Jan 20105333

n° d'ordre:

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

## **DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE**

par

**Eric ETIENNE** 

Ingénieur E.N.S.C.L.

# "Oxydation sélective de l'isobutane sur catalyseurs à base d'hétéropolyanions"

Soutenance le 27 octobre 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

J.P. BONNELLE Président du Jury
B. GRZYBOWSKA Rapporteur
P. COURTINE Rapporteur
F. TRIFIRO' Rapporteur
Y. BARBAUX Examinateur
F. CAVANI Examinateur
G. HECQUET Examinateur



50 376 1995 263 Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et le "Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali" de la Faculté de Chimie Industrielle de Bologne.

Je remercie la société ELF-ATOCHEM pour son 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 Monsieur Ferruccio TRIFIRO', Professeur à l'Université de Bologne, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétence. Je lui suis très reconnaissant de l'aide scientifique qu'il m'a apporté et de ses grandes qualités humaines.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également à Fabrizio CAVANI, chercheur à l'Université de Bologne pour son apport scientifique, sa très grande disponibilité et son soutien moral.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Monsieur Pierre COURTINE, Professeur à l'U.T.C. de Compiègne et de Madame Barbara GRZYBOWSKA, Professeur à l'Université de Cracovie (Pologne). Je les remercie d'avoir bien voulu juger cette thèse et de l'intérêt qu'il ont manifesté pour ce travail.

Monsieur Gérard HECQUET, Délégué Recherche chez ELF-ATOCHEM sans qui cette collaboration franco-italienne n'aurait pu avoir lieu, m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de participer au jury de cette thèse. Je l'en remercie sincèrement.

Je témoigne également ma profonde gratitude à Mademoiselle Yolande BARBAUX, Professeur à l'Université d'Artois qui a accepter d'examiner et de corriger ce travail.

Qu'il me soit permis de témoigner de ma profonde gratitude à Messieurs Léon GENGEMBRE, Michel GUELTON, Faustin AISSI, Antoine ABOU-KAIS du laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille ainsi que Monsieur Guido BUSCA Professeur à l'Université de Gênes et Monsieur Gian Luca Callestani Professeur

•

à l'Université de Parme, qui ont mis leurs connaissances à ma disposition et ont collaboré à ce travail.

Vorrei soprattutto ringraziare tutti miei compagni di laboratorio del Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali che hanno partecipato a questo lavoro : Maurizio, Angela, Giulia, Gian Luca e tutti gli altri che non posso nominare per paura di dimenticare qualcuno.

Infine un pensiero particolare va ai miei compagni di pranzo Angela, Maestro Leonardo e un pensiero ancora più particolare a Caterina.

# **TABLE DES MATIERES**

	Page
Chapitre I: Introduction générale	1
I-A. La production de méthacrylate de méthyle.	1
I-A-1 Le procédé acétone cyanohydrine	1
I-A-2 Les procédés alternatifs	2
I-B Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique	4
I-B-1 Les procédés intégrés	4
I-B-2 L'oxydation directe de l'isobutane	6
I-C Objectif de la thèse	10
Chapitre II: Les hétéropolycomposés	17
II-A Introduction	17
II-B Les hétéropolycomposés en catalyse d'oxydation hétérogène	18
II-B-1 Champs d'application et mode de fonctionnement	18
II-B-2 Stabilité structurale	20
II-B-3 Caractéristiques de la surface des hétéropolycomposés	22
II-B-3-a Acidité superficielle	22
II-B-3-b Disponibilité superficielle d'espèces oxygène mobiles	23
II-C Conclusions	24
Chapitre III: Techniques d'études	31
III-A Domaine d'étude	31
III-A-1 Observation	31
III-A-2 Alimentation choisie pour le screening	31
III-B Le test catalytique	33
III-B-1 Le système d'alimentation	33
III-B-2 La zone de réaction	33
III-B-3 Le système d'analyse	34
III-C Définitions et expression des résultats	35

III-C-1 Temps de contact ( $\tau$ )	35
III-C-2 Conversion et sélectivité	35
III-C-3 Expression des résultats	36
III-D Tests à blanc	37
III-D-1 Signification	37
III-D-2 Résultats	37
III-D-2-a Isobutane:	38
III-D-2-b Acide méthacrylique et méthacroléine:	38
III-E Techniques d'analyses de la phase solide	39
III-E-1 Surface spécifique	39
III-E-2 Spectroscopie infrarouge	39
III-E-3 Diffraction des Rayons-X	39
III-E-4 La résonance paramagnétique électronique	40
III-E-5 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (SPX)	40

# Chapitre IV: Les sels mixtes d'ammonium et de 43 potassium

IV-A Introduction	43
IV-B Préparation et caractérisation	44
IV-B-1 Caractérisation physico-chimique des échantillons calcinés à 350°C	44
V-B-2 Evolution structurale avec la température de calcination	47
IV-B-3 Conclusions	50
IV-C Résultats catalytiques	51
IV-D Influence d'additifs sur le comportement catalytique des sels mixtes d'ammonium et de potassium	53
IV-D-1 Introduction	53
IV-D-2 Préparation	53
IV-D-3 Résultats catalytiques	54
IV-D-4 Conclusion	56
Chapitre V: Les hétéropolyanions dopés au fer	59
V-A Introduction	59
V-B Diffraction des rayons X	59

V-B-1 Analyse des spectres de poudre				
V-B-1-a Les catalyseurs calcinés à 350°C				
V-B-1-b Les catalyseurs calcinés à 400°C				
V-B-2 Analyse par la méthode Rietveld				
V-B-2-a Introduction	65			
V-B-2-b Modèle du catalyseur K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	65			
V-B-2-c Modèle du catalyseur K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub>	69			
V-B-3 Conclusions	72			
V-C Analyse élémentaire	72			
V-D Spectroscopie infra-rouge	74			
V-E Mesure des surfaces spécifiques	78			
V-F La résonance paramagnétique électronique	79			
V-F-1 Les catalyseurs sans fer	79			
V-F-2 Les catalyseurs dopés au fer	83			
V-F-3 Les catalyseurs calcinés à 400°C	88			
V-F-4 Conclusions				
V-G Spectroscopie photoélectronique	92			
V-G-1 Remarques préalables				
V-G-2 Stoechiométrie des couches accessibles à l'analyse SPX.				
V-G-2-a Catalyseurs calcinés à 350°C	93			
V-G-2-b Catalyseurs calcinés à 400°C	94			
V-G-3 Analyse qualitative	95			
V-G-3-a Catalyseurs calcinés à 350°C	96			
V-G-3-b Catalyseurs calcinés à 400°C	101			
V-G-4 Conclusions	101			
V-H Caractérisation de l'acidité par spectroscopie infrarouge d'adsorption de pyridine	101			
V-H-1 Présentation de la méthode	101			
V-H-2 Mode opératoire	102			
V-H-3 Résultats	103			
V-H-3-a Analyse qualitative	103			
V-H-3-b Analyse quantitative	108			
V-H-4 Conclusions	109			
V-I Modèle du catalyseur	110			
V-I-1 Le catalyseur sans fer	111			
V-I-1 Le catalyseur dopé au fer	112			

# Chapitre VI: Activité catalytique des hétéropolyanions 117 dopés au fer

VI-A Introduction	117
VI-B Résultats catalytiques	117
VI-B-1 Influence de la teneur en fer et de la température de calcination	117
VI-B-2 Stabilité des catalyseurs	120
VI-B-2 Effet de la température de réaction	120
VI-C Influence de la pression partielle des réactifs	124
VI-C-1 Remarques	124
VI-C-2 Influence de la pression partielle de l' isobutane	124
VI-C-2 Influence de la pression partielle d'oxygène	126
VI-C-2 Influence de la pression partielle de vapeur d'eau	128
VI-C-2 Conclusions	129
VI-D Mécanisme réactionnel	129
VI-D-1 Introduction	129
VI-D-2 Influence du temps de contact	130
VI-D-3 Etude de la réactivité des intermédiaires	133
VI-D-3-a Remarques	133
VI-D-3-b Reactivité de l'isobutène, de la MACO et de l'AMA	135
VI-D-4 Etude de l'adsorption des intermédiaires par spectroscopie infrarouge	140
VI-D-4-a Interaction du catalyseur avec l'isobutane	140
VI-D-4-b Interaction du catalyseur avec l'isobutène	143
VI-D-4-c Interaction du catalyseur avec le ter-butanol	146
VI-D-4-d Interaction du catalyseur avec la méthacroléine et l'acide méthacrylique	148
VI-D-4-e Conclusions	150
VI-E Discussion	153

# Conclusion générale

159

## **Chapitre I: Introduction générale**

#### I-A. La production de méthacrylate de méthyle.

L'acide méthacrylique (AMA) est généralement valorisé en tant que méthacrylate. Son emploi essentiel est la fabrication de polymères qui trouvent diverses applications: feuilles plastiques, poudres à mouler, émulsions pour peinture, etc. [1].

Le plus répandu de ces polymères est le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas). La demande mondiale annuelle a connu une constante augmentation au cours des dernières années.

#### I-A-1 Le procédé acétone cyanohydrine

Actuellement près de 95% des capacités industrielles installées produisent le méthacrylate de méthyle selon un procédé reposant sur la formation de la cyanhydrine d'acétone comme produit intermédiaire. Le principe de la transformation comporte quatre étapes principales [2]:

- La préparation de l'acide cyanhydrique.
- La condensation de l'acétone et de l'acide cyanhydrique en cyanhydrine d'acétone.
- La transformation en milieu acide de la cyanhydride en sulfate de méthacrylamide.
- L'hydrolyse ou l'estérification de l'amide en acide ou ester.

Cette méthode de synthèse n'a pas d'intérêt dans l'avenir à cause de l'augmentation croissante de ses coûts de production. En effet, les nouvelles lois sur la protection de l'environnement ont interdit le transport des composés toxiques comme HCN et ont obligé les producteurs à construire sur le site des unités de production de l'acide cyanhydrique à partir du méthane et de l'ammoniaque. De plus, la récupération de l'acide sulfurique via décomposition thermique du sulfate d'ammonium (il s'en forme 2 tonnes par tonne de méthacrylate de méthyle) est un autre inconvénient du procédé.



#### I-A-2 Les procédés alternatifs

Ces inconvénients ont entraîné la recherche de nouvelles voies de synthèse plus simples et plus "propres" (figure I-1). Différentes options ont été proposées, dont deux d'entre elles sont déjà appliquées industriellement [3]:

- Le procédé BASF [4,5], utilisé en Allemagne, est basé sur la construction de blocs C1 et C2. L'éthylène est dans un premier temps hydroformylé pour donner le propanal, qui est ensuite condensé avec le formol pour produire la méthacroléine. Cette dernière est ensuite oxydée en acide méthacrylique qui est à son tour estérifié avec le méthanol. Les avantages de ce procédé sont l'absence de sous produits inorganiques et les faibles répercussions sur l'environnement.
- Le procédé utilisé au Japon est celui où l'isobutène, obtenu par les méthodes traditionnelles de déshydrogénation de l'isobutane, est oxydé en méthacroléine et ensuite en acide méthacrylique. Le premier stade de la réaction est catalysé par des oxydes mixtes Bi/Mo/Sb et le second par des hétéropolyanions [6]. Ce procédé est utilisé par plusieurs compagnies:



Figure I-1 Principales voies de synthèse pour la production de méthacrylate de méthyle.

Mitsubishi Rayon et Nippon Methacryl Monomer (un joint venture de Sumitomo Chemical et Nippon Shokubai). Asahi, quant à elle, réalise premièrement l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile qui est successivement hydrolysé et estérifié.

 Halcon [7-9] a développé un procédé où l'isobutane est dans un premier temps déshydrogéné. L'effluent du réacteur (isobutène, isobutane non converti et hydrogène) est envoyé dans un réacteur d'oxydation sans séparation préalable. A ce stade, l'isobutène est sélectivement oxydé en méthacroléine alors que l'isobutane et l'hydrogène ne réagissent pas. La méthacroléine est ensuite séparée, oxydée et estérifiée tandis que l'isobutane est recyclé vers le réacteur de déshydrogénation après avoir été séparé de l'oxygène et de l'hydrogène. Eventuellement, l'hydrogène peut être sélectivement oxydé avec un catalyseur approprié.

- Mitsubishi Chemical Industries et Asahi ont chacune développé leur propre procédé pour la synthèse de l'acide méthacrylique via la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique. Ce dernier est obtenu comme sous produit dans la synthèse oxo du n-butyraldéhyde à partir du propène et est toutefois disponible à un prix convenable.
- Différents brevets ont revendiqué la possibilité d'effectuer la synthèse de l'acide méthacrylique en une seule étape en oxydant l'isobutane, en phase gazeuse, sur des catalyseurs à base d'hétéropolycomposés.

Il est évident que la synthèse directe de l'isobutane semble particulièrement prometteuse à cause du bas prix du réactif de départ, de la simplicité d'un procédé en une étape (comparé à la complexité du procédé acétone cyanohydrine), du faible impact sur l'environnement et de l'absence de sous produits inorganiques.

La conversion de l'isobutane en acide méthacrylique (AMA) est une réaction d'oxydation multiélectronique qui demande très probablement une approche multifonctionnelle. Il est possible de faire l'hypothèse préliminaire que le catalyseur doit être capable de réaliser simultanément, l'activation d'une molécule relativement inerte, la déshydrogénation oxydante avec l'insertion d'une double liaison, l'oxydation allylique pour donner l'aldéhyde (la méthacroléine ou MACO), et finalement de cette dernière en acide. Cette hypothèse ne devrait pas être éloignée de la vérité parce que c'est le même mécanisme que celui proposé et vérifié expérimentalement pour l'oxydation du n-butane en anhydride maléique [7].

## I-B Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

#### I-B-1 Les procédés intégrés

La figure I-2 est le schéma du procédé intégré pour la conversion de l'isobutane en acide méthacrylique avec ses différentes options [9,10]. Dans le premier réacteur, l'isobutane est déshydrogéné en présence de vapeur d'eau sur un catalyseur conventionnel

de déshydrogénation basé sur du platine déposé sur un aluminate de zinc. Si l'isobutane pur n'est pas disponible, on peut convertir une coupe  $C_4$  en une fraction plus riche en isobutane. Le flux sortant du premier réacteur, après addition d'oxygène, est introduit dans un réacteur d'oxydation, où l'isobutène est converti en méthacroléine sur un catalyseur conventionnel basé sur des molybdates. Une alternative est de séparer les sous-produits légers de l'effluent du réacteur de déshydrogénation avant que celui ci n'entre dans le réacteur d'oxydation. L'effluent du premier réacteur d'oxydation peut être envoyé vers une unité de séparation où la méthacroléine pure est récupérée. On peut aussi envoyer cet effluent vers un second réacteur d'oxydation où la méthacroléine est transformée en acide méthacrylique (cette étape n'est pas représentée sur la figure I-2).



**Figure I-2** Procédé intégré pour la conversion de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique en trois étapes.

Référence: [9]

Les caractéristiques clés pour un procédé intégré sont:

- Un catalyseur pour l'oxydation de l'isobutène qui ne soit pas actif dans l'oxydation de l'hydrogène; ceci pour éviter les points chauds dans le réacteur.
- Les produits d'oxydation des composés légers qui sont formés dans l'étape de déshydrogénation ainsi que les impuretés de l'isobutane ne doivent pas contaminer la méthacroléine et l'acide méthacrylique.
- Un procédé économique pour le recyclage de l'isobutane et de l'isobutène non transformés doit être étudié.

Deux schémas de recyclage ont été proposés. Le premier prévoit l'absorption de la fraction  $C_4$  dans un solvant organique afin d'éliminer les gaz incondensables et les légers. Cette approche est favorisée lorsque l'air est utilisé dans le réacteur d'oxydation. Le second schéma permet à l'effluent gazeux, après séparation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, de passer dans un réacteur d'oxydation qui contient un catalyseur sélectif seulement dans l'oxydation de l'hydrogène: il n'y a donc pas destruction de la fraction C4. L'oxygène et l'hydrogène sont éliminés avant que le flux recyclé ne pénètre dans le réacteur de déshydrogénation. Cette seconde approche est préférable lorsque l'oxygène est utilisé.

#### I-B-2 L'oxydation directe de l'isobutane

Le premier brevet pour l'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique, assigné à Röhm & Haas en 1981 [11], revendique un catalyseur actif et sélectif à base d'oxydes Mo/P/Sb. Bien que la composition du catalyseur soit typique d'un hétéropolycomposé, ceci n'est pas mentionné dans le brevet.

Par la suite, plusieurs brevets, assignés à des compagnies japonaises, revendiquent clairement que l'hétéropolycomposé (un hétéropolyacide partiellement neutralisé) ayant la structure de Keggin est l'espèce active [12-16]. Ces brevets revendiquent la même sélectivité et le même rendement en acide méthacrylique que le brevet d'origine Röhm & Haas, mais avec une plus grande productivité et une plus grande stabilité du catalyseur. Il en résulte que ces performances sont intéressantes pour une application commerciale. L'augmentation des productivités a été obtenue en opérant à de plus hautes concentrations en isobutane et pour des temps de contact plus longs. La stabilité des catalyseurs a été augmentée en améliorant la composition et opérant à des températures plus basses.

Dans l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique, les différents brevets indiquent la composition moyenne suivante pour l'obtention d'un catalyseur optimum:

 $H_{m}P_{1-1,2}Mo_{12}X_{0,4-1,5}Y_{0,2-1,5}Z_{0-3}O_{n}$ 

où:

X est au moins un élément parmi le vanadium, l'arsenic ou le cuivre.

Y est au moins un ion alcalin.

Z est un élément additionnel qui varie de brevet en brevet.

Les valeurs de m et de n dépendent du degré d'oxydation et de la stoechiométrie des composés.

Le tableau I-1 montre les compositions de catalyseurs typiques revendiqués dans les brevets. Des informations sur les conditions expérimentales et sur les performances catalytiques sont également données.

Il n'y a pas de différences vraiment marquées dans le comportement catalytique entre toutes les compositions revendiquées. En général, l'élément Z est optionnel et n'influence pas fortement les performances du catalyseur. Dans pratiquement tous les brevets, un inerte est alimenté avec les deux réactifs, isobutane et oxygène, dans le but de diminuer la pression partielle en isobutane dans la boucle de recyclage afin de garder le mélange réactionnel en dehors de sa zone d'inflammabilité. Les concentrations élevées en isobutane n'influencent pas la productivité probablement à cause de la saturation des sites actifs des catalyseurs. La vapeur d'eau a été utilisée comme inerte, aussi bien en présence d'oxygène ou d'air comme agent oxydant. La vapeur d'eau non seulement diminue la concentration en oxygène, mais améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs.

Tableau	I-1
---------	-----

Activité catalytique d'hétéropolycomposés dans l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

Catalyseur	Temp. (°C)	Temps de contact (s)	Rapport molaire <sup>a</sup> (%)	i-C4 <sup>b</sup> (%)	MACO <sup>c</sup> (%)	AMA <sup>d</sup> (%)
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>e</sup>	340	3,6	60/20/20/0	10,5	21,1	18,3
$P_{1,1}Mo_{12}V_{0,2}Cu_{0,1}As_{0,5}O_{y}^{e}$	330	3,6	25/11,5/20/43,5	9	18,2	55,2
H <sub>3</sub> PMo <sub>11</sub> VCu <sub>0,2</sub> KO <sub>y</sub> <sup>f</sup>	300	3,6	25/11,5/20/43,5	7,8	21,8	53,4
$P_{1,1}Mo_{12}V_{1,1}Cu_{0,11}Cs_{1,1}O_{y}^{e}$	320	3,6	30/15/20/35	10,3	16,3	55,7
$P_{1,1}Mo_{12}V_{1,1}Cu_{0,11}Cs_{1,1}O_{y}^{\bullet}$	320	3,6	30/15/20/35	10,1	15,9	56,3
H <sub>x</sub> PMo <sub>12</sub> SbO <sub>y</sub> <sup>8</sup>	340	6,1	10/13/30/47	10	20	50
$H_x PMo_{12}V_{0,5}K_{0,8}O_y^{h}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	9,4	14,8	54,2
$H_x PMo_{12}V_{0,5}B_{0,2}K_{0,8}O_y^{h}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	10,2	14,3	54,2
$P_{1,5}Mo_{12}V_2Ir_{0,02}Cu_{0,1}Co_{0,2}K_{0,3}O_y^{h}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	17	10,8	46,3
$P_{1,5}Mo_{12}VOs_{0,04}Cu_{0,2}Ba_{0,2}K_{0,5}Cs_{0,5}^{h}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	16,3	10	50,1
$H_{x}P_{1,2}Mo_{12}VCs_{1,5}Cu_{0,2}O_{y}^{i}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	8,8	15,2	51,2
$H_x PMo_{12}As_{0,4}V_{0,5}Cs_{1,5}O_y^{i}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	8,6	22,5	42,1
$H_x PMo_{12}As_{0,4}Cs_{1,5}Cu_{0,1}O_y^{i}$	320	2,4	10/16,8/10/63,2	12	10,2	51

\* Rapport molaire =  $C_4/O_2/H_2O/N_2$  rapport molaire (%).

<sup>b</sup>  $i-C_4 = \text{conversion i-C4 (%)}.$ 

- <sup>°</sup> MACO = Sélectivité en méthacroléine (%).
- <sup>d</sup> AMA = Sélectivité en acide méthacrylique (%).
- \* Yamamatsu et Yamaguchi [13]
- <sup>f</sup> Yamamatsu et Yamaguchi [14]
- <sup>8</sup> Krieger et Kirch [11]
- <sup>h</sup> Kuroda et Okita [16]
- <sup>i</sup> Nagai et coll. [17]

Le tableau I-2 montre les performances, en fonction du temps de réaction, pour un catalyseur de composition optimal breveté par Sumitomo [17]. Les résultats obtenus après 15 heures de réaction dans des tests d'alimentation cyclique (isobutane/eau pendant 5 s, suivi par oxygène/eau pendant 10 s) sont également présentés. Ces résultats montrent la grande stabilité du catalyseur. Des sélectivités similaires ont été obtenues en faisant la réaction dans des réacteurs à lit fluidisé.

#### Tableau I-2

Comportement catalytique d'un	catalyseur $P_{1,5}Mo_{12}V_{0,5}Cu_{0,2}As_{1,8}Cs_{0,3}O_{x}$	en fonction du
temps de réaction		

Temps	Conversion	Sélevtivité en	Sélectivité en
de réaction	Isobutane	méthacroléine	acide méthacrylique
(h)	(%)	(%)	(%)
Catalyseur frais	11,7	10,4	53,1
100	10,5	15,8	55,1
1 000	10,2	16,3	55
15 ª	11,2	12,8	52,9

\* Testé en condition cyclique d'alimentation isobutane/eau = 62/38 mol% et air/eau = 62/38 mol%.

(Temps de contact, 3,6 s; température 320°C; i-C4/air/eau, 26/62/12 mol %)

Référence: [17]

Tous les catalyseurs développés jusqu'à présent démontrent une sélectivité intéressante seulement à basse conversion, où la décomposition de l'acide méthacrylique est minimale. Dans ces conditions, de la méthacroléine qui n'a pas réagi est toujours présente. C'est pourquoi un procédé commercial devra posséder une méthode économique pour recycler l'isobutane et la méthacroléine non convertis. Des brevets, assignés à Asahi Chem. Ind. Co. [18] prévoient l'utilisation d'un solvant organique: un mélange de décane, undécane et dodécane qui puisse absorber avec une grande efficacité la méthacroléine et l'isobutane du gaz de sortie. Le taux de récupération est de 99,5%.

La présence d'azote et d'oxydes de carbone ne permet pas de recycler directement le mélange. L'isobutane et la méthacroléine sont alors lavés à l'air puis recyclés vers le réacteur.

Quand l'oxygène est utilisé comme oxydant, le monoxyde de carbone est, dans un premier temps, oxydé sélectivement à basse température sans toucher à l'isobutane et à la méthacroléine. Le dioxyde de carbone ainsi formé est alors absorbé dans une solution aqueuse basique. Finalement le mélange isobutane/méthacroléine est recyclé vers le réacteur d'oxydation [19].

Un autre obstacle à l'application commerciale de l'oxydation directe de l'isobutane est la nécessité de séparer l'acide méthacrylique des sous-produits comme l'acide acétique qui reste dans la solution aqueuse dans laquelle l'acide méthacrylique est absorbé.

En plus des réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé, un catalyseur entraîné circulant dans deux réacteurs a été proposé. Le catalyseur utilisé dans ce système est un hétéropolycomposé complexe (sel d'ammonium) [20]. Dans le premier réacteur, l'isobutane est oxydé avec l'oxygène de réseau du catalyseur. Le catalyseur réduit est ensuite transféré vers le second réacteur où il est réoxydé avec de l'air. Après 3 heures de réaction à 8% de conversion de l'isobutane, des sélectivités de 54% en acide méthacrylique et 17% en méthacroléine sont obtenues.

#### I-C Objectif de la thèse

Notre étude est orientée vers la recherche de catalyseurs performants pour la réaction d'oxydation ménagée de l'isobutane en acide méthacrylique. D'un point de vue mécanistique, la réaction peut se faire en trois étapes selon le schéma hypothétique suivant:

```
Isobutane ----> Isobutène ----> Méthacroléine ----> Ac. méthacrylique
```

Ces trois réactions, prises individuellement, sont bien connues et sont développées à l'échelle industrielle:

- L'isobutène est généralement obtenu par déshydrogénation de l'isobutane.
   Les différents procédés utilisent des catalyseurs à base de Pt/Sn ou de Cr déposés sur alumine [21, 22].
- L'oxydation de l'isobutène en méthacroléine est actuellement la principale alternative au procédé acétone cyanohydrine. Ce procédé est attrayant bien qu'il soit en compétition avec la fabrication du MTBE pour la consommation de l'isobutène. La proportion de produits acryliques obtenus à partir de l'oxydation de l'isobutène, comparée au procédé acétone cyanohydrine, est en constante augmentation.

Les catalyseurs décrits dans les brevets sont des oxydes mixtes à base de Mo-Bi-Co-Fe-Ni-Sb-Te-K [23-30].

 Le catalyseur utilisé dans le second étage des procédés japonais Nippon Shokubai-Sumitomo Chemical et Mitsubishi Rayon pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique est un hétéropolyanion de formule probable Cs<sub>v</sub>H<sub>3v</sub>PMo<sub>12x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub>, où 0 < x < 2 et 2 < y < 3 [6, 31, 32].</li>

Notre objectif étant fixé, nous pouvons adopter deux approches pour rechercher un catalyseur performant. La première est d'étudier l'activation de l'isobutane sur des hétéropolyanions qui sont actifs et sélectifs pour la dernière étape du mécanisme proposé. C'est la voie qu'ont choisie les compagnies japonaises puisqu'elles ont repris des formulations brevetées dans le cadre de la réaction MACO ---> AMA qu'elles ont légèrement modifiées ou en opérant dans des conditions différentes afin d'activer l'isobutane. Cette recherche a mené à la publication des brevets déjà cités dans les paragraphes précédents.

La seconde approche consiste à utiliser des catalyseurs de déshydrogénation qui sont capables d'activer l'isobutane. L'idée est de produire des produits d'oxydation ménagée ou de l'isobutène en modifiant le catalyseur et/ou les conditions opératoires (par exemple en travaillant dans des conditions de déshydrogénation oxydante).

Dans ce travail nous nous limiterons à la première approche dans la mesure où nous n'étudierons que des hétéropolycomposés de type Keggin. La demarche expérimentale s'est articulée autour des points suivants:

- La mise au point d'un système catalytique stable dans le milieu réactionnel.
- L'optimisation d'une procédure de préparation simple des catalyseurs.
- La vérification des performances catalytiques pour la réaction d'oxydation ménagée de l'isobutane en acide méthacrylique et méthacroléine, réalisée dans un microréacteur de laboratoire.
- La caractérisation physico-chimique des échantillons préparés grâce à différentes techniques instrumentales. L'objectif de cette caractérisation étant de vérifier la stabilité structurale des catalyseurs, d'étudier la nature des centres actifs et la corrélation entre performances catalytiques et composition.
- L'étude de l'effet de quelques paramètres opératoires sur les performances catalytiques et l'optimisation de ces conditions.
- L'analyse du schéma de réaction.

#### **REFERENCES**

[1] Uhlmann's Chemical Encyclopedia, Vol A16, p. 441.

 [2] Chauvel, A.; Lefebvre, G.; Castex, L.; 1986; dans "Procédés de Pétrochimie (T.2)"; 3ème édition; Editions Tecnnip: Paris; p.219.

[3] Porcelli, R.V.; Juran, B.; 1986; Hydrocarbon Processing; 65(3); 37.

[4] Jentzsch, W.; 1990; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; 29; 1228.

[5] Blumenberg, B.; 1992; Chem. Eng. Science; 47; 2149.

[6] Nakamura, S.; Ichihashi, H.; 1981; dans "<u>New Horizon in Catalysis</u>";
 Seiyama, T.; Tanabe, K.; Eds; Elsevier: Amsterdam; 755.

[7] Khoobiar, S.; Porcelli, R.V.; 1984; Eur. Patent 117,146; assigned to Halcon SD Gr.

[8] Khoobiar, S.; 1983; U.S. Patent 4,413,147; assigned to Halcon SD Gr.

[9] Khoobiar, S.; Kinnelon, N.J.;1985; U.S. Patent 4,535,188; assigned to Halcon SD Gr.

[10] Khoobiar, S.; Kinnelon, N.J.;1985; U.S. Patent 4,532,365; assigned to Halcon SD Gr.

[11] Krieger, H.; Kirch, L.S.; 1981; US 4,260,822; assigned to Röhm & HaasCo.

[12] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; 1989; EP 425,666 A1; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd. [13] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; 1990; JP 02-042,032; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[14] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; 1990; JP 02-042,034; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[15] Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; 1993; US 5,191,116; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[16] Kuroda, T.; Okita, M.; 1991; JP 04-128,247; assigned to Mitsubishi Rayon Co.

[17] Nagai, K.; Nagaoka, Y.; Sato, H.; Ohsu, M.; 1990; EP 418,657 A2; assigned to Sumitomo Chemical Co., Ltd.

[18] Kawakami, K.; Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; 1991; JP 03-176,438; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[19] Nagai, K.; Nagaoka, Y.; Ishii, M.; 1991; EP 495,504 A2; assigned to Sumitomo Chemical Co., Ltd.

[20] Imai, H.; Nakatsuka, M.; Aoshima, A.; 1987; JP 62-132,832; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[21] Gussow, S.; Spence, D.C.; White, E.A.; 1980; Oil & Gas J.; 8; 96.

[22] Sanfilippo, D.; 1993; Chemtech; Août; 35.

[23] Aoshima, A.; Mitsui, R.; Yamaguchi, T.; 1978; DE 2,941,341; assigned to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

[24] Grasselli, R.K.; Suresh, D.D.; Hardman, H.F.; 1980; US 4,190,608; assigned to The Standard Oil Co. (Ohio).

[25] Krabetz, R.; Engelbach, H.; Palm, P.; Spahn, H.; Herrmann, W.; 1980;DE 3,024,302; assigned to Sumitomo Chemical Co., Ltd.

[26] Umemura, S.; Odan, K.; Asada, H.; Tsuruoka, M.; 1980; Japanese KokaiJP 80/877736; assigned to Ube Industries, Ltd.

[27] Sato, T.; Takata, M.; Ueshima, M.; Nagai, I.; 1984; DE 3,338,380; assigned to Nippon Shokubai.

[28] Kawajiri, T.; Ushida, S.; Wada, M.; Onodera, H.; Aoki, Y.; 1988; US4,873,217; assigned to Nippon Shokubai.

[29] Kuroda, T.; Okita, M.; Kato, M.; 1988; EP 267/556; assigned to Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[30] Kuroda, T.; Okita, M.; Kato, M.; 1988; Japanese Kokai JP 63/122,641; assigned to Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[31] Ishii, K.; Uno, T.; Kato, M.; Kobayashi, M.; 1987; US 4,707,460; assigned to Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[32] Okita, M.; Ishii, K.; Kato, M.; 1987; EP 265,733; assigned to Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

## Chapitre II: Les hétéropolycomposés

#### **II-A Introduction**

Les hétéropolyacides et leurs sels sont des composés polyoxo formés par la condensation de deux ou plusieurs types d'oxoanions. Les ions qui peuvent former ce type de structure sont présents comme oxoanions en solution aqueuse et ont tendance à polymériser en polyanions. Ces atomes peuvent être le molybdène, le tungstène, le vanadium, le niobium et le tantale.

Les hétéropolyanions peuvent avoir différentes structures. Une d'entre elles, la structure dite de Keggin  $(XM_{12}O_{40})$ , est la plus souvent étudiée et la plus fréquemment utilisée pour le développement de catalyseurs à cause de sa stabilité et sa facilité de préparation. La figure II-1 montre la structure du polyèdre de l'anion de Keggin [1]. D'autres anions ont la structure de Dawson  $(X_2M_{18}O_{62})$ , la structure de Waugh  $(XM_9O_{32})$  ou la structure d'Andersson  $(XM_6O_{18})$ . Dans toutes ces structures, l'hétéroatome X est généralement le phosphore, le silicium ou l'arsenic mais beaucoup d'autres éléments peuvent occuper cette position. Les atomes en position périphérique de l'anion sont généralement le molybdène et le tungstène. Un certain nombre de ces atomes peuvent être remplacés par du vanadium ou d'autres métaux de transition. Le cation peut être un proton, un ion alcalin ou alcalino-terreux, ou également l'ion d'un métal de transition di ou trivalent. Si le cation est un proton, un hétéropolyacide est formé. Une description plus détaillée de ces systèmes et de leurs propriétés est présentée dans différentes revues et livres [1-4].

Une caractéristique de ces systèmes, est qu'ils sont des catalyseurs potentiellement multifonctionnels. Ils sont caractérisés par une forte acidité et possèdent des propriétés redox multiélectroniques. L'acidité peut être contrôlée par des échanges ioniques comme dans les zéolites. Les propriétés redox peuvent être modulées en modifiant la composition de l'anion ou la nature des contre-cations. De plus, les acides et quelques



Figure II-1 Représentation polyèdrique de l'unité de Keggin:

uns de leurs sels sont solubles dans l'eau et certains solvants organiques. Ainsi ils peuvent trouver des applications aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène. Ces caractéristiques exceptionnelles expliquent l'intérêt que ces systèmes ont connu durant ces dix dernières années et la variétés des applications dans lesquelles ils ont été étudiés.

La prochaine section traitera plus en détail les développements les plus récents dans l'application des hétéropolycomposés comme catalyseurs d'oxydation dans des systèmes hétérogènes.

## II-B Les hétéropolycomposés en catalyse d'oxydation hétérogène

#### II-B-1 Champs d'application et mode de fonctionnement

Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin sont largement utilisés comme catalyseurs d'oxydation d'hydrocarbures en phase gazeuse. Par exemple:

- Les hétéropolycomposés sont utilisés commercialement pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique [5-8].
- Récemment, de nombreuses études ont été menées pour optimiser la composition de catalyseurs pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [9-19].
- La polyfonctionnalité des hétéropolycomposés les rend potentiellement intéressants pour les réactions d'activation des alcanes, comme l'oxydation du méthane avec l'oxyde nitreux [20-24], l'oxydation du n-butane en anhydride maléique [25-30], et l'oxydation du pentane en anhydride maléique et phtalique [28, 30, 31]. En effet, de nombreuses analogies ont été trouvées entre le pyrophosphate de vanadyle (VO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) catalyseur industriel pour l'oxydation du n-butane en anhydride maléique et les acides molybdovanadophosphoriques [26, 27].

Selon Misono et coll. [32-34], les réactions catalysées par des hétéropolycomposés fonctionnant comme des catalyseurs hétérogènes peuvent être classées en trois groupes (voir figure II-2):

- Les réactions de surface, dans lesquelles les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface de l'hétéropolycomposé, les parois des pores inclus. L'activité est proportionnelle à l'aire superficielle. L'oxydation de la méthacroléine, du monoxyde de carbone et de l'acétaldéhyde font partie de cette catégorie.
- Les réactions de coeur de type I dans lesquelles les réactifs sont absorbés et réagissent dans la phase pseudo-liquide du coeur entre les anions. Ceci a été observé en catalyse acide à basse température.
- Les réactions de coeur de type II qui sont des réactions de type redox à hautes températures. Les molécules des réactifs restent à la surface, mais il y a migration des protons et des électrons dans le coeur du catalyseur. Dans ce

cas, la vitesse de réaction ne dépend pas de l'aire superficielle mais de la quantité de catalyseur. Dans cette catégorie, on peut classer l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique, l'oxydéshydrogénation du cyclohéxène et l'oxydation de l'hydrogène.



**Figure II-2** Trois types de catalyse pour les hétéropolycomposés fonctionnant comme catalyseurs hétérogènes.

Référence: [32]

#### II-B-2 Stabilité structurale

Le problème majeur dans l'application des hétéropolycomposés est leur instabilité structurale dans les conditions de réaction. Sous une atmosphère oxydante, la température de décomposition est fonction de l'hétéropolyatome, de l'atome métallique du polyanion et de la nature du contre-cation [35]. Avec les acides, la décomposition survient pour des températures inférieures à 350°C [2]. Dans les conditions de réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction, qui est généralement réductrice, spécialement pour des rapports hydrocarbure/oxygène élevé [1].

Les hétéropolycomposés sont facilement réduits par la perte d'un ou plusieurs électrons [36-38] et généralement ils présentent un comportement catalytique instable qui est lié au fait qu'ils doivent atteindre un niveau d'oxydation stable plus bas que le niveau d'oxydation initial [12, 13]. Toutefois, la décomposition de l'anion de Keggin commence par la perte de O<sup>2-</sup> de la structure sous forme d'eau [39]. Ainsi, dans un milieu réducteur, la décomposition peut se produire à une température inférieure à celle observée en présence d'air. La décomposition structurale peut encore être plus rapide si l'étape limitante de la réaction est la réoxydation du catalyseur. Dans certains cas, cette décomposition structurale a empêché la commercialisation de procédés basés des hétéropolycomposés. C'est le cas par exemple de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent progressivement avec une perte en conversion et en sélectivité [40].

La décomposition structurale du catalyseur peut être minimisée ou retardée par différents moyens:

En agissant sur le procédé:

- En opérant dans des conditions qui permettent d'abaisser la température de réaction. Par exemple dans l'oxydation de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique on utilise des temps de contact de 9-10 s, ce qui est inhabituel pour des réactions d'oxydation ménagée.
- En ajoutant de la vapeur d'eau dans l'alimentation qui stabilise l'anion de Keggin contre la décomposition [1, 40, 41]. Cette stabilisation est probablement liée à la reconstruction superficielle d'une couche d'hétéropolyacide. L'eau peut aussi augmenter l'activité catalytique dans certains types de réaction en favorisant l'adsorption des réactifs dans le coeur de l'hétéropolycomposé (modèle de la phase pseudo-liquide) [42].
- En alimentant MoO<sub>3</sub> sous forme d'un composé volatile [40]. Ceci favorise la reconstruction superficielle quand MoO<sub>3</sub> formé par la décomposition structurale est sublimé à partir du catalyseur.

En agissant sur le catalyseur:

- En utilisant des sels d'hétéropolyacides plutôt que les hétéropolyacides eux-mêmes [17]. Certains sels d'hétéropolyacides sont plus stables que les acides. En particulier, les sels ayant un cation de rayon ionique supérieur à 1 Å forment des composés remarquablement stables [1, 43]. Une exceptionnelle stabilité est obtenue en utilisant des hétéropolycomposés salifiés avec le potassium [18] ou le césium. K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> est revendiqué comme étant stable jusqu'à 500°C; Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> quant à lui, est stable jusqu'à des températures proches du point de fusion (> 650°C). Malheureusement, certains des composés complètement neutralisés sont beaucoup moins actifs que leurs homologues acides [36, 44], bien que les résultats présentés soient ambigus.
- En supportant l'hétéropolycomposé sur d'autres hétéropolycomposés complètement salifiés plus stables [44], sur de la silice dopée avec des métaux alcalins [45] ou sur du carbone activé [46]. L'effet stabilisant induit par le support est probablement fonction de celui-ci mais aussi de l'hétéropolycomposé. En effet, certains auteurs trouvent une stabilisation lorsque l'acide 12-molybdophosphorique est supporté sur de la silice [23, 47], tandis que d'autres trouvent que la température de décomposition est abaissée [48, 49]. Supporter un hétéropolycomposé peut aussi augmenter son activité catalytique [50]. Il a été montré que l'alumine interagissait fortement avec l'anion de Keggin et avait pour conséquences de le détruire [51]. Ainsi, l'alumine n'est pas un support intéressant.

#### II-B-3 Caractéristiques de la surface des hétéropolycomposés

#### II-B-3-a Acidité superficielle

La surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide de l'acide méthacrylique formé pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits [15, 52]. Augmenter la désorption des produits est important, car la température de réaction peut ainsi être plus basse afin d'éviter la décomposition de l'anion de Keggin.

Les hétéropolycomposés ont intrinsèquement de l'acidité de Lewis et de l'acidité de Brønsted qui sont fonction de la composition; c'est à dire, fonction des ions métalliques en position anionique et cationique, du degré de neutralisation (=salification) et du degré de réduction [1]. Ceci peut favoriser la désorption des produits. Certains brevets revendiquent un excès de phosphore dans la composition, c'est probablement pour augmenter l'acidité [53, 54].

#### II-B-3-b Disponibilité superficielle d'espèces oxygène mobiles

La disponibilité à la surface des catalyseurs d'espèces oxygène mobiles permet l'insertion nucléophile dans l'hydrocarbure activé. Les hétéropolycomposés semblent être de bons catalyseurs parce que l'anion de Keggin est caractérisé par une très grande mobilité des charges [3], et que les processus redox sont accélérés par un échange électronique facile. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une déactivation et peut être la décomposition structurale, l'oxygène de surface perdu doit être remplacé rapidement par l'oxygène du coeur ou par incorporation de l'oxygène gazeux. Goodenough [55] a montré la formation d'ions peroxydes ou superoxydes à la surface de l'anion de Keggin. Les vacances d'oxygène sont remplies par l'oxygène moléculaire après la production d'acide acrylique à partir d'acroléine. Ces espèces peroxydes sont évidemment très réactives et très mobiles.

Les hétéropolycomposés P/Mo sont prédominants dans la littérature scientifique. Ceci est dû à la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés P/W, Si/Mo ou Si/W. Pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation de vanadium et de cuivre pour modifier l'activité catalytique de l'acide 12-molybdophosphorique. Dans certains cas, l'arsenic est aussi revendiqué comme étant un élément important. Le cuivre et le vanadium, tous deux, sont connus pour influencer fortement les propriétés redox du composé de départ [ 14, 56, 57] et ainsi modifier les interactions avec l'hydrocarbure qui implique un changement de l'état d'oxydation. Ces métaux servent probablement à réguler le processus d'insertion de l'oxygène et de réoxydation du catalyseur, produisant la force de la liaison Mo-O qui offre le meilleur compromis entre activité et sélectivité.

La nécessité de limiter la disponibilité de l'oxygène va apparemment à l'encontre de ce que nous venons de dire mais il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène. Par exemple, dans la synthèse de l'anhydride maléique à partir du *n*-butane, et probablement dans toutes les réactions d'oxydation ménagée, le degré moyen d'oxydation de la surface du catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une rapide oxydation de tous les intermédiaires, mais il doit être aussi suffisamment bas pour éviter la combustion de l'anhydride maléique, l'oxydation plus poussée des réactifs ou de certains intermédiaires [58, 59]. Ce concept est supporté par des brevets Asahi [60] qui revendiquent la nécessité d'un catalyseur partiellement réduit pour obtenir le juste niveau d'activité et la sélectivité maximum en acide méthacrylique.

## **II-C Conclusions**

L'importance de stabiliser la structure des hétéropolycomposés et les méthodes employées pour obtenir cette stabilisation ont été discutées dans le chapitre II-B-2. L'importance de combiner un composé partiellement réduit ayant la structure cubique a aussi été discutée [61]. La structure cubique est typique des sels stables de potassium, césium, et rubidium de l'acide 12-molybdophosphorique [30]. La plupart des brevets revendiquent l'utilisation des sels de césium car ce sont les plus stables [53, 62].

Les hétéropolycomposés de type Keggin P/Mo/V, avec du césium ou du potassium comme cation, sont les composants primaires des catalyseurs développés pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique et pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique [1]. Ainsi, en termes de stabilité et de propriétés acido/redox les composés ayant la formule générale  $Cs(K)_{3+y-x}H_xPMo_{12-y}V_yO_{40}$  avec l'addition possible de  $Cu^{2+}$  en position cationique, devraient être les meilleurs hétéropolycomposés catalyseurs de réactions d'oxydation sélective en phase gazeuse.

#### REFERENCES

[1] Misono, M.; 1987; Catal. Rev.-Sci. Eng.; 29; 269.

[2] Tsigdinos, G.A.; 1978; Topics Curr. Chem.; 76; 1.

[3] Pope, M.T.; 1983; <u>Heteropoly and Isopoly Oxometalates;</u> Springer-Verlag : Berlin.

[4] Ono, Y.; 1992; <u>Perspectives in Catalysis</u>; Thomas, J.M.; Zamaraev, K.I.; Eds.; Blackwell Scientific : London; 431.

[5] Tkhiep, N.Z.; Shiryaev, P.A.; Kutyrev, M.Yu.; Krylov, O.V.; Staroverova,
 I.N.; 1991; Kinet. Catal.; 32(3); 634.

[6] Ai, M.; 1989; J. Catal.; 116; 23.

[7] Misono, M.; Mizuno, N.; Komaya, T.; 1984; Proceedings; 8th
 International Congress Catalysis; DECHEMA: Frankfurt-am-Main, Vol. V;
 487.

[8] Konishi, Y.; Sakata, K.; Misono, M.; Yoneda, Y.; 1982; J. Catal.; 77;
169.

[9] Mc Garvey, G.B.; Moffat, J.B.; 1991; J. Catal.; 132; 100.

[10] Ernst, V.; Barbaux, Y.; Courtine, P.; 1987; Catal. Today; 1; 167.

[11] Watzenberg, O.; Emig, G.; Lynch, D.T.; 1990; J. Catal.; 124; 247.

[12] Akimoto, M.; Tsuchida, Y.; Sato, K.; Echigoya, E.; 1981; J. Catal.; 72;
83.

[13] Akimoto, M.; Shima, K.; Ikeda, H.; Echigoya, E.; 1984; J. Catal.; 86;
173

[14] Akimoto, M.; Ikeda, H.; Okabe, A.; Echigoya, E.; 1984; J. Catal.; 89; 196.

[15] Haeberle, T.; Emig, G.; 1988; Chem. Eng. Tech.; 11; 392.

[16] Bartoli, M.J.; Monceaux, L.; Bordes, E.; Hecquet, G.; Courtine, P.;
1992; dans <u>New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous</u> <u>Catalysis</u>; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Ruiz, P.; Delmon, B.; Eds; Elsevier Science
: Amsterdam; Vol. 72; 81.

[17] Albonetti, S.; Cavani, F.; Kutyrev, M.Yu.; Trifirò, F.; 1993; dans <u>Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals</u>; *Stud. Surf. Sci.*; Guisnet, M.; Barbier, J.; Barrault, C.; Boulouche, C.; Duprez, D.; Perot, G.; Montassier, C.; Eds; Elsevier Science : Amsterdam; Vol. 78; 471.

[18] Albonetti, S.; Cavani, F.; Gazzano, M.; Kutyrev, M.Yu.; Trifirò, F.; Aissi, F.C.; Aboukais, A.; Guelton, M.; 1994; J. Catal.; 146(2); 491.

[19] Blouet-Crusson, E.; 1994; Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

[20] Ahmed, S.; Moffat, J.B.; 1989; J. Catal.; 118; 281.

[21] Ahmed, S.; Kasztelan, S.; Moffat, J.B.; 1989; J. Chem. Soc., Faraday Trans.; 87; 23.

[22] Kasztelan, S.; Moffat, J.B.; 1987; J. Catal.; 106; 512.

[23] Kasztelan, S.; Moffat, J.B.; 1988; J. Catal.; 112; 54.

[24] Kasztelan, S.; Moffat, J.B.; 1989; J. Catal.; 116; 82.

[25] Kutyrev, M.Yu.; Staroverova, I.N.; Tkhiep, N.Z.; Krylov, O.V.; 1990;
dans <u>New Developments in Selective Oxidation</u>; *Stud. Surf. Sci. Catal.*;
Centi, G. Trifirò, F.; Eds; Elsevier Science : Amsterdam; Vol. 55; 869.

[26] Ai, M.; 1984; dans <u>Proceedings</u>; 8th International Congress Catalysis; DECHEMA: Frankfurt-am-Main, Vol. IV; 475.

[27] Ai, M.; 1984; J. Catal.; 85; 324.

[28] Centi, G.; Trifirò, F.; 1991; dans <u>Catalytic Science and Technology</u>;
 Kodansha: Tokyo; Vol. I; 225.

[29] Centi, G.; Lena, V.; Trifirò, F.; Ghoussoub, D.; Aissi, F.C.; Guelton,
M.; Bonnelle, J.P.; 1990; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1; 86(15); 2775.

[30] Bruckman, K.; Haber, J.; Serwicka, E.M.; 1989; J. Chem. Soc., Faraday Trans.; 87; 173.

[31] Centi, G.; Lopez Nieto, J.; Iapalucci, C.; Bruckman, K.; Serwicka, E.M.; 1989; Appl. Catal.; 46; 187.

[32] Misono, M.; 1992; Catal. Lett.; 12; 63.

[33] Mizuno, N.; Watanabe, T.; Mori, H.; Misono, M.; 1990; J. Catal.; 123;
157.

[34] Misono, M.; Mizuno, N.; Mori, H.; Lee, K.Y.; Jiao, J.; Okuhara, T.;
1991; dans <u>Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous</u>
<u>Catalysis</u>; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Grasselli, R.K.; Sleight, A.W.; Eds.;
Elsevier Science: Amsterdam; Vol. 67; 87.

[35] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R.; 1983; Inorg. Chem.; 22; 207.

[36] Serwicka, E.M.; 1987; Z. Phys. Chem.; 152(1-2); 105.

[37] Serwicka, E.M.; Black, J.B.; Goodenough, J.B.; 1987; J. Catal.; 106;
23.

[38] Eguchi, K.; Toyosawa, Y.; Yamazoe, N.; Seiyama, T.; 1983; J. Catal.;
83; 32.

[39] Hodnett, B.K.; Moffat, J.B.; 1984; J. Catal.; 88; 253.

[40] Watzenberg, O.; Haeberle, T.; Lynch, D.T.; Emig, G.; 1991; dans Catalyst Deactivation ; Bartholomew, C.H.; Butt, J.B.; Eds.; Elsevier Science: Amsterdam; Vol. 68; 441.

[41] Furuta, M.; Sakata, K.; Misono, M.; Yoneda, Y.; 1979; Chem. Lett.; 31.

[42] Okuhara, T.; Hashimoto, T.; Hibi, T.; Misono, M.; 1985; J. Catal.; 93;
224.

[43] Niiyama, H.; Saito, Y.; Yoshida, S.; Echigoya, E.; 1982; Nippon Kagaku Kaishi; 4; 569.

[44] Black, J.B.; Clayden, N.J.; Gai, P.L.; Scott, J.D.; Serwicka, E.M.; Goodenough, J.B.; 1987; J. Catal.; 106; 1.

[45] Desquilles, C.; Bartoli, M.J.; Bordes, E.; Hecquet, G.; Courtine, P.; 1992; dans <u>Proceedings</u>; *DGMK Conf. on Selective Oxidation in Petrochemistry*; Goslar; Germany; 69.

[46]Schwegler, M.A.; Vinke, P.; Van der Eijk, M.; Van Bekkum, H; 1992; Appl. Catal. A: General; 80; 41.

[47] Kasztelan, S.; Payen, E.; Moffat, J.B.; 1988; J. Catal.; 112; 320.

[48] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Amirouche, M.; Hervé, G.; Fournier, M.; Che, M.; Tatibouet, J.M.; 1990; J. Catal.; 126; 591. [49] Fricke, R.; Ohlmann, G.J.; 1986; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82; 263.

[50] Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K.; 1983; J. Catal.; 84; 402.

[51] Rao, K.M.; Gobetto, R. Iannibello, A.; Zecchina, A.; 1989; J. Catal.;119; 512.

[52] Watzenberg, O.; Emig, G.; 1992; dans <u>New Developments in Selective</u> <u>Oxidation by Heterogeneous Catalysis</u>; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Ruiz, P.; Delmon, B.; Eds; Elsevier Science : Amsterdam; Vol. 72; 71.

[53] Nagai, K.; Nagaoka, Y.; Sato, H.; Ohsu, M.; 1990; EP 418,657 A2; assigned to Sumitomo Chemical Co., Ltd.

[54] Nagai, K.; Nagaoka, Y.; Ishii, N.; 1992; EP 495,504 A2; assigned to Sumitomo Chemical Co., Ltd.

[55] Goodenough, J.B.; 1988; Solid State Ionics; 26; 87.

[56] Yoshida, S.; Niiyama, H.; Echigoya, E.; 1982; J. Phys. Chem.; 86; 3150.

[57] Misono, M.; 1982; dans <u>Proceedings</u>, Climax 4th Int. Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum; Barry, H.F.; Mitchell, P.C.H.; Eds.; Climax Molybdenum and Colorado School of Mines; 289.

[58] Grasselli, R.K.; 1983; dans <u>Surface Properties and Catalysis by</u> <u>Non-Metals</u>; Bonnelle, J.P.; Delmon, B.; Derouane, E.; Eds., Reidel: Dordrecht; 273.

[59] Cavani, F.; Centi, G.; Trifirò, F.; Grasselli, R.K.; 1988; Catal. Today; 3; 185.

[60] Imai, H.; Yamagushi, T.; Sugiyama, M.; 1988; JP 63-145249; assigned to Asahi Chem. Ind. Co.
[61] Yamagushi, T.; Yamamatsu, S.; Kawakami, K.; Suzuki, Y.; Aoshima,A.; 1991; dans <u>Proceedings</u>, Autumn Meeting of Japan. Chem. Soc.

[62] Yamamatsu, S.; Yamagushi, T.; 1989; EP 425,666 A1; assigned to Asahi Chem. Ind. Co.

# **Chapitre III: Techniques d'études**

# **III-A Domaine d'étude**

## **III-A-1** Observation

La grande majorité des procédés industriels d'oxydation ménagée (par exemple l'oxydation du *n*-butane en anhydride maléique) utilise l'air comme oxydant. Dans ce cas, l'alimentation est pauvre en hydrocarbure et la réaction, étant quasi totale, s'effectue en une seule passe.

Dans le passé, la décision d'opter pour un procédé utilisant l'air plutôt que l'oxygène pur était dictée principalement par des raisons économiques: comme l'augmentation des performances, en termes de productivité et/ou sélectivité en produit désiré.

Ces dernières années, la décision de transformer plusieurs unités de production a été imposée par les restrictions des valeurs des émissions polluantes [1]. En effet, les niveaux tolérables devenus extrêmement bas pour certaines substances ont rendu obligatoire le recyclage vers le réacteur de tous les effluents qui contiennent le polluant en question. Dans ce cas, l'absence de matériel inerte et spécialement de l'azote est indispensable pour minimiser la quantité de produit non désiré et le rendre aussi concentré que possible pour faciliter sa combustion.

## III-A-2 Alimentation choisie pour le screening

Le groupe de travail formé par Elf-Atochem a décidé d'uniformiser les conditions d'alimentation pour toutes les équipes participant à la recherche; ceci afin de pouvoir comparer les performances des différents catalyseurs étudiés par chacun des groupes, mais surtout pour pouvoir se situer par rapport aux résultats revendiqués par les brevets. L'alimentation choisie pour le travail de screening est celle utilisée dans quelques-uns des brevet Sumitomo, c'est à dire:

```
% isobutane = 26%
% oxygène = 13%
% eau = 12%
% inerte = 49%
Temps de contact = 3,6 sec.
```

Ces conditions opératoires particulières entraînent certaines limites et problèmes qu'il convient de signaler:

- Cette alimentation n'est pas logique du point de vue industriel car par rapport à la stoechiométrie de la réaction ( $C_4H_{10} + 2O_2 - --> C_4H_6O_2 + 2H_2O$ ), cette charge comporte un large excès d'isobutane. Si ces conditions étaient utilisées à l'échelle du réacteur industriel, il serait nécessaire d'effectuer le recyclage de l'isobutane non converti. Toutefois, à la vue de ce qui est dit au paragraphe précédent, cette charge présente le gros désavantage de contenir une grande quantité d'inerte qui entraînerait des coûts de séparation importants avant de pouvoir recycler. Cette utilisation importante d'inerte peut être due à des raisons de sécurité. En effet, l'azote joue le rôle de diluant et permet de maintenir le mélange réactionnel en dehors de la zone d'inflammabilité quel que soit le degré d'avancement de la réaction.
- Le fait d'opérer en large excès d'hydrocarbure et sans recyclage implique que, dans la plupart des cas, la conversion est limitée par le défaut d'oxygène par rapport à la réaction stoechiométrique. Par conséquent, les rendements ne peuvent pas, eux non plus, dépasser certaines valeurs dépendantes des conditions expérimentales choisies. Par exemple, pour cette alimentation contenant 26% d'isobutane et 13% d'oxygène, et en supposant que tout l'oxygène soit consommé pour produire de l'acide méthacrylique, le rendement brut de la réaction n'est que de 0,25 (25%).

# **III-B** Le test catalytique

Le test de laboratoire pour conduire les tests catalytiques a été construit de sorte à pouvoir intervenir facilement sur les principaux paramètres opératoires comme la température de réaction, la vitesse spatiale du flux d'alimentation et la concentration des différents réactifs dans la charge.

## III-B-1 Le système d'alimentation

Les réactifs utilisés pour la réaction d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sont gazeux, à l'exception de l'eau qui est vaporisée avant d'entrer dans le réacteur et d'être mélangée aux autres réactifs.

L'isobutane alimenté provient d'une bouteille contenant l'hydrocarbure pur à l'état liquide. L'oxygène et l'hélium proviennent d'une unique bouteille qui contient 20% d'O<sub>2</sub> et 80% d'He. Le débit des gaz envoyés vers le réacteur est réglé grâce à des rotamètres à bille. Les différents flux sont ensuite envoyés vers un raccord où ils sont mélangés puis sont dirigés vers une burette graduée permettant de mesurer le débit des gaz à l'entrée du réacteur. Après cette burette, il y a un point de prélèvement pour la mesure de l'oxygène présent dans l'alimentation.

L'eau est injectée et vaporisée grâce à une pompe à infusion de haute précision. Pour permettre la vaporisation, la ligne d'alimentation est maintenue à 250°C grâce à des cordons chauffants.

## III-B-2 La zone de réaction

Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire à lit fixe opérant à pression atmosphérique. Il est constitué d'un tube en acier inoxable (de type AISI 304) de diamètre intérieur 11,5 mm et de longueur de 42 cm. Le catalyseur repose sur une grille d'acier inoxable perforée située à environ 10 cm de la sortie du réacteur. Le réacteur est immergé dans un bloc de cuivre entouré de résistances électriques, et est isolé de l'ambiant par de la perlite. Finalement le tout est enfermé dans un cylindre de laiton.

Dans le lit catalytique, on introduit une gaine d'acier inoxable de 2 mm de diamètre à l'intérieur de laquelle on insère un thermocouple coulissant qui permet de relever la température de réaction tout le long du lit catalytique. Le catalyseur est utilisé sous forme de grains de diamètre compris entre 0,3 et 0,6 mm. Pour réduire la formation de points chauds le long du lit catalytique, on dilue le catalyseur (dans un rapport 1/1) avec un composé inerte: la stéatite, qui est un silico-aluminate de magnésium calciné à haute température et de basse aire spécifique.

## III-B-3 Le système d'analyse

Le flux des gaz sortant du réacteur est maintenu à  $250^{\circ}$ C afin d'éviter la polymérisation de l'acide méthacrylique et de la méthacroléine. Il est ensuite dirigé vers une boite chaude qui est à la même température contenant une boucle d'échantillonnage 6 voies. Une fraction du volume effluent peut être envoyé au chromatographe pour l'analyse en ligne des produits condensables et du réactif non converti. L'analyse des autres produits (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et isobutène) est réalisée hors ligne après avoir condensé les autres produits dans deux flacons contenant des billes de verre.

Les caractéristiques des colonnes utilisées et les particularités de chaque type d'analyse sont les suivantes:

- pour la séparation de l'isobutane, méthacroléine, acide acétique et acide méthacrylique on utilise une colonne longue de 70 cm et ayant un diamètre de 1/8 de pouce. Elle est remplie de Chromosorb 80/100 WAW, avec 10% d'huile de silicone SP-1200 et 1% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Le détecteur est un FID maintenu à 270°C. Le gaz vecteur est l'hélium. Cette analyse est effectuée en ligne.
- pour la séparation de l'isobutane et de l'isobutène on utilise une colonne longue de 5 m et ayant un diamètre de 1/8 de pouce. Elle est remplie de

Chromosorb 80/100 PAW, avec 23% d'huile de silicone SP-1700. Le détecteur est un FID maintenu à 270°C. Le gaz vecteur est l'hélium.

- pour l'analyse du CO<sub>2</sub> on utilise une colonne longue de 4 m et ayant un diamètre de 1/8 de pouce. Elle est remplie de Poropak QS Le détecteur est un catharomètre maintenu à 80°C. Le gaz vecteur est l'hélium.
- pour l'analyse du CO et de O<sub>2</sub> on utilise une colonne longue de 2 m et ayant un diamètre de 1/8 de pouce. Elle est remplie de Carbosieve S2. Le détecteur est un catharomètre maintenu à 80°C. Le gaz vecteur est l'hélium.

## **III-C** Définitions et expression des résultats

## III-C-1 Temps de contact $(\tau)$

Le temps de contact est ici défini comme le rapport du volume de catalyseur (hors diluant) au débit total volumique de la charge.

 $\tau$  (s.) =  $\frac{\text{Volume du catalyseur (ml)}}{\text{Débit d'alimentation (ml/s.)}}$ 

## III-C-2 Conversion et sélectivité

La conversion globale C du réactif isobutane Ibu (ou taux de transformation global) est généralement définie par:

$$C(iBu) = \frac{\text{nombre de moles d'iBu transformées}}{\text{nombre de moles d'iBu introduites}} = \frac{N_{iBu_0} - N_{iBu}}{N_{iBu_0}}$$

en notant  $N_{iBu_0}$  le nombre de moles d'isobutane introduites et  $N_{iBu}$  le nombre de moles d'isobutane n'ayant pas réagi.

L'incertitude relative sur C(iBu) tend vers l'infini quand C(iBu) tend vers 0. A faible conversion, il est alors nécessaire d'adopter la définition suivante:

$$C(iBu) = \frac{\sum (N_i \times NC(i))}{4N_{iBu_0}}$$

où  $N_i$  est le nombre de moles de produit i obtenu et NC(i) le nombre d'atome de carbone contenu dans i. Le 4 du dénominateur est relatif au nombre d'atomes de carbone contenu dans l'isobutane.

Parmi l'ensemble des réactions envisageables à partir de l'isobutane, la part d'un produit i par rapport à l'ensemble des produits de réaction est appelée sélectivité en i et peut être définie par:

$$\mathbf{S}(\mathbf{i}) = \frac{\mathbf{N}_{\mathbf{i}} \times \mathbf{NC}(\mathbf{i})}{\Sigma (\mathbf{N}_{\mathbf{i}} \times \mathbf{NC}(\mathbf{i}))}$$

## **III-C-3 Expression des résultats**

L'erreur globale sur les résultats d'un test catalytique est très difficile à estimer de façon précise. Elle dépend de l'appareillage (rotamètres, four, chromatographe, intégrateurs), mais aussi des erreurs expérimentales (volume réel de catalyseur, position du réacteur dans le four, étalonnage des chromatographes). Compte tenu de tous ces paramètres, on pourra considérer qu'un test est reproductible à 10% près sur les conversions, sélectivités et rendements.

L'oxygène est prélevé et analysé aussi bien à l'entrée qu'à la sortie du réacteur; ceci nous permet de calculer la conversion de l'oxygène qui donne une information plus précise de l'état d'avancement de la réaction puisque c'est l'oxygène qui est le réactif minoritaire. Afin de contrôler la validité des mesures, nous calculerons un bilan oxygène en nous basant sur les équations stoechiométriques qui reportées dans le tableau III-1.

$$Bilan O_{2} = \frac{N_{AMA} \times 2 + N_{MACO} \times 1,5 + N_{Ac.ac.} \times 1,25 + N_{iButthe} \times 0,5 + N_{CO_{2}} \times 1,625 + N_{CO} \times 1,125}{N_{O_{2}} \text{ initiale } \times \text{ Conversion } O_{2}}$$

## **TABLEAU III-1**

Equations stoechiométriques des réactions d'oxydation possibles à partir de l'isobutane utilisées pour le calcul du bilan oxygène.

$C_4H_{10} + 2O_2$	 $C_4 H_6 O_2 + 2 H_2 O$
$C_4H_{10}$ + 1,5 $O_2$	 $C_4H_6O + 2H_2O$
$C_4H_{10}$ + 2,5 $O_2$	 $2 C_2 H_4 O_2 + H_2 O_2$
$C_4H_{10}$ + 0,5 $O_2$	 $C_4H_8$ + $H_2O$
$C_4H_{10}$ + 6,5 $O_2$	 $4 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2 \text{O}$
$C_4H_{10}$ + 4,5 $O_2$	 $4 \text{ CO} + 5 \text{ H}_2 \text{O}$

# **III-D** Tests à blanc

### **III-D-1** Signification

Le test à blanc (ou test sans catalyseur) permet de connaître le taux de transformation du produit initial provoquée par les parois du réacteur, l'inerte éventuel ou tout simplement par une activation thermique homogène. Il se réalise dans les conditions expérimentales utilisées pour tester les catalyseurs pour des températures de réaction croissantes. Dans notre cas nous avons réalisé une série de tests à blanc le réacteur vide et une autre série le réacteur rempli de stéatite.

Il nous est paru intéressant de connaître également le taux de transformation des produits de la réaction tels l'acide méthacrylique et la méthacroléine; les conditions sont cependant différentes du test catalytique puisqu'ici l'AMA et la MACO traversent tout le réacteur.

## III-D-2 Résultats

III-D-2-a Isobutane:

Les conditions d'alimentation sont celles décrites dans le chapitre III-A-2; les débits sont ceux que l'on aurait pour avoir un temps de contact de 3,6 secondes avec 3 ml de catalyseur. Que le réacteur soit vide ou rempli de stéatite l'isobutane n'est pas transformé jusqu'à 500°C.

## III-D-2-b Acide méthacrylique et méthacroléine:

Dans ce cas, les conditions d'alimentation sont: isobutane = 26%,  $O_2 = 13\%$ ,  $H_2O$ = 12%, He = 48,8%, AMA ou MACO = 0,20%. Les débits sont les mêmes que dans les tests précédents. L' AMA et la MACO sont injectés purs dans le mélange gazeux grâce à une pompe de haute précision.

Les résultats des tests effectués le réacteur vide sont présentés dans le tableau III-2. Ces résultats ne changent pratiquement pas lorsque le réacteur est rempli de stéatite.

## Tableau III-2

Comportement de l'AMA et de la MACO en phase homogène en fonction de la température.

Température (°C)	Conversion AMA (%)	Conversion MACO (%)
250	0	0
300	0	0
330	37	0
355	65	0
380	84	21

L'acide méthacrylique commence à être transformé à température relativement basse (entre 300 et 330°C) alors que la méthacroléine est un peu plus stable puisqu'elle commence à réagir entre 355 et 380°C. Ces deux produits sont essentiellement transformés en oxydes de carbone. Les résultats nous indiquent que nous devrons conduire la réaction d'oxydation de l'isobutane à la température la plus basse possible pour éviter de dégrader les produits de réaction qui sont plus réactifs que le produit initial. La dégradation des produits de réaction est provoquée par les parois du réacteur.

Toutefois lors des tests catalytiques, ces effets de parois qui provoquent la combustion de l'AMA et de la MACO seront moins importants car ces produits ne se forment qu'au contact du catalyseur qui se trouve au fond du réacteur et ne restent que peu de temps à l'intérieur du réacteur à haute température. En outre la quantité d'oxygène sera sûrement inférieure à celle présente dans les tests à blanc puisque durant la réaction une partie importante de l'oxygène est convertie. Malgré cela, afin de minimiser la décomposition des produits de la réaction nous avons décidé d'opérer à des températures inférieures à 370°C. A ce propos il est intéressant de constater que les températures de réaction reportées dans les brevets ne dépassent jamais les 340°C.

# III-E Techniques d'analyses de la phase solide

## III-E-1 Surface spécifique

La surface spécifique des catalyseurs est mesurée par volumétrie par la méthode B.E.T. [2] par adsorption de l'azote à -196°C sur un Sorptomatic Carlo Erba 1826. Le dégazage des échantillons est réalisé à 200°C sur une rampe à gaz indépendante.

## III-E-2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge sont enregistrés à l'air en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin Elmer 1750. Les échantillons sont dilués dans le bromure de potassium KBr (environ 0,2% en masse), la gamme de longueur d'onde est de 450 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

## III-E-3 Diffraction des Rayons-X

La diffraction sur poudre a été utilisée pour identifier la ou les phases présentes dans les catalyseurs et pour suivre leurs évolutions. Nous avons utilisé un diffractomètre Philips à goniomètre vertical PW 1050/81 contrôlé par une unité PW 1070 utilisant la radiation CuK $\alpha$ :  $\lambda = 0,15418$  nm (40KV, 40mA). Les catalyseurs sont supportés par un porte échantillon ayant une profondeur de 1 mm.

## III-E-4 La résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est une technique permettant dans certains cas de déterminer l'état d'oxydation des métaux de transition contenus dans les catalyseurs.

Les spectres sont enregistrés à température ambiante et à la température de l'azote liquide (77°K) avec un spectromètre Varian E9 101 muni de la bande X à 9,3GHz. Les spectres sont calibrés par rapport au DPPH (g0 = 2,0036) grâce à l'utilisation d'une double cavité échantillon-référence.

## III-E-5 La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (SPX)

Les analyses SPX sont réalisées à l'aide d'un spectromètre LHS 10 (Leybold AG). L'anode d'aluminium (AlK $\alpha$  = 1486,6 eV) est soumise à une puissance de 260W (13kV-20mA). L'analyseur opère dans le mode F.A.T. (fixed analyses transmission,  $\Delta E_0$  = 50 eV). Après introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse, le vide se stabilise vers 5.10<sup>-9</sup> mbar. Les catalyseurs sont étudiés sous forme de poudre pressée sur une feuille d'indium supportée par une plaque métallique, ce qui assure un bon contact électrique entre l'échantillon et le spectromètre ainsi que la bonne tenue du catalyseur sous vide.

La composition des couches superficielles accessibles à l'analyse SPX est calculée à partir de l'expression empirique [3]:

$$\frac{I_{A}}{I_{B}} = \frac{N_{A}}{N_{B}} * \frac{\sigma_{A}}{\sigma_{B}} * \frac{\Lambda(E_{A})}{\Lambda(E_{B})} * \frac{T(E_{A})}{T(E_{B})}$$

dans laquelle

 $I_A$ ,  $I_B$ : sont les intensités (assimilées aux aires intégrées) des photopics relatifs aux éléments A et B.

 $N_{\text{A}},\,N_{\text{B}}$  : sont les densités volumiques des émetteurs A et B.

 $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ : sont les sections de capture des niveaux électroniques.

 $\Lambda(E_A)$ ,  $\Lambda(E_B)$  : libre parcours moyen (ou longueur d'atténuation) des photoélectrons qui est une fonction de leur énergie cinétique de la forme:

 $\Lambda(E) = k(Ecinétique)^{0,77}$ 

 $T(E_A)$ ,  $T(E_B)$ : facteur de transmission de l'analyseur qui est de la forme:

$$T(E) \approx K * \frac{1}{E_{\text{cinétique}}}$$

(l'analyseur travaille en bande passante  $\Delta E_0 = \text{constante}$ ).

# **REFERENCES**

[1] Cavani, F.; Trifirò, F.; 1992; Appl. Cat.; 88; 115.

[2] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; 1938; J. Am. Chem. Soc.; 60; 309.

[3] Powell, C.J.; Larson, P.E.; 1978; Applications of Surface Science; 1; 186.

# Chapitre IV: Les sels mixtes d'ammonium et de potassium

## **IV-A Introduction**

La littérature concernant la caractérisation des hétéropolycomposés est quelquefois non homogène voire même contradictoire. Les différences rencontrées dépendent généralement de la méthode de préparation utilisée pour synthétiser ces solides.

Les méthodes de préparation les plus largement utilisées consistent à synthétiser l'anion de Keggin en solution aqueuse, par dissolution des quantités adéquates de sels et sous pH contrôlé, suivie d'une extraction à l'éther et précipitation de l'acide par évaporation du solvant. Ensuite, l'acide subit un échange ionique avec la quantité désirée du sel métallique [1-4]. Comme synthèse alternative, les composés peuvent être préparés par chauffage prolongé de quantités stoechiométriques d'oxydes dans l'eau [5], ou par précipitation directe grâce à l'addition de quantités stoechiométrique [4] ou non stoechiométriques [6] de cations dans les solutions contenant l'acide dissous.

Des travaux récents [4, 7] ont montré que les méthodes impliquant un échange ionique sur l'hétéropolyacide entraînent la formation de composés contenant une certaine quantité de protons résiduels. Ceci introduit un facteur d'instabilité dans l'hétéropolycomposé. En effet, il est connu que les acides commencent à se décomposer à des températures inférieures à 350°C. Durant son application en tant que catalyseur hétérogène, la forme acide a tendance à se décomposer dans le milieu réactionnel en libérant MoO<sub>3</sub> causant ainsi une diminution progressive de l'activité catalytique en fonction du temps de réaction. De plus, dans certains cas, l'acidité résiduelle peut influencer négativement la sélectivité en produit désiré [8].

Une autre préparation, mise au point dans notre laboratoire, consiste à précipiter directement un sel. Cette synthèse n'implique pas la formation d'acide comme intermédiaire.

# **IV-B** Préparation et caractérisation

Notre travail s'est orienté vers la préparation et la caractérisation d'hétéropolycomposés de composition  $K_x(NH_4)_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  (désigné par  $K_x$ , avec x = 0 à 3) préparés avec une procédure différente des synthèses conventionnelles. La méthode employée pour la préparation des catalyseurs est la suivante [9, 10]: 16,95g de  $(NH_4)_3Mo_7O_{24}$  et 0,78g de  $H_3PO_4$  sont dissous dans environ 40 ml d'eau à température ambiante. KNO<sub>3</sub> est ajouté à cette solution de façon à avoir la composition finale désirée. Pour finir, on ajoute 10 ml de HNO<sub>3</sub> qui provoque la précipitation d'un composé de couleur jaune qui est séché pendant 8 heures à 100°C, 12 heures à 120°C, 12 heures à 140°C et enfin 12 heures à 180°C. Le solide obtenu est ensuite chauffé lentement (en 6 heures) jusqu'à la température finale de calcination désirée (350°C ou plus), température à laquelle il est maintenu pendant 6 heures.

# IV-B-1 Caractérisation physico-chimique des échantillons calcinés à 350°C

On a constaté (voir tableau IV-1) que les quantités de  $(NH_4)^+$  et K<sup>+</sup> présentes dans les composés précipités, et calcinés à 350°C, correspondent pratiquement à celles attendues bien qu'il y ait un large excès d'ions  $(NH_4)^+$  dans le mélange initial utilisé. Les petites différences entre les quantités expérimentales et celles attendues (les premières sont légèrement inférieures) peuvent être dues à la présence de protons résiduels d'un hétéropolyacide non salifié emprisonné dans le composé précipité.

L'ammonium en excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour neutraliser complètement la charge négative de l'anion de Keggin déjà partiellement neutralisé par  $K^+$  est éliminé à température inférieure à 350°C. Les données de la littérature indiquent que l'ammonium peut s'éliminer sous forme d'ammoniaque [11] ou d'azote moléculaire [12].

La figure IV-1 montre les spectres IR des échantillons calcinés à 350°C. Ces spectres n'indiquent pas de différences notables. Dans la zone 450-1100 cm<sup>-1</sup>, les bandes

	Quantit atome/uni	é attendue té de Keggin	Quantité mesurée atome/unité de Keggin		
Echantillon	$K+ (NH_4)^+$		K+	$(\mathrm{NH}_4)^+$	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	0	3	0,00	2,83	
$K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$	1	2	0,92	1,84	
K <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>1</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2	1	2,01	0,83	
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	3	0	2,92	0,24	

## **TABLEAU IV-1**

Détermination par chromatographie ionique des quantités d'ions  $K^+$  et  $(NH_4)^+$  présents dans les hétéropolysels calcinés à 350°C.

Réference: [10]

caractéristiques de l'unité de Keggin sont présentes et peuvent être attribuées selon la littérature comme suit [13, 14]:

- Elongation asymétrique de la liaison entre l'atome central et un oxygène:
   v<sub>as</sub>(P-O) à 1070 cm<sup>-1</sup>
- Elongation asymétrique de la liaison entre l'atome périphérique et un oxygène terminal: v<sub>as</sub>(Mo=O) à 965 cm<sup>-1</sup>
- Elongation asymétrique des liaisons de pont Mo-O-Mo interoctaédrique:
   v<sub>as</sub>(Mo-O-Mo)<sub>inter</sub> à 870 cm<sup>-1</sup>
- Elongation asymétrique des liaisons de pont Mo-O-Mo intraoctaédrique:
   v<sub>as</sub>(Mo-O-Mo)<sub>intra</sub> à 790 cm<sup>-1</sup>

En plus de ces bandes dues à l'anion de Keggin, sont aussi présentes pour tous les échantillons, deux larges bandes situées à 1620 et 1420 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées respectivement à une vibration due à l'eau du réseau et à une vibration de l'ion ammonium. L'intensité de la bande à 1420 cm<sup>-1</sup> était beaucoup plus importante pour l'échantillon chauffé à 180°C confirmant ainsi ce qui a été dit précédemment sur l'évolution du cation ammonium.



Figure IV-1. Spectres infrarouge des échantillons  $K_x(NH_4)_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  calcinés à 350°C.

Les spectres de diffraction des rayons X de tous les sels préparés (un exemple est représenté sur la figure IV-3) montrent l'existence d'une seule phase cristallographique d'un hétéropolycomposé ayant une structure de symétrie cubique [15]. Les aires spécifiques des échantillons  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  calcinés à 350°C sont respectivement de 215, 172, 186 et 83 m<sup>2</sup>/g.

## V-B-2 Evolution structurale avec la température de calcination

Les échantillons calcinés à 420°C montrent une diminution importante de l'aire spécifique par rapport aux échantillons calcinés à 350°C. En particulier, les sels  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  calcinés à 420°C ont des surfaces spécifiques très basses inférieures à 5 m<sup>2</sup>/g. Au contraire la surface spécifique du sel  $K_3$  est encore de 30 m<sup>2</sup>/g même après calcination à 480°C.

Les spectres IR des échantillons après calcination à 420°C sont représentés sur la figure IV-2. Pour les catalyseurs qui contenaient initialement des ions ammonium, des bandes relatives au trioxyde de molybdène apparaissent, indiquant le début de la destruction de l'unité de Keggin. L'intensité des bandes attribuées à MoO<sub>3</sub> diminue quand la quantité de potassium dans le sel augmente: les échantillons  $K_0$  et  $K_1$  montrent un degré de décomposition important,  $K_2$  est beaucoup moins décomposé alors que  $K_3$ , est encore structurellement intact. On observe que les fréquences de ces bandes sont déplacées par rapport à celles du MoO<sub>3</sub> orthorhombique commercial, cette observation a déjà été reportée [16]. L'échantillon  $K_3$  commence à se décomposer pour des température de calcination supérieures à 500°C.

Pour tous les échantillons, la bande relative au cation ammonium à 1420 cm<sup>-1</sup> soit disparaît complètement, soit diminue d'intensité de manière remarquable après calcination à 420°C. Ainsi, tous les cations  $NH_4^+$  sont éliminés de la structure sous forme d'ammoniac gazeux ou sous forme de  $N_2$  à la température où commence la décomposition.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été effectués de façon à identifier les changements de la structure due à la décomposition de l'unité de Keggin. Les sels  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  montrent clairement une décomposition progressive quand on augmente la température de calcination. Au contraire, le diffractogramme de l'échantillon  $K_3$  n'est pas







Figure IV-3. Spectres de diffraction des rayons X de  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  calciné à températures croissantes.( $\blacklozenge$ ) Réflexions plus intenses de MoO<sub>3</sub>.

altéré, même après un traitement prolongé à 480°C.

Les diffractogrammes de l'échantillon  $K_1$  calciné à températures croissantes sont présentés sur la figure IV-3. A 350°C, le spectre correspond à une phase cubique ayant un haut degré de cristallinité sans la présence de raies de diffraction supplémentaires relatives à des phases autres que l'hétéropolycomposé. La calcination à 420°C entraîne l'apparition de raies de diffraction dues à MoO<sub>3</sub>, ce qui est en accord avec les résultats fournis par l'étude IR. Ce MoO<sub>3</sub> correspond, en termes d'intensités relatives et de position des raies de diffraction à celui reporté dans les fiches ICDD [15]. Toutefois, la phase MoO<sub>3</sub> subit elle aussi une évolution. En effet, quand la température de calcination dépasse 480°C, la raie la plus intense relative à MoO<sub>3</sub> (d = 3,26 Å) diminue progressivement d'intensité tandis que d'autres raies caractéristiques de MoO<sub>3</sub> mais généralement moins intenses deviennent les plus intenses. Ce résultat indique par conséquent que le MoO<sub>3</sub> formé par la décomposition de l'hétéropolycomposé évolue à haute température vers une phase caractérisée par une exposition préférentielle de certains plans cristallographiques.

## **IV-B-3** Conclusions

La méthode de préparation que nous avons décrite plus haut est différente des méthodes de synthèse habituelles par le fait qu'elle n'utilise pas l'acide comme matière première. Dans notre cas, après la dissolution des sels, l'addition de  $HNO_3$  entraîne la formation de l'anion de Keggin; toutefois, en présence des ions K<sup>+</sup> et  $(NH_4)^+$  (ce dernier en large excès), le sel insoluble précipite immédiatement.

Toutes les caractérisations entreprises sur les échantillons calcinés à 350°C indiquent que l'hétéropolycomposé de type Keggin ayant une structure secondaire cubique a bien été obtenu. De plus les quantités des différents cations correspondent pratiquement à celles nécessaires pour salifier complètement l'unité de Keggin. La présence de petites quantités d'acide libre ne peut pas toutefois être exclue.

Les analyses de diffraction des rayons X indiquent la formation d'un sel mixte monophasique ammonium/potassium quand ces deux cations sont présents.

En ce qui concerne la stabilité structurale vis à vis du traitement thermique, on peut établir le classement suivant:

$$K_3 >>> K_2 > K_1 > K_0$$

# **IV-C Résultats catalytiques**

Les résultats catalytiques de ces échantillons calcinés à 350°C sont donnés dans le tableau V-2. Les conditions opératoires sont celles décrites dans le chapitre III-A. La température de réaction choisie est de 350°C. Les résultats présentés ont été mesurés après stabilisation du catalyseur c'est à dire après environ 17-20 heures de réaction. Les bilans oxygène sont relativement bons et rendent ces résultats fiables. Pour tous les échantillons, les produits principaux formés sont l'acide méthacrylique (AMA), la méthacroléine (MACO), l'acide acétique (AcOH) et les oxydes de carbone (CO<sub>2</sub> et CO). Seul l'échantillon K<sub>3</sub> forme un peu d'isobutène.

Conv. **SELECTIVITES** Conv. Bilan Echantillon | iBu (%) AMA MACO AcOH CO CO,  $O_{2}(\%)$ **O**<sub>2</sub>  $K_0(NH_4)_3$ 19,5 4,6 46,4 10,9 12,6 10,6 21,5 120  $K_1(NH_4)_2$ 4,2 44,3 20,1 7,9 12,8 12,0 22,0 113  $K_2(NH_4)$ 42,9 19,0 8,5 17,4 22,6 3,6 12,1 97  $K_3(NH_4)_0$ 2,1 13,7 17,8 5,6 43,7 12,1 16,4 106

**TABLEAU IV-2** 

Performances catalytiques des échantillons  $K_x(NH_4)_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  à 350°C.

On remarque tout de suite que l'activité de ces catalyseurs et relativement basse, toutefois des sélectivités significatives en AMA sont quand même obtenues. Parmi ces échantillons,  $K_0$  présente la plus haute sélectivité en AMA, atteignant 46% à 4,6% de conversion en isobutane. On observe que l'activité diminue dans l'ordre  $K_0 > K_1 > K_2 > K_3$  et que la sélectivité en AMA suit exactement cette même tendance. En ce qui concerne la distribution des produits (voir figure IV-4) il n'y a pas de grosses différences pour les échantillons  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  par contre le catalyseur entièrement salifié par le potassium a un comportement complètement différent puisque d'une part il est moins actif et que, d'autre part, les produits de dégradation sont majoritaires par rapport aux produits d'oxydation partielle. Ces résultats ne sont pas surprenants car plusieurs auteurs [17, 18] ont montré l'effet négatif sur l'activité catalytique d'un catalyseur complètement salifié par un métal alcalin comme le potassium ou le césium. L'augmentation de la formation des produits de combustion quand la quantité de potassium introduite en contre cation augmente peut s'expliquer par une augmentation de la basicité de la surface du catalyseur due à la présence du métal alcalin. Ceci diminuerait la vitesse de désorption des intermédiaires dans la phase gazeuse favorisant ainsi leur oxydation plus poussée.



**Figure IV-4.** Conversion, sélectivité en AMA et rendement AMA+MACO en fonction du degré de substitution de l'ammonium par le potassium.

# IV-D Influence d'additifs sur le comportement catalytique des sels mixtes d'ammonium et de potassium

## **IV-D-1** Introduction

Dans le paragraphe précédent, nous avons conclu que les sels mixtes d'ammonium et de potassium (à l'exception de l'échantillon entièrement salifié par le potassium) sont des catalyseurs sélectifs pour l'oxydation ménagée de l'isobutane en acide méthacrylique et méthacroléine. La sélectivité en produit de dégradation est relativement basse. Toutefois, il est apparu que ces sels ne sont pas assez actifs pour une application industrielle. Ce paragraphe décrit les essais entrepris afin d'augmenter l'activité de ces sels tout en gardant une bonne sélectivité AMA+MACO en les dopant par quelques métaux de transition. Les additifs ont été choisis sur la base de leurs propriétés déshydrogénantes il s'agit du chrome, du vanadium, du fer et du molybdène. Le sel sur lequel sera ajouté ces différents éléments est celui qui offre le meilleur compromis entre activité catalytique, stabilité thermique et disponibilité pour incorporer ces éléments dans la structure de Keggin à la place de l'ammonium. L'échantillon  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  répond le mieux à ces critères.

## **IV-D-2** Préparation

Des échantillons contenant un atome de potassium et un atome de l'élément dopant par unité de Keggin ont été préparés. Les catalyseurs contenant le chrome, le vanadium ainsi que le fer ont été préparés selon la même méthode. Dans un premier temps, le sel mixte de potassium et d'ammonium est précipité selon la procédure décrite dans le chapitre IV-B-2 puis une solution contenant l'élément dopant est ajoutée goutte à goutte à la solution contenant le précipité. Une fois la solution ajoutée, la procédure de calcination est la même que celle des sels mixtes non dopés. Cette méthode de préparation laisse à penser que l'hétéropolyacide sert de support à l'élément dopant. Les produits utilisés pour faire la solution de l'élément dopant sont  $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ ,  $NH_4VO_3$ et Fe( $NO_3$ )<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. En ce qui concerne l'échantillon contenant l'antimoine, nous avons introduit 0,5 atome de Sb par unité de Keggin. La synthèse est légèrement différente car l'antimoine est introduit sous forme de K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> simultanément à  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Après dissolution, HNO<sub>3</sub> est ajouté afin de précipiter l'hétéropolysel. La procédure d'évaporation et de calcination est analogue à celle des autres échantillons.

## **IV-D-3 Résultats catalytiques**

Les échantillons ainsi préparés ont été testés dans les mêmes conditions que les sels mixtes d'ammonium et de potassium. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-3.

i	Conv.	SELECTIVITES					Conv.	Bilan
Echantillon	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	СО	O <sub>2</sub> (%)	<b>O</b> <sub>2</sub>
$K_1(NH_4)_2$	4,2	44,3	20,1	7,9	12,8	12,0	22,0	113
K <sub>1</sub> Cr <sub>1</sub>	10,9	14,7	7,1	12,4	37,8	26,9	98,2	96
$\mathbf{K}_{1}\mathbf{V}_{1}$	7,2	31,1	12,7	12,4	30,4	13,3	50,8	104
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	10,8	31,8	7,6	15,0	21,5	20,6	77,2	101
$K_1Sb_{0.5}$	4,7	50,2	14,7	9,0	14,3	11,9	25,0	112

**TABLEAU IV-3** 

Performances catalytiques des échantillons dopés au Cr, V, Fe et Sb à 350°C.

Les quatre additifs testés, ont un effet différent sur les performances catalytiques. Si on compare les résultats obtenus pour chacun d'eux à ceux du catalyseur de référence  $K_1(NH_4)_2$ , il apparaît que:

- Sb a un léger effet positif tant sur l'activité que sur la sélectivité en AMA. Il est plus apte à convertir la MACO en AMA par rapport à K<sub>1</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- L'addition de Cr, V et de Fe augmente considérablement l'activité du catalyseur mais au détriment de la sélectivité en produits d'oxydation ménagée.

- Le catalyseur contenant le Cr atteint une conversion de 11% en isobutane avec une conversion totale de l'oxygène; il est très sélectif en produits d'oxydation totale ( $CO_2$  et CO).
- Le catalyseur dopé avec le Fe a une activité comparable à celui dopé avec le Cr avec cependant des sélectivités en AMA et MACO encore intéressantes quoique inférieures à celles de  $K_1(NH_4)_2$ .
- Le catalyseur dopé au vanadium est légèrement moins actif que le catalyseur au fer et présente des sélectivités en AMA et en produits d'oxydation totale comparables à celles de l'échantillon contenant Fe. La différence réside dans le fait que le Fe a tendance à décomposer la méthacroléine en acide acétique.

La figure IV-5 montre la position de ces catalyseurs sur un graphique représentant la sélectivité en produits intéressants c'est à dire AMA et MACO en fonction de la conversion de l'isobutane. On s'aperçoit que c'est le catalyseur dopé au Fe qui offre un rendement AMA+MACO supérieur (4,25%).





Figure IV-5. Sélectivité AMA+MACO en fonction de la conversion pour les différents éléments dopants.

# **IV-D-4** Conclusion

Parmi tous les catalyseurs testés au cours de cette phase exploratoire, le sel dopé avec le fer est le système le plus performant.

Nous lui avons consacré une étude particulière qui fera l'objet des chapitres V et VI.

## REFERENCES

[1] Akimoto, M.; Tsuchida, Y.; Sato, K.; Echigoya, E.; 1981; J. Catal.; 72;
83.

[2] Akimoto, M.; Shima, K.; Ikeda, H.; Echigoya, E.; 1984; J. Catal.; 86;
173

[3] Akimoto, M.; Ikeda, H.; Okabe, A.; Echigoya, E.; 1984; J. Catal.; 89; 196.

[4] Mc Garvey, G.B.; Moffat, J.B.; 1991; J. Catal.; 128; 69.

[5] Watzenberg, O.; Emig, G.; Lynch, D.T.; 1990; J. Catal.; 124; 247.

[6] Lapham, D.; Moffat, J.B.; 1991; Langmuir; 7; 2273.

[7] Kutyrev, M.Yu.; Staroverova, I.N.; Tkhiep, N.Z.; Krylov, O.V.; 1990;
dans <u>New Developments in Selective Oxidation</u>; *Stud. Surf. Sci. Catal.*;
Centi, G. Trifirò, F.; Eds; Elsevier Science : Amsterdam; Vol. 55; 869.

[8] Haeberle, T.; Emig, G.; 1988; Chem. Eng. Tech.; 11; 392.

[9] Albonetti, S.; Cavani, F.; Kutyrev, M.Yu.; Trifirò, F.; 1993; dans <u>Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals</u>; *Stud. Surf. Sci.*; Guisnet, M.; Barbier, J.; Barrault, C.; Boulouche, C.; Duprez, D.; Perot, G.; Montassier, C.; Eds; Elsevier Science : Amsterdam; Vol. 78; 471.

[10] Albonetti, S.; Cavani, F.; Gazzano, M.; Kutyrev, M.Yu.; Trifirò, F.; Aissi, F.C.; Aboukais, A.; Guelton, M.; 1994; J. Catal.; 146(2); 491.

[11] Tkhiep, N.Z.; Shiryaev, P.A.; Kutyrev, M.Yu.; Krylov, O.V.; Staroverova, I.N.; 1991; Kinet. Catal. (Eng. Ed.); **32(3)**; 634.

[12] Hodnett, B.K.; Moffat, J.B.; 1984; J. Catal.; 88; 253.

[13] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R.; 1976; Spectrochim. Acta; 32A; 587.

[14] Mc Garvey; G.B., Taylor, N.J.; Moffat, J.B.; 1993; J. Catal.; 80; 59.

[15] ICDD Powder Diffraction File number 9-408, 9-412, 5-508.

[16] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Amirouche, M.; Hervé, G.; Fournier, M.;
Che, M.; Tatibouet, J.M.; 1990; J. Catal.; 126; 591.

[17] Komaya, T.; Misono, M.; 1983; Chemistry Letters; 1177

[18]Black, J.B.; Scott, J.D.; Serwicka, E.M.; Goodenough, J.B.; 1987; J. Catal.; 106; 16.

# Chapitre V: Les hétéropolyanions dopés au fer

## **V-A Introduction**

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'addition de fer a une influence positive sur les performances catalytiques du sel mixte d'ammonium et de potassium dans l'oxydation ménagée de l'isobutane. L'ajout de fer permet d'augmenter l'activité tout en maintenant une sélectivité AMA+MACO acceptable. La suite de ce travail sera donc dévouée à l'étude détaillée des hétéropolyanions dopés au fer.

Nous avons synthétisé, selon la méthode décrite précédemment, une série de 4 catalyseurs ayant une teneur en fer croissante: 0 - 0,5 - 1 et 1,5 atome de Fe par unité de Keggin. La moitié de chaque échantillon sera calcinée à 350°C et l'autre moitié à 400°C, ceci afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur le comportement des catalyseurs.

Dans ce chapitre sont reportés les résultats obtenus, après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques, des échantillons préparés aussi bien avant qu'après catalyse. Les performances catalytiques de ces échantillons seront examinées dans le chapitre VII.

## V-B Diffraction des rayons X

## V-B-1 Analyse des spectres de poudre

Les spectres de diffraction des rayons X présentés dans ce chapitre ont été obtenus en utilisant une durée d'acquisition lente afin d'augmenter la précision sur la position des raies. De cette façon il est possible de déterminer les paramètres de la maille dont les valeurs sont reportées dans le tableau V-1.

## Tableau V-1

Variation	du	paramètre	réticulaire	des	échantillons	K <sub>1</sub> Fe <sub>x</sub>	frais	et	après	test	en
fonction d	e la	températur	e de calcina	ition	•						

Echantillon	T° calc.	Paramètre réticulaire (Å) avant réaction	Paramètre réticulaire (Å) après réaction
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	350°C	11,6497 +/- 0,0015	11,6592 +/- 0,0025
K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub>	11	11,6188 +/- 0,0015	11,6559 +/- 0,0010
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	11	11,6068 +/- 0,0013	11,6558 +/- 0,0066
<b>K</b> <sub>1</sub> <b>F</b> e <sub>1,5</sub>	**	11,6107 +/- 0,0017	11,6378 +/- 0,0073 *
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	400°C	11,6632 +/- 0,0013	11,6530 +/- 0,0011
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	11	11,6111 +/- 0,0010	11,5927 +/- 0,0021

\* valeur peu sûre car pic trop large ou multiphasique.

## V-B-1-a Les catalyseurs calcinés à 350°C

La figure V-1 représente les spectres des échantillons calcinés à 350°C avant réaction. On y observe que tous les composés de la série  $K_1Fe_x$  sont des matériaux monophasiques (et non un mélange des deux sels) ayant une bonne cristallinité. La ligne de base rectiligne laisse supposer que les différents échantillons ne contiennent pas une quantité importante de composés amorphes. Tous les échantillons présentent les raies caractéristiques de l'hétéropolyanion de structure cubique (typique des sels d'ammonium et de potassium) sans raies d'espèces supplémentaires même quand la quantité de fer dans la structure est en excès par rapport à la stoechiométrie de l'anion. Un examen attentif des spectres fait apparaître une raie de très faible intensité à environ 23° (indiquée par un signe + sur la figure) pour les échantillons contenant du fer. La discussion à propos de ce pic interviendra au chapitre consacré à l'analyse Rietveld.



Figure V-1. Spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C avant réaction.

Si on compare les valeurs des paramètres réticulaires de la maille cristalline reportées dans le tableau V-1, on s'aperçoit que l'introduction de fer dans l'échantillon provoque une diminution de 11,65 Å à 11,62 du paramètre de maille laissant supposer l'apparition d'ions de dimensions inférieures à l'intérieur de la structure. Quand on continue à mettre du fer dans la structure le paramètre de la maille reste à peu près constant.

Les spectres des échantillons après réaction sont reportés sur la figure V-2. En ce qui concerne les échantillons dopés au fer, le spectre du catalyseur après travail est moins intense que celui du catalyseur frais. Cette diminution d'intensité est d'autant plus prononcée que la quantité de fer contenue dans le catalyseur est importante. En absence de fer, il n'y a pas de diminution d'intensité du signal après réaction. La figure V-3



**Figure V-2.** Spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C après réaction. (\*) Réflexions plus intenses de MoO<sub>3</sub>.

représente un agrandissement de la zone 25-28° des échantillons frais et après travail. L'observation de la largeur de la raie la plus intense à environ 26,5° (2 $\theta$ ) fait remarquer que l'échantillon Fe<sub>0</sub> présente un épaulement à la base du pic qui pourrait être la conséquence de la formation d'une autre phase. A en juger par la largeur des raies, les échantillons dopés au Fe sont moins cristallisés après réaction. Cette fois encore l'élargissement est beaucoup plus prononcé pour les échantillons ayant une forte teneur en fer si bien que l'on peut penser à un dédoublement des raies dû à l'apparition d'une nouvelle phase. De plus pour les échantillons dopés au fer il y a apparition à environ 27,3° (2 $\theta$ ) d'un pic caractéristique de l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> (indiqué par le signe \* sur la figure) dont l'intensité augmente avec la quantité de fer présente dans l'échantillon. En ce qui concerne les valeurs des paramètres de la maille cubique de l'hétéropolyanion,



Figure V-3. Agrandissement de la région 25-28° (2 $\theta$ ) des échantillons K<sub>1</sub>Fe<sub>x</sub> calcinés à 350°C. (\*) Réflexions plus intenses de MoO<sub>3</sub>

Trait plein: catalyseur frais; trait pointillé: catalyseur usé.

on remarque cette fois que toutes les valeurs sont du même ordre de grandeur (environ 11,66 Å).

Les grosses modifications observées aux RX peuvent être expliquées partiellement par la destruction de certaines unités de Keggin ou la formation de structures lacunaires ce qui est confirmé par la présence de  $MoO_3$  sur les échantillons. Parallèlement à cette situation il se produit également une modification de la structure de l'HPA qui porte sur une diminution du degré de cristallinité et une modification des cations comme on peut le voir par l'augmentation des paramètres réticulaires.

V-B-1-b Les catalyseurs calcinés à 400°C

Les spectres des échantillons  $K_1Fe_0$  et  $K_1Fe_1$  enregistrés avant et après réaction sont présentés sur la figure V-4. A cette température de calcination les échantillons sont décomposés avant réaction comme le témoigne la présence de raies de MoO<sub>3</sub>. Dans ce cas le degré de cristallinité ne semble pas être affecté. Le degré de décomposition de l'échantillon dopé au fer est très important; l'intensité des raies de MoO<sub>3</sub> étant supérieure à celle de l'hétéropolyanion. Contrairement aux échantillons calcinés à plus basse température, après catalyse les échantillons ne semblent pas avoir été modifiés.



**Figure V-4.** Spectres de diffraction des rayons X des échantillons  $K_1Fe_0$  et  $K_1Fe_1$  calcinés à 400°C. (\*) Réflexions plus intenses de MoO<sub>3</sub>.

Les paramètres réticulaires des échantillons frais sont légèrement plus élevés que ceux des échantillons calcinés à 350°C. Par contre, après réaction, le paramètre réticulaire des catalyseurs calcinés à 400°C subit moins de variation puisqu'il ne diminue que faiblement.

## V-B-2 Analyse par la méthode Rietveld

## V-B-2-a Introduction

L'analyse RX des spectres de poudre des échantillons calcinés à 350°C a permis de mettre en évidence quelques aspects structuraux qui peuvent se révéler utiles, non pas pour clarifier complètement les modifications qui surviennent pour les échantillons contenant le fer, mais au moins pour formuler quelques hypothèses. En ce qui concerne l'allure des paramètres réticulaires on a pu remarquer une petite mais significative contraction dont le maximum se situe quand on passe de Fe<sub>0</sub> à Fe<sub>0,5</sub> et qui s'aplatit quand la quantité de fer augmente. L'ajout de fer est en outre accompagné de l'apparition, sur le spectre de diffraction, d'un pic à environ 23° (2 $\theta$ ) dont l'intensité augmente de façon notable entre Fe<sub>0</sub> et Fe<sub>0,5</sub> pour rester ensuite constante quand la quantité de fer augmente. Ce pic peut être indexé comme appartenant à la structure de Keggin et pourrait ainsi être en corrélation avec des modifications structurales qui surviennent lors du passage de Fe<sub>0</sub> à Fe<sub>0,5</sub>. On a donc décidé d'essayer d'affiner la structure de Keggin en utilisant la technique de Rietveld.

V-B-2-b Modèle du catalyseur  $K_{1}Fe_{0}$ 

Pour commencer, nous avons essayé d'affiner la structure du composé de base sans fer, ceci afin de tester l'efficacité de la méthode dans nos conditions expérimentales. Puisque la littérature ne fournit pas de données précises sur la structure de notre composé, nous avons construit un modèle de départ sur la base des données déjà publiées pour le composé  $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{-3})$  [1]. L' hypothèse qui est à la source du modèle suppose que lorsqu'on passe de la forme acide hydratée à un sel, il ne devrait pas y avoir de grosses variations de la structure locale du polyanion. On s'attend plutôt à une diminution du volume de la cavité recevant dans un cas le proton hydraté et dans l'autre le cation; la représentation stéréoscopique indiquant l'arrangement des anions et des cations de ce modèle est montrée sur la figure V-5.


Figure V-5. Représentation stéréoscopique de la structure cubique des sels d'ammonium et de potassium. (O) Positions cristallographiques des cations.

Dans ce modèle, nous avons considéré, comme prévu par la formule chimique, un ion potassium et deux ions ammonium distribués statistiquement au centre des 6 cavités de la cellule élémentaire. En partant de ce modèle, nous avons affiné la structure en nous servant des résultats des spectres de poudre et en bloquant les coordonnées du phosphate du modèle de référence car nous avons retenu que ce groupe, à l'intérieur du polyanion, ne subit pas de changement lors du passage d'une structure acide à une structure cationique. En revanche, nous avons affiné les coordonnées des atomes de molybdène et des atomes d'oxygène impliqués dans la coordination. Les résultats obtenus (voir tableau V-2 et figure V-6a) peuvent être considérés comme satisfaisants et les longueurs de liaison sont celles attendues pour ce type de composé c'est à dire: Mo-O(2) = 1,902 Å

Mo-O(3) = 1,886 Å

Mo-O(4) = 1,583 Å

## Tableau V-2

Coordonnées fractionnaires et paramètres thermiques affinés, avec les erreurs standard, du modèle  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$ .

Atome	x	У	Z	B <sub>iso</sub>
Р	0,750	0,750	0,750	1,5
Мо	0,759 (4)	0,966 (3)	0,966 (3)	2,8 (2)
<b>O</b> (1)	0,828	0,828	0,828	5,1 (6)
O(2)	0,147 (2)	0,147 (2)	0,508 (4)	5,1 (6)
O(3)	0,875 (2)	0,875 (2)	0,032 (4)	5,1 (6)
O(4)	0,747 (4)	0,061 (2)	0,061 (2)	5,1 (6)
$K^+$ , NH4 $^+$	0,250	0,750	0,750	2

O(1) Oxygène interne de la liaison P-O

O(2) et O(3) Oxygènes de pont Mo-O-Mo

O(4) Oxygène terminal de la liaison M=O

Dans ce modèle, les ions K<sup>+</sup> et NH4<sup>+</sup> situés au centre de la cavité ont quatre voisins O(4) équivalents à 3,107 Å (proche de la somme des rayons de Van der Waals de 1,38 Å pour K<sup>+</sup> et 1,40 Å pour O), et quatre voisins O(3) équivalents à 3,262 Å. Cette configuration est idéale pour la coordination du cation potassium ou ammonium, au centre de la cavité, avec les oxygènes de l'unité de Keggin (voir figure V-7).





Le spectre expérimental est représenté par les croix (+) et le spectre calculé est représenté par un trait continu.



Figure V-7. Représentation de la cavité recevant les cations dans le modèle du catalyseur sans fer permettant la coordination du potassium (a) et de l'ammonium (b).

## V-B-2-c Modèle du catalyseur K<sub>1</sub>Fe<sub>05</sub>

Nous avons ensuite affiné la structure de  $Fe_{0,5}$  en considérant un nouveau modèle dans lequel l'ammonium est remplacé par le fer dans un rapport 3/1. Nous avons remarqué que l'intensité du pic à 23° (2 $\theta$ ) n'est pas conditionné par la nature des cations mais plutôt par les coordonnées des atomes d'oxygène du plan basal de la pyramide MoO<sub>5</sub> et, en particulier ceux de O(2). La meilleure concordance du spectre observé (voir figure V-6b) a été trouvé pour un jeu de coordonnées différentes (voir tableau V-3) de celui trouvé précédemment et qui porte d'une part à une variation des liaisons Mo-O du plan basal et d'autre part à une sensible modification de la cavité où sont localisés les cations. Les longueurs de liaison de ce modèle sont:

Mo-O(2) = 1,971 ÅMo-O(3) = 1,796 ÅMo-O(4) = 1,621 Å

## Tableau V-3

Atome	x	у	z	B <sub>iso</sub>
Р	0,750	0,750	0,750	1,6 (8)
Мо	0,758 (6)	0,966 (3)	0,966 (3)	4,0 (2)
<b>O</b> (1)	0,828	0,828	0,828	4,9 (8)
O(2)	0,156 (2)	0,156 (2)	0,525 (3)	4,9 (8)
O(3)	0,882 (2)	0,882 (2)	0,004 (3)	4,9 (8)
O(4)	0,726 (3)	0,062 (3)	0,062 (3)	4,9 (8)
K <sup>+</sup> , NH4 <sup>+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	0,250	0,750	0,750	2

Coordonnées fractionnaires et paramètres thermiques affinés, avec les erreurs standard, du modèle  $K_1(NH4)_{0.5}Fe_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ .

Dans le modèle obtenu, le cation au centre de la cavité possède quatre O(2) équivalents à 3,037 Å comme plus proches voisins (voir figure V-8). Comme nous l'avons déjà vu pour le modèle précédent, cette configuration peut convenir pour la coordination du potassium et de l'ammonium. Par contre, le fer en tant que Fe<sup>3+</sup> ne peut pas raisonnablement se substituer à l'ammonium au centre de la cavité car les oxygènes sont trop éloignés pour satisfaire une coordination octaédrique ou tétraédrique qui demande une longueur de liaison Fe-O d'environ 2 Å comme le suggère la somme des rayons de Van der Waals qui est de 0,65 Å pour Fe<sup>3+</sup> et 1,40 Å pour O. De plus la variation du paramètre réticulaire est trop faible pour imaginer que le fer substitue complètement l'ammonium.

Etant donné que le fer ne peut pas entrer seul dans la cavité mais que sa présence entraîne une modification structurale de l'unité de Keggin, on peut émettre l'hypothèse que le cation attire avec lui des ligands à l'intérieur de la cavité. Par exemple le fer pourrait entrer dans la cavité sous forme de cation hydraté  $Fe(OH)_2^+$ , et dans ce cas il pourrait se positionner non pas au centre de la cavité mais près des oxygènes afin de pouvoir satisfaire sa sphère de coordination. Cette possibilité a été simulée en décentrant le fer dans la cavité. Les résultats ont montré que cette procédure n'entraînait pas de



**Figure V-8.** Représentation de la cavité dans le modèle du catalyseur  $Fe_{0,5}$  avec au centre le fer entouré des atomes d'oxygène les plus proches.



**Figure V-9.** Représentation de la cavité dans le modèle du catalyseur  $Fe_{0,5}$  avec le fer décentré apportant ses ligands OH<sup>-</sup>.

grosse modification du spectre. La figure V-9 représente la position du cation et de ses ligands à l'intérieur de la cavité.

Cette hypothèse est tout à fait spéculative car rien ne nous permet d'affirmer d'après les spectres de diffraction que le fer entre sous une forme hydratée ou autre plutôt que sous une forme Fe<sup>3+</sup>. Toutefois l'analyse Rietveld nous montre que Fe<sup>3+</sup> peut difficilement satisfaire sa sphère de coordination s'il se positionne au centre de la cavité; par conséquent, il doit s'approcher des oxygènes pour pouvoir se lier. Dans ce cas il reste de l'espace vide dans la cavité qui peut être comblé par d'autres ligands coordinés à l'atome de fer. L'analyse Rietveld montre que dans ce modèle conduisait à un spectre similaire à celui que nous avons obtenu.

## V-B-3 Conclusions

- Les échantillons calcinés à 350°C sont cubiques et monophasiques.
- La variation du paramètre réticulaire indique que seulement une partie du fer entre dans la structure comme contre cation et sa présence à l'intérieur favorise la décomposition de l'HPA aussi bien durant la réaction que pendant la calcination à plus haute température.
- Après réaction, le catalyseur dopé au fer pourrait contenir une autre phase de Keggin lacunaire probablement stabilisée par le fer.

# V-C Analyse élémentaire

Les analyses ont été effectuées par le centre de micro-analyse du CNRS. Les résultats de l'analyse chimique de quelques échantillons sont reportés sur le tableau V-4. Les valeurs du tableau sont données en rapport atomique par rapport au phosphore.

On observe que pour les sels calcinés à  $350^{\circ}$ C, les teneurs expérimentales en molybdène, potassium et fer sont inférieures mais proches des valeurs attendues. Seul l'échantillon K<sub>1</sub>Fe<sub>1,5</sub> présente une stoechiométrie en molybdène légèrement inférieure à

## Tableau V-4

Analyses élémentaires	rapportées au	ı phosphore	pour	différents	échantillons	calcinés	à
350 ou 400°C.							

Echantillon (T° de réaction)		Mo/P	K/P	N/P	Fe/P	EC	DCT
$K_{1}Fe_{0}$ (350)	Avant catalyse	11,66	0,82	1,93	0,00	2,92	0,17
	Après catalyse	11,20	0,82	1,17	0,00	2,80	0,81
$K_{1}Fe_{0,5}$ (350)	Avant catalyse	11,60	0,91	1,53	0,44	2,90	0,46
	Après catalyse	11,04	0,94	0,77	0,43	2,76	1,05
$K_{1}Fe_{1}$ (350)	Avant catalyse	11,20	0,85	1,44	0,87	2,80	0,51
	Après catalyse	11,07	0,86	0,41	0,83	2,77	1,50
$K_{1}Fe_{1,5}$ (350)	Avant catalyse	10,49	0,81	1,33	1,33	2,62	0,48
	Après catalyse	10,46	0,84	0,37	1,34	2,62	1,41
$K_{1}Fe_{0}$ (400)	Avant catalyse	11,88	0,77	1,71	0,00	2,97	0,49
	Après catalyse	11,43	0,65	1,40	0,00	2,86	0,81
$K_{1}Fe_{1}$ (400)	Avant catalyse	10,67	0,83	0,49	0,86	2,67	1,35
	Après catalyse	10,68	0,85	0,37	0,84	2,67	1,45

EC = Exigence Cationique; DCT = Défectivité Cationique Théorique

celle attendue. En supposant que tout le molybdène est dans la structure de Keggin ce qui est confirmé par les RX, tous les échantillons ont un excès de phosphore. L'exigence cationique (EC) qui est la quantité de cations nécessaire pour neutraliser la charge de l'anion  $PMo_{12}O_{40}^{3}$  en supposant que tout le molybdène présent est engagé dans la structure de l'anion est reportée dans le tableau. On peut alors calculer le défaut cationique théorique (DCT) qui est la différence entre EC et la quantité d'ammonium et de potassium. D'après le tableau, la DCT augmente avec la teneur en fer et s'accentue après réaction et calcination à haute température. La présence de DTC est due à la perte d'ammonium. Les échantillons frais sans fer (calcinés à 350 et 400°C) présentent un léger défaut en cation par rapport à la quantité requise pour neutraliser l'anion. L'analyse aux RX montre qu'à 350°C l'échantillon n'est pas décomposé, on peut penser qu'un cation autre que K<sup>+</sup> et  $NH_4^+$  se soit substitué aux  $NH_4^+$  pour maintenir la structure intacte. Ce cation pourrait être un proton qui se serait formé lors de la transformation de l'ammonium en ammoniac durant la calcination. Pour l'échantillon calciné à 400°C l'augmentation de la DCT peut être due à la décomposition partielle.

Puisque les échantillons calcinés à 350°C ne sont pas décomposés et que la DCT des échantillons contenant le fer est constante à environ 0,46 , on peut émettre l'hypothèse qu'une partie du fer se substitue à l'ammonium en position contre cationique. Deux alternatives sont à envisager: soit le fer entre complètement comme  $Fe(OH)^{2+}$  ou  $Fe(OH)_{2}^{+}$  soit une petite fraction se substitue à l'ammonium comme  $Fe^{3+}$ . Dans les deux cas le fer entre dans la structure pour compenser la DCT en accord avec la diminution du paramètre réticulaire.

Si on compare les échantillons avant et après catalyse, on remarque que durant la réaction le catalyseur perd un peu de molybdène (probablement par sublimation de  $MoO(OH)_2$ ). Cette perte est plus prononcée pour les échantillons  $K_1Fe_0$  et  $K_1Fe_{0,5}$  et, pratiquement nulle pour les échantillons  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_{1,5}$ . Il y a aussi une perte d'ammonium et une augmentation de la DCT dont la quantité dégagée semble croître avec la teneur en fer. Pour ces échantillons, l'augmentation de la DCT peut être expliquée par la décomposition observée aux RX.

## V-D Spectroscopie infra-rouge

La figure V-10 représente les spectres infrarouge des différents échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C (figure V-10a) et à 400°C (figure V-10b) avant catalyse.

Les spectres des échantillons calcinés à 350°C ne montrent pas de différences significatives dans la région 450-1100 cm<sup>-1</sup> où les bandes caractéristiques de l'unité de Keggin sont présentes et peuvent être attribuées comme suit [2, 3]:



Figure V-10. Spectres infrarouge des échantillons frais calcinés à 350°C (A) et à 400°C (B).

(a)  $K_1Fe_{0;}$  (b)  $K_1Fe_{0,5}$ ; (c)  $K_1Fe_{1;}$  (d)  $K_1Fe_{1,5}$ .

- Elongation antisymétrique de la liaison entre l'atome central et un oxygène:
  v<sub>as</sub>(P-O) à 1063 cm<sup>-1</sup>
- Elongation antisymétrique de la liaison entre l'atome périphérique et un oxygène terminal: v<sub>s</sub>(Mo=O) à 962 cm<sup>-1</sup>
- Elongation antisymétrique des liaisons de pont Mo-O-Mo interoctaédrique:
  v<sub>as</sub>(Mo-O-Mo)<sub>inter</sub> à 867 cm<sup>-1</sup>
- Elongation antisymétrique des liaisons de pont Mo-O-Mo intraoctaédrique:
  v<sub>as</sub>(Mo-O-Mo)<sub>intra</sub> à 788 cm<sup>-1</sup>

En plus de ces bandes dues à l'anion de Keggin, sont aussi présentes pour tous les échantillons, deux bandes larges situées à 1624 et 1412 cm<sup>-1</sup> qui peuvent être attribuées respectivement à une vibration de l'eau (eau du réseau ou eau adsorbée à la surface) et de l'ion ammonium. Le rapport de l'intensité de la bande due à l'ammonium et de celle due à Mo=O diminue légèrement quand la quantité de fer dans le catalyseur augmente ce qui est en accord avec l'analyse chimique. De plus on n'observe pas les bandes de MoO<sub>3</sub> en accord avec l'analyse RX.

Pour les catalyseurs calcinés à 400°C, les spectres des échantillons  $K_1Fe_0$  et  $K_1Fe_{0.5}$ sont identiques à ceux calciné à 350°C (pas de présence de MoO<sub>3</sub>) avec la bande de l'ammonium moins intense. Par contre, les échantillons  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_{1.5}$  présentent de larges bandes à environ 600 cm<sup>-1</sup> qui sont dues à la présence de MoO<sub>3</sub> indiquant le commencement de la destruction de l'unité de Keggin; de plus la bande relative à l'ammonium a pratiquement disparue.

La figure V-11 montre les spectres infra-rouge des différents échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C (figure V-11a) et à 400°C (figure V-11b) après catalyse.

En ce qui concerne les catalyseurs calcinés à  $350^{\circ}$ C, les échantillons K<sub>1</sub>Fe<sub>0</sub> et K<sub>1</sub>Fe<sub>0,5</sub> après réaction ne présentent pas les bandes de MoO<sub>3</sub>. Par contre, on remarque que les bandes associées à l'ammonium ont considérablement diminué d'intensité. En revanche, dans les échantillons K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> et K<sub>1</sub>Fe<sub>1,5</sub> on observe la présence de bandes attribuables à MoO<sub>3</sub> montrant, en accord avec les RX, des signes de décomposition



Figure V-11. Spectres infrarouge des échantillons après test catalytique calcinés à 350°C (A) et à 400°C (B).

(a)  $K_1Fe_0$ ; (b)  $K_1Fe_{0,5}$ ; (c)  $K_1Fe_1$ ; (d)  $K_1Fe_{1,5}$ .

structurale. De plus, la bande due à l'ammonium a quasiment disparue. Pour les catalyseurs calcinés à 400°C, l'échantillon  $K_1Fe_0$  ne semble pas avoir été altéré durant la réaction;  $K_1Fe_{0.5}$  est, quant à lui, légèrement décomposé et  $K_1Fe_1$  qui était déjà légèrement décomposé avant catalyse l'est un peu plus.

Le spectre infrarouge de la structure de Kegggin reste inchangé à part l'intensité de la bande P-O qui diminue d'une façon plus ou moins importante après réaction. Cette diminution d'intensité est un indice du degré de réduction du catalyseur [4]. Les changements les plus importants touchent la structure secondaire.

## V-E Mesure des surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons avant et après catalyse sont données dans le tableau V-5.

TABLEAU	V-5	

Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination et de la teneur en fer.

		Température de	calcination (°C)
Ech	antillon	350	400
$K_1Fe_0$	avant catalyse	134 m²/g	$10 \text{ m}^2/\text{g}$
H	après catalyse	9 m²/g	6 m²/g
K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub>	avant catalyse	154 m²/g	9 m²/g
H	après catalyse	11 m²/g	8 m²/g
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	avant catalyse	124 m²/g	7 m²/g
11	après catalyse	10 m²/g	5 m <sup>2</sup> /g
$\mathbf{K}_{1}\mathbf{F}\mathbf{e}_{1,5}$	avant catalyse	157 m²/g	8 m²/g
"	après catalyse	15 m²/g	7 m²/g

On remarque que la surface spécifique des échantillons calcinés à  $350^{\circ}$ C, élevée avant réaction (environ 140 m<sup>2</sup>/g) ce qui est typique des sels ayant les métaux alcalins [5] chûte d'une manière drastique après réaction (environ 10 m<sup>2</sup>/g). Les échantillons calcinés à 400°C ont une surface spécifique basse (environ 10 m<sup>2</sup>/g) avant réaction et ne subissent qu'une faible diminution de surface spécifique durant la réaction. Il ne semble pas y avoir de relation entre la quantité de fer dans l'échantillon et sa surface spécifique.

La diminution de la surface spécifique après réaction et après calcination à 400°C peut être expliquée par une modification de la structure secondaire due à la perte des ions ammonium et à l'occlusion des pores par MoO<sub>3</sub> formé.

# V-F La résonance paramagnétique électronique

## V-F-1 Les catalyseurs sans fer

La figure V-12 montre les spectres RPE de l'échantillon  $K_1Fe_0$  calciné à 350°C avant (fig.V-12a, V-12b) et après réaction (fig. V-12c, V-12d). Les enregistrements RPE ont été effectués à température ambiante (fig.V-12a, V-12c) et à la température de l'azote liquide (fig.V-12b, V-12d).

Avant réaction, le spectre de l'échantillon  $K_1Fe_0$  est mieux résolu à 77°K et laisse apparaître une très faible raie de Mo<sup>5+</sup>, en apparence isotrope, centrée à g = 1,94 et de largeur de pic à pic ( $L_{pp}$ ) égale à 50 Gauss. Ceci nous indique qu'une très faible quantité de molybdène est réduit à l'intérieur de la structure de Keggin.

Après réaction à 350°C, la forme du spectre RPE du catalyseur  $K_1Fe_0$  observée à champ central est caractéristique d'un signal complexe d'espèces Mo<sup>5+</sup> aussi bien à 293°K qu'à 77°K (fig.V-12-c, V-12-d). L'une de ces espèces a une symétrie orthorhombique ( $g_{xx}$  = 1,967,  $g_{yy}$  = 1,961 et  $g_{zz}$  = 1,851). Ces paramètres sont caractéristiques d'un signal anisotrope déjà observé par Serwicka et coll. [6]. Après exposition d'un sel d'hétéropoly composé avec de l'acroléine à des températures supérieures à 180°C, ces auteurs ont obtenu un signal asymétrique caractérisé par  $g_{xx}$  = 1,960;  $g_{yy}$  = 1,969 (tous deux



Figure V-12. Spectres RPE de  $K_1Fe_0$  enregistrés à température ambiante (a, c) et à température de l'azote liquide (b, d) avant (a, b) et après (c, d) réaction.

correspondant à  $g_{\perp}$ ) et  $g_{zz} = 1,857$  (correspondant à  $g_{\prime\prime}$ ). De même, Otake et coll. [7] ont obtenu un signal similaire par réduction de l'hétéropolyacide par de l'hydrogène à 280°C. Cette espèce Mo<sup>5+</sup> en symétrie orthorhombique est due selon ces auteurs à une forte distortion de l'unité de Keggin consécutif à la perte d'oxygène de pont Mo-O-Mo.

L'autre espèce constitutive du signal complexe à champ central a une symétrie axiale ( $g_1 = 1,947$  et  $g_{11} = 1,899$ ). De part et d'autre de ce signal complexe, on peut observer plusieurs raies dues aux interactions hyperfines de l'électron non apparié avec les spins nucléaires (I= 5/2) des isotopes <sup>95</sup>Mo et <sup>97</sup>Mo. Il est difficile de déterminer les paramètres de la composante perpendiculaire mal résolue de la structure hyperfine mais la composante parallèle  $(A_{ij})$  peut être calculée à partir des deux raies bien visibles à droite du signal et on peut l'estimer à 100G. Ces observations sont similaires à celles déjà décrites dans la littérature dans le cas de molybdène réduit déposé sur silice [8]. De plus, les paramètres RPE de l'espèce Mo<sup>5+</sup> dans un environnement axial que nous avons déterminé, sont très proches de ceux obtenus dans l'étude de réduction électrochimique de l'isopolyanion  $Mo_6O_{19}^{2}$  en solution pour former  $Mo_6O_{19}^{3}$  à partir de molybdène supporté [9]. Ils sont quasi identiques à ceux de l'espèce Mo<sup>5+</sup> dans le composé Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>H<sub>2</sub><sup>2-</sup> reportés par Hall et coll. [10]. Il est admis dans la littérature que l'existence d'une telle espèce implique la présence de plusieurs sites dans la structure qui permettent la possibilité d'échange électronique intramoléculaire entre un Mo<sup>v</sup> et un Mo<sup>v1</sup> par l'intermédiaire d'un pont oxygène [11]. Dans ces conditions, l'existence d'une structure hyperfine à six raies est caractéristique d'un électron apparié localisé sur un seul molybdène. Ces espèces isopolyanions sont obtenues sous atmosphère réductrice. Dans notre cas, la formation de sites Mo<sup>5+</sup> réduits peut être raisonnablement attribuée à l'action réductrice de NH<sub>3</sub> qui est ensuite oxydé par le molybdène en N<sub>2</sub> [12].

Le spectre RPE du catalyseur  $K_1Fe_0$  après réaction (fig. V-12d) présente également à champ moitié un signal faible caratéristique de l'existence de dimères d'espèces Mo<sup>5+</sup>. La figure V-13 reprend les spectres de la figure V-12 après réaction à 350°C pour les comparer à ceux du même solide calciné à 370°C et utilisé comme catalyseur pendant la conversion de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique à 350°C (fig. V-13b, V-13d). On dénote bien, à champ central, la similitude des signaux enregistrés aussi bien à 293



Figure V-13. Spectres RPE de  $K_1Fe_0$  enregistrés à température ambiante (a, b) et à température de l'azote liquide (c, d) après réaction à 350°C (a, c) et à 370°C (b, d).

qu'à 77°K. Par contre, à champ moitié, les dimères d'ions Mo<sup>5+</sup> sont nettement plus visibles sur le catalyseur calciné à 370°C. L'existence de ces dimères a été observée dans la littérature où Albonetti et coll. [13] ont montré que le signal complexe observé à champ moitié est en réalité composé de deux types de paires de molybdènes. A température élevée (400°C), une série de raies appartenant au signal complexe disparaît et laisse place à un doublet qui peut être attribué à un autre dimère d'espèces Mo<sup>5+</sup>,  $\beta_2$ ( $\Delta ms = 2$ ) dans un environnement axial ( $g_{\perp} = 4,26$  et  $g_{\prime\prime} = 3,82$ ). La série de raies qui disparaît à 400°C est alors attribuée à un dimère d'espèce Mo<sup>5+</sup>,  $\beta_1$ , en symétrie orthorhombique ( $g_{xx} = 4,97$ ,  $g_{yy} = 3,90$  et  $g_{zz} = 3,51$ ). L'attribution du signal à champ moitié de symétrie axiale à un ion molybdène en position cationique pour stabiliser l'unité de Keggin contre la décomposition s'appuie sur le fait que celui ci est absent sur l'échantillon K<sub>3</sub> pour des températures inférieures à celles du début de la décomposition. Seulement après un traitement à 500°C, température à laquelle la décomposition structurale commence, le signal  $\beta_2$  peut être encore observé mais diminue drastiquement en intensité. La présence de ce signal à champ moitié confirme l'existence de paires d'ions Mo<sup>5+</sup> que Serwicka et coll. avaient déjà envisagée en postulant que le départ d'oxygène de pont (laissant deux électrons par vacance d'un oxygène) introduisait une distorsion orthorhombique significative susceptible de faire éclater le facteur g perpendiculaire en deux valeurs  $g_{xx}$  et  $g_{yy}$ .

En résumé, il y a quatre espèces  $Mo^{5+}$ : une espèce à l'intérieur de la structure , une autre probablement due à des espèces de Mo décomposé par exemple  $MoO_3$  et deux espèces de  $Mo^{5+}$  sous forme de dimère dues à des  $Mo^{5+}$  en position cationique.

## V-F-2 Les catalyseurs dopés au fer

L'introduction de fer dans le solide  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  modifie complètement l'allure du spectre RPE.

Les spectres des solides  $K_1Fe_{0,5}$ ,  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_{1,5}$  enregistrés à 293°K sont donnés sur la figure V-14. On observe les raies caractéristiques de l'espèce  $Fe^{3+}$  à champ central et à bas champ:



Figure V-14. Spectres RPE de  $K_1Fe_x$  enregistrés à température ambiante avant réaction.

[x = 0,5 (a), 1 (b), 1,5 (c)].

- à g = 2,0 le signal est composé de deux raies : l'une est isotrope et très large (S<sub>L</sub> avec une largeur de raie L<sub>PP</sub> = 400, 450 et 470 Gauss respectivement pour Fe<sub>0.5</sub>, Fe<sub>1</sub>, et Fe<sub>1.5</sub>); l'autre est étroite (S<sub>E</sub> avec L<sub>PP</sub> = 55, 80 et 80 respectivement pour Fe<sub>0.5</sub>, Fe<sub>1</sub>, et Fe<sub>1.5</sub>).
- aux alentours de g = 4,4 un autre signal très faible.

\*

A 77°K (voir figure V-15),  $S_L$  voit sa largeur considérablement augmentée ( $L_{pp} =$  760, 800 et 800 respectivement pour les trois solides) tandis que la raie étroite  $S_E$ , mieux résolue, est en réalité caractéristique d'une espèce Fe<sup>3+</sup> en symétrie axiale ( $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp} =$  2,0 et  $g_{zz} = g_{//} = 1,944$ ). Il est connu que Fe<sup>3+</sup> a la possibilité d'être dans deux états de spin: une espèce Fe<sup>3+</sup> haut spin (S = 5/2) et une autre à bas spin (S = 1/2).

- Les raies S<sub>L</sub> (haut spin), dont l'élargissement considérable entre 293 et 77°K indiquent qu'il s'agit de cluster de fer, en forte interaction magnétique.
- Les raies S<sub>E</sub> indiquent la présence de fer en interaction avec un ligand.

Par ailleurs, l'évolution de l'intensité  $(I_L \text{ et } I_E)$ , en unité arbitraire, des signaux  $S_L$  et  $S_E$  à champ central donne des résultats intéressants. Les résultats de l'enregistrement du spectre à 293°K donnent:  $I_L = 11 \times 10^6$ , 36,4×10<sup>6</sup> et 36×10<sup>6</sup> respectivement pour  $K_1 \text{Fe}_{0.5}$ ,  $K_1 \text{Fe}_1$  et  $K_1 \text{Fe}_{1.5}$  tandis que  $I_E = 0,33 \times 10^6$ , 1,06×10<sup>6</sup> et 0,99×10<sup>6</sup>. L'ordre de grandeur de ces intensités reste le même quand les spectres sont pris à 77°K ( $I_L = 13 \times 10^6$ , 28×10<sup>6</sup> et 28×10<sup>6</sup>) malgré le quasi doublement des largeurs de raie pour  $S_L$ . L'intensité du fer qui reste constante entre  $K_1 \text{Fe}_1$  et  $K_1 \text{Fe}_{1.5}$  montre probablement qu'à partir de x = 1, le fer existe sous forme de gros agglomérats d'oxyde non détectés en RPE et/ou que la plupart des sites susceptibles de loger les espèces Fe<sup>3</sup>+ sont déjà occupés..

Après réaction catalytique, les spectres obtenus pour les solides  $K_1Fe_{0.5}$ ,  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_{1.5}$  sont mieux résolus à 77°K et sont à nouveau complètement modifiés pour les trois solides étudiés (voir figure V-16).

D'abord à champ central, si le signal du fer  $S_L$  est encore observable, il reste moins détectable, tandis que le signal étroit  $S_E$  disparaît. La disparition d'une partie du Fe est probablement due à la réduction  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  non détectable en RPE même si on ne peut



Figure V-15. Spectres RPE de  $K_1Fe_x$  enregistrés à température de l'azote liquide avant réaction.

[x = 0,5 (a), 1 (b), 1,5 (c)].



Figure V-16. Spectres RPE de  $K_1Fe_x$  enregistrés à température de l'azote liquide après réaction.

[x = 0 (a), 0,5 (b), 1 (c), 1,5 (d)].

pas exclure que le fer bas spin sorte de la structure. Par contre apparaît un signal anisotrope dont les paramètres RPE permettent de l'identifier à l'espèce Mo<sup>5+</sup>. Parallèlement, ce signal lié au molybdène s'est élargi comparé à celui de K<sub>1</sub>Fe<sub>0</sub>.

A champ moitié, on observe un signal très complexe de Fe-Mo dont nous donnerons pour illustration, les paramètres RPE du catalyseur K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>:

- pour le fer g = 2,0; g = 3,6; g = 4,32; g = 4,62 et g = 9,44
- pour le molybdène, on peut facilement identifier les paramètres à bas champs de l'espèce Mo<sup>5+</sup> en symétrie orthorhombique (g<sub>xx</sub> = 5,12; g<sub>yy</sub> =3,69 et g<sub>zz</sub> = 3,478). Les paramètres à champs central sont les mêmes que ceux précédemment observés.

L'observation de signal de molybdène à champ moitié implique l'existence de dimères de Mo<sup>5+</sup> mais les paramètres de ces dimères sont décalés par rapport à l'échantillon sans fer et confirment ainsi une interaction électronique entre le fer et le molybdène. Ce type d'interaction doit être antiferromagnétique [14, 15] car on observe sur le solide  $K_1Fe_{0.5}$  aux alentours du champ moitié et à bas champ des raies supplémentaires à g = 3,6; 4,62 et 9,44 pouvant laisser penser à un état de spin intermédiaire S = 3/2 du fer. En effet, on peut penser qu'au cours du cycle catalytique, le fer oscille entre les degrés d'oxydation 3+ et 2+.

Par ailleurs, l'intensité de la raie liée au dimère de molybdène tant à champ moitié qu'à champ central diminue au fur et à mesure que la quantité de fer dans le solide augmente, ce qui implique qu'on forme de moins en moins d'espèces  $Mo^{5+}$  (et par voie de conséquence moins de dimères de  $Mo^{5+}$ ). Toutefois, cette augmentation est peu sensible entre Fe<sub>1</sub> et Fe<sub>1.5</sub>.

#### V-F-3 Les catalyseurs calcinés à 400°C

La figure V-17 représente les spectres RPE de l'échantillon  $K_1Fe_1$  calciné à 400°C, enregistrés à 293°K et 77°K avant (fig.V-17a et fig.V-17b) et après (fig.V-17c et fig.V-17d) réaction catalytique. Les mêmes signaux précédemment observés sont mis en



**Figure V-17.** Spectres RPE de  $K_1Fe_1$  enregistrés à température ambiante (a, c) et à température de l'azote liquide (b, d) avant (a, b) et après (c, d) réaction.

évidence à champ central mais ont un comportement quelque peu modifié. A g = 2,0 le spectre du catalyseur présente à température ambiante, une seule raie large SL avant ( $L_{PP}$  = 450G,  $I_L = 70,9x10^6$ ) et après réaction ( $L_{PP} = 390$ G,  $I_L = 64,6x10^6$ ). Par contre à température de l'azote liquide, plusieurs raies sont observées:

- avant réaction, en plus des deux sortes de raies liées aux  $Fe^{3+}$  haut ( $L_{pp} = 740G$ ,  $I_L = 47,9x10^6$ ) et bas spin avec leur symétrie inchangée, apparaît une raie anisotrope facilement attribuée aux espèces Mo<sup>5+</sup> de symétrie apparemment axiale ( $g_L = 1,944$  et  $g_{//} = 1,867$ ). L'observation de ces espèces molybène n'est pas surprenante, elles sont sans doute dues, en partie, à l'élévation de la température de traitement du solide. Par contre, il est intéressant de remarquer qu'entre 350 et 400°C, l'intensité des espèces Fe<sup>3+</sup> haut spin augmente de près de 70% tandis que celle des espèces bas spin est environ trois fois moins importante.
- après réaction, on constate que le signal du Fe<sup>3+</sup> bas spin a disparu comme dans le cas des solides calcinés à 400°C. Le signal des espèces Fe<sup>3+</sup> haut spin (S<sub>L</sub>) a pratiquement conservé son intensité (I<sub>L</sub> = 43,6x10<sup>6</sup>) comparée à celle du spectre avant réaction malgré la très forte augmentation de sa largeur (L<sub>PP</sub> = 790G). Enfin, l'espèce anisotrope a conservé son allure avec une augmentation de 40% de son intensité qui n'est pas négligeable (70 au lieu de 50 en unité arbitraire).

A champ moitié, il n'est pas nettement mis en évidence un signal auquel on aurait pu attribuer le complexe Fe-Mo détecté sur un catalyseur après réaction calciné à  $350^{\circ}$ C. On observe par contre trois petite raies respectivement à g = 3,82; 4,34 et 5,12 qui peuvent provenir de l'éclatement de la raie liée au fer déjà détectée avant réaction à g =4,32 et généralement observée dans cette région du champ magnétique. Certaines de ces raies peuvent être aussi liées à des dimères d'espèces Mo<sup>5+</sup> du complexe Fe-Mo probablement en très faible quantité.

L'espèce Mo<sup>5+</sup> détectée sur les échantillons après test calcinés à 350°C et celle décelée sur l'échantillon frais mais calciné à 400°C est différente ; la première espèce étant déjà observable sur le spectre enregistré à température ambiante alors que la



Figure V-18. Spectres RPE enregistrés à température ambiante de  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C [ x = 0,5 (a) , 1 (b) , 1,5 (c) ] et de  $K_1Fe_1$  calciné à 400°C [d].

seconde ne l'est pas (voir figure V-18). Ceci signifie que l'espèce présente dans l'échantillon après test a une symétrie supérieure. En effet le temps de relaxation étant plus long, cette espèce peut être détectée même à température ambiante. On peut penser que les espèces Mo<sup>5+</sup> présentes dans le catalyseur après réaction sont encore dans l'unité de Keggin (haute symétrie) alors que l'espèce Mo<sup>5+</sup> de l'échantillon calciné à 400°C est plutôt en dehors sous forme MoO<sub>3</sub> par exemple (basse symétrie).

## V-F-4 Conclusions

- Les catalyseurs frais contiennent deux types de fer: un Fe haut spin non lié oxyde superficiel dispersé et un Fe bas spin fortement lié probablement en position cationique.
- Après réaction une grande partie du fer n'est plus détectable à cause probablement de la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>.
- Une partie du molybdène se réduit durant la réaction et il y a interaction entre le Mo et le Fe. Le molybdène monomère réduit au cours de la réaction est plutôt localisé dans l'unité de Keggin alors que le molybdène réduit au cours de la calcination est plutôt en dehors sous forme de MoO<sub>3</sub>.

# V-G Spectroscopie photoélectronique

## V-G-1 Remarques préalables

La calibration de l'échelle des énergies de liaison est établie d'une manière générale avec la référence "carbone de contamination" dont l'énergie de liaison du niveau 1s est fixée à 285 eV. Cependant cette référence carbone n'est pas toujours une référence sûre et fiable compte tenu parfois d'un très faible niveau de contamination et des traitements subis par l'échantillon, susceptibles de modifier la nature chimique de ce carbone. La compilation des résultats obtenus avec divers hétéropolyanions ( $M_3PMo_{12}O_{40}$  où M est un métal alcalin) montre que le phosphore 2p à 134 eV peut également servir de référence interne. Cette double calibration a été appliquée aux résultats présentés ci-après.

Le spectre photoélectronique du niveau Fe 2p se présente toujours sur un fond spectral à très forte dérive. L'intensité dépend fortement des limites d'intégration et du choix de la ligne de base (linéaire ou non linéaire). Elle est donc déterminée avec une incertitude qui peut être assez importante. En procédant de manière systématique (mêmes bornes d'intégration, même type de ligne de base), on peut admettre que cette incertitude évolue, elle aussi, systématiquement, toujours dans un sens donné. Il convient donc de considérer les valeurs absolues de stoechiométrie avec précaution, de voir en elles des ordres de grandeur et suivre plutôt leurs évolutions relatives.

## V-G-2 Stoechiométrie des couches accessibles à l'analyse SPX.

Les stoechiométries calculées sont présentées dans le tableau V-6.

V-G-2-a Catalyseurs calcinés à 350°C

Avant réaction, les rapports  $n_p/n_{Mo}$  et  $n_K/n_{Mo}$  sont identiques à ceux de la composition massique théorique. Par contre, après catalyse on observe un enrichissement de la surface en phosphore d'autant plus appréciable que la teneur initiale du fer est importante. En absence de fer, aucun enrichissement en phosphore n'est décelé. La composition en potassium quant à elle, est insensible aux conditions de réaction, on observe aucune évolution significative.

Avant réaction, seul l'échantillon  $K_1Fe_{1,5}$  présente un enrichissement superficiel très important en fer (le rapport  $n_{Fe}/n_{Mo}$  est près de 3 fois supérieur au rapport massique). Après réaction, l'enrichissement est moindre (le rapport  $n_{Fe}/n_{Mo}$  n'est plus égal qu'à 2 fois le rapport massique).

Avec l'échantillon  $K_1Fe_1$  les teneurs en fer superficiel et fer massique sont du même ordre de grandeur; il y a un sensible enrichissement de la surface après test. La même observation est faite avec l'échantillon  $K_1Fe_{0.5}$  avant test les teneurs superficielles et massiques sont équivalentes mais après test la surface s'enrichit en fer d'un facteur 2.

<u></u>		Composition de surface					Bulk (th	éorique)
Echar	ntillon	$n_{\rm Fe}/n_{\rm Mo}$	n <sub>P</sub> /n <sub>Mo</sub>	n <sub>K</sub> /n <sub>Mo</sub>	n <sub>o</sub> /n <sub>Mo</sub>	T° Calc	n <sub>Fe</sub> /n <sub>Mo</sub>	n <sub>P(K)</sub> /n <sub>Mo</sub>
$K_1 Fe_0$	frais		0,09	0,09	2,73	350°C		0,08
	ap. test		0,11	0,06	2,68	н		11
$K_{1}Fe_{0,5}$	frais	0,05	0,10	0,09	2,55	H	0,04	11
	ap. test	0,09	0,15	0,08	3,09	н	"	"
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	frais	0,11	0,08	0,09	3,12	"	0,08	"
	ap. test	0,14	0,18	0,08	3,43	н		н
K <sub>1</sub> Fe <sub>1,5</sub>	frais	0,34	0,11	0,08	3,41	11	0,13	"
	ap. test	0,21	0,23	0,10	3,37	11	11	н
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	frais		0,13	0,09	2,85	400°C		11
	ap. test		0,11	0,08	2,75	н	**	
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	frais	0,12	0,17	0,11	3,26	11	0,08	11
	ap. test	0,11	0,22	0,16	3,32	н	н	"

## **TABLEAU V-6**

Stoechiométrie superficielle déterminée par SPX.

## V-G-2-b Catalyseurs calcinés à 400°C

Deux échantillons ont été analysés ( $K_1Fe_0$  et  $K_1Fe_1$ ). Avec  $K_1Fe_0$  on n'observe pas d'évolution très significative des rapports  $n_p/n_{Mo}$  et  $n_K/n_{Mo}$  sauf peut être un sensible enrichissement en phosphore du catalyseur neuf par rapport au catalyseur de même composition mais calciné à 350°C. Avec l'échantillon  $K_1Fe_1$ , même avant réaction on observe un enrichissement en phosphore et en potassium. Ce n'était pas le cas avec l'échantillon calciné à plus basse température. Cet enrichissement est accentué après test. La stoechiométrie du fer, quant à elle, n'est pas modifiée.

# V-G-3 Analyse qualitative

Dans le tableau V-7 sont présentées les valeurs des énergies de liaison et les largeurs à mi hauteur de tous les photopics des échantillons analysés.

## **TABLEAU V-7**

Energies de liaison et largeurs à mi hauteur (exprimées en eV).

Echan	tillon	Mo 3d <sub>5/2</sub>	P 2p	O 1s	K 2p <sub>3/2</sub>	Fe 2p <sub>3/2</sub>	T° Calc.
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	frais	233,1 (1,8)	134 (2,3)	531,3 (2,3)	293,4		350°C
	ap. test	233,1 (2,3)	134 (2,2)	531,3 (2,6)	293,5		"
$\mathbf{K}_{1}\mathbf{F}\mathbf{e}_{0,5}$	frais	233,1 (1,8)	134 (2,1)	531,1 (2,3)	293,5	712,8	"
	ap. test	233,1 (1,9)	134 (2,3)	531,2 (2,5)	293,4	713,4	11
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	frais	233,2 (2)	134 (2,4)	531,7 (2,3)	293,4	712,9	"
	ap. test	233,1 (2)	134 (2,2)	531,3 (2,3)	293,6	713	"
$\mathbf{K}_{1}\mathbf{F}\mathbf{e}_{1,5}$	frais	233,2 (1,8)	134 (2,1)	531,3 (2,3)	293,6	712,6	11
	ap. test	233,1 (1,8)	134 (2,2)	531,4 (2,3)	293,5	712,9	11
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	frais	233 (1,8)	134 (2,5)	531,3 (2,3)	293,4		400°C
	ap. test	non déterminée car pics très mal résolus					
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	frais	233,2 (1,7)	134 (2,2)	531,3 (2,2)	293,3	713,2	H
	ap. test	232,7 (-)	134 (3,2	531,8 (4)	294	714,2	11

## V-G-3-a Catalyseurs calcinés à 350°C.

Que les catalyseurs soient frais ou testés, les caractéristiques photoélectroniques des niveaux 3d du molybdène, 1s de l'oxygène et 2p du phosphore et du potassium ne varient pas. Les énergies de liaison sont constantes ( $\dot{a} \pm 0,2$  eV) et les profils (largeurs à mi hauteur) ne sont pas modifiés.

Les modifications et évolutions essentielles sont observées sur les photopics 2p du fer, non pas en ce qui concerne les énergies de liaison qui restent stables (712,8  $\pm$  0,2 eV pour Fe 2p<sub>3/2</sub>, sauf pour l'échantillon K<sub>1</sub>Fe<sub>0,5</sub> testé avec lequel l'énergie de liaison est de 713,4 eV) mais en ce qui ce rapporte à leurs profils. Ceci nous amène à faire quelques remarques sur ce que peut nous révéler l'examen de ce pic:

- Il faut être attentif aux évolutions des profils car elles sont susceptibles de traduire une modification de l'environnement des ions fer.
- Dans le cas des oxydes de fer, les caractéristiques photoélectroniques du niveau Fe 2p ont été établies [16-18].
  Une espèce Fe<sup>3+</sup> a une énergie de liaison de 711,2 eV quel que soit l'oxyde (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) alors que Fe<sup>2+</sup> a une énergie de liaison de 709,7 eV dans Fe<sub>x</sub>O.
- On ne peut pas distinguer facilement une espèce Fe<sup>3+</sup> dans un site tétraèdrique d'une espèce Fe<sup>3+</sup> dans un site octaèdrique à partir du spectre de Fe 2p.
- Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> étant des états dits "haut spin", un effet multiplet non résolu accroît la largeur des pics.
- Le profil Fe 2p<sub>3/2</sub> du Fe<sup>3+</sup> présente un large satellite centré à ~ 8,5 eV que nous appellerons par la suite structure "A" au dessus de la position de Fe 2p<sub>3/2</sub> (soit vers 719,7 eV), alors que pour Fe<sup>2+</sup>, le satellite est centré vers ~ 6 eV au dessus de la position de Fe 2p<sub>3/2</sub> (soit vers 715,7 eV) appelé par la suite structure "B".

 Le phosphate de fer possède des caractéristiques différentes car l'énergie de liaison du niveau Fe 2p<sub>3/2</sub> est de 713,3 eV, soit un déplacement chimique de 2 eV par rapport à l'énergie Fe 2p<sub>3/2</sub> de l'oxyde. Ceci est dû à l'électronégativité plus grande de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> par rapport à O<sup>2-</sup>. Le phosphate de fer n'a pas de satellite mais une amorce d'épaulement vers 4-5 eV, appelé par la suite structure "C" (voir figure V-19).



Figure V-19. Spectre SPX du phosphate de fer.

Le spectre photoélectronique d'une espèce pure Fe est déjà intrinsèquement très complexe (structure satellite, effet multiplet, dérive du fond spectral) qu'il faut donc s'attendre à de grandes difficultés pour les mélanges d'espèces comme c'est le cas pour nos catalyseurs surtout si les profils ne font pas ressortir de structures nettes.

Le catalyseur  $K_1Fe_{1,5}$  frais présente un profil de spectre 2p de type  $Fe_2O_3$  avec une structure satellite de type "A" décalé de 8 eV (voir figure V-20a). L'énergie de liaison Fe





2p est cependant nettement plus élevée (712,6 eV contre 711,2 eV) en raison vraisemblablement d'un effet de support de l'hétéropolyanion très électronégatif. Après test, le profil du spectre Fe 2p devient de type FeO avec une structure satellite "B" vers 5-6 eV (voir figure V-20b). La stoechiométrie en fer étant supérieure à la valeur massique aussi bien avant qu'après et la surstoechiométrie en phosphore après test permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle une partie du fer se trouve sous forme de phosphate. Phosphate de Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup> le profil du pic ne permet pas de le dire. La structure "C" observée avec FePO<sub>4</sub> massique étant trop peu intense pour être éventuellement détectée dans un mélange minoritaire en phosphate.

Le spectre Fe 2p obtenu avec l'échantilon  $K_1Fe_1$  frais offre un profil très semblable à celui obtenu avec  $K_1Fe_{1,5}$  (présence de la structure satellite à 8 eV), avec cependant un fond de vallée, entre les composantes  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$ , un peu plat qui peut laisser suggérer la présence diffuse d'une structure satellite de type "B" (vers 6 eV) ou de toute autre structure traduisant un environnement multiple du fer (voir figure V-21a). Après test, le profil du photopic  $2p_{3/2}$  est perturbé par le développement d'une structure qui peut s'apparenter à la structure "C" et qui vient combler partiellement la vallée entre  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  (voir figure V-21b). La structure "A" est toujours présente mais a diminué d'intensité et s'est décalée à 7,5 eV. A nouveau, la corrélation avec l'enrichissement superficiel du phosphore permet de suggérer la formation de phosphate de fer.



Figure V-21. Spectres SPX de K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>. (a) avant réaction, (b) après réaction.

La faible teneur en fer de l'échantillon  $K_1Fe_{0.5}$  se traduit par un spectre Fe 2p de très faible intensité et de moins bonne résolution malgré une acquisition d'une durée quatre fois supérieure à celle programmée pour  $K_1Fe_1$ . Néanmoins, il apparait bien que le profil de Fe 2p est différent dans la mesure où la modification du profil de la vallée entre  $2p_{1/2}$ et  $2p_{3/2}$  est due à la diminution de la structure "A" à 7,5 eV et au développement de la structure "C" vers 4 eV de type FePO<sub>4</sub> (voir figure V-22a) qui peut être dû à un léger excès de phosphore. Avec le catalyseur après test, l'absence évidente de toute structure satellite (voir figure V-22b) est certainement due aux contributions de Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>. Les ségrégations superficielles en Fe et P suggèrent à nouveau la formation de phosphate de fer.





(a) avant réaction, (b) après réaction.

#### V-G-3-b Catalyseurs calcinés à 400°C

Frais, les catalyseurs  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_0$  présentent des caractéristiques photoélectroniques (positions, largeurs) bien résolues. Par contre après travail, nous observons un élargissement et un dédoublement des photopics très importants qui traduisent une évolution des catalyseurs vers un état multiphasique.

## V-G-4 Conclusions

- Il se produit une ségrégation du fer et du phosphore au cours de l'acte catalytique et durant la calcination ce qui suggère la destruction de certaines unités de Keggin.
- Le profil du Fe<sup>3+</sup> en surface indique qu'il subit une certaine réduction après réaction.
- Il est possible qu'il se forme FePO<sub>4</sub> durant la réaction.

# V-H Caractérisation de l'acidité par spectroscopie infrarouge d'adsorption de pyridine

## V-H-1 Présentation de la méthode

Une bonne compréhension des réactions catalysées par des solides nécessite des connaissances sur l'acidité superficielle en termes de qualité (protonique contre non-protonique), force acide et densité des sites acides. Des tentatives de caractérisation des propriétés acides de catalyseurs solides ont été entreprises très fréquemment ces dernières décennies et un grand nombre de revues et de livres ont été publiés sur le sujet [19-21].
Les concepts d'acidité qui sont appliqués à la chimie en solution ont également été introduits dans la chimie de surface des solides, bien que "l'équilibre acide-base" en solution et sur les surfaces ne soit pas comparable. Ceci est dû au fait que les phénomènes de solvatation qui jouent un rôle important dans les équilibres acide-base en solution, ne se produisent pas à la surface quand les molécules basiques (ou les réactifs) sont adsorbées à partir de la phase gazeuse. De plus, la plupart des techniques classiques parmi lesquelles les méthodes de titration, la détermination d'adsorption isotherme ou isobare et les mesures calorimétriques ne permettent pas de faire la distinction entre des sites acides de différentes natures c'est à dire entre des sites acides protoniques (sites de Brønsted) et les sites acides non protoniques (sites de Lewis).

Pour pouvoir distinguer ces deux types de centres, la nature de l'interaction entre des molécules sondes basiques et la surface du catalyseur doit être analysé au niveau moléculaire. La spectroscopie infrarouge est un bon outil pour l'étude des interactions intermoléculaires et s'est révélée être de loin la méthode la plus puissante pour étudier les interactions acide-base à la surface des solides et plus spécialement à la surface des oxydes. La spectroscopie infrarouge permet de faire la différence entre des sites acides protoniques et non protoniques en se basant sur les effets induits par l'interaction acide-base sur les caractéristiques spectrales des molécules sondes basiques adsorbées et sur les groupes acides de surfaces comme les oscillateurs O-H.

### V-H-2 Mode opératoire

Les catalyseurs (70 à 90 mg) sous forme de poudre sont comprimés dans une matrice rectangulaire (10mm \* 30mm), sous 15 tonnes de pression de façon à obtenir une pastille très fine et homogène, qui présente une bonne transmission infrarouge. La pastille ainsi préparée est placée dans un porte-échantillon puis introduite dans une cellule munie de fenêtres en KBr permettant de réaliser la procédure d'activation et l'adsorption in-situ. L'activation est effectuée à 300°C pendant une heure sous vide. L'adsorption est menée à 150°C sous la tension de vapeur de la pyridine. La désorption est faite à température croissante. Après activation, adsorption et désorption le spectre infrarouge est enregistré à température ambiante. L'appareil utilisé est celui décrit dans le chapitre III permettant l'accumulation des données et les soustractions de spectres.

### V-H-3 Résultats

#### V-H-3-a Analyse qualitative

La figure V-23 montre les spectres obtenus sur l'échantillon K<sub>1</sub>Fe<sub>0</sub> après différents traitements. L'activation à 350°C sous vide pendant une heure a pour but d'éliminer toute trace d'eau de cristallisation ou de coordination à la surface du catalyseur avant d'adsorber la pyridine comme l'indique l'absence de la bande à environ 1625 cm<sup>-1</sup> (voir fig.V-23a). Par contre on observe encore à 1410 cm<sup>-1</sup> la bande due à l'ammonium et aux environs de 2000 cm<sup>-1</sup> des bandes de combinaison des vibrations fondamentales  $v_{as}$ (P-O) et v. (Mo=O). Après adsorption de pyridine à 150°C pendant 20 minutes, le spectre présente de nouvelles bandes dans la zone 1700-1100 cm<sup>-1</sup> (fig. V-23b) que l'on peut associer à la pyridine adsorbée à la surface du catalyseur. Les bandes les plus intenses sont observées à 1636, 1608, 1538 et 1488 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes étant les mêmes que celles de l'ion pyridinium dans le chloroforme [22], on peut conclure que pratiquement toute la pyridine adsorbée, a été convertie en ion pyridinium sur des sites acides de Brønsted. En plus de ces bandes intenses, on peut également observer une bande de plus faible intensité à 1582 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la pyridine adsorbée physiquement [22]. Ces résultats sont en accord avec des etudes précédentes effectuées sur des solides similaires [23, 24].

Lorsqu'on effectue la désorption de la pyridine à température ambiante (voir courbe c), à 100, 200 et 300°C pendant 20 minutes, il n'y a pas d'évolution des bandes relatives à l'ion pyridinium (ni en intensité, ni en position) indiquant que la pyridine est fortement liée à ces sites acides de Brønsted; seule la bande à 1582 cm<sup>-1</sup> disparaît indiquant la faiblesse de la liaison. Ce n'est qu'à partir de 350°C que l'on observe une évolution des bandes de la pyridine adsorbée chimiquement sur les sites de Brønsted (fig. V-23d). En effet on aperçoit une nette diminution de l'intensité des bandes de l'ion pyridinium, une certaine quantité de pyridine reste néanmoins liée même pour cette

température de désorption relativement forte indiquant que les catalyseurs ont une très forte acidité de Brønsted. Une désorption à température supérieure à 350°C entraîne une destruction totale du catalyseur.



**Figure V-23.** Evolution du spectre de  $K_1Fe_1$  frais calciné à 350°C après adsorption de pyridine.

(a) échantillon dégazé, (b) après adsorption de pyridine, (c) après désorption à T° ambiante, 100, 200 et 300°C, (d) après désorption à 350°C.

Tous les échantillons  $K_1Fe_x$  ont été caractérisés de cette façon et présentent tous les bandes caractéristiques de l'ion pyridinium dont l'intensité semble augmenter au fur et à mesure que la quantité de fer présente dans l'échantillon augmente elle aussi. L'évolution de la pyridine adsorbée en fonction de la température de désorption est aussi la même pour tous les échantillons où ce n'est qu'à partir de 350°C qu'une partie de la pyridine adsorbée commence a être évacuée.





 $(a)K_{1}Fe_{0}(b)K_{1}Fe_{0.5}(c)K_{1}Fe_{1}(d)K_{1}Fe_{1.5}$ .

Page 105

Sur le spectre de l'échantillon  $K_1Fe_{1,5}$ , il semble qu'il y ait une autre bande que l'on distingue mal car elle se situe vers 1450 cm<sup>-1</sup> dans la montée de la large bande due à l'ammonium. Afin de mieux observer cette zone, nous avons soustrait le spectre de l'échantillon activé de celui de l'échantillon après adsorption de pyridine. Le résultat de cette opération est présenté sur la figure V-24 pour tous les échantillons  $K_1Fe_x$ . Sur ces spectres soustraits, n'apparaîssent que les espèces adsorbés dues à la chimisorption de la pyridine. On remarque qu'effectivement pour les échantillons  $K_1Fe_1$  et  $K_1Fe_{1,5}$ , il y a apparition d'une nouvelle bande à 1447 cm<sup>-1</sup> qui est caractéristique de la pyridine coordinée sur des sites acides de Lewis. Cette bande diminue progressivement d'intensité à partir de 100°C et disparaît complètement après évacuation à 350°C indiquant que l'acidité de Lewis est moyennement forte.



Figure V-25. Evolution du spectre de  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C après travail et après adsorption de pyridine.

(a) échantillon dégazé, (b) après adsorption de pyridine, (c) après désorption à 350°C.



**Figure V-26.** Evolution du spectre de  $K_1Fe_{1,5}$  frais calciné à 400°C après adsorption de pyridine.

(a) échantillon dégazé, (b) après adsorption de pyridine , (c) après désorption à T° ambiante (d) après désorption à 150°C (e) après désorption à 250°C , (f) après désorption à 350°C

L'état de réduction des catalyseurs après test leur donne une couleur vert sombre qui rend difficile la transmission du rayon infrarouge. Il faut donc presser les pastilles plus finement ce qui les rend plus fragiles et fait qu'elles se cassent plus fréquemment au cours de l'expérience. Néanmoins la mesure de l'acidité superficielle a pu être effectuée sur le catalyseur K1Fe1 (voir figure V-25). Sur le spectre du solide dégazé (fig. V-25a) on peut constater la bande dd combinaison de la vibration fondamentale  $v_{as}$ (Mo=O) est déformée par rapport à celle du catalyseur frais indiquant une probable implication de cette liaison durant l'acte catalytique. De plus à 2351 et 2338 cm<sup>-1</sup> sont présentes deux bandes intenses que l'ont peut attribuer à des molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées à la surface du catalyseur. Les bandes dues à la pyridine adsorbée (fig. V-25b) sont les mêmes que celles du catalyseurs frais et leur évolution au cours de la désorption à température croissante est similaire puisque la diminution de l'intensité de ces bandes survient à 350°C. Le catalyseur après travail présente lui aussi la bande à 1447 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la présence d'une acidité de Lewis.

La figure V-26 montre l'évolution spectrale de la pyridine adsorbée sur l'échantillon  $K_1Fe_{1,5}$  frais calciné à 400°C. Le spectre de l'échantillon activé (voir fig. V-26a) montre une déformation de la bande de combinaison. Dans ce cas également, les bandes de la pyridine adsorbée, tant sur des sites acides de Brønsted que sur des sites de Lewis, sont les mêmes que celles présentes sur le catalyseur calciné à 350°C. Cependant l'évolution de ces bandes au cours de la désorption est différente puisqu'elles diminuent d'intensité à partir de 250°C (voir fig. V-26e) et que la désorption à 350°C provoque la destruction du catalyseur (fig. V-26f).

### V-H-3-b Analyse quantitative

Pour les catalyseurs frais calcinés à  $350^{\circ}$ C on peut faire une estimation semi quantitative de l'acidité de Brønsted en calculant le rapport de l'intensité de la bande à  $1538 \text{ cm}^{-1}$  et celle à 1930 cm<sup>-1</sup> relative à la bande de combinaison de la vibration fondamentale  $v_{ss}$ (Mo=O). Cet étalonnage interne nous affranchit des erreurs dues aux différentes quantités de matière utilisées pour réaliser les pastilles et aux différentes surfaces spécifiques des échantillons puisque l'intensité de cette bande est proportionnelle à ces deux facteurs. Il est possible de procéder de cette manière seulement si la bande choisie comme référence interne ne subit pas de modification durant l'adsorption de la pyridine. Ceci est vérifié dans notre cas car on n'observe pas de modification de cette bande sur le spectre de l'échantillon dégazé et sur celui après adsorption de pyridine. Malheureusement on ne peut pas appliquer cette méthode pour comparer les acidités des catalyseurs frais calcinés à  $350^{\circ}$ C de ceux calcinés à  $400^{\circ}$ C et de ceux après test car dans ces deux derniers cas la bande à 1930 cm<sup>-1</sup> a été modifiée par rapport à la bande des catalyseurs frais calcinés à  $350^{\circ}$ C.

Pour estimer l'acidité relative de tous les échantillons, on peut comparer directement l'aire des bandes à 1538 et 1447 cm<sup>-1</sup> mesurée en absorbance en admettant que:

- La quantité de matière utilisée pour faire les pastilles est à peu près constante (de 700 à 900 mg).
- Les coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon_B$  et  $\varepsilon_L$  relatifs aux bandes des sites de Brønsted à 1538 cm<sup>-1</sup> et de Lewis à 1447 cm<sup>-1</sup> ne changent pas en fonction de l'échantillon. Une étude récente [25] a démontré que pour des catalyseurs aussi différents que des zéolithes et des silices-alumines amorphes ces deux coefficients sont indépendants du catalyseur. Dans notre cas, tous les échantillons étant similaires, cette condition devrait être remplie.
- L'aire de la bande n'est pas proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon. Il a été montré que la pyridine adsorbée fortement à la surface des hétéropoly anions et à l'entrée des pores empêchait, par encombrement stérique, la diffusion des molécules de pyridine non adsorbées vers le bulk [25]. Dans le cas d'un hétéropoly sel d'ammonium ayant des cristallites de 100 couches moléculaires, la pyridine a un pouvoir de pénétration d'environ 2 couches moléculaires.

Le tableau V-8 représente les valeurs de l'analyse semi quantitative de l'acidité de Brønsted et de Lewis pour les différents échantillons qui ont été caractérisés.

# V-H-4 Conclusions

 Les catalyseurs que nous avons préparés bien qu'étant salifiés présentent des sites de Brønsted forts. Cette acidité de Brønsted augmente en nombre mais pas en force avec la quantité de fer déposée. L'acidité de Lewis des échantillons K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> et K<sub>1</sub>Fe<sub>1,5</sub> est probablement due à de l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé à la surface des catalyseurs.  Au cours de l'acte catalytique, le nombre des sites de Brønsted diminue alors que celui des sites de Lewis reste constant. L'augmentation de la température de calcination entraîne la diminution du nombre et de la force des sites acides de Brønsted et une diminution moindre du nombre des sites de Lewis. L'acidité totale du système est plus faible quand on augmente la température de calcination.

Echantillon	T° Calc.	I <sub>1538</sub> /I <sub>1930</sub>	$A_{1538} (cm^{-1})$	$A_{1447} (cm^{-1})$
$K_1 Fe_0$ frais	350 °C	0,5	1,9	
K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub> frais	11	0,6	2,7	
$K_1Fe_1$ frais	**	1,2	6	0,4
K <sub>1</sub> Fe <sub>1,5</sub> frais	"	1,5	8,6	3,2
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> usé	ff		1,6	0,5
$K_1 Fe_0$ frais	400°C		0,2	
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> frais	H		1,7	
K <sub>1</sub> Fe <sub>15</sub> frais	11		1,9	2

### Tableau V-8

Résultats de l'analyse semi-quantitative de l'acidité de Brönsted et de Lewis

# V-I Modèle du catalyseur

En se référant à des données puisées dans la littérature et surtout grâce aux résultats expérimentaux obtenus, il est possible d'établir un modèle pour les catalyseurs calcinés à 350°C. Ce modèle résume au mieux les nombreux résultats obtenus par la caractérisation du système catalytique.

### V-I-1 Le catalyseur sans fer

Les caractéristiques principales du catalyseur frais sont:

- La présence d'une seule phase cristallographique cubique d'un HPA non décomposé.
- La présence d'une forte acidité de Brønsted.
- Un léger défaut en cations K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nécessaires pour neutraliser la charge de PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>.

Un modèle raisonnable serait un solide dans lequel on trouverait des entités cationiques  $[K_x(NH_4)_yH_zO_1]^{3+}$  associées à une unité de Keggin  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ . Dans ce modèle des protons probablement hydratés sous la forme  $H_5O_2^+$  peuvent compenser le défaut de charges positives et maintiennent intacte la structure secondaire. Les cations se positionnent statistiquement dans les cavités hôtes et peuvent compléter leur sphère de coordination en établissant des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygènes de l'unité de Keggin. Après réaction, les caractéristiques principales sont:

- La perte d'ammonium et de molybdène.
- La présence d'une phase cristallographique sans traces de MoO<sub>3</sub> avec augmentation du paramètre réticulaire.
- Une diminution de l'acidité de Brønsted.
- La présence de Mo réduit en position cationique.

Durant la réaction on peut imaginer que le catalyseur perde d'une part de l'ammonium et d'autre part des portions d'unités de Keggin qui viennent se positionner à l'intérieur des cavités vides dues au départ d'ammonium afin de maintenir une certaine intégrité structurale au solide. Le modèle avant et après réaction du catalyseur sans fer est représenté sur la figure V-27.



Figure V-27. Modèle du catalyseur sans fer.

# V-I-1 Le catalyseur dopé au fer

Les caractéristiques principales du catalyseur dopé au fer frais sont:

- La présence d'une seule phase cristallographique cubique d'un HPA non décomposé avec une modification des longueurs de liaison Mo-O-Mo.
- Une augmentation de l'acidité de Brønsted et du défaut en cations K<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par rapport au catalyseur sans fer.
- La présence de deux espèces Fe<sup>3+</sup>: une espèce majoriraire bien dispersée à la surface et l'autre probablement en position cationique.

Pratiquement toutes les techniques expérimentales suggèrent qu'au moins une partie du fer se substitue à l'ammonium comme contre cation alors que l'autre partie reste dispersée à la surface du catalyseur sous forme oxyde. L'analyse Rietveld a révélé que le fer ne pouvait entrer dans la cavité à l'état de Fe<sup>3+</sup> car ce cation est trop petit. Nous avons émis l'hypothèse qu'il pouvait entrer comme cation hydraté  $Fe^{III}(OH)_2^+$  ou  $Fe^{III}(OH)^{2+}$  ce qui expliquerait l'augmentation de l'acidité de Brønsted quand la quantité de fer augmente.

Après réaction, les caractéristiques du catalyseur sont:

- La présence d'une autre phase moins cristalline et de MoO<sub>3</sub>.
- La réduction partielle du fer en surface.
- L'enrichissement de la surface en fer et phosphore.

Nous n'avons pas d'informations précises sur le devenir du fer en position cationique après réaction; il peut être réduit à  $Fe^{2+}$  ce qui expliquerait le fait qu'il n'ait pas été détecté en RPE ou bien il peut être éjecté de la cavité et migrer vers la surface. De toutes façons, le fer déstabilise la structure secondaire et favorise la décomposition durant la réaction. On peut proposer le mécanisme de décomposition suivant:

Durant la réaction, les cations hydratés perdent leurs OH<sup>-</sup> entraînant une augmentation de la charge positive de l'ensemble des contre cations. Ce fait explique la diminution de l'acidité de Brønsted après réaction. Pour lutter contre ce déséquilibre des charges, les unités de Keggin expulsent des fragments d'octaèdres contenant des atomes de molybdène comme MoO<sup>4+</sup> précurseurs de l'oxyde de molybdène. La phase amorphe que l'on trouve après réaction peut raisonnablement être attribuée à ces unités de Keggin lacunaires en phase de décomposition.

Le modèle avant et après réaction du catalyseur dopé au fer est représenté sur la figure V-28.



Figure V-28. Modèle du catalyseur dopé au fer.

# **REFERENCES**

[1] Brown, G.M.; Noe-Spirlet, M.R.; Busing, W.R.; Levy H.A.; 1977; Acta Cryst.; **33B**; 1038.

[2] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.; Franck, R.; 1976; Spectrochim. Acta; 32A; 587.

[3] Mc Garvey, G.B.; Taylor, N.J.; Moffat, J.B.; 1993; J. Molec. Catal.; 80;
59.

[4] Eguchi, K.; Toyozawa, Y.; Yamazoe, N.; Seiyama, T.; 1983; J. Catal.;
83; 32.

- [5] Misono, M.; 1987; Catal. Rev.-Sci. Eng.; 29; 269.
- [6] Serwicka; E.M.; Black; J.B.; Goodenough; J.B.; 1987; J. Catal.; 106; 23.
- [7] Otake; M.; Komiyama; Y.; Otaki; T.; 1973; J. Phys. Chem.; 77; 2896.
- [8] Che; M.; Mc Ateer; J.C.; Tench; J.; 1978; J. Chem. Soc. Faraday Trans.;
  I 74; 2378.
- [9] Che; M.; Fournier; M.; Launay; J.P.; 1979; J. Chem. Phys.; 71; 1954.
- [10] Heitner Virguin; C.; Hall; J.; 1974; J. Inorg. Nucl. Chem.; 36; 3870.
- [11] Prados; R.A.; Pope; M.T.; 1976; Inorg. Chem.; 15; 2547.
- [12] Hodnett; B.K.; Moffat; J.B.; 1984; J. Catal.; 88; 253.

[13] Albonetti, S.; Cavani, F.; Gazzano, M.; Kutyrev, M.Yu.; Trifirò, F.;
 Aissi, F.C.; Aboukais, A.; Guelton, M.; 1994; J. Catal.; 146(2); 491.

[14] Morgenstern-Badarau, I.; Wickman, H.H.; 1985; Inorg. Chem.; 24; 1892-1894.

[15] Morgenstern-Badarau, I.; Laroque, D.; Bill, E.; Winckler, H.;
Trautwein, X.A.; Robert, F.; Jeannin, Y.; 1991; *Inorg. Chem.*; 30;
3180-3188.

[16] Carlson, T.A; Carver, J.C.; Saethre, L.J.; Santibanez, F.G.; Vernon,
G.A.; 1974; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 5;
247.

[17] Brundle, C.R.; Chuang, T.J.; Wandelt, K.; 1977; Surface Science; 68; 459.

[18] Kuivila, C.S.; Butt, J.B.; Stair, P.C.; 1988; Applied Surface Science; 32;
99.

[19] Forni, L.; 1974; Catal. Rev.; 8; 65.

[20] Tanabe, K.; 1970; dans <u>"Solid Acids and Bases"</u>; Kodansha, Tokyo, and Academic Press, New York and London.

[21] Peri, J.B.; 1985; dans <u>"Catalysis-Sciences and Technology"</u>; Anderson,
J.R.; Boudart, M.; Eds.; Springer Berlin; Heidelberg and New York; Vol. 2;
172-210.

[22] Parry, E.P.; 1963; J. Catal.; 2; 371.

[23] Highfield, J.G.; Moffat, J.B.; 1984; J. Catal; 89; 185.

[24] Misono, M.; Mizuno, N.; Katamura, K.; Kasai, A.; Konishi, Y.; Sakata,
K.; Okuhara, T.; Yoneda, Y.; 1982; Bull. Chem. Soc. Jap.; 55; 400.

[25] Emeis, C.A.; 1993; J.Catal; 141; 347.

# Chapitre VI: Activité catalytique des hétéropolyanions dopés au fer

# **VI-A Introduction**

Le chapitre précédent nous a apporté des informations sur les propriétés physico-chimiques ainsi que sur la structure de nos différents échantillons. Nous avons appris que les échantillons calcinés à 350°C n'était pas décomposés avant catalyse alors que ceux calcinés à 400°C présentaient des traces de décomposition. Le problème maintenant est de savoir comment varient les performances catalytiques des échantillons en fonction de leur composition, de leur structure et quelle est l'influence de la structure du catalyseur sur son activité catalytique.

Ce chapitre a pour but dans un premier temps d'esayer de donner des réponses à ces questions. Puis nous tenterons de voir quelle peut être l'influence des paramètres opératoires sur l'activité catalytique d'un échantillon préalablement choisi. Enfin nous essayerons de determiner le schéma réactionnel de l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur notre échantillon de référence.

# **VI-B** Résultats catalytiques

### VI-B-1 Influence de la teneur en fer et de la température de calcination

Le tableau VI-1 résume les résultats catalytiques réalisés à 350°C sur des hétéropolyanions dopés au fer calcinés à 350°C et le tableau VI-2 ceux des catalyseurs calcinés à 400°C. Les bilans ont été effectués après environ 20 heures de stabilisation du catalyseur dans le milieu réactionnel. Les produits de réaction sont l'acide méthacrylique,

la méthacroléine, l'acide acétique et les oxydes de carbone. De temps en temps, des traces d'acide isobutyrique, d'isobutène et d'anhydride maléique sont détectées.

### **TABLEAU VI-1**

Performances catalytiques des échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 350°C pour une température de réaction de 350°C.

	Conv.		SEL	ECTIVIT	ES		Conv.	Bilan
Echantillon	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	02
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	4,2	44,3	20,1	7,9	12,8	12	22	113
K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub>	6,1	31,6	13,8	14,7	18	18,7	37,1	112
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	10,8	31,8	7,6	15	21,5	20,6	77,2	101
K <sub>1</sub> Fe <sub>1,5</sub>	11,4	21,5	7,6	16,5	28	24	89,5	104

(Temp. 350°C, %iBu = 26%, %O<sub>2</sub> = 13%, %H<sub>2</sub>O = 12%,  $\tau$  = 3,6 s.)

### **TABLEAU VI-2**

Performances catalytiques des échantillons  $K_1Fe_x$  calcinés à 400°C pour une température de réaction de 350°C.

	Conv.		SEL	Conv.	Bilan			
Echantillon	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	0 <sub>2</sub>
K <sub>1</sub> Fe <sub>0</sub>	2,6	38,8	29,7	4,7	13,2	11,3	16,3	90
K <sub>1</sub> Fe <sub>0,5</sub>	4,1	29,7	18,7	10,4	20,8	17,4	28	103
K <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub>	7,2	17,6	7,7	15,6	33,1	<b>2</b> 1,9	59,4	101
$K_1Fe_{1,5}$	11,1	15,4	5,8	20,4	25,4	24,6	80,5	104

(Temp. 350°C, %iBu = 26%,  $\%O_2 = 13\%$ ,  $\%H_2O = 12\%$ ,  $\tau = 3,6$  s.)

On remarque que la conversion d'isobutane est supérieure pour les échantillons calcinés à plus basse température. La conversion augmente graduellement avec la teneur en fer pour atteindre 11,4% avec  $K_1Fe_{1.5}$  calciné à 350°C (la conversion de cet échantillon est peut être limitée par la conversion importante de l'oxygène). Les

sélectivités en AMA et MACO diminuent quand la quantité de fer augmente tandis que les sélectivités en acide acétique et oxydes de carbone augmentent. Le rendement en AMA (voir figure VI-1) des catalyseurs calcinés à  $350^{\circ}$ C atteint un maximum pour l'échantillon K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>.

Les catalyseurs calcinés à 400°C sont moins actifs et moins sélectifs que ceux calcinés à 350°C et le rendement en AMA+MACO est relativement constant quelle que soit la quantité de fer contenue dans le catalyseur.

La première conclusion que l'on peut tirer est qu'un catalyseur non décomposé est plus actif et plus sélectif qu'un échantillon partiellement décomposé qui favorise les réactions de dégradation. De plus d'après ces résultats il semblerait que le fer augmente le nombre des centres actifs de formation de l'AMA à partir de l'isobutane seulement quand sa quantité est supérieure ou égale à un atome par unité de Keggin.



Rendement AMA+MACO (%)



 $iC_4/O_2/H_2O = 26/13/12$ , Tc = 3,6 s, T° de réaction = 350°C.

### VI-B-2 Stabilité des catalyseurs

Quelques échantillons ont été soumis à des tests catalytiques pendant plusieurs heures à la température de 350°C. Comme on peut le voir sur la figure VI-2, l'échantillon  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C présente une bonne stabilité sur une durée de 40 heures. Au début, le catalyseur est très actif et sélectif en produits de dégradation totale. Cette combustion diminue progressivement pour se stabiliser après une vingtaine d'heures de réaction entraînant une augmentation de la sélectivité des autres produits. On n'observe pas de changement dans la distribution des produits.





 $iC_4/O_2/H_2O = 26/13/12$ , Tc = 3,6 s, T° de réaction = 350°C.

### VI-B-2 Effet de la température de réaction

Des tests catalytiques en fonction de la température de réaction ont été effectués sur les échantillons  $K_1Fe_0$  calciné à 400°C et sur  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C. Le domaine de température étudié a été 310-370°C pour  $K_1Fe_0$ . En dessus de 310°C les vitesses de formation sont trop faibles pour être mesurées valablement. Pour des températures supérieures à 370°C, la décomposition du catalyseur survient avec modification des performances catalytiques. Le domaine de température pour  $K_1Fe_1$  a été de 290-350°C pour les mêmes motifs que ceux exposés précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux VI-3 et VI-4.

### **TABLEAU VI-3**

Performances catalytiques de l'échantillon  $K_1Fe_0$  calciné à 400°C en fonction de la température de réaction.

T° réaction	Conv.		SEL	ECTIVII	TES		Conv.	Bilan
(°C)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	<b>O</b> <sub>2</sub>
309	1	32,5	32,1	2,9	22,2	0	4,9	106
337	1,8	33,8	28,8	3,1	18	8,7	13,1	78
349	2,9	38,2	25,1	6,2	15,4	9,5	13,2	109
369	4,3	40,7	20,6	8,3	12,9	11,3	18,7	108

(%iBu = 26%, % $O_2 = 13\%$ , % $H_2O = 12\%$ ,  $\tau = 3,6$  s.)

### **TABLEAU VI-4**

Performances catalytiques de l'échantillon  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C en fonction de la température de réaction.

T° réaction	Conv.		SEL	ECTIVII	TES		Conv.	Bilan
(°C)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	<b>O</b> <sub>2</sub>
287	1,2	29	21,2	3,3	26,2	10,4	7	113
309	2,8	32,7	18	5,8	25,2	11,5	16,2	115
332	5,2	33,8	13,5	10,2	25,9	13,1	28,9	106
349	10,8	31,8	7,6	15	21,5	20,6	77,2	101

(%iBu = 26%, %O<sub>2</sub> = 13%, %H<sub>2</sub>O = 12%,  $\tau$  = 3,6 s.)

L'énergie d'activation apparente de la réaction a été calculée pour les deux catalyseurs à basse conversion d'oxygène; dans ces conditions on peut considérer le réacteur comme un réacteur de type différentiel. Les valeurs obtenues sont 18,5 Kcal/mol  $\pm$  1,5 Kcal/mol pour K<sub>1</sub>Fe<sub>0</sub> et 21,9 Kcal/mol  $\pm$  1,7 Kcal/mol pour K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>. Ces valeurs nous confirment que l'étape cinétiquement déterminante est la réaction chimique et que dans nos conditions opératoires n'interviennent pas de phénomènes de diffusion de matière. On remarque que les valeurs de l'énergie d'activation pour les deux catalyseurs sont voisines. Ces résultats semblent indiquer que la l'ajout de fer ne modifie pas la réactivité spécifique des catalyseurs mais qu'il y a plutôt augmention du nombre de sites actifs.

Les figures VI-3 et VI-4 montrent les courbes conversion-sélectivités pour les deux catalyseurs. Si on observe la distribution des produits dans la zone commune de conversion, on remarque que le catalyseur  $K_1Fe_1$  est plus sélectif en  $CO_2$  que ne l'est  $K_1Fe_0$  indiquant que c'est la présence de fer à la surface du catalyseur qui provoque la dégradation des produits adsorbés à la surface du catalyseur. Les sélectivités en MACO, acide acétique et CO ont un comportement similaire pour les deux catalyseurs; la sélectivité en MACO diminue alors que celles en acide acétique et CO augmentent. Ces résultats peuvent s'expliquer si on considère que l'acide acétique et CO sont des produits de réactions consécutives à partir de la MACO.

On peut noter, pour le catalyseur  $K_1Fe_0$ , un comportement atypique pour une réaction d'oxydation ménagée dans l'allure des sélectivité en AMA et  $CO_2$ . En effet, quand la température augmente, la sélectivité en AMA croît et celle en  $CO_2$  baisse. En général, dans des réactions d'oxydation ménagée, avec l'augmentation de la température de réaction, la sélectivité en produits d'oxydation partielle diminue au profit de la sélectivité en produits de dégradation. Ce phénomène est probablement dû au fait qu'à basse température l'AMA reste adsorbé plus longtemps à la surface du catalyseur alors qu'à température plus élevée sa vitesse de désorption étant plus grande il s'éloigne plus rapidement de la surface du catalyseur évitant ainsi son oxydation ultérieure et provoquant la diminution de la sélectivité en  $CO_2$  (produit de réaction consécutive). En revanche, la somme des produits d'oxydation ménagée AMA + MACO diminue avec l'augmentation de la température.



Figure VI-3. Performances catalytiques de  $K_1Fe_0$  calciné à 400°C en fonction de la température de réaction.

 $iC_4/O_2/H_2O = 26/13/12$ , Tc = 3,6 s.





$$iC_4/O_2/H_2O = 26/13/12$$
, Tc = 3,6 s.

# VI-C Influence de la pression partielle des réactifs

### VI-C-1 Remarques

Ce chapitre a pour objectif d'obtenir plus d'informations sur les facteurs clé gouvernant une amélioration potentielle des performances catalytiques dans la réaction d'oxydation ménagée de l'isobutane en AMA et MACO. Nous avons choisi d'étudier les variations des performances catalytiques de K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> calciné à 350°C en fonction des pressions partielles des réactifs. L'étude a été menée à 350°C en utilisant 3 cm<sup>3</sup> de catalyseur dilué avec 3 cm<sup>3</sup> de stéatite. Le débit total étant fixé de manière à avoir un temps de contact de 3,6 sec. et le reste est compensé avec de l'hélium.

Compte tenu de la faible conversion, la concentration d'isobutane dans le débit gazeux peut être considérée constante tout le long du réacteur. Par contre, l'oxygène subit des variations de concentration importantes le long du lit catalytique et il serait certainement faux de considérer le réacteur utilisé comme différentiel. Pour pallier à cet inconvénient, les conditions opératoires sont fréquemment choisies de manière à ce que les conversions restent faibles (cinétique initiale). Ce type d'étude présente l'inconvénient majeur de travailler dans des domaines généralement très éloignés des conditions réelles de catalyse, où les phénomènes réactionnels peuvent être différents.

Pour ces raisons, l'étude présente a été réalisée dans une zone proche du domaine de fonctionnement du catalyseur et n'a pas la prétention d'être une étude cinétique. Nous nous limiterons seulement à observer les effets des pressions partielles sans considérations d'ordre cinétique.

# VI-C-2 Influence de la pression partielle de l'isobutane

La conversion de l'isobutane et les sélectivités en produits en fonction de la pression partielle en isobutane sont présentés dans le tableau VI-5.

pression pa	pression partielle de l'isobutane.											
$\mathbf{P}_{iBu}$	Conv.		SEL	Conv.	Bilan							
(atm)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH		СО	O <sub>2</sub> (%)	0 <sub>2</sub>				
0,08	9,6	27	6,5	19,8	19,6	19,3	18,9	106				
0,16	9,8	25,4	8,2	20,3	23,3	16,5	34,8	119				
0,26	7,7	22,7	9,4	14,4	22,7	20,7	53	101				
0,35	7	24,8	9,6	14	27,1	16,7	60,9	110				

## **TABLEAU VI-5**

Performances catalytiques de l' échantillon K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> calciné à 350°C en fonction de la

(Temp. 350°C,  $%O_2 = 13\%$ ,  $%H_2O = 12\%$ ,  $\tau = 3.6$  s.)

Vitesses de formation (disparition) des produits (mol/h.l cat)



Figure VI-5. Evolution des vitesses de formation des produits et de la vitesse de disparition de l'isobutane en fonction de la pression partielle en isobutane.  $%O_2 = 13\%$ , Tc = 3,6s, T° de réaction = 350°C.

Pour les faibles pressions partielles d'isobutane la conversion de l'isobutane est constante puis celle ci diminue légèrement pour les pressions partielles plus élevées. En ce qui concerne les vitesses de formation des produits (figure VI-5) on observe le même phénomène c'est à dire que les vitesses de formation tendent à évoluer moins vite ou même à stagner quand les pressions partielles d'isobutane sont fortes ceci est dû au manque d'oxygène comme on peut le voir à partir du tableau de résultats. Le résultat important de cette étude est que l'on a un premier ordre apparent sur l'isobutane même dans ces conditions d'alimentation un peu particulières où l'on a de fortes concentrations en isobutane dans l'alimentation. Ce résultat implique aussi que l'activation de l'isobutane est bien l'étape limitante.

# VI-C-2 Influence de la pression partielle d'oxygène

Les résultats de l'évolution des performances catalytiques en fonction de la pression partielle d'oxygène sont présentés dans le tableau VI-6.

<u></u>								
P <sub>02</sub>	Conv.		SEL	ECTIVII	TES		Conv.	Bilan
(atm)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	$O_{2}(\%)$	<b>O</b> <sub>2</sub>
0,04	5,1	27,3	15,4	10,3	16,8	14,3	70	120
0,08	7,3	24,2	12,2	12,8	21,2	19,8	67,5	119
0,13	10,9	25,7	7,8	18,1	23	22,8	67,2	120
0,19	9,3	26,1	8,9	15,3	22,9	21,9	40,3	114

### **TABLEAU VI-6**

Performances catalytiques de l'échantillon  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C en fonction de la pression partielle d'oxygène.

(Temp. 350°C, %iBu = 26%, %H<sub>2</sub>O = 12%,  $\tau$  = 3,6 s.)

La conversion augmente jusqu'à une pression partielle en oxygène de 0,13 atm. ce qui est tout à fait normal puisque l'oxygène est le réactif qui limite la réaction; ensuite elle tend à diminuer pour des pressions partielles supérieures. L'augmentation de la pression partielle favorise aussi les réactions de dégradation puisque les sélectivités en acide acétique,  $CO_2$  et CO augmentent; la MACO quant à elle diminue alors que la sélectivité en AMA ne semble pas être influencée.

En ce qui concerne les vitesses de formation des produits (voir figure VI-6), on remarque qu'à l'exception de la MACO, tous les produits ont une évolution parallèle: une augmentation rapide de la formation des produits jusqu'à la pression partielle de 0,13 atm. puis une baisse de la vitesse de formation quand on continue à augmenter la pression partielle en oxygène mais ce phénomène est dû à la stoechiométrie de la réaction et n'est pas un effet cinétique. En revanche, on peut affirmer que la formation de la MACO n'est pas influencée par l'augmentation de l'oxygène.





 $\%iC_4 = 26\%$ , Tc = 3,6s, T° de réaction = 350°C.

### VI-C-2 Influence de la pression partielle de vapeur d'eau

Bien que l'eau soit formée durant la réaction, l'effet de l'addition de plus ou moins de vapeur d'eau dans l'alimentation à été étudiée. Il a en effet été reporté que dans la réaction d'oxydation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur des hétéropolyanions, la vapeur d'eau avait un effet inhibiteur en bloquant les sites d'adsorption de l'acide isobutyrique [1, 2].

L'étude de la variation de la pression partielle de vapeur d'eau (voir tableau VI-7) montre que la vapeur d'eau a un léger effet négatif sur la conversion quand sa pression partielle dans l'alimentation dépasse 12%. Sur les sélectivités, l'effet est beaucoup moins évident. Le seul avantage que peut représenter l'apport de la vapeur d'eau dans l'alimentation est d'augmenter la stabilité du catalyseur dans le milieu réactionnel ce qui nous est expérimentalement impossible à vérifier. Un autre avantage est que l'on peut immaginer d' utiliser l'eau comme inerte si on envisage un procédé industriel utilisant l'oxygène pur comme oxydant.

**TABLEAU VI-7** 

Performances catalytiques de l'échantillon  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

P <sub>H2O</sub>	Conv.		SEL	Conv.	Bilan			
(atm)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	СО	O <sub>2</sub> (%)	0 <sub>2</sub>
0,00	7,6	22,1	8,4	14,4	26,1	24,5	50,5	112
0,06	7,8	19,7	8,4	14,8	25	21,3	51,8	104
0,12	7,1	20,3	9,6	13,4	26,7	26,1	54,7	98
0,30	6,8	20	9,7	13,4	25,6	23	44,3	99

(Temp. 350°C, %iBu = 26%, %O<sub>2</sub> = 13%,  $\tau$  = 3,6 s.)

## VI-C-2 Conclusions

Ces résultats ont montré que la pression partielle d'isobutane a une influence sur la réaction d'oxydation de l'isobutane. En ce qui concerne l'oxygène, le fait que l'on était souvent en quantité limitante d'oxygène lors des tests ne nous permet pas de tirer des conclusions. La vapeur d'eau influence très peu la réaction. Toutefois on peut penser que l'étape déterminante qui régit la vitesse globale est la réaction d'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure.

D'après cette étude, on s'aperçcoit qu'il faut trouver un compromis pour la composition de l'alimentation. Il est préférable d'avoir une grande quantité d'isobutane et il faut trouver la juste concentration d'oxygène pour pouvoir convertir au maximum cet isobutane sans favoriser les réactions de dégradation qui deviennent majoritaires quand la concentration en oxygène est trop importante.

# **VI-D** Mécanisme réactionnel

### VI-D-1 Introduction

L'objectif principal de cette partie du travail, est l'étude du mécanisme d'oxydation ménagée de l'isobutane en acide méthacrylique et méthacroléine sur catalyseurs à base d'hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin. Nous avons choisi  $K_1Fe_1$  calciné à 350°C car c'est, parmi les échantillons préparés, le plus actif et le plus sélectif. La recherche du mécanisme réactionnel sur cet échantillon a été effectuée par deux méthodes:

- La première, par étude en fonction du temps de contact et par étude de la réactivité des différents produits sur le catalyseur.
- La seconde, par étude infrarouge en adsorbant l'isobutane et les différents intermédiaires de réaction.

### VI-D-2 Influence du temps de contact

Afin de pouvoir proposer un premier mécanisme réactionnel, nous avons effectué des tests de réactivités catalytiques en fonction du temps de contact. Celui ci a été modifié en changeant le débit d'alimentation et en laissant le volume de catalyseur constant.

Les tests sont effectués à la température de 300°C et de 350°C; l'alimentation est constituée de 26% d'isobutane, 13% d'oxygène, 12% d'eau et de 49% d'hélium. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI-8 et représentés sur la figure VI-7 sur lesquels on observe que pour les deux températures de réaction, la conversion de l'isobutane augmente avec le temps de contact nous confirmant l'absence de problèmes liés au transfert de matière même pour des temps de contact élevés.

#### **TABLEAU VI-8**

Performances catalytiques en fonction du temps de contact et de la température de réaction.

τ	Temp.	Conv.		SELI	ECTIVIT	ES		Conv.	Bilan
(sec.)	(°C)	iBu (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	со	O <sub>2</sub> (%)	<b>O</b> <sub>2</sub>
1	300	0,5	26,4	38,2	0	19,4	16,1	2,5	116
2	11	1	32	28,3	4,6	21,6	13,5	7,1	87
3,6	11	2,1	26,5	18,4	14,5	22,7	15,1	14,2	100
5	11	2,7	35,5	15,5	9,4	23,1	15	15,9	115
1	350	3,4	35,3	24,7	10,5	12,1	13,2	19,1	101
2		5,1	32,7	14,9	12,2	19,2	17,1	24,1	135
3,6	"	9	27,7	9,5	13,5	25,1	21,1	51,9	119
6	11	11,5	20,5	6,4	15,1	25,8	25,8	76,5	111

(Temp. 350°C, %iBu = 26%, %O<sub>2</sub> = 13%,  $\tau$  = 3,6 s.)





**Figure VI-6.** Evolution des performances catalytiques de K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub>calciné à 350°C en fonction du temps de contact.

a) à 300°C b) à 350°C.

L'allure des sélectivités à la température de réaction de 350°C (figure VI-7a) nous montre que les sélectivités en AMA et MACO diminuent lorsque le temps de contact augmente. De plus, en extrapolant les valeurs des sélectivités à temps de contact zéro, on obtient des sélectivités non nulles.

L'extrapolation des sélectivités à temps de contact zéro n' est pas totalement correcte puisqu'on ne détecte jamais un intermédiaire possible de l'AMA et de la MACO qui pourrait être l'isobutène. Malheureusement pour des raisons techniques il ne nous a pas été possible d'effectuer des tests à temps de contact plus faible, on peut donc à partir de l'extrapolation à temps de contact zéro faire l'hypothèse que l'acide méthacrylique et la méthacroléine sont produits de deux réactions parallèles d'oxydation de l'isobutane et que ces deux produits sont soumis à des réactions consécutives.

Pour l'acide acétique, CO et  $CO_2$  dont les sélectivités augmentent avec le temps de contact et dont les sélectivités initiales semblent s'annuler on peut dire qu'ils sont issus de réactions consécutives de l'AMA et la MACO.

Le comportement est différent à 300°C (figure VI-7b) puisque dans ce cas la sélectivité en AMA augmente alors que celle de la MACO diminue. Il est donc possible de voir que l'AMA est un produit successif de la MACO. L'acide acétique est quant à lui un produit de réactions consécutives.

A partir de ces résultats le mécanisme réactionnel pourrait être:



Toutefois, ces tests en fonction du temps de contact laissent ouvertes différentes questions:

• la formation de l'AMA et de la MACO survient-elle grâce à une attaque concertée sur l'isobutane de la part de différents centres d'oxydation (avec la

formation directe de ces produits qui sont donc les premières espèces à désorber de la surface du catalyseur); ou bien la formation de ces produits survient-elle grâce à la formation d'une première espèce intermédiaire de type oléfinique (par exemple l'isobutène) qui est successivement convertie en autre produit?

Il est évident que l'absence d'isobutène parmi les produits de réaction est contre cette hypothèse; toutefois, il est nécessaire de considérer que la réactivité de l'isobutène (ou de n'importe quel intermédiaire précurseur de l'oléfine) est probablement beaucoup plus élevée que celle de l'isobutane.

Par conséquent, si l'isobutène était un produit intermédiaire de la réaction, il pourrait être converti très rapidement à la surface du catalyseur en autres produits. Pour vérifier cette hypothèse il conviendra évidemment d'étudier la réactivité de l'isobutène.

 la formation des sous produits comme l'acide acétique et les oxydes de carbone survient-elle réellement par décomposition de l'AMA et de la MACO ou bien est-elle la conséquence d'une dégradation par oxydation de l'isobutane lui même?

Nous avons donc fait des tests en alimentant directement ces produits en présence d'oxygène et de vapeur d'eau.

 les conditions expérimentales utilisées pour l'oxydation de l'isobutane sont-elles réellement optimales du point de vue de la réactivité des produits d'oxydation ménagée? Ne sont-elles pas trop contraignantes?

Les tests d'oxydation de l'isobutène, l'AMA et la MACO servent à répondre à ces questions, et donc à donner des indication supplémentaires sur le schéma de réaction déduit des tests effectués en variant le temps de contact.

# VI-D-3 Etude de la réactivité des intermédiaires

### VI-D-3-a Remarques

Pour réaliser cette étude, la concentration des réactifs (AMA, MACO et isobutène) a été maintenue volontairement basse (environ 2%) afin d'être proche des concentrations obtenues expérimentalement lors de la réaction de l'isobutane. Il est évident que ces conditions sont nécessairement différentes de celles utilisées dans le cas de l'oxydation de l'isobutane. En particulier, il y a deux différences fondamentales:

- le rapport oxygène/hydrocarbure est beaucoup plus élevé dans ces tests que dans ceux faits en alimentant directement avec l'isobutane. Ainsi, la disponibilité de l'oxygène dans les tests en alimentant l'AMA est beaucoup plus élevée. Les réactions qui dépendent de la concentration en oxygène, comme la combustion, pourraient ainsi être favorisées. Un rapport oxygène / hydrocarbure plus grand implique également un plus grand pouvoir oxydant de la phase gazeuse et, par conséquent, un état d'oxydation superficiel du catalyseur plus important. La surface du catalyseur à l'état stationnaire étant sûrement différente, la réactivité elle aussi sera différente.
- la concentration absolue d'hydrocarbure est plus élevée dans le cas des tests avec l'isobutane. Dans de telles conditions, il est vraisemblable que la surface du catalyseur est couverte d'isobutane adsorbé (activé). Ainsi la probabilité d'adsorption consécutive des produits, et donc leur conversion en acide acétique ou oxydes de carbone par exemple est extrêmement défavorisée. Il y a par conséquent une compétition entre les différents hydrocarbures (réactifs et produits) sur les centres superficiels du catalyseur.

Au contraire, dans le cas des tests effectués en alimentant des faibles concentrations d'AMA, de MACO et d'isobutène, la surface du catalyseur est beaucoup plus libre, et par conséquent plus disponible pour les réactions de conversion de ces produits.

En résumé, les conditions utilisées nous imposent d'être prudents avant de tirer des conclusions définitives sur le mécanisme réel de l'oxydation de l'isobutane. Cependant nous pourrons avoir des indications utiles sur la réactivité relative des différents produits, sur la distribution des produits à partir d'un réactif et sur la possibilité de chacun des produits d'être un intermédiaire de la réaction. Enfin, nous pourrons fournir des

indications spécifiques sur la réactivité de notre catalyseur et sur la nature des centres actifs impliqués.

# VI-D-3-b Reactivité de l'isobutène, de la MACO et de l'AMA

L'activité catalytique de ces produits en fonction du temps de contact et pour les deux températures de réaction de 300 et 350°C est présentée dans les tableau VI-9 à VI-11.

A partir de ces données, on peut calculer le rendement en AMA et MACO ramené à la quantité de réactif présent dans l'alimentation (isobutane 26%, isobutène 2,6% ou MACO 2%) pour un temps de contact de 3,6 s et selon la température de réaction. Ces résultats sont présentés sur la figure VI-8.

τ	Temp.	Conv.		SELE	ECTIVIT	ES		Conv.	Bilan
(sec.)	(°C)	iButène (%)	AMA	MACO	AcOH	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	0 <sub>2</sub>
1	300	20,8	7,6	64,1	0	16,7	10,2	6,1	136
2	н	31	9,3	60,7	0	18,9	10,8	14,6	97
3,6	"	58,7	11,9	49,6	3,1	21,9	13,5	30,2	99
1	350	71	13,5	41,1	4,9	26,4	14,2	35,2	114
2	11	94,3	21,7	23,7	11,5	26,6	18,7	53,4	110
3,6	11	100	18,7	4,6	19,9	29,9	23,9	67,1	104

#### **TABLEAU VI-9**

Réactivité de l'isobutène sur  $K_1Fe_1$  en fonction du temps de contact et de la température de réaction.

%iButène = 2,6%, % $O_2$  = 13%, %  $H_2O$  = 12%

TA	BL	Æ	۱U	VI-	10
----	----	---	----	-----	----

Réactivité de la méthacroléine sur  $K_1Fe_1$  en fonction du temps de contact et de la température de réaction.

τ	Temp.	Conv.		SEL	ECTIVIT	ES		Conv.	Bilan
(sec.)	(°C)	MACO (%)	AMA	AcOH	Acétone	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	02
1	300	69,7	37,9	8,8	5,7	24,6	23	24,1	106
2	"	96,1	53,3	11,6	3,5	16,4	15,2	23,3	117
3,6	"	99	32,3	20,1	2,5	22	23,1	29,7	121
1	350	44,3	5,1	20,8	9,9	28,4	35,8	26,2	78
2		100	7,4	23,8	2,6	26,3	39,8	45,8	105
3,6	· ••	100	5,6	14,6	3,7	29,9	46,1	53,2	109

%MACO = 2%, %O<sub>2</sub> = 13%, %  $H_2O = 12\%$ 

# **TABLEAU VI-11**

Réactivité de l'acide méthacrylique sur  $K_1Fe_1$  en fonction du temps de contact et de la température de réaction.

τ	Temp.	Conv.	SELECTIVITES				Conv.	Bilan
(sec.)	(°C)	AMA (%)	AcOH	Acétone	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub> (%)	<b>O</b> <sub>2</sub>
1	300	14,6	32,6	20,6	26,5	20,2	3,4	110
2	"	49,5	40,2	7	27	26,1	13,8	109
3,6	11	60,8	33,3	5,8	28,4	32,4	24,5	83
1	350	44,1	31,5	10,4	27,8	30,3	18	77
2	H	88,4	32,4	3,6	26,4	37,5	32,1	97
3,6	11	96	30,9	4,1	27,7	37,2	34,8	96

AMA = 2%,  $O_2 = 13\%$ ,  $H_2O = 12\%$ 



Figure VI-8. Productivités en AMA et MACO en fonction du réactif . Tc = 3,6 s, T° = 300 et 350°C.

On remarque qu'à  $350^{\circ}$ C, les rendements en AMA et en MACO obtenus en alimentant soit avec l'isobutane soit avec l'isobutène sont à peu près du même ordre de grandeur : 0,65 contre 0,48 pour l'AMA et 0,22 contre 0,12 pour la MACO. Ce fait expérimental est tout à fait en faveur de l'hypothèse selon laquelle la réaction passe par l' intermédiaire isobutène. La raison pour laquelle on n'observe pas d'isobutène lors de nos tests s'explique aisement à partir du tableau VI-9 où l'on voit que dans nos conditions, l'isobutène qui se formerait réagirait complètement. Si on obtient des rendements largement inférieurs quand on alimente avec la MACO, cela est certainement dû aux conditions opératoires complètement différentes dans les deux cas et notamment le rapport O<sub>2</sub>/MACO trop important qui favorise les réactions de dégradation. Pour avoir des informations supplémentaires, il serait nécessaire d'opérer avec des quantité d'O<sub>2</sub> inférieures. A 300°C, cette étude nous fourni d'autres informations intéressantes. En effet, on constate que la quantité d'AMA formé à partir d'isobutane ou d'isobutène est pratiquement égale : 0,14 contre 0,18, alors que la quantité de MACO formée à partir d'isobutène : 0,10 contre 0,75.
Une explication possible est que le nombre de sites capables de réaliser la chaîne isobutène --> MACO --> AMA à cette température est limité.

On ne peut pas comparer les quantités produites à 300°C et les quantités produites à 350°C pour la simple raison que la conversion de l'isobutane étant seulement de 2% la quantité d'isobutène, MACO ou AMA qui est formée est largement inférieure aux 2,6% ou 2% que l'on introduit quand on alimente directement avec ces produits.

Une autre considération issue de ces tests est que le catalyseur est capable d'oxyder l'isobutène sélectivement en MACO dès 300°C. C'est un résultat intéressant si on considère que les catalyseurs décrits dans la littérature pour ce type de réaction d'oxydation allylique ne sont pas des hétéropolyanions mais plutôt des oxydes mixtes de Bi/Mo/P/Fe/Co, avec d'autres éléments métalliques (il s'agit de formulations analogues au catalyseur industriel pour l'ammoxydation du propène). Ceci n'exclut pas que pour ces catalyseurs, en réalité, la phase active puisse être constituée d'une couche d'hétéropolyanions qui se formerait dans le milieu réactionnel en présence d'eau. De toutes façons, les hétéropolyanions de type Keggin ne sont pas décrits pour ce type Ceci met en évidence les propriétés multifonctionnelles d'application. des hétéropolyanions qui possèdent des centres actifs capables de donner lieu à différents types d'attaques oxydantes. Il serait évidemment nécessaire d'établir si la capacité de réaliser l'oxydation allylique dérive de la présence du fer ou est typique de tous les hétéropolyanions ayant la structure de Keggin.

Ces tests indiquent également que l'AMA est très réactif dans nos conditions où il est converti facilement aussi bien à haute qu'à basse température en acétone, acide acétique et en oxydes de carbone. Dans le chapitre IV nous avons vu que des réactions homogènes survenaient pour des températures supérieures à 350°C. Les phénomènes observés dans ce cas sont donc exclusivement dus à la réactivité de l'AMA sur le catalyseur. L'information que nous pouvons tirer est que la réaction d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sur nos catalyseurs est fortement pénalisée à cause de l'instabilité du produit qui tend à se décomposer facilement dans les conditions de température et de temps de contact dans lesquelles nous opérons.

D'autre part, les tests d'oxydation de l'isobutane en fonction du temps de contact à 300°C montrent que l'AMA n'est pas sujet à des réactions consécutives (au contraire la

sélectivité augmente). Cette contradiction peut être expliquée par les différentes conditions expérimentales (voir explications ci-dessus), ou par le fait que l'augmentation de la sélectivité en AMA soit en réalité due à deux contributions opposées: une diminution de la sélectivité due aux réactions consécutives de dégradation comme le suggèrent les tests d'oxydation de l'AMA, et une augmentation de la sélectivité due à l'existence d'une réaction consécutive de transformation de la MACO en AMA. Comme preuve de cette seconde hypothèse, il y a aussi l'évidence expérimentale que la MACO donne un rendement en acide acétique plus faible que celui de l'AMA. En d'autres termes, il est plus probable que l'acide acétique formé quand on alimente avec l'isobutane ne soit pas dû à la décomposition de la MACO (comme le laisserait supposer l'allure de la courbe en fonction du temps de contact), mais plutôt à partir de l'oxydation de l'AMA. La diminution de la sélectivité en MACO ---> AMA.

En revanche, à 350°C, la diminution de la sélectivité en AMA en partant d'isobutane observée avec l'augmentation du temps de contact est clairement due aux réactions de dégradation par oxydation en acide acétique et oxydes de carbone.

A 300°C, la MACO est convertie avec une forte sélectivité en AMA et, avec une sélectivité plus faible en acide acétique et oxydes de carbone. A 350°C, au contraire, la formation d'AMA reste relativement basse et l'acide acétique et les oxydes de carbone sont formés préférentiellement. Ces résultats confirment donc que à basse température il y a une contribution significative à la formation d'AMA à partir d'isobutane due à la présence d'une réaction consécutive MACO ---> AMA, comme nous l'avons suggéré à partir des tests d'oxydation de l'isobutane. A 350°C, en revanche, la vitesse de décomposition de la MACO est beaucoup plus élevée que sa conversion sélective en AMA et, par conséquent, la formation d'AMA est seulement due à une réaction parallèle partant de l'isobutane ou de l'isobutène. Une autre possibilité est que la reaction isobutane --> MACO ---> AMA soit totalement réalisée en phase adsorbée sur des centres très actifs sans désorption de la MACO.

La diminution de la sélectivité en MACO en fonction du temps de contact observée dans l'oxydation de l'isobutane pour une température de réaction de 350°C est donc due à la décomposition de cette même MACO en acide acétique et oxydes de carbone. Alors qu'à basse température elle est due à sa conversion en AMA et dans une moindre mesure aux réactions de dégradation.

Pour terminer, ces résultats confirment ce qui est connu depuis longtemps dans la littérature c'est à dire la bonne réactivité des hétéropolyanions de type Keggin dans la réaction d'oxydation sélective MACO ---> AMA. pour une température de réaction inférieure à 300°C.

#### VI-D-4 Etude de l'adsorption des intermédiaires par spectroscopie infrarouge

## VI-D-4-a Interaction du catalyseur avec l'isobutane

Les spectres infrarouge des espèces résultants du contact entre le catalyseur activé à 300°C sous vide et l'isobutane gazeux sont montrés sur les figures VI-9 et VI-10. Le premier spectre a été enregistré entre 25 et 300°C en présence de 150 torr de gaz, après un long temps d'exposition et après avoir soustrait le spectre du gaz (figure VI-9a). A température ambiante le spectre entier est attribué à l'isobutane moléculaire adsorbé comme on peut en juger par la comparaison avec le spectre de l'isobutane gazeux (figure VI-9b). Les bandes à 1474, 1364 et 1327 cm<sup>-1</sup> sont dues à différents modes de déformation des liaisons C-H alors que la bande à 1171 cm<sup>-1</sup> est due à une élongation des liaisons C-C [3]. Le gaz adsorbé est désorbé par évacuation à température ambiante.

Si on chauffe le catalyseur à 70°C en présence d'isobutane on obtient un nouveau spectre caractéristique avec une adsorption large centrée vers 1175 cm<sup>-1</sup> et un épaulement centré à 1245 cm<sup>-1</sup> (voir figure VI-10a). Si on continue à chauffer à 100°C, ces bandes diminuent alors que d'autres apparaissent. En particulier une faible bande à 1626 cm<sup>-1</sup> est formée de même qu'une composante près de 1350 cm<sup>-1</sup> et une très faible bande à 1537 cm<sup>-1</sup>. La bande à 1626 cm<sup>-1</sup> disparaît après évacuation et peut être associée à l'élongation de la liaison C=C d'un composé oléfinique. Un chauffage ultérieur à 150°C et plus provoque une augmentation de l'absorption dans la zone 1550-1300 cm<sup>-1</sup>. Cette zone est perturbée par la présence d'une forte bande centrée à 1425 cm<sup>-1</sup>, présente sur le spectre du catalyseur activé et sur tous les autres obscurcit la région 1460-1380 cm<sup>-1</sup>.



Figure VI-9. Spectres IRFT des espèces superficielles après adsorption de l'isobutane sur  $K_1Fe_1$  en présence du gaz à température ambiante (a), comparé avec le spectre de l'isobutane gazeux (b).



Figure VI-10. Spectres IRFT des espèces superficielles après chauffage de  $K_1Fe_1$  en présence de l'isobutane gazeux, à 70°C (a), à 100°C (b), à 150°C (c), 200°C (d), et 250°C (e).

D'autres bandes, situées à 1737, 1779 cm<sup>-1</sup> avec un épaulement à 1842 cm<sup>-1</sup> se développent à partir de l'interaction de l'isobutane avec la surface du catalyseur à 200 et 250°C. La position de ces nouvelles bandes implique leur attribution à des élongations de liaisons C=O. La bande à 1779 cm<sup>-1</sup> et l'épaulement à 1842 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques des anhydrides cycliques [4]. L'apparition de ces anhydrides cycliques est très surprenante puisqu'elle nécessite la présence d'une chaîne carbonée linéaire d'au moins quatre atomes de carbone. La bande supplémentaire à 1737 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à un groupement C=O d'un composé carbonylé. Pour des températures supérieures à 200°C des bandes d'absorption correspondant à CO<sub>2</sub> apparaissent (voir figure VI-11) montrant qu'après l'oxydation de l'isobutane une partie du CO<sub>2</sub> reste adsorbée à la surface du catalyseur.



Figure VI-11. Spectre IRFT du catalyseur après oxydation de l'isobutane à 200°C (a), et le CO<sub>2</sub> gazeux (b).

Ces résultats indiquent que l'isobutane réagit avec la surface du catalyseur activé déjà à basse température (70°C) donnant naissance à des espèces adsorbées caractérisées par des bandes à 1245 et 1175 cm<sup>-1</sup> qui évoluent vers un composé oléfinique caractérisé par une bande près de 1626 cm<sup>-1</sup>. Pour des températures supérieures, apparaîssent un

anhydride cyclique ainsi qu'un composé carbonylé et  $CO_2$ . Les expériences suivantes ont pour but de vérifier ces résultats et d'identifier ces composés.

### VI-D-4-b Interaction du catalyseur avec l'isobutène

L'interaction du catalyseur activé avec l'isobutène a été étudiée à des températures comprises entre 25 et 300°C. Le spectre des espèces isobutène adsorbées réversiblement à température ambiante (c'est à dire qui sont désorbées à cette même température) est montré sur la figure VI-12.



Figure VI-12. Spectre IRFT des espèces superficielles après adsorption de l'isobutène sur  $K_1Fe_1$  à température ambiante et après désorption par évacuation à température ambiante.

La plupart des bandes sont dues à l'isobutène moléculaire adsorbé [5], comme la bande bien définie à 1635 cm<sup>-1</sup> attribuable à l'élongation C=C, et les bandes à 1478, 1460, 1430 et 1370 cm<sup>-1</sup> avec un épaulement à 1280 cm<sup>-1</sup> toutes dues à des modes de déformation des liaisons C-H [5]. On peut remarquer que la position de l'élongation C=C de l'isobutène adsorbé est légèrement décalé par rapport à celui du composé oléfinique identifié ci-dessus et formé à partir de l'isobutane. Toutefois le décalage de 10 cm<sup>-1</sup> peut

être dû au fait que l'isobutène est probablement formé à partir de l'isobutane à travers un mécanisme de déhydrogénation oxydante qui entraîne la réduction d'un site superficiel. Ainsi, l'isobutène obtenu par déhydrogénation oxydante de l'isobutane est vraisemblablement lié à un site réduit tandis que l'isobutène directement adsorbé est lié à un site oxydé.

D'autre part, de nouvelles bandes très intenses apparaîssent à 1235 et 1201 cm<sup>-1</sup>; elles ne sont certainement pas dues à de l'isobutène adsorbé intact. Des bandes similaires ont été détectées précédemment sur les spectres d'espèces adsorbées résultant du contact de l'isobutène avec TiO<sub>2</sub> [5] et ZrO<sub>2</sub> [6] et ont été attribuées à des espèces dimériques triméthyl-2,4,4 pentène-1 [5, 6]. Une partie de ces molécules désorbent après évacuation à température ambiante.



Figure VI-13. Spectre IRFT des espèces superficielles après adsorption de l'isobutène sur  $K_1Fe_1$  à température ambiante et non désorbées après évacuation à température ambiante (a) et leur évolution après évacuation à 100°C (b).

Sur la figure VI-13a, sont reportés les spectres des espèces irréversiblement adsorbées provenant du contact avec l'isobutène à température ambiante et les évacuations successives à températures croissantes. Une bande bien définie à 1245 cm<sup>-1</sup> et une autre plus large centrée à 1177 cm<sup>-1</sup>, toutes les deux intenses, sont observées en plus des bandes habituelles vers 1470 et 1370 cm<sup>-1</sup> associées aux modes de déformation de CH<sub>3</sub>. Les bandes intenses reportées ci-dessus ressemblent étroitement aussi bien par leur position que par leur aspect à celles formées à partir de l'isobutane présentées sur la figure VI-10. Elles sont observées à température ambiante après adsorption de l'isobutène mais disparaissent après chauffage à 100°C comme nous l'avons déjà observé à partir de l'isobutane. A partir de l'isobutène, après chauffage à 100°C, il ne reste que les bandes à 1233 et 1200 cm<sup>-1</sup> attribuée aux espèces isobutène dimériques.



Figure VI-14. Spectres IRFT des espèces superficielles après chauffage de  $K_1Fe_1$  en présence d'isobutène gazeux, à 150°C (a), à 200°C (b), et à 250°C (c).

Sur la figure VI-14 sont reportés les spectres des espèces adsorbées après contact de l'isobutène avec le catalyseur à 150, 200 et 250°C. Une bande intense et complexe apparaît dans la région 1600-1100 cm<sup>-1</sup> où une composante bien définie centrée vers 1600 cm<sup>-1</sup> et un nouveau pic à 1240 cm<sup>-1</sup> peuvent être identifiés. A 1430 cm<sup>-1</sup> apparaît une bande négative due à la soustraction de la bande des ions ammonium dont une partie a pu se désorber durant ce traitement.

D'autres bandes sont présentes dans la région 1900-1680 cm<sup>-1</sup>, avec un maximum près de 1690 cm<sup>-1</sup> et deux autres composantes plus faibles à 1770 et 1840 cm<sup>-1</sup>. Ces dernières bandes correspondent à celles observées après interaction avec l'isobutane et peuvent être de nouveau attribuées à des anhydrides cycliques.

La comparaison entre les spectres résultants de l'interaction avec l'isobutène d'une part et de l'isobutane d'autre part montrent qu'ils ont des caractéristiques communes. Ceci implique que l'isobutène est formé à partir de l'isobutane et confirme l'attribution de la bande à 1625 cm<sup>-1</sup> après interaction avec l'isobutane comme étant due à l'isobutène formé par déhydrogénation oxydante. Ce résultat n'est pas évident car dans une étude précédente concernant l'interaction du propane et du propène sur un catalyseur d'oxydation, il a été conclu que l'oxydation des oléfines et des alcanes suivent, dans ce cas, des chemins différents [7]. Au contraire, dans notre cas, il apparaît que l'isobutane et l'isobutène suivent la même voie.

#### VI-D-4-c Interaction du catalyseur avec le ter-butanol

Afin de déterminer la nature des espèces oxygènées produites après oxydation de l'isobutane et de l'isobutène sur  $K_1Fe_1$  nous avons comparé les spectre obtenus après adsorption de l'isobutane et de l'isobutène avec ceux obtenus après adsorption du ter-butanol, de méthacroléine et d'acide méthacrylique.

Les spectres des espèces adsorbées après contact du catalyseur activé avec le ter-butanol sont reportés sur la figure VI-15. A température ambiante, les bandes à 1473, 1375, 1245 cm<sup>-1</sup> et la bande complexe et large aux environs de 1175 cm<sup>-1</sup> sont attribuées, selon des études précédentes [8, 9], au ter-butyl alkoxyde; les premières correspondent aux déformations symétriques et antisymétriques des groupements méthyl, les deux dernières correspondent respectivement aux élongations C-C et C-O. Ces bandes rappellent celles observées lors de l'adsorption de l'isobutane à 70°C (figure VI-10a) et de l'isobutène à température ambiante (figure VI-13a). Ainsi, il est possible de conclure que des espèces ter-butoxy sont formées très facilement à partir de l'adsorption d'isobutène et, seulement pour une température de 70°C avec l"isobutane. La production d'espèce ter-butoxy à partir de l'isobutène peut survenir après addition électrophile d'un groupement OH faiblement acide sur la double liaison de l'oléfine. Cette réaction est

typique à la surface de catalyseurs présentant une acidité de Brønsted relativement forte [10]. Ceci est en accord avec l'acidité de Brønsted trouvée sur nos catalyseurs. En revanche la formation d'espèces ter-butoxy à partir de l'isobutane implique l'oxydation d'une molécule organique par un site superficiel. Des espèces ter-butoxy ont déjà été détectées après oxydation de l'isobutane sur le catalyseur de combustion MgCr<sub>2</sub>O<sub>4+x</sub> à température ambiante [9]. La détection de ces espèces superficielles après oxydation de l'isobutane ménagée K<sub>1</sub>Fe<sub>1</sub> suppose un mécanisme d'activation de la liaison C-H similaire à celui discuté précédemment pour MgCr<sub>2</sub>O<sub>4+x</sub>.



Figure VI-15. Spectres IRFT des espèces superficielles après adsorption de ter-butanol sur  $K_1Fe_1$  à température ambiante (a), et après évacuation à 100°C (b), et 150°C (c).

L'évolution des bandes du ter-butyl alkoxyde avec la température est la même que celle observée à partir de l'isobutane (figure VI-10) et l'isobutène (figure VI-13) ce qui atteste que l'on est en présence de la même espèce. A 100°C, ces bandes disparaissent pour laisser place à deux faibles bandes à 1230 et 1199 cm<sup>-1</sup> et un pic à 1367 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes peuvent être attribuées comme précédemment au dimère d'isobutène. Dans ces conditions, une bande persistant après évacuation située à 1595 cm<sup>-1</sup> est formée. Cette

bande est similaire à celle observée après oxydation de l'isobutène à haute température. Une attribution possible de cette bande, en accord avec le spectre de l'acide acétique adsorbé, est une élongation antisymétrique de la liaison COO d'un acétate. Malheureusement, le mode symétrique correspondant tombe dans la zone perturbée par les bandes de l'ammonium. Des études précédentes ont montré que sur des catalyseurs d'oxydation, les espèces ter-butoxy peuvent évoluer par rupture de la liaison C-C pour donner un mélange de formiates et d'acétates [9]. Toutefois les formiates sont beaucoup moins stables que les acétates et peuvent se décomposer facilement en CO+OH<sup>-</sup>. La détection de ces espèces acétate, en accord avec les études précédentes sur l'oxydation des alcanes [9,11] est en accord avec la détection d'acide acétique comme sous produit de l'oxydation de l'isobutane avec  $K_1Fe_1$ .

### VI-D-4-d Interaction du catalyseur avec la méthacroléine et l'acide méthacrylique

Les spectres relatifs à l'interaction de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique avec la surface du catalyseur sont reportés respectivement sur les figures VI-16 et VI-17. Sur la figure VI-16 les spectres avant et après adsorption sont reportés, sans soustraction afin d'éviter les artefacts dus à la soustraction imparfaite de la bande de l'ion ammonium. Il est évident que l'adsorption de méthacroléine provoque une très forte absorption dans la région 1800-1500 cm<sup>-1</sup>. Le premier spectre présente une bande bien définie à 1695 cm<sup>-1</sup>, certainement due à une élongation de la liaison C=O d'une molécule à l'état liquide et qui disparaît après évacuation à 100°C. La bande plus large centrée vers 1650 cm<sup>-1</sup> est probablement associée à des élongations de liaisons C=O et C=C d'espèces adsorbées. Cette bande est associée à une autre bande bien définie à 1316 cm<sup>-1</sup> qui est typique d'un mode de déformation d'une liaison C-H d'un aldéhyde. Lorsque la température augmente, ces bandes diminuent d'intensité tandis qu'apparaît une nouvelle bande bien définie à 1580 cm<sup>-1</sup> de même des épaulements apparaissent vers 1730 et 1780 cm<sup>-1</sup> qui ressemblent à ceux déjà observés à partir de l'isobutane et l'isobutène et attribuées à des anhydrides cycliques.

Les spectres des espèces adsorbées après contact du catalyseur activé avec l'acide méthacrylique sont reportés sur la figure VI-17 et présentent plusieurs bandes dans la région 1800-1500 cm<sup>-1</sup> et une bande bien définie typique à 1245 cm<sup>-1</sup> avec des



Figure VI-16. Spectres IRFT des espèces superficielles après adsorption de méthacroléine sur  $K_1Fe_1$  à température ambiante (a), et après évacuation à 100°C (b), et 150°C (c).



Figure VI-17. Spectres IRFT des espèces superficielles après adsorption d'acide méthacrylique sur  $K_1Fe_1$  à température ambiante (a), et après évacuation à 100°C (b), et 150°C (c).

composantes à 1300 et 1205 cm<sup>-1</sup>. Après évacuation à température ambiante on obtient un maximum d'absorption à 1620 cm<sup>-1</sup> mais après évacuation à plus hautes températures, différentes composantes sont bien définies à 1770, 1712, 1674, 1634, 1575 et 1543 cm<sup>-1</sup>. En accord avec une étude de l'interaction d'acroléine et de méthacroléine sur différentes surface [6], les bandes à 1575, 1543 et 1243 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à des méthacrylates (élongation antisymétrique de deux différentes formes de liaisons COO et une élongation d'une liaison C-C). Les bandes à 1675, 1300 et 1205 cm<sup>-1</sup> sont en revanche attribuées à de l'acide méthacrylique non dissocié adsorbé. La composante à 1635 cm<sup>-1</sup> est due à l'élongation de la liaison C=C de toutes ces espèces. Le maximum d'absorption à 1620 cm<sup>-1</sup> ne peut pas être attribué avec certitude à une forme dissociée ou non de l'acide méthacrylique. Il est probable que les bandes à 1717 et 1770 cm<sup>-1</sup> soient dues à une élongation de la liaison C=O d'espèces qui proviennent de l'oxydation plus poussée de l'acide méthacrylique et peuvent correspondre à celles trouvées dans la même région après oxydation de tous les adsorbats.

Les spectres résultants de l'oxydation de l'isobutane et de l'isobutène peuvent être interprétés sur la base de ceux dérivants de l'adsorption d'acide méthacrylique et méthacroléine. Les spectres provenant de l'oxydation de l'isobutène dans la zone de température 150-250°C (figure VI-14) sont proches de ceux résultant de l'acide méthacrylique et la méthacroléine et montrent la présence de méthacrylates (bandes dans la région 1600-1450 cm<sup>-1</sup> et à 1245 cm<sup>-1</sup>) tandis que la méthacroléine adsorbée comme telle n'est pas présente (absence de bande à 1316 cm<sup>-1</sup>). D'autre part ceci est en accord avec le fait que la méthacroléine est totalement convertie en méthacrylates par interaction directe à 200°C. La bande observée à 1580 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée soit à des acétates soit à des méthacrylates. A partir de l'isobutane des spectres similaires sont observés mais avec des intensités relatives des bandes différentes. En particulier, dans tous les cas les bandes de la région 1900-1700 cm<sup>-1</sup> sont présentes, mais elles sont relativement plus intenses à partir de l'isobutane qu'à partir des autres adsorbáts. Toutefois, il faut souligner que l'intensité des bandes des espèces adsorbées (en valeur absolue) est beaucoup plus faible à partir de l'isobutane qu'à partir des autres molécules.

VI-D-4-e Conclusions

Les résultats obtenus ci dessus donnent une image relativement claire sur quelques étapes du mécanisme d'oxydation sélective de l'isobutane sur le catalyseur  $K_1Fe_1$ . (voir figure VI-18).



Figure VI-18. Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'isobutane proposé sur le catalyseur  $K_1Fe_1$ .

La détection de ter-butoxyde après interaction de la surface du catalyseur avec l'isobutane est en faveur de l'idée selon laquelle l'isobutane est activé sur le carbone tertiaire après rupture de la liaison C-H la plus faible [9]. Cette interaction implique une rupture oxydante de la liaison C-H avec production de l'alkoxyde et d'un groupe hydroxyde, les deux électrons sont captés par la surface du catalyseur qui par conséquent se réduit.

La principale évolution du groupe alkoxyde est, à travers l'élimination d'un groupe hydroxyde, la formation de l'isobutène complétant ainsi l'étape de déhydrogénation oxydante. Cette évolution est typique sur les surfaces très acides ou très basiques, où l'alkoxyde, indépendamment de la manière selon laquelle il a été formé, tend a se déhydroxyler pour donner l'oléfine. Dans notre cas, la surface du catalyseur est en effet fortement acide.

Comme nous l'avons vu lors de l'interaction de la surface du catalyseur avec l'isobutène, l'étape suivante de l'oxydation ménagée est l'attaque rapide de la liaison C-H allylique qui, par un mécanisme similaire au précédent donne naissance à un alkoxyde allylique et un hydroxyde avec pour conséquence une réduction de la surface du catalyseur par deux électrons. Cet alkoxyde allylique est facilement oxydéhydrogéné en aldéhyde qui toutefois donne lieu rapidement à des espèces carboxylates. Ces espèces sont certainement les précurseurs de l'acide méthacrylique dont la désorption est certainement favorisée par la présence de vapeur d'eau introduite ou formée lors des étapes d'oxydation.

Une voie compétitive mise en évidence est constitué par la dimérisation et/ou la polymérisation de l'oléfine. Nous avons en effet observé des espèces dimériques qui, toutefois sont formées facilement à basse température et pour des pressions partielles en isobutène relativement élevées. Dans tous les cas cette polymérisation est probablement responsable de la formation de polyaromatiques dont les olygomères d'isobutène sont précurseurs. Ces espèces dimériques peuvent aussi être précurseurs de la formation d'anhydride maléique ou d'anhydrides cycliques similaires trouvés par nos expériences IR.

Il semble que d'autres voies compétitives existent. Une d'entre elles est associée à la production d'espèces acétates précurseurs de l'acide acétique qui est un des sous produits principaux de la réaction. Nous n'avons pas mis en évidence ces espèces dans nos conditions à cause de la superposition partielle du spectre des espèces acétates avec ceux des espèces acrylates et des autres espèces. Toutefois, il a été mis en évidence précédemment sur d'autres surfaces de catalyseurs d'oxydation [9] que le ter butoxyde

évoluait rapidement par rupture oxydante de deux liaisons C-C donnant naissance à deux fragments C1 (formiates) et un fragment C2 (acétate). Les formiates se décomposent facilement en CO+OH<sup>-</sup> tandis que les acétates sont oxydés plus lentement ou alors désorbent comme acide acétique en présence d'eau. Ainsi la voie de formation de l'acide acétique semble bien définie.

L'oxydation plus poussée des espèces acrylates a aussi été trouvée à haute température et peut être la voie de formation des oxydes de carbone.

# **VI-E Discussion**

Cette étude a permis de montrer que les sels mixtes d'ammonium et de potassium dopés avec du fer sont des catalyseurs intéressants pour la production d'acide méthacrylique et de méthacroléine à partir de l'isobutane. Il est évident, à partir des résultats que nous avons obtenus, que le comportement catalytique des échantillons dépend de la quantité de fer présent soit comme contre cation dans la structure secondaire soit sous une forme oxyde dispersée à la surface. Le fer, grâce à son électronégativité peut changer la réactivité des atomes de molybdène contenus dans l'unité de Keggin. Il peut aussi en modifiant l'acidité superficielle du catalyseur influencer l'interaction des réactifs avec la surface du catalyseur.

On a montré que l'augmentation de la quantité de fer dans la composition a un effet bénéfique sur l'activité du catalyseur. Malheureusement, il a aussi un effet négatif sur la sélectivité puisqu'il favorise également les réactions de combustion. Toutefois ces deux effets antagonistes favorisent les produits d'oxydation ménagée; en effet, le rendement en AMA augmente jusqu'à une composition de un atome de fer par unité de Keggin. Au contraire le rendement en MACO reste constant dans tout le domaine de composition étudié.

Le comportement catalytique de ces solides peut être analysé en termes de propriétés superficielles. Une caractéristique surprenante de ces solides, pour lesquels la charge positive totale due au potassium, à l'ammonium et au fer, est la présence d'une forte acidité de Brønsted. On a été montré que l'acidité des sels était fortement influencée par l'électronégativité des cations ainsi que par leur nombre. Ai [12] trouve que l'acidité du catalyseur augmente lorsqu'on salifie avec un cation acide comme l'est Fe<sup>3+</sup>. L'acidité totale de la surface du catalyseur est très importante lors de la réaction; elle facilite la désorption des produits et évite ainsi leur oxydation totale.

Les sites acides de Lewis peuvent être attribués à la présence de  $Fe_2O_3$  amorphe bien dispersé à la surface de l'hétéropoly anion et sont vraisemblablement très importants dans le premier stade de la réaction puisque ce type d'acidité apparaît avec  $K_1Fe_1$ , échantillon pour lequel on remarque aussi une augmentation plus prononcée de l'activité. On peut évidemment faire un parallèle avec l'oxydation du *n*-butane en anhydride maléique où il est connu que le rôle des sites de Lewis est l'abstraction de deux atomes d'hydrogène de deux groupes  $CH_2$  du *n*-butane par un mécanisme concerté [13, 14]. De la même façon, pour l'ammoxydation de l'isobutane sur des catalyseurs mixtes Bi-Mo et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on considère que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un premier temps extrait un H de l'isobutane pour former le carbocation  $CH_3C^+(CH_3)_2$ . Ce dernier est ensuite transferré sur l'oxyde Bi-Mo sur lequel est formée la méthacrylonitrile [15]. Dans notre cas on peut facilement immaginer que l'activation de la liaison C-H se fasse sur l'oxyde de fer par extraction d'un atome d'hydrogène (H<sup>+</sup>, H<sup>-</sup> ou H, on ne le sait pas actuellement). L'hydrocarbure activé peut alors réagir sur l'hétéropoly anion où se produit l'oxydation.

Il est aussi évident que la structure de Keggin non décomposé est indispensable pour avoir un catalyseur efficace puisque les échantillons calcinés à  $400^{\circ}$ C et qui présentent des quantités plus ou moins importantes d'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> sont nettement moins actifs que leurs homologues non décomposés.

Les techniques expérimentales que nous avons mis en oeuvre afin de caractériser nos catalyseurs ne nous permettent malheureusement pas de donner plus de précisions sur la nature et la structure du ou des sites actifs. On a toutefois obtenus des informations intéressantes:

 Le fer est principalement à l'état Fe<sup>3+</sup> avant la réaction et est plus ou moins réduit après l'acte catalytique. De même on trouve du Mo<sup>5+</sup> après réaction. Il est probable que ces deux espèces entrent en jeu d'une manière ou d'une autre dans le mécanisme d'oxydation de l'isobutane.  La structure primaire de l'HPA est pratiquement inchangée après réaction alors que la structure secondaire est, quant à elle, profondement modifiée et il est très difficile de définir le rôle des différents éléments qui sont insérés dans le réseau secondaire sur l'acte catalytique proprement dit.

Si on veut aller plus loin dans la description du site catalytique il faudrait dans le futur envisager d'utiliser des techniques plus spécifiques comme la spectroscopie Mossbauer pour étudier les modifications structurales et chimiques subies par le fer. On pourra aussi utiliser de manière plus approfondie la spectroscopie RPE pour obtenir de plus amples informations sur la nature de l'interaction Fe-Mo que nous avons observée.

### **REFERENCES**

[1] Ernst, V.; Barbaux, Y.; Courtine, P.; 1987; Catal. Today; 1; 167.

[2] Watzenberg, O.; Haeberle, T.; Lynch, D.T.; Emig, G.; 1991; dans Catalyst Deactivation ; Bartholomew, C.H.; Butt, J.B.; Eds.; Elsevier Science: Amsterdam; Vol. 68; 441.

[3] Lin Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateley, W.G.; 1991; dans "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules"; Academic Press; San Diego.

[4] Bellamy, L.J.; Connelly, B.R.; Philpotts, A.R.; Williams, R.L.Z.; 1960; J. Electochem. Soc.; 64; 563.

[5] Busca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V.; 1989; J. Chem. Soc. Faraday Trans 1; 85; 137.

[6] Finocchio, E.; Busca, G.; Unpublished Results.

[7] Finocchio, E.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Willey, J.; 1994; J. Chem. Soc. Faraday Trans; 90; 3347.

[8] Busca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V.; 1987; J. Chem. Soc. Faraday Trans
1; 83; 1591.

[9] Finocchio, E.; Busca, G.; Lorenzelli, V.; Willey, J.; 1995; J. Catal.; 151; 204.

[10] Busca, G.; Lorenzelli, V.; Ramis, G.; Sanchez Escribano, V.; 1991;Mater. Chem. Phys.; 29; 175.

[11] Busca, G.; Lorenzelli, V.; Oliveri, G.; Ramis, G.; 1994; dans "New Developments in Selective Oxidation II"; Cortes Cordoban, V.; Vic Bellon, S.; Eds; Elsevier: Amsterdam; 253.

[12] Ai,M.; 1981; J. Catal.; 71; 88.

[13] Busca, G.; Centi, G.; Trifirò, F.; Lorenzelli, V.; 1986; J. Phys. Chem.;
90; 1337.

[14] Cavani, F.; Trifirò, F.; 1994; Chemtech; 24; 18.

[15] Matsuura, I.; Oda, H.; Oshida, K.; 1993; Catal Today; 16; 547.

# **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail était la recherche d'un catalyseur actif et sélectif pour la réaction d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sachant que les meilleures formulations décrites dans la littérature au moment du début de l'étude ne donnaient guère plus de 10% de conversion pour une sélectivité totale AMA + MACO d'environ 70%. Parmi les familles de catalyseurs potentiellement intéressantes notre choix s'est porté sur les hétéropolyanions : catalyseurs utilisés industriellement dans la réaction d'oxydation de la MACO en AMA. Notre intention étant de les modifier de telle manière à ce qu'ils puissent activer l'isobutane.

L'instabilité structurale des catalyseurs à base d'hétéropolyanions est l'inconvénient majeur de l'utilisation de ces composés à grande échelle. Dans notre cas, il faudra atteindre un niveau thermique élevé si nous voulons activer une molécule peu réactive comme l'isobutane si bien que la stabilisation du catalyseur est indispensable.

La première étape de notre travail a permis de mettre au point une méthode de synthèse simple permettant d'obtenir des sels mixtes d'ammonium et de potassium. Il est en effet connu que les sels d'alcalins présentent une meilleure stabilité thermique comparé aux acides. Toutefois, l'activité catalytique de ces solides s'étant montrée trop faible, il a fallu envisager l'ajout de promoteurs pour améliorer les performances. L'étude de différents promoteurs tels que Fe, V, Cr et Sb sur le sel  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  a permis de mettre en évidence le rôle bénéfique du Fe. Grâce à l'ajout du fer on peut augmenter sensiblement l'activité du catalyseur sans trop dégrader la sélectivité en acide méthacrylique et en méthacroléine. Avec le catalyseur contenant un atome de Fe par unité de Keggin, nous avons obtenu un rendement AMA+MACO de 4,25%.

Lors de la caractérisation du système catalytiquement  $\operatorname{actif} : K_1(NH_4)_2 PMo_{12}O_{40} +$ Fe, nous avons montré que la majorité du fer se trouve hors de la structure de Keggin sous forme d'oxyde amorphe bien dispersé. L'hétéropoly anion conserve sa structure cristallographique cubique après l'ajout du fer. L'étude de l'adsorption de pyridine sur la surface des solides a montré que l'acidité superficielle augmentait quand on ajoute du fer. Il y a création de sites acides de Lewis quand la quantité de Fe dépasse 0,5 atome par unité de Keggin. Il est possible d'envisager que ces sites soient responsables de l'augmentation de l'activité catalytique observée. La caractérisation des catalyseurs après test confirment la perte d'ammonium au cours de la réaction. La structure secondaire du catalyseur après test est complètement modifiée (amorphisation, diminution du paramètre réticulaire et chute de la surface spécifique). La caractérisation RPE et ESCA nous a indiqué qu'une partie du molybdène et du fer se réduisait pendant l'acte catalytique.

L'étude de la réaction d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sur le système  $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  + Fe a permis d'aboutir à la conclusion que la réaction est apparemment du premier ordre sur l'isobutane même quand sa pression partielle dans l'alimentation est élevée. L'étape déterminante est donc l'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure. La quantité d'oxygène à introduire dans le mélange doit être choisie de manière a résoudre pour le mieux le compromis activité-sélectivité. De plus le catalyseur ne doit pas présenter de traces de décompositions structurales qui ont pour conséquence de diminuer l'activité catalytique et de favoriser les réactions d'oxydation totale.

L'activation de l'isobutane semble s'effectuer via la rupture de la liaison C-H du carbone tertiaire suivie de la formation d'un alkoxyde qui évolue très rapidement vers l'isobutène. La méthacroléine et l'acide méthacrylique sont vraisemblablement issus de réactions consécutives sur l'isobutène avant que celui ci ne désorbe dans la phase gaz.

