus la répartition du vanadium uniformément à la surface du catalyseur et dans la matrice devrait néanmoins relever les performances catalytiques [8].

Ce tableau donne une idée approximative de la température d'activation et des performances obtenues sur les meilleurs systèmes catalytiques de chacune des familles et permet de situer assez clairement le stade d'avancement des recherches faites jusqu'à maintenant en O.D.H du propane. Il faut cependant souligner qu'il n'a pas la prétention de classer précisément les différents systèmes les uns par rapport aux autres car ceux-ci ont été testés avec des tests catalytiques, des matériaux de réacteur, des mélanges réactionnels et des temps de contact différents.

Parmi tous les catalyseurs connus actuellement, deux d'entre eux se distinguent : V_2O_3/SiO_2 et $\beta NiMoO_4$ car ce sont les seuls systèmes qui se rapprochent des exigences industrielles qui visent pour une conversion appréciable (10-20 %) une sélectivité en propène importante (> 80 %). A ce propos, $\beta NiMoO_4$ a fait l'objet d'un brevet de la société ex-Norsolor aujourd'hui Elf-Atochem [14].

I.1.2. Mécanismes proposés

Ces dernières années, les études mécanistiques sont essentiellement centrées sur les oxydes de vanadium V_2O_5 supportés et les vanadates de magnésium où plusieurs équipes tentent d'apporter quelques explications sur le fonctionnement de ces systèmes.

Les études faites sur V_2O_5/TiO_2 et les vanadates de magnésium (V-Mg-O) semblent se regrouper dans la mesure où la nature des espèces les plus sélectives en propène de V_2O_5/TiO_2 ont été identifiées comme des phases vanadates présentes à la surface du support [7] [15].

V. Soenen, N. Boisdrion et A. Corma et coll. [7] [2] [15-16] s'accordent d'ailleurs pour dire que la phase V_2O_5 pure est active pour la conversion du propane mais non sélective en propène en raison de sa bonne réactivité également à l'égard du propène.

D'après A. Corma et coll. [16], dans le cas de V_2O_5 supporté, la dispersion du vanadium augmente sur un support basique. Celui-ci modifierait le caractère covalent des

liaisons V-O de V_2O_5 et permettrait la formation de phases vanadates à l'interface support - V_2O_5 . Des espèces vanadium tétraédriques isolées sont en effet identifiées à faible teneur en vanadium à la surface du support et attribuées à une phase orthovanadate.

En revanche, J.R.H. Ross et coll. [17] dans le cas des V-Mg-O après avoir comparé l'activité et la sélectivité en propène d'orthovanadates d'alcalins et d'alcalino-terreux concluent que la basicité du magnésium, qui n'est pas trop forte, permet de ne pas trop affaiblir la liaison V-O-V contrairement à la basicité d'autres éléments tels que : $Ca > Sr > Ba > Cs$ et limite ainsi la sélectivité en CO_x .

B. Grzybowska [6] observe de son côté à l'instar de A. Corma et coll. une augmentation de la dispersion d'espèces vanadium VO_x sur TiO_2 suite à un ajout de potassium au catalyseur V_2O_5/TiO_2 . La réduction du contact de la phase gaz avec le support TiO_2 , lequel donne essentiellement des CO_x , augmente la sélectivité en propène. Des mesures montrent que le potassium diminue l'acidité du catalyseur et empêche la formation d'espèces O^- responsables de la combustion en CO_x .

Tous les auteurs montrent d'un commun accord que la phase active de V_2O_5 supporté et celle des vanadates de magnésium correspondent à un vanadium dans un environnement tétraédrique d'oxygène. Pour A. Corma et coll. [15-16] et J.R.H. Ross et coll. [17] les espèces $V=O$ présentes dans V_2O_5 où le vanadium est dans un environnement octaédrique sont responsables d'une forte sélectivité en CO_x . V. Soenen [7] constate également que la phase métavanadate de magnésium octaédrique MgV_2O_6 favorise les produits de combustion. D'après A. Corma et coll. [16], un environnement tétraédrique est moins actif mais est plus sélectif en propène.

Plus précisément, des études sur les différentes phases vanadates tétraédriques ont été entreprises par plusieurs équipes dans le but de discerner laquelle des phases vanadates tétraédriques est la plus sélective en propène. Pour A. Corma et coll. [15-16] et H.H. Kung et coll. [18], les liaisons V-O-V du pyrovanadate de magnésium $\alpha Mg_2V_2O_7$ où un oxygène est commun à deux tétraèdres, possèdent un oxygène facilement extractible et seraient par conséquent responsables des sélectivités importantes en produits oxygénés (aldéhydes, CO , CO_2 ...)

J.C. Volta et coll. [19-20] proposent une autre interprétation car, expérimentalement, les résultats catalytiques sur $\alpha Mg_2V_2O_7$, qui donnent effectivement une quantité non négligeable d'acroléine (12 %), sont meilleurs que ceux obtenus sur l'orthovanadate de magnésium $Mg_3(VO_4)_2$. Le propène formé serait plus longuement adsorbé sur la phase $Mg_3(VO_4)_2$ qui est moins réductible et conduirait à l'oxydation totale.

H.H. Kung et coll. [18][21] trouvent de leur côté la phase orthovanadate aussi sélective que la phase pyrovanadate. Ils expliquent les résultats de J.C. Volta et coll. par la présence de potassium en impureté : cet élément abaisserait la sélectivité en propène de la phase orthovanadate.

Enfin, il est intéressant de noter, qu'avec les bons systèmes catalytiques revendiqués ces dernières années autres que V_2O_5 supporté et les V-Mg-O, un environnement tétraédrique semble également favorable à la sélectivité en propène.

Ainsi, C. Mazzocchia et coll. [3] annoncent pour la phase $\beta NiMoO_4$ où le molybdène est dans un environnement tétraédrique, une sélectivité pratiquement deux fois supérieure à celle de la phase α .

J.M. Lopez Nieto et coll. [4] constate aussi la présence d'espèces vanadium tétra isolées sur un aluminophosphate de vanadium qui s'avère être un bon catalyseur actif et sélectif en propène.

D'une façon générale, il ressort donc pour les V_2O_5 supportés que la nature du support, de part ses propriétés acido-basiques, favorise la création d'espèces vanadates actives et sélective en O.D.H. du propane. Il semblerait toutefois y avoir un optimum pour la basicité du support.

Par ailleurs, l'environnement tétraédrique du vanadium est favorable à la bonne sélectivité en propène tandis que l'identification de la nature de la phase vanadate tétraédrique pour le système V-Mg-O est l'objet de discussions contradictoires.

I.2. OXYDATION SELECTIVE EN ACROLEINE

Quelques systèmes avaient été répertoriés par N. Boisdron [2] comme étant capables d'activer le propane en acroléine. Toutefois, parmi ces systèmes, les vanadomolybdates de bismuth semblent être plutôt des catalyseurs d'oxydation du propène en acroléine. Les phases perovskites sont faiblement sélectives en acroléine tout en donnant beaucoup de produits oxygénés ou de dégradation en C_2 et C_1 . Quant au pyrophosphate de manganèse: $Mn_2P_2O_7$, il donne une sélectivité non négligeable en acroléine (11.5 %) mais il est avant tout un catalyseur d'activation du propane en propène (conv. = 21.2 % ; sél. C_3H_6 = 26.5 %) (cf. tableau I-1-1).

Depuis, J.C. Volta et coll. [19] annoncent pour la phase pyrovanadate de magnésium $\alpha\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mentionnée précédemment dans l'O.D.H. du propane une bonne sélectivité en propène (53.5 %) mais aussi une sélectivité en acroléine notable de 12 %.

Il ressort de cette revue rapide qu'il n'existe pas de système catalytique intéressant aussi bien en conversion qu'en sélectivité d'acroléine. De plus, aucun de ces catalyseurs n'est réellement spécifique à l'activation de propane en acroléine.

I.1.3. OXYDATION SELECTIVE EN ACIDE ACRYLIQUE

Un brevet américain [22] déposé en 1966 par la Union Oil Company of California annonce l'obtention d'acide acrylique et d'acroléine sur des catalyseurs oxydes à base de Mo, P, Bi, Fe déposés sur gel de silice. Ils fonctionnent en présence d'une pression partielle d'eau importante et d'une petite quantité d'un composé halogéné à base d'iode ou de brome (généralement HBr) servant de promoteur. Ce dernier a en effet pour rôle essentiel d'augmenter la conversion. Pour une pression partielle en propane assez grande dans la phase gazeuse, les conversions et les sélectivités en acide acrylique et acroléine sont intéressantes.

H. Krieger et coll. [23] ont breveté en 1981 un système catalytique qui est très probablement un hétéropolyanion. Celui-ci active le propane en propène et acide acrylique. Les compositions du catalyseur annoncées correspondent à un 12-phosphomolybdate d'antimoine dont la composition en antimoine varie de 0.33 à 1.

Dans la même voie, l'hétéropolyanion $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ a été remarqué par G. Centi et F. Trifiro' comme étant sélectif en propène et en acide acrylique [24].

Enfin, sur un autre type de système, M. Ai [25] a revendiqué en 1986 des vanadophosphates sélectifs en acide acrylique. Le meilleur résultat a été obtenu avec un solide dopé au tellure.

Le tableau N°2 regroupe les conditions réactionnelles utilisées et les résultats catalytiques obtenus par les auteurs H. Krieger et coll. et M. Ai et par la société Union Oil Company of California :

pour les sous-produits de la réaction tels que les hydrogénosulfates obtenus en quantité importante, la recherche d'une nouvelle voie de synthèse de l'AMA reste cependant l'un des objectifs de la société basé sur la détermination d'un procédé d'obtention de l'AMA plus économique et plus facile à réaliser. L'une des voies prospectée par les sociétés européennes Elf-Atochem, ICI et Röhm consiste à oxydéshydrogéner l'acide isobutyrique (AIB) en AMA. Cette réaction catalysée par un système de la famille des hétéropolyanions a fait récemment l'objet d'un brevet déposé par Elf-Atochem/Röhm [26]. Toutefois, le procédé d'obtention de l'acide isobutyrique envisagé par Elf-Atochem pose des problèmes à l'échelle industrielle car il nécessite l'utilisation massive d'acide fluorhydrique très dangereux à manipuler et très corrosif.

Une nouvelle voie utilisant l'isobutane comme réactif de départ est de ce fait parallèlement prospectée. Elf-Atochem vise dans un premier temps l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique en une seule étape. Un brevet déposé par Röhm and Haas en 1981 [23] montre que cette voie de synthèse est réalisable sur des systèmes catalytiques hétéropolyanioniques.

Les catalyseurs capables d'oxyder sélectivement l'isobutane en isobutène ou directement en méthacroléine (MACO) sont également d'un intérêt non négligeable. Les étapes isobutène ---> MACO et MACO ---> AMA étant déjà maîtrisées et industrialisées, ces catalyseurs permettent en effet d'envisager un procédé d'obtention de l'AMA en 3 ou 2 étapes à partir de l'alcane dans la mesure où l'isobutane reste un réactif de départ assez peu coûteux. Parmi les étapes industrialisées, la réaction isobutène ---> MACO est réalisée sur un système oxyde à base de Bi et Mo tandis qu'il est intéressant de remarquer que la dernière étape MACO ---> AMA utilise un hétéropolyanion à base de P, Mo et V.

II.1. OXYDESHYDROGENATION DE L'ISOBUTANE EN ISOBUTENE

L'isobutène est industriellement intéressant car il constitue le premier produit intermédiaire du procédé envisageable en trois étapes conduisant à l'acide méthacrylique. Les industriels japonais ont d'ailleurs déjà opté pour cette voie. L'isobutène a d'autre part gagné de l'importance depuis quelques années car il sert de réactif de départ pour la synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) ajouté de plus en plus dans les essences pour augmenter l'indice d'octane.

L'isobutène est produit par déshydrogénation catalytique classique, le vapocraquage étant inapproprié en raison des dégradations de la chaîne carbonée subies par l'hydrocarbure. Ce procédé présente cependant les mêmes désavantages que ceux évoqués pour

la déshydrogénation catalytique du propane. Etant donné la demande croissante en isobutène, des efforts de recherche sont donc récemment développés sur la déshydrogénation oxydante de l'isobutane afin d'abaisser le coût d'obtention de cet alcène.

Etant donné le faible avancement des recherches, seules quelques publications et brevets traitent jusqu'à maintenant de l'O.D.H. de l'isobutane.

Un brevet anglais élaboré en 1970 par N. Harris, D. Naden et W. L. Wood [27] propose des oxydes mixtes dont les meilleurs sont Sb/V (9/1), Sb/Ti (1/1), Pb/Mo (2/1) et Sb/Pb (2/1) pour l'O.D.H. de l'isobutane. A forte teneur d'isobutane dans la phase gaz (80 % iC_4H_{10} ; 20 % O_2), les conversions obtenues à des températures d'environ 550°C sont faibles mais la productivité est à l'époque suffisante pour rendre le procédé encore industrialisable.

Plus récemment, un catalyseur à base d'oxyde d'étain et de phosphore ne contenant pas de promoteurs métalliques en impuretés a été breveté par BP Chemicals Ltd [28]. Celui-ci donne une bonne sélectivité en isobutène si $Sn/P < 2$.

Tout dernièrement, de nouveaux systèmes catalytiques ont été revendiqués dont les résultats catalytiques sont regroupés dans le tableau N°3 :

Tableau N°3 :

Catalyseur	Ref.	$iC_4H_{10}/O_2/D$	T (°C)	Conv.	Sél. iC_4H_8	Autres sél.
Mg-V-O	[18]	4/8/88	500	12	53	
Zn-Ti-O	[29]	1/0.5/10	570	81.2	65.5	Craking (7.6), acides (2.6)
$Ni_2P_2O_7$	[30]	75/5/20	550	10.8	82.8	C_3H_6 (7), MACO (1.3)
$Zn_2P_2O_7$	[30]	75/5/20	550	8.06	69.9	C_3H_6 (15.9), MACO (1.1)
Ni(II)-P-O	[31]	75/10/15	500	14.9	56.2	C_3H_6 (20.2), MACO (4.9)
		75/5/20	500	9.9	57.2	
Zn(II)-P-O	[31]	75/10/15	500	16.6	55.5	C_3H_6 (20), MACO (3.1)
Fe(III)-P-O	[31]	75/10/15	500	16.6	52.6	C_3H_6 (19.7), MACO (3.3)
Cr(III)-P-O	[31]	75/5/20	500	12.1	57.6	C_3H_6 (20.7), MACO (2.7)
Co(II)-P-O	[31]	75/5/20	500	11.1	58.8	C_3H_6 (21.1), MACO (4.3)
Mn(II)-P-O	[31]	75/5/20	500	9.7	59.7	C_3H_6 (21.5), MACO (5.9)

L'oxyde de zinc et de titane est très actif et très sélectif. Selon les auteurs, la phase active est un orthotitanate de zinc Zn_2TiO_4 dont la concentration augmente avec le rapport Zn/Ti, la meilleure activité et sélectivité en isobutène étant obtenue pour $Zn/Ti \geq 2$ [29].

Les catalyseurs revendiqués par Y. Takita et coll. [30] sont de même nature que ceux du brevet déposé par Sumitomo Chemicals Co. [31]. La différence vient de la méthode de synthèse où les produits de départ utilisés ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, les catalyseurs du brevet sont calcinés sous N_2 à $500^\circ C$ pendant 6 heures alors que les pyrophosphates de Y. Takita et coll. [30] ne le sont pas. Les phosphates de nickel, zinc et fer donnent les meilleurs rendements en isobutène.

L'isobutane peut être oxydéshydrogéné sur charbon actif. Deux brevets annoncent d'ailleurs de bons résultats catalytiques lorsque le charbon actif est dopé avec des oxydes d'élément de transition. Le plus ancien brevet utilise Fe_2O_3 comme dopant [32], le plus récent CrO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , $Ce(NO_3)_3$ et TiO_2 [33]. Suivant ce dernier brevet, ces oxydes fonctionnent comme des acides de Brønsted et de Lewis. Cette méthode nécessite cependant une régénération très fréquente du système catalytique. Les résultats catalytiques sont présentés dans le tableau N°4.

Tableau N°4 :

Ref.	$iC_4H_{10}/O_2/D/H_2O$	T ($^\circ C$)	Conv.	Sél. iC_4H_8
[32]	100/6.6/26.4/155	565	45.3	79.2 (+ 5.1 C_3H_6)
[33]	1/0.8/3.2/0	360	9.0	95

Le procédé breveté récemment [33] est largement plus séduisant financièrement pour l'industrialisation, car il n'utilise pas d'eau dont le coût de vaporisation est élevé, la réaction est effectuée à plus basse température et la sélectivité est quasiment totale en isobutène afin d'abaisser fortement le coût de séparation des produits de réaction.

Enfin, des oxydants autres que l'oxygène sont également utilisés en oxydation dés-hydrogénante de l'isobutane : I_2 à $450-500^\circ C$ [34], COS à $600^\circ C$ sur SeO_2 (bon rendement et bonne sélectivité en isobutène) [35], CO_2 à $750^\circ C$ sur Mn + oxyde de métaux de transition (conv. = 65 % ; sél. = 53.8 %) [36].

II.2. OXYDATION SELECTIVE EN METHACROLEINE ET ACIDE METHACRYLIQUE

N. Harris, D. Naden, W.L. wood [27] dans un brevet de 1970 ont revendiqué les oxydes Sb/Mo (1/1) et Sb/V (9/1) pour l'activation de l'isobutane en méthacroléine mais les rendements sont très faibles.

Un brevet déposé par Röhm and Haas Company en 1981 [23] annonce en revanche un rendement beaucoup plus intéressant en MACO + AMA sur un système Sb-P-Mo. La composition préconisée de ce dernier pour l'obtention de bons résultats catalytiques correspond à un catalyseur Sb_xPMo_{12} où x varie de 0.33 à 1. Ce catalyseur fonctionne de plus en présence d'eau et correspond donc très probablement à un hétéropolyanion.

Récemment, un certain nombre de brevets [37-46], déposés exclusivement par des sociétés japonaises, revendiquent des hétéropolyanions pour l'activation de l'isobutane en MACO + AMA. Pour mémoire, l'annexe IV rappelle dans le détail la structure, les propriétés thermiques et les propriétés acides de cette gamme de catalyseurs. Globalement, les systèmes catalytiques sont tous à la base des phosphomolybdates $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ dont un des 12 atomes de molybdène est pratiquement toujours substitué par un atome de vanadium. Ils possèdent en contre-cation au moins un alcalin, un alcalino-terreux ou le thallium et contiennent très souvent du cuivre. Asahi Chemical Industry Co et Sumitomo Chemical Co revendiquent de surcroît l'arsenic comme élément important au même titre que le vanadium et le cuivre [37-38]. De son côté, Mitsubishi Rayon Co mentionne plutôt des éléments nobles tels que Ru, Os et Ir comme indispensables [39]. Enfin, le catalyseur contient pour Asahi Chemical Industry Co et Sumitomo Chemical Co et très probablement pour Mitsubishi Rayon Co de l'ammonium ou une amine (pyridine, aniline...). Ce composé azoté souvent ajouté en excès substitue tous les protons résiduels de l'hétéropolyacide. Il est éliminé avant utilisation du catalyseur par calcination sous azote à 450°C laquelle peut-être suivie d'une calcination sous air. Toutefois, il est important de préciser que les formulations des brevets correspondent souvent à des résultats d'analyse élémentaire qui ne préjugent pas de la structure moléculaire réelle des complexes.

Les meilleurs résultats catalytiques obtenues par chacune des sociétés ayant travaillé sur des HPA sont donnés dans le tableau N°5.

Tableau N°5 :

Société	Réf.	iC ₄ H ₁₀ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O t _c (en s)	T (°C)	Catalyseur	Conv.	Sél. MACO	Sél. AMA
Röhm and Haas	[23]	10/13/48/30 6.1 s	340	Sb _x PMo ₁₂ 0.33 < x < 1	10	20	50
		28.4/28.7/0/42.9 4.1 s	340		9	10	46
Asahi Chemical Industry Co	[37]	30/15/35/20 3.6 s (après 1000 h)	320	P _{1.1} Mo ₁₂ V _{1.1} Cu _{0.11} Cs _{1.1}	10.1	15.9	56.3
		"	"	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.1} Ce _{0.5} Cs _{0.5} Tl _{0.5}	10.9	15.3	56.3
		30/15/35/20 3.6 s (après 100 h)	320	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.1} Ce _{0.5} Cs _{0.5} Tl _{0.5}	11.2	15.6	54.9
		"	"	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.2} La _{0.5} Cs _{0.5} Tl _{0.5}	11.9	15.3	54.4
		"	"	P _{1.5} Mo ₁₂ V ₁ Cu _{0.2} Nd _{0.5} Cs ₁	12.8	15.9	53.8
		"	"	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.2} As _{0.1} B _{0.1} Rb _{0.5}	12.8	14.2	50.3
		"	"	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.2} Al _{0.1} Tl ₁	11.5	14.4	53.2
		"	"	PMo ₁₂ V ₁ Cu _{0.2} Tl _{0.5} Rb _{0.5}	11.8	15.4	56.2
Sumitomo Chemical Co	[38]	26/13/49/12 3.6 s (après 15 h)	320	PMo ₁₂ As _{0.4} Cs ₂ Cu _{0.1}	12.1	10.2	51.0
		26/13/49/12 3.6 s (après 1000 h)	320	P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.5} As _{0.4} Cs _{1.8} Cu _{0.3}	10.2	16.3	55.0

TTableau N°5 (suite) :

Mitsubishi Rayon Co	[39]	10/16.8/63.2/10 2.4 s (après ? h)	320	PMo ₁₂ V _{0.5} Os _{0.01} Cu _{0.3} Fe _{0.2} Cs _{0.5}	15.6	14.0	49.5
		"	"	PMo ₁₂ V _{1.5} Os _{0.03} Cu _{0.1} As _{0.2} Rb _{0.3}	15.8	11.6	49.2
		"	"	PMo ₁₂ V ₂ Ir _{0.02} Cu _{0.1} Co _{0.2} K _{0.3}	17.0	10.8	46.3
		"	"	PMo ₁₂ V _{0.5} Ru _{0.06} Cu _{0.2} Ca _{0.2} K ₁	14.9	12.0	49.7
		"	"	P _{1.5} Mo ₁₂ V ₁ Os _{0.04} Cu _{0.2} Ba _{0.2} K _{0.5} Cs _{0.5}	16.3	10.0	50.1
		"	"	P ₂ Mo ₁₂ V _{0.4} Ir _{0.02} Rh _{0.01} K _{0.3} Cs _{0.5}	16.2	10.4	50.1

Les produits formés conjointement à la MACO et à l'AMA sont essentiellement des CO_x. De faibles sélectivités en acide acétique et en isobutène sont signalées.

Les rendements sur ces meilleurs systèmes catalytiques se situent entre 7 et 10 %. Les industriels, plus particulièrement Asahi et Sumitomo, préfèrent utiliser une teneur en isobutane importante dans la phase gazeuse à l'entrée (25 % environ) car même si le rendement en AMA + MACO est dans ce cas plus faible, le débit horaire en AMA + MACO est par contre plus élevé. La quantité d'isobutane n'ayant pas réagi est plus importante mais ceci ne pose pas de problème dans la mesure où ces deux sociétés développent un procédé de recyclage de l'isobutane non consommé afin de rendre le procédé industriellement rentable. Une quantité d'oxygène juste suffisante, pour permettre la transformation de l'isobutane en AMA + MACO à son maximum de conversion et de sélectivité dans les conditions de température et de temps de contact utilisées, est introduite afin de limiter la formation de produits de réaction fortement oxydés tels que l'acide acétique ou les CO_x.

En ce qui concerne les procédés de recyclage, Asahi sépare l'isobutane et la méthacroléine formée dans le mélange de gaz en sortie de réacteur par condensation simultanée de ces deux produits dans un solvant approprié. Ceux-ci sont extraits du solvant par barbotage dans l'air et recyclés à l'entrée [47-49]. Sumitono développe un procédé qui serait moins coûteux. Les produits oxygénés : AMA, MACO, A. Acétique sont dans un premier temps piégés par condensation dans l'eau. Le CO du mélange de gaz non

condensables résiduels (iC_4H_{10} , O_2 , N_2 , CO et CO_2) est oxydé totalement en CO_2 sans toucher à l'isobutane à température inférieure à $200^\circ C$. La totalité du CO_2 est retirée par adsorption dans K_2CO_3 + éthanolamine à contre-courant à $100-130^\circ C$ et $2-30$ atm permettant ainsi le recyclage du mélange $iC_4H_{10} + O_2 + N_2$ à l'entrée. La MACO séparée parallèlement de l'AMA et de l'acide acétique est également recyclée à l'entrée [50].

Selon Asahi et Sumitomo, l'ajout d'une petite quantité d'alcalins, d'alcalino-terreux et/ou de thallium a pour effet d'augmenter l'activité et la sélectivité en AMA + MACO et d'augmenter la stabilité thermique du catalyseur. Une trop grande concentration entraîne par contre une diminution de l'activité. L'amélioration des performances catalytiques permet en l'occurrence de travailler à une température de test plus faible. Celle-ci est choisie inférieure ou égale à $320^\circ C$ afin d'éviter la décomposition de l'hétéropolyanion qui s'amorce généralement au delà de cette température. La stabilité du catalyseur se trouve ainsi accrue dans le temps (stabilité au moins pour 1000 heures) [37-38]. A $320^\circ C$, en présence l'alcalins, d'alcalino-terreux et/ou de thallium, la conversion est au moins aussi bonne que celle obtenue à des températures supérieures de $340^\circ C$ ou $370^\circ C$ sur des systèmes catalytiques n'en contenant pas [41-42]. Les sélectivités en AMA et MACO s'améliorent d'autre part au détriment de celle en CO_x avec la diminution de la température de réaction. Pour Asahi, ces éléments favorisent l'activation de la liaison C-H de l'isobutane [37][51]. Pour Sumitomo, ils induisent une augmentation de l'aire spécifique et donnent au moins en partie une structure cubique à l'hétéropolyanion [38].

Asahi observe une augmentation de l'activité suite à un ajout de Cu et/ou V et une augmentation des sélectivités en AMA + MACO suite à un ajout de As en substitution au phosphore. Il est préférable que V et/ou Cu se substituent à des éléments de l'hétéropolyanion néanmoins ils peuvent être aussi présents sous forme d'oxydes ou d'oxyacides. Les alcalins, alcalino-terreux et le thallium adsorbent fortement l'AMA produisant une oxydation plus importante qui conduit à l'oxydation totale. L'ajout supplémentaire de Cu et/ou V inhibe la formation d'espèces oxygène provoquant l'excès d'oxydation [37][40]. Pour Sumitomo V et/ou As jouent un rôle essentiel sur l'amélioration des sélectivités en AMA + MACO, le vanadium se substituant à un atome de molybdène et l'arsenic remplaçant en partie le phosphore. Une combinaison des deux éléments ne donne cependant pas de meilleurs résultats par rapport au cas où V ou As sont introduits seuls. Des éléments tels que Cu, Bi ... améliorent de plus l'activité du catalyseur [38].

Asahi [37][51] et Sumitomo [38] montrent que l'ajout d'ammonium ou d'une amine confère à l'hétéropolyanion une structure cubique. D'après une communication faite par Asahi auprès de la société chimique du Japon [51], celle-ci peut être obtenue pour $H_3PMo_{12}O_{40}$ par réduction à $4 e^-$ et permettrait la stabilisation de l'état réduit. Elle est

également obtenue par ajout d'un alcalin, alcalino-terreux ou thallium dans une faible proportion correspondant à moins d'un atome par unité de Keggin. Cette structure joue un rôle important dans la mesure où elle est directement reliée à l'augmentation de la sélectivité en AMA et parallèlement à la diminution de la sélectivité en acide acétique et CO_x . Cet industriel constate de plus qu'un hétéropolyanion est plus sélectif en AMA lorsque l'isobutane et l'oxygène sont introduits alternativement et conclut par conséquent que la réaction a lieu via l'oxygène de réseau [43-44][51].

Selon ces deux industriels, l'HPA n'a pas besoin d'avoir un haut degré de réduction pour donner de bons résultats catalytiques. En effet, un HPA contenant V et/ou Cu, fonctionne dans un état pratiquement oxydé. La calcination sous N_2 pour éliminer le composé azoté (ammonium ou amine) peut donc être suivie d'une calcination sous air. Les HPA après fonctionnement ne sont pas dans un état complètement réduit. Les industriels attribuent leur couleur jaune-vert après test à un état de réduction de 1 à 2 e^- [37-38] ce qui semble douteux.

Pour Sumitomo, l'eau introduite avec les réactifs de départ évacue la chaleur de réaction, stabilise le catalyseur et améliore l'activité et les sélectivités en AMA et MACO [38]. Pour Asahi, elle empêche ou limite au moins la décomposition de l'AMA sur le catalyseur [37].

Très récemment, toujours sur les hétéropolyanions, N. Mizuno et coll. [52-53] ont étudié différentes compositions des HPA du type PMo_{12} pour la valorisation de l'isobutane en acide méthacrylique. La variation de la teneur en césium des HPA $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a été analysée et a permis de constater que le catalyseur contenant 2.5 mole de césium par mole de polyanion conduisait au rendement en AMA le plus élevé [53]. Différents contre-cations à valence mixte ont aussi été envisagés. Ni^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{3+} parmi les autres contre-cations Co^{2+} et Cu^{2+} rendent le catalyseur le plus actif et le plus sélectif en AMA [53]. Enfin, la variation de la teneur en vanadium pour la série d'HPA $\text{Cs}_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a montré que la substitution d'un atome de molybdène par le vanadium entraînait la plus grande augmentation de l'activité et de la sélectivité en AMA [52].

Quelques systèmes catalytiques autres que des hétéropolyanions ont été brevetés par des sociétés japonaises [54-56]. Ceux-ci activent l'isobutane en MACO ou en AMA + MACO. Les résultats annoncés sont cependant moins intéressants que ceux obtenus sur les HPA :

Tableau N°6 :

Catalyseur	Réf.	iC ₄ H ₁₀ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O t _c (en s)	T (°C)	Conv.	Sél. MACO	Sél. AMA
P _{1.15} V ₁ Sb _{0.2} Cu _{0.05}	[54]	5/25/70/0 3.6 s	350	9.5	51.6	-
Ta ₂ Mo ₃ O ₁₄	[55]	? (avec eau)	320	8.8	40	12
Au/Ag(VO) ₂ P ₂ O ₇	[56]	? (sans eau)	350	3.2	0.5	35.7

F. Cavani et coll. [57] ont également fait la revue bibliographique des informations connues à ce jour sur l'oxydation sélective de l'isobutane. Un regard plus large est néanmoins parallèlement porté sur les systèmes catalytiques utilisés dans l'oxydation sélective des paraffines en C₄ (n-butane ---> anhydride maléique, n-butane ---> butènes, isobutane ---> alcool tertibutylique) et permet d'avoir une vue plus large sur les facteurs pouvant conditionner l'oxydeshydrogénation ou l'oxydation sélective ainsi que sur les facteurs pouvant induire la dégradation des produits de réaction.

III. CONCLUSION PROPANE ET ISOBUTANE

L'O.D.H. du propane, dont les niveaux de conversion sont encore trop faibles, est loin d'être compétitive par rapport à la déshydrogénation catalytique car la molécule de propane est difficile à activer. Des améliorations peuvent être cependant envisagées dans la mesure où des moyens permettant d'augmenter la sélectivité en propène commencent à être connus et maîtrisés. Les systèmes étudiés jusqu'à maintenant sont d'autre part mieux compris par rapport à la nature des espèces actives. Les informations recueillies pourront peut-être déboucher sur de nouveaux systèmes catalytiques plus actifs et/ou plus sélectifs.

L'O.D.H. de l'isobutane est à ses débuts et a fait l'objet de peu d'études. Les quelques résultats connus à ce jour sont par contre déjà satisfaisants et laissent beaucoup d'espoirs pour leur amélioration.

L'activation du propane et de l'isobutane respectivement en acroléine, acide acrylique et méthacroléine, acide méthacrylique est délicate car d'une part le niveau d'activation de l'alcane reste comme pour l'O.D.H. faible (autour de 10 %). D'autre part, en considérant l'activation du n-butane en anhydride maléique [58] par rapport à celle du propane et de l'isobutane, il ressort qu'un produit de réaction stable tel que l'anhydride

maléique permet même à un niveau de conversion élevé de garder une très bonne sélectivité. Aussi, il semble que le manque de stabilité de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique favorise par contre la formation de produits d'oxydation plus poussés et plus stables tels que l'acide acétique ou les CO_x . Dans ce cas, la sélectivité en AMA + MACO ou A.Acr. + ACO est compétitive avec celle en acide acétique et CO_x et même souvent inférieure.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] G.F. Hornaday
Advances in Petroleum Chemistry and Refining, 4, 451-488 (1961)
- [2] N. Boisdron
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1991)
- [3] C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrmann, G. Thomas
Cat. Lett., 10, 181-192 (1991)
- [4] P. Concepcion, J. M. Lopez Nieto, J. Perez-Pariente
Cat. Lett., 19, 333-337 (1993)
- [5] G. Bellussi, G. Genti, S. Perathoner, F. Trifiro'
Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 37(4), 1242 (1992)
- [6] B. Grzybowska, P. Mekss, R. Grabowski, Y. Barbaux, L. Gengembre
Stud. Surf. Sci. Catal., 82, 151 (1994)
- [7] V. Soenen
Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon (1991)
- [8] R.H.H. Smits, K. Seshan, H. Leemreize, J.R.H. Ross
Catalysis Today, 16, 513-523 (1993)
- [9] T. Komatsu, Y. Uragami, K. Otsuka
Chem. Lett., 1903-1906 (1988)
- [10] Y. Takita, H. Yamashita, K. Moritaka
Chem. Lett., 1733-1746 (1989)
- [11] S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, S.V. Ketchik
Kinet. Catal., 29, 1, 222-226 (1988)
- [12] M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung
J. Catal., 109, 463-467 (1988)
- [13] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 558-559 (1991)
- [14] C. Mazzocchia, E. Tempesti, c. Aboumrad
Fr. Patent, 89-00522 to Norsolor (18 janvier 1989)
- [15] A. Corma, J.M. Lopez-Nieto, N. Paredes
Appl. Catal. A: General, 97, 159-175 (1993)

- [16] A. Corma, J.M. Lopez-Nieto, N. Paredes, M. Pérez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib
Stud. Surf. Sci. Catal., 72, 213-220 (1992)
- [17] K. Seshan, H.M. Swaan, R.H.H. Smits, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross
New Developments in Selective Oxidation - Preprints (1989)
Editeurs : G. Centi et F. Trifiro'
- [18] P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan, H.H. Kung
J. Catal., 140, 226-242 (1993)
- [19] D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta
J. Catal., 123, 417-435 (1990)
- [20] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrmann,
J.C. Volta
Stud. Surf. Sci. Catal., 72, 203-212 (1992)
- [21] M.C. Kung, H.H. Kung
J. Catal., 134, 668-677 (1992)
- [22] D.L. Flint, W.D. Schaeffer
US Patent, 3 293 290 to Union Oil Company of California (1966)
- [23] H. Krieger, L.S. Kirch (ROHM and HAAS)
US Patent, 4 260 822 to Röhm and Haas (1981)
- [24] G. Centi, F. Trifiro'
Cat. Sci. Techn. Proc., Tokyo Conf. 1st, 225-230 (1990)
- [25] M. Ai
J. Catal., 101, 389-395 (1986)
- [26] E. Blouet, F. Daubrègè
Fr. Patent 94-02253 to Elf Atochem (1994)
- [27] N. Harris, D. Naden, W.L. Wood
GB Patent, 1 340 891 to Power-Gas Corp. Ltd. and Imperial Chemical Industries
Ltd. (1970)
- [28] P. G. Harreson, A. Argent
EP Patent, 0 189 282 A1 to BP Chemicals Ltd (1986)
- [29] N.N. Lysova, D.N. Tmenov, V.P. Luk'yanenko
J. Appl. Chem., 68 (8), 1848-1855 (1992)
- [30] Y. Takita, K. Kurosaki, Y. Mizuhara, T. Ishihara
Chem. Lett., 335-338 (1993)
- [31] Y. Takita, U. Toshiaki, K. Okusako, N. Miura, K. Nagai
EP Patent, 0 557 790 A2 to Sumitomo Chemical Co Ltd. (1993)

- [32] A.L. Jones, R.M. Benslay
US Patent, 3 647 910 to The Standard Oil Company (1972)
- [33] W.H. Brendley, S. Petrosius, J. Krzysztof, G. Grunewald, R.S. Drago
EP Patent, 0 520 779 A2 to Röhm and Haas Co. (1992)
- [34] R. David, J. Villermaux
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 75 (7-8), 715-22 (1978)
- [35] M. Akimoto, T. Sakatani, E. Echigoya
Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (11), 3503-4 (1983)
- [36] S.R. Mirzabekova, A.Kh. Mamedov, O.V. Krylov
Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim., 5, 1230-1 (1992)
- [37] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
WO 90 14325 A1 (1990) ou EP 0 425 666 A1 (1991) ou US 5 191 116 (1993) to Asahi Chemical Industry Co.
- [38] Nagai Koichi, Nagaoka Yoshihiko, Sato Hiroshi, Ohsu Motomasa
EP Patent, 0 418 657 A2 (1991) to Sumitomo Chemical Co.
- [39] Kuroda Toru, Okita Motomu
JP Patent, 04128247 A2 (1992) to Mitsubishi Rayon K. K.
- [40] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 02042032 A2 (1990) to Asahi Chemical Industry Co.
- [41] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 02042033 A2 (1990) to Asahi Chemical Industry Co.
- [42] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 02042034 A2 (1990) to Asahi Chemical Industry Co.
- [43] H. Imai, T. Yamaguchi, M. Sugiyama
JP Patent, 63145249 A2 (1988) to Asahi Chemical Industry Co.
- [44] H. Imai, M. Nakatsuka, A. Aoshima
JP Patent, 62132832 A2 (1987) to Asahi Chemical Industry Co.
- [45] Kuroda Toru, Okita Motomu
JP Patent, 04059739 A2 (1992) to Mitsubishi Rayon K. K.
- [46] Kuroda Toru, Okita Motomu
JP Patent, 04059738 A (1990) to Mitsubishi Rayon K. K.
- [47] K. Kawakami, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 03176438 A2 (1991) to Asahi Chemical Industry

- [48] K. Kawakami, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 03176439 A2 (1991) to Asahi Chemical Industry
- [49] K. Kawakami, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 03190831 A2 (1991) to Asahi Chemical Industry Co.
- [50] Nagai Koichi, Nagaoka Yoshihiko, Ishii Norio
EP Patent, 495504 A2 (1992) to Sumitomo Chemical Co.
- [51] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakami, Y. Suzuki, A. Aoshima
Communication de Asahi Chemical Industry Co.
Autumn Meeting of Japan Chemical Society (1991)
- [52] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto
Appl. Catal., A : General 118, L1-L4 (1994)
- [53] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1411-2 (1994)
- [54] Okita Motomu, Kinoshita Yutaka
JP Patent, 03020237 A2 (1991) to Mitsubishi Rayon K. K.
- [55] Matura Ikuya
JP Patent, 05213799 A2 (1993) to Mitsui Toatsu Chemicals
- [56] O. Kinkai, Jinbo Takashi, Kogure Yasuo, Kanetani Kazuo
JP Patent, 05178774 A2 (1993) to Mitsui Toatsu Chemicals
- [57] F. Cavani, F. Trifiro'
Catalysis, Specialist Report. Col. Roy. Inst. of Chemistry, 11, 246-317 (1994)
- [58] G. Stefani, F. Budi, C. Fumagalli, G.D. Suci
Stud. Surf. Sci. Catal., 55, 537 (1990)
Editeurs : G. Centi et F. Trifiro'

CHAPITRE II

OXYDATION SELECTIVE DU PROPANE SUR LES HETEROPOLYANIONS

Etant donné les faibles rendements obtenus jusqu'à maintenant dans l'O.D.H. du propane et la plus grande réactivité du propène par rapport au propane constatée sur le système catalytique : V_2O_5/TiO_2 qui est l'un des meilleurs avec $NiMoO_4$ [1] et V-Mg-O [2-3], les systèmes catalytiques pouvant activer directement le propane en acroléine et/ou en acide acrylique ont été en l'occurrence parallèlement prospectés. Ces voies directes conduisant aux oxygénés, même à un niveau de conversion assez faible (~ 10-15 %), peuvent devenir moins coûteuses par rapport à la voie en 3 étapes passant par le propène et l'acroléine si les sélectivités en acroléine et en acide acrylique sont suffisamment élevées. Dans cette réaction, les hétéropolyanions sont des catalyseurs intéressants car comme l'ont observé N. Boisdrón [4] et F. Trifiro' [5], ils sont capables de fonctionnaliser le propane. Les résultats annoncés dans le brevet déposé par Röhm et Haas en 1985 [6] sur des catalyseurs non revendiqués comme des hétéropolyanions, mais dont la composition montre qu'ils le sont très probablement, permettent d'escompter par ailleurs de bons résultats catalytiques. De plus, la large gamme d'hétéropolyanions connue ainsi que les multiples possibilités de modification des propriétés de ces catalyseurs laissent beaucoup d'espoirs dans l'amélioration des performances catalytiques.

Les hétéropolyanions ont l'avantage de fonctionner en catalyse hétérogène d'oxydation à basse température (autour de 320°C) par rapport aux systèmes catalytiques étudiés jusqu'à maintenant (400-500°C) en O.D.H. du propane. Cette propriété peut avoir pour conséquence de limiter la dégradation des produits de réaction en CO_x .

Des hétéropolyanions qui avaient été préparés au Centre de Recherche Nord de la société Orkem à Mazingarbe (repris depuis par le groupe Elf-Atochem) ont été étudiés dans cette réaction.

I. LE TEST CATALYTIQUE

I.1. DESCRIPTION

Le test catalytique utilisé est celui monté par N. Boisdrón [4]. Un schéma descriptif en est donné à la réf. [4]. Les dimensions du réacteur et la nature des matériaux le composant ainsi que la procédure et les caractéristiques de l'analyse chromatographique sont également précisés [4].

En résumé, le test catalytique est composé d'un réacteur à lit fixe tubulaire en acier inoxydable placé verticalement (diamètre intérieur : 15 mm moins 4 mm correspondant au diamètre d'une canne de thermocouple traversant l'intérieur du réacteur de haut en bas). Le débit des gaz composant le mélange réactionnel (C_3H_8 , O_2 , N_2) est contrôlé au moyen de débitmètres massiques Brooks. Le débit d'eau injecté est contrôlé par une pompe Gilson 302. Un vaporiseur rempli d'anneaux de Rashig en verre et thermostaté à $150^\circ C$ vaporise l'eau. Il préchauffe et homogénéise également le mélange réactionnel avant son entrée dans le réacteur.

L'analyse chromatographique (C.P.G.) des composés gazeux non condensables est automatisée et en ligne et s'effectue à température ambiante. Les acides, aldéhydes et autres composés oxygénés condensables sont de leur côté piégés dans l'eau glacée. La solution aqueuse ainsi récupérée est échantillonnée et dosée par chromatographie en phase gazeuse suivant la méthode utilisant l'acide valérique comme étalon interne.

Un cordon chauffant maintient à $150-200^\circ C$ l'extrémité basse du réacteur depuis la sortie du four jusqu'au bulleur afin d'éviter la condensation des produits oxygénés et la polymérisation de l'acide acrylique formé pendant la réaction. En cas de problèmes, la perte d'une partie des produits oxygénés se traduit par un déficit sur le bilan des produits.

I.2. REMPLISSAGE DU REACTEUR

Un support inox 316 perforé supporte l'inerte SiC et le catalyseur au centre du réacteur où la zone de stabilité en température est la plus grande. Une fine couche de laine de silice puis 3 cm^3 de carbure de silicium sont déposés au préalable sur le support en inox. 3 cm^3 de catalyseur non dilué sont ensuite introduits dans le réacteur. Enfin, pour terminer le remplissage, 10 cm^3 de SiC viennent recouvrir le catalyseur. Le carbure de silicium situé en dessous et au dessus du lit catalytique a pour rôle de limiter les réactions en phase homogène respectivement postcatalytiques et précatalytiques.

I.3. MISE EN OEUVRE DU TEST CATALYTIQUE

La montée en température du réacteur chargé avec le catalyseur s'effectue à la vitesse de $5^\circ C/\text{min}$ sous flux d'azote jusqu'à $120^\circ C$ et sous flux des réactifs au-delà de $120^\circ C$. La température du point chaud passe par un palier d'une heure à $300^\circ C$ avant d'être stabilisée

à 350°C pendant 1/2 heure - 1 heure. A partir de ce moment, 3 ou 4 analyses des non-condensables ainsi qu'un bilan sur les oxygénés dont la durée varie de 1h à 2h30 suivant les échantillons sont effectués.

I.4 CONDITIONS DE TEST UTILISEES

Comme les HPA ont la particularité de produire des oxygénés, la pression partielle d'oxygène a été choisie 4 fois supérieure à celle du propane pour éviter la limitation de la réaction par conversion totale de l'oxygène.

L'eau injectée en cours de réaction est connue en catalyse d'oxydation sur les HPA comme ayant un rôle bénéfique [7-8][9-10]. Toutefois, pour ne pas inhiber l'activité catalytique par un trop grand ajout d'eau tel que cela a été observé dans la réaction AIB ---> AMA [11-14], la pression partielle d'eau a été choisie égale à celle du propane.

L'activation du propane en acide acrylique étant essentiellement une réaction avec incorporation d'oxygène telle que la réaction MACO ---> AMA, le temps de contact a été pris pour cette raison identique à celui utilisé dans les brevets de la réaction MACO ---> AMA c'est-à-dire égal à 3.6 s.

La température de test élevée de 350°C a été choisie de façon à ce que les HPA faiblement actifs donnent des résultats significatifs par rapport aux incertitudes sur les mesures. Cette température est supérieure à celle utilisée habituellement pour les HPA en catalyse d'oxydation (320°C) mais elle est envisageable ici car les HPA étudiés sont supportés et sont pour cette raison plus stables thermiquement [15].

Conditions de test :

- Débit total des gaz : 3 l/h
- Composition du mélange réactionnel : C₃H₈/O₂/H₂O/N₂ : 5/20/5/70
- Temps de contact : t_c = 3.6 s
- Masse de catalyseur : 2 à 3 g suivant la nature du catalyseur
(= 3 cm³ de catalyseur)
- Température de test : 350°C environ

I.5. CALCUL DE LA CONVERSION, DES SELECTIVITES ET DES BILANS

La conversion est exprimée comme le pourcentage de moles de propane transformées. Les sélectivités sont exprimées comme le pourcentage de moles de propane ayant réagi pour former le produit x par rapport à la quantité totale de propane transformée. Le calcul de la sélectivité en CO_x est effectué après que le nombre de moles de CO_x formé conjointement avec l'acide acétique, l'éthylène et l'éthanal (produits de réaction pour lesquels il y a eu dégradation d'un carbone de la molécule de propane en CO_x) ait été retranché de la quantité totale de CO_x formée. Le calcul de la conversion et des sélectivités ainsi que celui des bilans carbone et produits est détaillé à l'annexe I.

I.6. TEST A BLANC

Le test à blanc (ou test sans catalyseur) permet de connaître le taux de transformation du produit initial provoqué par les parois du réacteur, l'inerte ou tout simplement par l'activation thermique homogène. Les conditions de test sont identiques à celles des catalyseurs testés.

Le tableau N°1 indique les résultats du test à blanc à 300, 350 et 400°C :

Tableau N°1 :

T (°C)	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$	Conv.	Sél. C_3H_6	Sél. CO_x	Sél. oxygénés + C_2H_4	Bilan carbone
300	5/20/5/70	0	-	-	-	-
350	5/20/5/70	0.03	100	0	0	100
400	5/20/5/70	0.23	43.3	50.0	0	93.3

L'inerte, la laine de silice et le réacteur sont inactifs vis à vis du propane à la température de test de 350°C utilisée laquelle est déjà une température élevée pour des HPA.

Le fait de trouver une conversion négligeable du produit initial n'implique pas cependant l'absence de réactions homogènes dans le processus catalytique ; en effet, des radicaux générés par le catalyseur peuvent réagir en phase gaz.

II. PREPARATION ET CARACTERISATION DES HPA

II.1. PREPARATION DES HPA

II.1.1. Préparation des acides phosphomolybdovanadiques

Deux méthodes de préparation ont été utilisées pour préparer les acides phosphovanadomolybdiques lesquels seront utilisés par la suite en solution concentrée pour l'obtention des sels d'acide.

- méthode par mélange d'oxydes avancée par Mitsubishi et élaborée par le groupe Norsolor-Orkem (rattaché aujourd'hui au groupe Elf-Atochem).

- méthode de P. Courtin [16-17] modifiée et mise au point au laboratoire du Pr. Hervé à Paris VI [18].

a) méthode par mélange d'oxydes

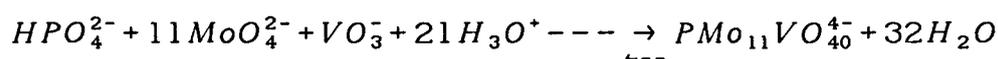
Une solution d'acide phosphorique à laquelle sont ajoutés les oxydes MoO_3 et V_2O_5 dans les proportions requises pour la synthèse de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_4$ et $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_4$ (+ l'oxyde CuO dans le cas de la synthèse de $\text{Cu}_{0,5}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_4$) est chauffée à ébullition. Le reflux est maintenu pendant quelques jours afin d'obtenir un produit final de plus grande pureté. Les oxydes n'ayant pas réagi sont retirés par filtrage de la solution d'hétéropolyanion ainsi obtenue en fin de synthèse.

Mode opératoire de la synthèse de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_4$:

7.5 l d'eau distillée et 60.8 cm³ d'acide phosphorique à 85 % (Prolabo) sont versés dans un ballon de 10 l muni d'un agitateur électrique et d'un réfrigérant. 1429.44 g de MoO_3 (Prolabo) et 82.08 g de V_2O_5 (Merk) sont ensuite ajoutés. Une solution orangeâtre est obtenue. Après chauffage à reflux en maintenant l'agitation pendant 3 jours, la couleur de la solution passe alors au rouge foncé qui est la couleur caractéristique de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_4$. Après que le mélange d'oxydes n'ayant pas participé à la réaction ait été filtré, la solution récupérée est à 852,2 g/l ou 0.478 mole d'acide/l. Celle-ci est alors laissée à cristalliser à froid (4°C) afin d'obtenir un produit de plus grande pureté.

b) méthode de P. Courtin modifiée (synthèse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$)

Cette méthode consiste à acidifier par un acide fort un mélange de phosphate, vanadate et molybdate dans les conditions stoechiométriques. La réaction globale est un équilibre et s'écrit dans le cas de la synthèse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$:



L'extraction à l'éther permet, par formation de l'éthérate des acides, l'enrichissement du mélange en espèces $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$, $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ et $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$. Après évaporation de l'éther, l'hétéropolyanion dans la solution de synthèse est en équilibre avec les constituants et cet équilibre dépend de la température. La cristallisation des acides à froid (4°C) permet en définitive d'arriver à un produit de plus grande pureté. Dans ces conditions, un produit pur à 95 % est obtenu.

Mode opératoire de la synthèse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$:

A 12.2 g de métavanadate de sodium $NaVO_3$ dissous dans 500 ml d'eau bouillante sont ajoutés 17.8 g de monohydrogénophosphate de sodium $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$. Après refroidissement, la solution obtenue est acidifiée rapidement jusqu'à l'apparition d'une couleur pourpre intense par une fraction des 400 à 410 ml d'acide chlorhydrique concentré (32 %) mis à disposition pour cette synthèse. Parallèlement, 246 g de molybdate de sodium $Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$ sont dissous dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante puis sont ajoutés goutte à goutte à la solution pourpre précédemment obtenue agitée vigoureusement. Cet ajout est suivi, pour finir, de l'addition goutte à goutte du volume d'HCl concentré restant. La solution finale est laissée à refroidir.

Dans une fiole à décantier, l'acide est extrait par un excès d'éther (400 ml) par formation de l'éthérate de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$. Trois phases coexistent : la phase supérieure est l'excès d'éther, la phase médiane aqueuse de couleur jaune clair contient des polymolybdates et la phase inférieure rouge très foncée récupérée (210 à 220 ml) correspond à l'éthérate d'acide. A l'éthérate est ajoutée la moitié de son volume en eau. L'éther de la solution est ensuite évaporé à l'air pendant une douzaine d'heures minimum. La solution aqueuse ainsi obtenue est mise à cristalliser à 4°C. Après 1 semaine, de gros cristaux rouges correspondant à l'acide cristallisé à $29 H_2O$ apparaissent. Ils sont filtrés sur fritté afin d'éliminer la fraction de solution n'ayant pas encore cristallisé et qui contient

des impuretés résiduelles. Abandonnés à l'air ambiant, les cristaux s'effleurissent et virent à l'orangé pour donner l'acide à 13 H₂O avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation.

==> Remarques générales sur la préparation des différents acides :

- les acides préparés par la méthode du mélange d'oxydes sont obtenus avec un rendement un peu inférieur à celui des acides préparés par la méthode de P. Courtin modifiée. Par cette dernière méthode, la quantité de polymolybdates parallèlement formés est en effet un peu plus faible. Ainsi, le contrôle de pureté de H₄PMo₁₁VO₄₀ par RMN liquide ⁵¹V et ³¹P [19] indique 95.8 % de pureté en acide pour la méthode de P. Courtin modifiée contre 91.3 % pour la méthode du mélange d'oxydes.

- H₅PMo₁₀V₂O₄₀ et H₆PMo₉V₃O₄₀ ne sont jamais obtenus à l'état pur. Bien qu'ils soient majoritaires, ils sont toutefois en mélange avec des acides dont la substitution de Mo par V est plus faible c'est-à-dire respectivement avec H₄PMo₁₁VO₄₀ et H₄PMo₁₁VO₄₀ + H₅PMo₁₀V₂O₄₀ [19].

II.1.2. Préparation des sels d'acide

A une solution d'acide phosphovanadomolybdique concentrée de titre connu, une quantité stoechiométrique de chlorure ou de nitrate du contre-cation à introduire est ajoutée afin de tenter de substituer le nombre équivalent de protons par unité de Keggin. L'inconvénient de ces deux méthodes d'ajout du contre-cation est que les nitrates et les chlorures restent en impuretés. Les nitrates sont néanmoins décomposés à 320°C, température qui est inférieure à celle utilisée pour les tests catalytiques (350°C).

II.1.3. Préparation des HPA supportés

Les solutions concentrées d'acide ou de sel ont été imprégnées sur un support suivant deux méthodes :

- méthode de l'enrobage (ou imprégnation à humidité naissante) : elle consiste à imprégner le catalyseur plus en surface qu'au sein du support. Ce dernier se présente sous forme de grains, pastilles ou granulés. Après que le support ait été lavé plusieurs fois à l'eau afin d'évacuer toutes les impuretés de surface, et après que celui-ci ait été séché

préalablement au rotavapor, des petites quantités de solution concentrée d'HPA sont ajoutées progressivement sur ce support jusqu'à ce que celui-ci ne puisse plus absorber de solution. L'eau apportée par la solution aqueuse d'HPA est évaporée au fur et à mesure de l'imprégnation. La valeur du taux d'imprégnation donnée pour les catalyseurs enrobés représente le pourcentage massique d'HPA par rapport à la masse de l'ensemble support + HPA imprégné.

- mélange du support en poudre avec la solution aqueuse d'HPA. Après évaporation à sec, le solide constitué de l'HPA supporté est pastillé ou aggloméré sous forme de petits grains. Dans ce cas, contrairement à la méthode précédente, le support est complètement imprégné.

Deux supports ont été utilisés : le carbure de silicium et la silice. SiC est un bon conducteur thermique et évite les points chauds trop importants. SiO₂ permet, quant à lui, de mieux stabiliser l'hétéropolyanion avec l'augmentation de la température [15][19-21].

II.1.4. Tableau récapitulatif de la préparation des HPA étudiés

Le tableau N°2 retrace pour chacun des HPA testés le mode de préparation, la mise en forme et la nature du support.

Tableau N°2 :

N° de de l'HPA	Composition attendue	Méthode de synthèse	Technique pour supporter et nature du support	Taux d'im-prégnation (%)	Mise en forme du catalyseur
N°26	H_4 $PMo_{11}VO_{40}$	méthode des oxydes	enrobage de la solution concentrée sur CATALYST CMT (SiC-SiO ₂)	26,9	petits grains (Ø 1 mm environ)
N°30	Na_xH_{4-x} $PMo_{11}VO_{40}$ (2.5 < x < 3.0)	méthode de P. Courtin modifiée	enrobage sur support NORTON LC 891 (SiC)	36	pastilles Ø 5,5 mm épaisseur:2 mm
N°78	$H_{2,9}Ce_{0,37}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,37 mole de $Ce(NO_3)_3$ par mole d' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur CCl 6596 (Silice)	41,41	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°80	$H_{3,63}Ag_{0,37}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,37 mole de $AgNO_3$ par mole d' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur CCl 6596 (Silice)	38,5	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°150	$H_3Cu_{0,5}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,5 mole de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ par mole d' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO ₂ (Silice)	38,3	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°152	$H_{3,6}Pd_{0,2}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,2 mole de $PdCl_2$ par mole d' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO ₂ (Silice)	37,6	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°154	$H_3La_{0,33}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,33 mole de $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ par mole d' $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO ₂ (Silice)	37,95	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°156	$H_{3,5}La_{0,17}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,17 mole de $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ / $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO ₂ (Silice)	38,5	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm
N°160	$H_{3,5}Bi_{0,17}$ $PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,17 mole de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ / $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO ₂ (Silice)	39,3	granulés Ø 4 mm hauteur : 5 mm

Tableau N°2 (suite) :

N° de de l'HPA	Composition attendue	Méthode de synthèse	Technique pour supporter et nature du support	Taux d'im-prégnation (%)	Mise en forme du catalyseur
N°168	$H_{3,5}Sn_{0,25}PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,25 mole de $SnCl_2$ / $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO_2 (Silice)	39,45	granulés \varnothing 4 mm hauteur : 5 mm
N°172	$H_{3,5}Al_{0,17}PMo_{11}VO_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ par méthode des oxydes + 0,17 mole de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ / $H_4PMo_{11}VO_{40}$ en solution	enrobage sur UC SiO_2 (Silice)	38,3	granulés \varnothing 4 mm hauteur : 5 mm
N°35	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	méthode de P. Courtin modifiée	enrobage sur CATALYST CSI-CMT (SiC - SiO_2)	19,63	petits grains \varnothing 1 mm environ
N°16	$H_4Cu_{0,5}PMo_{10}V_2O_{40}$	méthode des oxydes ($CuO + V_2O_5 + MoO_3$)	mélange du support en poudre (terres de diatomées + aérosil 200 : Silice) dans la solution d'HPA	imprégnation complète du support	petits grains (contient 3 % en masse de carbone)
N°46	$H_6PMo_9V_3O_{40}$	méthode de P. Courtin modifiée	enrobage sur CSI-CMT (SiC - SiO_2)	?	granulés \varnothing 4 mm hauteur : 5 mm

II.2. CARACTERISATION DES HPA : ANALYSE ELEMENTAIRE AVANT TEST

Les analyses ont été effectuées par le centre de microanalyse du CNRS de Vernaison près de Lyon. La composition stoechiométrique des HPA étudiés est exprimée par rapport à 11 atomes de molybdène dans le tableau N°3 :

Tableau N°3 :

N° de référence de l'HPA	Composition attendue	Composition / Mo
N°26	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	$P_{1.5}Mo_{11}V_{1.1}$
N°30	$Na_xH_{4-x}PMo_{11}VO_{40}$	$Na_{3.0}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.0}$
N°78	$H_{2.9}Ce_{0.37}PMo_{11}VO_{40}$	$Ce_{0.4}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°80	$H_{3.63}Ag_{0.37}PMo_{11}VO_{40}$	$Ag_{0.45}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°150	$H_3Cu_{0.5}PMo_{11}VO_{40}$	$Cu_{0.65}P_{1.3}Mo_{11}V_{1.1}$
N°152	$H_{3.6}Pd_{0.2}PMo_{11}VO_{40}$	$Pd_{0.2}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°154	$H_3La_{0.33}PMo_{11}VO_{40}$	$La_{0.4}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°156	$H_{3.5}La_{0.17}PMo_{11}VO_{40}$	$La_{0.2}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°160	$H_{3.5}Bi_{0.17}PMo_{11}VO_{40}$	$Bi_{0.3}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°168	$H_{3.5}Sn_{0.25}PMo_{11}VO_{40}$	$Sn_{0.6}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
N°172	$H_{3.5}Al_{0.17}PMo_{11}VO_{40}$ (analyse refaite)	$Al_{1.4}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.1}$
		$Al_{1.2}P_{1.4}Mo_{11}V_{1.2}$
N°35	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	$P_{1.1}Mo_{10}V_{2.0}$
N°16	$H_4Cu_{0.5}PMo_{10}V_2O_{40}$ (analyse refaite)	$Cu_{0.2}P_{1.2}Mo_{10}V_{1.0}$
		$Cu_{0.2}P_{1.2}Mo_{10}V_{1.0}$
N°46	$H_6PMo_9V_3O_{40}$	$P_{4.1}Mo_9V_{3.0}$

Les analyses des échantillons N°172 et N°16 ont été refaites plusieurs mois après les premières afin de vérifier la reproductibilité des résultats d'un envoi à l'autre. Les résultats de l'échantillon N°172 sont moins reproductibles que ceux du N°16. Cette différence peut-être due à la méthode d'imprégnation dans le support qui est beaucoup plus homogène dans le cas de l'HPA N°16 par rapport au cas de l'HPA N°172.

L'échantillon N°160 est un peu excédentaire en Bi par rapport à la composition attendue. L'échantillon N°168 l'est un peu plus en Sn. L'échantillon N°172 est en revanche très fortement excédentaire en Al. Ce résultat pourrait s'expliquer selon R. Fricke et coll. [22] par une interaction métal-aluminium qui provoquerait la destruction de l'unité de Keggin.

En ce qui concerne les HPA N°35 et 46, qui correspondent respectivement aux acides $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ et $H_6PMo_9V_3O_{40}$ synthétisés suivant la méthode de P. Courtin modifiée, la composition en vanadium de ces HPA s'approche bien de celle attendue. L'HPA N°46 est toutefois fortement excédentaire en phosphore ce qui laisse penser qu'il est un peu décomposé. L'échantillon N°16, préparé suivant la méthode du mélange des oxydes V_2O_5 , MoO_3 et CuO dans l'objectif d'obtenir un composé du type $PMo_{10}V_2$, est pour sa part déficitaire en vanadium et en cation Cu^{2+} . Cet HPA correspond en définitive à un composé du type $PMo_{11}V$. La méthode de synthèse employée semblerait par conséquent limiter l'incorporation du contre-cation Cu^{2+} et privilégier l'obtention d'un HPA où seulement un atome de molybdène est substitué par le vanadium.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Le test des hétéropolyvanadomolybdates a d'abord eu pour objectif d'apprécier l'aptitude de ces catalyseurs à activer le propane. Ceux-ci s'avérant prometteurs, un certain nombre d'échantillons ont été testés par la suite afin de cerner quelques voies intéressantes susceptibles d'activer plus largement et de façon plus sélective le propane en produits oxygénés. Toutefois, les échantillons présentent en dehors de leur composition un certain nombre de disparités qui sont la méthode de synthèse de l'acide de départ, le degré de substitution des protons par le contre-cation, le taux d'imprégnation, la nature du support, la méthode d'imprégnation ainsi que la mise en forme des HPA supportés (grains, pastilles, granulés). De plus, les tests n'ont pas été reproduits pour s'assurer de l'exactitude des résultats et obligent donc le lecteur à prendre quelques précautions sur leur interprétation. Aussi, ces tests n'ont pas la prétention de dégager des effets précis sur l'influence de tel ou tel élément. Ils sont réalisés pour cette première étude concernant l'activation des alcanes sur les hétéropolyanions surtout dans un but de prospection.

Les résultats catalytiques ont été classés en deux tableaux comparatifs :

- le tableau N°4 permet de comparer tous les échantillons de type $PMo_{11}V$ contenant différents contre-cations par rapport à l'acide $H_4PMo_{11}VO_40$ (N°26) et d'étudier ainsi l'influence de la nature du contre-cation sur les résultats catalytiques. Les catalyseurs comparés ont tous été synthétisés par la méthode des oxydes à l'exception de celui au sodium qui a été synthétisé par la méthode de P. Courtin modifiée. Ils sont tous supportés sur la silice $UC SiO_2$ ou bien sur un support contenant une part de silice : Catalyst CMT et avec des taux d'imprégnation similaires à l'exception de l'acide $H_4PMo_{11}VO_40$ dont

Tableau N°4 :

N° et composition de l'HPA	T (°C)	Conv. C ₃ H ₈	Sél. C ₃ H ₆	Sél. A.Acr.	Sél. ACO	Sél. A.Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
N°26 P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.1}	356	2.3	49.0	7.8	2.4	22.1	1.2	99.6	82.5
N°30 Na _{3.0} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	352	1.3	84.2	1.2	-	5.8	1.8	99.9	93.0
N°78 Ce _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	9.1	14.7	17.5	2.1	25.3	29.5	99.1	90.3
N°80 Ag _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	6.2	23.7	10.9	1.7	22.8	24.4	98.7	83.9
N°150 Cu _{0.6} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	355	12.6	14.0	9.9	1.1	18.6	46.6	99.1	92.8
N°152 Pd _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	355	9.3	2.8	6.2	1.8	27.8	60.2	100.0	100.0
N°154 La _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	8.3	20.2	7.0	1.4	20.9	26.5	98.1	78.5
N°156 La _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	8.1	16.0	7.6	0.9	27.7	30.3	98.6	83.7
N°160 Bi _{0.3} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	360	11.7	17.6	12.9	1.2	27.3	37.0	99.1	97.5
N°168 Sn _{0.6} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	8.6	10.4	16.0	2.1	22.5	29.2	98.9	81.1
N°172 Al _{1.3} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.15}	350	6.4	22.5	9.0	1.2	21.0	23.2	98.6	77.4
N°16 Cu _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₀ V _{1.0}	350	46.3	2.9	4.1	0.17	15.1	58.8	98.7	82.9

A. Acét. : acide acétique
A. Acr. : acide acrylique
BC : bilan carbone
BP : bilan produit

le taux d'imprégnation est un peu plus faible. L'HPA N°16 constitue cependant une exception car il est imprégné totalement dans un mélange de silice tandis que l'HPA contenant Na⁺ est supporté non pas sur une silice mais sur SiC.

- le tableau N°5 permet par comparaison des hétéropolyacides d'évaluer l'effet de l'augmentation de la substitution du molybdène par le vanadium.

Tableau N°5 :

N° et composition de l'HPA	T (°C)	Conv. C ₃ H ₈	Sél. C ₃ H ₆	Sél. A.Acr.	Sél. ACO	Sél. A.Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
N°26 P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.1}	356	2.3	49.0	7.8	2.4	22.1	1.2	99.6	82.5
N°35 P _{1.1} Mo ₁₀ V _{2.0}	350	10.1	18.9	8.8	0.9	19.9	33.3	98.3	83.2
N°46 P _{4.1} Mo ₉ V _{3.0}	359	9.0	13.5	7.3	1.4	23.2	41.8	99.0	88.8

Remarque : de petites quantités d'éthanal sont détectées pour certains catalyseurs.

Le tableau N°6 indique l'évolution de la composition stoechiométrique ramenée à 11 atomes de molybdène des catalyseurs après test. Les conditions de chauffe subies par l'HPA sont parallèlement précisées de façon à pouvoir juger de la stabilité thermique du catalyseur et de l'influence de cette dernière sur les résultats catalytiques.

Tableau N°6 :

HPA N°	Composition / Mo avant test	Composition / Mo après test	T _{max} subie par l'HPA (°C)
N°26	P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.1}	P _{2.8} Mo ₁₁ V _{1.0}	350 (**)
N°30	Na _{3.0} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	Na _{8.1} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.0}	350 (**)
N°78	Ce _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.05}	350 (une nuit) (*)
N°80	Ag _{0.45} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ag _{0.3} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.05}	350 (une nuit) (*)
N°150	Cu _{0.65} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cu _{0.7} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	350 (une nuit) (*)
N°152	Pd _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Pd _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350 (**)
N°154	La _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	La _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	400 (une nuit) (*)
N°156	La _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	La _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	350 (une nuit) (*)
N°160	Bi _{0.3} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Bi _{0.35} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	320°C (***)
		Bi _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.05}	400°C (une nuit) (*)
N°168	Sn _{0.6} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Sn _{0.9} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.05}	350 (une nuit) (*)
N°172	Al _{1.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Al _{0.6} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	350 (une nuit) (*)
	Al _{1.2} P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	Al _{1.0} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.3}	
N°16	Cu _{0.2} P _{1.2} Mo ₁₀ V _{1.0}	Cu _{0.2} P _{1.6} Mo ₁₀ V _{1.0}	350 (une nuit) (*)
N°35	P _{1.1} Mo ₁₀ V _{2.0}	P _{1.2} Mo ₁₀ V _{2.0}	400 (une nuit) (*)
N°46	P _{4.1} Mo ₉ V _{3.0}	P _{1.9} Mo ₉ V _{3.0}	350 (**) (+)

* : une nuit correspond à 16-18 heures de maintien en température

** : sans précision correspond à un maintien à la température de test de 3 à 4 heures

*** : chauffé à 320°C pendant 8 jours avec arrêt du chauffage à la fin de chaque journée - le catalyseur a été réoxydé à la fin de quatre des huit jours de test par un mélange O₂ + H₂O pendant 1 h pour les deux premières réoxydations, pendant une pour la troisième et pendant 1h30 pour la quatrième.

+ : une partie de la teneur excédentaire en P a été probablement éliminée par le débit d'eau pendant le test catalytique.

L'ensemble des résultats montre que les hétéropolyanions sont capables de fonctionnaliser le propane vers l'acide acrylique. Ces catalyseurs permettent également d'obtenir du propène avec des sélectivités en moyenne au moins aussi intéressantes que celles en acide acrylique. Toutefois, leur inconvénient majeur est qu'ils produisent parallèlement de l'acide acétique (indésirable car il entraîne un coût de séparation de l'acide acrylique trop élevé pour envisager un procédé industriel) et des CO_x en quantité importante. De plus, la sélectivité en acide acétique est au moins égale et souvent supérieure à celle en acide acrylique.

III.1. EFFET DU CONTRE-CATION

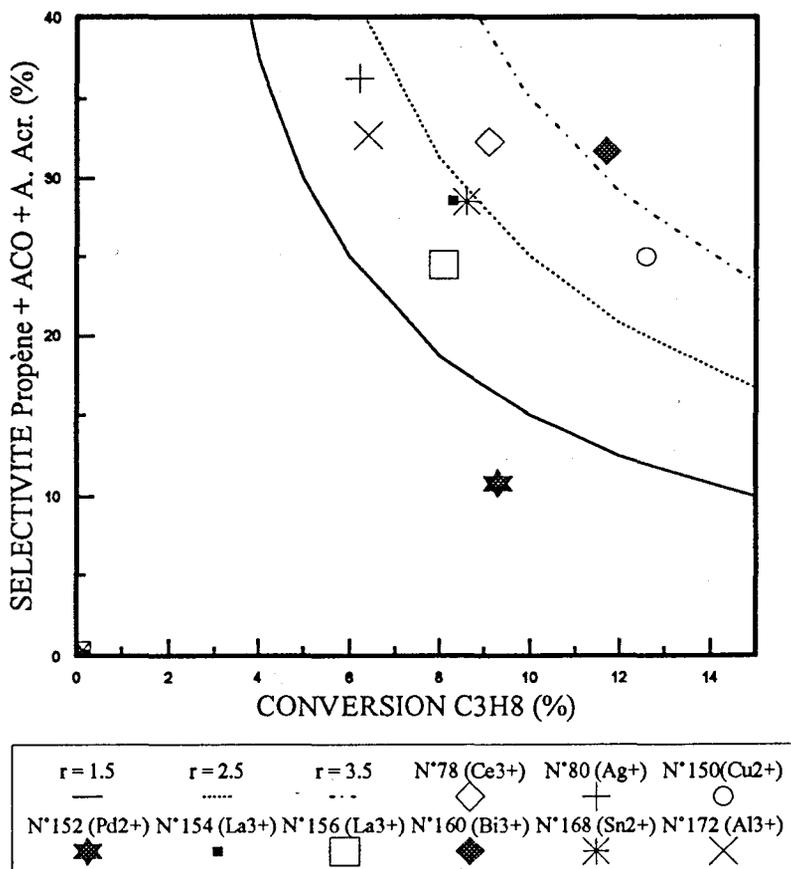
L'analyse des résultats des HPA du type PMo₁₁V (tableau N°4) montre clairement que la substitution d'une partie des protons par un contre-ion autre que Na⁺, à savoir : Ce³⁺, La³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺ et Al³⁺, améliore nettement la conversion par rapport à l'hétéropolyacide.

L'HPA contenant Na⁺ présente en revanche une faible conversion qui est même inférieure à celle de l'hétéropolyacide. Cet effet peut être expliqué par le degré de substitution des protons par le contre-cation qui est plus important que celui des autres HPA. Un manque de stabilité dû au sodium qui est confirmé par l'analyse élémentaire après test, peut en être également la cause. Ceci avait déjà été remarqué par D. Goussoub dans la réaction AIB ---> AMA pour un HPA au sodium supporté sur silice [19]. Une mauvaise activité et sélectivité en AMA est de plus également constatée dans le cas des réactions AIB ---> AMA [20] et MACO ---> AMA [23-24] sur un HPA (PMo₁₁V) contenant un alcalin de petite taille (Na, Li).

Afin d'évaluer l'effet de la nature du contre-cation parmi les meilleurs échantillons conduisant à une conversion plus élevée que celle de l'hétéropolyacide c'est-à-dire ceux qui contiennent l'un des contre-cations Ce³⁺, La³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Bi³⁺, Sn²⁺ ou Al³⁺, le rendement en produits valorisables : propène + acroléine + acide acrylique a été calculé pour chacun de ces HPA. La comparaison de ce rendement permet d'apprécier de façon plus juste l'effet de la nature du contre-cation sur les résultats catalytiques dans la mesure où la conversion varie d'un échantillon à l'autre et ne permet pas de comparer les sélectivités entre elles.

Dans cette optique, les échantillons N°78, N°80, N°150, N°152, N°154, N°156, N°160, N°168 et N°172 ont été positionnés à la figure N°1 sur des courbes d'isorendement en produits valorisables ce qui permet, par la même occasion, de visualiser en même temps la conversion et la somme des sélectivités propène + ACO + A. Acr. obtenue sur chacun des catalyseurs.

Fig. N°1 :



L'échantillon N°16 contenant du cuivre ne se trouve pas sur la figure ci-dessus car il présente une conversion beaucoup plus élevée que celles des autres échantillons. Celui-ci, bien qu'il présente une sélectivité en CO_x élevée, conduit toutefois à un rendement en propène + ACO + A. Acr. de 3.3 % qui reste proche de celui obtenu sur l'échantillon N°150 qui contient également Cu²⁺.

D'après la figure N°1, l'HPA contenant Bi³⁺ est celui qui conduit au rendement en produits valorisables le plus élevé. Les échantillons contenant Ce³⁺ et Cu²⁺ sont également intéressants de ce point de vue. Entre ces deux derniers HPA, celui avec Ce³⁺ présente cependant plus d'intérêt car il est plus sélectif en produits valorisables que l'HPA

avec Cu^{2+} . Par ordre décroissant en rendement propène + ACO + A. Acr. arrivent ensuite l'HPA avec Sn^{2+} , celui avec 0.4 mole / polyanion de La^{3+} puis l'HPA contenant Ag^+ , ensuite l'HPA avec Al^{3+} puis l'HPA contenant 0.2 mole / polyanion de La^{3+} . Enfin, l'HPA contenant Pd^{2+} est de loin le moins bon puisqu'il est très peu sélectif en produits valorisables.

En s'intéressant aux propriétés des cations pouvant corrélérer ces résultats, les rendements en propène + ACO + A. Acr. les plus grands sont obtenus sur les HPA contenant un cation qui a la possibilité de changer de degré d'oxydation. Ainsi, avec le fonctionnement oxydo-réducteur du catalyseur, Bi^{3+} , Ce^{3+} et Sn^{2+} sont capables de s'oxyder respectivement en Bi^{5+} , Ce^{4+} et Sn^{4+} tandis que Cu^{2+} peut facilement se réduire à l'état de Cu^+ . Tous ces cations ont donc la possibilité de pouvoir épauler le mécanisme red-ox du catalyseur dans la mesure où il peuvent en parallèle avec le polyanion se réduire et se réoxyder. On peut penser que le contre-cation servirait de relais en acceptant des électrons au cours de la réduction du catalyseur par le propane puis restituerait ces électrons au moment de la réoxydation de l'HPA par O_2 . Ag^+ et Pd^{2+} ont à priori la possibilité de se réduire puis de se réoxyder au cours du mécanisme red-ox du polyanion. Toutefois, la réaction d'oxydation sélective du propane a lieu sous atmosphère riche en oxygène si bien que l'état réduit de ces cations en Ag^0 et Pd^0 est difficilement envisageable.

Par ailleurs, la forte électronégativité de Bi^{3+} par rapport aux autres contre-cations peut expliquer que cet HPA, à isoconversion avec l'échantillon contenant Cu^{2+} (N°150), soit plus sélectif en acide acrylique par rapport à l'HPA N°150. En effet, selon M. Ai [25-26] et N. Niyama et coll. [27], l'acidité de Lewis qui croît avec l'électronégativité du cation entraîne la dissociation de l'eau de coordination liée au cation pour conduire à la formation de protons supplémentaires. L'acidité de Brønsted ainsi générée facilite en l'occurrence une désorption plus rapide de l'acide acrylique avant que ce produit de réaction ne s'oxyde plus fortement sur l'HPA en acide acétique ou CO_x .

III.2. EFFET DU VANADIUM

Parmi les trois hétéropolyacides comparés dans le tableau N°5, l'échantillon N°26 est synthétisé par la méthode des oxydes contrairement aux deux autres qui sont obtenus par la méthode de P. Courtin modifiée. Toutefois, ces deux méthodes de synthèse n'entraînent pas des différences importantes sur la pureté de l'hétéropolyacide. Par ailleurs, les 3 HPA sont supportés sur le même support.

La comparaison des 3 échantillons N°26, N°35 et N°46 reste donc tout à fait raisonnable.

D'après le tableau N°5, la comparaison des 3 acides met en évidence une augmentation de la conversion lorsque le vanadium substitue au moins deux atomes de molybdène. Toutefois, la comparaison des sélectivités entre les échantillons N°35 et N°46 pour lesquels la conversion est similaire, met en évidence une augmentation de la sélectivité en CO_x quand la teneur en vanadium passe de 2 à 3 atomes par unité de Keggin. Il existe donc une concentration optimale en vanadium permettant d'obtenir le meilleur compromis entre la conversion et la sélectivité en produits valorisables.

III.3. EFFET DU SUPPORT

Le tableau N°6 montre que tous les échantillons supportés sur la silice pure : CCl 6596 ou UC SiO_2 ont une composition qui a peu bougé au cours du test catalytique même si l'échantillon est resté sous flux 15-16 heures à 350°C. L'effet stabilisant de la silice est donc confirmé par ces résultats en accord avec les travaux de M. Prévost [15] et M.J. Bartoli-Walther [20] sur les composés du type PMo_{11}V .

IV. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude ont permis de s'assurer que les HPA étaient effectivement capables de fonctionnaliser le propane en acide acrylique.

Bien que les tests aient été réalisés essentiellement dans un but exploratoire, il est apparu cependant que la présence d'un contre-cation autre qu'un alcalin (Na^+) améliore nettement la conversion par rapport à l'hétéropolyacide. De plus, les meilleurs rendements en produits valorisables sont obtenus lorsque l'HPA contient un contre-cation qui a la possibilité de passer d'un état oxydé à un état réduit et inversement en parallèle avec le mécanisme red-ox du polyanion. L'état réduit du cation doit toutefois être capable d'exister sous atmosphère d'oxygène.

La conversion croît jusqu'à la teneur en vanadium de 2 atomes par polyanion. Au-delà de cette concentration, les sélectivités en produits valorisables commencent à décroître.

Enfin, l'effet stabilisant de la silice vis à vis de la phase supportée a été confirmé.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Dragne, E. Tempesti, J.M. Herrman, G. Thomas
Catal. Lett., 10, 181 (1991)
- [2] M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung
J. Catal., 109, 463 (1988)
- [3] D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta
J. Catal., 123, 417 (1990)
- [4] N. Boisdron
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1991)
- [5] G. Centi, F. Trifiro'
Cat. Sci. Techn. Proc., Tokyo Conf. 1st, 225-230 (1990)
- [6] H. Krieger, L.S. Kirch
US Patent, 4 260 822 to Röhm and Haas (1981)
- [7] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., 77(1), 169-179 (1982)
- [8] J.B. Goodenough
Solid State Ionics, 26(2), 87-100 (1988)
- [9] M.J. Bartoli
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne (1990)
- [10] M. Furata, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett. (J.P.), 31-34 (1979)
- [11] V. Ernst
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne (1986)
- [12] V. Ernst, Y. Barbaux, P. Courtine
Catal. Today, 1, 167 (1987)
- [13] O. Watzenberger, G. Emig
New Developments in Selective Oxidation Catalysis, Elsevier, 72, 71-80 (1992)
- [14] K. Kürzinger, G. Emig, H. Hofman
8^{eme} Congress on Catalysis, Berlin (1984)

- [15] M. Prévost
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1989)
- [16] P. Courtin
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1969)
- [17] P. Courtin
Rev. Chim. Minér., 8, 75 (1971)
- [18] C. Feumi-Jantou
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- [19] D. Goussoub
Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Flandres-Artois (1990)
- [20] M.J. Baroli
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne (1990)
- [21] C. Desquilles
Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)
- [22] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Ohlmann
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 349 (1986)
- [23] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, A.Y. Stakheev
Kinet. catal., 33(1), 127-32 (1992)
- [24] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, L.G. Khvtisiashvili
Kinet. catal., 27(3), 691-7 (1986)
- [25] M. Ai
Appl. Catal., 4(3), 245-256 (1982)
- [26] M. Ai
J. Catal., 71, 88 (1981)
- [27] N. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya
Stud. Surf. Sci. Catal., 7, 1416-17 (1981)

CHAPITRE III

OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE SUR LES HETEROPOLYANIONS

L'enjeu économique concernant l'activation directe de l'isobutane en produits oxygénés a pris beaucoup d'importance ces dernières années car cette réaction constitue une nouvelle voie conduisant à l'acide méthacrylique (AMA). D'un autre côté, l'activation de l'isobutane en isobutène est aussi d'un grand intérêt économique car l'alcène est le point de départ des procédés japonais conduisant à l'AMA. Il sert d'autre part de réactif de départ pour la synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) ajouté de plus en plus dans les essences.

L'isobutane semble par ailleurs plus facile à activer que le propane car il possède une liaison C-H située sur un carbone tertiaire. Celle-ci apparemment plus facile à rompre devrait permettre d'obtenir de meilleures conversions par rapport à la réaction d'activation du propane.

I. LE TEST CATALYTIQUE

Un test catalytique pour la réaction de l'isobutane a été monté au cours de ce travail de thèse au Laboratoire de Catalyse Hétérogène de l'Université de Lille I.

Une description du test, de l'analyse chromatographique des réactifs résiduels et des produits de réaction ainsi que le calcul de la conversion, des sélectivités et des bilans sont précisés en détail en l'annexe II.

Le remplissage du réacteur (laine de silice + SiC (inerte) + catalyseur) est identique à celui effectué pour les tests catalytiques en propane. 3 cm³ de catalyseur massique non dilué, correspondant à 3 ou 4 g suivant la nature de l'HPA, sont chargés à chaque test.

I.1. MISE EN OEUVRE D'UN TEST CATALYTIQUE

Les hétéropolyanions sont chauffés préalablement à 120°C sous O₂ + N₂ pendant 2 heures avec une vitesse de montée en température lente de 1°C/min afin d'évacuer progressivement l'eau de cristallisation et d'éviter ainsi une dissolution du catalyseur dans son eau de cristallisation.

La mise en régime d'un catalyseur a lieu par la suite de la façon suivante :

- vitesse de montée en température à partir de 120°C : 3°C/min
- début d'introduction de l'eau et de iC_4H_{10} lorsque les températures du four et de la partie basse du réacteur émergeant du four ont déjà atteint 250°C.

Après 15 heures environ de mise en régime, un bilan d'une heure sur les oxygénés et trois analyses des incondensables sont effectués.

I.2. CONDITIONS DE TEST UTILISEES

Les HPA étudiés en isobutane ont été testés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le meilleur catalyseur breveté par la société Sumitomo Chemical Industry [1]. Ces conditions de test sont les suivantes :

- composition du mélange réactionnel : $iC_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$: 26/12/12/50
- temps de contact : $t_c = 3.6$ s

Le temps de contact est calculé par rapport au volume de catalyseur chargé non dilué qui est de 3 cm³. Celui-ci assez élevé permet d'obtenir une conversion d'isobutane notable tandis que la faible pression d'oxygène par rapport à celle d'isobutane limite la dégradation des produits peu stables en acide acétique et CO_x.

I.3. TESTS A BLANC

Un test à blanc, réalisé dans les conditions habituelles de test utilisées, montre que la conversion provoquée par les parois du réacteur, la laine de silice, l'inerte (SiC) et l'activation thermique homogène est négligeable et cela au moins jusqu'aux températures maximales pouvant être utilisées pour les hétéropolyanions, à savoir 350°C environ. Les résultats du test à blanc sont donnés dans le tableau N°1 :

Tableau N°1 :

T (°C)	$iC_4H_{10}/O_2/H_2O/N_2$	Conv.	Sél. iC_4H_8	Sél. AMA + MACO	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	CO/CO ₂
355	26/12/12/50	0	-	-	-	-	-
375	26/12/12/50	0.2	43.4	15.3	11.2	29.5	0
400	26/12/12/50	1.0	56.0	11.6	4.5	27.1	0.4

Une activation du produit de réaction recherché : l'AMA en produits de décomposition peut également avoir lieu au contact des parois du réacteur, de l'inerte (SiC) et de la laine de silice aux températures de réaction utilisées. Afin de le vérifier, un test à blanc a été réalisé avec une composition du mélange réactionnel gazeux à l'entrée de 1 % en AMA, de 9 % en oxygène et de 12 % en eau. Ces proportions correspondent à celles obtenues dans la phase gazeuse en sortie de réacteur lorsque la conversion d'isobutane est de 8 %, la sélectivité en AMA de 45 %, et la conversion en oxygène de 25 %. Les résultats sont donnés dans le tableau N°2 :

Tableau N°2 :

T (°C)	AMA/O ₂ /H ₂ O/N ₂	Conv.	Sél. A. Acét.	Sél. Acétone	Sél. CO _x	CO/CO ₂
250	1/9/12/78	1.0	56.6	20.5	22.5	0.00
328	1/9/12/78	2.9	26.8	11.0	61.3	0.06
352	1/9/12/78	5.9	24.8	8.7	66.0	0.11

La conversion de l'AMA commence à devenir appréciable à partir de 325°C environ et augmente avec la température. Elle reste toutefois assez faible pour les températures de réaction étudiées.

II. PREPARATION DES HPA

II.1. PREPARATION DES ACIDES H₃PMo₁₂O₄₀, H₄PMo₁₁VO₄₀ ET H₅PMo₁₀V₂O₄₀

Ces trois acides ont été préparés par acidification avec un acide fort d'un mélange de phosphate et molybdate (H₃PMo₁₂O₄₀) ou d'un mélange de phosphate, vanadate et molybdates (H₄PMo₁₁VO₄₀ et H₅PMo₁₀V₂O₄₀) dans les proportions stoechiométriques. Après extraction à l'éther, l'hétéropolyacide récupéré est laissé à cristalliser à froid (4°C) afin d'obtenir un produit de plus grande pureté.

a) Mode opératoire de la préparation de H₃PMo₁₂O₄₀ :

Cet acide est préparé suivant la méthode de G.A. Tsigdinos [2] modifiée comme ci :

15 g de Na_2HPO_4 sont dissous dans 380 ml d'eau distillée à ébullition. Après refroidissement, la solution est acidifiée rapidement par une fraction d'un volume de 202 ml d' HCl concentré à 33 %. Parallèlement, 272 g de Na_2MoO_4 sont dissous sous agitation vigoureuse dans 500 ml d'eau distillée. Cette dernière solution puis ce qui reste du volume d' HCl concentré sont versés ensuite goutte à goutte sur la première solution. Un produit blanc correspondant à des molybdates peut se former en quantité importante. Dans ce cas, les ajouts sont stoppés jusqu'à dissolution totale des molybdates. L'hétéropolyacide formé : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est extrait avec 420 ml d'éther éthylique. Après agitation et décantation, 3 phases se séparent :

- une phase supérieure qui est l'éther en excès
- une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair qui contient des polymolybdates
- une phase inférieure jaune citron correspondant à l'éthérate de l'hétéropolyacide.

A l'éthérate récupéré, à peine la moitié de son volume en eau distillée est ajoutée. L'éther est ensuite évaporé sous agitation pendant une nuit à température ambiante pour donner une solution aqueuse d'hétéropolyacide saturée. Celle-ci cristallise à froid (4°C) au bout de plusieurs jours sous forme de gros cristaux jaune citron qui sont filtrés avant cristallisation totale de l'HPA afin d'évacuer une bonne partie des impuretés.

b) Mode opératoire de la préparation de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$:

Cet acide est préparé suivant la méthode de P. Courtin [3-4] modifiée [5]. Le mode opératoire est détaillé au chapitre 2, § II.1.1.b).

c) Mode opératoire de la préparation de $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$:

Il découle directement de la méthode énoncée par G.A. Tsigdinos et C.J. Hallada [6]. En ce qui concerne les dernières étapes de la synthèse qui suivent l'extraction de l'éthérate, elles ont été reprises des modes opératoires précédents de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

24.4 g de NaVO_3 sont dissous dans 100 ml d'eau distillée à ébullition et mélangés avec 7.1 g de Na_2HPO_4 dissous dans 100 ml d'eau distillée. Après refroidissement, 5 ml d' H_2SO_4 concentré sont ajoutés conférant ainsi à la solution une couleur rouge foncé - pourpre. Puis sont ajoutés goutte à goutte 121 g de Na_2MoO_4 dissous dans 200 ml d'eau distillée, suivi de 85 ml d' H_2SO_4 concentré sous agitation vigoureuse. La solution est laissée à refroidir à température ambiante. L'hétéropolyacide $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ est ensuite

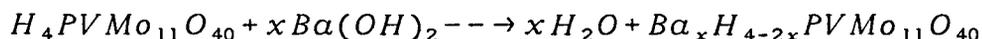
extrait avec 500 ml d'éther éthylique. A l'éthérate récupéré (phase médiane) est ajoutée la moitié de son volume en eau distillée puis l'éther est évaporé sous agitation vigoureuse pendant une nuit à température ambiante. Enfin, l'hétéropolyacide est laissé à cristalliser à froid (4°C) pour donner des cristaux de couleur rouge foncé - pourpre. Ceux-ci sont filtrés avant cristallisation totale de la phase aqueuse d'hétéropolyacide. Les impuretés qui cristallisent en dernier sont ainsi éliminées pour une bonne part.

II.2. PREPARATION DES SELS D'ACIDE

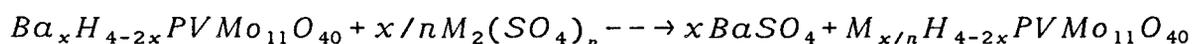
Ils sont toujours préparés à partir de l'acide phosphomolybdique ou phosphovanadomolybdique. Une partie ou la totalité des protons sont substitués par le cation suivant différentes méthodes énoncées ci-dessous :

a) Echange cationique $H^{\pm} \leftrightarrow M^{n\pm}$ en passant par le sel de baryum [7]

Cas d'un sel de $H_4PVMo_{11}VO_{40}$:



Soit le cation M^{n+} à introduire en substitution des protons de l'hétéropolyacide :



Cette méthode a été utilisée dans un premier temps pour l'obtention de sel de cérium car elle a l'avantage de ne pas laisser d'impuretés résiduelles dans l'HPA. En effet, l'anion (SO_4^{2-}) associé au contre-cation M^{n+} est éliminé par précipitation. La quantité de contre-cation introduite est par contre souvent inférieure à celle attendue en raison de la filtration de $BaSO_4$ qui peut entraîner une petite fraction de sel de cérium ayant précipité.

b) Neutralisation de l'acide par addition d'une quantité stoechiométrique du contre-cation

- le contre-cation est ajouté sous forme de nitrate : cette méthode a été utilisée par la suite en remplacement de la méthode au sulfate de baryum car elle permet d'obtenir un HPA non déficitaire en contre-cation par rapport à la composition attendue.

- le contre-cation est ajouté sous forme de carbonate : cette méthode a été employée pour l'introduction de Cs⁺ (CsCO₃).

- le contre-cation est ajouté sous forme de chlorure : cette méthode a été employée pour l'introduction de NH₄⁺ (NH₄Cl).

En ce qui concerne la méthode utilisant un carbonate, l'anion CO₃²⁻ associé au contre-cation est éliminé sous forme de dioxyde de carbone et d'eau et ne pollue pas le polyanion. La réaction de neutralisation des protons de H₄PMo₁₁VO₄₀ par 1.5 mole de carbonate de césium est indiquée ci-dessous :



La basicité du carbonate augmente toutefois le pH de la solution et peut entraîner une décomposition partielle du polyanion.

Les méthodes utilisant un nitrate ou un chlorure ont de leur côté l'inconvénient de laisser l'anion associé au contre-cation en impuretés dans l'hétéropolyanion.

II.3. TABLEAU RECAPITULATIF DE LA METHODE DE PREPARATION UTILISEE POUR LA TOTALITE DES HPA TESTES EN ISOBUTANE

L'ensemble des HPA, regroupés dans le tableau N°3, ont été synthétisés afin d'étudier essentiellement deux effets dans l'activation de l'isobutane : l'influence de la teneur en vanadium et l'influence de la nature et de la teneur de différents contre-cations. La "composition attendue" précise la nature de l'hétéropolyacide (H₃PMo₁₂O₄₀, H₄PMo₁₁VO₄₀ ou H₅PMo₁₀V₂O₄₀) ayant servi de base à la préparation des catalyseurs ainsi que la nature et la proportion attendue du ou des contre-cations introduits. La méthode utilisée pour l'introduction du ou des contre-cations est également précisée pour chacun des échantillons.

Tableau N°3 :

Nom de l'HPA	Composition attendue	Méthode d'introduction du ou des contre-cations
HET-1	$H_3PMo_{12}O_{40}$	-
HET-2	$H_4PMo_{11}VO_{40}$	-
HET-3	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	-
HET-10	$Ce_{0.17}PMo_{11}V$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-11	$Ce_{0.33}PMo_{11}V$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-16	$Ce_{0.17}PMo_{10}V_2$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-17	$Ce_{0.33}PMo_{10}V_2$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-18	$Ce_{0.67}PMo_{10}V_2$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-19	$Ce_{1.0}PMo_{10}V_2$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-20	$Ce_{1.33}PMo_{10}V_2$	$Ba(OH)_2$; $Ce_3(SO_4)_2$
HET-21	$Ce_{0.085}K_{1.0}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + KNO_3
HET-22	$Ce_{1.0}K_{1.0}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + KNO_3
HET-23	$Ce_{0.085}PMo_{11}V$	$CeNO_3$
HET-24	$Ce_{1.0}PMo_{11}V$	$CeNO_3$
HET-25	$Ce_{0.085}(NH_4)_{1.0}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + NH_4Cl
HET-26	$Ce_{0.085}(NH_4)_{3.5}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + NH_4Cl
HET-27	$Bi_{0.17}PMo_{11}V$	$BiNO_3$
HET-30	$Cu_{0.5}PMo_{11}V$	$Ba(OH)_2$; $CuSO_4$
HET-45	$Ce_{0.17}PMo_{11}V$	$CeNO_3$
HET-46	$Ce_{0.17}(NH_4)_{3.5}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + NH_4Cl
HET-47	$Ce_{0.17}Cs_{1.5}(NH_4)_{2.0}PMo_{11}V$	$CeNO_3$ + $CsCO_3$ + NH_4Cl
HET-48	$Cs_{1.5}PMo_{11}V$	$CsCO_3$
HET-49	$(NH_4)_{4.0}PMo_{11}V$	NH_4Cl
HET-50	$Cu_{0.5}Cs_{1.5}(NH_4)_{1.5}PMo_{11}V$	$Cu(NO_3)_2$ + $CsCO_3$ + NH_4Cl
Ibu29	$Cs_{1.5}(NH_4)_{2.5}PMo_{11}V$	$CsCO_3$ + NH_4Cl

* la composition attendue ne prend pas en compte la plupart du temps les protons et les oxygènes de l'HPA

III. CARACTERISATION DES HPA

III.1. ANALYSE ELEMENTAIRE

Elles ont été effectuées par le centre de microanalyse du C.N.R.S. de Vernaison. Les compositions des HPA testés en isobutane sont exprimées par rapport à 10, 11 ou 12 atomes de molybdène suivant que l'échantillon synthétisé au départ est respectivement du type $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, PMo_{11}V ou PMo_{12} . Les résultats des analyses sont donnés dans les tableaux N°4, N°5 et N°6 avant et après test :

Tableau N°4 : composition des hétéropolyacides :

Nom de l'HPA	Composition attendue	Composition / Mo avant test	Composition / Mo après test
HET-1	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{12}$	$\text{P}_{1.15}\text{Mo}_{12}$
HET-2	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	$\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.15}$
HET-3	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	$\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.4}$	$\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.3}$

Tableau N°5 : composition des HPA du type $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$:

Nom de l'HPA	Composition attendue	Composition / Mo avant test	Composition / Mo après test
HET-16	$\text{Ce}_{0.17}\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{Ce}_{0.11}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.35}$	$\text{Ce}_{0.09}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.45}$
HET-17	$\text{Ce}_{0.33}\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{Ce}_{0.21}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.3}$	$\text{Ce}_{0.15}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.4}$
HET-18	$\text{Ce}_{0.67}\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{Ce}_{0.29}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.3}$	$\text{Ce}_{0.42}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.4}$
HET-19	$\text{Ce}_{1.0}\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{Ce}_{0.61}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.3}$	$\text{Ce}_{0.70}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.5}$
HET-20	$\text{Ce}_{1.33}\text{PMo}_{10}\text{V}_2$	$\text{Ce}_{0.73}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.3}$	$\text{Ce}_{0.76}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{10}\text{V}_{2.4}$

Tableau N°6 : composition des HPA du type P_{Mo11V} :

Nom de l'HPA	Composition attendue	Composition / Mo avant test	Composition / Mo après test
HET-10	Ce _{0.17} P _{Mo11V}	Ce _{0.19} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.13} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}
HET-11	Ce _{0.33} P _{Mo11V}	Ce _{0.26} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.40} P _{1.45} Mo ₁₁ V _{1.15}
HET-21	Ce _{0.085} K _{1.0} P _{Mo11V}	Ce _{0.08} K _{0.9} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.09} K _{0.7} P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.2}
HET-22	Ce _{1.0} K _{1.0} P _{Mo11V}	Ce _{1.0} K _{1.0} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.9} K _{1.0} P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.15}
HET-23	Ce _{0.085} P _{Mo11V}	Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce _{0.12} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-24	Ce _{1.0} P _{Mo11V}	Ce _{1.1} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.15}	Ce _{1.0} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-25	(NH ₄) _{1.0} Ce _{0.085} P _{Mo11V}	(NH ₄)Ce _{0.07} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.07} P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.25}
HET-26	(NH ₄) _{3.5} Ce _{0.085} P _{Mo11V}	(NH ₄)Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	Ce _{0.06} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}
HET-27	Bi _{0.17} P _{Mo11V}	Bi _{0.23} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Bi _{0.22} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-30	Cu _{0.5} P _{Mo11V}	Cu _{0.5} P _{1.0} Mo ₁₁ V _{0.9}	Cu _{0.4} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-45	Ce _{0.17} P _{Mo11V}	Ce _{0.16} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce _{0.15} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-46	(NH ₄) _{3.5} Ce _{0.17} P _{Mo11V}	(NH ₄)Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	Ce _{0.19} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-47	(NH ₄) _{2.0} Ce _{0.17} Cs _{1.5} P _{Mo11V}	(NH ₄)Ce _{0.16} Cs _{1.65} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce _{0.17} Cs _{1.7} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-48	Cs _{1.5} P _{Mo11V}	Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs _{1.7} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-49	(NH ₄) _{4.0} P _{Mo11V}	(NH ₄)P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}
HET-50	(NH ₄) _{1.5} Cu _{0.5} Cs _{1.5} P _{Mo11V}	(NH ₄)Cu _{0.6} Cs _{1.7} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cu _{0.6} Cs _{1.6} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}
Ibu29*	(NH ₄) _{2.5} Cs _{1.5} P _{Mo11V}	(NH ₄)Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}

* : catalyseur préparé par le groupe de recherche d'Elf-Atochem.

L'analyse élémentaire sur l'ammonium a été effectuée aussi bien avant test qu'après test pour chacun des HPA qui en contiennent. Les analyses de NH₄⁺ sont cependant peu reproductibles et ne permettent pas d'avancer une composition précise. Dans le tableau ci-dessus, (NH₄⁺) mis entre parenthèses dans la colonne relative à la composition avant test indique cependant que la quantité d'ammonium dosée avant test est du même ordre de grandeur que celle attendue.

En ce qui concerne l'analyse élémentaire après test, uniquement des traces d'ammonium ont été détectées et suppose par conséquent que NH_4^+ a été éliminé au cours du test catalytique. Cette hypothèse est confirmée ci-après (§ III.4) par les mesures en ATG.

En ce qui concerne Ibu29, une décomposition partielle de l'échantillon avant test peut être suspectée en raison du surplus de phosphore détecté par l'analyse élémentaire. Elle a pu avoir lieu au moment de l'ajout du carbonate de césium dont la basicité, qui augmente le pH, peut entraîner une destruction partielle des unités de Keggin.

Les HPA de type $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ présentent d'une façon générale une surstoéchiométrie en vanadium car la méthode de préparation de $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ ne permet pas d'obtenir un acide très pur comme le montre des mesures de RMN liquide ^{31}P et ^{51}V [8].

Les échantillons compris entre HET-10 et HET-20 ont tous été préparés suivant la méthode utilisant $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ pour le remplacement d'une partie des protons par Ce^{3+} . Ceux-ci sont tous déficitaires en cérium par rapport à la composition attendue à l'exception de HET-10 qui a la teneur la plus faible en cérium. Etant donné que Ce^{3+} est un cation de taille importante et qu'il peut entraîner, lorsqu'il est introduit en trop grande quantité, la précipitation d'une fraction de sel de cérium, ce sel est éliminé au cours de la filtration du précipité de sulfate de baryum. Aussi, les HPA préparés avec des teneurs plus élevées en cérium se retrouvent de ce fait facilement déficitaires en Ce^{3+} par rapport à la composition attendue.

Après test, au regard de l'incertitude sur le dosage estimée à ± 0.1 mole d'élément environ par mole d'HPA, seuls quelques échantillons ont une composition qui a un peu changé : HET-10, HET-11, HET-18 et HET-25. HET-10, HET-11 et HET-25 ont une composition en phosphore qui s'est un peu accrue après test tandis que HET-11 et HET-18 ont une composition en cérium qui a un peu augmenté après test. Etant donné que plusieurs études sur des hétéropolymolybdates mettent en évidence une perte de molybdène au cours du test catalytique [9-10], le même phénomène peut aussi se produire sur les HPA testés au cours de ce travail. La composition étant ramenée à 11 atomes de molybdène dans le tableau N°6, une perte de molybdène se traduira en l'occurrence par un excédent sur les autres éléments P, V, Ce... En ce qui concerne HET-10, HET-11, HET-18 et HET-25, parallèlement au surplus de phosphore ou de cérium, une augmentation de la teneur des autres éléments est observée quand celle-ci ne rentre pas dans l'incertitude de la mesure. Aussi, une perte de molybdène au cours du test catalytique aurait eu lieu pour ces échantillons.

III.2. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure des HPA est déterminée par diffraction des rayons X à température ambiante avant test et après test. L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'une anticathode de cuivre. Afin d'éviter des orientations préférentielles, l'échantillon disposé sur une plaque de verre dépoli est placé sur un porte-échantillon tournant. Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de 0.02° , sur le domaine en 2θ allant de 5° à 80° et avec un temps d'intégration de 1.5 sec.

D'une façon générale, les HPA qui contiennent un alcalin et/ou de l'ammonium cristallisent dans un système cubique simple isotype de $K_3PMo_{12}O_{40}$ ou de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$. Ces échantillons correspondent à : HET-25, HET-26, HET-46, HET-47, HET-48, HET-49, HET-50 et Ibu29. Deux exemples de spectres obtenus sur Ibu29, HET-48, HET-49 et HET-46 sont présentés sur les figures N°1 et N°2.

Comme la diffraction des rayons X ne donne que des informations sur les phases cristallisées, il est possible qu'une phase amorphe soit présente à côté d'une phase cristallisée. Ceci est très envisageable pour HET-25 dont l'intensité des raies du spectre de rayons X est plus faible que celle des autres HPA. Dans le cas de HET-48 dont la totalité des protons n'a pas été substituée par un alcalin ou l'ammonium, cette possibilité peut être également envisagée.

Après test, les échantillons cristallisés conservent tous la structure cubique. De plus, pour l'ensemble de ces HPA, aucune trace de MoO_3 relative à la décomposition de l'hétéropolyanion n'est observée. L'ammonium venant en substitution totale des protons résiduels pour la plupart des échantillons (sauf HET-25 et HET-48) explique la stabilité des HPA qui en contiennent. En effet, plusieurs auteurs ont constaté la plus grande stabilité thermique de $(NH_4)_3PMo_{12}$ [11-12] pour lequel la décomposition thermique ne s'amorce qu'à une température de $400-420^\circ C$ supérieure à celle de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ [11]. Une équipe russe [13-14] observe de plus pour $(NH_4)_3PMo_{12}$ une plus grande stabilité dans le temps en régime réactionnel AIB \rightarrow AMA.

S. Albonetti et coll. [11] ont suivi plus précisément par RX, IR et RPE l'évolution de la stabilité thermique des catalyseurs de la série $K_x(NH_4)_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ à savoir leur décomposition en fonction de la température. L'évolution du paramètre de maille de $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$ corrélée avec les informations issues des mesures de RPE permet d'expliquer la plus grande stabilité thermique du sel neutre d'ammonium par rapport à l'acide. Ainsi, selon ces auteurs, la destruction de la structure de Keggin a lieu en deux étapes. Dans une première étape où l'HPA n'est que partiellement décomposé, la réduction

du catalyseur due au départ de l'ammonium entraînerait le passage d'espèces réduites Mo^{5+} en position cationique et empêcherait à ce stade la destruction totale de l'unité de Keggin. La température de décomposition totale de l'unité de Keggin se trouve ainsi augmentée.

I.N. Staroverova et coll. [13-14] constatent pour leur part, dans la réaction MACO ---> AMA en durée de vie, la plus grande stabilité des sels alcalins monosubstitués de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contenant Cs^+ et K^+ de taille importante. D'après des mesures RPE, contrairement aux sels alcalins monosubstitués contenant Na^+ et Li^+ de petite taille et contrairement à l'acide, la concentration en espèces réduites Mo^{5+} des sels de Cs^+ et K^+ se stabilise dans le temps. Ceci empêche à terme une réduction trop importante de l'HPA évitant ainsi la destruction irréversible de l'unité de Keggin.

L'analyse des spectres de rayons X de l'ensemble des HPA cristallisés montre que les raies relatives aux plans réticulaires 200 et 220 sont pratiquement inexistantes lorsque l'HPA contient du césium en contre-cation (HET-48, HET-50, HET-47 et Ibu29). Ces raies caractérisant la structure cubique de l'HPA sont en revanche d'intensité assez importante pour les échantillons contenant de l'ammonium aussi bien en présence qu'en absence de cérium (HET-49, HET-25, HET-26, HET-46). La figure N°1 visualise cet aspect.

Pour les échantillons HET-25, HET-26 et HET-46 qui contiennent avec l'ammonium une petite teneur en cérium, de nouvelles raies non relatives à la structure cubique et de faibles intensités apparaissent après test. Celles-ci seraient attribuables à une phase cristallisée de phosphate de cérium : CePO_4 ou $\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$. Les spectres de HET-46 avant et après test présentés à la figure N°2 visualisent l'apparition de la nouvelle phase.

La comparaison des spectres obtenus avant test et après test indique que la largeur à mi-hauteur des raies diminue une fois que l'HPA a été testé. Ces catalyseurs sont donc apparemment mieux cristallisés après test où ils sont dans un état partiellement réduits. Les mêmes observations seront faites ultérieurement d'après les mesures d'X.P.S. (cf. § III.5.).

Les HPA déchargés après test présentent la couleur vert-bleu foncé caractéristique de l'état partiellement réduit du catalyseur. Les échantillons amorphes après test, à savoir ceux qui n'ont ni césium ni ammonium en contre-cation, s'éclaircissent au bout de quelques jours lorsqu'ils sont laissés à l'air libre signifiant qu'ils se réoxydent assez rapidement. Les HPA cristallisés contenant du césium et/ou de l'ammonium maintiennent en revanche

Fig. N°1 : Spectres RX de HET-48 et Ibu29 contenant du césium par rapport à HET-49

qui n'en contient pas

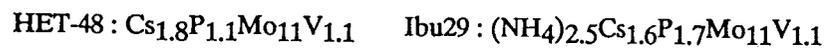
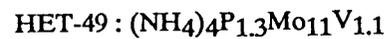
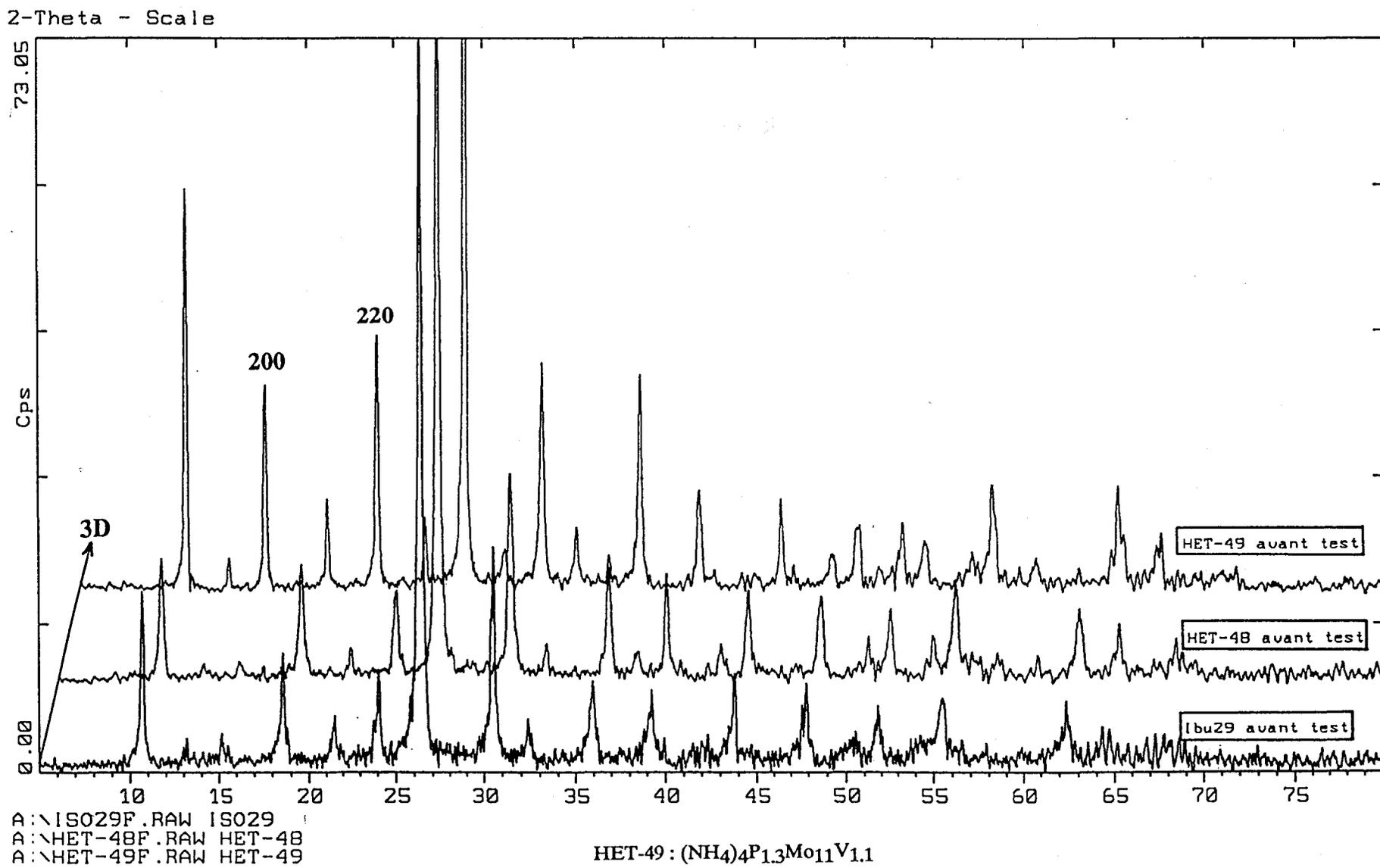
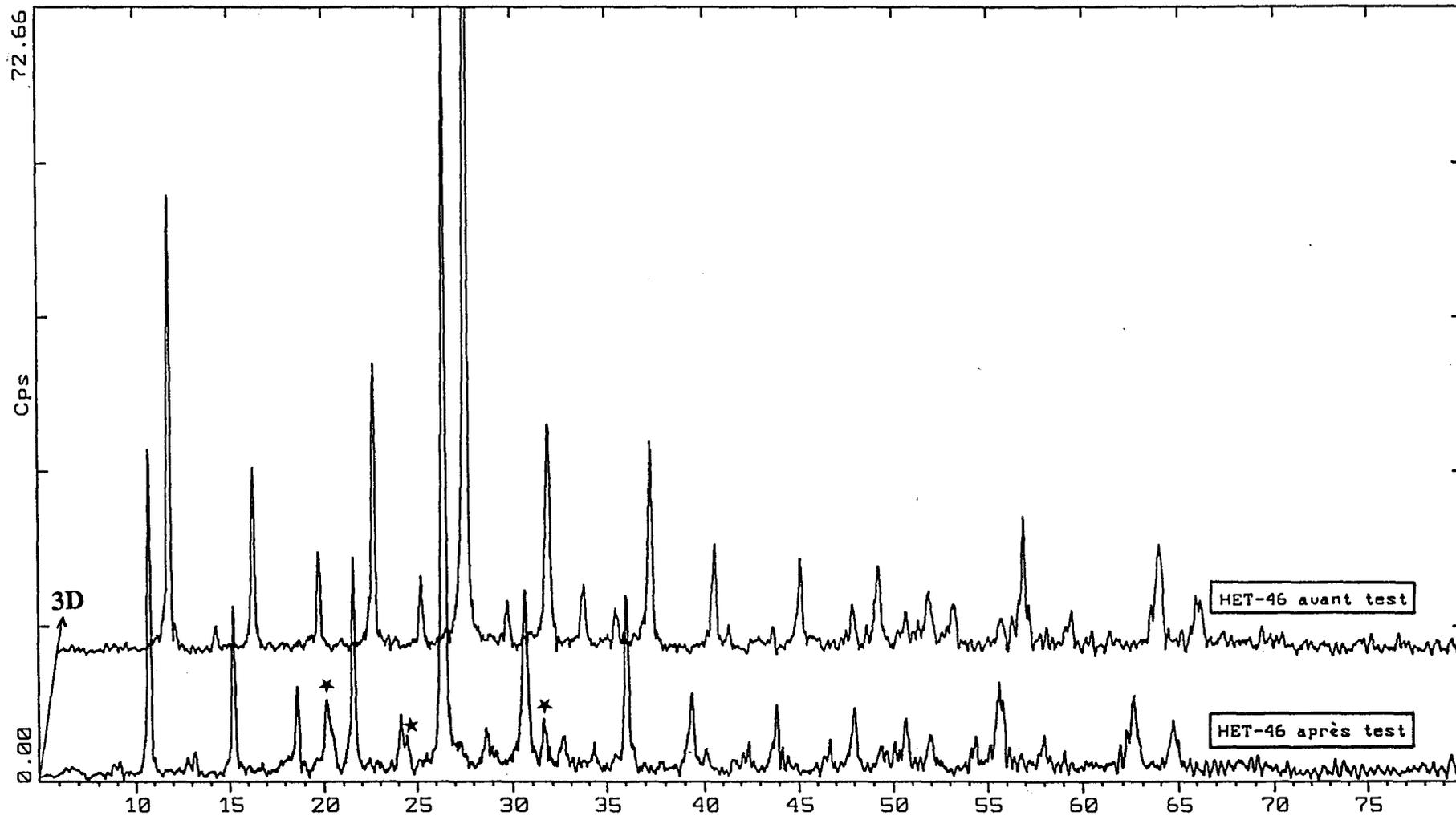


Fig. N2 : Apparition d'une nouvelle phase de phosphate de cérium pour HET-46

après test

2-Theta - Scale



A:\HET46ATF.RAW HET46AT
A:\HET-46F.RAW HET-46

* Phase phosphate de cérium

HET-46 avant test : $(\text{NH}_4)_{3.5}\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$

HET-46 après test : $\text{Ce}_{0.19}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$

après test une couleur bleu-vert foncé constante même si l'échantillon est laissé longtemps à l'air libre. Tel que le suggère Asahi Chemical Co [15], ces observations peuvent supposer un lien entre la structure cubique et la stabilisation de l'état réduit.

III.3. AIRE SPECIFIQUE

Les aires spécifiques BET ont été mesurées par adsorption d'azote avant et après test sur une masse de 100 à 200 mg après que l'échantillon ait été traité 40 à 60 min à 140°C sous azote. Les résultats des mesures avant et après test effectuées pour la plupart des échantillons testés en isobutane sont donnés dans les tableaux N°7 et N°8 :

Tableau N°7 : aire spécifique des hétéropolyacides :

Nom	Composition / Mo avant test	Aire BET (m ² /g) avant test	Aire BET (m ² /g) après test
HET-1	P _{1.1} Mo ₁₂	-	-
HET-2	P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	9.0	3.5
HET-3	P _{1.3} Mo ₁₀ V _{2.4}	8.5	1.5

Tableau N°8 : aire spécifique des HPA du type PMo_{11}V :

Nom	Composition / Mo avant test	Aire BET (m^2/g) avant test	Aire BET (m^2/g) après test
HET-10	$\text{Ce}_{0.19}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	9.7	0.9
HET-11	$\text{Ce}_{0.26}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	7.9	1.3
HET-21	$\text{Ce}_{0.08}\text{K}_{0.9}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	64.4	3.0
HET-22	$\text{Ce}_{1.0}\text{K}_{1.0}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	-	-
HET-23	$\text{Ce}_{0.11}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	9.1	3.2
HET-24	$\text{Ce}_{1.1}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.15}$	0.7	5.2
HET-25	$(\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.07}\text{P}_{1.15}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	53.0	2.0
HET-26	$(\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.09}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	58.7	4.4
HET-27	$\text{Bi}_{0.23}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	-	-
HET-30	$\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{11}\text{V}_{0.9}$	7.5	0.9
HET-45	$\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.15}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	9.7	1.6
HET-46	$(\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	63.0	6.9
HET-47	$(\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.16}\text{Cs}_{1.65}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	76.4	21.8
HET-48	$\text{Cs}_{1.8}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	13.3	1.1
HET-49	$(\text{NH}_4)\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	42.3	2.3
HET-50	$(\text{NH}_4)\text{Cu}_{0.6}\text{Cs}_{1.7}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	78.0	18.0
Ibu29	$(\text{NH}_4)\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	57.0	9.6

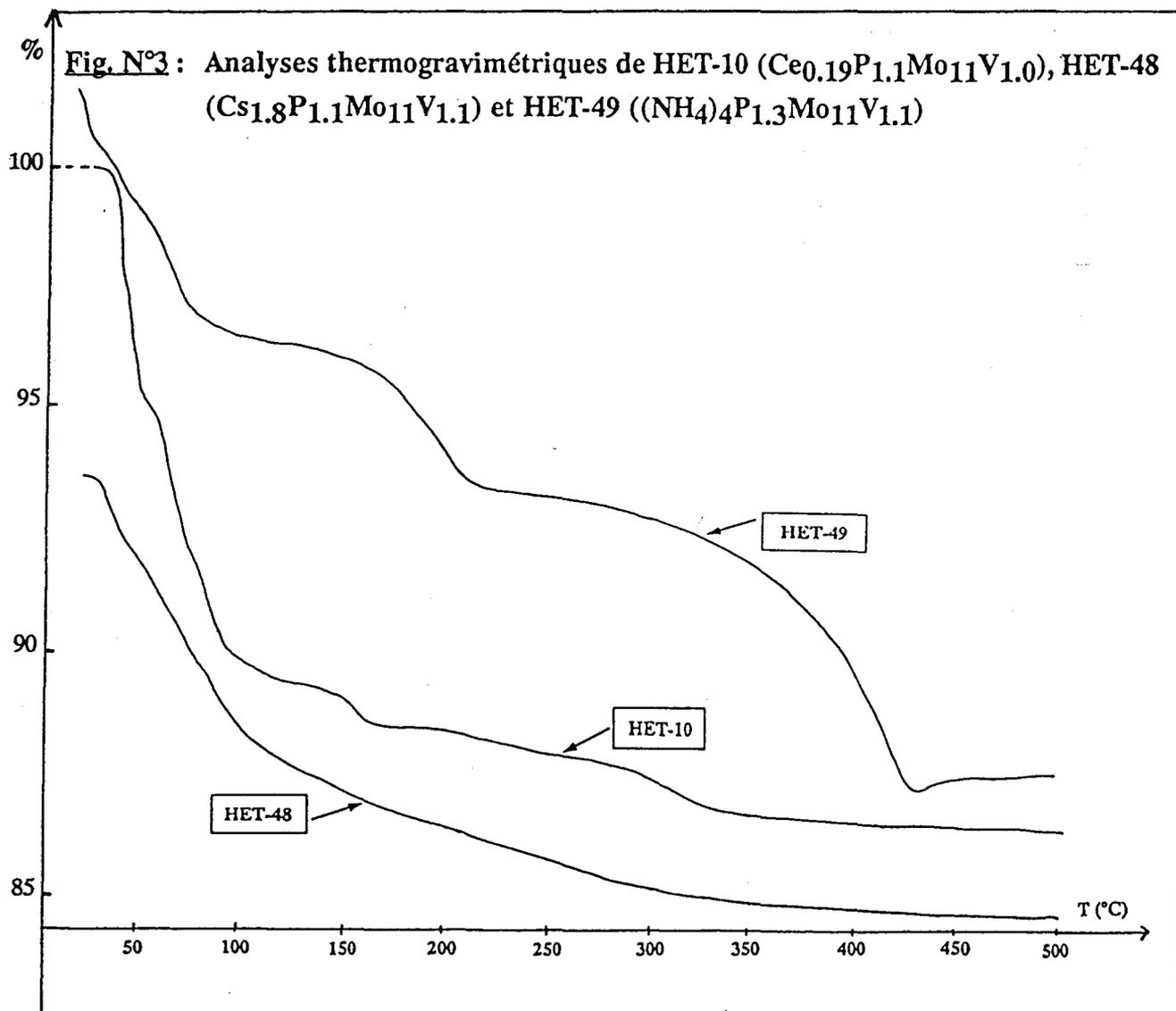
L'aire spécifique des échantillons cristallisés contenant l'ammonium et/ou un alcalin de taille importante (K^+ et Cs^+) est élevée avant test et laisse suspecter l'existence d'une microporosité au sein de l'HPA. En effet, J.B. Moffat et coll. [16-17] ont mis en évidence par mesure d'adsorption d'azote pour des sels neutre d'alcalins de taille importante et d'ammonium la présence de micropores quand les échantillons sont traités 2h à 200°C sous un vide de 10^{-5} torr. Ainsi, pour ces auteurs, $\text{K}_3\text{PMo}_{12}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}$ possèdent des micropores dont les diamètres moyens sont respectivement 9.3 \AA et 14.3 \AA tandis que $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$, plus poreux encore, possède deux tailles différentes de pores dont la taille moyenne est évaluée à 8 \AA et $12-14 \text{ \AA}$.

L'aire spécifique après test diminue d'une façon générale pour l'ensemble des échantillons. Elle chute particulièrement pour les HPA contenant un alcalin de taille importante et/ou l'ammonium en contre-cation.

Par ailleurs, l'aire spécifique après test est plus élevée d'une façon générale pour tous les HPA qui contiennent avec l'ammonium un contre-cation de taille importante (Ce^{3+} ou Cs^+). En outre, celle-ci double par rapport à l'HPA contenant Cs^+ avec NH_4^+ (Ibu29) lorsque l'échantillon contient en plus de ces deux contre-cations Ce^{3+} ou Cu^{2+} (HET-47 et HET-50).

III.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)

Les mesures ont été menées de 25 °C à 500°C sur une masse de 30 à 50 mg suivant l'échantillon et avec une vitesse de montée en température de 2°C/min sous atmosphère inerte d'hélium de débit 50 cm³/mn. La figure N°3 présente les courbes ATG de 3 HPA : HET-10, HET-48 et HET-49.



L'analyse thermogravimétrique (ATG) de HET-48 indique une faible perte d'eau de constitution entre 250°C et 350°C : 0.4 mole maximum par mole de polyanion contre 1.8 mole pour l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$. Celle de HET-10 indique pour sa part une perte d'eau de constitution de 1.3 mole/mole de polyanion. La quantité d'eau perdue est inférieure à celle de l'hétéropolyacide car les protons substitués par le contre-cation ne sont plus disponibles pour venir s'associer avec des oxygènes de pont du polyanion pour former de l'eau. Parallèlement, la quantité de lacunes anioniques résultant du départ de l'eau de constitution sera également plus faible.

L'ATG sous hélium de HET-49 dont les protons sont totalement substitués par l'ammonium indique à 220°C, température à laquelle l'eau de cristallisation est déjà évacuée, le début d'une perte régulière de composés qui se poursuit jusqu'à 430°C. Selon J.B. Moffat et coll. [18], il n'y a pas décomposition de l'ammonium contenu dans l'HPA quand celui-ci est traité 2h à 200°C. Par ailleurs, S. Albonetti et coll. [11] montrent par IR que l'ammonium toujours présent dans l'HPA à 170°C est déjà largement évacué à 370°C environ lorsque l'HPA a été chauffé à 50°C/h et maintenu à 370°C pendant 4 h. En référence à ces auteurs, le créneau de température 220°C-430°C sur lequel s'effectue pour HET-49 la perte régulière de masse semble donc tout à fait cohérent avec les températures annoncées dans la littérature pour l'évacuation de l'ammonium. La masse perdue pour HET-49 entre 220°C et 430°C correspond à l'équivalent de 4 moles de NH_3 et 1.5 mole d'eau par mole de polyanion si l'ammonium est supposé avoir été totalement éliminé du catalyseur. L'analyse élémentaire après test ne détecte que des traces d'ammonium dans le catalyseur et confirme que l'espèce NH_4^+ est aussi éliminée à température de test au fil des heures de mise en régime. Selon la bibliographie, l'ammonium est évacué avec la température sous forme d'ammoniac gazeux [19] ou à l'état d'azote moléculaire [20]. Bien que J.B. Moffat et coll. [12] détectent pour le sel d'ammonium $(NH_4)_3PMo_{12}$ sur la réaction AIB \rightarrow AMA la formation d'une petite quantité d'isobutyronitrile et de méthacrylonitrile, il est cependant probable que les deux phénomènes d'élimination de NH_4^+ sous forme de N_2 d'une part et de NH_3 d'autre part aient lieu simultanément.

III.5. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.)

Les mesures sont effectuées au moyen d'un spectromètre de type "KRATOS". La raie $K\alpha$ d'une anticathode d'aluminium fournit une énergie d'excitation de 1486,6 eV. Les échantillons sont finement broyés et déposés en fine couche sur un support en indium.

Les spectres sont obtenus sous un vide de 10^{-8} torr à température ambiante. Le pic du C 1s à 285 eV sert de référence aux mesures. Les positions, largeurs de raies et intensités sont relevées pour le pic le plus intense d'un seul niveau d'énergie pour P(2p_{3/2}), V (2p_{3/2}), O (1s), Mo (3d_{5/2}) et pour le pic le plus intense de deux niveaux d'énergie pour Ce (3d_{5/2} et 4d_{5/2}) et Cs (3d_{5/2} et 4d_{5/2}).

Les échantillons HET-24, HET-45, HET-46, HET-47, HET-48, HET-49 et Ibu29 ont été étudiés en XPS avant et après test. Le tableau N°9 donne les énergies de liaison ainsi que la largeur à mi-hauteur (entre parenthèses) des pics des éléments constituant ces HPA. La position du sommet ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics relatifs au vanadium sont évaluées avec une certaine incertitude car le spectre de cet élément est peu résolu en XPS. Il donne en effet des pics larges et de faible intensité. Le spectre du cérium est un peu mieux résolu que celui du vanadium. Toutefois lorsque le cérium est en faible concentration dans les échantillons HET-45, HET-46 et HET-47, les pics sont de faible intensité et présentent donc une certaine incertitude.

Tableau N°9 :

Nature de l'HPA	P 2p	Mo 3d	V 2p	O 1s	Ce 4d	Ce 3d	Cs 4d	Cs 3d
HET-24 avant test	134.2 (2.6)	233.3 (2.2)	518.1 (2.5)	531.5 (2.5)	112.3	887.05		
HET-24 après test	134.4 (2.1)	233.4 (2.1)	517.6 (2.6)	531.5 (2.4)	112.6	887		
HET-45 avant test	134 (2.4)	233 (2.3)	517.3	531.2 (2.4)	-	-		
HET-45 après test	134 (2.2)	233.1 (1.9)	517.6	531.1 (2)	-	886.7		
HET-46 avant test	134.1 (2.2)	233.3 (2.3)	517.4 (2.6)	531.3 (2.4)	-	-		
HET-46 après test	134.2 (2)	233.3 (1.95-2.5)	517.4 (2.9)	531.3 (2.2)	-	886.8		
HET-47 avant test	133.8 (2.2)	233 (5.4)	517.2	531.2 (2.6)	-	-	75.1 (4)	724.4 (2.4)
HET-47 après test	134 (2)	233 (1.7)	517.1	531.0	-	886.6	75.1	725 (1.7)
HET-48 avant test	134.1 (2.4)	233.2 (1.8-2)	517.6 (2.6)	531.2 (2.4)			75.4 (-)	724.1 (2)
HET-48 après test	134.4 (2)	233.3 (1.7)	517.2 (2.9)	531 (2)			75.4 (1.7)	724 (1.6)
HET-49 avant test	134 (2.7)	233.2 (>2.5)	517.4 (3)	531.2 (3)				
HET-49 après test	134.2 (2)	233.2 (1.8)	517.4 (2.8)	531.2 (2)				
Ibu29 avant test	134.2 (2.2)	233.3 (2)	517.5 (2.9)	531.2 (2.4)			75.3	724.4 (2)
Ibu29 après test	134.3 (2)	233.3 (1.7)	517.4 (2.5)	531.3 (2.1)			75.4	724.4 (1.6)

Les énergies de liaison déterminées pour les éléments Mo, V, et Ce sont semblables avant et après test à la surface des catalyseurs et correspondent respectivement à Mo^{VI}, V^V et Ce³⁺.

D'une façon générale, en considérant les pics de grande intensité (P, Mo, O, Cs), ceux-ci sont mieux résolus après test qu'avant test. En effet, la largeur à mi-hauteur diminue après test. Ceci est particulièrement remarquable pour les pics du molybdène et du césium d'un même niveau d'énergie. Ainsi, pour Mo où 3d_{3/2} empiète sur 3d_{5/2} et pour Cs⁺ où 4d_{3/2} empiète sur 4d_{5/2}, les pics sont mieux séparés après test (cf. figure N°4). Ces observations signifient que les HPA sont mieux cristallisés après test ce qui rejoint les remarques concernant les spectres de rayons X après test des HPA cristallisés.

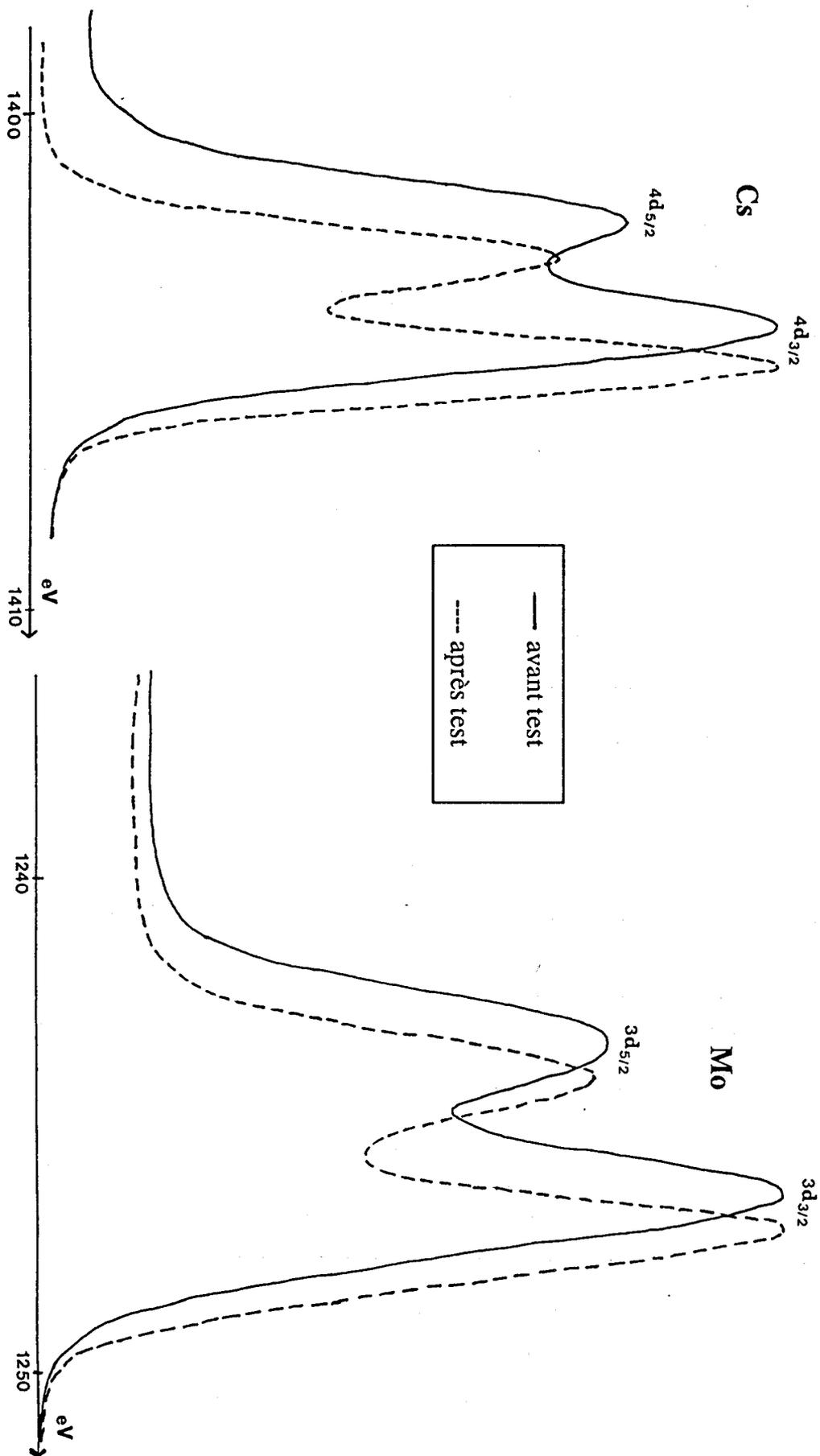
La composition de surface déterminée par XPS est présentée parallèlement à la composition en masse avant et après test pour les échantillons analysés par cette technique dans le tableau N°10 :

Tableau N°10 :

	Composition avant test		Composition après test	
	dans la masse	à la surface	dans la masse	à la surface
HET-48	Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs(4d) _{1.8} -(3d) _{1.8} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.4} O _{38.5}	Cs _{1.7} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs(4d) _{1.9} -(3d) _{1.9} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{0.9} O _{36.3}
Ibu29	(NH ₄)Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs(4d) _{1.9} -(3d) _{1.6} P _{1.5} Mo ₁₁ V _{0.9} O _{36.8}	Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	Cs(4d) _{1.8} -(3d) _{1.6} P _{1.6} Mo ₁₁ V _{0.8} O _{37.2}
HET-49	(NH ₄) P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1} O _{37.7}	P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.0} O _{37.1}
HET-24	Ce _{1.1} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.15}	Ce(4d) _{1.4} -(3d) _{1.4} P _{1.5} Mo ₁₁ V _{0.8} O _{39.7}	Ce _{1.0} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{1.5} -(3d) _{2.1} P _{1.5} Mo ₁₁ V _{1.1} O _{44.3}
HET-45	Ce _{0.16} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{0.13} -(3d) _{0.08} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{0.7} O _{36.3}	Ce _{0.15} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{0.37} -(3d) _{0.41} P _{1.6} Mo ₁₁ V _{0.8} O _{37.4}
HET-46	(NH ₄)Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	Ce(4d) _{0.04} -(3d) _{0.0} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1} O _{39.5}	Ce _{0.19} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{0.18} Ce(3d) _{0.3} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.0} O _{36.5}
HET-47	(NH ₄)Ce _{0.16} Cs _{1.65} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{0.0} -(3d) _{0.0} Cs(4d) _{1.6} -(3d) _{1.5} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{0.9} O _{34.5}	Ce _{0.17} Cs _{1.7} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	Ce(4d) _{0.11} -(3d) _{0.22} Cs(4d) _{1.6} -(3d) _{1.6} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{0.9} O _{37.8}

Le césium est présent dans HET-48 à la fois en masse et en surface avec une stoechiométrie identique à celle qui est attendue d'après l'analyse élémentaire aussi bien avant test qu'après test. Les résultats d'XPS pour Ibu29 montrent une petite déficience de césium

Fig. N°4 : Meilleure résolution après test des 2 pics du niveau 3d du molybdène et des 2 pics du niveau 4d du césium sur l'exemple de HET-47



en surface car la stoechiométrie déterminée à partir du pic 3d est plus faible que celle déterminée à partir du pic 4d. L'HPA présente donc contrairement à HET-48 une petite inhomogénéité en césium. Celle-ci peut-être due à la méthode de préparation d'Ibu29 qui utilise le carbonate de césium. En effet, ce dernier possède une certaine basicité et peut entraîner la décomposition partielle du catalyseur.

Lorsque les HPA contiennent du césium et/ou de l'ammonium, la stoechiométrie de surface en phosphore est assez semblable à celle dans la masse. HET-24 et HET-45 qui n'ont que le cérium en contre-cation présentent en revanche un excès de phosphore en surface par rapport à la masse. Cet excès est déjà présent avant test pour HET-24 dont la teneur en cérium est importante et s'intensifie après test. Pour HET-45 dont la teneur en cérium est plus faible, cet excès n'apparaît qu'après test.

D'autre part, les échantillons possédant le cérium en contre-cation ont tous une stoechiométrie de surface en cérium plus élevée après test qu'avant test. HET-24 à teneur en cérium élevée présente même une surface avant test déjà enrichie en cérium. Cet enrichissement de la surface en cérium est également apparent par comparaison des stoechiométries de surface déterminées à partir des niveaux 3d et 4d du cérium, sachant que, la stoechiométrie évaluée au moyen du pic 3d correspond à une analyse plus en surface que celle évaluée au moyen du pic 4d.

Toutes ces observations concernant le phosphore et le cérium montrent qu'un enrichissement de la surface en cérium est toujours présent avec un excès de phosphore en surface. Or, les spectres de rayons X de HET-25, HET-26 et HET-46 ont indiqué en plus des raies relatives à la structure cubique l'existence d'une autre phase cristallisée présente en très faible quantité qui serait attribuable à un phosphate de cérium (CePO_4 ou $\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$). Cette phase se démarque également assez bien du spectre amorphe de HET-24 avant test. Il apparaît donc que l'introduction de cérium en contre-cation entraîne la migration de phosphate de cérium à la surface du catalyseur, ce phénomène se produisant quand le cérium est en concentration importante ou bien lorsque l'HPA est soumis aux conditions de test catalytique de l'isobutane.

La comparaison des teneurs en cérium à la surface pour les 3 catalyseurs dont la concentration en cérium est équivalente à savoir pour HET-45, HET-46 et HET-47 montre toutefois que si l'HPA contient de l'ammonium, la migration du cérium vers la surface est amoindrie et que si l'HPA contient de l'ammonium et du césium, celle-ci est encore plus faible.

L'ammonium et mieux encore l'association des contre-cations césium et ammonium ont ainsi l'avantage de ralentir la migration du cérium vers la surface. Les traces de phosphate de cérium qui étaient observées sur le spectre de rayons X de HET-25, HET-26 et HET-46 après test ne sont d'ailleurs plus observées pour HET-47 qui contient avec le cérium l'association ammonium + césium.

III.6. CARACTERISATION PAR INFRA-ROUGE (IR)

Les spectres d'Ibu29 et de HET-24 avant et après test ont été enregistrés sur l'appareil Nicolet-Folder 510 FT à température ambiante. Les échantillons ont été broyés et pastillés dans KBr (1 mg dans 200 mg).

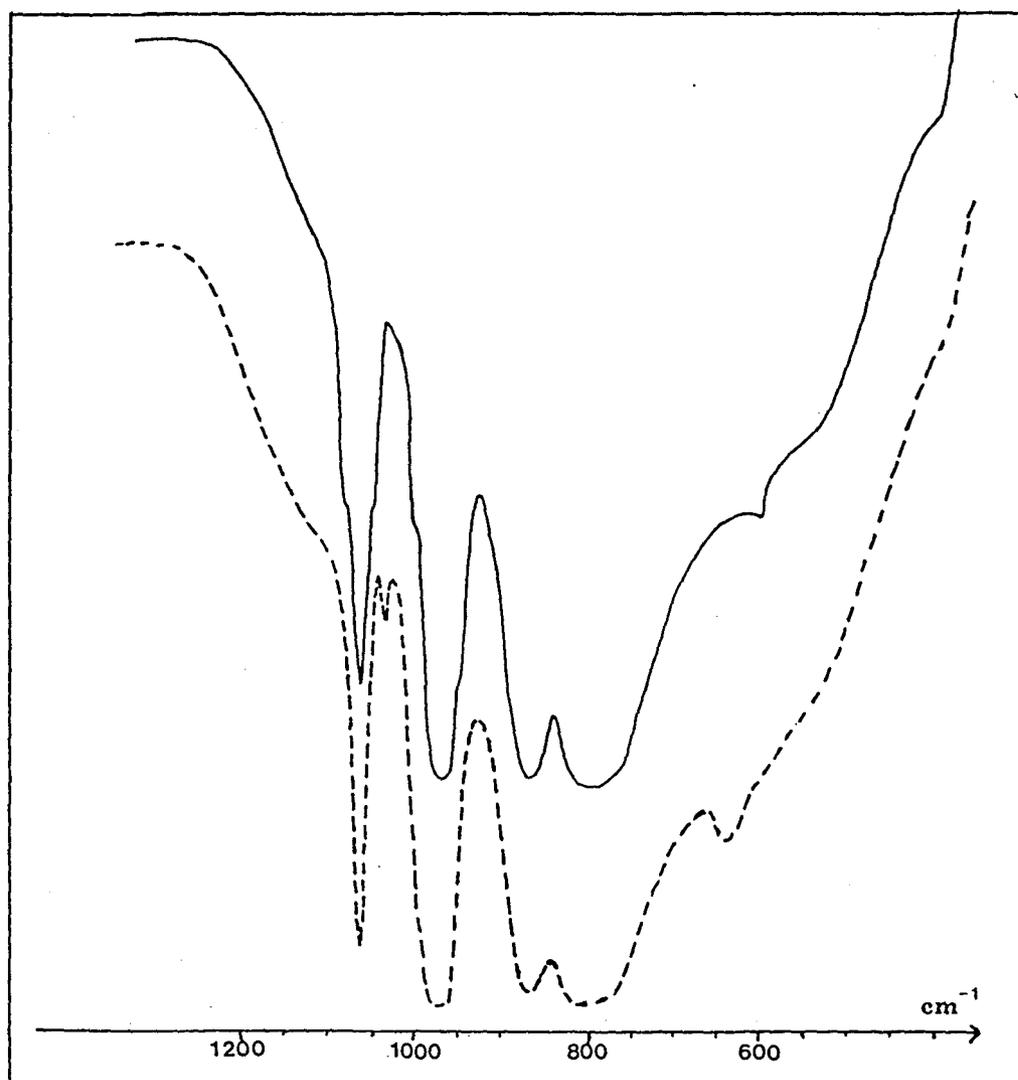
La figure N°5 présente le spectre d'Ibu29 avant et après test. Selon la littérature [21-22], les bandes caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

- les vibrations du squelette à 372 cm^{-1} et 334 cm^{-1}
- les vibration métal-oxygène :
 - * P-O à 1060 cm^{-1} environ avec un épaulement à 1075 cm^{-1} pour $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$
 - * Mo-Ot oxygènes terminaux à 960 cm^{-1} environ
 - * Mo-Ob1-Mo jonctions par sommets à 860 cm^{-1} environ
 - * Mo-Ob2-Mo jonctions par arêtes à 780 cm^{-1} environ

L'épaulement de la bande P-Op, apparent sur le spectre IR d'Ibu29 avant test, permet de distinguer $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Cet épaulement disparaît pour Ibu29 après test tandis qu'apparaît autour de 1030 cm^{-1} une nouvelle bande relative selon M. Fournier [23] à une espèce vanadophosphate à l'extérieur de l'unité de Keggin. C. Marchal [24] attribue également cette bande à un vanadium sorti du polyanion.

Les spectres IR de HET-24 ont été également enregistrés. L'épaulement de la bande P-Op est maintenu après test pour ce catalyseur et montre donc qu'une forte teneur en cérium empêche le vanadium de sortir de l'unité de Keggin.

Fig. N°5 : Spectres IR d'Ibu29 ($(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$) avant test (—) et après test (----)



III.7. RMN DU SOLIDE ^{51}V LARGE BANDE

Les spectres ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker CXP 100 à température ambiante. Les échantillons sont toujours traités avant les mesures sous air à différentes températures et sur des durées variables.

Les spectres RMN ont été enregistrés pour les 3 HPA : HET-23, HET-10 et HET-11 (fig N°6) prétraités dans les mêmes conditions mais dont la teneur en cérium est croissante. Les spectres de HET-46 et Ibu29 ont été mesurés dans plusieurs conditions de prétraitement pour chacun d'entre eux (fig N°7) tandis que les spectres RMN de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sont présentés à titre de comparaison figure N°8 dans différentes conditions de prétraitements.

Le signal A est généralement caractéristique d'un vanadium en symétrie octaédrique persistant à l'intérieur de l'unité de Keggin. Le signal B est attribué en raison de sa valeur de glissement chimique à un vanadium en symétrie octaédrique très distordue ou plus probablement à un vanadium en symétrie tétraédrique distordue. Ce signal B est généralement associé à un vanadium sorti de l'unité de Keggin car cette hypothèse est la seule à pouvoir justifier soit la distortion importante de l'octaèdre ou soit l'environnement tétraédrique. Les signaux C et D sont attribués à des V(V) interagissant avec des électrons célibataires d'une espèce paramagnétique : V(IV) , Ce^{4+} , Cu^{2+} ... inobservable en RMN [9].

Les spectres de HET-23, HET-10 et HET-11 montrent qu'avec l'augmentation de la teneur en cérium, le signal A relatif à un vanadium en symétrie octaédrique se maintient de mieux en mieux. Parallèlement, le signal B relatif à un vanadium en symétrie octaédrique très distordue ou en symétrie tétraédrique à l'extérieur de l'unité de Keggin a de plus en plus de difficultés à apparaître au détriment du signal A. L'augmentation de la teneur en cérium a donc pour conséquence de maintenir le vanadium à l'intérieur du polyanion. Ceci est cohérent avec les spectres IR avant et après test de HET-24 qui contient une forte teneur en cérium (cf. III. 6). En effet, les spectres montrent qu'il n'y a pas, même après test, apparition d'une bande autour de 1030 cm^{-1} relative selon M. Fournier [23] à une espèce vanadophosphate correspondant à un vanadium sorti de l'unité de Keggin. Les signaux C et D de ces spectres sont d'un autre côté plus intenses que ceux observés dans les mêmes conditions sur l'hétéropolyacide. Ceux-ci sont attribués à V(V) interagissant avec des électrons célibataires d'une espèce paramagnétique telles que V(IV) , Ce^{4+} ... Il apparaît par conséquent dans le cas des HPA contenant du cérium qu'il y ait en plus des interactions $\text{V(V)} \leftrightarrow \text{V(IV)}$ aussi des interactions $\text{V(V)} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$.

Fig. N°6 : RMN ^{51}V des sels acides de cérium $\text{Ce}_x\text{H}_{4-3x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ traités 1 heure à 320°C sous air sec

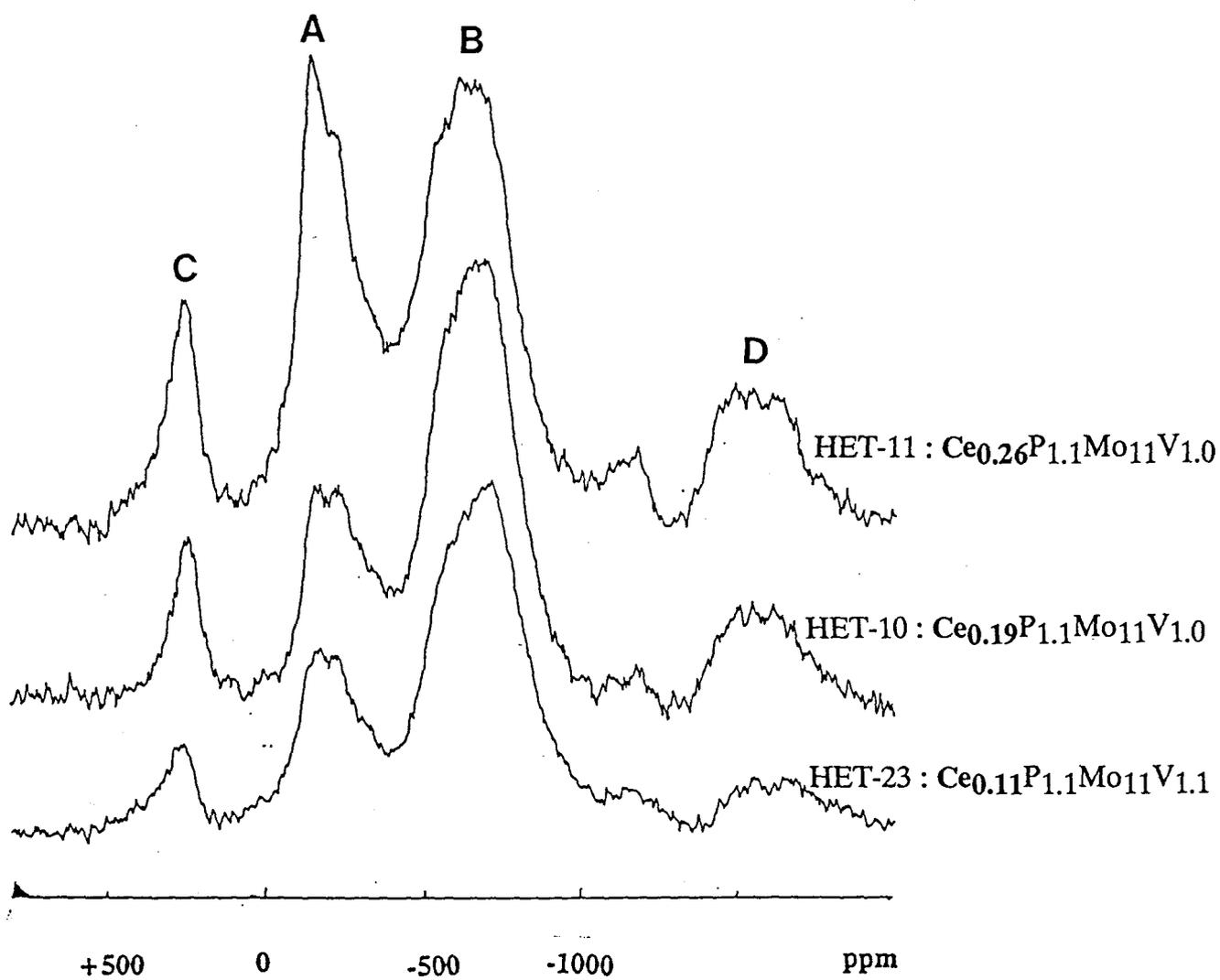
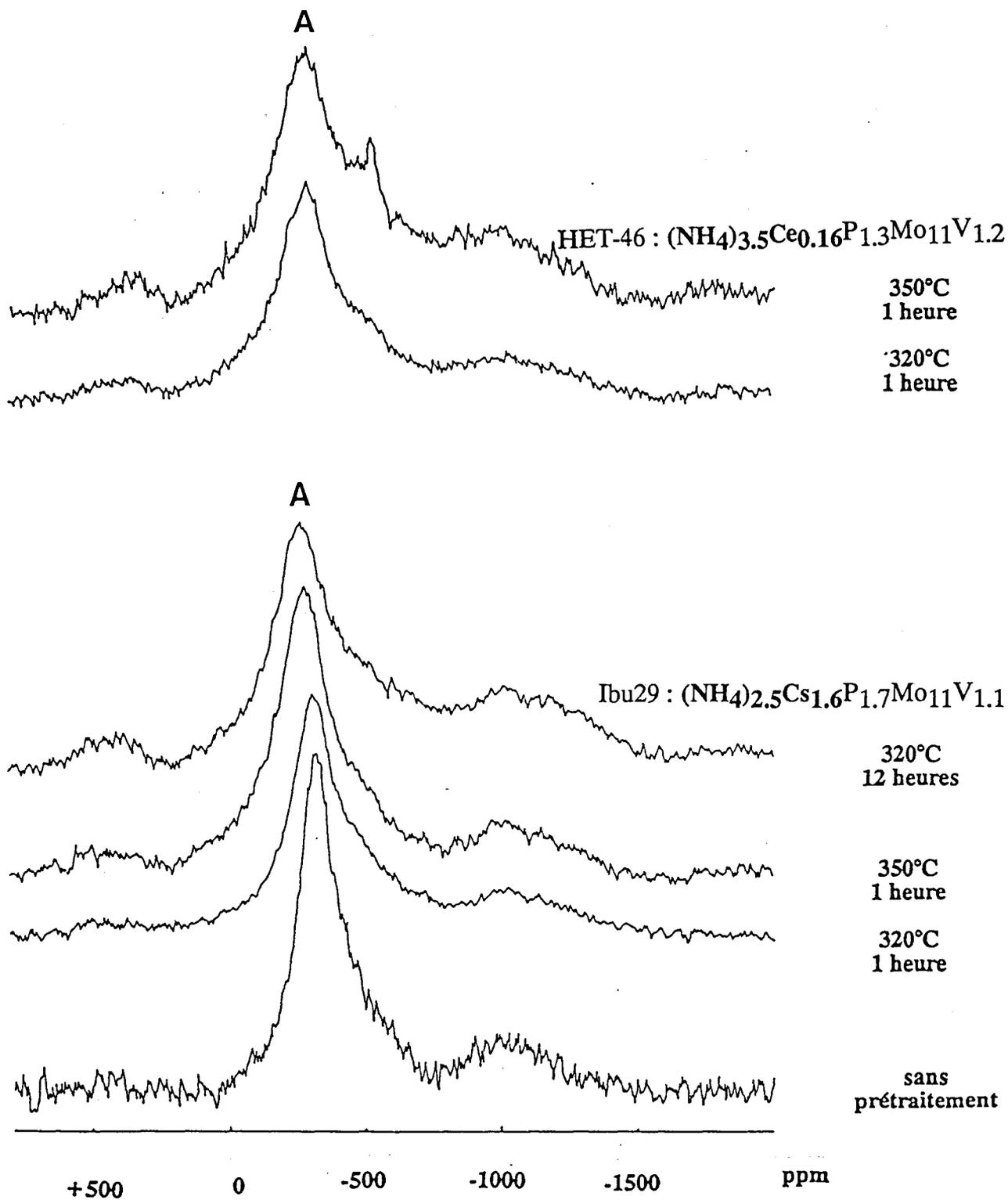
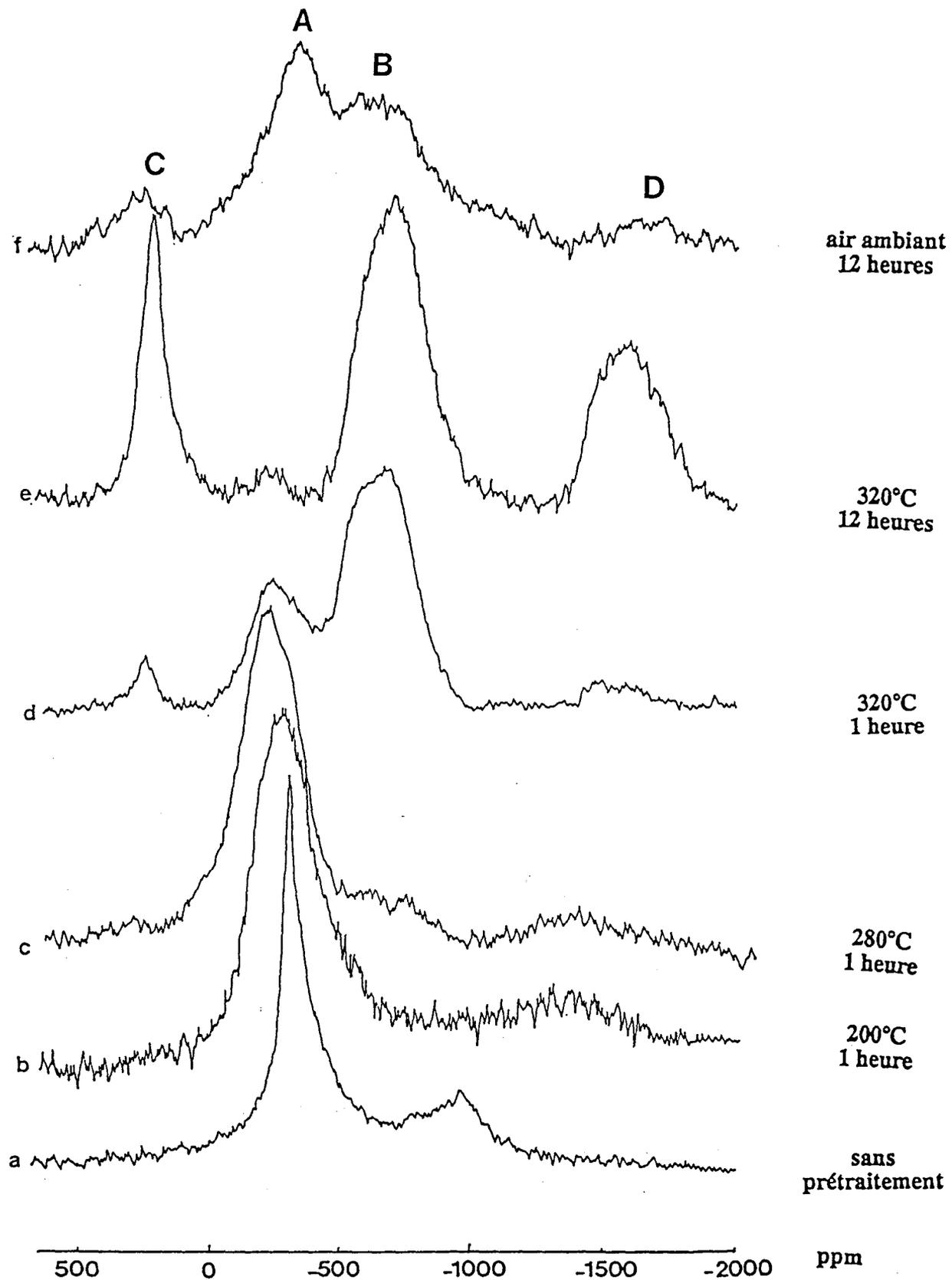


Fig. N°7 : RMN ^{51}V de HET-46 : $(\text{NH}_4)_{3.5}\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$ et
de Ibu29 : $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$ traités
à différentes températures sous air sec



**Fig. N°8 : RMN ^{51}V de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$
traité sous air sec à différentes températures**



Les spectres d'Ibu29 comparés à ceux de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ mettent en évidence le maintien du vanadium en position octaédrique à l'intérieur du polyanion quand l'HPA est traité sous air à $320^\circ C$ pendant 12 heures ou à $350^\circ C$ pendant 1 heure. Le césium et/ou l'ammonium ajoutés en contre-cation sont donc responsables de cet effet.

Dans le cas de HET-46, le spectre enregistré à $320^\circ C$ après 1 heure montre que le vanadium reste bloqué à l'intérieur de l'unité de Keggin. Etant donné que le spectre RMN de HET-10 contenant la même teneur en cérium que HET-46 présente encore une quantité d'espèces vanadium à l'extérieur du polyanion assez importante, il apparaît par conséquent que le blocage de cet élément à l'intérieur de l'unité de Keggin soit dû non seulement à Ce^{3+} mais également à NH_4^+ . Toutefois, lorsque HET-46 est traité 1 heure à plus haute température ($350^\circ C$), il semble qu'un pic relatif à un vanadium sorti du polyanion réapparaisse. Comme ce phénomène n'est pas observé pour Ibu29 traité dans les mêmes conditions, le césium présent dans Ibu29 bloque donc pour sa part un peu plus le vanadium à l'intérieur de l'unité de Keggin. D'après les travaux en RMN du solide ^{51}V réalisés par E. Blouet [9], ce phénomène n'avait pas été observé dans le cas du sel de cuivre $Cu_{0.5}PMo_{11}VO_{40}$. Etant donné que les 3 cations Cs^+ , NH_4^+ et Ce^{3+} ont pour point commun contrairement à Cu^{2+} d'être de taille importante, cette particularité du cation est donc probablement liée au maintien du vanadium dans le polyanion.

Le spectre IR d'Ibu29 après test démontre que Cs^+ et NH_4^+ n'empêchent pas la sortie du vanadium à l'extérieur de l'unité de Keggin dans les conditions de test. Cette apparente contradiction a toutefois été interprétée dans la partie discussion (cf. V.2) par rapport à l'effet réducteur provoqué par l'évacuation de l'ammonium.

IV. RESULTATS CATALYTIQUES

IV.1. PRECISIONS CONCERNANT LES RESULTATS CATALYTIQUES

Les produits de réaction obtenus sur les polyanions phosphomolybdiques sont principalement l'AMA, la MACO, l'acide acétique et les CO_x . Etant donné la formation importante de produits de dégradation au regard des produits valorisables : AMA + MACO, l'intérêt de l'HPA est apprécié par conséquent autant sur la conversion que sur le rapport AMA + MACO / acide acétique + CO_x .

L'isobutène est toujours détecté en assez faible quantité parmi les produits de réaction. Celui-ci est toutefois mentionné dans les tableaux de résultats. Des quantités plus faibles encore d'acide acrylique, d'acroléine et d'acétone sont également dosées en sortie de réacteur. Leurs sélectivités respectives, qui sont au plus de 2 % par produit de réaction, ne seront pas en revanche rapportées dans les tableaux de résultats.

Les bilans carbone (BC) et produits (BP) ainsi que le bilan oxygène (BO), dont le calcul est précisé dans l'annexe II, sont souvent déficitaires car la polymérisation d'une fraction de l'AMA en sortie de réacteur au niveau du point froid de la jonction tube inox thermostaté à 250°C - tube en verre du bulleur à température ambiante ne peut être évitée. Les conversions d'isobutane n'étant jamais très conséquentes (10 % au maximum), le déficit est donc ressenti de façon plus importante sur le bilan produit. Ainsi, celui-ci boucle dans la plupart des cas seulement autour de 90 %.

Les hétéropolyanions passent dans les premières heures de test par un régime de fonctionnement transitoire. Il se manifeste suivant la nature de l'HPA par une élévation de la température au sein du catalyseur de 5°C à 25°C au delà de la température de stabilisation du point chaud. Dans le tableau N°11, les résultats catalytiques de HET-3 : P_{1.3}Mo₁₀V_{2.4} après 0.5, 24 et 48 heures de fonctionnement montrent que l'augmentation de la température du point chaud dans les premières heures du test catalytique est due à une forte sélectivité en CO_x. Avec la durée du test, celle-ci tend à diminuer en faveur de la sélectivité en AMA et acide acétique.

Tableau N°11 :

	Point chaud (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC
0.5 h	322	3.4	5.5	44.3	12.3	11.6	26.3	100
24 h	321	2.7	7.5	37.9	21.0	22.1	11.5	100
48 h	320	2.5	8.4	42.6	18.1	21.5	9.3	100

Les HPA qui contiennent l'ammonium en substitution totale des protons résiduels provoquent une élévation plus conséquente du point chaud dans les premières heures de catalyse. Celle-ci peut atteindre 20-25°C au delà de la température de stabilisation pour les HPA qui contiennent à la fois Cs⁺ et NH₄⁺ (Ibu29, HET-47 et HET-50). Or, les HPA contenant essentiellement l'ammonium ou l'association Cs⁺ + NH₄⁺ ont des aires spécifiques élevées avant test car ils présentent une microporosité dont les pores ont un diamètre qui peut se situer selon J.B. Moffat [16-17] entre 12 et 14 Å. Dans ce cas, au commencement du test catalytique, l'isobutane a la possibilité de pénétrer à l'intérieur

des pores du catalyseur ce qui entraîne une dégradation systématique de l'alcane en CO_x . L'augmentation importante de la sélectivité en CO_x sur les premières heures de test explique ainsi l'élévation importante du point chaud.

Par la suite, les résultats catalytiques ont été déterminés après un temps de stabilisation d'environ 15 heures, au bout duquel, quelque soit l'échantillon analysé, le régime de fonctionnement du test catalytique peut-être considéré comme stable ou pratiquement stable (cas de Ibu29, HET-47 et HET-50).

IV.2. LES TESTS CATALYTIQUES

Les HPA étudiés sont tous des hétéropoly-molybdates de structure primaire de type Keggin car ils sont connus comme étant plus stables et actifs en catalyse d'oxydation. Ils diffèrent les uns des autres par leur composition en vanadium ou par le ou les contre-cations qu'ils contiennent. Sur la base des tests catalytiques, des informations concernant le rôle joué par le vanadium, par la nature du ou des contre-cations et par la concentration de ces éléments ont pu être mises en évidence dans ce chapitre.

IV.2.1 INFLUENCE DE LA TENEUR EN VANADIUM

Le vanadium rentre pratiquement toujours dans la composition catalytique des HPA brevetés dans l'oxydation sélective de l'isobutane en AMA [1][25-27] car il augmente selon Asahi Chemical Co [25-26] l'activité catalytique et selon Sumitomo Chemical Co [1] la sélectivité en AMA + MACO. Le vanadium apparaît être un élément bénéfique. Toutefois, le rôle joué par celui-ci n'est pas clairement défini. Afin de comprendre précisément les effets produits par celui-ci sur l'HPA et les résultats catalytiques, la teneur en vanadium a de ce fait été étudiée pour deux situations différentes : la première concerne l'influence de la concentration en vanadium dans le cas des hétéropolyacides et la seconde concerne l'influence de la concentration en vanadium lorsque l'HPA contient le cérium en contre-cation.

a) Effet de la concentration en vanadium dans le cas des hétéropolyacides

Le tableaux 12a et 12b indiquent la conversion et les sélectivités obtenues avec les 3 acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ aux températures de réaction de 320°C environ et de 350°C environ :

Tableau N°12a

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-1 P _{1.1} Mo ₁₂	321.5	3.0	15.6	10.8	3.0	14.6	43.2	99.7	90.7
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	321.0	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-3 P _{1.3} Mo ₁₀ V _{2.4}	319.5	2.5	12.6	30.1	22.4	20.7	7.5	99.9	95.2

Tableau N°12b

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-1 P _{1.1} Mo ₁₂	350.5	4.1	13.6	14.8	2.0	17.2	38.8	99.7	92.0
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-3 P _{1.3} Mo ₁₀ V _{2.4}	350.0	5.0	8.5	19.8	22.2	27.8	7.7	99.6	91.2

Bien que HET-1 ait été conservé à froid à 4°C, celui-ci s'est néanmoins partiellement décomposé avec le temps. Une RMN liquide du ³¹P montre en effet que l'HPA contient 45 % de phosphates divers. Cette évolution n'est pas surprenante car il est difficile de conserver longtemps H₃PMo₁₂O₄₀ sans décomposition.

De ce fait, HET-1 est difficilement comparable avec HET-2 et HET-3 car les phosphates divers peuvent être actifs ou orienter de façon particulière les sélectivités. Ses résultats catalytiques donnent toutefois une idée générale des évolutions induites par l'introduction de vanadium dans l'HPA.

HET-2 et HET-3 restent pour leur part comparables. Les résultats catalytiques montrent que l'augmentation de la teneur en vanadium n'influe pas sur la conversion. A isoconversion, celle-ci a l'avantage d'augmenter les sélectivités AMA + MACO et de diminuer la sélectivité en CO_x. Plus précisément, à la température de test de 350°C, la comparaison des sélectivités de HET-2 par rapport à HET-3 met en évidence un déplacement des sélectivités des CO_x vers l'acide acétique et de l'acide acétique vers l'AMA lorsque la teneur en vanadium augmente.

Dans le cas des hétéropolyacides, il apparaît par conséquent que l'augmentation de la concentration en vanadium entraîne une réduction des produits de dégradation au profit des produits de réaction valorisables : AMA et MACO.

b) Effet de la concentration en vanadium lorsque l'HPA contient le contre-cation cérium

Le tableau N°13 montre à isoconversion l'influence de la concentration en vanadium sur les résultats catalytiques quand l'HPA contient le contre-cation cérium :

Tableau N°13 :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC_4H_{10}	Sél. iC_4H_8	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-23 $Ce_{0.11}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$	351	3.8	11.8	25.3	17.8	19.3	14.3	99.6	90.0
HET-16 $Ce_{0.11}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.35}$	327	3.9	3.0	22.5	20.7	31.3	22.5	100	100

HET-23 a été préparé en utilisant le nitrate de cérium tandis que HET-16 a été obtenu à partir de $Ba(OH)_2 + Ce_2(SO_4)_3$. La méthode de préparation a une influence sur les résultats catalytiques. En effet, comme on le verra par la suite, la méthode de préparation passant par l'intermédiaire du sel de baryum par rapport à la méthode utilisant le nitrate du contre-cation entraîne une réduction des sélectivités en produits de dégradation au profit de la sélectivité en AMA.

Bien que HET-16 soit obtenu suivant la méthode la plus favorable à la diminution des produits de dégradation, il conduit malgré tout à des sélectivités en acide acétique et CO_x nettement plus élevées que celles de HET-23. Ce résultat montre par conséquent que l'augmentation de la teneur en vanadium en présence de cérium accélère la dégradation de l'isobutane ou des produits de réaction.

Le comportement des sélectivités est ici opposé à celui constaté dans le cas des acides et serait induit apparemment par une interaction entre le cérium et le vanadium.

IV.2.2. INFLUENCE DES CONTRE-CATIONS A VALENCE MIXTE : Ce^{3+} , Cu^{2+} et Bi^{3+}

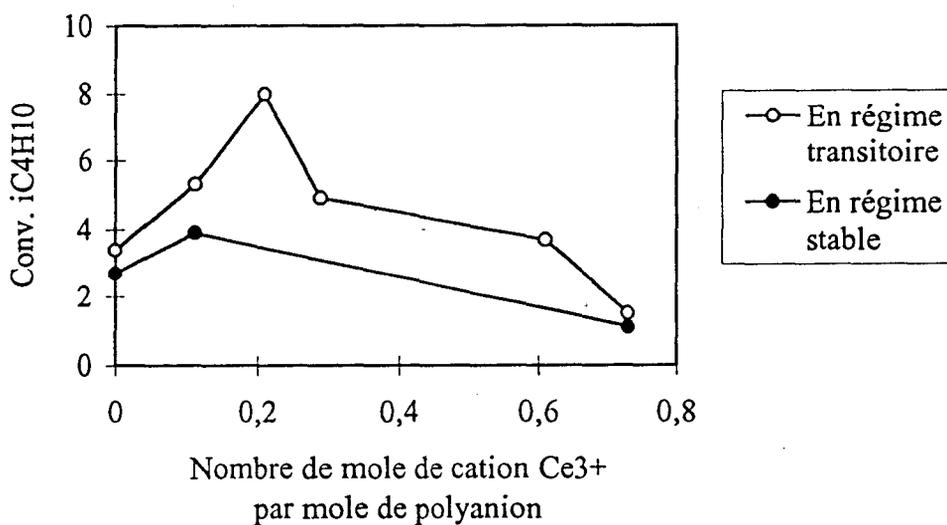
Ce^{3+} , Bi^{3+} et Cu^{2+} ont été étudiés en tant que contre-cations car ils ont déjà été remarqués dans l'oxydation sélective du propane en acide acrylique. Les HPA contenant ces contre-cations conduisent en effet au rendement en acide acrylique le plus élevé. Cu^{2+} rentre d'autre part très souvent dans la composition catalytique des HPA brevetés en isobutane ---> AMA, MACO ---> AMA et AIB ---> AMA.

a) Effet du cérium

α) Effet du cérium dans les HPA du type $PMo_{10}V_2$

L'influence du cérium et son effet sur la conversion d'isobutane en fonction de sa teneur par mole de polyanion est visualisé sur la figure N°9 :

Fig. N°9 : Evolution de la conversion d'isobutane en fonction de la teneur en cérium



L'une des courbes est relative aux résultats catalytiques obtenus en régime transitoire avec :

HET-3 : $P_{1.3}Mo_{10}V_{2.4}$
HET-16 : $Ce_{0.11}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.35}$
HET-17 : $Ce_{0.21}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.3}$
HET-18 : $Ce_{0.29}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.3}$
HET-19 : $Ce_{0.61}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.3}$
HET-20 : $Ce_{0.73}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.3}$

L'autre courbe est relative aux résultats catalytiques obtenus en régime stable avec:

HET-3 : $P_{1.3}Mo_{10}V_{2.4}$
HET-16 : $Ce_{0.11}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.35}$
HET-20 : $Ce_{0.73}P_{1.1}Mo_{10}V_{2.3}$.

Dans la mesure où les HPA qui n'ont que le cérium en contre-cation arrivent assez rapidement dans un régime de fonctionnement stable, les résultats de conversion d'isobutane obtenus en régime transitoire, à savoir après 1/2 - 1 heure de stabilisation en température, peuvent être comparables entre eux. L'évolution des sélectivités n'apporte aucune information car celles-ci peuvent s'inverser lorsque le catalyseur passe du régime transitoire au régime stable.

Aussi bien en régime transitoire qu'en régime stable, les courbes montrent que l'introduction du contre-cation cérium augmente l'activité catalytique par rapport à l'acide jusqu'à une teneur assez faible en cérium. Les résultats catalytiques du régime transitoire permettent de situer plus précisément la teneur optimale en cérium qui se situe à 0.2 mole par mole de polyanion. De plus, ils montrent que lorsque la concentration en cérium dépasse 0.6 mole de cérium par mole de polyanion, la conversion devient plus faible que celle obtenue sur l'acide.

Le tableau N°14 indique l'évolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la teneur en cérium pour les trois résultats catalytiques obtenus en régime stable, c'est-à-dire 15-20 h après le début du fonctionnement du test :

Tableau N°14 :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-3 P _{1.3} Mo ₁₀ V _{2.4}	321	2.7	7.57	37.9	21.0	22.1	11.5	100	100
HET-16 Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₀ V _{2.35}	327	3.9	3.0	22.5	20.7	31.3	22.5	100	100
HET-20 Ce _{0.73} P _{1.1} Mo ₁₀ V _{2.3}	320	1.1	17.4	25.1	2.9	19.0	35.6	100	100

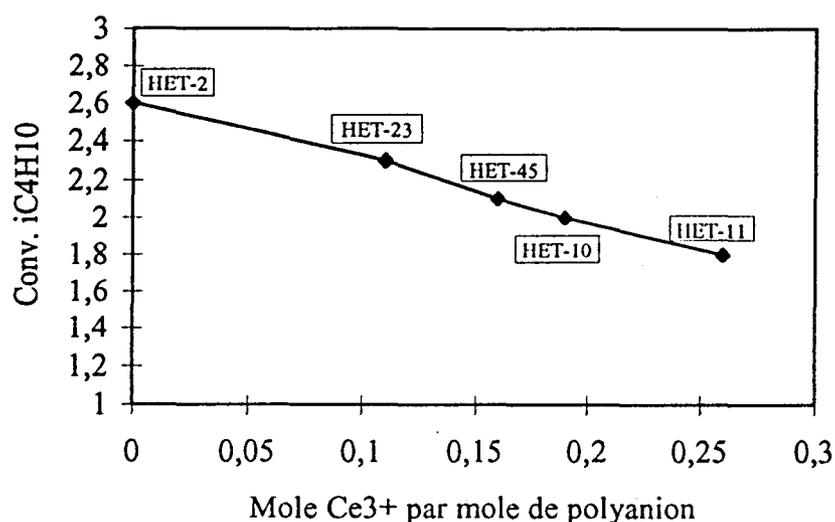
Les sélectivités des trois catalyseurs ne sont pas comparables à isoconversion. Les résultats catalytiques montrent toutefois qu'il y a, malgré une diminution de la conversion de HET-3 à HET-20, une augmentation de la pression partielle des CO_x au détriment de la pression partielle en AMA de HET-3 à HET-20. Ainsi, une teneur trop importante en cérium a pour effet non seulement de diminuer la conversion mais également d'accroître la dégradation de l'isobutane ou des produits de réaction valorisables en CO_x.

β) *Effet du cérium dans les HPA du type PMo₁₁V*

L'effet du cérium et de sa concentration ont été étudiés aux deux températures de test : 320°C et 350°C sur les 5 échantillons de type PMo₁₁V contenant Ce³⁺ qui sont : HET-23, HET-45, HET-10, HET-11 et HET-24.

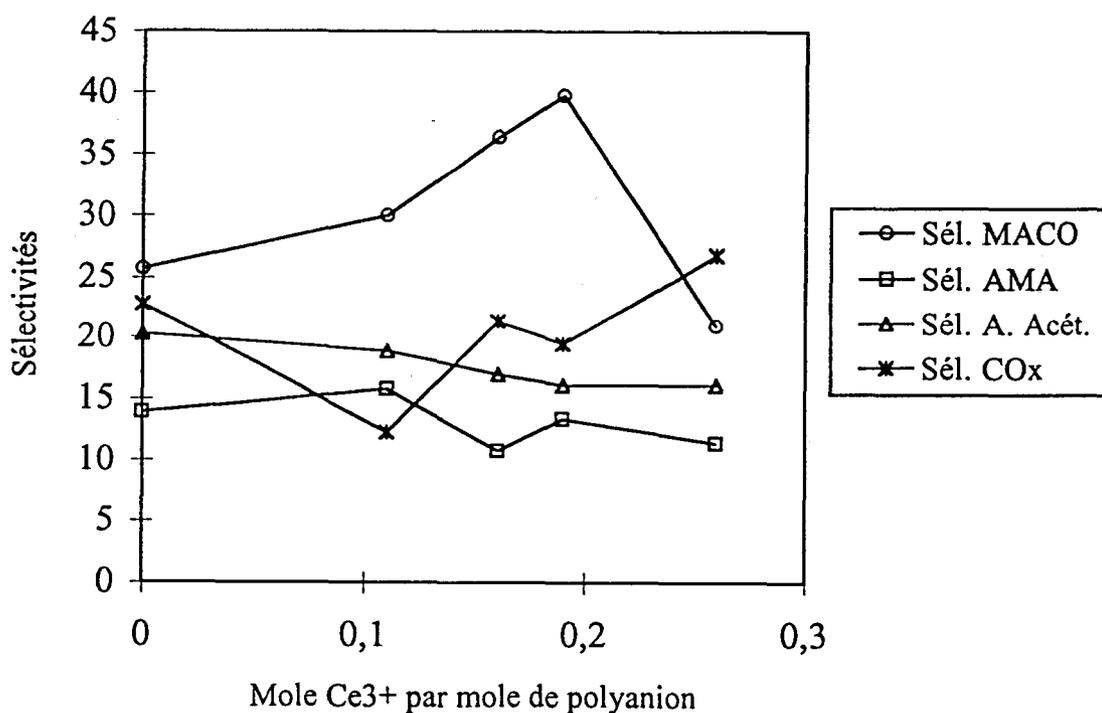
A la température de test de 320°C, les échantillons qui contiennent une faible teneur en cérium : HET-23, HET-45, HET-10 et HET-11 donnent respectivement une conversion de 2.3, 2.1, 2.0 et 1.8. La différence entre ces valeurs est assez faible et peut rentrer dans le domaine d'incertitude du test catalytique. La figure N°10 représentant à cette température l'évolution de la conversion en fonction de la teneur en cérium permet toutefois de montrer globalement que l'augmentation de la concentration en cérium entraîne quand même une diminution de la conversion telle qu'elle avait été observée pour les HPA du type PMo₁₀V₂ au delà d'une certaine teneur.

Fig. N°10 : Evolution de la conversion en fonction de la teneur en cérium à 320°C



La figure N°11 compare les sélectivités en MACO, AMA, acide acétique et CO_x des 4 HPA : HET-23, HET-45, HET-10 et HET-11 dans la mesure où les conversions obtenues sur ces catalyseurs sont assez semblables. Elle montre que la sélectivité en CO_x a tendance à augmenter au détriment de celle en acide acétique et en AMA ainsi qu'au détriment de celle en MACO (pour HET-11) lorsque la teneur en cérium augmente.

Fig. N°11 : Evolution des sélectivités en fonction de la teneur en cérium à 320°C



A la température de test de 350°C, le tableau N°15 détaille les résultats catalytiques de tous les HPA étudiés du type PMo₁₁V contenant le cérium comparativement à ceux de l'acide (HET-2) :

Tableau N°15 :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-23 Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	351	3.8	11.8	25.3	17.8	19.3	14.3	99.6	90.0
HET-45 Ce _{0.16} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}	354	5.3	5.6	17.6	14.4	22.7	30.6	99.7	93.8
HET-10 Ce _{0.19} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	357	5.9	6.2	17.9	27.0	29.9	17.4	99.9	98.4
HET-11 Ce _{0.26} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	352	3.5	11.4	17.5	12.9	16.2	30.8	99.7	91.7
HET-24 Ce _{1.1} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.15}	354.0	7.1	4.0	10.0	2.9	38.3	39.2	99.7	96.2

Les résultats montrent que l'introduction d'une faible teneur en cérium (HET-23 : 0.11) diminue la conversion par rapport à celle obtenue sur l'acide. Celle-ci passe en revanche par un maximum lorsque la concentration en cérium augmente un peu plus, à savoir pour HET-10 contenant 0.19 mole de cérium. Cependant, au delà de cette valeur, la conversion diminue à nouveau comme cela a été observé à 320°C. Etant donné que la conversion de HET-10 dépasse de peu celle obtenue avec l'acide et qu'elle serait plutôt due à la méthode d'introduction du contre-cation utilisée (favorable à une augmentation de la conversion (cf. § suivants)), il apparaît aussi bien à 320°C qu'à 350°C que l'introduction d'une faible teneur en Ce³⁺ diminue la conversion.

Lorsque la concentration en Ce³⁺ est très élevée, les résultats de HET-24, qui contient 1.1 mole de Ce³⁺ par mole de polyanion, montrent que la conversion augmente par rapport à l'acide mais l'HPA, dans ce cas, conduit essentiellement à des produits de dégradation (cette remarque se vérifie également à la température de test de 320°C). Etant donné que les caractérisations RX et XPS mettent en évidence la migration d'une phase phosphate de cérium en surface, celle-ci peut être la cause de l'accroissement important des produits de dégradation obtenu sur HET-24.

La comparaison des sélectivités de HET-23 et HET-11, pour lesquels la conversion est semblable et la teneur en cérium suffisamment éloignée pour bien cerner l'évolution des sélectivités avec la concentration en cérium, indique que la sélectivité en acide acétique et de façon plus évidente la sélectivité en CO_x augmentent au détriment de celles en MACO et AMA lorsque la teneur en cérium augmente.

La comparaison de l'acide : HET-2 avec d'une part HET-10 et d'autre part HET-45 pour lesquels la conversion est aussi semblable, met en évidence respectivement une augmentation de la sélectivité en acide acétique et une augmentation de la sélectivité en CO_x lorsque l'HPA contient du cérium. L'introduction, même d'une faible quantité de cérium en contre-cation, conduit donc systématiquement à un accroissement des produits de dégradation.

Par ailleurs, pour une teneur en cérium pratiquement identique à celle de HET-45, HET-10 est beaucoup plus sélectif en AMA. A 350°C, HET-10 constitue, de plus, le seul cas, parmi les HPA contenant le cérium, où la sélectivité en AMA est supérieure à celle en MACO. La différence la plus marquante entre ces deux HPA est la méthode de préparation car HET-10 a été obtenu par ajout d'hydroxyde de baryum et de sulfate de cérium tandis que HET-45 a été obtenu par ajout d'une quantité stoechiométrique de nitrate de cérium. La première méthode ne laisse pas d'impuretés dans l'HPA tandis que pour la seconde des nitrates subsistent. Cette différence pourrait expliquer les meilleurs résultats catalytiques de HET-10.

D'une façon générale, pour les composés du type PMo_{11}V , il apparaît de ce fait que l'introduction d'une petite quantité de cérium en contre-cation diminue la conversion. Pour les composés du type $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$, la conversion passe par un maximum pour une faible teneur en cérium. Ce résultat par rapport aux HPA du type PMo_{11}V laisse supposer une interaction entre le cérium et le vanadium lorsque la concentration en vanadium augmente. Cette remarque rejoint celle qui avait déjà été faite au cours de la comparaison de HET-45 avec HET-16 afin de déterminer l'impact de l'augmentation de la concentration en vanadium sur les résultats catalytiques (cf. § IV.2.1.b)).

b) Effet du bismuth

Le catalyseur étudié : HET-27 a été préparé dans l'optique d'obtenir une teneur en Bi^{3+} identique à celle de l'HPA au bismuth testé dans l'activation du propane (160-HPA). ce dernier présentait en effet une des meilleures activités pour une sélectivité en acide acrylique notable.

Les tableaux N°16a et N°16b comparent les résultats catalytiques de l'acide (HET-2) à ceux de l'HPA au bismuth (HET-27) aux deux températures de test de 320°C et 350°C.

Tableau N°16a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	321	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-27 $\text{Bi}_{0.23}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	321.5	2.1	12.6	31.1	13.6	15.1	19.4	99.9	93.6

Tableau 16b :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-27 $\text{Bi}_{0.23}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	351.5	4.0	9.3	27.0	18.5	16.4	17.8	99.6	90.9

Aussi bien à 320°C qu'à 350°C, l'introduction de Bi^{3+} en contre-cation entraîne une diminution de la conversion. Parallèlement, les sélectivités de HET-27 par rapport à celles de HET-2 se déplacent vers des produits d'oxydation plus modérée. La sélectivité en MACO s'accroît en effet le plus aux dépens des sélectivités en acide acétique et CO_x . Ce déplacement des sélectivités peut être expliqué dans un premier temps par l'effet de conversion.

c) Effet du cuivre

Le catalyseur étudié : HET-30 contient 0.5 mole de cation Cu^{2+} par mole de polyanion. Cette teneur en cuivre a été choisie par rapport à la réaction $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$:

elle correspond à la concentration optimale en cation Cu^{2+} donnant la meilleure conversion et la meilleure sélectivité en AMA [6]. Elle reste toutefois supérieure à la teneur en cuivre des meilleurs HPA revendiquées dans les brevets sur l'oxydation sélective de l'isobutane puisque cette dernière se situe entre 0.1 et 0.3 mole de Cu^{2+} par mole de polyanion.

Les tableaux N°17a et N°17b comparent les résultats catalytiques de l'acide : HET-2 et de HET-30 aux deux températures de test de 320°C et 350°C :

Tableau 17a :

Nature de PHPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	321	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-30 $\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{11}\text{V}_{0.9}$	320	2.3	15.7	22.5	22.2	13.2	18.7	99.9	93.6

Tableau 17b :

Nature de PHPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-30 $\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{1.0}\text{Mo}_{11}\text{V}_{0.9}$	351.5	6.7	5.7	16.8	32.7	18.0	16.8	99.5	93.3

La conversion de HET-30 par rapport à l'acide reste pratiquement stationnaire à 320°C et a même tendance à diminuer. Celle-ci devient supérieure à celle de l'acide à la température de test de 350°C.

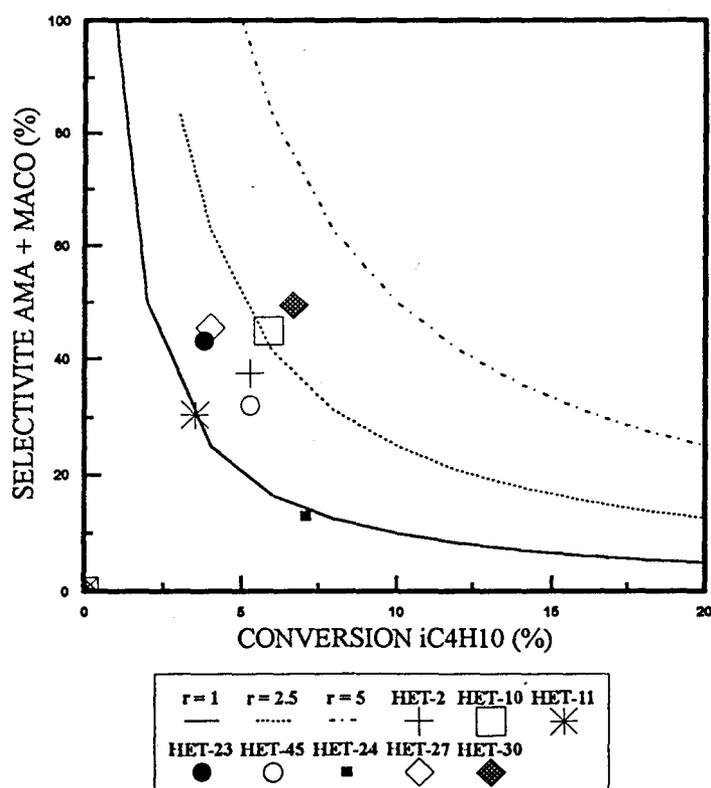
La comparaison des sélectivités de l'acide avec celles de HET-30 à isoconversion à 320°C montre que l'HPA au cuivre est plus sélectif en AMA tandis que les sélectivités en acide acétique et CO_x diminuent par rapport à celles de HET-2. Cet effet est encore plus remarquable à 350°C où malgré l'augmentation de la conversion de HET-30 par rapport à HET-2, l'HPA au cuivre présente toujours une sélectivité en AMA nettement supérieure à celle de l'acide.

La sélectivité en AMA s'accroît manifestement aussi bien aux dépens de l'isobutène et de la MACO que de l'acide acétique et des CO_x . La sélectivité en AMA devient ainsi supérieure à celle en MACO. Cette caractéristique avait déjà été observée pour HET-10 : préparé de la même façon que HET-30 suivant la méthode passant par le sel de baryum. L'amélioration des résultats catalytiques de HET-30 par rapport à l'acide pourrait s'expliquer par conséquent non seulement par la présence de Cu^{2+} en contre-cation mais également à l'instar de HET-10 par la méthode de préparation employée. Cette méthode devrait laisser en effet une quantité de sulfates résiduels en impureté beaucoup plus faible que la quantité de nitrates subsistant quand le contre-cation est introduit sous la forme de nitrates.

Ainsi, la méthode d'introduction du contre-cation est bénéfique pour les résultats catalytiques dans le cas de la préparation utilisant $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + le sulfate du cation.

La figure N°12 situe les différents HPA du type PMo_{11}V contenant les cations Ce^{3+} , Bi^{3+} et Cu^{2+} sur des courbes d'isorendement en AMA + MACO à la température de test de 350°C où les HPA se démarquent le mieux les uns des autres en rendement AMA + MACO.

Fig. N°12 : Comparaison des différents HPA du type PMo_{11}V contenant les cations Ce^{3+} , Bi^{3+} ou Cu^{2+} en isorendement AMA + MACO à 350°C



Il ressort très clairement que les fortes concentrations en cérium (HET-11 et HET-24) ne présentent aucun intérêt catalytique dans l'oxydation sélective de l'isobutane.

D'un autre côté, les deux HPA préparés par la méthode utilisant l'hydroxyde de baryum : HET-10 et HET-30 se démarquent nettement des autres HPA, celui au cuivre présente toutefois le plus grand rendement en AMA + MACO.

IV.2.3. CONCLUSIONS PRELIMINAIRES

Le contre-cation Ce^{3+} induit une diminution de la conversion sauf dans les cas particuliers où il est présent d'une part à faible teneur dans un composé du type $PMo_{10}V_2$ et d'autre part lorsqu'il est introduit suivant la méthode utilisant $Ba(OH)_2 + Ce_2(SO_4)_3$ dans un composé du type $PMo_{11}V$. Il a cependant toujours l'inconvénient d'accroître la sélectivité en produits de dégradation (acide acétique et CO_x) aux dépens de la sélectivité en AMA et MACO.

Le contre-cation Bi^{3+} entraîne également une diminution de la conversion. Il offre toutefois l'avantage de favoriser les produits valorisables AMA et MACO au détriment de l'acide acétique et des CO_x .

Le contre-cation Cu^{2+} semble être le plus intéressant. Ses bons résultats catalytiques peuvent être cependant pour une bonne part dûs à la méthode de préparation utilisée. La méthode passant par l'intermédiaire du sel de baryum produit en effet une augmentation de la conversion et une augmentation de la sélectivité en AMA essentiellement au détriment de l'acide acétique et des CO_x . Cette méthode a l'avantage, contrairement à la méthode utilisant le nitrate, de limiter la quantité d'anions restant en impuretés dans l'HPA.

Enfin, des interactions entre le cérium et le vanadium, mises en évidence lorsque la teneur en vanadium est plus élevée, entraînent une augmentation évidente des sélectivités en acide acétique et en CO_x .

IV.2.4. INFLUENCE D'UN ALCALIN : CAS DU CESIUM ET DU POTASSIUM

Les HPA revendiqués dans les brevets concernant la réaction isobutane \rightarrow MACO + AMA contiennent toujours un élément de la famille des alcalins, alcalino-terreux ou thallium indispensable parmi d'autres éléments pour obtenir de bons résultats catalytiques

[1][25][27]. Le potassium et le césium sont toutefois les deux éléments les plus couramment rencontrés dans les brevets et ont fait pour cette raison l'objet d'études particulières ci-après.

Dans la mesure où l'alcalin est présent dans les compositions catalytiques des brevets avec d'autres éléments, des tests catalytiques ont été menés dans un premier temps lorsque l'alcalin est présent seul dans l'HPA (cas du césium) puis lorsque celui-ci est présent avec un cation à valence mixte (cas du potassium avec le cérium).

a) Cas du césium introduit seul en contre-cation

Dans les tableaux N°18a et N°18b sont présentés les résultats de l'acide par rapport à HET-48 pour lequel environ 1.5 des 4 protons de l'hétéropolyacide sont substitués par le césium. Cette teneur correspond à celle revendiquée dans les exemples du brevet de Sumitomo Chemical Co [1].

Tableau N°18a : à la température de test de 320°C :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	321	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-48 Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	320.5	1.6	13.4	23.0	21.1	17.2	16.7	99.9	91.5

Tableau N°18b : à la température de test de 350°C :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-48 Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	2.2	12.2	24.1	8.7	19.1	27.6	99.8	91.7

Les résultats catalytiques de HET-48 par rapport à l'acide montrent que l'introduction du césium seul en contre-cation entraîne une diminution de la conversion. Cet abaissement de la conversion se ressent de façon plus importante à 350°C qu'à 320°C.

De plus, la comparaison de l'acide et de l'HPA au césium à chacune des températures

de test montre que la sélectivité en CO_x de HET-48, qui est inférieure à celle de l'acide à 320°C, devient supérieure à 350°C alors que la conversion augmente peu de 320°C à 350°C par rapport à l'acide. Le césium a donc manifestement l'inconvénient d'accroître la formation de CO_x, ceci au dépens de l'acide méthacrylique.

b) Cas du potassium en présence d'un cation à valence mixte : le cérium

L'effet du potassium est étudié en présence d'une faible et d'une forte concentration de cérium. Les résultats catalytiques sont présentés dans les tableaux N°19a et N°19b :

Tableau N°19a : à la température de test de 320°C :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-23 Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	324	2.3	15.6	30.0	15.8	18.9	12.3	99.8	93.4
HET-21 Ce _{0.08} K _{0.9} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	323.5	1.7	10.9	38.6	17.9	15.3	14.7	100	98.1
HET-24 Ce _{1.1} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.15}	325.5	2.9	6.8	25.0	10.2	34.0	17.7	99.9	96.5
HET-22 Ce _{1.0} K _{1.0} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	328	4.1	12.9	14.5	4.1	34.0	24.3	99.6	91.3

Tableau N°19b : à la température de test de 350°C :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-23 Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	351	3.8	11.8	25.3	17.8	19.3	14.3	99.6	90.0
HET-21 Ce _{0.08} K _{0.9} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	352	3.7	7.8	32.1	18.9	18.0	16.7	99.8	95.1
HET-24 Ce _{1.1} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.15}	354	7.1	4.0	10.0	2.9	38.3	39.2	99.7	96.2
HET-22 Ce _{1.0} K _{1.0} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	358	10.4	4.4	6.7	1.6	35.3	38.5	98.8	88.3

La comparaison de HET-23 et HET-21 où la teneur en cérium est faible met en évidence aussi bien à la température de test de 320°C que de 350°C une diminution de la

conversion lorsque le potassium est introduit en contre-cation tel que cela a été observé pour le césium (HET-48).

L'ajout de potassium avec une faible concentration de cérium n'induit pas apparemment de changement notable de la répartition des sélectivités avec l'augmentation de température de 320°C à 350°C alors que ceci avait été observé pour HET-48 par rapport à l'acide.

L'étude préalable (cf. § IV.2.2.a) β) concernant le cation cérium avait montré que celui-ci introduit en forte concentration relevait à lui seul la conversion et produisait une augmentation importante des produits de dégradation. D'après les résultats catalytiques ci-dessus, l'introduction supplémentaire de potassium a pour conséquence d'accroître encore plus ce phénomène. Il semble donc que l'ajout de potassium à raison de 1 atome par unité de Keggin favorise malgré tout les produits de dégradation aux dépens des produits valorisables auquel cas il a quand même un effet analogue à celui observé pour le césium sur HET-48.

Il ressort donc d'une façon générale que l'introduction d'un alcalin diminue la conversion pour un ajout de Cs^+ ou de K^+ en contre-cation seul ou avec Ce^{3+} en faible concentration. Au contraire lorsque la concentration en cation Ce^{3+} , favorisant l'activation et les produits de dégradation, est élevée, il a pour conséquence d'accroître la conversion.

L'introduction d'un alcalin de taille importante (Cs^+ ou K^+) à raison de 1 à 1.5 atome par unité de Keggin seul ou avec le cérium favorise également l'obtention des produits d'oxydation trop élevée (l'acide acétique et les CO_x).

IV.2.5. INFLUENCE DE L'AMMONIUM

En référence aux brevets déposés sur l'activation de l'isobutane en MACO + AMA [1][15][25], l'ajout d'ammonium a pour effet d'augmenter la sélectivité en AMA et de diminuer parallèlement la sélectivité en acide acétique et CO_x .

Selon les brevets, l'ammonium est toujours ajouté lorsque l'HPA contient déjà d'autres contre-cations ce qui laisse penser que cet élément joue son rôle bénéfique essentiellement en présence d'un autre cation. Afin de le vérifier, les tests catalytiques ont donc été effectués dans un premier temps avec un hétéropolyanion où NH_4^+ est le seul contre-cation présent. Par la suite, l'effet de l'ammonium a été étudié dans d'autres

situations : NH_4^+ en présence d'un contre-cation à valence mixte : le cérium, NH_4^+ en présence d'un alcalin : le césium et pour finir NH_4^+ en présence de l'ensemble césium + cation à valence mixte (Ce^{3+} ou Cu^{2+}).

a) L'ammonium est introduit seul en contre-cation

Ce composé substitue dans les brevets la totalité des protons résiduels. Il a donc été introduit dans HET-49 en substitution des 4 protons de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

Les résultats catalytiques de l'acide et de HET-49 sont comparés aux deux températures de test de 320°C et 350°C environ respectivement dans les tableaux 20a et 20b :

Tableau N°20a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	321	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-49 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	323.5	2.2	10.6	16.1	18.1	16.0	27.7	99.8	89.9

Tableau N°20b :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-2 $\text{P}_{1.4}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-49 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	350.5	2.4	9.0	17.7	21.3	12.8	30.6	99.8	92.0

D'après ces résultats, l'ammonium diminue la conversion par rapport à l'acide et a donc un comportement analogue à celui observé avec les alcalins. NH_4^+ substituant la totalité des protons de l'acide entraîne également à l'instar du césium une augmentation de la sélectivité en CO_x .

A la différence de Cs^+ , ce cation a néanmoins la particularité de rendre la sélectivité en AMA supérieure à celle en MACO contrairement à l'acide, aux HPA contenant un alcalin seul ou avec le cérium et contrairement aux HPA contenant le cérium seul préparés

suivant la méthode utilisant le nitrate du cation à introduire. Cette particularité de renverser le rapport AMA/MACO est toutefois observée pour les HPA préparés suivant la méthode utilisant l'hydroxyde de baryum.

b) l'ammonium est introduit en présence d'un cation à valence mixte : le cérium

En référence aux brevets, l'ammonium est toujours ajouté en excès et vient ainsi substituer la totalité des protons résiduels de l'HPA. Cette particularité pour la préparation des HPA semble essentielle pour obtenir de bons résultats catalytiques. En l'occurrence, deux aspects relatifs à l'ammonium sont étudiés dans cette partie. Le premier concerne l'effet de l'ammonium en présence d'un autre contre-cation. Le second concerne l'effet de l'ammonium en fonction du degré de substitution des protons résiduels de l'HPA. Dans cette optique, deux HPA : HET-25 et HET-26 contenant la même teneur en cérium mais ayant une teneur en ammonium différente ont été synthétisés. HET-25 a un seul de ses protons résiduels substitués par l'ammonium alors que la quasi-totalité des protons restants de HET-26 sont remplacés par l'ammonium. Ceux-ci sont comparés avec HET-23 qui contient aussi la même teneur en cérium mais pas d'ammonium. La comparaison supplémentaire de HET-45 avec HET-46 est semblable à celle de HET-23 avec HET-26. Toutefois, NH_4^+ est ajouté dans le cas de HET-46 en quantité suffisante pour essayer de substituer la totalité des protons résiduels. De plus, ces deux HPA se différencient un peu de HET-23 et HET-26 car ils contiennent une teneur en cérium un peu plus grande. NH_4^+ est d'autre part introduit dans HET-46 sous forme de chlorure et non pas sous forme de nitrate.

Tableau N°21a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-23 $\text{Ce}_{0.11}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	324	2.3	15.6	30.0	15.8	18.9	12.3	99.8	93.4
HET-25 : $(\text{NH}_4)_{1.0}$ $\text{Ce}_{0.07}\text{P}_{1.15}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	322	1.9	13.5	26.6	24.2	16.4	12.2	99.9	93.9
HET-26 : $(\text{NH}_4)_{3.5}$ $\text{Ce}_{0.09}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$	320	4.2	4.7	11.9	25.7	21.7	27.8	99.8	96.1
HET-45 $\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.15}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	321	2.1	11.3	36.4	10.8	17.0	21.4	99.9	96.8
HET-46 : $(\text{NH}_4)_{3.5}$ $\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$	324.5	4.9	4.5	9.3	21.7	27.1	24.2	99.5	90.3

Tableau N°21b :

Nature de PHPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-23 Ce _{0.11} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	351	3.8	11.8	25.3	17.8	19.3	14.3	99.6	90.0
HET-25 : (NH ₄) _{1.0} Ce _{0.07} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.0}	351	3.5	10.4	22.4	25.4	18.3	13.8	99.8	94.5
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	350	5.4	5.1	12.5	26.4	21.9	19.2	99.5	90.8
HET-45 Ce _{0.16} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.1}	354	5.3	5.6	17.6	14.4	22.7	30.6	99.7	93.8
HET-46 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	354.5	6.8	4.0	10.3	18.8	27.4	25.1	99.4	91.8

Lorsqu'une fraction des protons commence à être substituée par l'ammonium, la conversion diminue (comparaison de HET-23 avec HET-25) tel que cela a été observé pour HET-49 qui contient exclusivement de l'ammonium.

Toutefois, quand NH₄⁺ vient remplacer la quasi-totalité ou la totalité des protons résiduels, la conversion augmente par rapport au composé ne contenant pas d'ammonium (comparaison de HET-23 avec HET-26 et de HET-45 avec HET-46). La présence à la fois du cérium et de l'ammonium quand ce dernier substitue au moins la quasi-totalité des protons résiduels crée par conséquent un effet synergique entre ces éléments qui induit une augmentation de la conversion.

La comparaison des sélectivités de HET-23 par rapport à HET-25 à chacune des températures de test où ils sont pratiquement à isoconversion montre qu'un début d'ajout d'ammonium favorise déjà la sélectivité en AMA par rapport à celle en MACO. Ceci est encore plus apparent pour HET-26 et HET-46 dont au moins la quasi-totalité des protons est substituée par l'ammonium par rapport à respectivement HET-23 et HET-45. L'introduction d'ammonium a donc pour effet de renverser le rapport des sélectivités AMA sur MACO comme cela a été observé pour HET-49. Cet effet se ressent dès que la substitution des protons résiduels par l'ammonium est partielle alors que l'effet bénéfique de NH₄⁺ sur la conversion est mis en évidence lorsque l'ammonium substitue pratiquement la totalité des protons.

Les tableaux 22a et 22b montrent l'évolution des résultats catalytiques de HET-26 avec la durée de mise en régime du catalyseur :

Tableau N°22a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	320 (12h)	4.2	4.7	11.9	25.7	21.7	27.8	99.8	96.1
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	322 (35h)	3.3	6.7	15.3	31.9	18.0	17.6	99.8	93.8

Tableau N°22b :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	350 (14h)	5.4	5.1	12.5	26.4	21.9	19.2	99.5	90.8
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	350.5 (37h30)	5.0	5.5	13.8	29.5	19.3	17.2	99.5	90.8

A la température de test de 320°C, la conversion diminue avec la durée de mise en régime tandis que les sélectivités en acide acétique et surtout en CO_x s'amoindrissent au profit de celle en AMA. La conversion reste néanmoins supérieure à celle obtenue sur l'HPA ne contenant pas l'ammonium.

A la température de 350°C, la durée du test entraîne une faible évolution des résultats catalytiques. Etant donné que les tests à 320°C réalisés après 12h et 35h constituent les 2 premières mesures des résultats catalytiques de l'HPA et que ceux effectués à 350°C ont lieu après ceux réalisés à 320°C, il apparaît par conséquent, à 320°C, que l'évolution des sélectivités avec la durée de mise en régime est due au catalyseur qui n'a pas encore atteint son régime stable de fonctionnement après 12 heures. Ainsi, la faible évolution des résultats catalytiques à 350°C s'explique par le fait que le catalyseur a déjà atteint à cette température son état stable de fonctionnement.

D'après les mesures en ATD et les mesures de l'analyse élémentaire après test, HET-26 contient de l'ammonium qui est évacué progressivement au fil des heures de test. L'évolution des résultats catalytiques avec la durée du test peut donc être due au départ

progressif de ce composé qui n'est pas encore terminé après 12 heures. Dans ce cas, l'évacuation de NH_4^+ provoque des changements au sein du catalyseur qui modifient les sites catalytiques de l'HPA pour les rendre plus favorables à l'obtention de l'AMA.

D'un autre côté, l'évolution des résultats catalytiques avec la durée du test peut être due à un blocage des pores par polymérisation d'AMA ou à une disparition de la porosité du catalyseur au cours du test catalytique. Dans cette hypothèse, le phénomène n'est pas encore totalement achevé après 12 heures.

c) l'ammonium est introduit en présence d'un alcalin : le césium

Le catalyseur étudié : Ibu29 est préparé dans l'objectif d'introduire 1.5 mole de césium en contre-cation par analogie à HET-48 et aux HPA brevetés de Sumitomo Chemical Co [1]. La totalité de ces protons résiduels sont remplacés par l'ammonium afin d'obtenir les meilleurs résultats catalytiques possibles. Ceux-ci sont présentés dans les tableaux 23a et 23b comparativement à HET-48 et HET-49 :

Tableau N°23a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-48 $\text{Cs}_{1.8}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	320.5	1.6	13.4	23.0	21.1	17.2	16.7	99.9	91.5
HET-49 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	323.5	2.2	10.6	16.1	18.1	16.0	27.7	99.8	89.9
Ibu29 : $(\text{NH}_4)_{2.5}$ $\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	320	7.6	3.3	7.4	33.4	26.4	21.5	99.8	97.2

Tableau N°23b :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
HET-48 $\text{Cs}_{1.8}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	350	2.2	12.2	24.1	8.7	19.1	27.6	99.8	91.7
HET-49 $(\text{NH}_4)_4\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	350.5	2.4	9.0	17.7	21.3	12.8	30.6	99.8	92.0
Ibu29 : $(\text{NH}_4)_{2.5}$ $\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	349	10.6	2.6	7.9	37.6	24.8	14.5	99.4	94.9

Ibu29 présente à 320°C une sélectivité en CO_x plus importante que celle à 350°C alors que la conversion a augmenté avec l'élévation de la température de test. Etant donné que les résultats catalytiques à 320°C sont déterminés après 15 heures environ de mise en régime alors que ceux à 350°C sont déterminés au moins 15 heures après la stabilisation du catalyseur à 320°C, il apparaît par conséquent qu'Ibu29 à 320°C n'a pas encore atteint complètement le régime stable de fonctionnement. Celui-ci est atteint à 350°C quand la détermination des résultats catalytiques s'effectue après au moins 30 h de fonctionnement de l'HPA. Cet effet est dû, comme pour HET-26, à l'évacuation progressive de l'ammonium au cours du test catalytique ou bien à la fin du blocage des pores par polymérisation d'AMA ou à la disparition de la porosité du solide.

Un effet synergique sur la conversion et la sélectivité en AMA est remarquable lorsque le césium et l'ammonium sont ajoutés en même temps. La conversion triple largement à température de test de 320°C par rapport aux HPA ne contenant que le césium seul ou l'ammonium seul tandis que celle-ci quadruple largement à température de test de 350°C.

L'accroissement important de la conversion est attribuable uniquement à l'effet induit par la substitution totale des protons résiduels par l'ammonium car le même comportement mais moins conséquent a déjà été observé lorsque l'ammonium est ajouté avec le cérium (HET-26, HET-46). En effet, si la présence de l'alcalin de taille importante était plutôt responsable de l'amélioration des résultats catalytiques, celle-ci aurait déjà été mise en évidence lorsqu'une petite concentration de cérium a été ajoutée avec 1 atome de potassium (HET-21) (cf § IV.2.3.b).

D'après l'analyse des résultats catalytiques de Ibu29 par rapport à ceux de HET-48 et HET-49, bien que la conversion d'Ibu29 augmente notablement, la sélectivité en CO_x décroît nettement par rapport à HET-48 et HET-49. Parallèlement la sélectivité en acide acétique s'accroît tandis que celle en AMA augmente encore plus. Il y a donc avec l'augmentation de la conversion un déplacement des sélectivités en produits de dégradation vers celle en AMA. Un déplacement des sélectivités d'isobutène et de MACO vers celle en AMA est aussi observé. De plus, il est intéressant de noter que l'augmentation de la température de test de 320°C à 350°C entraîne pour Ibu29 également un déplacement des sélectivités en produits de dégradation vers celle en AMA.

L'augmentation de la sélectivité en AMA est remarquable aussi bien pour le sel neutre d'ammonium (HET-49), pour les HPA contenant le cérium avec de l'ammonium

(HET-25, HET-26, HET-46) que pour Ibu29. Le point commun étant la présence d'ammonium en contre-cation, ce composé occasionne par conséquent des transformations au sein du catalyseur de telle sorte que les sites catalytiques privilégient la formation d'AMA.

La présence avec l'ammonium d'un autre contre-cation entraîne dans les deux cas étudiés une augmentation de la conversion. Cette particularité est toutefois bien plus marquée pour l'HPA contenant le césium que pour celui contenant le cérium. Dans la mesure où cet alcalin a la particularité d'être présent en quantité notable, d'être de taille plus importante que le cérium et dans la mesure où il n'est pas réductible ou oxydable, ces facteurs jouent donc probablement un rôle par rapport à l'ammonium.

La comparaison des résultats catalytiques d'Ibu29, de HET-26 et de HET-49 à 350°C, lorsque ces catalyseurs ont atteint de façon certaine le régime stable de fonctionnement, montre que la sélectivité en CO_x de HET-49 reste toujours supérieure à celle d'Ibu29 et de HET-26 alors que ces deux derniers HPA présentent des conversions beaucoup plus élevées. La présence avec l'ammonium d'un autre contre-cation a donc également pour effet de réduire la combustion de l'isobutane ou des produits de réaction en CO_x .

d) L'ammonium est introduit en présence du césium et d'un autre contre-cation à valence mixte : le cérium ou le cuivre

D'après Asahi Chemical Co [25-26], l'ajout supplémentaire de cuivre augmente l'activité catalytique. Sumitomo Chemical Co [1] préconise pour sa part l'ajout supplémentaire d'un des éléments suivants : cuivre, argent, bismuth, fer, cobalt, antimoine, lanthane et cérium pour améliorer l'activité catalytique. N. Mizuno [28] constate de son côté que l'addition de Ni^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{3+} dans $\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}_{12}$ accroît le rendement en MACO + AMA, Ni^{2+} étant le cation le plus intéressant. Ces auteurs précisent en contradiction avec Asahi et Sumitomo que Co^{2+} et Cu^{2+} entraînent une diminution du rendement en MACO + AMA.

Compte-tenu de ces informations, il peut être attendu que l'ajout supplémentaire d'un cation à valence mixte, dans un HPA dont la teneur en césium est la même que celle d'Ibu29 et dont la totalité des protons résiduels est substituée par l'ammonium, ait pour conséquence d'accroître l'activité catalytique par rapport à celle d'Ibu29. Les cations étudiés : Cu^{2+} et Ce^{3+} n'auront pas cependant forcément un effet bénéfique sur les sélectivités.

Cu^{2+} et Ce^{3+} sont ajoutés sous forme de nitrates à un HPA qui contient préalablement 1.5 mole de césium par mole de polyanion c'est-à-dire la même teneur que celle de HET-48 et Ibu29. La totalité des protons résiduels est ensuite remplacée par l'ammonium. Cs^+ et NH_4^+ sont introduits en contre-cation suivant les mêmes méthodes de préparation que celles utilisées pour Ibu29 et HET-48.

Les résultats catalytiques d'Ibu29, de HET-47 contenant, avec Cs^+ et NH_4^+ , le contre-cation Ce^{3+} et de HET-50 contenant, avec Cs^+ et NH_4^+ , le contre-cation Cu^{2+} sont donnés aux deux températures de test de 320°C et 350°C respectivement dans les tableaux 24a et 24b :

Tableau N°24a :

Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP	Conv. O_2
Ibu29 : $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	320	7.6	3.3	7.4	33.4	26.4	21.5	99.8	97.2	56.6
HET-47 : $(\text{NH}_4)_{2.0}\text{Ce}_{0.16}\text{Cs}_{1.65}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	317	10.0	2.1	6.2	16.8	26.2	28.0	98.8	88.1	80.7
HET-50 : $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Cu}_{0.6}\text{Cs}_{1.7}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	322	11.0	2.3	6.1	21.3	23.8	33.2	99.3	93.9	96.8

Tableau N°24b :

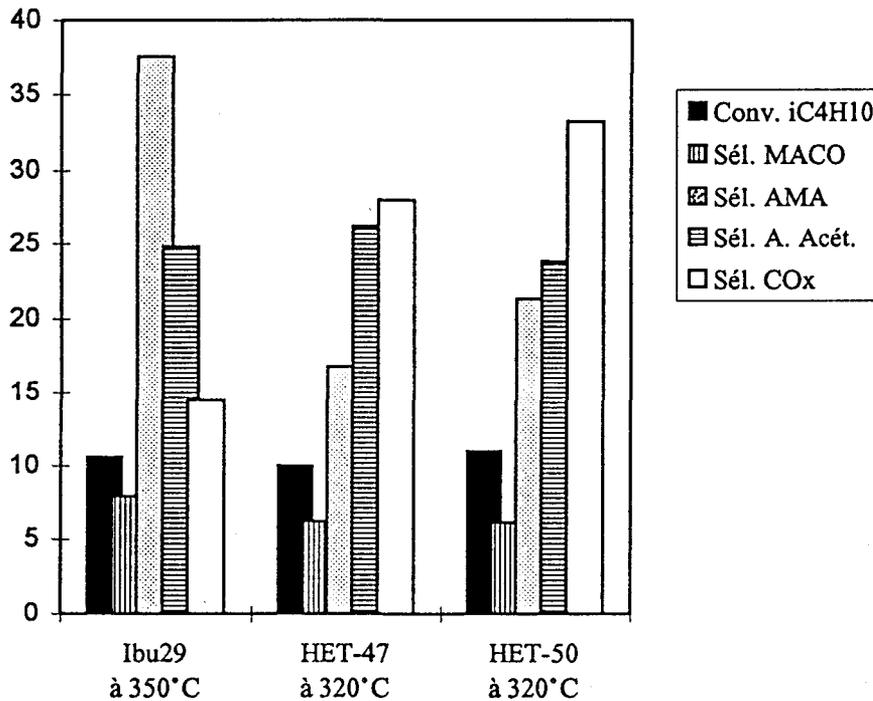
Nature de l'HPA	T (°C)	Conv. $i\text{C}_4\text{H}_{10}$	Sél. $i\text{C}_4\text{H}_8$	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP	Conv. O_2
Ibu29 : $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	349	10.6	2.6	7.9	37.6	24.8	14.5	99.4	94.9	71.5
HET-47 : $(\text{NH}_4)_{2.0}\text{Ce}_{0.16}\text{Cs}_{1.65}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$	352	10.7	4.3	6.2	8.8	25.5	41.2	99.0	90.6	98.9

La conversion d'oxygène de HET-47 est très proche de 100 % à 350°C. Elle signifie que la conversion d'isobutane a été probablement limitée à cette température par le manque d'oxygène dans la phase gaz auquel cas la conversion en isobutane n'a pas atteint son maximum. En ce qui concerne HET-50, ce catalyseur est déjà pratiquement à conversion totale d'oxygène à 320°C et n'a pas été testé en l'occurrence à 350°C.

Les conversions obtenues à 320°C pour HET-47 et HET-50 par rapport à Ibu29 confirment clairement que l'introduction d'un cation à valence mixte en contre-cation augmente l'activité catalytique.

La figure N°13 compare les 3 catalyseurs à isoconversion c'est-à-dire HET-47 et HET-50 à 320°C avec Ibu29 à 350°C.

Fig. N°13 : Comparaison des sélectivités de Ibu29, HET-47 et HET-50 à isoconversion



L'analyse des sélectivités montre que l'introduction supplémentaire de cérium ou de cuivre diminue notablement la sélectivité en AMA en faveur de la sélectivité en CO_x. De plus, le cuivre semble accentuer plus fortement que le cérium la dégradation de l'isobutane en CO_x.

Les résultats catalytiques de HET-47, montrent que l'augmentation de la température de test de 320°C à 350°C accroît aussi de façon dramatique la sélectivité en CO_x au détriment de celle en AMA.

Le cuivre qui se révélait être un cation intéressant quand il est introduit seul en contre-cation (HET-30) entraîne dans ce cas la dégradation de l'isobutane ou de l'AMA en CO_x quand il est en présence de césium et d'ammonium. Ce comportement du cuivre avec Cs⁺ et NH₄⁺ est toutefois semblable à celui observé pour la réaction d'activation

du propane sur les échantillons N°150 et N°16. Aussi, il peut être supposé que les meilleurs résultats catalytiques de HET-30 soient plutôt dus à la méthode de préparation de l'HPA passant par le sel de baryum. Il a été vu en effet que cette méthode augmentait la conversion tout en augmentant la sélectivité en AMA aux dépens des produits de dégradation acide acétique et CO_x .

V. DISCUSSION

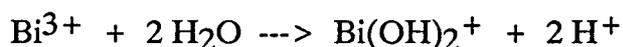
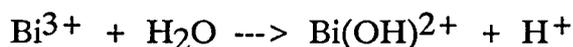
V.1. ACIDITE DE L'HPA

Plusieurs travaux laissent entendre que la présence d'ammonium dans l'HPA entraîne un accroissement de l'acidité de Brønsted du catalyseur. En effet, J.B. Moffat et coll. [12] constatent pour la réaction $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$, lorsqu'une petite fraction du césium de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est échangée par l'ammonium, que la sélectivité en AMA augmente nettement tandis que celle en acétone diminue. Or, selon M. Ai [29], l'augmentation de la sélectivité en acétone est liée à la diminution de l'acidité de l'HPA. L'introduction d'ammonium par échange de césium dans $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ semble donc effectivement accroître l'acidité de l'HPA. C. Marchal [24] observe de son côté, pour cette même réaction, une augmentation de la sélectivité en propène au détriment de celle en AMA pour le sel neutre de pyridinium : $(\text{Py})_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ par rapport à l'hétéropolyacide mettant également en évidence une augmentation de l'acidité. Par ailleurs, dans le cadre d'une autre étude, J.B. Moffat et coll. [30] constatent en régime catalytique pulsé pour l'activation du méthanol en hydrocarbures, qui est une réaction caractéristique de la présence de sites d'acidité de Brønsted en quantité plus importante, une amélioration évidente des résultats catalytiques pour $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par rapport à $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

L'augmentation de la sélectivité en AMA observée pour les HPA qui contiennent de l'ammonium pourrait être interprétée en l'occurrence par une augmentation de l'acidité de Brønsted du catalyseur. En effet, étant donné que l'AMA est un composé acide, il peut être envisagé que la plus grande acidité du catalyseur accélère la désorption de ce produit de réaction avant la dégradation en acide acétique et en CO_x . Les résultats catalytiques des HPA, dont l'activité est la plus élevée (HET-26, HET-46 et Ibu29) et pour lesquels l'évolution des sélectivités avec l'ajout de NH_4^+ est plus apparente, indiquent d'ailleurs une augmentation de la sélectivité en AMA se faisant pour une bonne part au dépens des sélectivités en acide acétique et en CO_x .

Etant donné que l'ammonium est évacué en partie sous forme d'azote moléculaire [20], le départ de ce composé pourrait être lié à un accroissement de l'acidité de Brønsted qui aurait lieu, dans ce cas, en même temps que la réduction de l'HPA.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'acidité des HPA, M. Ai [31-32] a corrélé sur un ensemble de sels neutres de différents contre-cations, l'électronégativité plus élevée de certains cations avec une acidité de l'HPA plus importante. En accord avec N. Niiyama et coll. [33], cet auteur montre que Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} et Zr^{4+} , plus électronégatifs que les autres cations, sont capables de générer une acidité de Brønsted plus élevée par dissociation de l'eau qui leur est coordonnée. Or, HET-27 qui contient le contre-cation Bi^{3+} a la particularité de déplacer les sélectivités vers les produits d'oxydation plus modérée MACO et AMA par rapport aux HPA contenant Ce^{3+} . Aussi, l'acidité de Brønsted formée selon M. Ai [31-32] et N. Niiyama et coll. [33] suivant les réactions ci-dessous pourrait expliquer l'évolution des sélectivités de cet HPA :



E. Etienne et coll. [34] ont d'ailleurs déjà proposé cette interprétation pour expliquer dans la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane en AMA + MACO l'augmentation du rendement en AMA observé sur des HPA contenant le contre-cation Fe^{3+} .

V.2. L'ETAT REDUIT DE L'HPA

Plusieurs auteurs suggèrent en revanche que l'évacuation de l'ammonium sous la forme de diazote moléculaire entraîne la réduction de l'HPA. En effet, des mesures RPE effectuées par S. Albonetti et coll. [11] en fonction de la température de calcination pour une série d'HPA $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ montrent que la quantité d'espèces Mo^{5+} augmente avec la température de calcination ainsi qu'avec le départ de NH_4^+ du catalyseur. Sur la base des résultats IR et RPE, ces auteurs attribuent la formation des sites réduits Mo^{5+} à l'effet réducteur provoqué par le départ de NH_4^+ sous forme d'azote. De plus, la société Sumitomo Chemical Co [1] précise pour les HPA brevetés dans l'activation de l'isobutane en MACO + AMA que les catalyseurs, après avoir été calcinés sous un gaz inerte à 400 - 500°C afin d'évacuer l'amine de l'HPA, se trouvent dans un état partiellement réduit. Asahi Chemical Co [15] indique pour sa part qu'un HPA réduit à 4 électrons peut être obtenu en évacuant l'ammonium de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 450°C sous N_2 .

Pour Asahi Chemical Co [15], la structure cubique joue un rôle important car elle est directement reliée à l'augmentation de la sélectivité en AMA et à la diminution de la sélectivité en acide acétique et CO_x . D'après les informations données, la structure cubique n'est cependant pas directement responsable de l'amélioration des résultats catalytiques car pour un sel de césium cubique contenant exclusivement ce cation, celle-ci n'a aucun effet bénéfique particulier. Les auteurs indiquent toutefois que la structure cubique est obtenue, par ailleurs, soit par ajout d'ammonium, de pyridinium ou d'un alkylammonium en général, soit sur l'exemple donné avec $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par réduction de l'hétéropolyacide (par l'isobutène) [15]. Aussi, selon Asahi, la réduction de l'HPA serait plutôt à l'origine de l'augmentation de la sélectivité en AMA aux dépens de celles en acide acétique et CO_x . Toutefois, les auteurs précisent que la structure cubique joue quand même un rôle de premier ordre car elle aurait pour effet de stabiliser l'état réduit [15]. Etant donné l'importance accordée à l'effet stabilisant de la structure cubique [15][25], Asahi laisse entendre de plus que les sélectivités en AMA + MACO sont élevées seulement si l'HPA maintient son état réduit au cours du test catalytique.

Pour notre part, la réduction de l'HPA par l'ammonium serait confirmée par les analyses IR et RMN présentées au § III.6. et III.7. En effet, les spectres RMN solide du ^{51}V d'Ibu29 montrent que le vanadium subsiste à l'intérieur de l'unité de Keggin en symétrie octaédrique lorsque l'échantillon est traité sous air 1 h ou 12 h à 320°C ou 1 h à 350°C . Ceux de HET-46 indiquent à 320°C après 1h de traitement un vanadium toujours présent à l'intérieur du polyanion. A 350°C , celui-ci semble toutefois commencer à sortir de l'unité de Keggin tandis que cette évolution est clairement mise en évidence sur le spectre IR d'Ibu29 après test lorsque celui-ci a été testé dans la réaction d'activation de l'isobutane. La bande relative au vanadium sorti de la cage de Keggin apparaît en effet dans ce dernier cas nettement à 1030 cm^{-1} [23]. Aussi, malgré la présence des contre-cations de taille importante Cs^+ , Ce^{3+} et NH_4^+ qui bloquent le vanadium à l'intérieur du polyanion (cf. § III.7.), l'augmentation de la température de traitement sous air ou la durée du test catalytique (environ 30 h) à 320°C et 350°C , qui provoquent l'évacuation de l'ammonium, permettent néanmoins la sortie du vanadium de l'unité de Keggin. Etant donné que le passage du vanadium à l'extérieur du polyanion est facilité par la réduction de cet élément en V^{4+} [5][8][23-24][35-38], le départ de l'ammonium facilite en l'occurrence cette opération et semble donc bien entraîner la réduction du polyanion.

Par ailleurs, les HPA après test ont tous la couleur bleu-vert foncée signifiant qu'ils travaillent dans un état réduit. D'autre part, les mesures XPS ont montré que même les HPA amorphes avant test étaient un peu plus cristallisés après test. En accord avec Asahi Chemical Co [15], la réduction des HPA semble donc faire évoluer les catalyseurs vers un

état mieux cristallisé. Cette observation est confirmée d'ailleurs par les spectres RX des HPA réduits "in situ" après l'évacuation de NH_4^+ où les raies plus fines après test mettent en évidence que ces catalyseurs sont mieux cristallisés.

Les plus grandes sélectivités en AMA sont observées sur les HPA contenant l'ammonium seul (HET-49) ainsi qu'en présence de cérium (HET-25, HET-26 et HET-46) ou de césium (Ibu29). Aussi, la réduction de l'HPA due à l'évacuation de l'ammonium, ainsi que la meilleure cristallinité des catalyseurs après test liée à la stabilisation de l'état réduit, pourraient expliquer l'amélioration des résultats catalytiques comme le suggère Asahi Chemical Co [15]. Cette interprétation est d'ailleurs envisageable car elle suppose que le catalyseur, dans son état réduit stable, soit moins avide de réoxydation et qu'il conduise ainsi plus difficilement aux produits de dégradation.

En ce qui concerne les hétéropolyacides contenant une teneur croissante en vanadium, d'après des mesures effectuées par M. Misono [39], le taux de réoxydation par O_2 à 350°C des acides préalablement réduits sous H_2 diminue dans l'ordre : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} > \text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$. En accord avec M. Misono [39], les mesures de M. Akimoto [40] montrent que la température de réoxydation des hétéropolyacides augmente lorsque la teneur en vanadium croît. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la teneur en vanadium de l'hétéropolyacide accroît la stabilité de l'état réduit de ces HPA. Cet effet stabilisant du vanadium est en accord avec la forte tendance de cet élément à capter un électron de réduction [35-36] lui permettant de sortir de l'unité de Keggin où il est dans un état plus stable [5][8][23-24][37]. La structure cubique vers laquelle évolue l'HPA quand le vanadium se situe à l'extérieur du polyanion confirmerait, de plus, la plus grande stabilité du vanadium dans cet état [38]. Etant donné que l'état réduit plus stable de l'HPA serait bénéfique à la sélectivité en AMA, l'augmentation de la teneur en vanadium peut expliquer en l'occurrence que $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (HET-3) soit plus sélectif en AMA et moins sélectif en CO_x par rapport à $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (HET-2) et que ces 2 HPA semblent encore plus favorables à la sélectivité en AMA par rapport à $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HET-1).

Ibu29, qui est réduit par le départ de l'ammonium en présence du contre-cation Cs^+ , présente une sélectivité en AMA particulièrement élevée. HET-47 et HET-50, qui contiennent, en plus de Cs^+ et NH_4^+ , respectivement les contre-cations Ce^{3+} et Cu^{2+} dégradent en revanche fortement la molécule d'isobutane en acide acétique et surtout en CO_x . Les propriétés oxydo-réductrices de Ce^{3+} et Cu^{2+} , qui ont la possibilité de passer respectivement au degré d'oxydation Ce^{4+} et Cu^+ , confrontés à l'état réduit de l'HPA induit par l'évacuation de NH_4^+ , accélèrent apparemment fortement la réoxydation du catalyseur.

Globalement, deux effets résultant de l'évacuation de l'ammonium peuvent donc interpréter l'augmentation de la sélectivité en AMA :

- la formation importante de sites d'acidité de Brønsted
- le fonctionnement du catalyseur dans un état réduit stable.

V.3. ACTIVITE

Tous les échantillons étudiés dans ce chapitre qui conduisent à une activité plus élevée présentent une aire spécifique après test plus grande. Ces échantillons ont tous pour point commun de contenir l'ammonium en présence d'un autre contre-cation. En revanche, HET-49 qui contient exclusivement NH_4^+ présente une aire spécifique après test faible tandis que le catalyseur conduit à une conversion en isobutane modique. Afin de vérifier que l'augmentation de l'aire spécifique après test par ajout d'ammonium en présence d'un autre contre-cation justifie réellement l'augmentation de l'activité catalytique observée, le tableau N°25 ramène la conversion en isobutane de HET-26 $((\text{NH}_4)_{3.5}\text{Ce}_{0.09}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0})$, HET-46 $((\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.16}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2})$, HET-47 $((\text{NH}_4)\text{Ce}_{0.16}\text{Cs}_{1.65}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1})$, HET-50 $((\text{NH}_4)\text{Cu}_{0.6}\text{Cs}_{1.7}\text{P}_{1.2}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1})$ et Ibu29 $((\text{NH}_4)\text{Cs}_{1.6}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1})$ par rapport à l'aire spécifique après test et compare les valeurs obtenues par rapport à la conversion par unité d'aire spécifique après test de HET-49 $((\text{NH}_4)\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1})$ et de l'acide HET-2 $(\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_4)$:

Tableau N°25 :

Nature de l'HPA	Aire spécifique après test (m^2/g)	Conv. iC_4H_{10}		Conv. iC_4H_{10} / unité aire spécifique ($\% \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	
		320°C	350°C	320°C	350°C
HET-2	3.5	2.6	5.3	0.7	1.5
HET-49	2.3	2.2	2.4	1.0	1.0
HET-26	4.4	4.2	5.4	0.95	1.2
HET-46	6.9	4.9	6.8	0.7	1.0
Ibu29	9.6	7.6	10.6	0.8	1.1
HET-47	21.8	10.0	(10.7)	0.5	(0.5)
HET-50	18.0	(11.0)	-	(0.6)	-

* Les valeurs des conversions de HET-47 et HET-50 mises entre parenthèses sont probablement déficitaires dans la mesure où la conversion d'oxygène est dans ces 2 cas quasiment totale.

A l'exception de HET-47 et HET-50, toutes les conversions ramenées à l'aire spécifique des échantillons sont proches de celles de l'acide ou de HET-49 aussi bien à 320°C qu'à 350°C. En ce qui concerne HET-47 à 320°C où la conversion d'oxygène n'est pas totale, la conversion en isobutane ramenée à l'aire spécifique est plus faible que celle de l'acide et de HET-49. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce catalyseur est très sélectif en acide acétique et surtout en CO_x. En effet, lorsque l'AMA n'ayant pas encore désorbé du site catalytique est consécutivement oxydé en produits de dégradation, la molécule reste plus longement adsorbée sur ce site catalytique réduisant ainsi le turn-over du site. Par ailleurs, la consommation d'oxygène pour l'obtention d'acide acétique et de CO_x est plus élevée ce qui peut être également une limitation de la vitesse de réoxydation du catalyseur qui diminue l'activité par unité d'aire spécifique. Ces interprétations semblent bien représenter la réalité car HET-46, qui dégrade plus fortement l'isobutane en CO_x que HET-26, présente une conversion par unité d'aire spécifique plus faible que celle de HET-26. De plus, Ibu29 dont la sélectivité en CO_x est plus élevée à 320°C présente aussi une conversion par unité de surface inférieure à celle de HET-49 alors qu'à 350°C, où il brûle moins, celle-ci augmente. Dans le cas de HET-47 à 350°C et de HET-50 à 320°C, bien que pour ces deux cas, les sélectivités en acide acétique et CO_x soient élevées et, que la conversion ramenée à l'aire spécifique soit également plus faible, aucune déduction ne peut cependant être faite sur ces résultats car la conversion d'isobutane a pu être limitée par la conversion quasi-totale de l'oxygène.

Ainsi, les résultats montrent globalement que l'activité plus importante des HPA qui contiennent en présence d'un autre contre-cation de l'ammonium est justifiée par l'aire spécifique après test plus grande de ces catalyseurs.

V.4. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS CATALYTIQUES DES BREVETS

Selon Asahi et Sumitomo [1][15][25], la structure cubique est non seulement obtenue par réduction ou par ajout d'ammonium ou d'un alkylammonium mais également par ajout d'un alcalin, alcalino-terreux ou thallium et a pour rôle de stabiliser l'état réduit. Cette affirmation s'accorde pour une part avec les résultats RPE de I.N. Staroverova et coll. [13-14] obtenus sur la réaction MACO ---> AMA. En effet, ces auteurs montrent une plus grande stabilité de l'état réduit dans le temps quand l'ammonium ou un alcalin de taille importante tel que le potassium ou le césium substitue un des protons de H₃PMo₁₂O₄₀. Aucune stabilisation de l'état réduit n'est toutefois observée pour les sels d'alcalins dont le cation est de petite taille (Li⁺ et Na⁺). Par ailleurs, d'après les résultats de J.B. Moffat et coll. [21] et de K. Brückman et coll. [41] à l'encontre de Asahi et de Sumitomo [1][15][25], il semble que la stabilisation thermique de l'HPA ainsi que la stabilisation de l'état réduit

ne concernent pas les HPA possédant un alcalino-terreux en contre-cation. En effet, J.B. Moffat et coll. [21] montrent que les sels neutres d'alcalino-terreux de $H_3PMo_{12}O_{40}$ se décomposent à la même température que l'acide et qu'ils sont peu cristallisés dans la structure cubique tandis que K. Brückman et coll. [41] montrent que $Mg_{1.5}PMo_{12}$ est aussi facilement réductible que l'acide, qu'il se réoxyde plus difficilement de la même façon que l'acide et enfin qu'il subit à l'instar de l'acide des modifications structurales irréversibles même après un assez faible degré de réduction.

Il apparaît clairement que les bons résultats catalytiques revendiqués dans les brevets [1][25] sont obtenus exclusivement sur des HPA où les protons résiduels sont substitués par l'ammonium ou sur les HPA qui contiennent un alkylammonium en général. Ce composé azoté est évacué avant test par calcination sous gaz inerte à la température de 400-500°C pour Sumitomo [1] et à la température de 300-600°C pour Asahi [25]. Ces gammes de température sont élevées pour les HPA en général mais peuvent être envisageables pour une courte durée lorsque le catalyseur contient un alcalin de taille importante qui accroît la stabilité thermique du solide. Il apparaît toutefois que l'utilisation d'une température de calcination élevée ne semble pas choisie au hasard. En effet, mis à part le départ rapide du composé azoté, elle peut entraîner également une augmentation de la quantité d'ammonium évacuée sous la forme de N_2 . Dans ce cas, le catalyseur est encore plus largement réduit et deviendrait en l'occurrence plus sélectif en AMA + MACO. Une autre conséquence peut être également une augmentation de l'aire spécifique rendant ainsi le catalyseur plus actif.

Les conditions de test utilisées pour notre part sont les mêmes du point de vue de la composition du mélange réactionnel à l'entrée et du point de vue du temps de contact que celles des brevets déposés par les sociétés Sumitomo [1] et Asahi [25]. Les résultats catalytiques sont donc comparables avec ceux obtenus sur le meilleur catalyseur $P_{1.5}Mo_{12}V_{0.5}Cu_{0.3}Cs_{1.8}As_{0.4}$ de Sumitomo Chemical Co. (après 100 h : conv. = 10.5% ; Sél. AMA = 55.1% ; Sél. MACO = 15.8%) [1] et sur le meilleur catalyseur $P_{1.1}Mo_{12}V_{1.1}Cu_{0.11}Cs_{1.1}$ de Asahi Chemical Co. [25] (après 100 h : conv. = 10.3 ; sél. AMA = 55.7 % ; sél. MACO = 15.9 %)

Les figures N°14 et N°15 ci-dessous positionnent les deux hétéropolyacides HET-2 et HET-3 ainsi que les HPA HET-10 (Ce^{3+}), HET-30 (Cu^{2+}), HET-27 (Bi^{3+}), Ibu29 (Cs^+ , NH_4^+), HET-26 (Ce^{3+} , NH_4^+), HET-46 (Ce^{3+} , NH_4^+), HET-47 (Ce^{3+} , Cs^+ , NH_4^+) et HET-50 (Cu^{2+} , Cs^+ , NH_4^+) par rapport aux meilleurs résultats des brevets sur des courbes d'isorendement en AMA + MACO.

Fig. N°14 : Comparaison des meilleurs HPA en isorendement AMA + MACO par rapport aux hétéropolyacides et aux brevets à 320°C

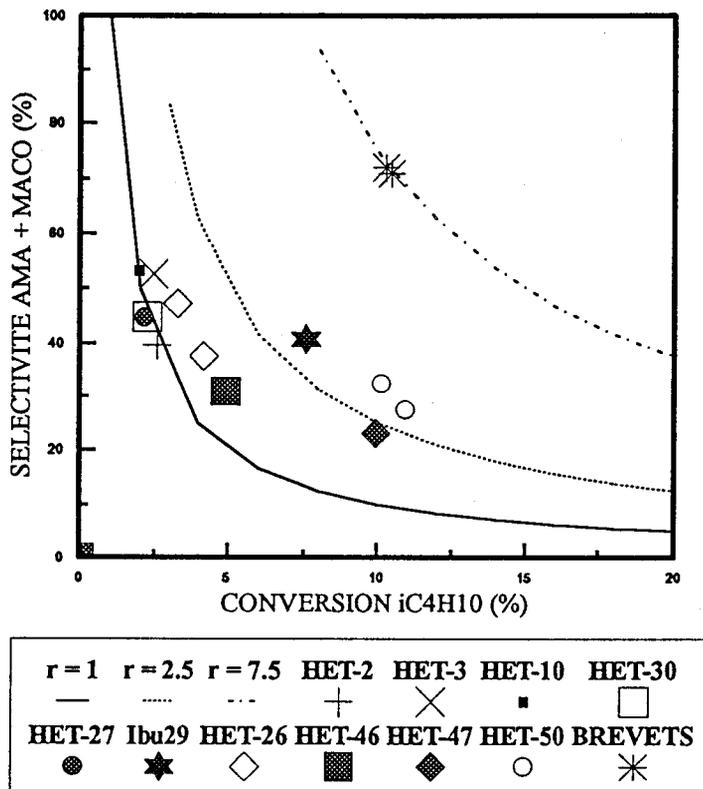
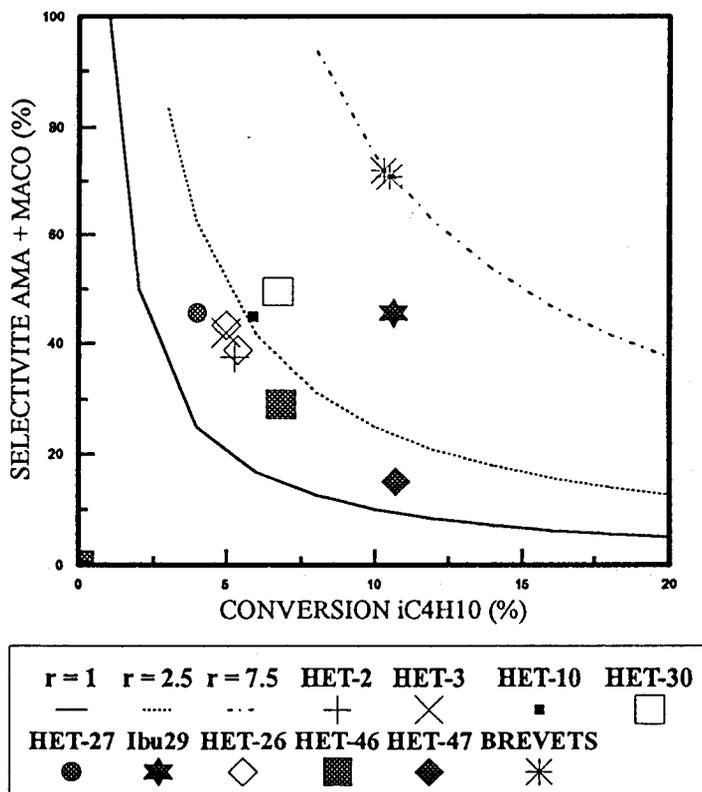


Fig. N°15 : Comparaison des meilleurs HPA en isorendement AMA + MACO par rapport aux hétéropolyacides et aux brevets à 350°C



Les conversions égalisent pour certains échantillons celles des brevets, les sélectivités en AMA + MACO sont en revanche loin d'approcher celles des catalyseurs brevetés par Asahi et Sumitomo. Mises à part la composition des catalyseurs qui diffère et la non calcination des HPA avant test, cette grande différence s'explique par l'utilisation d'un réacteur dont le diamètre est trop petit (\emptyset équivalent : 13-14 mm), par l'emploi d'un débit total des gaz trop faible (3l/h) et par la non dilution du catalyseur. En effet, dans ces conditions, le nombre de Reynolds étant trop petit, le régime turbulent ne peut pas être atteint auquel cas la chaleur de réaction n'est pas rapidement évacuée du système. Or, la réaction de transformation de l'isobutane en AMA est très exothermique et produit un échauffement important du lit catalytique. Cet échauffement entraîne alors un emballement de la réaction avant que les fluides incidents n'aient eu le temps de traverser toute la masse catalytique si bien que la formation d'acide acétique et de CO_x augmente au détriment de l'AMA et de la MACO.

Ce phénomène pourra par la suite être en partie limité si le catalyseur est mis en forme à l'état de grains ou de pastilles et si celui-ci est dilué avec un bon conducteur thermique tel que SiC.

V. CONCLUSION

Les tests catalytiques ont permis de cerner précisément l'influence de la teneur en vanadium ainsi que l'influence de la nature du contre-cation quand celui-ci est introduit seul ou en présence d'autres cations dans l'HPA.

Ce^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cs^+ et NH_4^+ introduits seuls en contre-cation dans les composés du type PMo_{11}V induisent d'une façon générale une diminution de la conversion à la température de test de 320°C. Par ailleurs, Ce^{3+} , introduit en teneur croissante, entraîne d'une façon générale une augmentation des sélectivités en produits de dégradation : acide acétique et CO_x . Bi^{3+} conduirait pour sa part à un HPA plus sélectif en MACO + AMA. Quant à Cs^+ et NH_4^+ , ils induisent une sélectivité en CO_x assez élevée alors que la conversion en isobutane reste pourtant faible. NH_4^+ privilégie toutefois la sélectivité en AMA.

La méthode d'introduction du contre-cation passant par le sel de baryum conduit à un HPA plus actif et plus sélectif en AMA par rapport à la méthode utilisant le nitrate du contre-cation.

Les études concernant l'influence de la teneur en vanadium ont mis en évidence dans le cas des hétéropolyacides une amélioration de la sélectivité en AMA au détriment des sélectivités en acide acétique et CO_x quand l'HPA contient du vanadium en teneur croissante. L'effet contraire est observé lorsque l'HPA contient en présence de vanadium le contre-cation Ce^{3+} mettant ainsi en évidence un effet de synergie entre ces deux éléments.

L'ajout d'ammonium accroît la sélectivité en AMA quand ce composé est ajouté seul en substitution de la totalité des protons de l'HPA ou lorsqu'il est introduit avec un autre contre-cation Ce^{3+} ou Cs^+ . Dans ce dernier cas, l'effet bénéfique sur la sélectivité en AMA est ressenti même si les protons ne sont pas totalement substitués par l'ammonium. Par ailleurs, l'ajout d'ammonium entraîne une augmentation de la conversion lorsque ce composé est introduit en présence d'un autre contre-cation et s'il remplace la totalité des protons résiduels.

Au regard de la bibliographie, plusieurs facteurs pourraient expliquer l'augmentation de la sélectivité en AMA des HPA. Ainsi, l'acidité de Brønsted plus importante peut accélérer la désorption de l'AMA avant sa dégradation en acide acétique et CO_x . A cet effet, la dissociation de l'eau coordonnée à des cations présentant une acidité de Lewis plus élevée tels que Bi^{3+} et Fe^{3+} est reconnue bénéfique. L'évacuation d'un composé azoté tel que l'ammonium, s'effectuant au cours du test catalytique ou de préférence après calcination sous gaz inerte à la température la plus élevée possible dans la limite de stabilité de l'HPA, serait liée également à un accroissement du nombre de sites d'acidité de Brønsted.

D'un autre côté, la sélectivité en AMA augmenterait lorsque l'HPA travaille dans un état réduit et stable. Ces conditions sont obtenues par évacuation de l'ammonium par calcination préalable sous gaz inerte ou évacuation de NH_4^+ au cours du test catalytique. En effet, l'élimination de NH_4^+ sous la forme de diazote moléculaire réduit parallèlement "in situ" l'HPA et fait évoluer le catalyseur vers un état cristallisé lié à la stabilisation de l'état réduit obtenu.

Toutefois, l'introduction des contre-cations Cu^{2+} et Ce^{3+} en présence de NH_4^+ et conjointement avec Cs^+ accélère fortement la dégradation en acide acétique et CO_x . Cu^{2+} et Ce^{3+} , confrontés à l'état réduit de l'HPA induit par l'évacuation de l'ammonium, sont apparemment à l'origine de ce phénomène.

Enfin, il apparaît que l'augmentation de la conversion, observée lorsque l'ammonium est ajouté en présence d'un autre contre-cation, est due à l'augmentation de l'aire spécifique après test de ces HPA.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] Nagai Koichi, Nagaoka Yoshihiko, Sato Hiroshi, Ohsu Motomasa
EP Patent, 0 418 657 A2 (1991) to Sumitomo Chemical Co.
- [2] G.A. Tsigdinos
Heteropoly-Verbindungen (Methodicum Chemicum), Vol. 8, Chap. 32
Eds : K. Niedenzu, H. Zimmer
Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1974
- [3] P. Courtin
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1969)
- [4] P. Courtin
Rev. Chim. Minér., 8, 75 (1971)
- [5] C. Feumi-Jantou
Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- [6] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada
Inorg. Chem., 7(3), 437-441 (1968)
- [7] E. Cadot
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1991)
- [8] D. Goussoub
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1990)
- [9] E. Blouet
Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1994)
- [10] O. Watzenberger, G. Emig, D.T. Lynch
J. Catal., 124, 247-258 (1990)
- [11] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, M. Gazzano, M. Koutyrev, F.C. Aissi, A. Aboukais,
M. Guelton
J. Catal., 146, 491-502 (1994)
- [12] G.B. Mc Garvey, J.B. Moffat
J. Catal., 132, 100-116 (1991)
- [13] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, A.Y. Stakheev
Kinet. Catal., 33(1), 127-32 (1992)
- [14] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, L.G. Khvtisiashvili
Kinet. Catal., 27(3), 691-7 (1986)

- [15] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakami, Y. Suzuki, A. Aoshima
Communication de Asahi Chemical Industry Co.
Autumn Meeting of Japan Chemical Society (1991)
- [16] J.B. Moffat
J. Mol. Catal., 52, 169-191 (1989)
- [17] J.B. Moffat
Polyhedron, 5(1/2), 261-269 (1986)
- [18] G.B. Mc Garvey, J.B. Moffat
J. Catal., 130, 483-497 (1991)
- [19] N.Z. Thiep, P.A. Shiryaev, M.Y. Koutyrev, O.V. Krylov, I.N. Staroverova
Kinet. Catal. (Engl. Transl.) 32, 634 (1991)
- [20] B.K. Hodnett, J.B. Moffat
J. Catal., 88, 253 (1984)
- [21] G.B. Mc Garvey, N.J. Taylor, J.B. Moffat
J. Mol. Catal., 80, 59-73 (1993)
- [22] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck
Spectrochim. Acta, 32A, 587 (1976)
- [23] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87(24), 3913-3920 (1991)
- [24] C. Marchal
Thèse de l'Université de Paris VI (1991)
- [25] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
WO 90 14325 A1 (1990) ou EP 0 425 666 A1 (1991) ou US 5 191 116 (1993) to Asahi
Chemical Industry Co.
- [26] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
JP Patent, 02042032 A2 (1990) to Asahi Chemical Industry Co.
- [27] Kuroda Toru, Okita Motomu
JP Patent, 04128247 A2 (1992) to Mitsubishi Rayon K. K.
- [28] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1411-1412 (1994)
- [29] M. Ai
J. Catal., 98, 401-410 (1986)
- [30] J.B. Mc Monagle, J.B. Moffat
J. Catal., 91, 132-141 (1985)

- [31] M. Ai
J. Catal., 71, 88-98 (1981)
- [32] M. Ai
Appl. Catal., 4(3), 245-56 (1982)
- [33] N. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya
Stud. Surf. Sci. Catal., 7, 1416-17 (1981)
- [34] E. Etienne, F. Trifiro'
Publication à paraître : soumise à Catalysis Letters
- [35] H.G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichnter, W. Hanke, H. Jancke, G. Ohlmann
Z. Anorg. Allg. Chem., 526, 73 (1985)
- [36] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Ohlmann
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 3479 (1986)
- [37] B. Taouk, D. Goussoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Aboukaïs, R. Decraissin, M. Fournier, M. Guelton
J. Chem. Phys., 89, 435 (1992)
- [38] R. Bayer
Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1995)
- [39] M. Misono, H. Igarashi, K. Katamura, T. Okuhara, N. Mizuno
Stud. Surf. Sci. Catal., 77, 105-10 (1993)
- [40] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya
J. Catal., 89, 196 (1984)
- [41] K. Brückman, J. Haber, Z. Niedziolka
Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chem., 35(9-10), 373-386 (1987)

CHAPITRE IV :

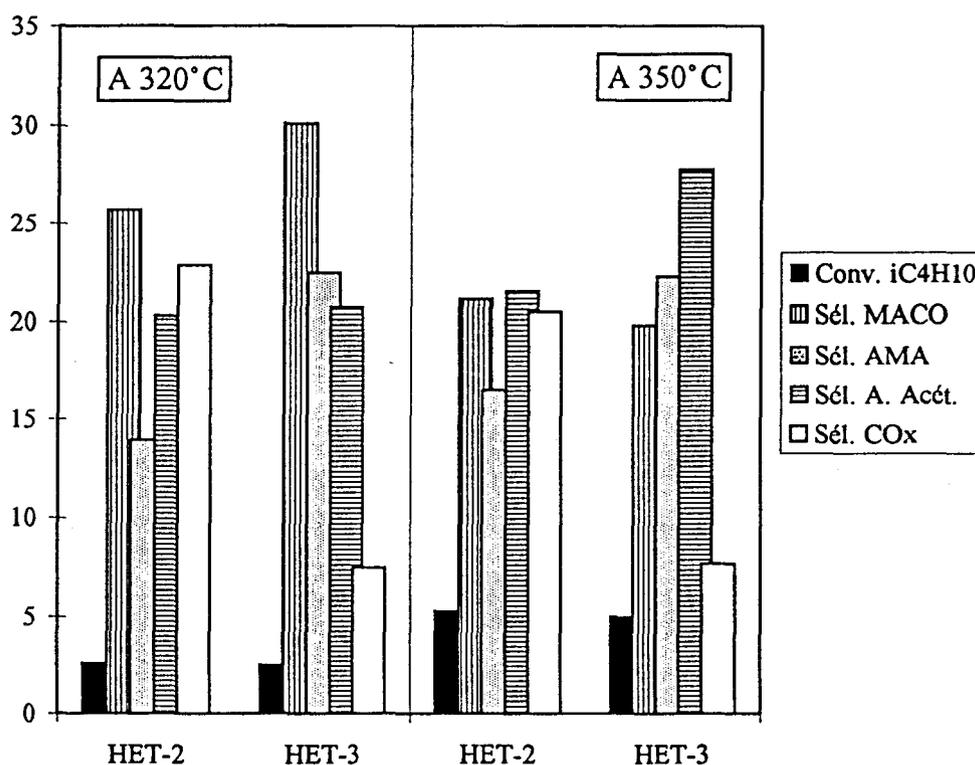
PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE

I. JUSTIFICATION DU MODELE

La comparaison des sélectivités à isoconversion obtenues sur plusieurs des HPA étudiés au chapitre III permet d'envisager à plusieurs reprises un modèle cinétique de réactions consécutives conduisant successivement de l'isobutane à l'AMA où l'isobutène et la méthacroléine sont les produits réactionnels intermédiaires tandis que la formation de l'acide acétique et des CO_x peut être envisagée comme une dégradation consécutive de l'AMA en acide acétique puis de l'acide acétique en CO_x .

En effet, dans le cas de la comparaison de l'évolution des sélectivités de HET-2 : $P_{1.4}Mo_{11}V_{1.2}$ et HET-3 : $P_{1.3}Mo_{10}V_{2.4}$ à isoconversion à la température de test de $320^\circ C$ et à isoconversion à la température de test de $350^\circ C$, ce modèle cinétique peut être proposé. La figure N°1 ci-dessous compare les sélectivités de HET-2 et HET-3 à $320^\circ C$ ainsi qu'à $350^\circ C$.

Fig. N°1 : Evolution des sélectivités à isoconversion de HET-2 à HET-3

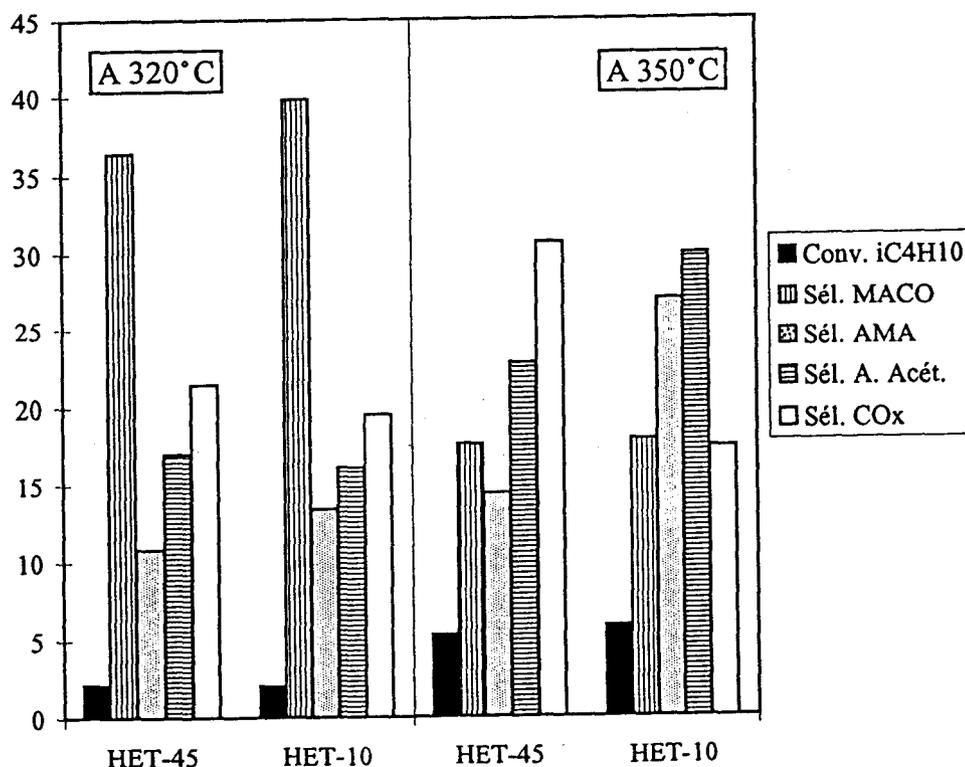


Il apparaît que lorsque la teneur en vanadium augmente de HET-2 à HET-3, à la température de test de $350^\circ C$, la quantité des CO_x formés décroît principalement au bénéfice de l'acide acétique tandis qu'à la température de test de $320^\circ C$, la diminution des

CO_x formés a lieu en faveur des sélectivités en AMA et MACO. L'augmentation de la teneur en vanadium qui entraîne une augmentation des produits de réaction valorisables semble donc avoir pour effet de déplacer les sélectivités des CO_x vers l'acide acétique et de l'acide acétique vers l'AMA et la MACO.

Une évolution similaire des sélectivités est également observée à l'issue des comparaisons de HET-10 : Ce_{0.19}P_{1.1}Mo₁₁V_{1.0} et HET-45 : Ce_{0.16}P_{1.15}Mo₁₁V_{1.1} à isoconversion à 320°C et à isoconversion à 350°C. Les deux HPA se distinguent non seulement par une teneur en cérium plus forte pour HET-10 par rapport à HET-45 mais également par la méthode d'introduction du cation qui est différente entre ces deux HPA. HET-10 est obtenu par ajout des quantités stoechiométriques de Ba(OH)₂ et Ce₂(SO₄)₃ tandis que HET-45 est obtenu par ajout d'une quantité stoechiométrique de Ce(NO₃)₃. La figure N°2 visualise les sélectivités de ces deux HPA dans les deux cas de comparaison.

Fig. N°2 : Evolution des sélectivités à isoconversion de HET-45 à HET-10



A la température de test de 350°C, la quantité de CO_x formée sur HET-10 diminue par rapport à celle de HET-45 essentiellement au bénéfice de la sélectivité en acide acétique et de celle en AMA. A la température de test de 320°C, la faible diminution des

CO_x de HET-45 à HET-10 a lieu au bénéfice de l'AMA et de la MACO. Ces résultats semblent donc montrer une fois de plus que la sélectivité en CO_x se déplace vers celle en acide acétique tandis que celle en acide acétique se déplace vers celle en AMA puis MACO.

Cet aspect est bien plus remarquable au niveau de la comparaison des résultats catalytiques de HET-48 : Cs_{1.8}P_{1.1}Mo₁₁V_{1.1}, HET-49 : (NH₄)₄P_{1.3}Mo₁₁V_{1.1} et Ibu29: (NH₄)_{2.5}Cs_{1.6}P_{1.7}Mo₁₁V_{1.1} (cf. Chap. III § IV.2.4.c). Ainsi, dans le cas d'Ibu29, malgré une augmentation de la conversion importante par rapport à HET-48 et HET-49, ce catalyseur voit sa sélectivité en CO_x à 350°C décroître nettement au bénéfice de l'acide acétique et surtout de l'AMA. Ce même déplacement des sélectivités des CO_x vers l'AMA est aussi très marqué à 320°C pour Ibu29 par rapport à HET-49.

Tous ces résultats mettent donc en évidence des transformations consécutives de la MACO et de l'AMA en acide acétique et de l'acide acétique en CO_x. Ils font penser à une suite de réactions successives et justifient par conséquent le modèle proposé qui inclut l'isobutène, la MACO, l'AMA et l'acide acétique comme produits réactionnels intermédiaires.

D'un autre côté, G. Emig et coll. [1] apportent quelques informations allant dans le sens de ce modèle. En effet, pour la réaction AIB ---> AMA, dans un réacteur à lit fixe où l'AIB et l'oxygène sont introduits en continu dans le flux des réactifs à l'entrée, une petite quantité d'acide acétique est détectée tandis qu'en régime catalytique pulsé, il y a formation d'une quantité plus importante d'acide acétique. Aussi, selon les auteurs, l'acide acétique est dû à la dégradation consécutive de l'acétone ou de l'AMA [1]. Dans la réaction MACO ---> AMA, l'évolution de la conversion et des sélectivités des produits de réaction a été suivie en fonction de l'augmentation du temps de contact. La quantité d'acide acétique formée augmente essentiellement au détriment de l'AMA et un peu aux dépens du CO₂ lorsque le temps de contact augmente. Ainsi, l'adsorption prolongée de l'AMA entraînerait la dégradation de ce produit en acide acétique [2].

II. PARTIE EXPERIMENTALE

Les tests de réactivité de l'isobutène, de la méthacroléine, de l'acide méthacrylique et de l'acide acétique ont été effectués sur un HPA afin de voir si l'activation de ces réactifs conduit exclusivement à des produits d'oxydation consécutive obtenus dans l'oxydation sélective de l'isobutane.

II.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES

Les tests de réactivité sont effectués en remplaçant le flux d'isobutane à l'entrée par l'isobutène, la méthacroléine, l'acide méthacrylique ou l'acide acétique. La pression partielle du réactif introduite est du même ordre de grandeur que celle produite au niveau de l'HPA pendant le test catalytique d'oxydation de l'isobutane. Ainsi, une pression partielle de 1 % de méthacroléine, d'acide méthacrylique et d'acide acétique est injectée au départ et correspond à l'équivalent d'une conversion de 8 % d'isobutane pour une sélectivité en MACO, AMA ou acide acétique de 45 %. La méthacroléine est introduite à l'état pur au niveau de l'extrémité supérieure du vaporiseur. L'acide méthacrylique et l'acide acétique sont introduits en mélange avec l'eau injectée au cours du test de réactivité. Les débits sont contrôlés au moyen d'une pompe Gilson 307.

La pression partielle d'isobutène a été choisie pour sa part largement supérieure à sa valeur existante en test catalytique d'oxydation de l'isobutane. 4 % d'isobutène sont en effet introduits dans le flux des gaz à l'entrée et correspondent à l'équivalent d'une conversion de 20 % d'isobutane pour une sélectivité en isobutène de 75 %. Une quantité plus faible n'a pas pu être injectée pour des raisons techniques.

La formation de l'isobutène, de la MACO, de l'AMA et de l'acide acétique au cours du test catalytique d'oxydation de l'isobutane entraînent une certaine consommation d'oxygène si bien que les produits réactionnels intermédiaires sont soumis au moment de leur oxydation consécutive à une pression partielle d'oxygène plus faible que celle introduite au départ (12 %). Afin de reproduire les conditions réactionnelles subies par les produits de réaction intermédiaires au cours du test catalytique d'oxydation de l'isobutane, les tests de réactivité ont donc été menés avec une pression partielle d'oxygène inférieure à 12 %. Deux valeurs de P_{O_2} ont été étudiées : 6 et 9 % afin d'apprécier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur le degré de transformation du produit de réaction intermédiaire. Les pressions partielles étudiées correspondent respectivement à l'équivalent d'une conversion de 50 % et 25 % d'oxygène dans le cas du test catalytique de l'isobutane.

La pression partielle d'eau introduite reste inchangée et égale à 12 %. Le temps de contact n'est pas non plus modifié. Il reste égal à 3.6 s.

Les tests de réactivité sont effectués sur le catalyseur HET-23 : $Ce_{0.11}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$ qui est moyennement actif et moyennement sélectif en AMA + MACO parmi l'ensemble des HPA étudiés au chapitre III. Les tests sont menés aux deux températures de test de 320°C et 350°C.

II.2. DETERMINATION DE L'ORDRE PAR RAPPORT A L'OXYGENE

Les résultats obtenus aux deux pressions partielles d'oxygène différentes permettent de calculer l'ordre par rapport à l'oxygène pour chacun des tests de réactivité des produits de réaction intermédiaires. Ceux-ci sont déterminés de la façon suivante :

Soit x le produit de réaction intermédiaire. Sa vitesse de transformation $v_t(x)$ est telle que :

$$v_t(x) = k * P_x^\alpha * P_{O_2}^\beta$$

$$\text{d'où } \ln v_t = \ln k + \alpha \ln P_x + \beta \ln P_{O_2}.$$

En supposant que k et P_x varient peu, $\ln v_t$ est donc une fonction linéaire de $\ln P_{O_2}$ dont la pente de la droite correspond à l'ordre β par rapport à l'oxygène.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats catalytiques obtenus sur HET-23 dans l'activation de l'isobutane sont rappelés pour mémoire dans le tableau N°1 ci-dessous. Les conditions réactionnelles qui avaient été utilisées sont les suivantes :

$$P_{iC_4H_{10}} = 26 \%$$

$$t_c = 3.6 \text{ s}$$

$$P_{O_2} = 12 \%$$

$$\text{Volume de catalyseur} = 3 \text{ cm}^3$$

$$P_{H_2O} = 12 \%$$

Tableau N°1 :

T (°C)	Conv. iC_4H_{10}	Sél. iC_4H_8	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO_x	BC	BP
324	2.3	15.6	30.0	15.8	18.9	12.3	99.8	93.4
351	3.8	11.8	25.3	17.8	19.3	14.3	99.6	90.0

III.1. TEST DE REACTIVITE DE L'ISOBUTENE

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau N°2 qui suit :

Tableau N°2 :

P_{O_2}	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
6 %	326	88.3	37.1	4.1	11.2	24.0	94.2	81.6
	355.5	83.7	34.1	5.2	11.6	33.6	94.4	88.2
9 %	324.5	88.9	29.0	6.6	11.3	25.3	90.7	75.8
	353.5	83.8	29.6	6.6	11.7	34.2	91.9	85.3

Les bilans carbone et produit bouclent assez bien même s'ils sont un peu déficitaires. La perte de produit de réaction est probablement due à la fraction d'AMA qui est continuellement perdue par polymérisation au niveau du point froid reliant l'extrémité inférieure du réacteur au bulleur où les oxygénés sont condensés. La polymérisation est favorisée au contact du point froid. De plus, elle est provoquée par la présence de méthacroléine dans le flux des gaz en sortie car celui-ci est un initiateur de polymérisation. Cette perte est ressentie de façon plus importante dans le cas du test de réactivité de l'isobutène que dans le cas du test d'activation de l'isobutane car la pression partielle d'isobutène introduite à l'entrée est 6 à 7 fois plus faible que la pression partielle d'isobutane utilisée.

1 % environ d'acide acrylique et un peu plus en acétone sont formés en plus des autres produits de réaction au cours du test de réactivité.

III.2. TEST DE REACTIVITE DE LA METHACROLEINE

Tableau N°3 :

P_{O_2}	T (°C)	Conv. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
6 %	324.5	83.2	29.4	8.6	31.4	77.7	73.2
	349	95.9	11.9	10.4	25.8	54.6	52.7
9 %	324.5	77.0	44.2	23.7	15.4	91.0	88.3
	350.0	92.1	17.2	32.1	23.6	82.0	80.5

Les bilans sont encore plus déficitaires que ceux du test de réactivité de l'isobutène car la pression partielle de MACO introduite à l'entrée est encore moins élevée que celle

d'isobutène : 4 fois plus faible. Dans ce cas, la petite fraction d'AMA polymérisée a une incidence notable sur les bilans. De plus, des dimères et trimères de méthacroléine peuvent se former à l'intérieur du test catalytique et être retenus à l'intérieur du vaporiseur et du réacteur. La conséquence est une surévaluation de la conversion entraînant un déficit du bilan produit important.

2 à 5 % d'acide acrylique, 1 % environ d'acroléine et 1 à 2 % d'acétone sont détectés en plus des autres produits de réaction en sortie de réacteur.

III.3. TEST DE REACTIVITE DE L'ACIDE METHACRYLIQUE

Tableau N°4 :

P_{O_2}	T (°C)	Conv. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
6 %	326	35.6	58.7	43.9	106	118
	351	70.8	54.0	33.4	101	101
9 %	326.2	36.6	53.9	32.9	102	105
	353.5	92.7	56.8	41.6	110	111

Aucune trace de méthacroléine n'est détectée dans le flux des produits de réaction en sortie. Ce produit étant l'initiateur de polymérisation et n'étant pas présent dans le flux des produits en sortie de réacteur, la perte d'AMA par polymérisation est par conséquent faible. Dans ce cas, les bilans carbone et produits bouclent à 100%. Leur valeur un peu supérieure à 100 n'a pas de signification dans la mesure où elle est due aux incertitudes des mesures.

Des quantités d'acide acrylique, d'acroléine et d'acétone un peu plus importante que dans le test de réactivité de la méthacroléine sont dosées en sortie de réacteur. Il semble par conséquent que ces produits soient issus de la dégradation de l'AMA.

III.4. TEST DE REACTIVITE DE L'ACIDE ACETIQUE

Tableau N°5 :

P_{O_2}	T (°C)	Conv. A. Acét.	Sél. CO _x	Sél. CO	Sél. CO ₂	$\frac{CO}{CO_2}$	BC	BP
6 %	325.5	32.7	35.0	15.3	19.7	0.8	78.7	35.0
	350.0	43.7	67.2	35.6	31.6	1.1	85.6	67.2
9 %	325.5	34.2	43.8	18.1	25.7	0.7	80.8	43.8
	350.0	53.0	72.2	34.6	37.7	0.9	85.3	72.2

Le déficit des bilans carbone et produit ne peut être expliqué. Etant donné qu'il est similaire pour les 4 tests réalisés, il est envisageable que la pression partielle d'acide acétique introduite à l'entrée soit un peu inférieure à ce qui était convenu d'injecter.

Aucune trace d'acide acrylique, d'acroléine ou d'acétone n'est détectée dans le flux des produits de réaction et confirme par conséquent que ces produits de réaction C₃ proviennent de la dégradation partielle de l'AMA.

Les produits formés au cours des tests de réactivité de l'isobutène, de la MACO, de l'AMA et de l'acide acétique sont exclusivement les produits de réaction obtenus dans l'activation de l'isobutane. La sélectivité la plus importante pour chacun des tests de réactivité correspond d'autre part toujours au produit d'oxydation venant immédiatement après le produit x converti. En effet, l'activation de l'isobutène donne essentiellement la méthacroléine, l'activation de la méthacroléine l'AMA et l'activation de l'AMA l'acide acétique. Le modèle de réactions consécutives semble par conséquent particulièrement envisageable.

D'après l'importance des conversions obtenues, l'isobutène et la MACO sont facilement transformés en produits d'oxydation plus élevée. L'AMA, qui est le produit recherché, est heureusement plus difficilement converti en acide acétique et CO_x, et ce notamment à la température de test de 320°C tandis que l'acide acétique est encore un peu moins rapidement oxydé en CO_x que l'AMA n'est dégradé en acide acétique et CO_x. Il ressort donc que les produits résultant d'une oxydation importante à multiples degrés, à savoir l'acide acétique issu de la dégradation consécutive de l'AMA et les CO_x issus de la dégradation consécutive de l'acide acétique, sont plus lentement formés que les produits nécessitant une oxydation consécutive d'un seul ou de deux degrés tels que la MACO issue de l'isobutène et l'AMA obtenu à partir de la MACO. Ainsi, en supposant un modèle de

réactions consécutives, si l'étape d'activation de l'isobutane devient rapide rendant les étapes de dégradation de l'AMA encore plus limitantes, une augmentation de la sélectivité en AMA peut être attendue.

III.5. DETERMINATION DES ORDRES PAR RAPPORT A L'OXYGENE

L'ordre β par rapport à l'oxygène ne peut pas être déterminé pour les différents tests de réactivité car la conversion du produit x étudié est trop élevée pour considérer que la pression partielle P_x varie peu au cours de la réaction. Toutefois, sur le domaine de pression partielle d'oxygène de 6 % à 9 % où la conversion du produit x varie assez peu, la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à la pression partielle d'oxygène peut être calculée. Les résultats sont donnés dans le tableau N°6 ci-dessous :

Tableau N°6 :

Test de réactivité	Dépendance / O ₂	
	320°C environ	350°C environ
Isobutène	0	0
MACO	0	0
AMA	0.1	0.7
A. Acétique	0.1	0.5

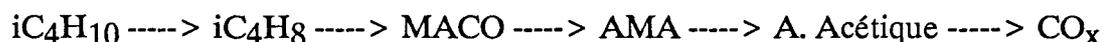
En ce qui concerne le test de réactivité de la MACO, l'analyse des bilans montre que la conversion a été probablement surévaluée à la plus faible pression partielle d'oxygène par rétention d'une petite quantité de méthacroléine à l'intérieur du vaporiseur ou du réacteur sous forme de dimères ou de trimères. En effet, les conversions en méthacroléine qui sont apparemment plus élevée à $P_{O_2} = 6\%$ correspondent à des bilans carbone et produits plus déficitaires que ceux obtenus à $P_{O_2} = 9\%$. En outre, il apparaît que la surévaluation de la conversion à $P_{O_2} = 6\%$ est plus importante à 350°C qu'à 320°C. De ce fait, la dépendance par rapport à l'oxygène qui peut être négative d'après les résultats catalytiques obtenus est en réalité proche de zéro.

La valeur des ordres montre que les passages de l'isobutène à la MACO et de la MACO à l'AMA sont indépendants de la pression partielle d'oxygène. L'oxygène a par contre une influence sur la dégradation de l'AMA en acide acétique et sur la dégradation de l'acide acétique en CO_x. Il est intéressant de remarquer, d'un autre côté, qu'à la température de 350°C, l'influence de l'oxygène est beaucoup plus marquée. Il apparaît par

conséquent qu'une augmentation de la pression partielle d'oxygène n'entraîne pas une augmentation du taux de transformation de l'isobutène en MACO et de la MACO en AMA. Celle-ci provoque par contre une augmentation de la dégradation de l'AMA en acide acétique et de l'acide acétique en CO_x tandis que son influence est particulièrement notable à la température de test de 350°C.

III.6 MODELE CINETIQUE DE REACTIONS CONSECUTIVES

Les observations expérimentales ci-dessus supportent clairement l'hypothèse du modèle cinétique proposé. Celui-ci suppose que chacun des produits intermédiaires formés à savoir l'isobutène, la méthacroléine, l'acide méthacrylique et l'acide acétique réagisse de façon consécutive avec les sites catalytiques de l'HPA pour donner le produit issu de l'oxydation immédiatement plus élevée permise par les sites du catalyseur. Dans cette optique, le schéma réactionnel de l'activation de l'isobutane est le suivant :



Posons : k_1 la constante de vitesse de l'étape $iC_4H_{10} \text{ ---> } iC_4H_8$
 k_2 la constante de vitesse de l'étape $iC_4H_8 \text{ ---> } MACO$
 k_3 la constante de vitesse de l'étape $MACO \text{ ---> } AMA$
 k_4 la constante de vitesse de l'étape $AMA \text{ ---> } A. \text{ Acétique}$
 k_5 la constante de vitesse de l'étape $A. \text{ Acétique ---> } CO_x$

Soit [O] la concentration en espèces oxygène, les vitesses pour chacune des étapes s'écrivent :

$$v_1 = k_1 * P_{\text{isobutane}} * [O]$$

$$v_2 = k_2 * P_{\text{isobutène}} * [O]$$

$$v_3 = k_3 * P_{\text{MACO}} * [O]$$

$$v_4 = k_4 * P_{\text{AMA}} * [O]$$

$$v_5 = k_5 * P_{\text{A. Acétique}} * [O]$$

Le temps de contact utilisé dans l'activation de l'isobutane est élevé : 3.6 secondes. Chacune des étapes réactionnelles qui se déroulent d'après l'hypothèse de départ l'une après l'autre ont par conséquent le temps d'atteindre leur état stationnaire. D'un autre côté, l'étape la plus lente impose sa vitesse à l'ensemble des étapes auquel cas le modèle de réactions consécutives conduisant à l'AMA permet d'écrire : $v_1 = v_2 = v_3$.

Etant donné que la conversion en isobutane reste faible quelque soit le catalyseur : inférieure ou égal à 10 %, la pression partielle en isobutane peut être considérée comme constante. De ce fait, $v_1 = k_1 * P_{\text{isobutane}} * [O] = \text{cte}$.

D'où $v_1 = v_2 = v_3 = \text{cte}$

ou encore : $k_1 * P_{\text{isobutane}} * [O] = k_2 * P_{\text{isobutène}} * [O] = k_3 * P_{\text{MACO}} * [O]$
 $= \text{cte}$

La vitesse de transformation v_1 de l'isobutane exprimée en mmol/h et les pressions partielles en sortie de réacteur pour chacun des produits de réactions x ont été calculés aux deux températures de test de 320°C et 350°C pour chacun des catalyseurs étudiés au chapitre III. L'évolution des vitesses de transformation en fonction de la nature de l'HPA ainsi que l'évolution des pressions partielles des différents produits de réaction en fonction de la nature de l'HPA sont visualisées sur les figures N°3 et N°4 respectivement aux températures de test de 320°C et 350°C.

Pour plus de clarté, les pressions partielles de CO et de CO₂ en fonction de la nature de l'HPA ne sont pas représentées sur les figures N°3 et N°4. Leur évolution est précisée sur les figures N°5 et N°6.

L'analyse des courbes montre que les pressions partielles en isobutène et en méthacroléine varient peu en fonction de la nature de l'HPA en comparaison des pressions partielles d'AMA, d'acide acétique, de CO et de CO₂. Cette observation est vérifiée aussi bien à la température de test de 320°C qu'à la température de test de 350°C.

Etant donné que la vitesse de transformation de l'isobutane est différente pour chacun des HPA étudiés, les pressions partielles d'isobutène et de méthacroléine sont donc indépendantes de la conversion de l'HPA. De ce fait, et en raison de la valeur peu élevée de ces pressions partielles, les vitesses de disparition de l'isobutène et de la méthacroléine sont donc rapides devant la vitesse d'activation de l'isobutane qui est l'étape limitante. Or l'étape la plus lente impose sa vitesse au système si bien que $v_1 = v_2 = v_3 = \text{cte}$.

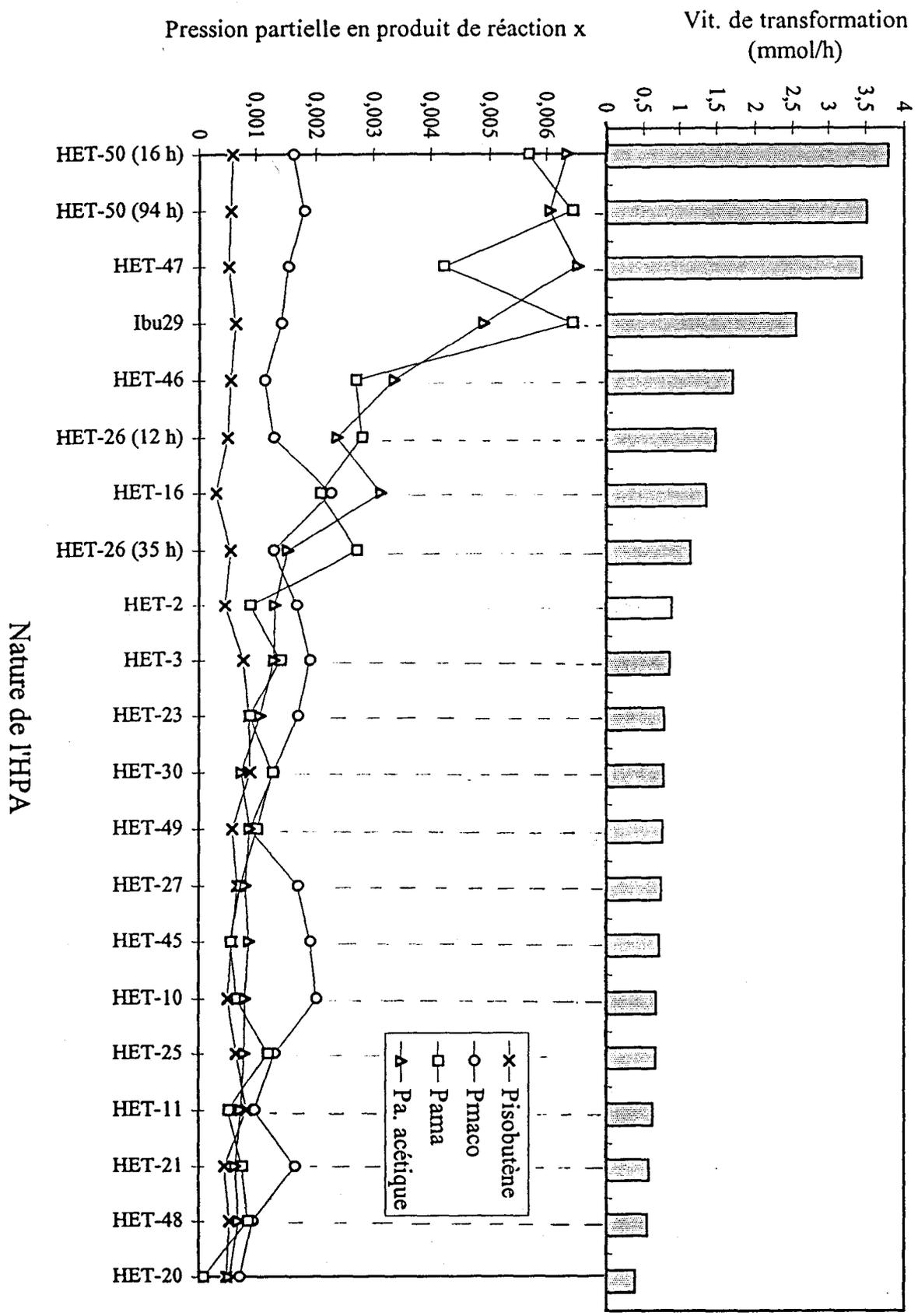
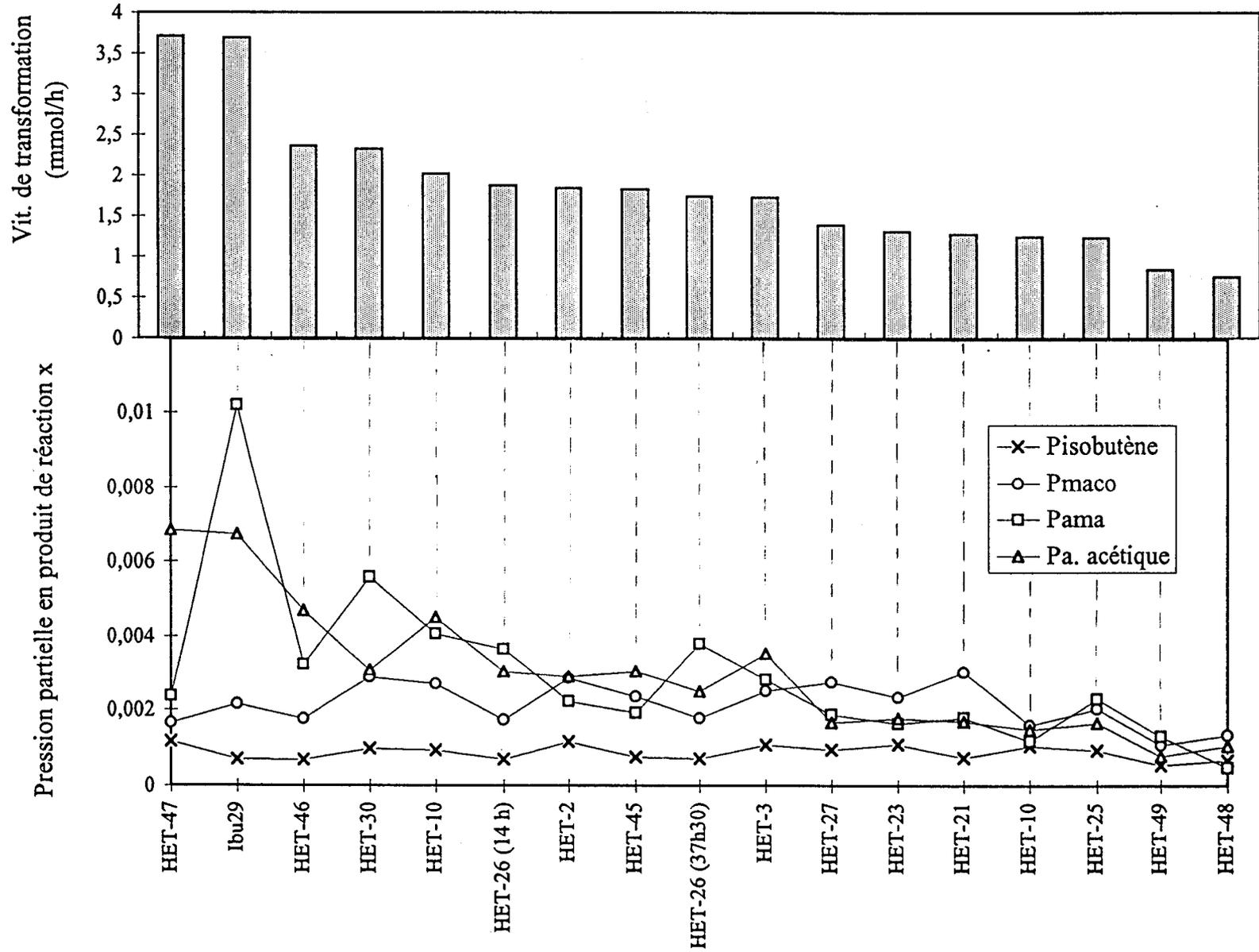


Fig. N°3 : Evolution des pressions partielles et de la vitesse de transformation de l'isobutane en fonction de la nature de l'HPA à 320° C

Fig. N°4 : Evolution des pressions partielles et de la vitesse de transformation de l'isobutane en fonction de la nature de l'HPA à 350°C



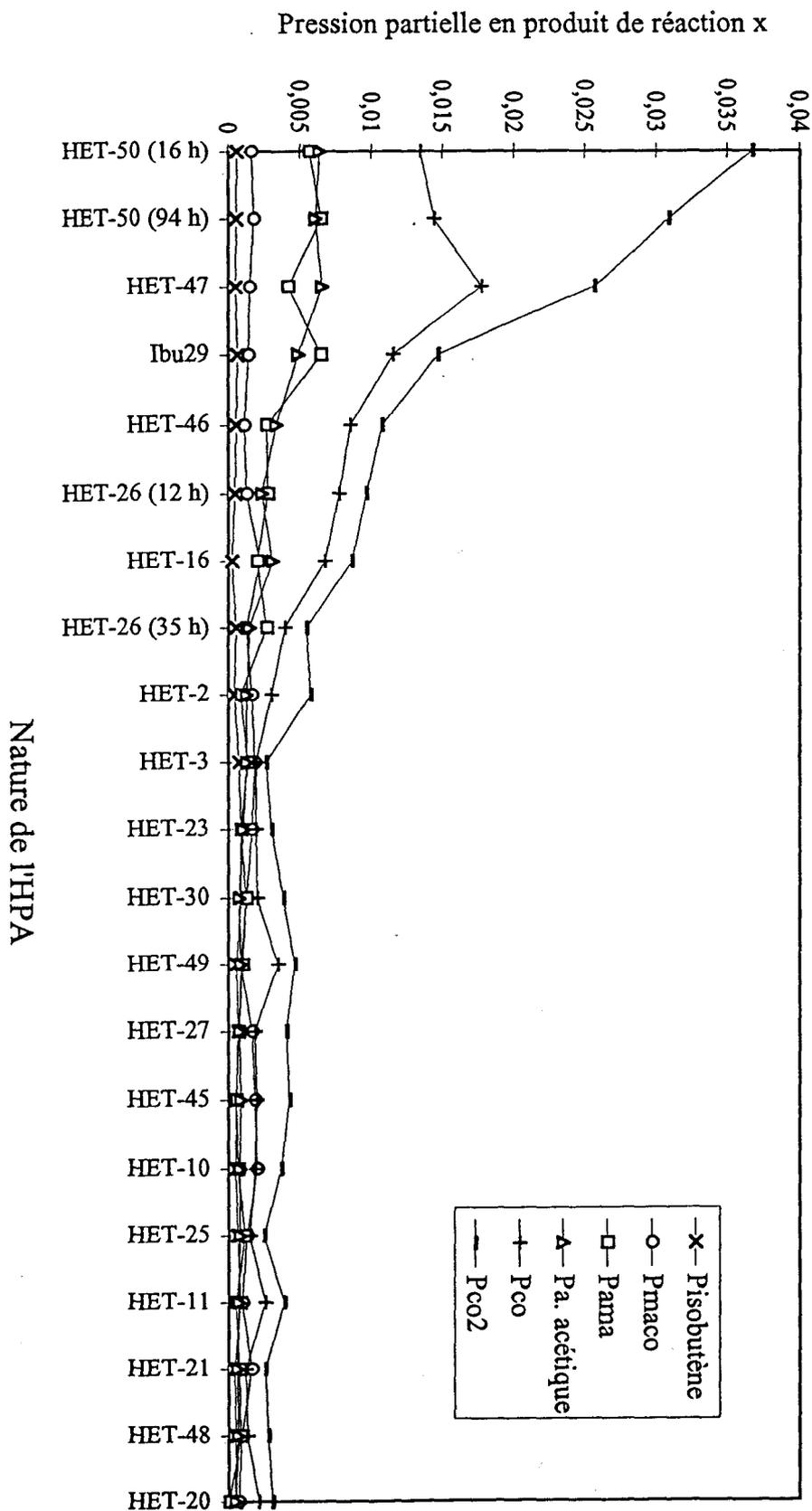


Fig. N°5 : Evolution des pressions partielles de tous les produits de réaction à 320°C

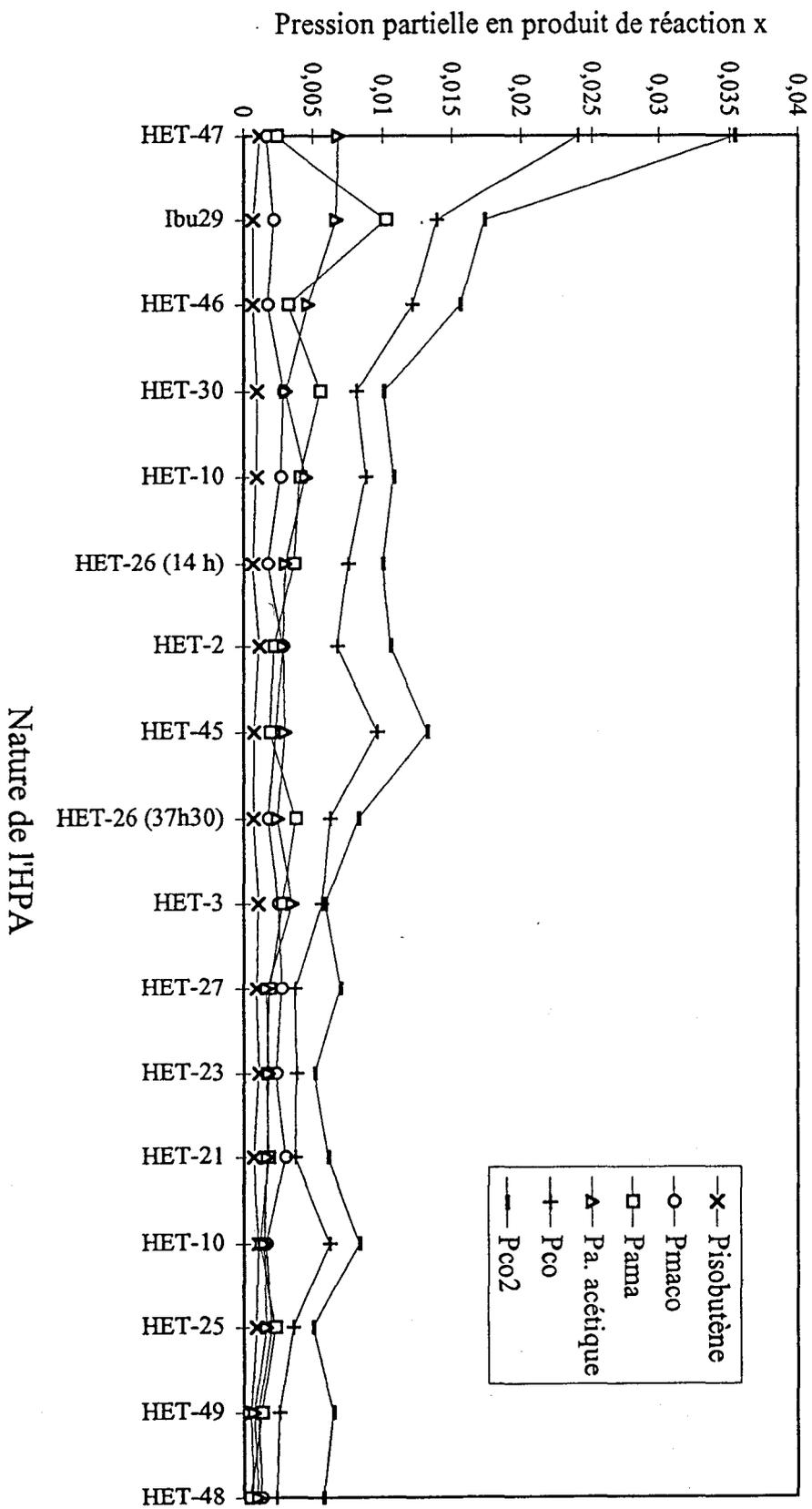


Fig. N°6 : Evolution des pressions partielles de tous les produits de réaction à 350°C

En l'occurrence,

$$v_1 = k_1 * P_{\text{isobutane}} * [O] = v_2 = k_2 * P_{\text{isobutène}} * [O] = v_3 = k_3 * P_{\text{MACO}} * [O] \\ = \text{cte.}$$

Le modèle de réactions consécutives est ainsi vérifié jusqu'au stade de disparition de la MACO qui correspond encore à l'étape de formation de l'AMA. Aussi, l'acide méthacrylique est formé exclusivement à partir du jeu successif des réactions d'activation de l'isobutane en isobutène, de l'isobutène en MACO et de la MACO en AMA. Ce produit ne provient pas par conséquent d'une activation directe de l'isobutane ---> AMA. Il n'existe pas en l'occurrence de sites catalytiques spécifiques à ce produit.

D'ailleurs, dans l'hypothèse de l'existence de sites catalytiques spécifiques à la formation de chaque produit de réaction, toutes les pressions partielles de ces produits devraient être aussi dépendantes de la composition de l'HPA. En effet, suivant les éléments que comprend le catalyseur, les sites catalytiques seraient plus ou moins spécifiques à l'un ou l'autre des produits de réaction. Ceci n'a pas été observé pour les pressions partielles d'isobutène et de méthacroléine qui sont justement indépendantes de la nature de l'HPA ce qui confirme le modèle d'une chaîne de réactions successives jusqu'au stade de l'AMA.

De plus, les pressions partielles d'isobutène et de MACO en fonction de la température de test augmentent un peu entre 320°C et 350°C d'une façon générale quelque soit la nature de l'HPA tout en restant quasiment constantes à chacune des températures étudiées (surtout remarquable pour l'isobutène). En accord avec le modèle proposé, les constantes de vitesse des étapes de formation et de disparition de l'isobutène et de la MACO qui sont constantes quelque soit la nature de l'HPA augmentent donc uniformément avec l'élévation de la température. Dans l'hypothèse de sites catalytiques spécifiques à la formation de chacun des produits de réaction, une augmentation de la température aurait, en revanche, pour effet de favoriser la formation d'un type de site au détriment d'un autre et dans ce cas d'augmenter la constante de vitesse d'une étape réactionnelle aux dépens d'une autre. Ceci n'est pas observé, aussi, le modèle cinétique de réactions consécutives est une fois de plus confirmé.

Au-delà des étapes conduisant à l'AMA, les résultats expérimentaux ne sont pas concluants. En effet, les pressions partielles en AMA, A. Acétique, CO et CO₂ varient notablement en fonction de la nature de l'HPA et ne sont pas par conséquent indépendantes de la vitesse de transformation v_1 de l'isobutane. De ce fait, les graphes représentant les pressions partielles d'AMA et des produits de dégradation en fonction de la nature de

l'HPA n'apportent aucune information permettant de mettre en évidence une chaîne de réactions successives dans les étapes de dégradation. L'AMA semble cependant se dégrader pour une bonne part en acide acétique. En effet, les courbes N°3 et N°4 montrent que la pression partielle en AMA augmente toujours lorsque celle en acide acétique diminue et inversement. L'hypothèse d'une transformation de l'AMA directement en CO_x ne peut cependant pas être exclue. De plus, une dégradation en CO_x à partir de la MACO, l'isobutène et l'isobutane peut aussi être envisagée.

D'après l'évolution des pressions partielles en fonction de la nature de l'HPA (cf. fig. N°3, N°4, N°5 et N°6), les vitesses de disparition de l'AMA, de l'acide acétique et du CO, ne sont pas constantes et rapides devant v_1 . Chacune de ces étapes sont en réalité plus ou moins limitantes suivant la nature de l'HPA. Pour certains catalyseurs, la réactivité de l'AMA en acide acétique est la réaction la plus lente tandis que, pour d'autres, la transformation de l'acide acétique en CO et CO_2 ou bien celle du CO en CO_2 peuvent avoir les vitesses les plus faibles.

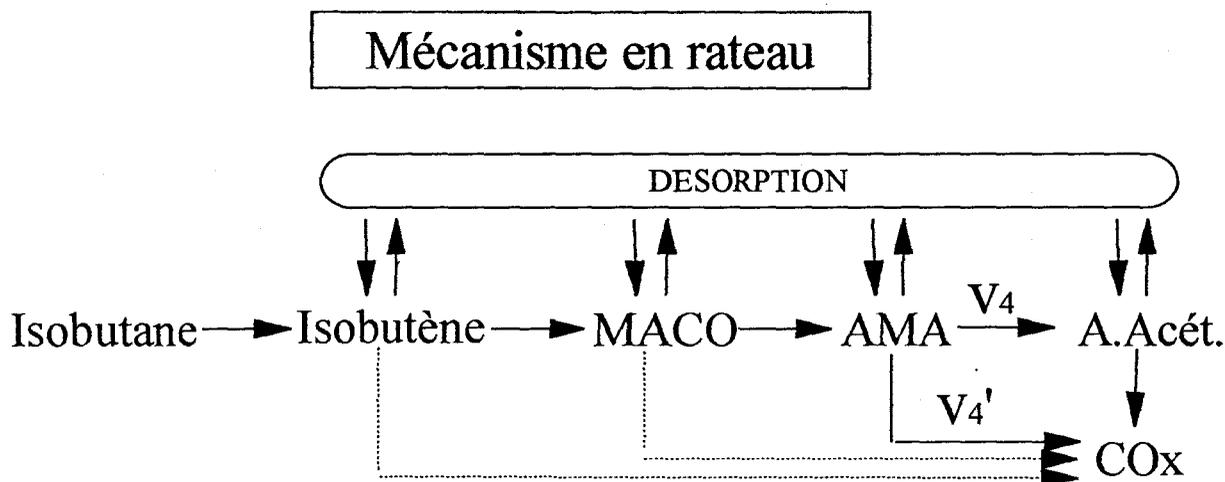
Le caractère limitant des étapes de dégradation est surtout remarquable pour les HPA dont la vitesse de transformation de l'isobutane est la plus élevée. Ce comportement est toutefois aussi observable pour les HPA dont le niveau d'activation est plus faible. En effet, d'après les tests de réactivité de HET-23 pour lequel la conversion en isobutane est justement peu élevée, la comparaison du degré d'activation de l'isobutène, de la MACO, de l'AMA et de l'acide acétique (cf. tableaux N°2, N°3, N°4, N°5) indique effectivement que les vitesses de transformation de l'AMA et de l'acide acétique sont plus faibles que celles de l'isobutène et de la MACO. Cet aspect est donc valable quelque soit le niveau d'activation de l'HPA.

Les figures N°3, N°4, N°5 et N°6 montrent, pour les HPA dont la conversion est la plus élevée et pour lequel le phénomène est plus évident, que les échantillons se différencient entre eux au niveau des réactions de dégradation qui sont plus ou moins rapides suivant la nature de l'HPA. Aussi, il apparaît que le catalyseur le plus sélectif en AMA est celui pour lequel la vitesse de dégradation de l'AMA est très lente devant la vitesse d'activation de l'isobutane.

Par ailleurs, étant donné qu'il y a désorption partielle des produits de réaction intermédiaires à chacune des étapes réactionnelles, le modèle cinétique proposé peut-être assimilé à un mécanisme en rateau. Le modèle cinétique prend donc en compte, en plus de la vitesse d'oxydation consécutive, la vitesse de désorption du produit intermédiaire x à chacune des étapes réactionnelles. Jusqu'au stade de l'AMA, la vitesse de désorption est lente devant la vitesse d'oxydation consécutive du produit x. Au delà de l'AMA, la

vitesse de désorption de ce produit devient en revanche concurrente avec sa vitesse de dégradation. Il apparait donc que l'HPA le plus sélectif en AMA est aussi celui pour lequel la désorption de l'AMA est rapide devant l'oxydation consécutive en acide acétique et CO_x .

Le schéma ci-dessous résume clairement l'ensemble des informations issues du modèle cinétique :



Globalement, le modèle cinétique montre donc que les sites catalytiques des hétéropolyanions sont d'une façon générale toujours capables de conduire à la formation de l'AMA. Dans cette transformation isobutane \rightarrow AMA, la première étape d'activation de l'isobutane en isobutène constitue l'étape limitante devant les 2 transformations consécutives $\text{iC}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{MACO}$ et $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$ et limite par conséquent le rendement en AMA. Toutefois, une amélioration de la sélectivité en AMA peut être obtenue si la vitesse de dégradation de l'AMA est lente devant la vitesse d'activation de l'isobutane ou si la vitesse de désorption de l'AMA est rapide devant sa vitesse d'oxydation consécutive en produits de dégradation.

IV. DISCUSSION

Etant donné les sélectivités en acide acétique et CO_x importantes obtenues dans l'oxydation sélective de l'isobutane, il ressort qu'une amélioration du rendement en AMA doit tout d'abord être obtenue dans un premier temps en augmentant la sélectivité en AMA au détriment des produits de dégradation. Une fois cet objectif réalisé, dans un deuxième temps, l'amélioration du rendement en AMA peut alors être envisagé en augmentant la conversion en isobutane.

Dans cette optique, une comparaison de la réaction d'activation de l'isobutane avec les réactions $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$ et $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$ ainsi que la comparaison, pour ces trois réactions, des conditions de test utilisées et des résultats catalytiques obtenus a été effectuée afin de voir si les conditions de test utilisées dans l'activation de l'isobutane sont optimisées ou pas dans le sens de l'amélioration de la sélectivité en AMA aux dépens de l'acide acétique et des CO_x et dans le sens d'une amélioration de la conversion.

Le tableau ci-dessous résume les conditions de test utilisées, les performances catalytiques obtenues pour chacune des réactions comparées, la pression partielle d'AMA ainsi synthétisée et le nombre des oxydations réalisées pour parvenir à l'AMA pour les trois réactions comparées.

Tableau N°7 :

	$\text{iC}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{AMA}$		$\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$	$\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$
Nombre des oxydations	4		1	1
Conditions de test	$\text{iC}_4\text{H}_{10} = 26 \%$ $\text{O}_2 = 12 \%$ $\text{H}_2\text{O} = 12 \%$ $t_c = 3.6 \text{ s}$		$\text{AIB} = 2 \%$ $\text{O}_2 = 5 \%$ $\text{H}_2\text{O} = 3.2 \%$ $t_c = 0.1 \text{ s}$	$\text{MACO} = 5 \%$ $\text{O}_2 = 10 \%$ $\text{H}_2\text{O} = 30 \%$ $t_c = 3.6 \text{ s}$
Résultats catalytiques	HET-30 : Conv. = 10 % Sél.AMA = 30 %	Brevets : Conv. = 10 % Sél.AMA = 55 %	HET-30 : Conv. = 90 % Sél.AMA = 70 %	Brevets : Conv. = 90 % Sél.AMA = 90 %
PAMA	0.78 %	1.43 %	1.26 %	4.05 %

Les HPA brevetés pour la réaction isobutane $\rightarrow \text{AMA}$ ont la même composition que ceux réalisant la transformation $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$. Ces deux réactions utilisent un

temps de contact identique et sont de plus toutes les deux des réactions de surface. Ces similitudes facilitent en l'occurrence la comparaison des pressions partielles d'AMA obtenues suivant chacune de ces réactions. Les calculs montrent que l'activation de l'isobutane conduit à 1.43 % d'AMA par rapport à la totalité des produits composant la phase gazeuse en sortie du réacteur tandis que l'activation de la MACO donne 4.05 % d'AMA. Aussi, la composition différente du mélange gazeux à l'entrée ne justifie pas à elle seule l'obtention d'une conversion et d'une sélectivité en AMA plus faibles dans l'oxydation sélective de l'isobutane par rapport à la réaction MACO ---> AMA.

Etant donné que la pression partielle d'AMA obtenue suivant la réaction MACO ---> AMA est environ trois fois supérieure à celle obtenue pour l'activation de l'isobutane, ce résultat montre par ailleurs qu'une quantité importante d'AMA peut être obtenue sans que ce produit ne soit pour autant dégradé de façon consécutive. Aussi, la décomposition importante de l'AMA en acide acétique et CO_x observée dans l'oxydation sélective de l'isobutane n'est pas due à un manque de stabilité du produit de réaction recherché. Cette dégradation est en réalité essentiellement provoquée par le catalyseur qui se situe sous atmosphère d'isobutane dans un état différent par rapport à l'HPA travaillant sous atmosphère de MACO. Globalement, c'est donc la dégradation consécutive de l'AMA en acide acétique et CO_x et la vitesse lente de la première étape de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène devant l'étape MACO ---> AMA qui justifie la plus faible pression partielle d'AMA obtenue dans l'oxydation sélective de l'isobutane.

IV.1. AUGMENTER LA SELECTIVITE EN AMA EN LIMITANT LES REACTIONS DE DEGRADATION DE CE PRODUIT

La formation d'AMA nécessite d'après le modèle cinétique l'établissement d'un certain nombre d'étapes réactionnelles qui sont le passage de l'isobutane à l'isobutène, le passage de l'isobutène à la MACO et celui de la MACO à l'AMA. Le temps de contact du flux des réactifs sur le catalyseur doit en l'occurrence être suffisamment grand pour que ces étapes aient le temps de se réaliser complètement ou encore pour que la quantité d'AMA formée en fin de chaîne atteigne son maximum. Le choix d'un temps de contact élevé de 3.6 s pour l'activation de l'isobutane en AMA est donc tout à fait justifié.

Celui-ci a cependant, d'un autre côté, l'inconvénient de favoriser les réactions de dégradation de l'AMA qui peuvent atteindre également plus facilement leur limite. Or, la dépendance par rapport à l'oxygène des vitesses de réactions des tests de réactivité de l'isobutène, de la MACO, de l'AMA et de l'acide acétique a montré qu'une augmentation de la pression partielle en oxygène accroît les vitesses des réactions de dégradation de

l'AMA et de l'acide acétique alors que ce paramètre n'a aucun effet sur les vitesses des étapes réactionnelles $iC_4H_8 \rightarrow MACO$ et $MACO \rightarrow AMA$. Les réactions de dégradation de l'AMA peuvent être par conséquent limitées pour un temps de contact assez élevé si le rapport O_2 /hydrocarbure diminue. D'après le tableau ci-dessus, les rapports O_2 /Ibu, O_2 /AIB et O_2 /MACO relatifs à chacune des réactions considérées sont respectivement de 0.5, 2.5 et 2. Le calcul de ces rapports montre que la pression partielle d'oxygène est en définitive déjà judicieusement choisie dans le cas de l'activation de l'isobutane pour réduire au mieux les réactions de dégradation de l'AMA.

Les conditions de test utilisées sont donc appropriées à la réaction $Ibu \rightarrow AMA$. Toutefois, les résultats catalytiques de certains HPA étudiés au chapitre III montrent que ces conditions sont encore insuffisantes pour limiter vraiment la dégradation de l'AMA. La possibilité réellement effective permettant d'améliorer la sélectivité en AMA aux dépens de celles en acide acétique et CO_x reste par conséquent la modification de la composition de l'HPA.

Dans cette optique, les étapes de dégradation nécessitent en une seule fois l'action d'oxydations conjuguées plus nombreuses devant celles effectuées au cours des transformations $iC_4H_{10} \rightarrow iC_4H_8$, $iC_4H_8 \rightarrow MACO$ et $MACO \rightarrow AMA$. Les réactions de dégradation exigent en l'occurrence des sites catalytiques plus oxydés ou une réoxydation de ces sites plus rapide. Cette dernière possibilité explique d'ailleurs que ces réactions soient dépendantes de la pression partielle d'oxygène. De ce fait, la décomposition de l'AMA en acide acétique et CO_x peut être diminuée si les sites de l'HPA sont fortement réduits et stables dans cet état réduit ou encore s'ils sont plus difficilement réoxydables. Ceux-ci doivent être cependant suffisamment oxydants pour permettre les oxydations modérées $iC_4H_{10} \rightarrow iC_4H_8$, $iC_4H_8 \rightarrow MACO$ et $MACO \rightarrow AMA$.

Les résultats catalytiques des HPA testés au chapitre III confirment cette approche concernant la diminution de la dégradation de l'AMA. En effet, d'après la littérature [3-5], l'ammonium réduit l'HPA en s'évacuant au cours du test catalytique tandis que cette réduction conduit à l'obtention d'un état cristallisé lié à la stabilisation de l'état réduit. L'évacuation progressive de l'ammonium au cours du test catalytique a donc l'avantage de produire une réduction de l'HPA plus grande que celle provoquée par la pression partielle d'isobutane. Le degré de réduction auquel est parvenu l'HPA est ainsi suffisamment élevé pour limiter fortement les réactions de dégradation de l'AMA tout en permettant encore les oxydations modérées jusqu'au stade de l'AMA. Il est d'autre part stable et rend par conséquent la réoxydation du catalyseur plus difficile et plus lente.

Lorsque l'HPA contient les cations Cu^{2+} et Ce^{3+} , augmentant la vitesse de réoxydation du catalyseur en présence d'un état réduit, il y a par contre pour ces catalyseurs un accroissement notable des sélectivités en acide acétique et CO_x .

La dégradation de l'AMA en acide acétique ou CO_x nécessite un nombre d'opérations oxydantes plus élevé que le passage de l'isobutane à l'isobutène, de la MACO à l'AMA ou de l'AMA à la MACO. Aussi, la durée d'absorption de l'AMA sur le catalyseur afin d'être dégradé en acide acétique et CO_x est plus longue que celle nécessaire pour effectuer les étapes d'oxydation modérée menant de l'isobutane à l'AMA. La transformation consécutive de l'AMA en acide acétique et CO_x peut donc être évitée si ce produit est rapidement désorbé du catalyseur. A cet effet, l'acidité de l'HPA est reconnue bénéfique [6-7]. Aussi, le départ de l'ammonium au cours du test catalytique, pouvant entraîner un accroissement de l'acidité de Brønsted en surface, explique également l'augmentation de la sélectivité en AMA observée quand l'HPA contient NH_4^+ . De plus, la dissociation de l'eau liée à des cations parmi les plus électronégatifs permettant de générer des protons d'acidité de Brønsted [8-10] interprète également l'accroissement sensible de la sélectivité en AMA en présence de ces cations.

IV.2. AMELIORATION DE LA CONVERSION

La réaction $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$ constitue une seule étape réactionnelle ce qui justifie en partie l'utilisation d'un temps de contact faible de 0.1 s. La réaction $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$ correspond aussi à une seule étape réactionnelle. Celle-ci nécessite cependant un temps de contact beaucoup plus élevé. Cette réaction s'effectue toutefois à la surface du catalyseur et exige l'incorporation d'un oxygène de réseau dans le réactif. Un temps de séjour sur le catalyseur plus élevé est donc nécessaire. La réaction $\text{AIB} \rightarrow \text{AMA}$ correspond en revanche à une déshydrogénation du réactif qui est une opération rapide et qui fait participer d'autre part la totalité de la masse du catalyseur en raison de la diffusion des hydrogènes arrachés diffusant dans toute la masse du solide. En ce qui concerne l'activation de l'isobutane, le temps de contact utilisé est le même que celui de la réaction $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$. Le passage de l'isobutane à l'AMA nécessite pourtant la réalisation de 3 étapes réactionnelles successives dont la dernière est justement la transformation $\text{MACO} \rightarrow \text{AMA}$. Il est donc envisageable que le temps de contact de 3.6 s employé pour l'activation de l'isobutane soit insuffisamment long pour obtenir la quantité maximale d'AMA. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude en fonction de l'augmentation du temps de contact peut-être réalisée. Celle-ci doit toutefois avoir lieu sur un HPA préalablement très sélectif en AMA.

Par ailleurs, tel que cela a été mis en évidence au chapitre III § V.3., il ne faut pas oublier que l'augmentation de l'aire spécifique de l'HPA après test permet d'accroître l'activité catalytique. Cette voie est toutefois rarement empruntée en catalyse d'oxydation car elle entraîne bien souvent une accélération de la combustion totale du réactif. En effet, l'augmentation de l'aire spécifique implique la création de pores à l'intérieur desquels pénètre l'oxygène ou, si le diamètre est suffisamment grand, la molécule à activer. Dans ce cas, le réactif facilement retenu à l'intérieur des pores a un temps de séjour beaucoup plus long qui permet une oxydation totale de la molécule. Le réactif peut-être attaqué d'autre part sur plusieurs bords auquel cas celui-ci est systématiquement dégradé. Une augmentation de l'aire spécifique peut être obtenue en supportant les HPA. Toutefois, le choix du support doit être judicieux pour que celui-ci ait un volume poreux très faible.

V. CONCLUSION

L'acide méthacrylique résultant de l'activation de l'isobutane est obtenu à l'issue de réactions successives qui sont les 3 étapes consécutives $iC_4H_{10} \rightarrow iC_4H_8$; $iC_4H_8 \rightarrow$ MACO et $MACO \rightarrow$ AMA. Les HPA ne possèdent pas en l'occurrence de sites catalytiques conduisant en une seule fois de l'isobutane à la formation d'AMA.

La réaction passe par l'intermédiaire de produits finis (isobutène et MACO) qui peuvent désorber ou bien réagir successivement pour donner un produit plus largement oxydé. Aussi, le modèle cinétique peut être assimilé à un mécanisme en rateau.

Un modèle de réactions consécutives pour les étapes de dégradation de l'AMA en acide acétique puis en CO_x n'a pas pu être mis en évidence. Une dégradation en CO_x (et en acide acétique) à partir de l'AMA, de la MACO, de l'isobutène et de l'isobutane peut donc également avoir lieu.

La première étape de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène est l'étape limitante dans la transformation de l'alcane en AMA. L'étape de désorption de l'AMA est concurrente avec l'étape de dégradation de l'AMA en acide acétique ou en CO_x , cette dernière étant moyennement rapide devant l'étape d'activation de l'isobutane.

A la lumière du modèle cinétique, plusieurs voies visant à améliorer le rendement en AMA sont intéressantes à étudier. Les premières consistent à augmenter la sélectivité en AMA. A cet effet, deux possibilités ont été envisagées :

- la première utilise un HPA travaillant dans un état réduit stable et relativement élevé afin de réduire la vitesse de dégradation de l'AMA en acide acétique et en CO_x . L'évacuation de l'ammonium réalise cette condition. Une réduction préalable de l'HPA par H_2 peut être supposée avoir le même effet.

- la seconde augmente l'acidité de l'HPA afin d'accroître la vitesse de désorption de l'AMA. Une réduction de l'HPA par l'ammonium augmenterait également l'acidité de Brønsted du catalyseur. L'introduction de contre-cations parmi les plus électronégatifs peut conduire aussi à une augmentation de l'acidité.

Les autres voies consistent à augmenter la conversion en AMA. Toutefois, pour être intéressantes, elles sont à envisager sur un catalyseur déjà préalablement sélectif en AMA. Ainsi, en dehors de l'augmentation de l'aire spécifique de l'HPA après test qui permet, tel que cela a été vu au chapitre précédent, d'accroître l'activité catalytique, une augmentation du temps de contact pourrait aussi améliorer le niveau d'activation de l'isobutane.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] T. Haeberle, G. Emig
Chem. Eng. Technol., **11**, 392-402 (1988)
- [2] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., **77**(1), 169-79 (1982)
- [3] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro', M. Gazzano, M. Koutyrev, F.C. Aïssi, A. Aboukaïs,
M. Guelton
J. Catal., **146**, 491-502 (1994)
- [4] Nagai Koichi, Nagaoka Yoshihiko, Sato Hiroshi, Ohsu Motomasa
EP Patent, 0 418 657 A2 (1991) to Sumitomo Chemical Co.
- [5] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakami, Y. Suzuki, A. Aoshima
Communication de Asahi Chemical Industry Co.
Autumn Meeting of Japan Chemical Society (1991)
- [6] M. Ai
J. Catal., **98**, 401-10 (1986)
- [7] E. Etienne, F. Trifiro'
A paraître prochainement dans Catalysis Letters (1995)
- [8] M. Ai
J. Catal., **71**, 88-98 (1981)
- [9] M. Ai
Appl. Catal., **4**(3), 245-56 (1982)
- [10] N. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya
Stud. Surf. Sci. Catal., **7**, 1416-17 (1981)

CHAPITRE V :

**APPROCHE MECANISTIQUE DE L'ACTIVATION
DE L'ISOBUTANE**

I. INTRODUCTION

Dans le but de déterminer le mécanisme d'oxydation de l'isobutane sur les HPA, l'oxydation de chacun des produits de réaction issus de l'isobutane a été étudiée séparément au chapitre précédent. Un mécanisme de réactions consécutives a été déduit des résultats : isobutane \rightarrow isobutène \rightarrow MACO \rightarrow AMA \rightarrow A. Acétique \rightarrow CO_x et il a été montré que l'étape limitante au cours du passage de l'isobutane à l'AMA était la première étape correspondant à la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène. Etant donné que la déshydrogénation de l'isobutane correspond à l'arrachement de deux espèces hydrogène de l'isobutane, la capacité du solide à stocker des espèces hydrogène prend alors tout son intérêt.

De nombreux travaux font mention de l'utilisation des HPA pour réaliser des réactions d'isomérisation diverses, d'éthérification ou de conversion du méthanol en hydrocarbures [1-3][6-7]. Pour celles-ci, l'HPA (souvent Ag₃PW₁₂O₄₀) est toujours réduit préalablement sous hydrogène pour que l'activité soit existante ou nettement améliorée. La présence d'un état réduit de l'HPA apparaît en l'occurrence être primordiale pour activer les molécules à transformer. Parallèlement, Ag₃PW₁₂O₄₀ présente la propriété de pouvoir emmagasiner après réduction sous H₂ une certaine quantité d'espèces hydrogène non évacuées sous forme d'eau [2][5].

Par analogie aux réactions d'isomérisation diverses, d'éthérification ou de conversion du méthanol en hydrocarbures, dans la valorisation de l'isobutane en AMA, le polyanion fonctionne également dans un état de réduction qui correspond selon Asahi Chemical Co [8-9] et Sumitomo Chemical Co [10] à 1 ou 2 e⁻ par mole d'HPA et qui est aussi mis en évidence dans le cas de nos échantillons par la couleur bleu-vert foncée des catalyseurs après test. Aussi, la mesure de la concentration en espèces hydrogène pouvant être incorporées dans les HPA étudiés en oxydation sélective de l'isobutane en AMA peut avoir un lien avec la capacité du solide à activer la molécule d'isobutane comme cela semble être le cas pour les réactions d'isomérisation diverses, d'éthérification ou de conversion du méthanol en hydrocarbures. Par ailleurs, l'étape d'activation de l'isobutane en isobutène est limitante dans la transformation de l'isobutane en AMA. Il peut donc être attendu qu'un solide "avide" d'espèces hydrogène, c'est-à-dire étant capable de stocker des espèces hydrogène, caractérise l'aptitude de l'HPA à convertir l'isobutane.

Au laboratoire, de nombreux solides oxydes et sulfures métalliques ont été étudiés en tant que réservoirs d'hydrogène [11-16]. Une espèce hydrogène réactive et extractible (notée H^* car la nature exacte de la charge ne faisait pas l'objet de l'étude) a été mise en évidence et dosée par une méthode dynamique. Il a été montré que le stockage de l'hydrogène réactif H^* était lié à la capacité du solide à posséder des lacunes anioniques [11-16].

Dans ce chapitre, nous allons par conséquent analyser l'HPA à l'état réduit et étudier les paramètres influençant le stockage de l'espèce hydrogène avec pour objectif de proposer un modèle d'activation de l'isobutane.

I. FORMATION DE LACUNES ANIONIQUES EN REDUCTION SOUS H_2

I.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La bibliographie relatant l'utilisation des HPA pour les réactions d'isomérisation, d'éthérification ou de conversion du méthanol en hydrocarbures indique systématiquement que la réduction préalable de l'HPA sous H_2 ou bien la présence d'hydrogène dans le flux des réactifs est indispensable pour que la réaction ait lieu ou pour que celle-ci soit nettement améliorée. De plus, il est souvent précisé qu'il existe un prétraitement en température optimal pour obtenir une bonne activité catalytique.

En effet, dans le cas de l'isomérisation de l'o-xylène [2] dont la réaction est effectuée à 300°C, le sel neutre d'argent $Ag_3PW_{12}O_{40}$ sur charbon actif (30 % en poids) ne présente aucune activité intrinsèque mais l'activité est développée lorsque le catalyseur est prétraité sous hydrogène ou méthanol pendant 2 h à 300°C. De la même façon, dans la réaction d'isomérisation du n-hexane à 150°C sur $Ag_3PW_{12}O_{40} / SiO_2$, le catalyseur présente une activité catalytique seulement si la réaction est effectuée en présence d'hydrogène et lorsque le catalyseur a été prétraité sous hydrogène. De plus, sur $Pd_{3/2}PW_{12}O_{40}$, le taux de conversion dépend fortement de la pression partielle d'hydrogène [5]. Toutefois, pour cette réaction et l'isomérisation du n-heptane [3], la conversion décroît lorsque la température de réaction est supérieure à 225°C sur $Pd_{2/3}PW_{12}$ et à 275°C sur $H_3PW_{12}O_{40}$ supporté sur Pd/C. En ce qui concerne la conversion du méthanol à 250°C sur les sels neutres $Ag_3PW_{12}O_{40}$ et $Cu_{1.5}PW_{12}O_{40}$, les espèces hydrogène proviennent de la décomposition du méthanol [3-4]. Le catalyseur nécessite de ce fait un certain temps

d'induction pour arriver en régime normal de fonctionnement. Le temps d'induction est cependant éliminé lorsque l'HPA est prétraité sous hydrogène à 250°C pendant 3 h. L'activité catalytique est d'autre part accrue lorsque qu'un flux d'hydrogène est injecté avec le méthanol. En ce qui concerne la conversion du mélange isobutène + méthanol en MTBE à la température de réaction de 50-100°C sur $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [1], l'activité est également nettement accrue lorsque l'azote est remplacé dans le flux de réactifs par l'hydrogène. De plus, dans ce cas de réaction, l'activité maximale est obtenue lorsque $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est prétraité entre 250°C et 300°C. Ce créneau de température correspondrait à la réduction complète de Ag^+ en argent métal. Un prétraitement au delà de 300°C amorce en revanche une perte de l'activité catalytique. En dernier lieu, les catalyseurs Pd ou Pt supportés sur $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ont été remarqués dans la réaction d'isomérisation du n-butane en isobutane. Ces HPA sont, en effet, très sélectifs en isobutane pour une conversion de n-butane intéressante par rapport aux catalyseurs classiques étudiés pour cette réaction [7]. Néanmoins, ils fonctionnent seulement si l'hydrogène est présent dans la phase gaz.

Parallèlement, d'autres études montrent que la réduction sous H_2 implique le départ d'oxygène du polyanion sous forme d'eau. Ainsi, la comparaison des diagrammes obtenus par thermodésorption d'eau avec ceux de thermoréduction sous hydrogène, présentés à la figure N°1, montre que l'hydrogène est absorbé par le solide autour de 250°C et qu'à température légèrement plus élevée, les protons formés réagissent avec les oxygènes de pont pour former de l'eau [17].

M. Misono [17] propose sur la base de ce résultat un mécanisme de réduction par H_2 représenté à la figure N°2. Ce dernier précise également la réoxydation de l'HPA par O_2 .

T. Baba et coll. [2] ont également mis en évidence la formation d'eau libérée à 300°C quand $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$, $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}$ et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sont réduits sous H_2 . K. Eguchi et coll. [18] mesurent pour leur part un maximum d'eau libérée de 3.5 moles par mole d'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ quand l'HPA est réduit chimiquement à 4 e^- . En deçà et au delà de ce degré de réduction, la quantité d'eau évacuée est plus faible. Le schéma présenté à la figure N°3 visualise cet aspect.

Tous ces résultats montrent donc que la formation d'eau après réduction de l'HPA entraîne la perte d'oxygène de réseau appartenant au polyanion. Ce phénomène provoque en l'occurrence la création de lacunes d'oxygène dans la structure de départ.

Fig. N°1 : Comparaison des diagrammes de thermoréduction sous H₂ (TPR) et de thermodésorption d'eau (TPD) (vitesse de montée en t° : 2°C/min ; détection par spectrométrie de masse)
(d'après K. Katamura et coll. [17])

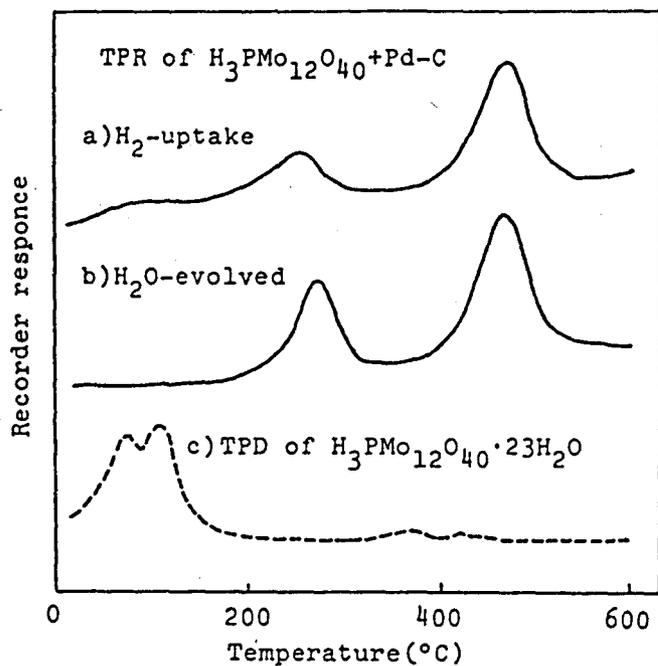


Fig. N°2 : Mécanisme red-ox sur H₃PMo₁₂O₄₀ (d'après K. Katamura et coll. [17])

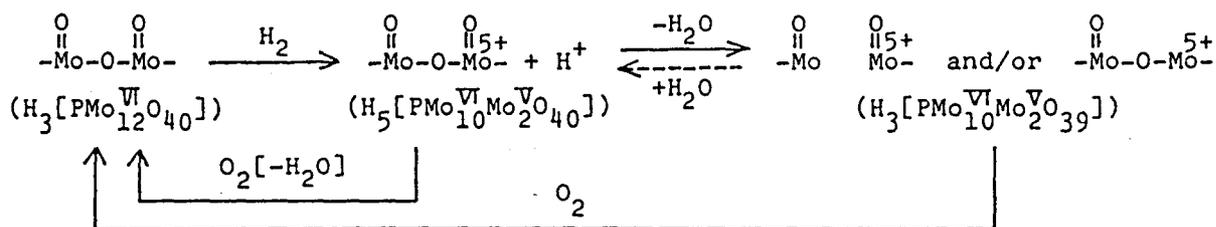
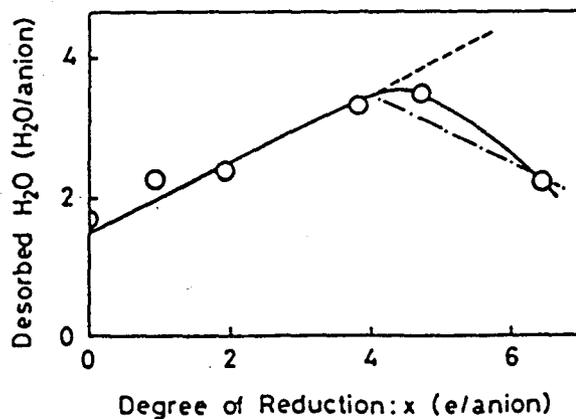


Fig. N°3 : Quantité d'eau de constitution désorbée en fonction du degré de réduction de l'HPA (réduit chimiquement par SnCl₂)
(d'après K. Eguchi et coll. [18])



Cette structure semblerait conservée puisque plusieurs études ont montré que les HPA à l'état réduit étaient plus stables thermiquement que les HPA non réduits [18-20]. En effet, les mesures d'ATG et d'ATD effectuées par une équipe russe sur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduit à $2 e^-$ [19] d'une part et par K. Eguchi et coll. sur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduit à $6.4 e^-$ [18] d'autre part n'indiquent pas selon les premiers de décomposition de l'HPA avant 500°C et selon les seconds de décomposition avant 420°C . Quant aux diagrammes de thermoréduction programmée réalisés par J.B. Moffat et coll. [21], ils permettent d'évaluer la température de décomposition de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à un peu moins de 500°C . Dans ce sens, B.K. Hodnett et coll. [22] ont mis en évidence par spectrométrie de masse que les HPA non réduits pouvaient également perdre de l'eau de constitution à des températures inférieures à celles de leur décomposition tandis que les résultats de diffraction des RX ont indiqué que la structure primaire de Keggin était maintenue dans ces conditions. Ainsi, pour les hétéropoly-molybdates, cette perte d'eau de constitution s'effectue entre 320°C et 350°C [23-25].

D'un autre côté, la présence d'un contre-cation facilement réductible tel que l'argent, le cuivre ou bien le palladium abaisse nettement la température de dissociation de H_2 par l'HPA. Par ailleurs, une fois Pd^{2+} réduit en Pd^0 , ce métal peut également dissocier de façon homolytique H_2 . L'ajout de ces éléments Ag^+ , Cu^{2+} et Pd^{2+} permet d'activer l'hydrogène à basse température alors que l'hétéropolyacide seul ne peut le faire qu'à partir de 300°C ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) ou 350°C ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Les auteurs attribuent unanimement la capacité des sels d' Ag^+ , Cu^{2+} et Pd^{2+} à se réduire à plus basse température à la grande réductibilité de ces contre-cations présents dans l'HPA. Aussi, il est très probable dans le cas des HPA que les cations Ag^+ , Cu^{2+} et Pd^{2+} favorisent par leur réduction le départ d'oxygène de réseau et parallèlement la création de lacunes d'oxygène à basse température comme cela a déjà été proposé sur des oxydes mixtes à base de cuivre [26-27]. En effet, C. Lamonier et coll. [26-27] ont montré que la réduction sous H_2 entraînait la formation de lacunes d'oxygène par évacuation d'eau tandis que les résultats obtenus en thermoréduction sous H_2 ont mis en évidence que la présence du cuivre facilitait la réduction du solide à plus basse température. Etant donné que des caractérisations du degré d'oxydation du cuivre par XPS ont montré que cet élément se réduisait en Cu^+ et Cu^0 , l'équation de réduction du solide présentée ci-dessous a été déduite :



où \square est une lacune d'oxygène.

Par ailleurs, le sel neutre $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ comparé à $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ entraîne une augmentation beaucoup plus rapide de l'activité catalytique dans la réaction de conversion de l'isobutène + méthanol en MTBE ce qui reflète, selon les auteurs, la plus grande facilité de réduction des sels du type PMo_{12} par rapport aux sels de type PW_{12} [1]. De plus, selon M. Misono et coll. [28], la vitesse de formation de H_2O est plus rapide sur PMo_{12} que sur PW_{12} quand ces HPA sont réduits sous H_2 . Les composés molybdiques évacuent donc une quantité plus grande de l'hydrogène absorbé sous forme d'eau et forment ainsi une quantité de lacunes d'oxygène plus élevée. Etant donné que le molybdène est plus réductible que le tungstène [29-34], cet hétéroatome facilite en l'occurrence, en se réduisant, la formation plus rapide des lacunes anioniques.

Globalement, la bibliographie montre donc que la réduction de l'HPA entraîne la formation d'eau c'est-à-dire la création de lacunes d'oxygène tandis que parallèlement l'état réduit des HPA est indispensable pour générer l'activité catalytique ou l'améliorer nettement pour les réactions d'isomérisation, d'éthérification ou de conversion du méthanol en hydrocarbures.

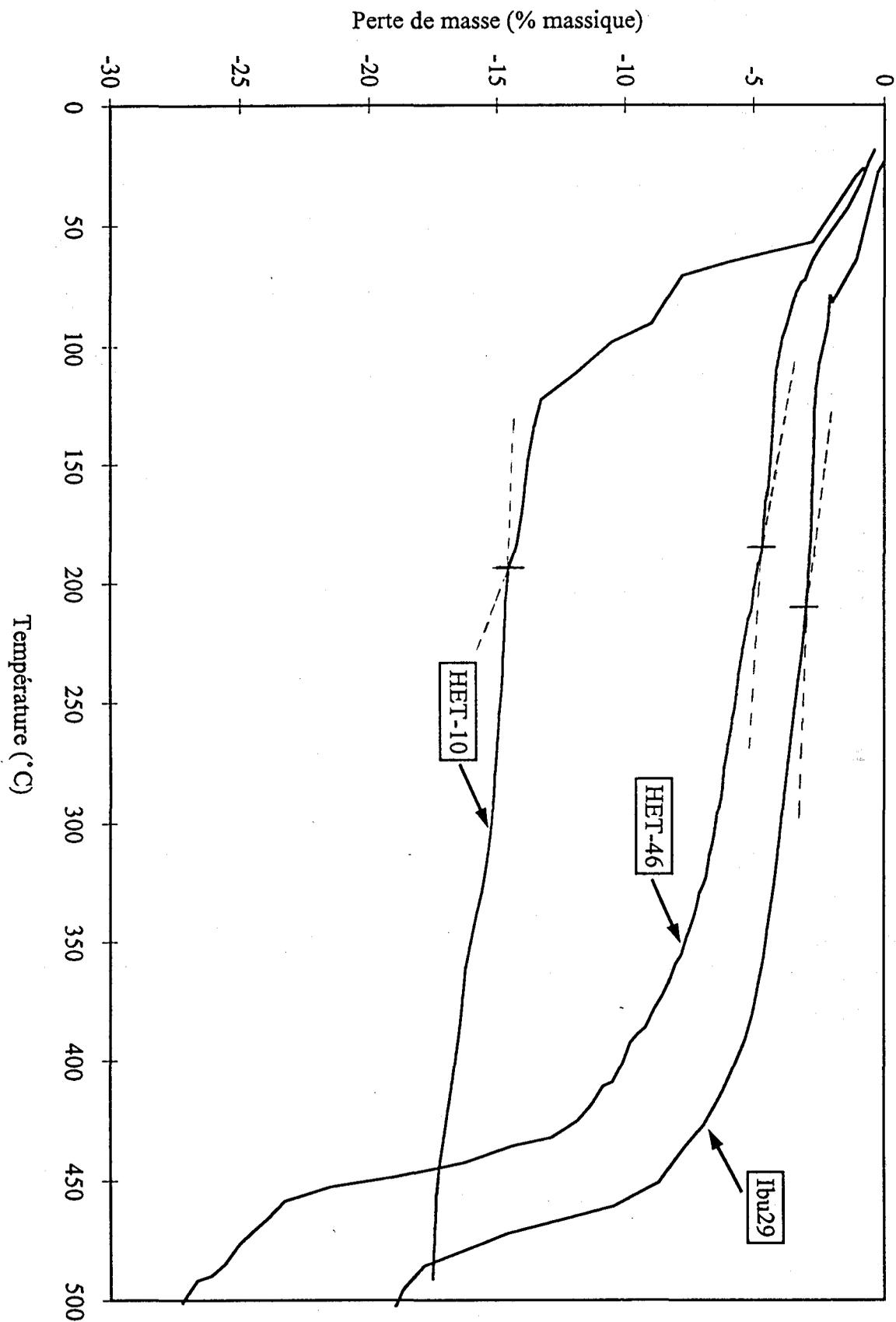
II.2. ETUDE DES HPA PAR THERMOREDUCTION SOUS H_2

Les thermoréductions sous H_2 sont effectuées au moyen d'une thermobalance électronique SARTORIUS constituée de deux nacelles en quartz, l'une contenant l'échantillon et l'autre la tare. Un régulateur permet une montée linéaire en température jusque 900°C tandis que l'acquisition et le traitement des données (pourcentage de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température) sont réalisés à l'aide d'un logiciel informatique.

Les thermoréductions sous H_2 ont été enregistrées avec une vitesse de montée en température de $360^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 500°C pour Ibu29 ($\text{Cs}_{1.6}(\text{NH}_4)_{2.5}\text{P}_{1.7}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.1}$), HET-46 ($\text{Ce}_{0.16}(\text{NH}_4)_{3.5}\text{P}_{1.3}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.2}$) et HET-10 ($\text{Ce}_{0.19}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{11}\text{V}_{1.0}$). Les courbes de thermoréduction sont présentées à la figure N°4.

En référence aux courbes d'ATG du chapitre III et d'une façon générale comme cela est spécifié dans la littérature [23-24], jusqu'à 200°C environ, les pertes enregistrées correspondent seulement au départ progressif de l'eau de cristallisation.

Fig. N°4 : Thermoréduction sous H₂ de HET-10, HET-46 et Ibu29 en fonction de la température



Les courbes de thermoréduction montrent, qu'à partir de 200°C, une perte d'eau due au départ d'oxygène du polyanion ainsi qu'une perte d'ammonium a lieu continuellement pour HET-46 jusqu'à 450°C et pour Ibu29 jusqu'à 470°C sans qu'aucun changement de pente ne soit enregistré sur la courbe dérivée de ces deux HPA. Ceux-ci ne semblent donc pas évoluer différemment jusqu'à ces températures avancées où la perte de masse comptée à partir de 200°C est pourtant élevée : pour HET-46 : 17.7 % et pour Ibu29 : 15.7 %. En revanche, dans le cas de HET-10, la perte de masse à partir de 250°C se poursuit sans changement de pente seulement jusqu'à 330°C-340°C, température à laquelle a lieu habituellement la perte de l'eau de constitution. Une seconde perte de masse a lieu néanmoins de 350°C environ jusqu'à 450°C et pourrait être assimilée à celle enregistrée pour HET-46 et Ibu29 jusqu'à 450°C ou 470°C. HET-10 perd toutefois de 250°C à 450°C seulement 3.5 % en poids ce qui est loin d'égaliser les pertes enregistrées pour les 2 autres HPA pour lesquels intervient la perte de masse due à l'évacuation de l'ammonium. Toutefois, le cérium présent en contre-cation dans HET-10 est introduit suivant la méthode passant par le sel de baryum et il est probable qu'il ne reste que des sulfates résiduels en impuretés. HET-46 et Ibu29 ont par contre leurs contre-cations introduits respectivement sous la forme de nitrate de cérium + chlorure d'ammonium et sous la forme de carbonate de césium + chlorure d'ammonium. Les carbonates sont éliminés sous forme de CO₂ au moment de l'ajout du contre-cation sous cette forme. Les nitrates et les chlorures restent pour leur part en impuretés. En admettant que ceux-ci sont totalement évacués entre 200-250°C et 450-470°C et en prenant en compte l'ammonium qui est aussi totalement éliminé dans cette gamme de température, la perte de masse réellement attribuable à la perte d'eau liée au départ d'oxygène du polyanion est pour HET-46 et Ibu29 respectivement 7.3 % et 9.7 %.

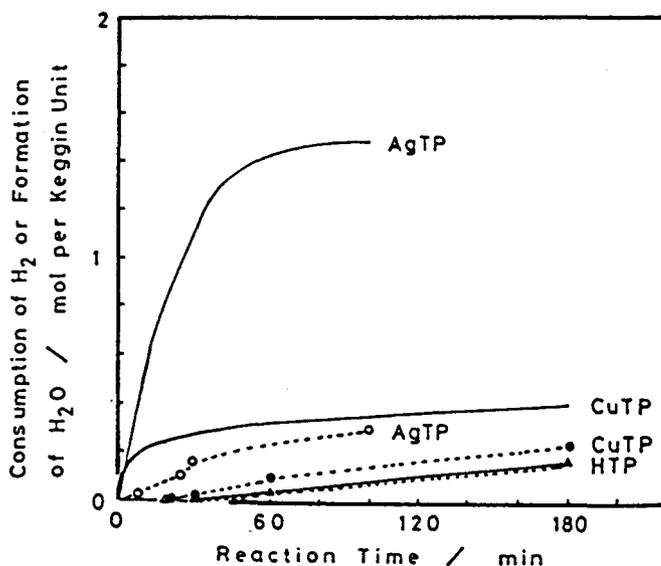
D'après la bibliographie [9][35], l'ammonium réduit en partie le catalyseur au moment de son évacuation. Aussi, la plus grande perte de masse constatée pour Ibu29 et HET-46 contenant de l'ammonium par rapport à HET-10 peut être due à l'effet réducteur supplémentaire de NH₄⁺ qui accélère in situ la vitesse de réduction de l'HPA. Ainsi, la quantité d'eau formée est plus élevée pour les composés qui contiennent de l'ammonium et suppose parallèlement que la création de lacunes d'oxygène est accrue.

III. ESPECES HYDROGENE EMMAGASINEES PAR LES HPA

III.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

T. Baba et coll. [2] ont mesuré la quantité d'hydrogène absorbée à 300°C par $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$, $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}$ et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en fonction du temps de traitement sous H_2 . La figure N°5 visualise les résultats obtenus.

Fig. N°5 : Quantité d'hydrogène consommée (ligne continue) et d'eau formée (ligne pointillée) à 300°C en fonction du temps de traitement sous H_2 (HTP : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; AgTP : $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; CuTP : $\text{Cu}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (d'après T. Baba et coll. [2])



Dans le cadre d'une autre étude, T. Baba et coll. [5] déterminent pour $\text{Ag}_3\text{PW}_{12} / \text{SiO}_2$ réduit sous 40 kPa à 215°C pendant 1 h une quantité d'hydrogène incorporé par le solide et n'ayant pas désorbée sous forme d'eau de 2.32 moles par mole de polyanion.

Ces auteurs [5] ont également suivi par RMN du proton, RX et IR l'évolution de $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ non réduit, réduit sous H_2 à 215°C puis réduit préalablement sous H_2 mais dont l'hydrogène a été évacué à 30°C avant l'enregistrement des spectres. Ils montrent ainsi que la chimisorption de H_2 par les HPA est "réversible" [5].

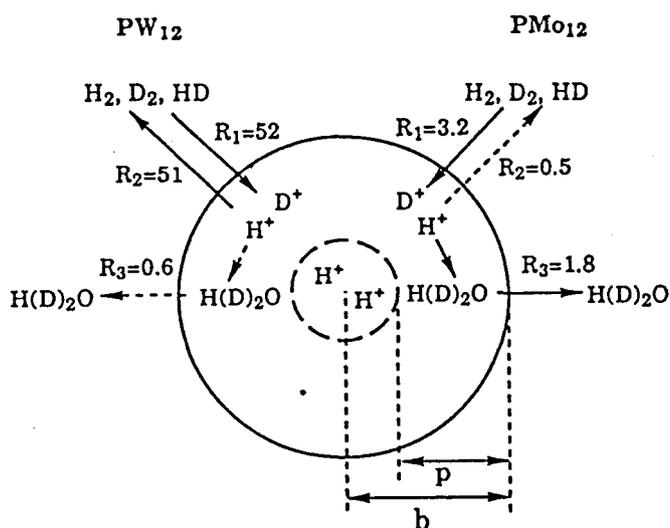
De plus, des mesures RMN du proton effectuées sur $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ indiquent que les espèces hydrogène générées au sein de l'HPA par réduction sous H_2 ont une plus grande mobilité que celle des protons présents initialement dans l'acide hétéropolytungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ de départ [5].

L'absorption d'hydrogène des sels d'HPA contenant les contre-cations Ag^+ , Cu^{2+} et Pd^{2+} commence à des températures qui sont inférieures à celles de l'hétéropolyacide de départ. Elles sont toutefois plus ou moins élevées suivant la nature du contre-cation. Ainsi, la consommation d'hydrogène commence à avoir lieu à partir de 100°C environ pour $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}$ et à partir de 200°C pour $\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}$ tandis qu'elle est observée seulement à partir de 300°C pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ [36]. Elle commence à un peu moins de 200°C pour $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ et $\text{Cu}_{1,5}\text{PW}_{12}$ alors qu'elle n'a lieu qu'à partir de 350°C pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Lorsque $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est supporté ou mélangé avec Pd sur charbon actif, l'absorption d'hydrogène commence selon E. Echigoya et coll. [36] à un peu moins de 200°C . M. Misono et coll. [17] constatent quant à eux, que les échantillons $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$ supportés sur Pd/C, sont déjà activés sous H_2 à température ambiante. Pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sur Pd/C, l'activation sous H_2 n'a lieu en revanche qu'à un peu moins de 300°C . Globalement, il apparaît par conséquent que la présence d'un contre-cation facilement réductible tel que l'argent, le cuivre ou bien le palladium abaissent nettement la température à laquelle l'HPA peut emmagasiner des espèces hydrogène.

Des différences de comportement notables existent entre les composés du type PW_{12} et PMo_{12} par rapport à la quantité d'hydrogène absorbée par les solides. En effet, les résultats de thermoréduction programmée montrent que les HPA mixtes au molybdène et au tungstène consomment une plus grande quantité d'hydrogène au cours de leur réduction. Ainsi, les courbes de thermoréduction programmée de $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}$ et $\text{Cu}_{1,5}\text{PMo}_{12}$ par rapport à $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ et $\text{Cu}_{1,5}\text{PW}_{12}$ [36] ainsi que la courbe de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [21] indiquent que les composés molybdiques présentent un pic d'absorption de l'hydrogène d'intensité beaucoup plus élevée. Celui-ci se situe toujours en dessous de 400°C et ne correspond pas selon J.B. Moffat et coll. [21] à la destruction de l'HPA. Les composés tungstiques ont en revanche un petit pic d'absorption autour de 400°C ou un peu au delà, de faible intensité comparé à celui des hétéropolymolybdates. Par ailleurs, les composés mixtes Mo-W [28] sont ceux qui absorbent la plus grosse quantité d' H_2 . En accord avec ce résultat, le taux de réduction par H_2 à 1 e⁻/U.K. et le taux de réoxydation par O_2 , à 350°C , sont les plus élevés pour PW_6Mo_6 par rapport à PMo_{12} , PW_{12} , PMo_{11}V et $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ [28]. Les échantillons, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$, supportés sur Pd/C sont par ailleurs contrairement à PW_{12} capables d'absorber H_2 dès la température ambiante [17].

M. Misono et coll. [28] tentent d'interpréter les différences de comportement des composés molybdiques et tungstiques. Dans cette optique, les vitesses de dissociation de H_2 en espèces hydrogène et de recombinaison des hydrogènes pour redonner H_2 ainsi que la vitesse de formation d'eau par réduction sous H_2 sur PMo_{12} et PW_{12} ont été évaluées à $300^\circ C$ au moyen de l'échange isotopique des hydrogènes par le deutérium. Cette étude montre que la dissociation de H_2 et la recombinaison des espèces hydrogène est beaucoup plus rapide sur PW_{12} que sur PMo_{12} . Le schéma présenté sur la figure N°6 a été proposé par les auteurs pour expliciter le phénomène.

Fig. N°6 : Vitesses des réactions de dissociation de H_2 , D_2 , HD (R_1 et R_2) et de formation de $H(D)_2O$ (R_3) ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) sur PMo_{12} et PW_{12} à 573 K . Le cercle intérieur représente le bulk et le cercle extérieur la surface de l'HPA (d'après M. Misono et coll. [28])



De plus, T. Baba et coll. [2] mettent en évidence par IR l'apparition de bandes dues à l'élongation de groupements O-D après que Ag_3PW_{12} ait été traité sous D_2 à la température de $300^\circ C$. Celles-ci disparaissent progressivement lorsque l'échantillon est exposé sous atmosphère de pyridine tandis que de nouvelles bandes relatives à l'espèce pyridinium sont observées. Ces résultats mettent donc en évidence la formation de groupements hydroxyles lorsque l'HPA est réduit sous H_2 . Ceux-ci proviennent de l'interaction de protons formés au cours de la réduction avec les oxygènes du polyanion. N. Mizuno [37] met également en évidence la formation de protons au cours de la réduction sous H_2 sur $H_3PMo_{12}O_{40}$ supporté sur Pd/C en corrélant l'évolution de l'intensité de la bande $\nu(OH)$ avec la quantité de pyridine absorbée par l'HPA. Ainsi, les auteurs proposent de façon unanime que les espèces hydrogène formées au cours de la réduction sont de type H^+ .

Toutefois, il a été mis en évidence que la réduction sous hydrogène entraînait la formation de deux types d'espèces hydrogène. En effet, T. Baba et coll. [38] observent en RMN du solide sur $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ réduit par H_2 trois pics relatifs à l'hydrogène dont celui dû à l'eau formée au cours de la réduction sous H_2 . Le pic à 6.4 ppm disparaissant avec l'introduction ou la suppression de H_2 est attribué à des hydrogènes de nature acide car il disparaît après traitement sous atmosphère de pyridine à 30°C pendant 30 min. Le pic à 9.3 ppm dont l'intensité diminue sous atmosphère de pyridine seulement après que le pic à 6.4 ppm ait disparu est également attribué par les auteurs à un autre type d'hydrogène protonique.

Pour mesurer la concentration en espèces hydrogène réactives pouvant être incorporées par les HPA, nous avons utilisé quant à nous une méthode de dosage dynamique. Dans la mesure où la nature exacte des espèces hydrogène n'a pas encore été déterminée pour les HPA, celles-ci sont évoquées par la suite sous la forme d'espèces H^* .

III.2. DETERMINATION DE LA TAILLE DES RESERVOIRS D'HYDROGENE DES HPA

III.2.1. Description de la méthode de dosage de H^*

La taille du réservoir d'hydrogène d'un solide est déterminée, sur un échantillon préalablement traité sous H_2 à température adéquate, en mesurant l'activité d'hydrogénation de l'isoprène sous flux d'hélium à 150°C. Le montage expérimental utilisé à cet effet a été décrit dans le détail au cours de travaux antérieurs [39].

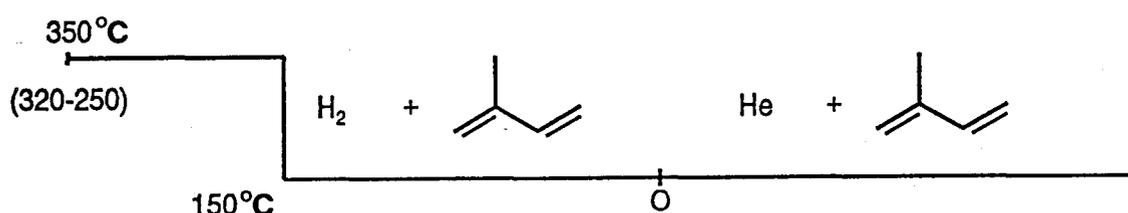
H_2 utilisé pour le prétraitement sous hydrogène et He utilisé au moment de la détermination de l'activité d'hydrogénation sont des gaz de très haute pureté : de type N 55 à 99.9995 %.

350 mg de catalyseur sont déposés sur le fritté d'un microréacteur en pyrex. L'HPA est préalablement réduit in situ sous hydrogène pendant une nuit (10 h environ) à la température de traitement généralement fixée à 350°C. La vitesse de montée en température est rapide et correspond à 360°C/h. Le prétraitement est effectué sous un débit d'hydrogène de 2 l/h à pression atmosphérique.

La température de prétraitement de 350°C sous H₂ a été choisie pour l'ensemble des HPA étudiés car elle correspond au maximum d'activité catalytique obtenu dans la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane.

Une fois l'échantillon réduit une nuit sous H₂, la température est amenée à 150°C. A ce stade, 7 torrs environ d'isoprène (2-méthyl 1,3-butadiène) mesurés précisément sont introduits avec le flux d'hydrogène qui n'a pas encore été coupé. Un prélèvement permet à ce moment de vérifier la capacité du catalyseur à hydrogéner sous H₂. Lorsque le flux d'hydrogène est remplacé par un flux de gaz inerte He, la stabilisation du signal du catharomètre, installé sur la ligne de flux, permet de s'assurer que la concentration de l'hydrogène résiduel est inférieure à 0.5 % après quelques minutes. A ce moment des prélèvements sont effectués régulièrement tout au long de la décroissance de l'activité catalytique jusqu'à ce que les espèces hydrogène extractibles soient complètement épuisées. Les prélèvements ont lieu au moyen de seringues à gaz au niveau du septum situé après le réacteur. L'analyse et la séparation de l'isoprène résiduel et des produits de réaction permet de calculer l'activité d'hydrogénation de l'isoprène ainsi que la répartition en % des différents produits de réaction pour chacun des prélèvements. Elle est réalisée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire squalane (diamètre : 0.2 mm, longueur : 100 m) montée dans un appareil C.P.G. équipé d'un détecteur F.I.D. La procédure expérimentale est résumée sur la figure N°7.

Fig. N°7 :



L'activité d'hydrogénation relative de l'isoprène est définie par le rapport de l'activité d'hydrogénation au temps t sur l'activité d'hydrogénation initiale au temps t = 0, l'intégration de la courbe exprimant l'activité d'hydrogénation relative HYD_{rel} en fonction du temps de consommation de H* permet de déterminer la concentration en espèces H* ou encore la taille du réservoir d'hydrogène. Pour plus de précisions, le cheminement précis suivi pour le calcul de la taille du réservoir d'hydrogène est détaillé à l'annexe III.

III.2.2. Résultats

La taille du réservoir d'hydrogène a été déterminée pour 4 HPA contenant l'ammonium : Ibu29, HET-46, HET-26 et HET-47 ainsi que pour HET-48 qui ne contient que le césium en contre-cation et pour HET-10 et HET-30 qui contiennent respectivement un des contre-cations Ce^{3+} ou Cu^{2+} . L'acide $H_4PMo_{11}VO_4$ (HET-2) a été aussi étudié à titre de comparaison.

Les résultats des mesures pour l'ensemble des échantillons après traitement préalable à 350°C sous H_2 sont donnés dans le tableau N°1 :

Tableau N°1 :

Nature de l'HPA	Composition / Mo	$[H^*]$ (10^3 mol.g^{-1})
Ibu29	$Cs_{1.6}(NH_4)_{2.5}P_{1.7}Mo_{11}V_{1.1}$	1.3
HET-46	$Ce_{0.16}(NH_4)_{3.5}P_{1.3}Mo_{11}V_{1.2}$	1.3
HET-26	$Ce_{0.09}(NH_4)_{3.5}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.0}$	1.1
HET-47	$Ce_{0.16}Cs_{1.65}(NH_4)_{2.0}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$	0.33
HET-2	$P_{1.4}Mo_{11}V_{1.2}$	0.001
HET-10	$Ce_{0.19}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.0}$	0.018
HET-30	$Cu_{0.5}P_{1.0}Mo_{11}V_{0.9}$	0.034
HET-48	$Cs_{1.8}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$	0.31

On constate clairement que les HPA sont capables de stocker des espèces hydrogène. De plus, ces espèces hydrogène H^* réactives et extractibles sont capables d'hydrogéner l'isoprène en absence d'hydrogène dans la phase gaz. Sans prétraitement sous H_2 , les espèces H^* n'existent pas, elles sont par conséquent différentes des groupements hydroxyles toujours présents dans le solide.

A titre de comparaison, nous avons répertorié dans le tableau N°2 la taille de réservoir d'hydrogène obtenue sur différents types de catalyseurs :

- MoS_2 massif et $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ utilisés pour divers procédés catalytiques faisant intervenir la réaction d'hydrogénation tel que l'hydrotraitement.

- Cu-Al-O, Cu-Cr-O et Cu-Zn-O utilisés dans l'hydrogénation sélective de composés organiques ainsi que dans la synthèse du méthanol à partir du mélange CO/H_2 [40-41].

Tableau N°2 :

Nature du catalyseur	MoS ₂ massique [14]	MoS ₂ /γAl ₂ O ₃ [13][15]	Cu-Al-O [16]	Cu-Cr-O [16]	Cu-Zn-O [16]
[H [*]] 10 ³ mol.g ⁻¹	0.075	1.6	7.2	13.0	17.9

Les résultats montrent que les HPA à base de molybdène que nous avons étudiés peuvent atteindre des tailles de réservoir d'hydrogène comparables à celles observées sur d'autres catalyseurs à base de molybdène mais dont la composition est de type sulfure. En effet, les meilleurs d'entre eux sont capables d'emmagasiner une quantité d'espèces H^{*} pratiquement équivalente à celle de MoS₂/γAl₂O₃. Par ailleurs, parmi les HPA que nous avons étudiés, Ibu29, HET-46, HET-26, HET-47 et HET-48 affichent les plus grandes tailles de réservoir d'hydrogène. Tous ces échantillons ont pour point commun de contenir soit l'ammonium, soit le césium ou bien les deux à la fois.

Le tableau N°3 ramène pour chacun des catalyseurs étudiés la concentration en espèces H^{*} par rapport à une mole de polyanion :

Tableau N°3 :

Nature de l'HPA	Ibu29	HET-46	HET-26	HET-47	HET-2	HET-10	HET-30	HET-48
[H [*]] mole/mole de polyanion	2.7	2.6	2.15	0.7	0.002	0.04	0.07	0.64

Les résultats obtenus sont tout à fait comparable à ceux proposés dans la littérature. En effet, T. Baba et coll. [2][5] ont évalué sur Ag₃PW₁₂/SiO₂ la quantité d'espèces hydrogène maintenue dans le solide à 2.32 moles par mole de polyanion.

Etant donné que la taille du réservoir d'hydrogène mesurée est la plus élevée sur Ibu29 et HET-46 et que ces deux HPA présentaient en thermoréduction sous H₂ la perte de masse se produisant jusqu'à 450-470°C la plus importante comparativement à HET-10, il semble en l'occurrence que la concentration en espèces hydrogène incorporées par le catalyseur soit fonction de la facilité du solide à perdre des oxygènes de réseau c'est-à-dire à créer des lacunes anioniques.

III.3. EVOLUTION DE $[H^*]$ AVEC LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT SOUS H_2

La taille du réservoir d'hydrogène a été mesurée à différentes températures de prétraitement qui sont 250°C, 320°C et 350°C sur les deux échantillons : HET-46 et Ibu29. Le chargement du catalyseur a été renouvelé à chacune des températures de réduction considérées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau N°4 ci-dessous:

Nature de l'HPA	T° de traitement sous H_2 H^* (10^3 mol.g^{-1})		
	250°C	320°C	350°C
Ibu29	0.04	1.2	1.3
HET-46	0	1.4	1.3

D'après ces résultats, il se pourrait qu'il existe un plateau en $[H^*]$ pour un traitement en température optimum de 320°C pour HET-46 et de 350°C pour Ibu29. Etant donné que la courbe dérivée de thermoréduction sous H_2 de HET-46 et Ibu29 montre que l'HPA évolue différemment à partir de 450°C ou 470°C où le changement de pente a lieu, l'HPA passe probablement à cette température dans une nouvelle phase. Cette dernière peut ne plus être réservoir d'hydrogène auquel cas le plateau où $[H^*]$ est optimum existe forcément dans cette hypothèse à une certaine température de traitement inférieure à 450 - 470°C mais des études complémentaires seraient nécessaires pour préciser ce point.

Le résultat important est que l'HPA commence à peine à emmagasiner des espèces H^* à partir de la température de prétraitement sous H_2 se situant autour de 250°C. La quantité emmagasinée est en revanche beaucoup plus importante à 320°C et 350°C. Or, selon les résultats obtenus dans le paragraphe I.2. par thermoréduction sous H_2 et en accord avec la littérature [23-25], le créneau de températures 320°C - 350°C est favorable pour les HPA à base de molybdène au départ de l'eau de constitution et donc à la création de lacunes d'oxygène dans le solide alors qu'une température inférieure à 250°C n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'évacuation d'eau de constitution c'est-à-dire la création de lacunes anioniques. Etant donné que Ibu29 et HET-46 affichent une concentration en espèces H^* non négligeable pour les températures de prétraitement de 320°C et 350°C alors que celle-ci est proche de 0 à 250°C, il apparaît en l'occurrence que la capacité du catalyseur à emmagasiner des espèces H^* soit dépendante de l'aptitude du solide à créer des lacunes anioniques.

Les résultats obtenus sont par conséquent tout à fait analogues à ce qui a été observé au laboratoire sur de nombreux catalyseurs oxydes et sulfures métalliques [11-16] pour lesquels la concentration en espèces H^* a été corrélée à la présence de lacunes anioniques dans le solide.

Plus précisément, il a été montré sur un catalyseur oxyde à base de cuivre : Cu-Cr-O (Cu/Cr = 1), préalablement traité sous hydrogène et connu comme réservoir d'hydrogène, que la première espèce hydrogène introduite dans le diène lors de la réaction d'hydrogénation provenait du solide et qu'elle était de type hydrure. L'introduction de H^- dans le diène est suivie ensuite de l'incorporation d'une espèce H^+ qui provient sous hélium + alkadiène de groupements hydroxyles du catalyseur [39][42]. Aussi, il a été proposé que sous hélium + alkadiène, la concentration en espèces hydrogène H^* correspondait pour la moitié à des espèces H^- et l'autre moitié à des espèces H^+ provenant de groupements OH. En effet, sur les oxydes métalliques, lors du prétraitement sous H_2 , des lacunes anioniques sont créées et des espèces hydrogène sont insérées dans le solide. Une rupture hétérolytique de H_2 faisant intervenir une lacune anionique et une espèce O^{2-} conduit à l'obtention d'une espèce H^- localisée dans la lacune anionique et à la formation d'un groupement hydroxyle OH [11-12]. De plus, la diffraction des RX, permettant des traitements "in situ" sous H_2 en température, a permis à C. Lamonier et coll. de montrer dans un oxyde à base de cuivre une corrélation entre l'insertion de l'hydrogène H^* et une expansion de la maille cristalline en accord avec la présence d'espèces H^- venant remplacer les espèces O^{2-} du réseau [26-27].

Par analogie aux oxydes métalliques décrits ci-dessus, la possibilité de présence d'espèces H^- dans les HPA réduits sous H_2 a été vérifiée par RX.

III.4. DIFFRACTION DES RX "IN SITU" SOUS H_2 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'appareil utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire éliminant la raie $K\beta$ du cuivre.

L'échantillon est déposé sur une plaque de platine reliée directement à un thermocouple. Cet ensemble reste fixe pendant l'enregistrement du spectre tandis que l'anticathode et le monochromateur se déplacent simultanément d'un angle θ sur l'ensemble du créneau 10-70° analysé.

Le détecteur est linéaire de type "PSD" (Position Sensitive Detector). Le programme de température (vitesse de chauffe, palier, prise de spectre) est réalisé sur l'ordinateur pilotant le diffractomètre.

Les gaz (H_2 , N_2) sous lesquels sont traités les échantillons sont de très grande pureté : à 99.9999 % et sont introduits avec un débit de 5 l/h.

La diffraction des rayons X in situ sous H_2 a été effectuée sur les 2 HPA cristallisés dans la structure cubique : HET-46 et Ibu29. Les spectres ont été enregistrés en fonction de la température après que l'échantillon ait été traité une demi-heure sous H_2 à chaque température T. La vitesse de montée en température est toujours choisie égale à $360^\circ C/h$. L'évolution des spectres avec l'augmentation de la température de traitement sous H_2 est présentée dans le cas de HET-46 à la figure N°8.

Une analyse précise des spectres montre que les raies sont déplacées très légèrement à $250^\circ C$ mais de façon beaucoup mieux marquée à partir de $300^\circ C$ vers les 2θ plus faibles. Le déplacement est visualisé sur l'échantillon HET-46 au niveau de la raie située en 2θ autour de $36,2^\circ$ à $250^\circ C$ et $350^\circ C$ par rapport à $27^\circ C$ sur la figure N°9.

Cette évolution pourrait être attribuée à la dilatation avec la température de la plaque de platine supportant les échantillons. Afin de s'affranchir de ce paramètre, un enregistrement a donc été d'abord effectué à $27^\circ C$ après 30 min sous H_2 . L'échantillon est ensuite amené à la température T désirée, laissé 30 min sous H_2 puis refroidi à $27^\circ C$ où l'enregistrement du spectre a réellement lieu. Ainsi, il a été vérifié que les raies relatives au platine coïncidaient exactement entre le spectre de départ à $27^\circ C$ et le spectre après retour de la température T à $27^\circ C$ (cf. fig. N°9). Le déplacement des raies relatives à la structure cubique de l'HPA vers les plus faibles valeurs de 2θ entre les 2 spectres à $27^\circ C$ n'est pas dû par conséquent à la dilatation de la plaque de platine. Celui-ci résulte uniquement du traitement sous H_2 à différentes températures.

Les graphes de la figure N°10 présentent pour les 2 HPA étudiés : HET-46 et Ibu29 l'évolution des écarts en 2θ en fonction de la température de prétraitement pour les raies positionnées autour de $26,3^\circ$, $30,7^\circ$ et $36,2^\circ$ ($\Delta 2\theta =$ position avant traitement sous H_2 - position après traitement sous H_2).

Des spectres de diffraction des RX ont également été enregistrés pour HET-48 à $350^\circ C$ après 1h30 et 2h sous H_2 afin de s'assurer que le déplacement des raies vers les plus faibles valeurs de 2θ observé pour Ibu29 et HET-46 n'est pas forcément lié à la présence

Fig. N°8 : Spectres RX de HET-46 en fonction de la température de traitement sous H₂ (enregistrés après retour de la température à 27°C)

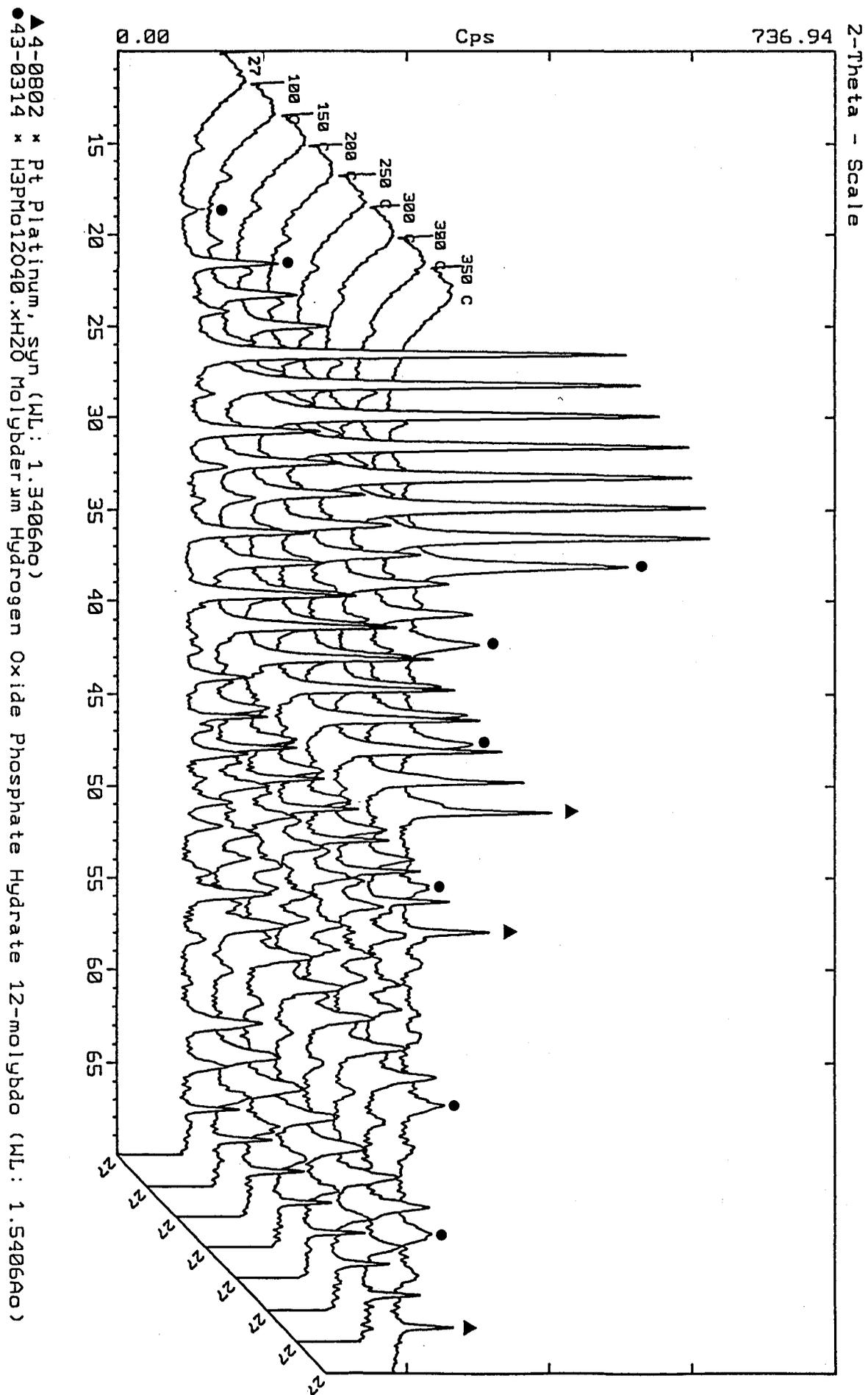


Fig. N°9 : Visualisation du déplacement des raies de HET-46 vers les plus faibles valeurs de 2θ après traitement sous H₂ à 350°C

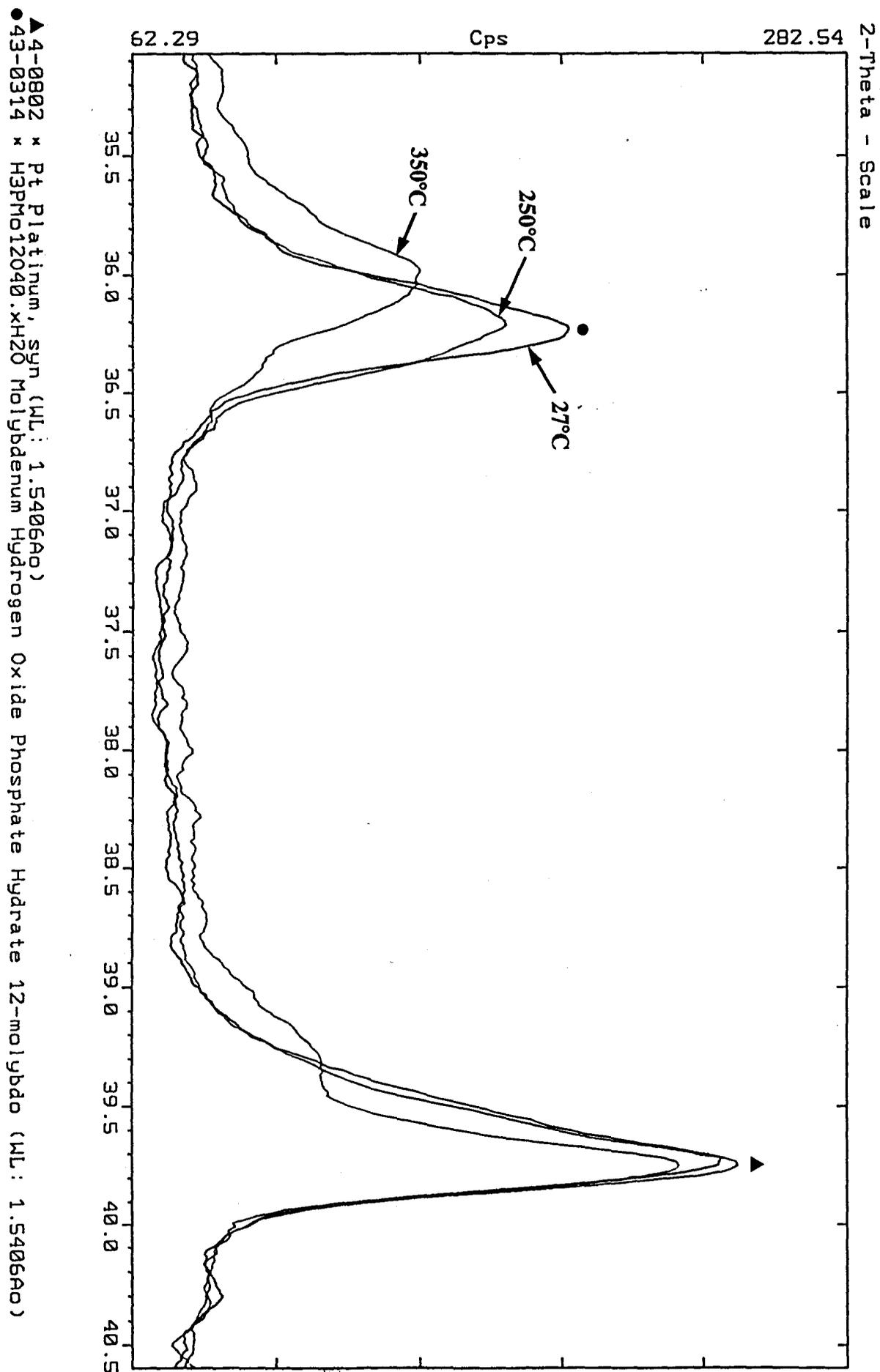
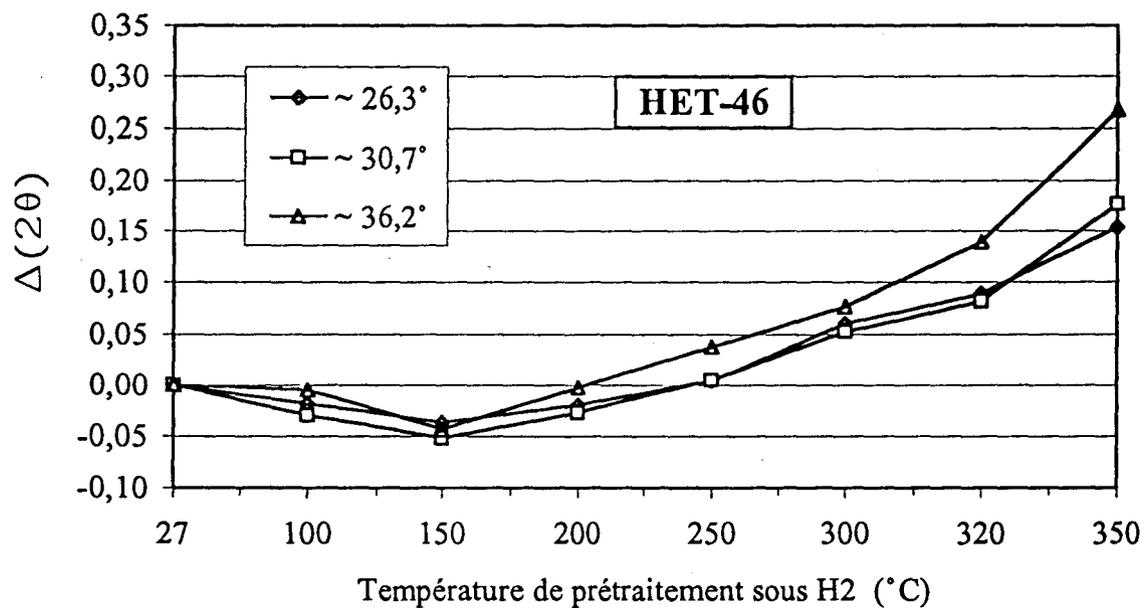
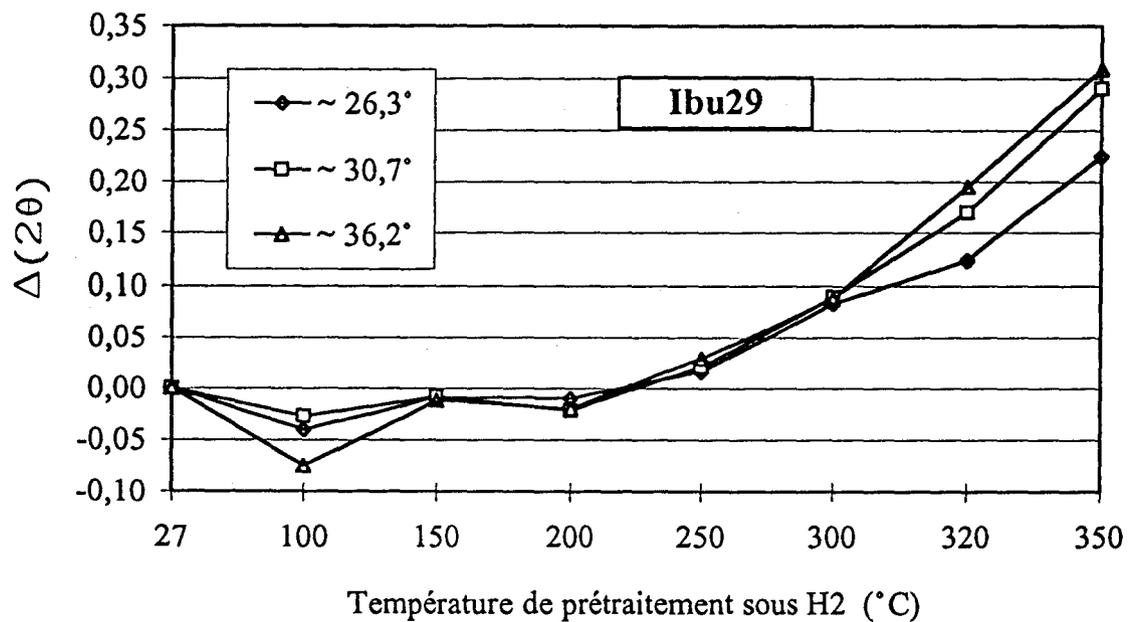


Fig. N°10 : Déplacements des raies en 2θ en fonction de la température de prétraitement sous H_2



d'ammonium dans ces deux HPA. Le tableau N°5 regroupe les déplacements en 2θ enregistrés pour HET-48 sur les 3 raies positionnées autour de 26.2° , 30.4° et 35.7° ($\Delta 2\theta$ = position avant traitement sous H_2 - position après traitement sous H_2) :

Tableau N°5 :

Durée sous H_2 à $350^\circ C$	HET-48		
	$2\theta \sim 26.2$	$2\theta \sim 30.4$	$2\theta \sim 35.7$
1 h30	0.005	0.05	0.04
2h	0.06	0.10	0.16

En diffraction des RX, le déplacement des raies vers les plus petites valeurs de 2θ correspond à une augmentation du paramètre de maille et le phénomène inverse à une diminution de ce paramètre. De plus, les pics sortant à plus hautes valeurs de 2θ présentent d'une façon générale des déplacements plus importants sur toute la gamme de température. Ainsi, les graphes de la figure N°10 mettent en évidence un retrécissement de la maille cubique de la température ambiante jusqu'à $200-250^\circ C$. Celui-ci peut-être occasionné par le départ de l'eau de cristallisation ou bien comme le suggère C. Lamonier [27] par un début de création de lacunes d'oxygène par déshydroxylation sur des catalyseurs oxydes. Au delà de $250^\circ C$, le paramètre de maille croît avec la température et de façon d'autant plus importante que la température est élevée. Pour une température de traitement sous H_2 supérieure à $350^\circ C$ ou bien au delà d'une durée de 1h30 à $350^\circ C$, le phénomène ne peut plus être observé pour Ibu29 et HET-46 car ces échantillons s'amorphisent. HET-48 s'amorphise également lorsqu'il est laissé un peu plus de 2h sous H_2 à $350^\circ C$.

Le rayon de l'ion hydrure (2.08 \AA) est plus élevé que celui de l'ion O^{2-} (1.40 \AA)[43]. Aussi, de manière tout à fait analogue à ce qui a été observé par C. Lamonier et coll. sur les oxydes réservoirs d'hydrogène Ce-Cu-O, Ce-Ni-O, Al-Ni-O et Ce-Al-Ni-O [26-27], les résultats obtenus en diffraction des RX sous H_2 sont en très bon accord avec la capacité des HPA à emmagasiner une certaine quantité d'espèces hydrures H^- à l'intérieur des lacunes d'oxygène. Par ailleurs, l'élargissement de la maille indique que les espèces hydrures commencent à s'insérer dans les lacunes d'oxygène seulement à partir de $250^\circ C$. Ce résultat s'accorde précisément avec la détermination des tailles de réservoirs d'hydrogène en fonction de la température de prétraitement et confirme par conséquent que la taille du réservoir d'hydrogène est bien dépendante de la capacité de l'HPA à créer des lacunes anioniques. De plus, cette corrélation confirme que les HPA sont effectivement capables tels que les oxydes métalliques [11-12] d'incorporer des espèces hydrures à l'intérieur de lacunes d'oxygène. Néanmoins, il ne faut pas négliger l'augmentation du

paramètre de maille au delà de 250°C due à la réduction des cations Mo^{6+} en Mo^{5+} pour lequel le rayon ionique est plus important. Toutefois, il est exclu que ce phénomène explique à lui seul l'élargissement de la maille cristalline car une taille de réservoir d'hydrogène non négligeable a bien été mesurée sur les HPA étudiés.

D'après la littérature sur les HPA réduits sous H_2 , T. Baba et coll. [2] montrent clairement que les hétéropolytungstates contenant les contre-cations Ag^+ et Cu^{2+} emmagasinent une certaine quantité d'espèces hydrogènes. En effet, seulement une partie des hydrogène absorbés par le solide se combine partiellement à la température de 300°C avec les oxygènes de pont du polyanion pour former de l'eau. De plus, des analogies sont remarquables entre les phénomènes évoqués dans la littérature sur ces HPA réduits sous H_2 et ceux observés pour les solides oxydes et sulfures connus comme réservoirs d'hydrogène où H^* est pour une moitié des espèces hydrures et pour l'autre moitié des espèces protoniques. En effet, sur les catalyseurs oxydes à base de cuivre : Cu-Cr-O, Cu-Al-O, Cu-Zn-O et sulfures de molybdène : MoS_2 , $\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ [11-16], lorsque les espèces H^* sont consommées par l'isoprène et que le catalyseur est à nouveau traité sous H_2 même à température ambiante, la taille du réservoir d'hydrogène à nouveau mesurée est identique à la première détermination. La capacité du catalyseur à emmagasiner H^* est par conséquent totalement "réversible" [16]. Dans le cas des HPA, T. Baba et coll. [5] ont suivi par RMN du proton, RX et IR l'évolution de $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ non réduit, réduit sous H_2 puis réduit préalablement sous H_2 mais dont l'hydrogène a été évacué avant l'enregistrement des spectres et montrent aussi que la chimisorption de H_2 par les HPA est "réversible" [5]. D'autre part, il a été montré que les espèces hydrogène emmagasinées par les catalyseurs oxydes à base de cuivre ou sulfures de molybdène diffusent très rapidement de la masse vers la surface [11-16]. Parallèlement, des mesures RMN du proton effectuées sur $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}$ indiquent que les espèces hydrogène générées au sein de l'HPA par réduction sous H_2 ont une plus grande mobilité que celle des protons présents initialement dans l'acide hétéropolytungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ de départ [5]. Enfin, il a été montré par IR que $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [2] et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur Pd/C [37], après avoir été réduits sous H_2 , présentaient des groupements hydroxyles OH de la même façon que les oxydes métalliques [39][42] en possèdent.

Toutes ces analogies laissent entendre par conséquent que les espèces hydrogène mises en évidence pour les catalyseurs oxydes métalliques sont de même nature que les espèces hydrogène présentes dans les HPA réduits sous H_2 . La diffraction des RX sur les HPA que nous avons étudiés confirme la formation d'une partie des espèces H^* sous la forme d'ion hydrures H^- venant se positionner à l'intérieur des lacunes d'oxygène. Toutes ces informations vont donc dans le sens d'une dissociation hétérolytique de H_2 sur les

lacunes anioniques que possède l'HPA en réduction sous H_2 . Ainsi, H^- est arraché par une lacune d'oxygène tandis qu'un oxygène O^{2-} se situant à proximité de la lacune accapare le proton pour former un groupement hydroxyle.

Aussi, dans la littérature, l'attribution des espèces hydrogène à des protons pour l'ensemble des auteurs ayant travaillé sur les HPA en réduction sous H_2 jusqu'à maintenant correspond à une vue limitée des phénomènes qui se produisent. En effet, les groupements hydroxyles mis en évidence par IR ne représentent vraisemblablement qu'une moitié des espèces hydrogène existantes dans l'HPA dans la mesure où ils correspondent uniquement aux protons issus de la dissociation hétérolytique de H_2 sur les lacunes anioniques.

T. Baba et coll. [38] observent en RMN du solide pour $Ag_3PW_{12}O_{40}$ réduit sous H_2 trois pics relatifs à l'hydrogène. Le premier pic à 4.1 ppm correspond à l'eau formée au cours de la réduction. Le second à 6.4 ppm est relatif à des hydrogènes de nature acide car il disparaît après traitement sous atmosphère de pyridine à 30°C pendant 30 min ainsi qu'avec l'introduction ou la suppression de H_2 . Le dernier pic à 9.3 ppm voit en revanche son intensité diminuer sous atmosphère de pyridine seulement après que le pic à 6.4 ppm ait disparu. Il correspondrait pour les auteurs à un autre type de protons. Toutefois, comme les espèces hydrogène emmagasinées par les HPA semblent être à la fois de nature H^+ et H^- , il est envisageable que le pic identifiée à 9.3 ppm soit relatif à une espèce hydrure H^- qui une fois les protons consommés vient réagir à son tour avec la pyridine en libérant les e^- sur le polyanion pour donner un proton.

Dans le cas des HPA, les lacunes d'oxygène formées à partir d'une certaine température et par réduction du solide à cette température en évacuant de l'eau sont donc capables à l'instar des oxydes et sulfures métalliques [11-16][39][42] de dissocier hétérolytiquement H_2 . Les oxygènes terminaux ou les oxygènes de pont peuvent constituer par ailleurs des O^{2-} capables d'accaparer H^+ .

IV. MECANISME D'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE

Nous nous proposons d'analyser dans cette partie les facteurs pouvant influencer la première étape d'activation de l'isobutane en isobutène qui est l'étape limitante dans l'oxydation sélective de l'isobutane en AMA.

IV.1. COMPARAISON ENTRE $[H^*]$ ET L'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE

Des analogies existent entre les HPA réduits sous hydrogène et les HPA testés dans l'oxydation sélective de l'isobutane. En effet, pour cette dernière réaction, la conversion commence à devenir intéressante à la température de test de 320°C c'est-à-dire à la température où il y a création de lacunes par perte de l'eau de constitution tandis que les HPA présentent les plus grosses tailles de réservoir d'hydrogène autour de cette température.

Par ailleurs, la couleur bleu-vert foncé après test des HPA que nous avons étudiés montre que ceux-ci travaillent dans les conditions d'oxydation sélective de l'isobutane en AMA dans un état réduit. Parallèlement, comme nous venons de le montrer, la réduction de l'HPA entraîne la formation de lacunes anioniques.

De plus, nous avons montré que la concentration en espèces H^* des HPA est fonction de la concentration en lacunes anioniques du solide. De ce fait, la comparaison de la concentration en espèces H^* avec les conversions obtenues dans l'oxydation sélective de l'isobutane en AMA peut être représentative de la capacité du catalyseur à activer la molécule d'isobutane. Dans cette optique, le tableau N°6 compare la taille du réservoir d'hydrogène obtenue avec les conversions à 320°C et 350°C des HPA étudiés :

Tableau N°6 :

Nature de l'HPA	Composition / Mo	$[H^*]$ traité sous H_2 à 350°C (10^3 mol.g^{-1})	Conv. iC_4H_{10} (%)	
			320°C	350°C
Ib29	$Cs_{1.6}(NH_4)_{2.5}P_{1.7}Mo_{11}V_{1.1}$	1.3	7.6	10.6
HET-46	$Ce_{0.16}(NH_4)_{3.5}P_{1.3}Mo_{11}V_{1.2}$	1.3	4.9	6.8
HET-26	$Ce_{0.09}(NH_4)_{3.5}P_{1.2}Mo_{11}V_{1.0}$	1.1	4.2	5.4
HET-47	$Ce_{0.16}Cs_{1.65}(NH_4)_{2.0}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$	0.33	10.0	10.7
HET-2	$P_{1.4}Mo_{11}V_{1.2}$	0.001	2.6	5.3
HET-10	$Ce_{0.19}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.0}$	0.018	2.0	5.9
HET-30	$Cu_{0.5}P_{1.0}Mo_{11}V_{0.9}$	0.034	2.3	6.7
HET-48	$Cs_{1.8}P_{1.1}Mo_{11}V_{1.1}$	0.31	1.6	2.2

A température de test de 320°C, les HPA dont la taille du réservoir d'hydrogène est faible : HET-2, HET-10 et HET-30 présentent une activité assez faible dans l'oxydation sélective de l'isobutane tandis que les HPA dont la taille de réservoirs d'hydrogène est élevée : Ibu29, HET-26, HET-46 et HET-47 présentent des activités plus élevées. HET-48 constitue toutefois une exception à ces tendances car il présente une taille de réservoir d'hydrogène non négligeable alors qu'il affiche une faible activité dans l'oxydation sélective

de l'isobutane. A 350°C, la taille du réservoir d'hydrogène de HET-2, HET-10 et HET-30 croît dans le même sens que l'augmentation de la conversion en isobutane. Les tendances observées à 320°C sont cependant moins évidentes lorsque l'on considère la comparaison de HET-26 et HET-46 avec HET-30, HET-10 et HET-2. HET-48 constitue d'autre part toujours une exception.

Cependant, la concentration en espèces H^* n'est présentée que pour une température de traitement T de 350°C sous H_2 . Sachant qu'il existe une évolution de la concentration en espèces H^* en fonction de la température T , il faudrait effectuer la comparaison au vu des courbes d'évolution (H^* en fonction de T) et connaître la position de l'optimum (s'il y en a un) pour chacun des solides. En effet, il n'y a vraisemblablement pas de correspondance directe entre l'état de réduction sous H_2 à 350°C et sous isobutane + O_2 à 350°C.

Aussi, même si les analogies entre $[H^*]$ et la conversion d'isobutane ne sont pas évidentes, il n'existe déjà pas en général de corrélation directe entre l'activité d'hydrogénation et la concentration en espèces H^* . En effet, quelques corrélations ont pu être observées seulement sur des échantillons d'une même série c'est-à-dire par exemple des catalyseurs contenant les mêmes éléments mais dont la concentration varie pour l'un d'entre eux. Aussi, il est difficile de vouloir saisir des analogies franches entre $[H^*]$ et la conversion obtenue dans l'oxydation sélective de l'isobutane.

Par ailleurs, le manque de corrélation nette entre $[H^*]$ et la conversion d'isobutane s'explique aussi de toute évidence par la nature différente des réactions d'activation de H_2 et d'activation de l'isobutane. En effet, l'activation de H_2 prend en compte l'ensemble de la masse de l'HPA car les espèces H^* peuvent diffuser rapidement de la surface vers l'intérieur du solide. La conversion en isobutane suppose en plus de l'abstraction de l'hydrogène de l'hydrocarbure, la désorption préalable des produits de réaction avant qu'il y ait activation d'une nouvelle molécule d'isobutane.

De plus, la conversion en isobutane fait intervenir l'oxydation sélective de l'hydrocarbure et nécessite vraisemblablement des sites catalytiques plus spécifiques. Elle peut être également accrue avec l'augmentation de la vitesse de réoxydation de l'HPA.

Enfin, la concentration en espèces H^* ne reflète pas seulement la facilité du catalyseur à former des lacunes anioniques capables d'activer la liaison C-H de l'isobutane mais également la capacité de la structure du solide à stabiliser ces lacunes anioniques sans que cette dernière ne vienne pour autant à s'écrouler. En effet, des études réalisées sur MoS_xH_y [14] et sur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ [13][44] ont montré que lorsque la structure

réservoir d'hydrogène commençait à s'écrouler, $[H^*]$ décroissait fortement jusqu'à s'annuler totalement. Dans ce cas, à 350°C, même si HET-26 et HET-46 ne présentent pas une activité plus élevée que celle de HET-30, HET-10 et HET-2, ces HPA, plus gros réservoirs d'hydrogène, ont cependant l'avantage, de la même manière qu'Ibu29, HET-47 et HET-48, de stabiliser plus largement les lacunes anioniques qu'ils possèdent.

I.N. Staroverova et coll. [45-46] montrent en régime catalytique MACO ---> AMA que les contre-cations NH_4^+ , Cs^+ et K^+ limitent dans le temps la réductibilité de l'HPA et que cette particularité a l'avantage d'augmenter la stabilité du catalyseur en durée de vie. D'après les résultats ci-dessus, étant donné que la réduction de l'HPA suppose la formation de lacunes d'oxygène, les cations Cs^+ et NH_4^+ peuvent avoir pour rôle de stabiliser un état lacunaire après plusieurs heures de test. Aussi, les HPA contenant Cs^+ et NH_4^+ sont plus stables à température de test plus élevée et en durée de vie. Par ailleurs, lorsqu'ils sont soumis aux conditions de prétraitement sous H_2 , ils conservent aussi plus facilement leur structure ce qui justifie la taille de réservoir d'hydrogène plus élevée de ces HPA.

Selon I.N. Staroverova et coll. [45-46], l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ et les sels monosubstitués de Na^+ et Li^+ ont en revanche une activité catalytique qui décroît assez rapidement en fonction du temps sous régime réactionnel MACO ---> AMA. De plus, ces HPA ont une concentration en espèces réduites Mo^{5+} qui croît continuellement dans le temps indiquant que le solide est toujours de plus en plus réduit. La réduction étant associée à la formation de lacunes anioniques, le nombre de lacunes d'oxygène issues de la réduction par la MACO augmenterait donc régulièrement au fil des heures de test jusqu'au stade où la structure ne puisse plus les stabiliser. A ce moment, la structure commencerait à s'écrouler et pourrait entraîner une baisse régulière de l'activité catalytique.

La faible taille de réservoir d'hydrogène observée sur HET-30, HET-10 et HET-2 pourrait être due au fait que ces HPA sous H_2 après une nuit ne peuvent pas se stabiliser. Aussi, il serait intéressant d'étudier des HPA supportés.

Globalement, une taille élevée de réservoir d'hydrogène pourrait donc traduire non seulement la capacité du catalyseur à activer l'isobutane mais également la possibilité d'obtenir une conversion stable à température de test plus élevée ou en durée de vie.

IV.2. ANALYSE RX

Les spectres de diffraction des RX enregistrés sur tous les HPA cristallisés dans la structure cubique avant test et après test d'isobutane à température ambiante mettent en évidence une augmentation du paramètre de maille de certains échantillons après que ceux-ci aient été testés dans les conditions de l'activation de l'isobutane. Les autres HPA sont amorphes après test. Le tableau N°7 indique l'évolution de la position des 3 raies intenses situées en 2θ autour de 26° , 30.5° et 35° entre le spectre enregistré avant test et celui enregistré après test ($\Delta 2\theta = \text{position avant test} - \text{position après test}$).

La détermination des $\Delta(2\theta)$ indique dans le cas de HET-48 que les raies se déplacent après test vers les valeurs plus élevées en 2θ mettant ainsi en évidence un rétrécissement de la maille cristalline au cours du test catalytique. HET-25 manifeste tout juste un déplacement des raies vers les plus faibles valeurs de 2θ auquel cas le paramètre de maille a seulement faiblement augmenté. Tous les autres HPA affichent un élargissement notable de la maille cristalline. Ces derniers ont pour point commun d'avoir la totalité des protons résiduels substitués par l'ammonium. NH_4^+ apparaît donc être lié à ce phénomène. HET-25 qui n'a qu'une partie de ses protons résiduels remplacés par l'ammonium présente d'ailleurs une augmentation du paramètre de maille beaucoup moins bien marquée tandis que HET-48 qui ne contient pas d'ammonium évolue dans le sens inverse. Tel que cela a été proposé par C. Lamonier [26-27], un élargissement du paramètre de maille pourrait être significatif de l'incorporation de l'espèce hydrure H^- par le solide. De plus, NH_4^+ est évacué au cours du test catalytique à la température de 320°C - 350°C où les lacunes anioniques sont créées dans l'HPA tandis que l'évacuation de ce composé entraîne une réduction "in situ" de l'HPA créant des lacunes supplémentaires dans le solide. De ce fait, il est compréhensible que les HPA contenant de l'ammonium aient une possibilité plus grande d'emmagasiner au cours du test catalytique des espèces H^- . Celles-ci peuvent provenir aussi bien de la dissociation des liaisons C-H de l'isobutane que de l'évacuation de NH_4^+ en N_2 où une partie des protons et électrons libérés peut se retrouver à l'état d' H^- venant s'insérer dans les lacunes anioniques.

On peut s'étonner que des ions hydrures H^- soient maintenus dans le solide après que l'HPA testé ait été remis à l'air. Toutefois, les catalyseurs réservoirs d'hydrogène, remis à l'oxygène de l'air, réagissent de façon très exothermique pour donner de l'eau qui peut bloquer très rapidement les lacunes anioniques de surface. Aussi, la surface du solide peut être très vite passivée alors que H^- englobé dans la masse du catalyseur n'a pas eu le temps de réagir à son tour. Comme les HPA possèdent déjà beaucoup de groupements hydroxyles, ce phénomène pourrait expliquer en l'occurrence que les espèces H^- sont maintenues dans l'HPA après test quand celui-ci est remis à l'air.

Tableau N°7 :

Nom de l'HPA	Composition / Mo avant test	Position en 2 θ des 3 raies avant test	Position en 2 θ des 3 raies après test	$\Delta(2\theta)$
HET-48	Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	26.16	26.22	- 0.06
		30.28	30.30	- 0.02
		35.66	35.73	- 0.07
HET-25	(NH ₄) _{1.0} Ce _{0.07} P _{1.15} Mo ₁₁ V _{1.0}	26.51	26.50	+ 0.01
		30.68	30.74	- 0.05
		36.14	36.10	+ 0.04
HET-49	(NH ₄) ₄ P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.1}	26.58	26.46	+ 0.12
		30.78	30.64	+ 0.14
		36.25	36.08	+ 0.17
HET-26	(NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	26.62	26.40	+ 0.22
		30.81	30.60	+ 0.21
		36.28	35.98	+ 0.30
HET-46	(NH ₄) _{3.5} Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	26.61	26.44	+ 0.17
		30.80	30.64	+ 0.16
		36.27	36.06	+ 0.21
Ibu29	(NH ₄) _{2.5} Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	26.38	26.16	+ 0.22
		30.54	30.27	+ 0.27
		35.94	35.65	+ 0.29
HET-47	(NH ₄) _{2.0} Ce _{0.16} Cs _{1.65} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	26.39	26.16	+ 0.23
		30.52	30.29	+ 0.23
		35.99	35.66	+ 0.33
HET-50	(NH ₄) _{1.5} Cu _{0.6} Cs _{1.7} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.1}	26.34	26.10	+ 0.24
		30.49	30.21	+ 0.27
		35.87	35.59	+ 0.28

Des mesures en diffraction des rayons X ont été faites sur HET-48 et Ibu29, ce dernier composé contenant en plus de HET-48 de l'ammonium en substitution totale des protons résiduels de l'HPA. Ces mesures sont menées sous gaz inerte (N₂) en fonction de la durée d'évacuation de NH₄⁺ à 350°C et sont réalisées dans l'objectif de voir si le départ de l'ammonium peut entraîner l'incorporation d'une partie des espèces H⁻ comme cela a été observé sur les HPA contenant NH₄⁺ après test dans l'oxydation sélective de

l'isobutane en AMA. Les variations en 2θ à 350°C sont présentées dans le tableau N°8 pour les 3 raies intenses se situant autour de 26.3°, 30.3° et 35.7° ($\Delta 2\theta$ = position avant traitement sous H₂ - position après traitement sous H₂) :

Tableau N°8 :

		Nombre d'heures sous N ₂ à 350°C			
		30 min	5h 30min	10h 30min	15h 30min
Ibu29	2 θ ~ 26.3°	0.14	0.18	0.18	0.19
	2 θ ~ 30.3°	0.11	0.20	0.21	0.21
	2 θ ~ 35.7°	0.16	0.19	0.24	0.28
HET-48	2 θ ~ 26.3°	0.00	0.00	0.02	0.01
	2 θ ~ 30.3°	0.01	0.00	0.02	0.02
	2 θ ~ 35.7°	- 0.01	0.01	0.00	0.01

* : incertitude sur $\Delta(2\theta) = 0.02$

Ces résultats montrent que des espèces H⁻ sont formées au cours de l'oxydation de NH₄⁺ en N₂ et que celles-ci sont incorporées dans le solide à l'intérieur de lacunes d'oxygène. De plus, si l'on compare pour Ibu29 l'élargissement du paramètre de maille après évacuation de l'ammonium avec celui mesuré après test dans l'oxydation sélective de l'isobutane en AMA, en tenant compte de l'incertitude sur la mesure, il se pourrait qu'une quantité un peu plus importante d'espèces H⁻ soit incorporée pour ce dernier cas par rapport à la quantité d'H⁻ provenant du départ de NH₄⁺ en N₂. Ainsi, une petite partie des H⁻ peut provenir, après test en oxydation sélective de l'isobutane en AMA, de la dissociation hétérolytique de la liaison C-H du carbone tertiaire de l'isobutane. Néanmoins, la taille du réservoir d'hydrogène pourrait rester la même car elle correspond à la capacité du solide à stocker ces espèces. Sachant qu'en cours de test, le solide est en régime dynamique, certaines espèces H⁻ peuvent réagir avec O₂ quand d'autres H⁻ sont arrachés de l'isobutane.

Sur HET-48, qui ne contient pas d'ammonium, la diffraction des rayons X ne met pas en évidence l'incorporation d'espèces H⁻ sous N₂. Toutefois, le faible retrécissement du paramètre de maille observé pour ce catalyseur après test d'isobutane laisse entendre tel que le suggère C. Lamonier et coll. [26-27] la présence de lacunes anioniques non occupées. Aussi, HET-48 possède probablement après test également une certaine concentration en lacunes anioniques.

Toutefois, la différence entre HET-48 et les HPA contenant de l'ammonium est que ces derniers maintiennent au cours du test catalytique, et donc sous pression partielle d'oxygène, une certaine quantité d' H^- dans la structure qui ne réagit pas avec O_2 . En effet, le déplacement des raies RX vers les plus faibles valeurs de 2θ est encore très net après test pour les HPA qui contiennent de l'ammonium. Aussi, il existe probablement un équilibre entre les espèces H^- incorporées dans le solide et celles réagissant avec O_2 . En définitive, les HPA contenant de l'ammonium travaillent en cours de test catalytique avec une partie des O^{2-} substitués par H^- tandis que l'existence de ces ions hydrures suppose parallèlement la présence de protons liés aux oxygènes O^{2-} du solide sous la forme de groupements hydroxyles OH^- labiles.

IV.3. DISCUSSION SUR LA NATURE DES SITES ORIENTANT LA SELECTIVITE EN PRODUITS OXYGENES (AMA)

IV.3.1. Analyse de la structure des sites conduisant à l'hydrogénation du diène

L'activité d'hydrogénation mesurée sous flux d'isoprène + hélium lors de la consommation du réservoir d'hydrogène prend en compte les différents produits hydrogénés issus de la réaction qui sont l'isopentane, le méthyl-2 butène-2 (2MB2), le méthyl-3 butène-1 (3MB1) et le méthyl-2 butène-1 (2MB1).

Pour les HPA étudiés dans ce chapitre, l'évolution de la distribution des produits d'hydrogénation au cours de la consommation du réservoir d'hydrogène par hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps ne correspond pas à une simple décroissance des différents produits de réaction. En effet, pour certains d'entre eux, lorsque l'isopentane qui est le produit de double hydrogénation décroît, le méthyl-2 butène-2 (2MB2) issu d'une monohydrogénation suivie d'une isomérisation passe par un maximum puis lorsque celui-ci décroît à son tour ce sont les produits de monohydrogénation (3MB1 et 2MB1) qui atteignent leur optimum. La distribution des différents produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps de consommation de H^* est représentée pour chacun des échantillons sur les figures N°11, N°12 et N°13.

Le profil de distribution des différents produits d'hydrogénation de HET-26, HET-46 et Ibu29 aussi bien à la température de 320°C que de 350°C montre que ces catalyseurs présentent au départ des sites doublement hydrogénants conduisant à l'isopentane et que ceux-ci évoluent progressivement vers des sites hydrogénants et isomérisants conduisant au méthyl-2 butène-2 pour passer en dernier lieu à l'état de sites exclusivement mono-

Fig. N°11 : Distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps de consommation de H* pour HET-48 (350°C), HET-30 (350°C) et HET-10 (350°C)

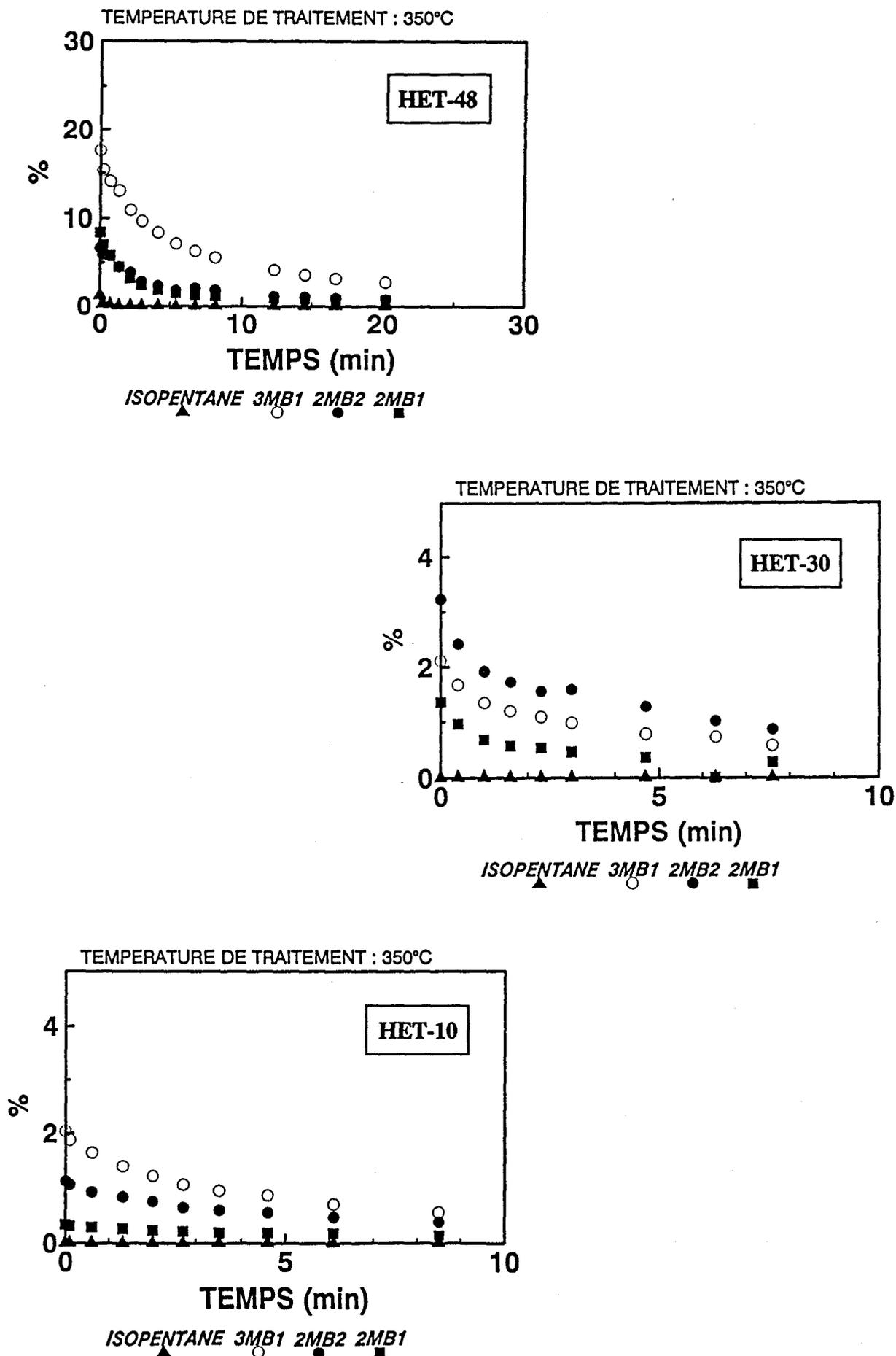


Fig. N°12 : Distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps de consommation de H* pour HET-47 (350°C) et Ibu29 (320°C et 350°C)

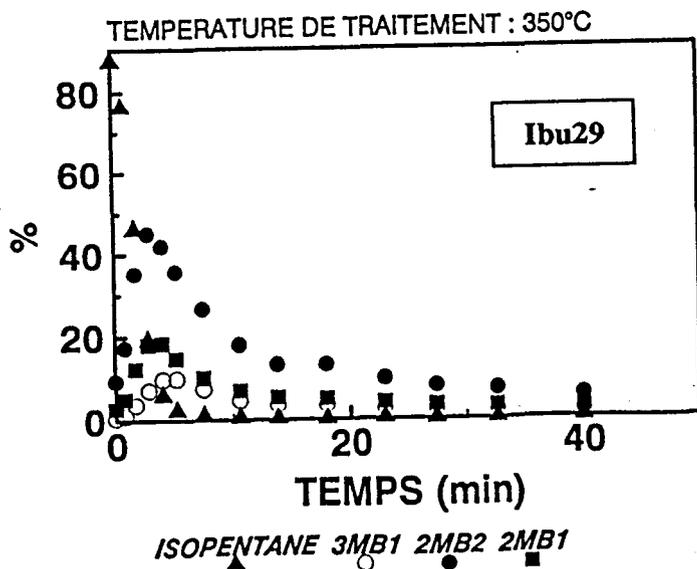
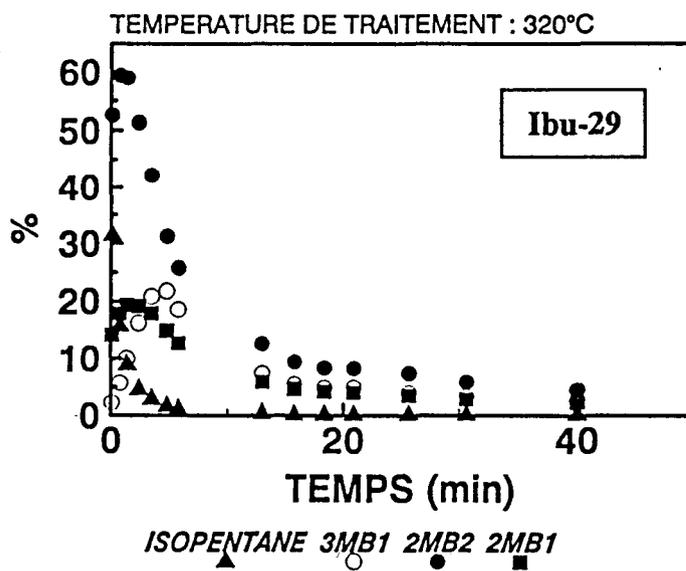
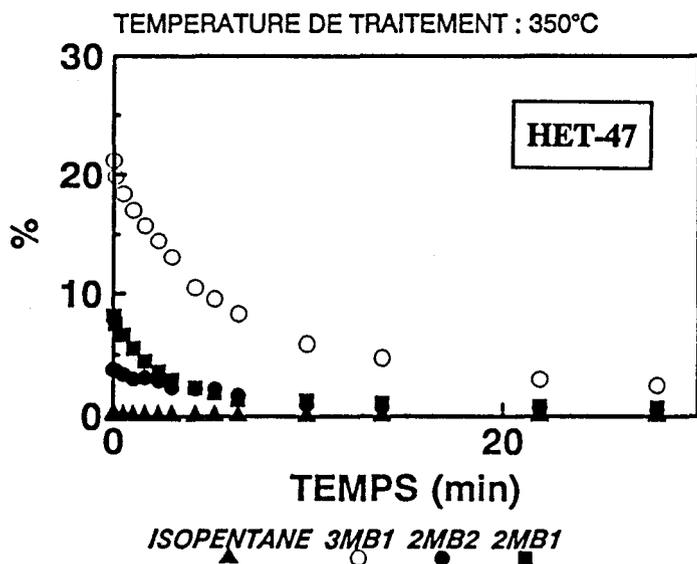
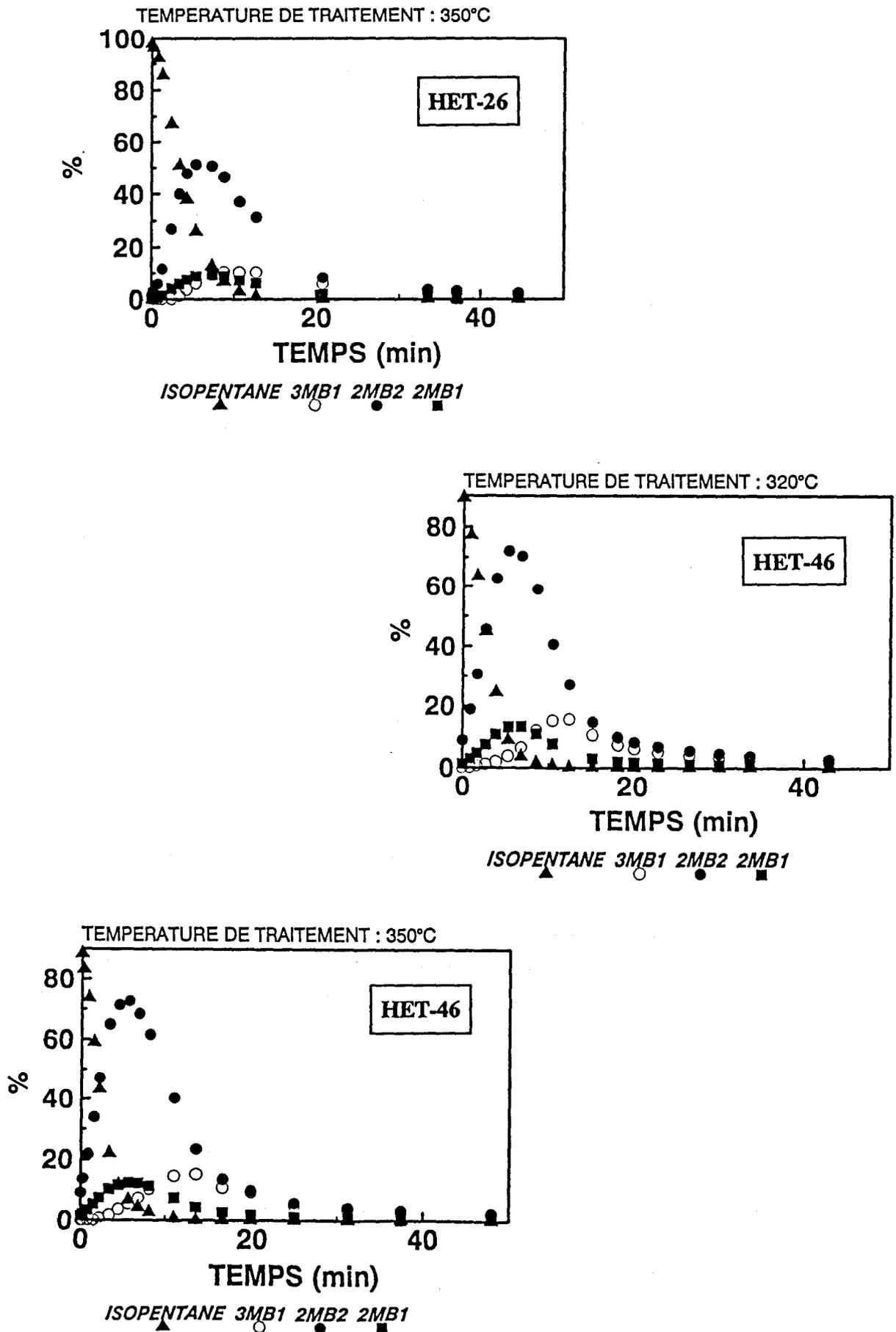


Fig. N°13 : Distribution des produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps de consommation de H* pour HET-26 (350°C) et HET-46 (320°C et 350°C)



hydrogénants caractéristiques de l'obtention du méthyl-3 butène-1 et du méthyl-2 butène-1. Les autres échantillons : HET-48, HET-47, HET-30 et HET-10 affichent, en revanche, dès le départ une sélectivité en isopentane quasiment nulle. La sélectivité en méthyl-2 butène-2 (2MB2) est d'autre part inférieure ou égale à celle en produits de monohydrogénation sauf pour HET-30 où la tendance s'inverse.

Le type d'évolution des différents produits d'hydrogénation de HET-26, HET-46 et Ibu29 a été observé à plusieurs reprises sur différents solides oxydes et sulfures métalliques [15-16]. En accord avec le modèle de Siegel [47-48], l'activité d'hydrogénation du diène a été attribuée aux sites à 3 insaturations de coordination (3M) alors que l'isomérisation a été corrélée aux sites à 2 et/ou 4 insaturations de coordination (2M, 4M). De plus, l'analyse de la structure du solide a montré qu'il fallait plutôt considérer un ensemble de cations car les lacunes anioniques concernées sont communes entre ces cations. La structure du site actif a donc été définie par un ensemble constitué d'au moins deux cations possédant un environnement précis en insaturations de coordination : $xM - yM'$ (où x et y correspondent au nombre de lacunes anioniques sur chacun des cations) et comportant des espèces hydrogènes réactives H^* intervenant dans la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation du diène [11][13-16][44][47-49]. Le site actif peut être constitué de deux cations de nature identique ou non et, suivant l'environnement structural, conduire à une sélectivité différente. La sélectivité des produits d'hydrogénation de diènes est alors liée à la réactivité particulière de chaque ensemble d'éléments métalliques comportant un nombre variable de lacunes et orientant la réaction vers tel ou tel produit. Par exemple, la monohydrogénation conduisant au méthyl-3 butène-1 et au méthyl-2 butène-1 est reliée à l'ensemble $^3M-^1M'$ le plus faiblement insaturé, la monohydrogénation suivie d'une isomérisation pour former le méthyl-2 butène-2 est reliée aux sites $^3M-^2M'$ et la double hydrogénation donnant l'isopentane est reliée aux sites les plus insaturés $^3M-^3M'$.

Les échantillons HET-48, HET-47, HET-30 et HET-10 sont beaucoup moins hydrogénants que HET-26, HET-46 et Ibu29. Ce comportement ne peut pas s'expliquer seulement par une faible taille de réservoir d'hydrogène car HET-47 et HET-48 sont capables d'emmagasiner une concentration non négligeable d'espèces H^* . La configuration des sites catalytiques est donc effectivement responsable de la nature des produits obtenus. Ainsi, d'après la littérature évoquée ci-dessus, et compte-tenu du profil d'évolution des produits d'hydrogénation, HET-26, HET-46 et Ibu29 présentent des sites catalytiques hydrogénants doubles $^3M-^3M'$ comprenant 3 insaturations de coordination sur chacun des 2 cations. Si l'on compare HET-30 à HET-48, HET-47 et HET-10, l'échantillon HET-30 contenant le contre-cation Cu^{2+} se démarque des trois autres échantillons. En effet, il affiche une sélectivité en méthyl-2 butène-2 (2MB2) supérieure à celle des produits de monohydrogénation (3MB1 et 2MB1). Ses sites catalytiques sont

donc un peu plus insaturés que ceux de HET-48, HET-47 et HET-10 et comprennent en l'occurrence une proportion de sites $^3M-2M'$ un peu plus élevée. HET-48, HET-47 et HET-10 possèdent en revanche essentiellement des sites $^3M-1M'$. Ainsi, il y a 3 groupes : le premier correspondant à HET-26, HET-46 et Ibu29 avec principalement des sites $^3M-3M'$, le second comprenant HET-30 avec une majorité de sites $^3M-2M'$ et le troisième regroupant HET-10, HET-48 et HET-47 avec des sites essentiellement $^3M-1M'$.

Par ailleurs, étant donnée la composition de ces HPA, le cation M correspond probablement à un atome de molybdène tandis que M' peut-être assimilé à un autre atome de molybdène, à un atome de vanadium ou à un contre-cation.

Il a été montré que les solides réservoirs d'hydrogène présentent des propriétés importantes de diffusion des différentes espèces hydrogène (H^- , OH^-) et si sous H_2 des degrés d'insaturations élevés peuvent exister ($^3M-3M'$), sous hélium une réorganisation de la surface est obtenue, due à la migration d'espèce OH^- de la masse vers la surface. Lorsque les espèces H^- sont consommées par le diène, en présence d' H_2 elles sont régénérées par rupture hétérolytique, alors que sous hélium les espèces H^* venant du solide participent à la réaction et sont donc consommées. Aussi, sous hélium, quand la première espèce hydrogène introduite dans l'hydrocarbure est de type H^- et que la seconde est une espèce H^+ provenant des groupements OH^- , ces espèces sont "pompées" en surface lors de la consommation de H^* . Ainsi, il est compréhensible que, sous isoprène + hélium, les sites $^3M-3M'$ évoluent de manière progressive et deviennent des sites $^3M-2M'$ puis des sites $^3M-1M'$ par blocage progressif des insaturations de coordination par les groupements OH^- . Etant donné le profil d'évolution des différents produits d'hydrogénation sur les HPA sous isoprène + hélium, il semble que ces catalyseurs possèdent également cette propriété commune aux catalyseurs oxydes et sulfures métalliques de se comporter en réservoir d'hydrogène présentant des propriétés importantes de diffusion des espèces H^- et OH^- .

D'après les figures N°11, N°12 et N°13, il apparaît que la composition de l'HPA a une influence sur le type de distribution des différents produits d'hydrogénation de l'isoprène. Ainsi, les 0.16 moles de cérium que contient HET-47 en plus d'Ibu29 ont apparemment pour effet de réduire le nombre de lacunes anioniques sur l'un des cations du site double M-M'. Cette observation concorde bien avec les résultats RPE de A. Aboukaïs [50] qui montrent que le cérium viendrait se placer à proximité du vanadium en réduisant le nombre de lacunes entourant ce dernier. Les résultats RX et XPS montrent pour cet HPA que Ce^{3+} reste réparti uniformément dans la masse du catalyseur après test. Dans le cas de HET-47, l'effet néfaste du cérium réduisant les insaturations de coordination des sites catalytiques est donc ressenti plus intensément et uniformément par rapport à HET-26 et HET-46 où Ce^{3+} migre en surface. En effet, pour ces

deux HPA, Ce^{3+} n'intervient plus systématiquement sur les sites catalytiques en réduisant le nombre de lacunes anioniques d'un des cations du site. Les sites seraient même majoritairement préservés si l'on considère le profil de distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène. Toutefois, l'augmentation de la teneur en cérium de HET-26 à HET-46 entraîne une décroissance de la sélectivité en isopentane au profit du 2MB2.

HET-48 qui a seulement le césium en contre-cation possède des sites $^3M-^1M'$ tandis qu'Ibu29 qui contient l'ammonium en plus du césium possède des sites beaucoup plus insaturés $^3M-^3M'$. Cette comparaison met clairement en évidence l'effet bénéfique de l'ammonium sur la création de sites plus insaturés $^3M-^3M'$. Si les insaturations créées au cours de l'oxydation de NH_4^+ en N_2 sont localisées autour de l'emplacement occupé par l'ammonium dans la structure, ce phénomène pourrait expliquer en l'occurrence la formation d'une quantité importante de sites $^3M-^3M'$ pour les HPA contenant de l'ammonium (à l'exception de HET-47 dont les sites $^3M-^1M'$ sont dus à la présence supplémentaire de cérium).

Une augmentation de la température de traitement sous H_2 de $30^\circ C$ (de $320^\circ C$ à $350^\circ C$) n'induit pas sur HET-46 par rapport à Ibu29 la même évolution de la distribution des produits d'hydrogénation entre ces deux températures. $30^\circ C$ de plus pour le prétraitement sous H_2 sont nécessaires à Ibu29 pour obtenir un degré d'insaturation à la surface beaucoup plus élevé. En effet, pour une température de traitement de $350^\circ C$ une forte proportion d'isopentane (site $^3M-^3M'$) est observée tandis que pour un traitement de $320^\circ C$, la formation de méthyl-2 butène-2 (2MB2) relative aux sites moins insaturés $^3M-^2M'$ est majoritaire alors que pour HET-46, $30^\circ C$ de plus sur la température de prétraitement, n'entraîne pas de modifications notables de la distribution des produits d'hydrogénation. Ces résultats s'accordent avec la détermination de la température maximale de prétraitement sous H_2 nécessaire pour avoir la taille optimale de réservoir d'hydrogène. De ce fait, Ibu29 semble bien présenter une température maximale d'activation sous H_2 à $350^\circ C$ et HET-46 une température maximale à $320^\circ C$. Ainsi, mise à part la faible teneur en cérium présente dans HET-46 qui aurait plutôt tendance à réduire le réservoir d'hydrogène, une température de prétraitement qui nécessite d'être plus élevée pour Ibu29 contenant du césium par rapport à HET-46 indique que Cs^+ ralentit la réduction. Un HPA contenant cet alcalin nécessite donc des conditions de réduction plus longues ou plus dures pour atteindre la concentration maximale en lacunes d'oxygène. D'un autre côté, ces résultats montrent que l'ammonium a la particularité d'abaisser la température de réduction de l'HPA c'est-à-dire la température où le catalyseur travaille dans son état réduit optimum.

IV.3.2. Catalyseurs sélectifs en AMA dans la conversion de l'isobutane

Nous avons tenté de comparer les sélectivités en isopentane et 2MB2 obtenues lors de l'hydrogénation de l'isoprène avec celles en AMA et MACO obtenues dans l'activation de l'isobutane.

Les résultats catalytiques obtenus en isobutane pour les HPA étudiés en tant que réservoirs d'hydrogène sont rappelés dans les tableaux N°9 et N°10 respectivement à la température de test de 320°C et 350°C :

Tableau N° : 9

Nature de HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	321.0	2.6	7.2	25.7	13.9	20.3	22.8	99.8	92.5
HET-10 Ce _{0.19} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	324	2.0	10.3	39.8	13.4	16.1	19.5	99.9	99.0
HET-30 Cu _{0.5} P _{1.0} Mo ₁₁ V _{0.9}	320	2.3	15.7	22.5	22.2	13.2	18.7	99.9	93.6
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	320 (12h)	<u>4.2</u>	4.7	11.9	<u>25.7</u>	21.7	27.8	99.8	96.1
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	322 (35h)	<u>3.3</u>	6.7	15.3	<u>31.9</u>	18.0	17.6	99.8	93.8
HET-46 : (NH ₄) _{4-x} Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	324.5	<u>4.9</u>	4.5	9.3	<u>21.7</u>	27.1	24.2	99.5	90.3
HET-48 Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	320.5	1.6	13.4	23.0	21.1	17.2	16.7	99.9	91.5
Ibu29 : (NH ₄) _{4-x} Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	320	<u>7.6</u>	3.3	7.4	<u>33.4</u>	26.4	21.5	99.8	97.2
HET-47 : (NH ₄) _{4-x} Ce _{0.16} Cs _{1.65} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	317	10.0	2.1	6.2	16.8	26.2	28.0	98.8	88.1

Tableau N° : 10

Nature de HPA	T (°C)	Conv. iC ₄ H ₁₀	Sél. iC ₄ H ₈	Sél. MACO	Sél. AMA	Sél. A. Acét.	Sél. CO _x	BC	BP
HET-2 P _{1.4} Mo ₁₁ V _{1.2}	353.5	5.3	8.6	21.1	16.5	21.5	20.5	99.6	91.9
HET-10 Ce _{0.19} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.0}	357	5.9	6.2	17.9	27.0	29.9	17.4	99.9	98.4
HET-30 Cu _{0.5} P _{1.0} Mo ₁₁ V _{0.9}	351.5	6.7	5.7	16.8	32.7	18.0	16.8	99.5	93.3
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	350 (14h)	5.4	5.1	12.5	26.4	21.9	19.2	99.5	90.8
HET-26 : (NH ₄) _{3.5} Ce _{0.09} P _{1.2} Mo ₁₁ V _{1.0}	350.5 (37h)	5.0	5.5	13.8	29.5	19.3	17.2	99.5	90.8
HET-46 : (NH ₄) _{4-x} Ce _{0.16} P _{1.3} Mo ₁₁ V _{1.2}	354.5	6.8	4.0	10.3	18.8	27.4	25.1	99.4	91.8
HET-48 Cs _{1.8} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	350	2.2	12.2	24.1	8.7	19.1	27.6	99.8	91.7
Ibu29 : (NH ₄) _{4-x} Cs _{1.6} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1}	349	10.6	2.6	7.9	37.6	24.8	14.5	99.4	94.9
HET-47 : (NH ₄) _{4-x} Ce _{0.16} Cs _{1.65} P _{1.1} Mo ₁₁ V _{1.1}	352	10.7	4.3	6.2	8.8	25.5	41.2	99.0	90.6

HET-26, HET-46 et Ibu29 à 320°C et à 350°C ainsi que HET-10 et HET-30 à 350°C sont les HPA qui conduisent à la sélectivité en acide méthacrylique la plus importante ou au rendement en AMA le plus élevé. Parallèlement, ces catalyseurs présentent tous en quantité majoritaire les sites ³M-³M' et ³M-²M' lors de l'hydrogénation du diène à l'exception de HET-10 (cf. figures N°11, N°12 et N°13). Cet échantillon (HET-10) devrait faire l'objet d'une étude plus poussée et de vérifications supplémentaires.

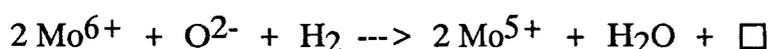
HET-47 et HET-48 possèdent après réduction sous H₂ c'est-à-dire à l'état initial de la consommation sous hélium + isoprène des sites catalytiques moins insaturés ³M-¹M' où la majorité des lacunes est plutôt concentrée sur un cation isolé. Parallèlement, les résultats catalytiques concernant l'activation de l'isobutane affichent des sélectivités en acide acétique et CO_x élevées pour HET-47 et une sélectivité en CO_x importante pour HET-48 à 350°C malgré le faible niveau d'activation de cet HPA.

Une étude plus approfondie devra être menée mais il semble que la nature des sites du point de vue de leur configuration au début de la consommation de H^{*} par l'isoprène pourrait être reliée à la capacité du catalyseur à privilégier la sélectivité en AMA.

Cependant, il faut remarquer que si après le traitement sous H₂ en milieu réducteur des degrés d'insaturations élevés peuvent exister à la surface du solide, en milieu oxydo-réducteur, sous isobutane + O₂, même si le solide travaille à l'état réduit, des degrés d'insaturation aussi élevés sont peu probables. Les solides conduisant à une bonne sélectivité en AMA sont ceux sur lesquels des degrés d'insaturation élevés peuvent être obtenus sous H₂ c'est-à-dire ceux qui sont capables de posséder sur 2 cations proches de nombreux groupements hydroxyles (OH⁻) très mobiles. Aussi, c'est peut-être la labilité de ces groupements qui permet d'oxyder l'isobutane en produits oxygénés. Par ailleurs, ces groupements OH⁻ présentent aussi une certaine acidité et peuvent favoriser la désorption plus rapide de l'AMA.

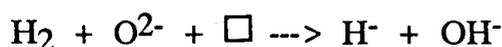
IV.4. MECANISME D'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE

Dans le cas des HPA contenant du vanadium, plusieurs auteurs s'accordent pour dire que le molybdène est l'élément réduit de l'HPA quand ce catalyseur fonctionne en catalyse d'oxydation sélective [28][31][51]. De plus, d'autres études montrent que le molybdène est d'abord réduit au degré d'oxydation Mo⁵⁺ [52]. Par ailleurs, les résultats expérimentaux montrent que la réduction de l'HPA par H₂ ou NH₄⁺ entraîne la formation de lacunes d'oxygène. Aussi, l'équation de réduction ci-dessous, analogue à celle proposée par C. Lamonnier [26-27] sur des oxydes à base de cuivre, prend en compte toutes ces informations. Elle est écrite ci-après dans le cas d'une réduction du polyanion par H₂ :



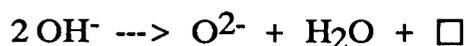
Le molybdène n'est pas le seul élément pouvant se réduire dans l'HPA. En effet, une réduction du contre-cation tel que Cu²⁺ ou Ce⁴⁺ est aussi envisageable respectivement en Cu⁺ et Ce³⁺.

Parallèlement, en présence, dans le solide, de lacunes anioniques d'oxygène O²⁻, il y a dissociation hétérolytique de H₂ suivant l'équation ci-dessous :

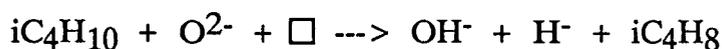


Cette opération n'entraîne pas la réduction de l'HPA. D'autre part, elle peut avoir lieu dès le début sans réduction préalable du catalyseur dans la mesure où une certaine quantité de lacunes anioniques existe dans le solide par le seul effet de la température en raison de l'évacuation de l'eau de constitution autour de 320°C-350°C.

Les groupements hydroxyles OH⁻ formés par dissociation hétérolytique de H₂ peuvent avoir d'un autre côté la possibilité de réagir entre eux par déshydroxylation pour former de nouvelles lacunes sans que cette réaction n'entraîne pour autant la réduction supplémentaire de l'HPA :



En ce qui concerne l'activation de l'isobutane, malgré la présence d'oxygène O₂ dans la phase gaz, l'HPA travaille dans un état réduit. Aussi, de manière tout à fait analogue à ce qui a été proposé pour H₂, les lacunes d'oxygène peuvent également dissocier de façon hétérolytique l'isobutane. La déshydrogénation de l'isobutane en isobutène sur une lacune anionique est représentée ci-dessous :



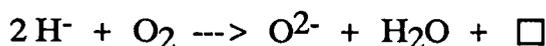
Cette étape peut être suivie, de la même façon que cela a été suggéré pour H₂, d'une perte d'eau par déshydroxylation de deux groupements OH⁻ pour reformer O²⁻ et une lacune, cette opération n'entraînant pas de réduction supplémentaire de l'HPA.

A la différence de la réduction sous H₂, la réaction d'activation de l'isobutane s'effectue en présence d'oxygène dans la phase gaz et doit prendre en compte la réoxydation du catalyseur par O₂. Etant donnée la grande réactivité des espèces H⁻, celles-ci interviennent vraisemblablement en priorité dans l'équation de réoxydation qui peut avoir lieu de la manière suivante :



suivi de : $1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + \square \rightarrow \text{O}^{2-}$.

Globalement, nous avons donc :

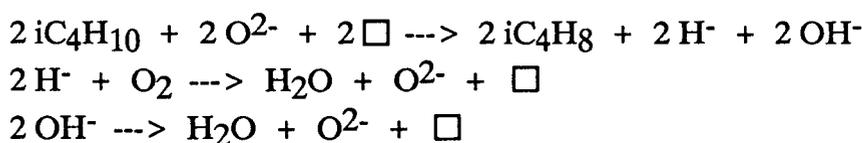


De plus, une réoxydation du catalyseur par l'intermédiaire des cations réduits

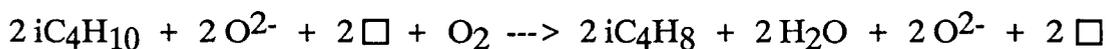
(Mo⁵⁺, Ce³⁺, Cu⁺ ...) peut également se produire tel que l'équation ci-dessous le montre dans le cas de la réoxydation par le molybdène :



L'étape de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène nécessite sur le catalyseur simultanément la présence d'une lacune et d'un oxygène O²⁻. Etant donné que la réaction s'effectue de façon catalytique, les lacunes et les oxygènes O²⁻ utilisés pour réaliser la réaction de déshydrogénation doivent être régénérés après réoxydation de l'HPA. Dans l'hypothèse du mécanisme proposé, cette condition est réalisée. En effet, nous avons :



La somme de ces équations donne :



c'est-à-dire : $2 \text{iC}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{iC}_4\text{H}_8 + 2 \text{H}_2\text{O}$

L'activation de l'isobutane sur les HPA ne conduit pas seulement à la formation d'isobutène. Il y a également et surtout formation d'une quantité importante de produits oxygénés. Etant donné que les HPA possèdent d'une façon générale des groupements OH⁻ en grand nombre et qu'ils sont parallèlement sélectifs en MACO + AMA, il peut être envisagé que l'incorporation de groupements hydroxyles conduise à la formation des produits oxygénés. Dans cette optique, un H⁻ peut être arraché de la molécule sur une lacune tandis qu'un groupement OH vient s'insérer sur le carbocation formé régénérant ainsi la lacune anionique utilisée. D'un autre côté, les HPA contenant de l'ammonium possèdent, parallèlement aux H⁻ se maintenant dans la structure, des groupements hydroxyles plus nombreux dont l'acidité peut accélérer la désorption de l'acide méthacrylique avant son oxydation consécutive en acide acétique et CO_x.

V. CONCLUSION

Les mesures de réservoirs d'hydrogène des HPA à différentes températures corrélées avec les thermoréductions sous H_2 et la diffraction des RX sous H_2 en température ont montré que ces catalyseurs sont capables d'emmagasiner des espèces hydrogène H^* et que la concentration de ces espèces est fonction de la concentration en lacunes d'oxygène du solide. De plus, il est fortement probable qu'une partie des espèces hydrogène se trouve sous la forme d'ions hydrures localisés à l'intérieur des lacunes d'oxygène. Aussi, il a été proposé que les lacunes anioniques sont capables de dissocier de façon hétérolytique H_2 .

Etant données les différences importantes entre un traitement sous H_2 et un traitement sous isobutane + O_2 relatif aux conditions de test de l'oxydation sélective de l'isobutane, il est difficile d'établir une véritable corrélation entre la concentration en espèces hydrogènes H^* et les conversions dans l'activation de l'isobutane. Une taille de réservoir d'hydrogène élevée peut refléter néanmoins une plus grande stabilité de l'état réduit du catalyseur à température de test plus élevée ou en durée de vie.

La diffraction des RX sur les HPA avant et après avoir été testés dans l'oxydation sélective de l'isobutane est en bon accord avec l'insertion d'ions hydrures dans le solide quand celui-ci travaille dans les conditions de test de l'isobutane malgré la présence d'oxygène O_2 dans la phase gaz. De ce fait, un mécanisme d'activation de l'isobutane en isobutène, qui est la première étape limitante dans l'oxydation sélective de l'alcane en AMA, a été proposé. Celui-ci suppose une dissociation hétérolytique de la liaison C-H du carbone tertiaire de l'isobutane où l'hydrogène est arraché sous la forme d'une espèce hydrure par une lacune d'oxygène. Le second hydrogène H^+ résultant de la déshydrogénation réagit quand à lui avec un oxygène O^{2-} pour former un groupement hydroxyle OH.

D'après la diffraction des RX sous gaz inerte des HPA contenant de l'ammonium, le départ de ce composé avec l'augmentation de la température entraîne l'incorporation d'espèces hydrures H^- dans la structure ce qui sous entend parallèlement l'existence de groupements hydroxyles OH^- au sein du solide. Ceux-ci présentent une certaine acidité et sont donc supposés accélérer la désorption de l'AMA. Par ailleurs, ces groupements hydroxyles sont labiles et peuvent intervenir pour la formation des produits oxygénés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] Y. Ono, T. Baba
Int. Congr. Catal., 8th (5), 405-416 (1984)
- [2] T. Baba, H. Watanabe, Y. Ono
J. Phys. Chem., 87(13), 2406-11 (1983)
- [3] Y. Ono, M. Taguchi-Gerile, S. Suzuki, T. Baba
Stud. Surf. Sci. Catal., 20, 167-76 (1985)
- [4] Y. Ono, T. Baba
Homogeneous Heterog. Catal., Proc. Int. Symp. Relat., 5th, 273-92 (1986)
- [5] T. Baba, M. Nomura, Y. Ono, Y. Kansaki
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88(1), 71-6 (1992)
- [6] S. Suzuki, K. Kogai, Y. Ono
Chem. Lett., 5, 699-702 (1984)
- [7] N. Kyutae, T. Okuhara, M. Misono
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 18, 1422-3 (1993)
- [8] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi
WO Patent, 90 14325 A1 (1990) ou EP Patent, 0 425 666 A1 (1991) ou US Patent, 5 191 116 (1993) to Asahi Chemical Industry Co.
- [9] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakami, Y. Suzuki, A. Aoshima
Communication de Asahi Chemical Industry Co.
Autumn Meeting of Japan Chemical Society (1991)
- [10] Nagai Koichi, Nagaoka Yoshihiko, Sato Hiroshi, Ohsu Motomasa
EP Patent, 0 418 657 A2 (1991) to Sumitomo Chemical Co.
- [11] L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage, J.P. Bonnelle
J. Catal., 107, 375 (1987)
- [12] G. Wrobel, L. Jalowiecki, J.P. Bonnelle, J.P. Bali, F. and A. Bettahar
New J. Chem., 11, 715 (1987)
- [13] L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
J. Catal., 126, 101 (1990)
- [14] L. Jalowiecki, A. Aboulaz, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
J. Catal., 120, 108-117 (1989)
- [15] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Sene, G. Wrobel, J. Grimblot
Int. J. Hydrogen Energy, 18 (11), 925-931 (1993)

- [16] A. Sene, L. Jalowiecki-Duhamel, G. Wrobel, J.P. Bonnelle
J. Catal., 144, 544-555 (1993)
- [17] K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 1, 89-92 (1981)
- [18] K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, T. Seiyama
J. Catal., 83(1), 32-41 (1983)
- [19] V.F. Chuvaev, K.F. Popov, V.I. Spitsyn
Doklady Akademii Nauk SSSR, 243(4), 973 (1978)
- [20] L.P. Kazansky, I.V. Potapova, V.I. Spitsyn
Chem. Uses Molybdenum, Proc. Int. Conf. 3rd, 67-9 (1979)
- [21] B.K. Hodnett, J.B. Moffat
J. Catal., 91(1), 93-103 (1985)
- [22] B.K. Hodnett, J.B. Moffat
J. Catal., 88, 253-263 (1988)
- [23] G.A. Tsigdinos
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13 (4), 267 (1974)
- [24] C. Feumi-Jantou
Thèse de l'Université de Paris VI (1989)
- [25] M. Misono
Mater. Chem. Phys., 17, 103-120 (1987)
- [26] C. Lamonier, G. Wrobel, J.P. Bonnelle
J. Mater. Chem., 4(12), 1927-1928 (1994)
- [27] C. Lamonier-Dulongpont
Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [28] M. Misono, H. Igarashi, K. Katamura, T. Okuhara, N. Mizuno
Stud. Surf. Sci. Catal., 77, 105-10 (1993)
- [29] L.P. Kazanskii, M.A. Fedotov, I.V. Potapova
Doklady Akademii Nauk SSSR, 244(2), 372 (1979)
- [30] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono
J. Phys. Chem., 94, 890 (1990)
- [31] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya
J. Catal., 89, 196 (1984)
- [32] C. Marchal
Thèse de l'Université de Paris VI (1991)

- [33] M. Misono, T. Komaya, H. Sekiguchi, Y. Yoneda
Chem. Lett., 1, 53-6 (1982)
- [34] J.B. Moffat, 4th International Symposium, Scientific Basis for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain La Neuve (1986)
- [35] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro', M. Gazzano, M. Koutyrev, F.C. Aïssi, A. Aboukais, M. Guelton
J. Catal., 146, 491-502 (1994)
- [36] S. Yoshida, H. Niiyama, E. Echigoya
J. Phys. Chem., 86(16), 3150-4 (1982)
- [37] N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono
J. Catal., 83, 384-392 (1983)
- [38] T. Baba, M. Nomura, Y. Ohno, Y. Hiroyama, Y. Ono
Stud. Surf. Sci. Catal., 77, 281-4 (1993)
- [39] L. Jalowiecki, M. Daage, J.P. Bonnelle, A.H. Tchen
Appl. Catal., 16, 1 (1985)
- [40] T.L. Mounts and H.J. Dulton
J. Amer. Oil Chem. Soc., 44, 67 (1967)
- [41] K. Klier, D.D. Eley, P.W. Selwood, P.B. Weisz (Eds)
Advances in Catalysis, 31(243), Academic Press, New York (1982)
- [42] M. Daage, J.P. Bonnelle
Appl. Catal., 16, 355 (1985)
- [43] "Handbook of Chemistry and Physics", 65th ed., Vol. F., 165 (1985)
- [44] L. Jalowiecki-Duhamel, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
J. Catal., 129, 511 (1991)
- [45] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, A.Y. Stakheev
Kinet. Catal., 33(1), 127-32 (1992)
- [46] I.N. Staroverova, M.Y. Kutyrev, L.G. Khvtisiashvili
Kinet. Catal., 27(3), 691-7 (1986)
- [47] S. Siegel
J. Catal., 30, 139 (1973)
- [48] S. Siegel, J. Outlaw, N. Garti
J. Catal., 52, 102 (1978)
- [49] S. Kasztelan, A. Wambeke, L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle
J. Catal., 124, 12 (1990)

- [50] A. Aboukaïs, C. Hauptmann, J.J. André, C. Desquilles, M. Dourdain, I. Mathès-Juventin-Andrieu, F.C. Aïssi, M. Guelton
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(6), 1025-9 (1995)
- [51] T. Haeberle, G. Emig
Chem. Eng. Technol., 11, 392-402 (1988)
- [52] M. Otake, Y. Komiyama, T. Otaki
J. Phys. Chem., 77(24), 2896-2903 (1979)

CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif de ce travail a été la recherche d'un hétéropolyomolybdate de type Keggin capable d'oxyder sélectivement le propane et l'isobutane respectivement en acide acrylique et méthacrylique.

Dans l'oxydation sélective du propane, les produits de réaction valorisables obtenus sur cette gamme d'HPA sont essentiellement le propène et l'acide acrylique. Toutefois, des quantités importantes d'acide acétique et de CO_x sont aussi obtenues. Les résultats ont montré que le remplacement d'une partie des protons par un contre-cation autre qu'un alcalin entraînait une augmentation de la conversion. Parmi les différents contre-cations étudiés, Bi^{3+} , Ce^{3+} et Cu^{2+} conduisent au rendement en produits valorisables le plus élevé. Par ailleurs, dans le cas des hétéropolyacides, la teneur optimale de deux atomes de vanadium par polyanion permet d'obtenir le rendement en propène + acroléine + acide acrylique le plus important.

Dans l'oxydation sélective de l'isobutane, les produits de réaction valorisables sont essentiellement l'isobutène, la MACO et l'AMA. La présence de Ce^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cs^+ et NH_4^+ remplaçant seuls une partie des protons de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ entraîne d'une façon générale une diminution de la conversion à 320°C par rapport à l'hétéropolyacide. Du point de vue des sélectivités, une augmentation de la concentration en cérium provoque d'une façon générale une augmentation des sélectivités en produits de dégradation : acide acétique et CO_x . De plus l'augmentation du nombre d'atomes de molybdène substitués par le vanadium conjointement avec le remplacement d'une partie des protons par Ce^{3+} produit des interactions entre ces deux éléments accélérant la dégradation des produits de réaction valorisables (AMA) en acide acétique et CO_x . En revanche, dans le cas des hétéropolyacides, la présence de vanadium, d'une part, et en teneur croissante, d'autre part, est favorable à la sélectivité en AMA. La méthode d'introduction du contre-cation passant par le sel de baryum apparait d'autre part être bénéfique aussi bien pour l'activité que pour la sélectivité en AMA contrairement à la méthode utilisant le nitrate du contre-cation. Une augmentation de la conversion est toujours observée quand l'ammonium vient substituer la quasi totalité des protons résiduels de l'HPA et quand cet élément est introduit en présence d'un autre contre-cation (Ce^{3+} ou Cs^+) tandis qu'un accroissement de la sélectivité en AMA est systématiquement observé même quand l'ammonium constitue le seul contre-cation ou quand celui-ci substitue partiellement les protons de l'HPA en présence d'un autre contre-cation. Toutefois, Cu^{2+} et Ce^{3+} introduits conjointement avec Cs^+ et NH_4^+ ont pour conséquence d'accroître de façon dramatique les sélectivités en acide acétique et surtout CO_x . Parmi l'ensemble des formulations étudiées, le sel mixte de césium et d'ammonium de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ conduit au meilleur rendement en AMA + MACO.

D'après la bibliographie, l'évacuation de l'ammonium, venant substituer les protons résiduels de l'HPA, entrainerait, en même temps que la réduction de l'HPA, une augmentation de l'acidité de Brønsted du catalyseur. Ce phénomène et/ou l'état plus largement réduit de l'HPA après le départ de l'ammonium serait à l'origine de l'augmentation de la sélectivité en AMA. Enfin, l'augmentation de la conversion des HPA contenant NH_4^+ a été corrélée à une augmentation de l'aire spécifique après test de ces catalyseurs.

D'un autre côté, il a été montré que l'oxydation sélective de l'isobutane en AMA s'effectue par l'intermédiaire de réactions consécutives : isobutane \rightarrow isobutène \rightarrow MACO \rightarrow AMA et que l'étape limitante de ce processus est la première étape de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène. Les résultats catalytiques ne permettent pas, en revanche, de mettre en évidence une dégradation consécutive de l'AMA en acide acétique puis en CO_x . Aussi, la formation d'une partie des CO_x (et d'une partie de l'acide acétique) à partir de chacune des étapes réactionnelles n'est pas exclue. Les produits de réaction intermédiaires, et en particulier l'AMA, ont, soit la possibilité de s'oxyder consécutivement, soit la possibilité de désorber du catalyseur. Il apparaît donc que la dégradation consécutive de l'AMA peut-être limitée si les sites catalytiques sont rendus moins oxydants ou moins facilement réoxydables. Le fonctionnement du catalyseur dans un état réduit stable réalise cette condition. De l'autre côté, l'augmentation de la vitesse de désorption de l'AMA permet d'accroître la sélectivité en AMA. A cet effet, l'augmentation de l'acidité de Brønsted est bénéfique.

L'étude des HPA en tant que réservoirs d'hydrogène a montré que ces solides pouvaient stocker une certaine quantité d'espèces hydrogène. La diffraction des RX laisse entendre que ces espèces sont pour une part sous la forme d'ions hydrures H^- à l'intérieur des lacunes d'oxygène. Aussi, une dissociation hétérolytique de H_2 sur les lacunes anioniques du solide semble bien avoir lieu. Parallèlement, la diffraction des RX avant et après test des HPA étudiés dans l'oxydation sélective de l'isobutane semble bien indiquer, sur les échantillons contenant de l'ammonium, la présence d' H^- se maintenant dans le solide au cours du test catalytique en équilibre avec la phase gaz qui contient pourtant O_2 . Il a donc été proposé que l'arrachement du premier hydrogène de l'isobutane s'effectuait sur une lacune d'oxygène sous la forme d'un ion hydrure. Dans le même temps, un oxygène O^{2-} accapare l'autre hydrogène H^+ de l'isobutane. Suivant la capacité du solide à stocker l'hydrogène, les ions hydrures issus de l'activation de l'isobutane réagiraient ensuite plus ou moins rapidement, et totalement ou partiellement, avec O_2 pour réoxyder le catalyseur. De plus, les groupements hydroxyls présents d'une façon générale sur les HPA sont labiles et pourraient s'incorporer après coupure d'une liaison C-H dans la molécule d'isobutane pour conduire aux produits oxygénés. Enfin, les HPA contenant de l'ammonium, après le

départ de ce composé sous la forme de diazote moléculaire, incorporent des H^- et possèdent parallèlement de nombreux groupements hydroxyls. L'acidité due à ces groupements pourrait accélérer la désorption de l'AMA avant sa dégradation.

ANNEXES

ANNEXE I

CALCULS DE LA CONVERSION, DES SELECTIVITES ET DES BILANS

soient N_i : débit molaire initial de propane
 N_f : débit molaire final de propane
 N_x : débit molaire de produit X
 C_x : nombre d'atomes de carbone du produit X

$Conv. C_3H_8$	$Sél. C_3H_6; Sél. A. Acr.; Sél. ACO$ $Sél. A. Acét.; Sél. C_2H_4; \dots$	$Sél. CO_x$
$\frac{N_i - N_f}{N_i} \cdot 100$	$\frac{N_x}{N_i - N_f} \cdot 100$	$\frac{N_x - N_{A. Acét.} - N_{C_2H_4} - N_{Ethanal}}{3(N_i - N_f)}$

Bilan carbone	Bilan produit
$\frac{\sum C_x N_x + 3N_f}{3N_i} \cdot 100$	$\frac{\sum C_x N_x}{3(N_i - N_f)} \cdot 100$

Les calculs de conversion et de sélectivité sont effectués à partir des % volumiques (équivalent à des % molaires) de chacun des produits détectés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.). Un coefficient de réponse pour chacun des produits est déterminé d'après des analyses à froid avant test et permet d'exprimer le % volumique de chacun des produits en cours de test à partir des aires des pics chromatographiques. Les % volumiques ainsi obtenus sont ensuite corrigés du rapport N_i/N_f où N_i correspond au % volumique de N_2 dans le mélange réactionnel à l'entrée (d'après débitmètre massique) et N_f correspond au % volumique de N_2 dans le mélange réactionnel en sortie en cours de test. Ce rapport reflète la variation du volume gazeux entre l'entrée et la sortie due à l'augmentation du nombre total de moles de gaz par dégradation du propane en CO_x (ou acide acétique, éthanal, éthylène).

ANNEXE II

LE TEST CATALYTIQUE EN ISOBUTANE

Le montage expérimental est schématisé Fig.A.II.1. Chacunes des parties constituant le test est décrite dans le détail ci-après.

I. DESCRIPTION

I.1. Alimentation

La régulation des débits à l'entrée est assurée par des débitmètres massiques BROOKS pour les gaz c'est-à-dire isobutane, oxygène et azote et par une pompe GILSON 302 pour l'eau. Les gammes de débit des gaz sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

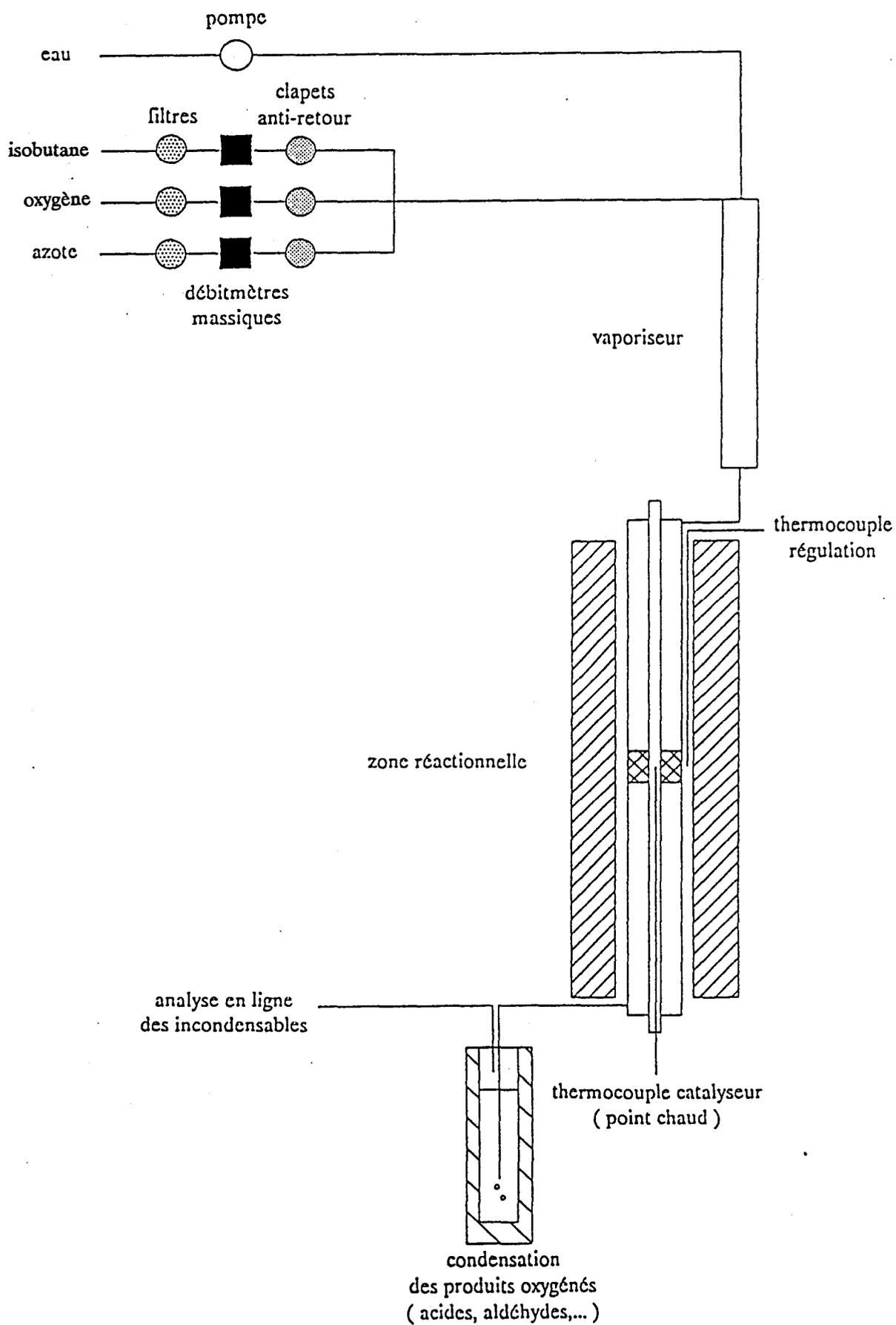
	isobutane	oxygène	azote
Débit (ml/min)	0-20	0-50	0-100

I.2. Partie réactionnelle

Le vaporiseur a pour première fonction de vaporiser l'eau injectée dans sa partie supérieure. Il est garni d'anneaux de Raschig et permet également une homogénéisation du mélange réactionnel. Il est thermostaté par l'intermédiaire d'un MINICOR relié à un cordon chauffant de type ruban ISOPAD à la température de 250°C.

Le mélange préchauffé et homogénéisé passe ensuite dans le réacteur chauffé à la température de catalyse par un four électrique. La régulation de température du four est assurée par un MINICOR, le thermocouple étant situé entre les parois du four et le réacteur. Un deuxième capteur de température relié à un NUMECOR permet de lire la

Fig.A.II.1. : Schéma du test catalytique



température effective du lit catalytique. Celui-ci appelé "thermocouple catalyseur" est situé à l'intérieur d'une canne traversant elle-même le four de haut en bas et donc le lit catalytique.

Les dimensions et les matériaux constituant la partie réactionnelle sont détaillés dans le tableau ci-dessous :

	Réacteur	Vaporiseur	Canne du thermo- -couple catalyseur	Thermocouple cata- lyseur
Matériau	inox 316	inox 316	inox 316	chromel/alumel
Øint.	15	12	2	-
Øext.	21	17	4	1
Longueur	400*	500**	> 400	-

* : longueur correspondant à la partie se situant à l'intérieur du four

** : longueur déterminée à partir du point d'injection de l'eau

La partie basse du réacteur émergeant du bas du four est également thermostatée par l'intermédiaire d'un MINICOR et au moyen d'un cordon chauffant à la température de 250°C. Cette température de maintien est indispensable, depuis la partie basse du réacteur émergeant du bas du four jusqu'au bulleur où les oxygénés sont récupérés par condensation dans de l'eau glacée, pour plusieurs raisons. Le point d'ébullition le plus élevé des produits de réaction condensables obtenus par activation de l'isobutane sur les hétéropolyanions (acide méthacrylique (AMA), méthacroléine (MACO), acide acétique, acide acrylique, acétone et acroléine) qui est celui de l'AMA : 162-3 °C impose une température de maintien pour la partie basse du réacteur d'au moins 170°C. La polymérisation de l'AMA laquelle est initiée par la présence simultanée de la MACO est d'autre part évitée si la température est maintenue au moins à 220°C. Une bonne homogénéité de la température est nécessaire sur toute la partie thermostatée de façon à supprimer la présence de points froids qui entraîneraient également la polymérisation de l'AMA.

I.3. Sécurité

Le montage est muni de différentes sécurités température et pression. Si la température du catalyseur (par l'intermédiaire du numécor) ou la température du four (par l'intermédiaire du minicor) dépassent la température maximale de sécurité affichée, il y

a coupure automatique des fluides et du chauffage et circulation d'un courant d'azote par ouverture d'une électrovanne. Si les pertes de charges sont supérieures à 0.2 bar, il y a coupure des fluides et du chauffage.

II. ANALYSE

Les différents constituants à la sortie du réacteur sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les incondensables (iC_4H_{10} , iC_4H_8 , C_3H_8 , C_2H_4 , CO_2 , CO , O_2 et N_2) sont analysés en ligne. Les condensables c'est-à-dire les produits oxygénés (AMA, MACO, acide acétique, acide acrylique, acétone, acroléine ...) sont récupérés en sortie de réacteur par condensation dans un bulleur contenant de l'eau glacée. La solution aqueuse d'oxygénés obtenue après condensation sur une durée déterminée est échantillonnée et dosée par la suite.

II.1. Analyse des incondensables

Le chromatographe utilisé est un Shimadzu GC 9-A et est équipé de deux voies d'analyse qui permettent de doser la totalité des incondensables. Les injections sur les deux voies sont simultanées. Les caractéristiques et les conditions expérimentales de l'analyse sont résumées dans le tableau ci-après :

	VOIE 1		VOIE 2	
Produits dosés par ordre d'élution	CO ₂ , C ₂ H ₄ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO, C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈ et iC ₄ H ₈ + iC ₄ H ₁₀		CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ , iC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₈	
Colonnes	porapak R inox 1/8" 2.50 m 80/100	tamis moléculaire 5 Å nickel 1/8" 2.50 m 60/80	XOB 0.75/spherosil inox 1/8" 0.60 m 80/100	durapak n-octane/ porasil C inox 1/8" 3.0 m 100/120
Gaz vecteur	hélium : 35 ml/min		hélium 10 ml/min	
Détecteur	catharomètre (T.C.D) 160°C, 160 mA		F.I.D. 150°C	
Mode d'injection	V.I.G. 1 (≈ 250 µl) t° ambiante		V.I.G. 2 (≈ 250 µl) t° ambiante	
Programmation de température	60°C pendant 18 min 30°C/min --> 120°C pendant 8 min			

Pour la voie 2, les deux colonnes XOB + squalane sont branchées en série. Pour la voie 1, une vanne de commutation fait basculer l'analyse de l'ensemble poropak + tamis à poropak seule et inversement à plusieurs moments de l'analyse afin de séparer la totalité des produits. En effet, O₂, N₂, CH₄ éventuellement et CO qui sont séparés uniquement sur le tamis doivent passer sur l'ensemble poropak + tamis pour l'être tandis que CO₂, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, iC₄H₈ et iC₄H₁₀ bouchent le tamis moléculaire et ne doivent pas par conséquent le traverser. De ce fait, lorsque le premier pic élué sur la Poropak, qui est le pic composite constitué de O₂, N₂, CH₄ et CO, arrive sur le tamis moléculaire, une commutation de la vanne isole le tamis moléculaire en attendant que CO₂ et C₂H₄ soient élués sur la poropak seule. Une fois cette opération terminée, une commutation repositionnant en série la poropak avec le tamis moléculaire permet ensuite d'éluer séparément O₂, N₂, CH₄ et CO. Cette élution est suffisamment rapide pour que C₃H₆, C₃H₈, iC₄H₈ et iC₄H₁₀ éluant encore sur la poropak n'aient pas encore atteint le tamis moléculaire lorsque ce dernier est à nouveau déconnecté.

La voie 2 (FID) ne permet pas la séparation de l'isobutane et du propène. Dans ces conditions, l'erreur qui peut être faite sur le dosage de l'isobutane en sortie de réacteur est néanmoins faible dans la mesure où la pression partielle d'isobutane est impor-

tante (26 %) et dans la mesure où d'après l'évaluation qualitative des pics C_3H_6 + C_3H_8 et iC_4H_8 + iC_4H_{10} de la voie TCD le propène se forme en très petite quantité ou pas du tout sur les hétéropolyanions.

La fig.A.II.2 présente le montage expérimental des deux voies d'analyse. Une interface bivoie permet de traiter les signaux de ces deux voies en même temps. Les données sont gérées par un logiciel d'acquisition G.C. Star Varian qui permet l'enregistrement et le retraitement des chromatogrammes.

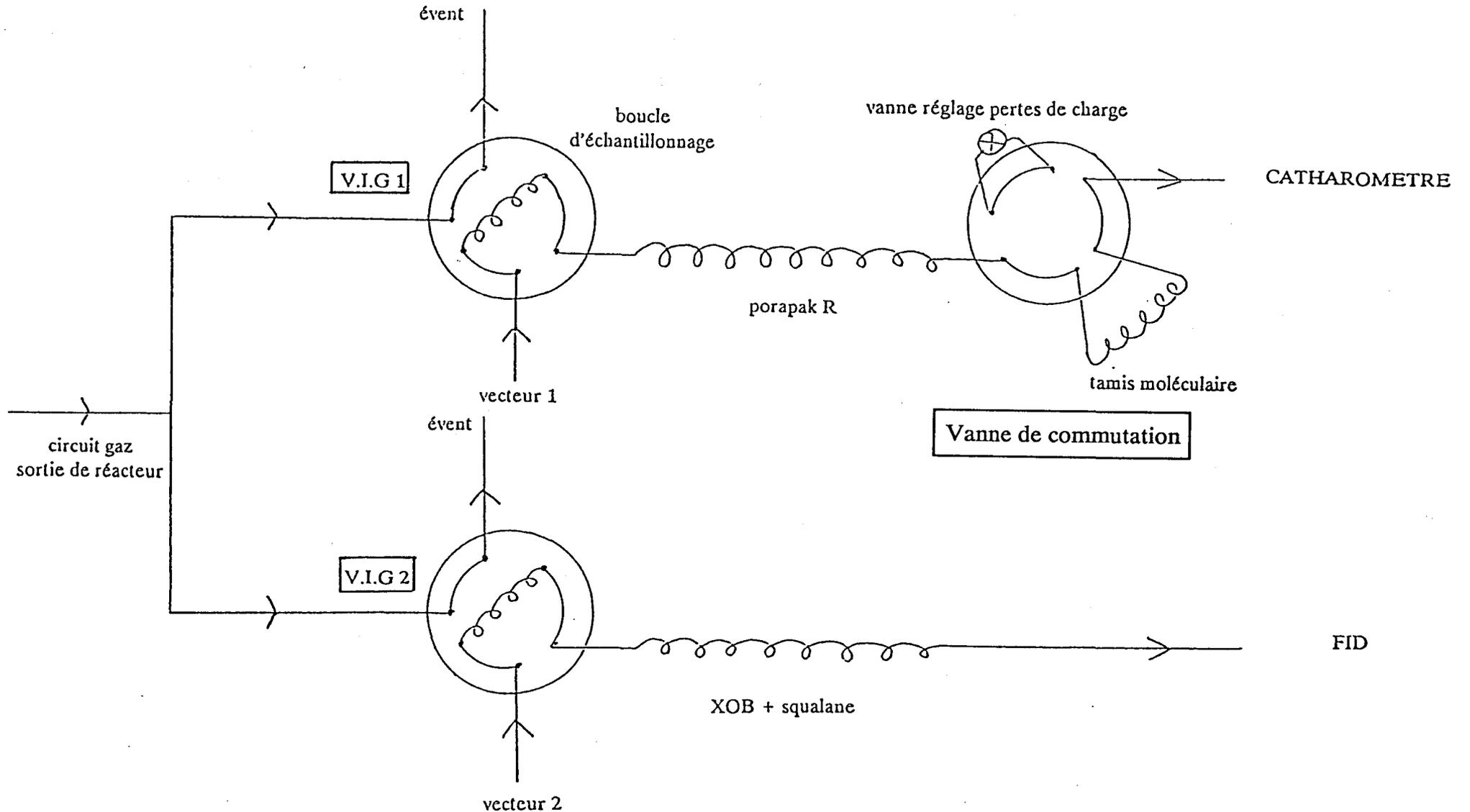
II.2. Analyse des condensables

Les acides, aldéhydes, cétones et alcools sont solubilisés au niveau du bulleur pendant une durée de 1 heure. La solution aqueuse obtenue une fois pesée et échantillonnée avec un étalon interne est dosée par C.P.G. sur un chromatographe VARIAN 3600. Les caractéristiques et les conditions utilisées pour l'analyse sont données dans le tableau ci-après :

Produits dosés* par ordre d'éluion	acétone, acroléine, méthacroléine, acide acétique, acide acrylique, acide méthacrylique, acide valérique (étalon interne)
Colonne	semi-capillaire DB-FFAP (Varian) 30 m / 0.53 mm 1 μ m
Gaz vecteur	hélium 0.85 bar
Détecteur	F.I.D. 250°C
Mode d'injection	seringue 0.5 μ l t° injecteur : 250°C
Programmation de température	40°C pendant 4 min 40°C/min --> 140°C pendant 6 min 40°C/min --> 160°C pendant 2 min

* : seuls sont indiqués les produits pour lesquels un étalonnage a été réalisé, d'autres produits peuvent être détectés qualitativement.

Fig.A.II.2. : Analyse en ligne des incondensables



V.I.G. : vanne d'injection des gaz

V. CALCULS DE LA CONVERSION ET DES SELECTIVITES

La pression partielle d'isobutane utilisée est élevée (26 %) tandis que le niveau d'activation de l'isobutane par les hétéropolyanions est assez faible. Il s'en suit donc que les conversions obtenues sur les HPA sont peu élevées et ce particulièrement pour les HPA peu actifs. De façon à obtenir des bilans carbone, produits et oxygène à faible conversion non aberrants (> 100 %) malgré les incertitudes sur les débitmètres massiques et sur l'analyse chromatographique, les débits des gaz à l'entrée ainsi que les coefficients de réponse en C.P.G. pour l'analyse des incondensables devront donc être connus exactement et revérifiés régulièrement.

Le coefficient de réponse d'un produit x incondensable est calculé en faisant le rapport du % volumique de ce produit x dans une phase gazeuse où il est connu exactement sur la surface de son pic chromatographique lui correspondant.

La mesure du débit total des incondensables en sortie de réacteur permet de déterminer à partir des % volumiques des incondensables obtenus par chromatographie le débit molaire de ces gaz. Un bilan effectué sur une durée d'une heure pour les condensables (oxygénés) après échantillonnage et dosage de la solution obtenue permet également de déterminer le débit molaire pour chacun des produits oxygénés.

- Soient N_i : débit molaire initial d'isobutane
 N_f : débit molaire final d'isobutane
 N_x : débit molaire de produit X
 C_x : nombre d'atomes de carbone du produit X

Bilan carbone	Bilan produit
$\frac{\sum C_x N_x + 4N_f}{4N_i} \cdot 100$	$\frac{\sum C_x N_x}{4(N_i - N_f)} \cdot 100$

$Conv_{iC_4H_{10}}$	$Sél_{iC_4H_8}; Sél_{AMA}; Sél_{MACO}$ $Sél_{A.Acét.}; Sél_{A.Acr.}; Sél_{ACO...}$
$\frac{N_i - N_f}{N_i} \cdot 100$	$\frac{N_x}{N_i - N_f} \cdot 100$

$Sél. CO_x$
$\frac{N_{CO_x} - \sum N_{C_3} - 2 \sum N_{C_2} - 3 \sum N_{C_1}}{4(N_i - N_f)} \cdot 100$

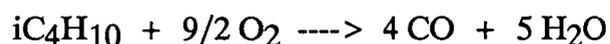
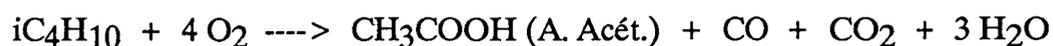
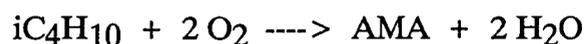
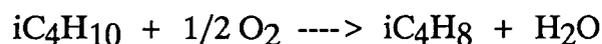
Avec : A. Acr. = acide acrylique ; A. Acét. = acide acétique

C3 = acide acrylique, acroléine, acétone

C2 = acide acétique, C2H4

C1 = CH4

Un bilan oxygène est calculé en supposant les équations de réaction suivantes (C₂H₄ et CH₄ se forment à l'état de traces et ne sont pas pris en l'occurrence en considération dans les équations ci-dessous) :



Soient

$N_{ox\ i}$: débit molaire d'O₂ initial

$N_{ox\ f}$: débit molaire d'O₂ final

N_c : débit molaire d'O₂ consommé par les produits de réaction

$$N_c = 1/2 N_{iC_4H_8} + 2 N_{AMA} + 3/2 N_{MACO} + 4 N_{A.Acét.} + 7/2 N_{A.Acr.} + 3 N_{ACO} + \\ 5/2 N_{CH_3COCH_3} + 13/8 (N_{CO_2} - N_{A.Acét.} - N_{A.Acr.} - N_{ACO} - N_{CH_3COCH_3}) + \\ 9/8 (N_{CO} - N_{A.Acét.})$$

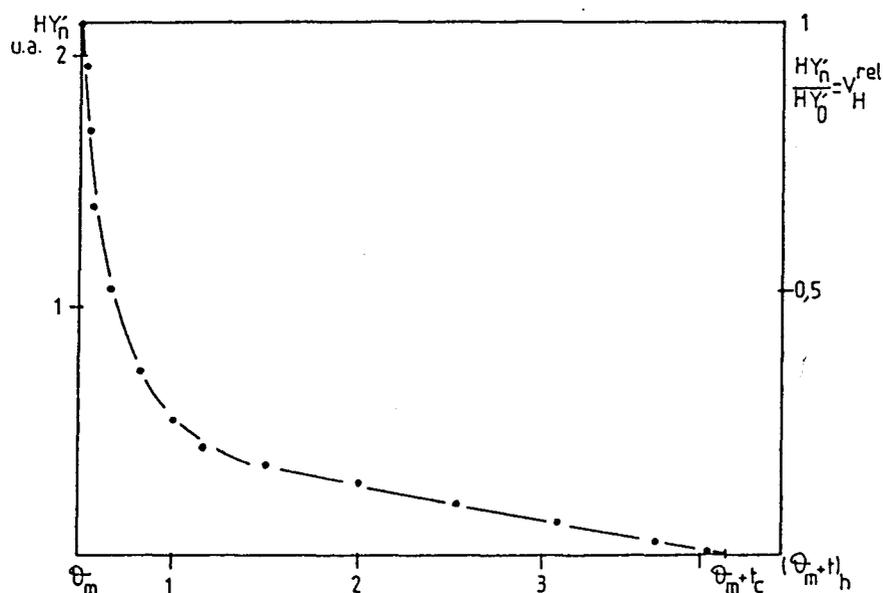
Bilan oxygène
$\frac{N_c}{N_{ox\ i} - N_{ox\ f}} \cdot 100$

ANNEXE III

DOSAGE DU RESERVOIR D'HYDROGENE

L'activité d'hydrogénation de l'isoprène est une fonction de la concentration des espèces H^* de surface du catalyseur. Ainsi, le rapport HY'_n/HY'_0 , où HY'_0 et HY'_n sont respectivement l'activité d'hydrogénation initiale extrapolée au temps $t = \text{zéro}$ et celle au temps t , donne une valeur relative de la vitesse de disparition de l'hydrogène H^* de surface V_H^{rel} . (figure A.1) tandis que l'intégrale entre θ_m et $\theta_m + t_c$ de la courbe qui en résulte est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées.

Fig.A.III.1. : Consommation de l'espèce H^* sous flux d'hélium-isoprène à 150°C



En utilisant le système dynamique, à chaque instant t , la quantité d'hydrogène H^* extractibles peut être connue en intégrant la courbe de consommation de H^* par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps :

$$H^* = n_{HC} \times \alpha_m \times 2 \times 1/m \text{ moles } H^* \cdot g^{-1}$$

n_{HC} = nombre de moles d'isoprène qui ont été hydrogénées

m = masse du catalyseur en g

α_m = conversion moyenne en produits hydrogénés

$$H^* = d_T \times P_{HC}/P_T \times 1/V_M \times t_c \times \alpha_m \times 2 \times 1/m \text{ moles } H^* \cdot g^{-1}$$

V_M = volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante

d_T = débit total

P_T = pression totale : pression atmosphérique

P_{HC} = pression d'isoprène en torr

t_c = temps de la consommation totale

ANNEXE IV

GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS

I. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN

Les hétéropolyanions (HPA) sont constitués de clusters d'oxoanions formés par la condensation d'au moins deux ions différents [1]. Les 12-hétéropolyanions de type Keggin sont décrits sous la formule générale $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$. L'atome central X est un hétéroatome tel que P, As, Si, Ge, B ... Les atomes périphériques M sont couramment Mo, W et V. Ils peuvent être parfois substitués par Co, Cu, Fe...

L'arrangement des éléments composant le polyoxoanion constitue la structure primaire de l'HPA. L'arrangement tridimensionnel de ce polyoxoanion avec des protons et ou des cations métalliques cristallisant avec de l'eau de cristallisation ou parfois des molécules organiques constitue la structure secondaire [2-4].

I.1. Le polyanion de type Keggin : structure primaire

Les 12-hétéropolyanions les plus courants sont $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Leur structure de type Keggin est hautement symétrique (symétrie T_d). Toutefois, on peut les rencontrer sous la forme de plusieurs isomères géométriques de symétrie différente [6]. L'isomère α (structure de Keggin) est illustré sur la figure A.IV.1.

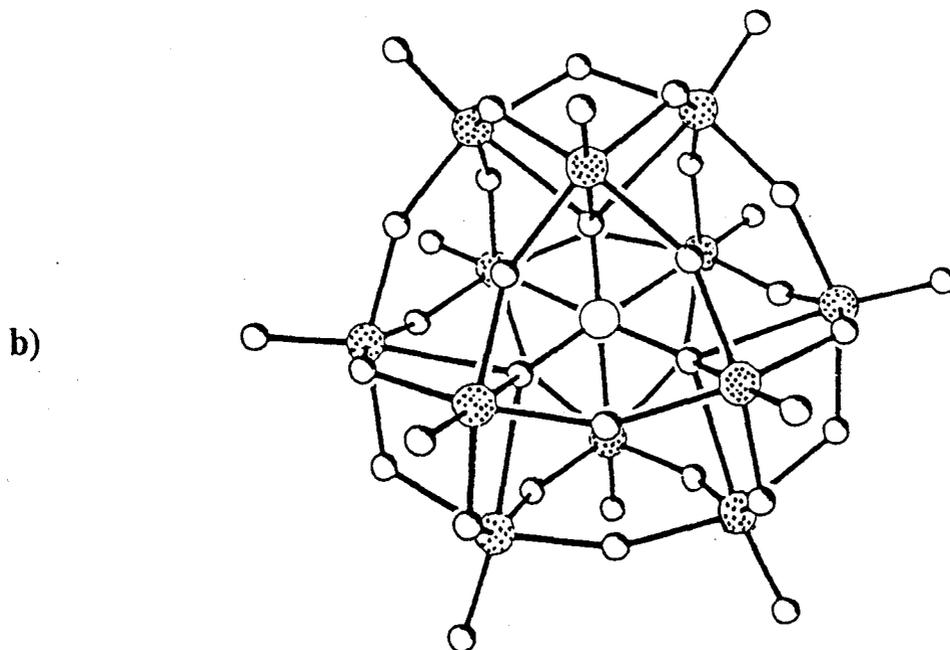
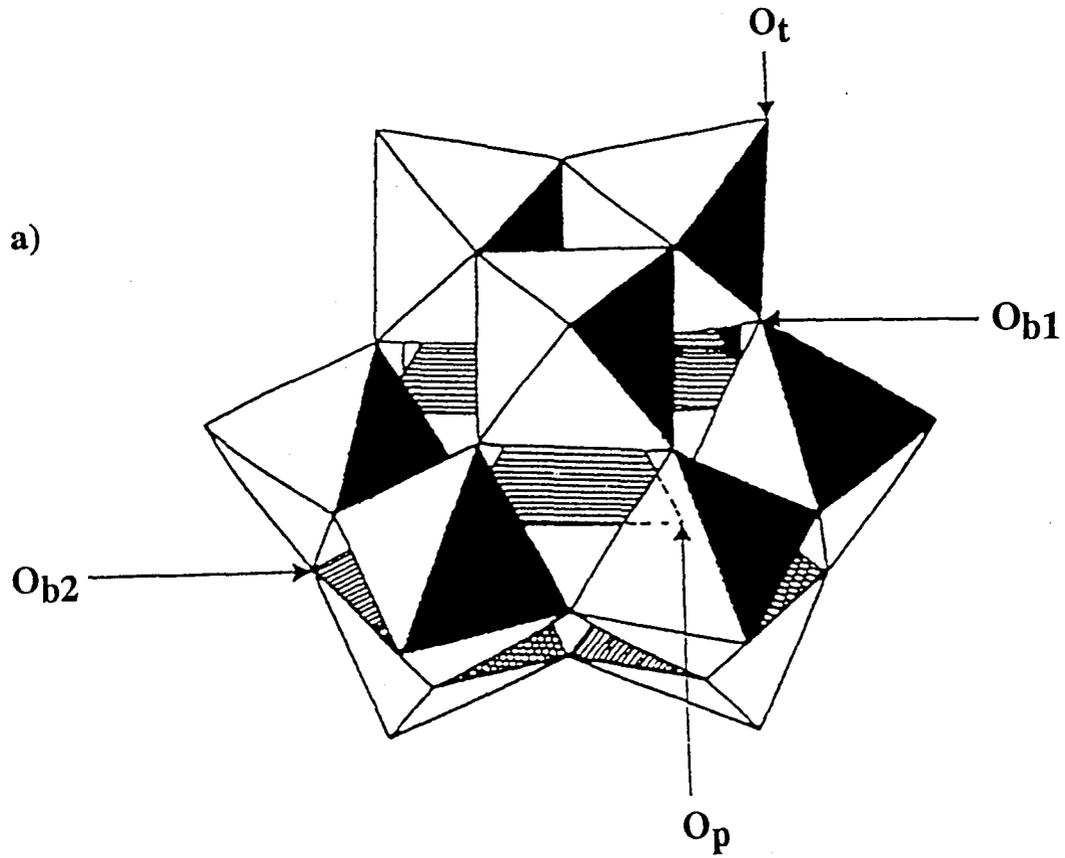
Le polyanion est constitué d'un tétraèdre central XO_4 entouré de 12 octaèdres MO_6 . Les octaèdres s'assemblent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements métalliques M_3O_{13} . Ceux-ci sont liés entre eux et au groupement central XO_4 par les sommets.

Les 40 oxygènes du polyanion ne sont pas équivalents et peuvent être divisés en 4 groupes [6-8] :

Fig.A.IV.1. : Structure de l'unité de Keggin [5]

a) Représentation polyédrique

b) Représentation atomique conventionnelle



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

Les ions métalliques M, tous équivalents, se repoussent mutuellement et se placent sur une sphère de plus grand rayon possible pour avoir le minimum d'énergie potentielle. Pour cette raison, ils ne se situent pas exactement au centre de l'octaèdre mais sont déplacés de 0.3-0.4 Å vers les atomes d'oxygène O_t donnant ainsi à la liaison M- O_t un caractère de double liaison. De tous les oxygènes de la structure, ce sont les oxygènes terminaux qui ont la plus forte charge négative.

Les oxygènes O_p forment avec X et M des liaisons X- O_p -M longues et faibles [6-11]. Du fait du grand rayon des atomes d'oxygène par rapport aux atomes métalliques M, les octaèdres d'oxygène sont par contre très compacts [12].

I.2. Arrangement cristallographique des HPA : structure secondaire

Le polyanion est gros et généralement symétrique et possède par conséquent une densité de charges faible et uniforme à sa surface. Cette constatation fait que les arrangements cristallographiques sont en général de faible symétrie et que les HPA cristallisent sous la forme d'un grand nombre d'hydrates.

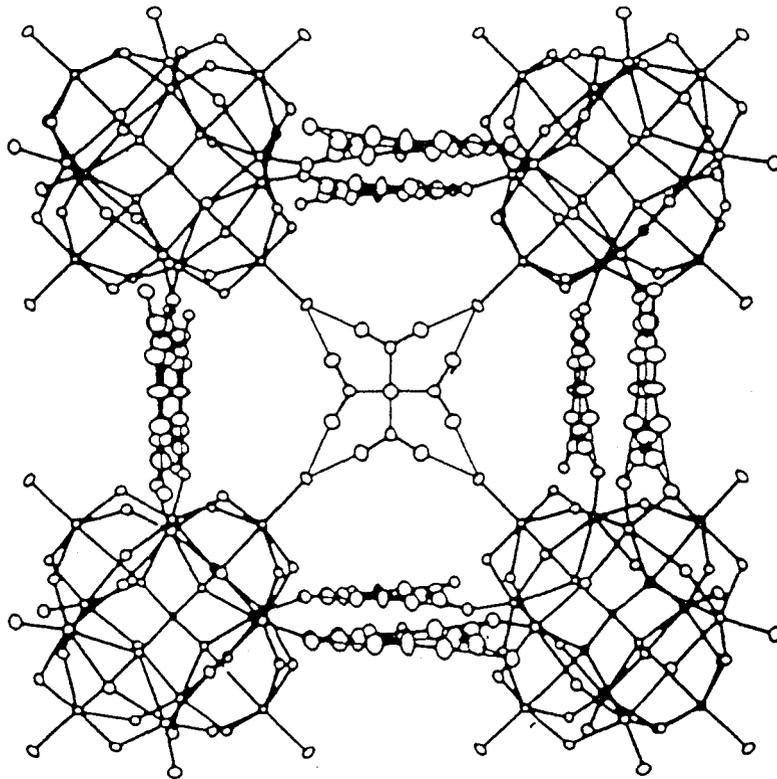
La structure secondaire n'est pas stable. Elle varie beaucoup en fonction du degré d'hydratation de l'HPA lui-même dépendant de la température, de la nature du contre-cation et de la charge du polyanion.

a) Structure des hétéropolyacides

L'arrangement cristallographique varie suivant le degré d'hydratation de l'hétéropolyacide. A titre d'exemple, $H_3PMo_{12}O_{40}$, 29 H_2O hautement hydraté à basse température cristallise dans une maille cubique tandis que $H_3PMo_{12}O_{40}$, (13-14) H_2O obtenu à température ambiante cristallise dans une maille triclinique [13-14]. La structure cristalline des acides $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ montre que dans l'état hydraté les anions de

Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau englobant les protons. Les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements molybdényles ou vanadyles et les molécules d'eau. Un exemple d'arrangement structural est donné Fig A.IV.2.

Fig.A.IV.2. : Arrangement structural des anions, protons et molécules d'eau de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 6\text{H}_2\text{O}$ [15]



Les hétéropolyacides peuvent facilement absorber de l'eau et des molécules organiques polaires tels que des alcools, des éthers ... en raison de la nature flexible de la structure secondaire qui peut subir de nombreux réarrangements. M. Misono parle dans ce cas de phase pseudo-liquide [4][9][16-18].

b) Structure des sels d'hétéropolyanions

Les sels d'hétéropolyanions se divisent en deux groupes :

- le groupe A constitué de sels de petits cations comme Na^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} ... Ces

composés contiennent de l'eau de cristallisation, ont une faible aire spécifique (1 à 10 m²/g [9]) et sont solubles dans l'eau. Leur structure secondaire comme pour les hétéropolyacides change avec le degré d'hydratation [19-20].

- le groupe B constitué de sels de gros cations tels que K⁺, Cs⁺, Ag⁺, NH₄⁺ etc...Ceux-ci sont insolubles dans l'eau. La grande taille du cation ne laisse plus de place à l'eau de cristallisation. Leur structure est stable et de type cubique où le paramètre de maille augmente avec la taille du cation (cf. Tableau A.IV.1.). Ils ont une surface spécifique importante (100 à 200 m²/g) [21]. Les travaux de J.B. Moffat et coll. [19][22-23] montrent en effet que les sels neutres de K⁺, Cs⁺, Rb⁺ et NH₄⁺ présentent une certaine porosité.

Tableau A.IV.1 [21]

Composé	diamètre du cation(Å)	paramètre de maille (Å)
K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.66	11.62
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.86	11.64
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	3.34	11.82
(MeNH ₃) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	≈ 4	12.15

II. LES PROPRIETES THERMIQUES

II.1. Comportement thermique des acides

Lors d'un traitement thermique, deux types d'eau sont évacués de l'hétéropolyacide sans que la structure de Keggin ne soit affectée : l'eau de cristallisation qui désorbe en dessous de 200°C et l'eau de constitution qui est évacuée au-dessus de 270°C environ pour les composés molybdiques et au-dessus de 350°C pour les composés tungstiques [24].

La perte de l'eau de cristallisation entraîne une modification du réseau cristallin (cf. Tableau A.IV.2.). Après le départ complet de l'eau de cristallisation, les protons se lient aux atomes d'oxygène terminaux O_t [1] tandis que les électrons du polyanion qui sont d'une façon générale fortement délocalisés dans l'unité de Keggin (fréquence de passage sur les 12 atomes de molybdène : 10⁸ s⁻¹ [27]) se localisent sur les atomes de molybdènes près desquels se situent les H⁺.

Tableau A.IV.2. : Structure de H₃PMo₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, H₄PMo₁₁VO₄₀ selon le degré d'hydratation

Hétéropolyacide	maille élémentaire	Z	référence
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , (13-14) H ₂ O	triclinique a=14.10(1)Å α=112.1(3)° b=14.13(1)Å β=109.8(3)° c=13.55(1)Å γ=60.7(3)°	2	[13]
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , 30 H ₂ O	cubique a=23.255(2)Å	8	[14]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , 6 H ₂ O	cubique a=12.506(5)Å	2	[18]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , 14 H ₂ O	triclinique a=14.11(3)Å α=112.04(13)° b=14.12(2)Å β=109.88(13)° c=13.55(2)Å γ=60.65(14)°	2	[26]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , 21 H ₂ O	orthorhombique a=20.788(10)Å b=13.086(3)Å c=18.879(5)Å	4	[25]
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ "anhydre"	quadratique a=13.759(4)Å c=15.906(6)Å	4	[26]
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O	triclinique a=14.040(8)Å α=112.10(6)° b=14.006(11)Å β=109.58(4)° c=13.39(1)Å γ=60.72(5)°	2	[26]

L'eau de constitution résulte de l'association des protons d'acidité avec des atomes d'oxygènes du polyanion lequel phénomène est réversible en présence d'eau [28-30]. La perte d'eau se résume dans le cas de l'acide phosphomolybdique par l'équation [18] :



Les composés molybdiques sont connus comme étant moins stables thermiquement que les composés tungstiques. La décomposition thermique a lieu pour les premiers autour de 350°C alors que celle des composés tungstiques a lieu au delà de 400°C [31-32]. L'équation de décomposition thermique de l'acide phosphomolybdique s'écrit :

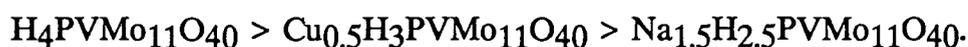


Dans le cas des acides de type H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O₄₀, x H₂O, l'HPA avec n=1 est le plus stable de la série [11].

II.2. Comportement thermique des sels d'hétéropolyanions

Le comportement thermique des sels d'hétéropolyanion constitués de cations de faible taille et partiellement substitués est similaire à celui des acides.

Selon D. Goussoub [27], les cations de faible taille pour des sels partiellement substitués de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ sembleraient par contre diminuer la stabilité thermique. Cet auteur constate en effet par ATG-ATD une chute de la stabilité thermique dans le cas des sels de cuivre ou de sodium. Un classement par ordre décroissant de stabilité thermique en se référant au pic exothermique de cristallisation des oxydes est donné ci-dessous :



Le stabilité thermique des sels d'hétéropolyacides constitués de gros cations tels que Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ etc... est par contre améliorée [1][31]. A titre d'exemple, le sel neutre de césium fond à $700^\circ C$, température à laquelle il n'est décomposé encore que partiellement.

Serwicka et coll. [33] montrent par spectroscopie Raman et ATG-ATD que les hétéropolyacides de la série $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ ont une plus grande stabilité thermique lorsqu'ils sont supportés sur $K_3PMo_{12}O_{40}$. Selon ces auteurs, l'hétéropolyacide déposé à la surface du sel alcalin formerait une couche épiaxiale d'acide isostructurale de $K_3PMo_{12}O_{40}$ de structure cubique.

Pour C. Desquilles [34], la phase active $Cu_{0.5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ dans la réaction $AIB \rightarrow AMA$ est stabilisée lorsqu'elle est déposée sur un support constitué d'un sel neutre d'alcalin (K^+ , Rb^+ , Cs^+) à condition que ce support n'ait pas été calciné à $320^\circ C$. L'effet stabilisant thermiquement du support est ressenti dans la mesure où le passage de la forme anhydre à la forme anhydride de la phase active est décalé vers les hautes températures.

III. LES PROPRIETES ACIDES

La faible densité de charges à la surface de l'anion de Keggin due à une délocalisation importante des électrons dans le polyanion confère une forte acidité de Brønsted aux hétéropolyanions [35]. Leur acidité est de façon significative plus forte que celle des acides minéraux tels que l'acide sulfurique et chlorhydrique [10]. En solution aqueuse, les hétéropolyacides sont donc complètement dissociés.

Celle-ci peut-être modifiée en faisant varier l'hétéroatome central, le polyatome périphérique ou le contre-cation. La force acide des HPA tungstiques est plus élevée que celle des HPA molybdiques. La charge négative est en effet plus élevée sur les oxygènes O_t liés à un atome de molybdène qu'à un atome de tungstène et rend les protons moins mobiles dans le cas de Mo [23][35]. L'acidité diminue de même quand Mo ou W sont remplacés par V [9][36-37]. Enfin, la réduction du polyanion diminue aussi l'acidité de Brønsted car la concentration de charges sur l'anion qui tend à se protoner augmente. [10][16][38].

L'acidité des sels dépend de la nature du contre-cation. Plusieurs méthodes de quantification permettent de l'évaluer :

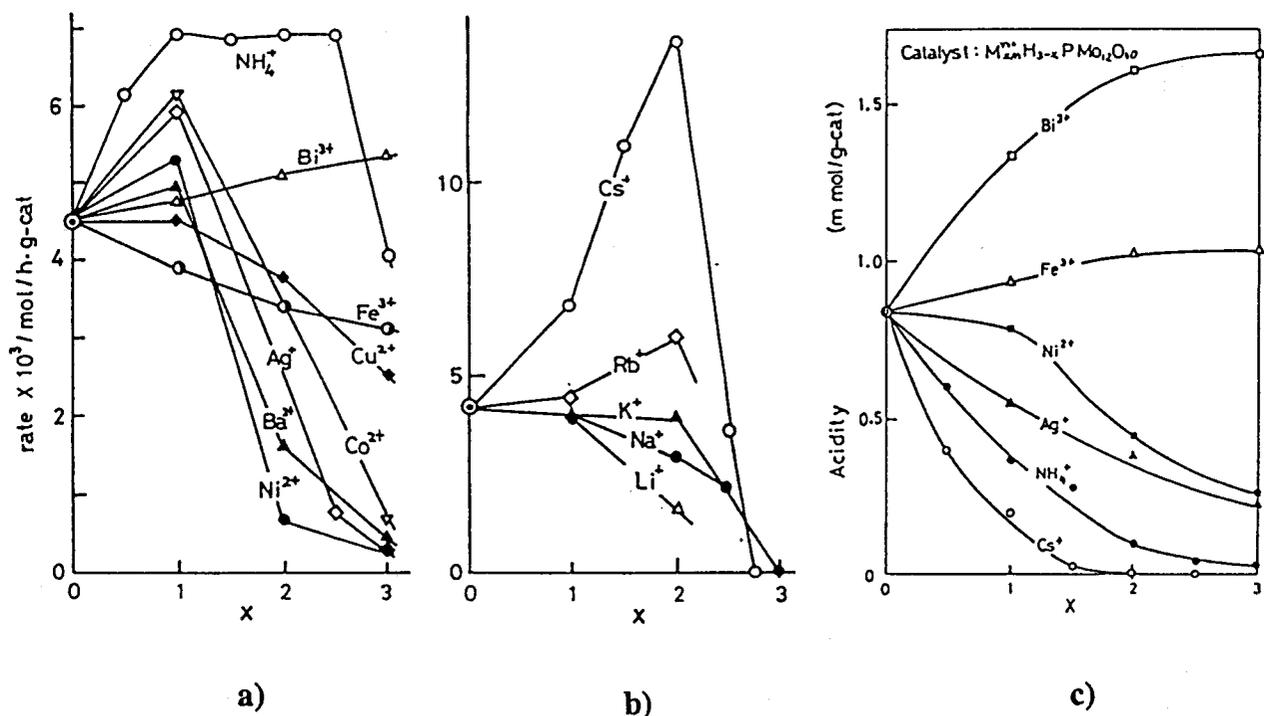
- mesure du montant d'ammoniaque irréversiblement adsorbé à 200°C (évaluation de l'acidité de Brønsted)
- thermodésorption programmée de la pyridine et de l'ammoniac (la force acide mesurée par cette méthode suit la même évolution que celle en solution [1])
- mesure de l'activité de réactions catalysées par un acide telles que la déshydrogénation du 2-propanol en propylène ou l'hydrolyse d'acétate d'éthyle.

Les résultats obtenus suivant différentes méthodes ne sont pas toujours cohérents entre eux. M. Ai a suivi l'évolution de l'acidité de sels divers d' $H_3PMo_{12}O_{40}$ en fonction du degré de substitution des protons par le cation en évaluant d'une part le montant d'ammoniaque irréversiblement adsorbé à 200°C [31] et en mesurant d'autre part l'activité de déshydratation du 2-propanol [39] (fig.A.IV.3.).

Fig.A.IV.3. : Mesure de l'acidité des sels $M_x/n^{n+}H_{3-x}PMo_{12}O_{40}$

a) et b) par déshydratation du 2-propanol [39]

c) en évaluant la quantité de NH_3 irrévérablement adsorbé à 200°C [31]



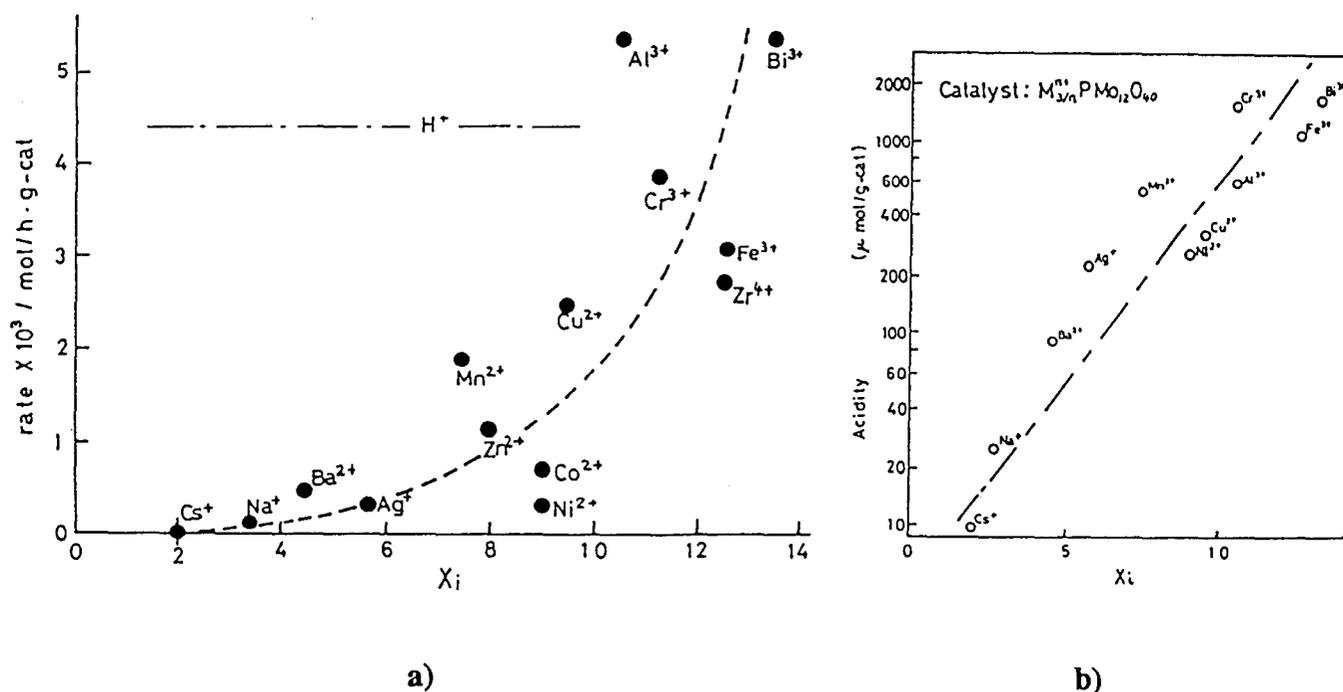
Des différences notables sont observées concernant l'évolution de l'acidité pour les sels de NH_4^+ , Cs^+ et Rb^+ entre les deux méthodes de mesure de la force acide. L'acidité mesurée par adsorption d'ammoniac décroît progressivement en fonction de degré de substitution des protons par le cation alors que celle déterminée à partir de l'activité de déshydrogénation du 2-propanol passe par un maximum correspondant à la substitution d'au moins 2/3 des protons. Dans le dernier cas de mesure de l'acidité, il semblerait que seulement une petite quantité de protons soit nécessaire pour cette réaction spécifiquement activée en milieu acide. Par rapport aux autres cations, pour ces gros cations monochargés (Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+), d'autres facteurs sembleraient intervenir dans la réaction.

L'acidité mesurée par hydrolyse d'acétate d'éthyle [40], exprimée comme la quantité d'HCl nécessaire pour atteindre les mêmes vitesses de réaction, diminue par contre avec le degré de substitution des protons pour les sels de Bi^{3+} et Cr^{3+} . La substitution des protons par 0.5 Cu^{2+} diminue également l'acidité, cependant une augmentation de la

quantité de cuivre au delà de 0.5 Cu^{2+} entraîne l'apparition d'une acidité plus forte. Le nombre de sites libres pour la réaction est plus élevé que ce qui était attendu. Ces constatations signifient que la nature acide est encore présente dans les sels neutres.

L'acidité a été corrélée en fonction de l'électronégativité des contre-cations pour des sels neutres de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [31][39] (fig.A.IV.4.). Il ressort de cette étude que l'acidité augmente lorsque l'électronégativité des différents cations les uns par rapport aux autres est plus élevée.

Fig.A.IV.4. : Corrélation entre l'électronégativité des cations métalliques M^{n+} et l'acidité des sels neutres $\text{M}_{3/n}^{n+}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
 a) mesurée par déshydratation du 2-propanol [39]
 b) mesurée par la quantité de NH_3 irréversiblement adsorbée à 200°C l'électronégativité [31]



BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE IV

- [1] M. Misono
Catal. Rev. Sci. Eng., 29(2 et 3), 269-321 (1987)
- [2] M. Misono et al.
Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo (1980)
- [3] M. Misono
Catalysis Letters, 12, 63-72 (1992)
- [4] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno
Stud. Surf. Sci. Catal., 44, 267-78 (1989)
- [5] G.A. Tsigdinos
Topics Curr. Chem., 76, 1 (1978)
- [6] M.T. Pope
Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag (1983)
- [7] K. Brückman, J.M. Tatibouët, M. Che, E. Serwicka, J. Haber
J. Catal., 139, 455-467 (1993)
- [8] R.B. King
Inorganic Chemistry, 30(23), 4437 (1991)
- [9] M. Misono
Materials Chemistry and Physics, 17, 103-120 (1987)
- [10] M.T. Pope, A. Müller
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 34-48 (1991)
- [11] F. Ritschl, R. Fricke
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 1041-1053 (1987)
- [12] R.P. Singh, R.P. Khatri, J. Dubois, S.S. Gaur, M. Abe
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 947 (1990)
- [13] H. D'Amour, R. Allman
Z. Krist., 143, 1 (1976)
- [14] C.J. Clark, D. Hall
Acta Cryst., B32, 1545 (1976)
- [15] G.M. Brown, M.R. Spirlet, W.R. Busing, H.A. Levy
Acta Cryst., B33, 1038 (1977)

- [16] Y. Ono
Perspectives in Catalysis, Blackwell Scientific Publications, 431-464 (1992)
- [17] K.Y. Lee, T. Arai, S.I. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara, M. Misono
J. AM. Chem. Soc., 114(8), 2837 (1992)
- [18] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., 77, 169-179 (1982)
- [19] J.B. Moffat
J. Mol. Catal., 52, 169 (1989)
- [20] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, 1-15 (1987)
- [21] J.G. Highfield, B.K. Hodnett, J.B. Mc Monagle, J.B. Moffat
Proc. 8th Int. Cong. Catal., Berlin, 5, 611 (1984) ; Verlag Chemie
- [22] G.B. Mc Garvey, N.J. Taylor, J.B. Moffat
J. Mol. Cat., 80, 59 (1993)
- [23] J.B. Moffat
Polyedron, 5(1/2), 261 (1986)
- [24] G.A. Tsigdinos
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13(4), 267 (1974)
- [25] M.R. Spirlet, W.R. Busing
Acta Cryst., B34, 907 (1978)
- [26] C. Feumi-Jantou
Thèse de l'Université Paris VI (1989)
- [27] D. Goussoub
Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Flandres-Artois
- [28] R. Fricke, H.G. Jerschke, G. Ohlmann
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 3479 (1986)
- [29] N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono
J. Catal., 83, 384 (1983)
- [30] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
Chem. Lett., 151 (1980)
- [31] M. Ai
J. Catal., 71, 88 (1981)

- [32] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay
J. Mater. Chem., **2**(9), 971-978 (1992)
- [33] K. Brückman, J. Haber, E.M. Serwicka, E.N. Yurchenko, T.P. Lazarenko
Catal. Lett., **4**, 181 (1990)
- [34] C. Desquilles
Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne
- [35] I.V. Kozhevnikov
Russian Chemical Reviews, **56**(9), 811-825 (1987)
- [36] G. Centi, Y. Lena, F. Trifiro, D. Goussoub, C. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**(15), 2775-2782 (1990)
- [37] E.M. Serwicka, E. Broclawik, K. Bruckman, J. Haber
Catal. Lett., **2**, 351 (1989)
- [38] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev
Applied Catalysis, **5**, 135-150 (1983)
- [39] M. Ai
Appl. Catal., **4**(3), 245-56 (1982)
- [40] A.M. El Awad, K.M. Abd El Salaam
Monatshefte für Chemie, **119**, 1057-1078 (1988)

RESUME

Les hétéropolyvanadomolybdates actifs dans l'oxydation sélective du propane et de l'isobutane respectivement en acide acrylique et acide méthacrylique ont été étudiés à différentes teneurs en vanadium et en fonction de la nature du contre-cation. Dans l'activation de l'isobutane, l'ammonium introduit seul ou avec différents contre-cations a fait d'autre part l'objet d'une étude plus précise.

Dans l'activation du propane, les HPA contenant Bi^{3+} , Ce^{3+} ou Cu^{2+} conduisent au rendement en propène + acroléine + acide acrylique le plus élevé alors que dans l'activation de l'isobutane, l'introduction d'un contre-cation entraîne généralement une baisse de la conversion. En revanche, c'est en présence d'ammonium dans l'HPA pré-curseur, qu'un effet bénéfique du contre-cation est obtenu. En effet, une augmentation intéressante de la conversion et de la sélectivité en AMA est souvent observée dans ce cas.

Par ailleurs, la réactivité de chacun des produits de réaction obtenus à partir de l'isobutane sur les HPA a été étudiée et a permis de déduire le mécanisme de réactions consécutives isobutane \rightarrow isobutène \rightarrow MACO \rightarrow AMA \rightarrow acide acétique \rightarrow CO_x . Le rôle bénéfique joué par l'ammonium a été éclairci à la lumière de ce modèle cinétique. En outre, la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène est l'étape déterminante du mécanisme conduisant à l'AMA.

Etant donné que l'étape de déshydrogénation de l'isobutane implique l'abstraction d'un hydrogène et que les HPA possèdent cette propriété de stocker des espèces hydrogènes réactives et extractibles, un mécanisme d'activation de l'alcane a été proposé. Par analogie avec l'activation de H_2 par dissociation hétérolytique, la première étape de déshydrogénation de l'isobutane a été modélisée par une dissociation hétérolytique de l'alcane où H^- est arraché sur une lacune d'oxygène de l'HPA et H^+ par une espèce O^{2-} conduisant à la formation d' OH^- . Ce modèle est complété en prenant en compte parallèlement la réoxydation du solide par O_2 .

Mots-Clés

- * Oxydation
- * Sélective
- * Catalytique
- * Activation
- * Hétéropolyanion
- * Hétéropolycomposé
- * Propane
- * Isobutane