

gen 2000 3359

50376  
1997  
119

S  
N° d'ordre : 1952

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

## DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

**Isabelle  
ANDRIEU**  
Ingénieur E.N.S.C.L.



**"Analyses texturales et caractérisations par résonances magnétiques  
(R.M.N.  $^{51}\text{V}$  et R.P.E.) de catalyseurs polyoxométallates performants  
pour la déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique."**

Soutenance le 5 février 1997 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	G. HECQUET	Président
	J. VEDRINE	Rapporteur
	P. COURTINE	Rapporteur
	E. ETIENNE	Examinateur
	C. FERNANDEZ	Examinateur
	M. FOURNIER	Examinateur
	R. THOUVENOT	Examinateur
	M. GUELTON	Examinateur

50376-1997-119  
1952

**à ma famille, et à mes amis**

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

*Je remercie Monsieur le Professeur Jean-Pierre BONNELLE de m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Gérard HECQUET, directeur du laboratoire, qui a suivi ce travail dans le cadre du GS C.N.R.S.-Atochem dont il assurait la direction et qui m'a toujours encouragée et soutenue sur le plan scientifique et sur le plan humain. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu présider ce jury de thèse.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur Michel GUELTON, Professeur à l'U.S.T.L., qui a dirigé cette thèse. Il a su me faire partager sa passion pour la technique RMN, et il m'a fait profiter de son expérience scientifique dans ce domaine.*

*Je voudrais ensuite tout particulièrement remercier Monsieur Michel FOURNIER pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience scientifique dans le domaine des hétéropolyanions. Je suis très heureuse qu'il soit présent dans ce jury.*

*Je suis très honorée de la présence dans ce jury de thèse de Messieurs Jacques VEDRINE, Directeur de Recherche C.N.R.S. à l'I.R.C. de Lyon, et Pierre COURTINE, professeur à l'U.T.C. de Compiègne, et leur suis très reconnaissante d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Je suis très touchée de la présence dans ce jury de Monsieur Christian FERNANDEZ, Maître de Conférences à l'U.S.T.L. Je le remercie sincèrement pour sa disponibilité, pour la réalisation des mesures RMN et pour la simulation des spectres. Le programme de simulation RMN dont il est co-auteur nous a permis de réaliser une grande partie de ce travail et je lui en suis très reconnaissante.*

*Je remercie vivement Messieurs René THOUVENOT, Chargé de Recherche au C.N.R.S. à l'Université Paris VI, et Eric ETIENNE, Ingénieur de Recherche de la Société Elf-Atochem, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de siéger dans ce jury.*

*Je ne saurais suffisamment remercier Madame Monique RIGOLE, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., qui a su allier compétence scientifique et qualités humaines.*

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur Léon GENGBEMBRE, Ingénieur de Recherche C.N.R.S., pour être intervenu pleinement dans la réalisation et les discussions des expériences XPS et ISS.*

*Monsieur Antoine ABOUKAÏS et Monsieur Faustin AISSI, Professeurs à l'Université du Littoral, sont intervenus pour la technique RPE par leurs discussions. Je les en remercie.*

*Pour l'aide concernant la réalisation des expériences de microscopie électronique et de RMN, mes remerciements vont à Monsieur Christian MATHIEU, Maître de Conférences à l'Université d'Artois, et Messieurs Bernard MOUCHEL, Ingénieur de Recherche et Bertrand REVEL, Technicien.*

*L'équipe de Monsieur Michel SIMON, Directeur du Groupe Catalyse au C.R.D.E. de St. Avold, et Valérie RICHARD, en thèse à l'U.T.C. de Compiègne, ont été d'une grande aide dans la réalisation des tests catalytiques. Qu'ils en soient tous profondément remerciés.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame Claudette GUELTON, Assistant Ingénieur, qui a effectué les analyses thermogravimétriques et les mesures de porosité.*

*J'ai apprécié d'avoir travaillé avec Christelle KOWANDY et Jérôme MALBRANCQ durant leur stage de maîtrise. Cette collaboration restera pour moi un agréable souvenir.*

*Je remercie Mesdames Noëlla BREMARD et Mireille CHEVALIER pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux.*

*Je suis très heureuse de témoigner à Monsieur Henri ESCUDIER, Professeur de Chimie au Lycée Joffre de Montpellier, ma sincère reconnaissance d'avoir éveillé en moi le goût de la chimie.*

*Enfin il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous les membres du laboratoire qui ont su établir un climat amical.*

*Un grand merci à Solange, Zippette, Lolo, Sylvie, Mumu, Catherine, Memo, Ruru, Yves, Pascal, Yann, Ludovic.*

## L'AVANTAGE DE LA SCIENCE

Entre deux Bourgeois d'une ville  
S'émut jadis un différend :  
L'un étoit pauvre, mais habile;  
L'autre riche, mais ignorant.  
Celui-ci sur son concurrent  
Voulloit emporter l'avantage,  
Prétendoit que tout homme sage  
Etoit tenu de l'honorer.

C'étoit un homme sot; car pourquoi révéler  
Des biens dépourvus de mérite?  
La raison m'en semble petite.  
« Mon ami, disoit-il souvent  
Au savant,  
Vous vous croyez considérable;  
Mais, dites-moi, tenez-vous table?

Que sera à vos pareils de lire incessamment?  
Ils sont toujours logés à la troisième chambre.  
Vêtus au mois de juin comme au mois de décembre,  
Ayant pour tout laquais leur ombre seulement.

La République a bien affaire  
Des gens qui ne dépensent rien!  
Je ne sais d'homme nécessaire  
Que celui dont le luxe épand beaucoup de bien.  
Nous en usons. Dieu sait! notre plaisir occupe  
L'artisan, le vendeur, celui qui fait la juppe.  
Et celle qui la porte, et vous, qui décidez

A Messieurs les gens de finance  
De méchants livres bien payés. »

Ces mots remplis d'impertinence  
Eurent le sort qu'ils méritoient.

L'homme lettré se tut, il avoit trop à dire.  
La guerre le vengea bien mieux qu'une satire.  
Mars détruisit le lieu que nos gens habittoient :

L'un et l'autre quitta sa ville.  
L'ignorant resta sans asile :  
Il reçut partout des mépris;  
L'autre reçut partout quelque faveur nouvelle :  
Cela décida leur querelle.

Laissez dire les sots : le savoir a son prix.

Jean de La Fontaine

## **SOMMAIRE**

	<i>Page</i>
<i>Avant Propos</i>	<b>1</b>
<i>Introduction</i>	<b>7</b>
<i>Chapitre I :</i> <i>Partie bibliographique</i>	<b>11</b>
<i>Chapitre II :</i> <i>Synthèses des catalyseurs et caractérisations après synthèses</i>	<b>61</b>
<i>Chapitre III :</i> <i>Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs</i>	<b>87</b>
<i>Chapitre IV :</i> <i>Caractérisations des catalyseurs par des techniques de résonance magnétique : R.M.N. <math>^{51}V</math> et R.P.E.</i>	<b>143</b>
<i>Chapitre V :</i> <i>Réactivité</i>	<b>289</b>
<i>Conclusion</i>	<b>355</b>
<i>Annexes</i>	<b>359</b>

## AVANT PROPOS

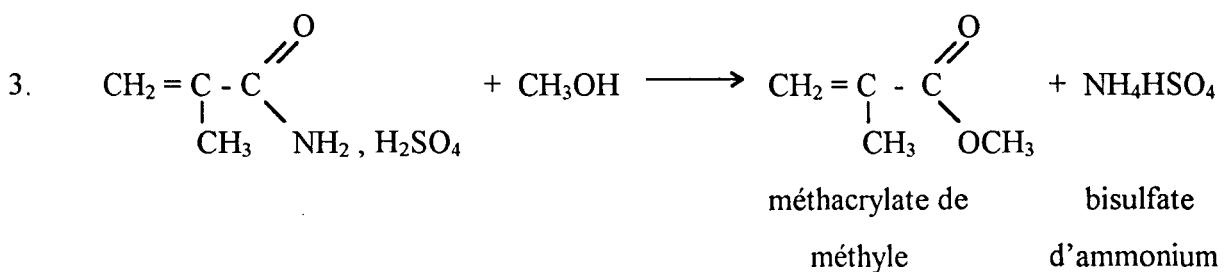
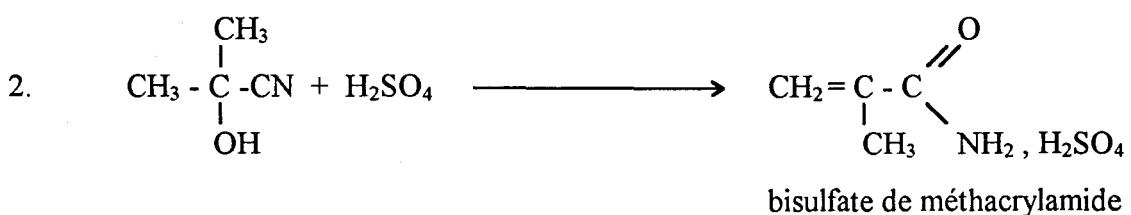
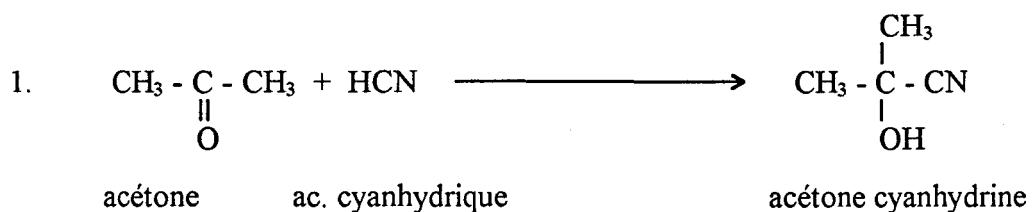
Le méthacrylate de méthyle est un monomère de commodité important. A 80% il est transformé en polyméthacrylate de méthyle, polymère qui a d'excellentes qualités optiques. La croissance de la production annuelle du monomère est de l'ordre de 3-4%. L'ensemble des capacités mondiales est évalué à environ 2,2 MMT/an se répartissant selon :

Amérique du Nord: 0,68 MMT/an

Europe 0,7 MMT/an

Japon 0,46 MMT/an.

L'essentiel de la production est réalisé selon le procédé développé par O. Röhm dans les années 1930. Les deux matières premières de départ sont l'acétone et l'acide cyanhydrique. Plusieurs étapes sont nécessaires :



**Les avantages de ce procédé sont :**

- Des matières premières peu coûteuses.

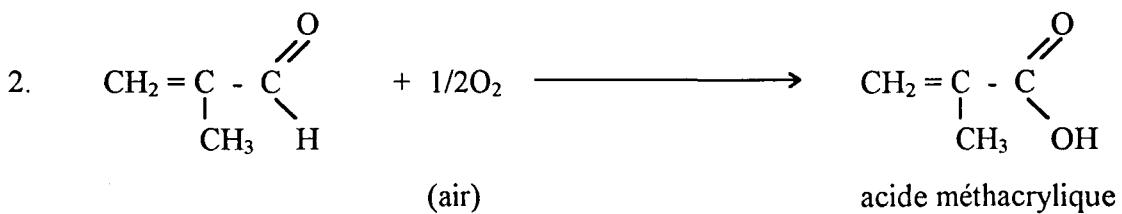
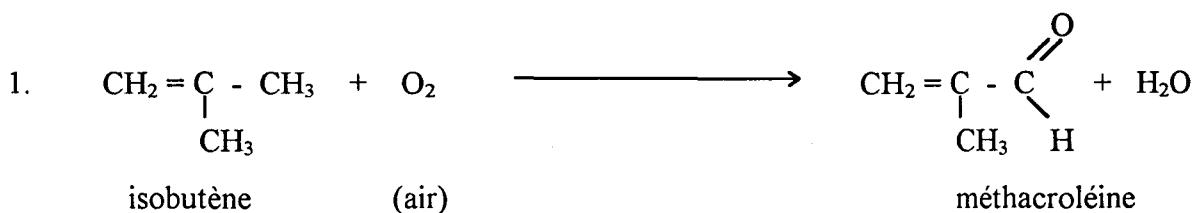
\* L'acétone est un co-produit de la synthèse du phénol (via le cumène). Cet avantage pourrait néanmoins disparaître dans le futur. *Mitsubishi Petrochemical* étudie un procédé de synthèse du phénol sans formation d'acétone.

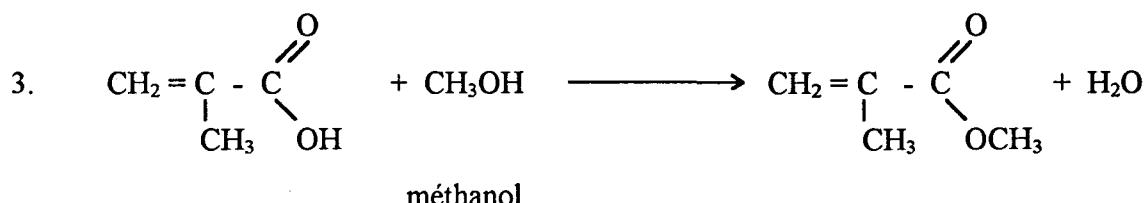
\* Beaucoup d'ateliers sont associés à une fabrication d'acrylonitrile qui produit HCN en sous-produit (si ce n'est pas le cas il est fabriqué par « ammoxydation » du méthane par la réaction d'Arbuzov).

Les inconvenients sont :

- Un nombre relativement élevé d'étapes, surtout si l'on doit en plus intégrer la synthèse de HCN.
- Le traitement de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Ce dernier est un fertilisant de bas de gamme et il est difficile de le valoriser comme tel. On est donc obligé de le pyrolyser à haute température pour récupérer  $\text{SO}_2$  qui à son tour est transformé en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cette régénération de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est coûteuse en investissement, en fonctionnement, et par les conditions difficiles de travail perturbe bien souvent la marche des unités.

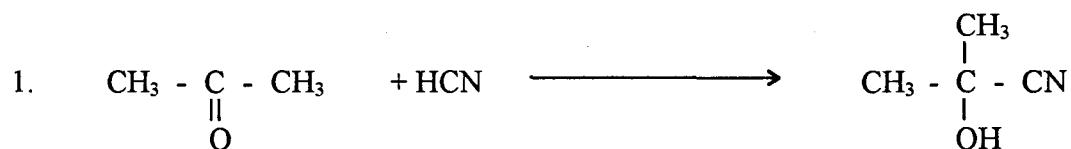
A côté de ce procédé « acétone cyanhydrine » existe au Japon un autre procédé utilisé dans plusieurs ateliers et utilisant l'isobutène comme matière première. Ce procédé est très similaire à l'oxydation du propylène en acroléine et de l'acroléine en acide acrylique. Le schéma est le suivant





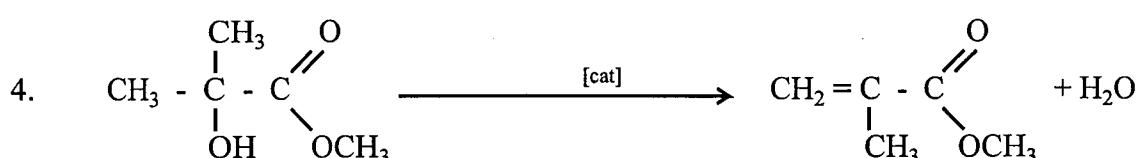
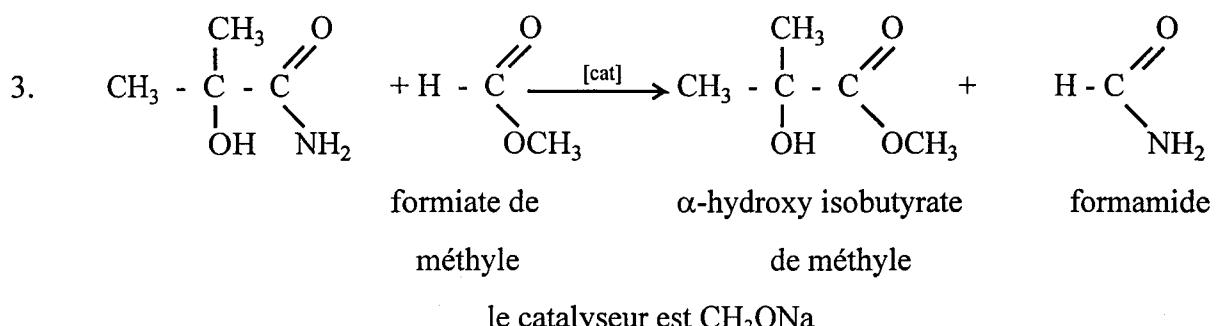
La comparaison entre les deux procédés n'est pas très aisée et l'un des points essentiels pour le procédé « isobutène » est la disponibilité et prix de la matière première (qui peut être le tertiobutanol car celui-ci commence par se déshydrater en isobutène sur le catalyseur du 1<sup>er</sup> étage). Le prix de l'isobutène est directement lié au prix du méthyltertiobutyléther (MTBE) lui même en relation directe avec l'essence à haut indice d'octane. Le procédé s'est développé au Japon, mais reste potentiellement très intéressant à cause d'un investissement moindre (le nombre d'étapes est plus faible que dans le procédé « acétone cyanhydrine »), et surtout le rendement global (en particulier celui de l'étape 2) est amélioré.

Le procédé traditionnel fait encore l'objet d'améliorations et *Mitsubishi Gas Chemical* a trouvé une voie évitant la formation du produit gênant  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ . Le schéma du procédé est le suivant :



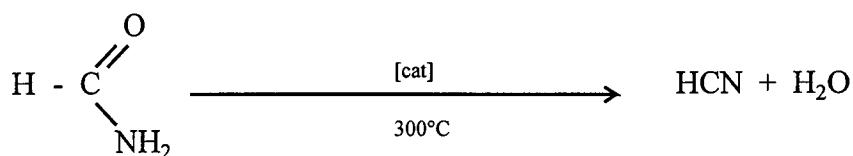
$\alpha$ -hydroxy isobutyramide

Le catalyseur est à base de  $\text{MnO}_2$



Cette déshydratation s'effectue vers 500°C sur  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 5. Régénération de HCN



On voit donc le double avantage par rapport au procédé conventionnel : on élimine la récupération de l'acide sulfurique; la consommation de HCN est faible (le rendement de régénération n'est pas quantitatif) et la synthèse d'HCN est remplacée par la régénération. Par contre, on remplace la consommation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  par celle de  $\text{HCOOCH}_3$  (lui-même obtenu à partir de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et CO en catalyse homogène avec  $\text{CH}_3\text{ONa}$  comme catalyseur) et l'on perd quelques points de rendement global. Le nombre d'étapes reste important.

Ce procédé présente manifestement un avantage par rapport au procédé conventionnel mais absolument pas suffisant pour remplacer les unités déjà construites. *Mitsubishi Gas Chemical* construit actuellement une unité de 41 kT/an à Niigata, Japon.

Alors que les voies C<sub>2</sub> ne semblent pas être en mesure de remplacer le procédé « acétone-cyanhydrine », les voies C<sub>3</sub> restent potentiellement intéressantes pour les raisons suivantes :

- les matières premières sont relativement bon marché (propylène, CO et méthanol)
- le nombre d'étapes est réduit.

1<sup>ère</sup> étape : fabrication de l'acide isobutyrique à partir du propylène

2<sup>e</sup> étape : déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique

3<sup>e</sup> étape : estérification de l'acide méthacrylique

Ces voies C<sub>3</sub> ont été beaucoup travaillées ces dernières années (*Asami Chemicals, Mitsubishi, Röhm, Ashland Chemicals, Elf-Atochem...*). C'est dans le cadre de l'optimisation de la deuxième étape de ce procédé qu'Elf-Atochem s'est associé à plusieurs laboratoires du CNRS dans un groupement scientifique.

L'action du groupement s'est orientée dans le choix de deux grandes familles de catalyseurs potentiellement intéressantes :

- les phosphates de fer, très stables, qui donnent une sélectivité élevée, 82%, mais pour lesquels il est difficile d'obtenir une conversion de l'acide isobutyrique de plus de 30% (d'où la nécessité d'une récupération de l'acide non converti)
- les hétéropolyanions, qui permettent une conversion élevée (~98%), mais qui donnent une sélectivité moindre (~75%) et surtout qui ont une durée de vie plus faible.

## INTRODUCTION

Le cadre de ce travail se rattache au programme défini par le Groupe Scientifique et particulièrement à l'action concernant l'étude des catalyseurs performants pour la réaction de déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.

L'objectif général consiste à contribuer à l'amélioration de la stabilité de ces catalyseurs tout en conservant une bonne activité et sélectivité en acide méthacrylique. Notons au passage que les caractérisations de l'état du solide avant ou après test catalytique sont un support indispensable à la compréhension des phénomènes de désactivation. La reconnaissance de ce rôle fondamental justifie les études menées.

Il ressort des études antérieures réalisées au laboratoire [1] ainsi que de celles effectuées par les autres équipes participant au Groupe Scientifique, que la formulation la plus favorable correspondrait globalement à la composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ . Les caractérisations spectroscopiques par RMN  $^{51}\text{V}$  avant test avaient conduit à l'interprétation suivante : après traitement à 320°C sous air sec il y avait formation d'un vanadium tétraèdrique en interaction complexe avec des espèces paramagnétiques. Ces interactions seraient maximales pour le vanadium en présence d'un contre-ion cuivre, résultat qui indiquerait la présence d'interactions cuivre-vanadium.

L'étude RPE après test semblait indiquer qu'au cours du test catalytique de fortes interactions  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{V}^{4+}$  existeraient. Ces interactions pourraient être responsables d'une amélioration des performances catalytiques car elles permettraient de faciliter la réoxydation du catalyseur. Le rapprochement des centres paramagnétiques, entraînant une inhomogénéité du catalyseur, pourrait conduire à la désactivation de la masse catalytique. Les agglomérats formés en quantité trop importante pourraient être considérés comme des freins à la circulation ionique et électronique.

L'approche adoptée consiste dans la première étape en la préparation de nouveaux catalyseurs. Suite à une synthèse de l'état des connaissances de la littérature présentée dans le chapitre I, nous avons retenu deux axes de recherche : d'une part, le dépôt du sel de cuivre

$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  sur des sels alcalins de l'acide phosphomolybdique aux caractéristiques texturales très différentes pour comprendre mieux l'effet du support ; d'autre part, la synthèse à partir de sels d'ammonium ou de sels « mixtes » ammonium-césium et après ajouts d'atomes de cuivre et de vanadium d'un catalyseur de stoechiométrie correspondant à la formulation  $\text{Cu}_{0,5}\text{M}'_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ,  $\text{M}'$  étant l'ammonium, le césium ou le proton (ou un mélange de cations). Ces synthèses sont détaillées dans le chapitre II.

Dans une deuxième étape, une caractérisation de ces catalyseurs a été tentée. Nous avons également suivi leur évolution en fonction des traitements thermiques avant test catalytique.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation structurale et texturale des supports alcalins et des catalyseurs supportés. Après une présentation du principe d'exploitation des courbes isothermes ou « t-plot » afin d'obtenir les paramètres de porosité (le volume poreux, le rayon majoritaire des pores et la distribution en taille des pores), nous présentons les résultats obtenus pour les catalyseurs. Nous tenterons de corrélérer les effets observés par ces techniques aux images de microscopie électronique à balayage afin d'interpréter les phénomènes.

Le quatrième chapitre sera consacré aux caractérisations des catalyseurs par résonances magnétiques. Les résultats obtenus en RMN du  $^{51}\text{V}$  en rotation à haute vitesse et en statique seront décrits dans une première partie. L'utilisation de technologies très récentes améliorant la résolution des spectres et surtout l'apport d'un logiciel original de simulation [2] permettant l'affinement des paramètres donneront lieu à une étude approfondie. Deux paramètres se révéleront d'une importance fondamentale pour appréhender l'environnement de l'atome de vanadium, à savoir l'interaction de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire. Après avoir brièvement rappelé leur signification, nous présenterons une synthèse des résultats actuels de la littérature sur des composés de référence, et nous mettrons l'accent sur l'étude de composés modèles proches de nos catalyseurs, ceci afin d'élucider point par point les effets observés aux différentes températures de traitement thermique et, particulièrement, à la température de la réaction.

La RPE menée en parallèle vient compléter cette étude de l'environnement de l'atome de vanadium et apportera en plus des informations sur l'environnement du cuivre.

Quant aux résultats catalytiques, ils feront l'objet du cinquième chapitre. L'influence de l'état textural du catalyseur ou de la disposition des éléments tels que le cuivre ou le vanadium dans le catalyseur sur les performances seront discutés. De plus les caractérisations des catalyseurs après déchargement du test seront présentées afin de relever d'éventuelles évolutions permettant de mieux comprendre le mode d'action ou la désactivation du catalyseur.

- [1] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [2] J.P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, Phys. Stat. Sol. (a) **132**, 461 (1992)



**Chapitre I**

**PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**



**Plan du chapitre I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

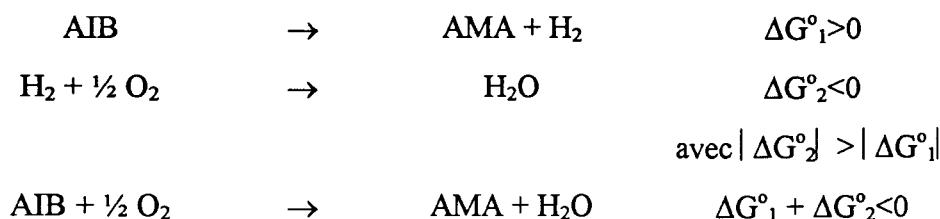
	Page
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>A - LES HETEROPOLYCOMPOSES DE TYPE DE KEGGIN .....</b>	<b>17</b>
I- GENERALITES .....	17
II- STRUCTURE DES HETEROPOLYCOMPOSES DE TYPE KEGGIN .....	18
1. Structure primaire : le polyanion de type Keggin .....	18
2. Structure secondaire : arrangement cristallographique .....	21
III- LES COMPORTEMENTS THERMIQUES .....	24
1. Les acides .....	24
2. Les sels .....	27
2.1. Le groupe A.....	27
2.2. Le groupe B .....	27
IV- LES PROPRIETES ACIDES .....	29
1. Les acides .....	29
2. Les sels .....	31
V- LES PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION .....	32
1. L'atome central.....	35
2. Atomes métalliques .....	35
3. Le contre-cation.....	35
3.1. Les contre-cations réductibles .....	35
3.2. Les contre-cations non réductibles .....	36
<b>B - LA REACTIVITE.....</b>	<b>37</b>
I- .MODELE DE MISONO.....	37

*Chapitre I : Partie bibliographique*

II- PARTICIPATION DES OXYGENES DU RESEAU .....	38
III- ROLE DU METAL CONSTITUANT .....	40
IV- ROLE DU CONTRE-ION.....	42
1. Les contre-ions réductibles .....	42
2. Les contre-ions non réductibles .....	43
V- ROLE DE L'EAU .....	43
VI- CATALYSEURS SUPPORTES.....	44
<b>C - ORIENTATION DE LA RECHERCHE .....</b>	<b>45</b>

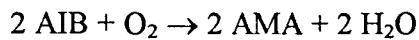
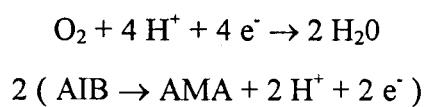
## INTRODUCTION

La déshydrogénéation de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA) se fait par rupture d'une liaison C-H formant une liaison C=C. Cette réaction est endergonique. En revanche la déshydrogénéation oxydante présente l'énorme avantage d'être une réaction globalement exergonique :

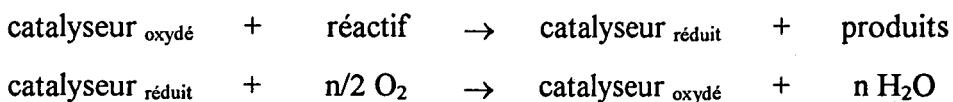


En présence d'oxygène, la déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique peut être réalisée à une température plus basse (autour de 320°C) que celle de la réaction de déshydrogénéation. Elle s'effectue en pratique avec les réactifs gazeux. Ces réactifs vont réagir au contact d'un catalyseur pour donner les produits de la réaction également sous forme de gaz. Il s'agit donc d'une réaction activée par catalyse hétérogène et l'on doit prendre en compte les problèmes d'ingénierie industrielle.

La déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique est une réaction d'oxydo-réduction qui s'effectue par transfert d'électrons entre deux couples rédox :



Comme la plupart des réactions d'oxydations catalytiques sur des oxydes mixtes, l'oxydeshydrogénéation de l'acide isobutyrique s'effectue suivant un cycle de réduction-réoxydation de la masse du catalyseur. Ce mécanisme "redox" est appelé "mécanisme de Mars Van Krevelen" [1,2] Les équations de base sont [3]:



Ainsi, les propriétés d'oxydo-réduction intrinsèques du catalyseur apparaissent déterminantes pour la réactivité.

Expérimentalement, la transformation de l'AIB au contact des catalyseurs oxo nécessite à l'évidence l'oxygène de l'air pour maintenir le solide dans un état partiellement oxydé mais aussi d'une manière plus surprenante la présence de l'eau. Dans ces conditions, l'acide méthacrylique (AMA) est formé principalement, les autres produits les plus importants sont l'acétone et le propène. Une faible quantité de CO et CO<sub>2</sub> est également présente. Dans la bibliographie, différents mécanismes d'oxydeshydrogénéation de l'AIB sont proposés, ils seront évoqués dans cette partie bibliographique. Il semble acquis que l'acide méthacrylique et l'acétone sont les produits d'une réaction d'oxydo-réduction [4], alors que le propène serait formé par une réaction de type acido-basique [5-7]. Ainsi, l'acidité est un deuxième facteur essentiel du catalyseur.

Ces propriétés acido-basiques et redox vont conditionner l'activité et la sélectivité du catalyseur. Dans la littérature de nombreux systèmes catalytiques ont été proposés pour la déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, en particulier des composés de type fer-phosphore [8, 9], des solides composés de molybdène et /ou de tungstène ou de leurs oxydes [10], et des composés polyanioniques [11-16]. Mais il apparaît que les hétéropolyacides de type H<sub>3+x</sub>PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub> sont les systèmes les plus actifs et les plus sélectifs à des températures acceptables (environ 320°C) et pour des rapports hydrocarbure / O<sub>2</sub> utilisables industriellement [17]. Ils présentent en outre un énorme avantage : l'acidité et le pouvoir oxydant peuvent être en partie contrôlés en changeant les éléments constituants. Dans

les cas les plus favorables (remplacement de Mo par W par exemple), ces deux facteurs peuvent varier quasi-indépendamment. Cette famille de composés permet donc, en principe, d'accéder au meilleur solide pour cette réaction d'ODH. C'est effectivement le résultat le plus important obtenu à l'issue de ce groupement scientifique : optimisation de la formule du catalyseur (conversion 97%, sélectivité en AMA 72%) [16].

Cependant, un catalyseur actif et sélectif ne peut être développé dans un procédé catalytique industriel que si ses performances sont stables dans le temps. C'est la difficulté à laquelle se sont confrontés industriels et chercheurs universitaires. La raison communément évoquée pour expliquer la désactivation des catalyseurs de type  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  et de leurs dérivés est l'instabilité structurale des solides dans les conditions de la réaction (en particulier la température de 320°C est proche de la température de décomposition de ces composés) [18-20]. C'est pourquoi les propriétés thermiques et en particulier les évolutions texturales du solide sont des facteurs essentiels du catalyseur.

C'est la raison pour laquelle, dans cette partie bibliographique, nous allons dans un premier temps décrire ces composés, et définir les liens éventuels entre la structure du solide et les propriétés acido-basiques, d'oxydo-réduction, texturales et thermiques. Puis nous exposerons les conclusions des recherches précédentes établies sur la réactivité des hétéropolycomposés pour la déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, car c'est ce qui a défini les orientations de notre travail.

## **A - LES HETEROPOLYCOMPOSES DE TYPE DE KEGGIN**

### **I- GENERALITES**

La catalyse par les hétéropolycomposés et leurs dérivés est un domaine en pleine expansion dans lequel beaucoup de nouvelles applications sont développées à la fois en recherche et en technologie [21-36]. Ce sont des polyoxométallates constitués par l'assemblage d'octaèdres oxygénés d'ions métalliques incorporant dans leur structure des anions différents

[37-46]. D'après M. Fournier, la chimie des polyanions se situe à cheval entre la chimie de coordination (octaèdre isolé) et la chimie du solide (suite d'octaèdres se développant sur tout le cristal) [47].

## **II- STRUCTURE DES HETEROPLYCOMPOSES DE TYPE KEGGIN**

Misono [48] attribue le terme de structure primaire à l'arrangement des atomes dans l'hétéropolyanion. La structure secondaire correspond quant à elle à l'arrangement de l'hétéropolyanion et des cations et éventuellement de l'eau de cristallisation. Alors que la structure primaire est plutôt stable, la structure secondaire évolue beaucoup avec les traitements thermiques [49].

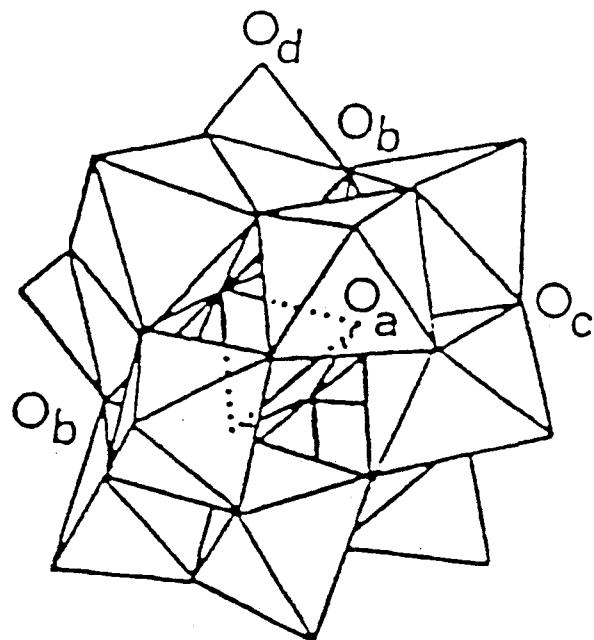
Bien que ces dénominations soient considérées à juste titre par les cristallographes comme des abus de langage, car habituellement utilisées par les biochimistes pour caractériser la structure des protéines, elles restent pratiques pour différencier l'anion en tant que tel et le réseau cristallographique.

### **1. Structure primaire : le polyanion de type Keggin**

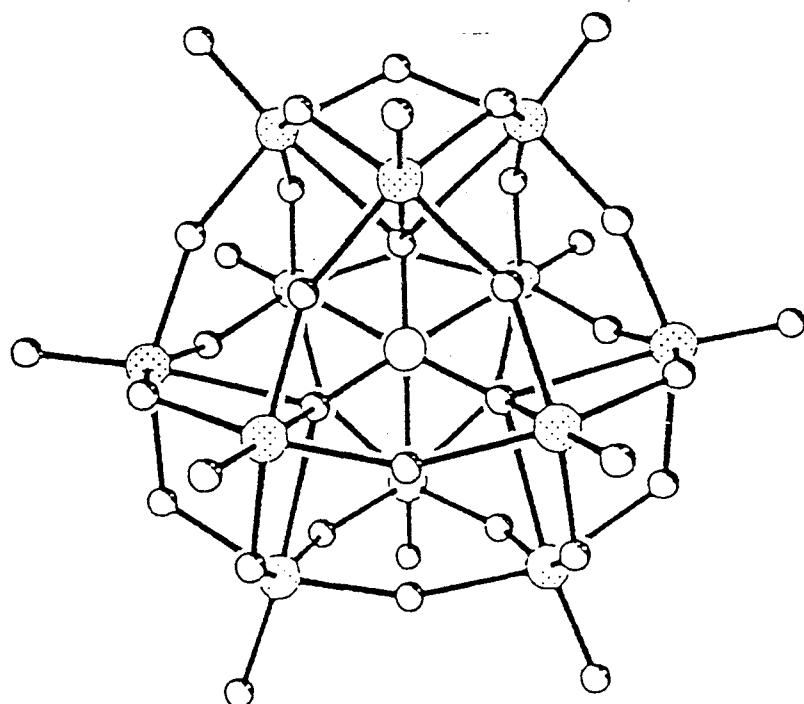
C'est en 1934 que Keggan décrivit la structure de l'acide 12-tungstophosphorique à 6 H<sub>2</sub>O [38]. Deux isomères dérivant de la structure de Keggan sont maintenant connus [50]. Ils diffèrent de la structure initiale, représentée **figure I-A.1** et souvent notée  $\alpha$  par la rotation d'un (forme  $\beta$ ) [51-55] ou deux (forme  $\gamma$ ) [56] groupements trimétalliques autour de leur axe C<sub>3</sub>.

L'anion de Keggan est hautement symétrique (symétrie T<sub>d</sub>) et est représenté par la formule stoechiométrique XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>(8-n)-</sup> dans laquelle X l'atome central (habituellement P, Si ou As) est entouré par un tétraèdre d'ions O<sup>2-</sup>. Les atomes périphériques M (couramment Mo, W ou V dans leur plus haut degré d'oxydation) sont situés au centre d'un octaèdre d'ions d'oxygène.

a)



b)



a) Représentation polyédrique

b) Représentation atomique conventionnelle

Figure III-A.1 : Structure primaire de l'unité de Keggin

Le molybdène et le tungstène à leur état d’oxydation maximum (6+) sont des précurseurs de polyoxoanions par excellence. La raison en est une bonne adéquation entre rayon ionique et charge électrique cationique comparés aux caractéristiques de l’ion oxo  $O^{2-}$ . En effet, la présence d’orbitales “d” vacantes sur le cation métallique, de symétrie convenable, permet la formation des liaisons de type  $\pi$  par combinaison des états métalliques vacants et des états “p” remplis des atomes d’oxygène. Ceci conduit à la formation d’entités à liaisons partiellement covalentes dont le caractère ionique dépend essentiellement de la position respective des états “d” du métal et “p” de l’oxygène (solides ou ions iono-covalents). Ainsi, les liaisons W-O sont attendues plus covalentes que les liaisons Mo-O [37, 44a, 57a, 58].

Les octaèdres s’assemblent par mise en commun d’arêtes pour former des groupes  $M_3O_{13}$ . Ces groupements trimétalliques sont liés entre eux et au groupement central  $XO_4$  par les sommets. Les positions des atomes métalliques sont équivalentes. En revanche les oxygènes au nombre de 40 se divisent suivant 4 groupes [40, 41, 42, 44b] :

- 4  $O_a$  communs au tétraèdre  $XO_4$  et au groupement trimétallique  $M_3O_{13}$
- 12  $O_c$  communs à deux groupements  $M_3O_{13}$
- 12  $O_b$  communs aux octaèdres dans un même groupement  $M_3O_{13}$
- 12  $O_d$  n’étant liés qu’à un seul atome métallique M

Du fait du grand rayon des anions oxygène par rapport aux rayons des cations métalliques, les octaèdres d’oxygène sont très compacts [37, 41, 58]. Dans tous les cas, l’ion métallique (M) ne se situe pas exactement au centre de l’octaèdre mais est déplacé vers l’extérieur de la structure [42, 44c].

Quand un atome de tungstène W (6+), est remplacé par un atome de vanadium V(5+) ou un atome de molybdène Mo(6+), on attend une augmentation de la charge négative sur les atomes de pont liés au vanadium ou au molybdène due à la différence d’ionicité des liaisons métal-oxygène [59]. Toutefois, la proximité des propriétés entre Mo et V conduit à une redistribution de l’énergie potentielle sur l’ensemble de la structure et les atomes d’oxygène liés au vanadium sont vraisemblablement à peine plus chargés que les oxygènes de pont liés au molybdène si la substitution ne dépasse pas deux atomes [60, 61].

Les liaisons M-O<sub>d</sub> présentent un caractère de double liaison [41, 44, 46].

## **2. Structure secondaire : Arrangement cristallographique**

Les hétéopolyanions cristallisent généralement avec un grand nombre de molécules d'eau, variant avec l'acidité de la solution, la température, et le contre-ion [22, 23, 42, 43, 62, 63]. A basse température et faible acidité, des composés hautement hydratés (29-30 H<sub>2</sub>O) sont observés pour les acides [65]. Ces cristaux ne sont pas stables à température ambiante et s'effleurissent rapidement, conduisant à des hydrates à 13-14 H<sub>2</sub>O généralement avec une faible cristallinité due au processus de déshydratation [49].

La structure cristalline des acides H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 6 H<sub>2</sub>O , H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13 H<sub>2</sub>O et H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13 H<sub>2</sub>O montre que, dans l'état hydraté, les anions de Keggin sont régulièrement reliés par un réseau de molécules d'eau, où les ponts hydrogènes effectuent le lien entre les groupements molybdényles ou vanadyles du polyanion et les molécules d'eau. Les protons peuvent être considérés comme localisés dans le réseau des molécules d'eau formant ainsi des entités H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [42, 43, 62, 65-72]. Ces informations structurales ont été depuis largement reprises dans de nombreux articles et revues [22, 23, 26]. Un exemple d'arrangement structural de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 6 H<sub>2</sub>O [70] est donné **figure I-A.2**.

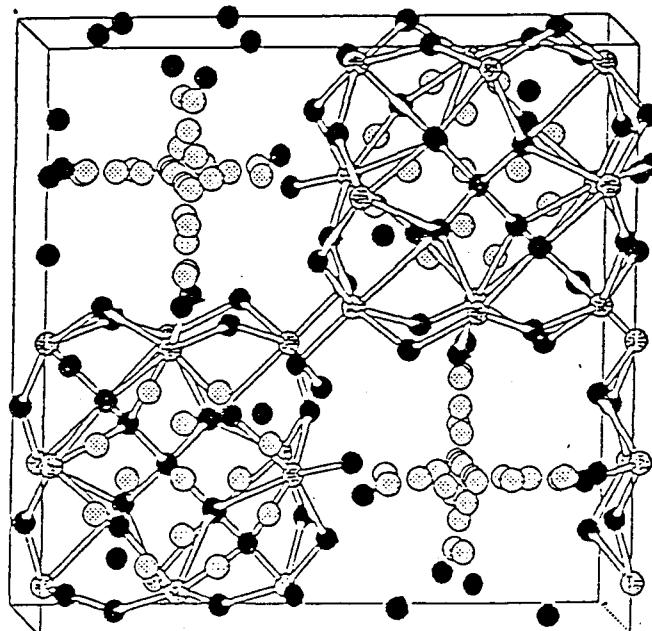
Cependant, suivant le taux d'hydratation des hétéopolyacides la structure secondaire évolue comme l'indiquent les résultats obtenus par diffraction des rayons X et regroupés dans **le tableau I-A.1**.

Cette apparente "flexibilité" de la structure secondaire a conduit Misono à proposer l'existence d'une phase "pseudoliquide" [25, 26, 74]. Ainsi, des molécules polaires comme l'eau, les alcools et les éthers seraient mobiles à l'intérieur de la phase tridimensionnelle, augmentant ou diminuant la distance entre anions.

Cependant cette interprétation ne fait pas l'unanimité de la communauté scientifique. En effet il est difficile d'accepter le simple échange de molécule d'eau par les molécules de

substrat (alcools) sans évolution notable des structures cristallines. De plus, la mobilité apparente des molécules d'eau est due, comme nous l'avons déjà indiqué, à la dynamique des liaisons hydrogènes ion  $H_5O_2^+$  - polyanion, et non à un déplacement des molécules d'eau dans le réseau cristallin comme le montrent les études de conductibilité protonique effectuées sur les acides solides [77].

Nous verrons que cette phase pseudoliquide doit plutôt être attribuée à une absorption de molécules à l'intérieur de micropores formés lors de l'évolution texturale accompagnant les changements de maille cristalline [78].



**Figure I-A.2 : Représentation de la structure secondaire de l'hydrate  $H_3PW_{12}O_{40}, 6 H_2O$  [70]**

Hétéropolyyacide	maille élémentaire	Z	référence
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 30 $\text{H}_2\text{O}$	cubique $a = 23,255(2)$ Å	8	[68]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , 13-14 $\text{H}_2\text{O}$	triclinique $a = 14,10(1)$ Å $\alpha = 112,1(3)^\circ$ $b = 14,13(1)$ Å $\beta = 109,8(3)^\circ$ $c = 13,55(1)$ Å $\gamma = 60,7(3)^\circ$	2	[49, 69]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 21 $\text{H}_2\text{O}$	orthorhombique $a = 20,788(10)$ Å $b = 13,086(3)$ Å $c = 18,879(5)$ Å	4	[71]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 14 $\text{H}_2\text{O}$	triclinique $a = 14,11(3)$ Å $\alpha = 112,04(13)^\circ$ $b = 14,12(2)$ Å $\beta = 109,88(13)^\circ$ $c = 13,55(2)$ Å $\gamma = 60,65(14)^\circ$	2	[49, 73]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$	cubique $a = 12,506(5)$ Å	2	[70]
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , 13 $\text{H}_2\text{O}$	triclinique $a = 14,040(8)$ Å $\alpha = 112,10(6)^\circ$ $b = 14,006(11)$ Å $\beta = 109,58(4)^\circ$ $c = 13,39(1)$ Å $\gamma = 60,72(5)^\circ$	2	[49, 73]
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ "anhydre"	quadratique $a = 13,759(4)$ Å $c = 15,906(6)$ Å	4	[49, 73]

Tableau I-A.1 : Evolution de la structure secondaire des hydrates

A partir des acides, il est possible de synthétiser des sels par substitution partielle des protons ou dans quelques cas particuliers par substitution totale. Dans ce cas, la structure primaire de l'anion de Keggin est conservée [79], alors que la structure tridimensionnelle est différente [42, 80-85].

Toutefois, la composition finale des sels (sels acides ou sels neutres) ne dépend pas du bon vouloir de l'expérimentateur mais du comportement thermodynamique des constituants, en particulier des enthalpies de solvatation des cations, ainsi que de la cinétique des réactions. Le facteur déterminant semble être la solubilité des espèces ainsi formées. Ce point sera souligné dans le paragraphe sur la purification des acides par cristallisation à froid. La variabilité de composition quelquefois observée pour les sels alcalins ( $\text{Na}_x \text{H}_y$  par exemple) tient essentiellement à la possibilité d'existence de solution solide [39a, 86].

Comme nous l'avons vu, les hydrates supérieurs ( $n \geq 13$ ) voient leur système cristallin imposé par le réseau des molécules d'eau et des ions hydroxonium ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) ; le remplacement à faible teneur de ce cation, dont le rayon est voisin de celui de l'ion potassium  $\text{K}^+$  par le sodium permet souvent d'obtenir des sels de composition variable en  $\text{Na}^+$  si  $x < 1$ . Toutefois, très peu d'études ont été menées à ce jour sur ce problème. Il faut donc être prudent et de nombreux solides revendiqués comme ayant une composition donnée en ions alcalins sont souvent des mélanges de microphases. Nous reviendrons plus loin sur ce problème. Nous décrirons ces synthèses dans le chapitre II.

L'intérêt de ces sels est qu'il est possible de modifier par le choix judicieux de la nature et de la quantité du (ou des) cation(s) utilisé(s), l'acidité, la texture, et le pouvoir oxydant si le cation est un ion de transition. C'est le point que nous allons éclaircir maintenant.

### **III- LES COMPORTEMENTS THERMIQUES**

#### **1. Les acides**

L'interprétation du comportement thermique est liée à la définition du type d'eau contenue dans l'hétéopolyacide : l'eau de cristallisation (jusqu'à 30  $\text{H}_2\text{O}$ ) et l'"eau de constitution" (protons réalisant la neutralité de l'hétéopolyacide) [43, 87-90].

Les analyses thermogravimétriques (A.T.G.) permettent de suivre l'évolution de la perte d'eau d'un hétéopolyacide : l'eau de cristallisation s'élimine en dessous de 200°C, alors que

l’“eau de constitution” est évacuée plus tardivement. La perte d’“eau de constitution” se fait bien évidemment après celle de l’eau d’hydratation, c’est à dire après passage par un composé anhydre [49]. Dans ce dernier, les protons ne sont plus solvatés et doivent donc être localisés sur des atomes d’oxygène du polyanion. La facilité de départ de ces protons constitutifs par combinaison avec les oxygènes de la structure primaire est donc en relation avec la force de la liaison O-H, c’est à dire avec le caractère plus ou moins acide (au sens Brönsted) des solides anhydres, soit d’un autre point de vue avec l’électronégativité du métal M.

On attend donc une forte influence de la nature de M sur l’acidité, donc sur la température de départ de l’“eau de constitution”. C’est ce qui est effectivement observé : les composés de tungstène perdant leur “eau de constitution” plus haut que ceux de molybdène (O moins basique).

En revanche, l’influence de l’hétéroatome X ne se manifeste qu’au travers de l’excès de charge négative superficielle, et l’effet est attendu faible. Les composés de P<sup>V</sup> perdant leur eau plus tôt que ceux de Si<sup>IV</sup> ou de Ge<sup>IV</sup> (charge négative résiduelle plus faible dans le cas de P<sup>V</sup> que pour Si<sup>IV</sup>). Toutefois, ces mesures sont en général effectuées en montée dynamique de température et sous flux de gaz, ce qui rend prépondérants les facteurs cinétiques. Comme il est connu [49] que les hétéropolycomposés tungstiques présentent des cinétiques de réactions très lentes comparées à celles des composés molybdiques (au moins d’un facteur 100 pour une réaction d’hydrolyse en solution aqueuse des espèces SiM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>), de nombreux auteurs surestiment manifestement les températures de décomposition des composés tungstiques. Ceci est net dans le cas des acides H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> et H<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> où une étude infrarouge récente a montré la proximité des températures de décomposition [18] lorsque celle-ci est étudiée en régime stationnaire de température (thermostats).

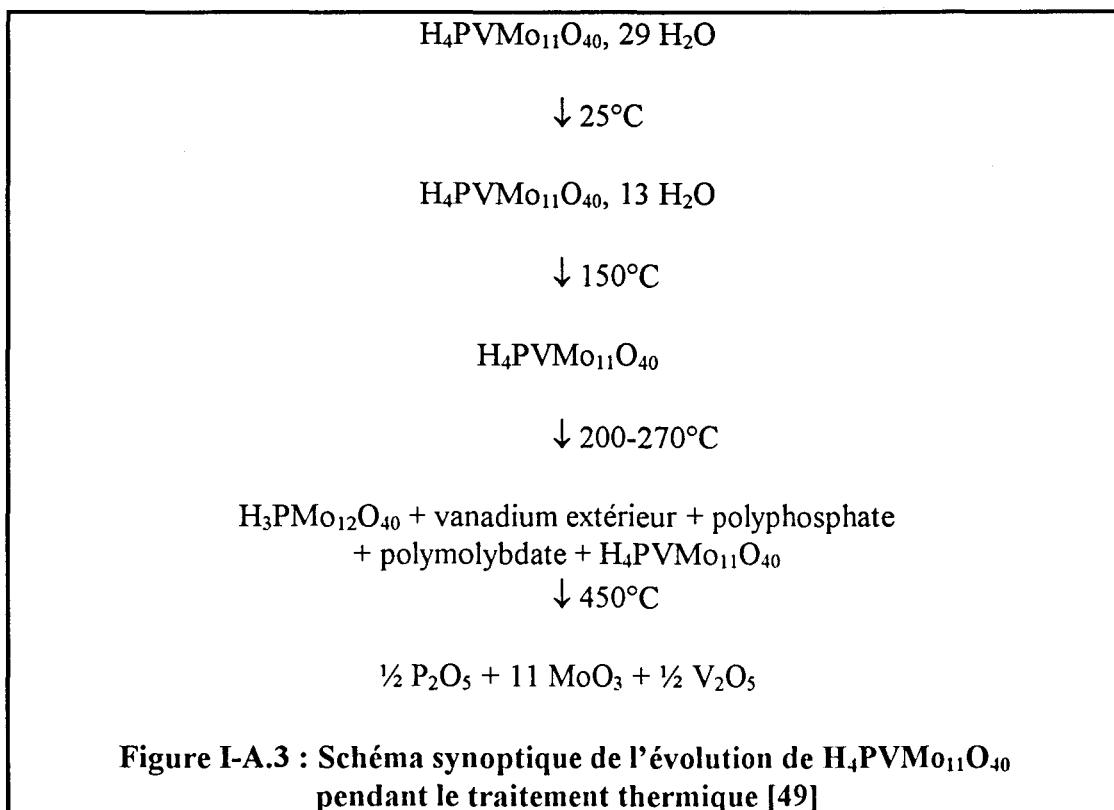
Il importe donc de bien distinguer stabilité thermodynamique et stabilité cinétique dans le domaine de la réactivité. C'est peut-être cet élément qu'il faut privilégier, dans la mesure où un bon catalyseur est peut-être aussi un solide thermodynamiquement instable.

Pour les acides de type H<sub>3+x</sub>PV<sub>x</sub>Mo<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub>, n H<sub>2</sub>O il a été revendiqué que l’hétéropolyacide avec x = 1 est le plus stable de la série [91]. Cependant, l’examen des courbes

ATG et les spectres infrarouge ne confirment pas cette observation, au moins si l'on compare les espèces  $x=0$  et  $x=1$ . Les évolutions de  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  lors d'un traitement thermique ont été beaucoup étudiées par ATG, ATD, DRX, IR etc... [18, 49, 92-95]. Nous développerons ce point dans le chapitre III.

Par diffraction des rayons X ce sont les évolutions de structure qui sont étudiées et entre 300 et 350°C une amorphisation du composé est observée [49]. Par spectroscopie I.R., Fournier et al. [18] ont observé une dégradation partielle de l'échantillon : le vanadium sortirait de la structure anionique dès 200°C et on obtiendrait des mélanges contenant principalement l'ion  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ , des espèces vanadophophates et des polymolybdates.

L'exposition à la vapeur d'eau n'entrainerait qu'un retour partiel à l'état initial. Ce retour est d'autant plus difficile que la température de traitement thermique a été élevée (300-325°C) [18]. Le schéma synoptique de l'évolution de  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  pendant le traitement thermique est donné **figure I-A.3**.



Deux domaines doivent donc être considérés : celui des transformations réversibles en dessous de 250°C et celui des transformations irréversibles avec seulement une possibilité de retour partiel au composé initial ( entre 250 et 350°C) [94].

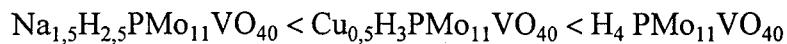
## **2. Les sels**

Du point de vue de leur propriétés thermiques, les sels métalliques semblent pouvoir être classés en deux groupes [25, 81] :

### **2.1. Le groupe A**

Il est constitué de sels de petits cations comme  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces sels peuvent être obtenus avec seulement une substitution partielle des protons ( sels acides ou sels mixtes ). Dans ce cas, comme pour les acides, la structure secondaire évolue avec le degré d'hydratation. Il n'est toutefois pas facile d'établir une comparaison stricte entre les stabilités cinétiques de tous ces sels, les mailles cristallines et souvent même les compositions étant différentes.

Aussi, pour les sels mixtes de l'ion  $(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})^{4-}$ , il a été prétendu sur la base des mesures d'analyses thermiques différentielles que la stabilité évoluait selon la nature du cation suivant la séquence [95] :



Cependant, seul le sel de sodium et l'acide sont des solides isomorphes et dans ce cas, il semble bien que le sel de sodium soit cinétiquement un peu plus stable que l'acide [94, 95].

### **2.2. Le groupe B**

Il est constitué de sels de gros cations comme  $\text{A}^+ = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$ , etc... Contrairement au groupe précédent, il semble difficile de former des sels acides pour l'anion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  : la substitution est totale  $\text{A}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . De même pour l'anion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ , il

semble que  $A_3HPMo_{11}VO_{40}$  soit principalement formé. Ceci s'explique par la meilleure compacité des structures des sels neutres dans ce cas.

Le cation occupe la place des ions ( $H_5O_2^+$ ). Ces sels cristallisent donc sans eau d'hydratation ni eau de constitution. De ce fait, leur structure secondaire est stabilisée. Ils sont isotopes de l'hexahydrate de l'acide 12-tungstophosphorique, et une représentation de leur maille est donnée sur la figure I-A.4. Les paramètres de la maille cubique varient avec la taille du cation associé comme l'indiquent les résultats regroupés dans le tableau I-A.2 :

Composé	diamètre du cation ( $\text{\AA}$ )	paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	références
$K_3PMo_{12}O_{40}$	2.66	11.62	[94, 96]
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	2.86	11.64	[94, 96]
$Cs_3 PMo_{12}O_{40}$	3.34	11.82	[94, 97]

Tableau I-A.2 : Différents paramètres pour les sels de  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$

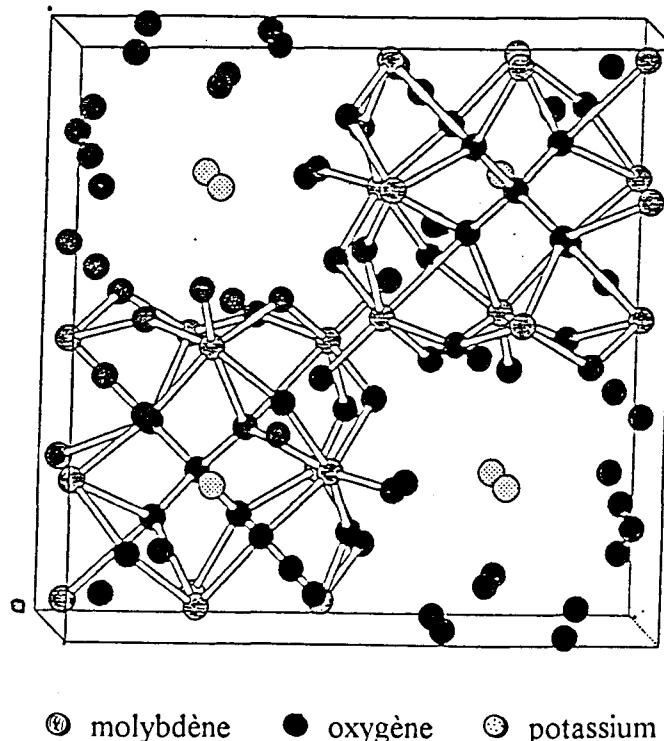


Figure I-A.4 : Représentation de la maille cristalline  
du sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$

La stabilisation de la structure secondaire est mise en évidence par la stabilisation thermique. C'est le cas pour  $H_3PMo_{12}O_{40}$  lorsque l'on remplace les protons par des cations monovalents tels que  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$  [98].

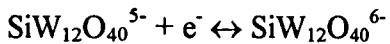
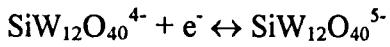
D'autre part, certains brevets revendiquent une stabilisation d'hétéopolyacides par formation d'une phase de symétrie cubique isotype de celle de l'hexahydrate 12-tungstophosphorique. Cette phase serait favorable pour la formation d'acide méthacrylique à partir de méthacroléine [99] ou d'acide isobutyrique [100]. La stabilité des performances de ces acides, synthétisés à partir de sels d'ammonium, d'alkylammonium ou de pyridinium calcinés sous azote puis sous air, serait attribuable à une meilleure stabilité thermique [99, 100]. Toutefois, ces résultats n'ont pas encore été totalement confirmés par les équipes constituant le groupement scientifique, bien que les résultats des travaux de P. Courtine et *al.* aillent dans ce sens.

## **IV- LES PROPRIETES ACIDES**

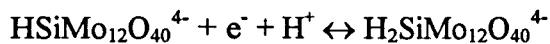
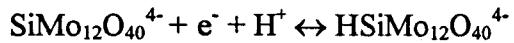
### **1. Les acides**

La plus importante des propriétés des hétéopolyanions est la faible densité de charge à la surface de l'anion de Keggin. Comme il n'y a pratiquement pas de localisation de charges, les protons subissent une faible attraction de l'anion et il en résulte une forte acidité de Brönsted due à la présence des protons hydratés dans le solide [23, 26a, 30, 39b, 46, 101]. Ainsi en solution aqueuse, les composés sont complètement dissociés.

Par échange d'électrons (réduction d'un ou plusieurs atomes de molybdène de la structure primaire), la charge superficielle globale augmente légèrement. La raison en est la grande mobilité électronique due au "hopping" entre centres métalliques [44d, 102-107]. La basicité de l'ion augmente et la protonation devient plus facile, elle dépend évidemment de la force initiale de l'ion non réduit, et l'on peut par exemple réduire réversiblement par étapes monoélectroniques l'ion  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$  jusqu'au stade de deux électrons sans protonation [108].



Il n'en est pas de même de l'ion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  qui échange électrons et protons simultanément.



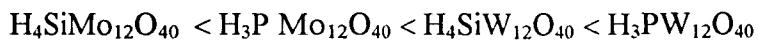
Dans ce dernier cas, si le milieu est suffisamment acide, l'espèce  $\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  n'est pas stable et se dismute [109].



C'est une des différences majeures entre composés de molybdène et de tungstène. Ces derniers acceptent des échanges monoélectroniques à tout pH ; les premiers seulement en milieu basique à un pH toujours supérieur au pH de stabilité de l'anion non réduit. A l'état réduit, la basicité de l'anion augmente. Il a ainsi une tendance à se protoner [22, 44e, 110].

L'acidité des hétéropolyanions non réduits est significativement plus forte que celle des acides minéraux ordinaires tels que  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$ , ce qui en fait des candidats potentiellement attractifs pour des réactions catalysées acide-base (estérification, alkylation...). Bien que plus chers que les acides minéraux ordinaires, ils ont néanmoins l'avantage d'être non-volatils, peu odorants et plus facilement conditionnables [33, 46, 111].

L'acidité dépend peu de la nature de l'hétéroatome et beaucoup plus de celle du métal comme il a déjà été signalé précédemment. L'acidité des hétéropolyacides cristallisés déterminée par thermo-désorption de pyridine ou d'ammoniac évoluerait dans le sens :



Ceci est en accord avec un certain nombre d'auteurs qui discutent les différences d'acidité dans les acides molybdiques et dans les acides tungstiques [23, 98, 112, 113]. Toutefois, ces raisonnements restent qualificatifs et la détermination des forces acides des solides par adsorption d'une base (ammoniac ou pyridine) doit être appréciée avec beaucoup de précautions car il est difficile d'éviter une réaction d'hydrolyse partielle de l'anion, même à l'état solide [114]. De même, le vanadium étant moins électronégatif que le molybdène ou le tungstène, l'acidité diminue quand l'atome métallique de molybdène ou de tungstène est remplacé par un atome de vanadium [23, 25].

## 2. Les sels

La nature et le taux de substitution du contre-ion ont aussi une influence importante sur l'acidité du solide. En effet, le remplacement de protons solvatés  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , acide de Brönsted fort, par un cation moins acide doit diminuer l'acidité globale du solide, au moins en terme de sites accessibles. L'acidité des sels s'apprécie donc d'une double façon : par le degré de remplacement des protons par le cation métallique d'une part, et par le degré d'acidité intrinsèque du cation métallique hydraté d'autre part.

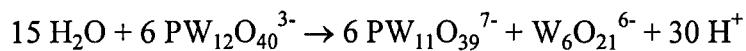
Ainsi, l'ion  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  est-il moins acide que l'ion  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ou que l'ion  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  eux mêmes moins acides que les cations de type  $\text{MoO}_2^{4+}$  [57b]. On attend ainsi un comportement plus acide pour le solide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$  que pour le solide  $\text{Cu}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 13\text{-}14 \text{ H}_2\text{O}$  (s'il existait) lui-même moins acide que le sel  $\text{CuH}_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ .

Cependant, il a été signalé qu'une augmentation de la quantité de cuivre par rapport à 0,5  $\text{Cu}^{2+}$ , entraînerait l'apparition d'une acidité plus forte. Ceci signifierait qu'un ajout de cuivre par rapport à des compositions de type solution solide, ne conduit pas à la formation de sels "mieux neutralisés" mais à une ségrégation de phases dont une au moins constituée d'agrégats d'oxyde CuO sur lesquels s'implante la phase acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Le nombre de sites de Brönsted apparents devient alors plus important que ce qui est attendu. Il en est de même de la prétendue acidité des sels neutres [115] dont nous verrons qu'elle est

essentiellement due à la méthode de préparation, soit par défaut de lavage, ce qui est le cas le plus fréquent, soit par polarisation d'une eau physisorbée microporeuse.

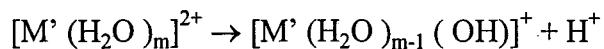
Cinq points sont ainsi habituellement retenus afin d'expliquer l'acidité des sels [25, 29] :

1. La présence de protons dans les sels acides
2. Une hydrolyse partielle en surface des solides qui aboutit à la formation de protons



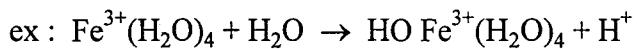
*N.B. : Les auteurs écrivent habituellement cette réaction en libérant  $6\text{H}^+$  et l'ion tungstène  $\text{WO}_4^{2-}$  base très forte incompatible avec la présence d'acide de Brönsted fort.*

3. Une dissociation acide de l'eau liée à l'ion métallique  $\text{M}'$



Puis deux autres phénomènes liés à la nature de la réaction considérée :

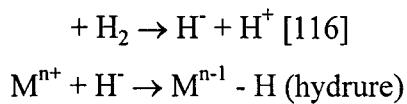
4. Une acidité de Lewis associée aux ions métalliques partiellement déshydratés qui peut générer une acidité de Brönsted par dissociation d'une molécule polaire protique du milieu réactionnel (alcool, eau...):



5. Une réduction des cations métalliques par l'hydrogène ou un substrat hydrogéné fortement réducteur (alcan) libérant des ions  $\text{H}^+$  par dissociation hétérolytique :



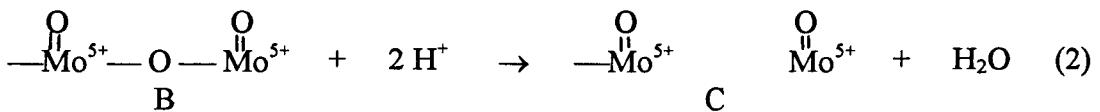
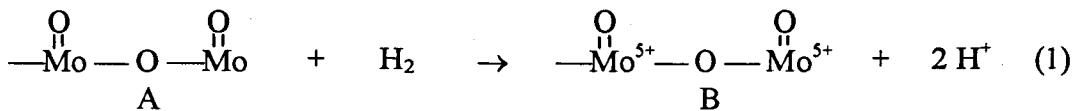
ou simplement intervention d'une lacune anionique



## V- LES PROPRIETES D'OXYDO-REDUCTION

La réduction des hétéopolyanions en solution a été largement étudiée par les méthodes électrochimiques [39, 44d, 108, 117, 118]. En revanche, l'étude des propriétés d'oxydo-réduction sur les composés solides d'hétéopolyanions reste limitée. Ainsi Misono *et al.* ont

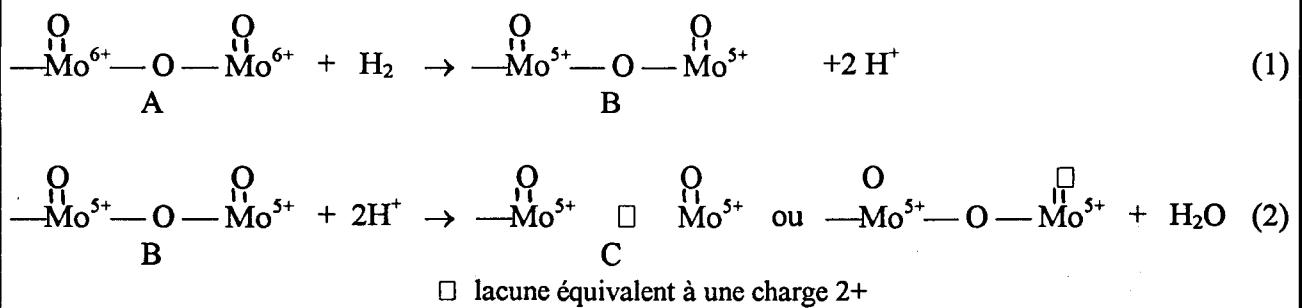
étudié la réduction de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  par le dihydrogène et sa réoxydation par le dioxygène [119, 120]. La mesure de la consommation d'hydrogène ou d'oxygène et la formation d'eau, leur suggère un mécanisme représenté par les équations suivantes (voir **figure I-A.5**) :



**Figure I-A.5 : Mécanisme de réduction de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  par le dihydrogène proposé par Misono [119, 120]**

La première étape de ce mécanisme est la conversion de l'hydrogène moléculaire en protons et électrons. Ces derniers sont captés par l'anion, provoquant la réduction d'atomes  $\text{Mo}^{6+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$ , la structure de l'anion ne changeant pas à ce stade. Dans la seconde étape, les protons réagissent avec un atome d'oxygène de l'anion pour former une molécule d'eau et une vacance d'oxygène. Deux cycles d'oxydo-réduction existent car l'étape globale de réduction se fait en deux étapes.

Contrairement au schéma original de Misono [120], le schéma reproduit par Ono [29] souffre de graves incohérences puisque la réduction est supposée se faire selon une étape monoélectronique libérant un proton, alors que nous avons signalé que, en présence de protons (cas des acides) [109] ou d'ions polarisants, les composés du molybdène se réduisent par étapes biélectroniques avec apparition de deux acidités faibles. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu le schéma de Misono en le modifiant pour respecter les bilans réactionnels et le comportement redox classique (voir **figure I-A.6**).



**Figure I-A.6 : Modification du schéma de Misono du mécanisme de réduction de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  par le dihydrogène**

Dans ce schéma modifié, l'apparition d'acidités faibles liées à la protonation des atomes d'oxygène permet facilement l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'une lacune au voisinage des atomes de  $\text{Mo}^{5+}$  formés par changement de géométrie de ces derniers.



Durant la réoxydation, une molécule d'eau est évacuée pour l'étape  $\text{B} \rightarrow \text{A}$ , mais pas pour l'étape  $\text{C} \rightarrow \text{A}$ . Après réduction par deux électrons par anion à  $250^\circ\text{C}$ , B et C seraient présents dans des proportions équivalentes. A plus haute température, la réduction favoriserait la formation de C mais une réduction plus poussée (5 électrons par anion) rendrait le processus irréversible. Si l'on accepte le fait que la réduction peut conduire au stade de six électrons, il est connu qu'à ce stade les hétéopolyacides réduits se transforment irréversiblement en complexes renfermant trois atomes métalliques au degré de réduction  $\text{M}^{4+}$ . Ces complexes deviennent alors très difficiles à réoxyder [44e]. Un schéma similaire a été proposé par Tsuneki *et al.* [121] sur la base d'expériences d'échange  $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ .

Toutefois, de telles mesures ne permettent pas de rendre compte en terme de potentiels thermodynamiques de la force oxydante des solides testés et s'il est logique de penser que les propriétés oxydantes des hétéopolycomposés dépendent à la fois de la nature des hétéroatomes, des contre-ions et de l'atome central, peu de preuves expérimentales sûres sont apportées.

## **1. L'atome central**

L'atome central influence le potentiel redox du fait du changement de charge de l'hétéropolyanion. Plus élevée sera la charge négative du polyanion, plus faible sera le potentiel d'oxydation comme cela peut être mesuré par polarographie sur électrode à goutte de mercure ou sur électrode de platine en solution [44f, 89]. Ainsi l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  est-il plus réductible que l'anion  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  comme le montrent les valeurs des potentiels de  $\frac{1}{2}$  vagues des échanges  $0 \leftrightarrow \text{II}$ ,  $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$  et  $\text{IV} \leftrightarrow \text{VI}$  en milieu  $\text{HClO}_4$  0,5M (les chiffres romains distinguent le nombre d'électrons échangés). Ceci s'explique aisément si l'on sait que les anions de Keggin, globalement faiblement chargés sont peu ou pas solvatés. Ainsi l'enthalpie libre d'échange électronique à une électrode métallique dépend-il directement de la barrière coulombienne à franchir pour introduire l'électron dans les orbitales vides du métal.

## **2. Atomes métalliques**

Il est maintenant généralement admis que le pouvoir oxydant des solides décroît en fonction du métal périphérique dans le sens des potentiels redox standard en solution :  $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$  [22]. Ainsi, le remplacement d'un atome de tungstène par un atome de molybdène ou de vanadium conduit à l'apparition en polarographie d'un échange électronique réversible lié à l'atome substituant (Mo ou V), au moins pour les premiers stades de réduction [86].

## **3. Le contre-cation**

Nous pouvons classer les contre-cations utilisés en deux catégories en ce qui concerne les propriétés d'oxydo-réduction :

### **3.1. les contre-cations réductibles**

Ils peuvent jouer un rôle dans la catalyse redox. Parmi les cations réductibles, les ions des métaux de transition ont été largement étudiés. Leur action est variable en fonction de leur nature et de leur teneur.

Ainsi Echigoya et *al.* ou Ai [5, 123] ont prétendu que la réduction affecte principalement le cation métallique ( $\text{Ni}^{2+}$  par ex) dans les sels correspondants. Une corrélation pourrait alors être établie entre électronégativité des cations et réductibilité du solide. Toutefois, il faut rester critique vis à vis de ces concepts un peu simplistes car l'échange électronique est en principe un phénomène réversible pour le polyanion, irréversible pour le cation métallique.

Par ailleurs, la réduction du cation métallique entraîne une diminution de la charge cationique qui doit alors être compensée par d'autres charges positives (protons par exemple). Enfin, les couples  $\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}^{(\text{n}-2)+}$  ou  $\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}^{(\text{n}-1)+}$  (ex  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$  ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ...) sont souvent plus réducteurs que les couples  $(\text{HPA})^{\text{x}-}/\text{HPA}^{(\text{x}+1)-}$  et l'on attend alors un échange électronique interne au sein du solide.

Le résultat de ces effets est souvent une démixtion de phase. C'est en particulier le cas d'ions de type  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  où la réduction en solution fait apparaître des centres  $\text{V}^{4+}$  immédiatement suivie d'une décomposition de l'anion. Il en serait de même de la réduction à l'état solide qui conduirait à un mélange de phases dont une au moins constituée d'un sel de vanadyle de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . De ce point de vue la spécificité des cations semble tenir essentiellement à des raisons cinétiques. Ce phénomène devient alors prépondérant au niveau de la réoxydabilité, puisque ces réactions (réduction par  $\text{H}_2$  ou oxydation par  $\text{O}_2$  par exemple) sont des réactions hétérogènes qui impliquent elles-mêmes des activations [124].

### **3.2. les contre-cations non réductibles**

D'une manière générale ils ne participent pas directement au mécanisme d'oxydo-réduction. Il s'agit principalement : des alcalins et alcalino-terreux, des ions ammonium, alkylammonium ou pyridium et de l'ion vanadyle. En revanche, par leur influence sur les propriétés acido-basiques les contre-ions non réductibles peuvent influer sur le processus d'échange redox de la même façon que le pH en phase liquide. Un sel neutre d'un cation polarisant de type  $\text{Li}^+$  conserve un comportement "acide" et l'on attend des échanges bi-électroniques au niveau des atomes de molybdène d'un ion de type  $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}^{\text{n}+}$ . En revanche, un sel non polarisant de type  $\text{Cs}^+$  présente un caractère plutôt basique et l'on attend des

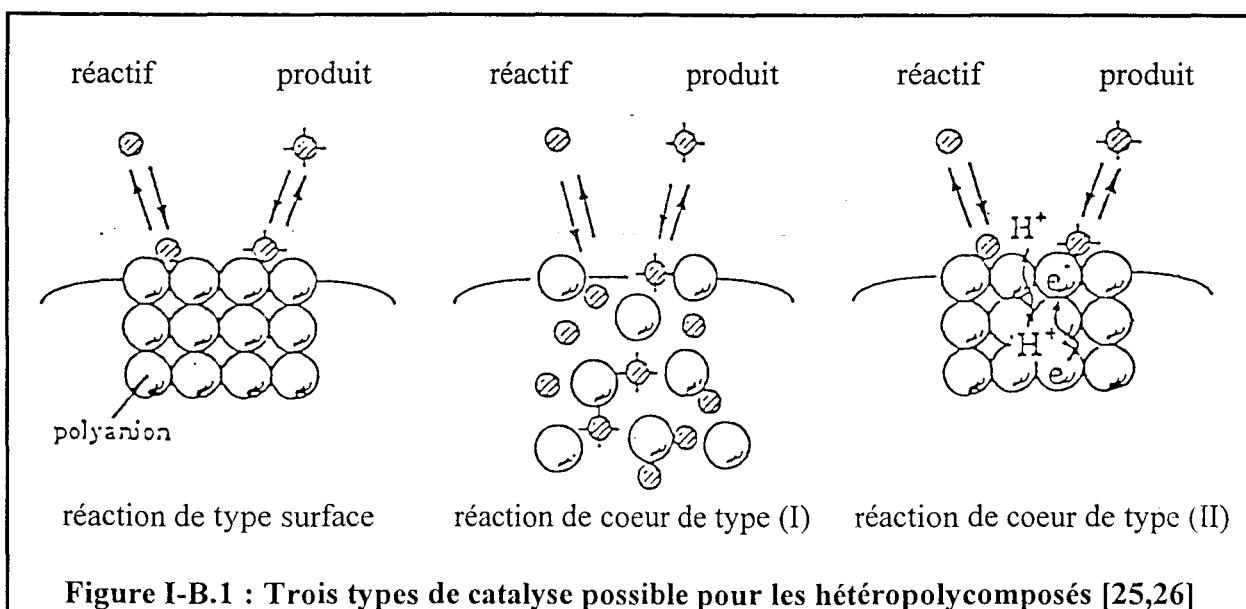
échanges monoélectroniques successifs, pour des potentiels oxydoréducteurs souvent séparés de plus de 200 mV. Ceci peut être une raison d'effet sur la sélectivité.

## B - LA REACTIVITE

Bien que les hétéopolyacides de type Keggin soient encore peu utilisés à l'échelle de la production industrielle tant en catalyse homogène qu'hétérogène, leurs propriétés acides et d'oxydo-réduction leur confèrent a priori un caractère multifonctionnel largement exploité dans de nombreuses réactions d'intérêt industriel comme l'attestent de nombreux brevets déposés. Plusieurs revues générales font le bilan de ces applications [26, 31, 35]. Le mode d'action de ces catalyseurs en catalyse hétérogène suscite encore de nombreuses controverses. Nous rappelons ici quelques uns des nombreux modèles proposés, le plus souvent par les chercheurs japonais.

### I- MODELE DE MISONO

Certains auteurs suggèrent que l'action d'un solide catalytique varie suivant les réactifs et les conditions opératoires. Misono [25, 26] a proposé de classer les réactions solides / gaz en trois familles (voir **figure I-B.1**) :



- Les réactions de surface où seules les couches externes du catalyseur sont impliquées. La surface spécifique est alors un facteur déterminant de l'activité dans ce type de réaction.

- Les réactions de coeur de type I où les réactifs diffusent dans la masse du catalyseur et y sont absorbés. L'auteur suggère la formation d'une phase «pseudo-liquide» où les réactifs «baignent» le solide.

-Les réactions de coeur de type II où seules les entités de petite taille (électron, proton) migrent au sein du catalyseur. La réaction a lieu en surface mais toute la masse du catalyseur y participe à travers le couplage électron-proton.

Misono propose de classer la déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique dans cette troisième famille.

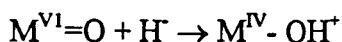
## **II- PARTICIPATION DES OXYGENES DU RESEAU**

Pour de nombreux auteurs, les oxygènes du réseau participent au mécanisme oxydo-réducteur [3, 125-127]. Cependant des désaccords existent sur la nature des atomes d'oxygène impliqués.

Echigoya et al. [121] pensent avoir mis en évidence, par cycles de réduction par l'hydrogène suivis de réoxydation par l'oxygène 18, la participation des atomes d'oxygène de pont du polyanion dans le mécanisme d'oxydoréduction pour des phosphomolybdates d'argent. Toutefois, des résultats récents ont montré qu'activés thermiquement à la température de réaction, des composés du molybdène échangent rapidement tous les oxygènes du polyanion à l'exception des atomes liés au tétraèdre central [128]. De telles expériences n'apportent donc pas de preuves réelles du mécanisme réactionnel.

C. Feumi-Jantou [73] signale à partir d'observations par spectroscopie infrarouge la consommation des oxygènes de pont lors de la réduction de l'acide phosphomolybdique sous atmosphère réductrice d'acide isobutyrique dès 280° C. Cependant, dans le cas des HPA du molybdène, la réduction de l'anion au delà de deux électrons s'accompagne d'une modification du spectre infrarouge sans qu'il soit nécessaire de faire participer les oxygènes du réseau comme l'a récemment montré une étude vibrationnelle sur les ions réduits réversiblement électrochimiquement [107].

Echigoya et C. Feumi-Jantou suggèrent que les oxygènes de pont Mo-O<sub>c</sub>-Mo (liaison entre les groupements trimétalliques) sont préférentiellement impliqués et qu'ils sont donc les principaux sites actifs pour la déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Ceci est en désaccord avec le modèle de mécanisme réactionnel proposé par Otake et Onoda [129] (voir figure I-B.2) puis repris par Emig *et al.* [4] qui met en jeu les atomes terminaux portés par les atomes de molybdène. Dans ce modèle, le proton en  $\alpha$  du groupe carboxylique est soumis à l'attaque nucléophile d'un atome d'oxygène terminal. La charge négative créée sur cet atome de carbone entraîne la formation d'une double liaison C=C et la formation d'un hydrure. Le doublet électronique de l'hydrure est transféré à un atome M suivant la réaction :



Cette réaction d'échange fait intervenir la formation d'un centre Mo<sup>IV</sup> dont on sait qu'il n'est pas obtenu si le degré de réduction de l'hétéopolyacide est inférieur à six électrons. La formation de deux Mo<sup>V</sup> par deux transferts monoélectroniques concertés ( $2 Mo^{VI} + 2e^- \rightarrow 2 Mo^V$ ) semble plus probable qu'une réduction  $Mo^{VI} + 2e^- \rightarrow Mo^{IV}$ .

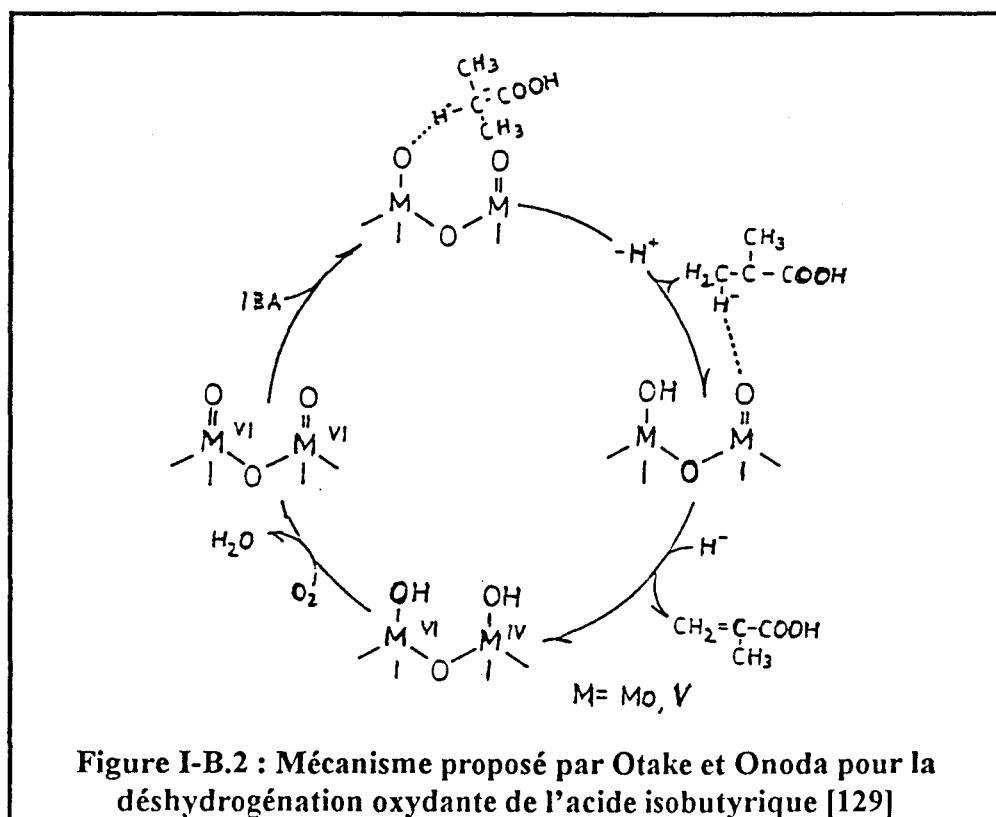


Figure I-B.2 : Mécanisme proposé par Otake et Onoda pour la déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique [129]

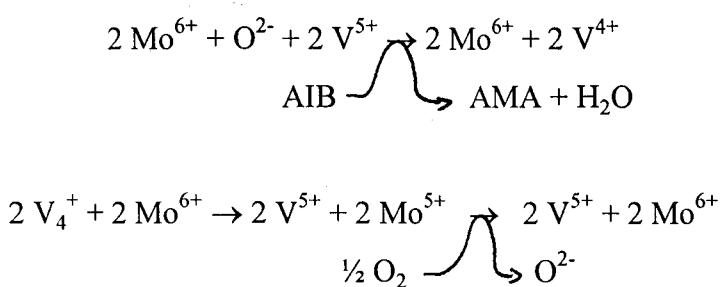
Toutefois ceci implique alors deux atomes de molybdène voisins et l'accès de l'hydrure à une lacune d'oxygène plutôt localisée entre les deux atomes de molybdène comme ceci a été proposé par L. Duhamel et *al.* dans le cas de l'activation des alcanes [116].

### III- ROLE DU METAL CONSTITUANT

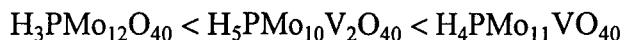
Akimoto *et al.* [130] ont étudié l'influence de la nature de l'atome métallique sur la réactivité des hétéropolyanions pour l'ODH de l'AIB en AMA en remplaçant par exemple le molybdène par le tungstène ou le vanadium.

Ils attribuent l'activité du catalyseur à la formation de lacunes d'oxygène, créées par la rupture des liaisons  $\text{Mo}^{6+}=\text{O}$  ou  $\text{Mo}^{6+}-\text{O}-\text{Mo}^{6+}$ . Le remplacement des atomes de Mo par des atomes de W diminuerait la quantité de sites actifs car la liaison W-O se rompt plus difficilement ce qui expliquerait l'activité négligeable de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  dans la réaction d'ODH. Cette remarque est assez triviale puisque nous avons déjà signalé que la liaison W-O est plus covalente que la liaison Mo-O. Les hétéropolyacides tungstiques ont donc un comportement essentiellement acide. Par ailleurs, les états d vacants du molybdène sont plus facilement accessibles que ceux du tungstène et les composés de molybdène sont attendus plus oxydants que ceux de tungstène.

En revanche le remplacement du molybdène par le vanadium n'aurait pas de telles conséquences. Akimoto *et al* attribuent en effet un rôle particulier à l'atome de vanadium : celui de réservoir d'électrons. Les cycles de réduction-réoxydation du catalyseur peuvent alors s'écrire dans ce modèle de la façon suivante :



Si la première étape peut se comprendre, en revanche le transfert interne V<sup>4+</sup> / Mo<sup>6+</sup> semble complètement irréaliste si on considère les couples redox V<sup>5+</sup> / V<sup>4+</sup> et Mo<sup>6+</sup> / Mo<sup>5+</sup> dans l'hétéropolyacide. Un tel processus nécessiterait le déplacement du potentiel du couple V<sup>5+</sup> / V<sup>4+</sup> par complexation avec un ligand donneur d'électrons, ce qui n'est pas suggéré par ces auteurs. Dans cette étude, les auteurs indiquent que la vitesse de réduction du catalyseur (étape limitante selon eux) par l'acide isobutyrique croît suivant la séquence :



Ainsi, le remplacement d'un seul atome de molybdène par du vanadium serait la stoechiométrie la plus favorable.

Cependant, dans l'unité de Keggin précédemment décrite, le vanadium occupe le centre d'un octaèdre d'oxygène et sa réduction est difficilement envisageable : la formation d'une lacune d'oxygène entraînerait une certaine instabilité au sein de l'unité de Keggin. Ainsi, des études infrarouge [18, 49, 131], et une étude RMN solide <sup>51</sup>V [19, 132] réalisées sur des échantillons de H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> traités à 320°C sous atmosphère contrôlée d'air sec ou sur des échantillons après test, suggèrent fortement la sortie du vanadium des unités de Keggin, ces dernières se recombinant alors partiellement sous forme de (PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>.

De plus, l'examen des potentiels redox en solution, des couples V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup> et Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup>(HPA) rend bien improbable la possibilité d'une réaction d'échange V<sup>4+</sup> + Mo<sup>6+</sup> → Mo<sup>5+</sup> + V<sup>5+</sup> et le solide devrait alors accumuler les électrons, ce qui pourrait être la raison des désactivations rapides observées sur ces catalyseurs. Il est plus probable que l'oxygène moléculaire réoxyde les centres V<sup>4+</sup>. Ceci nécessite au préalable l'activation de l'oxygène par des cations métalliques appropriés, ce pourrait être le rôle de ions Cu<sup>2+</sup> [124a].

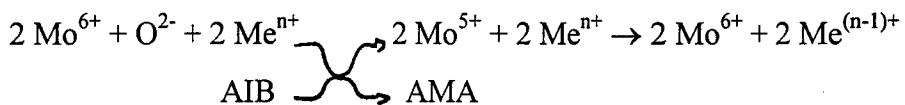
En résumé, l'influence de l'atome métallique sur le pouvoir oxydant n'est en général pas contestée, ce qui est une constatation assez triviale. La substitution des atomes de molybdène est défavorable dans le cas du tungstène alors qu'elle est favorable dans le cas du vanadium et optimale pour une seule substitution. Il faut vraisemblablement considérer dans cet effet optimal de monosubstitution que seul cet anion précurseur est obtenu pur et que les prétendus

ions polysubstitués ( $x = 2, 3, 4\dots$ ) sont en fait des mélanges complexes à ce jour non identifiés comme le démontre la RMN  $^{31}\text{P}$  [133], ce qui rend difficiles les hypothèses structurales.

## IV- ROLE DU CONTRE-ION

### 1. Les contre-ions réductibles

Ils pourraient jouer un rôle en catalyse d'oxydo-réduction. Akimoto *et al.* [5] proposent que les électrons initialement captés par les atomes de Mo<sup>VI</sup> dans l'étape primaire soient ensuite transférés sur le cation métallique lorsque celui-ci possède un potentiel redox plus élevé que celui du couple Mo<sup>VI</sup>/Mo<sup>V</sup> dans l'hétéropolycomposé (ce qui n'est pas le cas des ions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>...). Ainsi un mécanisme de réduction des sels neutres de  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  substitués par des métaux de transition pourrait être écrit comme suit dans ce modèle [5] :



où  $\text{Me}^{n+}$  est le cation réductible.

Ainsi, le cation métallique agirait comme le vanadium en tant que réservoir d'électrons.

Par ailleurs, une étude menée sur les sels de cuivre  $\text{Cu}_x\text{H}_{4-2x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5; 1$ ) a montré que les meilleures performances sont obtenues sur le sel de formulation  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  [95, 132, 134]. Le degré de substitution par un contre-ion semble donc un facteur déterminant pour les propriétés oxydo-réductrices du catalyseur. Ceci s'explique si l'on se souvient que l'ajout d'un excès de cation substituant conduit sans aucun doute à des mélanges polyphasiques.

## **2. Les contre-ions non réductibles**

Ils ne participent probablement pas au mécanisme d'oxydo-réduction. C'est le cas principalement des métaux alcalins et de l'ion ammonium. Leur rôle au niveau de la catalyse semble être de modifier les propriétés structurales et texturales des catalyseurs, et ainsi, les propriétés d'adsorption de réactifs.

Les acides ou les sels mixtes formés par le remplacement partiel des protons par des cations de petite taille ont la particularité d'être solubles dans l'eau et les solvants polaires [39c, 43, 44g]. Par conséquent, ils absorbent facilement les molécules polaires à l'état solide. Leur forte activité pour la réaction de déshydrogénération oxydante malgré leur faible surface spécifique ( $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été attribuée à un mode d'action du catalyseur de type réaction de coeur [25, 26] (voir **Figure I-B.1**).

En revanche, les sels de gros cations (ion ammonium ou métaux alcalins) d'hétéropolyanions sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau et les solvants polaires : leurs propriétés d'absorption sont donc totalement différentes. Ils présentent l'avantage d'avoir une grande aire spécifique pouvant atteindre  $100 \text{ à } 200 \text{ m}^2/\text{g}$  [126, 127, 135-138] ce qui augmente le nombre ou tout au moins l'accessibilité des sites actifs en catalyse. Cependant il faut noter que les performances revendiquées par ces catalyseurs pour la réaction d'ODH donnent lieu à de profondes variantes suivant les auteurs [94, 126, 130, 139]. De tels désaccords ne peuvent s'expliquer que par la sensibilité de ces composés au mode de préparation d'une part et aux conditions des tests catalytiques d'autre part.

## **V- ROLE DE L'EAU**

D'un point de vue mécanistique, l'eau a un rôle très important. En effet, elle modifie les propriétés d'adsorption des réactifs sur le catalyseur. D'après Emig *et al.* [4, 140], l'eau permet d'augmenter le nombres de sites accessibles car elle accélère la désorption de l'AMA produit de la réaction. Cependant en trop grande quantité, Emig *et al.* [4, 140] et Ernst *et al.* [3, 125] s'accordent à proposer qu'elle inhibe la réaction en désorbant le réactif du site avant qu'il n'ait le temps de réagir.

Ainsi en raison de ces rôles antagonistes, une valeur optimale de la concentration en eau est prévisible. Otake et Onoda [129] préconisent de se placer dans les conditions suivantes : AIB / O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O (1 / 1-2 / 1-3). V. Ernst [125] a pu vérifier par une étude cinétique que ce sont les conditions les plus favorables pour la réaction dans le cas des hétéopolycomposés.

Lorsque le catalyseur est soluble, ce qui est le cas des hétéopolyacides et des sels mixtes de petits cations, il n'est pas exclu qu'il y ait un phénomène d'entraînement à la vapeur d'une partie du catalyseur au cours de la réaction. Ceci pourrait expliquer la perte de molybdène des catalyseurs par entraînement d'"*acides molybdiques*" issus de la décomposition, en surface du solide, du polyacide.

## **VI- CATALYSEURS SUPPORTES**

Deux éléments ont motivé l'étude d'hétéopolyacides supportés. D'une part la volonté de stabiliser thermiquement la phase active afin d'améliorer la stabilité des performances en réactivité; d'autre part le moyen d'augmenter la tenue mécanique de l'hétéopolyacide pour la mise en forme du catalyseur industriel (extrudés, grains, pastilles,...). C'est la raison pour laquelle l'influence des supports a été largement étudiée. La réactivité catalytique des hétéopolyacides dépend de la nature du support, du taux de dépôt de l'hétéopolyacide, des conditions de prétraitements,... De profonds désaccords subsistent dans la littérature concernant l'effet des propriétés d'acido-basité du support sur la stabilisation de l'hétéopolyacide.

Certains auteurs préconisent l'utilisation de supports neutres ou acides tels que la silice [141-147], le charbon actif [148, 149], les résines échangeuses d'ions acides [150], ... et déconseillent l'utilisation de supports basiques comme l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO qui décomposeraient l'hétéopolyacide [151]. Cependant, des travaux récents sur la conversion du méthanol semblent établir sans ambiguïté le rôle déstabilisant des silices de grandes aires spécifiques [152-160].

D'autres auteurs proposent l'utilisation de sels alcalins ou d'ammonium d'hétéopolyanions comme supports [161, 162]. Ces composés neutres ou basiques

stabiliseraient thermiquement l'hétéopolyacide déposé par la formation d'une couche épitaxiale isostructurale du support (maille cubique); et ceci se traduirait par une stabilisation des performances en réactivité.

C. Desquilles [164] propose également d'évoquer le rôle de «source de molybdène» de ces sels. Ceci limiterait la désactivation des hétéopolyacides par départ des atomes de molybdène sous forme de  $\text{MoO}_x$  volatils mise en évidence par Emig *et al* [140].

## **C - ORIENTATION DE LA RECHERCHE**

Il ressort de cette synthèse bibliographique non exhaustive que la formulation la plus favorable pour la réaction de déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique correspond globalement à la composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  qui est effectivement retenue à l'issue du groupement scientifique. C'est ce solide que nous testerons. Notre objectif étant d'augmenter la stabilité des performances du catalyseur, nous avons retenu deux axes de recherche : d'une part le dépôt de ce catalyseur sur des sels alcalins de l'acide phosphomolybdique aux caractéristiques texturales très différentes pour comprendre mieux l'effet de support, d'autre part la synthèse à partir de sels d'ammonium ou de sels "mixtes" ammonium-césium du catalyseur obtenu après ajout d'atomes de cuivre et de vanadium pour obtenir une stoechiométrie correspondant à la formule  $\text{Cu}_{0,5}\text{M}'_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ,  $\text{M}'$  étant l'ammonium, le césium ou le proton (ou un mélange des cations). Ces solides ont été préparés par le C.R.D.E..

Ces catalyseurs ont été testés au C.R.D.E. et à l'U.T.C. afin de déterminer leur réactivité catalytique pour la déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Afin de caractériser le catalyseur dans des conditions proches de celles de la réaction, une étude «*in situ*» n'étant pas réalisable, nous avons suivi, en fonction du traitement thermique, ses évolutions sous atmosphère contrôlée sur les plans textural et spectroscopique.

*Chapitre I : Partie bibliographique*

**Bibliographie du chapitre I**

- [1] P. Mars, D.W. van Krevelen, Spec. suppl. to Chem. Eng. Sci., **3**, 41 (1954)
- [2] J.E. Germain, J. Chim. Phys., **70**, 1048 (1973)
- [3] V. Ernst, Y. Barbaux and P. Courtine, Catalysis Today, **1**, 167-180 (1987)
- [4] K. Kürzinger, G. Emig and H. Hofman, 8<sup>e</sup>me Congress on Catalysis, Berlin (1984)
- [5] M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda and E. Echigoya, J. Catal., **86**, 173 (1984)
- [6] M. Akimoto, Y. Isuchida, K. Sato, E. Echigoya, J. Catal., **98**, 401 (1986)
- [7] M. Ai, J. Catal., **98**, 401 (1986)
- [8] Montedisson, FR 2 245 604 (1974), US 3 948 959 (1976), US 3 499 302 (1985)
- [9] Ashland, FR 2 498 604 (1982)
- [10] Röhm GmbH, FR 7 628 569 (1976)
- [11] Mitsubishi Chemical Industries Ltd.,FR. P. 7 715 134 (1977)
- [12] Röhm GmbH, U.S.P. 4 370 490 (1981)
- [13] Mitsubishi Chemical Industries Ltd., E.P. 0 100 057 (1983)
- [14] Röhm GmbH, U.S.P. 4 720 575 (1988)
- [15] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., U.S.P. 5 153 162 (1992)

- [16] Elf-Atochem S.A., FR 9 402 253 (1994)
- [17] Th. Haeberle, G. Emig, Chem. Eng. Technol., **11**, 392 (1988)
- [18] C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (24), 3913-3920 (1991)
- [19] B. Taouk, D. Ghoussoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Abou Kais, R. Decressain, M. Fournier and M. Guelton, J. Chim. Phys., 435-44 (1992)
- [20] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, in “*Polyoxometalates : from platonic solids to antiretroviral activity*”, M.T. Pope, A. Müller eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 315 (1994)
- [21] K.I. Matveev, Kinet. Katal., **18**, 862 (1977)
- [22] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, Russ. Chem. Rev., **52**, 817 (1983), Appl. Catal., **5**, 135 (1983)
- [23] I.V. Kozhevnikov, Russ. Chem. Rev., **56**, 811 (1987)
- [24] J.B. Moffat, Rev. Chem. Intermediates, **8**, 1 (1987)
- [25] M. Misono, Materials Chemistry and Physics, **17**, 103 (1987)
- [26] M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., **29**, 269 (1987) ; **30**, 339 (1988) ; in “*New Frontiers in Catalysis*”, L. Guscì et al. eds., Elsevier, Amsterdam, 69 (1993)
- [27] M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal., **64**, 1 (1990)

- [28] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, in “*Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*”, Kodansha / VCH, Tokyo, 99 (1992)
- [29] Y. Ono, in “*Perspectives in Catalysis*”, J.M. Thomas, K.I. Zamaraev eds., Blackwell, London, 431 (1992)
- [30] I.V. Kozhevnikov, Russ. Chem. Rev., **62**, 473 (1993)
- [31] R.J.J. Jansen, H.M. van Veldhuizen, M.A. Schwegler, H. van Bekkum, Recl. Trav. Chim. Pays-bas., **113**, 115 (1994)
- [32] A. Müller, J. Mol. Structure, **325**, 13 (1994)
- [33] N. Mizuno, M. Misono, J. Mol. Catal., **86**, 319 (1994)
- [34] C. Hill, C.M. Prosser-McCartha, in “K. Kalyanasundaram”, M. Gratzel eds, Kluwer, Berlin, **13**, 307 (1993)
- [35] I. V. Kozhevnikov, Catal. Rev. Sci. Eng. **37**(2), 311-352 (1995)
- [36] C. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Coord. Chem. Rev., **143**, 407 (1995) et références incluses
- [37] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2868 (1929)
- [38] J.F. Keggin, Proc. Roy. Soc. A., **114**, 75 (1934)
- [39] P. Souchay, “*Ions Minéraux Condensés*”, Masson et Cie eds, Paris, [a] p. 88, [b] p. 85, [c] p. 86 (1969)
- [40] D.L. Kepert, Inorg. Chem., **8**, 1556 (1969)

- [41] H.T. Evans, jr, Perspect. Struct. Chem, **4**, 1 (1971)
- [42] T.J.R. Weakley, in “*Some aspects of heteropolytungstates. Structures and Bondings*”, Springer Verlag, New-York, **18**, 131 (1974)
- [43] G.A. Tsigdinos, Topics Current Chemistry, Springer, Berlin, **76**, 1 (1978)
- [44] M.T. Pope, in “*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*”, Springer Verlag, Berlin, [a] p. 18, [b] p.23, [c] p. 19, [d] p. 101, [e] p. 102, [f] p. 64 et 73 (1983)
- [45] H.J. Lunk, S. Schönherr, Z. Chem., **27**, 157 (1987)
- [46] M.T. Pope and A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **30**,34-48 (1991)
- [47] M. Fournier, Thèse de doctorat ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie , N° d'ordre : 12 404 (1976)
- [48] M. Misono, Catalysis Letters **12**, 63-72 (1992)
- [49] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, J. Mater. Chem. **2** (9),971 (1992) et références incluses
- [50] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Inorg. Chem., **23**, 598 (1984)
- [51] J.D.H. Strickland, J. Am. Chem. Soc., **74**, 862 (1952)
- [52] R. Massart, Ann. Chim., **3**, 507 (1968)
- [53] P. Souchay, A. Tézé, G. Hervé, C.R. Acad. Sci, Ser. C, **275**, 1013 (1972)
- [54] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn, **48**, 3146 (1975)

- [55] J. Fuchs, A. Thiele, R. Palm, Z. Naturforsch B, Anorg. Chem. Org. Chem., **36B**, 161 (1981)
- [56] A. Tézé, G. Hervé, in “*Inorganic Synthesis*”, eds A.P. Ginsberg, J. Wiley & sons, New-York, **27**, 85 (1990) et A. Tézé, I. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, Inorg. Chem., **35**, 1001 (1996)
- [57] J.P. Jolivet, “*De la solution à l’oxyde*”, Interédition CNRS, Paris (1994) [a] p. 112, [b] p. 19
- [58] R.P. Singh, R.P. Khatri, J. Dubois, S.S. Gaur and M. Abe, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 947 (1990)
- [59] G.S.P. Phillips, R.J.P. Williams, “*Chimie minérale*”, 2, Dunod eds, Paris, 155-237 et 316 (1971)
- [60] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, J. Molec. Struct., **114**, 49 (1984)
- [61] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Spectroscopy Letters, **19** (7), 765 (1986)
- [62] R. Signer, H. Gross, Helv. Chim. Acta, **17**, 1076 (1934)
- [63] O. Kraus, Z. Krist. **100**, 394 (1939)
- [64] R.C.T. Slade, J. Baker, H.A. Pressmann, Solid State Ionics, **28-30**, 594 (1988)
- [65] A.J. Bradley, J.W. Illingworth, Proc. Royal Soc. London, **A157**, 113 (1936)

*Chapitre I : Partie bibliographique*

- [66] M.R. Noe-Spirlet, G.M. Brown, H.A. Levy, W.R. Busing, *Acta Cryst.*, **A31**, Part S3, S80 (1975)
- [67] R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 359 (1975)
- [68] C. J. Clark, D. Hall; *Acta. Cryst.*, **B32**, 1545 (1976)
- [69] H. D'Amour, R. Allmann; *Z. Krist.*, **143**, 1 (1976)
- [70] G.M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy ; *Acta Cryst.*, **B33**, 1038 (1977)
- [71] M. -R. Spirlet, W.R. Busing; *Acta. Cryst.*, **B34**, 907 (1978)
- [72] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1049 (1980)
- [73] C. Feumi-Jantou; *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI* (1989)
- [74] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.* **77**,169 (1982)
- [75] E.A. Ukshe, L.S. Leonova, A.I. Korosteleva, *Solid State Ionics*, **36**, 219 (1989)
- [76] O. Nakamura, I. Ogino, T. Kodama, *Solid State Ionics*, **3-4**, 347 (1981)
- [77] A. Hardwick, P.G. Dickens, R.C.T. Slade, *Solid State Ionics*, **13**, 345 (1984)
- [78] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *J. Catal.* sous presse
- [79] A.H. Levy, A.P. Agron, D.M. Danford, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1486 (1959)
- [80] J. A. Santos, *Proc. Roy. Soc.*, **150**, 309 (1935)

- [81] R. Allmann, H. d'Amour, *Z. Krist.*, **141**, 161 (1975)
- [82] A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 885 (1975)
- [83] J.C.A. Boeyens, G.J. Mc Dougal, J. van R. Smit, *J. Solid State Chem.*, **18**, 191 (1976)
- [84] R. Strandberg, *Acta Cryst. B*, 390 (1977)
- [85] G.B. Mc Garvey and J.B. Moffat, *Catalysis Letters*, **16**, 173 (1992)
- [86] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys.*, **92**, 1442 (1995)
- [87] E. Ya. Rode, *Zh. Neorg. Khim.*, **3**, 2707 (1958)
- [88] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 587 (1976)
- [89] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 207 (1983)
- [90] H.G. Jerschkewitz, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, K. Jancke, G. Öhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **526**, 73 (1985)
- [91] F. Ritschl and R. Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 1041 (1987)
- [92] K. Bruckman, J.M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka, J. Haber, *J. Catal.*, **139**, 455 (1993)
- [93] Th. Ilkenhans, B. Herzog, Th. Braun, R. Schlogl, *J. Catal.* **153**, 275 (1995)

*Chapitre I : Partie bibliographique*

- [94] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumédiène Alger (1992)
- [95] D. Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois (1990)
- [96] A. Ferrari, O. Nenni, Gazz. Chim. Ital., **69**, 301 (1939)
- [97] J. G. Highfield, B. K. Hodnett, J. B. McMonagle, J. B. Moffat; Proc. 8<sup>th</sup> Int. Cong. Catal. Berlin 1984, **5**, 611 (1984); Verlag Chemie
- [98] M. Ai, J. Catal., **71**, 88 (1981)
- [99] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd, E. P. 0043100 (1980)
- [100] Sumitomo Chemical Co. Ltd, E. P. 0064371 (1982)
- [101] H. Hayashi, J.B. Moffat, J. Catal., **77**, 473 (1982)
- [102] L.P. Kazanskii, M.A. Fedotov, I.V. Potapova, V.I. Spitsyn, Dokl. Chem., **244**, 36, [372]\* (1979)
- [103] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay, J. Chem. Phys., **71**, 1954 (1979)
- [104] S.P. Harmalker, M.T. Pope, J. Amer. Chem. Soc., **103**, 7381 (1981)
- [105] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 3194 (1982)
- [106] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, J. Amer. Chem. Soc., **105**, 6817 (1983)

*Chapitre I : Partie bibliographique*

- [107] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 297 (1994) et références incluses
- [108] R. Massart, G Hervé, *Revue de chimie minérale*, **5**, 501 (1968)
- [109] R. Massart, *Ann. Chim.*, **4**, 285 (1969)
- [110] R. Massart, *Ann. Chim.*, **4**, 441 (1969)
- [111] M.A. Schwegler, H. van Bekkum, N.A. Munck, *Appl. Catal.*, **74**, 191 (1991)
- [112] J.G. Hiegfield, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **88**, 177 (1984)
- [113] J.G. Hiegfield, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **89**, 185 (1984)
- [114] F. Lefebvre, F.X. Liu-Cai, A. Auroux, *J. Mater. Chem.*, **4**(1), 125 (1994)
- [115] A.M. EL Awad and K.M. Abd El Salaam, *Monatshefte für Chemie* **119**, 1057 (1988)
- [116] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux, G. Hecquet, Proc. 5th European Workshop Meeting on Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis, Berlin (1995), *Catal. Today*, sous presse
- [117] B. Keita, L. Nadjo, D. Bélanger, C.P. Wilde, M. Hilaire, *J. Electroanal. Chem.*, **384**, 155 (1995) et références incluses
- [118] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, J. Chen, W.G. Klemperer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 379 (1991)
- [119] M. Misono, N. Mizuno, T. Koyama, Proc. 8<sup>th</sup> Intern. Cong. Catal., Verlag Chem., Weinheim, **5**, 487 (1984)

- [120] N. Mizuno, K. Katayama, Y. Yodeda, M. Misono, J. Catal., **83**, 384 (1983)
- [121] H. Tsuneki, H. Niiyama and E. Echigoya, Chemistry Letters, 1183 (1978)
- [122] H. Niiyama, H. Tsuneki, E. Echigoya, Nippon Kagaku Kaishi, 996 (1979)
- [123] M. Ai, Appl. Catal., **4**, 245 (1982)
- [124] M.M. Taqui Khan, A.E. Martell, “*Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*”, Academic Press, New-York, **1**, 79, [a] p. 118 (1974)
- [125] V. Ernst, Thèse de Doctorat de l’Université de Technologie de Compiègne (1986)
- [126] G.B. Mc Garvey and J.B. Moffat, J. Catal., **132**, 100 (1991)
- [127] J.B. Moffat, J. Mol. Catal., **52**, 169 (1989) et références incluses
- [128] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnena, H. van Bekkum, M. Fournier, Catal. Lett., **41**, 153 (1996)
- [129] Otake, Onoda, Proceed 7<sup>th</sup> Int. Cont. Catal. Part B, 780 (1980)
- [130] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, J. Catal., **89**, 196 (1984)
- [131] C. Marchal, Thèse de Doctorat de l’Université Paris VI (1991)
- [132] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l’Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [133] C. Marchal, A. Davidson, R. Thouvenot, G. Hervé, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89** (17), 3301 (1993)

- [134] R. Bayer, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris (1995)
- [135] S. Tatematsu, T. Hibi, T. Okuhara, M. Misono, Chem. Lett., 865 (1984)
- [136] M. Misono, in “*Catalysis by acids and bases*”, B. Imelik eds, Elsevier, Amsterdam, 147 (1985)
- [137] M. Mizuno, M. Misono, Chem. Lett., 967 (1987)
- [138] F. Moysan, Rapport de D.E.A., Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1994)
- [139] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato and E. Echigoya, J. Catal. **72**, 83-94 (1981)
- [140] O. Watzenberger, G. Emig, in “*New Developments in selective oxidation catalysis*”, Elsevier, **72**, 71-80 (1992)
- [141] Y. Izumi, R. Hasebe, K. Urabe, J. Catal., **84**, 402 (1983)
- [142] J.B. Moffat, S. Kasztelan, J. Catal., **109**, 206 (1988)
- [143] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal., **125**, 45 (1990)
- [144] BP Chemicals Ltd., E.P. 0 704 240 (1996)
- [145] K. Bruckman, M. Che, J. Haber, J.M. Tatibouet, Catal. Lett., **25**, 225 (1994)
- [146] S. Kasztelan, J.B. Moffat, J. Catal., **106**, 512 (1987)
- [147] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal., **112**, 320 (1988)
- [148] Y. Izumi, K. Urabe, Chem. Lett., 663 (1981)

- [149] M.A. Schwegler, H. van Bekkum, N.A. de Munck, *Appl. Catal.*, **74**, 191 (1991)
- [150] T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal.*, **22**, 321 (1986)
- [151] T. Matsuda, A. Igarashi, Y. Ogino, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **23**, 30 (1980)
- [152] H.G. Jerschkewitz, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, K. Jancke, G. Öhlmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **526**, 73 (1985)
- [153] R. Fricke, G. Öhlmann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 263 (1986) ; **82**, 273 (1986)
- [154] E.M. Serwicka, C.P. Grey, *Colloids and Surf.*, **45**, 16 (1990)
- [155] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amrouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouet, *J. Catal.*, **126**, 591 (1990)
- [156] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **87**, 349 (1991)
- [157] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amrouche, M. Fournier, *J. Catal.*, **138**, 445 (1992)
- [158] M.J. Bartoli, M. Monceaux, E. Bordes, G. Hecquet, P. Courtine, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **72**, 81 (1992)
- [159] M. Fournier, A. Aouissi, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 307 (1994)
- [160] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, *J. Mol. Catal.* in press
- [161] K. Bruckman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka, *Catal. Lett.*, **1**, 35 (1988)

*Chapitre I : Partie bibliographique*

- [162] E.M. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko, *Appl. Catal.*, **73**, 153 (1991)
- [163] M.J. Bartoli, Thèse de Doctorat de l'Université de technologie de Compiègne (1990)
- [164] C. Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)



**Chapitre II**

**SYNTHESES DES CATALYSEURS**

**ET CARACTERISATIONS APRES SYNTHESES**



**Plan du chapitre II : SYNTHESES DES CATALYSEURS ET CARACTERISATIONS APRES SYNTHESES**

	Page
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>65</b>
<b>A - SYNTHESES DES CATALYSEURS.....</b>	<b>65</b>
<b>I- SYNTHESE DES HETEROPOLYACIDES.....</b>	<b>65</b>
1. Synthèse de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ .....	66
1.1. Principe.....	66
1.2. Mode opératoire.....	67
2. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$ .....	68
2.1. Principe.....	68
2.2. Mode opératoire.....	68
3. Synthèse de $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ .....	69
3.1. Principe.....	70
3.2. Mode opératoire.....	70
<b>II- SYNTHESES DES SELS D'HETEROPOLYANIONS.....</b>	<b>70</b>
1. Première méthode : voie aqueuse ou voie humide .....	71
1.1. Principe.....	71
1.2. Précipitation du sel .....	71
1.3. Application à nos préparations .....	72
1.3.1. Préparation des solutions .....	72
1.3.2. Mode opératoire.....	72
2. Deuxième méthode : voie solide ou voie sèche.....	73
2.1. Principe.....	73
2.2. Mode opératoire.....	74
3. Catalyseurs synthétisés au C.R.D.E. .....	74
<b>III - SYNTHESE DES CATALYSEURS SUPPORTES.....</b>	<b>75</b>
1. Principe.....	75

2. Mode opératoire.....	75
3. Tableau récapitulatif des catalyseurs supportés synthétisés .....	76
3.1 Catalyseurs synthétisés pour le test catalytique.....	76
3.2. Synthèse de modèles de catalyseurs pour l'étude épitaxiale .....	78
3.3. Catalyseur synthétisé au C.R.D.E. : 245 HPA.....	78
<b>B - CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS .....</b>	<b>78</b>
<b>I- ANALYSE ELEMENTAIRE.....</b>	<b>78</b>
<b>II- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.) .....</b>	<b>80</b>

## **INTRODUCTION**

D'une manière générale, les trois propriétés essentielles d'un catalyseur - activité, sélectivité, et stabilité - sont fortement liées à la méthode de synthèse. Or, bien que les méthodes de synthèse des hétéopolycomposés soient en principe connues, la lecture de nombreux brevets publiés en ce domaine indique un empirisme certain.

Afin de caractériser les espèces actives lors du test catalytique à partir des données spectroscopiques, il est indispensable d'étudier préalablement les solides purs plutôt qu'un mélange de plusieurs composés. A ces fins, il est important dans notre étude de s'appliquer à obtenir un composé le plus pur possible, même si cette démarche n'est pas habituelle pour la synthèse de catalyseurs industriels.

C'est la raison pour laquelle certaines des méthodes décrites par la suite sont valables à l'échelle du laboratoire mais difficilement réalisables à l'échelle industrielle.

## **A - SYNTHÈSES DES CATALYSEURS**

### **I- SYNTHÈSES DES HETEROPOLYACIDES**

La synthèse des hétéopolyacides se déroule classiquement en trois étapes [1, 2] :

Première étape : Préparation de l'hétéropolyanion en solution acide.

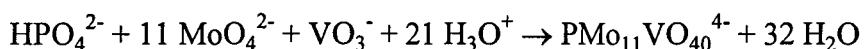
Deuxième étape : Isolement de l'hétéopolyacide par extraction à l'éther [3]. Cette étape correspond à l'isolement du complexe et est difficilement réalisable à l'échelle industrielle car elle nécessite la manipulation de grandes quantités d'éther.

Troisième étape : Cristallisation à froid d'une solution aqueuse saturée obtenue par déplacement de l'éther après ajout du minimum d'eau.

## 1. Synthèse de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

### 1.1. Principe

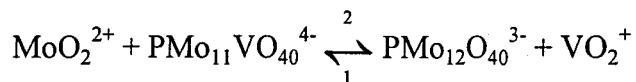
Une bonne méthode de synthèse a été décrite par P. Courtin [4] et améliorée au laboratoire des métaux de transition de Paris VI [5]. Elle consiste à acidifier par un acide fort un mélange de phosphate, vanadate et molybdate dans des conditions stoechiométriques. La réaction globale s'écrit :



Elle est partiellement concurrencée par la réaction de formation de l'ion 12-molybdophosphorique qui s'écrit :



Soit un équilibre global dans la solution finale heureusement fortement déplacé dans le sens (1) :



L'extraction à l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèce  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ .

Une modification du procédé par rapport aux travaux antérieurs (6) consiste à laisser cristalliser l'acide à froid ( $4^\circ\text{C}$ ). En effet l'hétéopolyanion dans la solution de synthèse est en équilibre avec les constituants et l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . La température est un facteur important qui influe sur le degré de pureté du produit final. La diminution de solubilité avec la température est beaucoup plus grande pour l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  que pour l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Dans ces conditions de cristallisation, un produit pur à 95% est obtenu.

## **1.2. Mode opératoire**

**\*Trois solutions sont préparées en parallèle [4, 5, 6]:**

*Solution 1 :* 12,2 g de métavanadate de sodium NaVO<sub>3</sub> sont dissous dans 500 ml d'eau distillée à ébullition. Après dissolution 17,8 g de monohydrogénophosphate de sodium Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O sont ajoutés. On laisse alors refroidir la solution à température ambiante.

*Solution 2 :* 246 g de molybdate de sodium Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O sont dissous dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante.

*Solution 3 :* Il s'agit d'une solution de 400 ml d'acide chlorydrique concentrée (32%).

**Première étape :** préparation de la solution aqueuse de l'acide.

La solution 1 est acidifiée rapidement par une fraction de la solution 3, jusqu'à l'apparition d'une couleur pourpre très intense. La solution 2 est alors ajoutée très lentement puis le reliquat de la solution 3. On laisse refroidir la solution à température ambiante.

**Deuxième étape :** extraction à l'éther.

Dans une fiole à décanter, l'acide est extrait par un léger excès d'éther. En effet dans un premier temps seul l'hétéopolyacide majoritairement formé forme un "étherate" plus dense que la phase aqueuse et donc se situe au bas de l'ampoule à décanter. Cette phase est récupérée dans un cristallisoir. En revanche un grand excès d'éther favorisera une extraction totale de toutes les espèces présentes en particulier le passage d'autres polymolybdates en phase étherée, ce qui diminue considérablement la pureté du produit final. Ainsi, en général les quantités d'éther sont ajoutées par fractions. L'extraction est considérée comme terminée lorsqu'on constate l'apparition d'une faible pellicule d'éther en excès au dessus de la phase aqueuse.

Troisième étape : cristallisation à froid.

A l'étherate ainsi obtenu on ajoute la moitié de son volume en eau distillée. Ceci permet d'obtenir une solution aqueuse voisine de la saturation en hétéopolyacide. On évapore ensuite l'éther sous agitation puis on place la solution aqueuse d'hétéopolyacide au réfrigérateur (4°C).

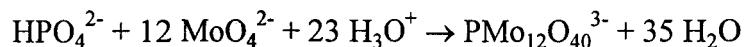
Des cristaux rouges translucides apparaissent après un jour ou deux et grossissent. Il s'agit de l'acide cristallisé avec 29 molécules d'eau. On recueille les cristaux après deux à trois jours sans laisser le mélange venir à sec. En raison de la différence de solubilité entre  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  et  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , les cristaux de tête sont les plus purs. Les cristaux sont ensuite recueillis sur frittés et séchés sous air par aspiration jusqu'à efflorescence totale. Le solide se présente alors sous l'aspect d'une poudre opaque orangée de l'hydrate à 13  $H_2O$ .

Notons qu'il est impossible d'évaluer le moment d'apparition de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  au sein des cristaux formés car les systèmes cristallins similaires (cubiques pour les hydrates à 29  $H_2O$ , tricliniques pour l'hydrate à 13  $H_2O$  par exemple) permettent la formation de solutions solides dans un grand domaine de concentration.

## 2. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$

### 2.1. Principe

C'est le même principe que pour la préparation de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  avec les trois grandes étapes. La réaction globale s'écrit :



### 2.2. Mode opératoire

Plusieurs modes opératoires différents sont décrits dans la littérature. Voici une description détaillée de la méthode utilisée dans ce travail [2, 8].

Première étape : préparation de la solution aqueuse d'acide.

290,4 g de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O sont dissous (en chauffant légèrement) dans 420 ml d'eau.

On ajoute lentement à la pipette 6,8 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85 %. Puis, goutte à goutte dans une ampoule à décanter : 340 ml HClO<sub>4</sub> 60 % sont ajoutés. Un précipité jaune de sel de sodium apparaît. On laisse refroidir à température ambiante et après 24 heures, on filtre le sel obtenu sur buchner. Après dessication sous courant d'air, celui-ci est pesé (par exemple : 200 g) et dissous dans une solution eau/HCl (2,5/1) en utilisant 4 fois le poids de sel obtenu en sel (par exemple : 200 x 4 = 800 ml).

Remarque : Il est important de respecter les proportions indiquées pour les volumes utilisés car sinon les conditions de pH et de concentrations diffèrent et l'équilibre de réaction peut se déplacer vers une destruction partielle de l'hétéopolyacide (formation d'isopolymolybdates)!

Deuxième étape : extraction à l'éther.

La phase éthérée d'un beau jaune vif est récupérée (volume V(ml)). On lui ajoute alors V/2 ml d'eau puis on évapore l'éther.

Troisième étape : cristallisation à froid.

La solution aqueuse saturée d'hétéopolyacide est mise à cristalliser à froid au réfrigérateur (4°C). Les critaux jaunes, transparents, sont récupérés et séchés. Ils s'effleurissent et on obtient l'hydrate à 13 H<sub>2</sub>O sous forme d'une poudre.

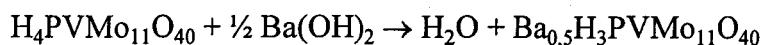
### 3. Synthèse de Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

Différentes méthodes d'ajout du contre-ion ont été utilisées, ceci afin d'étudier l'influence de la préparation sur les performances catalytiques. D'après E. Blouet [9] la méthode utilisant l'hydroxyde de baryum est la plus favorable au niveau des performances et surtout de la stabilité du catalyseur. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour cette préparation.

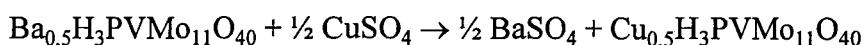
### **3.1. Principe**

La synthèse s'effectue en deux étapes [10, 11]:

1<sup>ère</sup> étape : neutralisation partielle des protons de l'acide par ajout de la quantité stoechiométrique d'hydroxyde de baryum.



2<sup>ème</sup> étape : échange des ions Ba<sup>2+</sup> par les ions Cu<sup>2+</sup> par ajout de sulfate de cuivre et précipitation du sulfate de baryum.



### **3.2. Mode opératoire**

L'hydroxyde de baryum solide est ajouté lentement à une solution concentrée d'hétéropolyacide (afin d'éviter la décomposition de l'acide). On ajoute alors progressivement l'ion Cu<sup>2+</sup> sous forme de sulfate en quantité stoechiométrique. Le sulfate de baryum précipite. Pour favoriser la réaction de précipitation on diminue la température en plongeant le bécher dans de la glace. La solution est alors filtrée et l'éluat est mis à lyophiliser (évaporation à froid). Le sel cristallise mal et la poudre séchée reste hydratée (environ 13 molécules d'eau comme pour l'acide).

## **II- SYNTHESES DES SELS ALCALINS D'HETEROPOLYANIONS**

Nous avons utilisé deux méthodes différentes de synthèse afin d'étudier l'effet de la texture des catalyseurs sur leurs performances catalytiques.

## **1. Première méthode : voie aqueuse ou voie humide**

### **1.1. Principe**

Elle consiste à isoler le sel à partir de la solution acide par addition d'agent de précipitation. Les agents de précipitation classiquement utilisés pour réaliser ces composés sont  $\text{A}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{A}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ANO}_3$ ,  $\text{ACl}$  (où  $\text{A} = \text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) [12]. Dans notre étude, nous avons utilisé  $\text{KCl}$  et  $\text{CsCl}$  comme agent de précipitation et  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  comme acide.

### **1.2. Précipitation du sel**

D'après Moffat et *al.* [12] le mode opératoire de cette préparation est le facteur déterminant pour la texture du sel et l'indice de porosité du catalyseur. Ainsi un excès d'agent précipitant favoriserait la formation de micropores, alors qu'un déficit conduirait à la formation de mésopores. Toutefois, aucune raison objective n'est avancée par ces auteurs pour justifier l'effet observé.

Pour comprendre cet effet, il faut considérer les phénomènes de nucléation et de croissance des cristaux : plus la vitesse de nucléation est grande devant la vitesse de croissance, plus les particules sont petites et relativement monodisperses en taille [13]. Or la vitesse de nucléation dépend de plusieurs facteurs, notamment de la tension superficielle entre la solution et le solide et de la sursaturation. Alors que les réactifs sont des composés ioniques très solubles, il s'agit de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  d'une part,  $\text{CsCl}$  ou  $\text{KCl}$  d'autre part, les sels obtenus par précipitation sont eux très peu solubles : la sursaturation est très grande si on part de solutions concentrées en hétéopolyacide et en  $\text{CsCl}$  ou  $\text{KCl}$ , plus encore si on se place en excès d'agent précipitant.

Cette vitesse de nucléation augmentera encore si l'introduction est rapide et les particules obtenues seront petites et monodisperses. En revanche une introduction lente diminuera la vitesse de nucléation et les particules sont plus grandes et plus polydisperses. Cet effet a été systématiquement étudié au Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition à l'Université Pierre et Marie Curie par F. Moysan [14] et B. Chelighem [15].

### **1.3. Application à nos préparations**

Afin d'étudier l'effet de la texture sur les performances catalytiques, nous avons réalisé plusieurs synthèses en faisant varier les conditions opératoires.

#### **1.3.1. Préparation des solutions**

En accord avec les conclusions de F. Moysan, nous nous sommes placés en excès d'agent précipitant, soit ( $\text{cation} / \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) = 4 afin de favoriser la formation de petites particules et l'apparition d'une porosité.

solution 1 : on dissout 5 g de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $2,43 \cdot 10^{-3}$  mole) dans 25 ml d'eau. Cette solution est alors versée dans une ampoule à brome.

solution 2 : on prépare une solution 5 M de CsCl. Dans le cas de KCl, la solution est saturée à 4,65 M. Avec une pipette, on prélève 2,0 ml (soit environ  $10^{-2}$  mole) de ACl (A étant Cs ou K) qui sont versés dans un erlenmeyer et agités à l'aide d'un agitateur magnétique.

#### **1.3.2. Mode opératoire**

Nous avons réalisé deux séries de synthèses en changeant la vitesse d'introduction de l'acide dans la solution de l'agent précipitant.

##### **Première série : vitesse lente d'introduction de l'acide**

La solution d'acide est versée goutte à goutte dans la solution de KCl ou de CsCl. Nous obtenons les sels en suspension. Après plusieurs heures d'agitation, le précipité est récupéré par centrifugation. Il est alors lavé plusieurs fois par ajout d'eau distillée et centrifugé à nouveau, afin d'éliminer les protons et les chlorures qui auraient pu être piégés dans les pores lors du processus de précipitation. Ces lavages sont renouvelés jusqu'à ce

qu'un test au nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  soit négatif (analyse qualitative du surnageant de la centrifugation).

Les culots de centrifugation constitués des sels fortement gorgés d'eau sont alors séchés quatre à cinq heures au rotavapor à  $50^\circ\text{C}$  sous vide (pression de vapeur saturante d'eau) et stockés dans un dessicateur. Les sels obtenus seront notés  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $1^{\text{ère}}$  prep) afin de le distinguer de la deuxième préparation. La texture de ces catalyseurs est caractérisée dans le chapitre III.

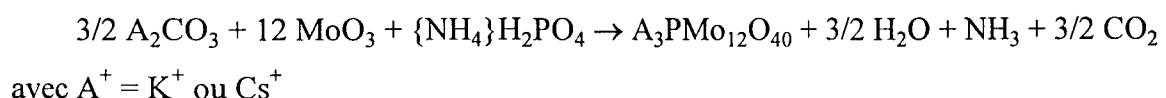
### **Deuxième série : vitesse rapide d'introduction de l'acide**

La solution d'acide est versée brutalement dans la solution de  $\text{KCl}$ . Nous obtenons le sel en suspension. Après plusieurs heures d'agitation, le précipité est récupéré par centrifugation. Nous utilisons le même procédé de lavage, de séchage et de stockage que précédemment. Le sel obtenu sera noté  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $2^{\text{ème}}$  prep). La texture de ce catalyseur est caractérisée dans le chapitre III.

## **2. Deuxième méthode : voie solide (ou voie sèche)**

### **2.1. Principe**

Cette méthode a été élaborée au laboratoire de chimie des métaux de transition de Paris VI en collaboration avec S. Launay du Laboratoire de Cristallochimie des Solides de l'Université Pierre et Marie Curie. Elle consiste à faire réagir sous effet thermique un mélange stoechiométrique de carbonates, molybdates et phosphates pour obtenir le sel d'hétéropolyanion.



## **2.2. Mode opératoire**

Les réactifs sont pesés très précisément afin de respecter la stoechiométrie. Ils sont ensuite soigneusement broyés et mélangés intimement. Placés dans une nacelle en platine, ils sont progressivement chauffés et différents paliers de température à 200°C, 400°C et 580°C sont effectués. Après chaque palier, l'échantillon est sorti du four, refroidi, et rebroyé afin de bien homogénéiser le mélange. Au bout de 24h, on obtient quelques grammes de sel de potassium ou de césium.

Nous constatons immédiatement un gros inconvénient de cette méthode : elle ne peut être appliquée qu'à l'échelle du laboratoire et n'est pas concevable à l'échelle industrielle. Cette préparation permet toutefois d'obtenir un solide de texture complètement différente de celles obtenues par la première méthode (voie aqueuse), ce qui permet des comparaisons indispensables pour comprendre l'influence des facteurs texturaux sur la réactivité. En effet l'apport de chaleur et les recuits successifs favorisent la croissance des cristaux. Le solide est monocristallin, aporeux, et ses caractéristiques morphologiques et texturales seront précisées dans le chapitre III.

## **3. Catalyseurs synthétisés au C.R.D.E.**

Nous avons caractérisé deux sels d'hétéropolyanions synthétisés au C.R.D.E. dont les préparations sont volontairement peu détaillées.

La partie commune de ces deux préparations est la préparation selon la méthode voie aqueuse d'un sel d'ammonium de l'ion  $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ , ou d'un "sel mixte" césium-ammonium de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Les solides divisés obtenus sont simplement décantés avant utilisation pour la suite de la synthèse.

Le solide est ensuite dopé par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (pour le 221 HPA et le 271 HPA) et  $\text{V}^{4+}$  (pour le 271 HPA) par introduction de sulfate ou de nitrate de cuivre et de métavanadate d'ammonium. Les formules littérales données par Elf-Atochem pour ces catalyseurs sont :  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (pour le 221 HPA), et  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}(\text{NH}_4)_2\text{CsPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (pour le 271 HPA).

### **III- SYNTHESE DES CATALYSEURS SUPPORTES**

Afin d'étudier la nature des interactions phase active / support, nous avons préparé des échantillons à différents taux d'imprégnation calculés pour obtenir des quantités de phase active correspondant à 1 puis 5 et 10 couches théoriques (notés respectivement 1, 5 et 10 mono).

#### **1. Principe**

Soit  $S$  ( $m^2/g$ ) la surface spécifique du support alcalin. Nous supposons que l'aire accessible est de  $S$  ( $m^2/g$ ). En modélisant une unité de Keggin par un cube de  $10 \text{ \AA}$  ( $10^{-9} \text{ m}$ ) de côté, il faut donc  $S \cdot 10^{18}/N$  moles de phase active pour couvrir la surface de 1 g de support.

#### **2. Mode opératoire**

Première étape : détermination de la masse molaire de la phase active. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, les hétéopolyacides sont hydratés. En conséquence leur masse molaire dépend du taux d'hydratation. C'est la raison pour laquelle nous effectuons une mesure de thermogravimétrie pour connaître précisément la composition de nos solides précurseurs.

Deuxième étape : préparation de la solution d'imprégnation. Pour les supports "voie sèche", l'aire spécifique mesurée est très faible (inférieure à  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La solution d'imprégnation est préparée dans une fiole de 100 ml de telle sorte que 1 ml égale une monocouche. Etant donnée la faible concentration en hétéopolyacide, afin d'éviter la décomposition de l'acide nous avons dissous le solide dans un mélange eau-acétonitrile (20/80). En effet, l'utilisation de solvant moins ionisant que l'eau est connue pour stabiliser les espèces condensées [16]. Dans notre cas, l'addition d'acétonitrile à l'eau limitera, en principe la décomposition de  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ .

Les supports “voie humide” ont une grande aire spécifique. La quantité à déposer est plus grande, ce qui permet l’utilisation de concentrations plus élevées, il y a donc moins de risque de décomposition de l’acide. Cependant, pour comparer les catalyseurs voie sèche et voie humide préparés en grande quantité pour le test (environ 20 g), nous avons utilisé un protocole voisin : mise en solution de la quantité de phase active nécessaire dans 100 ml d’un mélange eau/acétonitrile (50/50).

Troisième étape : imprégnation du sel par la solution. L’imprégnation s’effectue dans un rotavapor sous vide de la trompe à eau en chauffant le ballon à 50°C pendant quatre à cinq heures. Le catalyseur est ensuite conservé dans un dessicateur.

### **3. Tableau récapitulatif des catalyseurs supportés synthétisés**

#### **3.1 Catalyseurs synthétisés pour le test catalytique**

Les phases actives utilisées sont l’acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  13  $H_2O$  et le sel de cuivre  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ , n  $H_2O$  dont les synthèses ont été décrites précédemment. En raison des quantités d’échantillon nécessaires pour un test, et la méthode de synthèse utilisée pour le sel de cuivre permettant d’obtenir à peine plus que cette quantité (~20g), deux lots de sel de cuivre ont été utilisés pour la préparation des échantillons supportés pour le test. Or la méthode utilisée n’est pas facilement reproductible : chaque préparation peut conduire à des solides un peu différents bien que de composition massique identique. C’est pourquoi le numéro de la synthèse est rappelé entre parenthèses. Par exemple il s’agit de  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  (35), et pour le sel de cuivre il s’agit de  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  (28) et (44).

Les sels d’hétéropolyanions synthétisés sont les sels synthétisés par voie aqueuse  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) afin de le distinguer de la deuxième préparation  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), mais également les sels synthétisés par voie sèche  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  et  $K_3PMo_{12}O_{40}$ . Le **tableau II-A.1** récapitule pour chaque catalyseur les quantités de phase active déposée sur le support.

Support	Aire spécifique du support ( $m^2/g$ )	Phase active	Quantité (g) de phase active déposée pour 100 g de support	Catalyseur supporté
$K_3PMo_{12}O_{40}$ voie sèche	0,5	$H_4PVMo_{11}O_{40}$ $13 H_2O$	1,853	10 mono
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$ voie sèche	1	$H_4PVMo_{11}O_{40}$	3,706	10 mono
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$ voie humide	195	$H_4PVMo_{11}O_{40}$ (35) $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (28)	722,93 697,90	10 mono 10 mono
$K_3PMo_{12}O_{40}$ voie humide (1 <sup>ère</sup> prép.)	127	$H_4PVMo_{11}O_{40}$ (35) $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (28)	468,56. 452,34	10 mono 10 mono
$K_3PMo_{12}O_{40}$ voie humide (2 <sup>ème</sup> prep )	210	$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ (44)	71,938 719,38	1 mono 10 mono

Tableau II-A.1 : Bilan des synthèses des catalyseurs supportés sur des sels alcalins

### **3.2. Synthèses de modèles de catalyseurs pour l'étude épitaxiale**

Afin d'étudier les interactions acide / sel nous avons réalisé des mesures par XPS et ISS sur des catalyseurs  $H_3PMo_{12}O_{40}$  /  $K_3PMo_{12}O_{40}$  voie sèche à plusieurs taux de dépôt. Soit 1 monocouche, 5 monocouches et 10 monocouches. Cette étude est présentée en **annexe III-2**.

### **3.3. Catalyseur synthétisé au C.R.D.E. : 245 HPA**

Il s'agit d'un sel de cuivre  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  préparé par la méthode classique et supporté sur de la silice dite "Mazingarbe" (terre de diatomée) (30% en masse de  $SiO_2$ ).

## **B - CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS**

### **I- ANALYSE ELEMENTAIRE**

L'analyse élémentaire des échantillons a été effectuée au Département Analyse Élémentaire du C.N.R.S. à Vernaison. Les éléments métalliques Cu, V, Mo, P, Cs, K ont été dosés à l'aide d'une torche à plasma ICPAES. De plus, dans les catalyseurs contenant du sel de cuivre, nous avons également estimé les traces de baryum qui proviennent de la méthode de préparation décrite dans ce chapitre.

Pour faciliter, par la suite, la comparaison des résultats de composition globale et de surface, nous présenterons les résultats sous forme de rapport atomique  $\frac{Elément}{Mo}$ . Les résultats sont présentés dans le **tableau II-B.1**, le **tableau II-B.2**, et le **tableau II-B.3** où figurent à la fois les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques déduites de la formule littérale supposée du catalyseur.

Echantillon	Analyse élémentaire	nBa/nMo (ppm)	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nK/nMo
support (2 <sup>ème</sup> prep)	valeur expérimentale	—	—	0,094	—	0,223
	valeur théorique	—	—	0,083	—	0,25
1 mono	valeur expérimentale	0,0001	0,018	0,096	0,035	0,138
	valeur théorique	—	0,017	0,085	0,035	0,152
10 mono	valeur expérimentale	0,0003	0,040	0,104	0,081	0,031
	valeur théorique	—	0,037	0,088	0,127	0,034
massique (44)	valeur expérimentale	—	0,046	0,103	0,088	—
	valeur théorique	—	0,045	0,091	0,091	—

Tableau II-B.1 : Analyse élémentaire après synthèse du sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep)

Echantillon	Analyse élémentaire	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nCs/nMo
271 HPA	valeur expérimentale	0,029	0,099	0,060	0,13
	valeur théorique	0,042	0,083	0,083	0,083
221 HPA	valeur expérimentale	0,044	0,111	0,087	—
	valeur théorique	0,045	0,091	0,091	—

Tableau II-B.2 : Analyse élémentaire après synthèse des sels de cuivre-ammonium préparés au CRDE

formule littérale du 221 HPA : Cu<sub>0,5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

formule littérale du 271 HPA : Cu<sub>0,5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cs<sub>1</sub>VPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

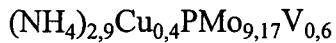
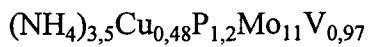
Echantillon	Analyse élémentaire	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nSi/nMo
245 HPA pastillé	valeur expérimentale	0,053	0,118	0,102	—
245 HPA poudre	valeur expérimentale	0,050	0,105	0,100	1,947
	valeur théorique	0,041	0,090	0,084	0,112

Tableau II-B.3 : Analyse élémentaire après synthèse du sel de cuivre supporté sur silice préparé au CRDE

Nous constatons que pour les catalyseurs massiques préparés au laboratoire, c'est à dire le sel de cuivre, le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), et les échantillons de sel de cuivre supportés, les écarts à la stoechiométrie sont peu importants. Le phosphore est légèrement sur-stoechiométrique. Ceci signifie que les synthèses ont conduit à des compositions correctes et que la méthode d'analyse utilisée est fiable.

En revanche, un des sels préparés au C.R.D.E. présente de gros écarts de stoechiométrie par rapport à la formule littérale énoncée. D'après ces résultats d'analyse, nous pouvons proposer différentes formules littérales possibles pour les deux catalyseurs préparés au CRDE :

221 HPA :



271 HPA :

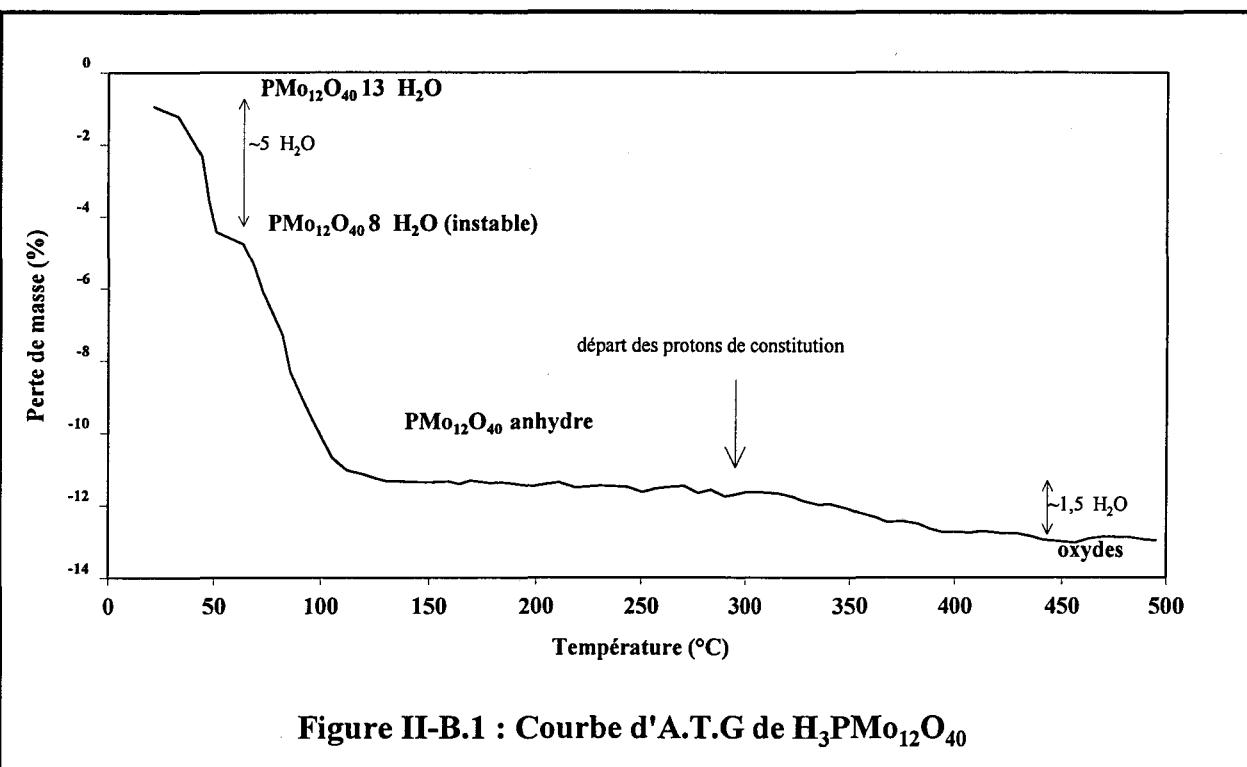
D'après les analyses élémentaires et les observations X.P.S. (annexe V-5), nous aurions comme formule littérale possible :  $P_{1,2}Mo_{12}V_{0,72}Cu_{0,35}Cs_{1,56}O_{40}$

*Remarque : Ce composé ne contiendrait donc que très peu d'ions ammonium. De toute évidence, nous avons donc plusieurs phases en présence et l'ammonium pourrait néanmoins subsister dans une autre phase.*

## **II- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.)**

Les courbes d'analyses thermogravimétriques de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et des sels de cuivre-ammonium préparés au CRDE sont représentées sur la **figure II-B.1**, la **figure II-B.2** et la **figure II-B.3** respectivement.

L'allure de la courbe d'ATG de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (voir la **figure II-B.1**) correspond à celles obtenues habituellement : un premier départ avant 100°C correspond à l'eau physisorbée, alors qu'un dernier départ aux environs de 300°C correspond à la perte d'eau de constitution.



**Figure II-B.1 : Courbe d'A.T.G de  $H_3PMo_{12}O_{40}$**

Les courbes d'ATG des sels d'ammonium sont plus délicates à interpréter. En effet, la masse d'une molécule d'eau équivaut à celle d'une molécule d'ammoniac (soit  $18\text{g.mol}^{-1}$ ). Il est donc difficile de déterminer avec certitude les départs observés.

L'allure de la courbe d'ATG du sel de cuivre-ammonium 221 HPA de formule littérale  $Cu_{0,5}(NH_4)_3PVMo_{11}O_{40}$  est inhabituelle (voir la **figure II-B.2**). Une première perte est observée avant 100°C et est interprétée comme un départ de deux molécules d'eau physisorbées. Un deuxième départ s'effectue aux alentours de 250°C et il peut s'agir de molécules d'eau liées au cuivre. Enfin une perte observée entre 350°C et 450°C peut correspondre à un départ d'ammoniac.

L'allure de la courbe d'ATG du sel de cuivre-ammonium 271 HPA de formule littérale  $Cu_{0,5}(NH_4)_2Cs_1VPMo_{12}O_{40}$  est bien différente de l'allure de la courbe précédente (voir la **figure II-B.3**). Elle est cependant difficile à interpréter : le départ observé entre 200°C et 400°C peut correspondre à un départ de molécules d'eau ou d'ammoniac.

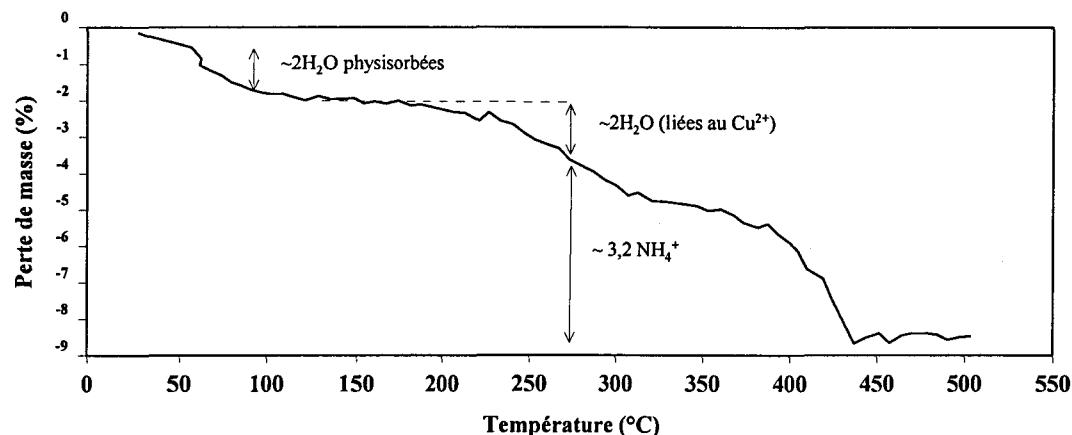


Figure II-B.2 : Courbe A.T.G de  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA)

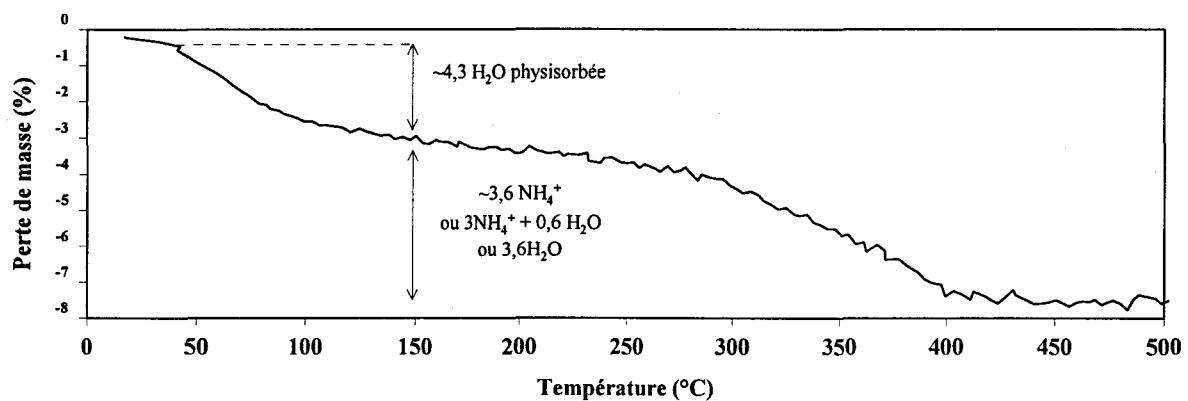


Figure II-B.3 : Courbe A.T.G du sel  $\text{Cs}_1(\text{NH}_4)_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dopé au cuivre et au vanadium (271 HPA)

Cependant, les résultats d'analyse élémentaire couplés au spectre X.P.S. expérimental présenté dans l'**ANNEXE V-5** indique qu'il n'y aurait pas ou très peu d'ammonium dans ce composé. Ainsi, la deuxième perte observée en ATG pourrait correspondre à des pertes de molécules d'eau liées aux deux cations : 0,72 V libéreraient 2,9 H<sub>2</sub>O et 0,35 Cu libéreraient 0,7 H<sub>2</sub>O. Mais, s'il reste de l'ammonium, alors les cations seraient présents non ou peu hydratés.

### Bibliographie du chapitre II

- [1] P. Souchay, “*Ions Minéraux Condensés*”, Masson et Cie eds, Paris, 90 (1969)
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem., **22**, 207 (1983)
- [3] E. Drechsel, Ber., **20**, 1452 (1887)
- [4] P. Courtin, Rev. Chim. Min., **8**, 75 (1971)
- [5] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, J. Chim. Phys., **92**, 1442 (1995)
- [6] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada, Inorg. Chem., **7**(3), 437 (1968)
- [7] P. Courtin, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris (1969)
- [8] D. Zugazagoitia-Herranz, Thèse de Doctorat de 3ème cycle de l’Université Paris VI (1981)
- [9] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l’Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [10] E. Cadot, Thèse de Doctorat de l’Université de Paris VI (1991)
- [11] R. Bayer, C. Marchal, F.X. Liu; A. Tézé, G. Hervé, J. Mol. Catal., **110**, 65 (1996)
- [12] D. Lapham, J.B. Moffat, Langmuir, **7**, 2273 (1991)

- [13] J.P. Jolivet, “*De la solution à l’oxyde*”, Interédition CNRS, Paris (1994)
- [14] F. Moysan, Rapport de D.E.A., Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1994)
- [15] B. Chelighem, Europacat 1- Montpellier (1996)
- [16] P. Souchay, J. Lefebvre, “*Équilibres et réactivité des complexes en solution*”, Masson et Cie eds, Paris, 15 (1969)



## **Chapitre III**

# **CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES DES CATALYSEURS**



**Plan du chapître III : CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET TEXTURALES  
DES CATALYSEURS**

	Page
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>91</b>
<b>A - PRESENTATION .....</b>	<b>91</b>
I. DEFINITIONS .....	91
1. Etat divisé .....	91
2. Etat poreux.....	92
3. Porosité .....	92
4. Paramètres caractéristiques de la porosité .....	93
II. TECHNIQUES D'ETUDES DE LA TEXTURE.....	94
1. Isothermes d'adsorption-désorption .....	95
2. Forme des isothermes .....	96
3. Forme de la boucle d'Hystérésis.....	97
III. MESURE DE L'AIRE SPECIFIQUE.....	99
IV. MESURE DE LA REPARTITION DE LA TAILLE DES PORES .....	101
1. Equation de Kelvin .....	101
2. Méthode B.J.H.....	102
3. Méthode t .....	106
V. APPLICATION AUX SOLIDES MICROPORÉUX ET MESOPORÉUX.....	108
<b>B - RESULTATS .....</b>	<b>109</b>
I. LES HETEROPOLYACIDES .....	109
1. Structure.....	109
2. Morphologie .....	110

*Chapitre III - Caractérisations structurales et texturales des catalyseurs*

3. Surface spécifique.....	111
<b>II. LES SELS ALCALINS D'HETEROPOLYANIONS.....</b>	<b>113</b>
1. Structure.....	113
2. Morphologie .....	114
2.1. Sels synthétisés par voie solide (sèche) .....	114
2.2. Sels synthétisés par voie aqueuse (humide).....	115
3. Surface spécifique.....	115
4. Porosité des sels préparés par voie aqueuse .....	117
4.1. Bibliographie .....	117
4.2. Isothermes d'adsorption et de désorption .....	117
4.3. Exploitation des isothermes (méthode B.J.H.) .....	119
4.3.1. L'aire spécifique .....	122
4.3.2. Le volume poreux .....	123
4.3.3. La distribution en taille des pores .....	126
5. Cas du sel d'ammonium et du sel mixte ammonium-césium.....	127
6. Conclusions sur la texture des sels .....	128
<b>III. LES CATALYSEURS SUPPORTES .....</b>	<b>128</b>
1. Structure.....	128
2. Morphologie .....	131
3. Aire spécifique.....	134

## INTRODUCTION

Les propriétés texturales des catalyseurs ainsi que leur tenue thermique sont des données essentielles pour la compréhension de leur comportement catalytique. En effet la taille des particules et la porosité du solide ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs.

## A - PRESENTATION

### I. DEFINITIONS

#### 1. Etat divisé

Pour rendre compte de l'état de division d'un solide et de la petitesse des particules, il suffit d'imaginer un cube de 1 cm de côté et de le diviser en 1000 petits cubes identiques en le coupant suivant ses arêtes en 10 parties égales; la surface de chacun des 1000 petits cubes ainsi formés est 100 fois plus petite mais la surface totale est passée de  $6 \text{ cm}^2$  à  $60 \text{ cm}^2$ , soit  $0.006 \text{ m}^2$ ; on voit alors, le nombre de répétitions de l'opération précédente nécessaire pour atteindre une surface de l'ordre du mètre carré, qui est la situation de la plupart des poudres métalliques, ou de l'ordre d'une centaine de mètres carrés, ce qui est le cas de nombreux catalyseurs.

Dans un système divisé, les particules élémentaires sont en première approche assimilables à des sphères de rayon  $r$ ; dans un gramme d'échantillon de masse volumique  $\rho$ , on rencontre  $n$  particules, soit une masse  $4 n \pi r^3 \rho / 3$  et une surface externe de  $4 n \pi r^2$ ; d'où la surface massique (surface spécifique) en  $\text{m}^2 / \text{g}$ :

$$s = \frac{4 n \pi r^2}{4 n \pi r^3 \rho / 3} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d} \quad (1)$$

avec  $d$  diamètre des particules en m et  $\rho$  en  $\text{g.m}^{-3}$ .

## 2. Etat poreux

La distribution des très nombreux pores caractérise la porosité du matériau ; on peut les assimiler à des cavités cylindriques tortueuses de longueur totale  $L$  et de rayon  $r$  ; leur surface est  $2 \Pi r L$  et leur volume  $\Pi r^2 L$  ; on obtient alors une relation entre la surface et le volume :

$$\frac{S}{V} = \frac{2 \pi r L}{\pi r^2 L} = \frac{2}{r} \quad \text{soit } S = 2 \frac{V}{r} \quad (2)$$

équation connue sous le nom de relation de Gurwitsch.

On considère généralement comme milieu microporeux un matériau contenant des pores ayant un rayon inférieur à 2,5 nm et milieu macroporeux un matériau contenant des pores de rayon supérieur à 50 nm; les pores de tailles intermédiaires constituent un milieu mésoporeux [1].

## 3. Porosité

La porosité  $\varepsilon$  est le volume poreux  $V$  divisé par le volume total, somme du volume poreux  $V$  et du volume de matière  $V_{mat}$  :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{V}{V + V_{mat}} \\ V &= \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} V_{mat} \end{aligned} \quad (3)$$

avec  $V_{mat}$  masse du matériau divisée par sa masse volumique.

On distingue deux sortes de porosité, une porosité ouverte, facilement accessible aux molécules et une porosité fermée inaccessible ; la porosité totale étant la somme de ces deux porosités.

Quelle que soit la méthode utilisée, la détermination de la porosité ne porte que sur la porosité ouverte. La porosité fermée s'estime par différence entre la porosité totale déterminée par la mesure de densité apparente et la porosité ouverte.

L'équation (1) relie la surface spécifique au diamètre des grains supposés identiques. L'équation (2) relie la surface spécifique au volume poreux et au rayon des pores supposés homogènes. Ces deux relations fournissent rapidement une idée de l'état de division du milieu. On peut en déduire une relation semi-empirique entre le diamètre des grains  $d$ , le rayon moyen des pores  $r$  et la porosité  $\varepsilon$  :

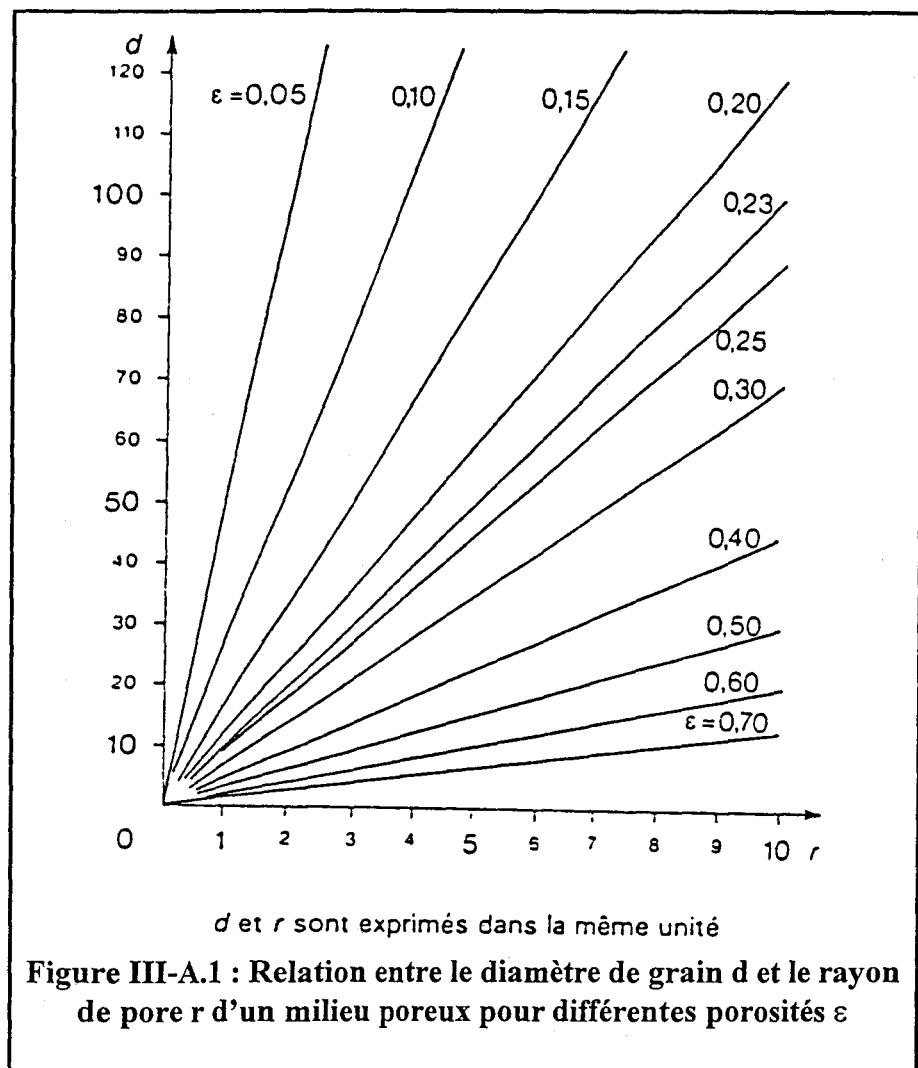
$$d = 3 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} r \quad (4)$$

Cette expression commode est surtout valable pour des porosités  $\varepsilon$  supérieures à 0,15 car elle tient compte de la relation (1) obtenue sur un milieu très poreux ( $\varepsilon > 0,30$ ) constitué d'empilement de grains. La figure III-A.1 illustre simplement la relation entre le diamètre de grain, la porosité et le rayon poreux pour des situations géométriquement simples.

#### **4. Paramètres caractéristiques de la porosité**

Les différents paramètres caractérisant un corps poreux sont :

- **la surface spécifique**, ou aire accessible par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes (géométriques) et internes - surface développée par les parois des pores - des grains.
- **le volume poreux spécifique** qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intragranulaires.
- **la répartition poreuse ou la distribution des tailles des pores**. Elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Bien évidemment, cette distribution poreuse dépend beaucoup de la forme réelle des pores qui est la plupart du temps inaccessible à l'observation directe.



## II. TECHNIQUES D'ETUDES DE LA TEXTURE

Afin de déterminer ces différents paramètres, plusieurs techniques ont été proposées :

- l'observation directe : c'est le cas de la microscopie électronique à balayage ( M.E.B) qui permet la mesure des tailles des particules et l'examen de leurs morphologies.
- l'adsorption d'un gaz sur le matériau solide qui permet la détermination de l'aire spécifique ( méthode B.E.T.) et de l'ensemble des paramètres texturaux (volume poreux et distribution des tailles des pores). Nous allons présenter rapidement ces techniques d'adsorption.

## **1. Isothermes d'adsorption-désorption**

On parle d'adsorption d'un gaz sur un solide quand il y a augmentation de la concentration du gaz à l'interface avec le solide sans qu'il y ait réaction chimique entre les deux composés, à savoir l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (gaz). Les forces mises en jeu à l'interface sont dans ce cas essentiellement de type Van Der Walls. L'énergie d'interaction  $E_A$  entre l'adsorbant et la molécule adsorbée est légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction  $E_L$  de l'adsorbat.

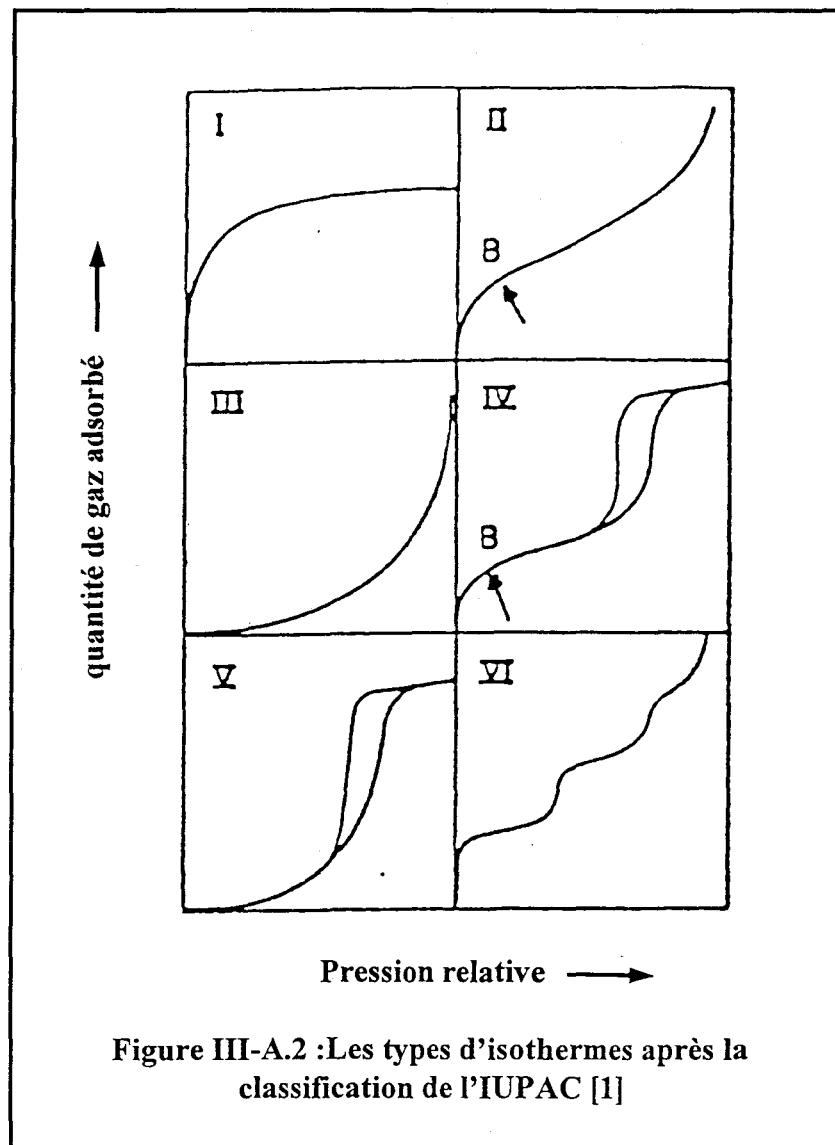
Quand il y a formation de liaisons chimiques entre les deux phases, on parle d'adsorption chimique. Quand le gaz pénètre dans la masse du solide sans qu'il y ait réaction chimique, on parle d'absorption. Parfois, le phénomène est intermédiaire entre l'adsorption et l'absorption et dans ce cas on utilise le terme de 'sorption' qui regroupe les deux notions [1].

Le phénomène qui nous intéresse pour notre travail est celui de l'adsorption physique des gaz sur les solides. C'est un domaine très large et une volumineuse littérature lui est consacrée [2]. La quantité du gaz adsorbée sur le solide dépend des natures intrinsèques de l'adsorbant et de l'adsorbat d'une part, de la température et de la pression à l'équilibre d'autre part.

La quantité de gaz adsorbée est une fonction croissante de la pression d'équilibre. On définit "l'isotherme d'adsorption" par la relation, à une température donnée, entre la quantité de matière adsorbée et la pression d'équilibre. On fait croître cette dernière jusqu'à la pression de vapeur saturante ( $P_0$ ). Quand on fait décroître la pression à partir de  $P_0$ , la mesure de la quantité de gaz restante (adsorbée) fournit "l'isotherme de désorption". Le tracé de ces isothermes est la quantité du gaz adsorbé (généralement exprimée en volume) en fonction de la pression relative  $P/P_0$ . Un phénomène d'hystérésis est souvent observé entre les deux courbes. Il fournit dans ce cas, une indication sur la nature de l'état poreux du solide.

## 2. Forme des isothermes

La forme des isothermes (d'adsorption et de désorption) fournit des informations sur l'état de porosité du solide. Plusieurs formes de ces isothermes ont été classées, notamment par S. Brunauer et al. [3,4]. Les six types d'isothermes classés et retenus par l'IUPAC [1] sont représentés dans la figure III-A.2.



Les isothermes de type I (dits aussi de type Langmuir) caractérisent des échantillons microporeux ou aporeux. Les isothermes de type II et III sont obtenus pour des solides macroporeux et les isothermes de type IV et V sont typiques des solides mésoporeux. Les isothermes de type VI (à marches) sont obtenus dans des cas particuliers comme dans le cas

de l'argon ou du krypton adsorbés sur le carbone graphité à la température de l'azote liquide [1]. Les isothermes de type II, V et VI sont en fait rarement observés.

Les points B (à la pression relative  $P/P_0 \approx 0,3$ ) sur la figure ( type II et IV) indiquent la fin du remplissage de la première couche du gaz sur le solide et le commencement de la formation de multicouches. Les hystérésis dans la figure (isothermes de type IV et V) traduisent la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores.

### **3. Forme de la boucle d'hystérésis de l'isotherme**

J.H. De Boer [5] a proposé de considérer cinq formes de boucles d'hystérésis (**figure III-A.3**), associables à des formes de pores et que l'on peut résumer comme suit [6] :

a) L'hystérésis du type *a* correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube. Les hystérésis du type *a* sont fréquemment rencontrées.

b) L'hystérésis du type *b* est essentiellement liée aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition des plaquettes cristallines parallèles entre elles mais séparées par de très petites particules ou par des défauts d'empilement. Ce type d'hystérésis, qui est très répandu, peut-être également lié à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite.

c) Les hystérésis des types *c* et *d* dérivent respectivement des types *a* et *b* ; elles correspondent à des pores coniques ou pyramidaux ( type *c*) ou à des pores fermés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles (type *d*). Ces deux types sont assez rares.

d) L'hystérésis du type *e*, très répandue, indique la présence de pores dits "en bouteille", c'est-à-dire constitués d'un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit. Elle est également caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdales.

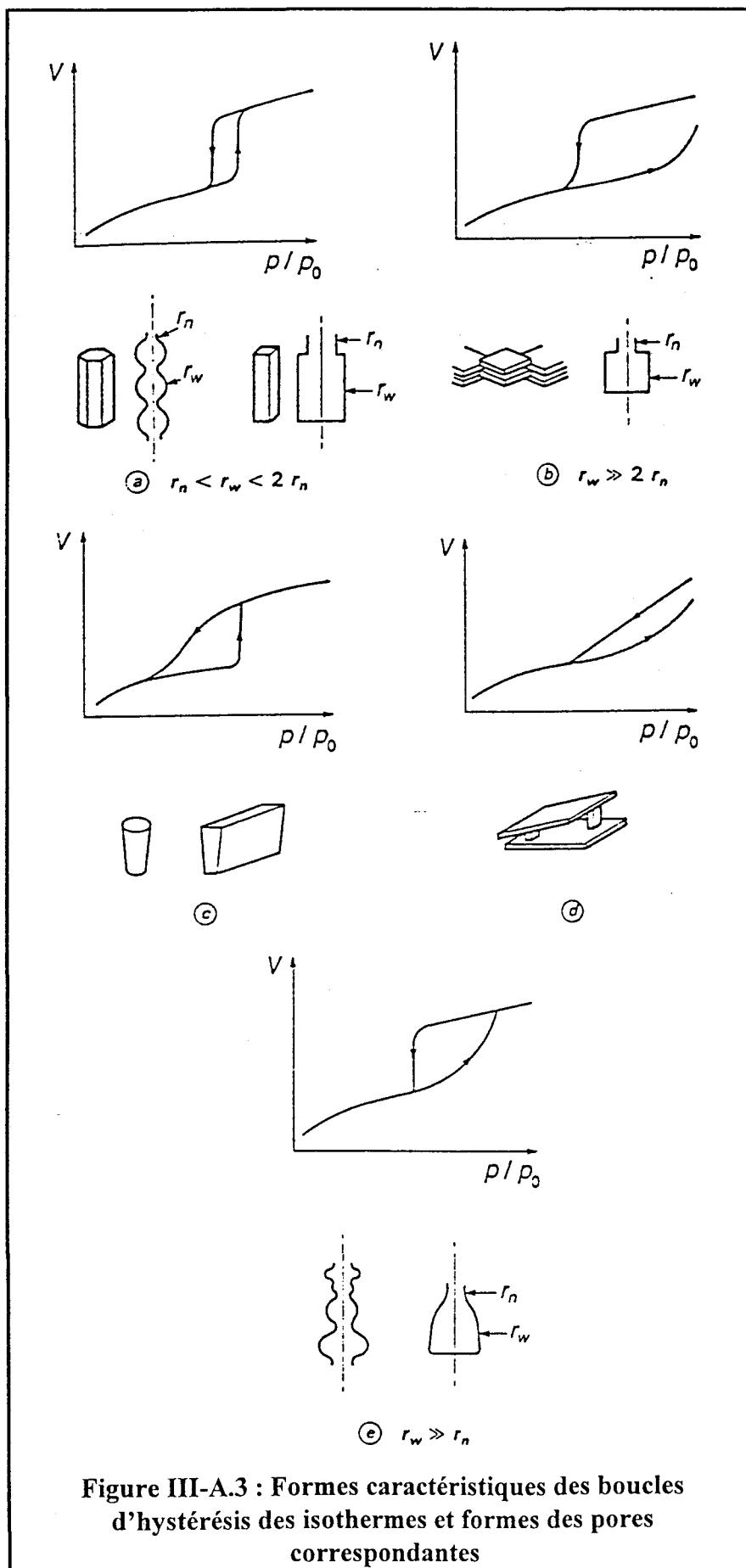


Figure III-A.3 : Formes caractéristiques des boucles d'hystérésis des isothermes et formes des pores correspondantes

Remarques :

- Comme dans toute classification, il existe des formes d'hystérésis qu'il est malaisé de ranger dans l'une des cinq catégories précitées. Elles résultent le plus souvent de la superposition de deux phénomènes provenant d'une double répartition poreuse dans le solide examiné.

- La forme d'hystérésis représentée sur la **figure III-A.3a** montre des variations rapides du volume adsorbé en fonction de la pression soit lors de l'adsorption soit lors de la désorption. De telles variations indiquent que les pores présents dans le solide possèdent tous la même dimension. Cependant en pratique, il existe une distribution plus ou moins large des dimensions des pores et les variations du volume adsorbé en fonction de la pression sont souvent moins rapides que dans les exemples présentés.

- L'absence de phénomène d'hystérésis indique soit que le solide ne contient que des micropores, soit que les pores tubulaires présents sont de section constante mais fermés à une extrémité.



### III. MESURE DE L'AIRE SPECIFIQUE

Plusieurs modèles permettent la détermination de la quantité adsorbée (exprimée en volume) en fonction de la pression d'équilibre d'une vapeur. Le plus connu est le modèle proposé par S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller [7] connu sous le nom de méthode B.E.T. Son application pour la détermination des surfaces spécifiques est recommandé par l'IUPAC [1]. Le modèle B.E.T. est fondé sur trois principes :

-L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction.

-Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

-Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante  $P_o$ .

L'équation B.E.T. pour la détermination de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative ( $P/P_o$ ) est la suivante :

$$V = \frac{V_o C_{BET} (P/P_o)}{(1-P/P_o)(1-P/P_o + C_{BET} P/P_o)}$$

V : le volume de la quantité du gaz adsorbée

$V_o$  : le volume d'une couche monomoléculaire du gaz (adsorbat) dans les conditions normales de température et de pression, rapporté à l'unité de masse du solide.

$C_{BET}$  : la constante de B.E.T., elle représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz (l'adsorbat).

Pour la détermination de la surface spécifique du solide, on utilise en pratique l'équation de B.E.T. sous la forme :

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_o C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{V_o C_{BET}} \frac{P}{P_o}$$

(équation valable pour  $0,03 < \frac{P}{P_o} < 0,3$  sinon une adsorption polymoléculaire se produit.)

ou bien :

$$\frac{P/P_o}{m(1-P/P_o)} = \frac{1}{m_o C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{m_o C_{BET}} \frac{P}{P_o} \quad (5)$$

avec :

m : masse de gaz adsorbée / g d'échantillon

$m_o$  : masse d'une couche monomoléculaire du gaz dans les conditions normales de température et pression, rapportée à l'unité de masse du solide.

Si on trace la courbe  $\frac{P/P_o}{m(1-P/P_o)} = f\left(\frac{P}{P_o}\right)$ , on obtient une droite de pente

$b = \frac{C_{BET}-1}{C_{BET} m_o}$ , et d'ordonnée à l'origine  $a = \frac{1}{C_{BET} m_o}$ .

ainsi :

$$m_o = \frac{1}{a+b}$$

$$C_{BET} = \frac{b}{a} + 1 \text{ coefficient B.E.T.}$$

La surface occupée dans le cas d'une molécule d'azote est de  $s = 16,2 \text{ \AA}^2$ . On peut alors, connaissant  $m_o$  calculer l'aire spécifique S du solide.

$$S = \frac{m_0}{M_{N_2}} N^* s \frac{1}{m} \quad (6)$$

- m      masse en gramme de l'échantillon
- $M_{N_2}$       masse molaire de l'azote en  $\text{g mol}^{-1}$
- $m_0$       masse d'une monocouche en g
- s      surface d'une molécule d'azote liquide
- $N^*$       nombre d'Avogadro

## IV. MESURE DE LA REPARTITION DE LA TAILLE DES PORES : EXPLOITATION DE L'ISOTHERME

### 1. Equation de Kelvin

Un pore de rayon  $r_k$ , rempli d'un condensat est en équilibre avec la pression de vapeur  $P$  lorsqu'il satisfait à la relation de Kelvin :

$$r_k = \frac{-2 \gamma V \cos \theta}{R T \ln(P / P_0)} \quad (7)$$

Avec :

- $P_0$       pression de vapeur saturante à la température  $T$ ,
- R      constante molaire des gaz parfaits ( $RT$  en  $\text{J.mol}^{-1}$ ),
- T      température du système en Kelvin,
- V      volume molaire du condensat en  $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ,
- $\gamma$       tension superficielle du condensat en  $\text{J.m}^{-2}$
- $\theta$       angle de mouillage.

Dans ce cas  $r_k$  est exprimé en m.

Grâce à la commodité de manipulation de l'azote gazeux, que l'on adsorbe et condense à la température de l'azote liquide (77,4 K) qui constitue un bain isotherme stable, ce gaz

permet de tracer tout l'isotherme dans une gamme de pression facile à mesurer (0 à  $1 \times 10^5$  Pa). Les isothermes utilisant l'azote sont ainsi les plus utilisés.

Dans l'équation de Kelvin :

$$r_k = \frac{-2 \gamma V \cos \theta}{RT \ln(P / P_o)} = \frac{-k}{\log(P / P_o)} \quad \text{avec } k = \frac{2 \gamma V \cos \theta}{RT}$$

Les valeurs des différents paramètres sont pour l'azote à la température de l'azote liquide :

$$\gamma = 8,85 \times 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1} \text{ (quelquefois pris égal à } 8,72 \times 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1})$$

$$V = \frac{M}{\rho} = \frac{28}{0,808} = 34,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

avec :

M masse molaire de l'azote ( $M = 28 \text{ g.mol}^{-1}$ ),

R constante molaire des gaz ( $R = 8,31441 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ ),

T température de l'adsorption 77,4 K,

$\rho$  masse volumique de l'azote ( $\rho = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$ ),

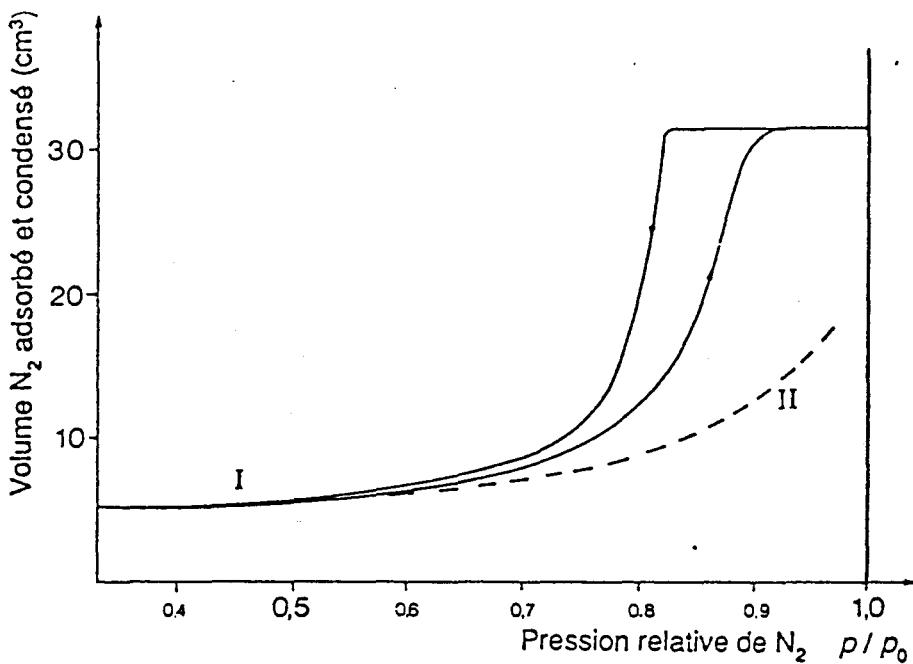
$\theta$  angle de mouillage

d'où

$$r_k = \frac{-0,414 \cos \theta}{\log(P / P_o)} \quad \text{avec } r_k \text{ en nanomètres.}$$

Dans l'approximation de la monocouche parfaite, le mouillage est total, cet angle tend vers 0, d'où  $\cos \theta$  tend vers 1.

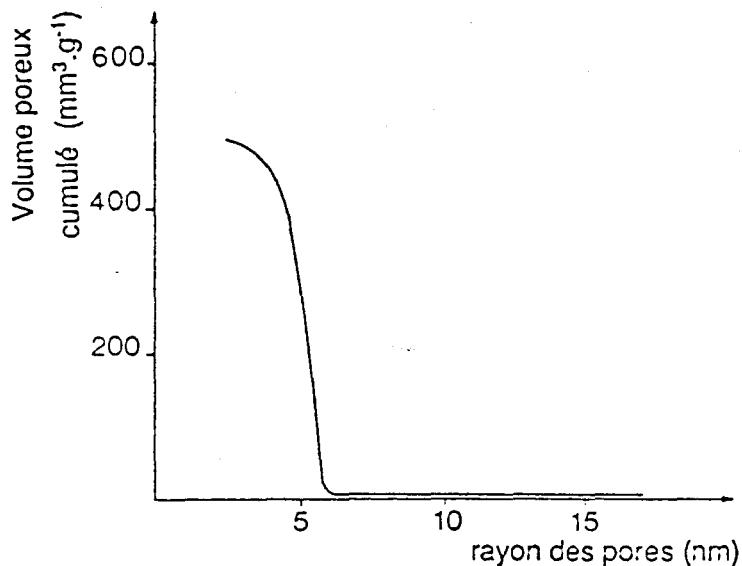
Lorsque la pression externe diminue, le pore se vide lentement de son condensat par évaporation. Ainsi, si, au-dessus d'un corps poreux, on augmente progressivement la pression relative d'une vapeur jusqu'à la pression de vapeur saturante, il y a d'abord adsorption sur la surface poreuse, puis condensation capillaire. Cette condensation capillaire se produit d'abord



I Isotherme complète d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide pour un corps poreux d'environ 5 nm de rayon moyen

II Isotherme fictive sans condensation

**a) Isotherme d'adsorption-désorption**



**b) Courbe cumulative de répartition de la taille des pores correspondant à l'isotherme**

Figure III-A.4 : Exemple d'isotherme sur un corps mésoporeux

dans les plus petits pores, puis dans les pores de plus en plus larges. Si on mesure à température constante les quantités adsorbées et condensées en fonction de la pression relative, on obtient l'isotherme d'adsorption. Il en est de même pour l'isotherme de désorption où, lorsque la pression relative diminue, ce sont d'abord les plus gros pores qui se vidangent de leur condensat.

La figure III-A.4 montre un exemple d'isotherme obtenu sur un échantillon mésoporeux (courbe I). La courbe II montre la quantité adsorbée en l'absence de condensation capillaire.

## 2. Méthode B.J.H.

Dans cette méthode [8], l'isotherme de désorption est décomposé en nombreuses étapes de désorption (30 à 60) ; lors de la première étape, les plus gros pores sont vidangés de leur condensat laissant malgré tout un film d'épaisseur  $t$  adsorbé sur ces gros pores ; lors des étapes suivantes, la méthode prend en compte deux phénomènes :

a) la vidange des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives obéissant à la loi de Kelvin (relation (7))

b) la diminution d'épaisseur  $\Delta t$  du film adsorbé d'épaisseur  $t$  sur les parois des pores déjà vidangés et dont on peut calculer la surface par la relation de Gurwitsch soit  $S = 2 \frac{V}{r}$  (2).

Si le volume total des pores vidangés de rayon moyen  $\overline{(r_k)_{ij}}$  lors d'une étape  $ij$  est  $\Delta V_k$ , le volume poreux vrai  $\Delta V_p$  des pores de rayon  $r_p$  sera corrigé du carré du rapport des rayons :

$$\Delta V_p = \left( \frac{r_p}{r_k} \right)^2 \Delta V_k \quad \text{avec } r_p = r_k + t$$

$\Delta V_k$  s'obtient comme différence entre la variation de volume  $\Delta V_{\text{isotherme}}$  lu sur l'isotherme expérimental et le volume du film qui s'est désorbé sur tous les pores débouchés de surface  $S$  :

$$\Delta V_k = \Delta V_{\text{isotherme}} - (\Delta t)_{ij} \sum_0^j (cS)_i$$

avec  $\sum_0^i (cS)_i$  la surface réelle du film relative à la surface S , et  $c = \frac{r_p - t}{r_p}$ .

Lorsque la surface du pore est entièrement libre,  $t=0$  et  $c=1$ .

La distribution du volume poreux en fonction du rayon de pore calculée le long de l'isotherme de désorption s'écrit :

$$(\Delta V_p)_{ij} = \left( \frac{\bar{r}_p}{r_k} \right)_{ij}^2 \left[ \Delta V_{ij\text{isotherme}} - \Delta t_{ij} \sum_0^i (cS)_i \right]$$

avec  $(\bar{r}_p)_{ij} = \frac{r_{pi} + r_{pj}}{2}$

Les auteurs de la méthode ont pris pour  $c$  une valeur unique moyenne correspondant au rayon moyen du corps poreux.

On peut comme C. Pierce [9] simplifier à l'extrême en prenant  $c = 1$ , ce qui n'entache que peu le calcul dans le cas de pores de rayon supérieur à 10 nm, mais qui n'est absolument plus acceptable pour des pores inférieurs à 5 nm ; en revanche, Montarnal [10] a montré que l'on pouvait écrire pour effectuer un calcul rigoureux tout le long de l'isotherme :

$$\sum_0^i (cS)_i = \sum_0^i S_i - t \sum_0^i \left( \frac{S}{r_p} \right)_i$$

la répartition statistique des pores peut alors se mettre sous la forme  $\frac{\partial V}{\partial r_k} = f(r_k)$ ,

permettant de visualiser la contribution des pores de rayons  $r_k$  au volume poreux V (voir figure III-A.4).

Il importe à l'évidence de savoir estimer l'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée en tous points  $\frac{P}{P_o}$  de l'isotherme. Dans le cas de l'azote, cette valeur peut être estimée par la relation de Halsey [11, 12] :

$$t = 3,5 \left( \frac{5}{2,303 \log (P_o / P)} \right)^{1/3}$$

ou encore celle de J.H. De Boer [13] :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_o)}}$$

Le tableau III-A.1 rassemble les valeurs tabulées pour différentes valeurs du rapport  $\frac{P}{P_o}$ . On peut constater que les deux équations conduisent à des valeurs de  $t$  très proches (divergence de moins de 0,1 nm au niveau des pores de rayon de 5 nm et d'environ 0,2 nm au niveau des pores de rayon de 10 nm, soit des différences relatives de l'ordre de 2%).

### 3. Méthode t

La méthode préconisée par J.H. De Boer [6,14] consiste à comparer les isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur des solides poreux à l'isotherme "standard" déterminé à partir de solides non poreux. Pour faciliter cette comparaison, on porte sur un diagramme la valeur du volume adsorbé  $V$  en fonction de l'épaisseur  $t$  de la couche qui serait adsorbée pour la même valeur de  $\frac{P}{P_o}$  en l'absence de condensation capillaire (cas d'un solide non poreux).

Ce diagramme  $V(t)$  appelé diagramme  $t$  ( $t$ -plot) peut prendre les trois formes représentées sur la figure III-A.5 et numérotées de I à III ; en abscisse, on a repris les valeurs de  $\frac{P}{P_o}$  correspondant aux différentes valeurs de  $t$ .

a) Dans le premier cas, **forme I**, on obtient dans tout le domaine de  $\frac{P}{P_o}$  une droite passant par l'origine. L'isotherme correspond en tous points à l'isotherme "standard" et, par conséquent, le solide examiné est non poreux.

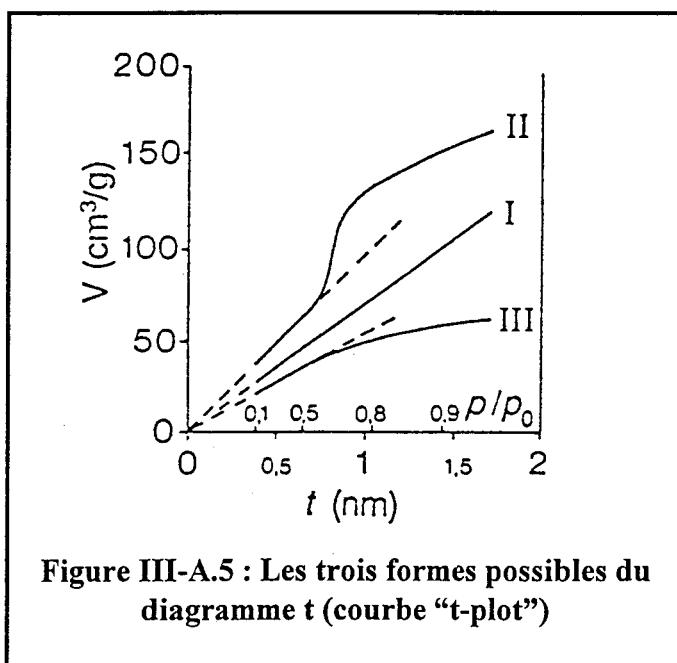
b) Dans le deuxième cas, **forme II**, la relation linéaire entre  $V$  et  $t$  n'est valable que pour les faibles valeurs de  $\frac{P}{P_o}$ . Lorsque la pression augmente, le volume adsorbé devient plus important que le volume défini par l'isotherme standard. Le solide adsorbe une quantité de vapeur plus grande que celle correspondant à la formation de la couche d'épaisseur  $t$  ; il y a

condensation capillaire. Lorsque la condensation s'est produite dans tous les pores, l'adsorption se poursuit sur la partie non poreuse de la surface du solide et le volume adsorbé varie de nouveau linéairement avec  $t$  pour les grandes valeurs de  $\frac{P}{P_0}$ .

$P/P_0$	Epaisseur (nm)		$P/P_0$	Epaisseur (nm)	
	Halsey	De Boer		Halsey	De Boer
0.08	0.439	0.351	0.54	0.703	0.682
0.10	0.453	0.368	0.56	0.717	0.699
0.12	0.465	0.383	0.58	0.732	0.717
0.14	0.477	0.397	0.60	0.748	0.736
0.16	0.489	0.410	0.62	0.765	0.756
0.18	0.500	0.423	0.64	0.783	0.777
0.20	0.510	0.436	0.66	0.802	0.802
0.22	0.521	0.449	0.68	0.822	0.826
0.24	0.531	0.462	0.70	0.843	0.857
0.26	0.541	0.475	0.72	0.867	0.891
0.28	0.552	0.488	0.74	0.892	0.927
0.30	0.562	0.501	0.76	0.920	0.965
0.32	0.573	0.514	0.78	0.952	1.007
0.34	0.583	0.527	0.80	0.986	1.057
0.36	0.594	0.541	0.82	1.026	1.117
0.38	0.605	0.556	0.84	1.071	1.189
0.40	0.616	0.571	0.86	1.124	1.275
0.42	0.627	0.586	0.88	1.188	1.382
0.44	0.639	0.602	0.90	1.267	1.494
0.46	0.651	0.618	0.92	1.369	1.6
0.48	0.663	0.634	0.94	1.513	1.75
0.50	0.676	0.650	0.96	1.738	1.98
0.52	0.689	0.666	0.98	2.197	2.29

Tableau III-A 1.: Valeurs tabulées des épaisseurs de la couche d'azote adsorbée à 77,4 K à partir des expériences de Hasley et de J.H. De Boer [11, 12, 13].

c) Dans le troisième cas, **forme III**, le volume adsorbé devient, à partir d'une certaine valeur de  $\frac{P}{P_0}$ , inférieur au volume nécessaire à la formation de la couche d'épaisseur  $t$ . Ce fait ne peut s'expliquer que par une diminution de la surface accessible à la vapeur au cours de l'adsorption. Ainsi si les pores sont en fente, il n'y a pas condensation capillaire. Mais, lorsque l'épaisseur de la couche adsorbée devient égale à la moitié de la distance entre les lèvres des fentes, ces pores sont remplis et leur surface ne participe plus à une adsorption ultérieure. Il y a donc diminution de la surface accessible à la vapeur, et, par conséquent, du volume adsorbé aux pressions élevées. Le même phénomène est observé lorsque le solide contient des micropores car ceux-ci ne donnent pas lieu à une condensation capillaire.



**Figure III-A.5 : Les trois formes possibles du diagramme  $t$  (courbe “ $t$ -plot”)**

## V. APPLICATION AUX SOLIDES MICROPOREUX ET MESOPOREUX

En conclusion, la microporosité est habituellement caractérisée par un isotherme de type I, alors qu'un solide mésoporeux est caractérisé par un isotherme de type IV. Cependant, la microporosité est très souvent accompagnée de mésoporosité. Dans ce cas, l'isotherme est de type IV et les micropores passent inaperçus. Comment dans ce cas différencier un solide totalement mésoporeux d'un solide micro-mésoporeux ?

Un bon critère est le calcul de la constante  $C_{BET}$ . En effet, la microporosité s'accompagne d'une valeur élevée de cette constante. De plus, la méthode "t-plot" de De Boer [6,14] permet de différencier les solides non poreux I, des solides mésoporeux II et des solides microporeux III. A. Lecloux [15] confirme l'exactitude de cette méthode pour reconnaître les solides microporeux, tout en restreignant la définition de "t" de De Boer aux solides ayant une constante  $C_{BET}$  élevée. Dans les autres cas, il préconise d'autres valeurs de  $t$  [15]. P. Schneider [16] confirme les résultats de A. Lecloux.

L'examen des isothermes d'adsorption-désorption des hétéopolycomposés présentent les caractéristiques évidentes de solides micro-mésoporeux; c'est à dire des solides présentant la difficulté de distinguer les deux types de comportements. On appréciera chaque fois que nécessaire, en particulier lors des évolutions importantes des surfaces spécifiques au cours des traitements thermiques, la valeur de la constante  $C_{BET}$ , et lorsque les conditions de A. Lecloux sont réunies, on transformera les isothermes en courbes t-plot.

## B - RESULTATS

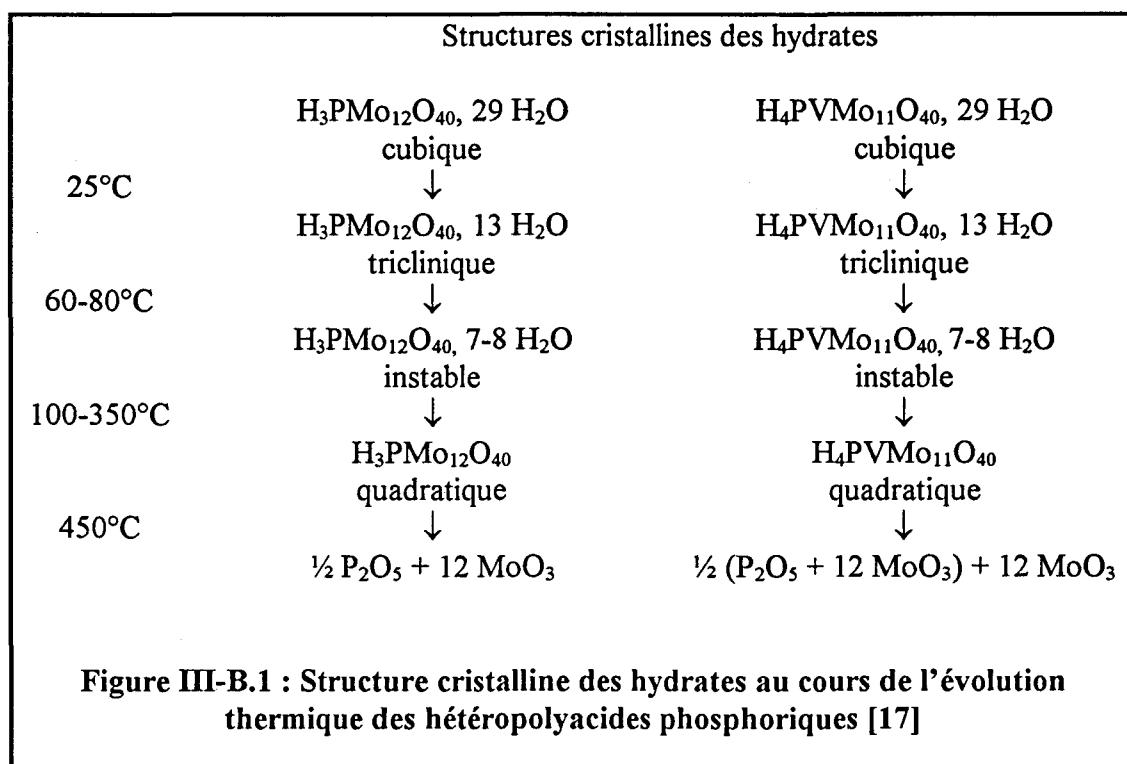
### I. LES HETEROPOLYACIDES

A l'état solide, et dans les conditions ambiantes, ces acides sont formés de microcristaux effleuris que l'on peut broyer pour obtenir une poudre (hydrates à 13  $H_2O$ ).

#### 1. Structure

D'un point de vue structural, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, le passage des hétéopolyacides d'un degré d'hydratation à un autre induit un changement de système cristallin. En effet, l'eau d'hydratation dans les hétéopolyacides et les sels solubles est une eau de cristallisation. Il importe donc de connaître l'état d'hydratation de ces solides dans les échantillons utilisés. Des hydrates stables sont obtenus dans des domaines plus ou moins étendus de température. Les travaux de M. Fournier et al. [17] ont permis de préciser la

structure de ces hydrates, en particulier dans le cas de l'acide phosphomolybdique et de son équivalent monovanadique. La figure III-B.1 regroupe ces résultats.



Une représentation de la “structure secondaire” de l’hydrate  $H_3PW_{12}O_{40}$  , 6  $H_2O$  a été présentée dans le premier chapitre. La maille cristalline peut être représentée comme le montre la figure III-B.2. L’hydrate cristallise dans le système cubique avec deux motifs (deux unités de Keggin) par maille.

## 2. Morphologie

Leur morphologie observée par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) est homogène et évolue très peu avec l’état d’hydratation de l’acide. Ce sont des blocs informes dont la dimension se réduit au fur et à mesure qu’ils se déshydratent. Il est donc vraisemblable que l’examen des acides dans les conditions de la microscopie (ultraviolette) ne permet pas l'accès à leur morphologie réelle.

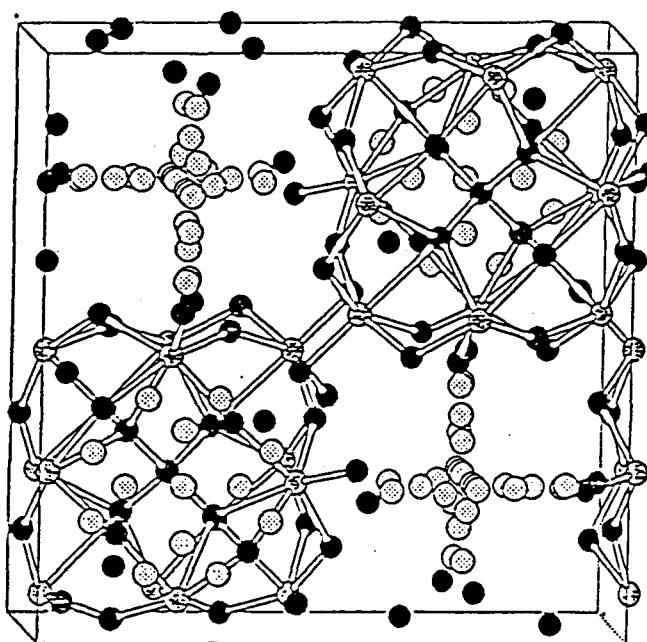


Figure III-B.2 : Représentation de la structure secondaire de l'hydrate H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 6 H<sub>2</sub>O

### 3. Surface spécifique

Les hétéopolyacides sont des composés aporeux ou présentant une très faible porosité. Leurs surfaces spécifiques sont très faibles. L'évolution de la surface spécifique en fonction du traitement thermique est importante mais irrégulière. On constate en général, dans un premier temps, une augmentation de la surface, suivie d'une diminution lorsque la température continue à croître. Le tableau III-B.1 regroupe les valeurs de l'aire spécifique de l'acide phosphomolybdique et de son équivalent monovanadique en fonction de la température de traitement. Chaque mesure de l'aire spécifique est obtenue après un dégazage (prétraitement) de l'échantillon pendant une heure à la température indiquée. Ces mesures ont été effectuées en continu sur le même échantillon.

Acide	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )					
	100°C	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,4	15,0	12,0	10,0	6,0	4,0
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	10,0	12,0	18,0	7,0	5,2	3,0

tableau III-B.1 : Evolution de l'aire spécifique des acides avec les traitements thermiques

La figure III-B.3 illustre graphiquement cette évolution. On observe que la surface est plus importante pour les traitements entre 150°C et 250°C, températures qui correspondraient aux hydrates à 6  $\text{H}_2\text{O}$  lorsqu'ils existent ou aux hétéopolyacides anhydres.

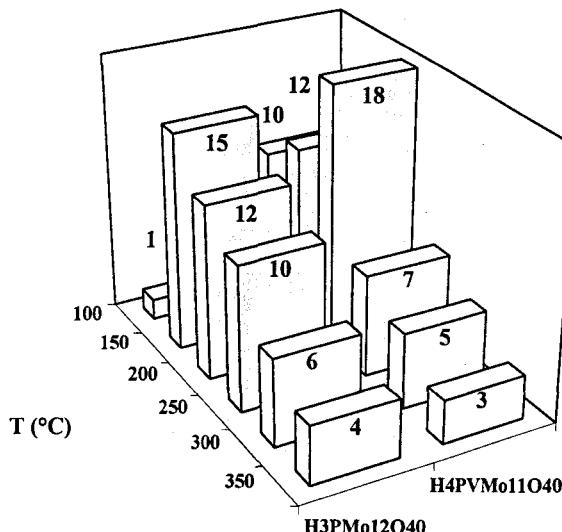


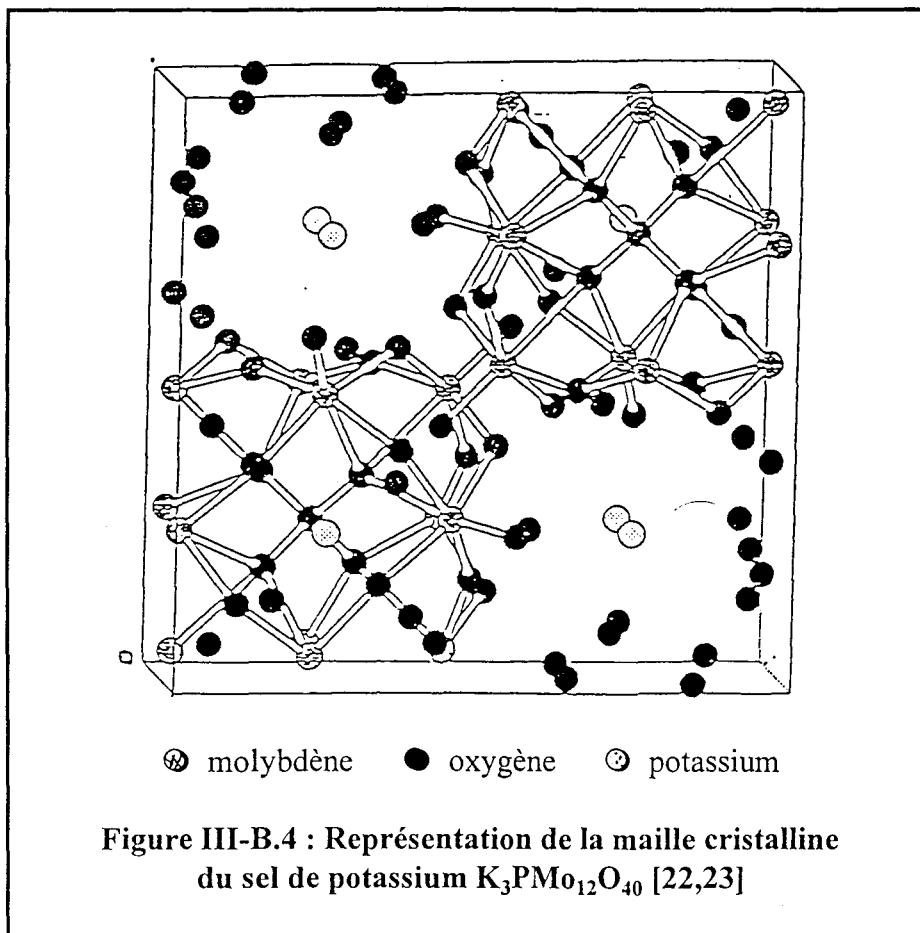
Figure III-B.3 : Evolution de l'aire spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) avec la température pour les hétéopolyacides

Une interprétation plausible est l'obtention d'un solide plus divisé par départ d'eau de cristallisation selon un phénomène analogue à l'effleurissement observé lors du passage de l'hydrate à 29  $\text{H}_2\text{O}$  (stable à 4°C) à l'hydrate à 13  $\text{H}_2\text{O}$  (stable à 25°C). Par la suite, la surface spécifique diminue, ce qui est lié probablement à un phénomène de frittage. Les acides ne présentant pas de porosité, les isothermes d'adsorption-désorption n'ont pas été mesurés.

## II. LES SELS ALCALINS D'HETEROPOLYANIONS

### 1. Structure

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, contrairement aux acides, la structure des hétéropolysels est stable et n'évolue pas avec les traitements thermiques. La maille est cubique jusqu'à décomposition du sel. Les paramètres de maille varient suivant la taille du cation [21]. La maille cristalline du sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  a été déterminée [22,23], elle est apparentée à l'hydrate à 6  $H_2O$  de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$  (voir la figure III-B.2 où l'ion hydroxonium ( $H_5O_2^+$ ) est remplacé par le cation). Elle est représentée sur la figure III-B.4. Ces composés sont insolubles et ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Le départ d'eau observé en A.T.G. correspond à de l'eau physisorbée. Ainsi, d'un point de vue structural ces composés sont stables thermiquement jusqu'au moins 450°C.

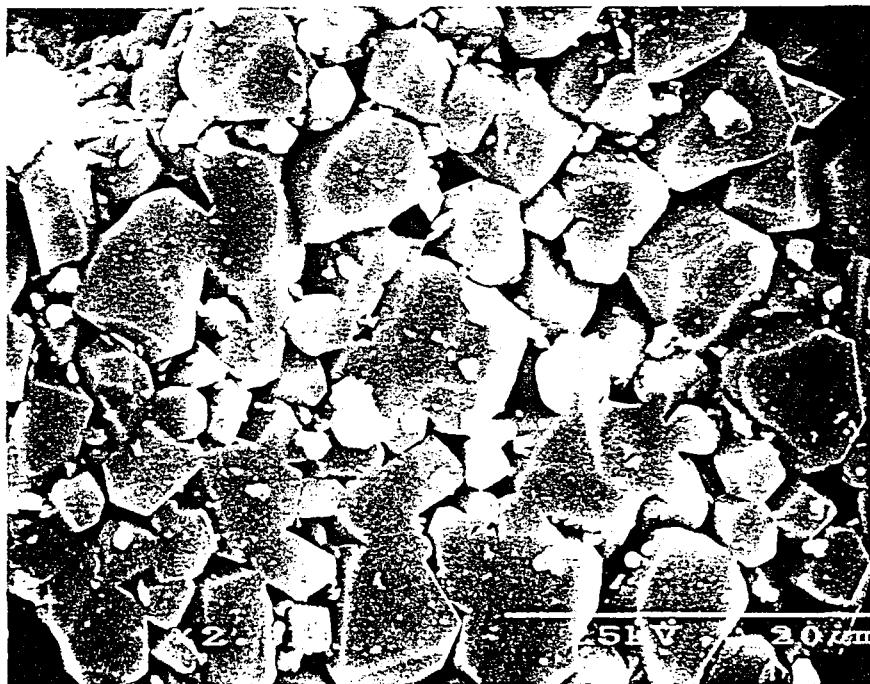


## 2. Morphologie

La texture des hétéropolysels peut être modulée par la méthode de préparation. Ainsi, des sels alcalins de même composition chimique préparée par voie solide (voie sèche) ou voie aqueuse sont des matériaux de textures très différentes.

### 2.1. Sels synthétisés par voie solide (sèche)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, cette méthode de préparation favorise la croissance des cristaux par les recuits successifs. Les particules se présentent sous forme de plaquettes hexagonales d'environ  $3\mu\text{m}$  d'arêtes empilées de manière aléatoire (voir **la figure III-B.5**).



**Figure III-B.5 :** Cliché au microscope électronique à balayage  
de K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> préparé par voie sèche

## **2.2. Sels synthétisés par voie aqueuse (humide)**

Cette méthode de préparation favorise la nucléation des cristaux qui n'ont pas le temps de grossir. Les solides obtenus sont formés de sphérules polydispersées de diamètre variable, mais de formes et de tailles analogues pour les sels alcalins de potassium et de césium. D'une manière générale le diamètre des sphérules varie de  $0,2\mu\text{m}$  à  $10\ \mu\text{m}$  (voir **la figure III-B.6a**).

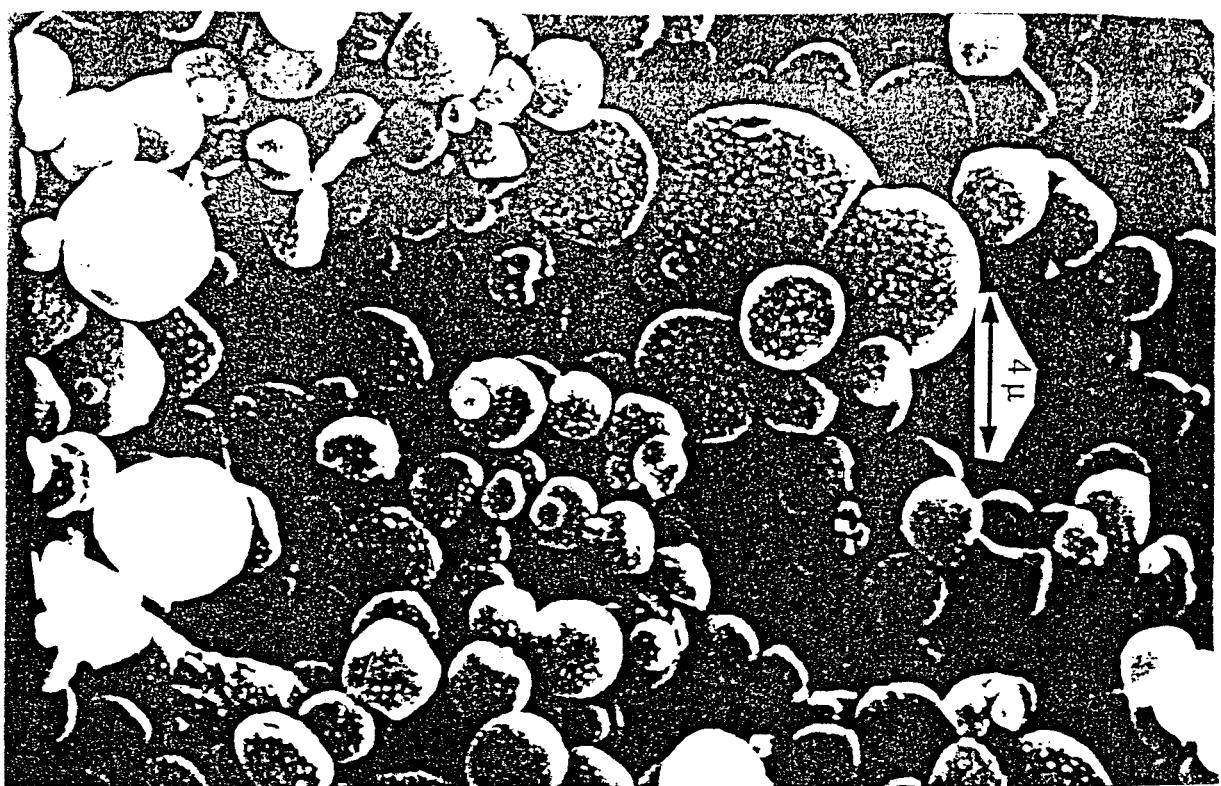
Un examen plus attentif de la morphologie (à l'échelle nanométrique) montre que ces sphérules sont constituées par des agglomérats de nanocristallites plaquettaires en une structure spongieuse comme le montre l'agrandissement sur un grain du sel de césium représenté sur **la figure III-B.6b**.

Le traitement thermique influe peu sur cette morphologie et conduit à un frittage. Les formes des grains deviennent moins marquées et les tailles des agglomérats de grains sont du même ordre de grandeur.

## **3. Surface spécifique**

Là encore nous constatons que la texture dépend du mode de préparation. Ainsi, les hétéropolysels préparés par voie sèche sont aporeux. L'aire spécifique mesurée par la méthode B.E.T. est inférieure à  $1\text{m}^2/\text{g}$ . Cette valeur étant faible, les solides initiaux étant bien cristallisés et peu divisés, des études avec traitements thermiques n'auraient pas montré d'évolution significative (nous sommes dans l'ordre de grandeur de l'incertitude des mesures). En revanche, l'aire spécifique des hétéropolysels synthétisés par voie aqueuse est importante. C'est la raison pour laquelle, dans ce qui suit, nous exposerons les résultats concernant l'état de porosité des hétéropolysels préparés par voie aqueuse, puis l'évolution de cette texture en fonction du traitement thermique.

a) x 10 000



b) x 40 000

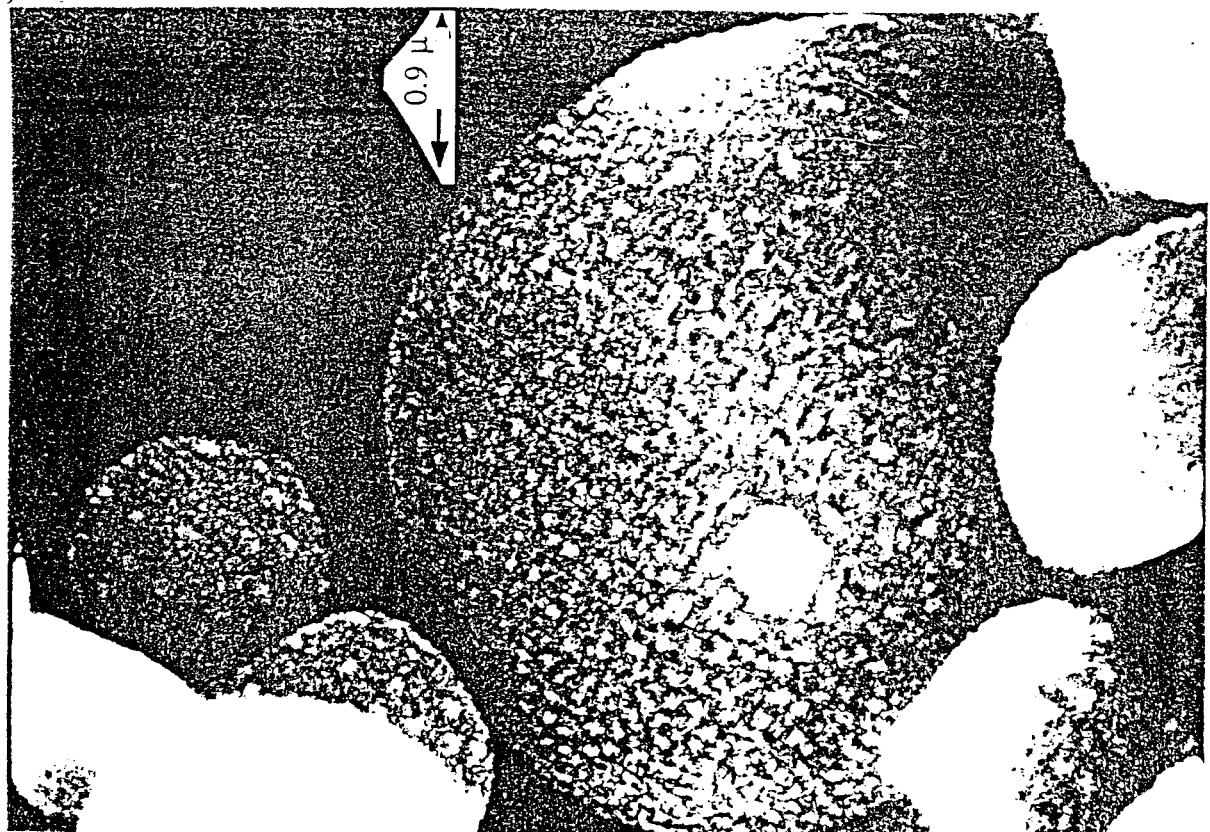


Figure III-B.6 : Clichés au microscope électronique à balayage de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  préparé par voie aqueuse

## 4. Porosité des sels préparés par voie aqueuse

### 4.1. Bibliographie

La porosité des hétéropolysels alcalins a été particulièrement étudiée par G.B. Moffat et al. [24-30]. Les micropores semblent dominants avec une présence non négligeable de mésopores, notamment pour les sels de césum [25,27]. Les auteurs suggèrent que la microporosité régresse sous l'effet du traitement thermique. Elle semble dépendre du mode opératoire. La préparation des sels avec un excès de cation donne naissance à davantage de microporosité, contrairement à la préparation avec un déficit cationique [27]. Ces résultats ont été précisés par F. Moysan [31].

### 4.2. Isothermes d'adsorption et de désorption

Les isothermes d'adsorption-désorption des hétéropolysels alcalins que nous avons étudiés se rapprochent en général des isothermes de type IV, ce qui indique que ces sels présentent des mésopores de type plutôt plaquettaire. La figure III-B.7 est représentative du type d'isothermes rencontrés, les autres isothermes enregistrés étant regroupés dans l'ANNEXE III-1.

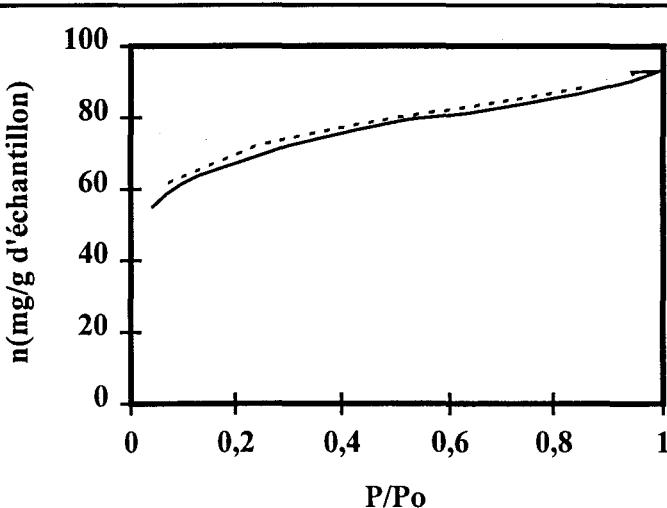


Figure III-B.7 : Isothermes de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide après traitement à  $100^\circ\text{C}$  pendant une heure

Les micropores passent inaperçus comme ceci est expliqué dans la partie III-A. Afin de vérifier leur présence, les calculs de la constante  $C_{BET}$  ont été effectués. Ceci nous a permis de vérifier que nous étions dans des conditions favorables pour tracer les courbes "t-plot" selon la définition de De Boer et Halsey ( $C_{BET}$  élevée). Les résultats obtenus pour cette constante  $C_{BET}$  à chaque température et pour chaque échantillon, sont regroupés dans le tableau III-B.2. Un exemple de t-plot est représenté dans la figure III-B.8, l'ensemble des courbes étant placé dans l'ANNEXE III-1.

Echantillon	paramètre	100°C	150°C	200°C	330°C	450°C
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$m_o(\text{mg/g d'échantillon})$	57	55	54	45	6
	$C_{BET}$	280	230	350	156	71
	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$	196	183	186	155	23
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	$m_o(\text{mg/g d'échantillon})$	41	43	43	38	6
	$C_{BET}$	854	894	754	622	68
	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$	137	142	147	128	20
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	$m_o(\text{mg/g d'échantillon})$	77	69	57	30	2
	$C_{BET}$	930	812	408	325	66
	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$	247	221	193	105	9

Tableau III-B.2 : Evolution de l'aire spécifique,  $S_{BET}$ , de la constante d'adsorption BET ( $C_{BET}$ ) et de la masse de la monocouche d'azote adsorbée sur des catalyseurs avec la température

Les courbes t-plot obtenues sont de type III si on se réfère à la figure III-A.5 , ce qui confirme la présence des micropores. Comme le suggère la morphologie mise en évidence par la microscopie électronique, la surface spécifique résulte de la présence de pores inter et intragranulaires. Il est à noter que dans le cas du sel  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) une hystérésis est

observée à basse pression ( $P/P_0=0,4$ ). D'après S.J. Greg [12] ce phénomène peut provenir d'un glissement des plaquettes (nanocristallites) à l'intérieur des sphérule.

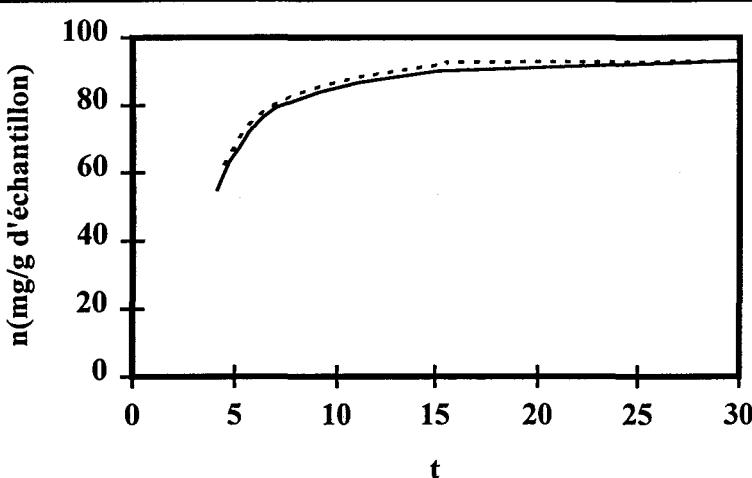
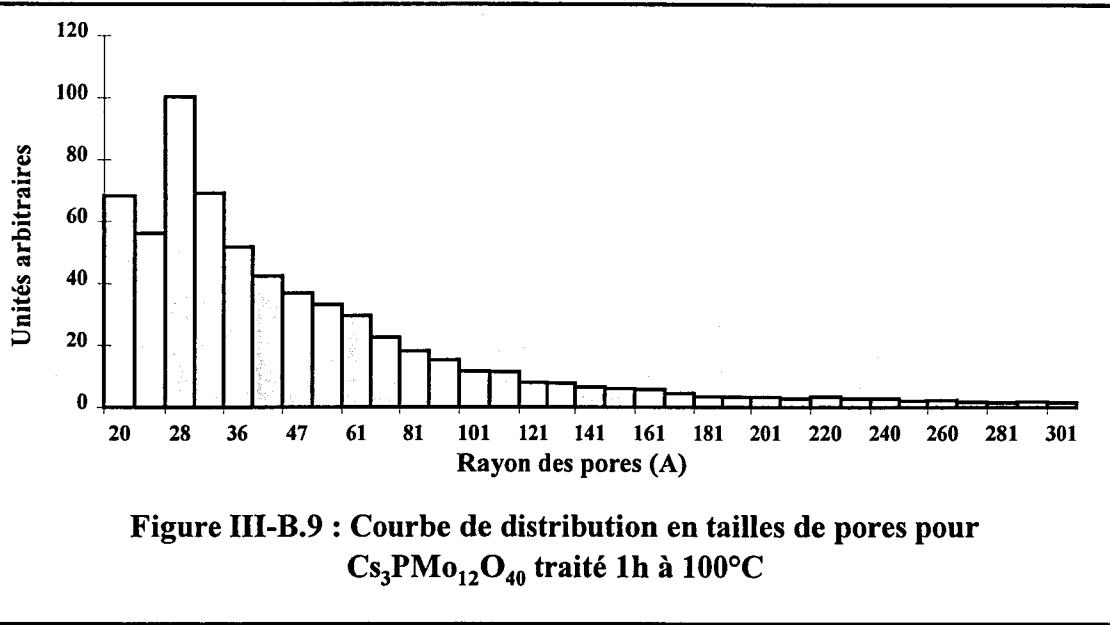


Figure III-B.8 : courbe t-plot de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide après traitement à  $100^\circ\text{C}$  pendant une heure

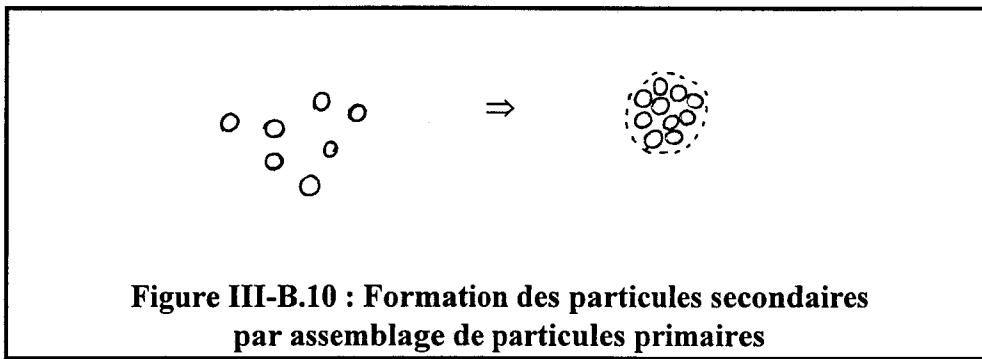
#### 4.3. Exploitation des isothermes (méthode B.J.H.)

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption a été réalisée par la méthode B.J.H. à l'aide d'un programme élaboré au Laboratoire de Combustion de l'U.S.T.L.. Il permet de simuler les isothermes et ainsi de calculer le rayon des pores, le volume poreux et la distribution de la taille des pores dans l'hypothèse d'un modèle de pores cylindriques.

La figure III-B.9 représente un exemple de courbe de distribution de la taille des pores, l'ensemble des résultats étant regroupé dans l'**ANNEXE III-1**. Signalons dès à présent que ces résultats sont à considérer avec précaution car le modèle des pores cylindriques n'est sûrement pas le plus adapté à notre étude (plaquettes). En effet, la morphologie observée par microscopie électronique indique que les sphérule sont spongieuses et constituées de plaquettes. Ainsi les nanocristallites ou particules primaires sont associées plus ou moins fortement sous l'effet des forces de surface pour donner des particules secondaires (voir la figure III-B.10).



Les espaces entre les particules primaires constituent les micropores, alors que les espaces entre particules secondaires constituent les mésopores. L'ensemble constitue le système poreux de nos solides.



La forme des particules secondaires est bien définie (il s'agit de sphérules), et diffère de celle des nanocristallites (plaquettes). Suivant le mode d'empilement des plaquettes, pouvant former des fentes dont les faces sont plus ou moins parallèles, des pores en forme de coins apparaissent.

Par exemple, un empilement en feuillets conduit systématiquement à des pores en forme de fentes et dans ce cas, le modèle que nous avons utilisé n'est pas correct. En revanche, un empilement aléatoire des plaquettes conduit à des cavités que l'on peut

considérer comme des tuyaux déformés, et dans ce cas, le modèle des pores cylindriques est valable. C'est cette hypothèse que semble conforter l'examen des clichés M.E.B. et qui justifie l'utilisation en première approximation du modèle B.J.H.

Les résultats obtenus pour les trois sels synthétisés sont regroupés dans **le tableau III-B.2** pour les paramètres calculés à partir des mesures B.E.T., c'est à dire  $m_o$ ,  $C_{BET}$ , et  $S_{BET}$ . **Le tableau III-B.3** regroupe les paramètres simulés à partir des isothermes par la méthode B.J.H., c'est à dire le rayon des pores majoritaires, le volume poreux, et la distribution de la taille des pores, pour laquelle pour plus de clarté nous avons séparé les pores en deux catégories : ceux dont le rayon est inférieur à 10 nm et les autres.

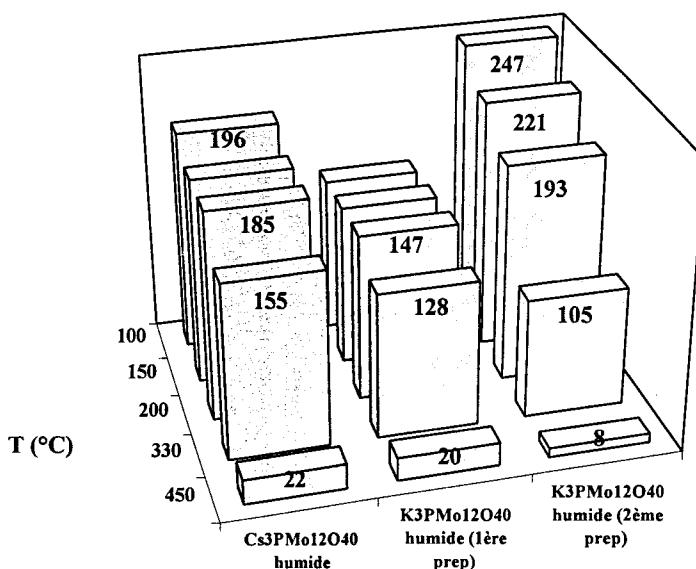
Echantillon	T(°C)	Rayon des pores majoritaires (nm)	Contribution des pores tels que :		Volume poreux ( $\times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
			r < 10 nm	r > 10 nm	
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	100	6	43%	57%	36
	150	4	44%	56%	38
	200	6	43%	57%	37
	330	6	51,5%	48,5%	40
	450	7	35%	65%	17
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	100	7	41%	59%	8
	150	7	55.7%	44.3%	8
	200	6	91.8%	8.2%	42
	330	6	80.5%	19.5%	24
	450	7	12.4%	87.6%	11
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	100	2.5	72%	28%	62
	150	2.5	69%	31%	93
	200	2.5	65%	35%	92
	330	2.5	74%	26%	146
	450	5	63%	37%	41

Tableau III-B.3 : Evolution des paramètres de porosité avec la température pour les trois supports

L'évolution des paramètres de porosité avec le traitement thermique est représentée sur la figure III-B.11 pour l'aire spécifique, la figure III-B.12 pour le volume poreux, et la figure III-B.13 pour la contribution au volume poreux des pores de rayon  $r < 10$  nm. Ainsi, les évolutions texturales sont très différentes pour les trois sels synthétisés par voie aqueuse.

#### 4.3.1. L'aire spécifique

D'une manière générale, l'aire spécifique évolue peu jusqu'à 200°C (faible diminution) puis brutalement au delà de cette température, le solide n'étant plus poreux à 450°C (voir figure III-B.11). Ainsi, ces sels, stables d'un point de vue structural, évoluent d'un point de vue textural.



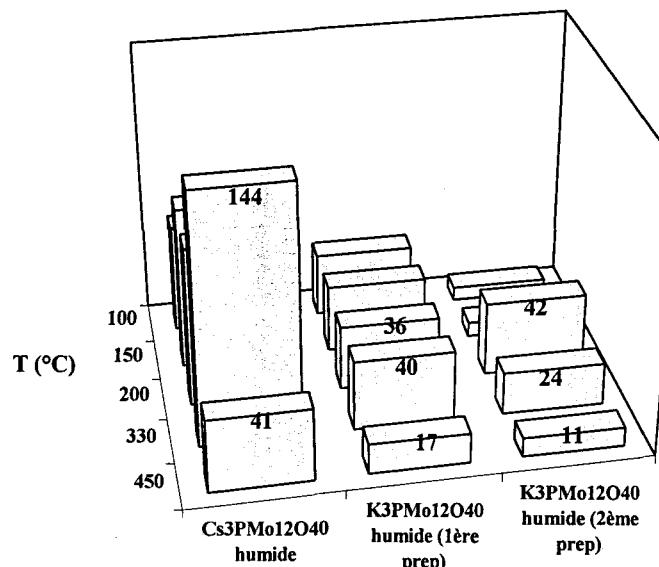
**Figure III-B.11 : Evolution de l'aire spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) avec la température pour les supports voie humide**

Cette diminution d'aire spécifique peu importante jusque 330°C pour le sel de césium  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et le sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) est en revanche très grande pour le sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep). L'étude de la texture des sels alcalins des hétéropolycomposés confirme l'importance du processus de synthèse et la nécessité de le

maîtriser pour obtenir des résultats reproductibles. C'est à notre connaissance un paramètre rarement étudié lors de l'utilisation des hétéropolycomposés en catalyse.

#### 4.3.2. Le volume poreux

Pour les trois sels, le volume poreux diminue fortement après 350°C confirmant la perte de la porosité (voir **figure III-B.12**).



**Figure III-B.12 : Evolution du volume poreux (en mm<sup>3</sup>/g) avec la température pour les supports voie humide**

Si nous comparons les deux sels de potassium, nous constatons que le volume poreux est constant à environ 40 mm<sup>3</sup>/g jusque 330°C pour le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1<sup>ère</sup> prép), alors qu'il varie pour le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prép). Il passe par un maximum de 40 mm<sup>3</sup>/g aux environs de 200°C puis diminue à 330°C jusque 450°C. En revanche, pour le sel de césum, le volume poreux est plus élevé dès le départ à environ 60 mm<sup>3</sup>/g mais il augmente fortement jusque 330°C où il est maximum avec 144 mm<sup>3</sup>/g.

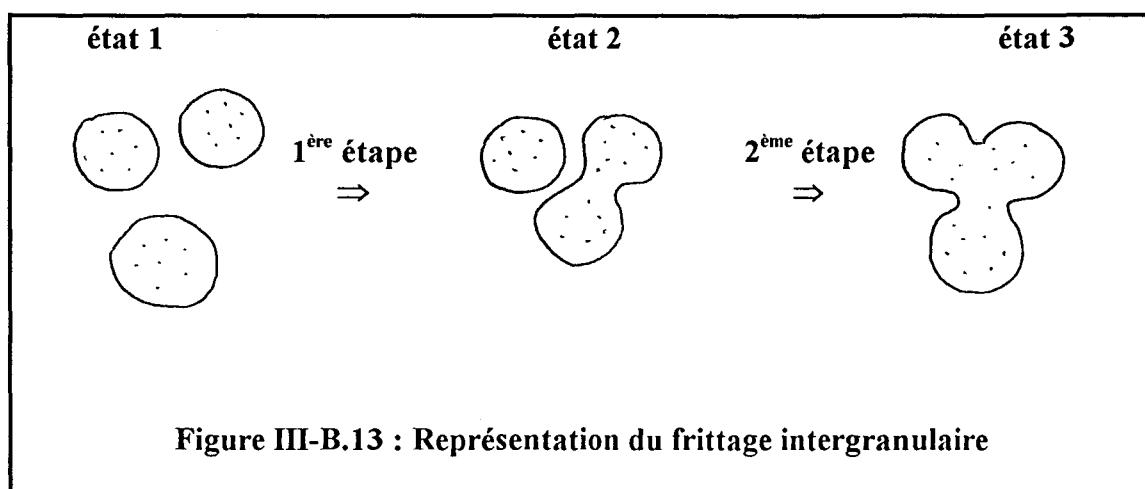
Dans un premier temps il est surprenant de constater une augmentation de volume poreux alors que l'aire spécifique est constante ou diminue légèrement. Cependant ceci se conçoit plus facilement si on différencie les deux types de porosité intra et intergranulaires. Cet effet peut alors s'expliquer en distinguant deux types de frittages :

#### **Premier frittage : à l'intérieur des sphérules**

Les nanocristallites sous forme de plaquettes grossissent par coalescence sous l'effet de la température. La taille des cristallites augmentant, la taille des pores suit cette évolution mais cependant leur nombre diminue ce qui entraîne probablement une diminution du volume poreux et de l'aire spécifique. Ce frittage intragranulaire peut être lié au départ d'une eau physisorbée microporeuse mis en évidence par A.T.G. lorsque les courbes sont enregistrées sur une gamme de sensibilité élevée. Il se poursuit jusqu'à la reconstruction plus ou moins grande des réseaux des nanocristallites entraînant leur croissance et la destruction des agglomérats de sphérules.

#### **Deuxième frittage : entre sphérules**

Les sphérules se rapprochent et schématiquement nous pouvons décomposer le phénomène en deux étapes (voir la figure III-B.13).



Etat 1 :

Echantillon frais, caractérisé par une grande aire spécifique due à la fois à son état de division, mais aussi à la texture spongieuse.

**1<sup>ère</sup> étape :**

Sous l'effet de la température, les sphérolites s'agglomèrent. Il est alors possible que l'agglomération s'accompagne dans un premier temps d'une formation de mésopores entre les sphérolites ce qui augmente le volume poreux et la contribution des mésopores à la distribution poreuse. Dans cette étape la surface externe diminue (l'aire spécifique diminue). On obtient le solide à l'état 2.

**2<sup>ème</sup> étape :**

Les sphérolites s'agglomèrent davantage et coalescent ce qui fait disparaître les mésopores intersphérolitiques et diminue le volume poreux. Dans cette étape la surface externe diminue. Ceci équivaut à observer un solide moins divisé. L'aire spécifique diminue donc encore. C'est ce que nous appelons l'état 3.

Ces deux types de frittage doivent intervenir dans les sels étudiés. Cependant, si nous nous référons à l'évolution du volume poreux, il semble que la cinétique des frittages varie d'un sel à l'autre :

-Pour le sel de césium, la première étape du frittage intergranulaire commencerait probablement dès 150°C et se poursuivrait jusqu'à 330°C (le volume poreux est maximum à cette température).

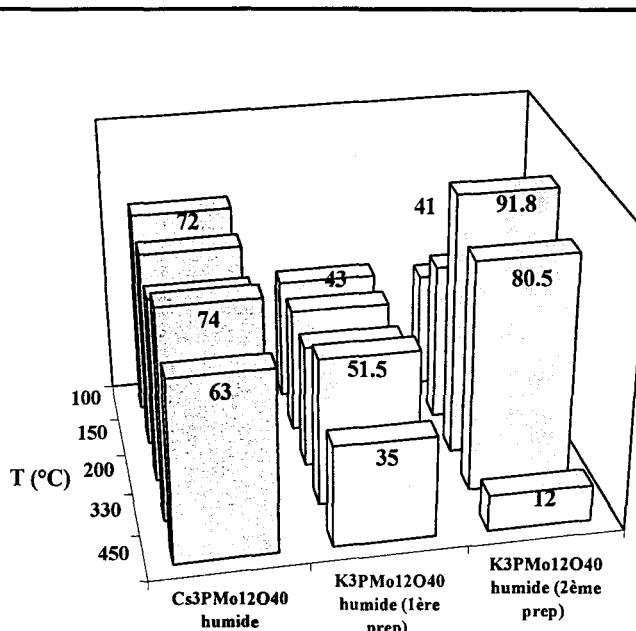
-Pour le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prép), la première étape commencerait également à 150°C mais se poursuivrait jusqu'à 200°C (où le volume poreux est maximum), pour atteindre la deuxième étape avant 330°C.

-Le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1<sup>ère</sup> prép), en revanche, a un volume poreux qui ne varie pas jusqu'à 330°C puis diminue à 450°C. Son aire spécifique varie peu également jusqu'à 330°C. Tout se passe comme si ce sel était plus stable d'un point de vue textural, c'est à dire moins sensible aux phénomènes de frittage. On attend pour un tel solide un meilleur comportement de stabilité temporelle. Ceci est important pour une éventuelle application industrielle.

#### 4.3.3. La distribution en taille des pores

Cette courbe tracée pour chaque échantillon aux différentes températures de traitement nous apporte deux informations. D'une part elle permet de connaître le rayon des pores majoritaires qui correspond au pic de la distribution, d'autre part elle permet également d'obtenir une indication sur la polydispersité des rayons des pores.

Pour traiter plus facilement l'ensemble des courbes nous avons décidé de fixer arbitrairement une limite à 10 nm et de comptabiliser les contributions au volume poreux des pores de rayon inférieur et supérieur à cette limite. Ces résultats sont regroupés dans **le tableau III-B.3 et la figure III-B.14**.



**Figure III-B.13 : Evolution de la contribution des pores tels que  $r < 10 \text{ nm}$  avec la température pour les supports voie humide**

En ce qui concerne le rayon des pores majoritaires, il apparaît que le rayon des pores majoritaires est moins grand dans le cas du sel de césium que dans le cas des sels de potassium. D'autre part, ce rayon ne change pas avec le traitement thermique.

La contribution des pores de rayon  $r < 10 \text{ nm}$  n'évolue pas avec la température dans le cas du sel de césium et sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep). Elle est majoritaire pour le

sel de césium (~70%) et moyenne dans le cas du sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) (~50%). En revanche elle évolue fortement dans le cas du sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), en augmentant fortement jusque 200°C (~92%) puis en diminuant fortement à 330°C puis 450°C.

Ces évolutions sont en accord avec nos hypothèses de frittage intergranulaire (création de pores intergranulaires à son maximum à 200°C pour le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)).

## **5. Cas du sel d'ammonium et du sel mixte ammonium-césium**

Les sel d'ammonium et d'ammonium-césium ont été synthétisés au C.R.D.E., et nous ne disposons que de peu d'informations sur leur méthode de préparation. Leurs courbes d'A.T.G. (voir dans le chapitre II la **figure II-B.2** et **figure II-B.3**) indiquent une perte de masse dans le domaine de température supérieur à 300°C. Il est toutefois difficile de distinguer une perte correspondant à un départ d'eau ( $H_2O$  :18 g/mol) ou une perte correspondant à un départ d'ammoniac ( $NH_3$  :17 g/mol). Ceci indique toutefois une évolution importante du solide aux environs de la température de réaction ~330°C.

L'aire B.E.T. mesurée est faible (de 13 m<sup>2</sup>/g à 21 m<sup>2</sup>/g) pour des sels préparés par voie aqueuse. Mais cependant, d'après une étude réalisée par B. Chelighen [32] au Laboratoire de Métaux de Transition de Paris VI, le sel d'ammonium présente un comportement voisin du sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep). Bien qu'initialement moins poreux, sa texture semble se conserver jusque vers 300°C.

Ceci peut être la raison d'une plus grande stabilité des performances des sels mixtes ammonium-césium, soit en réactivité acide, soit en oxydation déshydrogénante de l'AIB en AMA telles que revendiquées dans de nombreux brevets [33,34].

## **6. Conclusions sur la texture des sels**

La texture des hétéropolysels est fortement modulée par la méthode de préparation. Les sels préparés par voie aqueuse présentent une texture complexe, encore mal connue et surtout mal maîtrisée. Le mode opératoire est le facteur déterminant dans la naissance de la surface spécifique et d'un indice de porosité.

## **III. LES CATALYSEURS SUPPORTES**

### **1. Structure**

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, le principal point faible des hétéopolyacides de type Keggin est leur faible stabilité thermique. J.B. Goodenough et *al* [35-37] ont étudié les systèmes de type  $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$  ( $0 < x < 3$ ). Ils affirment qu'à la composition  $x = 2,5$ , correspondant aux meilleures performances pour l'oxydation de l'acroléine, la phase acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  est stabilisée sous forme d'une couche épitaxiale isostructurale à la surface des particules cubiques de  $K_3PMo_{12}O_{40}$ .

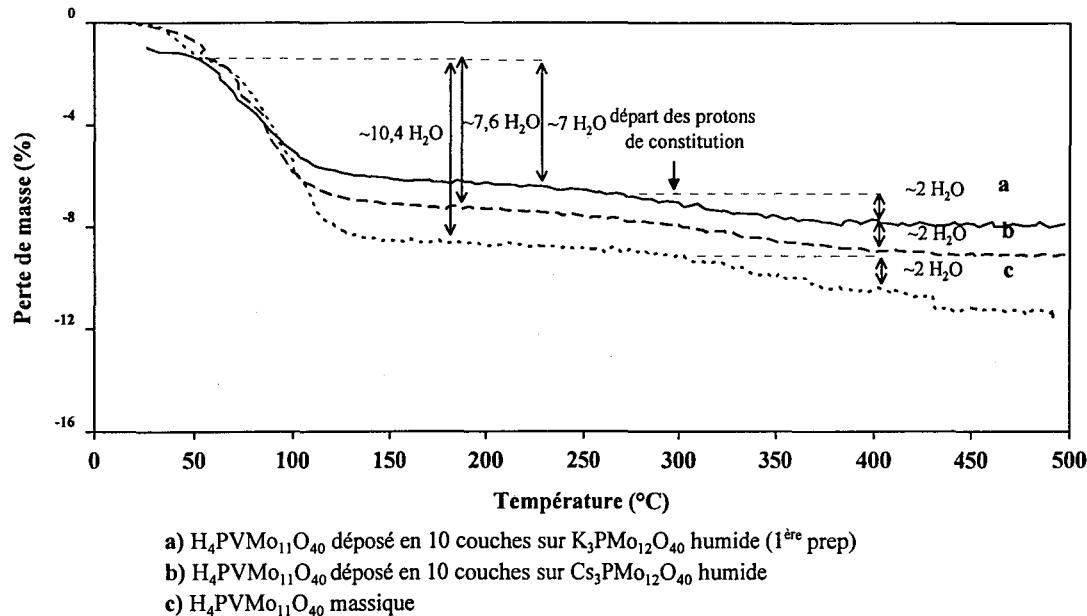
K. Bruckman et *al* [38-40] ont repris ces travaux en s'intéressant aux hétéopolyacides dérivés de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  par remplacement de un à trois atomes de molybdène par des atomes de vanadium déposés sur un sel de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  préparé par voie aqueuse. Ils prétendent également observer à partir des spectres I.R. une stabilisation thermique de l'hétéopolyacide déposé. Une analyse Raman indique qu'une certaine quantité d'eau est retenue dans la structure. C'est pourquoi ils proposent, en accord avec les interprétations de J.B. Goodenough et *al* [35-37], la formation d'une couche épitaxiale dérivée de  $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ ,  $6 H_2O$  isostructurale de la phase cubique de  $K_3PMo_{12}O_{40}$ . Cet hydrate instable pour l'acide seul serait stabilisé par l'interaction épitaxiale avec le support [38-40]. Toutefois ces résultats sont sujets à caution compte tenu de la forte proximité des spectres I.R. des acides, des sels, et des dérivés mono et non substitués.

Dans un premier temps nous avons tenté une étude pour confirmer ou réfuter cette interprétation. Dans ce but nous avons étudié, au moyen des techniques XPS et ISS, un modèle de dépôt de l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  sur le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  synthétisé par voie sèche pour plusieurs taux de dépôt. Ces résultats sont présentés dans l'**ANNEXE III-2**. Ils vont effectivement dans le sens de la formation d'une couche épitaxiale déjà proposée par C. Desquilles [41]. Une telle supposition semble également confirmée par V. Richard lors du dépôt de  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  sur cristobalite (variété de silice cubique) [42].

Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés aux catalyseurs  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  et  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  déposés sur des supports synthétisés par voie aqueuse. De par leur grande surface spécifique, ils permettent le dépôt d'une grande quantité de phase active, (voir **tableau II-A.1**), et donc la possibilité de réaliser une étude thermique (A.T.G.). Ce n'est pas le cas des supports voie sèche, aporeux, qui nécessitent très peu de phase active pour un même nombre de couches théoriques déposées, ce qui limite leur étude thermique par A.T.G.(les pertes d'eau enregistrées étant du même ordre de grandeur que les fluctuations de la balance) et spectroscopique (R.M.N.  $^{51}V$  trop peu sensible).

Pour l'acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ , d'après les courbes d'A.T.G. représentées sur la figure **III-B.15**, nous constatons que, si on suppose que les supports n'interviennent pas dans les pertes de masse autrement que par une éventuelle eau physisorbée, la perte d'eau de constitution estimée à partir des résidus des phases actives (oxydes) est très voisine de 2  $H_2O$  pour les composés supportés comme pour le composé massique.

En revanche, le degré d'hydratation initiale pour les deux composés supportés est le même, voisin de 7  $H_2O$  qui est le degré d'hydratation des supports frais (sans phase déposée) après préparation (eau physisorbée) [32, 43]. Le degré d'hydratation du composé massique est voisin de 11  $H_2O$  ce qui indique vraisemblablement un hydrate à 13  $H_2O$  ayant commencé à se déshydrater avant les premières mesures (mesures sous flux de gaz sec). Cette observation semble en faveur d'une épitaxie de phase anhydre (maille quadratique proche de la maille cubique) puisque dans l'hypothèse de microphases une contribution de la phase déposée à l'eau physisorbée pour les 13 molécules d'eau devrait être observée.

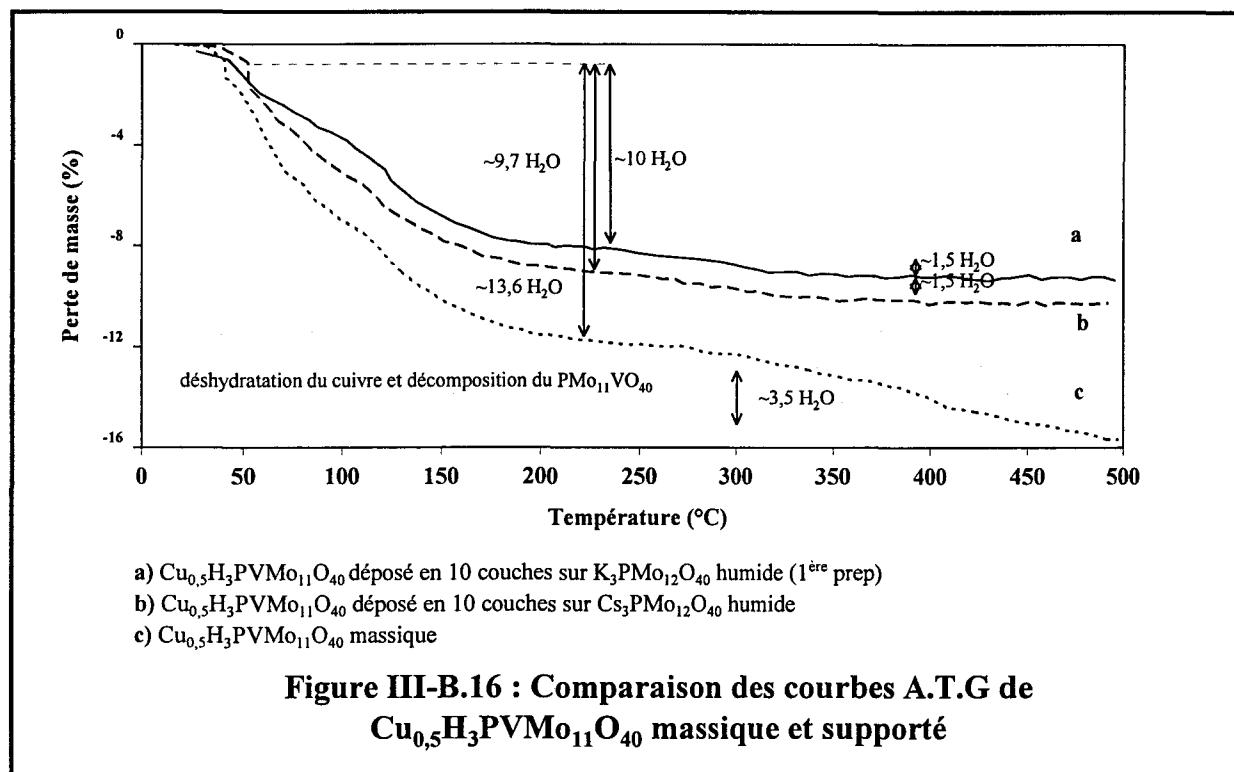


**Figure III-B.15 : Comparaison des courbes A.T.G  
de  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  massique et supporté**

Pour le sel de cuivre massique (voir figure III-B.16), l’hydratation initiale est voisine de 13  $\text{H}_2\text{O}$  et la perte d’eau dans le domaine de départ de l’eau de constitution correspond sensiblement à un départ de 3,5  $\text{H}_2\text{O}$ . Ceci s’explique si on suppose que le cation  $\text{Cu}^{2+}$  est initialement hydraté dans le solide initial,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ , et si on se souvient que les sels de cuivre sont généralement obtenus anhydres vers 250°C [44]. Dans cette hypothèse, les 0,5 atomes d’ions  $\text{Cu}^{2+}$  contribueraient à une perte supplémentaire de deux molécules d’eau s’ajoutant aux 1,5 molécules d’eau formées par le départ des trois protons de constitution.

En revanche, les courbes d’A.T.G. du sel supporté sur le sel de césum  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) ressemblent à celles de l’acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  supporté sur les mêmes supports.

Ceci pourrait indiquer que lors de l’imprégnation, le contre-ion  $\text{Cu}^{2+}$  se disperse sur le support dans un état faiblement hydraté. Dans toutes ces expériences sur les composés supportés, les pertes de masses enregistrées dépendent de la quantité de phase active déposée, c’est pourquoi nous constatons un décalage entre les deux échantillons supportés et l’échantillon massique. Ces résultats infirment l’interprétation de K. Bruckman et al [38-40] sur la stabilisation d’un hydrate à 6  $\text{H}_2\text{O}$  sur le support cubique alcalin.



## 2. Morphologie

Les catalyseurs supportés sur les supports voie sèche ont été comparés au support seul.

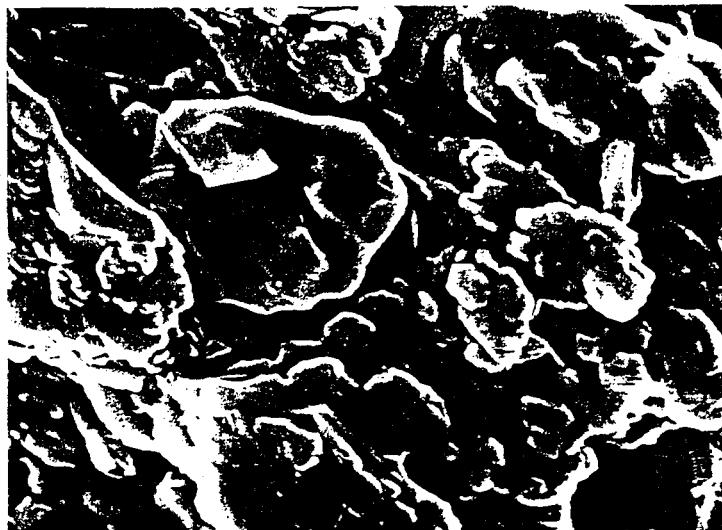
La figure III-B.17 représente les clichés au M.E.B. de  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie sèche, et de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  déposé sur ce support en une monocouche et cinq couches.

Nous constatons qu'il n'y a pas d'évolution notable à cette échelle entre les trois échantillons. Les particules sont en forme de plaquettes hexagonales et leur taille ne change pas.

Nous avons réalisé une étude comparable sur les catalyseurs supportés sur les supports préparés par voie aqueuse. La figure III-B.18 représente les clichés au M.E.B de  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposés en 10 couches sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie aqueuse.

Nous constatons que les sphérules sont toujours présentes, cependant elles sont moins nettes et semblent entourées d'une gangue. S'agit-il d'un enrobage ou de reconstructions cristallines? Il semble difficile de conclure.

a)  $K_3PMo_{12}O_{40}$  préparé par voie solide



b)  $H_3PMo_{12}O_{40}$  déposé en une monocouche sur  $K_3PMo_{12}O_{40}$  voie solide

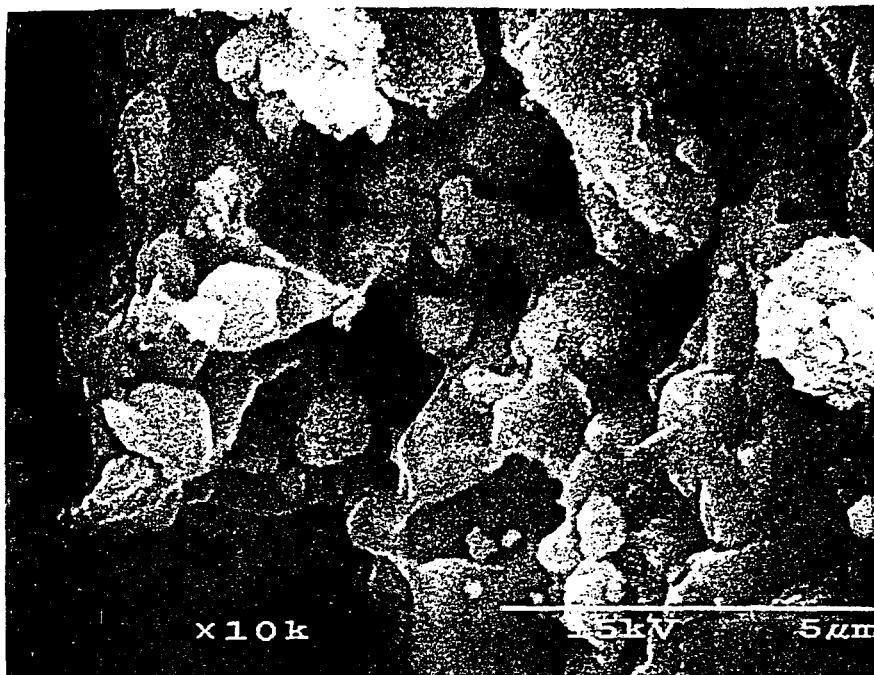


c)  $H_3PMo_{12}O_{40}$  déposé en cinq couches sur  $K_3PMo_{12}O_{40}$  voie solide



Figure III-B.17 : Cliché au microscope électronique à balayage de  $H_3PMo_{12}O_{40}$  déposé sur le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  préparé par voie solide

a)  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en dix couches sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
préparé par voie aqueuse



b)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en dix couches sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
préparé par voie aqueuse

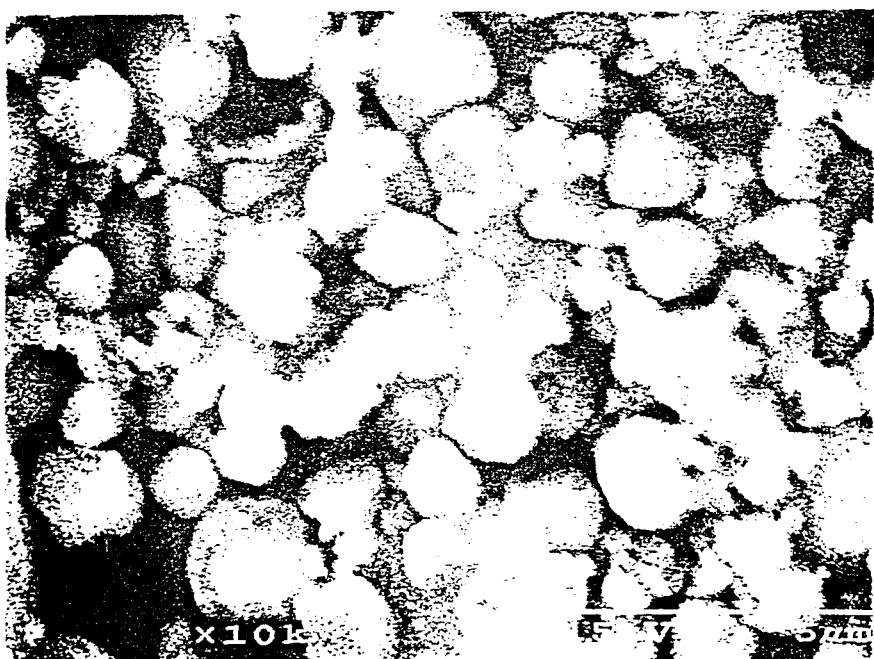
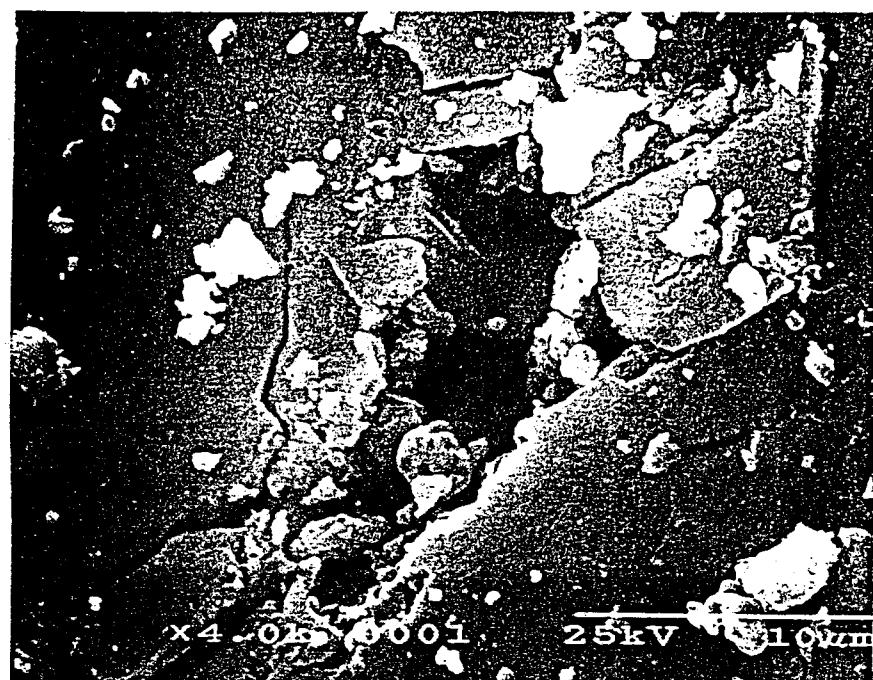


Figure III-B.18 : Clichés au microscope électronique à balayage  
des catalyseurs déposés sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   
préparé par voie aqueuse

**La figure III-B.19** représente le cliché au M.E.B. de  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en 10 couches sur  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie aqueuse.



**Figure III-B.19 :** Cliché au microscope électronique à balayage de  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en dix couches sur  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  préparé par voie aqueuse

Nous constatons dans ce cas que les sphérules s'agglomèrent en de gros grains dont la surface paraît lisse et crevassée. Une cartographie X indique que les éléments P, Mo, Cs sont uniformément répartis dans les sphérules (crevasse marquée), en revanche le cuivre semble déposé partout (la crevasse n'est plus visible) et le cliché ne manifeste plus de formes nettes particulières. Tout se passe comme si le sel de cuivre enrobait les grains de support et favorisait un colmatage inter sphérules.

### 3. Aire spécifique

Le sel de cuivre à l'état massique étant reconnu comme un des meilleurs catalyseurs pour la réaction de déshydrogénération oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique

[45], ce qui sera confirmé au chapitre V, nous avons choisi délibérément de regarder les échantillons au sel de cuivre déposés en 10 couches sur les trois supports précédemment étudiés, puis pour le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), le plus performant en catalyse (voir chapitre V), de faire une étude en fonction du taux de dépôt.

Les résultats des trois catalyseurs au sel de cuivre déposés en 10 couches sur les trois supports étudiés sont regroupés dans le **tableau III-B.4** et présentés sur la **figure III-B.20**.

Echantillon	paramètre	100°C	150°C	200°C	330°C	450°C
/ $Cs_3PMo_{12}O_{40}$	$S_{BET}(m^2/g)$	20	16	14	14	10
/ $K_3PMo_{12}O_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	$S_{BET}(m^2/g)$	29	23	—	16	5
/ $K_3PMo_{12}O_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	$S_{BET}(m^2/g)$	29	19	19	—	—

Tableau III-B.4 : Evolution de l'aire spécifique des sels de cuivre  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  déposés en 10 couches sur les trois supports préparés par voie aqueuse

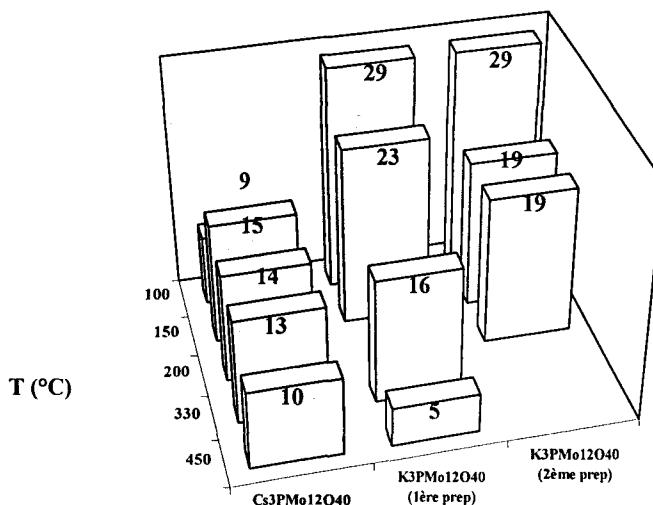


Figure III-B.20 : Evolution de l'aire spécifique ( $m^2/g$ ) des catalyseurs  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  supportés en 10 couches sur les trois supports alcalins préparés par voie aqueuse

Les aires spécifiques ont beaucoup diminué dans les trois cas par rapport aux aires obtenues pour les supports seuls. Sur la base de l'examen des clichés de microscopie il pourrait s'agir d'un colmatage des pores des supports lors du dépôt du sel acide, lui-même aporeux. L'évolution de ces aires avec le traitement thermique suit l'évolution des aires des supports correspondants.

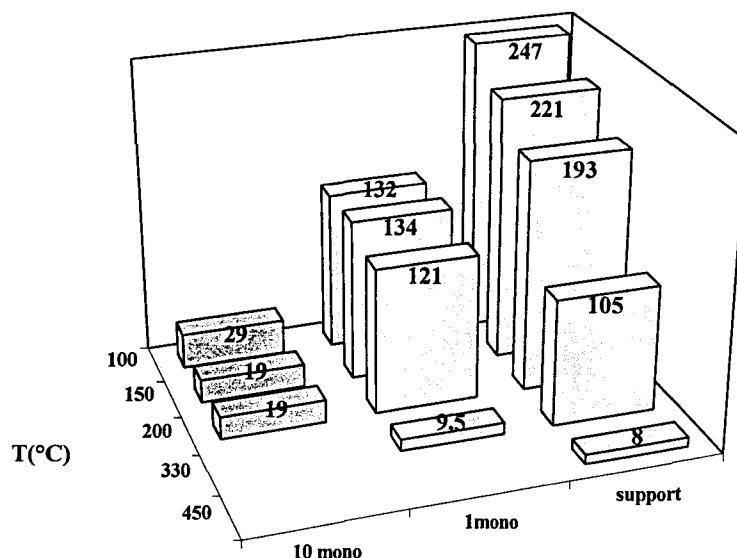
Ainsi, les phases déposées sur les sels de césum et potassium (1<sup>ère</sup> prep) conservent une aire spécifique d'environ  $15\text{m}^2/\text{g}$  à  $330^\circ\text{C}$  plus importante que celle du sel massique ( $\sim 7\text{m}^2/\text{g}$ ). En revanche, le catalyseur sur sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) ne présente plus d'aire spécifique à  $330^\circ\text{C}$  (destruction de la texture).

La comparaison du support seul  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) et des catalyseurs de sels de cuivre déposés en une monocouche et 10 couches sur ce support indique que (voir **le tableau III-B.5 et la figure III-B.21**) l'aire spécifique diminue lorsque le taux de dépôt augmente.

Echantillon	paramètre	100°C	150°C	200°C	330°C	450°C
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	247	221	193	105	9
1 mono	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	136	128	127	22	—
10 mono	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	29	19	19	—	—

**Tableau III-B.5 : Evolution de l'aire spécifique avec la température pour le sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en une et dix couches sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)**

Ainsi, l'échantillon correspondant à une monocouche de sel de cuivre déposé à  $100^\circ\text{C}$  a une grande aire spécifique  $\sim 136 \text{ m}^2/\text{g}$  comparativement au sel de cuivre massique  $\sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cependant, à  $330^\circ\text{C}$  il subit une diminution très grande de l'aire spécifique  $\sim 22 \text{ m}^2/\text{g}$  (évolution analogue à celle du support) et qui devient donc (bien que légèrement plus élevée) du même ordre de grandeur que les aires obtenues pour le sel de cuivre déposé en 10 couches sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) ou  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



**Figure III-B.21 : Evolution de l'aire spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) des catalyseurs supportés  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)**

Ainsi, il semble difficile d'éviter un colmatage des pores du support par la phase active déposée. Alors que le sel de cuivre déposé en une monocouche sur le  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) présente une grande aire spécifique à 100°C, sa texture se détruit en grande partie à 330°C, suivant l'évolution texturale du support seul.

Au vu de ces résultats il serait intéressant d'étudier l'évolution de la texture d'un échantillon du sel de cuivre déposé en une monocouche sur le support  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et/ou  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep). En effet ce taux de dépôt réduit le colmatage et les supports évoluent moins d'un point de vue textural avec les traitements thermiques. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps de réaliser cette étude.

## Bibliographie

- [1] K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure and Appl. Chem., **57**, 603 (1985)
- [2] A.W. Adamson, Physical Chemistry of surfaces, 4th ed. John Willey & Sons, 517 (1982)
- [3] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. , **62**, 1723 (1940)
- [4] S.Brunauer, “*The Adsorption of Gases and Vapors*”, Physical Adsorption, Oxford University Press, 1 (1944)
- [5] J.H. De Boer, “*The structure and properties of porous materials*”, D.H. Everett, Butterworths, 68 (1958)
- [6] A.J. Lecloux, Mém. Soc. Royale Sci. Liège 6e Série, **1**, 4, 169 (1971)
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60**,309 (1938)
- [8] E.P. Barett , L.G. Joyner et P.H. Halenda, J.Am.Chem.Soc., **73**, 373 (1951)
- [9] C. Pierce , J. Phys. Chem., **57**, 149 (1953)
- [10] R. Montarnal, J. Physique, **12**, 732 (1953); J.Chim. Phys., 195 (1962)
- [11] S. Lowell, “*Introduction to powder surface area*”, 67 (1979) ; 2e ed. Wiley-Interscience Publication, 63 (1984)

- [12] S.J. Gregg et K.S.W. Sing, "Adsorption surface and porosity", Academic Press, 310 (1967)
- [13] B.C. Lippens et J.H. De Boer, *J. Catal.*, **3**, 32 (1964)
- [14] B.C. Lippens et J.H. De Boer, *J. Catal.*, **4**, 319 (1965)
- [15] A. Lecloux, J.P. Pirard, *J. of Colloid and Interface Science*, **70**, **2**, 265 (1979)
- [16] P. Schneider, *Appl. Catal. A : General* **129**, 157-165 (1995)
- [17] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, **2**, 971 (1992)
- [18] T.V. Andrushkevich, V.M. Bondareva, R.I. Maksimovskaya, G. Y. Popova, L.M. Playasova, G.S. Litvak, A.B. Ziborov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82**, 837 (1994)
- [19] V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, G.S. Litvak, L.G. Detusheva, *Kinet. Catal.* **35**, 114 (1994)
- [20] G.Y. Popova, T.V. Andrushkevich, *Kinet. Catal.*, **35**, 120 (1994)
- [21] J.G. Highfield, B.K. Hodnett, J.B. Mc Monagle, J.B. Moffat, *Proc. 8th Int. Cong. Catal.* Berlin 1984, Verlag Chemie, **5**, 611 (1984)
- [22] J.A. Santos, *Proc. Roy. Soc.*, **A150**, 309 (1935)
- [23] J.C.A. Boeyens, G.J. Mc Dougal, J. Van R. Smit, *J. Solid State Chem.*, **18**, 191 (1976)
- [24] Mc Monagle, G.B. Moffat, *J. Colloid and Interface Sci.*, **101**(2), 479 (1984)

- [25] D.B. Taylor, J.B. Mc Garvey, G.B. Moffat, *J. Colloid and Interface Sci.* **108**(1), 278 (1985)
- [26] G.B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **52**, 169 (1989)
- [27] D. Lapham, G.B. Moffat, *Langmuir*, **7**, 2237 (1991)
- [28] J.B. Mc Garvey, G.B. Moffat, *J. Catal.*, **130**, 483 (1991)
- [29] D. Lapham, J.B. Mc Garvey, G.B. Moffat, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **73**, 261 (1992)
- [30] J.L. Bonardet, J. Fraissard, J.B. Mc Garvey, G.B. Moffat, *J. Catal.*, **151**, 147 (1995)
- [31] F. Moysan, *Rapport de D.E.A.*, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1994)
- [32] B. Chelighen, communication personnelle
- [33] Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd, E. P. 0043100 (1980)
- [34] Sumitomo Chemical Co. Ltd, E. P. 0064371 (1982)
- [35] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gay, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough, *J. Catal.* **106**, 1-15 (1987)
- [36] J.B. Black, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 16-22 (1987)
- [37] E.M. Serwicka, J.B. Black, J.B. Goodenough, *J. Catal.*, **106**, 23-37 (1987)
- [38] K. Bruckman, J. Haber, E. Lalik, E.M. Serwicka, *Catal. Lett.*, **1**, 35 (1988)
- [39] K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **87**, 228 (1989)

- [40] E.M. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko, *Appl. Catal.*, **73**, 153 (1991)
- [41] C. Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)
- [42] V. Richard, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1996)
- [43] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumédiène Alger (1992)
- [44] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Oxford, 1381 (1984)
- [45] Elf-Atochem S.A., FR 9 402 253 (1994)



## **Chapitre IV**

**CARACTERISATION DES CATALYSEURS  
PAR DES TECHNIQUES DE RESONANCE  
MAGNETIQUE : R.M.N.  $^{51}\text{V}$  ET R.P.E.**



**Plan du chapitre IV : CARACTERISATION DES CATALYSEURS PAR DES TECHNIQUES DE RESONANCE MAGNETIQUE : R.M.N.  $^{51}\text{V}$  ET R.P.E.**

	Page
<b>A - LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.) .....</b>	<b>151</b>
<b>I- PRESENTATION.....</b>	<b>153</b>
1. Introduction.....	153
2. Les différentes interactions en R.M.N. ....	154
2.1. Interaction de déplacement chimique .....	155
2.2. Interaction quadripolaire.....	159
2.2.1. Définitions.....	159
2.2.2. Origine du gradient de champ électrique(Electric Field Gradient) .....	164
3. Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou M.A.S.).....	165
4. Présentation du programme QUASAR d'affinement des paramètres R.M.N. ....	165
4.1. Principe du programme.....	166
4.2. Le principe d'utilisation .....	166
5. Application au cas du vanadium .....	168
6. Partie expérimentale.....	168
6.1. Détermination des paramètres de mesures en R.M.N. (M.A.S.).....	168
6.2. Détermination des paramètres de mesures en R.M.N. statique.....	170
<b>II- COMPARAISON ENTRE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ET LES CATALYSEURS.....</b>	<b>171</b>
1. Introduction.....	171
2. Bibliographie .....	172
2.1. Données structurales.....	172
2.2. Résultats R.M.N.....	173
2.3. Résumé .....	176
3. Composés de référence .....	177

3.1. Comparaison de la géométrie tétraèdrique et octaèdrique autour du vanadium : Comparaison de $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec V en symétrie tétraèdrique (Keggin) et de $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$ avec V en symétrie octaèdrique (Lindqvist).....	177
3.1.1. Données structurales.....	177
3.1.2. Résultats R.M.N. .....	177
3.2. Comparaison entre distorsion axiale et distorsion orthorombique de l'octaèdre : Comparaison de deux composés de Lindqvist $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ (distorsion axiale) et de $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$ (distorsion orthorombique).....	180
3.2.1. Données cristallographiques.....	180
3.2.2. Résultats R.M.N. .....	181
3.3. Effet de la jonction par sommets ou par arêtes entre les groupements $\text{M}_3\text{O}_{13}$ : Comparaison de $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$ (jonction par arêtes) et de $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (jonction par arêtes et par sommets) .....	184
3.3.1. Données structurales.....	184
3.3.2. Résultats R.M.N. .....	184
3.4. Effet de l'interaction de plusieurs V dans le polyanion.....	187
3.4.1. Comparaison de $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ et de $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ (composés de type Lindqvist) .....	187
3.4.1.1. Données structurales.....	187
3.4.1.2. Résultats R.M.N. .....	188
3.4.2. Comparaison de $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ (composés de type Keggin) .....	190
3.4.2.1. Données structurales.....	190
3.4.2.2. Résultats R.M.N. .....	191
3.5. Résumé .....	193
4. Etude de l'effet du contre-ion sur l'environnement de l'atome de vanadium : Comparaison catalyseurs "modèles" et catalyseurs industriels.....	194
4.1. Effet du taux d'hydratation : Comparaison de $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16 $\text{H}_2\text{O}$ frais.....	194
4.1.1. Données structurales.....	194
4.1.2. Résultats R.M.N. .....	194

4.2. Effet de l'ion ammonium ou d'un alcalin en contre-ion : Comparaison de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16 $\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ .....	197
4.2.1. Données structurales .....	197
4.2.2. Résultats R.M.N. .....	197
4.3. Effet du cuivre : Comparaison de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ,16 $\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ ,14 $\text{H}_2\text{O}$ frais.....	200
4.3.1. Données structurales .....	200
4.3.2.Résultats R.M.N. .....	200
4.4. Effet conjoint du cuivre et d'un alcalin : Comparaison de : $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et du catalyseur industriel 221 HPA.....	202
4.4.1. Données structurales .....	202
4.4.2. Résultats R.M.N. .....	203
4.5. Application à la caractérisation d'un catalyseur industriel frais : Effets conjoints du cuivre, de l'ammonium et du césium dans le catalyseur 271 HPA.....	205
4.5.1. Données chimiques .....	205
4.5.2. Résultats R.M.N. .....	205
4.6. Résumé .....	207
 III- APPLICATION AU CAS DES CATALYSEURS LORS DES TRAITEMENTS DE DÉSHYDRATION - RÉHYDRATATION .....	208
1. $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ .....	209
1.1. Changements de structure avec les traitements thermiques .....	209
1.2. Résultats.....	209
2. $\text{Cu}_{0,5} \text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ .....	214
2.1. Changement de structure avec le traitement thermique .....	214
2.2 Résultats.....	214
3. $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (221 HPA).....	219
4. $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (271 HPA).....	223
5. Résumé .....	227
 IV - RESULTATS R.M.N. STATIQUE LARGE BANDE $^{51}\text{V}$ .....	229
1. Introduction.....	229

2. Partie expérimentale.....	229
2.1. Préparation de l'échantillon.....	229
2.2. Spectromètre .....	229
3. Résultats.....	230
3.1. $H_4PVMo_{11}O_{40}$ .....	230
3.1.1. Déshydratation.....	230
3.1.2. Réhydratation .....	232
3.2. $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ .....	235
3.2.1. Déshydratation.....	235
3.2.2. Réhydratation .....	235
3.3. Le catalyseur 221 HPA.....	239
3.3.1. Déshydratation.....	239
3.3.2. Réhydratation .....	242
4. Résumé.....	242

## **B - LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.)**

I- PRESENTATION.....	247
1. Introduction.....	247
2. Présentation de la technique .....	248
3. Application au cas du cuivre (II) et du vanadium (IV) .....	252
4. Partie expérimentale.....	254
II- RESULTATS .....	255
1. $H_4PMo_{11}VO_{40}$ massique.....	255
1.1. Rappel bibliographique .....	255
1.2. Effet de la déshydratation - réhydration.....	255
1.2.1. Résultats .....	255
1.2.2. Discussion .....	259
2. $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ .....	260
2.1. Rappel bibliographique .....	260
2.2. Effet de la déshydratation - réhydration.....	261
2.2.1. Résultats .....	261

2.2.2. Discussion.....	266
3. Le catalyseur industriel 221 HPA .....	267
3.1. Introduction.....	267
3.2. Effet de la déshydratation - réhydratation.....	267
3.2.1. Résultats .....	267
3.2.2. Interprétation .....	271
4. Le catalyseur industriel 271 HPA .....	273
4.1. Introduction.....	273
4.2. Effet de la déshydratation - réhydratation.....	273
4.2.1. Résultats .....	273
4.2.2. Discussion.....	276
III-CONCLUSION .....	278

## **A - LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.)**

## I-PRESENTATION

### 1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire se fonde sur l'existence d'éléments possédant un spin nucléaire non nul. Un champ magnétique  $B_0$  appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins (effet Zeeman). L'application d'un champ radio-fréquence (de fréquence comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de MHz) permet d'obtenir le phénomène de résonance magnétique nucléaire [1, 2].

Après avoir été pendant longtemps appliquée à des échantillons liquides exclusivement, la R.M.N. s'est développée considérablement avec l'avènement de technologies permettant d'affiner les raies extrêmement larges obtenues avec des composés à l'état solide. En effet, les mouvements moléculaires possibles dans les liquides permettent un moyennage des interactions anisotropes et donc l'obtention de raies fines. Dans les solides, les fréquences de résonance dépendent de l'orientation de  $B_0$  par rapport aux axes du réseau cristallin car les interactions sont anisotropes. De plus, dans les poudres, les orientations des cristallites sont distribuées aléatoirement, ce qui conduit à des raies de résonance très larges, enveloppes des raies des divers cristallites.

Avec la mise au point de nouvelles techniques telles que la rotation à l'angle magique (M.A.S. : Magic Angle Spinning), les séquences d'impulsions, la polarisation croisée..., la R.M.N. du solide a vu ses potentialités augmenter de manière considérable [3, 4, 5, 6]. Ainsi, des informations relatives à l'environnement local du noyau étudié, en particulier la géométrie et la distorsion du site, l'influence des première et seconde sphères de coordination peuvent être obtenues [3, 6, 7]. Il faut également noter que la R.M.N. est adaptée à l'étude de composés peu ou mal cristallisés d'où son intérêt en catalyse [8].

De plus, depuis quelques années, le développement de logiciels de simulations de spectres permet d'obtenir les paramètres caractéristiques des diverses interactions intervenant en

R.M.N [9-14]. Des relations structure-paramètres R.M.N. dans des composés modèles ont ainsi pu être établies [12-15].

Après un rappel des différentes interactions intervenant en R.M.N. du solide, et plus particulièrement des interactions de déplacement chimique et quadripolaire, nous aborderons les effets liés à la technique de rotation à l'angle magique (M.A.S.) avant de terminer par une présentation succincte du logiciel QUASAR utilisé dans la simulation des spectres.

## **2. Les différentes interactions en R.M.N.**

En plus de l'effet Zeeman produit par le champ magnétique permanent  $B_0$ , les états quantiques des spins nucléaires sont affectés par de nombreuses interactions :

- **L'interaction dipolaire** qui provient du fait qu'un moment magnétique (associé au spin nucléaire) crée au niveau de ses voisins un champ magnétique local qui s'ajoute vectoriellement à  $B_0$ .
- **L'interaction de déplacement chimique** lié à l'environnement électronique du noyau considéré : le champ ressenti par le noyau est différent de  $B_0$  (phénomène d'écrantage).
- **L'interaction quadripolaire** qui provient de l'interaction du moment quadripolaire électrique de tout noyau de spin  $I > 1/2$  avec le gradient de champ électrique qu'il subit.
- **Le couplage avec les électrons célibataires** dans les systèmes paramagnétiques ou diamagnétiques mais renfermant des entités paramagnétiques.
- **Le couplage indirect (ou scalaire)** qui a lieu par l'intermédiaire des liaisons chimiques.

D'un point de vue quantique, l'hamiltonien du système de spins peut s'écrire très généralement en considérant la somme des contributions des différentes interactions : Zeeman ( $Z$ ), quadripolaire ( $Q$ ), déplacement chimique ( $CS$ ), dipolaire ( $D$ ), scalaire( $J$ ) :

$$H = H_Z + H_Q + H_{CS} + H_D + H_J$$

Nous allons développer plus particulièrement l'interaction de déplacement chimique et l'interaction quadripolaire qui sont traitées le plus souvent en perturbations de l'effet Zeeman.

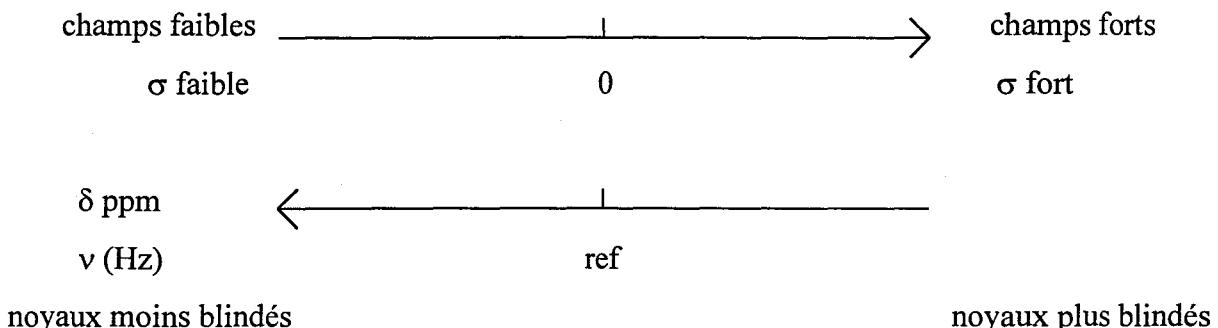
## 2.1. Interaction de déplacement chimique

Dans le cas général, le champ ressenti par un spin nucléaire n'est pas tout à fait le champ appliqué  $B_0$  car le nuage électronique local fait écran. Le champ auquel est soumis le noyau est en réalité égal à  $B_0(1-\sigma)$ , avec  $\sigma$  = coefficient d'écran. Ce coefficient  $\sigma$  est indépendant de  $B_0$  et provoque un déplacement relatif de la fréquence de résonance.

Dans la pratique, le déplacement chimique est défini dans une échelle "delta", exprimé en ppm (parties par million) :

$$(\text{ppm}) = \frac{\nu'_0 - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6$$

où  $\nu'_0 = (1 - \sigma)\nu_0$  avec  $\nu_0$  fréquence de Larmor et  $\nu_{\text{ref}}$  fréquence de résonance d'une substance de référence pour le noyau étudié. L'échelle des  $\delta$  permet ainsi des comparaisons directes de déplacements chimiques mesurés sur des spectromètres travaillant à différents champs. Pour des raisons historiques, les spectres sont présentés avec les fréquences croissantes de la droite vers la gauche. Il en va de même de l'échelle des  $\delta$  alors que l'échelle des  $\sigma$  varie en sens contraire.



En présence d'un champ magnétique  $B_0$ , la précession de Larmor des électrons périphériques est équivalente à un courant électrique qui produit à l'emplacement du noyau un champ  $B_d$  qui vient s'opposer au champ appliqué  $B_0$  et qui lui est proportionnel. De plus, le champ  $B_0$  a aussi pour effet de déformer les couches électroniques en les polarisant. Ces couches ainsi polarisées produisent à l'emplacement du noyau un champ magnétique  $B_p$  également proportionnel à  $B_0$ , et qui vient lui s'ajouter à  $B_0$ . Le champ global vu par le noyau est donc:

$$B_o + B_d + B_p = B_o (1 - \sigma) \quad \text{avec } \sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

$\sigma_d$  (effet diamagnétique) ne dépend que de l'état fondamental du système électronique et peut être relié à la charge portée par l'atome considéré. Plus cette charge est importante, plus le noyau noyau est blindé et plus il résonnera à champ élevé.

$\sigma_p$  (contribution "paramagnétique") dépend des états excités et surtout de la symétrie des orbitales de valence. Elle est en principe nulle pour les orbitales s qui sont de symétrie sphérique. Elle devient en revanche prépondérante si les orbitales de valence ne sont pas de symétrie sphérique.

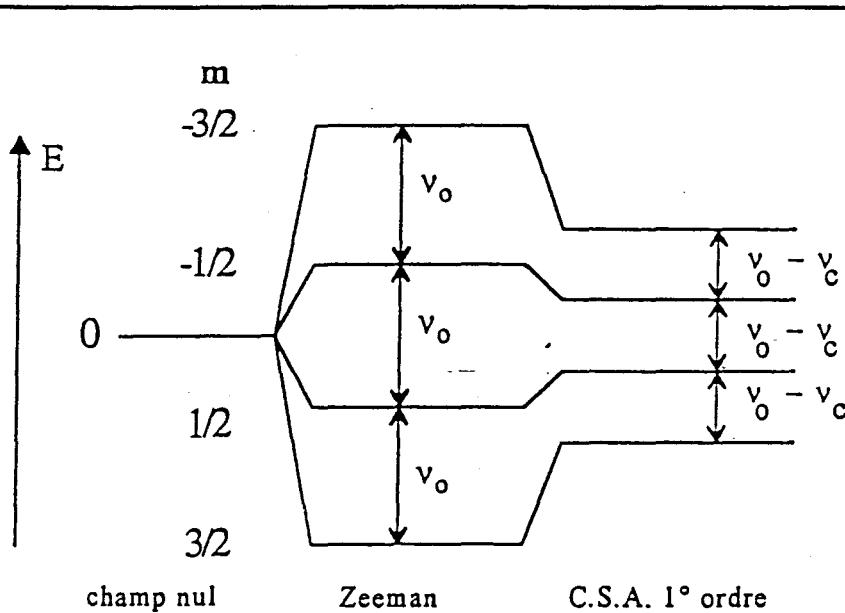
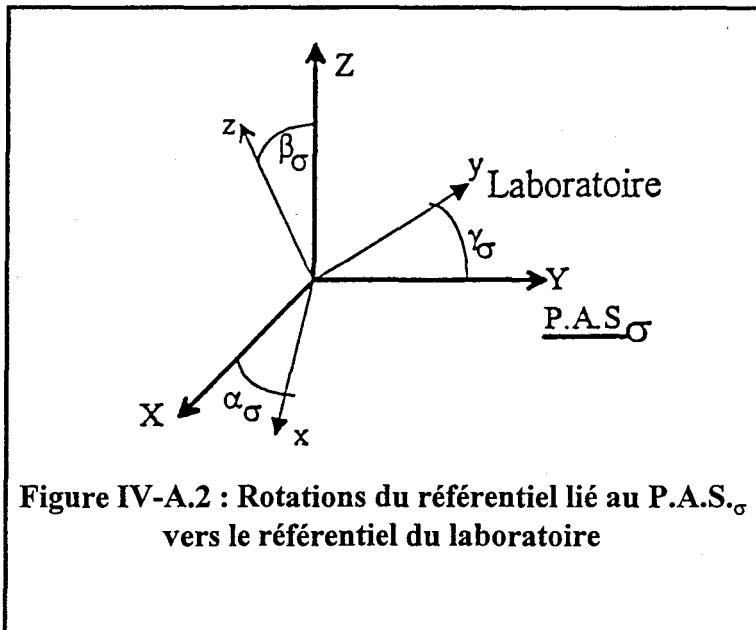


Figure IV-A.1 : Correction des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin 3/2 perturbés par l'interaction de déplacement chimique au premier ordre

Outre les informations structurales de nature intramoléculaire qu'il fournit, le déplacement chimique est sensible à certains effets de nature intermoléculaire : l'échange, la proximité de cycles aromatiques, la proximité d'une espèce paramagnétique.

Si dans les liquides, le coefficient d'écran est un scalaire, lorsque nous sommes confrontés à un échantillon solide anisotrope, il devient une quantité tensorielle de rang deux. Un

Le système d'axes approprié le PAS<sub>σ</sub> (Principal Axes System) peut être défini permettant de diagonaliser le tenseur d'écran. Les angles d'Euler ( $\alpha_\sigma$ ,  $\beta_\sigma$ ,  $\gamma_\sigma$ ) décrivent la rotation du PAS<sub>σ</sub> vers le système de coordonnées du laboratoire (voir **figure IV-A.2**).



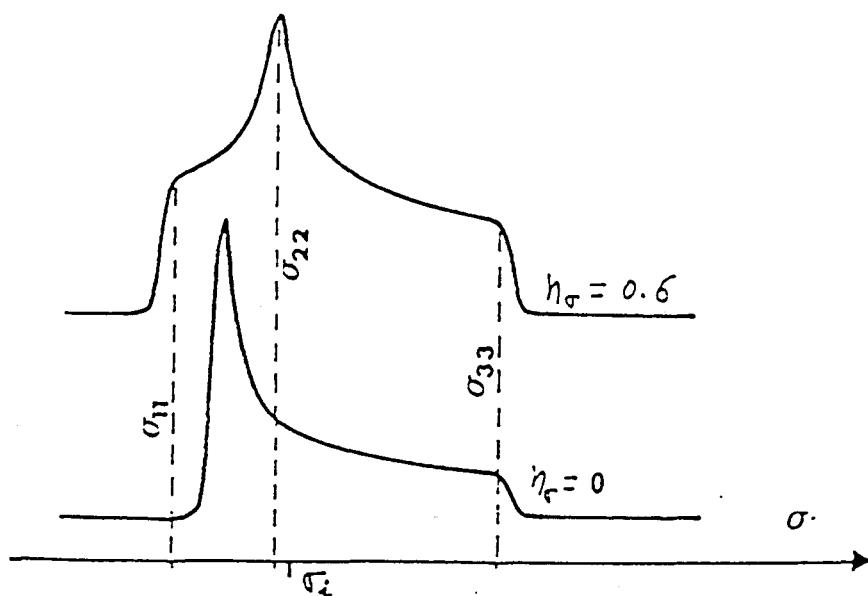
**Figure IV-A.2 : Rotations du référentiel lié au P.A.S.<sub>σ</sub> vers le référentiel du laboratoire**

Le tenseur s'écrit alors :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'une poudre qui se compose d'une assemblée de microcristaux, le spectre est la somme de toutes les raies associées aux différentes orientations. Il en résulte une raie large, caractérisée par trois singularités (cf **figure IV-A.3**) associées aux trois valeurs propres du tenseur de déplacement chimique.

A partir des 3 valeurs propres  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$  du tenseur d'écran, on définit généralement les trois paramètres suivants: le déplacement chimique isotrope  $\delta_{iso}$ , l'anisotropie de déplacement chimique  $\Delta\delta$ , et l'asymétrie de l'anisotropie de déplacement chimique  $\eta_\sigma$ . Ce sont les grandeurs conventionnellement utilisées pour caractériser l'interaction de déplacement chimique et leurs définitions sont présentées dans le **tableau IV-A.1**.



- a)  $\eta_\sigma = 0,6$
- b)  $\eta_\sigma = 0$  cas d'une symétrie axiale

Figure IV-A.3 : Forme de raie de poudre lorsque  $\eta_{CSA} = \eta_\sigma$  varie

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \text{ ou } \delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})$$

$$\Delta\delta_J = \sigma_{11} - \sigma_{iso} = \frac{2}{3}\Delta\sigma = \frac{2}{3}\left(\sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}\right) \quad [13]$$

$$\Delta\delta_S = \sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} = \Delta\sigma \quad [17]$$

$$\Delta\delta_A = \sigma_{33} - \sigma_{11} \quad (2) \quad [9]$$

$$\eta_{CSA} = \eta_\sigma = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}$$

Tableau IV-A.1 : Définition des paramètres R.M.N.

La convention utilisée par Haeberlen [18], soit  $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}|$  qui accompagne les trois définitions limite la variation de  $\eta_\sigma$  à [0,1].

Il est important de noter que l'anisotropie de déplacement chimique  $\Delta\delta$  n'est pas toujours définie de la même façon. Il est donc nécessaire de trouver les relations permettant de comparer les résultats obtenus.

$$\Delta\delta_s = \frac{3}{2}\delta,$$

$$\Delta\delta_A = |\Delta\sigma| (1 + \eta_\sigma) - \sigma_{22} = \delta_s (1 + \eta_\sigma) - \sigma_{22} = \frac{3\delta_J}{2} (1 + \eta_\sigma) - \sigma_{22}$$

$$\text{La largeur du spectre est alors : } L = |\sigma_{33} - \sigma_{11}| = \frac{|\Delta\sigma|}{2} (1 + \eta_\sigma) = \delta_A$$

Remarque : lorsque  $\eta_s$  varie de 0 à 1, la singularité centrale (le pic) ne décrit qu'une moitié de spectre. Il ne peut décrire l'autre moitié que par un changement de signe de  $\Delta\sigma$ . C'est la raison pour laquelle dans les résultats présentés par la suite, les valeurs de l'anisotropie de déplacement chimique pourront prendre des valeurs négatives.

## 2.2. Interaction quadripolaire

### 2.2.1. Définitions

Les noyaux dont le spin  $I > \frac{1}{2}$  sont dits « noyaux quadripolaires » par le fait que la distribution de leurs charges électriques nucléaires n'est plus de symétrie sphérique, ce qui leur confère un moment quadripolaire ( $Q$ ) susceptible d'interagir avec tout gradient de champ électrique existant au niveau de ce noyau. Le moment quadripolaire  $Q$  est une propriété intrinsèque du noyau et a donc une valeur précise pour un isotope donné.

Les gradients de champ électrique sont liés aux charges électriques proches du noyau créées par toutes les charges du réseau. Ils sont donc déterminés par les caractéristiques structurales et dynamiques du composé. L'énergie d'interaction  $E$  d'un noyau possédant une

distribution de charges de densité  $\rho(r)$  soumis à un potentiel  $V(r)$  correspond à une intégrale sur tout le volume du noyau :

$$E = \int_{\text{noyau}} V(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Le volume du noyau étant infiniment petit par rapport à celui des distributions de charges, on peut développer  $V$  en série de Taylor par rapport au centre de gravité du noyau. On obtient donc une série de contributions d'énergies.

$$E = \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} = \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial X_i \partial X_j} Q_{i,j}$$

Le troisième terme décrit l'interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique.

L'Hamiltonien quadripolaire est défini comme le produit scalaire du tenseur de moment nucléaire quadripolaire  $\bar{\bar{Q}}$  avec le tenseur de gradient de champ électrique  $\bar{\bar{V}}$ . Dans son référentiel d'axes propres (P.A.S.),  $\bar{\bar{V}}$  est diagonal :

$$\bar{\bar{V}} = \begin{vmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{vmatrix}$$

L'asymétrie du champ électrique est mesurée par le gradient de champ électrique (Electric Field Gradient ou E.F.G.) dans la direction z (direction choisie comme étant celle dans laquelle le gradient est maximum.).

$$EFG = eq = V_{zz} = - \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

On définit également  $\eta_Q$  paramètre d'asymétrie de la constante quadripolaire qui reflète la distorsion du gradient de champ électrique par rapport à la symétrie axiale :

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

avec la convention  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$

L'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique est mesurée par la constante de couplage quadripolaire :

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

$e$  = valeur absolue de la charge de l'électron

$h$  = constante de Planck

Remarque : Si l'environnement électronique du noyau considéré est de symétrie sphérique,  $q=0$ , le gradient de champ électrique est nul et il n'y a pas d'interaction quadripolaire. Les niveaux d'énergie Zeeman sont équidistants. Il n'existe donc qu'une seule raie de résonance à  $\nu_0$  comme pour un spin  $1/2$ . C'est le cas de sites totalement symétriques (symétrie cubique).

Dans le cas général, et lorsque l'énergie d'interaction quadripolaire est faible devant l'effet Zeeman ( $H_Z \gg H_Q$ ), les effets quadripolaires se traitent en perturbations qui modifient les énergies des niveaux et font éclater le spectre en  $2I$  raies (voir **figure IV-A.4**). L'hamiltonien effectif quadripolaire du système de spin peut être séparé en deux parties séculaires :  $\langle H_Q \rangle = \langle H_Q \rangle^1 + \langle H_Q \rangle^2$ , où l'exposant dénote l'ordre de la perturbation de l'interaction Zeeman.

Lorsque  $H_Z$  est grand devant  $H_Q$ , un traitement classique de perturbation au premier ordre suffit. Les niveaux d'énergie des spins sont affectés et en conséquence il y a apparition de  $2I$  raies régulièrement espacées d'une valeur de l'ordre de  $\nu_Q$  alors que la transition centrale est inchangée en position est en forme (voir **figure IV-A.4**).

Remarque : En général  $\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$ , cependant dans la littérature la définition de  $\nu_Q$

peut être différente suivant les auteurs [19].

Par exemple, pour un noyau de spin  $I=7/2$ , la raie centrale est inchangée et on observe 6 raies satellites régulièrement espacées de l'ordre de  $\nu_Q$  (voir **figure IV-A.5**).

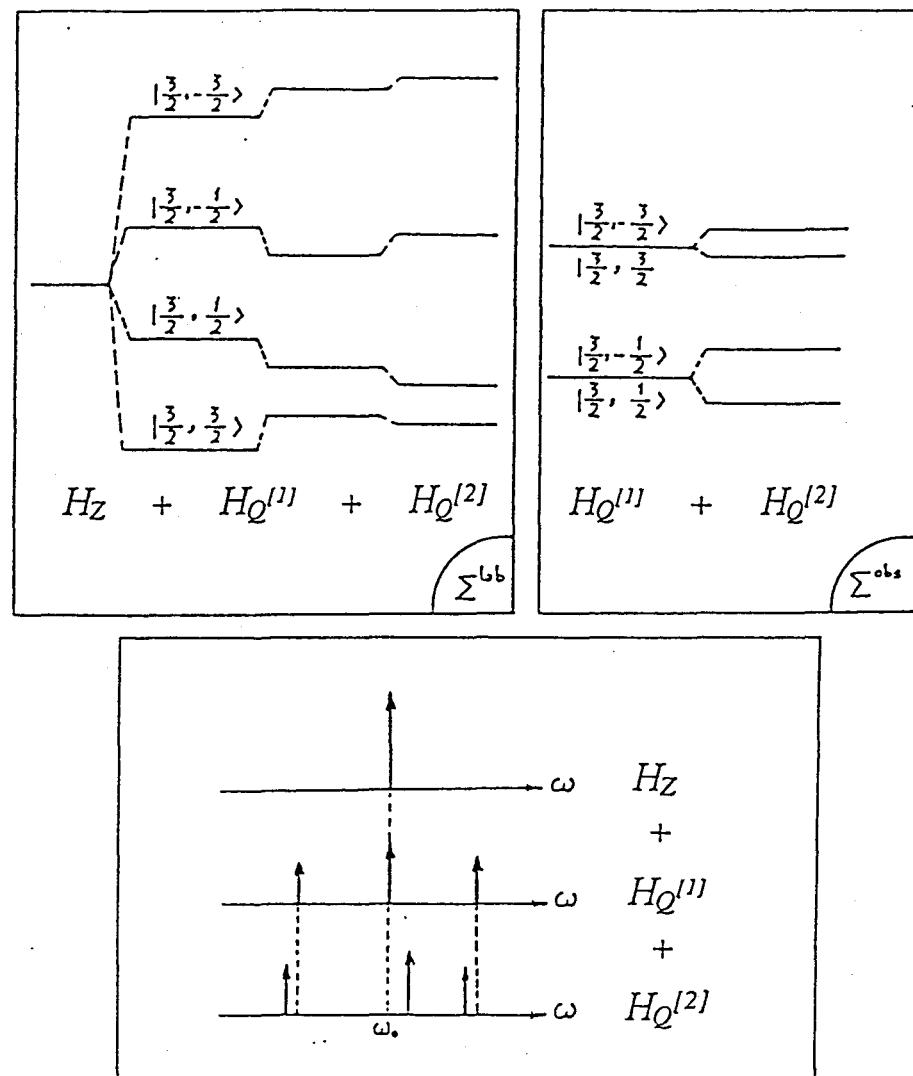
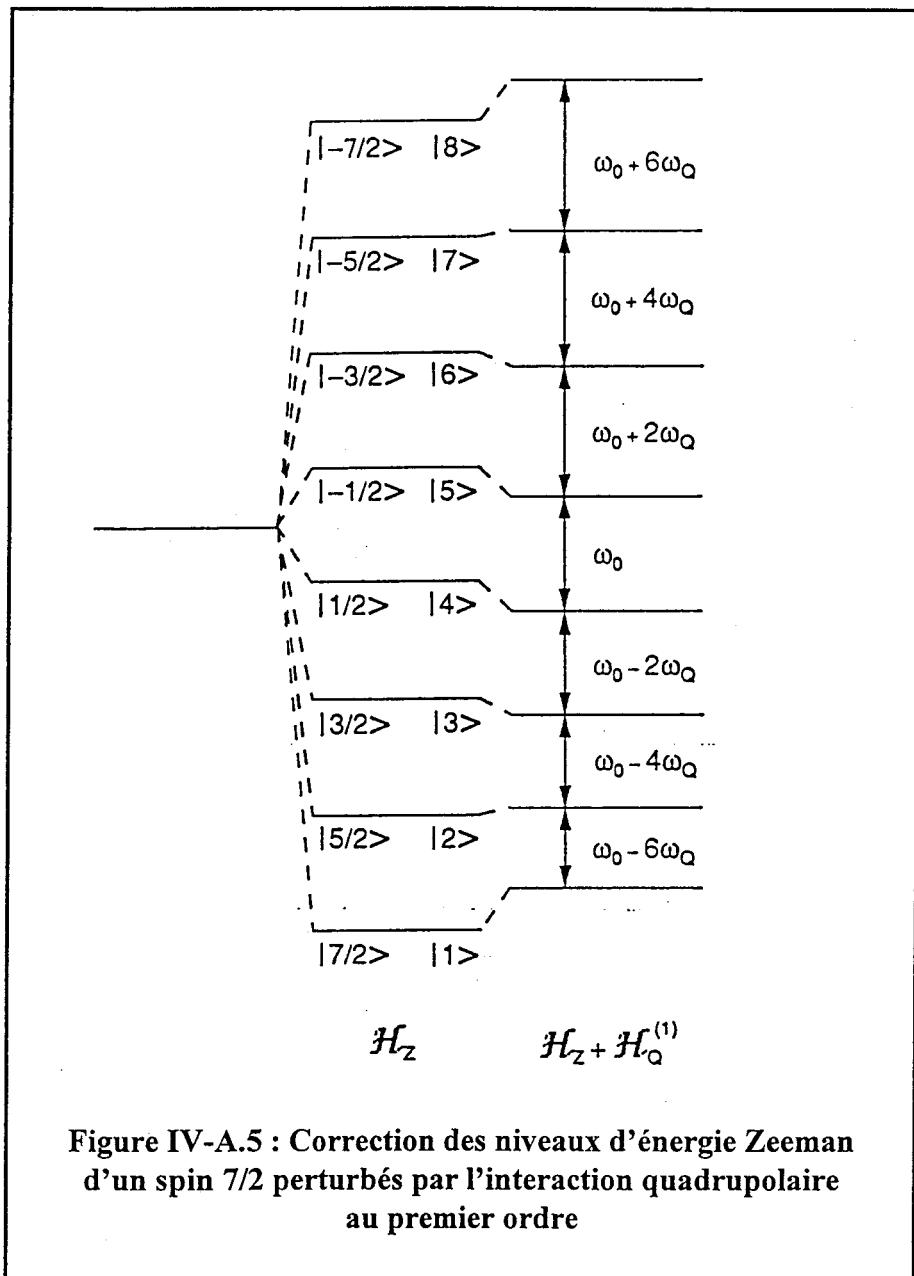


Figure IV-A.4 : Niveaux d'énergie et des spectres d'un noyau de spin nucléaire  $I = 3/2$  sous l'effet d'une interaction quadripolaire au premier et second ordre

Lorsque  $H_Q$  s'approche de l'ordre de grandeur de  $H_Z$ , le traitement de perturbation doit être étendu au second ordre et le spectre est considérablement modifié. La raie centrale se déplace d'environ  $\frac{v^2 Q}{v_0}$  (voir **figure IV-A.4**).



**Figure IV-A.5 : Correction des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin  $7/2$  perturbés par l'interaction quadrupolaire au premier ordre**

La distribution aléatoire des orientations des cristallites constituant une poudre entraîne une distribution continue des fréquences de transition qui élargit le spectre tant au premier ordre (satellites) qu'au second ordre (raie centrale). Souvent, les satellites sont répartis sur une plage de fréquence tellement large que les ailes deviennent inobservables. Toutefois, lorsque  $B_0$  augmente, le rapport  $\frac{\nu^2 Q}{\nu_0}$  diminue et le spectre de poudre devient plus fin.

Afin de pouvoir relier les paramètres quadripolaires obtenus avec la structure de l'échantillon ou la symétrie du site, il nous faut préciser l'origine de ce gradient de champ électrique.

### 2.2.2. Origine du gradient de champ électrique (Electric FieldGradient)

Le gradient de champ électrique vient d'une distribution non symétrique de la charge électrique près du noyau. Autrement dit, la densité électronique dans la direction z est différente de celle dans les directions x et y. L'origine de cette dissymétrie de charge peut être due à plusieurs effets:

En premier lieu, les couches complètes (qui sont sphériques en première approximation) peuvent être polarisées par des électrons les plus externes ou d'autres charges (effet Sternheimer). Cette contribution peut être substantielle mais il est très difficile de la quantifier et elle est fréquemment ignorée.

De plus, les électrons non liants (paires libres - électrons d) de la couche de valence de l'atome étudié, les électrons impliqués dans les liaisons avec les ligands lorsque la symétrie locale de l'atome est inférieure à Oh (octaèdrique) ou Td (tétraèdrique), les charges des atomes ou ions voisins peuvent également contribuer à cette dissymétrie [20].

La contribution d'une charge élémentaire e à  $V_{zz}$  est proportionnelle à  $e \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3}$ , où

$\theta$  et  $r$  sont les coordonnées sphériques. Du fait de la dépendance en  $1/r^3$  de la distance charge - noyau, les électrons de cœur de l'atome contribuent plus largement que les paires électroniques dans les orbitales de liaison lesquelles ont un plus grand effet que les charges des atomes et ions voisins.

Le gradient de champ électrique est une propriété fondamentale d'un système quantique et peut être évalué précisément par des méthodes *ab initio* dans les cas simples [21]. Cependant,

les applications de ces calculs poussés pour des cristaux d'oxydes de métaux de transition et plus généralement pour les matériaux de la chimie inorganique à l'état solide sont dans les premiers stades de développement en raison de la complexité des éléments impliqués [22].

Ainsi, certaines tentatives sont faites pour tenter d'extraire des répartitions de charges à partir des paramètres quadripolaires obtenus par spectroscopie R.M.N. Jacobsen [13] a proposé une relation permettant de prévoir l'interaction quadripolaire dans des alumino-silicates de calcium [23].

### **3. Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou M.A.S.)**

Dans les expériences sur les poudres, le spectroscopiste est amené à observer des noyaux soumis simultanément aux interactions dipolaires, de déplacement chimique et quadripolaires. Dans ce cas, les spectres sont relativement compliqués et il sera donc souvent nécessaire d'utiliser des techniques permettant d'affiner les raies ou de séparer, quand cela est possible, les différentes interactions.

La technique de rotation à l'angle magique (M.A.S.) est couramment utilisée car elle permet de moyennner une partie des interactions présentes dans le mode statique [3, 5, 6]. Son principe est de faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle de  $54^{\circ}44'11''$  par rapport au champ magnétique  $B_0$ . Cet angle, appelé "angle magique", annule le terme  $(3\cos^2\theta - 1)$  impliqué dans l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique et dans une plus faible mesure dans les interactions quadripolaire et dipolaire.

L'anisotropie de déplacement chimique est totalement éliminée par la technique M.A.S. si la fréquence de rotation du rotor  $\nu_{rot}$  est supérieure à la largeur des raies sans rotation, ce qui techniquement n'est pas toujours possible. Si  $\nu_{rot}$  est inférieure à la largeur des raies sans rotation, le signal est alors rétréci, mais il y a apparition de bandes de rotation à des fréquences multiples de la vitesse de rotation  $\nu_{rot}$ . Un changement de la vitesse de rotation  $\nu_{rot}$  entraîne un déplacement de ces bandes alors que la raie isotrope n'est pas affectée. C'est le moyen utilisé pour localiser la raie isotrope - qui n'est pas forcément la plus intense - et donc déterminer le

déplacement chimique  $\delta_{iso}$  qui est ainsi mesuré avec une plus grande précision qu'en mode statique. De plus, l'enveloppe des bandes de rotation reflète qualitativement le profil de la raie en statique (à vitesse de rotation relativement faible).

Il est à signaler également que l'un des moyens de séparer les interactions de déplacement chimique et quadripolaire est de travailler à différents champs  $B_0$ . En effet, les effets quadripolaires sont inversement proportionnels au champ  $B_0$  et seront donc mieux observés à champ faible. C'est l'inverse pour le déplacement chimique qui lui est proportionnel au champ  $B_0$  et qui sera plus important à champ élevé.

L'objectif de l'utilisateur peut être au contraire de se placer dans les conditions d'analyses où ces deux types d'interactions sont minimisées afin d'augmenter la résolution du spectre et de détecter éventuellement plusieurs espèces. Dans ce cas il est préférable d'enregistrer le spectre à champ élevé-atténuation des effets quadripolaires du second ordre-avec une vitesse de rotation la plus élevée possible-pour atténuer l'anisotropie de déplacement chimique. C'est dans ce cadre que nous nous sommes placés dans la perspective d'affinement des paramètres R.M.N. par la simulation des spectres M.A.S. En effet la résolution du spectre est un facteur déterminant pour la précision des paramètres affinés.

## **4. Présentation du programme QUASAR d'affinement des paramètres R.M.N.**

### **4.1. Principe du programme**

Ce programme a été conçu par Amoureux et al. [9-11]. Il permet d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interaction de déplacement chimique d'une part - c'est à dire l'anisotropie  $\Delta\delta_A = \sigma_{33}-\sigma_{11}$ , et le paramètre d'asymétrie  $\eta_\sigma$  - et de l'interaction quadripolaire d'autre part - c'est à dire la constante quadripolaire  $C_Q$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  - pour des spectres enregistrés en R.M.N. statique ou en M.A.S.

Le principe de ce programme est de minimiser l'écart entre les points du spectre expérimental, et les valeurs calculées par QUASAR, à l'aide de trois algorithmes de calculs contenus dans l'architecture MINUIT [24]. Le choix d'un de ces algorithmes dépend du degré de connaissance de l'ordre de grandeur des paramètres à déterminer. Dans notre cas, cet ordre de grandeur étant connu, la méthode du simplex [25] a été employée. De plus, le programme permet de calculer un intervalle de confiance du résultat obtenu dès lors qu'un écart  $\epsilon$  est introduit pour la simulation de ce paramètre. C'est un critère supplémentaire à la comparaison visuelle du spectre expérimental et du spectre calculé pour apprécier la qualité de la simulation. Cependant, la valeur qui figure dans les tableaux après le symbole  $\pm$  nous donne seulement un ordre de grandeur de l'erreur.

#### **4.2. Le principe d'utilisation**

L'utilisateur précise tout d'abord les données concernant le noyau étudié, c'est à dire le nombre de spin. Puis il indique les conditions expérimentales d'enregistrement du spectre : en particulier la valeur du champ  $B_0$ , la vitesse de rotation du rotor dans le cas de rotation à l'angle magique et l'angle d'orientation du rotor. D'autre part, certains paramètres expérimentaux connus de manière imprécise tels que le facteur de qualité de la bobine et le temps mort seront à ajuster.

Le facteur de qualité de la bobine doit être pris en compte lorsque l'ensemble des bandes de rotation d'un spectre s'étend sur une large fenêtre. Suivant les résultats obtenus sur des composés au vanadium, le facteur de qualité de la bobine utilisé est d'environ 120-140. Le temps mort instrumental correspond à une perte d'information au début du F.I.D. qui se traduit par une distorsion et un déphasage de la raie de résonance. Ce temps mort est pris en compte dans QUASAR et son ajustement permet de faire coïncider la ligne de base du spectre expérimental avec celle du spectre simulé. Le temps mort ajusté est souvent de l'ordre de 10  $\mu\text{s}$ .

Dans un deuxième temps, pour chaque espèce présente sur le spectre expérimental, la valeur du déplacement chimique, l'intensité de la raie, et sa largeur au moyen d'un élargissement de type Lorentzien-Gaussien sont ajustés. Par la suite, l'utilisateur agrandit la fenêtre de simulation sur les deux premières bandes de rotation et ajuste, d'abord par tâtonnements, puis en

utilisant la procédure de recherche des minima entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, les paramètres d’interaction de déplacement chimique, et d’interaction quadripolaire. Cette démarche est reproduite sur un nombre grandissant de bandes de rotation jusqu’à obtenir la simulation de l’ensemble des bandes de rotation du spectre.

L’apport considérable de ce logiciel est qu’il prend en compte dans le même temps l’anisotropie de déplacement chimique et l’interaction quadripolaire, mais aussi les variations possibles d’orientation des deux tenseurs au moyen de l’ajustement des angles d’Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) entre les deux référentiels d’axes propres des tenseurs de rang deux [11]. Dans notre cas, on a supposé que les deux tenseurs étaient alignés. Ce n’est que dans quelques cas particuliers où la simulation n’était pas satisfaisante que nous avons fait varier ces paramètres d’orientation.

## **5. Application au cas du vanadium**

Le vanadium  $^{51}\text{V}$  de spin 7/2 est un noyau quadripolaire dont l’étude en R.M.N. est favorisée par son abundance isotopique de 99,76% , un moment magnétique élevé, et son temps de relaxation court. Ainsi des spectres de R.M.N.  $^{51}\text{V}$  en M.A.S. sont obtenus avec un bon rapport signal sur bruit et dans un temps d’acquisition tout à fait raisonnable.

La R.M.N.  $^{51}\text{V}$  a donc été utilisée en mode statique ou en M.A.S. pour étudier des oxydes de vanadium supportés ou non [11-14, 23, 26-38], des vanadates [12-14, 16, 17, 23, 26-29, 39-45], et dans une plus plus faible mesure des hétéopolycomposés [47-52].

## **6. Partie expérimentale**

### **6.1. Détermination des paramètres de mesures en R.M.N. (M.A.S.)**

Le spectromètre utilisé pour la technique RMN en MAS est un spectromètre Bruker ASX 400. Les spectres sont obtenus à température ambiante. A la suite de l’impulsion, les spins précessent librement sans action de champ radio fréquence. La précession est couplée à la

relaxation des spins, on enregistre donc la décroissance d'induction libre F.I.D. (Free Induction Decay) et le spectre en échelle fréquentielle est obtenu par transformée de Fourier.

La fréquence de résonance du  $^{51}\text{V}$  dans le spectromètre ASX 400 est de 105,2 MHz. Comme référence,  $\text{VOCl}_3$  liquide est employé pour  $\delta = 0$ .

**Durée d'impulsion  $D_1$**  : La durée d'impulsion rendant le signal de la transition centrale maximum est obtenue d'après l'équation de Rabi :  $(I + \frac{1}{2})\omega_1 t_1 = \Pi / 2$  [1]. Pour  $^{51}\text{V}$ ,  $I = 7 / 2$ , ce qui donne  $\omega_1 t_1 = \Pi / 8$ . ( $\omega_1 = \gamma B_1$  : amplitude de l'impulsion d'excitation et  $t_1$  = durée de l'impulsion). Le choix de  $t_1 (= D_1)$  doit donc correspondre à la zone linéaire des courbes de la figure placée dans l'**annexe IV-1**, est celle où l'amplitude est indépendante de  $v_Q$ . Cette zone correspond approximativement aux 2 / 3 de l'intensité maximale. Pour ces raisons, la durée d'impulsion est fixée de telle sorte que l'angle de pulse soit égal à 2/3 de  $\Pi / 8$  soit  $\Pi / 12$ .

**Durée entre deux impulsions  $D_0$**  : La durée entre deux impulsions  $D_0$  doit être suffisamment longue de façon à ce que les spins nucléaires puissent relaxer. D'une manière générale, on considère que la relaxation est entièrement réalisée lorsque  $D_0$  est égal ou supérieur à 5  $T_1$ ,  $T_1$  étant le temps de relaxation spin-réseau. Dans la majorité des cas, la durée  $D_0$  entre deux impulsions a été de 1s (des mesures de  $T_1$  réalisées sur  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{K}_3\text{VO}_4$  donnaient des valeurs respectives de 0,13s et 0,082s [49]).

**Fenêtre spectrale SW** : Afin d'obtenir une simulation correcte du spectre, il est important de choisir une fenêtre spectrale suffisamment large pour observer l'ensemble des transitions satellites. Suivant les échantillons, cette fenêtre varie de 0,5 MHz à 2,5 MHz.

**Temps mort  $\tau$**  : Le temps mort sépare la fin de l'impulsion et la début de la détection. En fait, le champ radio-fréquence ne s'annule pas instantanément à la fin de l'impulsion et le temps mort prend en compte ce phénomène de façon à ne pas obtenir un signal déformé. Toutefois une partie de l'information est perdue.

**Fréquence de rotation du rotor  $v_r$**  : La rotation s'effectue avec des vitesses élevées (9000 à 17500 Hz). (Nombre d'accumulations = compris entre 250 et 16000 scans). Deux

vitesses de rotation sont utilisées pour chaque échantillon afin de déterminer la valeur isotrope du glissement chimique  $\delta_{\text{iso}}$ . Ce dernier correspond à la raie qui reste fixe quelle que soit la vitesse de rotation.

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

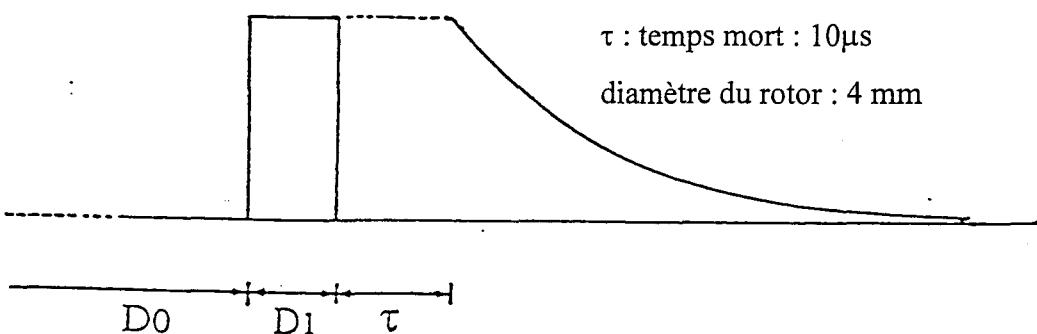
$D_1$  : durée d'impulsion : 1  $\mu\text{s}$  (angle de  $\Pi / 12$ )

$D_0$  : durée entre deux impulsions : de 1 à 2 s

SW : bande spectrale : 0,5 - 2,5 MHz

$\tau$  : temps mort : 10  $\mu\text{s}$

diamètre du rotor : 4 mm



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

### 6.2. Détermination des paramètres de mesures en R.M.N. statique

Les spectres sont obtenus sur le spectromètre Bruker ASX 100 avec une détection en quadrature de phase et des nombres d'accumulation de 30000 à 60000 scans. La tête de mesure  $^{51}\text{V}$  large bande du spectromètre fournit des signaux résiduels réfléchis provenant de noyaux qui résonnent dans la même zone que le vanadium tels que  $^{27}\text{Al}$  et  $^{63}\text{Cu}$ . Afin de les éliminer, une différence entre les FID de l'échantillon et de la tête vide est effectuée. L'opération est réalisée à chaque fois dans les mêmes conditions. Ensuite, la transformée de Fourier du signal est réalisée après une multiplication exponentielle (avec un élargissement de raie de 200 Hz).

L'insert utilisé possède une bobine en argent de type «selle de cheval» qui permet l'utilisation de tubes RMN en quartz de 10 mm de diamètre munis de robinets sans graisse. Ce système permet l'étude d'échantillons sous atmosphère contrôlée. Des mesures complémentaires ont été réalisées sur le spectromètre ASX 400 dans la sonde M.A.S.(en statique dans le rotor).

## **II- COMPARAISON ENTRE DES ECHANTILLONS DE REFERENCE ET LES CATALYSEURS**

### **1. Introduction**

Afin de pouvoir relier les paramètres R.M.N. à des informations structurales nous avons choisi d'étudier dans un premier temps des composés de référence de structure connue. Cette démarche n'est pas nouvelle. Des études en R.M.N.  $^{51}\text{V}$  de composés solides contenant du vanadium et de structure bien définie ont été menées depuis une dizaine d'années. Les premières étaient essentiellement limitées à des spectres statiques [23, 30, 33], mais très vite, les résultats se sont affinés avec l'obtention de spectres en rotation à l'angle magique [11-14, 16, 17, 23, 26-30, 33]. Les composés de référence étaient principalement  $\text{V}_2\text{O}_5$  et des vanadates de métaux monovalents, divalents et trivalents. Dans ce travail, les catalyseurs utilisés possédant une structure de type Keggin, il nous a semblé intéressant d'étudier une série de composés de structure semblable à ou voisine de celle de Keggin.

Les résultats généraux de la littérature sur des composés de référence contenant du vanadium seront présentés dans une première partie. Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats obtenus sur des hétéropolyoxométallates de structure définie, avec pour objectif de mettre en évidence les paramètres R.M.N. les plus sensibles à la géométrie du site (distinction octaédrique / tétraédrique), à la distorsion du site, à la nature de l'atome métallique M (M = Mo, W, ou V) dans le polyanion, et à la jonction des groupements  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  (par arêtes ou par sommets).

## 2. Bibliographie

### 2.1. Données structurales

L'environnement local de l'atome de vanadium dans ces composés est souvent décrit comme tétraèdrique (coordination 4) ou octaèdrique (coordination 6). Mais sa géométrie s'apparente parfois à une bipyramide trigonale ou une pyramide à base carrée correspondant à un nombre de coordination égal à 5.

Lorsque le vanadium est en site tétraèdrique, il est possible de distinguer différents types de vanadates en les classant en groupes  $Q^{(n)}$  suivant le nombre n d'atomes d'oxygènes reliant les tétraèdres entre eux. Ainsi, on classe ces vanadates en trois sous ensembles :

-espèces  $Q^{(0)}$  dans lesquelles l'atome de vanadium est localisé à l'intérieur d'un tétraèdre isolé (monomère  $VO_4^{3-}$ ). Cet environnement tétraèdrique est quasi-régulier. Ce groupe renferme les orthovanadates de métaux M mono, di ou trivalents (respectivement  $M_3VO_4$ ,  $M_3(VO_4)_2$ ,  $MVO_4$ ) (exemples :  $K_3VO_4$  , et  $Cs_3VO_4$ ...).

-espèces  $Q^{(1)}$  dans lesquelles deux tétraèdres  $VO_4^{3-}$  partagent chacun un atome d'oxygène. Les tétraèdres sont alors légèrement déformés. Ce groupe renferme les pyrovanadates de métaux mono, di et tétravalents (respectivement  $M_4V_2O_7$  ,  $M_2V_2O_7$  ,  $MV_2O_7$ ) (exemples :  $Mg_2V_2O_7$ ...)...

-espèces  $Q^{(2)}$  dans lesquelles les tétraèdres  $VO_4^{3-}$  forment une chaîne dans laquelle chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec le tétraèdre voisin. La non-équivalence des atomes d'oxygène dans le tétraèdre  $VO_4^{3-}$  entraîne une distortion de l'environnement tétraèdrique de l'atome de vanadium. Ce groupe renferme les métavanadates de métaux monovalents  $MVO_3$  (exemples :  $NH_4VO_3$  ,  $KVO_3$  et  $CsVO_3$ ...).

Lorsque le vanadium est en site octaèdrique, l'environnement de celui-ci est toujours plus ou moins distordu à cause des différences dans les longueurs des liaisons V-O. L'octaèdre peut être composé d'une liaison V-O beaucoup plus longue que les cinq autres, qui

se décomposent en trois liaisons de longueurs sensiblement identiques et de deux autres plus courtes. C'est le cas de  $ZnV_2O_6$  et  $PbV_2O_6$  par exemple. Parfois, comme dans  $V_2O_5$ , les quatres liaisons équatoriales sont pratiquement identiques, une axiale est très courte, l'autre très longue (ce qui conduit à lui donner parfois la coordination 5). Dans d'autres cas, on retrouve une liaison courte et une liaison longue mais les quatre autres sont de longueurs moyennes mais inégales.

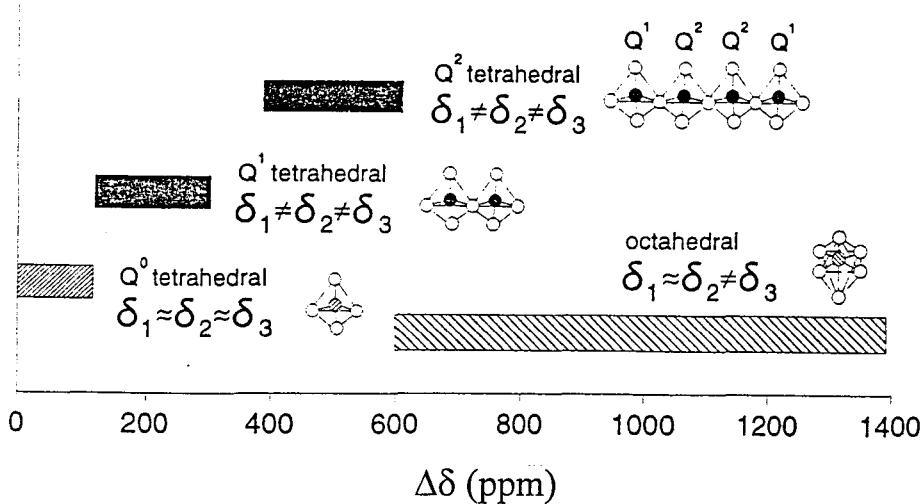


Figure IV-A.6 : Evolution de l'anisotropie de déplacement chimique en fonction de la coordination du vanadium [23]

## 2.2. Résultats R.M.N.

Les premières études réalisées sur des composés de référence au vanadium [16, 17, 23, 28, 30, 33] ont permis de dégager certaines caractéristiques concernant les spectres même si ces derniers étaient le plus souvent obtenus en statique ou en M.A.S. à faible vitesse. Plus récemment, les résultats ont pu être améliorés grâce à l'utilisation de M.A.S. haute vitesse, de spectromètres travaillant à différents champs et aussi grâce au développement de logiciels de simulation permettant d'obtenir les paramètres R.M.N. avec plus de précision [11, 12, 13].

De l'ensemble de ces travaux, il est possible de dégager certaines caractéristiques spécifiques au vanadium et à son environnement :

Tout d'abord, la valeur du déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  ne permet pas une distinction claire entre environnement tétraèdrique et octaèdrique. En revanche, l'anisotropie de déplacement chimique ( $\Delta\delta$ ) apparaît beaucoup plus sensible à la coordination du vanadium (voir **Figure IV-A.6**). Ainsi, pour des atomes de vanadium en site tétraèdrique très régulier (espèces  $Q^{(0)}$ ),  $\Delta\delta$  est inférieure à 100 ppm.

Lorsque la distorsion augmente, l'anisotropie de déplacement chimique augmente : pour des sites  $Q^{(1)}$ ,  $\Delta\delta$  varie entre 100 et 300 ppm environ et pour des sites de type  $Q^{(2)}$ , l'anisotropie atteint des valeurs comprises entre 400 et 600 ppm. Lorsque le vanadium est en site octaèdrique distordu, l'anisotropie de déplacement chimique est beaucoup plus élevée encore : entre 600 et 1400 ppm. Pour des situations intermédiaires comme celles du vanadium situé dans un environnement de bipyramide trigonale distordue (cas des métavanadates de métaux divalents), le  $\Delta\delta$  varie de 500 à 700 ppm.

De plus, des effets relativement plus fins ont pu être mis en évidence. Ainsi, O.B. Lapina et *al* [23] ont montré que dans les métavanadates alcalins (formés de chaînes de tétraèdres liés par un sommet  $O_1$ ), l'anisotropie de déplacement chimique est une fonction linéaire de l'angle  $O_1\text{-V}\text{-}O_1$ . Plus cet angle diminue (à cause de la distorsion), plus  $\Delta\delta$  croît. Dans le même temps, les paramètres quadripolaires  $C_Q$  et  $\eta_Q$  augmentent eux aussi.

Plus récemment, Hayakawa et *al* [16, 17] ont publié un ensemble de résultats concernant les déplacements chimiques isotropes de vanadates de métaux divalents déterminés à partir de spectres enregistrés en M.A.S. ou en statique. La définition de l'anisotropie de déplacement chimique (CSA) est différente de celle utilisée dans ce travail. Une conversion est nécessaire comme cela a été précisé dans la partie de présentation des paramètres.

Pour les orthovanadates (tétraèdres isolés), cette étude met en évidence une relation linéaire entre le déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}}$  et l'électronégativité du métal divalent entourant

l'unité  $\text{VO}_4^{3-}$  : plus l'électronégativité du métal augmente, plus le déplacement chimique du vanadium se situe vers les hautes fréquences ce qui correspond à un déblindage du vanadium. Ceci indique que dans ce cas, le blindage du vanadium est directement lié à la densité électronique portée par les quatre atomes d'oxygène qui l'entourent.

Une relation linéaire apparaît également pour les pyrovanadates mais avec une pente différente de la courbe  $\delta_{\text{iso}} = f$  (électronégativité du métal divalent). Cette différence dans le facteur de proportionnalité entre les orthovanadates et les pyrovanadates peut s'expliquer par le fait que dans ces derniers, deux tétraèdres  $\text{VO}_4$  sont liés par un sommet pour former un dimère  $\text{V}_2\text{O}_7$ . Par conséquent, un vanadium est entouré par moins de cations  $M^{2+}$  et les effets de l'électronégativité sont alors plus faibles.

De plus, l'influence de la distance V-O et de l'angle V-O-V sont mises en évidence dans les pyrovanadates de type  $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$  : une diminution de la distance V - O entraîne un déplacement du  $\delta_{\text{iso}}$  vers les hauts champs (le blindage du vanadium augmente). De même une augmentation de l'angle V-O-V se traduit par un pourcentage d'hybridation "s" plus marqué dans les orbitales de liaison de l'oxygène. Les orbitales "s" ayant un blindage plus élevé vis à vis de  $B_0$ , il peut donc en résulter un déplacement chimique vers les hauts champs. Dans ce cas, l'électronégativité du métal M n'est pas le seul facteur agissant sur  $\delta_{\text{iso}}$ .

Aucune relation simple et linéaire entre le déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  et l'électronégativité du métal n'apparaît dans le cas des métavanadates formés d'enchaînements  $(\text{VO}_3)_n$  ou  $(\text{V}_2\text{O}_8)_n$  indépendamment de la longueur des chaînes de tétraèdres et de leur mode de liaison. Cependant on observe à nouveau qu'une diminution de la distance V - O entraîne un déplacement du  $\delta_{\text{iso}}$  vers les hauts champs. De plus l'anisotropie de déplacement chimique définie par  $|\Delta\delta| = \delta_3 - \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$  augmente avec la distorsion du polyèdre qui augmente avec la coordination du vanadium et avec le degré de polymérisation.

Ces dernières années, Skibsted et al [12] et Fernandez et al [11] ont développé des logiciels d'affinement des paramètres permettant de déterminer à la fois l'interaction de

déplacement chimique et l'interaction quadripolaire. Ces informations très fines ouvrent une voie complémentaire vers les paramètres structuraux.

En particulier, en ce qui concerne les métavanadates, ils mettent en évidence la sensibilité de  $\eta_Q$  à des variations même petites des paramètres structuraux, angles et longueurs des liaisons des tétraèdres, alors qu'aucune corrélation n'a pu être établie avec l'anisotropie de déplacement chimique.

Dans le cas de  $\alpha\text{-NaVO}_3$ , l'écart entre la valeur de  $\eta_Q$  calculée et expérimentale est attribuée à la contribution au tenseur de gradient de champ électrique d'ions extérieurs à la première sphère de coordination du vanadium [12]. Dans le cas de  $\text{KV}_3\text{O}_8$ , ils concluent que la valeur de la constante quadripolaire  $C_Q$  augmente avec la distorsion géométrique dans le cas d'une coordination octaèdrique [12].

### **2.3. Résumé**

Quelques règles générales apparaissent à la confrontation de ces résultats bibliographiques :

-La valeur du déplacement chimique  $\delta_{iso}$  n'est pas significative pour permettre une discrimination entre site octaèdrique et tétraèdrique.

-L'anisotropie de déplacement chimique (CSA) apparaît comme un bon indicateur de discrimination.

-Le CSA augmente lorsque plusieurs tétraèdres se joignent et forment des chaînes.

-La constante quadripolaire  $C_Q$  augmente avec la distorsion géométrique de la première sphère de coordination du vanadium.

- $\eta_Q$  est sensible à des variations même petites des paramètres structuraux de la première sphère de coordination (angles et longueurs de liaison) mais également à des contributions au tenseur de gradient de champ électrique d'ions extérieurs à cette sphère.

Nous allons voir si ces règles s'appliquent à des hétéropolyanions de référence présentant une structure semblable ou voisine de celle de Keggin et si d'autres relations paramètres R.M.N. - paramètres structuraux peuvent être établies.

### **3. Composés de référence**

**3.1. Comparaison de la géométrie tétraèdrique et octaèdrique autour du vanadium : Comparaison de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec V en symétrie tétraèdrique (Keggin) et de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  avec V en symétrie octaèdrique (Lindqvist)**

#### **3.1.1. Données structurales**

Ces deux composés sont des sels de tétrabutylammonium de polyanions de structure différente. Ces deux structures sont formées par la jonction de groupements de trois octaèdres  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . Cette jonction peut se faire par les sommets, ce sont alors les composés de Keggin, ou par les arêtes, ce sont des composés de Lindqvist. La **figure IV-A.7** permet de mieux visualiser leurs environnements respectifs.

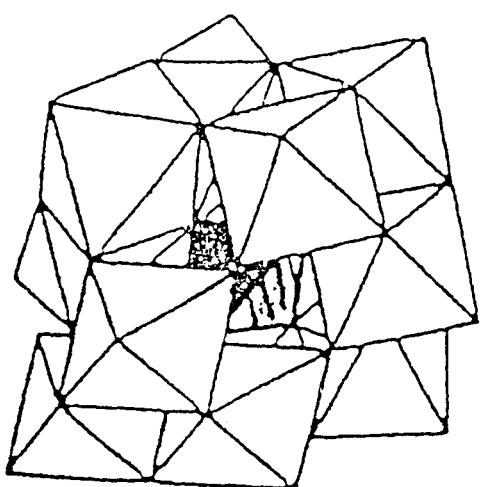
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  est un hétéropolycomposé de type Keggin dans lequel le vanadium occupe la place de l'atome central de l'unité. Il est donc au centre d'un tétraèdre pratiquement parfait d'ions oxygène.

$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  est un composé de type Lindqvist dans lequel le vanadium substitue un atome de molybdène, il est donc au centre d'un octaèdre d'ions oxygène.

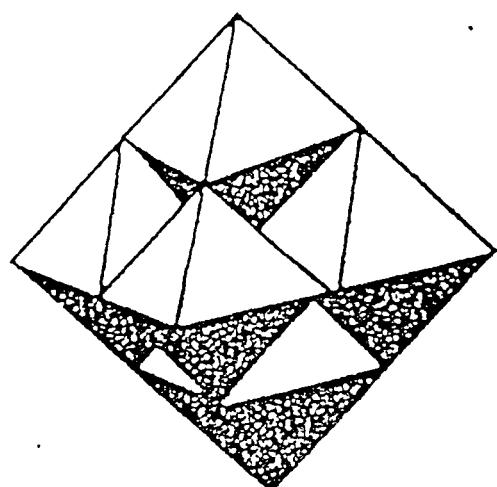
#### **3.1.2. Résultats R.M.N.**

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.8**. Les paramètres R.M.N. obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.2**.

a)

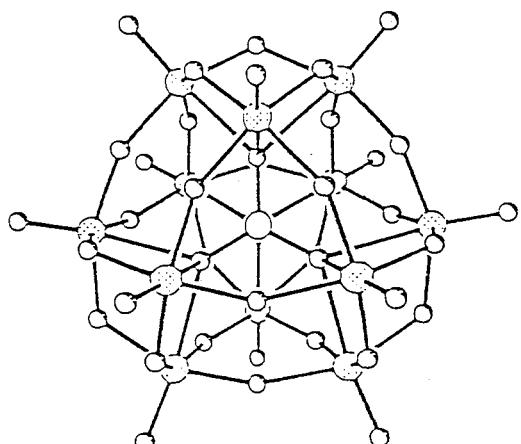


type Keggin

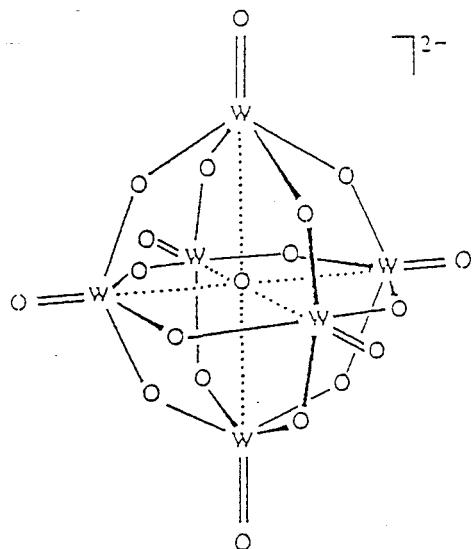


type Lindqvist

b)



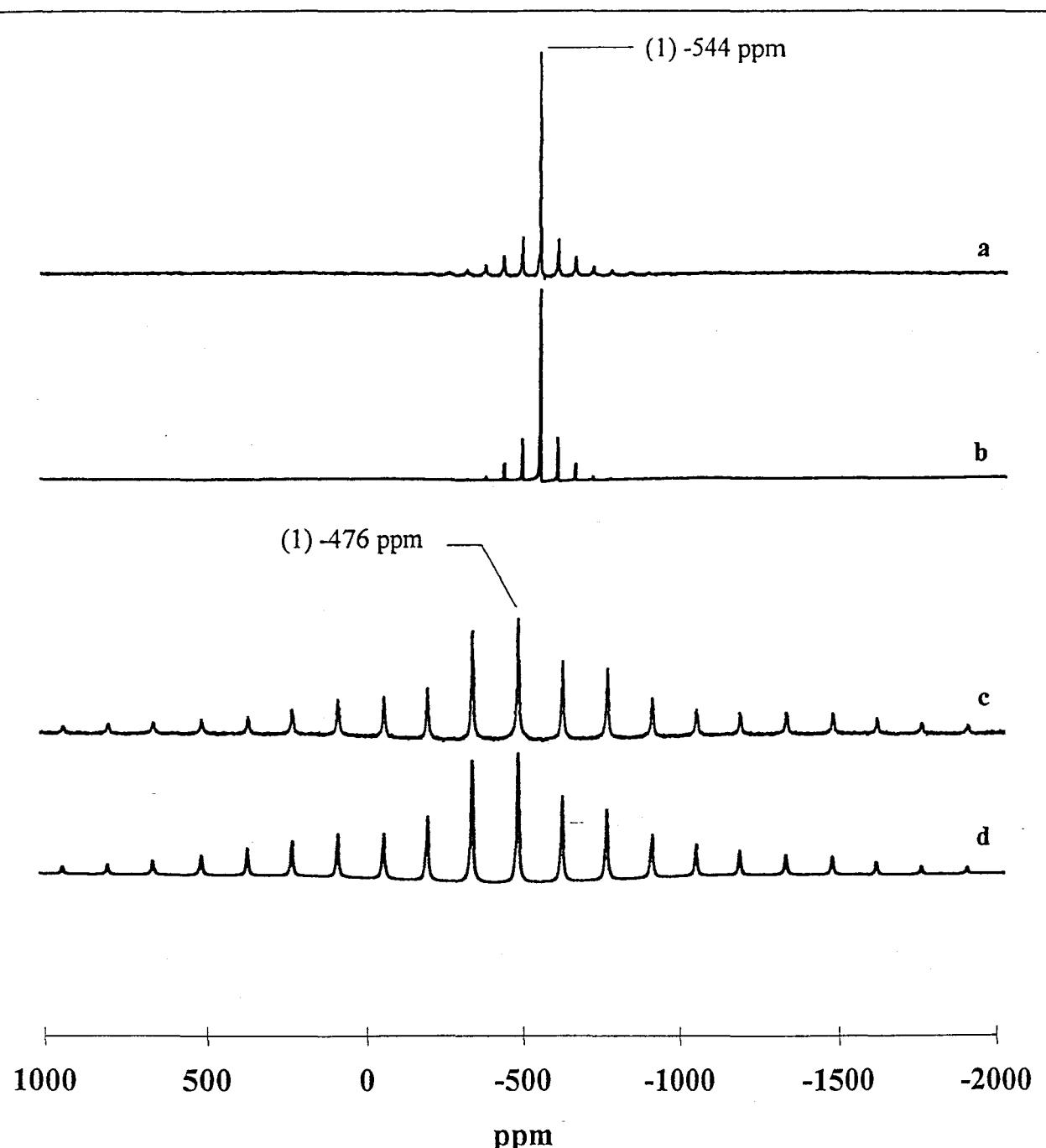
type Keggin



type Lindqvist

- a) Représentation des jonctions d'octaèdres dans les unités de type Keggin ou Lindqvist  
 b) Représentation atomique conventionnelle

Figure IV-A.7 : Représentation des structures de Keggin et de Lindqvist



a)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 6\ 000\ \text{Hz}$ )

b)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  simulé

c)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  expérimental ( $v_R = 15000\ \text{Hz}$ )

d)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  simulé

Figure IV-A.8 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$v_R$ (Hz)
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$	1	100	-543	-544	106	0	12	0	6000
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$	1	100	-477	-476	$1197 \pm 28$	$0,37 \pm 0,08$	$-771 \pm 56$	0	15000

Tableau IV-A.2 : Comparaison des résultats pour  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$

Deux points se dégagent :

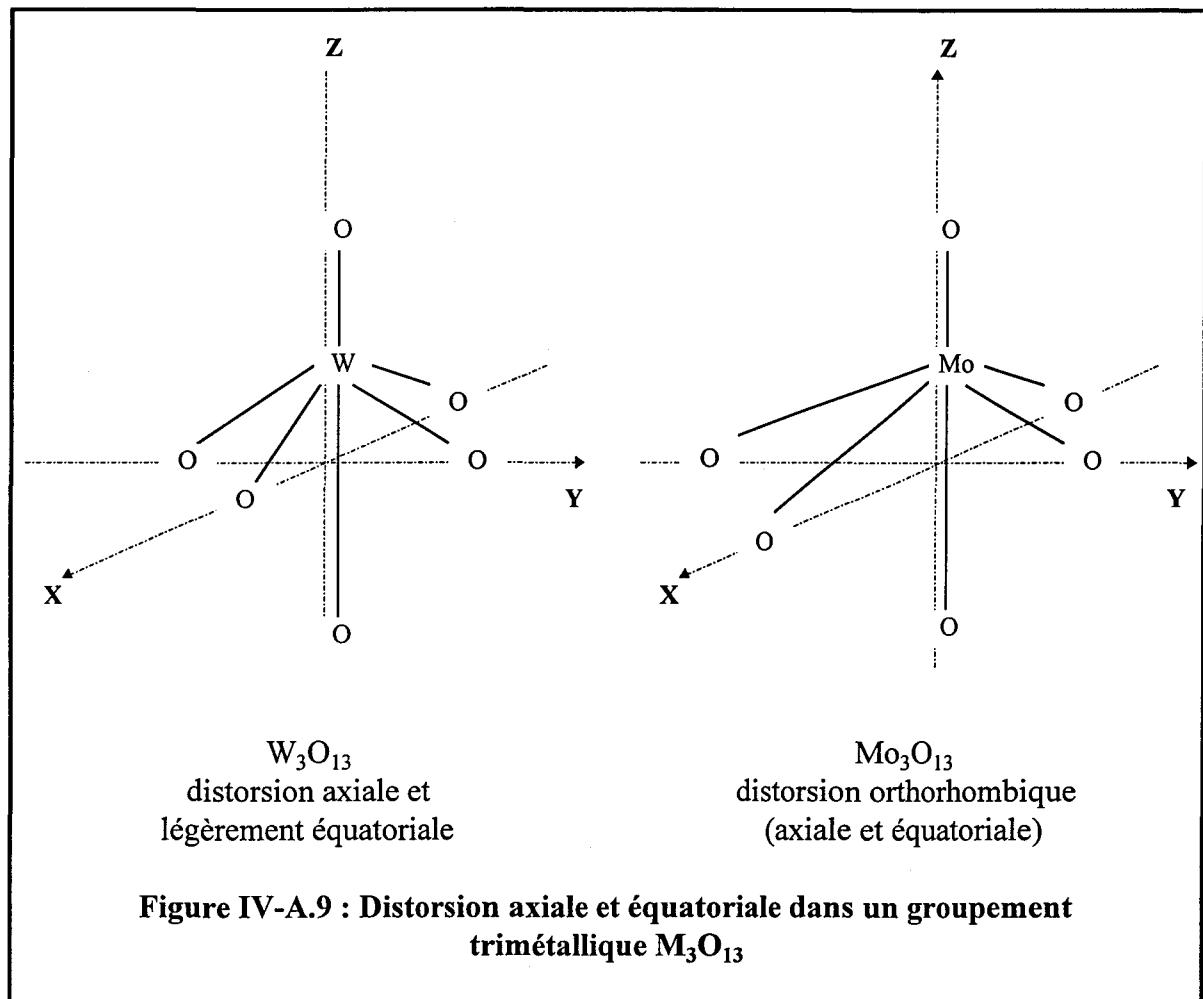
D'une part l'anisotropie de déplacement chimique (CSA) est très faible pour le vanadium en symétrie tétraèdrique parfaite alors qu'elle est grande pour le vanadium en site octaèdrique (symétrie axiale  $\eta_{\text{CSA}} = 0$ ). Ceci est en accord avec les résultats bibliographiques [23].

D'autre part la constante quadripolaire est très faible pour le vanadium en symétrie tétraèdrique parfaite alors qu'elle est importante pour le vanadium en site octaèdrique.

### 3.2. Comparaison entre distorsion axiale et distorsion orthorombique de l'octaèdre : Comparaison de deux composés de Lindqvist $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ (distorsion axiale) et de $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$ (distorsion orthorombique)

#### 3.2.1. Données cristallographiques

Dans les polyoxométallates de type Lindqvist  $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  et  $(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ , la nature de l'atome métallique M(Mo ou W) induit une distorsion de l'octaèdre : distorsion axiale et légère distorsion équatoriale dans le cas de  $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$  (voir figure IV-A.9), distorsion orthorombique dans le cas de  $(\text{NBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  (voir figure IV-A.9) car il y a 2 liaisons longues et 2 liaisons courtes dans le plan équatorial.

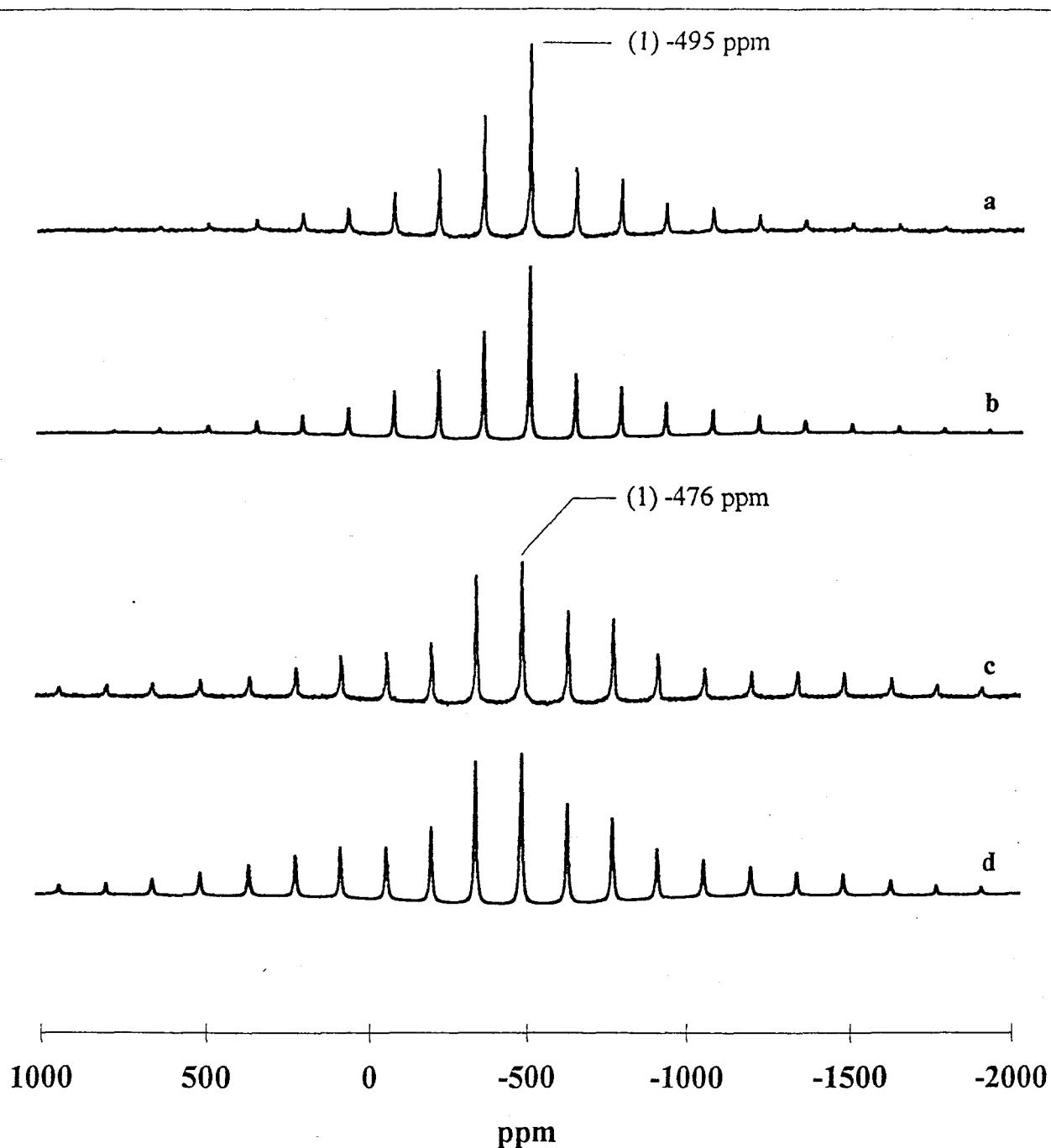


Par conséquent, quand dans les composés de Lindqvist on substitue un atome métallique par un atome de vanadium, ce dernier doit respecter l’alternance liaisons courtes et liaisons longues. C’est le cas de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  ; de telles contraintes n-existent pas dans  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ .

D’autre part, V, Mo et W sont chimiquement différents. Leurs différences d’électronégativité sont susceptibles de créer un effet diamagnétique qui influera sur le déplacement chimique.

### 3.2.2. Résultats R.M.N.

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.10** et les paramètres R.M.N. obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.3**.



a)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$  expérimental ( $\nu_R = 15\,000\text{ Hz}$ )

b)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$  simulé

c)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  expérimental ( $\nu_R = 15\,000\text{ Hz}$ )

d)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  simulé

Figure IV-A.10 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$	1	100	-477	-476	$1197 \pm 28$	$0,37 \pm 0,08$	$-771 \pm 56$	0	15000
$(\text{Nbu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$	1	100	-496	-495	$719 \pm 58$	$0,61 \pm 0,08$	$-707 \pm 46$	0	15000

Tableau IV-A. 3: Comparaison des résultats pour  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  et  $(\text{Nbu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$

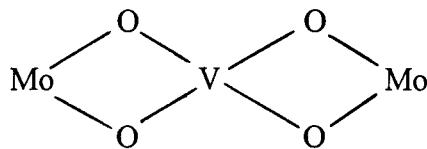
Le déplacement chimique ( $\delta_{\text{iso}}$ ) diffère d'environ 20 ppm entre les deux composés. Ceci ne peut s'expliquer simplement par l'électronégativité plus faible du molybdène par rapport au tungstène. La densité électronique autour des atomes d'oxygène est plus grande dans le composé au molybdène et par conséquent, l'atome de vanadium devrait subir un blindage plus important que dans le composé au tungstène. La valeur du déplacement chimique ne traduit donc pas ici l'effet de l'électronégativité des atomes métalliques se trouvant dans la seconde sphère de coordination. La constante d'écran du vanadium est donc beaucoup plus sensible à d'autres facteurs, probablement à une contribution différente des états excités du vanadium dans les deux composés.

La valeur de l'anisotropie de déplacement chimique (CSA) dans les deux composés (entre 700 et 800 ppm) correspond à celle attendue dans le cas de composés octaèdriques. Le paramètre d'asymétrie du CSA (qui est égal à 0 dans les deux cas) indique une symétrie axiale de l'octaèdre. La distorsion équatoriale plus importante dans le cas du composé au molybdène transparaît uniquement dans l'interaction quadripolaire :  $C_Q$  est plus élevé et  $\eta_Q$  différent.

**3.3. Effet de la jonction par sommets ou par arêtes entre les groupements  $M_3O_{13}$  : Comparaison de  $(NBu_4)_3VMo_5O_{19}$  (jonction par arêtes) et de  $(NBu_4)_4PVMo_{11}O_{40}$  (jonction par arêtes et par sommets)**

### 3.3.1. Données structurales

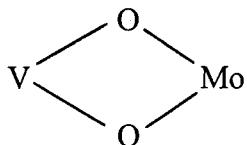
Dans le composé de Lindqvist  $(NBu_4)_3VMo_5O_{19}$ , les jonctions entre les groupements  $M_3O_{13}$  se font par les arêtes. Un seul type de jonction V-O-Mo est possible :



Dans le composé de Keggin  $(NBu_4)_4PVMo_{11}O_{40}$ , les jonctions entre les groupements  $M_3O_{13}$  se font par les sommets. Deux types de jonction V-O-Mo sont alors possibles :

à l'intérieur d'un groupement  $M_3O_{13}$

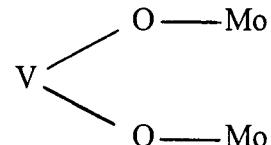
par les arêtes



angle V O Mo  $\sim 105^\circ$

avec un groupement voisin

par les sommets

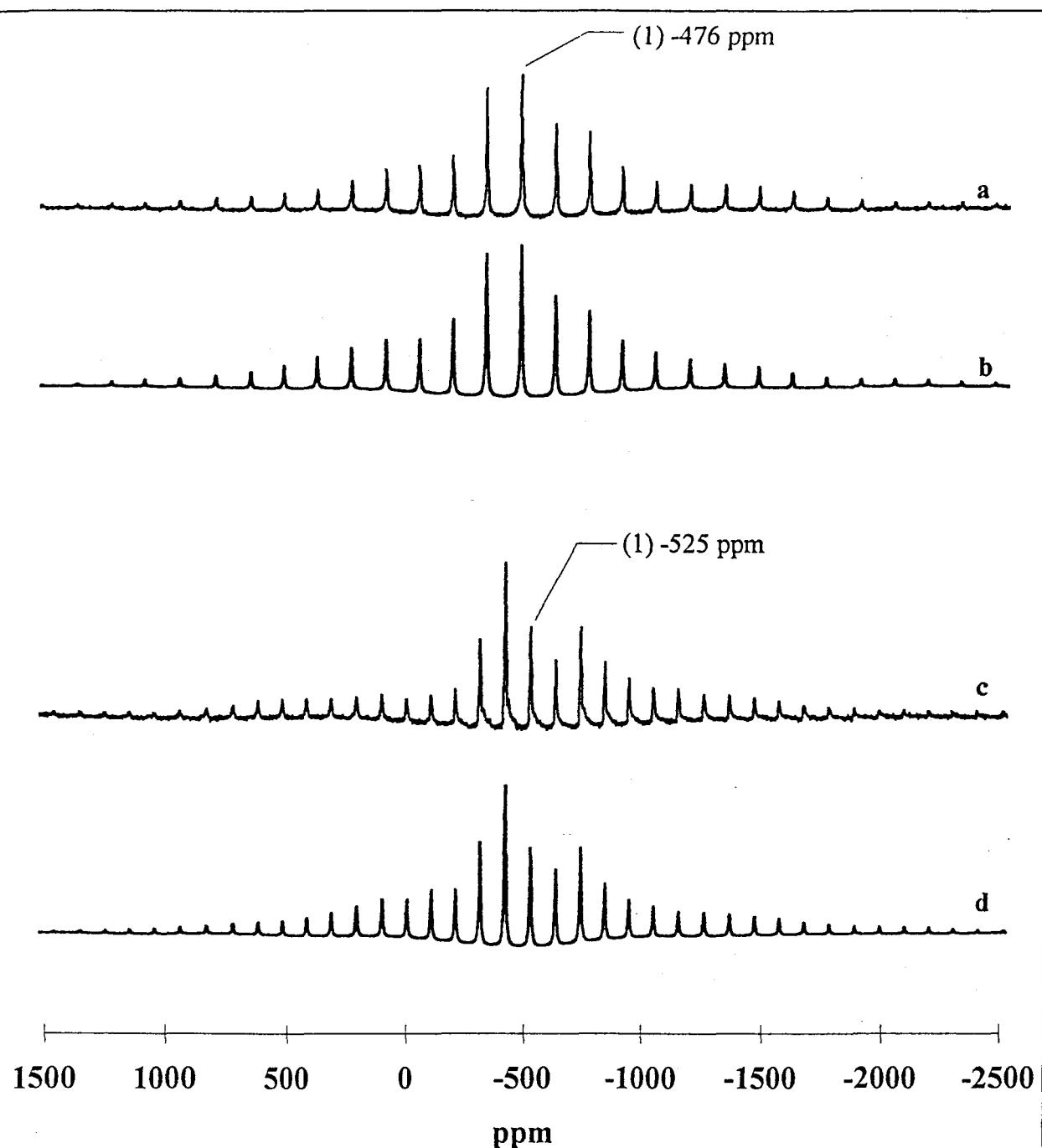


angle V O Mo  $\sim 135^\circ$

Dans le cas de liaison par les sommets, l'angle entre les liaisons V-O-Mo est plus grand, la liaison V-O-Mo est moins polarisée (effet d'angle), et dans ce cas le vanadium doit être plus blindé.

### 3.3.2. Résultats R.M.N.

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.11** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.4** :



a)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  expérimental ( $v_R = 15\,000$ )

b)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  simulé

c)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 11\,000$ )

d)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé

Figure IV-A.11 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$	1	100	-477	-476	$1197 \pm 28$	$,37 \pm 0,08$	$-771 \pm 56$	0	15000
$(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	1	100	-524	-525	$1150 \pm 14$	$0,6 \pm 0,2$	$-705 \pm 14$	0	11000

 Tableau IV-A. 4: Comparaison de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$  et de  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 

Les déplacements chimiques montrent un blindage plus important du vanadium dans  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  ce qui correspond bien à une liaison V-O-Mo moins polarisée. On peut remarquer des anisotropies de glissement chimique de même ordre de grandeur pour les deux composés et caractéristiques d'un environnement octaèdrique pas trop distordu.  $\eta_{\text{CSA}}$  étant égal à 0, le vanadium se trouve dans un site présentant une symétrie axiale. A noter également des valeurs de  $C_Q$  très proches pour ces deux composés mais des valeurs de  $\eta_Q$  légèrement différentes.

composé	types de liaison	angle( $^{\circ}$ )	$\delta_{\text{iso}}$ du V (ppm)
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$		105	-476
$(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$		135	-525
$(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$	V — O — Mo	$\approx 180$	-544

Tableau IV-A.5 : Evolution du déplacement chimique du vanadium avec le type et l'angle de liaison V-O-Mo dans trois hétéropolyanions

Le déplacement chimique de  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  est intermédiaire entre celui de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de  $(\text{NBu}_4)_3\text{VMo}_5\text{O}_{19}$ . Le blindage de l'atome de vanadium augmente avec l'angle de liaison V-O-Mo (voir tableau IV-A.5). Ceci est en accord avec les observations de Hayakawa et *al* dans le cas des pyrovanadates de type  $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [17].

### 3.4. Effet de l'interaction de plusieurs V dans le polyanion

#### 3.4.1. Comparaison de $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$ et de $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ (composés de type Lindqvist)

##### 3.4.1.1. Données structurales

Ces deux composés sont de type Lindqvist. La structure de  $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$  a été décrite précédemment. Celle de  $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$  est présentée figure IV-A.12. Il s'agit de l'isomère cis, la symétrie est de type  $\text{C}_{2v}$ .

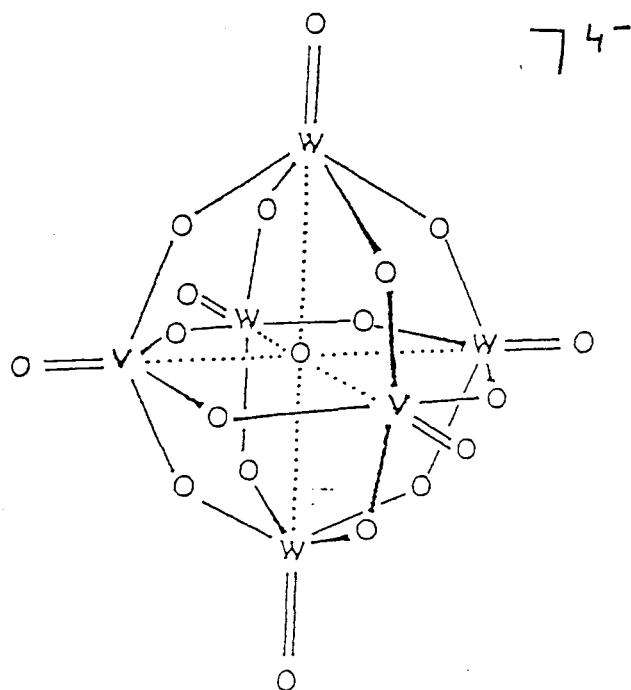


Figure IV-A.12 : Représentation de la structure de  $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$

### 3.4.1.2. Résultats R.M.N.

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.13** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.6**.

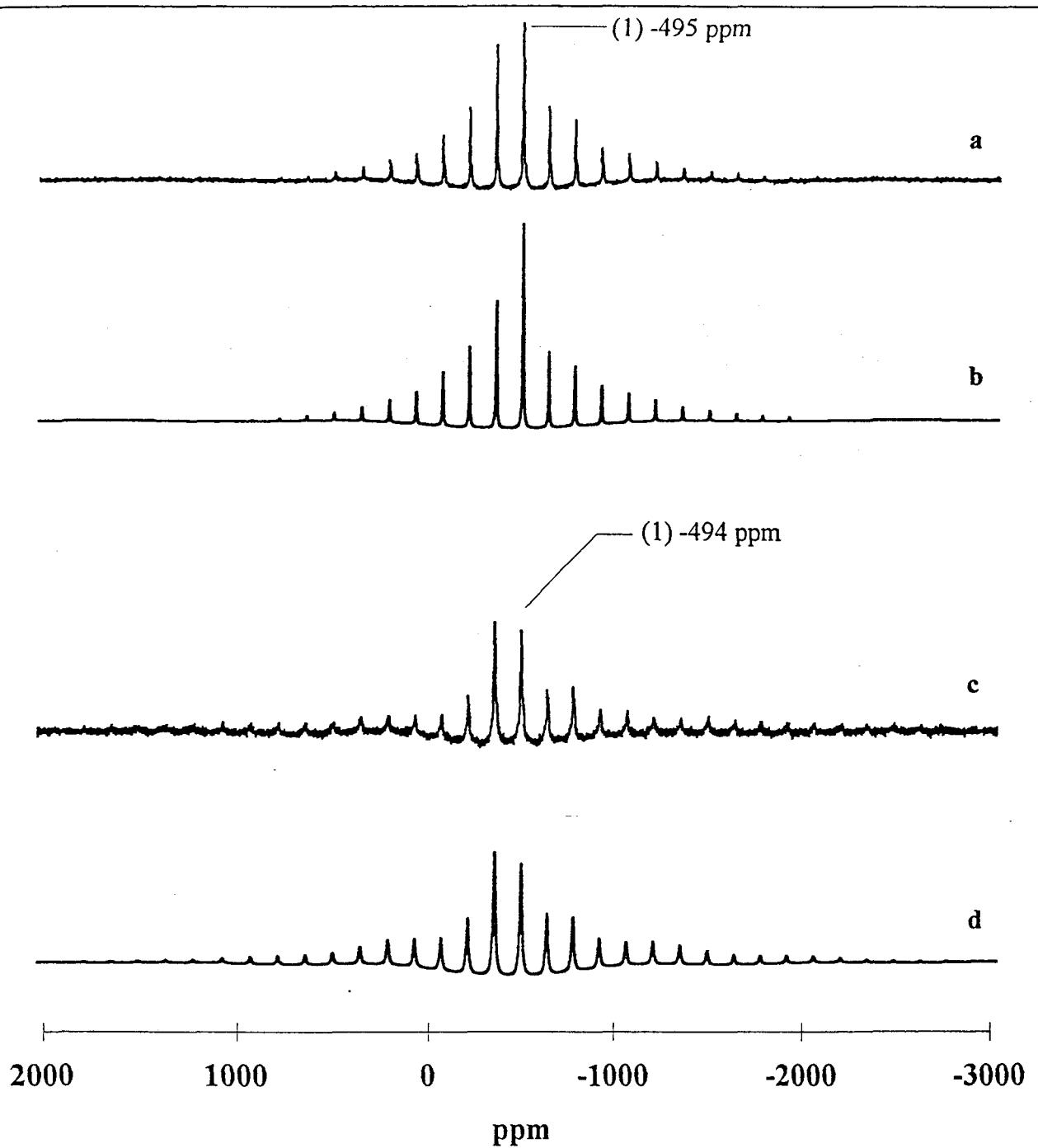
Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$	1	100	-496	-495	$719 \pm 58$	$0,61 \pm 0,08$	$-707 \pm 46$	0	15000
$(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$	1	100	-495	-494	$1073 \pm 9$	$0,93 \pm 0,09$	$-856 \pm 9$	$0,36 \pm 0,09$	15000

**Tableau IV-A.6 : Comparaison des résultats pour  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$  et  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$**

Les déplacements chimiques sont identiques pour ces deux composés. La substitution d'un W par un V ne modifie pas notablement le blindage du vanadium. Ceci confirme par conséquent que des effets autres que l'électronégativité du tungstène jouent dans ce cas. L'augmentation de l'anisotropie de déplacement chimique est conséquente (+150 ppm environ) traduisant bien une dissymétrie plus importante créée par deux liaisons différentes. Ceci apparaît encore plus clairement dans l'augmentation du paramètre  $\eta_{\text{CSA}}$  (les liaisons V-O-V sont plus courtes que les liaisons V-O-W).

Toutefois, si la dissymétrie introduite par le vanadium induit des distorsions, celles-ci ne sont pas suffisamment importantes pour empêcher la synthèse du composé  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ . En revanche, il n'est pas possible de synthétiser le composé  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{Mo}_4\text{O}_{19}$ , les liaisons V-O-Mo entraînant des distorsions beaucoup plus importantes que les liaisons V-O-W.

L'effet est également significatif sur les paramètres quadripolaires :  $C_Q$  et  $\eta_Q$  augmentent quand 2 atomes de V interagissent. En particulier, le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  est



a)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$  expérimental ( $\nu_R = 15\,000\text{ Hz}$ )

b)  $(\text{NBu}_4)_3\text{VW}_5\text{O}_{19}$  simulé

c)  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$  expérimental ( $\nu_R = 15\,000\text{ Hz}$ )

d)  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$  simulé

Figure IV-A.13 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

voisin de 1. Cette observation est à relier avec des résultats de la littérature indiquant une augmentation de la constante quadripolaire  $C_Q$  avec un allongement des chaînes de tétraèdres dans les métavanadates. Cet effet apparaît donc très nettement pour des atomes de vanadium en interaction, indépendamment de leur symétrie (tétraèdrique ou octaèdrique).

### 3.4.2. Comparaison de $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et de $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ (composés de type Keggin)

#### 3.4.2.1. Données structurales

Ces deux composés sont de type Keggin. Dans  $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ , l'atome central est différent, l'arsenic remplace le phosphore, et trois atomes de vanadium sont introduits au lieu d'un et sont répartis dans trois groupes  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  distincts. Les protons sont localisés sur deux atomes d'oxygène de ponts. Ainsi, deux atomes de vanadium sont équivalents et ressemblent à ceux de  $(\text{NBu}_4)_3\text{HV}_2\text{W}_4\text{O}_{19}$ , alors que le troisième est différent (voir **figure IV-A.14**).

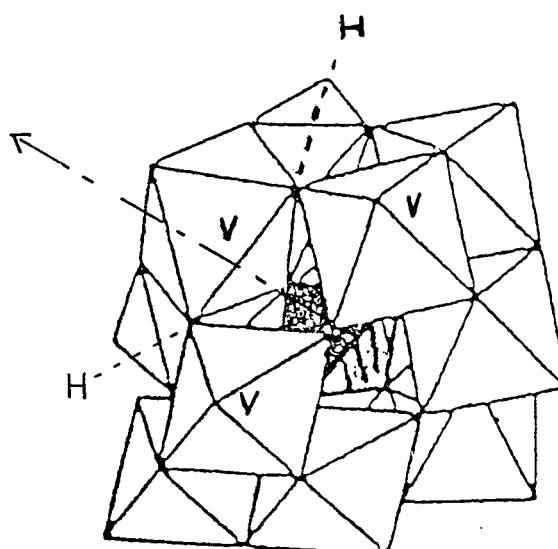


Figure IV-A.14 : Représentation de la structure de  $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$

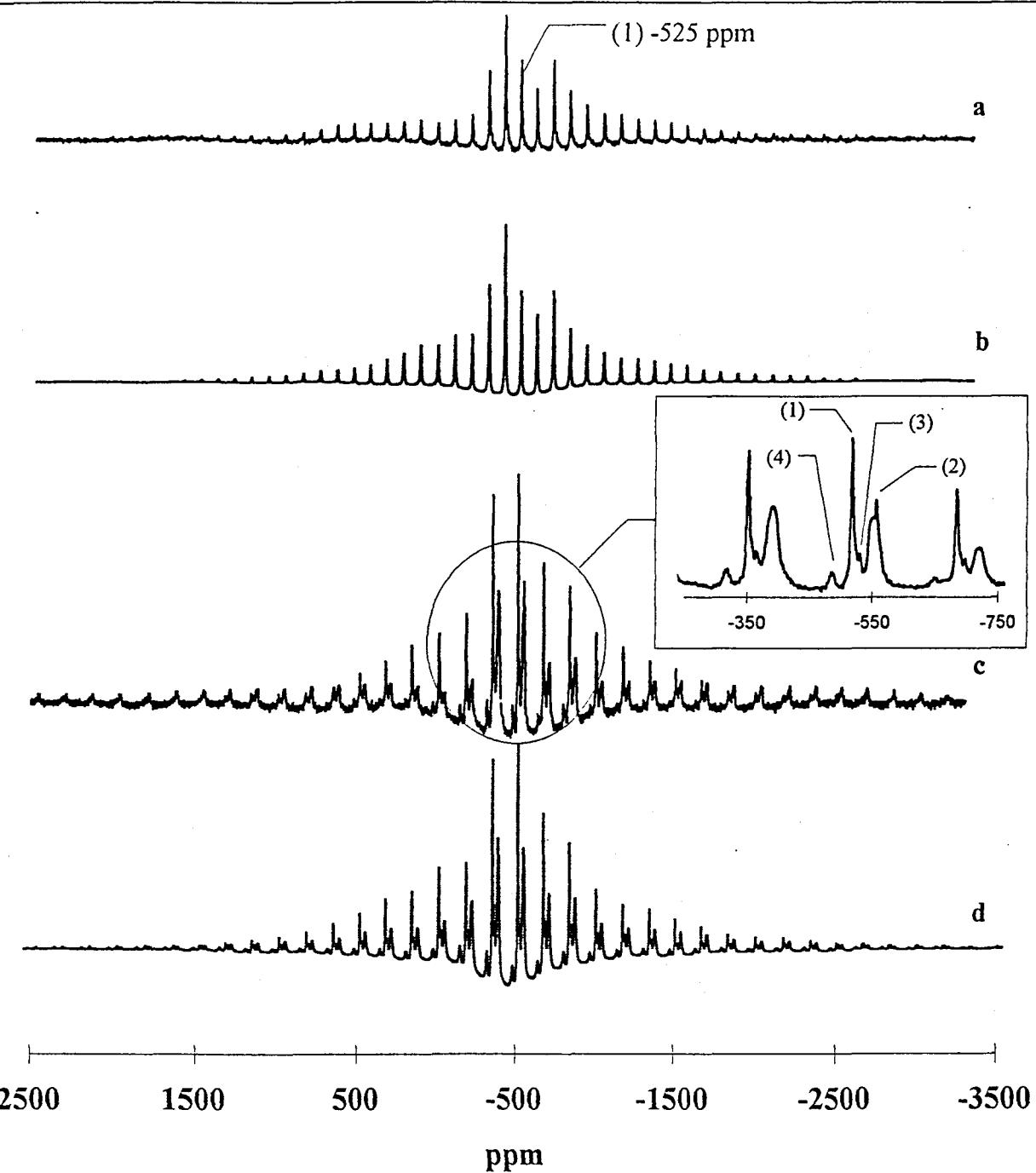
### 3.4.2.2. Résultats R.M.N.

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.15** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.7**.

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	1	100	-524	-525	$1150 \pm 14$	$0,6 \pm 0,2$	$-705 \pm 14$	0	11000
$(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$	4								
	1	33	-516	-516	$1281 \pm 22$	$0,39 \pm 0,05$	$-787 \pm 76$	0	17500
	2	42	-553	-552	$1313 \pm 126$	$1 \pm 0,2$	$-681 \pm 58$	0	
	3	12	-483	-479	$2787 \pm 374$	$1 \pm 0,9^*$	$-1124 \pm 314$	0	
	4	13	-531	-529	$2688 \pm 312$	$0,8 \pm 0,3$	$-1251 \pm 261$	$0,9 \pm 0,2$	

**Tableau IV-A.7 : Comparaison des résultats pour  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NBu}_4)_x\text{H}_y\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$**

Dans le spectre de  $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$ , quatre espèces distinctes sont observées. Il faut toutefois noter que deux d'entre elles (espèces (3) et (4)) sont en faible proportion. Leurs paramètres ( $C_Q$  élevée) suggèrent qu'il s'agirait de clusters de vanadium qui ont pu se former pendant la synthèse. De plus le signal de l'espèce (3) est fortement déplacé vers les hautes fréquences. Ceci pourrait indiquer une interaction avec  $\text{V}^{4+}$ . Cette interaction paramagnétique n'est pas prise en compte par QUASAR qui converge donc très mal. Cette mauvaise convergence, notée systématiquement par (\*) dans les tableaux sera donc considérée ultérieurement comme un critère empirique d'agglomération du  $\text{V}^{5+}$  (éventuellement en présence de  $\text{V}^{4+}$ ).



a)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $\nu_R = 11\,000 \text{ Hz}$ )

b)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé

c)  $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$  expérimental ( $\nu_R = 17\,500 \text{ Hz}$ )

d)  $(\text{NBu}_4)_4\text{H}_2\text{AsV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}$  simulé

Figure IV.A.15 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Les espèces majoritaires (1) et (2) peuvent être attribuées respectivement aux deux types de vanadium présents dans ce composé. Le rapport des concentrations des espèces (1) et (2) donnés par la simulation est de  $(1)/(2) = 0,8$ . Par ailleurs, il paraît logique d'attribuer le signal (2) aux deux vanadiums équivalents et le signal (1) au troisième vanadium à la vue de leurs déplacements chimiques (espèce (1) plus déblindée que l'espèce (2) par la proximité de deux protons).

Le CSA est du même ordre de grandeur pour ces deux composés. En revanche, l'interaction des atomes de vanadium se traduit à nouveau par une augmentation de la constante quadripolaire, et on constate également une très nette augmentation de  $\eta_Q$  pour l'espèce (2).

### **3.5. Résumé**

De cette étude sur les échantillons de référence de type hétéropolyanionique, un certain nombre de points se dégagent :

- Dans un composé de type Keggin, la valeur de l'anisotropie de déplacement chimique permet de bien différencier site tétraédrique et site octaédrique.
- Dans un composé où le vanadium est en site octaédrique, une distorsion équatoriale plus marquée se manifestera par une augmentation des paramètres quadripolaires  $C_Q$  et  $\eta_Q$ .
- Le blindage de l'atome de vanadium augmente avec l'angle V-O-Mo.
- La présence de liaisons V-O-V dans un polyanion entraîne une légère augmentation de  $C_Q$  et une valeur de  $\eta_Q$  proche de 1. Cette observation complète et généralise des résultats de la littérature indiquant une augmentation de la constante quadripolaire  $C_Q$  avec un allongement des chaînes de tétraèdres dans les métavanadates [12].

#### **4. Etude de l'effet du contre-ion sur l'environnement de l'atome de vanadium : Comparaison catalyseurs “modèles” et catalyseurs industriels**

Les sels de tétrabutylammonium que nous avons étudiés sont insolubles et non hydratés. Ce n'est pas le cas de l'acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  ou du sel acide de cuivre  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  qui sont nos catalyseurs modèles. La comparaison avec  $(NBu_4)_4PVMo_{11}O_{40}$  qui est de type Keggin met en évidence l'effet de l'eau sur les paramètres R.M.N..

##### **4.1. Effet du taux d'hydratation : Comparaison de $(NBu_4)_4PVMo_{11}O_{40}$ et de $H_4PVMo_{11}O_{40}, 16 H_2O$ frais**

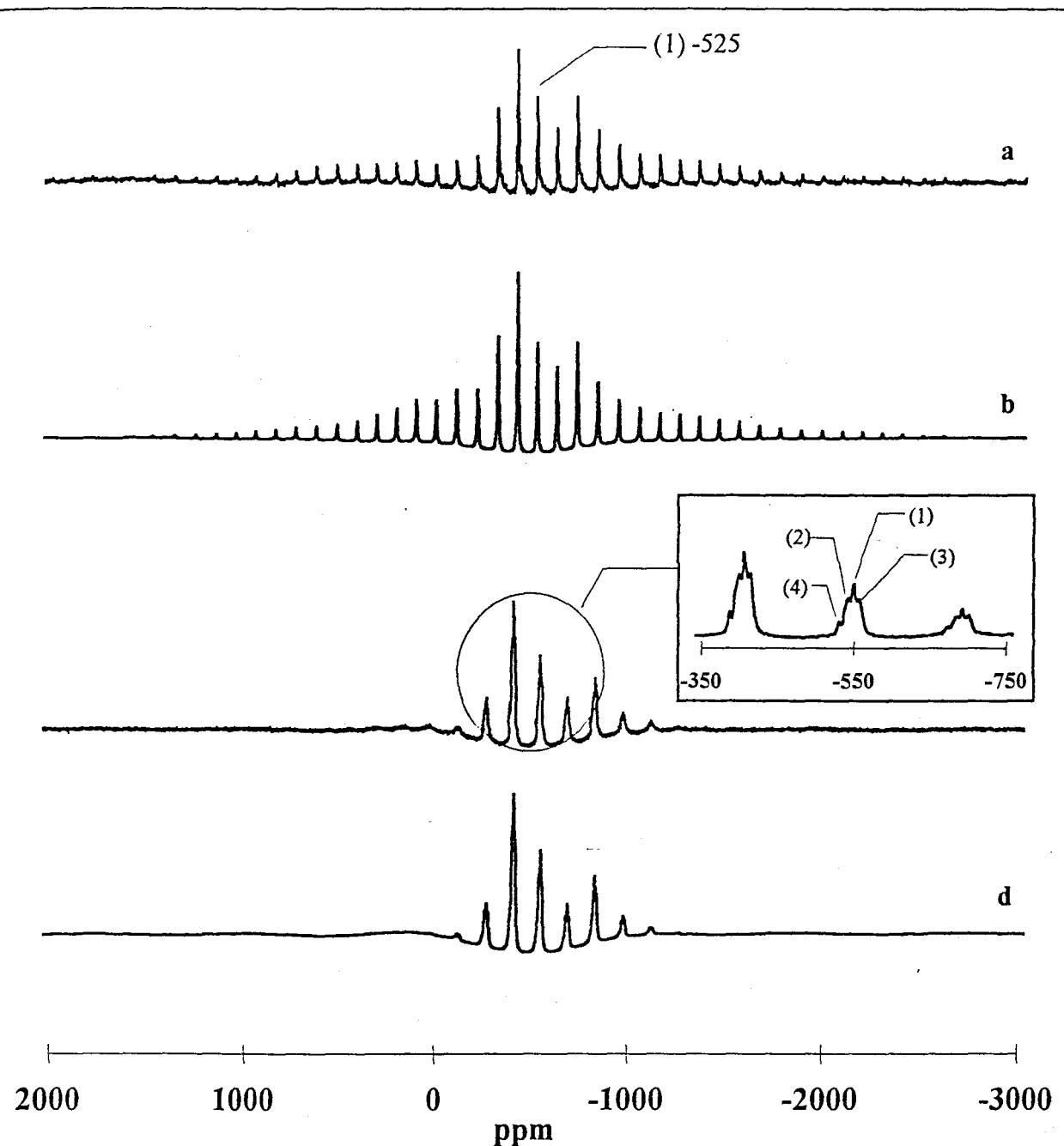
###### **4.1.1. Données structurales**

L'acide hydraté  $H_4PVMo_{11}O_{40}, 16 H_2O$  (pour mémoire il s'agit d'un mélange d'hydrates) possède une structure de type Keggin. Les protons de l'acide participent à des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau situées entre les différentes unités de Keggin. Ceci crée un réseau constituant la structure secondaire (voir chapitre I).

Lorsque ces protons sont substitués par des cations tétrabutylammonium  $(NBu_4)^+$ , il n'y a plus de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ou les protons d'unités voisines. D'autre part, les anions sont beaucoup plus espacés du fait de la taille des cations  $(NBu_4)^+$ .

###### **4.1.2. Résultats R.M.N.**

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.16** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.8**.



- a)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 11\ 000 \text{ Hz}$ )
- b)  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé
- c)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  expérimental ( $v_R = 15\ 000 \text{ Hz}$ )
- d)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  simulé

Figure IV-A.16 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40},$ $16\text{H}_2\text{O}$ frais	4								
	1	27	-550	-550	$22 \pm 14$	•	$-721 \pm 4$	0	15000
	2	31	-542	-541	$60 \pm 42$	•	$-758 \pm 53$	0	
	3	26	-557	-558	$42 \pm 6$	•	$-753 \pm 4$	0	
$(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	4	15	-530	-531	$77 \pm 23$	•	$-735 \pm 4$	0	
	1	100	-524	-525	$1150 \pm 14$	$0,6 \pm 0,2$	$-705 \pm 14$	0	11000

Tableau IV-A.8 : Comparaison des résultats pour  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}, 16\text{H}_2\text{O}$  frais et  $(\text{NBu}_4)_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

Remarque : le symbole • indique que la valeur obtenue pour  $\eta_Q$  n'est pas significative car la constante  $C_Q$  est faible.

On note une augmentation très importante des paramètres quadripolaires lorsque  $(\text{NBu}_4)^+$  remplace les protons, ainsi qu'un effet significatif sur le déplacement chimique.

Deux effets au moins doivent être pris en compte pour expliquer les différences dans les valeurs des déplacements chimiques. D'une part, l'hydratation de l'acide favorise la présence de liaisons hydrogène ce qui équivaut à apporter une charge positive près des atomes d'oxygène du polyanion conduisant à un déblindage de l'atome de vanadium. D'autre part, dans l'acide, l'imbrication des unités entre elles est favorisée par rapport au sel, ce qui équivaut à augmenter la charge négative au voisinage des atomes de vanadium.

D'après une étude réalisée en I.R. sur l'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  [53], l'effet anion-anion serait plus important que l'effet cation-anion. Les deux effets antagonistes conduiraient donc à un blindage plus important du vanadium. Le déplacement chimique moyen de  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  est  $\sim -550$  ppm (la moyenne des 3 signaux majoritaires (espèces (1), (2), (3))). La résonance apparaît bien à plus haut champ que dans le cas du sel de tétrabutylammonium.

Par ailleurs, la constante quadripolaire importante dans le sel de tétrabutylammonium est pratiquement nulle dans l'acide fortement hydraté. Ce moyennage observé serait attribuable à un phénomène de relaxation diélectrique des molécules d'eau plutôt qu'à un phénomène d'échange des protons entre les différents sites oxygène. Le réseau de l'échantillon triclinique serait relativement figé ce qui entraînerait la non équivalence des atomes de vanadium qui ne voient plus alors la même quantité de molécules d'eau. Ceci expliquerait la présence de quatre espèces vanadium ayant des déplacements chimiques voisins.

#### **4.2. Effet de l'ion ammonium ou d'un alcalin en contre-ion :**

**Comparaison de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{HPvMo}_{11}\text{O}_{40}$  et de  $\text{Cs}_3\text{HPvMo}_{11}\text{O}_{40}$**

##### **4.2.1. Données structurales**

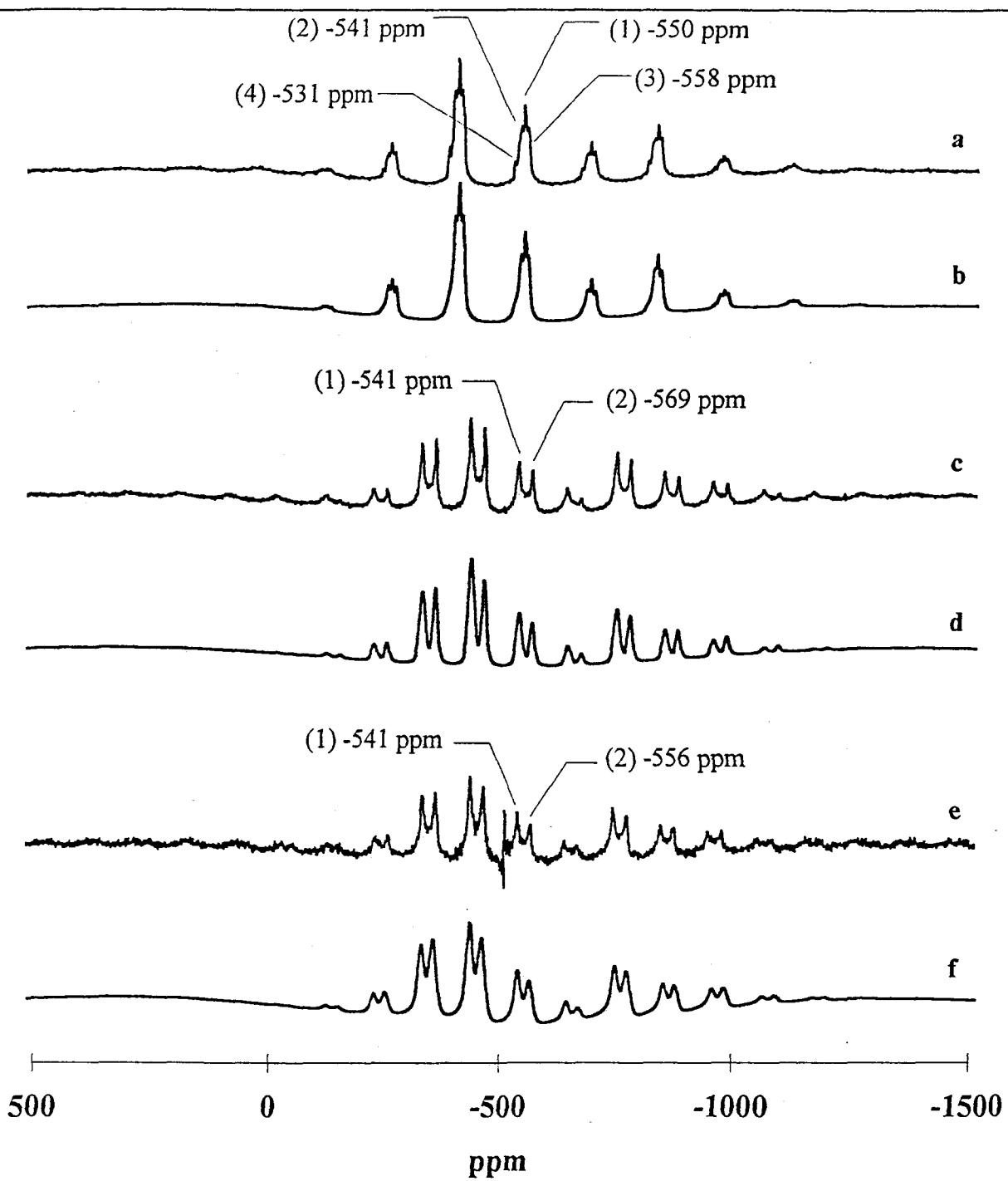
Les sels de césum et d'ammonium sont insolubles et ne sont pas hydratés. Ils sont de symétrie cubique (voir chapitre I).

$\text{NH}_4^+$  est un gros cation (2,86 Å) ce qui doit conduire à une augmentation de la distance anion-anion. Il permet la formation de liaisons hydrogène avec les oxygènes du polyanion mais plus faibles que celles existant dans l'acide hydraté ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ).

$\text{Cs}^+$  est un cation de taille équivalente à  $\text{NH}_4^+$  (3,34 Å) donc là aussi, l'effet de répulsion anion-anion est moins important que pour l'acide. En revanche il ne permet plus la formation de liaisons hydrogène.

##### **4.2.2. Résultats R.M.N.**

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.17** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.9**.



- a)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  expérimental ( $v_R = 15\,000 \text{ Hz}$ )
- b)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  simulé
- c)  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 11\,000 \text{ Hz}$ )
- d)  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé
- e)  $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 11\,000 \text{ Hz}$ )
- f)  $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé

Figure IV-A.17 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\beta$	$\nu_R$ (Hz)
$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40},$ $16\text{H}_2\text{O}$ frais	4									
	1	27	-550	-550	$22 \pm 14$	•	$-721 \pm 4$	0		15000
	2	31	-542	-541	$60 \pm 42$	•	$-758 \pm 53$	0		
	3	26	-557	-558	$42 \pm 6$	•	$-753 \pm 4$	0		
	4	15	-530	-531	$77 \pm 23$	•	$-735 \pm 4$	0		
$(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais	2									
	1	59	-541	-541	$82 \pm 14$	•	$-771 \pm 113$	0		11000
$\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais	2									
	1	46	-541	-541	$78 \pm 14$	$0,9 \pm 0,1$	$-774 \pm 40$	0	$13 \pm 3$	11000
	2	54	-566	-566	$105 \pm 6$	$0,7 \pm 0,2$	$-780 \pm 25$	0	$34 \pm 5$	

Tableau IV-A.9 : Comparaison des résultats pour  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}, 16\text{H}_2\text{O}$  frais,  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  frais et  $\text{Cs}_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  frais

Que ce soit pour le sel d'ammonium ou le sel de césum, les spectres présentent deux signaux bien distincts dans des proportions assez voisines : l'un dont le déplacement chimique ( $\delta_{\text{iso}} \sim -541$  ppm) est proche de l'espèce majoritaire de l'acide pur et l'autre présentant un déplacement chimique vers les hauts champs ( $\delta_{\text{iso}} \sim -569$  ppm).



Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence de cette espèce. D'une part, la localisation du proton sur un des atomes d'oxygène du polyanion peut favoriser un rapprochement des unités dans une direction et en conséquence la maille ne sera pas parfaitement cubique : ce phénomène a été observé lors d'une étude (I.R) [53]. D'autre part, on ne peut exclure complètement la possibilité que le composé étudié soit un mélange du sel  $(\text{NH}_4)^+$  ou  $\text{Cs}^+$ ) et d'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  [54].

La constante quadripolaire est faible comme pour l'acide hydraté. Ce moyennage observé peut être attribué à un phénomène de relaxation diélectrique des molécules de  $\text{NH}_4^+$  (comme pour  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) dans le cas du sel d'ammonium. Dans le cas du sel de césium, cette explication n'est pas envisageable.

En résumé, l'introduction de cations  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{Cs}^+$  ne perturbe pas fortement l'environnement local du vanadium dans le polyanion : CSA presque identiques,  $\eta_{\text{CSA}}$  voisin de 0, faible  $C_Q$ .

### **4.3. Effet du cuivre : Comparaison de $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ frais**

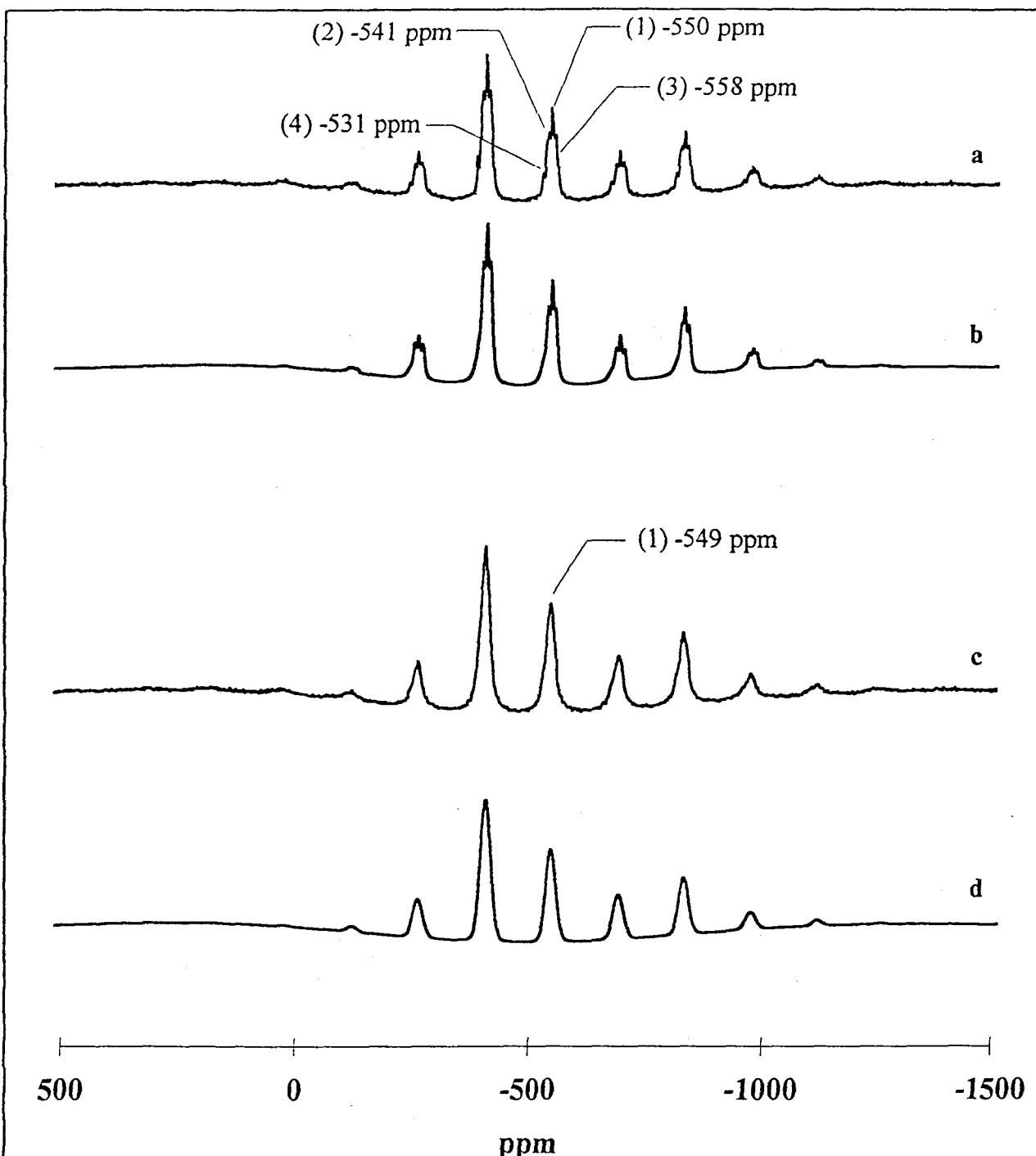
#### **4.3.1. Données structurales**

Les deux composés sont hydratés. Statistiquement un atome de cuivre a remplacé deux protons. L'emplacement du cuivre dans la structure n'est pas bien connu (le composé n'est pas bien cristallisé, il est obtenu en éliminant l'eau par évaporation ou par liophylisation).

#### **4.3.2. Résultats R.M.N.**

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.18** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.10**.

Alors que dans l'acide plusieurs composantes sont détectées, dans le cas du sel de cuivre un seul signal est visible. Les paramètres obtenus pour ce signal sont très proches de ceux des espèces majoritaires de l'acide : espèces (1), (2), (3). Seul le paramètre d'asymétrie  $\eta_{\text{CSA}}$  est plus important dans le sel de cuivre que dans l'acide. Le cuivre induit donc une distorsion équatoriale plus marquée de l'octaèdre renfermant l'ion vanadium (effet de la seconde sphère de coordination sur le vanadium [29]).



- a)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  expérimental ( $v_R = 15\ 000\ \text{Hz}$ )
- b)  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 16  $\text{H}_2\text{O}$  simulé
- c)  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 14  $\text{H}_2\text{O}$  expérimental ( $v_R = 15\ 000\ \text{Hz}$ )
- d)  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , 14  $\text{H}_2\text{O}$  simulé

Figure IV-A.18 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$   
en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
$H_4PVMo_{11}O_{40}$ , $16H_2O$ frais	1	27	-550	-550	$22 \pm 14$	•	$-721 \pm 4$	0	15000
	2	31	-542	-541	$60 \pm 42$	•	$-758 \pm 5$	0	
	3	26	-557	-558	$42 \pm 6$	•	$-753 \pm 4$	0	
	4	15	-530	-531	$77 \pm 23$	•	$-735 \pm 4$	0	
$Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ $14 H_2O$ frais	1	100	-550	-549	$31 \pm 2$	•	$-761 \pm 9$	$0,19 \pm 0,02$	15000

Tableau IV-A. 10 : Comparaison des résultats pour  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ,  $16H_2O$  frais et  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$   $14 H_2O$  frais .

La mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de ces deux composés indique un élargissement dans le cas du sel de cuivre. Cet élargissement est attribué à un effet de susceptibilité paramagnétique du cuivre et a déjà été remarqué dans des spectres de R.M.N. statique [52].

#### 4.4. Effet conjoint du cuivre et d'un alcalin : Comparaison de : $(NH_4)_3HPVMo_{11}O_{40}$ et du catalyseur 221 HPA

##### 4.4.1. Données structurales

Il s'agit théoriquement pour le 221 HPA d'un sel d'ammonium où un proton est remplacé par  $0,5 Cu^{2+}$ . En réalité, la structure et la composition exacte de ce solide sont très imprécises. L'un des objectifs de notre travail est de tenter de cerner ces informations par nos caractérisations (sa préparation est décrite dans le chapitre II).

#### 4.4.2. Résultats R.M.N.

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.19** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.11**.

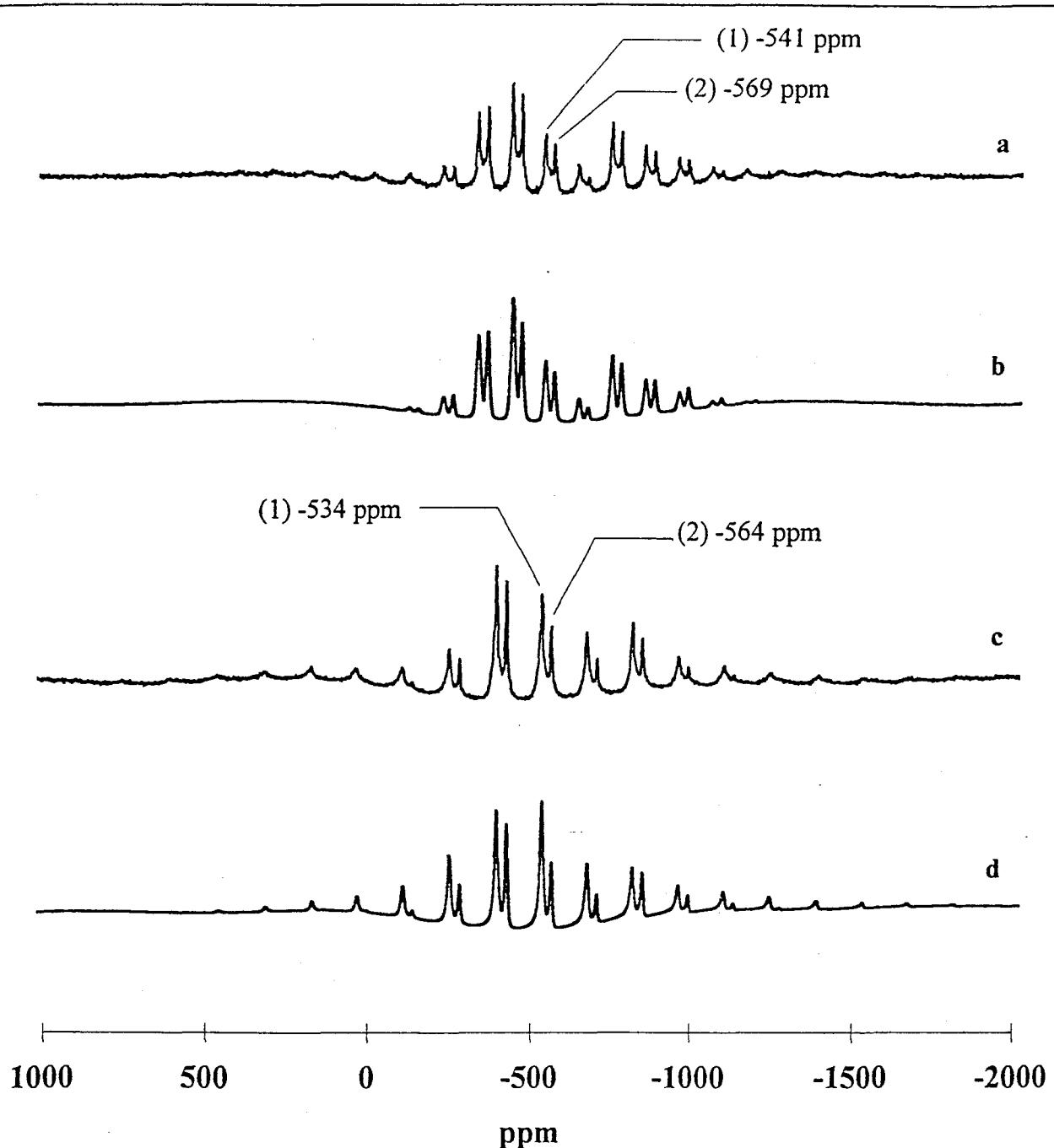
Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$v_R$ (Hz)
$(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ frais	2								
	1	59	-541	-541	$82 \pm 14$	•	$-771 \pm 113$	0	11000
221 HPA frais	2								
	1	71	-535	-534	415	1	$-892 \pm 1$	0	15000
	2	29	-565	-564	34	•	-745	0	

Tableau IV-A.11 : Comparaison des résultats pour  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  frais et du catalyseur 221 HPA frais

Pour les deux composés, deux signaux (1) et (2) à des déplacements chimiques relativement voisins apparaissent dans les spectres. Leurs paramètres (CSA et  $C_Q$ ) sont pratiquement identiques à l'exception de l'espèce (1) majoritaire du composé au cuivre ( $C_Q$  nettement plus grand).

Le vanadium est donc dans un environnement octaèdrique mais le cuivre n'induit pas une distorsion équatoriale plus marquée ( $\eta_{\text{CSA}}$  est nul) lorsque des ions ammonium sont présents en contre-ions contrairement à ce qui avait été observé précédemment dans le cas du sel de cuivre seul. Cuivre et vanadium sont donc plus éloignés l'un de l'autre lorsque des ions ammonium sont présents.

De plus, pour l'espèce (1) majoritaire du composé au cuivre, l'augmentation de  $C_Q$  montre que l'interaction du vanadium avec les ions ammonium est beaucoup plus faible. Ce vanadium serait donc dans une autre phase.



- a)  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  expérimental ( $v_R = 11\,000\text{ Hz}$ )
- b)  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$  simulé
- c)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) expérimental ( $v_R = 15\,000\text{ Hz}$ )
- d)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) simulé

Figure IV-A.19 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  en rotation à l'angle magique (M.A.S.)

**4.5. Application à la caractérisation d'un catalyseur industriel frais :  
Effets conjoints du cuivre, de l'ammonium et du césium dans le  
catalyseur 271 HPA**

**4.5.1. Données chimiques**

Rappel : Ce catalyseur a été préparé au C.R.D.E. par dopage au cuivre et au vanadium du sel mixte ammonium-césium  $(\text{NH}_4)_2\text{CsPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (voir chapitre II).

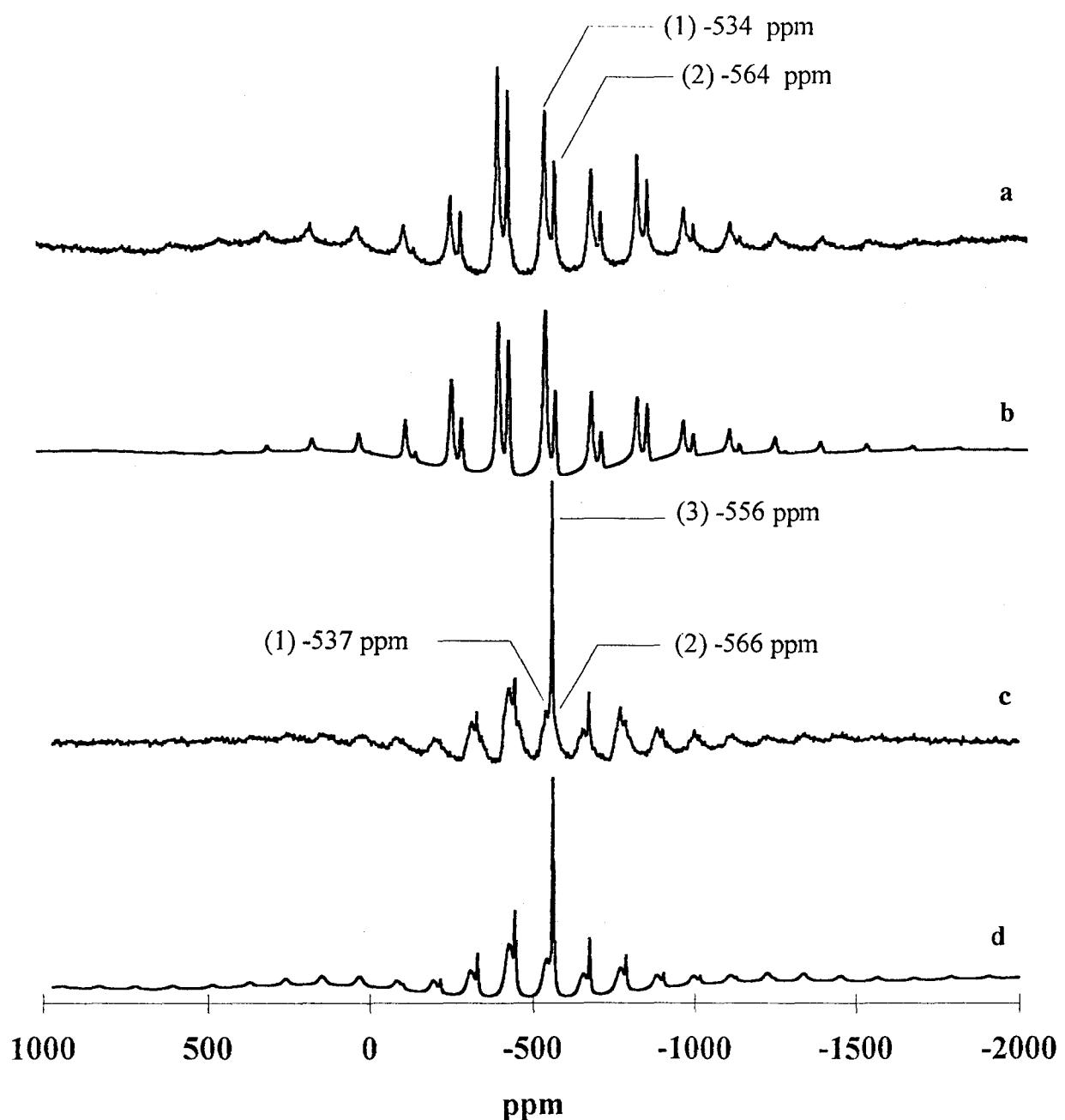
**4.5.2. Résultats R.M.N.**

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.20** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.12**.

Composé	Nbre Espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$v_R$ (Hz)
221 HPA frais	2	71							
			-535	-534	$415 \pm 3$	1	$-892 \pm 1$	0	15000
	2	29	-565	-564	34	•	-745	0	
271 HPA frais	3	74							
			-539	-537	$972 \pm 2$	$0,99 \pm 0,01$	$-620 \pm 4$	$0,30 \pm 0,01$	12000
			-566	-566	$54 \pm 2$	$0,91 \pm 0,01$	$-790 \pm 6$	$0,30 \pm 0,01$	
			-556	-556	$274 \pm 2$	$0,25 \pm 0,01$	$-250 \pm 4$	$0,43 \pm 0,02$	

**Tableau IV-A.12 : Comparaison des résultats pour le catalyseur 221 HPA frais et le catalyseur 271 HPA frais**

Le spectre du 271 HPA laisse apparaître trois espèces différentes : deux espèces (1) et (2) caractérisées par un ensemble de bandes de rotation larges mal résolues dont les paramètres sont à comparer à ceux des deux espèces (1) et (2) octaèdriques du 221 HPA frais, et une nouvelle espèce appelée (3) caractérisée par un ensemble de raies fines dont le déplacement chimique isotrope est de -556 ppm.



- a)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) expérimental ( $v_R = 15\ 000\ \text{Hz}$ )
- b)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) simulé
- c)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA) expérimental ( $v_R = 12\ 000\ \text{Hz}$ )
- d)  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA) simulé

**Figure IV-A.20 : Comparaison des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  en rotation à l'angle magique (M.A.S.)**

Le déplacement chimique de cette espèce se situe environ 10 ppm vers les bas champs par rapport à celui du sel d'ammonium (-565 ppm). Mais surtout, l'anisotropie de déplacement chimique (CSA) est très faible -de même que la constante quadripolaire  $C_Q$ - et il s'agit donc d'un vanadium en environnement tétraèdrique. Malgré tout, le paramètre d'asymétrie ( $\eta_{CSA}$ ) est important et donc le tétraèdre est distordu. Cet atome de vanadium n'est pas dans le polyanion.

#### **4.6. Résumé**

En résumé de notre étude sur l'effet du contre-ion sur l'environnement du vanadium nous pouvons dégager quelques points remarquables :

-L'introduction de cations  $NH_4^+$  et alcalins  $Cs^+$  ne perturbe pas fortement l'environnement local du vanadium dans le polyanion : environnement octaèdrique présentant une symétrie axiale.

-Le contre-ion cuivre induit une distorsion équatoriale plus marquée de l'octaèdre renfermant le vanadium dans l'acide substitué mais pas dans le sel d'ammonium. Cuivre et vanadium sont donc relativement plus éloignés dans ce sel.

-La constante quadripolaire est moyennée dans l'acide fortement hydraté. Ceci est attribué à un phénomène de relaxation diélectrique des molécules d'eau. Ce phénomène apparaît également avec les cations  $NH_4^+$ .

Ceci nous a permis de caractériser les catalyseurs industriels 221 HPA et 271 HPA comportant à la fois des ions alcalins  $NH_4^+$  et/ou  $Cs^+$  et du cuivre. En présence de cuivre, dans les deux cas, le vanadium se trouve en majorité à l'extérieur de la phase sel alcalin de l'hétéropolyoxométallate.

De plus, ces observations vont nous servir de références pour la compréhension des évolutions de l'environnement du vanadium dans nos catalyseurs lors des différents traitements thermiques.

### **III- APPLICATION AU CAS DES CATALYSEURS LORS DES TRAITEMENTS DE DESHYDRATION - REHYDRATATION**

La réaction de déshydrogénéation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique s'effectue à 320°C en présence de vapeur d'eau introduite avec les autres réactifs. Une étude "in situ" dans ces conditions n'étant pas réalisable en R.M.N. (la quasi totalité du vanadium se trouve à l'état V<sup>4+</sup>), nous avons réalisé une série de traitements thermiques du catalyseur sous atmosphère contrôlée (air sec), afin de caractériser l'environnement du vanadium dans le catalyseur dans des conditions de température voisines de celles du test. L'échantillon est placé sur un fritté. Un balayage d'air sec permet d'évacuer l'eau ou éventuellement d'autres produits sous l'effet de la chaleur. Le traitement consiste en une montée en température linéaire (200°C / heure), suivie d'un palier à la température choisie. Le dispositif, présenté dans l'**ANNEXE IV-2**, permet de conserver l'échantillon traité à l'abri de l'humidité.

Afin d'observer les éventuelles évolutions du catalyseur avant qu'il n'atteigne la température de catalyse, un premier traitement à 200°C pendant une heure est effectué. Puis le catalyseur est calciné à la température de catalyse (330°C) pendant une heure. Le traitement est poursuivi à cette même température pendant 12 heures pour observer d'éventuelles évolutions avec la durée du traitement (12 heures correspondent en effet à la durée du test catalytique "courte durée"). Enfin, l'étude de la réhydratation est réalisée afin d'observer l'évolution du catalyseur en atmosphère humide et de voir s'il retrouve ses caractéristiques initiales.

Les spectres R.M.N. <sup>51</sup>V de l'acide H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, du sel de cuivre Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, des catalyseurs 221 HPA et 271 HPA ont été enregistrés après les différents traitements thermiques décrits précédemment. Ces études ont été complétées par des mesures de R.P.E., qui permettent d'observer le vanadium V<sup>4+</sup> dans ces différents solides avant et après test catalytique.

## 1. H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

### 1.1. Changements de structure avec les traitements thermiques

L'acide frais est hydraté : il contient 29 molécules d'eau lors de la cristallisation. Sa maille est cubique. Séché à l'air ambiant, il conserve 13 molécules d'eau qui correspondent à son eau de cristallisation. Sa structure est triclinique. Calciné à 200°C pendant 1 heure, il perd son eau de cristallisation et devient anhydre. Sa structure est quadratique et son paramètre de maille augmente. Calciné à 300°C pendant 1 heure, il perd l'eau de constitution (4 protons et 2 atomes d'oxygène). D'après des travaux précédents [47], durant cette perte, le vanadium sort de l'unité de Keggin. Les unités se réarrangent alors sous forme de PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> grâce aux atomes de molybdène des unités détruites.

### 1.2. Résultats

Les spectres sont présentés sur la figure IV-A.21 et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le tableau IV-A. 13.

Le catalyseur frais, hydraté à 16 H<sub>2</sub>O présente quatre signaux dont les déplacements chimiques se situent entre -531 ppm et -558 ppm. La valeur du CSA indique que l'atome de vanadium est dans un environnement octaèdrique de symétrie axiale ( $\eta_{CSA} = 0$ ). La constante quadripolaire est pratiquement nulle ce qui peut s'expliquer par un phénomène de relaxation diélectrique des molécules d'eau. Le réseau de l'échantillon triclinique serait relativement figé ce qui entraînerait la non équivalence des atomes de vanadium qui ne voient plus alors la même quantité de molécules d'eau. Ceci expliquerait la présence de quatre espèces vanadium ayant des déplacements chimiques voisins.

Après un traitement à 200°C pendant une heure, le spectre est sensiblement modifié. Un seul signal est observé mais on constate un déplacement vers les hauts champs dû au rapprochement des unités de Keggin. L'anisotropie de déplacement chimique augmente mais reste caractéristique d'un environnement octaèdrique en symétrie axiale ( $\eta_{CSA}$  nul).

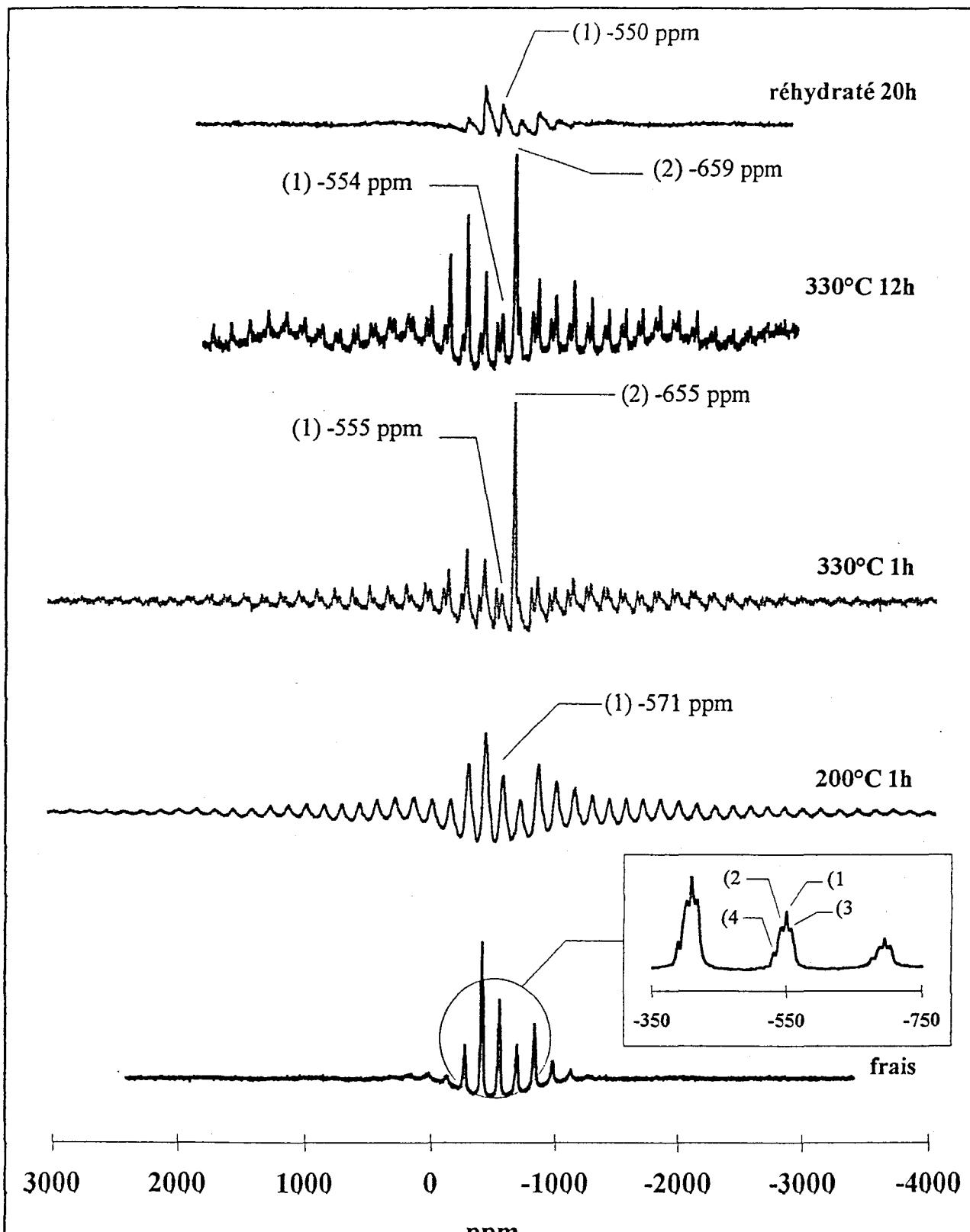


Figure IV-A.21 : Evolution des spectres RMN expérimentaux de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec le traitement thermique

Composé	Nb d'espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$v_R$ (Hz)
frais 16H <sub>2</sub> O	4	1	27	-550	-550	$22 \pm 14$	•	-721 ± 4	0
		2	31	-542	-541	$60 \pm 42$	•	-758 ± 53	0
		3	27	-557	-558	$42 \pm 5,9$	•	-753 ± 4	0
		4	15	-530	-531	$77 \pm 23$	•	-735 ± 4	0
200°C	1			-571	$1724 \pm 64$	$0,72 \pm 0,04$	-898 ± 38	0	15 000
330°C 1h	2	1	39	-560	-555	$1640 \pm 8$	$0,99 \pm 0,01$	-1120 ± 32	$0,115 \pm 0,04$
		2	61	-660	-655	$3214 \pm 87$	$0,62 \pm 0,05$	$171 \pm 13$	$0,90 \pm 0,04$
330°C 12 h	2	1	50	-553	-554	$2090 \pm 164$	$0,99 \pm 0,11$	-1280 ± 300	$0,05 \pm 0,07$
		2	50	-658	-659	$2660 \pm 700$	$0,88 \pm 0,3$	$230 \pm 40$	0
330°C 12h réhydraté 20 h	1		-550	-550	0	0	-824 ± 110	$0,14 \pm 0,07$	15 000

Tableau IV-A.13 : H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

Ce qui apparaît de manière spectaculaire, c'est l'augmentation de l'interaction quadripolaire. Deux effets peuvent expliquer ce phénomène : d'une part, le rapprochement des unités de Keggin qui est susceptible de faire apparaître des interactions V-O-V entre les unités de Keggin, d'autre part, l'eau de cristallisation qui a disparu ne permet plus le moyennage des interactions quadripolaires.

Après traitement thermique à 330°C pendant une heure, deux espèces vanadium de caractéristiques bien différentes apparaissent nettement dans le spectre : une espèce (1) dont le déplacement chimique isotrope est de  $\delta_{\text{iso}} = -555$  ppm et une espèce (2) dont le  $\delta_{\text{iso}} = -655$  ppm.

L'espèce (1) présente un déplacement chimique nettement déplacé vers les bas champs par rapport à l'espèce observée après le traitement à 200°C. Ceci nous indique que l'environnement de l'atome de vanadium a été modifié. Ce vanadium est donc probablement sorti de l'unité de Keggin, et son déblindage peut être interprété comme un relatif éloignement des anions de Keggin  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Son anisotropie importante est caractéristique d'un environnement octaèdrique en symétrie axiale assez distordue. Sa constante quadripolaire est du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon traité à 200°C traduisant probablement des interactions V-O-V importantes. Ce vanadium est donc dans une autre phase, où, placé dans un environnement octaèdrique, il interagit avec d'autres atomes de vanadium. Toutefois, il ne s'agit pas d'une phase  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\delta_{\text{iso}} = -609$  ppm).

L'espèce (2) présente des caractéristiques tout à fait originales. Son déplacement chimique isotrope est de -655 ppm (soit un déplacement de 100 ppm vers les hauts champs par rapport à l'acide frais). Dans la littérature [13, 23, 29, 46] il existe peu de composés de référence présentant des déplacements chimiques isotropes proches de cette valeur : on peut citer  $\text{AlVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$ ,  $\beta\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ . Son anisotropie de déplacement chimique faible indique que l'environnement du vanadium est tétraèdrique. Les paramètres R.M.N. bien particuliers de l'espèce (2) montrent clairement que le vanadium sort de l'unité de Keggin en accord avec les travaux précédents [47,52]. Des résultats obtenus en I.R. [53] montrent une reconstruction de l'unité de Keggin sous forme de  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Deux hypothèses sont envisageables pour localiser ce vanadium :

Situé entre les unités de Keggin chargées négativement, ce vanadium verrait son blindage renforcé notamment par l'interaction avec des charges négatives. Sa constante quadripolaire élevée traduirait alors les gradients de champ électrique intenses créés par les unités de Keggin l'environnant de manière non symétrique.

Toutefois, l'existence de deux espèces (1) et (2) avec des valeurs de  $C_Q$  relativement élevées peut aussi conduire à l'hypothèse d'une formation d'enchainements  $V_{\text{tétraèdrique}} - O - V_{\text{octaèdrique}}$  comme il en existe dans des composés tels que  $K_3V_5O_{14}$  (ou  $V_{\text{octaèdrique}} - O - V_{\text{octaèdrique}}$ ) et  $\beta\text{-Mg}_2V_2O_7$  ( $V_{\text{tétraèdrique}} - O - V_{\text{tétraèdrique}}$ ).

L'espèce (2) apparaît majoritaire par rapport à l'espèce (1) d'après les résultats de la simulation. Le vanadium sorti de l'unité de Keggin se trouve donc préférentiellement en environnement tétraèdrique.

Après douze heures de traitement thermique à 330°C, les deux espèces sont toujours présentes, leurs déplacements chimiques isotropes et leurs constantes quadripolaires ont peu varié. La simulation indique que les atomes de vanadium sont dans des proportions équivalentes sous la forme de l'espèce (1) et de l'espèce (2), mais il faut être prudent car des comparaisons quantitatives sont toujours délicates. Une réhydratation partielle du composé pendant le transfert dans le rotor est toujours possible.

Après le traitement thermique à 330°C pendant douze heures suivi d'une réhydratation à l'ambiente, le spectre R.M.N. présente un ensemble de raies larges (bandes de rotation peu nombreuses) dont l'enveloppe correspond à peu près à celle de l'échantillon frais. Les paramètres obtenus par la simulation montrent que le vanadium est dans un environnement octaèdrique (CSA un peu plus élevé que dans l'acide hydraté). Remis en atmosphère humide, les atomes de vanadium en sites tétraédriques capteront deux ligands et deviendront octaédriques. Deux hypothèses peuvent être envisagées : soit le vanadium s'entoure de molécules d'eau d'où un moyennage de l'effet quadripolaire par un pseudo-mouvement des molécules d'eau (relaxation diélectrique), ou bien le vanadium se réinsère dans les unités de Keggin. Bien que la valeur du  $\delta_{\text{iso}}$  obtenue après réhydratation soit voisine de celle de

l'échantillon frais, rien ne permet de conclure à ce niveau sur la reconstruction de l'unité de Keggin  $\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$  ou non.

## 2. $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$

### 2.1. Changement de structure avec le traitement thermique

Contrairement à l'acide, le sel de cuivre n'est pas parfaitement cristallisé. Cependant par analyse thermogravimétrique (A.T.G.) nous constatons que le solide hydraté présente également deux départs d'eau : l'eau de cristallisation vers 200°C, puis l'eau de constitution vers 300°C (voir le chapitre II).

### 2.2 Résultats

Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.22** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.14**.

L'échantillon frais a déjà été étudié précédemment. Alors que dans l'acide plusieurs composantes sont détectées, dans le cas du sel de cuivre un seul signal est visible. Les paramètres obtenus pour ce signal sont semblables à ceux de l'espèce majoritaire de l'acide, exception faite des paramètres d'asymétrie qui sont plus élevés dans le cas du cuivre. Ceci laisse à penser que le cuivre induit une distorsion équatoriale plus marquée de l'octaèdre contenant le vanadium.

Après un traitement thermique de 200°C pendant une heure, le spectre obtenu est notamment modifié avec l'apparition d'un grand nombre de bandes de rotation sur une large fenêtre. Le déplacement chimique expérimental est de -569 ppm. La simulation donne après correction de l'effet quadripolaire du second ordre, un  $\delta_{\text{iso}}$  de -562 ppm. Comme dans l'acide, le blindage du vanadium s'accentue avec le départ de l'eau de cristallisation mais apparaît cependant moins important que dans le cas de l'acide. Le cation  $\text{Cu}^{2+}$  provoque

l'augmentation de la distance anion-anion, donc une diminution de la répulsion entre anions par rapport à l'acide. Ceci expliquerait la différence entre les  $\delta_{\text{iso}}$  de l'acide et du sel de cuivre (-571 ppm pour l'acide et -562 ppm pour le sel de cuivre). Il faut aussi tenir compte du paramagnétisme de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  qui peut provoquer un déblindage s'il est situé à proximité de l'atome de vanadium. L'anisotropie de glissement chimique (CSA) est caractéristique d'un environnement octaèdrique qui n'est plus de symétrie axiale ( $\eta_{\text{CSA}} \neq 0$ ). La constante quadripolaire  $C_Q$  est le double de celle de l'acide et  $\eta_Q$  est voisin de 1. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cette différence entre acide et sel de cuivre. D'une part, les protons sont moins nombreux et moyennent moins ce paramètre, d'autre part, le rapprochement des unités augmente les interactions V - O - V et favorise également des interactions avec des entités de charge électrique très différente telles que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

Après un traitement thermique à 330°C pendant une heure, le spectre obtenu en M.A.S. avec une vitesse de rotation de 15000 Hz permet de distinguer deux espèces appelées (1) et (2). En tournant à plus haute vitesse (17200 Hz), une troisième espèce en très faible concentration apparaît qui était auparavant masquée dans les bandes de rotation de l'espèce (2). Les espèces (1) et (2) correspondent à celles observées dans l'acide après le même traitement thermique. Leurs paramètres présentent cependant quelques différences :

Pour l'espèce (1), le déplacement chimique se situe à plus bas champ qu'après le traitement thermique à 200°C. Un comportement analogue a été observé pour l'acide. Le paramètre d'asymétrie de l'anisotropie de déplacement chimique est nul ce qui signifie que l'octaèdre présente une symétrie axiale. Ce n'était pas le cas pour le sel de cuivre frais et traité à 200°C. Ce vanadium est donc dans un autre environnement. Comme pour l'acide, l'environnement de l'atome de vanadium s'est profondément modifié entre 200°C et 330°C : ce vanadium octaèdrique est donc probablement sorti de l'unité de Keggin. La constante quadripolaire est un peu plus importante que dans le cas de l'acide à la même température. Ceci peut provenir d'une plus grande condensation des octaèdres oxygénés de vanadium, ou d'interactions plus nombreuses des atomes de vanadium avec des charges électriques différentes  $\text{V}^{4+}$  et / ou  $\text{Cu}^{2+}$ . Le déplacement chimique du sel de cuivre, déplacé d'environ 6 ppm vers les bas champs par rapport à celui de l'acide renforce cette hypothèse ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{V}^{4+}$  sont des entités paramagnétiques).

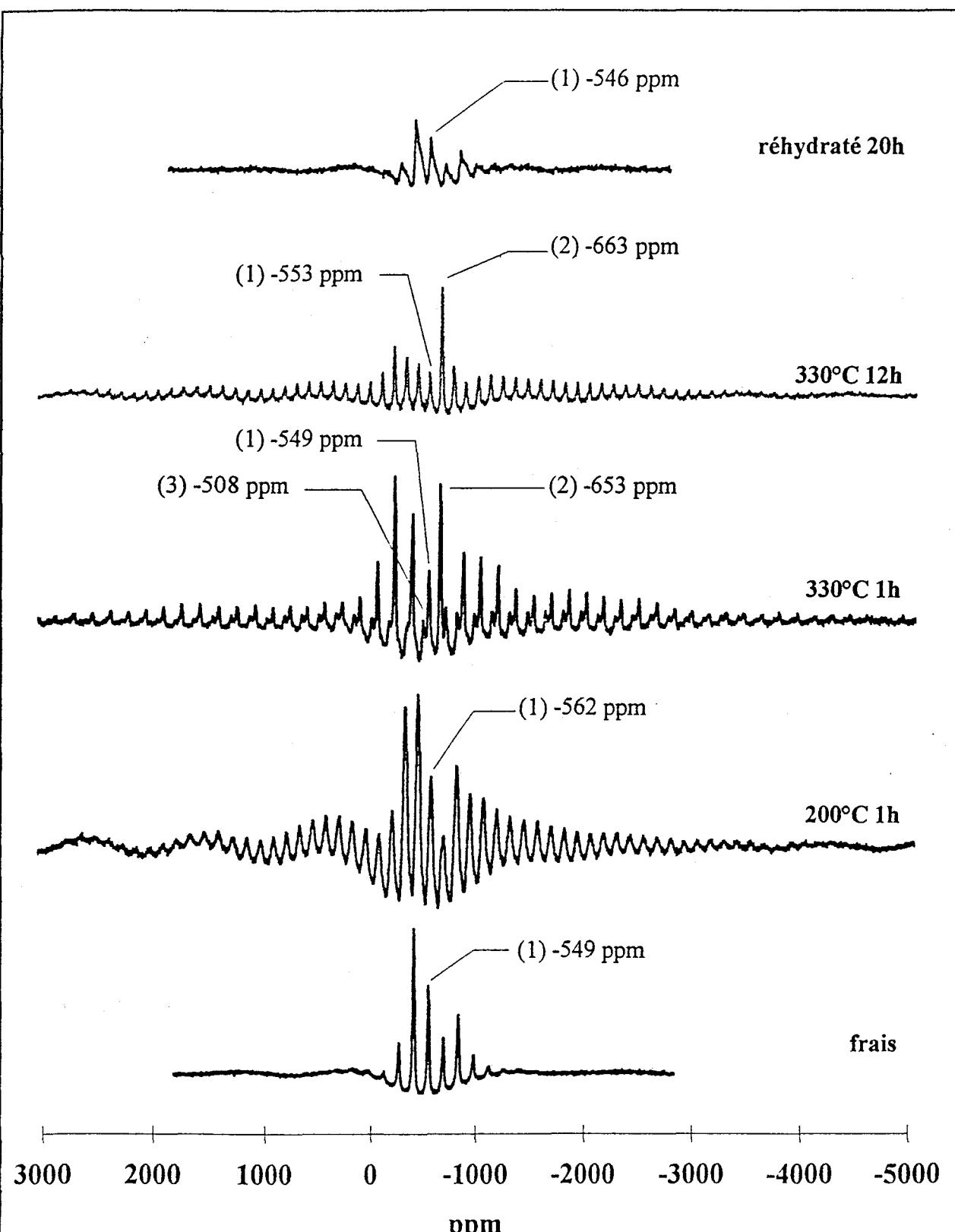


Figure IV-A.22 : Evolution des spectres R.M.N. expérimentaux de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec le traitement thermique

Composé	Nb d'espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
frais	1	100	-550	-549	$31 \pm 2$	$0,52 \pm 0,04$	$-761 \pm 9$	$0,19 \pm 0,02$	15 000
200°C 1h	1	100	-569	-562	$3960 \pm 12$	$0,94 \pm 0,03$	$-984 \pm 1$	$0,26 \pm 0,05$	12 900
330°C 1h	3	1	45	-553	-549	$1986 \pm 32$	0,942	-1194 ± 96	0
		2	52	-660	-653	3075	0,834	42	0,041
		3	3		-508	1969	0,984	-1550	0,215
330°C 12 h	2	1	54	-554	-553	$4257 \pm 14$	$0,98 \pm 0,02$	-1128 ± 15	0
		2	46	-666	-663	$2785 \pm 22$	$0,6 \pm 0,2$	$296 \pm 14$	$0,23 \pm 0,02$
330°C 12h réhydraté 20h	1	100	-545	-546	0	0	$-803 \pm 14$	0	15 000

Tableau IV-A.14 :  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

En ce qui concerne l'espèce (2), son déplacement chimique est analogue à celui de l'espèce (2) de l'acide. Ainsi, l'ion Cu<sup>2+</sup> n'est probablement pas à proximité de l'atome de vanadium de cette espèce (2), sinon l'effet de cette entité paramagnétique aurait déplacé le signal vers les bas champs. L'anisotropie de déplacement chimique est plus faible que dans le cas de l'acide (<100 ppm) et son paramètre d'asymétrie est nul. Cette espèce vanadium est donc au centre d'un tétraèdre plus régulier que dans l'acide. La constante quadripolaire est du même ordre de grandeur que celle de l'acide. Les deux hypothèses évoquées pour l'acide sont valables également pour le sel de cuivre. Ce vanadium est donc placé dans un environnement tétraédrique très peu distordu (type Q<sup>(0)</sup>), qu'il est possible d'imaginer, localisé entre les unités de Keggin reconstruites de PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> et relativement éloigné des ions Cu<sup>2+</sup>.

L'espèce (3) ultraminoritaire est fortement déplacée vers les bas champs. Son anisotropie est importante et caractérise un environnement octaèdrique fortement distordu ( $\eta_{CSA}$  non nul).

Après un traitement thermique à 330°C pendant douze heures, les deux espèces (1) et (2) sont toujours présentes et dans des quantités équivalentes mais on observe un déplacement chimique vers les hauts champs d'environ 4 ppm pour l'espèce (1) et 10 ppm pour l'espèce (2). La constante quadripolaire de l'espèce (1) a doublé indiquant que le phénomène de condensation des atomes de vanadium pour cette espèce s'est poursuivi. Pour expliquer cette augmentation de C<sub>Q</sub>, l'hypothèse d'interactions plus grandes avec des charges différentes (ions V<sup>4+</sup> et Cu<sup>2+</sup>) n'est pas envisageable ici, mais comme le déplacement chimique se fait vers les hauts champs, il ne s'agirait pas ici d'un effet paramagnétique classique [1]. La constante quadripolaire de l'espèce (2) varie peu après 12 heures de traitement. Toutefois, l'augmentation du C.S.A. tend à montrer que ces espèces tétraédriques sont plus proches les unes des autres.

Les comportements des espèces (1) et (2) du sel de cuivre lorsqu'on prolonge le traitement thermique 12 heures sont donc peu différents de ceux observés pour les mêmes espèces de l'acide.

Après douze heures de traitement thermique à 330°C et réhydratation à l'air, l'allure du spectre est relativement proche de celle de l'échantillon frais avec cependant des bandes de rotation larges et déformées. Le spectre est très semblable à celui de l'acide ayant subi le même traitement. Le vanadium est dans un environnement octaèdrique entouré de molécules d'eau qui moyennent l'effet quadripolaire. Comme dans le cas de l'acide, rien ne permet de conclure à ce niveau sur la reconstruction de l'unité de Keggin  $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$  ou non.

### 3. $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ (221 HPA)

Ce catalyseur a été préparé chez Atochem. La formule donnée ne correspond pas à l'analyse élémentaire (voir chapitre II). Les spectres sont présentés sur la figure IV-A.23 et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le tableau IV-A.15.

Le spectre de l'échantillon frais a déjà été discuté précédemment : deux espèces vanadium sont observées, et leurs paramètres sont assez voisins de ceux obtenus pour le sel d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ . La constante quadripolaire de l'espèce majoritaire est toutefois nettement plus élevée et ceci montre le caractère biphasique de l'échantillon frais.

Après traitement thermique à 230°C pendant une heure, contrairement à l'acide et au sel de cuivre hydratés étudiés précédemment, il n'y a aucun changement dans l'allure du spectre et les paramètres sont identiques à ceux de l'échantillon frais. Un agrandissement du spectre permet de distinguer l'apparition de deux espèces en faible concentration au bas des pics. Cette différence de comportement provient de l'absence d'eau de cristallisation dans ce sel : aucune modification importante de l'environnement de l'atome de vanadium ne se produit à cette température.

Après traitement thermique à 330°C pendant une heure, l'allure du spectre est peu modifiée. La raie isotrope et les bandes de rotation correspondant à l'espèce (1) semblent plus larges par l'apparition de trois nouvelles espèces (deux avaient déjà été détectées dès 230°C). Le signal de l'espèce (2) lui ne change pas. Contrairement à l'acide et au sel de cuivre, les

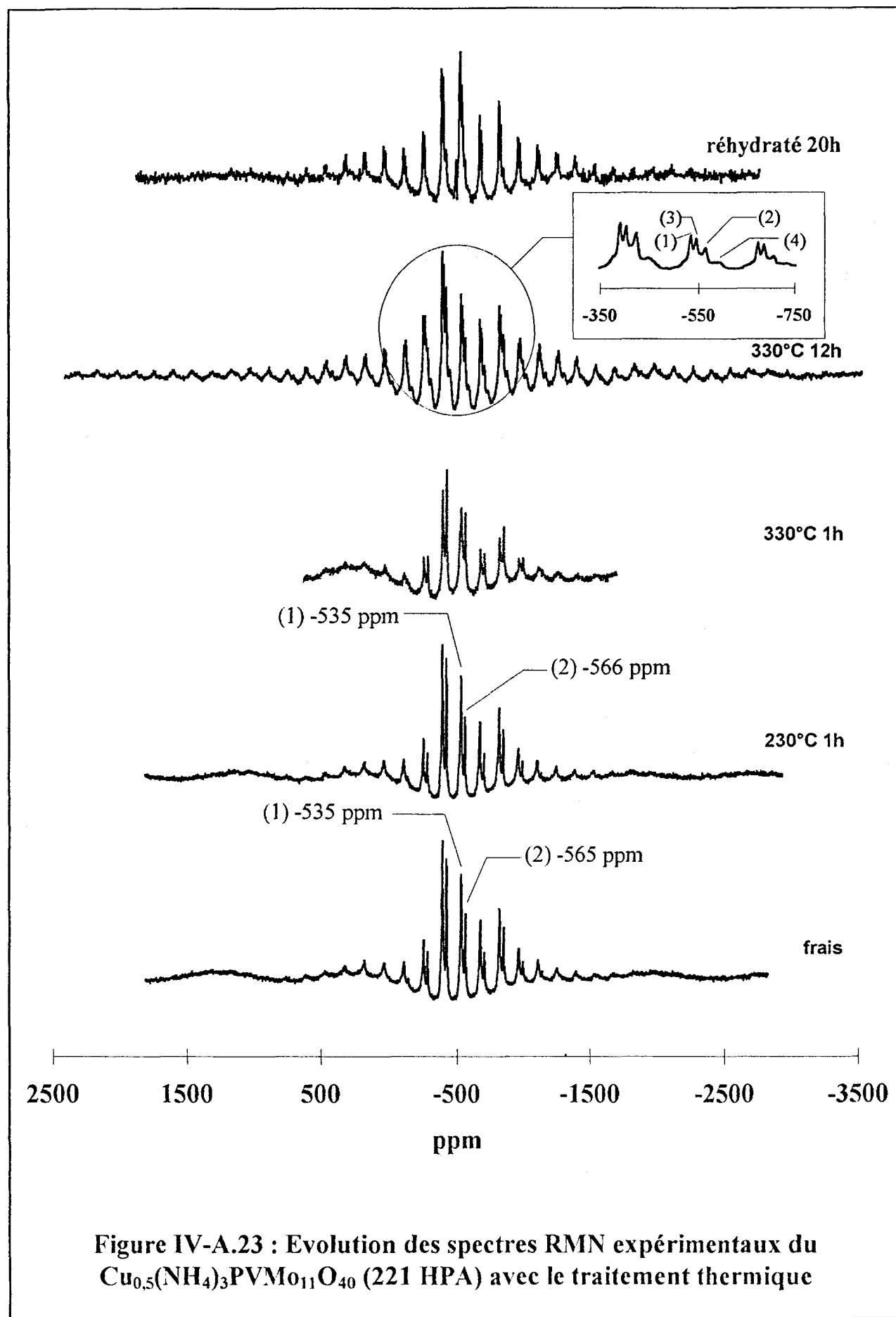


Figure IV-A.23 : Evolution des spectres RMN expérimentaux du  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) avec le traitement thermique

Composé	Nb d'espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$v_R$ (Hz)
frais	2								
		1	61	-535	-535	415	$1,0 \pm 0,2$	$-891 \pm 8$	0
200°C	2	2	39	-565	-565	34	$1,0 \pm 0,2$	$-744 \pm 14$	0
		1	74	-535	-535	$424 \pm 15$	$0,98 \pm 0,03$	$-864 \pm 26$	0
		2 (+3)	26	-565	-566	$73 \pm 15$	$0,99 \pm 0,01$	$-784 \pm 19$	0
330°C 1h	5								
		1	20	-534	-534	$490 \pm 153$	$0,99 \pm 0,01$	$-741 \pm 24$	0
		2	34	-564	-565	$58 \pm 14$	$0,99 \pm 0,10$	$-859 \pm 25$	$0,33 \pm 0,05$
		3	20		-542	$55 \pm 13$	$0,89 \pm 0,07$	$-812 \pm 52$	0
		4	22		-522	$113 \pm 144$	$0,88 \pm 0,07$	$-451 \pm 27$	$0,19 \pm 0,04$
330°C 12 h	4	5	5		-548	$103 \pm 130$	$0,89 \pm 0,2$	$-803 \pm 27$	$0,47 \pm 0,03$
		1	34	-531	-531	$1231 \pm 13$	$0,99 \pm 0,01$	$-759 \pm 8$	$0,31 \pm 0,05$
		2	33	-563	-561	$1248 \pm 16$	$0,97 \pm 0,01$	$-766 \pm 9$	$0,1 \pm 0,02$
		3	22	-544	-544	$1355 \pm 14$	$0,99 \pm 0,01$	$-663 \pm 8$	0
330°C 12h réhydraté 20h	3	4'	11		-585	$1195 \pm 11$	$0,85 \pm 0,02$	$-897 \pm 9$	0
		1	54	-530	-530	$991 \pm 30$	0	$-628 \pm 27$	$0,75 \pm 0,09$
		2	6	-562	-562	0	0	-811	0,12
		3	39	-544	-544	$1071 \pm 163$	0	$-878 \pm 24$	$0,68 \pm 0,07$

Tableau IV-A.15 : Catalyseur 221 HPA

espèces (1) et (2) ne sont pas touchées par le traitement thermique à 330°C. Le vanadium reste majoritairement en site octaèdrique de symétrie axiale.

L'espèce tétraèdrique dont le déplacement chimique est  $\delta_{\text{iso}} \sim -660$  ppm, observée nettement après ce traitement pour l'acide et le sel de cuivre, n'apparaît pas ici. Seule l'espèce (4) a une anisotropie de déplacement chimique d'environ 450 ppm caractéristique d'un environnement tétraèdrique. Son déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}} \sim -522$  ppm est totalement différent de celui observé pour l'espèce tétraèdrique de l'acide et du sel de cuivre.

Après douze heures de traitement thermique à 330°C, l'allure du spectre change notablement. L'augmentation importante de l'effet quadripolaire est visible par l'apparition de nombreuses bandes de rotation dans un large domaine de fréquences. Les espèces (1) et (2) ont des paramètres inchangés à l'exception de la constante quadripolaire qui a nettement augmenté ainsi qu'un  $\eta_{\text{CSA}}$  plus grand. L'environnement du vanadium est nettement plus distordu. L'espèce (4) avec un déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}} \sim -522$  ppm a disparu. En revanche, une nouvelle espèce (4') caractérisée par un déplacement chimique  $\delta_{\text{iso}} \sim -585$  ppm apparaît. Elle résonne donc à plus haut champ que les trois autres espèces. Son anisotropie élevée reste caractéristique d'un vanadium en environnement octaèdrique, ce qui la différencie complètement de l'espèce tétraèdrique ( $\delta_{\text{iso}} \sim -660$  ppm) détectée pour l'acide et le sel de cuivre.

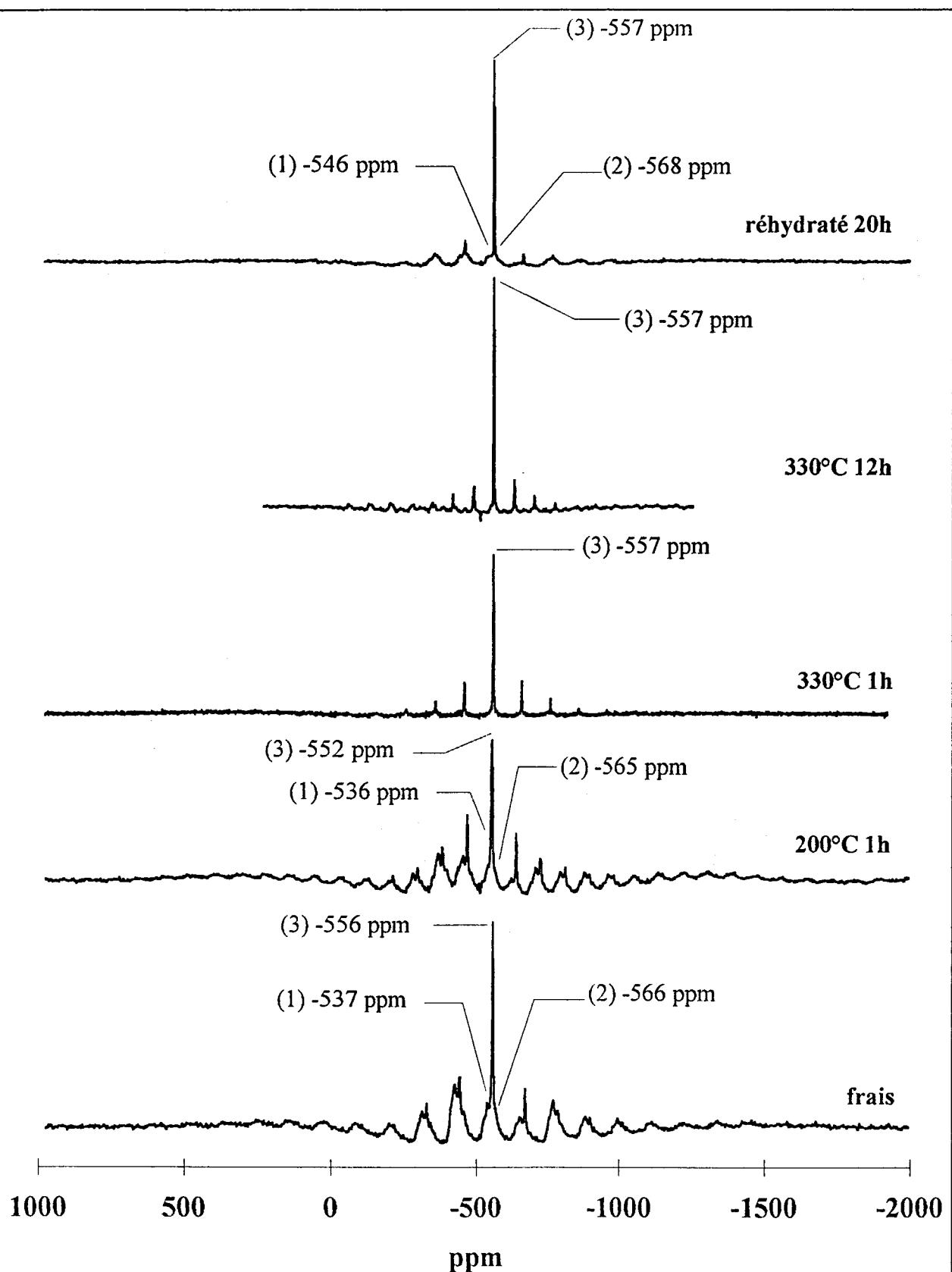
On peut remarquer que les quatres espèces vanadium ont des constantes quadripolaires comprises entre 1200 et 1400 kHz. Celles-ci ont donc augmenté considérablement avec la durée du traitement à 330°C. L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) présentée dans le chapitre II indique une perte de matière dans cette zone de température. Il est difficile de préciser s'il s'agit d'un départ d'eau (par exemple l'eau de coordination de l'ion Cu<sup>2+</sup>) ou de destruction de l'ammonium (sous forme de NH<sub>3</sub> ou de N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Cependant, ceci doit contribuer au rapprochement des unités de Keggin et donc à l'augmentation de la constante quadripolaire observée pour le vanadium restant en interaction avec ces unités. Dans les autres espèces vanadium (système polyphasique), l'augmentation de C<sub>Q</sub> correspond probablement à la croissance des enchaînements V-O-V.

Après douze heures de traitement thermique à 330°C et réhydratation à l'air, contrairement à l'acide et au sel de cuivre, le signal conserve un nombre important de bandes de rotation, donc l'effet quadripolaire reste important. Le moyennage de cet effet quadripolaire par l'eau ne peut être réalisé que dans la mesure où l'environnement de l'atome de vanadium est accessible à l'eau. Ce n'est pas le cas des espèces (1) et (3) qui conservent une constante quadripolaire élevée. En revanche c'est le cas de l'espèce (2) devenue minoritaire. L'espèce (2) après un traitement thermique à 330°C pendant 12 heures est donc caractéristique d'un atome de vanadium dans un environnement octaèdrique à l'extérieur du réseau cristallin du sel d'ammonium du polyanion dans lequel les molécules d'eau peuvent pénétrer. Ces résultats très importants confirment bien le caractère polyphasique assez complexe de ce catalyseur.

#### 4. $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (271 HPA)

Ce catalyseur a été préparé chez Atochem par dopage au cuivre et au vanadium d'un sel mixte ammonium-césium  $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Rappelons que l'analyse élémentaire ne correspond pas à cette formule (voir chapitre II). Les spectres sont présentés sur la **figure IV-A.24** et les paramètres obtenus par la simulation sont regroupés dans le **tableau IV-A.16**.

Trois espèces apparaissent dans le spectre de l'échantillon frais : une espèce (3) caractérisée par un ensemble de bandes de rotation fines et un déplacement  $\delta_{\text{exp}} \sim -556$  ppm et deux espèces (1) et (2) caractérisées par des raies plus larges. On peut noter que les espèces (1) et (2) ont des paramètres assez voisins de ceux des espèces majoritaires de  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{VPMo}_{11}\text{O}_{40}$  frais (voir **tableau IV-A.15**). L'espèce (3) est caractéristique d'un vanadium en symétrie tétraèdrique très faiblement distordu (faible CSA et assez faible  $C_Q$ ). L'espèce (1) possède un assez grand  $C_Q$  (pour une espèce octaèdrique) et ici encore, ceci peut être considéré comme une indication majeure : ce vanadium n'est pas en interaction avec les ions ammonium, donc il est dans une autre phase.



**Figure IV-A.24 : Evolution des spectres R.M.N. expérimentaux du sel  $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  dopé au cuivre et au vanadium (271 HPA) avec le traitement thermique**

Composé	Nb d'espèces	%	$\delta_{\text{iso}}$ expérimental (ppm)	$\delta_{\text{iso}}$ simulé (ppm)	$C_Q$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{\text{CSA}}$	$\nu_R$ (Hz)
frais	3								
	1	74	-539	-537	972 $\pm$ 2	$0,993 \pm 0,002$	-620 $\pm$ 4	$0,30 \pm ,0,01$	12 000
	2	9		- 566	54 $\pm$ 2	$0,908 \pm 0,009$	-790 $\pm$ 6	$0,30 \pm 0,01$	
$200^{\circ}\text{C}$ 1h	3	17	-556	-556	274 $\pm$ 2	$0,25 \pm 0,02$	-250 $\pm$ 4	$0,43 \pm 0,02$	
	1	43	-538	-536	1130 $\pm$ 24	$0,80 \pm 0,08$	-726 $\pm$ 26	$0,12 \pm 0,04$	9 000
	2	8	-565	-565	80 $\pm$ 6	$0,50 \pm 0,20$	-910 $\pm$ 30	$0,18 \pm 0,03$	
$330^{\circ}\text{C}$ 1h	3	49	-554	-552	300 $\pm$ 11	$0,81 \pm 0,07$	-220 $\pm$ 15	$0,20 \pm 0,03$	
	1	3	100	-557	-557	200 $\pm$ 12	0	16 $\pm$ 1	•
$330^{\circ}\text{C}$ 12 h	1	3	100	-557	-557	83 $\pm$ 1	•	0	7 500
	3								
330°C 12 h réhydraté 20h	1	70		-546	972	0,994	-473 $\pm$ 2	0	10 800
	2	13		-568	53,7	•	-738 $\pm$ 3	0,9	
	3	17	-557	-557	84 $\pm$ 1	•	-77 $\pm$ 4	$0,12 \pm 0,01$	

Tableau IV-A.16 : Catalyseur 271 HPA

Après traitement thermique à 200°C pendant une heure, le spectre n'est que légèrement modifié. L'espèce (1) voit croître sa constante quadripolaire. L'espèce (3) présente des raies toujours aussi fines.

Le traitement thermique à 330°C pendant une heure provoque la disparition des espèces (1) et (2). Seule l'espèce (3) est présente. Alors que son déplacement chimique n'a pas varié, la constante quadripolaire et surtout l'anisotropie de déplacement chimique diminuent, montrant une augmentation de la symétrie des charges électriques autour du vanadium. Ceci est bien visible sur le spectre expérimental : l'enveloppe des bandes de rotation est caractéristique d'un site pratiquement régulier et isolé.

Ce comportement va à l'encontre de ce qui a été observé jusqu'à présent. Auparavant, pour un atome de vanadium en site octaèdrique ou tétraèdrique, le traitement thermique provoquait une augmentation de l'effet quadripolaire. L'interprétation était qu'il favorisait les rapprochements avec les unités de Keggin et / ou d'autres atomes de vanadium (interactions V-O-V), ou qu'il favorisait les interactions des cations vanadium  $V^{5+}$  avec les autres cations ( $Cu^{2+}$  et  $V^{4+}$ ). Ici ce n'est pas le cas. Les atomes de vanadium sont donc bien dispersés et éloignés de ces entités. Ils sont également en interaction plus faible avec les anions de Keggin. En résumé, après le traitement thermique à 330°C une heure, une seule espèce vanadium est présente dans un environnement tétraèdrique peu distordu. La dispersion des atomes de vanadium est grande et ils subissent moins d'interactions.

Lorsque la durée du traitement à 330°C est prolongée pendant douze heures, il y a peu de changement. Cette constatation laisse à penser que le solide a été peu modifié et qu'en particulier, les ions ammonium étaient en faible quantité. La constante quadripolaire a encore diminué. Le vanadium se trouve en site tétraèdrique bien isolé.

La réhydratation pendant vingt heures après ce traitement thermique conduit à la réapparition des espèces (1) et (2). Leurs paramètres difficiles à évaluer avec précision du fait des grandes largeurs de raies indiquent toutefois qu'il s'agit d'atomes de vanadium en site octaèdrique. L'espèce (3) reste toujours présente. Son déplacement chimique et sa constante

quadripolaire sont constants, son anisotropie de déplacement chimique augmente légèrement, ce qui se traduit par une légère dissymétrie du spectre.

Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer la disparition des deux signaux larges après traitement thermique à 330°C et leur réapparition après réhydratation. Soit l'ion V<sup>5+</sup> se réduit en V<sup>4+</sup> en présence d'un dégagement oxydant provoqué par la destruction de l'ammonium (sous forme d'azote et d'eau). Il n'est alors plus détectable en R.M.N. La réhydratation lui permettrait de se réoxyder (action de l'eau ou de l'oxygène de l'air). Soit ces espèces vanadium V<sup>5+</sup> en petites quantités sont très proches d'espèces paramagnétiques (Cu<sup>2+</sup> et / ou V<sup>4+</sup>) et ne sont alors plus visibles en R.M.N. La réhydratation peut annuler cet effet car les molécules d'eau entourant l'ion Cu<sup>2+</sup> peuvent éloigner ainsi les entités paramagnétiques ou permettre des couplages diamagnétiques entre ces entités et rendre les espèces V<sup>5+</sup> à nouveau décelables en R.M.N..

## 5. Résumé

Cette étude R.M.N. nous a permis d'obtenir des informations fines sur l'environnement du vanadium dans les catalyseurs lors des traitements thermiques effectués. Pour l'acide H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> et le sel de cuivre Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> nous confirmons la sortie des atomes de vanadium de l'unité de Keggin sous l'effet d'un traitement thermique à 330°C pendant une heure en apportant quelques éléments nouveaux :

Tout d'abord la sortie concerne la totalité des atomes de vanadium : l'espèce en symétrie octaèdrique (1) et l'espèce en symétrie tétraèdrique (2) sont en-dehors des unités de Keggin. De plus, les paramètres R.M.N. permettent de préciser davantage leur nouvelle localisation.

Ainsi l'espèce (1) observée après calcination une heure à 330°C caractérise un vanadium dans un environnement autre que celui de l'unité de Keggin et où il interagit avec d'autres atomes de vanadium. La durée du traitement de douze heures augmente encore le phénomène de condensation des atomes de vanadium.

L'espèce (2) est caractéristique d'un vanadium au centre d'un tétraèdre peu distordu plus régulier dans le cas du sel de cuivre que de l'acide, qu'il est possible d'imaginer, localisé entre les unités de Keggin reconstruites de  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ , et relativement éloigné des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le cas du sel de cuivre. La durée du traitement de douze heures ne provoque pas d'agglomération à la différence de l'espèce (1).

Pour le catalyseur 221 HPA, nous mettons en évidence une évolution bien différente de l'environnement de l'atome de vanadium à la suite des traitements de déshydratation-réhydratation. Ainsi deux espèces de vanadium octaèdriques appelées (1) et (2) sont détectées pour l'échantillon frais. L'espèce (1) majoritaire est hors de la phase hétéopolyanionique. Contrairement à  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , peu d'évolutions sont observées après traitement thermique à 200°C et 330°C pendant une heure. En particulier l'espèce tétraèdrique dont le  $\delta_{\text{iso}}$  est voisin de -660 ppm observée avec  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  n'est pas détectée. Le vanadium reste majoritairement en site octaèdrique et apparaissent de nouvelles espèces minoritaires octaèdriques. Enfin la réhydratation n'affecte que le vanadium accessible à l'eau qui est probablement localisé à l'extérieur du réseau cristallin du sel d'ammonium hydrophobe.

Dans le catalyseur industriel préparé également chez Elf-Atochem par dopage au cuivre et au vanadium d'un sel mixte ammonium-césium  $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA), en plus des deux espèces vanadium octaèdriques appelés (1) et (2) très semblables aux deux espèces majoritaires de  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA), une nouvelle espèce caractéristique d'un vanadium isolé en symétrie tétraèdrique apparaît. Le traitement thermique à 330°C pendant une heure fait disparaître les deux espèces (1) et (2). La dispersion des atomes est grande et ils subissent moins d'interactions. La prolongation du traitement pendant douze heures n'apporte pas de changement. La réhydratation conduit à la réapparition des espèces (1) et (2) et affecte peu l'espèce (3).

## **IV - RESULTATS R.M.N. STATIQUE LARGE BANDE $^{51}\text{V}$**

### **1. Introduction**

En parallèle aux travaux précédents réalisés en R.M.N. M.A.S. sur la déshydratation et la réhydratation des catalyseurs, nous avons mené une étude en statique pour les échantillons ayant subi les mêmes traitements thermiques. Celle-ci n'est que le prolongement d'un travail entrepris par E. Blouet [52].

### **2. Partie expérimentale**

#### **2.1. Préparation de l'échantillon**

L'échantillon est traité sous flux d'air sec et le dispositif expérimental nous permet de transvaser le solide dans le tube de mesure R.M.N. sans remise à l'air. Ainsi, la bonne conservation de l'état deshydraté de l'échantillon est assurée.

#### **2.2. Spectromètre**

Les mesures sont effectuées sur un spectromètre ASX 100 (26,3 MHz pour le  $^{51}\text{V}$ ). La sonde utilisée a une bobine "selle de cheval" dans laquelle le tube de mesure est introduit verticalement. De plus, quelques mesures ont été effectuées dans la sonde M.A.S. du spectromètre ASX 400 (105,2 MHz pour le  $^{51}\text{V}$ ) afin de mettre en évidence l'effet de changement de champ. Dans ce cas, le remplissage du rotor nécessite une remise à l'air de l'échantillon, et même si elle est effectuée juste avant la mesure, un risque de réhydratation de l'échantillon est inévitable.

### **3. Résultats**

L'étude de la déshydratation de  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  en R.M.N. statique large bande a déjà été abordée par E. Blouet [52]. Afin de mettre en évidence les corrélations entre les signaux R.M.N. statique et M.A.S., les catalyseurs ont été traités dans les mêmes conditions, et c'est la raison pour laquelle certaines expériences déjà réalisées ont été refaites. De plus, l'accent a été mis sur l'étude de la réhydratation. Par la suite, ce protocole expérimental a été étendu au catalyseur 221 HPA.

#### **3.1. $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$**

La **figure IV-A.25** représente l'évolution des spectres de l'acide avec les traitements thermiques enregistrés sur le spectromètre ASX 100.

##### **3.1.1. Déshydratation**

L'acide fraîchement préparé présente un spectre caractéristique d'un vanadium situé dans un site octaèdrique présentant une symétrie axiale (signaux A et A' situés respectivement à  $\delta_{\perp} \sim -300$  ppm et  $\delta_{\parallel} \sim -1000$  ppm).

Après traitement à 200°C pendant une heure, le spectre présente un élargissement notable des deux composantes A et A' et l'anisotropie de glissement chimique mesurée par l'écart entre les deux composantes augmente (1000 ppm au lieu de 700 ppm). Le départ de l'eau d'hydratation conduit donc à une augmentation de la distorsion du site vanadium. Ceci peut être corrélé avec l'augmentation de l'anisotropie de l'interaction de déplacement chimique et de l'interaction quadripolaire observée dans le spectre M.A.S. correspondant (voir **Figure IV-A.21**).

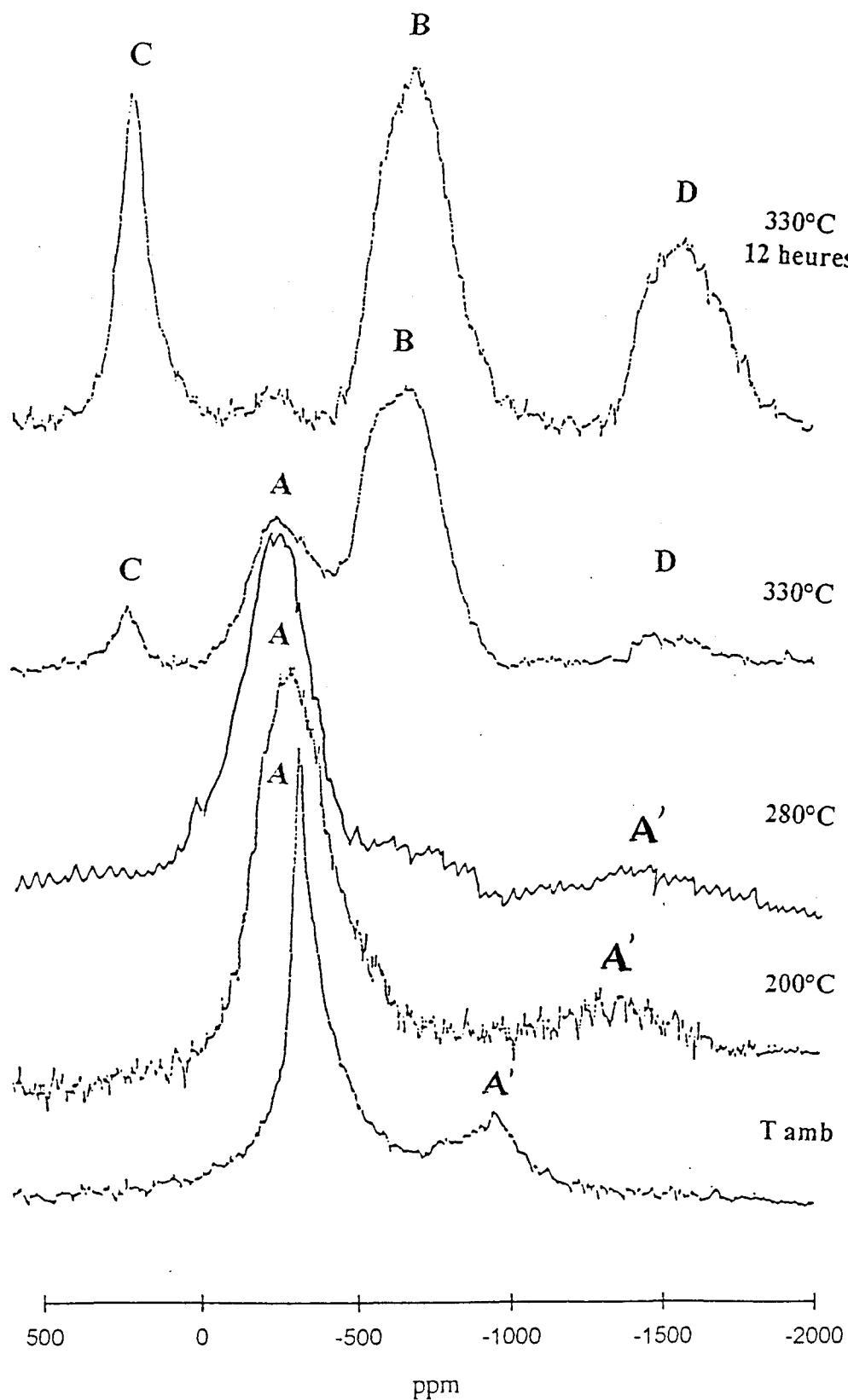


Figure IV-A.25 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec les traitements thermiques

Après une heure de traitement à 330°C, le spectre est considérablement modifié. Un signal B relativement isotrope et intense est observé alors que le signal A toujours présent voit son intensité chuter (A' devient indétectable). La forme de ce signal B et la valeur de son déplacement chimique ( $\delta = -668$  ppm) ont permis de l'attribuer à une espèce tétraèdrique très peu distordue [52]. En M.A.S., elle correspond à l'espèce notée (2) dont le déplacement chimique isotrope simulé  $\delta = -655$  ppm (spectromètre ASX 400). Il faut également noter que l'espèce responsable du signal B apparaît dès un traitement à 280°C pendant une heure. De plus, un signal noté C apparaît à  $\delta = 241$  ppm .

Lorsque le traitement thermique à 330°C est poursuivi pendant douze heures, un signal D dont le déplacement chimique se situe aux alentours de  $\delta = -1800$  ppm apparaît nettement. Dans le même temps, le pic A disparaît presque totalement, le pic B devenant encore plus intense.

Les signaux appelés C et D ont des déplacements chimiques inhabituels pour des noyaux  $^{51}\text{V}$ . Ils ont été attribués par E. Blouet [52] à des vanadiums en interaction avec des entités paramagnétiques. Ces interactions ne sont pas aisées à interpréter car elles apparaissent “moyennées” par la rotation à l’angle magique et en statique, elles dépendent de  $B_0$  comme le montre la comparaison des spectres obtenus avec les spectromètres ASX 100 et ASX 400 voir l'**ANNEXE IV-3**.

### **3.1.2. Réhydratation**

Si on ouvre le tube de mesure dans la pièce de l’installation qui est climatisée (air relativement sec et  $T = 20^\circ\text{C}$ ), nous constatons qu’après plus de 20 heures les pics C et D ne sont pas affectés mais le pic A augmente d’intensité (**figure IV-A.26**).

En revanche, la mise à l’air de l’échantillon dans un cristallisoir au laboratoire au contact d’une atmosphère plus humide, provoque au bout de 2 heures une diminution importante des pics B, C et D (**figure IV-A.27**). Au bout de 20 heures, les signaux B, C et D ont totalement disparu. Seul le pic A apparaît.

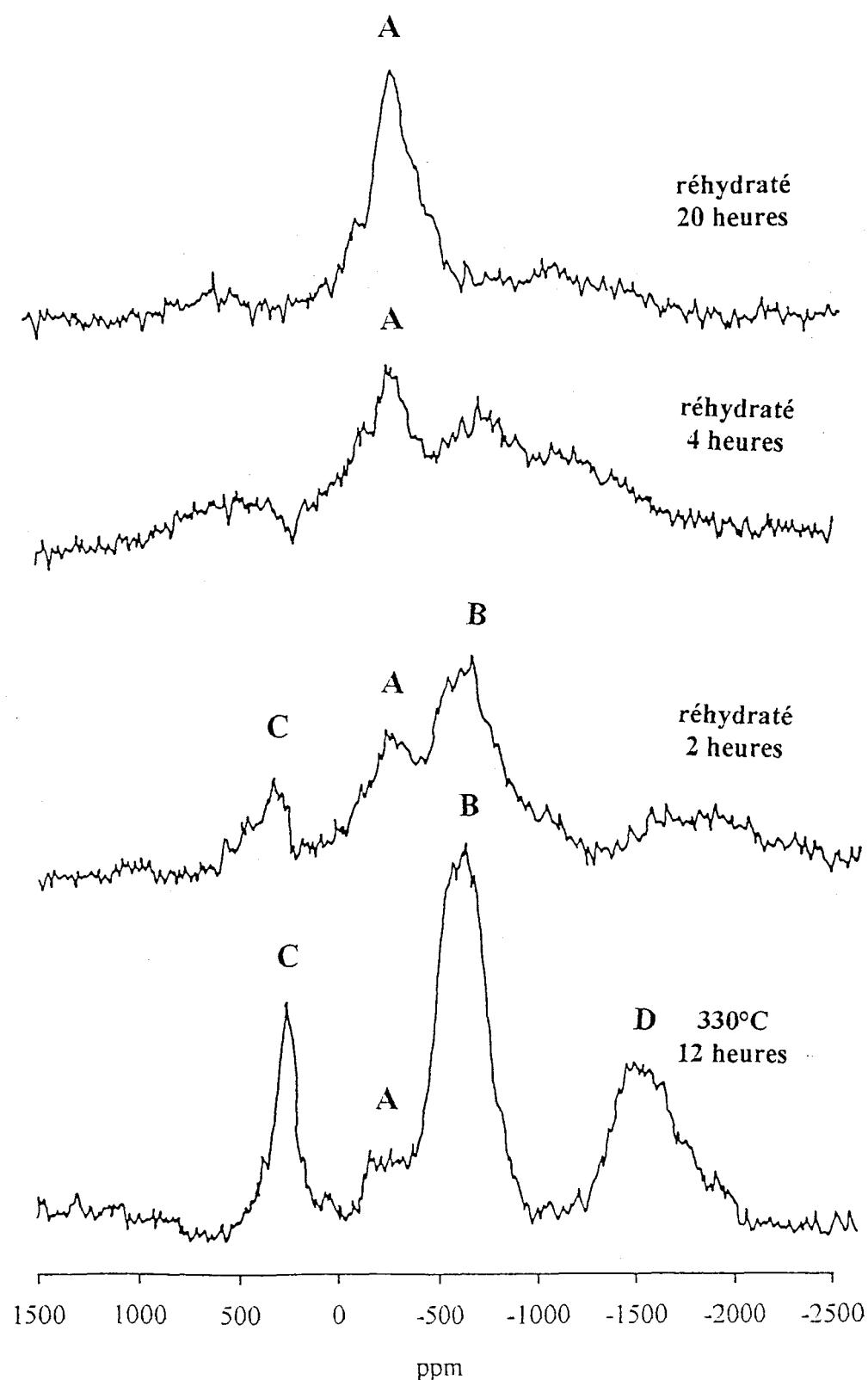


Figure IV-A.26 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec la réhydratation

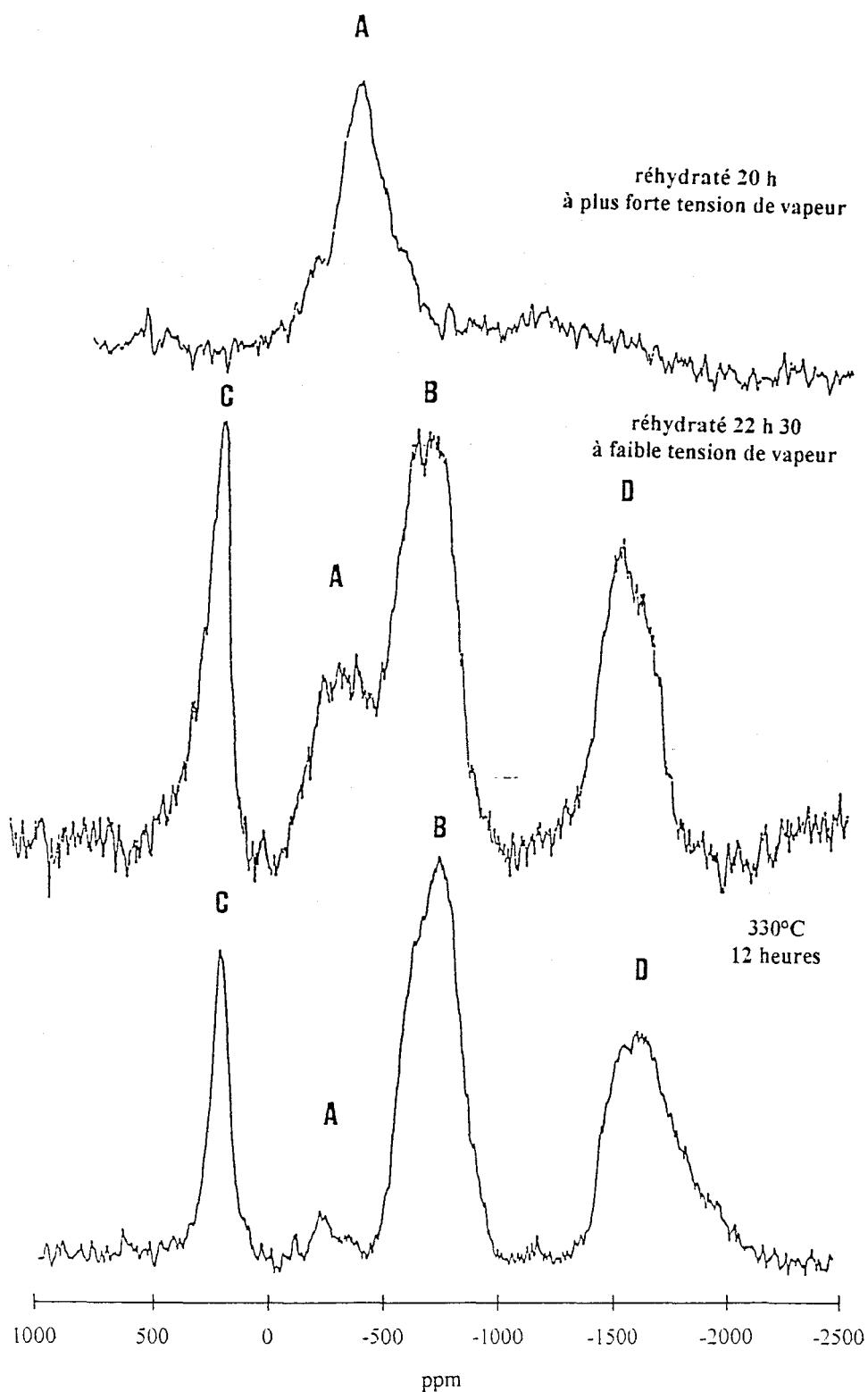


Figure IV-A.27 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec la réhydratation en atmosphère faiblement et fortement humide

Les différentes espèces de vanadium à l'origine de ces différents pics sont donc très sensibles à l'humidité de l'atmosphère. La cinétique de la réhydratation est plus rapide à forte tension de vapeur d'eau.

### 3.2. Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

La **figure IV-A.28** représente l'évolution des spectres du sel de cuivre avec les traitements thermiques enregistrés sur le spectromètre ASX 100.

#### 3.2.1. Déshydratation

L'échantillon traité à 200°C pendant une heure présente un spectre relativement similaire à celui de l'acide. Après le traitement d'une heure à 260°C, apparaissent les signaux B, C, et D (le pic C pointe déjà à partir de 230°C). Au fur et à mesure que la température de traitement croît, les signaux C et D sont de plus en plus intenses, mais ce n'est qu'après le traitement à 330°C pendant une heure que le signal A voit son intensité chuter notablement. Les pics A et B sont d'intensité équivalente et faible. Les pics C et D sont intenses.

Après douze heures de traitement à 330°C, le spectre n'est pas modifié notablement. Contrairement à l'acide H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, le sel de cuivre est insensible à la durée du traitement thermique à 330°C. La transformation vanadium octaèdrique (signal A) en vanadium tétraèdrique (signal B) apparaît à plus basse température dans le sel de cuivre que dans l'acide. Il en est de même pour les signaux C et D.

#### 3.2.2. Réhydratation

Si on ouvre le tube de mesure dans la pièce climatisée (air relativement sec, T = 20°C) au bout de 22h30, les pics C et D ont peu évolué, mais le pic A est devenu très intense, le pic B étant toujours présent (**figure IV-A.29**).

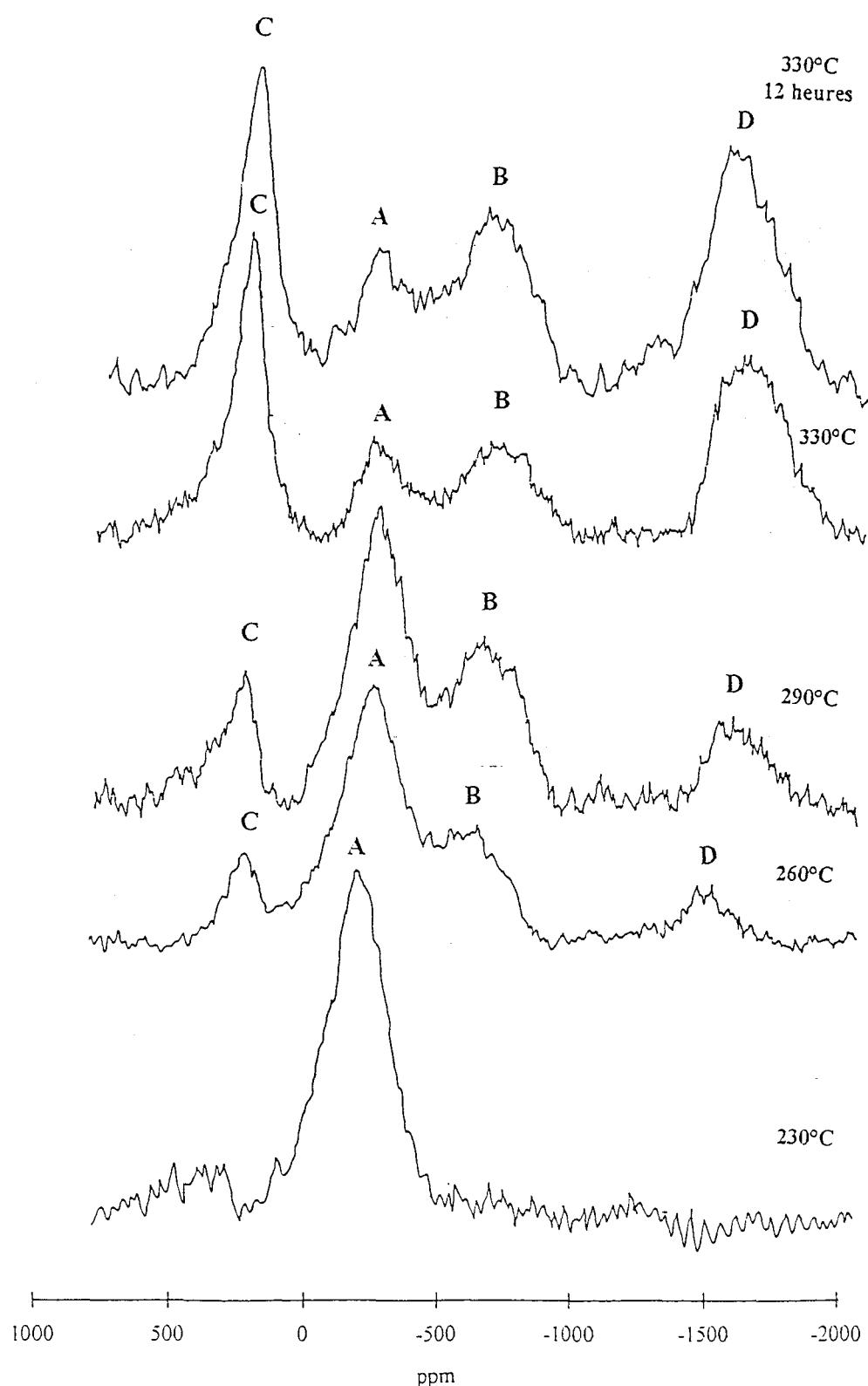


Figure IV-A.28 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec les traitements thermiques

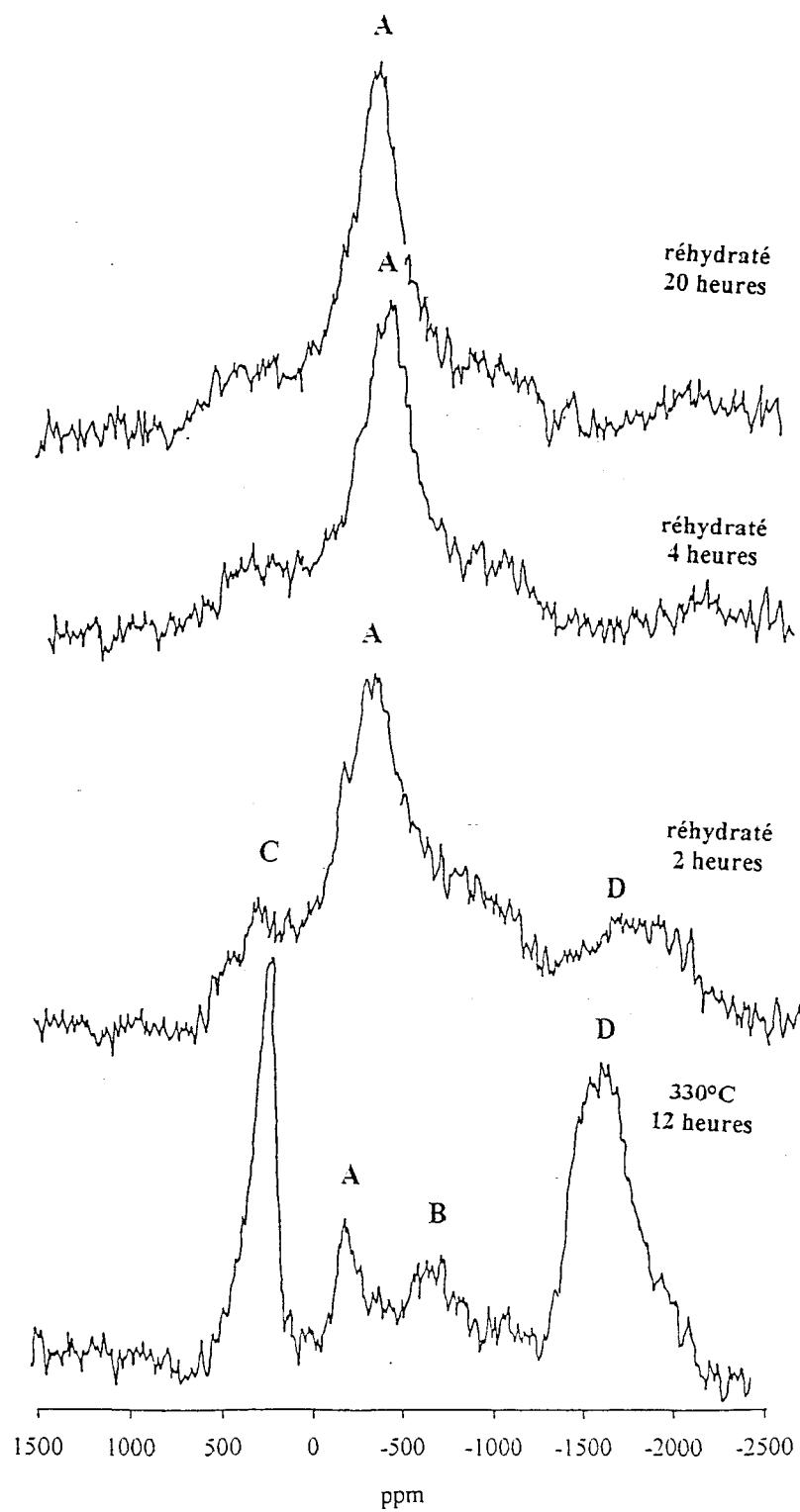


Figure IV-A.29 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec la réhydratation

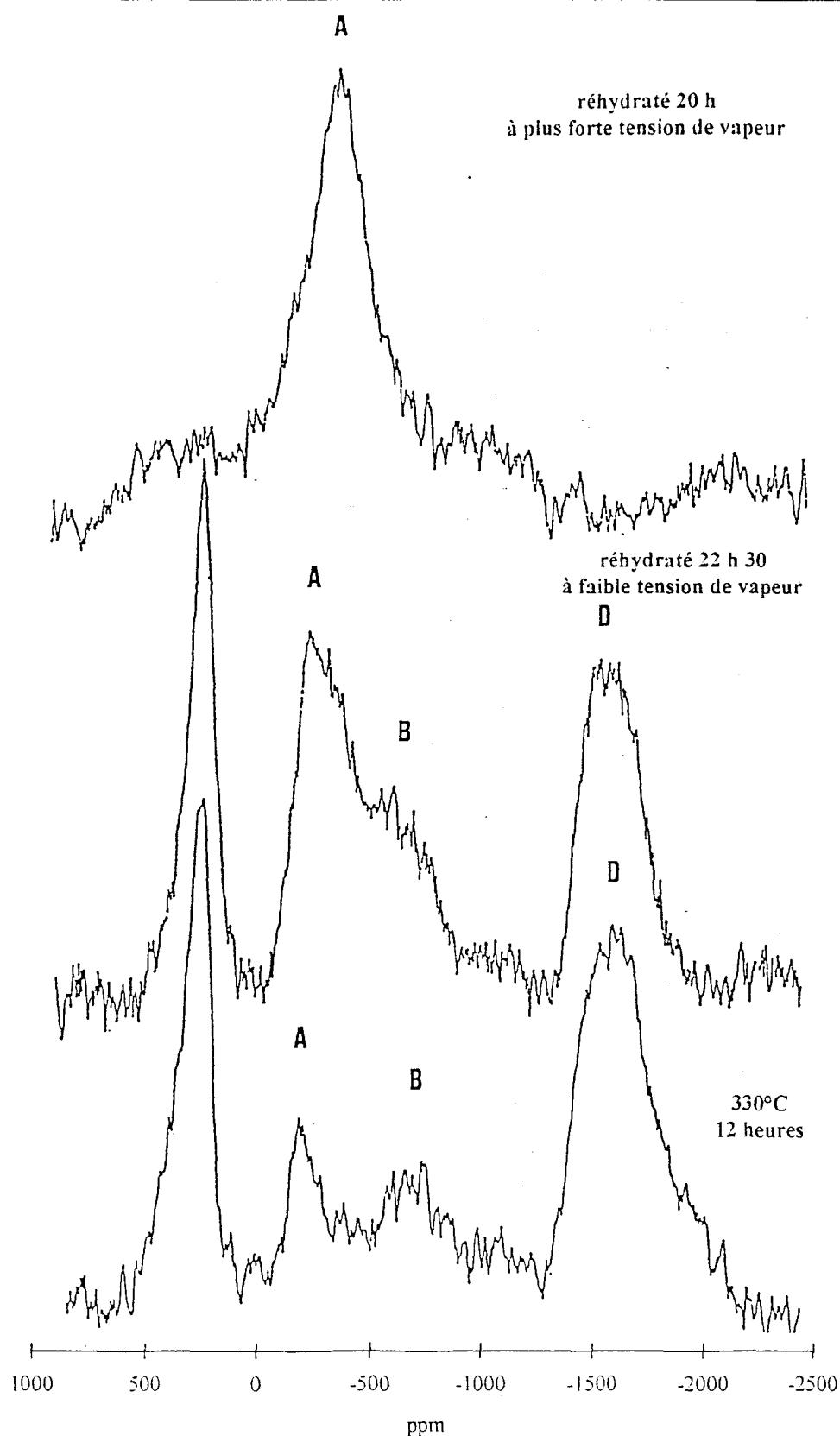


Figure IV-A.30 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  avec la réhydratation en atmosphère faiblement et fortement humide

En revanche, la mise à l'air de l'échantillon dans un cristallisoir au laboratoire (atmosphère chargée en humidité) provoque au bout de 2 heures une augmentation du pic A et une diminution des pics C et D (**figure IV-A.30**). Au bout de 4 heures, les pics C et D ont totalement disparu. Le comportement en réhydratation du sel de cuivre est donc analogue à celui de l'acide.

### **3.3. Le catalyseur 221 HPA**

La **figure IV-A.31** représente l'évolution des spectres de l'échantillon avec les traitements thermiques enregistrés sur le spectromètre ASX 100.

#### **3.3.1. Déshydratation**

L'échantillon frais puis calciné à 230°C pendant une heure présente des spectres relativement identiques à ceux observés pour l'acide  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  et le sel de cuivre  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ . Le signal observé est formé de deux composantes A et A' dont les déplacements chimiques se situent à  $\sim 300$  ppm et  $\sim 1000$  ppm. En M.A.S., deux espèces de vanadium octaèdriques dont les positions sont respectivement  $\delta_{iso} = -535$  ppm et  $\delta_{iso} = -565$  ppm ont été identifiés. Leurs déplacements chimiques très proches ainsi que le même environnement géométrique ne permet pas de les différencier en utilisant le mode statique.

En augmentant la température de traitement, aucun changement notable n'apparaît dans les différents spectres réalisés. Après un traitement thermique à 330°C pendant une heure, de très faibles signaux C et D apparaissent à  $\delta \sim 500$  ppm et  $\delta \sim 1500$  ppm. Il faut prolonger le traitement pendant douze heures à cette température pour que ces signaux voient leurs intensités devenir aussi importantes que celle du signal A. Il est à noter qu'aucun signal B n'apparaît. Ces résultats sont tout à fait compatibles avec les spectres M.A.S. réalisés sur cet échantillon. Dans ce cas, les signaux appelés (1) et (2) attribués à des atomes de vanadium en symétrie octaèdrique et observés sur l'échantillon frais

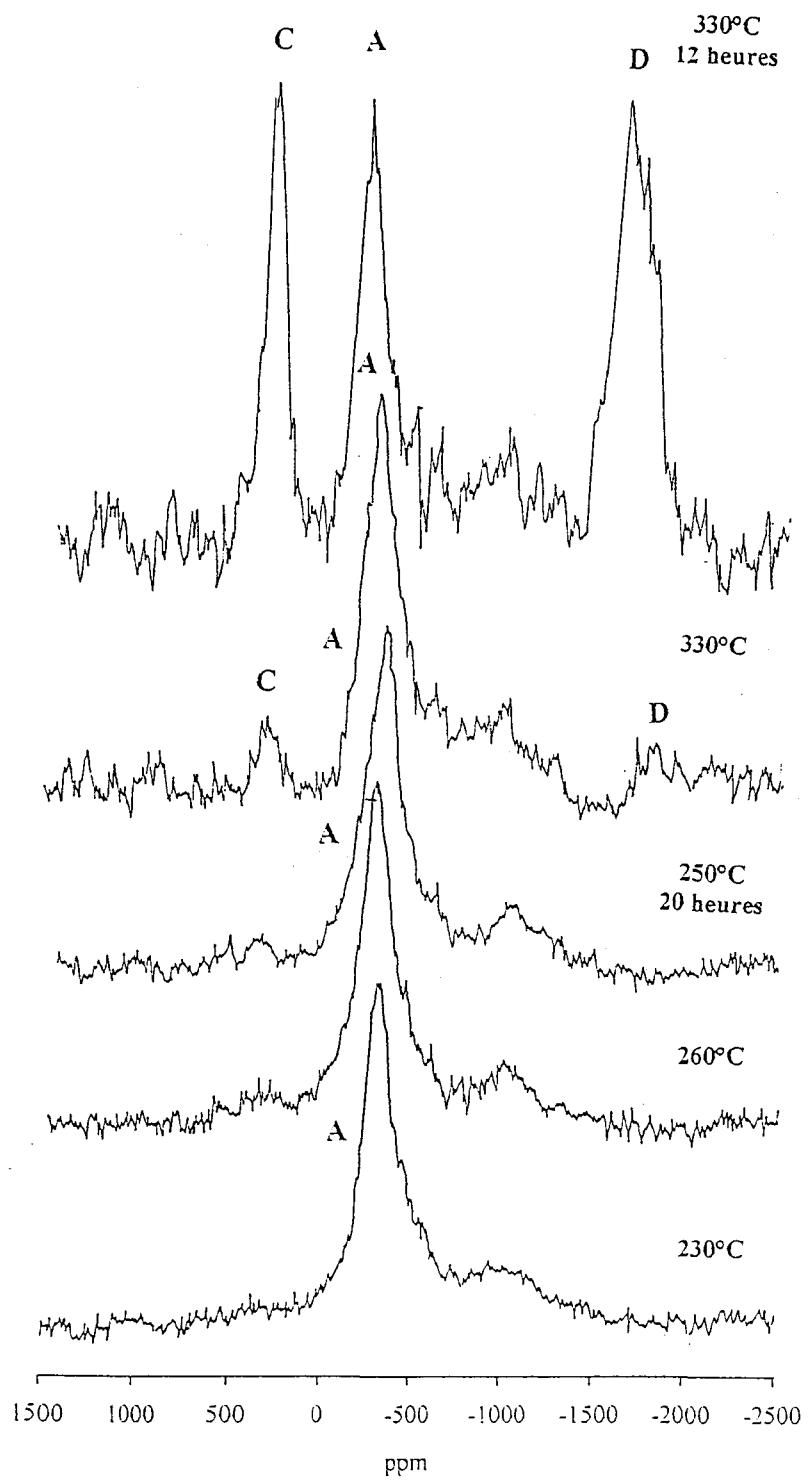


Figure IV-A.31 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique du catalyseur 221 HPA avec les traitements thermiques

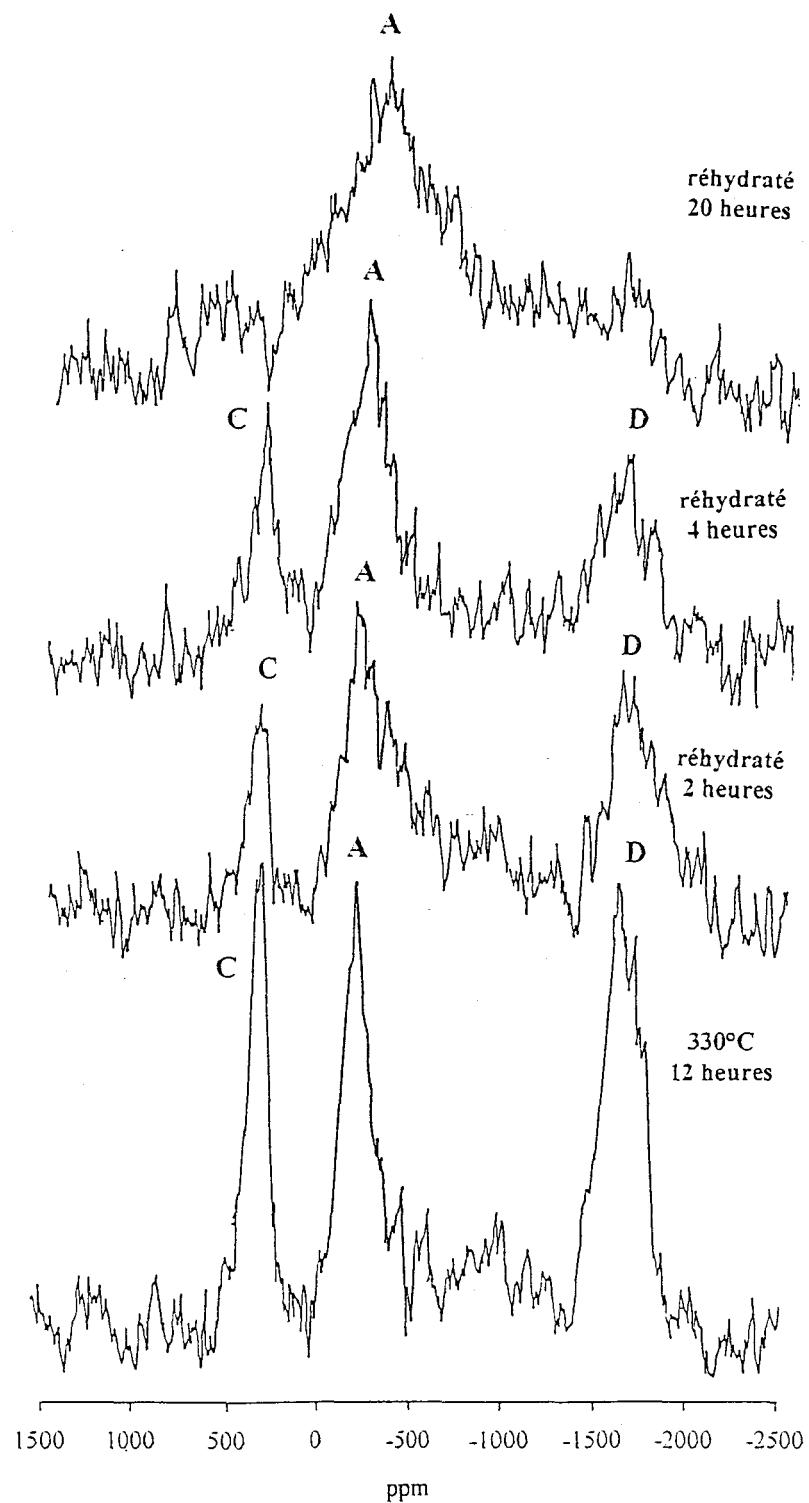


Figure IV-A.32 : Evolutions des spectres RMN  $^{51}\text{V}$  statique du catalyseur 221 HPA avec la réhydratation

persistaient après un traitement à 330°C pendant douze heures. Ceci correspond bien à la non disparition du signal A. Les deux autres signaux (3) et (4) qui n'apparaissaient qu'après le traitement à 330°C pourraient donc être corrélés avec les signaux C et D obtenus en statique. Toutefois, il faut rappeler que de tels signaux (3) et (4) n'apparaissent pas en M.A.S. après douze heures de traitement à 330°C dans le cas de l'acide et du sel de cuivre, alors que d'importants signaux C et D sont observés en statique.

### **3.3.2. Réhydratation**

La remise à l'air de l'échantillon dans un cristallisoir au laboratoire (atmosphère chargée en humidité) provoque une diminution d'intensité des signaux C et D au bout de deux heures seulement, et un élargissement de tous les pics (voir **figure IV-A.32**). Après quatre heures de remise à l'air, les signaux C et D n'ont guère varié en intensité et ce n'est qu'après 20 heures de remise à l'air qu'ils ont pratiquement disparu. Dans le sel d'ammonium contenant du cuivre, les signaux C et D semblent moins rapidement affectés par la réhydratation.

Remarque : Il eût été intéressant d'effectuer les mêmes études sur le catalyseur 271 HPA. Malheureusement, en raison d'une quantité insuffisante de produit ces expériences n'ont pu être réalisées.

## **4. Résumé**

Le signal composé des pics A et A' est caractéristique d'un atome de vanadium en environnement octaèdrique présentant une symétrie axiale et situé au départ à l'intérieur des unités de Keggin et qui correspond en M.A.S. à l'espèce dont le déplacement chimique est  $\delta_{\text{iso}} \approx -550$  ppm.

Le signal B observé pour l'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et le sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  est caractéristique d'un vanadium en environnement tétraèdrique

relativement symétrique en dehors des unités de Keggin, et correspond en M.A.S. au signal dont le déplacement chimique est  $\delta_{\text{iso}} = -655$  ppm. Ce signal n'est en revanche pas observé dans le cas du catalyseur 221 HPA tant en statique qu'en M.A.S.

Les signaux C et D apparaissent lors de la déshydratation à des températures différentes suivant les échantillons : dès 260°C pour  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et aux alentours de 330°C seulement pour l'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et le catalyseur 221 HPA. Pour ces deux solides, seul le traitement de douze heures à 330°C fait apparaître nettement les signaux C et D.

Il semble donc, au vu des résultats obtenus avec le 221 HPA qu'il n'y ait pas nécessairement de lien entre le signal B et les signaux C et D contrairement à ce qui avait été suggéré dans la thèse de E. Blouet [52]. Il faut toutefois remarquer que des hétéropolyanions tels que  $\text{Cu}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  mais aussi  $\text{Ag}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{PVMo}_{12}\text{O}_{40}$  donnaient des signaux C et D sans signal B après traitement thermique à 330°C.

Enfin, les signaux C et D, qui n'apparaissent pas en M.A.S. dans ces domaines de déplacements chimiques, sont donc moyennés par la rotation à l'angle magique. Il est à noter que dans le cas du 221 HPA, les signaux notés (3) et (4) (**Tableau IV-A.5**) pourraient correspondre aux espèces étant à l'origine des signaux C et D observés en statique et attribués à des interactions  $\text{V}^{5+}$ - $\text{V}^{4+}$  et/ou  $\text{Cu}^{2+}$ .

Nous rappelons également que le traitement à 330°C douze heures, qui permet d'observer en statique les signaux C et D sur l'acide, le sel de cuivre et le catalyseur 221 HPA, provoque systématiquement l'augmentation de la constante quadripolaire  $C_Q$  des espèces vanadium en symétrie octaèdrique caractérisées en M.A.S. Nous avions également noté que dans le cas du sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , ce traitement de douze heures provoquait un déplacement chimique notable vers les hauts champs des espèces vanadium observées. La corrélation entre les spectres en R.M.N. M.A.S. et statique n'est donc pas simple en ce qui concerne les signaux C et D observés en statique. La nature magnétique des sites observés ne peut donc être davantage précisée.

Il est cependant important de rappeler que ces signaux apparaissent avec tous les catalyseurs performants à la même température que celle de la catalyse.

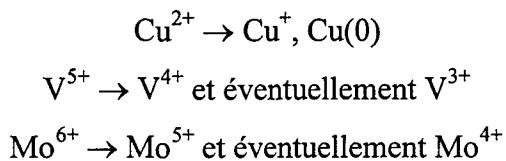
**B - LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE  
ELECTRONIQUE (R.P.E.)**

## I - PRESENTATION

### 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, plusieurs mécanismes ont été proposés pour l'oxydeshydrogénéation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Ils partent cependant d'une même hypothèse de départ : le catalyseur est réduit pendant la réaction puis réoxydé.

Dans les catalyseurs étudiés, les entités réductibles et donc susceptibles de nous renseigner sur l'état stationnaire du catalyseur réduit sont les métaux de transition :



Or les ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  sont paramagnétiques (ions respectivement  $d^9$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^1$ ). Ainsi, la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) apparaît a priori comme une technique de choix pour l'étude du catalyseur réduit. De nombreuses études ont déjà été rapportées sur les composés de type  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  réduits à un ou plusieurs électrons, tant à l'état solide [55-62] qu'en solution [63-67].

Dans de nombreux cas, le signal attribuable aux ions  $\text{Mo}^{5+}$  est élargi par effet dipolaire et la faible abondance de noyaux magnétiques  $^{95}\text{Mo}$  et  $^{97}\text{Mo}$  dans l'élément naturel ne permet pas l'observation d'une structure hyperfine ( $I=5/2$ , 6 raies) dans les conditions usuelles d'observation. Ceci limite beaucoup l'intérêt de cet élément pour une étude de nos solides réduits, d'autant plus que la présence de vanadium favorise la formation d'ions  $\text{V}^{4+}$  au détriment des ions  $\text{Mo}^{5+}$ .

L'ion  $\text{V}^{4+}$  en revanche présente l'avantage d'une facile observation (99,76% d'isotope magnétique  $I=7/2$ , 8 raies hyperfines et une grande constante de couplage hyperfin  $A_{\text{iso}} \sim 100$  G). Le signal même élargi par effet dipolaire, indice d'interactions fortes entre de nombreux voisins (clusters), présente souvent encore une structure hyperfine utilisable.

Dans ces conditions, les spectres permettent d'obtenir des informations assez fines tant sur l'état de dispersion des centres V<sup>4+</sup> (présence plus ou moins marquée d'effet dipolaire) que sur la coordination de l'ion V<sup>4+</sup> (nature des ligands, nombre de ligands, symétrie du site) [68, 69, 70].

Cette technique permet également d'obtenir des informations, bien que plus difficilement, sur le cation Cu<sup>2+</sup>[70, 71].

## 2. Présentation de la technique

La RPE est l'absorption résonante de radiations micro-ondes par des ions ou molécules paramagnétiques dans un champ magnétique statique [71]. Dans les conditions usuelles, le spectre RPE est obtenu à une fréquence micro-onde fixe dans la gamme 9 - 10 GHz (bande X) par balayage du champ magnétique extérieur.

Les ions Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>) et V<sup>4+</sup> (d<sup>1</sup>) sont des systèmes présentant deux niveaux d'énergie magnétiques dus à un centre paramagnétique ayant un spin électronique S = 1/2. C'est un exemple de doublet de Kramer dégénéré (c'est à dire même niveau d'énergie dans un champ magnétique nul). Les niveaux d'énergie peuvent être séparés par l'application d'un champ magnétique (**Figure IV-B.1**). La différence Δ E entre ces deux sous niveaux est alors égale à :

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

avec :

g      facteur spectroscopique, tenseur sans dimension

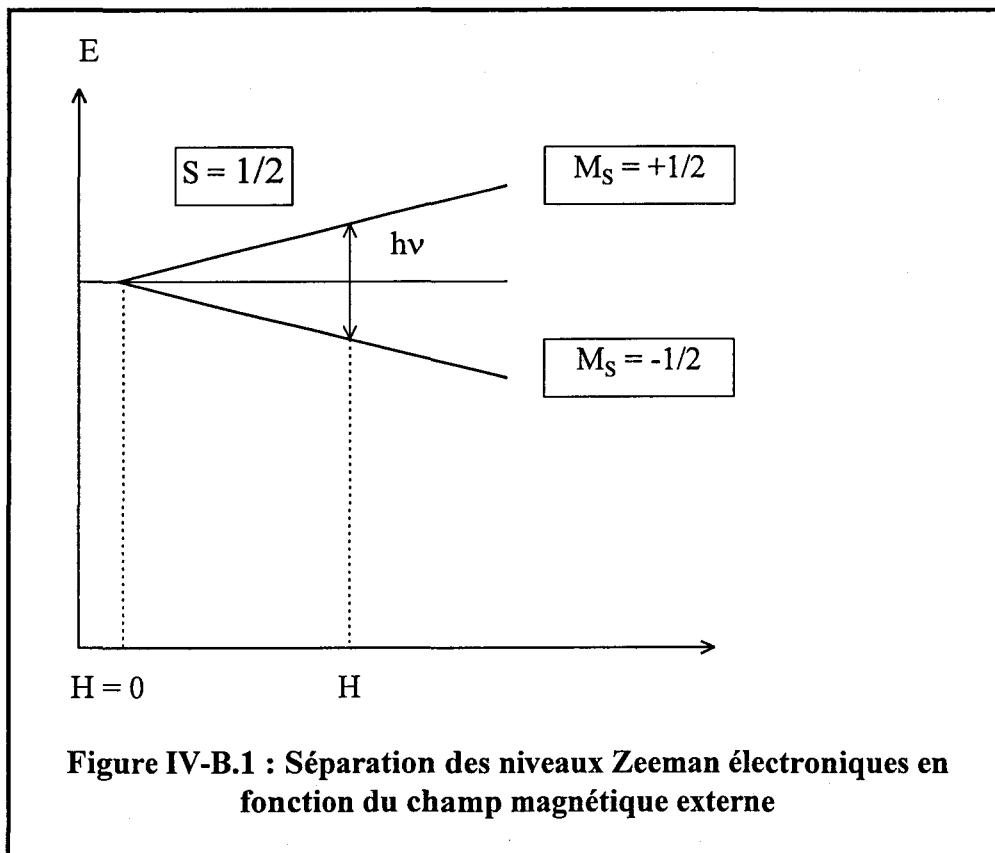
β      l'unité de moment magnétique électronique (magnéton de Bohr)

$\beta = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

B      le champ magnétique appliqué (exprimé en Teslas)

En général, dans les solides, les sites étudiés sont anisotropes et on considère les composantes du tenseur g<sub>11</sub>, g<sub>22</sub>, g<sub>33</sub> (ou g<sub>||</sub> et g<sub>⊥</sub> dans le cas d'une symétrie axiale), comme en R.M.N. des solides.

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



Si les ions observés sont constitués de noyaux ayant un spin nucléaire  $I$  non nul, celui-ci pourra interagir avec le spin électronique. L'interaction électron-noyau est dite hyperfine. Les transitions RPE ayant lieu sans changement de spin nucléaire (règles de sélection :  $\Delta m_s = \pm 1 ; \Delta m_I = 0$ ), il sera observé expérimentalement  $(2I+1)$  raies équidistantes espacées de  $A$ , la constante de couplage hyperfin, si on se limite aux effets au premier ordre.

Pour l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , deux isotopes de spin nucléaire  $I = 3/2$  sont observables, de moments magnétiques très proches ne permettant pas de les distinguer à l'état solide. Dans ce cas, chaque état électronique est éclaté en quatre sous-niveaux (**Figure IV-B.2**). Pour l'ion  $\text{V}^{4+}$ , le spin nucléaire est  $I = 7/2$ , l'abondance naturelle voisine de 100%, et chaque état électronique est éclaté en 8 sous-niveaux.

Remarque : Pour observer ce couplage hyperfin, il est nécessaire d'avoir une localisation suffisante de l'électron sur le noyau et une bonne dispersion des entités paramagnétiques. Un échange trop rapide de l'électron sur de nombreux noyaux équivalents entraînera un moyennage du couplage hyperfin. Si l'échange se traduit entre noyaux différents, les raies s'élargissent.

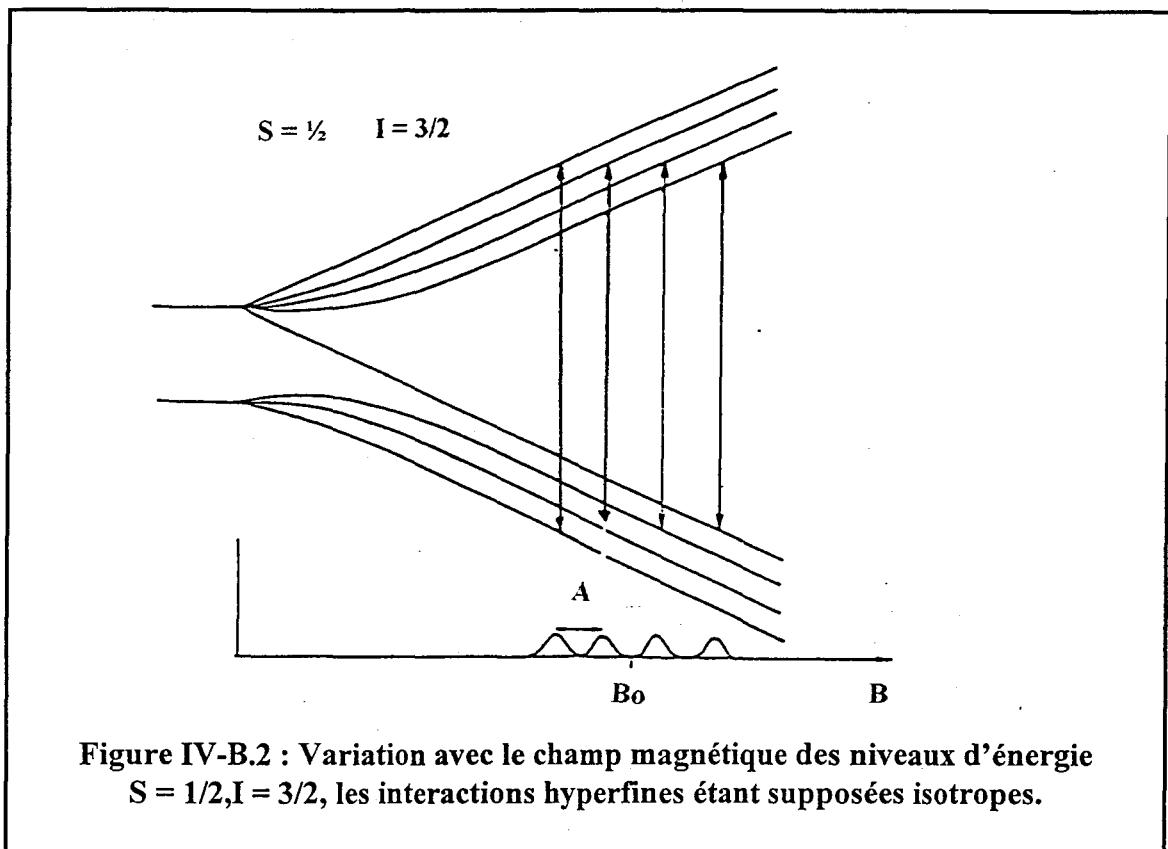
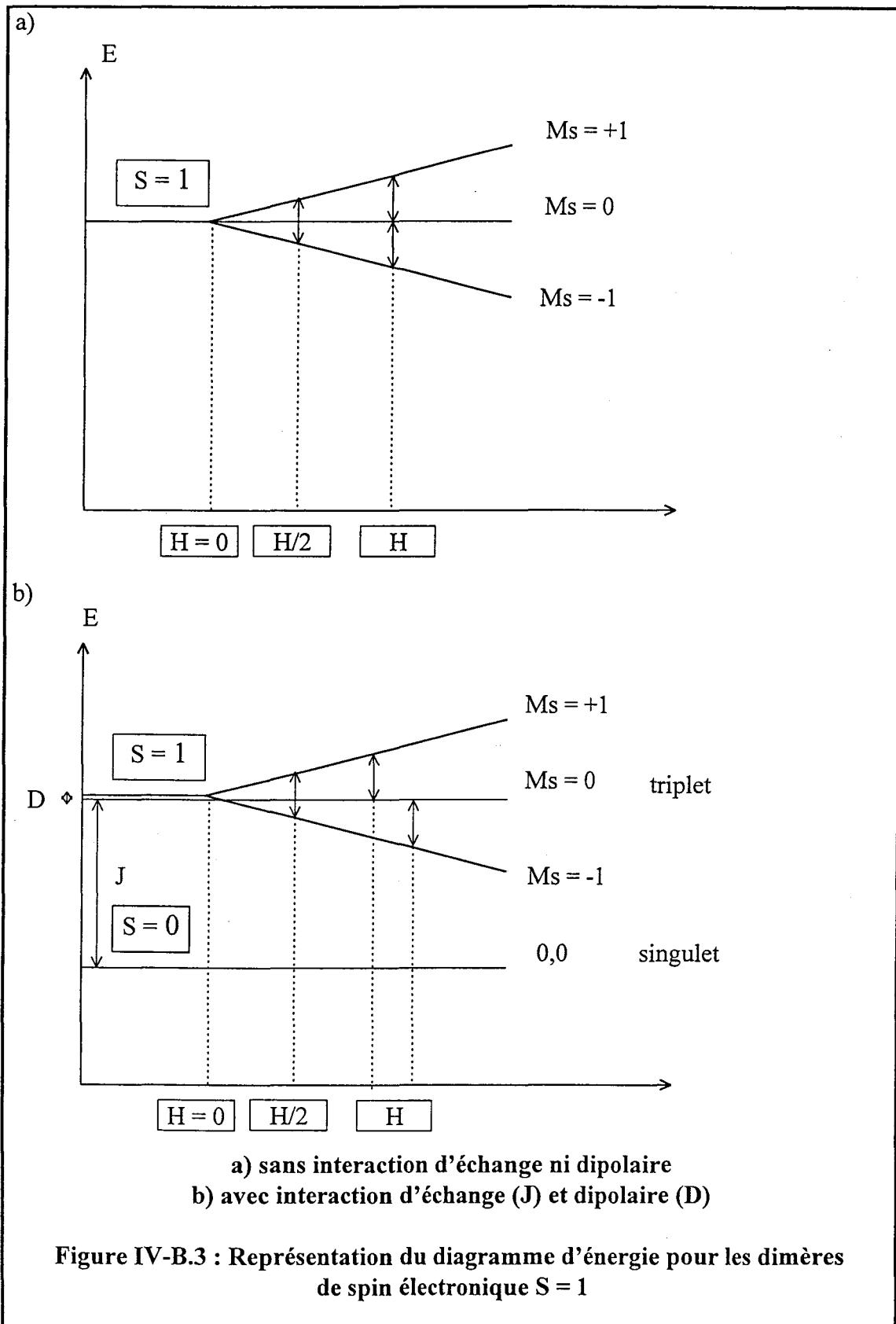


Figure IV-B.2 : Variation avec le champ magnétique des niveaux d'énergie  
 $S = 1/2, I = 3/2$ , les interactions hyperfines étant supposées isotropes.

L'interaction de deux électrons non appariés (électrons appartenant à des espèces différentes ou non) a été intensivement étudiée aussi bien par les physiciens que par les chimistes [71, 72]. Les deux électrons peuvent se coupler conférant au système deux états d'énergie : un état singulet ( $S = 0$ ) qui est diamagnétique et un état triplet ( $S = 1$ ) paramagnétique. Les propriétés magnétiques d'un tel système ressemblent donc à celles d'ions paramagnétiques de spin électronique  $S = 1$ .

Ainsi les ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) et / ou  $\text{V}^{4+}$  ( $d^1$ ) présents dans un solide peuvent former des dimères magnétiques par couplage de leurs électrons non appariés et se comporter comme une espèce de spin électronique total  $S = 1$ . En l'absence de levée de dégénérescence en champ



nul, ces paires sont représentées (**Figure IV-B.3**) par un signal à champ central dû aux transitions permises  $\Delta m_s = \pm 1$  et par un signal à champ moitié (d'intensité beaucoup plus faible) dû à la transition interdite  $\Delta m_s = \pm 2$ . En présence de levée de dégénérescence, le signal à champ central peut éclater en deux composantes.

Notons qu'un mécanisme concerté d'échange des deux électrons au cours de la réaction d'oxydéshydrogénération de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique peut conduire à la formation de  $V^{3+}$  si elle s'effectue sur un seul site :  $V^{5+} + 2e^- \rightarrow V^{3+}$ ; ou à la formation d'un dimère  $V^{4+}-O-V^{4+}$  si elle s'effectue sur deux atomes voisins. Dans ce dernier cas, l'observation de dimères magnétiques peut être un critère de choix de mécanisme réactionnel.

C'est pourquoi l'observation des signaux liés aux atomes de vanadium revêt une aussi grande importance en catalyse. Notons toutefois que l'observation de centres  $V^{3+}$  (ions  $d^2$ ) est toujours délicate et nécessite l'enregistrement des spectres à très basse température ( $T = 4K$ ) en raison du fort couplage spin-orbite.

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

-Interactions avec les orbites électroniques : couplage spin-orbite. Cette interaction entraîne un déplacement de la position des raies RPE, voire la disparition du signal à température ambiante.

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

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

### **3. Application au cas du cuivre (II) et du vanadium (IV)**

L'un des principaux avantages de la RPE est sa grande sensibilité qui permet d'étudier des entités paramagnétiques en faible concentration. Plusieurs types de centres peuvent être

mis en évidence dans les solides (poudre ou monocristaux) : en particulier des centres paramagnétiques associés à des espèces monomères, dimères ou à des agglomérats [71].

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

**Les dimères** sont représentés par des signaux caractéristiques (**Figure IV-B.3**) :

- un premier signal à champ central qui se superpose au signal éventuel des monomères, correspondant aux transitions permises  $\Delta m_s = \pm 1$ , dans lequel le caractère anisotrope et le couplage hyperfin apparaissent, théoriquement.
- un second signal peu intense à champ moitié (~1650 G) correspondant à la transition interdite  $\Delta m_s = \pm 2$  : image du signal à champ central.

Enfin la formation d'**agglomérats** peut s'accompagner d'un élargissement du signal central et éventuellement de sa disparition, entraînant une diminution apparente d'intensité. Cet élargissement fréquent avec les métaux de transition, est dû à une forte interaction dipolaire entre les entités paramagnétiques. Un tel effet se produit lorsque les espèces paramagnétiques sont très proches les unes des autres et en grande quantité. Ainsi l'oxyde CuO ne peut être détecté par RPE à cause du temps de relaxation très court des ions Cu<sup>2+</sup> dans le réseau, résultant de fortes interactions dipolaires magnétiques [73].

Ainsi, le facteur  $g$ , le paramètre hyperfin  $A$ , l'anisotropie et l'intensité des raies I' sont des éléments importants de la caractérisation d'un spectre. Le facteur spectroscopique,  $g$  est défini par la relation :

$$g = \frac{h \nu}{\beta B}$$

avec :

$h$  : la constante de Planck

$\nu$  : la fréquence microonde

$\beta$  : le magnéton de Bohr

$B$  : le champ résonnant

- A mesure la distance entre deux raies hyperfines et s'exprime en gauss.
- I' peut être obtenu par une double intégration du signal dérivé.

#### 4. Partie expérimentale

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E9 muni d'une cavité rectangulaire double. Le signal de l'échantillon est modulé à 100 kHz. Le spectromètre fonctionne en bande X. La fréquence de résonance est voisine de 9,35 Ghz.

Les mesures sont réalisées à la température ambiante et à celle de l'azote liquide (77 K). Le tube RPE en quartz de diamètre 4mm est alors plongé dans un Dewar installé dans la cavité. Le tube est toujours rempli de façon à ce que l'échantillon occupe toute la zone utile de la cavité.

Les échantillons à analyser sont traités sous atmosphère contrôlée d'oxygène avec une montée en température de 200°C /h, *sauf pour les échantillons frais qui n'ont subi aucun prétraitement*. Le réacteur est conçu de telle façon que le transfert du produit dans le tube de mesure se fasse sans remise à l'air.

Les paramètres principaux tels que l'amplitude de modulation et la puissance microonde sont choisies de telle manière que le signal ne soit ni distordu ni saturé.

Les mesures du facteur g et des intensités relatives sont faites par comparaison du spectre de l'échantillon à celui de la référence "Strong Pitch" de Varian ( $g = 2,0028$ ). Les deux échantillons sont présents dans la double cavité en même temps : ils sont donc à la même fréquence et à la même puissance d'atténuation.

## II- RESULTATS

### 1. $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ massique

#### 1.1. Rappel bibliographique

Le catalyseur massique  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , 13  $\text{H}_2\text{O}$  a été intensivement étudié par de nombreux auteurs [74, 77]. La spectroscopie RPE a alors fourni les résultats préliminaires suivants : il existe deux sites différents de vanadium  $\text{V}^{4+}$  appelés respectivement I et II (voir **tableau IV-B.1** et **figure IV-B.4**). Le site II est présent sur le solide non traité et également en milieu (AIB +  $\text{H}_2\text{O}$ ) à 340°C (il semble lié à la présence d'eau) [75-77]. Le site I est obtenu en déshydratant le solide à 230°C pendant 1 heure ou à plus haute température en absence d'eau. D'autre part, on observe une transformation irreversible du site I en site II.

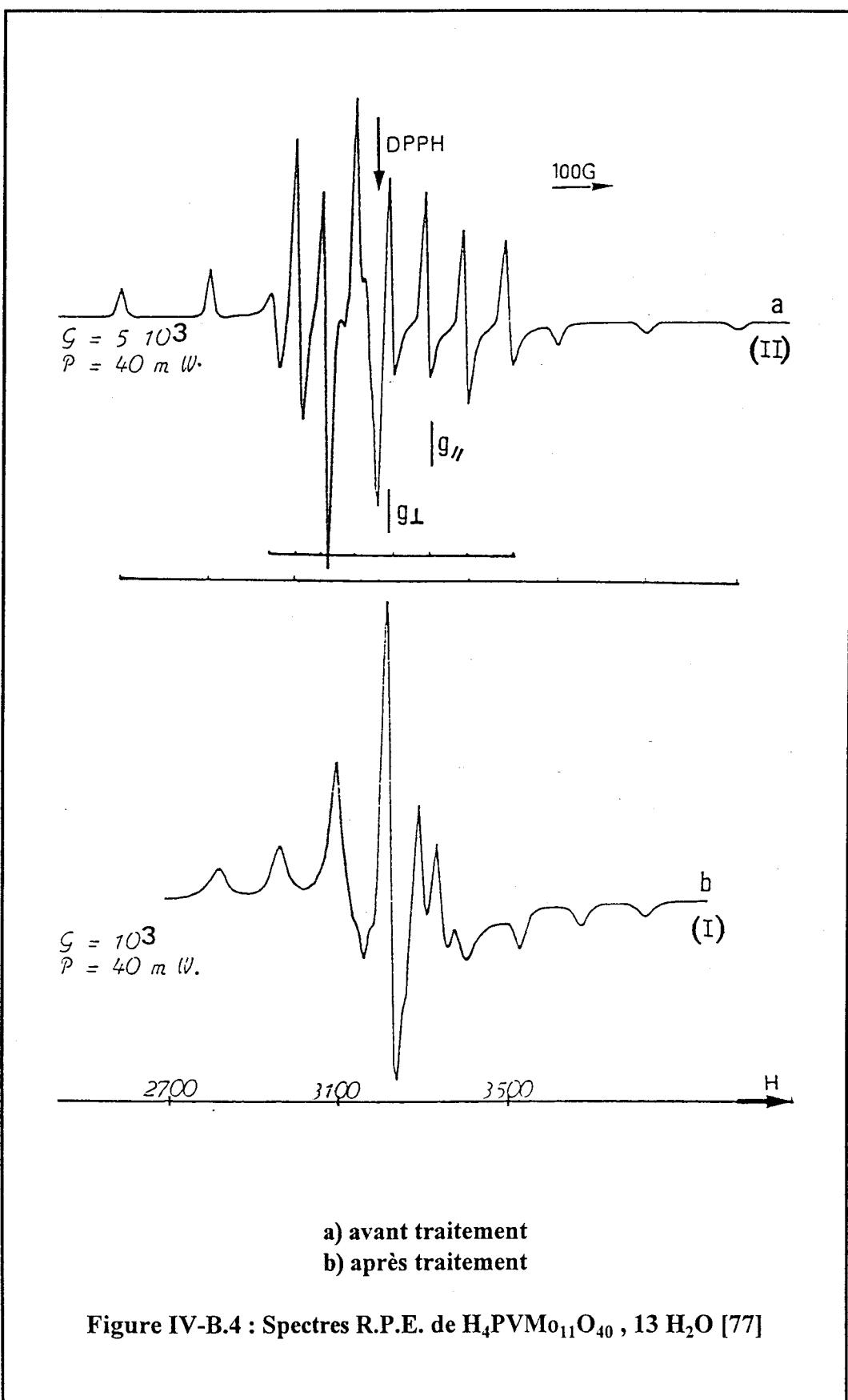
$\text{V}^{4+}$	$g_{\perp}$	$g_{//}$	$A_{\perp}$	$A_{//}$	$g_{\text{iso}}$	$A_{\text{iso}}$
Site I	1,966	1,926	49	165	1,953	88
Site II	1,982	1,930	78	205	1,965	120

Tableau IV-B.1 : paramètres RPE obtenus après simulation des espèces de  $\text{V}^{4+}$  appelées (I) et (II) [76, 77]

#### 1.2. Effet de la déshydratation - réhydratation

##### 1.2.1. Résultats

D'après l'allure des spectres présentés sur la **figure IV-B.5** et les résultats indiqués dans le **tableau IV-B.2**, nous pouvons classer les spectres en 2 catégories :





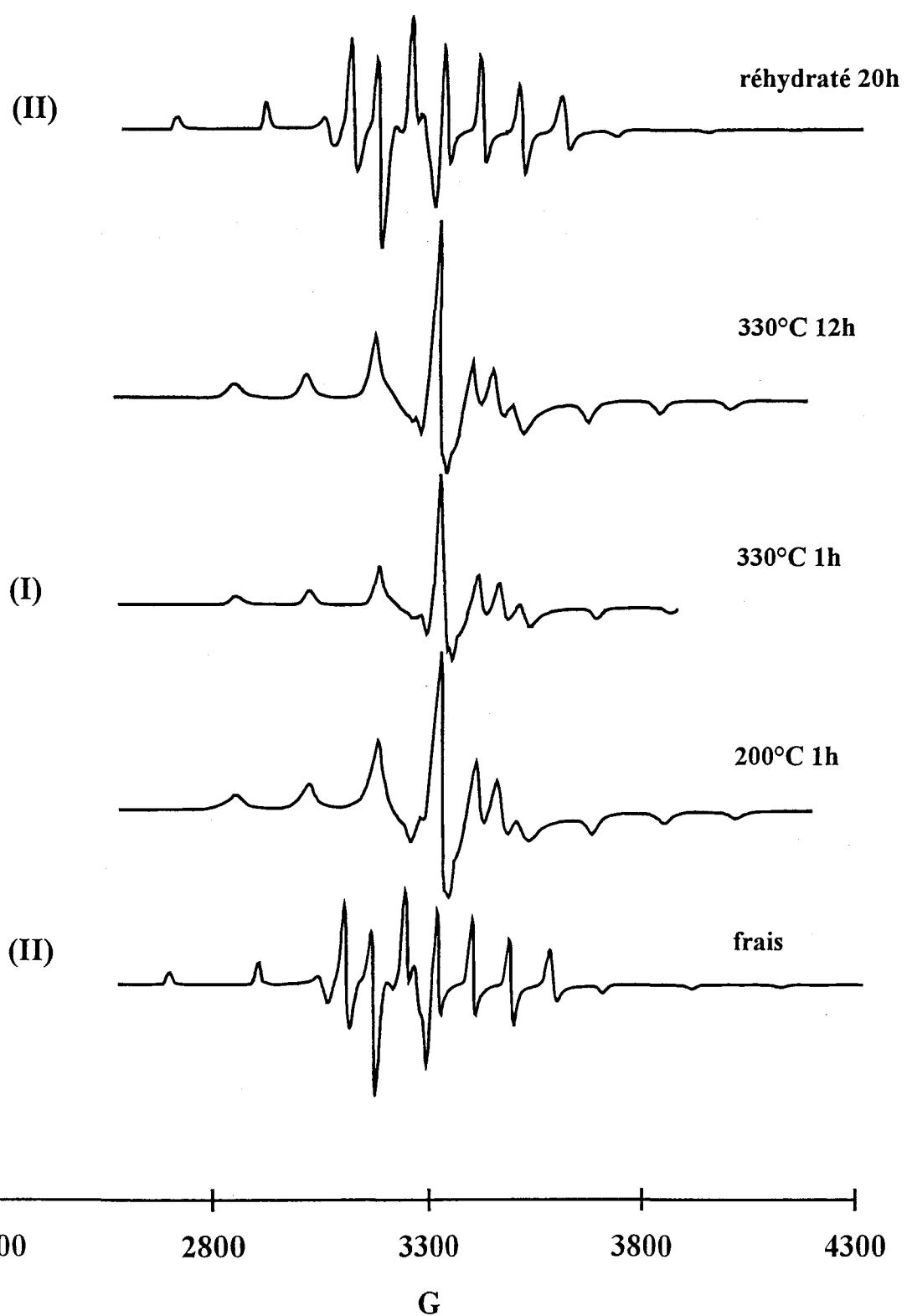


Figure IV-B.5 : Spectres R.P.E. enregistrés à 77 K de  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$

Température et Durée du Traitement	V	A// (G)	g//	A <sub>⊥</sub> (G)	g <sub>⊥</sub>	A <sub>iso</sub> (G)	g <sub>iso</sub>	Δg (g// - g <sub>⊥</sub> )	Intensité	Description du spectre	
										à champ normal	à champ moitié
Frais	(II)	210	1,933	80	1,985	123	1,966	0,058	20	structure hyperfine de V <sup>4+</sup> type II	-----
200°C 1h	(I)	170	1,924	55	1,955	93	1,945	0,021	80	structure hyperfine de V <sup>4+</sup> type I un peu élargie	-----
330°C 1h	(I)	170	1,923	55	1,976	93	1,958	0,053	100	structure hyperfine de V <sup>4+</sup> de type I moins bien résolue	-----
330°C 12h	(I)	170	1,930	55	1,983	93	1,965	0,053	100	idem qu'à 200°C 1 heure signal type I	-----
12 heures à 330°C et réhydraté 20 h	(II)	210	1,933	80	1,982	123	1,966	0,049	300	spectre identique au catalyseur frais signal type II	-----

Tableau IV-B.2 : Paramètres R.P.E. non simulés de l'acide H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

1) les échantillons très hydratés (frais ou réhydratés)

La structure hyperfine est très bien résolue ce qui indique que les atomes de vanadium sont bien dispersés dans le solide. Les paramètres obtenus sont caractéristiques d'un signal de type II.

L'intensité du signal est faible pour l'échantillon frais, ce qui est attendu car le vanadium dans ce composé est majoritairement sous forme de  $V^{5+}$  à l'intérieur des unités de Keggin. Les ions  $V^{4+}$  décelés correspondent à des impuretés provenant de la synthèse. En revanche l'intensité du signal augmente énormément pour l'échantillon réhydraté après traitement thermique. Ce phénomène a déjà été signalé antérieurement [77].

2) les échantillons déshydratés ( $200^{\circ}\text{C}$  1h,  $330^{\circ}\text{C}$  1h et 12h)

La structure hyperfine est moins bien résolue (les raies s'élargissent) et d'autre part l'allure de la ligne de base indique la superposition d'un signal large dû aux interactions  $V^{4+}$ - $V^{4+}$ , indice d'un rapprochement des ions  $V^{4+}$  dans le solide. Les paramètres obtenus sont proches de ceux d'un signal de type I.

L'intensité du signal augmente après calcination à  $200^{\circ}\text{C}$  et  $330^{\circ}\text{C}$ , mais la durée du traitement à  $330^{\circ}\text{C}$  ne modifie pas le spectre observé.

### **1.2.2. Discussion**

Quel que soit le traitement thermique effectué, on n'observe pas de signal à champ moitié indiquant la présence de dimères. Ceci confirme les observations antérieures. Nous retrouvons expérimentalement les mêmes espèces déjà observées [74-78] bien qu'avec des paramètres un peu différents.

De plus, l'étude des intensités exprimées en unités arbitraires nous permet de constater une augmentation du signal de  $V^{4+}$  lorsque l'on déhydrate à 200°C (signal II → signal I) puis à 330°C. Il peut s'agir d'une réduction  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  en cours de traitement thermique. Cependant ceci peut provenir également d'un tassemement de la poudre dans le tube de mesure consécutif à la perte d'eau. Cette augmentation de la masse volumique de la poudre augmente la quantité de "spins" dans la cellule et donc l'intensité du signal détecté. Toutefois l'effet attendu ne devrait pas excéder quelques dizaines de %. Enfin, la réhydratation (signal I → signal II) s'accompagne encore d'une augmentation du signal du  $V^{4+}$ .

Il faut considérer ces évolutions avec prudence car la présence de fortes interactions dipolaires élargissant le signal isotrope sous-jacent peut conduire à une mauvaise estimation du nombre de spins détectés (intégration difficile). Ainsi, lorsque le signal s'affine par réhydratation du solide, la diminution des interactions dipolaires conduit à une augmentation d'intensité des raies dont l'intégration est alors plus aisée.

Notons aussi que le signal observé pour les centres  $V^{4+}$  de type II montre des paramètres très proches de ceux observés récemment [79] pour l'ion  $[VO(H_2O)_5]^{2+}$  en contre ion de l'espèce  $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ . Il en est de même des signaux de type I dont les paramètres sont très voisins de ceux du sel  $[VO(H_2O)_5]H_4PVMo_{11}O_{40}$  déshydraté à 20°C. Ceci conforte les hypothèses suggérées antérieurement [79] sur le fait que les centres  $V^{4+}$  observés dans les solides renfermant  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  sont des centres extrapolyanioniques et que l'évolution des signaux du type II au type I (et réciproquement) est liée à un échange réversible des molécules d'eau de la sphère de coordination de l'ion  $VO^{2+}$ .

## **2. $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$**

### **2.1. Rappel bibliographique**

Le catalyseur massique  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  synthèse sulfate a été préalablement étudié par E. Blouet [52] et plus récemment par R. Bayer [80]. Toutefois, nous constatons des différences dans les résultats expérimentaux à la fois sur le plan qualitatif et quantitatif.

Notons que pour tous les échantillons la prise du spectre a été effectuée à température ambiante et à 77 K, ce qui n'était pas le cas de E. Blouet qui a présenté dans sa thèse des spectres pris à température ambiante. Etant donnée que la basse température permet d'augmenter le temps de relaxation et par conséquent d'augmenter la résolution des signaux (en particulier pour les composantes perpendiculaires), il a semblé plus judicieux de comparer les spectres pris à 77 K.

## **2.2. Effet de la déshydratation - réhydratation**

### **2.2.1. Résultats**

Les spectres sont présentés sur la figure IV-B.6. Le spectre présente un signal intense d'ions Cu<sup>2+</sup> en symétrie axiale, dont la structure hyperfine est plus ou moins résolue. La composante parallèle est caractérisée par quatre raies espacées de A<sub>||</sub>, sa constante de couplage variant suivant la température du traitement. La composante perpendiculaire n'est pas résolue du fait de la faible valeur de la constante de couplage A<sub>⊥</sub> comparée à la largeur de raie.

Le spectre présente également un signal beaucoup plus faible d'ions V<sup>4+</sup> en symétrie axiale (type II) dont nous distinguons les composantes parallèles de la structure hyperfine seulement à haut champ où elles ne sont pas masquées par la superposition du signal des ions Cu<sup>2+</sup>.

L'intensité relative des signaux reste un paramètre important, et bien qu'elle soit la résultante de la superposition du signal du cuivre et du signal du vanadium, son ordre de grandeur comparé à celle de l'acide H<sub>4</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> traité dans les mêmes conditions, nous indique la prépondérance de l'effet du signal du cuivre, dont l'allure est pratiquement conservée quelle que soit la température de traitement.

D'après l'allure des spectres présentés sur la figure IV-B.6 et les résultats indiqués dans le tableau IV-B.3, nous pouvons distinguer d'une part les échantillons très hydratés et d'autre part, les échantillons déshydratés.

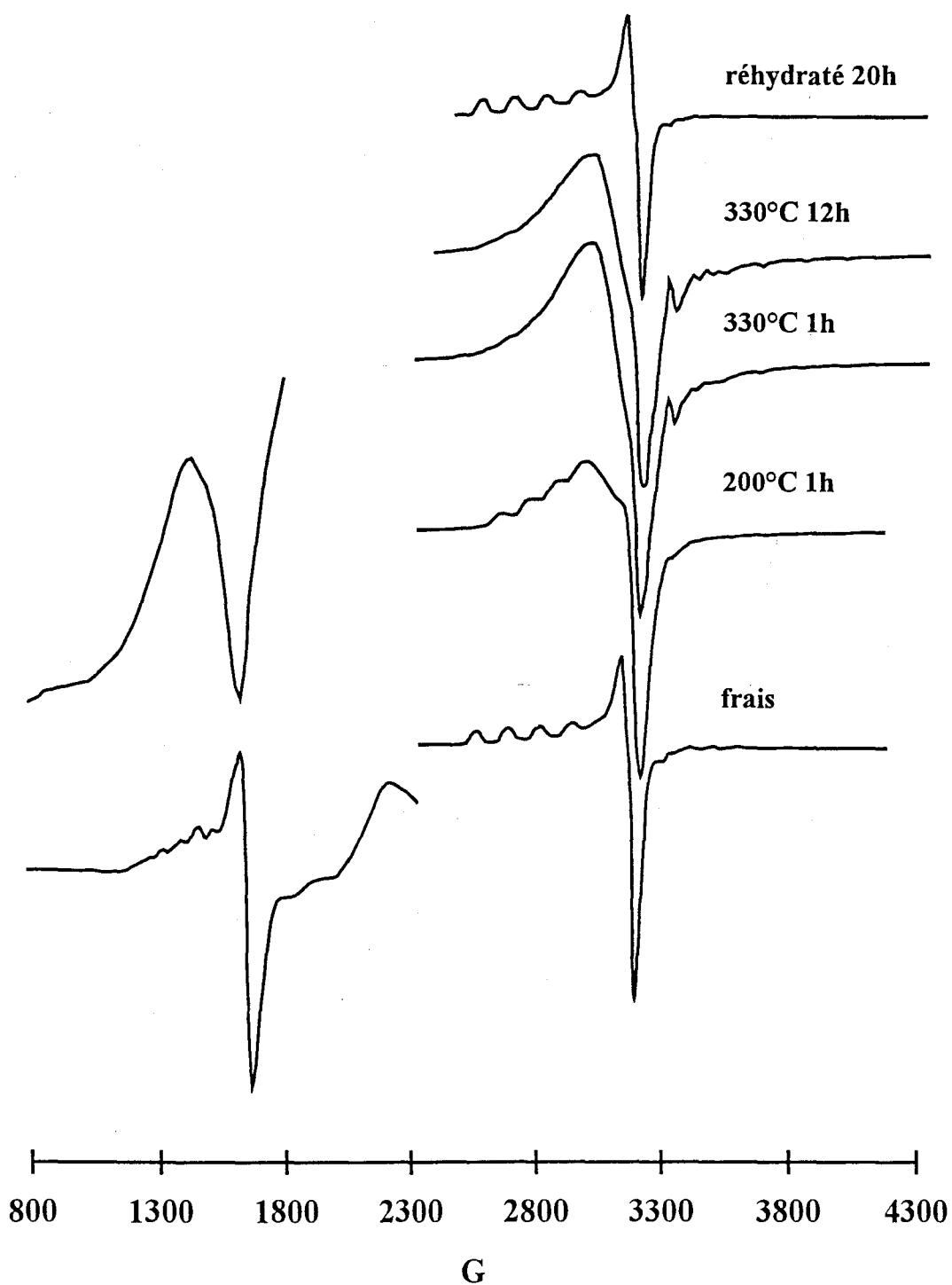


Figure IV-B.6 : Spectres R.P.E. enregistré à 77 K de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$   
(28)

Température et Durée du Traitement	V ou Cu	A// (G)	g//	A <sub>⊥</sub> (G)	g <sub>⊥</sub>	A <sub>iso</sub> (G)	g <sub>iso</sub>	Δg (g// - g <sub>⊥</sub> )	Intensité	Description du spectre	
										à champ normal	à champ moitié
Frais	Cu V(II)*	125 210	2,408 1,937	---- 75	2,069 1,949	---- 120	2,182 1,945	0,339 0,012	8400	*une structure hyperfine bien résolue de cuivre isolé *une structure hyperfine de V très faible	Dimères de cuivre bien résolu A// = 63 G g// = 4,721 g <sub>⊥</sub> = 4,006
200°C 1h	Cu V(I)	113							7100	*Structure hyperfine encore résolue du Cu <sup>2+</sup> isolé. Apparition d'un signal de cuivre. (agglomérats) *Structure hyperfine de V très peu visible et non mesurable	dimère de cuivre moins bien résolu, plus signal isotrope g <sub>⊥</sub> = 4,131
330°C 1h	Cu V(I)	165			2,065 1,899	----			2700	*signal de Cu <sup>2+</sup> pour lequel on ne distingue pas les composantes // *structure hyperfine de V <sup>4+</sup> mal résolue	-----
330°C 12h	Cu V(I)**	165		~50		----			3500	idem 330° C 1 heure	-----
12 h à 330°C et réhydraté 20 h	Cu V(II)	125 210		----	95	----	133		14100	* une structure hyperfine bien résolue de Cu <sup>2+</sup> semblable au frais * une structure hyperfine de V <sup>4+</sup> similaire à l'échantillon frais mais difficilement mesurable	-----

Tableau IV-B.3 : Paramètres R.P.E. non simulés du sel de cuivre Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> (28)

\* signaux difficiles à évaluer    \*\* paramètres non déterminables

1) les échantillons très hydratés (frais ou réhydratés)

*Pour les ions Cu<sup>2+</sup> :* La structure hyperfine est très bien résolue et la constante de couplage A<sub>II</sub> ~ 125 G est grande. Des perturbations probablement liées à l'effet diélectrique de l'eau présente dans l'échantillon nous ont contraints à diminuer d'un facteur 10 la modulation d'amplitude pour l'enregistrement de spectre.

*Pour les ions V<sup>4+</sup> :* La constante de couplage A<sub>II</sub> ~ 210 G est caractéristique des signaux de type II déjà observés auparavant dans H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, indice d'ions VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup> en contre ions.

L'intensité relative des signaux est élevée et double pratiquement après réhydratation des échantillons traités thermiquement. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

i)-il est possible que le cuivre ne soit pas entièrement sous la forme Cu<sup>2+</sup> dans l'échantillon frais. Afin de répondre à cette interrogation nous avons estimé le nombre de spins à l'aide du "Strong Pitch" (qui contient 3.10<sup>15</sup> spins/cm<sup>3</sup>) et comparé le résultat obtenu soit 4.10<sup>19</sup> spins/cm<sup>3</sup> pour le sel de cuivre frais avec le nombre d'atomes de cuivre estimés par l'analyse chimique, en supposant que celui-ci est entièrement sous forme Cu<sup>2+</sup> soit 2.10<sup>19</sup> spins/cm<sup>3</sup>. Aux erreurs de mesures près, ce résultat indique que le cuivre est bien sous forme de Cu<sup>2+</sup> mais qu'il n'est peut être pas le seul à participer au signal intégré.

ii)-étant donné que le signal des ions V<sup>4+</sup> augmente avec le traitement thermique et semble multiplié par 100 après réhydratation (voir le **tableau IV-B.3**), sa contribution peut expliquer l'augmentation du signal observé après réhydratation comparé à l'échantillon frais.

iii)-enfin la poudre s'agglomère avec le traitement thermique et la remise à l'air ne lui permet pas nécessairement de retrouver son volume de départ, d'où une augmentation des entités paramagnétiques dans le volume mesuré.

2) les échantillons déshydratés (200°C 1h, 330°C 1h et 12h)

*Pour les ions Cu<sup>2+</sup>* : Le signal de cuivre reste axial mais la structure hyperfine résolue à 200°C (et indiquant une diminution de la constante de couplage  $A_{//} \approx 110$  G) est masquée par l'apparition d'un signal large traduisant l'agglomération des ions Cu<sup>2+</sup>.

*Pour les ions V<sup>4+</sup>* : La constante de couplage  $A_{//} \approx 165$  G est caractéristique des signaux de type I déjà observés auparavant avec H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>, ce qui confirme l'existence d'un processus d'hydratation-déshydratation inversible pour les ions vanadyle extrapolyanioniques.

L'intensité relative des signaux diminue fortement avec la déshydratation à 330°C. Or, une déshydratation augmente le tassemement de la poudre et devrait donc augmenter la quantité de spins dans la cellule RPE. Ceci élimine à priori l'hypothèse (iii) pour expliquer l'évolution d'intensité après réhydratation. *Y a t'il réduction du cuivre avec le traitement thermique malgré la présence d'O<sub>2</sub>? Sous quelle forme se trouve le cuivre?* Il semble difficile de répondre à ces deux questions.

De plus, des signaux d'intensité très faible sont obtenus à  $g_{iso} \approx 4$  pour l'échantillon frais et traité à 200°C. La présence de tels signaux, qui correspondent à des transitions interdites  $\Delta m_S = 2$ , montre que les ions Cu<sup>2+</sup> peuvent être aussi sous forme de dimères.

Remarque : Comme pour le signal à champ central, le signal le mieux résolu à champ moitié est celui correspondant à l'échantillon frais. Dans ce cas, les composantes parallèles au nombre de 7 bien résolues avec  $A'_{//}=63$  G correspondant exactement à la moitié de la valeur de  $A_{//}$  à champ central (**tableau IV-B.3**) et d'intensités relatives respectivement 1 2 3 4 3 2 1 sont en bon accord avec un couplage de l'électron avec deux noyaux de spin 3/2 (couplage magnétique fort entre les deux électrons célibataires).

Ainsi le signal à champ moitié et le signal central semblent en relation forte, au moins pour l'échantillon frais. Le signal central reste caractéristique d'espèces monomères masquant celui des dimères magnétiques fortement couplés visible seulement à champ moitié et à basse température (77 K).

Il faut remarquer qu'après un traitement thermique à 330°C, ces signaux de dimères ont complètement disparu et qu'après réhydratation, ils sont toujours absents.

### 2.2.2. Discussion

*Pour le V<sup>4+</sup> :* Nous constatons une évolution identique des signaux I et II des centres V<sup>4+</sup> suivant le traitement thermique pour H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> et Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>. Ceci signifie qu'il n'y a pas de modification fondamentale du type de comportement des centres V<sup>4+</sup> lorsqu'on remplace deux ions H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> par un ion Cu<sup>2+</sup> dans les solides étudiés. Il a été suggéré que la sphère de coordination des ions V<sup>4+</sup> se modifie (transformation symétrie octaèdrique en symétrie tétraèdrique déformée) par déshydratation lors du traitement des deux échantillons [76, 77].

*Pour le Cu<sup>2+</sup> :* Nous constatons qu'il est possible de distinguer également les ions Cu<sup>2+</sup> sous la forme de signaux de type I et II.

signal II	Cu <sup>2+</sup>	A <sub>  </sub> ~ 125 G	frais et réhydraté
signal I	Cu <sup>2+</sup>	A <sub>  </sub> ~ 110 G	200°C 1 h

Des diminutions de constante de couplage sont généralement attribuées à la diminution de la coordination des ions Cu<sup>2+</sup>. Toutefois l'effet observé est ici plus faible pour le cuivre que pour le vanadium. Il est possible que l'on suive ici de simples éliminations de molécules d'eau de la sphère de coordination des cations de transition hydratés Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> et VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup>. Peut-on relier ceci avec les modifications de la géométrie de l'environnement du V<sup>4+</sup> et la transformation de l'espèce PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> en ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> sous atmosphère réductrice?

### 3. Le catalyseur industriel 221 HPA

#### 3.1. Introduction

Ce catalyseur a été préparé au CRDE (voir chapitre II). Notre but est de le caractériser à l'aide des solides modèles étudiés. En particulier nous souhaitons pouvoir répondre aux questions suivantes : quel est l'environnement du cuivre? du vanadium? Comment ces environnements évoluent-ils après traitement thermique ?

#### 3.2. Effet de la déshydratation - réhydratation

##### 3.2.1. Résultats

D'après l'allure des spectres présentés sur la **figure IV-B.7** et les résultats indiqués dans le **tableau IV-B.4**, nous pouvons classer les spectres en 3 catégories :

- 1) les échantillons très hydratés (frais ou réhydratés)

Les spectres des deux échantillons (frais ou réhydratés) n'ont pas la même allure :

-L'allure très particulière de l'échantillon frais à champ central pourrait être interprétée comme le signal d'un dimère de cuivre (état triplet), éclaté par la levée de dégénérescence à champ nul (environ  $0,025 \text{ cm}^{-1}$  dans ce cas). Notons que cet effet n'est visible qu'à 77 K le signal étant un signal isotrope large à la température ambiante. Ainsi, dans l'échantillon frais, le cuivre serait sous forme de clusters : il ne peut être isolé étant donné l'isotropie du signal central. D'autre part il n'y a pas de signal de  $\text{V}^{4+}$  visible.

-L'échantillon réhydraté présente un signal anisotrope de cuivre d'intensité à peu près constante, aux erreurs de mesures près, par rapport à l'échantillon calciné à  $330^\circ\text{C}$  12h et dont la structure hyperfine est mal résolue. A champ moitié, la présence d'un signal moins intense mais d'allure identique au signal central indique que les monomères à champ central pourraient être les "précurseurs du dimère".

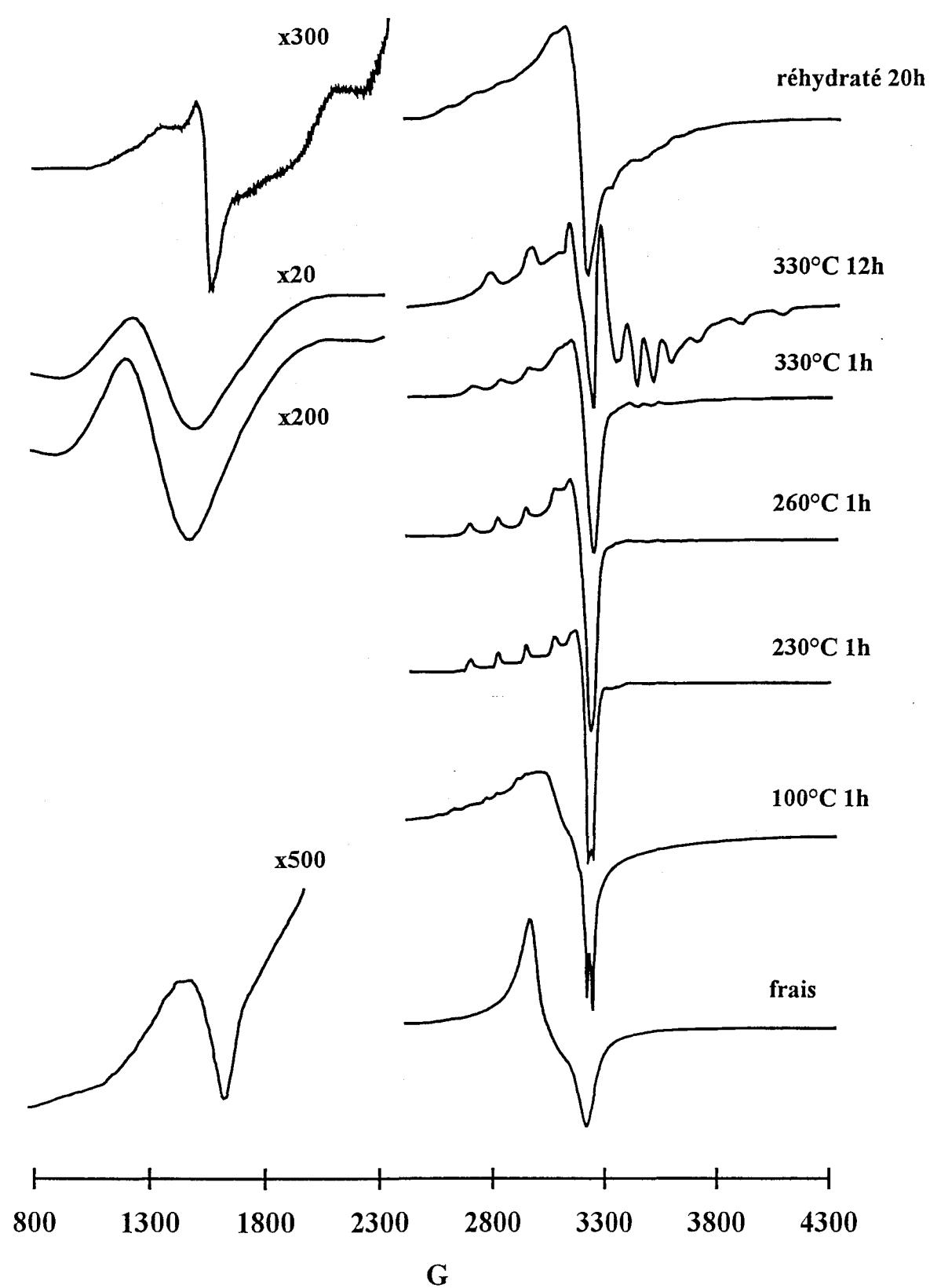


Figure IV-B.7 : Spectres R.P.E. enregistrés à 77 K du catalyseur industriel 221 HPA

Température et Durée du Traitement	V ou Cu	A <sub>//</sub> (G)	g <sub>//</sub>	A <sub>⊥</sub> (G)	g <sub>⊥</sub>	A <sub>iso</sub> (G)	g <sub>iso</sub>	Δg (g <sub>//</sub> -g <sub>⊥</sub> )	Intensité	Description du spectre	
										à champ normal	à champ moitié
Frais	Cu					2,171			9400	*signal isotrope de cuivre *signal de V non visible	dimères de cuivre $g_{\perp}=4,092$ $\Delta H=170$ Gauss $g_{iso}=4,292$
100°C 1h (77K)	Cu	125	2,399	----					3300	77K : deux structures hyperfines de Cu le signal de V n'est pas visible	-----
(T° amb)	Cu	130	2,452	----						T° ambiante : Deux structures hyperfines de Cu mais une plus intense que l'autre pour les //, pour les ⊥	
Cu	Cu	140	2,344								
230°C 1 heure	Cu	125	2,2949						5200	*deux structures hyperfines de Cu *apparition de la structure hyperfine du V	-----
V(I)	V(I)	160	1,947	60	1,988	93	1,974	0,041			
260°C 1 heure 77K	Cu	125	2,299	----	2,043		2,128	0,186	10100	une structure hyperfine de Cu une structure hyperfine de V <sup>4+</sup> visible en agrandissant	-----
V(I)	V(I)	160	65			97					
V(III)	V(III)	190	1,935	70	2,003	100	1,987	0,048			
330°C 1 heure 77K	Cu	125	2,299	----	2,043		2,128	0,256	12200	* structure hyperfine de cuivre bien résolue + signal large superposé = agglomérats de cuivre *deux structures hyperfines de V observées en agrandissant	$g_{\perp} \sim 4,97$ $g_{//} \sim 9,05$ $g_{iso} \sim 6,3$
V(III)	V(III)	160	1,955	70	2,003	110	1,980	0,068			
330° 12 heures	V(III)	184	1,930	66	1,985	106	1,967	0,055	7300	*structure hyperfine de V(III) bien résolue + un signal large superposé de cuivre aggloméré	
330°C 12h réhydraté 20 h	Cu	125	2,399	----	2,065		2,177	0,334	8500	une structure hyperfine de cuivre mal résolue *unsignal large de cuivre	Très beau signal de dimères de cuivre $g_{\perp} = 4,264$

Tableau IV-B.4 : Paramètres R.P.E. non simulés du catalyseur industriel 221 HPA

2) Les échantillons partiellement déshydratés ( $T < 330^{\circ}\text{C}$ )

( $100^{\circ}\text{C} 1\text{ h}, 230^{\circ}\text{C} 1\text{ h}, 260^{\circ}\text{C} 1\text{ h}$ )

Les trois spectres ne présentent plus de signal à champ moitié. A champ central, le cuivre apparaît avec deux structures hyperfines bien résolues. Les valeurs des composantes  $A_{//} \sim 125\text{ G}$  et  $140\text{ G}$  bien distinctes semblent indiquer qu'il s'agit d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  relativement isolés qui ne présentent pas tout à fait le même environnement. Les composantes perpendiculaires bien distinctes sont mesurées mais ne pourraient être attribuées qu'après une simulation du spectre.

Avec l'augmentation de température une des deux structures hyperfines, celle de plus grand  $A_{//}$ , s'estompe puis disparaît. D'autre part, les composantes  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$  du vanadium sont visibles à haut champ en augmentant la sensibilité. Il s'agirait d'un signal de  $\text{V}^{4+}$  de type I.

Alors que le séchage à  $100^{\circ}\text{C}$  a fait très nettement diminuer l'intensité du signal, la calcination à  $230^{\circ}\text{C}$  puis  $260^{\circ}\text{C}$  la restaure. L'augmentation de signal entre  $100$  et  $260^{\circ}\text{C}$  peut s'expliquer par le tassemement de la poudre et donc l'augmentation du nombre de spins dans la cellule. En revanche il est difficile d'expliquer la chute d'intensité entre l'échantillon frais et la calcination à  $100^{\circ}\text{C}$ .

3) Les échantillons traités à  $330^{\circ}\text{C}$  ( 1h et 12h)

Les deux spectres présentent à nouveau un signal à bas champ, large, anisotrope non résolu. Toutefois la position du  $g_{\text{iso}}$  n'est pas située au double de la valeur du  $g$  à champ central. L'intensité de ce signal augmente avec la durée du traitement. Ce signal pourrait être dû à des impuretés  $\text{Fe}^{3+}$  ( $g_{//} = 9,05$ ,  $g_{\perp} = 4,97$  et  $g_{\text{iso}} = 6,3$ ).

D'autre part, à champ central le signal évolue très nettement avec la durée du traitement thermique.

*Pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  :* La structure hyperfine de cuivre avec  $A_{//} = 125\text{ G}$  est bien résolue. Un signal large de cuivre se superpose et perturbe la ligne de base. Avec la durée du

traitement la structure hyperfine de cuivre n'est plus visible il ne subsiste que le signal large de cuivre ( $g_{iso} \approx 2,02$ ).

*Pour les ions V<sup>4+</sup> :* Un examen attentif après agrandissement du signal permet de distinguer deux structures hyperfines, du vanadium qui semblent correspondre à des ions V<sup>4+</sup> de type I et III ( $A_{||} = 160$  G et  $A_{||} = 190$  G). Le signal de V<sup>4+</sup> de type III est nouveau et ses paramètres semblent intermédiaires entre un signal de type I et un signal de type II. Avec la durée du traitement la structure hyperfine du vanadium de type III apparaît nettement. Les composantes parallèles des raies sont larges.

Entre 260°C et 330°C 1h, l'intensité du signal a légèrement augmenté mais la prolongation du traitement thermique pendant douze heures la fait chuter à nouveau.

### 3.2.2. Interprétation

Dans l'échantillon frais, les ions vanadium sont sous la forme V<sup>5+</sup>. Aucun signal de V<sup>4+</sup> n'est détecté ici, contrairement au cas de Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>.

Les ions Cu<sup>2+</sup> sont proches les uns des autres. Ils peuvent ainsi former des dimères. Les signaux de monomères sont peu résolus.

La calcination à 100°C provoque un départ d'eau de cristallisation. La maille cristalline évolue et les ions Cu<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> peuvent se lier différemment au polyanion. Ceci se traduit par une dispersion qui conduit à l'apparition de deux structures hyperfines que nous pouvons appeler I et II.

La diminution de la constante de couplage  $A_{||}$  peut s'expliquer soit par une perte de ligand, soit par la coordination avec un ligand attracteur. Il semble qu'à 100°C, les deux types d'ions Cu<sup>2+</sup> existent simultanément mais que les traitements à plus haute température (éliminant l'eau) les conduisent tous dans l'état I c'est à dire avec perte d'un ligand aquo ou lien avec les oxygènes du polyanion. Les ions Cu<sup>2+</sup> s'agglomèrent (apparition d'un signal large).

La durée du traitement semble accentuer l'agglomération de cuivre : seul le signal large est décelable, et dans le même temps, son intensité diminue fortement. Ceci permet de distinguer nettement le signal des ions V<sup>4+</sup> isolés (type III) de paramètres proches de ceux des ions V<sup>4+</sup> de type II.

Ainsi, il semble qu'il y ait un phénomène de réduction de vanadium V<sup>5+</sup> → V<sup>4+</sup> à partir de 260°C mais qui s'intensifie à 330°C peut être par dégagement d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) qui rendrait l'atmosphère de calcination réductrice. Cette réduction ne semble pas irréversible car après réhydratation à l'air, aucun signal de V<sup>4+</sup> n'est décelé.

La calcination à 330°C 12h conduit à une agglomération des ions Cu<sup>2+</sup> qui semble irréversible puisque la réhydratation ne permet pas de déceler des Cu<sup>2+</sup> isolés ce qui n'était pas le cas de Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>. Ceci peut être rapproché des résultats de R.M.N. <sup>51</sup>V. Rappelons en effet que le catalyseur industriel 221 HPA est complexe et présente d'après notre étude en M.A.S. un comportement "hydrophobe" pour certaines espèces de vanadium lors de la réhydratation. Le cuivre semblerait donc se comporter de manière parallèle au vanadium vis à vis de la réhydratation.

En résumé, nous pouvons dire que la R.P.E., tout comme la R.M.N. <sup>51</sup>V, nous montre un comportement très différent de ce catalyseur par rapport au sel de cuivre Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> lors des traitements thermiques sous flux d'oxygène sec, et surtout lors de la réhydratation. Ceci concerne non seulement le cuivre, mais aussi le vanadium. Lors du chauffage, les intensités des signaux R.P.E. diminuent moins que pour le sel de cuivre : il se formerait moins de gros agglomérats. D'autre part, l'eau interagit beaucoup moins avec ces espèces. Il est intéressant de rappeler également que les signaux C et D du vanadium, en interaction complexe avec des électrons non appariés, observés en R.M.N. statique sur le catalyseur industriel 221 HPA sont également moins sensibles à l'effet de l'eau. Par contre, la réduction partielle en V<sup>4+</sup> à 330°C paraît plus réversible sur ce catalyseur.

## **4. Le catalyseur industriel 271 HPA**

### **4.1. Introduction**

Ce catalyseur a été préparé au CRDE (voir chapitre II). Notre but est de le comparer aux catalyseurs précédemment étudiés,  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ,  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  et 221 HPA.

### **4.2. Effet de la déshydratation - réhydratation**

#### **4.2.1. Résultats**

D'après l'allure des spectres présentés sur la **figure IV-B.8** et les résultats indiqués dans le **tableau IV-B.5**, nous pouvons classer les spectres dans deux des trois catégories définies précédemment pour le 221 HPA :

Ainsi, l'échantillon frais de même que celui traité à 200°C pendant une heure peuvent être répertoriés dans la catégorie des échantillons partiellement déshydratés (catégorie notée (2) précédemment) ( $T < 330^\circ C$ ), alors que les échantillons traités à 330°C pendant une heure et douze heures rentrent dans la catégorie notée (3).

- 1) les échantillons partiellement déshydratés : échantillon frais et échantillon traité à 200°C pendant une heure

Les comportements du cuivre et du vanadium sont voisins de ceux du 221 HPA. L'ion  $Cu^{2+}$  isolé peut être mis en évidence sous deux environnements différents. L'ion  $V^{4+}$  isolé de type I apparaît avec la déshydratation.

Mais avant même tout traitement thermique, un signal large de cuivre déforme la ligne de base et indique la présence d'agglomérats confirmée aux vues de la comparaison d'intensité par rapport au 221 HPA ( $I_{221HPA} \gg I_{271HPA}$ ).

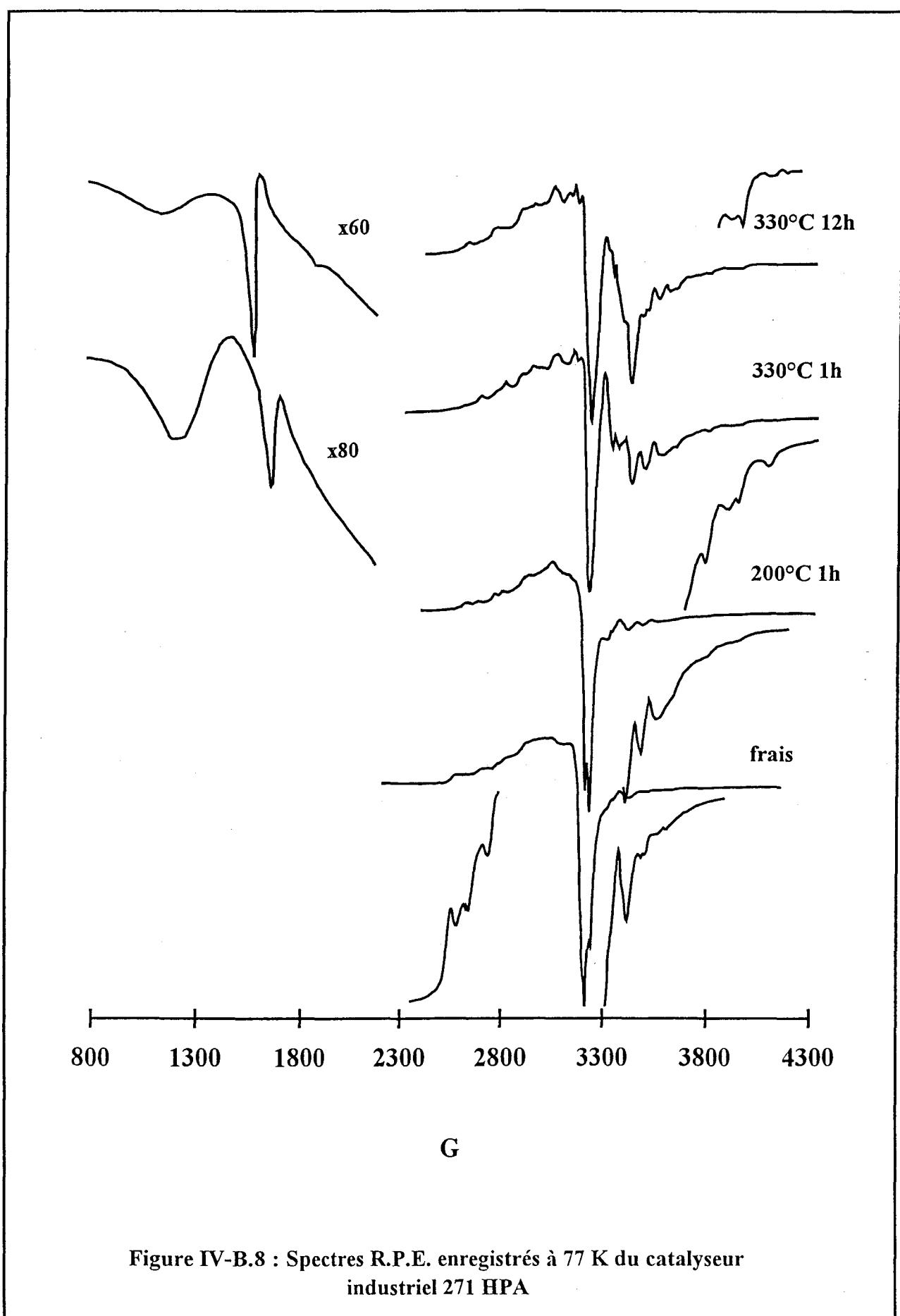


Figure IV-B.8 : Spectres R.P.E. enregistrés à 77 K du catalyseur industriel 271 HPA

Température et Durée du Traitement	V ou cu	A// (G)	g//	A <sub>⊥</sub> (G)	g <sub>⊥</sub>	A <sub>iso</sub> (G)	g <sub>iso</sub>	Δg (g// - g <sub>⊥</sub> )	Intensité	Description du spectre	
										à champ normal	à champ moitié
Frais	Cu	150 165?		----					1600	*77K: deux structures hyperfines de cuivre $g^1_{\perp} = 2,043$ ; $g^2_{\perp} = 2,059$ + superposition d'un signal large de cuivre aggloméré	signal très faible
200°C 1h	Cu	135	2,279	----					1500	*Deux structures hyperfines de cuivre (mieux résolues que pour le frais) $g^1_{\perp} = 2,0462$ ; $g^2_{\perp} = 2,0622$ + un signal large de cuivre *une structure hyperfine de V <sup>4+</sup>	signal très faible
	Cu	125	2,303	----							
	V(I)	160	1,952	70		100					
330°C 1 heure	Cu	120	2,307	----	2,046		2,133	0,261	20200	*une structure hyperfine de Cu + un signal large de cuivre aggloméré *deux structures hyperfines de V dont les raies // et surtout ⊥ sont plus visibles à t° ambiante	signal important de dimères de cuivre $g_{iso} = 4,264$ $g_{\perp} = 3,981$
	V(I)	160	1,944	70	2,003	100	1,983	0,059			
	V(III)	190	1,927	80	1,985	117	1,983	0,058			
330°C 12 heures	Cu	130	2,344	----	2,046		2,145	0,298	1800	*une structure hyperfine de Cu + un signal large * 2 structures hyperfines de V	*Dimères de cuivre $g_{iso} = 4,496$ $g_{\perp} = 4,237$
	V(I)	160	1,944	70	1,967	100	1,959	0,023			
	V(III)	190	1,927	80	1,985	117	1,966	0,058			

Tableau IV-B.5 : Paramètres R.P.E. non simulés du catalyseur industriel 271HPA

2) les échantillons traités à 330°C (1h et 12h)

Pour le cuivre : Une seule des deux structures hyperfines de Cu<sup>2+</sup> subsiste ( $A_{\parallel} \approx 125$  G) de type I comme pour le 221 HPA, mais elle ne disparaît pas en prolongeant le traitement thermique comme c'était le cas pour le 221 HPA.

Pour le vanadium : L'ion V<sup>4+</sup> apparaît sous la forme d'un signal de type III simultanément avec celui de type I déjà présent comme pour le 221 HPA. Cependant, ces deux types de V<sup>4+</sup> subsistent en prolongeant le traitement thermique, alors que dans le cas du 221 HPA, le V<sup>4+</sup> de type I disparaissait.

De plus, nous observons dans les deux cas une diminution très importante de l'intensité des signaux avec la durée du traitement. D'autre part, à champ faible, nous observons un signal de faible intensité, dont l'allure et la position indique qu'il s'agit de dimères de cuivre.

#### 4.2.2. Discussion

Dans cet échantillon 271 HPA, avant même d'effectuer un traitement thermique, les ions Cu<sup>2+</sup> sont déjà en partie agglomérés. Il s'agit sans doute d'un effet de la méthode d'introduction du cuivre lors de la synthèse. Ceci expliquerait la grande différence d'intensité des signaux au départ entre les deux composés. Sous l'effet du traitement thermique à 330°C, il se forme des dimères de Cu<sup>2+</sup> mais des ions Cu<sup>2+</sup> isolés sont toujours décelés.

L'ion V<sup>4+</sup> isolé est présent sous deux types I et III même après 12 h de traitement. La comparaison visuelle avec le 221 HPA sur la **figure IV-B.9** semble indiquer un rapport V<sup>4+</sup>/Cu<sup>2+</sup> plus grand pour le 271 HPA que pour le 221 HPA, alors que l'analyse élémentaire donnait des rapports atomiques voisins (voir chapitre II). Ceci pourrait être en accord avec la grande facilité de réoxydation des ions V<sup>4+</sup> observée sur le 221 HPA.

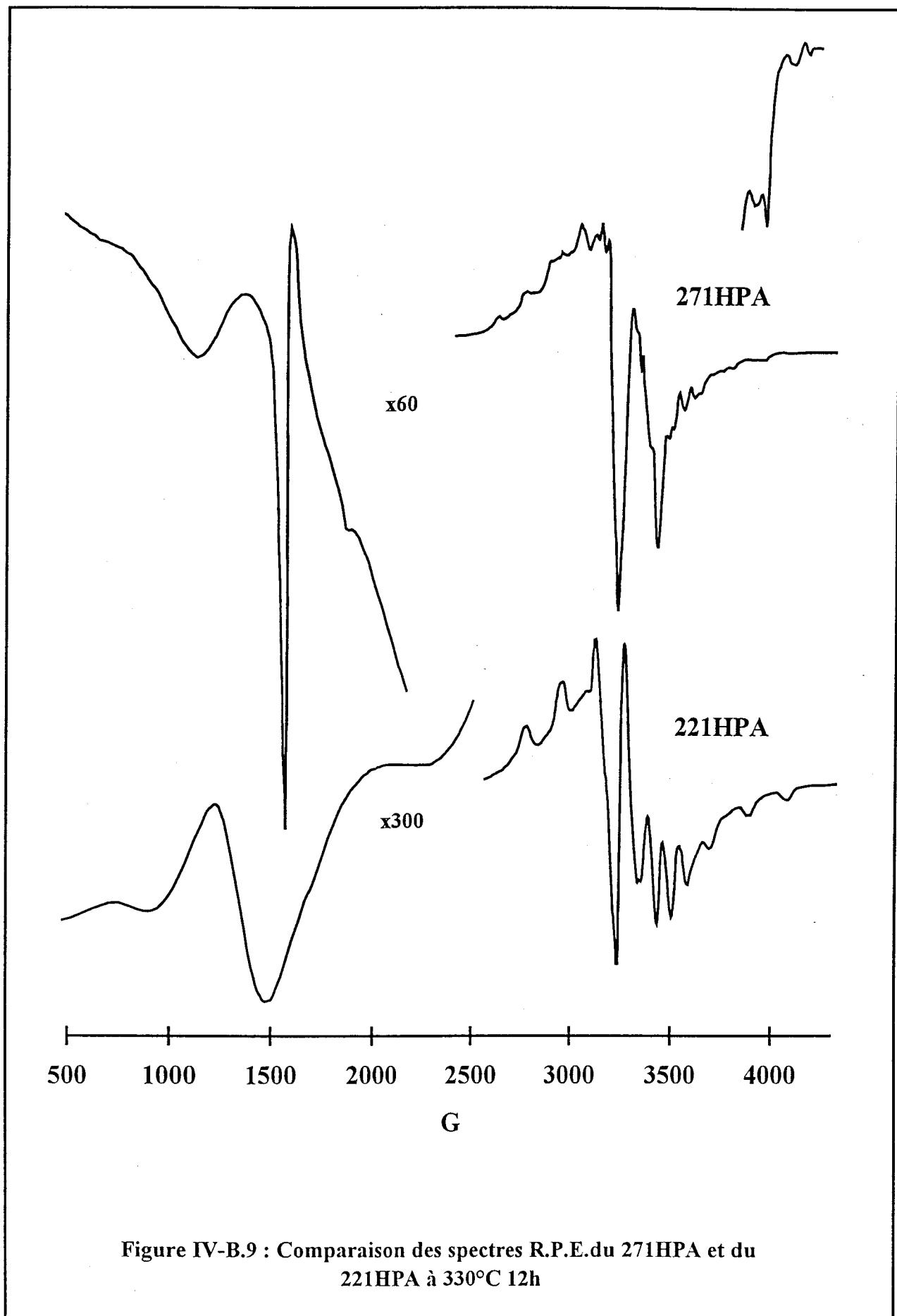


Figure IV-B.9 : Comparaison des spectres R.P.E du 271HPA et du 221HPA à 330°C 12h

### III- CONCLUSION

Les caractérisations par R.P.E. de  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  et  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$  frais et déshydratés sous air sec confirment les études précédentes sur les ions  $V^{4+}$  :

-formation par chauffage d'espèces  $V^{4+}$  (I) moins coordinées à partir d'espèces  $V^{4+}$  (II) en symétrie octaèdrique distordue.

-réversibilité apparente  $V^{4+}(I) \rightarrow V^{4+}(II)$  sous l'effet de l'eau à température ambiante.

Ces observations sont à rapprocher de celles faites sur les ions  $V^{5+}$  en R.M.N.  $^{51}V$ . Les espèces vanadium moins coordinées pourraient être liées à des insaturations capables dans les conditions catalytiques de générer un processus lacunaire dynamique en  $O^-$  [52], en accord avec le mécanisme de Mars Van Krevelen.

En ce qui concerne les ions  $Cu^{2+}$  une agglomération notable se produit avec  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ , contrairement aux observations de E. Blouet [52], mais en accord avec D. Ghoussoub [51]. Un caractère insaturé apparaît également sur les espèces  $Cu^{2+}$  isolées, par chauffage. La réhydratation paraît également agir réversiblement sur ces signaux.

Le catalyseur industriel 221 HPA, contrairement aux précédents, laisse apparaître un signal R.P.E. de  $V^{4+}(III)$  après déshydratation, correspondant à des espèces vanadium un peu moins insaturées que celles liées au signal  $V^{4+}(I)$ . Ces espèces  $V^{4+}(III)$  semblent se réoxyder très facilement en présence d'eau à température ambiante. Sur ce catalyseur, nous avons également mis en évidence après calcination un signal R.P.E. de cuivre aggloméré qui subsiste après réhydratation. L'effet négatif de l'eau sur ces espèces cuivre comme sur certaines des espèces  $V^{5+}$  détectées en R.M.N. (M.A.S. et large bande) permet d'imaginer que sur ce catalyseur industriel la "synergie" cuivre-vanadium liée au processus lacunaire en  $O^-$  [52] serait moins bloquée par l'eau sur ces entités. De plus, les espèces réduites  $V^{4+}(III)$ , facilement réoxydées en présence d'eau pourraient jouer un rôle décisif au niveau du processus de transfert électronique.

Le catalyseur industriel 271 HPA possède en R.P.E. un comportement voisin du 221 HPA et ceci confirme les différences observées en R.M.N. entre ces deux catalyseurs industriels et les catalyseurs modèles  $H_4PVMo_{11}O_{40}$  et  $Cu_{0,5}H_3PVMo_{11}O_{40}$ .

**Bibliographie du Chapitre IV**  
**Partie A : R.M.N.**

- [1] A. Abragam, “*Les Principes du magnétisme nucléaire*”, Presses Universitaires de France (1961)
- [2] D. Canet, “*La R.M.N. Concepts et méthodes*”, Interéditions (1991)
- [3] C.A. Fyfe, “*Solid State NMR for chemists*”, CFC Press, Ontario, Canada (1983)
- [4] G.E. Maciel, Science, **226**, 282 (1984)
- [5] A.P. Legrand, J. Chim. Phys., **10**, 84 (1987)
- [6] N.J. Clayden, Chemica Scripta, **28**, 211 (1988)
- [7] R.E. Wasylishen, C.A. Fyfe, Ann. Rep. Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy, **12**, 1, (1982)
- [8] A.T. Bell, A. Pines, “*NMR techniques in catalysis*”, Marcel Dekker, New-York (1994)
- [9] J.P. Amoureaux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, Phys. Stat. Sol. (a) **132**, 461 (1992)
- [10] J.P. Amoureaux, Z. Naturforsch. **47a**, 655 (1992)
- [11] C. Fernandez, P. Bodart, J.P. Amoureaux, Solid State Nucl. Magn. Reson. **3**, 79 (1994)
- [12] J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jacobsen, Chem. Phys. Lett., **188**, 405 (1992)

- [13] J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, H.J. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7351 (1993)
- [14] J. Skibsted, E. Henderson, H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **32**, 1013 (1993)
- [15] J. Hirschinger, T. Mongrelet, C. Marichal, P. Granger, J.M. Savariault, E. Déramond, J. Galy, *J. Phys. Chem.* **97**, 10301 (1993)
- [16] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 3393 (1993)
- [17] S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, *J. Solid State Chem.* **112**, 329 (1994)
- [18] U. Haeberlen, “*High resolution NMR in solid selective averaging*”, Academic Press, New-York, (1976)
- [19] D. Freunde, J. Haase, “*NMR Basic Principles and Progress*”, **29**, 1 (1993)
- [20] R.V. Parish, “*NMR, NQR, EPR, and Mössbauer, Spectroscopy in inorganic chemistry*”, Ellis Horwood ed, (1990)
- [21] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, “*Hartree-Fock Ab-initio Treatment of Crystalline Systems*” (Lecture Notes in Chemistry), Springer-Verlag, Berlin (1988)
- [22] C. Marichal, J.Y. Kempf, B. Maigret, J. Hirschinger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, à paraître
- [23] O.B. Lapina, V.M. Mastikhin, A.A. Shubin, V.N. Krasilnikov, K.I. Zamaraev, “*Progress in NMR Spectroscopy*”, Pergamon Press Ltd, **24**, 457-525 (1992)
- [24] F. James, M. Ross, *Comput. Phys. Com.*, **10**, 343 (1990)
- [25] J.A. Nelder, R. Mead, *Comput. J.* **7**, 308 (1965)

- [26] V.M. Mastikin, K.I. Zamarev, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge **152**, 59-80 (1987)
- [27] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, H. Eckert, D.A. Jefferson, J. Solid State Chem. **90** (2) (1991)
- [28] H. Eckert, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. **93**, 6796-6805 (1989)
- [29] R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross, A.P.M. Kentgens, J. Phys. Chem. **99**, 9169 (1995)
- [30] L.R. Lecoustumer, B. Taouk, M. Le Meur, E. Payen, M. Guelton, J. Grimblot, J.Phys. Chem. **92**, 1230 (1988)
- [31] B. Mahipal Reddy, E. Padmanabka Reddy, S.T. Srinivas, V.M. Mastikin, A.V. Nosov, O.B. Lapina, J. Phys. Chem. **96**, 7076-7078 (1992)
- [32] M. Nabavi, F. Taulelle, C. Sanchez, M. Verdaguer, J. Phys. Chem. Solids, **51** (12), 1375-1382 (1990)
- [33] B. Taouk, M. Guelton, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem. **92**, 6700 (1988)
- [34] G. Centi, D. Pinelli, F. Trifiro, D. Ghoussoub, M. Guelton, L. Gengembre, J. Catal. **130**, 238-256 (1991)
- [35] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C.F. Aïssi, M. Guelton, J. Phys. Chem. **96**, 2617-2629 (1992)
- [36] D. Courcot, P. Bodart, C. Fernandez, M. Rigole, M. Guelton, J. Chim. Phys. **91**, 909-915 (1994)

- [37] C. Fernandez, P. Bodart, M. Rigole, M. Guelton, F. Lefebvre, *Catalysis Today*, **20**, 77 (1994)
- [38] D. Courcot, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, A. Ponchel, M. Guelton, J. Chem. Soc., *Faraday Trans.*, **92**(9), 1609 (1996)
- [39] J.E. Baugher, P.C. Tailor, T. Oja, P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **50**, 4914 (1969)
- [40] S.L. Segel, R.B. Creel, *Canad. J. Phys.* **48**, 2673 (1970)
- [41] R.N. Pletnev, V.A. Gubanov, A.K. Chirkov, *Zh. Struct.Khim.* **17**, 938, en Russe (1976)
- [42] S.D. Gornostansky, G.V. Stager, *J. Chem. Phys.* **48**, 1416 (1968)
- [43] V.A. Gubanov, N.I. Lazukova, R.N. Pletnev, *Zh. Neorg. Khim.* **23**, 655, en Russe (1978)
- [44] P. Bodart, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [45] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 691 (1990)
- [46] D. Courcot, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [47] B. Taouk, D. Ghoussooub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Abou-Kais, R. Decressain, M. Fournier, M. Guelton, *J. Chim. Phys.*, **89**, 435-444 (1992)
- [48] D. Casarini, G. Centi, P. Jiru, V. Lena, Z. Tvaruzkova, *J. Catal.* **143**, 325-344 (1993)

- [49] B. Taouk, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres-Artois (1988)
- [50] G. Centi, Y. Lena, F. Trifiro, D. Ghoussoub, C. Aïssi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 15, 2775-2782 (1990)
- [51] D. Ghoussoub, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres-Artois (1990)
- [52] E. Blouet, Thèse de Doctorat de L'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres-Artois (1994)
- [53] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem., **22**, 207 (1983)
- [54] E. Etienne, thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et technologies de Lille (1995)

**Bibliographie du Chapitre IV**  
**Partie B : R.P.E.**

- [55] M. Otake, Y. Koniyama, T. Otaki, J. Phys. Chem., **77**, 2896 (1979)
- [56] K. Eguchi, N. Yamazoe, T. Seiyama, Chem. Lett., 1341 (1982)
- [57] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, J. Catal. **77**, 169 (1982)
- [58] R. Fricke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**, 263 (1986)
- [59] R. Fricke, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**, 273 (1986)
- [60] R. Fricke, H.G. Jerschkewitz, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**, 3479 (1986)
- [61] R. Fricke, H.G. Jerschkewitz, G. Öhlmann, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **82**, 3491 (1986)
- [62] E.M. Serwicka, C.P. Grey, Colloids Surf., **45**, 69 (1990)
- [63] H. So, C.M. Flynn, M.T. Pope, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 329 (1974)
- [64] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So, Inorg. Chem., **14**, 417 (1975)
- [65] R.A. Prados, M.T. Pope, Inorg. Chem., **15** (10), 2547 (1976)
- [66] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, J. Amer. Chem. Soc., **104**, 3194 (1982)

- [67] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 6817 (1983)
- [68] W. Low, “*Paramagnetic Resonance in solids*”, in *Solid State Physics* F. Seitz, D. Turnbull eds, Academic Press, New-York (1960)
- [69] A. Carrington, A.D. McLachlan, “*Introduction to Magnetic Resonance*”, Harper & Row eds, New-York (1967)
- [70] P.W. Atkins, “*Physical Chemistry*”, Oxford University Press, Oxford, 495 (1986)
- [71] J. R. Pilbrow, “*Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*”, Clarendon Press Oxford (1990)
- [72] O. Kahn, “*Molecular Magnetism*”, VCH Publishers Inc., New-York (1993) et références incluses
- [73] A. Abragam, B. Bleaney, “*La résonance paramagnétique électronique des ions de transitions*”, Presses Universitaires de France (1971)
- [74] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, M.J. Bartoli, P. Courtine, M. Kermarec, D. Olivier et M. Bettahar, Proceedings du Premier Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse, Hammamet, 227 (1990)
- [75] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé, in “*Polyoxometalates : from platonic solids to antiretroviral activity*”, M.T. Pope, A. Muller eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 315 (1994)
- [76] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l’Université de Paris VI (1989)
- [77] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l’Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB) Alger (1992)

*Chapitre IV : Caractérisation des catalyseurs par des techniques de résonance magnétique*

- [78] C. Marchal, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1991)
- [79] R. Bayer, C. Marchal, F.X. Liu, A. Tézé, G. Hervé, J. Molec. Cat. A : Chemical, **110**, 65 (1996)
- [80] R. Bayer, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1995)



## **Chapitre V**

### **REACTIVITE**



**Plan du chapitre V : REACTIVITE**

	Page
<b>A - TESTS CATALYTIQUES.....</b>	<b>295</b>
INTRODUCTION.....	295
I- DESCRIPTION DES CONDITIONS DES TESTS.....	295
1. Le réacteur .....	296
2. Les conditions de test .....	296
2.1. Les tests grains au C.R.D.E. d'Elf-Atochem .....	296
2.2. Les tests poudre à l'U.T.C. de Compiègne.....	297
3. Bilans.....	297
II- RESULTATS .....	301
1. Supports seuls.....	301
1.1. Rappel des caractéristiques texturales .....	301
1.2. Résultats catalytiques .....	302
1.3. Discussion.....	302
2. Sel de cuivre massique et supporté en dix couches sur les trois supports préparés par voie aqueuse.....	305
2.1. Rappel sur les textures des trois catalyseurs supportés en 10 couches.....	305
2.2. Résultats.....	305
2.3. Discussion.....	307
3. Effet du taux de dépôt sur K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep) .....	308
3.1. Rappel sur les textures .....	308
3.2. Résultats.....	309
3.3. Discussion.....	311
4. Effet de la mise en forme du catalyseur sur les performances .....	311
4.1. Résultats.....	312
4.2. Discussion.....	313

5. Comparaison des stabilités du sel de cuivre massique et supporté .....	314
6. Effet du temps de contact sur les rendements en produits.....	316
<b>B - CARACTERISATIONS APRES DECHARGEMENT DES CATALYSEURS .....</b>	<b>319</b>
INTRODUCTION.....	319
<b>I- EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE OU DE SURFACE DU CATALYSEUR.....</b>	<b>319</b>
1. Composition chimique globale.....	319
1.1. Avant test catalytique .....	321
1.2. Après test catalytique.....	322
2. Composition chimique de surface .....	322
2.1. Sel de cuivre, massique ou supporté, en test “courte durée” .....	323
2.1.1. Avant test catalytique.....	323
2.1.2. Après test catalytique.....	325
2.2. Sels préparés au C.R.D.E.....	325
2.2.1. Avant test catalytique.....	326
2.2.2. Après test catalytique.....	326
2.3. Sels de cuivre déposés sur silice en test de “durée de vie”.....	327
2.3.1. Avant test catalytique.....	327
2.3.2. Après test catalytique.....	327
<b>II- ETAT D'OXYDATION DU CUIVRE.....</b>	<b>328</b>
1. Présentation .....	328
2. Résultats .....	332
2.1. Sel de cuivre massique ou supporté sur K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep) .....	332
2.1.1. Sel de cuivre massique.....	332
2.1.1.1. Avant test catalyse.....	332
2.1.1.2. Après test catalytique.....	332
2.1.2. Sel de cuivre supporté sur K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep) .....	335
2.1.2.1. Avant test catalytique .....	335
2.1.2.2. Après test catalytique.....	335

3. Sels préparés au C.R.D.E .....	336
3.1. Avant test catalytique .....	336
3.2. Après test catalytique.....	339
4. Sels de cuivre déposé sur silice en test de “durée de vie” .....	339
4.1. Avant test catalytique .....	339
4.2. Après test catalytique.....	339
III- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....	342
1. Généralités.....	343
2. Mode opératoire.....	345
3. Résultats et discussion.....	345
3.1. Sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep).....	345
3.1.1. Avant test catalytique.....	345
3.1.2. Après test catalytique.....	346
3.2. Le catalyseur industriel 221 HPA.....	347

## A - TESTS CATALYTIQUES

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les travaux effectués dans le cadre du Groupement Scientifique indiquent que la formulation  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  est la plus performante pour la réaction d'oxydeshydrogénéation de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA). Cependant, si l'on a pu obtenir d'excellentes performances et ce sur plusieurs mois de fonctionnement continu sur un échantillon, il n'a pas été possible de reproduire ensuite celles-ci sur les autres.

La texture du solide étant influencée par la méthode de préparation, elle peut être un facteur déterminant qui explique la non reproductibilité des résultats. C'est sur cette base que nous avons décidé d'étudier l'influence de la texture sur les performances catalytiques, dans un premier temps par l'étude des sel alcalins déjà présentés dans les chapitres II et III, puis par le dépôt d'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  ou de sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  sur ces sels alcalins.

### I- DESCRIPTION DES CONDITIONS DES TESTS

Les tests catalytiques ont été effectués sur 3 montages différents:

- 2 tests courte durée
  - test grains au C.R.D.E d'Elf-Atochem
  - test poudre dans le laboratoire du Professeur Courtine à l'U.T.C de Compiègne
- un test durée de vie au C.R.D.E d'Elf-Atochem

Les trois montages de test sont conçus sur le même principe [1, 2]. Ils sont constitués de trois parties :

- un ensemble de régulation des débits liquides et gazeux
- un vaporisateur-mélangeur
- un réacteur

Cependant, si à Compiègne l'analyse des produits s'effectue classiquement en ligne, injection automatique des produits dans un système d'analyse chromatographique, pour les deux tests d'Elf-Atochem ("courte durée" et "durée de vie") les bilans matières s'effectuent sur une durée déterminée après condensation des produits de réaction dans l'eau déminéralisée.

Les gaz produits ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un catharomètre. Les produits condensés (AIB, AMA, acétone et acide acétique) sont analysés par chromatographie en phase liquide. Une confirmation est obtenue par analyse chimique : dosage des acidités ( $\text{NaOH } 0,1\text{N}$ ), dosage des doubles liaisons (fixation de  $\text{Br}_2$  sur  $\text{C}=\text{C}$  et dosage en retour par  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \ 0,1\text{N}$ ).

## **1. Le réacteur**

Le réacteur est en acier inoxydable. Il est chauffé à l'aide d'un thermoplongeur baignant dans un bain de sel fondu constitué de nitrite et nitrate de potassium. Le réacteur est rempli de catalyseur reposant sur une grille lorsqu'il s'agit de grains, ou sur un bouchon de laine de quartz reposant sur la grille lorsqu'il s'agit de poudre. L'axe du réacteur est constitué d'une gaine dans laquelle passe un thermocouple à l'aide duquel on mesure la température à l'intérieur du réacteur.

## **2. Les conditions de test**

### **2.1. Les tests grains au C.R.D.E. d'Elf-Atochem**

Le catalyseur dilué mécaniquement avec 3% en masse de graphite est pastillé puis concassé afin d'obtenir des grains de diamètre  $d$  tel que  $0,63 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$ . Afin de réduire les effets d'exothermie, les grains sont dilués à 50% en volume avec des grains de  $\text{SiC}$  ( $d=1\text{mm}$ ) puis disposés entre deux couches de  $\text{SiC}$ .

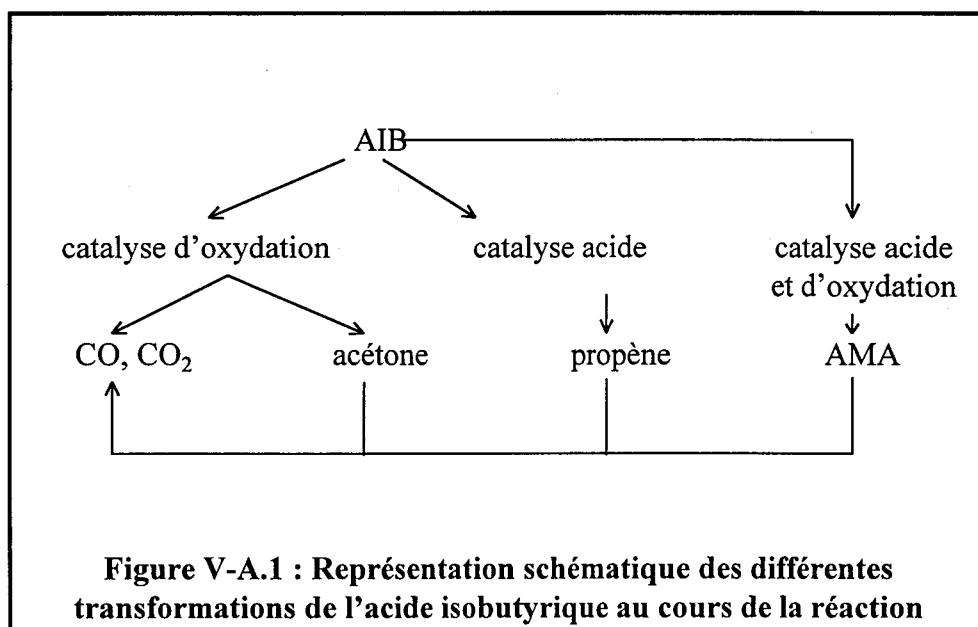
Les conditions de réaction ont ensuite été fixées à  $T_c = 0,4\text{s}$  et 4% d'AIB dans le mélange gazeux entrant, ou parfois  $T_c = 0,2\text{s}$  et 2% d'AIB, pour un point chaud d'environ  $320^\circ\text{C}$ . Le bilan, dont la durée est de trois heures, est effectué au bout de douze heures de marche.

## 2.2. Les tests poudre à l'U.T.C. de Compiègne

Afin de comparer les résultats à ceux obtenus pour les grains, nous nous sommes placés dans des conditions comparables. Nous avons dilué la poudre à 50% en masse avec du SiC. Cependant, en raison de la possibilité de bouchage des tuyaux par polymérisation dans l'analyse en ligne, les débits ont été modifiés et les nouvelles conditions utilisées ont été les suivantes :  $T_c=0,2\text{s}$  et 2% d'AIB pour un point chaud d'environ  $320^\circ\text{C}$ . L'analyse est effectuée après des temps de réaction variables (2h, 17h, 30h, 60h, 85h).

## 3. Bilans

Au cours de la réaction d'oxydeshydrogénéation, l'acide isobutyrique est transformé en produits d'oxydation ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , acétone), en propène par une réaction de type acido-basique et en acide méthacrylique, considéré à part car il nécessite probablement l'action de sites bifonctionnels à la fois à caractère acide et oxydant (voir **figure V-A.1**).



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

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

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

$$S(X) = \frac{D_X \text{ formé}}{D_{AIB} \text{ introduit}} * 100$$

La sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> s'exprime comme la quantité totale de CO et CO<sub>2</sub> formés de laquelle on soustrait la quantité produite lors de la formation d'acétone et de propène, divisée par 4 fois le nombre total de moles d'AIB consommées.

$$S(CO, CO_2) = \frac{D_{CO, CO_2, total} - D_{CO, CO_2} (\text{propène, acéton})}{4 D_{AIB} \text{ consommé}}$$

*Remarque : On néglige ici la formation de CO, CO<sub>2</sub> par combustion du propène qui a lieu en général à température plus élevée que la température de la réaction (T~350°C).*

L'ensemble des résultats obtenus en conversion et sélectivité pour les catalyseurs étudiés est présentée dans l'annexe V-1. Il est important de signaler que tous les catalyseurs étudiés n'ont pas été testés exactement dans les mêmes conditions d'échantillonnage. En effet, contrairement aux autres catalyseurs pastillés avec 3% en masse de graphite puis concassés pour obtenir des grains de diamètre  $d$  tel que  $0,63 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$ , les catalyseurs de sel de cuivre déposés en une et dix couches sur le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) obtenus en copeaux ont simplement été tamisés pour obtenir des grains de diamètre  $d$  tel que  $0,63 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$ . Ainsi, à volume constant de catalyseur, afin d'obtenir un temps de contact équivalent, il est bien évident que les quantités de catalyseur testé sont très différentes, suivant le conditionnement utilisé. C'est pourquoi il est difficile de comparer les rendements obtenus pour ces différents solides.

Nous avons choisi de comparer les catalyseurs testés en utilisant deux approches.

Dans la première approche nous supposerons que toute la masse du catalyseur travaille : les activités ramenées au gramme de catalyseur ne devraient pas dépendre des évolutions texturales mais seulement d'éventuelles évolutions structurales (pouvant se manifester texturalement).

Dans la deuxième approche, nous supposerons que la réaction se fait à la surface des grains : il faut alors renormer les activités à la surface mais à texture constante.

L'image texturale du catalyseur traité thermiquement sous vide à 330°C pendant une heure correspondrait alors à l'état du catalyseur durant le test catalytique. Cependant, une mesure d'aire spécifique après test sur les catalyseurs déchargés indique que la texture a nettement évolué par rapport à celle déterminée après traitement thermique à 330°C pendant une heure (voir tableau V-A.1) : en effet la surface a diminué très fortement.



catalyseurs	Avant test						Après test	
	100°C			330°C				
	surface (m²/g)	volume mésoporeux (μl/g)	volume macroporeux (μl/g)	surface (m²/g)	volume mésoporeux (μl/g)	volume macroporeux (μl/g)		
Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	196	44,6	17,4	155	108**	38**	—	
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (1 <sup>ère</sup> prep)	137	15,5	20,5	128	20,5	19,5	16	
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	247	3,3*	4,7*	105	19,3	4,7	21	

Tableau V-A.1 : Rappel des paramètres texturaux des sels alcalins préparés par voie humide

\* Ces valeurs de volumes poreux nous semblent anormalement faibles compte tenu de la surface spécifique mesurée.

\*\* Ces valeurs de volume poreux nous semblent au contraire anormalement élevées compte tenu de la surface spécifique mesurée.

Plusieurs explications sont envisageables : soit il s'agit d'un effet de durée de traitement thermique, soit ceci est lié à la réaction proprement dite. Dans ce dernier cas, quatre effets peuvent être évoqués :

-Un des produits de réaction peut rester adsorbé dans les pores, ce qui équivaut à un empoisonnement du catalyseur et s'accompagne automatiquement d'un mauvais bilan carbone (ce phénomène pourra être décelé pour au moins deux catalyseurs testés en "courte durée" au C.R.D.E. d'Elf-Atochem).

-Les pores du catalyseur peuvent être bouchés par des produits de décomposition du solide (oxydes) ou par frittage consécutif à l'augmentation locale de température au niveau du grain de catalyseur (la réaction est fortement exothermique).

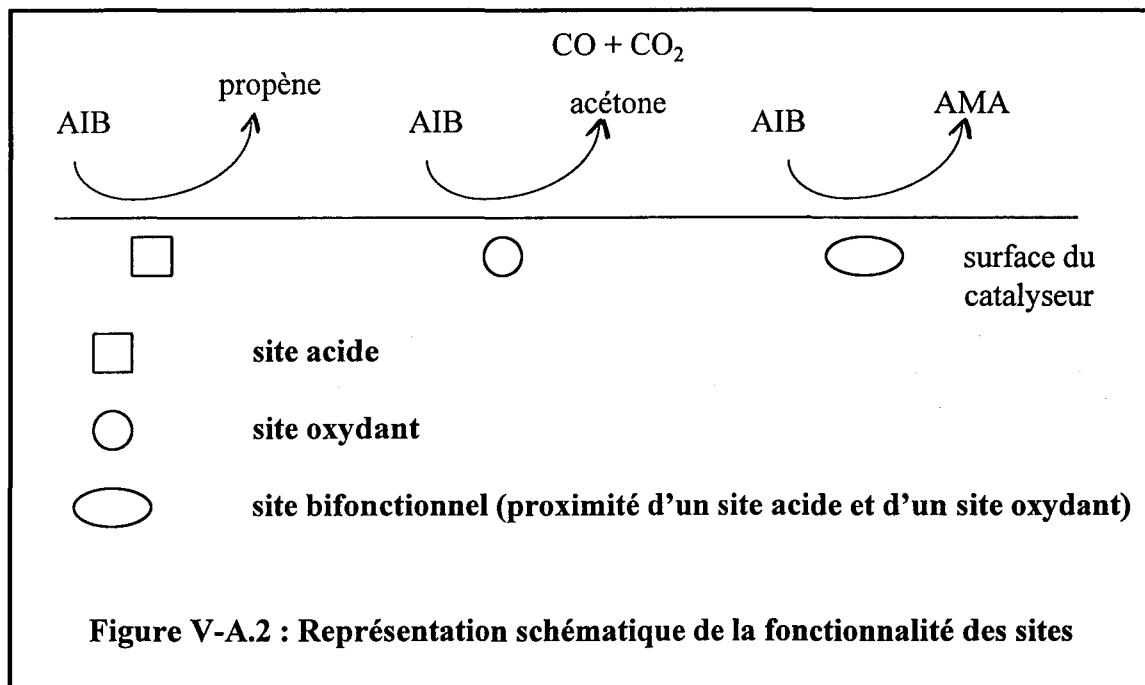
-La formation d'un polyanion réduit, par un phénomène d'oxydo-réduction, moins stable thermiquement peut également entraîner une décomposition du solide et donc un écroulement de la texture.

-Enfin, la vapeur d'eau introduite pendant toute la durée de la réaction peut également favoriser le frittage du solide et donc une modification texturale.

Tous ces effets sont difficilement différenciables, aussi, nous utiliserons comme base de comparaison texturale les mesures d'aires spécifiques, de volume poreux et de distribution de tailles de pores présentées dans le chapitre III et rappelées brièvement ici.

Nous comparerons dans ces deux approches les performances des catalyseurs, c'est à dire leur capacité à transformer l'AIB, leur aptitude à oxyder (mesurée par le rendement en produits d'oxydation CO, CO<sub>2</sub> et acétone), leur propriétés acides (évaluées par le rendement en propène), et le rendement AMA, considéré à part, car il nécessite probablement l'action de sites bifonctionnels (à la fois à caractère acide et oxydant).

Notons que la valeur des rapports  $\frac{\text{oxydation}}{\text{propène}}$  et  $\frac{\text{AMA}}{C}$  reste identique quelle que soit l'approche utilisée, ce qui permet d'attribuer à ces valeurs une signification en terme de fonctionnalité des sites (oxydants, acides, ou les deux à la fois). En revanche, les résultats obtenus dans les deux approches examinés d'un point de vue rendement en valeur absolue renseignent peut-être sur le nombre de sites (accessibilité des sites) (voir figure V-A.2).



## II- RESULTATS

### 1. Supports seuls

#### 1.1. Rappel des caractéristiques texturales

Alors que les supports “voie sèche” sont aporeux ( $S < 1\text{m}^2/\text{g}$ ), les supports “voie humide” sont poreux ( $S$  varie entre  $140$  et  $230\text{ m}^2/\text{g}$ ).

Dans le chapitre III, nous avons indiqué que les textures de ces derniers évoluent avec le traitement thermique en raison d’un phénomène de frittage en deux étapes : une première étape rapide entraîne une polydispersion des tailles de particules (ce phénomène qui n’est pas observé pour le sel de  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) polydisperse au départ est en revanche visible pour l’échantillon  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et surtout pour  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)), puis une deuxième étape lente entraîne la coalescence des particules.

## 1.2. Résultats catalytiques

les résultats sont présentés dans le **tableau V-A.2**, **tableau V-A.3** et le **tableau V-A.4**.

## 1.3. Discussion

Le rapport  $\frac{AMA}{C}$  est voisin de 60% pour les trois supports préparés par voie aqueuse. Il semble donc que leurs proportions de sites bifonctionnels soient équivalentes. Le sel de césium préparé par voie sèche présente en revanche un rapport plus petit indiquant qu'il possède relativement moins de sites bifonctionnels. Le rapport  $\frac{\text{oxydation}}{\text{propène}}$  est proche de 3 à 4 pour les supports préparés par voie aqueuse mettant en évidence un caractère oxydant plus marqué que pour le support voie sèche pour lequel ce rapport est de 1,8. Ainsi, ces comparaisons nous indiquent que la nature chimique des différents sites actifs des catalyseurs et leur proportion relative est équivalente pour les catalyseurs préparés par voie aqueuse au contraire du catalyseur "voie sèche". L'effet de la texture sur la sélectivité en produits de réaction semble ainsi mis en évidence.

En revanche, la comparaison des activités des catalyseurs en terme de conversion d'AIB indique de nettes différences entre ces solides. Dans l'approche "réaction de coeur", comme dans l'approche "réaction de surface", le sel de césium présente l'activité la plus faible, et de loin, devant les sels de potassium. Cet effet ne semble pas lié à la nature chimique des sites (mêmes proportions de sites bifonctionnels et même rapport de sites oxydants / sites acides pour ces trois catalyseurs), mais probablement à leur accessibilité ou à leur nombre.

Alors que le sel de césium est fortement mésoporeux, les sels de potassium sont moins poreux (volume poreux moins important) et plutôt macroporeux. Il semble donc que nous ayons mis en évidence un effet textural net : les solides mésoporeux sont les moins actifs. Ceci est probablement lié à des limitations de l'absorption de la molécule d'AIB dans les mésopores en particulier du fait de la possibilité de compétition au niveau de l'absorption avec les molécules d'eau présentes initialement dans les mésopores.

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) d'AIB transformés	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	$\frac{\text{AMA}}{C} (\%)$	oxydation propène (%)
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ voie sèche	3330	1040	530	1680	50	1,9
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ voie humide	3720	1120	330	2230	60	3,39
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	13040	4300	1150	7450	57	3,74
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	20540	5110	1920	1279	62	2,66

Tableau V-A.2 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : supports dans l'approche d'une réaction de coeur

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ voie humide	19	6	2	11
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	95	32	8	54
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	83	21	8	52

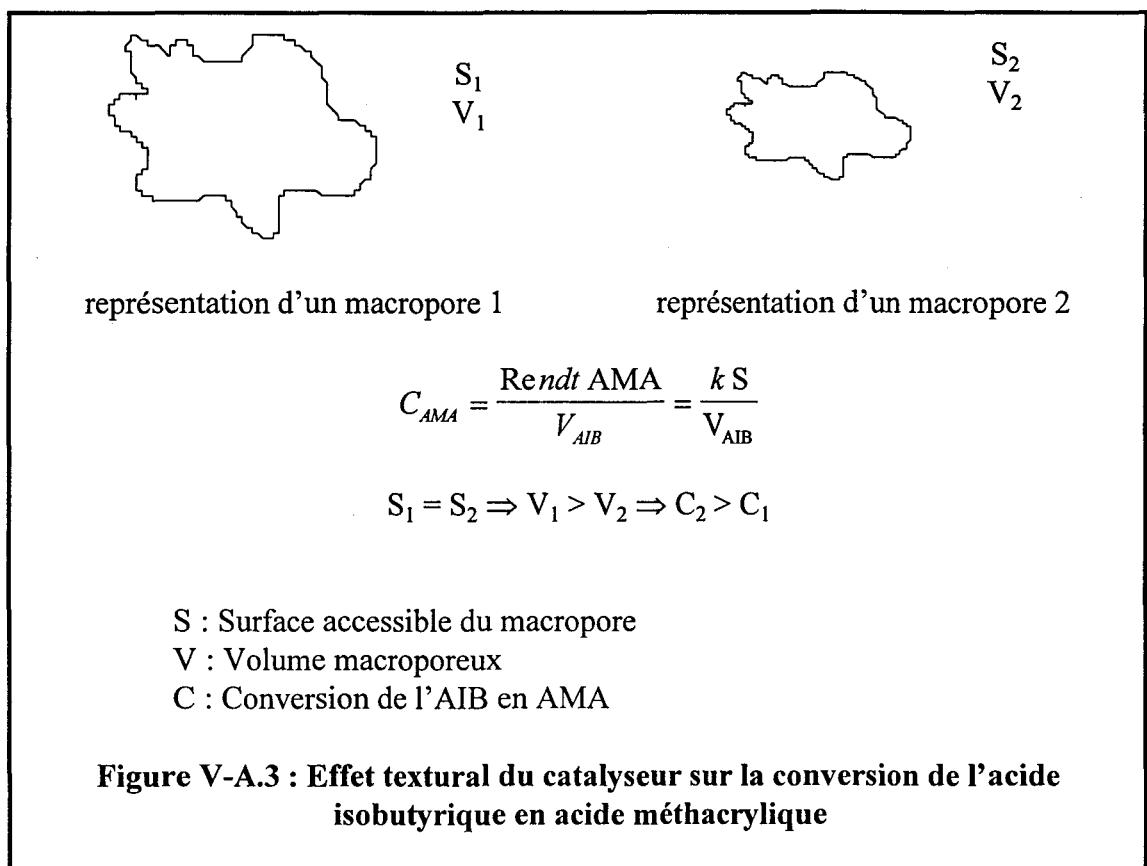
Tableau V-A.3 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : supports dans l'approche d'une réaction de type surface (normalisation avec la surface initiale : 100°C)

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ voie humide	24	7	2	14
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	102	34	9	58
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	196	49	18	122

Tableau V-A.4 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : supports dans l'approche de la réaction de type surface (normalisation avec la surface spécifique après traitement thermique à 330°C)

La comparaison des sels de potassium conduit à des résultats très différents suivant l'approche utilisée. Nous avons choisi de comparer les résultats pour le modèle où la réaction se produirait à la surface des grains. De plus, nous faisons l'hypothèse que le flux réactionnel (la vapeur d'eau en particulier) ne modifie pas la texture du catalyseur par rapport à son état obtenu après traitement thermique à 330°C : les conversions sont dans ce cas normées à la surface spécifique mesurée à 330°C (dans le cas contraire l'effet de l'eau pourrait induire une stabilisation des textures déterminées dans la zone de température de départ de l'eau de cristallisation c'est à dire entre 80°C et 150°C, et il faudrait alors normer les conversions par rapport à la surface spécifique à 100°C).

Avec ces hypothèses, le sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep) apparaît plus actif que le sel de potassium (1<sup>ère</sup> prep). De nouveau un effet textural semble être mis en évidence : des solides macroporeux, le plus actif semble être celui qui présente un volume macroporeux plus faible, c'est à dire des rayons de macropores pas trop grands.



## 2. Sel de cuivre massique et supporté en dix couches sur les trois supports préparés par voie aqueuse

Il est important de rappeler que des différences d'échantillonnages peuvent intervenir sur les résultats présentés dans les tableaux. En effet le sel de cuivre déposé sur le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) n'a pas nécessité de pastillage à la différence des autres catalyseurs, et les copeaux ont simplement été concassés pour obtenir des grains de diamètres  $d$  tel que  $0,63 \text{ mm} < d < 1,25 \text{ mm}$ .

D'autre part, pour l'échantillon de phase active seule (composé massique), l'aire spécifique après traitement thermique à  $330^\circ\text{C}$  n'ayant pas été déterminée, nous avons décidé de renormer la conversion avec la surface déterminée par la mesure d'aire spécifique B.E.T. après dégazage à  $150^\circ\text{C}$  pendant 45mn. Ceci est évidemment contestable. On doit cependant se rappeler que les évolutions texturales des composés massiques ( $H_3PMo_{12}O_{40}$  ou  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ ) sont observées maximales pour des températures voisines des températures d'élimination de l'eau d'hydratation (entre  $80^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ ) comme nous l'avons présenté au chapitre III [3].

### 2.1. Rappel sur les textures des trois catalyseurs supportés en 10 couches

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, dans les trois cas les aires spécifiques ont beaucoup diminué après imprégnation par rapport aux aires mesurées pour les supports seuls. Sur la base de l'examen des clichés de microscopie il pourrait s'agir d'un colmatage des pores des supports lors du dépôt du sel acide, lui-même aporeux. L'évolution de ces aires avec le traitement thermique suit l'évolution des aires des supports correspondants. Ainsi, les phases déposées sur les sels de césum et potassium (1<sup>ère</sup> prep) conservent une aire spécifique d'environ  $15\text{m}^2 / \text{g}$  à  $330^\circ\text{C}$  plus importante que celle du sel massique (d'environ  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ). En revanche, le catalyseur sur sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) ne présente plus d'aire spécifique à  $330^\circ\text{C}$  (destruction de la texture).

## 2.2. Résultats

les résultats sont présentés dans le tableau V-A.5, le tableau V-A.6, et le tableau V-A.7.

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) d'AIB transformés	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	$\frac{\text{AMA}}{C} (\%)$	$\frac{\text{oxydation propène}}{(\%)} (%)$
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PV Mo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> massique	1196	1760	1250	8710	72,8	1,4
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1114	2170	1210	7870	70,6	1,8
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (1ère prep)	1346	2360	1470	9360	69,5	1,6
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	2438	3920	2170	1833	75,2	1,8

Tableau V-A.5 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 10 couches sur les différents supports dans l'approche d'une réaction de coeur

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PV Mo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> massique	1329	195	139	968
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	557	108	61	394
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (1ère prep)	464	81	51	323
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	841	138	75	632

Tableau V-A.6 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 10 couches sur les différents supports dans l'approche d'une réaction de type surface (normalisation avec la surface initiale : 100°C)

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PV}$ $\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ massique	—	—	—	—
$\text{Cu}_{0,5}$ 10 mono / $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	795	156	87	562
$\text{Cu}_{0,5}$ 10 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1 <sup>ère</sup> prep)	841	147	92	585
$\text{Cu}_{0,5}$ 10 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	2438	392	217	1833

**Tableau V-A.7 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 10 couches sur les différents supports dans l'approche d'une réaction de type surface (normalisation avec la surface spécifique après traitement thermique à 330°C)**

### 2.3. Discussion

En terme de bifonctionnalité (comparaison des rapports  $\frac{\text{AMA}}{C}$ ), l'échantillon massique et les deux sels  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) sont équivalents. En revanche, le sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) semble présenter un caractère bifonctionnel plus marqué.

Le caractère oxydant (comparaison des rapports  $\frac{\text{oxydation}}{\text{propène}}$ ) est quasi-équivalent pour tous les échantillons, avec peut-être un caractère un peu plus acide pour le composé massique. Ceci n'est pas surprenant si on considère que ce dernier conserve trois protons de constitution. Le caractère oxydant des sels supportés apparaît globalement moins marqué que celui des supports seuls. A ce stade, il est difficile de distinguer à quelle contribution est due cette évolution de fonctionnalité (augmentation des sites bifonctionnels?, augmentation des sites acides?): s'agit-il d'un effet de support ou est-ce lié à la nature de la phase active seule?

En terme d'activité, dans l'approche de la réaction de cœur comme dans celle d'une réaction en surface des grains (normalisation par rapport à la surface mesurée après traitement d'une heure à 330°C), l'échantillon massique et les échantillons supportés sur  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et

$K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) semblent posséder des quantités de sites actifs comparables, alors que le catalyseur supporté sur le sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep) apparaît presque deux fois plus actif. Ainsi, bien que le dépôt du sel de cuivre à ce taux d'imprégnation s'apparente plutôt à un enrobage des grains du support, ce qui laisserait supposer un comportement analogue au composé massique, une synergie phase active-support semble être décelable pour l'échantillon  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep).

Alors que pour les catalyseurs supportés sur les sels de potassium l'activité reste comparable à celle des supports seuls, dans le cas des catalyseurs supportés sur le sel de césum, l'activité est nettement supérieure à celle du support seul. Dans ce cas, un colmatage des pores du support paraît l'explication la plus logique. En effet, si on considère la texture de ces trois catalyseurs, le support  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  présente un volume macroporeux plus important que celui des deux autres sels. Après dépôt de la phase active, les solides présentent des volumes macroporeux équivalents (cf ANNEXE III-1). Ici encore la différence d'activité entre le support  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  seul et le support  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  enrobé de phase active semble due à une modification de la porosité.

Ainsi, des différents catalyseurs supportés testés, il apparaît que le sel de cuivre déposé sur le sel de potassium reste le plus performant pour la réaction étudiée. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'effet du taux de dépôt de phase active sur ce support. Afin d'étudier l'effet du colmatage mis en évidence et de s'éloigner d'un état proche de celui du sel massique, nous avons testé un échantillon contenant une seule couche de phase active déposée sur le support.

### **3. Effet du taux de dépôt sur $K_3PMo_{12}O_{40}$ (2<sup>ème</sup> prep)**

#### **3.1. Rappel sur les textures**

Après imprégnation, l'aire spécifique des catalyseurs supportés diminue lorsque le taux de dépôt augmente. Son évolution sous traitement thermique entre 100°C et 330°C pendant une heure présente la même allure pour l'échantillon supporté en une monocouche que pour le

support seul : toutefois la brutale variation après 300°C est beaucoup plus importante que celle du support seul. Ceci est peut-être un indice de ségrégation partielle de la phase active dans les macropores à cette température.

*NB : A 330°C, nous ne sommes plus dans le modèle à une monocouche! Toutefois, les aires finales à 330°C étant du même ordre pour les deux échantillons (une et dix couches) ce rapport d'imprégnation reste globalement inchangé.*

### 3.2. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau V-A.8, le tableau V-A.9, et le tableau V-A.10.

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) d'AIB transformés	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	Rendement AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ )	$\frac{\text{AMA}}{C}$ (%)	<i>oxydation propène (%)</i>
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PV}$ $\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ massique	1196	1760	1250	8710	72,8	1,4
$\text{Cu}_{0,5}$ 10 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	2438	3920	2170	1833	75,2	1,8
$\text{Cu}_{0,5}$ 1 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	1776	3550	1180	1229	69,2	3,0
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	2054	5110	1920	1279	62,2	2,7

Tableau V-A.8 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E. des catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) dans l'approche de la réaction de cœur

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PVM <sub>011</sub> O <sub>40</sub> massique	1329	195	139	968
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	841	138	75	632
Cu <sub>0,5</sub> 1 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	131	32	9	90
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	83	21	8	52

Tableau V-A.9 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) dans l'approche de la réaction de type surface (normalisation avec la surface initiale : 100°C)

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement en produits d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PV <sub>Mo11</sub> O <sub>40</sub> massique	—	—	—	—
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	2438	392	217	1833
Cu <sub>0,5</sub> 1 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	807	162	54	559
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	196	49	18	122

Tableau V-A.10 : Résultats des tests catalytiques effectués au C.R.D.E : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) dans l'approche de la réaction de type surface (normalisation avec la surface spécifique après traitement thermique à 330°C)

### **3.3. Discussion**

Le fait marquant est une diminution de la bifonctionnalité du catalyseur de sel de cuivre déposé en une monocouche comparée à celle du catalyseur de sel de cuivre déposé en dix couches, et une augmentation du caractère oxydant (supérieur à celui du support).

Dans l'approche des réactions de coeur, nous constatons que l'activité du catalyseur de sel de cuivre supporté en une monocouche est comparable à celle du support seul et moins forte que celle du catalyseur contenant dix couches de phase active.

Dans l'approche où la réaction a lieu à la surface des grains, les performances décroissent du catalyseur de sel de cuivre déposé en dix couches, une monocouche, et au support seul respectivement. Ceci s'explique probablement par un colmatage incomplet des macropores dans le cas du sel de cuivre déposé en une monocouche (quantité insuffisante de phase active).

L'activité relativement plus faible du sel de cuivre massique par rapport au sel de cuivre supporté paraît surprenante. C'est la raison pour laquelle, nous avons testé à nouveau cette série de catalyseurs à l'U.T.C. en test poudre, afin de mettre en évidence un éventuel effet de mise en forme du catalyseur. En effet, des tests préalablement effectués par E. Blouet [4] en test poudre sur le composé massique donnaient des résultats différents et nous voulions vérifier la reproductibilité des résultats.

## **4. Effet de la mise en forme du catalyseur sur les performances**

Nous avons testés les quatre mêmes lots de catalyseurs en poudre au Laboratoire de Physicochimie et Analyse des Procédés Industriels de l'Université de Technologie de Compiègne. Les conditions de test varient cependant car l'analyse se faisant en ligne, les débits utilisés doivent être plus faibles pour éviter les problèmes de bouchage. C'est pourquoi nous avons choisi de nouveau de renormer les résultats obtenus en  $\text{mmol.h}^{-1}$ , puis  $\text{mmol.h}^{-1}\text{.g}^{-1}$ , et  $\text{mmol.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$ .

#### 4.1. Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau V-A.11, le tableau V-A.12, et le tableau V-A.13.

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ) d'AIB transformés	Rendement d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en produits d'oxydation	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Rendement AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\frac{\text{AMA}}{C} (%)$	$\frac{\text{oxydation}}{\text{propène}} (%)$
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PV Mo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> massique	18630	3970	1700	1297	69,6	2,3
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	2181	4690	2050	1507	69,1	2,3
Cu <sub>0,5</sub> 1 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	1680	4260	830	1171	69,7	5,1
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	1221	3790	780	7630	62,5	4,9

Tableau V-A.11 : Résultats des tests catalytiques effectués en poudre à Compiègne : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) dans l'approche de la réaction de cœur

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) en produits d'oxydation	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PV Mo <sub>11</sub> O <sub>40</sub> massique	2070	440	190	1440
Cu <sub>0,5</sub> 10 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	752	162	71	520
Cu <sub>0,5</sub> 1 mono / K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	123	31	6	86
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2ème prep)	49	15	3	31

Tableau V-A.12 : Résultats des tests catalytiques effectués en poudre à Compiègne : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) dans l'approche de la réaction de type surface (normalisation avec la surface initiale : 100°C)

Catalyseur	Conversion totale ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ AIB transformés)	Rendement d'oxydation ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) en produits d'oxydation	Rendement en propène ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )	Rendement en AMA ( $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PV}$ $\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}$ massique	—	—	—	—
$\text{Cu}_{0,5}$ 10 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2ème prep)	21810	4690	2050	15070
$\text{Cu}_{0,5}$ 1 mono / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2ème prep)	764	193	38	532
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2ème prep)	116	36	7	73

Tableau V-A.13 : Résultats des tests catalytiques effectués en poudre à Compiègne : catalyseurs à base de sel de cuivre supportés en 1 et 10 couches sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2ème prep) dans l'approche de la réaction de type surface (normalisation avec la surface spécifique après traitement thermique à 330°C)

#### 4.2. Discussion

Dans l'approche où l'on considère que toute la masse du catalyseur travaille, nous retrouvons en poudre de bonnes performances pour le sel de cuivre massique. Ainsi, la mise en forme (le pastillage et le concassage) favorise probablement pour ce catalyseur des effets de diffusion interne dans le grain (voir calculs présentés en ANNEXE V-2).

En revanche, le catalyseur supporté présente des résultats du même ordre de grandeur en poudre ou en grains, indiquant qu'il n'est pas ou peu sensible à la mise en forme. Ainsi, le catalyseur de sel de cuivre déposé en dix couches présente un rendement en AMA légèrement supérieur au catalyseur massique mettant en évidence un effet de support favorable à la réaction.

Enfin, en poudre, le support seul convertit moins l'AIB. Afin de comprendre ce phénomène, nous avons effectué des calculs de vitesse linéaire pour voir si nous étions dans un domaine où la diffusion externe peut intervenir. Ces calculs sont présentés en ANNEXE V-3 et il

est probable que dans les conditions de test utilisées - en particulier pour le support testé sur un tube de diamètre plus élevé - la diffusion externe perturbe le fonctionnement du catalyseur.

Dans l'approche où l'on considère que seule la surface du grain travaille, nous retrouvons pour les poudres des résultats analogues à ceux obtenus pour les catalyseurs mis en forme en grains.

Pour conclure, mis à part des écarts explicables par des raisons dynamiques, le test poudre met clairement en évidence la grande analogie de comportement du composé massique et du composé de sel de cuivre déposé en dix couches sur le support. Tous les échantillons présentent un caractère bifonctionnel analogue. En revanche, les échantillons où le support est présent majoritairement présentent un caractère plus oxydant que ceux où la phase active prédomine. La raison doit en être recherchée dans la disponibilité des protons à la surface des catalyseurs. L'échantillon à faible teneur (une monocouche) présentant moins de sites acides de surface que l'échantillon à forte teneur (dix couches) quasi-massique, doit-on penser que l'échantillon une monocouche serait plutôt un solide de type sel mixte cuivre-potassium en surface?

## **5. Comparaison des stabilités du sel de cuivre massique et supporté**

Les sels de cuivre massique et supporté en 10 couches sur le sel de potassium (2ème prep) ont été testés plusieurs jours sur le test poudre du Laboratoire de l'U.T.C. de Compiègne. L'évolution de leurs performances catalytiques est présentée dans le **tableau V-A.14** et le **tableau V-A.15** et illustrée sur la **figure V-A.4** et la **figure V-A.5** où sont représentées la conversion d'AIB (TTG(%)), et la sélectivité des différents produits.

### **Conditions de test :**

poudre diluée 50/50 avec du SiC ( $d=0.125\text{mm}$ )

analyse en ligne effectuée après différentes durées de fonctionnement

2% AIB,  $\text{H}_2\text{O}/\text{AIB} = 2$ ,  $\text{O}_2/\text{AIB} = 2$ ,  $T(\text{°C}) = 320$

bilan à t(h)	TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
		AMA	acétone	CO+CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
2		69.6	14.7	6.6	9.1	0	60	98
17	92.3	71.9	10.6	6.8	10	0.7	66	98
30	94.4	68.3	10.9	9.4	10.9	0.5	64.4	98.5
60	94.9	69.2	10.1	10.2	10.1	0.5	66	99
85	94.6	69.7	10.3	8.6	10.9	0.5	66	99

Tableau V-A.14 : Résultats du sel de cuivre massique en test poudre à Compiègne

bilan à t(h)	TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
		AMA	acétone	CO+CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
17	96.4	69.1	10.2	10.5	9.4	0.8	67	98
30	95.5	68.9	10.2	10	10.1	0.5	66	98
60	93	72.2	9.3	8	10	0.4	67	98.8
85	85.3	63.9	11.5	10.3	13.6	0.7	55	98

Tableau V-A.15 : Résultats du sel de cuivre supporté sur le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) en test poudre à Compiègne

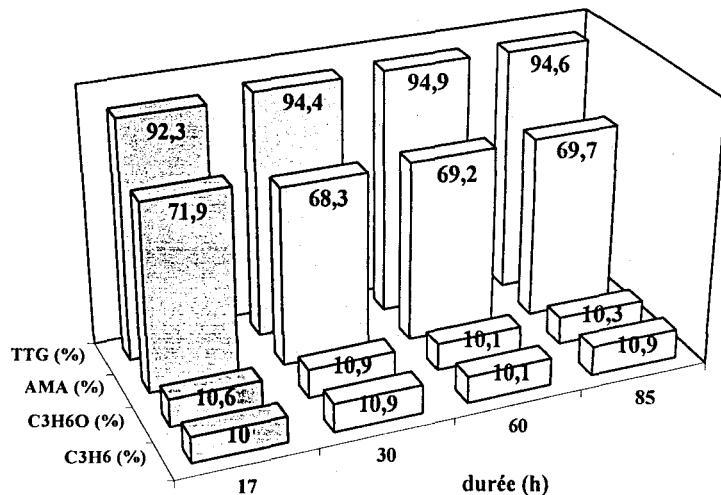
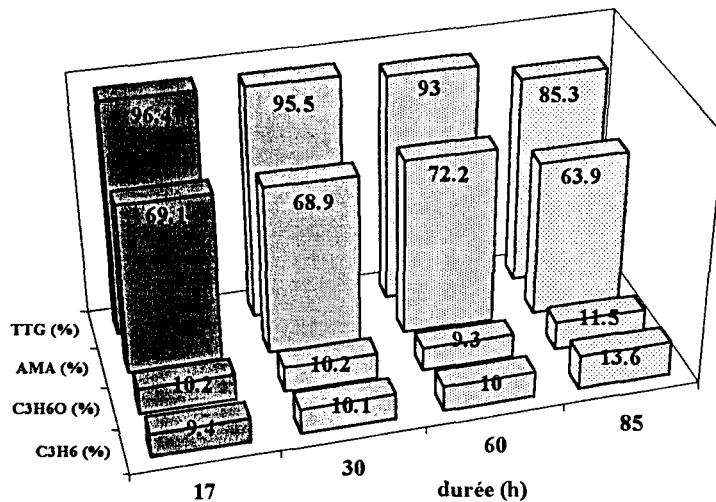


Figure V-A.4 : Evolution des performances en test poudre en fonction du temps de Cu<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> massique



**Figure V-A.5 : Evolution des performances en test poudre en fonction du temps de  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  10 couches /  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide**

Le sel de cuivre déposé sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) présente une activité qui diminue d'environ 10% après 85 heures de fonctionnement, alors que pour la même durée, l'échantillon de sel de cuivre massique ne présente aucune diminution d'activité ou de sélectivité en AMA.

Il semble que l'effet déstabilisant de la grande surface spécifique du support ( $\sim 230\text{m}^2/\text{g}$ ) soit mis en évidence comme ceci a déjà été évoqué pour d'autres supports, par exemple la silice (voir chapitre I partie B-VI et références incluses).

## 6. Effet du temps de contact sur les rendements en produits

Le sel de cuivre supporté en une monocouche sur le sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) a été testé à différents temps de contact sur le test poudre de Compiègne. Les résultats sont présentés dans le tableau V-A.16, et une illustration de l'évolution de la conversion (TTG(%)) et des sélectivités en AMA, acétone et propène en fonction du temps de contact (Tc(s)) est présentée sur la figure V-A.6.

Tc (s)	TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
		AMA	acétone	CO+CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
0.2	79.1	69.7	16.8	8.3	4.9	0.3	55	99.5
0.2	69.6	70.3	14.8	8.1	6.5	0.3	49	99.6
0.4	86.3	72.2	12.1	8.6	6.6	0.5	62	99
0.72	93.3	72.9	11.6	8	6.6	0.9	68	98.9

Tableau V-A.16 : Effet du temps de contact sur les résultats du sel de cuivre supporté en une couche sur le sel de potassium K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep) en test poudre à Compiègne

Rappel des conditions de test :

poudre diluée 50/50 avec du SiC (d=0.125mm)

analyse en ligne effectuée après différentes durées de fonctionnement

2% AIB, H<sub>2</sub>O/AIB = 2, O<sub>2</sub>/AIB = 2, T(°C) = 320

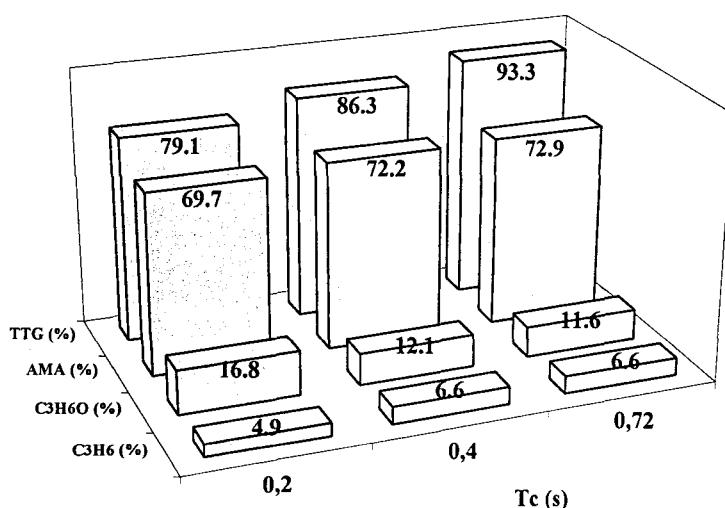


Figure V-A.6 : Comparaison des performances à différents temps de contact de Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> 1 mono / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> voie humide

Nous constatons que le rapport  $\frac{\text{produits d'oxydation}}{\text{propène}}$  diminue lorsque le temps de contact

augmente (voir tableau V-A.17).

Tc(s)	0,2	0,4	0,72
<u>produits d'oxydation</u>	3,57	3,21	3,11
<u>propène</u>			

Tableau V-A.17

Il s'agit probablement d'un effet de cinétique, c'est à dire une variation des vitesses des réactions d'oxydation ou acido-basique. De plus, il devient possible de comparer à isoconversion les résultats catalytiques des catalyseurs supportés en une et dix couches sur le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep). Ces résultats sont présentés sur la figure V-A.7.

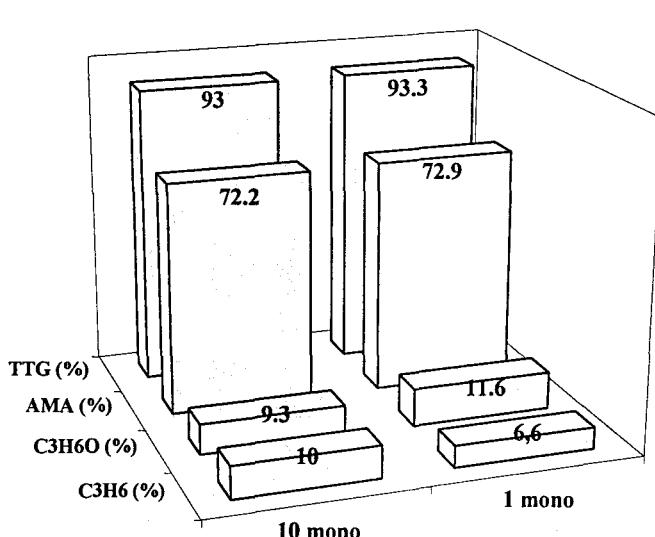


Figure V-A.7 : Comparaison des performances en test poudre des catalyseurs supportés en 1 et 10 couches sur  $K_3PMo_{12}O_{40}$  voie humide à isoconversion

Nous constatons qu'à isoconversion, le nombre de sites bifonctionnels est analogue pour ces deux solides. En revanche, l'échantillon déposé en une monocouche présente un caractère oxydant plus marqué que l'échantillon déposé en dix couches sur le même support (voir tableau V-A.18).

	1 monocouche	10 couches
<u>produits d'oxydation</u>	3,11	1,77
<u>propène</u>		

Tableau V-A.18

## B - CARACTERISATIONS APRES DECHARGEMENT DES CATALYSEURS

### INTRODUCTION

Afin de mieux comprendre le mode d'action du catalyseur pendant le test catalytique, nous avons tenté de caractériser son état après décharge du réacteur. Pour déceler d'éventuelles évolutions nous comparons pour les solides avant et après test : la composition chimique globale au moyen de l'analyse élémentaire, la composition de surface par X.P.S., l'état d'oxydation des métaux Cu, V, Mo par R.P.E. et X.P.S., la formation de produits de décomposition par I.R., les évolutions texturales par la mesure d'aire spécifique.

Dans un premier temps nous présenterons les caractérisations des catalyseurs de sel de cuivre massique et supportés sur le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) ainsi que deux catalyseurs préparés au C.R.D.E. : un sel mixte de cuivre-ammonium  $Cu_{0,5}(NH_4)_3PVMo_{11}O_{40}$  (221 HPA), et un sel mixte d'ammonium-césium dopé au cuivre et au vanadium  $Cu_{0,5}VCs_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$  (271 HPA), reconnus comme performants pour la réaction catalytique en test courte durée de vie. Cette dernière formulation fournie par le C.R.D.E. exprime simplement les rapports atomiques introduits pour les différents éléments. Il est clair que, dans ce cas et pour respecter les charges, le vanadium doit se trouver sous forme d'un oxoanion. Dans un deuxième temps, nous analyserons un catalyseur qui a subi un test durée de vie et qui a été déchargé au bout de huit mois de fonctionnement.

### I- EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE OU DE SURFACE DU CATALYSEUR

#### 1. Composition chimique globale

L'analyse élémentaire des échantillons a été effectuée au Département Analyse Élémentaire du C.N.R.S. à Vernaison. Les éléments métalliques Cu, V, Mo, P, Cs, K ont été

dosés à l'aide d'une torche à plasma ICPAES. De plus, dans les catalyseurs contenant du sel de cuivre, nous avons également estimé les traces de baryum qui proviennent de la méthode de préparation décrite dans le chapitre II.

Pour faciliter, par la suite, la comparaison des résultats de composition globale et de surface, nous présenterons les résultats sous forme de rapport atomique  $\frac{\text{Elément}}{\text{Mo}}$ . Les résultats sont présentés dans le tableau V-B.1, le tableau V-B.2, et le tableau V-B.3 où figurent à la fois les valeurs expérimentales avant et après test et les valeurs théoriques déduites de la formule littérale supposée du catalyseur.

Echantillon	Analyse élémentaire	nBa/nMo (ppm)	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nK/nMo
support (42)	Après test	—	—	0,090	—	0,260
	Avant test	—	—	0,094	—	0,223
	valeur théorique	—	—	0,083	—	0,25
1 mono	Après test		0,019	0,099	0,038	0,143
	Avant test	0,0001	0,018	0,096	0,035	0,138
	valeur théorique	—	0,017	0,085	0,035	0,152
10 mono	Après test		0,041	0,103	0,079	0,032
	Avant test	0,0003	0,040	0,104	0,081	0,031
	valeur théorique	—	0,037	0,088	0,127	0,034
massique (44)	Après test		0,046	0,108	0,089	—
	Avant test		0,046	0,103	0,088	—
	valeur théorique		0,045	0,091	0,091	—

Tableau V-B.1 : Analyse élémentaire avant et après test du sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

Echantillon	Analyse élémentaire	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nCs/nMo
271 HPA	Après test	0,030	0,108	0,062	0,14
	Avant test	0,029	0,099	0,060	0,13
	valeur théorique	0,042	0,083	0,083	0,083
221 HPA	Avant test	0,044	0,111	0,087	—
	valeur théorique	0,045	0,091	0,091	—

**Tableau V-B.2 : Analyse élémentaire avant et après test des sels de cuivre-ammonium préparés au CRDE**

221 HPA :  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$

271 HPA :  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$

Echantillon	Analyse élémentaire	nCu/nMo	nP/nMo	nV/nMo	nSi/nMo
245 HPA pastillé	Après test 8 mois	0,059	0,133	0,130	4,919
	Avant test	0,053	0,118	0,102	—
245 HPA poudre	Après test	0,050	0,105	0,098	1,298
	Avant test	0,050	0,105	0,100	1,947
	valeur théorique	0,041	0,091	0,091	0,112

**Tableau V-B.3 : Analyse élémentaire avant et après test durée de vie du sel de cuivre supporté sur silice préparé au CRDE**

### 1.1. Avant test catalytique

Nous constatons que pour les catalyseurs massiques préparés au laboratoire, c'est à dire le sel de cuivre, le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), et les échantillons de sel de cuivre supportés, les écarts à la stoechiométrie cherchée sont peu importants. Le phosphore est légèrement sur-stoechiométrique. Ceci signifie que les synthèses ont conduit à des compositions correctes et que la méthode d'analyse utilisée est fiable.

En revanche, un des sels préparés au C.R.D.E. ( le catalyseur industriel 221 HPA) présente de gros écarts de stoechiométrie par rapport à la formule littérale annoncée.

Ainsi ces valeurs sont importantes pour évaluer ensuite les différences entre la composition globale et de surface pour chaque échantillon.

### **1.2. Après test catalytique**

La comparaison des compositions globales avant et après test courte durée montre qu'il y a peu de changement dans la composition globale des solides, ce qui indique l'absence de perte de masse du catalyseur. En revanche, dans le cas du sel de cuivre supporté sur silice

et déchargé après huit mois de test, tous les rapports  $\frac{\text{Elément}}{\text{Mo}}$  évoluent dans le même sens (augmentation); ceci signifie probablement qu'une partie du molybdène est éliminé au cours

du test, mais pas seulement. En effet, si les rapports  $\frac{\text{Cu}}{\text{Mo}}$  et  $\frac{\text{P}}{\text{Mo}}$  évoluent similairement

(environ 12% d'augmentation), curieusement le rapport  $\frac{V}{\text{Mo}}$  évolue un peu plus.

Une perte de molybdène a déjà été signalée dans la littérature pour les réactions d'oxydés hydrogénéation sur des hétéropolyanions, et on admet qu'il se forme des espèces oxomolybdiques réduites  $\text{MoO}_x$  volatiles au cours de la réaction [5].

## **2. Composition chimique de surface**

L'utilisation de la technique X.P.S. nous permet d'obtenir pour chaque élément une analyse qualitative et quantitative pour une épaisseur de solide analysée d'environ 70 Å. La comparaison des résultats obtenus par cette technique d'analyse à ceux obtenus par l'analyse élémentaire nous donne une information sur la répartition spatiale des éléments. Cette

technique est présentée dans l'ANNEXE III-2 ainsi que l'ensemble des résultats obtenus. Nous ne reprendrons ici que les points essentiels présentés dans le tableau V-B.4, le tableau V-B.5, et le tableau V-B.6.

### 2.1. Sel de cuivre, massique ou supporté, en test "courte durée"

composé		nCu/nMo		nP/nMo		nV/nMo		nK/nMo	
		globale	surface	global e	surface	globale	surface	globale	surface
support (2 <sup>ème</sup> prep)	Après test	—	—	0,090	0,11	—	—	0,260	0,23
	Avant test	—	—	0,094	0,10	—	—	0,223	0,27
	valeur théorique	—	—	0,083	—	—	—	0,25	—
1 mono	Après test	0,019	0,022	0,099	0,15	0,038	0,044	0,143	0,10
	Avant test	0,018	0,018	0,096	0,12	0,035	0,050	0,138	0,11
10 mono	Après test	0,041	0,035	0,103	0,15	0,079	0,06	0,032	0,032
	Avant test	0,040	0,019	0,104	0,15	0,081	0,06	0,031	0,031
massique (44)	Après test	0,046	0,059	0,108	0,15	0,089	0,06	—	—
	Avant test	0,046	0,016	0,103	0,14	0,088	0,06	—	—
	valeur théorique	0,045		0,091		0,091		—	

Tableau V-B.4 : Analyse globale et de surface (XPS) avant et après test du sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

#### 2.1.1. Avant test catalytique

Pour le support sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep) seul, nous constatons que la composition de surface est quasi-identique à la composition globale : seul l'élément potassium est légèrement excédentaire en surface.

Pour le sel de cuivre massique, la composition de surface est déficiente en regard de la composition globale pour le cuivre et le vanadium. L'effet est très marqué pour le cuivre où la composition de surface est très inférieure à la composition globale. En revanche, la composition de surface en phosphore est très excédentaire par rapport à la composition globale.

Pour le sel de cuivre déposé en dix couches sur le support sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep) nous observons également un déficit de cuivre en surface. Tout se passe comme si lors de la mise en forme de l'échantillon une partie du cuivre était localisée à l'intérieur des grains analysés. La même observation peut-être faite pour le vanadium. Le potassium n'est pas détecté en X.P.S., ce qui est en accord avec une surface entièrement recouverte par la phase active (voir également le chapitre III).

Pour le sel de cuivre déposé en une monocouche sur le sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep), le potassium est détecté par analyse X.P.S. mais en quantité moins forte que la composition globale : le sel de cuivre recouvre bien une partie du support.

*Comment expliquer un tel déficit de cuivre à la surface des catalyseurs de sel de cuivre massique ou supporté en dix couches sur le sel de potassium (2<sup>ème</sup> prep)?*

Pour le sel de cuivre supporté, une ségrégation de cuivre, sous forme de cluster o xo, dans les macropores lors de l'imprégnation, accompagnée de la ségrégation de phases oxovanadiques issues de la décomposition partielle de la phase active semble probable.

Pour le composé massique, le phénomène est plus complexe et il faut admettre que le solide amorphe obtenu après lyophilisation est en réalité un mélange de phases, devenues plus ou moins macroporeuses après dessication et traitement thermique où des espèces de type CuO et vanadomolybdiques sont piégées.

On doit aussi considérer que pour ces solides la composition de surface est fortement enrichie en phosphate, seul 50% de la phase initiale étant conservée dans cette couche analysée (qui correspond à environ 7 couches de polyanion).

### 2.1.2. Après test catalytique

La comparaison des compositions de surface avant et après test nous indique que pour les éléments P, V, K, il y a peu d'évolution. En revanche, la composition de surface en cuivre qui était très inférieure avant test à la valeur globale pour le sel de cuivre massique ou supporté en dix couches augmente fortement après test et dépasse même la valeur théorique pour le sel massique. Il y a ségrégation du cuivre dans la couche analysée. L'effet est maximum pour le composé massique, important pour le sel de cuivre supporté en dix couches et quasiment nul pour le sel de cuivre supporté en une monocouche.

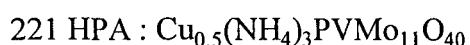
Ceci peut traduire la forte évolution texturale des solides à la température de réaction (330°C) vers une structure macroporeuse ouverte où les sites actifs apparaissent en surface (Cu<sup>2+</sup> et Mo<sup>6+</sup>?). Cet effet quasi nul pour le sel de cuivre déposé en une monocouche traduit peut être seulement le fait que la quantité de phase active déposée est suffisamment faible pour rester entièrement localisée dans le volume d'analyse.

### 2.2. Sels préparés au C.R.D.E.

composé		nCu/nMo		nP/nMo		nV/nMo		nCs/nMo	
		globale	surface	globale	surface	globale	surface	globale	surface
271 HPA	Après test	0,030	0,046	0,108	0,100	0,062	0,190	0,14	0,013
	Avant test	0,029	0,024	0,099	0,100	0,060	0,070	0,13	0,018
	valeur théorique	0,042		0,083		0,083		0,083	
221 HPA	Avant test	0,044	0,063	0,111	0,12	0,087	0,090	—	—
	valeur théorique	0,045		0,091		0,091		—	

Tableau V-B.5 : Analyse globale et de surface (XPS) avant et après test des sels de cuivre-ammonium préparés au CRDE

Rappel des formules annoncée des deux catalyseurs industriels :



### **2.2.1. Avant test catalytique**

Pour le sel mixte de cuivre - ammonium  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA), la composition de surface est identique à la composition globale pour le phosphore et le vanadium et supérieure à celle-ci pour le cuivre. Pour le sel mixte d'ammonium-césium dopé au cuivre et au vanadium dont la formule littérale supposée est  $\text{Cu}_{0,5}\text{V}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA), la composition de surface correspond à la composition globale pour le cuivre et le phosphore, est légèrement supérieure à celle-ci pour le vanadium, et est très déficiente pour le césium.

Les deux solides présentent, à composition en phosphore et molybdène voisine, des compositions en cuivre et vanadium très différentes. Le sel 271 HPA apparaît en surface plutôt comme un sel de vanadyle de l'ion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  alors que le sel 221 HPA apparaît plutôt comme un sel de cuivre de l'ion  $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$  ou mieux un sel de cuivre de type  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{16}\text{V}_2\text{O}_{40}$ . Nous verrons plus loin qu'il doit sans doute être plutôt considéré comme un mélange de sels d'ammonium d'espèces types Keggin  $\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{40}\text{H}_2^{6-}$ ,  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  et  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ .

### **2.2.2. Après test catalytique**

Pour le sel mixte cuivre-ammonium-césium (271 HPA) les compositions de surface du phosphore et du césium ne varient pas ou peu alors qu'elles augmentent pour le cuivre et pour le vanadium, atteignant le triple de la composition globale pour ce dernier. Ceci pourrait confirmer l'existence d'espèces hétéropolyanioniques riches en vanadium de type  $\text{CuP}_2\text{Mo}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}\text{Cs}_{0,2}(\text{NH}_4)_{6,8}$ , en surface des phases actives de catalyseur lorsqu'il est en régime. On peut noter également que ce comportement pour le cuivre et le vanadium est à rapprocher de celui observé par E. Blouet sur  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé sur  $\text{SiO}_2$  (AMV 166) après 9 mois de test durée de vie et désactivation partielle.

### 2.3. Sels de cuivre déposés sur silice en test de “durée de vie”

composé		nCu/nMo		nP/nMo		nV/nMo		nSi/nMo	
		globale	surface	globale	surface	globale	surface	globale	surface
245 HPA pastilles	Après test	0,059	0,07	0,133	0,19	0,130	0,170	4,919	0,6
	Avant test	0,053	0,03	0,118	0,11	0,102	0,090		0,5
245 HPA poudre	Après test	0,050	0,03	0,105	0,090	0,098	0,100	1,298	0,75
	Avant test	0,050	0,03	0,105	0,11	0,100	0,080	1,947	0,50
	valeur théorique	0,045		0,09		0,09			

Tableau V-B.6 : Analyse élémentaire avant et après test du sel de cuivre supporté sur silice préparé au CRDE (test courte durée pour la poudre et test durée de vie de 8 mois pour les pastilles)

#### 2.3.1. Avant test catalytique

La comparaison des compositions du sel de cuivre déposé à 30% en masse sur de la silice (245 HPA) en poudre et en pastilles indique qu'il y a peu d'évolution au cours de la mise en forme des pastilles. Les valeurs obtenues sont très proches de celles de la composition théorique, ce qui confirme bien le dépôt superficiel de la phase active sur le support (enrobage).

#### 2.3.2. Après test catalytique

Après test courte durée, la poudre ne présente aucune modification dans la composition globale ou de surface.

En revanche, pour l'échantillon pastillé déchargé après huit mois de travail, l'augmentation des rapports atomiques  $\frac{\text{Elément}}{\text{Mo}}$  pour chaque élément, à la fois en composition globale et de surface, indique probablement un départ de molybdène qui pourrait se faire sous forme d'oxydes de molybdène volatils [5]. Dans ce dernier cas, la composition

de surface après huit mois de test s'apparente à celle qui serait obtenue pour une formulation globale en éléments métalliques de type  $\text{Cu}_{0.8}\text{P}_2\text{Mo}_{11}\text{V}_2$ , soit une perte de presque 50% du molybdène présent en surface.

Ces résultats doivent à nouveau être comparés à ceux obtenus par E. Blouet sur un sel de cuivre déposé sur silice après neuf mois de travail (AMV 166) [4]. Si l'augmentation des rapports atomiques  $\frac{\text{Elément}}{\text{Mo}}$  est de nouveau observée, mettant en évidence un départ de molybdène, l'augmentation de la composition de surface en cuivre est beaucoup plus forte pour ce dernier échantillon (AMV 166). Ainsi, les catalyseurs n'ont pas évolué de la même façon au niveau composition chimique de surface en cuivre après huit mois de travail. Ceci confirme la différence de nature chimique de ces solides, à composition massique constante, comme le suggère leur différence de comportement en réactivité. On saisit bien là la grande difficulté d'élaboration de ces solides malgré l'utilisation d'un mode opératoire apparemment objectif.

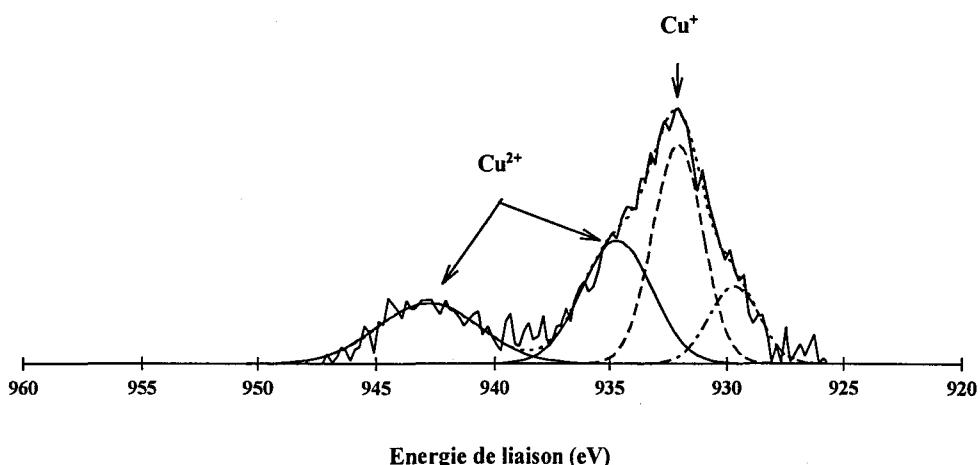
## **II- ETAT D'OXYDATION DU CUIVRE**

### **1. Présentation**

Outre les informations quantitatives, l'X.P.S. permet également pour chaque élément analysé de déterminer son état d'oxydation à l'aide de la position en énergie des pics et de leur forme. Lorsque l'élément est présent à plusieurs états d'oxydation, l'intégration des pics après décomposition permet d'estimer les quantités de l'élément dans ses différents états.

Les énergies de liaison des différents éléments sont estimées à partir de l'état 1s de l'oxygène pris comme référence : état 3d pour Mo, 2p pour P, 3d pour Cs, 2p pour V, 2p pour Cu (voir ANNEXE V-5). Notons de suite que des interférences gênantes se produisent entre les pics de certains éléments ce qui rend difficile certaines attributions.

Le cuivre dont l'état d'oxydation reste controversé pour ces catalyseurs présente un signal complexe en général analysé comme la contribution de deux pics principaux (aux environs de 935 eV et 932,5 eV) et d'un pic satellite (aux environs de 942 eV) souvent double. Une telle structure présentée qualitativement **figure V-B.1** est habituellement considérée comme caractéristique de la présence de cuivre à l'état d'oxydation (II) (signal à 935 eV et satellite) et de cuivre à l'état d'oxydation (I) ou (0) (cuivre métal) (signal à 932,5 eV).



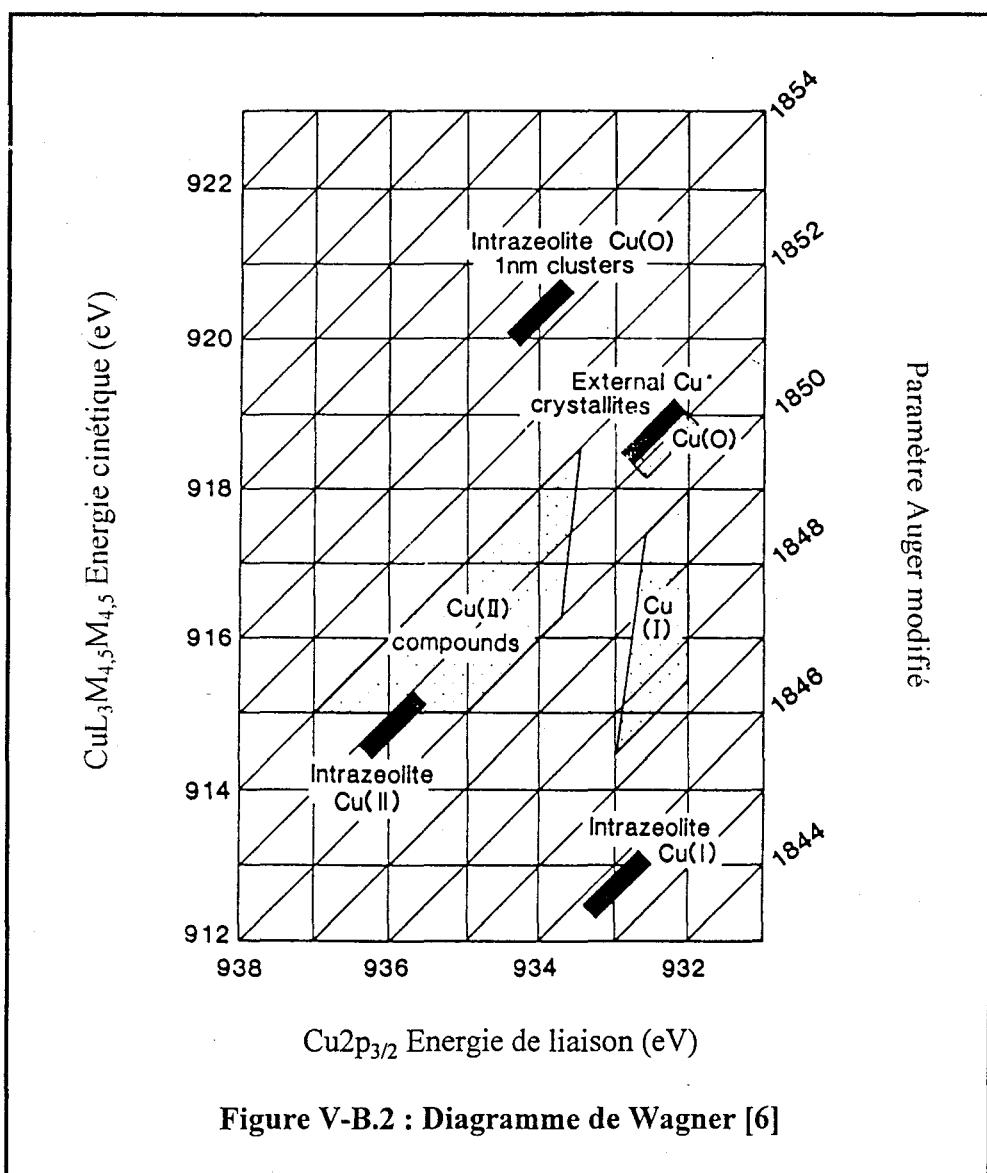
**Figure V-B.1 : Spectre X.P.S. expérimental et simulé du Cu 2p de  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  1O monocouches /  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)**

Ces positions dépendent fortement de la nature des ligands auxquels l'ion est lié et de la symétrie du site ce qui complique les interprétations. Toutefois, l'analyse des "électrons Auger" permet dans certains cas de discriminer les états d'oxydation [6]. Ainsi, dans le cas du signal à 932 eV, l'analyse Auger permet sans ambiguïté d'attribuer ce signal à une espèce  $\text{Cu}^+$  (le signal Auger du cuivre métal étant rencontré à 918,5 eV et celui de  $\text{Cu}^+$  à 916 eV).

On peut faire de même pour le signal de  $\text{Cu}^{2+}$  (identifiable par son satellite). Le spectre Auger fournit une énergie de liaison, qui nous permet de calculer un paramètre Auger modifié appelé  $\alpha$ , grâce auquel, à l'aide du diagramme de Wagner [6], nous pouvons identifier les

types de cuivre présents dans l'échantillon (voir **figure V-B.2**). Ce paramètre  $\alpha$  est calculé à partir des données spectrales :

$$\alpha = h\nu - E_{\text{C}_{\text{XPS}}} + E_{\text{AUGER}}$$



**Figure V-B.2 : Diagramme de Wagner [6]**

Dans le cas de l'échantillon de sel de cuivre déposé en 10 couches sur le support  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep), pour le signal supposé attribuable à un cuivre (II),

$$\alpha = 1486,6 - 548,4 + 912,8 = 1851$$

L'utilisation du diagramme de Wagner nous permet de confirmer qu'il s'agit de cuivre (II) en environnement oxo.

*Remarque : Une telle analyse Auger n'est possible que pour des échantillons n'évoluant pas sous le faisceau X. Pour les autres échantillons de la série (massique et supporté en une monocouche) une même attribution pour des signaux de même énergie de liaison a été effectuée.*

L'élucidation de la nature du ligand et du degré d'oxydation du cuivre permet par examen de la position des pics en énergie et du rapport d'intensité  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  de formuler des hypothèses sur le type de coordinence du cuivre [6, 7, 8]. Par exemple on rencontre habituellement les composés de cuivre (II) tétraoxo vers  $935,3 \pm 0,2$  eV et les composés de cuivre (II) oxo en symétrie octaédrique vers  $934,0 \pm 0,2$  eV. De même, les espèces oxo de type tétraédriques de cuivre (I) sont signalées vers  $932,7 \pm 0,2$  eV.

En ce qui concerne les rapports  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  le cuivre tétraoxo en symétrie tétraédrique se situe plutôt vers un rapport voisin de 1-1,2, alors que l'abaissement de symétrie par déformation peut amener ce rapport vers 0,8-0,9.

Pour les espèces octaédriques, ce rapport est souvent observé vers 0,5.

Par ailleurs la présence de groupes hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) ou aquo ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dans la sphère de coordination des espèces Cu(II) se manifeste par un élargissement important du signal satellite, qui peut aller jusqu'à la disparition du deuxième pic constitutif de ce satellite.

Signalons enfin qu'un quatrième pic souvent attribué à un effet de charge électrique (charge de surface mal compensée au niveau de la mesure) peut être observé. Cependant, cet effet doit alors se manifester sur tous les signaux XPS, y compris ceux des autres éléments (Mo par exemple). Dans notre cas, un quatrième signal est parfois observé très déplacé par rapport au signal de cuivre (I). Ce signal ne se manifestant que sur le spectre des espèces Cu ne peut être interprété comme un effet de charge et n'a pu être attribué.

## 2. Résultats

Avec ces hypothèses, pour tous les catalyseurs étudiés, nous déduisons que le cuivre est présent sous la forme Cu(I) et Cu(II) dès l'origine. Etant donné que le faisceau de photoélectrons est réducteur, nous utilisons pour décomposer les spectres, et lorsque l'évolution n'est pas trop rapide, les premiers balayages effectués. Nous déterminons ainsi la proportion de cuivre I et de cuivre II, mais également pour ce dernier le rapport d'intensité  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  qui est un indicateur supplémentaire à l'énergie de liaison pour préciser l'environnement de l'élément (voir le tableau V-B.7, le tableau V-B.8, et le tableau V-B.9, ainsi que la figure V-B.3, la figure V-B.4, et la figure V-B.5).

### 2.1. Sel de cuivre massique ou supporté sur $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2<sup>ème</sup> prep)

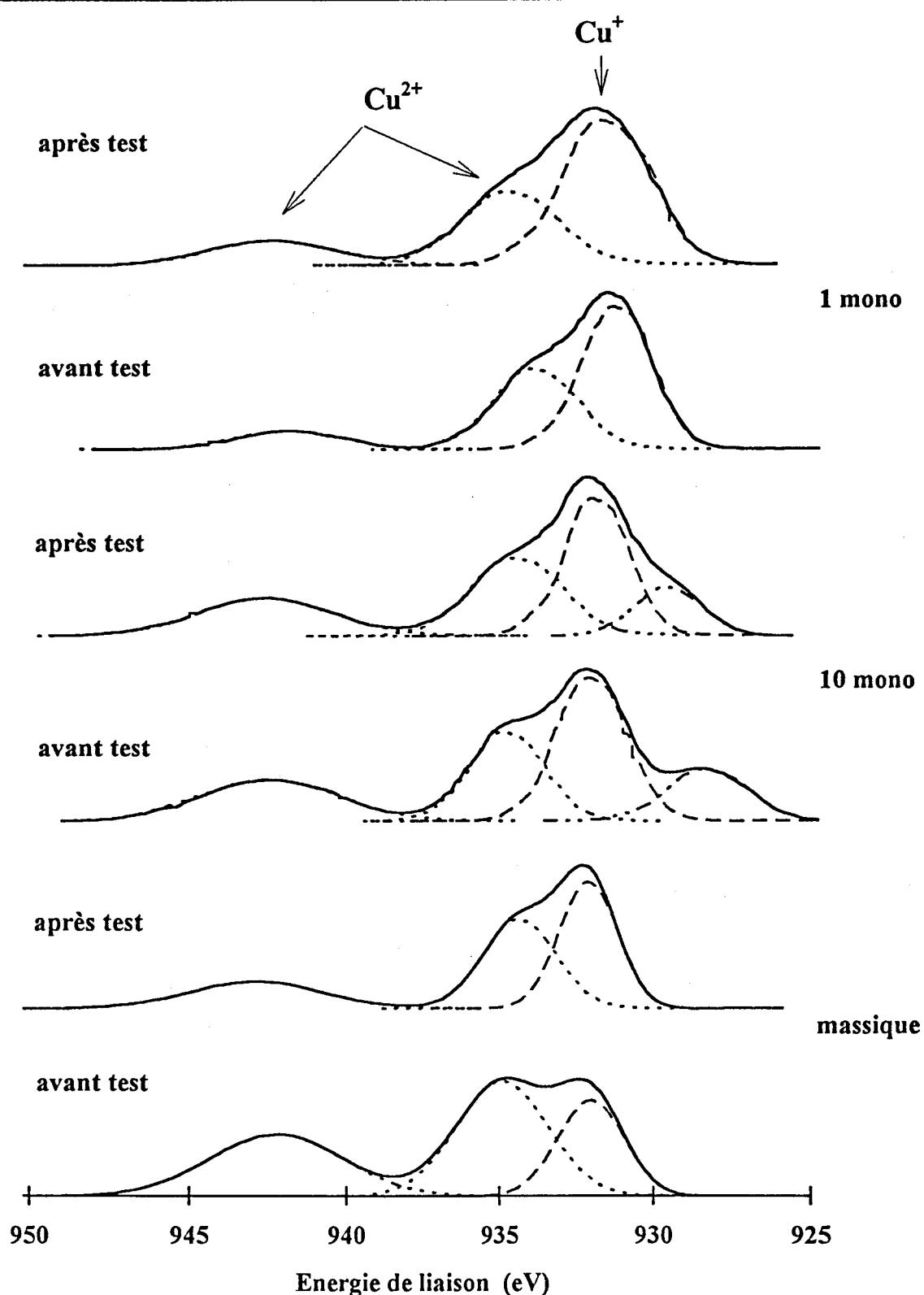
#### 2.1.1. Sel de cuivre massique

##### 2.1.1.1. Avant test catalytique

Le sel de cuivre massique présente, en surface, du cuivre majoritairement sous forme Cu(II) (~75%). Son énergie de liaison et le rapport d'intensité  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  proche de 0,8 suggèrent qu'il pourrait être en environnement tétraédrique déformé [7, 8]. L'ion Cu(I) en revanche est assez abaissé en énergie dans le sens d'un cuivre (I) octaédrique [7, 8]. Ce dernier résultat est assez surprenant car il est peu courant de rencontrer le cuivre (I) en environnement oxo dans un tel état de symétrie.

##### 2.1.1.2. Après test catalytique

Le rapport d'intensité  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  diminue de 0,8 à 0,5. Le cuivre (II) serait donc dans un environnement plus distordu se rapprochant d'une coordinence octaédrique. D'autre



**Figure V-B.3 :** Spectres XPS du cuivre avant et après test de  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (44) massique et supporté sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $2^{\text{ème}}$  prep) voie humide

Echantillon		cuivre			L.M.H. eV	$\Delta E_{\text{I}}$ $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$	Isat/Ipp	nCu/nMo exp	nCu/nMo analyse élémentaire
			%	El(eV)					
1 mono	Après test	$\text{Cu}^{2+}$	44	934,9	3,7	3,1	0,44	0,022	0,019
		$\text{Cu}^+$	56	931,8	3,4				
	Avant test	$\text{Cu}^{2+}$	47	934,0	3,2	2,6	0,29	0,018	0,018
		$\text{Cu}^+$	53	931,4	2,7				
10 mono	Après test	$\text{Cu}^{2+}$	50	934,7	3,5	2,6	0,72	0,035	0,041
		$\text{Cu}^+$	37	932,1	2,5				
	Avant test	$\text{Cu}^{2+}$	47	935,0	2,9	2,8	0,84	0,019	0,040
		$\text{Cu}^+$	38	932,2	2,7				
massique	Après test	$\text{Cu}^{2+}$	58	934,4	2,8	2,3	0,54	0,059	0,046
		$\text{Cu}^+$	42	932,1	2,2				
	Avant test	$\text{Cu}^{2+}$	75	934,9	3,5	2,9	0,76	0,016	0,046
		$\text{Cu}^+$	25	932,0	2,5				

Tableau V-B.7 : Résultats des simulations des spectres XPS du cuivre pour le sel de cuivre massique et supporté en 10 couches sur le sel alcalin d'hétéropolyanion  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

L.M.H. : largeur à mi-hauteur (indice de cristallinité)

$\Delta E_{\text{I}}(\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+})$  : écart d'énergie de liaison entre le cuivre  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$

Isat/Ipp : rapport d'intensité du pic satellite sur le pic principal

part, la proportion de cuivre (I) a augmenté. Les deux états d’oxydation sont alors dans des proportions équivalentes confirmant l’intervention des sites Cu<sup>2+</sup> dans le processus redox. L’évolution de symétrie des sites Cu<sup>2+</sup> entre les solides avant et après test pourrait s’expliquer par la présence d’espèces hydroxylées en plus grand nombre, issues de l’eau de réaction, dans la sphère de coordination du cuivre. Ceci semble confirmé par l’élargissement du pic satellite après test.

### **2.1.2. Sel de cuivre supporté sur K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep)**

#### **2.1.2.1. Avant test catalytique**

Lorsque le sel de cuivre est déposé sur le sel de potassium, que ce soit en une monocouche ou dix couches, la proportion de cuivre (I) détectée avant test augmente de 50% par rapport à celle détectée dans l’échantillon massique. Le cuivre (II) semble toujours dans un environnement de type tétraèdrique déformé pour le catalyseur déposé en 10 couches, plutôt de type octaèdrique pour le catalyseur déposé en une monocouche. Le cuivre (I) semble dans les deux cas dans un environnement octaèdrique. Dans le cas du catalyseur déposé en 10 couches, une espèce de cuivre apparaît à une énergie de liaison plus basse (930 eV) que celle habituellement obtenue pour les espèces Cu(I) ou Cu(0).

#### **2.1.2.2. Après test catalytique**

Après test catalytique, les espèces Cu(I) et Cu(II) sont observées dans des proportions analogues, avec des caractéristiques voisines de celles du catalyseur massique.

En résumé, les faits marquants pour ces échantillons sont :

- La présence de cuivre (I) en quantité importante dès la préparation et ceci d’autant plus que la quantité déposée est faible. Faut-il y voir un phénomène redox lors de l’imprégnation en présence d’acetonitrile avec solvatation partielle des espèces cuivre (I) par le solvant?

- La coordinence, inhabituelle pour les polyoxométallates du cuivre (I) et du cuivre (II) si on accepte un environnement oxo.

- La faible évolution des rapports  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$  après test dans le cas des échantillons supportés, indice, soit d'une moins forte participation des espèces  $\text{Cu}^{2+}$  au mécanisme redox dans ce cas, soit d'un état stationnaire du catalyseur dans un état oxydé, c'est à dire une meilleure réoxydation des centres  $\text{Cu}^+$  formés. Notons que l'état après test pour les échantillons correspond grossièrement à une répartition égale du cuivre entre les deux états d'oxydation. Doit-on alors supposer l'existence de dimères de type valence mixte  $\text{Cu}^{2+} - \text{O} - \text{Cu}^+$  de classe III [9, 10], c'est à dire à délocalisation électronique forte? Ceci pourrait expliquer les déplacements inusuels pour les signaux attribués aux valences observées dans un modèle d'électron localisé. Enfin remarquons que la présence d'un signal de satellite large dans tous les cas est en faveur de la présence d'espèces hydroxylées.

### **3. Sels préparés au C.R.D.E.**

#### **3.1. Avant test catalytique**

Dans le cas du sel ammonium-cuivre (221 HPA), le cuivre est majoritairement (80%) sous la forme de cuivre (II) vraisemblablement tétraédrique déformé. Le cuivre restant sera par analogie avec des composés de sels de cuivre supportés attribué à un cuivre (I).

Pour le sel d'ammonium-césium-cuivre (271 HPA), l'analyse du cuivre a nécessité un changement d'anticathode. En effet, avec la cathode couramment utilisée  $\text{AlK}\alpha$ , des pics Auger du césium se retrouvent dans la zone des ions cuivre. Nous avons donc utilisé la cathode  $\text{MgK}\alpha$  et les énergies de liaisons du cuivre ont été référencées par rapport à celles obtenues sur le molybdène. Les résultats obtenus nous indiquent que le cuivre est présent majoritairement sous forme cuivre (II) en site tétraèdrique.

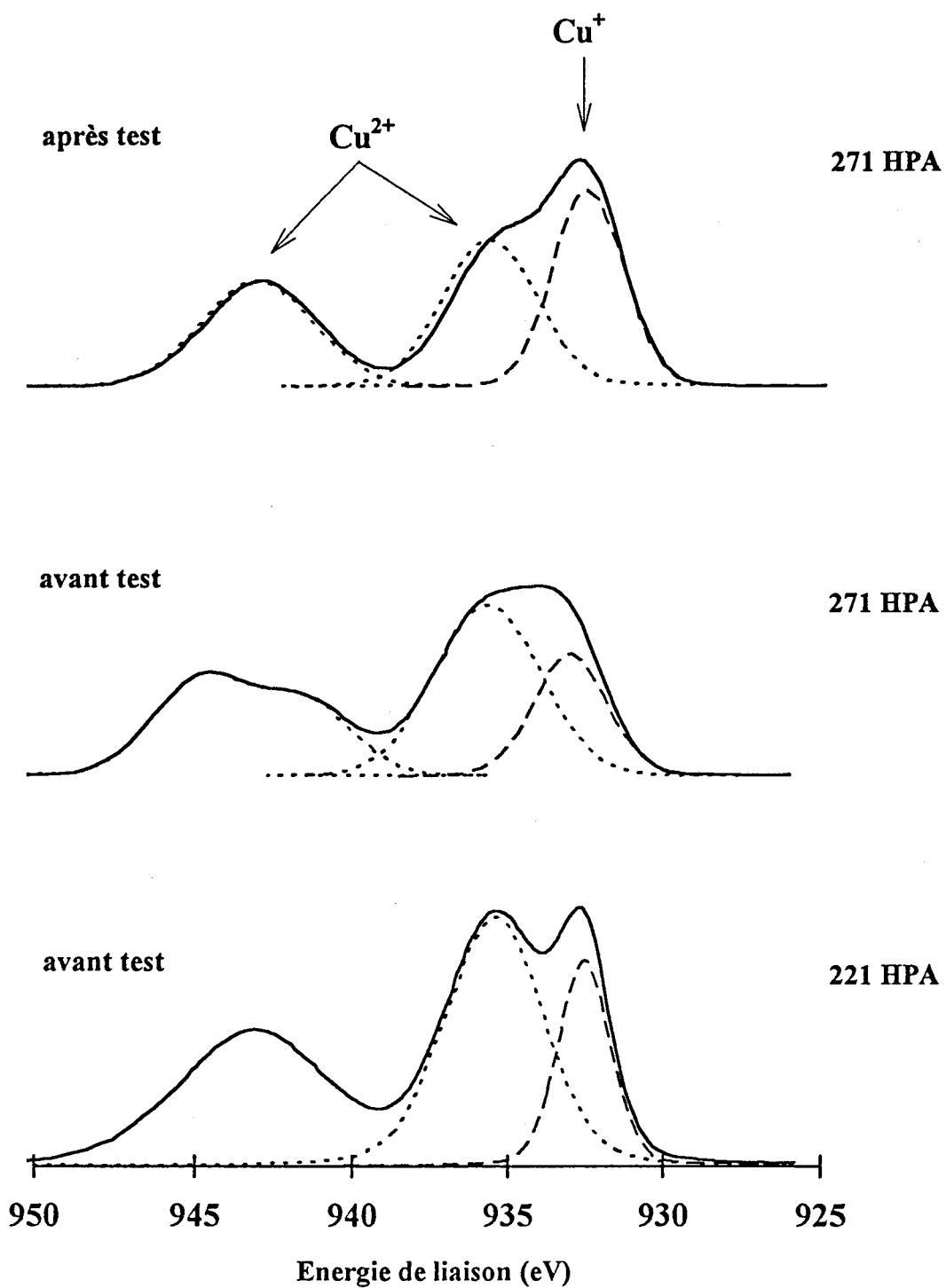
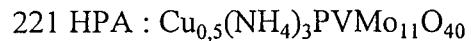


Figure V-B.4 : Spectres XPS du cuivre avant test du catalyseur 221 HPA et avant et après test courte durée du catalyseur 271 HPA

Echantillon		cuivre			L.M.H. eV	$\Delta E_{l}$ $Cu^{+} - Cu^{2+}$	Isat/Ipp	nCu/nMo exp	nCu/nMo analyse élémentaire
			%	El(eV)					
271 HPA	Après test	$Cu^{2+}$	65	935,2	3,6	2,8	0,85	0,046	0,030
		$Cu^{+}$	35	932,4	2,7				
	Avant test	$Cu^{2+}$	79	935,6	4,0	2,6	0,87	0,024	0,029
		$Cu^{+}$	21	933,0	2,8				
221 HPA	Avant test	$Cu^{2+}$	80	935,4	3,7	2,9	0,81	0,063	0,044
		$Cu^{+}$	20	932,5	2,0				

Tableau V-B.8 : Résultats des simulations des spectres XPS du cuivre pour les sels de cuivre-ammonium préparés au CRDE

338



L.M.H. : largeur à mi-hauteur (indice de cristallinité)

$\Delta E_l (Cu^{+} - Cu^{2+})$  : écart d'énergie de liaison entre le cuivre  $Cu^{+}$  et  $Cu^{2+}$

Isat/Ipp : rapport d'intensité du pic satellite sur le pic principal

### **3.2. Après test catalytique**

Après test, à l'exception du signal du cuivre, tous les autres signaux (Mo, P, Cs) présentent un épaulement (dédoublement des pics) indice d'un effet de charge peut-être dû à l'existence d'au moins deux phases de conductivité différente. L'absence d'effet sur le signal du cuivre pourrait alors indiquer qu'il ne se trouve présent que dans une de ces phases ou peut-être même dans une troisième (ségrégation d'oxydes de cuivre non stoechiométriques).

Initialement bien résolu, le pic satellite évolue vers un massif large indice d'un plus grand état d'hydratation du cuivre (II).

## **4. Sels de cuivre déposé sur silice en test de “durée de vie”**

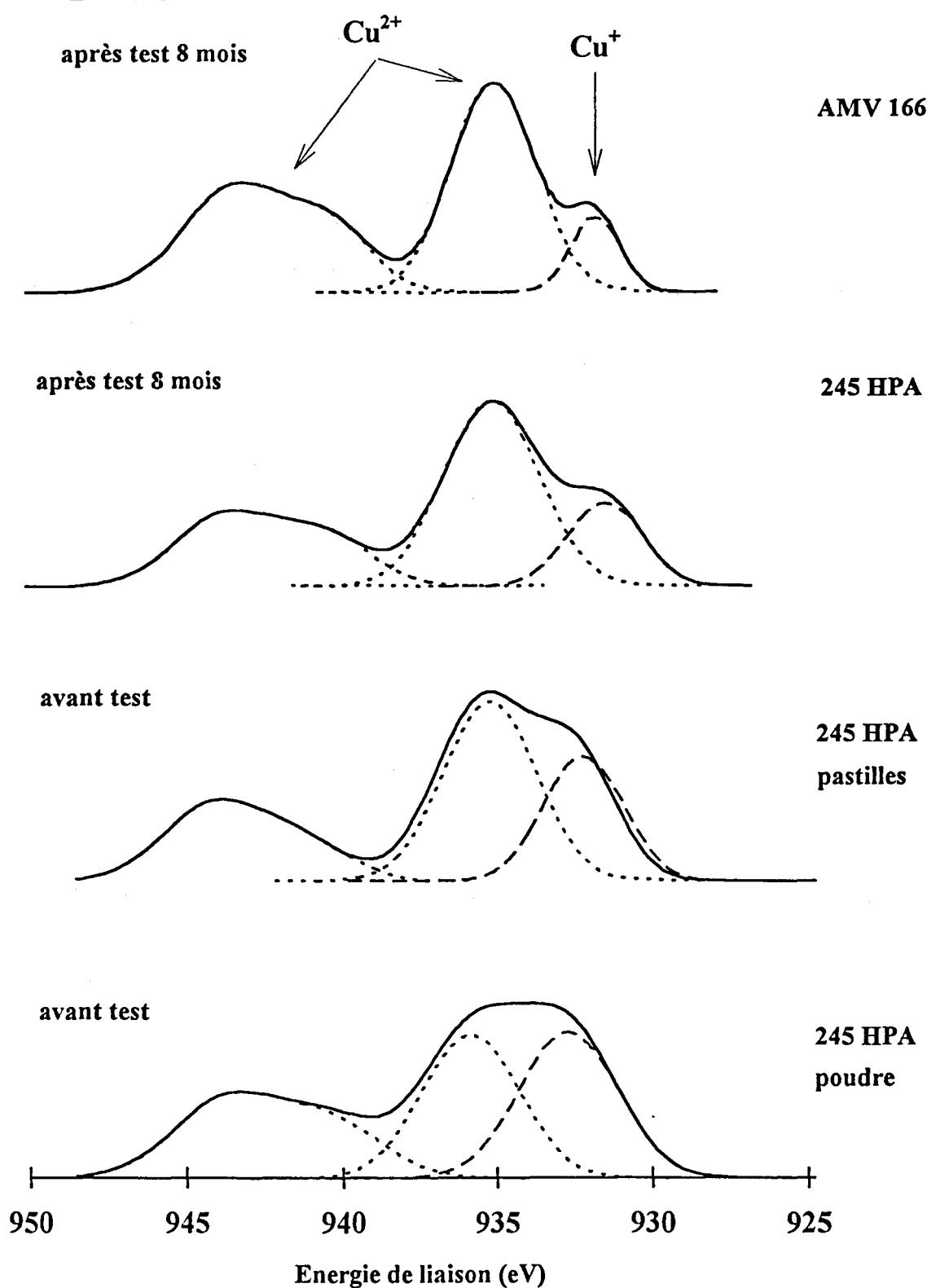
### **4.1. Avant test catalytique**

Pour le sel de cuivre 245 HPA en poudre, le cuivre est présent sous les deux formes cuivre (I) et cuivre (II), mais majoritairement sous cette dernière forme (66%), et vraisemblablement dans des sites tétraèdriques.

Pour le sel de cuivre 245 HPA en pastilles, les résultats sont analogues à la poudre. Nous pouvons remarquer un écart dans les résultats suivant la nature du support (or ou indium).

### **4.2. Après test catalytique**

Pour le sel de cuivre 245 HPA en poudre ou en pastilles, après test, tous les pics, y compris le signal du cuivre, sont dédoublés (effet de charge) et la décomposition est peu précise. Toutefois, pour le catalyseur en pastilles qui a fonctionné huit mois, nous avons estimé grossièrement les rapports  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$  et les types d'environnements à partir du signal moyen obtenu après décomposition. L'état du cuivre évolue en cours d'analyse et nous avons donc effectué ces décompositions sur les premiers et derniers balayages. Les résultats



**Figure V-B.5 :** Spectres XPS du cuivre avant et après test durée de vie de  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  supporté sur 1,5% de SiC (AMV 166) et supporté sur 30% de  $\text{SiO}_2$  (245 HPA)

Echantillon		cuivre			L.M.H. eV	$\Delta E_{\text{I}}^{\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}}$	Isat/Ipp	nCu/nMo exp	nCu/nMo analyse élémentaire
			%	EI(eV)					
AMV 166 /30 % SiO <sub>2</sub>	Après test 8 mois	Cu <sup>2+</sup>	90	935,1	3,2			0,25 *	—
245 HPA pastillé /30 % SiO <sub>2</sub>	Après test 8 mois	Cu <sup>2+</sup>	83	935,2	3,6			0,07	0,059
		Cu <sup>+</sup>	17	931,6	2,8	3,3	0,66	(0,05)	
	Avant test	Cu <sup>2+</sup>	74	935,5	3,5			0,03	0,053
		Cu <sup>+</sup>	26	932,5	3	3,0	0,65	(0,024)	
245 HPA poudre /30 % SiO <sub>2</sub>	Avant test	Cu <sup>2+</sup>	66	935,8	3,7			0,03 **	0,050
		Cu <sup>+</sup>	34	932,7	3,7	3,1	1,0		

Tableau V-B.9 : Résultats des simulations des spectres XPS du cuivre avant et après test durée de vie de 8 mois du sel de cuivre supporté sur silice préparé au CRDE et du sel de cuivre préparé par E. Blouet

\* 0,025 avant test

\*\* valeur identique après test

L.M.H. : largeur à mi-hauteur (indice de cristallinité)

$\Delta E_{\text{I}}^{\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}}$  : écart d'énergie de liaison entre le cuivre Cu<sup>+</sup> et Cu<sup>2+</sup>

Isat/Ipp : rapport d'intensité du pic satellite sur le pic principal

indiquent que le cuivre reste majoritairement sous forme de cuivre (II) en site tétraèdrique très distordu.

Une comparaison avec le catalyseur AMV 166, c'est à dire un sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  pastillé avec 1,5% en masse de SiC et testé également pendant huit mois a été réalisée. Une décomposition du spectre effectuée sur les premiers balayages indique que le cuivre est majoritairement (90%) sous la forme de cuivre (II) en site tétraèdrique peu distordu et assez peu hydroxylé.

La conclusion est qu'après test dans ces conditions, ces catalyseurs présentent des espèces de cuivre (II) peu hydratées. L'échantillon AMV 166 considéré comme le catalyseur performant est spectaculairement semblable à l'échantillon 245 HPA pastillé en fin de test en ce qui concerne l'état des espèces cuivre, à l'exception de la symétrie des espèces de cuivre (II). Il semble bien que la mise en forme (pastillage) du catalyseur ait un effet prononcé sur la symétrie cristallographique des espèces de cuivre (II) (énergie de liaison de type cuivre tétraoxo mais rapport d'intensité  $\frac{\text{pic satellite}}{\text{pic principal}}$  variable).

De toutes ces analyses, nous pouvons suggérer que l'environnement tétraédrique oxo déformé pour Cu(II) est peut être celui d'un cuivre intrapolyanionique ayant partiellement remplacé le vanadium dans l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ .

### III- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée en catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir, aussi rapidement, autant d'informations sur la nature du catalyseur.

En effet, le domaine infrarouge ( $10000 > \bar{\nu} > 50 \text{ cm}^{-1}$ ) et plus particulièrement le domaine infrarouge moyen ( $4000 > \bar{\nu} > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine des états d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules, états qui dépendent de constantes moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de forces interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes...

## 1. Généralités

L'étude par spectroscopie de vibration (I.R. et Raman) des polyoxométallates a fait l'objet de nombreuses études depuis presque 20 ans [11-20]. Parmi tous ces travaux, les résultats de C. Rocchiccioli-Deltcheff et R. Thouvenot [12] restent encore les plus fiables, en particulier en ce qui concerne les anions de type Keggin. Compte-tenu de la grande complexité des édifices polyanioniques, le dénombrement des vibrations est complexe. Dans de nombreux cas, la forte hydratation des cristaux étudiés et la mobilité apparente des molécules d'eau de réseau, à travers le processus création-destruction des liaisons hydrogène, conduit à des dégénérances accidentelles qui ne permettent pas toujours l'observation de toutes les vibrations attendues [21]. Les principales vibrations observées sont des vibrations d'elongation asymétriques ou de déformation métal-oxygène. Par exemple, pour un anion de symétrie  $T_d$  de type Keggin, elles peuvent être classées en quatre groupes :

- vibration d'elongation hétéroatome-oxygène central ( $\nu_{as} X-O_a$ )
- vibration d'elongation métal-oxygène périphérique ( $\nu_{as} M-O_d$ )
- vibrations d'elongation métal-oxygènes pontés ( $\nu_{as} M-O_b$  et  $\nu_{as} M-O_c$ )
- vibration de déformation du squelette hétéropolyanionique

Excepté pour le vibrateur  $\nu_{as} P-O_a$ , ces bandes sont en général larges ( $\Delta\nu \sim 50$  à 100  $\text{cm}^{-1}$ ). Chaque édifice hétéropolyanionique est ainsi, en principe, caractérisé par un ensemble de fréquences qui lui sont propres, tant au niveau de la vibration  $\nu_{as} X-O_a$ , qu'au niveau des vibrations  $\nu_{as} M-O_{b,c,d}$ .

Ainsi, si on modifie la symétrie de la cage par rotation d'un groupe trimétallique  $M_3O_{13}$  autour d'un axe  $C_3$  du tétraèdre  $PO_4$  (isomérisation  $\alpha \rightarrow \beta$ ) la vibration  $\gamma_{as} P-O_a$ , initialement triplement dégénérée  $F_{1u}$ , éclate en deux composantes (symétrie  $C_{3v}$ ) [14]. Il en serait de même pour l'isomérisation  $\alpha \rightarrow \beta$  (rotation de  $\Pi / 3$  d'un deuxième groupe trimétallique) et la vibration  $\nu_{as} P-O_a$  éclaterait alors en trois composantes (symétrie  $C_{2v}$ ) [22]. Le même raisonnement peut être fait sur la vibration de déformation de cage, qui est le meilleur critère structural pour ces composés [14, 22]. Les règles de symétrie s'appliquent bien évidemment au remplacement d'un atome métallique (Mo par exemple) par un autre (vanadium ou tungstène) et on attend des levées de dégénérescence, selon la nature de la

vibration observée, des glissements en fréquence ou même l'apparition de nouvelles vibrations ( $\nu_{as}$  V-O<sub>d</sub> par exemple). Malheureusement, une étude attentive des spectres et une modélisation des champs de force associés aux structures moléculaires montre que, hormis le vibrateur P-O<sub>a</sub> et dans une moindre mesure le vibrateur M-O<sub>d</sub>, les autres vibrateurs, et en particulier les vibrateurs M-O<sub>pontés</sub>, sont des oscillateurs couplés [15, 16]. Une action sur un atome d'oxygène de type O<sub>b</sub>, par exemple, se traduit par un effet sur le vibrateur M-O<sub>b</sub> mais aussi, par couplage, sur le vibrateur M-O<sub>d</sub>. Ceci rend l'interprétation des spectres particulièrement complexe.

Ainsi, si pour les composés du tungstène (M = W) la présence d'un atome de vanadium peut partiellement être décelée par la présence d'un vibrateur de type V-O<sub>d</sub>, éventuellement dégénéré, il n'en est pas de même pour les composés de molybdène (trop grande proximité des vibrateurs Mo-O<sub>d</sub> et V-O<sub>d</sub>). Dans tous les cas, le couplage des vibrations ne permet pas d'identifier des bandes attribuables aux vibrateurs V-O<sub>b</sub> ou V-O<sub>c</sub>. Toutefois, un épaulement est en général observable sur le vibrateur  $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> et sur le vibrateur  $\nu_{as}$  Mo-O<sub>d</sub>.

De nombreux autres effets perturbent encore le phénomène (interactions anion-cation ou anion-anion) [13] et la notion d'anion isolé est rarement applicable aux hétéopolyanions. Ces effets sont en général antagonistes et le résultat d'une modification structurale parfois importante (remplacement d'un atome par un autre par exemple) peut ne se traduire que par des écarts de fréquence de l'ordre des interactions de nature électrostatique ( $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ). A l'inverse, une modification structurale mineure comme l'introduction réversible de deux électrons sans modification structurale [23], peut se traduire, par la cause de la grande mobilité électronique [24, 25], par une profonde modification du spectre (disparition des bandes associées aux vibrateurs M-O<sub>b,c</sub>) [26].

C'est la raison pour laquelle, de nombreuses conclusions fondées sur des modifications mineures de spectres enregistrés avec une trop faible résolution, ou même sur la quasi-conservation d'un signal après un traitement thermique ou un dépôt sur support, doivent être considérées avec prudence. C'est en particulier le cas lorsque cette seule technique est employée pour prouver d'éventuelles épitaxies [20]. Dans notre travail, nous nous limiterons

donc à une étude purement qualitative de l'allure des spectres en référence aux travaux antérieurs.

## **2. Mode opératoire**

On choisit de travailler dans la région de l'infrarouge moyen et plus particulièrement entre 300 et 1500 cm<sup>-1</sup> car les bandes d'absorption caractéristiques des entités moléculaires hétéropolyanioniques constituant nos catalyseurs se rencontrent dans cet intervalle de nombre d'onde. On dilue le catalyseur dans du bromure de potassium car dans le domaine de fréquences choisi le diluant est transparent au rayonnement infra-rouge.

Dans un mortier d'agathe, on dilue environ 1,2 mg de produit dans 100 mg de KBr. On broie avec un pilon pour que le mélange soit uniforme et en poudre très fine. On place le mélange dans un moule d'acier inoxydable que l'on soumet à une pression de 12 t. La pastille fine (0,1 mm) obtenue doit être parfaitement transparente. Le spectre est enregistré à l'aide d'un interféromètre à transformée de Fourier. Le pointé des pics peut s'effectuer manuellement à l'aide d'un curseur mobile. La précision du pointé, compte tenu de la résolution de l'appareil dans les conditions d'utilisation standard est d'environ 4 cm<sup>-1</sup>.

## **3. Résultats et discussion**

### **3.1. Sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion $K_3PMo_{12}O_{40}$ (2<sup>ème</sup> prep)**

#### **3.1.1. Avant test catalytique**

Quelques résultats sont reportés pour le sel massique et quelques échantillons supportés sur le sel  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) dans le tableau V-B.10.

Sur ces spectres on remarque les bandes caractéristiques du polyanion :

- vibrations de la structure de Keggin à 380 et 341 cm<sup>-1</sup> (déformation cage).
- liaison Phosphore-Oxygène à 1064 cm<sup>-1</sup> avec un épaulement à 1078 cm<sup>-1</sup> pour le sel



- liaison Molybdène-Oxygène terminal à 965 cm<sup>-1</sup> :  $\nu_{as}$  Mo-O<sub>d</sub>
- liaison Mo-O-Mo jonction par sommets à 870 cm<sup>-1</sup> :  $\nu_{as}$  Mo-O<sub>b</sub>-Mo
- liaison Mo-O-Mo jonction par arêtes à 790 cm<sup>-1</sup> :  $\nu_{as}$  Mo-O<sub>c</sub>-Mo

Echantillons avant test	$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ massique	$\text{Cu}_{0.5}/\text{K}_3$ 10 mono	$\text{Cu}_{0.5}/\text{K}_3$ 1 mono	$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)
Nombres d'ondes des pics d'absorption en cm <sup>-1</sup>	1078	1078	pas d'épaulement	
	1063 intense	1063	1065	1065
	996	997	pas de d'épaulement	
	963 très intense	963	963	963
	868 moyenne	868	868	870
	789 intense	789	791	793
	596 très faible	596	596	596
	380 faible	380	380	380
	342 faible	343	343	343

Tableau V-B.10 : Résultats des spectres I.R. avant test catalytique : sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

Les spectres des solides riches en phase active (massique ou 10 couches) présentent des épaulements sur les bandes P-O et Mo-O<sub>d</sub> caractéristiques de la présence de l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  [19, 27-29]. Les spectres des catalyseurs ne contenant pas ou peu de phase active ne possèdent pas d'épaulement à ces endroits. D'autres bandes sont observées dont la déformation de la molécule d'eau vers 600 cm<sup>-1</sup>.

### 3.1.2. Après test catalytique

On remarque (voir le tableau V-B.11) que deux bandes de très très faible intensité, dans certains échantillons de phase active avant test, apparaissent maintenant mieux visibles

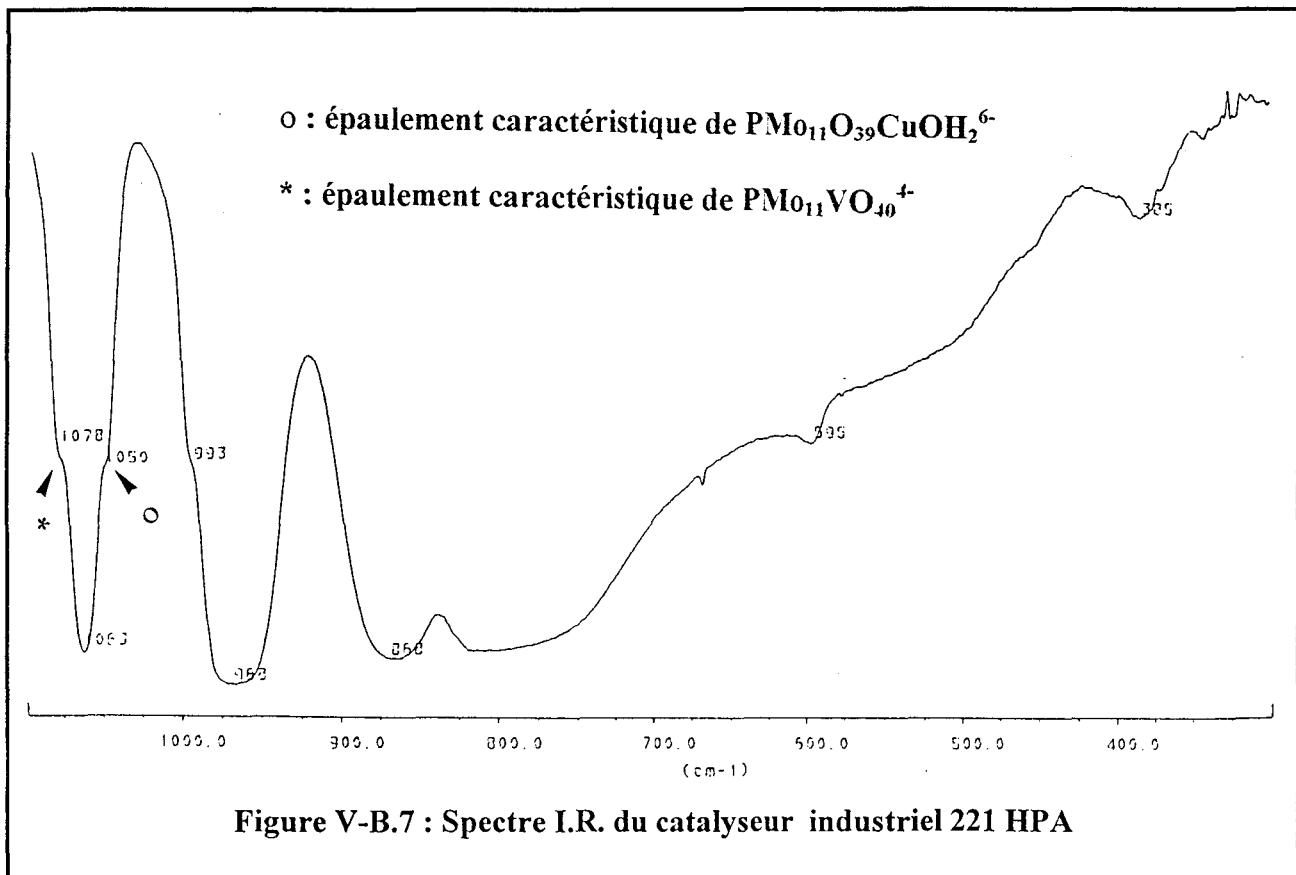
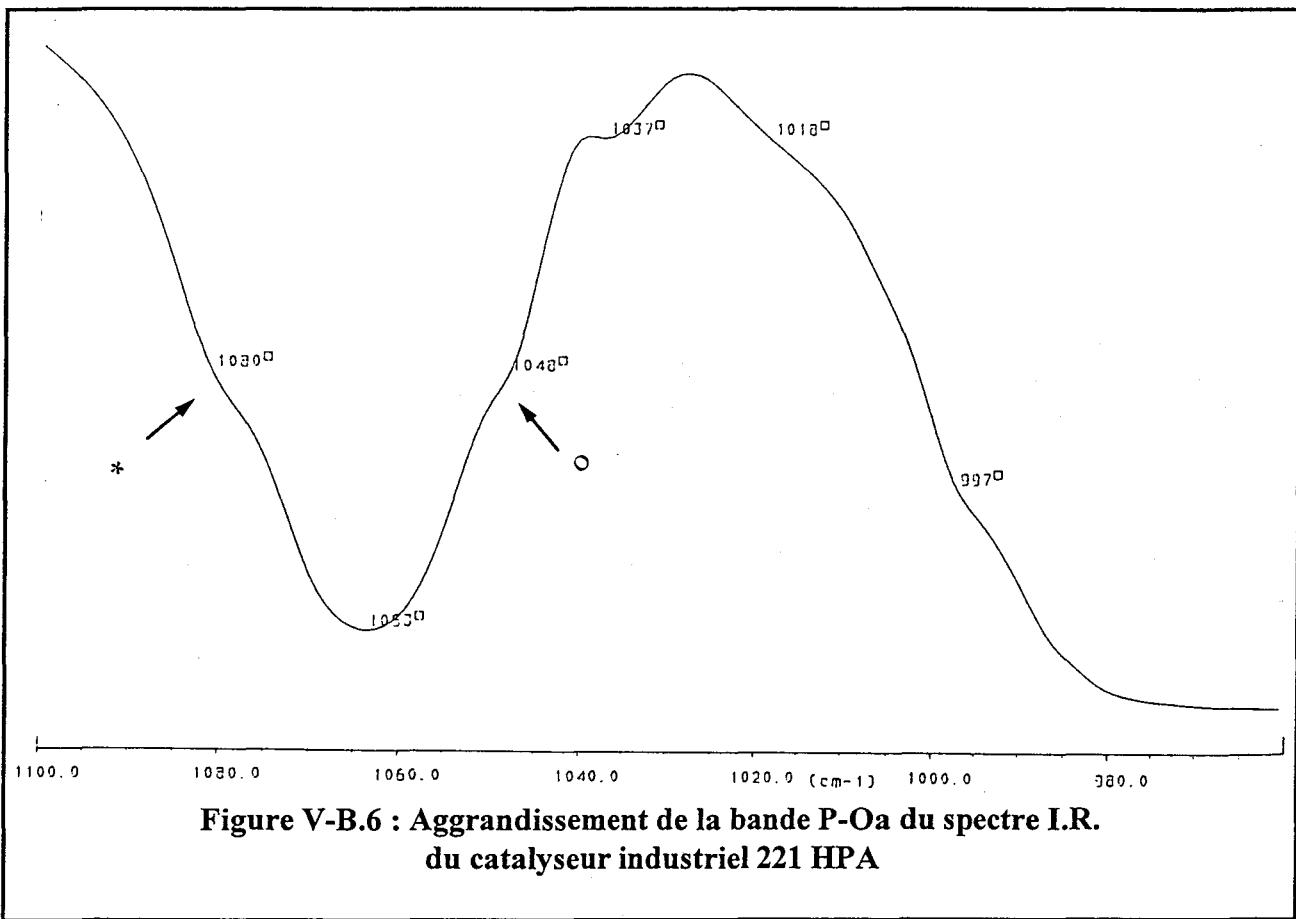
dans les spectres des échantillons après test (en gras dans le tableau). Par ailleurs, une faible bande à  $1035\text{ cm}^{-1}$  absente des spectres des échantillons avant test est maintenant observable dans le spectre du composé une monocouche après test. Il pourrait s'agir de vanadium sorti de la structure sous forme d'oxyde. Pour vérifier notre hypothèse, le spectre de l'oxyde de vanadium dilué à 2% dans du sel de potassium  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  a été enregistré. Le spectre de cet échantillon révèle deux bandes très larges entre  $600$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $1035\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ces trois bandes est donc un indice certain de la présence d'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans l'échantillon.

Echantillons après test	$\text{Cu}_{0.5}$	$\text{Cu}_{0.5}/\text{K}_3$ 10 mono	$\text{Cu}_{0.5}/\text{K}_3$ 1 mono
	1065	1065	1064
			1035
Nombres d'ondes	963	963	966
	868	871	868
des pics	793	788	797
	596	596	596
d'absorption en $\text{cm}^{-1}$	<b>499</b>	<b>403</b>	<b>508</b>
	<b>458</b>	<b>457</b>	<b>457</b>
	380	380	380
	343	343	343

tableau V-B.11 : Résultats des spectres I.R. avant test catalytique : sel de cuivre massique et supporté sur le sel alcalin d'hétéropolyanion  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

### 3.2. Le catalyseur industriel 221 HPA

En ce qui concerne le sel  $\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  (221 HPA) avant test, le spectre infrarouge révèle un mélange de phases. Le spectre paraît voisin de celui observé antérieurement lors du traitement thermique de l'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  [19] ou de ses sels alcalins entre  $200^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$  [28]. En particulier la bande  $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> apparaît triple : le doublet  $1078\text{-}1063\text{ cm}^{-1}$  attribuable à l'ion  $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$  [27, 28], mais un épaulement supplémentaire



à 1050 cm<sup>-1</sup> (voir **figure V-B.6**). Or, il est établi que des espèces lacunaires de type HPMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>6-</sup> présentent un doublet 1060-1010 cm<sup>-1</sup> alors que les dérivés monosubstitués comme PMo<sub>11</sub>CuO<sub>40</sub>H<sup>6-</sup> présentent un doublet à 1082-1050 cm<sup>-1</sup> [30].

On ne peut donc pas exclure à priori que la synthèse de cette espèce ait conduit à un mélange de sels ammonium d'ions PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> ( $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> 1062 cm<sup>-1</sup>), PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> ( $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> 1078 cm<sup>-1</sup> - 1063 cm<sup>-1</sup>) et PMo<sub>11</sub>CuO<sub>40</sub>H<sub>2</sub><sup>6-</sup> ( $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> 1082 cm<sup>-1</sup> - 1050 cm<sup>-1</sup>). Pour ce dernier, les vibrations Mo-O<sub>b,c</sub> sont très élargies et la bande Mo-O<sub>c</sub> présente de nombreux épaulements. C'est ce qui semble observé sur le spectre du 221 HPA (voir **figure V-B.7**). Par ailleurs, la bande de déformation liée au cation ammonium est nettement visible à 1410 cm<sup>-1</sup>.

Traité à 330°C pendant une heure, ce solide ne montre pas de perte significative d'ammonium (quasi constance de la bande à 1410 cm<sup>-1</sup>), et le vibrateur  $\nu_{as}$  P-O<sub>a</sub> n'a pas été sensiblement affecté (raie triple 1080-1063-1048 cm<sup>-1</sup>). En revanche, une raie peu intense vers 1037 cm<sup>-1</sup> indice de la présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est apparue, de même qu'un faible épaulement sur la bande  $\nu_{as}$  Mo-O<sub>d</sub> vers 1018 cm<sup>-1</sup>. On note également, moins marqués, deux épaulements vers 505 et 454 cm<sup>-1</sup> en partie masqués par les autres épaulements liés à la présence d'ions PMo<sub>11</sub>CuO<sub>40</sub>H<sub>2</sub><sup>6-</sup> (en particulier la raie à 598 cm<sup>-1</sup>).

De ce point de vue, les échantillons 221 HPA et Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> déposé sur K<sub>3</sub>PMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> se distinguent nettement, au moins par l'absence de composé PMo<sub>11</sub>CuO<sub>40</sub>H<sub>2</sub><sup>6-</sup> dans le cas de nos échantillons. La présence de cette espèce PMo<sub>11</sub>CuO<sub>40</sub>H<sub>2</sub><sup>6-</sup> dans le 221 HPA pourrait expliquer l'apparition d'un signal particulier de vanadium en R.M.N. du solide <sup>51</sup>V comme nous l'avons signalé dans le chapitre IV (partie A IV-4).

## Bibliographie du chapitre V

- [1] C. Desquilles, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1993)
- [2] V. Richard, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (1996)
- [3] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, J. Catal. (sous presse)
- [4] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1994)
- [5] O. Watzenberger, G. Emig, in “New Developments in selective oxidation catalysis”, Elsevier, **72**, 71 (1992)
- [6] B.A. Sexton, T.D. Smith, J.V. Sanders, J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **35**, 27 (1985)
- [7] A. D'Huysser, Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (1982) N° d'ordre : 534
- [8] A. D'Huysser, B. Lerebours-Hannoyer, M. Lenglet, J.P. Bonnelle, J. of Solid State Chem., **39**, 246 (1981)
- [9] M.B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **10**, 247 (1967)
- [10] N.S. Hush, Prog. Inorg. Chem., **8**, 391 (1967)
- [11] P. Rabette, D. Olivier, Revue Chim. Min., **7**, 181 (1970)

- [12] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochim. Acta, **32A**, 587 (1976)
- [13] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem., **22**, 207 (1983)
- [14] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Inorg. Chem., **23**, 598 (1984)
- [15] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, J. Molec. Struct., **114**, 49 (1984)
- [16] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Spectroscopy Letters, **19** (7), 765 (1986)
- [17] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal., **112**, 320 (1988)
- [18] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal., **125**, 45 (1990)
- [19] C. Rocchiccioli-Deltcheff and M. Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (24), 3913 (1991)
- [20] K. Bruckman, J.M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka, J. Haber, J. Catal., **139**, 455 (1993)
- [21] R. Thouvenot, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université Pierre et Marie Curie (1978)
- [22] A. Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, Inorg. Chem., **35**, 1001 (1996)
- [23] R. Massart, G Hervé, Revue de chimie minérale, **5**, 501 (1968)

- [24] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 3194 (1982)
- [25] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 6817 (1983)
- [26] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 297 (1994) et références incluses
- [27] C. Feumi-Jantou; Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1989)
- [28] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumédiène Alger (1992)
- [29] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys.*, **92**, 1442 (1995)
- [30] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research (S)*, 46-47 (1977), (M), 0549-0571 (1977)

## CONCLUSION

A l'issue de ce travail, plusieurs points se dégagent. Tout d'abord les caractérisations par résonances magnétiques nous ont permis de relever des différences notables entre les différents solides lors des traitements thermiques effectués.

L'étude R.M.N. du  $^{51}\text{V}$  nous a permis d'obtenir des informations fines sur l'environnement du vanadium dans les catalyseurs.

Pour l'acide  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et le sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  nous avons confirmé la sortie des atomes de vanadium de l'unité de Keggin sous l'effet de la déshydratation à 330°C en apportant quelques éléments nouveaux. Tout d'abord la sortie concernerait la totalité des atomes de vanadium qu'il s'agisse de l'espèce en symétrie octaédrique (1) ou de l'espèce en symétrie tétraédrique (2). De plus les paramètres R.M.N. permettent de préciser davantage leur nouvelle localisation : alors que l'espèce (1) observée après calcination une heure à 330°C caractérise un vanadium dans une autre phase que celle de l'unité de Keggin, où placé dans un environnement octaédrique, il interagit avec d'autres atomes de vanadium, l'espèce (2) est caractéristique d'un vanadium au centre d'un tétraèdre peu distordu plus régulier dans le cas du sel de cuivre que dans le cas de l'acide, qu'il est possible d'imaginer, dispersé entre les unités de  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  reconstruites, et relativement éloigné des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le cas du sel de cuivre.

Pour le sel de cuivre-ammonium  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA), nous avons mis en évidence une évolution bien différente de l'environnement de l'atome de vanadium à la suite des traitements de déshydratation-réhydratation. Ainsi deux espèces de vanadium octaédriques appelées (1) et (2) sont détectées pour l'échantillon frais. L'espèce (1) majoritaire est hors de la phase hétéropolyanionique. Contrairement à  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ , peu d'évolutions sont observées après traitement thermique à 200°C et 330°C pendant une heure. En particulier l'espèce tétraédrique dont le signal apparaît à -650 ppm observée avec  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  n'est pas détectée. Le vanadium reste majoritairement en site octaédrique et apparaissent de nouvelles espèces octaédriques minoritaires. Enfin la réhydratation n'affecte que le vanadium de la phase hydrophile, qui est

probablement différente de la phase hydrophobe constituée par le réseau cristallin du sel d'ammonium.

Enfin les évolutions suivies en R.M.N. sur ces trois solides considérés comme modèles nous ont permis d'étudier un catalyseur industriel préparé chez Atochem par dopage au cuivre et au vanadium du "sel mixte ammonium-césium"  $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ainsi, dans le solide frais, en plus des deux espèces de vanadium appelées (1) et (2) dont les paramètres sont assez voisins des deux espèces octaédriques majoritaires de  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  une nouvelle espèce appelée (3) est détectée. Ses raies sont très fines et le spectre est caractéristique d'un vanadium isolé en symétrie tétraédrique très faiblement distordue. Le traitement thermique à 330°C pendant une heure fait disparaître les deux espèces (1) et (2). La dispersion des atomes est grande et ils subissent moins d'interactions. La prolongation du traitement pendant douze heures n'apporte pas de changement. La réhydratation conduit à la réapparition des espèces (1) et (2) et affecte peu l'espèce (3).

L'étude R.P.E avant test nous indique une évolution identique des signaux I et II des centres V<sup>4+</sup> suivant le traitement thermique pour  $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ . Ceci signifie qu'il n'y a pas de modification fondamentale du type de comportement des centres V<sup>4+</sup> observables lorsqu'on remplace deux ions H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> par un ion Cu<sup>2+</sup> dans les solides étudiés. Pour le cuivre on distingue également les ions Cu<sup>2+</sup> sous la forme de signaux de type I et II. De simples éliminations de molécules d'eau de la sphère de coordination des cations de transition hydratés Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> et VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup> peuvent être à l'origine de ces évolutions, et ceci peut probablement être relié aux modifications de la géométrie de l'environnement du V<sup>4+</sup> et à la transformation de l'espèce PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub><sup>4-</sup> en ion PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Rappelons qu'à côté de ces espèces observables, des espèces Cu<sup>2+</sup> et / ou V<sup>4+</sup> plus ou moins agglomérées, en plus forte interaction magnétique, peuvent également être présentes sans être détectées.

De même qu'en R.M.N., nous constatons un comportement du sel  $\text{Cu}_{0,5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA) très différent de celui du sel de cuivre  $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ . Les intensités des signaux du cuivre et du vanadium varient moins que pour le sel de cuivre :

il se formerait moins d'agglomérats (non observable en R.P.E.). De plus, la réversibilité du comportement des centres V<sup>4+</sup> pourrait expliquer la meilleure activité de ce solide en catalyse.

Enfin pour le Cu<sub>0,5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cs<sub>1</sub>VPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (271 HPA) on constate qu'avant même d'avoir effectué un traitement thermique une partie des ions Cu<sup>2+</sup> est agglomérée. Il s'agit probablement d'un effet de la méthode d'introduction du cuivre lors de la synthèse.

Mais, si des différences nettes apparaissent au niveau des caractérisations structurales, les effets sur les performances catalytiques ne sont pas évidents. En revanche, des effets texturaux sur les résultats des tests catalytiques ont pu être clairement établis dans cette étude.

Ainsi, dans le cas des supports seuls, l'effet de la texture sur la sélectivité en produits de réaction a été mis en évidence par la comparaison des résultats catalytiques des sels alcalins préparés par voie sèche et par voie aqueuse. De plus, la comparaison des activités des supports préparés par voie aqueuse en terme de conversion d'AIB indique que les solides mésoporeux sont moins actifs, ce qui est probablement lié à des limitations de l'absorption de la molécule d'AIB dans les mésopores (possibilité de compétition au niveau de l'absorption avec les molécules d'eau présente dans les mésopores).

En terme d'activité, bien que le dépôt du sel de cuivre au taux d'imprégnation de 10 couches s'apparente plutôt à un enrobage des grains du support, ce qui laisse supposer un comportement analogue au composé massique, une synergie phase active-support semble être décelable pour l'échantillon K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2<sup>ème</sup> prep). Une tentative de diminution du taux de dépôt (une monocouche) sur ce support a donné des performances moins bonnes, probablement par un colmatage incomplet des macropores (quantité insuffisante de phase active).

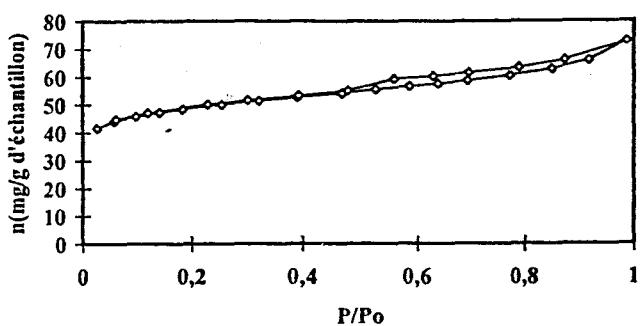
D'autre part, un effet net de mise en forme (le pastillage et le concassage) a été décelé pour le sel de cuivre massique (favorisant probablement pour ce catalyseur des effets de diffusion interne dans le grain), alors que le catalyseur supporté n'est pas ou peu sensible à la mise en forme en poudre ou en grains.

Enfin il semble qu'un effet déstabilisant de la grande surface spécifique du support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) ( $\sim 230m^2/g$ ) ait été mis en évidence comme ceci a déjà été évoqué pour d'autres supports, par exemple la silice. Mais il faut souligner qu'il aurait été plus intéressant de tester le sel de cuivre déposé sur le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep) ou  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ , qui, plus stables d'un point de vue textural auraient probablement apporté une stabilisation des performances. Il est également regrettable qu'aucun test "durée de vie" n'ait pu être réalisé pour comparer la stabilité des catalyseurs préparés.

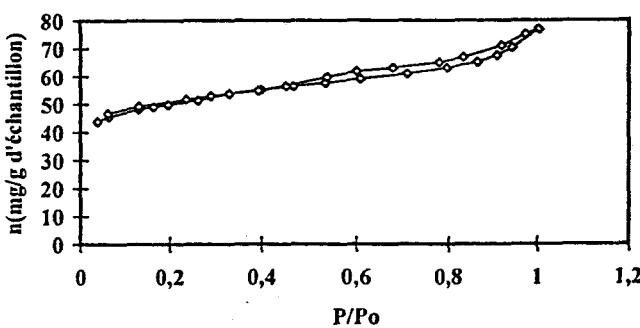
## **ANNEXES**

## **ANNEXE III-1**

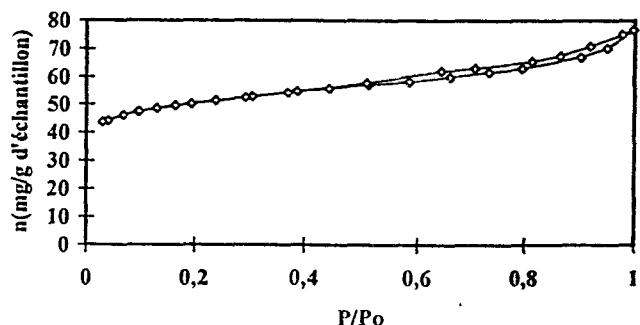
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 100°C



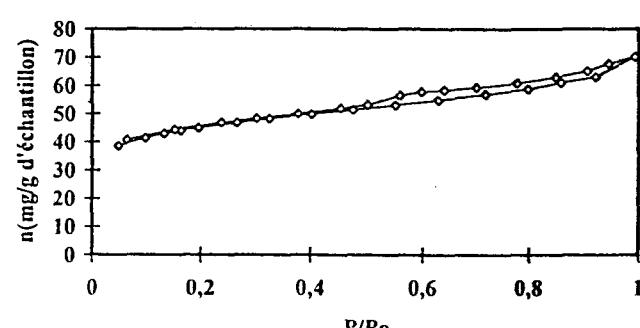
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 150°C



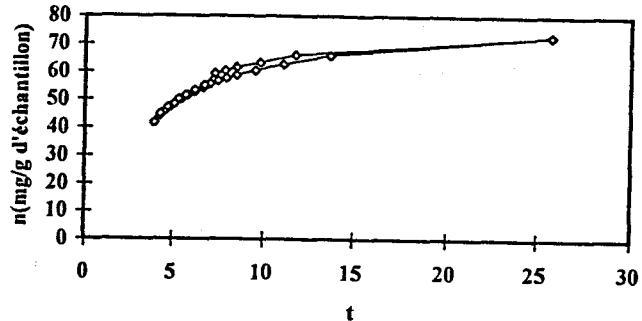
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 200°C



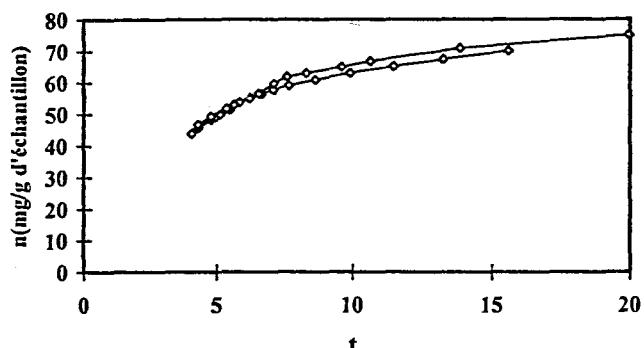
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 330°C



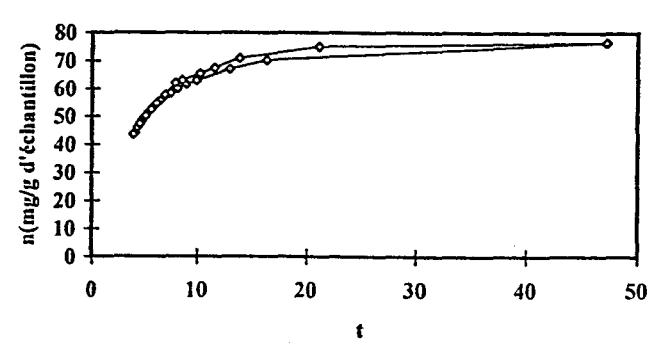
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 100°C



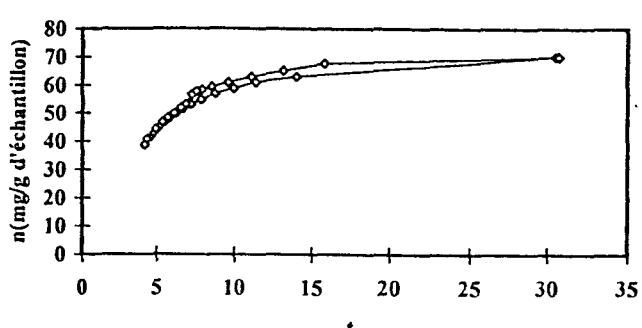
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 150°C



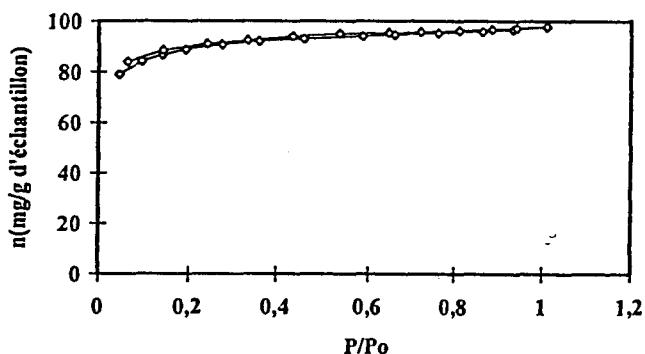
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 200°C



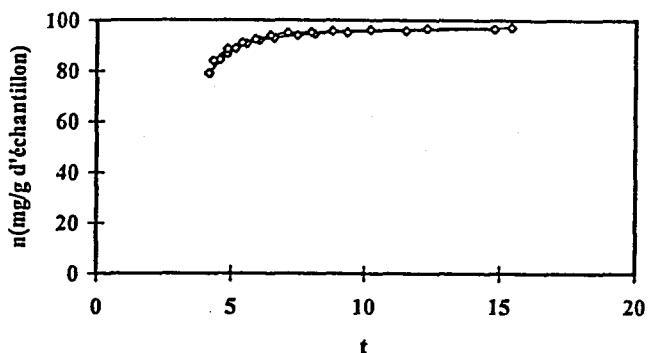
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (première prep) 330°C



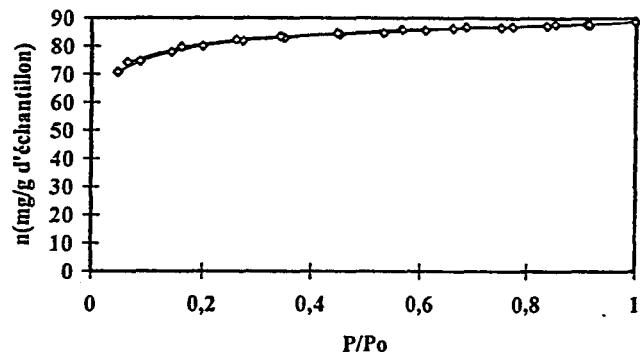
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 100°C



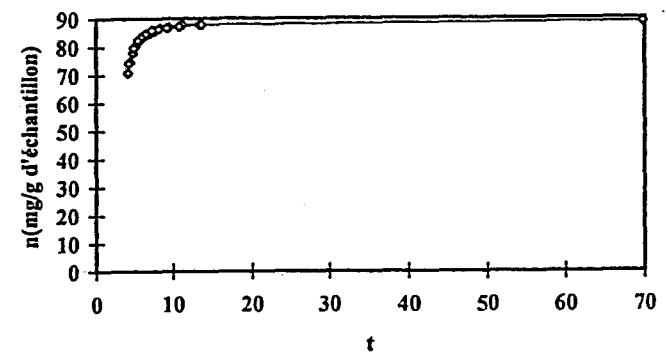
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 100°C



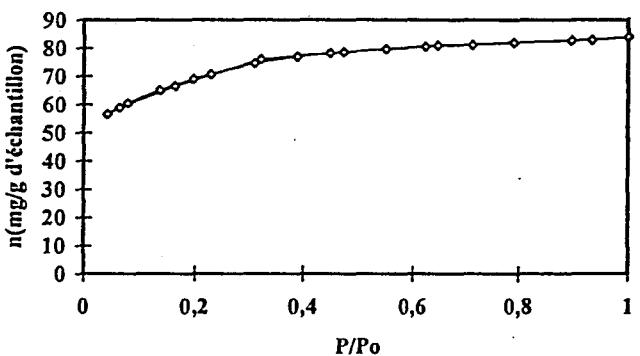
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 150°C



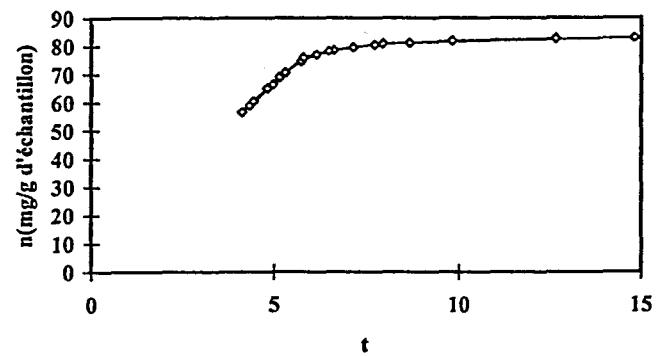
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 150°C



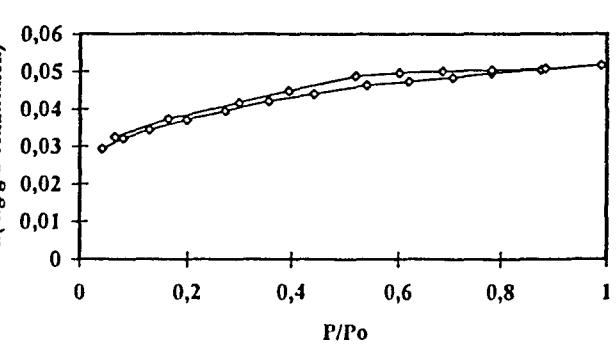
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 200°C



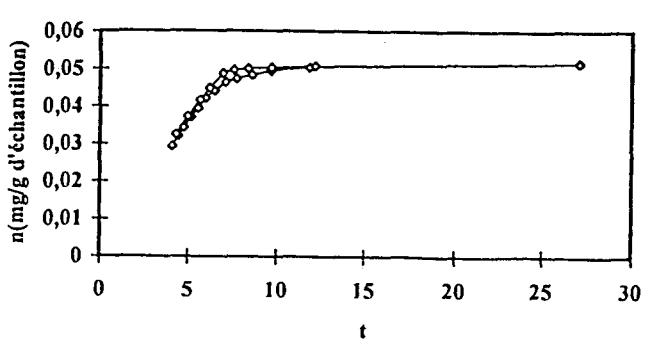
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 200°C



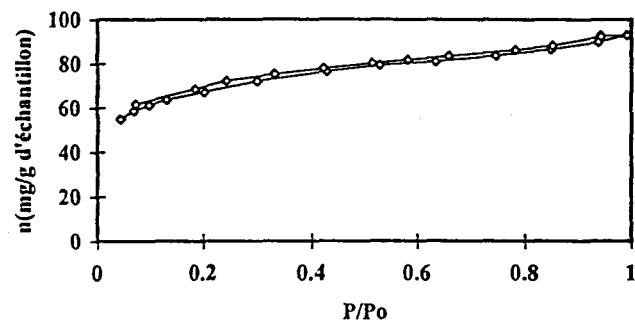
Isothermes de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 330°C



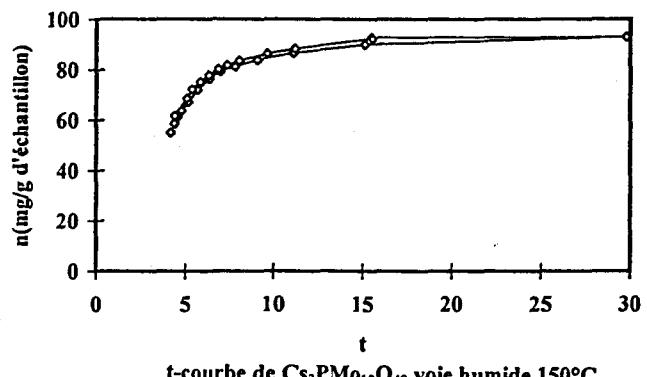
t-courbe de  $K_3PMo_{12}O_{40}$  ( 2) voie humide 330°C



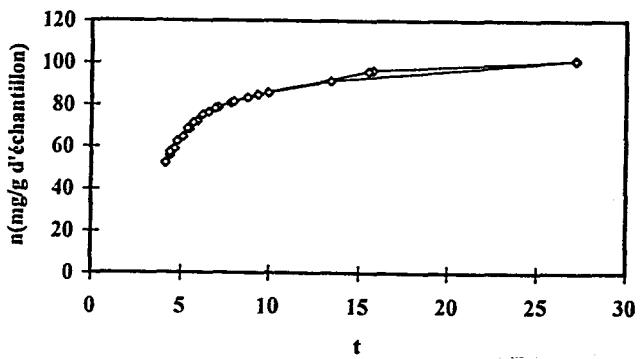
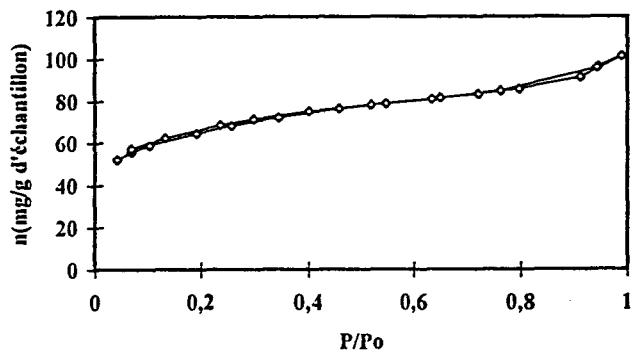
Isothermes de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide 100°C



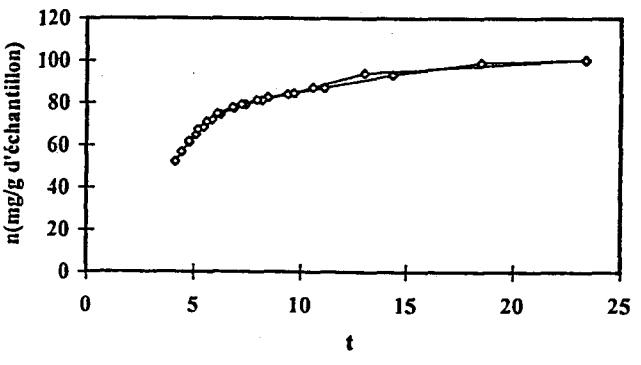
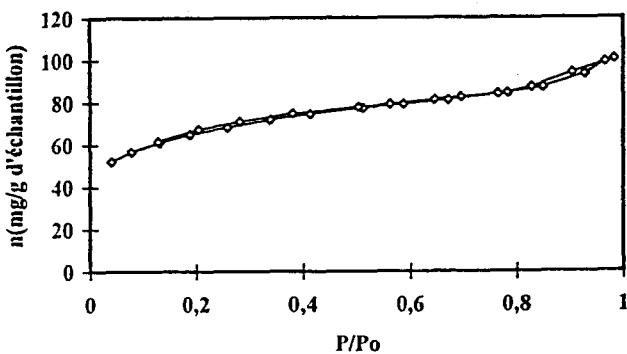
t-courbe de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide 100°C



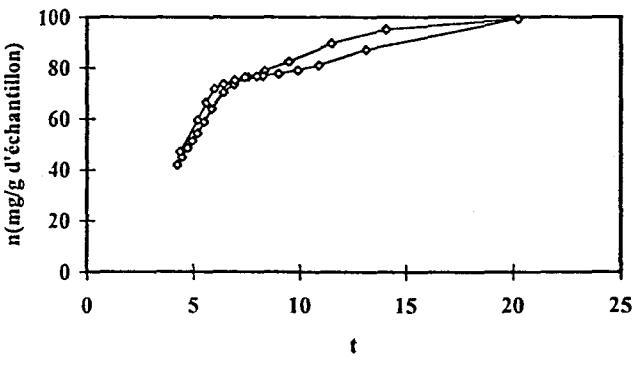
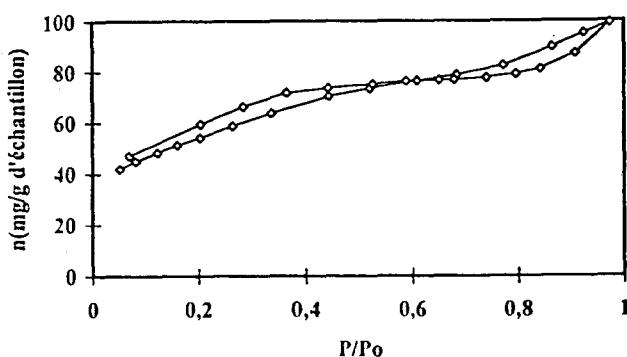
Isothermes de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide 150°C

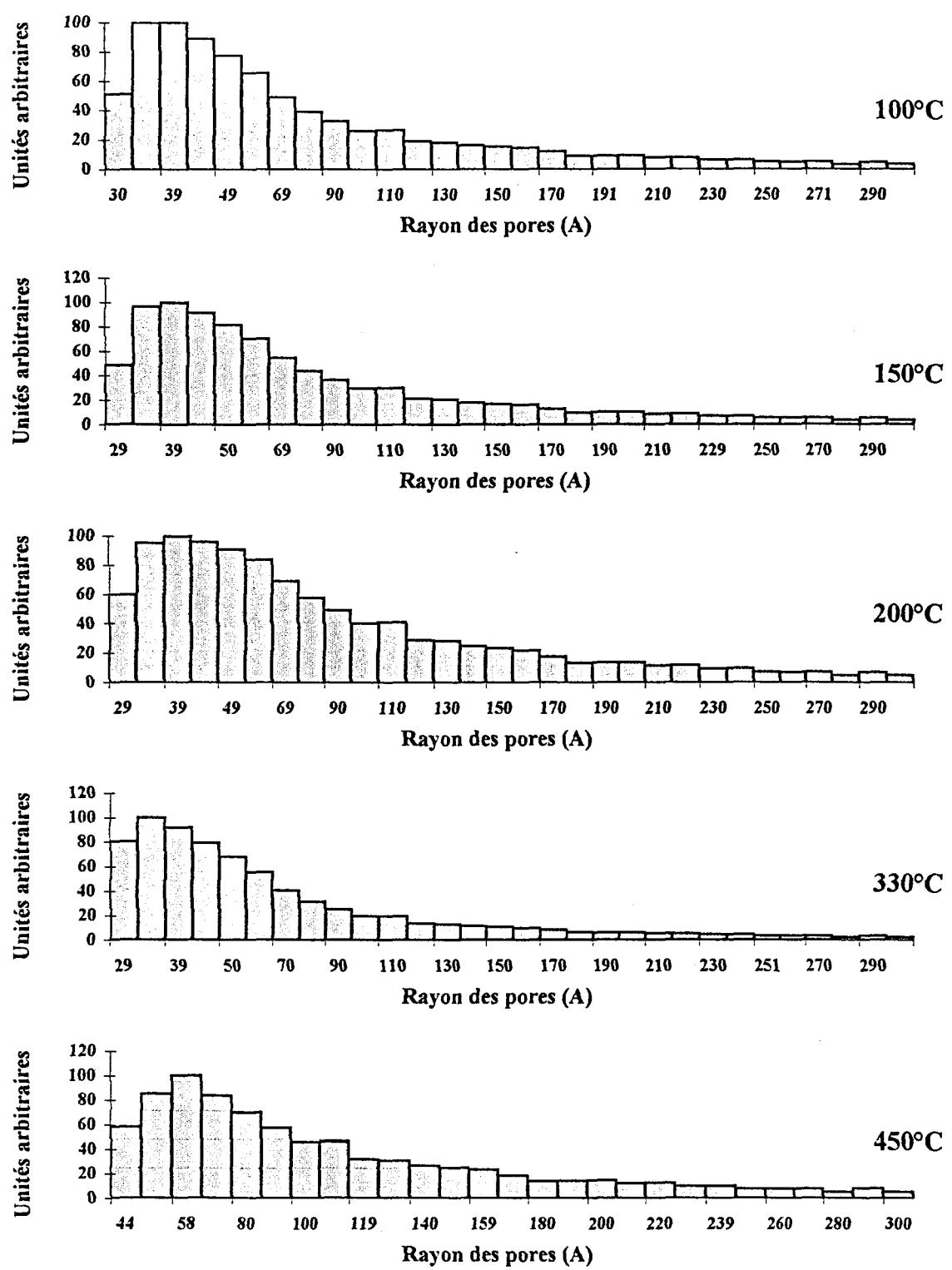


Isothermes de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide 200°C

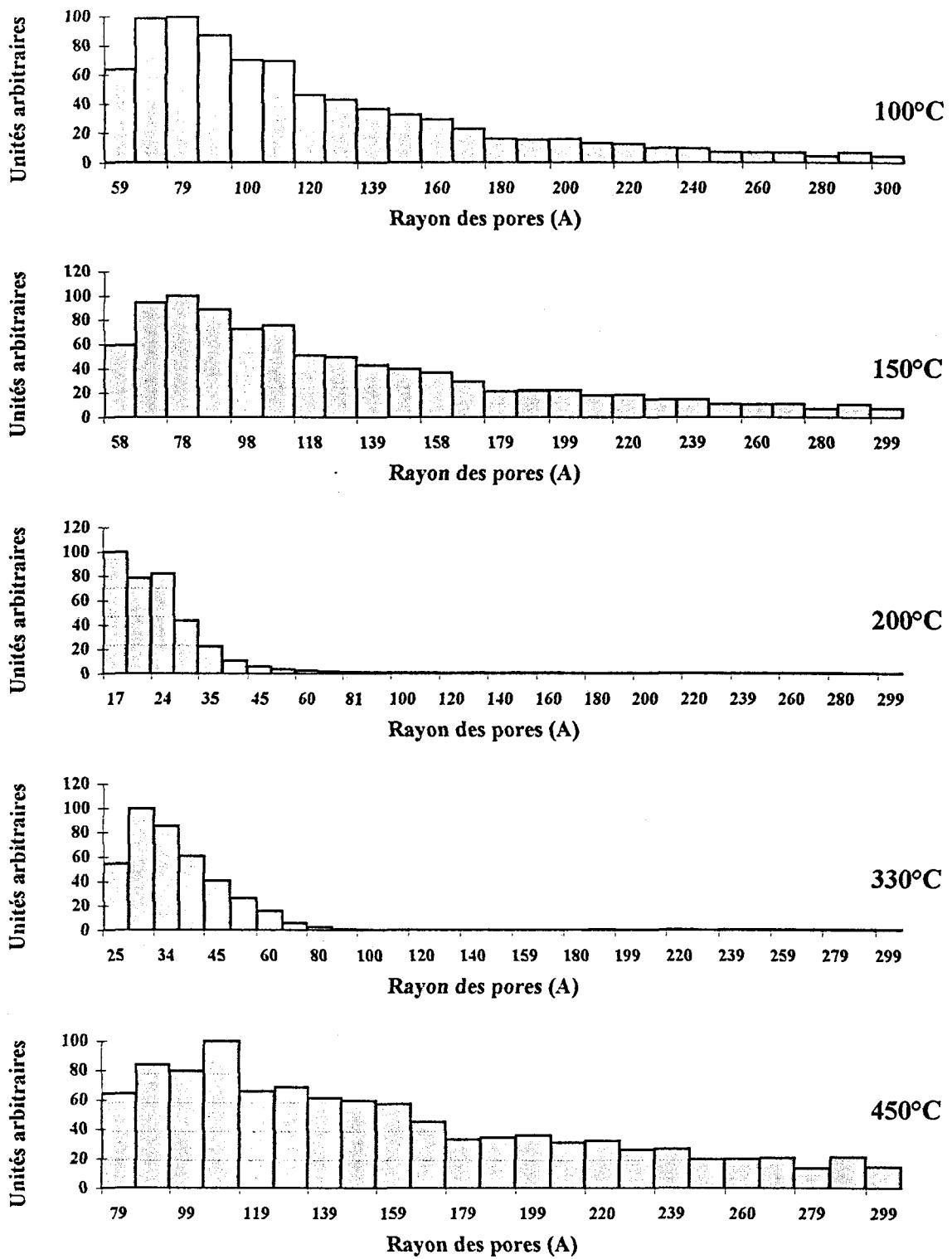


Isothermes de  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  voie humide 330°C

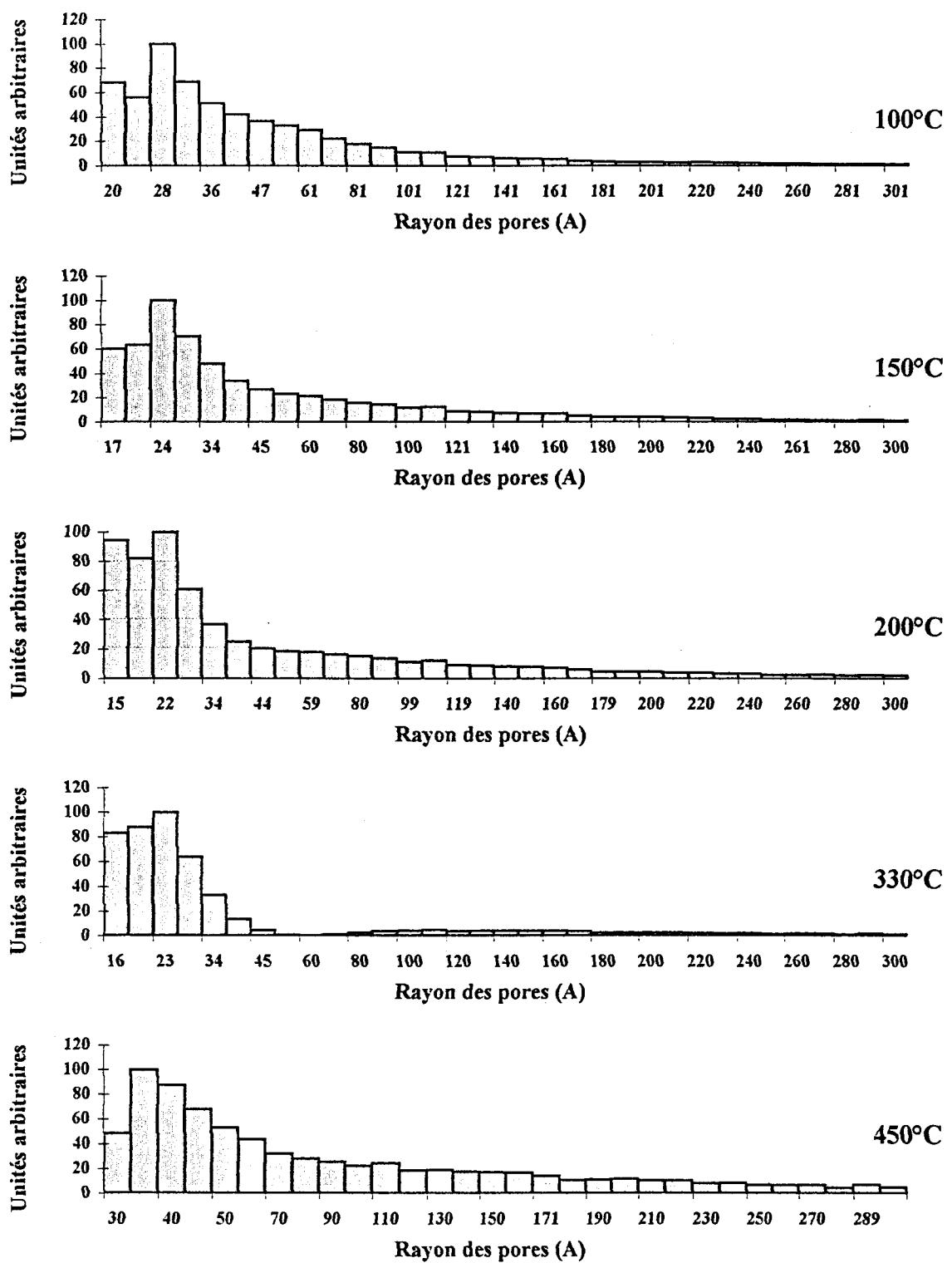




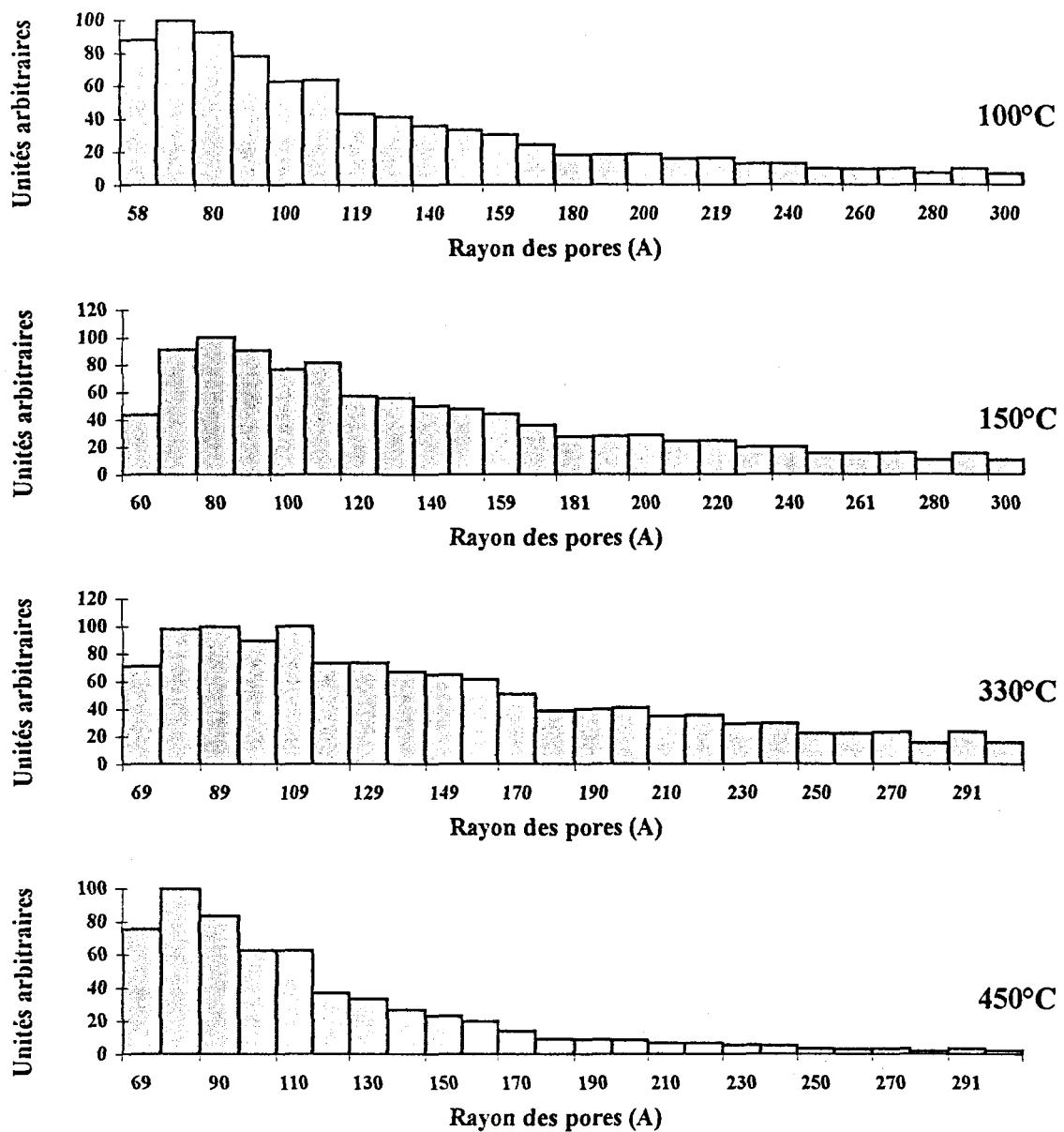
**Evolution des courbes de distribution en tailles de pores suivant le traitement thermique pour le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep)**



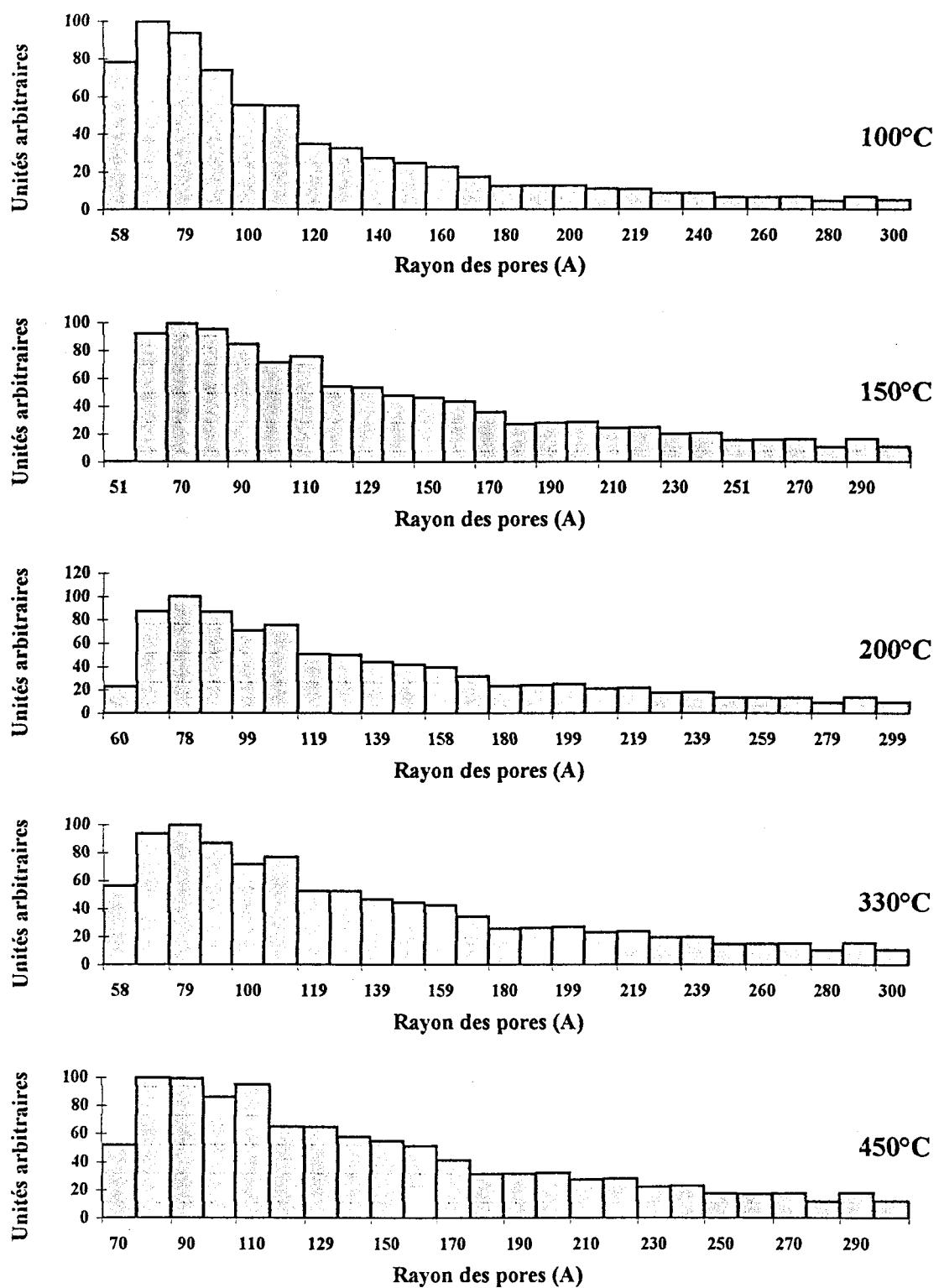
Evolution des courbes de distribution en tailles de pores suivant le traitement thermique pour le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)



**Evolution des courbes de distribution en tailles de pores suivant  
le traitement thermique pour le support  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$**



**Evolution des courbes de distribution en tailles de pores  
suivant le traitement thermique pour  
 $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en 10 monocouches  
sur  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (1<sup>ère</sup> prep)**



**Evolution des courbes de distribution en tailles de pores  
suivant le traitement thermique pour  
 $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  déposé en 10 monocouches sur  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$**

### ANNEXE III-1

Echantillon	T(°C)	Rayon des pores majoritaires (nm)	Contribution des pores tels que :		Volume poreux (*10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
			r < 10 nm	r > 10 nm	
<b>Cu<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>4</sub><sub>0</sub> 10 mono / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1<sup>ère</sup> prep)</b>	100	7	42%	58%	8
	150	8	29%	71%	8
	330	11	23%	77%	7
	450	8	43%	57%	2
<b>Cu<sub>0.5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>4</sub><sub>0</sub> 10 mono / Cs<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	100	7	47%	53%	3
	150	7	35%	65%	9
	200	8	32%	68%	4
	330	8	33%	67%	4
	450	8	23%	77%	2

**Paramètres de porosité des supports de sels alcalins d'hétéropolyanions imprégnés par 10 couches théoriques de sel de cuivre**

## **ANNEXE III-2**

ANNEXE III-2.1

## **INTRODUCTION**

Le but de cette étude était d'appréhender les interactions acide / sel par des techniques d'analyse de surface. Il s'agit ici de l'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> déposé sur le sel K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> préparé par voie sèche.

Les échantillons ont été préparés par une imprégnation dans un évaporateur rotatif d'une solution d'acide de concentration et de volume connus sur une quantité de sel déterminée afin d'avoir de manière théorique l'équivalent de 1, 5 et 10 monocouches.

## **I- PREPARATION DES ECHANTILLONS**

### **1. Préparation de la solution**

Le sel K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> préparé par voie sèche a une aire spécifique S<sub>BET</sub>=0,5m<sup>2</sup>/g. Nous supposerons une aire accessible de 0,5m<sup>2</sup>/g.

En modélisant une unité de Keggin par un cube de 10Å de coté, il nous faut donc 0,25 . 10<sup>18</sup> ions, soit 4,16 . 10<sup>-7</sup> moles de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> pour couvrir la surface de 500 mg de sel.

La masse molaire de l'acide est calculée grâce à une mesure de thermogravimétrie, ce qui nous permet de calculer la quantité d'acide à mettre en solution pour l'imprégnation.

*Remarques :*

1-Etant donné que les solutions d'imprégnation sont de faible concentration, nous avons dissous l'acide dans un mélange eau-acetonitrile (20/80), afin d'éviter la décomposition de l'acide.

2-Toutes les imprégnations ont été faites avec la même solution préparée en grande quantité, et seul le volume utilisé a été multiplié par 1, 5, et 10, ce qui garantit une continuité dans les résultats.

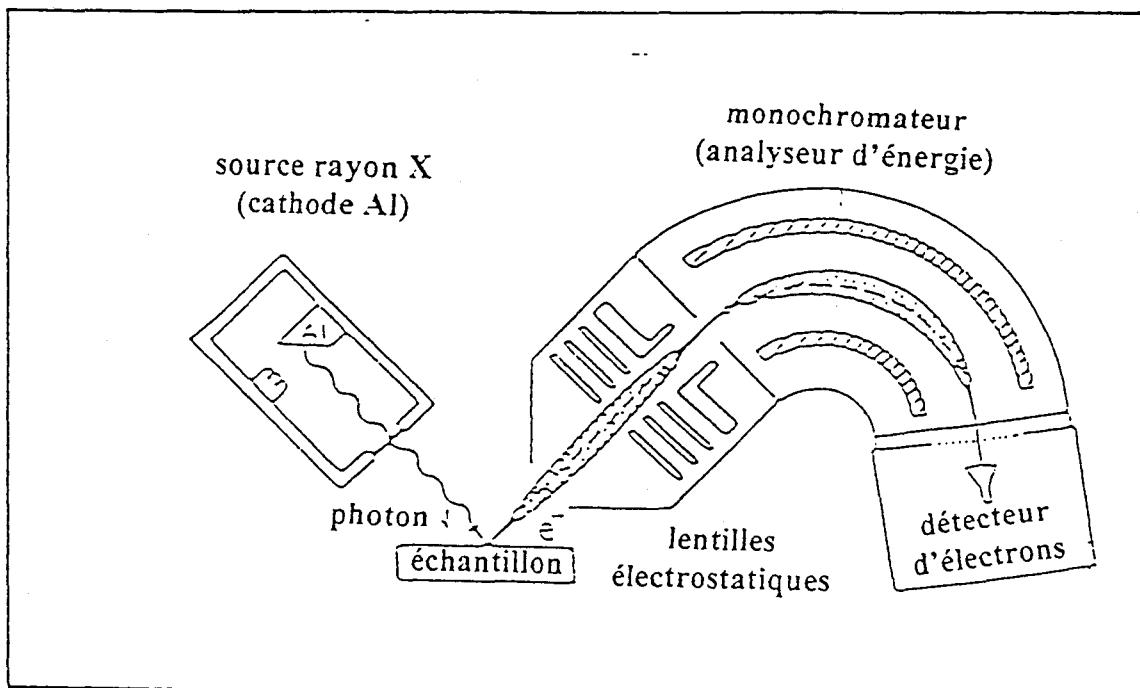
## 2. Imprégnation

Elle s'effectue dans un évaporateur rotatif sous le vide de la trompe à eau en chauffant vers 50°C. L'échantillon est ensuite séché à 100°C pendant 12h et conservé à l'étuve.

## II- SPECTROMETRIE X.P.S. (X Ray Photoelectron Spectroscopy )

### 1. Technique

#### 1.1. Généralités



L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau de photons X. Sous l'effet de cet impact, des électrons des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments sont émis et analysés en nombre et en énergie par un détecteur approprié (schéma de principe ).

L'énergie cinétique mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons dans les différentes orbitales concernées ce qui permet d'identifier la nature de l'élément suivant la relation fondamentale :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi$$

$\Phi$  = énergie d'extraction ou fonction de travail du spectrophotomètre

$E_c$  = énergie cinétique du photoélectron

$E_l$  = énergie de liaison de l'électron dans son orbitale atomique

Cette technique d'analyse est particulièrement bien adaptée à l'étude des surfaces : la profondeur analysée est de l'ordre de quelques nanomètres.

### 1.1.1. Analyse qualitative

L'énergie de liaison d'un électron dépend de l'environnement chimique et de la structure électronique de l'élément étudié. La position des pics ainsi que leur allure permet l'analyse élémentaire qualitative de tout élément (sauf H ).

### 1.1.2. Analyse quantitative

L'intégration de la surface des pics permet de déterminer la teneur superficielle de l'élément analysé. Cependant nous devons considérer l'incertitude liée à l'atténuation du signal par différents facteurs. Par conséquent nous considérerons des rapports de concentrations atomiques. L'intensité du signal d'absorption est du type :

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot T \cdot \lambda \cdot \sin \Theta \cdot (1 - \exp(-Z/(\lambda \sin \Theta)))$$

avec :

$F$  = flux des photons incidents

$n$  = nombre d'émetteurs / unité de volume

$\sigma$  = section de capture

$\lambda$  = libre parcours moyen du photoélectron

$T$  = facteur de transmission

$Z$  = profondeur d'analyse

$\Theta$  = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon,  
avec  $\Theta = 90^\circ$  pour les analyses en émergence normale.

Pour un matériau d'épaisseur infinie, l'expression devient :

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T$$

Sous forme de rapport, l'expression de concentration atomique entre deux éléments A et B devient :

$$I_A/I_B = n_A/n_B \cdot \sigma_A/\sigma_B \cdot \lambda_A/\lambda_B \cdot T_A/T_B$$

De plus d'après Ebel on peut modéliser le libre parcours moyen  $\lambda$  par l'énergie cinétique à travers une relation du type :

$$\lambda = b(E_C)^\alpha \text{ avec } b = \text{cste et } \alpha = 0,77$$

T proportionnel à  $E_C$  en mode  $\Delta E/E = \text{cste}$

ou T proportionnel à  $1/E_C$  en mode  $\Delta E = \text{cste}$

Le spectromètre utilisé peut être employé avec les modes d'analyse  $\Delta E/E = \text{cste}$  ou  $\Delta E = \text{cste}$ . Nous avons choisi d'utiliser le mode  $\Delta E = \text{cste}$  nous donnant un gain de 40% en intensité sans perte en résolution.

La relation devient donc:

$$I_A/I_B = n_A/n_B \cdot \sigma_A/\sigma_B \cdot (E_A/E_B)^{-0,23}$$

Les valeurs des sections de capture  $\sigma$  ont fait l'objet de calculs théoriques par Scofield (1). Celles des différents éléments étudiés sont regroupées dans ce tableau:

Eléments	C1s	O1s	P2p	K2p1/2	K2p3/2	V2p
$\sigma$	1	2,93	1,192	1,35	2,62	9,66
Eléments	Mo3d <sub>3/2</sub>	Mo3d <sub>5/2</sub>	Cs3d <sub>3/2</sub>	Cs3d <sub>5/2</sub>	Cs4d <sub>3/2</sub>	Cs4d <sub>5/2</sub>
$\sigma$	3,88	5,42	16,46	23,76	2,15	3,10

## 1.2. Conditions expérimentales

Après broyage de l'échantillon, la poudre obtenue est pressée sur un porte échantillon recouvert d'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu de catalyseur.

Le spectromètre utilisé est de marque LEYBOLD HERAEUS. Il est équipé d'une source de rayons X produits par une anticathode de Al. La radiation excitatrice est la radiation AlK $\alpha$  d'énergie égale à 1486,6 eV.

Les spectres sont enregistrés sous une pression de  $10^{-10}$  Pa. Un système d'acquisition, et de traitement de données permet d'obtenir pour chaque échantillon analysé un premier spectre de survol et de détail.

### \*Spectre de survol

L'enregistrement de ce spectre est rendu possible dans la mesure où les électrons éjectés, caractérisés par une énergie cinétique, sont soumis à un potentiel retardateur. Sa variation permet ainsi d'enregistrer les électrons par tranches d'énergie et donc un balayage complet du spectre énergétique.

L'axe des abscisses est gradué en énergie cinétique. L'axe des ordonnées est gradué en nombre de coups, fonction de la concentration de l'élément analysé, et de la durée d'accumulation du signal.

### \*Spectre de détail

La commande automatique du balayage permet de se focaliser dans des domaines choisis d'énergie et donc d'étudier plus particulièrement un élément. Dans le cadre de cette étude, les photopics associés aux transitions 1s du carbone, 1s de l'oxygène, 2p du phosphore, 2p du potassium, 2p du vanadium, 3d<sub>3/2</sub> et 3d<sub>5/2</sub> du molybdène, 3d<sub>3/2</sub>, 3d<sub>5/2</sub> 4d<sub>3/2</sub> et 4d<sub>5/2</sub> du césium, ont fait l'objet d'un intérêt particulier.

## 2.résultats quantitatifs

### 2.1. Calcul des rapports stoechiométriques

K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> préparé par voie sèche :

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,13	0,30	0,25
P/Mo	0,01	0,10	0,08
O/Mo	0,84	2,57	3,33

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
C/Mo	0,04	0,37	
P/Mo	0,01	0,11	0,08
O/Mo	0,87	2,66	3,33

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 1ml / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,11	0,26	0,25
P/Mo	0,01	0,11	0,08
O/Mo	0,86	2,62	3,33

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 5ml / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,09	0,22	
P/Mo	0,02	0,13	0,08
O/Mo	0,89	2,71	3,33

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 10ml / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,07	0,16	
P/Mo	0,01	0,11	0,08
O/Mo	0,88	2,67	3,33

H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 5ml séché 12h à 200°C / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,09	0,22	
P/Mo	0,02	0,14	0,08
O/Mo	0,87	2,66	3,33

$H_3PMo_{12}O_{40}$  5ml séché 12h à 350°C /  $K_3PMo_{12}O_{40}$

	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> exp	n <sub>A</sub> /n <sub>B</sub> théorique
K/Mo	0,10	0,24	
P/Mo	0,01	0,13	0,08
O/Mo	0,88	2,69	3,33

## CONCLUSION

Dans  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $K_3PMo_{12}O_{40}$  et les différents imprégnés le rapport expérimental nO/nMo est plus faible que le rapport théorique, mais surtout il peut être considéré comme constant à la précision de mesure près, ce qui va être la base de normalisation des intensités. Nous prendrons donc I(O)=10000 et nous calculerons I(Mo) et I(K) correspondants afin de pouvoir établir des modèles de recouvrement de la surface.

### 2.2. Normalisation des résultats par rapport à l'oxygène

*Effet de la quantité d'acide imprégnée sur le support*

	I(O) exp	I(O) normé	I(K) exp	I(K) normé	I(Mo) exp	I(Mo) normé
H3PMo	16000	10000	-	-	18300	11400
10ml	12200	10000	940	780	13900	11400
5ml	14400	10000	1470	1030	16100	11200
1ml	13100	10000	1820	1390	15200	11600
K3PMo	13800	10000	2270	1650	16300	11800

### *Effet du séchage de l'imprégné*

	I(O) exp	I(O) normé	I(K) exp	I(K) normé	I(Mo) exp	I(Mo) normé
5ml	14300	10000	1470	1030	16100	11200
5ml/200	10600	10000	1140	1070	12200	11400
5ml/350	12100	10000	1390	1140	13700	11300

## 3. Modélisation

Grâce à la variation d'intensité du photopic du potassium, nous allons supposer différentes possibilités de recouvrement du support sel par l'acide et calculer dans chaque cas le taux de recouvrement correspondant.

### 3.1. Modèle 1: toute la surface est recouverte

$$I(K)\text{imprégné} = I(K)\text{support} \cdot e^{-d/\lambda}$$

soit

$$d = -\lambda \ln \left( \frac{I(K)\text{imprégné}}{I(K)\text{support}} \right)$$

avec :

$\lambda$  : libre parcours moyen des photoélectrons du potassium dans la couche d'acide ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ )

d : épaisseur de la couche

Avec comme donnée qu'une sphère de Keggin est inscrite dans un cube de 10 Å de côté ( $d_{UC} = 10\text{\AA}$ )

### 3.2. Modèle 2 : la surface est partiellement recouverte

$\Theta$  : taux de recouvrement de la surface

hyp :  $d_{UC} = 10\text{\AA}$  imposée par l'unité de Keggin

épaisseur en épithaxie en n.d<sub>uc</sub>

$$I(K)\text{imprégné} = I(K)\text{support} \cdot (1-\Theta) + I(K)\text{support} \cdot \Theta \cdot e^{-n.d_{uc}/\lambda}$$

soit

$$\Theta = (I(K)\text{support} - I(K)\text{imprégné}) / I(K)\text{support} \cdot 1 / (1 - e^{-n.d_{uc}/\lambda})$$

### 3.3. Calcul de $\lambda$

$$\lambda = \lambda_m \cdot a$$

avec :

a : épaisseur d'un plan d'atomes

$\lambda_m$  : nombre de monocouches atomiques

$$a = (A \cdot 10^{24} / (\rho \cdot n \cdot N))^{1/3}$$

A : masse molaire de l'acide ou du sel

$\rho$  : masse spécifique

n : nombre d'atomes dans la molécule (56)

N : nombre d'Avogadro

$$\lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0,72 \sqrt{a E}$$

E : énergie cinétique du K2p

### BILAN

	K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
A (g/mol)	1939,5	1825	2220,9	2220,9
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,15	4,01	4,74	4,74
a (nm)	0,24	0,24	0,24	0,24
E (eV)	1192		1408,5	745,0
$\lambda_m$ (Å)	12,1795		13,2389	9,6315
$\lambda$ (Å)	29,2		31,8	23,1

## CONCLUSION

pour l'étude de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sur K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>       $\lambda = 29,2 \text{ \AA}$

### 3.4. Résultats

#### Modèle 1

*Effet de la quantité d'acide déposée*

Imprégnation	1ml	5ml	10ml
d(Å)	5	13,6	22

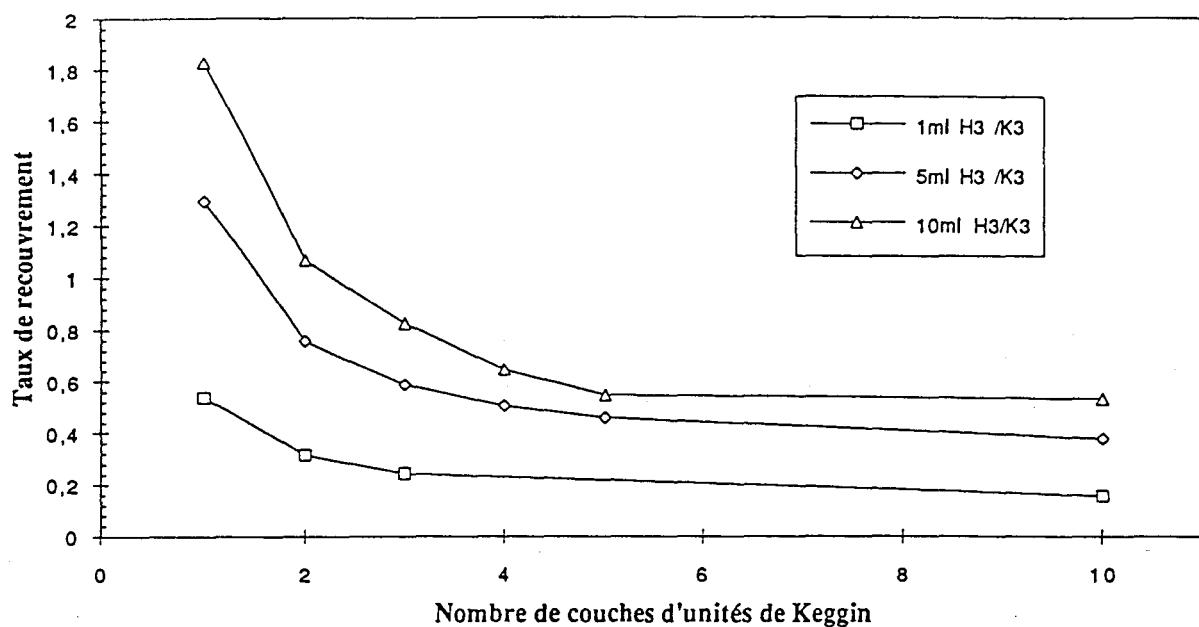
*Effet du séchage*

Imprégnation	5ml	5ml-200°C	5ml-300°C
d (Å)	13,6	12,6	10,6

#### Modèle 2

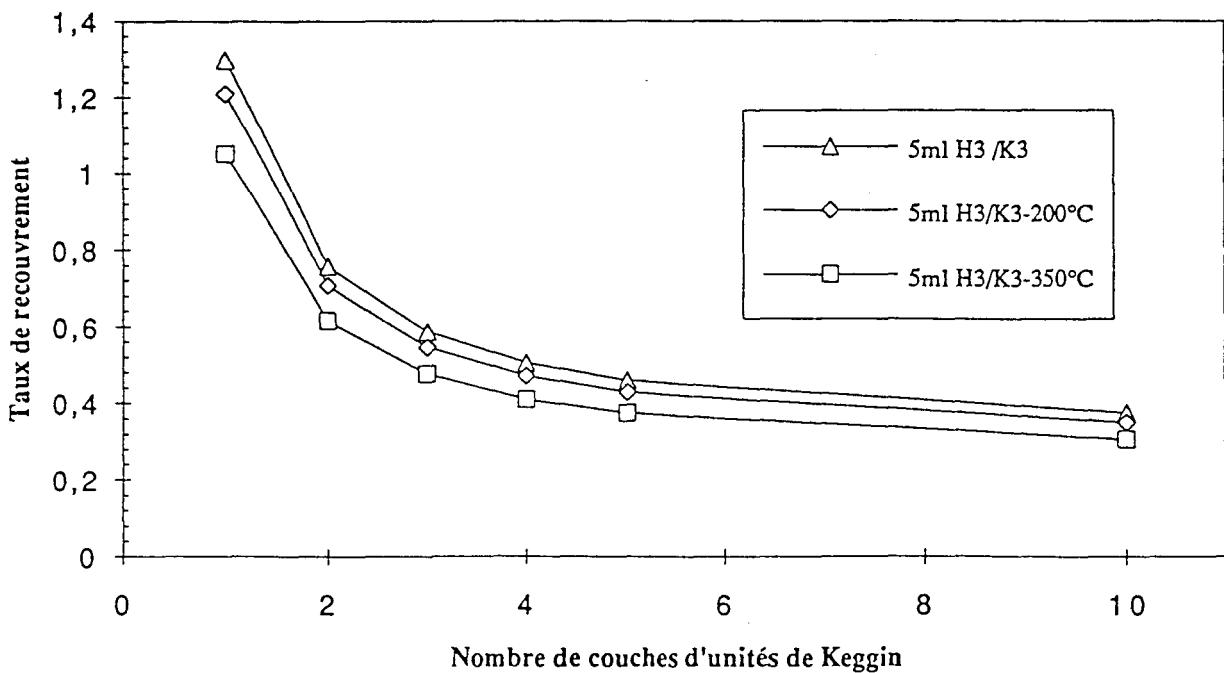
*Effet de la quantité d'acide déposée*

n	taux de recouvrement		
	1ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub>	5ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub>	10ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub>
1	0,538	1,297	1,83
2	0,315	0,758	1,07
3	0,243	0,586	0,825
4		0,504	0,646
5		0,459	0,547
$\infty$	0,156	0,376	0,530



#### *Effet du séchage*

n	taux de recouvrement		
	5ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub>	5ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub> 200°C	5ml H <sub>3</sub> /K <sub>3</sub> 350°C
1	1,297	1,208	1,05
2	0,758	0,707	0,616
3	0,586	0,546	0,475
4	0,504	0,470	0,409
5	0,459	0,428	0,373
	0,376	0,350	0,305



## **4. Interprétation**

### **4.1. Effet de la quantité d'acide déposée**

-1ml de solution correspond en fait à une 1/2 couche théorique de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> déposée.

-Toute la surface du solide n'est pas recouverte. En effet, si tel était le cas, pour une imprégnation de 10ml de solution de H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sur K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on aurait :

$$I(K)_{\text{imprégné}} = I(K)_{\text{support}} \cdot e^{-n.d/\lambda}$$

-1ml correspond à 1/2 couche de 10 Å déposée uniformément. 10 ml correspondent donc à 5 couches de 10 Å dans le modèle 1

$$I(K)_{10\text{ml}} = 1646 \cdot e^{-50/29,2} = 297$$

$$\text{or } I(K)_{10\text{ml mesuré}} = 774$$

-pour chaque quantité d'acide déposée plusieurs taux de recouvrement sont possibles. *C'est par comparaison avec la technique I.S.S. que nous essayerons de proposer un modèle de dépôt.*

### **4.2. Effet du séchage**

Pour un n donné, le taux de recouvrement Θ diminue avec le séchage, ce qui signifie que le sel se découvre, ou bien que du potassium migre en surface de l'acide (cf I.S.S. où  $\Theta < 0$ )

## **5. Analyse qualitative : calcul des énergies de liaison**

### **5.1. principe**

Lorsqu'un échantillon est conducteur, il n'y a pas d'effet de fonction de travail à la surface.  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$  source excitatrice AlKα.

Lorsqu'un échantillon est isolant, il y a effet de charge, les électrons sont freinés et l'énergie cinétique est diminuée de cette fonction de travail  $\phi$ .

$$hv' = hv - \phi$$

$H_3PMo_{12}O_{40}$  et  $K_3PMo_{12}O_{40}$  sont conducteurs, donc pour eux  $\phi = 0$

$E_l(Mo) = 232,5$  eV. Nous calculerons les autres  $E_l$  à partir de cette référence :

$$E_C + E_l = hv' \rightarrow \phi$$

## 5.2. Résultats

### *Effet de la quantité d'acide déposée*

Imprégnation	$\phi$ (eV)	$E_l(O)$	$E_l(K)$	$E_l(P)$
1ml	1,1	530,5	292,9	133,4
5ml	1,7	530,6	292,9	133,4
10ml	1,9	530,6	292,9	133,3

### *Effet du séchage*

Imprégnation	$\phi$ (eV)	$E_l(O)$	$E_l(K)$	$E_l(P)$
5ml	1,7	530,6	292,9	133,4
5ml-200°C	1,7	530,4	292,7	133,3

remarques :

-Alors que l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  et le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  sont conducteurs, les imprégnés ont un caractère isolant.

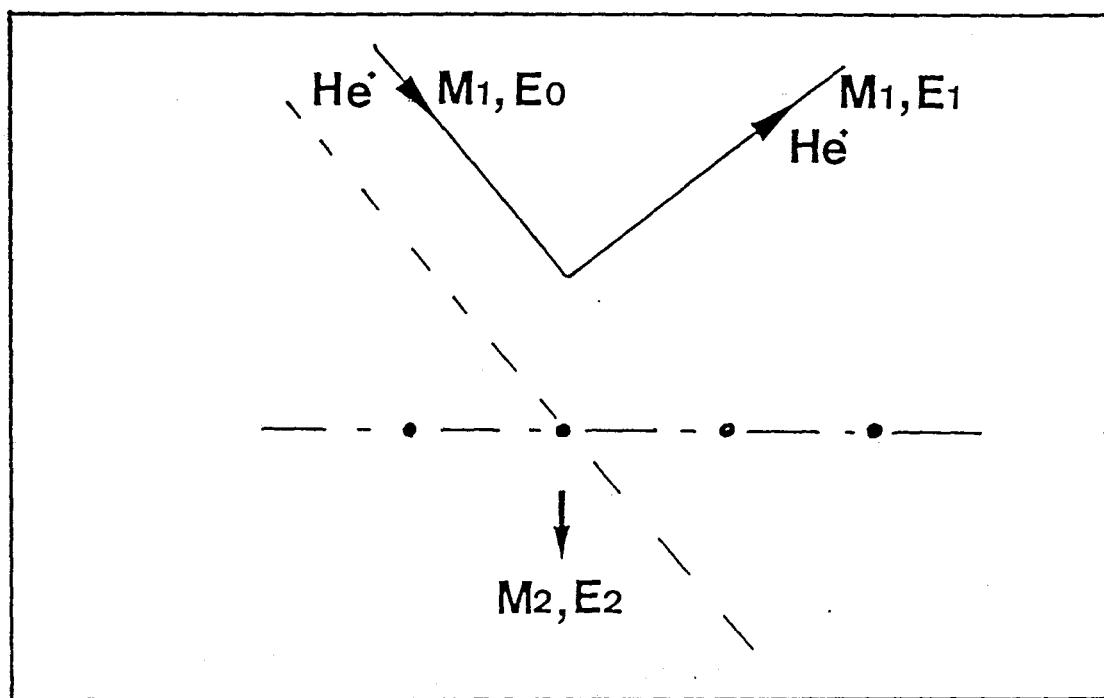
- Le caractère isolant augmente avec la quantité d'acide déposée.
- Le séchage jusqu'à 200°C ne fait pas varier le caractère isolant.

## II- ION SCATTERING SPECTROSCOPY ( I.S.S. )

### 1. Technique

#### 1.1. Généralités

principe :

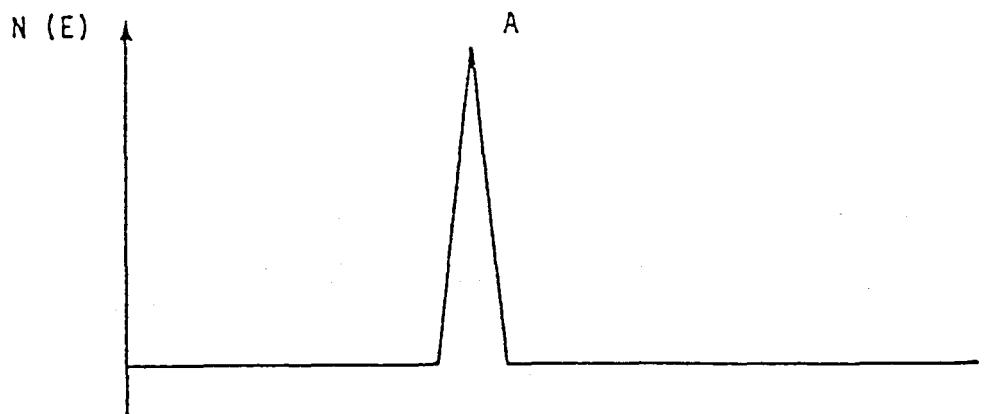


Une partie des ions incidents subissent une rétrodiffusion. L'énergie  $E_2$  va se répartir sur l'ensemble du solide, et la cible (atome) reste immobile. En écrivant la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement, nous obtenons une expression de la forme :

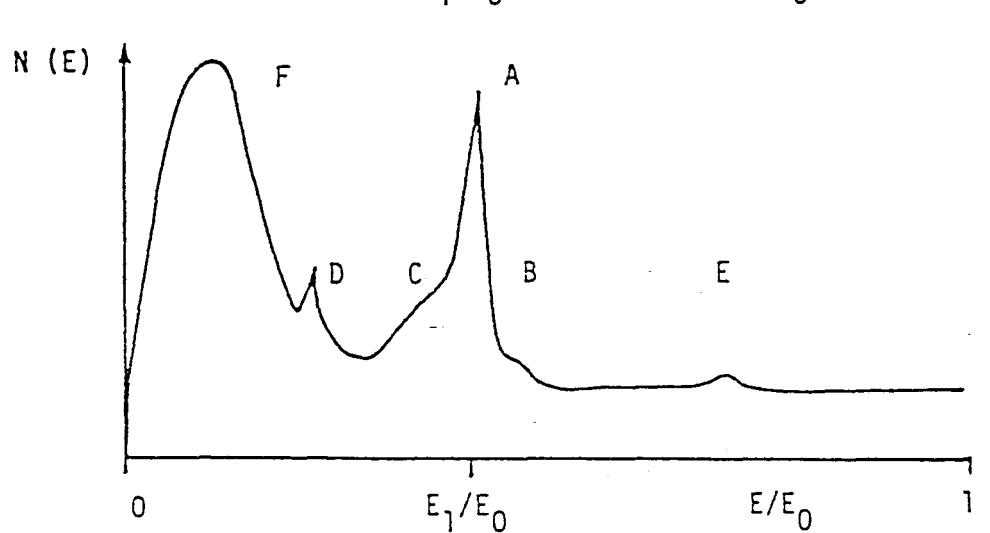
$$E_1/E_0 = f(M_1/(M_1+M_2), \Theta)$$

L'autre partie des ions incidents pénètre dans le matériau et s'y implante ou provoque l'éjection de particules de la surface et a donc pour conséquence l'érosion de la couche de surface du matériau, et des modifications de composition et de structure.

cas idéal :



cas réel :



A = pic binaire élastique

B = pic de double diffusion

C = épaulement inélastique

D = impureté de l'échantillon

E = impureté du faisceau incident ( $I^{++}$ )

F = pic d'ions secondaires positifs

## 1.2. Conditions expérimentales

Pour chaque poudre, nous avons relevé :

- la position des pics (eV)
- leur hauteur
- leur largeur à mi-hauteur

Les spectres ont été pris pour  $E_0 = 500$  eV, 1000 eV, 1500 eV et 2000 eV afin de pouvoir constater d'éventuels effets d'écran. En effet, lorsque l'énergie  $E_0$  augmente on diminue le cône d'ombrage, ce qui signifie que pour minimiser l'effet d'écran il faut travailler à 2000 eV.

Les échantillons ayant un caractère isolant nous avons balayé la surface par un flux d'électrons (flood gun) afin de limiter l'effet de charge.

## 2. Résultats quantitatifs

Nous faisons l'hypothèse que la densité superficielle des atomes d'oxygène est la même pour l'unité de Keggin du sel ( $K_3PMo_{12}O_{40}$ ) et de l'acide ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Les valeurs absolues des intensités des pics peuvent donc être normalisées par rapport à l'intensité du pic de l'oxygène.

### *Effet de la quantité d'acide déposée*

	I(Mo)	I(Mo)	I(Mo)	I(Mo)	I(K)	I(K)	I(K)	I(K)
Eo (eV)	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
H3	54,5	206	382	726	-	-	-	-
10ml	45	152	320	588	50	54	45	42
5ml	60	144	315	615	70	65	69	50
1ml	53	140	332	664	85	78	74	59
K3	41	132	275	528	94	80	85	76

### *Effet du séchage*

	I(Mo)	I(Mo)	I(Mo)	I(Mo)	I(K)	I(K)	I(K)	I(K)
Eo (eV)	500	1000	1500	2000	500	1000	1500	2000
5ml	60	144	315	615	70	65	69	50
5ml 200°C	60	136	284	463	76	63	66	61
5ml 350°C	66	146	293	475,5	96,5	69	87	82

### **3. Modélisation**

#### **Modèle utilisé : la surface est partiellement recouverte d'acide**

Nous négligeons l'effet d'écran du potassium sur l'oxygène ( s'il existe il ne touche que  $3/40=7,5\%$  des atomes d'oxygène ). En considérant que la densité superficielle des atomes d'oxygène est la même pour l'acide et le support :

$$I(K)/I(O) = k (1-\Theta)$$

quand  $\Theta = 0$  , c'est à dire le support seul,  $k = \{ I(K) / I(O) \}_{\text{support}}$

$$\Theta = 1 - (I(K)_{\text{imprégné}} / I(K)_{\text{support}})$$

#### *Effet de la quantité d'acide déposée*

	$\Theta (\%)$	$\Theta (\%)$	$\Theta (\%)$	$\Theta (\%)$
	500 eV	1000 eV	1500 eV	2000 eV
10ml	46,8	32,5	47	44,7
5ml	25,5	18,8	18,8	34,2
1ml	9,6	2,5	12,9	22,4

### *Effet du séchage*

	Θ (%)	Θ (%)	Θ (%)	Θ (%)
	500 eV	1000 eV	1500 eV	2000 eV
5ml	25,5	18,8	18,8	34,2
5ml-200°C	19,1	21,3	22,4	19,7
5ml-350°C	-2,7	13,8	-2,3	-7,8

## **4. Interprétation**

### **4.1. Effet de la quantité d'acide déposée**

I(K) doit décroître à mesure que le sel K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> se recouvre d'acide H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Nous devrions obtenir la séquence suivante :

$$I(K)_{\text{support}} > I(K)_{1\text{ml}} > I(K)_{5\text{ml}} > I(K)_{10\text{ml}} > I(K)_{H3} = 0$$

⇒ Nous observons effectivement cette évolution.

$$I(Mo)_{H3} \text{ est toujours } > I(Mo)_{K3}$$

Hypothèse : Effet d'écran de K sur Mo. Dans ce cas la séquence logique serait :

$$I(Mo)_{H3} > I(Mo)_{10\text{ml}} > I(Mo)_{5\text{ml}} > I(Mo)_{1\text{ml}} > I(Mo)_{K3}$$

⇒ Seule la mesure à 1000 eV répond à cette évolution; aux autres énergies les réponses sont aléatoires.

### **4.2. Effet du séchage**

Les résultats d'I.S.S. sont surprenants, surtout pour l'échantillon chauffé à 350°C. En effet l'intensité I(K) est encore plus grande sur l'échantillon imprégné avec 5ml d'acide que l'intensité I(K) du support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ! Il semblerait que l'ion potassium migre vers la surface.

### **III- CONFRONTATION DES DEUX TECHNIQUES**

L'I.S.S. qui est une technique d'analyse de la première couche du solide nous apporte des indications très importantes :

Tout d'abord elle nous indique que *le modèle 1*, c'est à dire "toute la surface du support est recouverte d'acide", est erroné. En effet, même pour l'imprégné "10ml", ce qui correspond à 5 monocouches théoriques, le pic du potassium est toujours présent.

D'autre part, si on écarte les valeurs aberrantes, nous obtenons pour les différentes imprégnerations les taux de recouvrement suivants :

Imprégnation	$\Theta$ (%)
10ml H3/K3	45
5ml H3/K3	25
1ml H3/K3	12

Or ces valeurs de  $\Theta$  coincident avec celles calculées en X.P.S. dans le modèle 2 c'est à dire "la surface du support est partiellement recouverte d'acide", pour des valeurs de  $n \rightarrow \infty$ , c'est à dire une croissance sous forme de tours. Ceci implique que l'accrochage de l'acide se fait sur des sites privilégiés du support.

**Si nous considérons cette forme d'empilement, comment expliquer les différences des résultats des analyses avec le séchage?**

Alors que l'X.P.S. verra de manière prépondérante les tours, et notamment l'intérieur des tours (profondeur d'analyse de quelques nanomètres), l'I.S.S. ne verra que la surface de toutes les tours (y compris les plus petites).

Ainsi l'effet du séchage sur l'échantillon "5ml" n'apparaît guère en utilisant la technique X.P.S.

Imprégnations	$\Theta$ (avec $n \rightarrow \infty$ )
5ml	0,376
5ml-200°C	0,350
5ml-350°C	0,305

Au contraire l'effet de séchage est net et surprenant en I.S.S. surtout à 350°C où l'intensité du potassium I(K) est plus grande que pour le support seul.

### K migre t'il vers le sommet des tours?

Si c'est le cas il est normal de le voir en I.S.S. et de ne pas le voir en X.P.S. étant donné le modèle de dépôt. De plus ceci expliquerait la diminution de l'intensité du pic de Mo pour l'échantillon séché à 350°C. En effet si le potassium fait écran sur le Mo cet effet va augmenter par la migration du K en surface, ainsi :

$$I(Mo)/I(O) \searrow$$

## CONCLUSION

Ces premiers résultats sur les imprégnés H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> / K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nous apportent des informations sur les interactions acide/support :

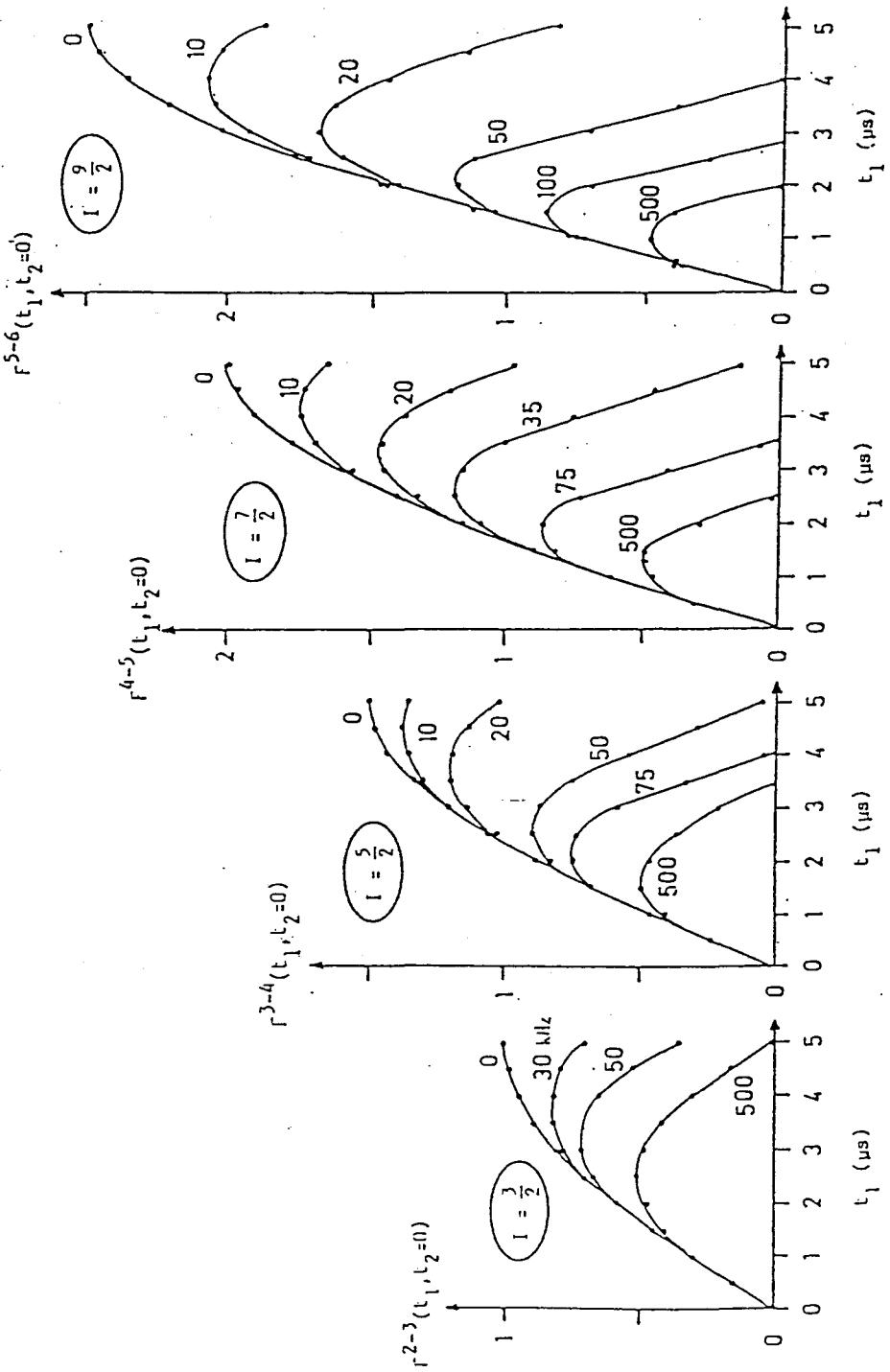
-Il n'y aurait pas de recouvrement total de la surface du sel, et donc il existerait des sites privilégiés d'accrochage pour l'acide.

-D'autre part, l'I.S.S. semble nous indiquer que le support K<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ne stabilise pas l'acide (destruction à 350°C), à moins que l'augmentation du signal I(K) soit due à un échange ionique :



référence : (1) J. Scofield, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8, 129 (1976)

## **ANNEXE IV-1**

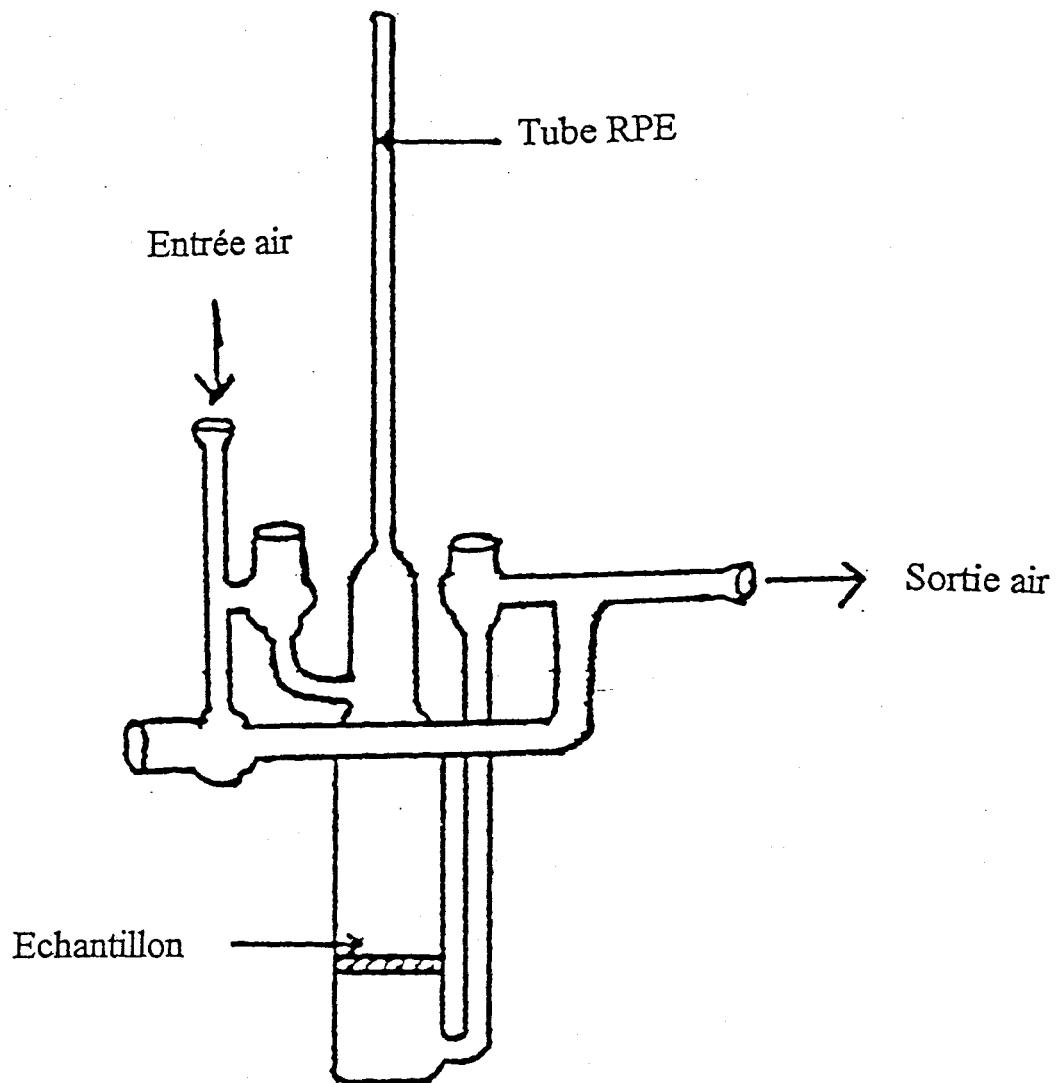


Intensité de la raie centrale en fonction de la durée d'impulsion pour les noyaux quadripolaires.

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

## **ANNEXE IV-2**

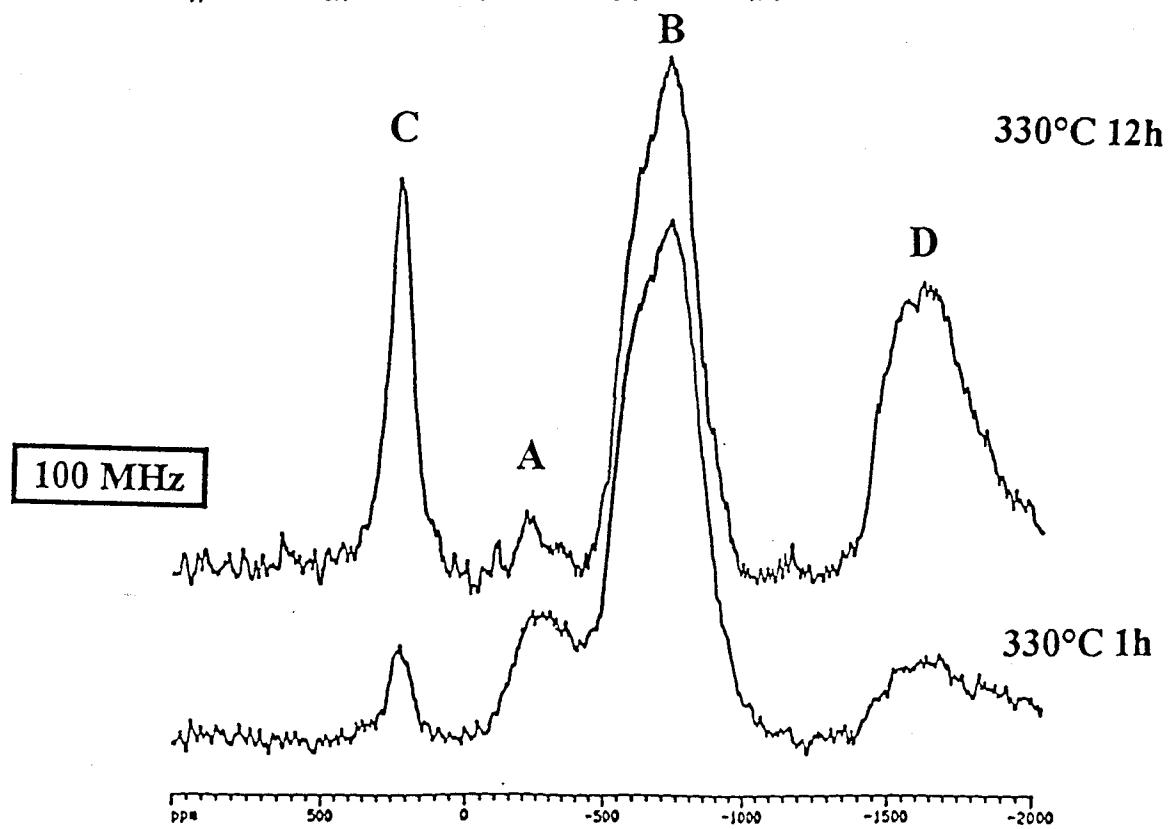
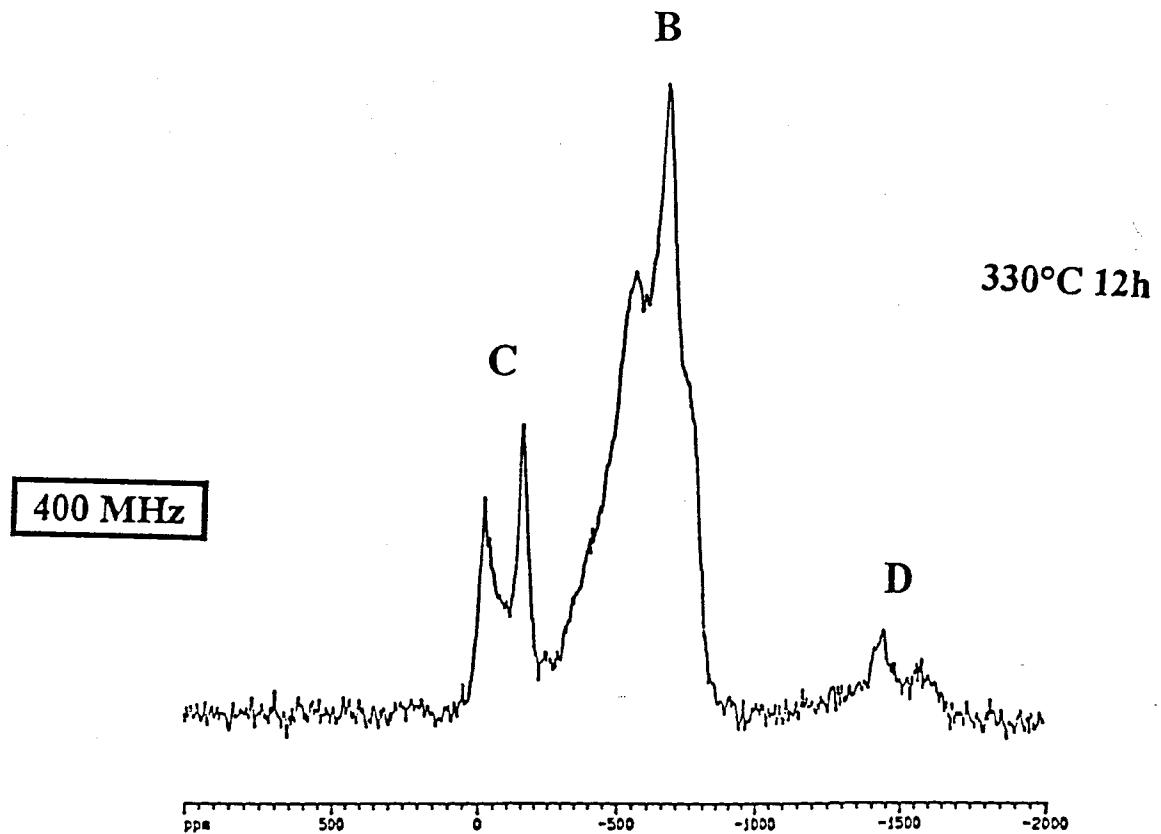
## *Annexe n° 1*



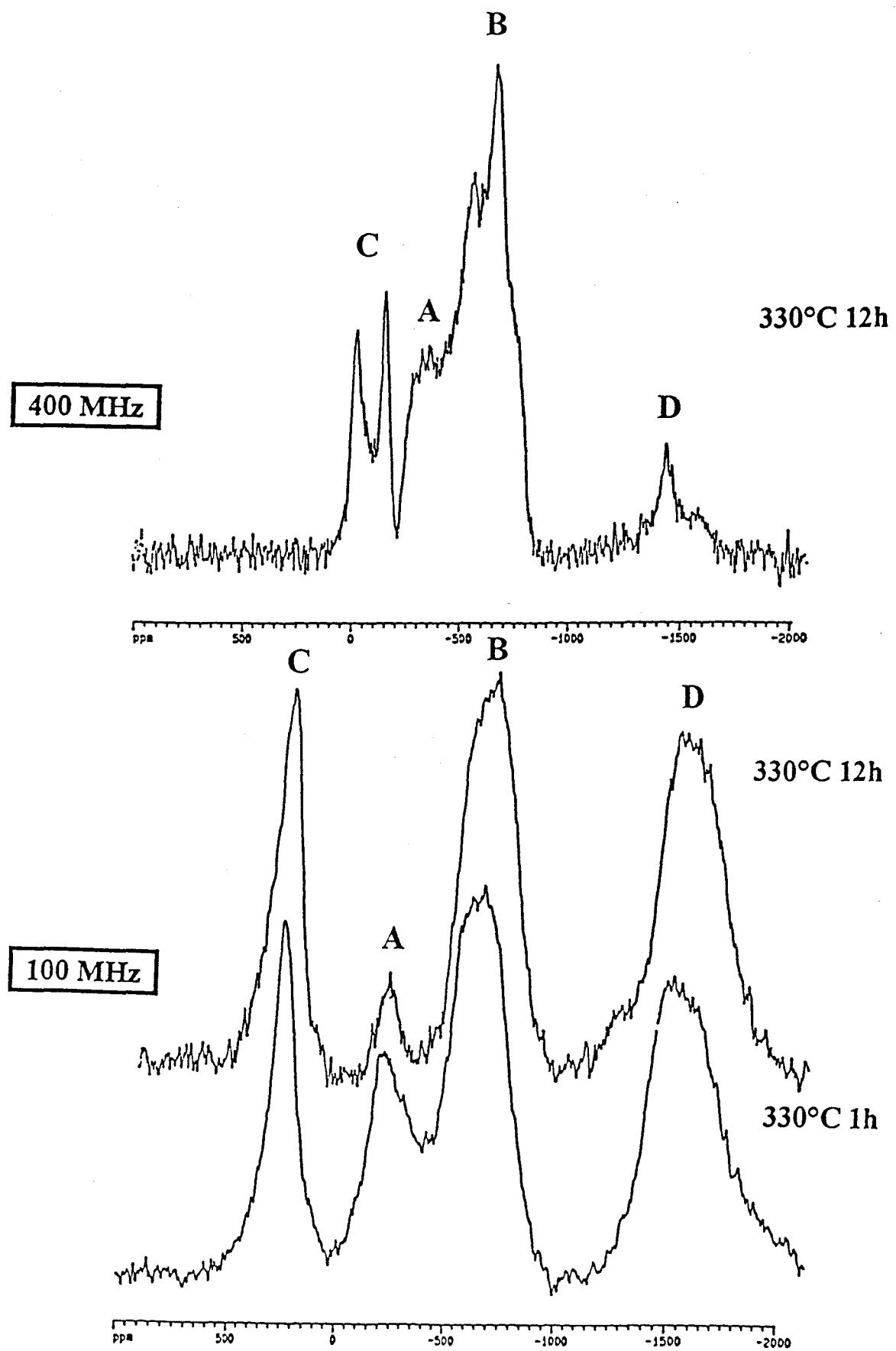
*Schéma du réacteur*

### **ANNEXE IV-3**

RMN  $^{51}\text{V}$  statique large bande :  $\text{H}_4\text{PvMo}_{11}\text{O}_{40}$  massique



RMN  $^{51}\text{V}$  statique large bande :  $\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  massique



**ANNEXE V-1**

**Résultats des supportés sur le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$  voie sèche et  $K_3PMo_{12}O_{40}$   
(1<sup>ère</sup> prep) et  $Cs_3PMo_{12}O_{40}$  voie sèche et voie humide en test grains à Saint-Avold**

grains  $0.63\text{mm} < d < 1.25\text{mm}$

dilution 50/50 avec du SiC ( $d=1\text{mm}$ )

Bilan effectué après 12 heures de fonctionnement

formule du catalyseur	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					TTG O <sub>2</sub> %	Bilan carbone (%)
					four	pt chaud		AMA	acétone	CO+C O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
H4 / K3 sèche	0,4	4,03	1,59	2,58	313	320	46,84	58,69	17,61	-0,22	10,01	1,17	46,84	94,03
H4 / Cs3 sèche	0,4	3,99	1,62	2,61	315	321	42,55	59,00	18,23	-0,32	17,82		9,53	97,73
H4 / K3 humide (1 <sup>ère</sup> prep)	0,4	4,03	1,60	2,58	309	320	66,77	57,77	16,52	1,84	24,57	0,68	14,51	100,92
Cu / K3 humide (1 <sup>ère</sup> prep)	0,4	3,99	1,62	2,61	307	320	71,03	69,52	14,82	2,02	10,93	0,72	16,25	98,59
H4/ Cs3 humide	0,4	4,02	1,60	2,59	311	321	55,32	55,38	19,27	2,15	27,07		13,00	102,14
Cu/ Cs3 humide	0,4	4,00	1,62	2,62	311	319	52,25	70,67	17,83	0,95	10,87	0,68	15,51	100,52

**Résultats du sel de cuivre massique et supporté sur le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$   
(2<sup>ème</sup> prep) en test grains à Saint-Avold**

formule du catalyseur	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					TTG O <sub>2</sub> %	Bilan carbone (%)
					four	pt chaud		AMA	acétone	CO+ CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
Cu massique	0.4	3.93	1.58	2.63	308	322	58.81	72.88	13.66	1.11	10.44		15.09	98.8
Cu 10mono/K <sub>3</sub>	0.4	3.94	1.59	2.63	297	326	92.44	75.19	15.28	0.78	8.88		19.99	100.12
Cu 1mono/K <sub>3</sub>	0.4	3.93	1.59	2.63	300	319	72.7	69.21	19.44	0.57	6.65		15.78	97.00
K <sub>3</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	0,4	3,6	1,63	2,65	313	340	96,82	62,24	18,30	3,51	9,33	3,06	25,31	96,55

Tests effectués à Saint-Avold :

grains 0.63mm < d < 1,25mm

dilution 50/50 avec du SiC (d=1mm)

Bilan effectué après 12 heures de fonctionnement

### Résultats des supports seuls en test grains à Saint-Avold

formule du catalyseur	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					TTG O <sub>2</sub> %	Bilan carbone (%)
					four	pt chaud		AMA	acétone	CO+ CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétique		
Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> sèche	0,2	2	1,6	2,6	320	322	27,6	50,1	31,2	0	16,1	0		97,9
Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> humide	0,2	2	1,6	2,6	315	318	24,5	59,9	30,0	0	9,2	0		99,3
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (1 <sup>ère</sup> prep)	0,2	2	1,6	2,6	307	322	86	57,2	28,6	2,7	8,8	2,7		99,1
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	0,4	3,6	1,63	2,65	313	340	96,82	62,24	18,30	3,51	9,33	3,06	25,31	96,55

Tests effectués à Saint-Avold :

grains 0.63mm < d <1mm

dilution 50/50 avec du SiC (d=1mm)

Bilan effectué après 12 heures de fonctionnement

**Résultats du sel de cuivre massique et supporté sur le sel de potassium  $K_3PMo_{12}O_{40}$   
(2<sup>ème</sup> prep) en test poudre à Compiègne**

poudre diluée 50/50 avec du SiC (d=0.125mm)

analyse en ligne effectuée après différentes durées de fonctionnement

formule du catalyseur	bilan à t(h)	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
						four	pt chaud		AMA	acéton e	CO+C O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétiq ue		
$Cu_{0,5}$ 10 mono $K_3PMo_{12}O_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	17	0.2	2	2	2		320	96.4	69.1	10.2	10.5	9.4	0.8	67	98
	30	0.2	2	2	2		320	95.5	68.9	10.2	10	10.1	0.5	66	98
	60	0.2	2	2	2		320	93	72.2	9.3	8	10	0.4	67	98.8
	85	0.2	2	2	2		320	85.3	63.9	11.5	10.3	13.6	0.7	55	98

formule du catalyseur	bilan à t(h)	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
						four	pt chaud		AMA	acéton e	CO+C O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétiq ue		
$Cu_{0,5}$ 1mono $K_3PMo_{12}O_{40}$ (2 <sup>ème</sup> prep)	17	0.2	2	2	2		320	79.1	69.7	16.8	8.3	4.9	0.3	55	99.5
	70	0.2	2	2	2		320	69.6	70.3	14.8	8.1	6.5	0.3	49	99.6
	+17	0.4	2	2	2		320	86.3	72.2	12.1	8.6	6.6	0.5	62	99
	+14	0.72	2	2	2		320	93.3	72.9	11.6	8	6.6	0.9	68	98.9

Tests effectués à Compiègne :

poudre diluée 50/50 avec du SiC (d=0.125mm)

analyse en ligne effectuée après différentes durées de fonctionnement

formule du catalyseur	bilan à t(h)	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
						four	pt chaud		AMA	acétone	CO+C O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétiq ue		
$\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_4$ massique (44)	2	0.2	2	2	2		320	86.1	69.6	14.7	6.6	9.1	0	60	98
	17	0.2	2	2	2		320	92.3	71.9	10.6	6.8	10	0.7	66	98
	30	0.2	2	2	2		320	94.4	68.3	10.9	9.4	10.9	0.5	64.4	98.5
	60	0.2	2	2	2		320	94.9	69.2	10.1	10.2	10.1	0.5	66	99
	85	0.2	2	2	2		320	94.6	69.7	10.3	8.6	10.9	0.5	66	99

formule du catalyseur	bilan à t(h)	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					Rdt AMA (%)	Bilan carbone (%)
						four	pt chaud		AMA	acétone	CO+C O <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétiq ue		
K <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2 <sup>ème</sup> prep)	17	0.2	2	2	2		320	57.3	62.5	15.5	13.2	6.4	2.4	36	99.3

**Résultats des sels préparés au CRDE en test grains à Saint-Avold**

formule du catalyseur	durée bilan (mn)	Tc (s)	%AIB	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					TTG O2%	Bilan carbone (%)
						four	pt chaud		AMA	acéton e	CO+ CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acétiq ue		
221 HPA	120	0,33	3,88	1,65	2,71	299	320	97,81	67,43	14,52	3,13	3,95	3,58	12,47	92,77
271 HPA		0,4	3,92	1,61	2,66	280	323	96,24	72,32	13,94	3,22	4,52	4,16	26,72	98,23
245 HPA		0,4	4,0	1,61	2,60	297	321	74,05	73,46	20,41	-1,55	8,00	0,51	6,14	100,61

221 HPA : Cu<sub>0,5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>

271 HPA : Cu<sub>0,5</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CsVPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

245 HPA : Cu<sub>0,5</sub>H<sub>3</sub>PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> déposé sur SiO<sub>2</sub>

Tests effectués à Saint-Avold :

grains 0.63mm < d < 1,25mm

dilution 50/50 avec du SiC (d=1mm)

Bilan effectué après 12 heures de fonctionnement

références bibliographiques : (p 60 Thèse de E. BLOUET.)

tests catalytiques effectués à Paris dans le cadre du Groupement Scientifique

Débit du mélange réactionnel : 165 ml / min

2 valeurs sont données : la première 1 heure après l'introduction d'AIB et la seconde 12 heures après.

formule du catalyseur	Tc (s)	%AI B	H <sub>2</sub> O /AIB	O <sub>2</sub> /AIB	T(°C)		TTG (%)	SELECTIVITE (%)					TTG O <sub>2</sub> %	Bilan carbone (%)
					four	pt chaud		AMA	acéto ne	CO+ CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	acide acéti que		
H <sub>4</sub> PVMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	0,1	2,1	1,6	2,5		320	93,4 91,2	62,5 66,5	19,5 18		18 15,5			
Cu <sub>0,5</sub> H <sub>3</sub> PVMo <sub>11</sub> O <sub>40</sub>	0,13	2,1	1,6	2,5		320	89,6 88,4	73,3 75	17,3 16,1		8,7 8,0			

## ANNEXE V-2

### **Effet de la mise en forme du catalyseur : possibilité de phénomène de diffusion interne dans le cas de catalyseurs mis en forme en grains**

Afin d'expliquer les différences de performances obtenues pour le sel de cuivre testé en poudre à Compiègne et en grains à Saint-Avold, nous avons émis l'hypothèse d'un phénomène de diffusion interne. Ceci est possible lorsque le régime d'écoulement des gaz est laminaire. Nous avons donc estimé le Nombre de Reynolds particulaire (Re) qui permet de définir le type d'écoulement des gaz :

$1 < \text{Re} < 10 \rightarrow$  régime laminaire  $\rightarrow$  diffusion interne possible

$10 < \text{Re} < 100 \rightarrow$  régime turbulent  $\rightarrow$  aucun risque de diffusion interne

La définition du Nombre de Reynolds particulaire est la suivante :

$$\text{Re} = \frac{G * dp}{\eta}$$

avec :

G : le flux massique ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

dp : diamètre équivalent de la particule (m)

$\eta$  : viscosité du mélange réactionnel ( $\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-1}$ )

$$G = \frac{\text{Débit}_{\text{réaction}} (\text{kg/h})}{\text{Surface}_{\text{réacteur}} (\text{m}^2)}$$

Le débit d'alimentation est exprimé dans les conditions normales de température et de pression (en Nl/h). Il faut diviser cette valeur par 22,4l afin de l'exprimer en mol/h. Connaissant la composition du mélange réactionnel, il est possible d'exprimer ce débit en gramme par heure pour chaque gaz (en utilisant la masse molaire). Le débit total est la somme des débits de chaque constituant ainsi calculé.

Pour le sel de cuivre massique en grains testé à Saint-Avold :

Débit d'alimentation :

AIB	7,9998 g/h
H <sub>2</sub> O	2,6151 g/h
air	32,3779 g/h
azote	25,4734 g/h

$$\text{soit } D = 68,4663 \text{ g/h} = 0,0685 \text{ kg/h}$$

La surface du réacteur est en fait la section du réacteur cylindrique, soit  $S = \pi d^2/4$

ici  $d = 1\text{cm}$ , soit  $S \sim 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

$$\text{soit } G \sim 872 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

La viscosité  $\eta$  du mélange réactionnel à 320°C peut être considérée comme la somme des viscosités à cette température de chaque constituant pondérée par son %massique (hypothèse de non interaction entre les gaz) :

$$\eta_{\text{mélange}} = \eta_{\text{AIB}} * \% \text{massique}_{\text{AIB}} + \eta_{\text{H}_2\text{O}} * \% \text{massique}_{\text{H}_2\text{O}} + \eta_{\text{air}} * \% \text{massique}_{\text{air}} + \eta_{\text{azote}} * \% \text{massique}_{\text{azote}}$$

constituant	%massique	viscosité ( $\mu$ poises)	viscosité ( $\text{kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
AIB	11,68	130	0,0468
H <sub>2</sub> O	3,82	221,8	0,0798
air	47,29	312,3	0,1124
azote	37,21	289,1	0,1041

$$\text{soit } \eta_{(\text{mélange})} = 0,07908 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Le diamètre  $d$  de la particule est tel que  $0,63\text{mm} < d < 1,25\text{mm}$

pour  $1,25 \text{ mm} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ m} \Rightarrow \text{Re} = 13,8$

pour  $0,63 \text{ mm} = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ m} \Rightarrow \text{Re} = 6,9$

Ainsi, nous constatons qu'avec les grains, nous sommes à la limite du régime laminaire et du régime turbulent. Des phénomènes de diffusion interne peuvent se produire, expliquant les différences de résultats entre les grains et la poudre pour le sel de cuivre massique.

### ANNEXE V-3

#### Test poudre à Compiègne : calcul du flux massique pour étudier la possibilité de diffusion externe

A Compiègne, le débit utilisé pour les tests effectués est 36 Nl/h.

		Débit		
constituant	%molaire	Nl/h	mol/l	g/h
AIB	2	0,72	0,0321	2,8283
N2	90	32,4	1,4464	20,2496
O2	4	1,44	0,0643	1,0288
H2O	4	1,44	0,0643	1,1574

Soit  $D = 0,02526 \text{ kg.h}^{-1}$

tube 1 :  $d=8\text{mm}$       d'où  $S = 2,01 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

tube 2 :  $d=12\text{mm}$       d'où  $S = 4,52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

Soit  $G = 502 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  pour le tube 1

et  $G = 223 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  pour le tube 2

Cette différence de flux massique entre les deux réacteur (1) et (2) peut expliquer les moins bons résultats obtenus pour le support  $K_3PMo_{12}O_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep) en poudre. En effet, c'est le seul catalyseur de la série à avoir été testé sur le tube (2), où le débit massique étant plus lent, un phénomène de diffusion externe est envisageable.

Une communication privée de M. Hecquet indique que pour les catalyseurs fer-phosphore,  $G < 1470 \text{ kg.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  est une limite en dessous de laquelle des phénomènes de diffusion externe interviennent.

## **ANNEXE V-4**

### **Dosage par spectrométrie d'émission plasma ICP - AES**

#### **Généralités sur la méthode**

La méthode d'analyse considérée constitue un cas particulier des méthodes de spectroscopie d'émission: elle permet donc essentiellement une analyse élémentaire des échantillons. Elle se distingue des autres techniques spectroscopiques d'émission par la nature de la source de rayonnement utilisée, qui est ici un plasma d'argon induit par haute fréquence (dans la gamme de 27 à 60 MHz).

Le rôle de toute source est de transformer l'échantillon à analyser en vapeurs atomiques, et éventuellement ioniques, et d'exciter les éléments qui le constituent. Les électrons de ceux-ci, portés à des niveaux d'énergie supérieurs au niveau fondamental, redescendent spontanément à des niveaux inférieurs en émettant des radiations qui leur sont spécifiques (transitions radiatives) et permettent de faire des analyses qualitatives et quantitatives.

En pratique, l'énergie d'excitation est apportée par une bobine d'induction, ou inducteur, appartenant à un circuit oscillant parcouru par le courant H.F. Cet inducteur est traversé par un ensemble de tubes concentriques réfractaires constituant la tête de distribution des gaz. Parmi ces gaz, le débit principal (environ 10 l/min) est constitué par l'argon qui est un gaz facilement ionisable grâce auquel le plasma existe (argon plasmagène). L'échantillon est introduit sous forme de gaz ou d'aérosol fin, transporté par un courant plus faible (environ 1 l/min) d'argon porteur. Dans le cas présent, il peut s'agir d'un échantillon d'eau nébulisé directement comme en spectroscopie d'émission de flamme ou d'absorption atomique, grâce à un dispositif pneumatique ou d'ultraonique.

L'argon, quoique partiellement ionisé, ne fournit qu'un spectre atomique produit à partir de niveaux excités dont l'énergie est comprise entre 1,55-11,83 eV (énergie des niveaux

métastables et résonants) et 15,75 eV (énergie d'ionisation). On peut admettre que, par différents processus de transfert, il cède aux éléments à analyser l'énergie d'excitation dont ils ont besoin. En raison des propriétés physiques de l'argon, d'une part, et de celles des éléments à analyser (valeurs d'énergie d'excitation et de l'énergie d'ionisation), les spectres que l'on observe sont soit des spectres atomiques, soit des spectres ioniques. Ces derniers, quand ils existent, fournissent généralement les raies les plus intenses et les plus sensibles. Par ailleurs, quelques éléments, tel que l'hélium, le néon et les halogènes ne sont pas excitables, ou seulement dans une faible mesure, par un plasma d'argon.

Naturellement, les différents éléments excitables présents dans l'échantillon émettent tous ensemble. Ceci offre des possibilités d'analyse multi-élémentaire, séquentielle ou simultanée selon le type de spectromètre utilisé, et instantanée, c'est à dire effectuée pendant le temps où l'échantillon considéré est injecté dans le plasma.

Les performances analytiques présentent trois caractéristiques principales:

### ***1. Les limites de détection sont très faibles***

Dans une solution à analyser ne contenant qu'un sel de l'élément à déterminer, en faible concentration, les limites de détection sont de l'ordre de 0,1 à 100  $\mu\text{g/l}^{-1}$  en utilisant la nébulisation par ultrasons.

Si l'on compare les performances du plasma induit par haute fréquence à celles de l'émission, de l'absorption atomique et de la fluorescence atomique de flamme, on constate que c'est lui qui offre les meilleures limites de détection. Seule l'absorption atomique électrothermique serait plus sensible, mais elle ne présente pas que des avantages.

### ***2. Les effets inter-éléments ou interférences sont peu nombreux***

En résumé, on n'observe pas de d'interférence chimique, ni d'effet d'anions en raison de la haute température du plasma (voisine d'au moins 5000K), ni d'interférence d'ionisation.

Par contre, on peut observer des interférences de nébulisation, de désolvatation et de volatilisation-atomisation. Ces dernières proviennent de ce que le spectromètre est irradié par des parties du plasma différentes d'un essai à l'autre, en l'absence ou en présence d'élément interférent. Elles sont relativement peu importantes et d'autant moins que l'on élève la puissance fournie à l'inducteur. Finalement, les interférences les plus fréquentes et les plus gênantes sont les interférences spectrales, qui obligent à un choix de raies d'analyse judicieux et nécessitent tout de même dans certains cas de corriger les résultats bruts de mesure pour tenir compte de la présence qualitative et quantitative d'interférents.

### ***3. La précision est satisfaisante***

Il y a lieu de distinguer la précision de la source et celle de l'ensemble d'analyse.

Les plasmas sont, en général, caractérisés par une bonne stabilité sous réserve d'être suffisamment protégés des perturbations extérieures (corants d'air, déplacements de personnes, etc...).

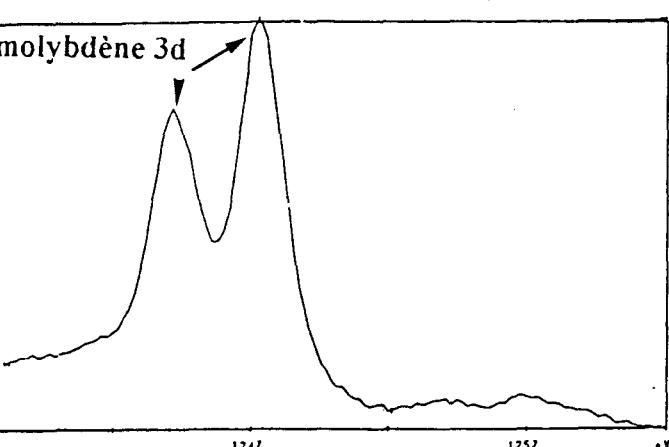
Par contre, dans la chaîne d'analyse spectrochimique, d'autres constituants de l'ensemble peuvent être moins précis, en particulier le dispositif d'introduction de l'échantillon (nébulisation, désolvation) et les équipements électroniques dont le blindage n'est pas toujours suffisant. A l'heure actuelle, c'est principalement de l'introduction de l'échantillon que dépend la précision de l'ensemble, qui est de l'ordre de un à quelques pour cents des teneurs moyennes (teneurs d'environ 100 à 1000 fois les limites de détection).

**ANNEXE V-5**

Cette annexe regroupe des spectres X.P.S. expérimentaux des échantillons. Pour les catalyseurs industriels 221 HPA et 271 HPA, le signal de l'azote vient en épaulement du signal du molybdène. L'analyse de l'élément N est donc difficile, mais nous permet de constater qu'il y a moins d'azote dans le 271 HPA que dans le 221 HPA.

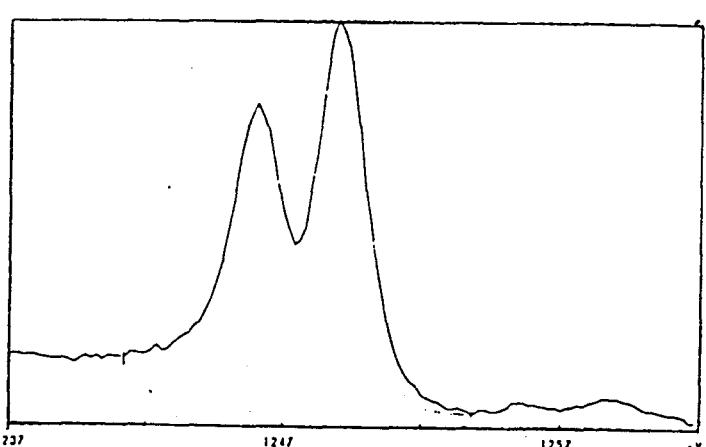
# AVANT TEST

$\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA)

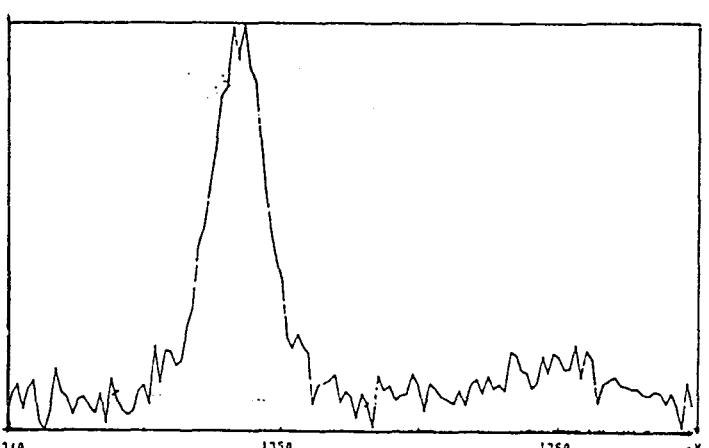
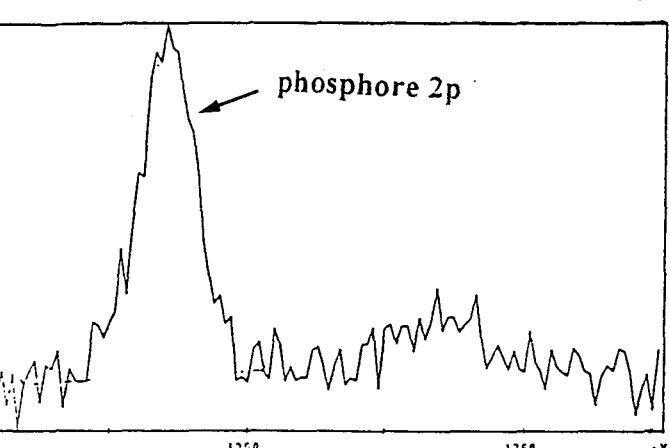


molybdène 3d

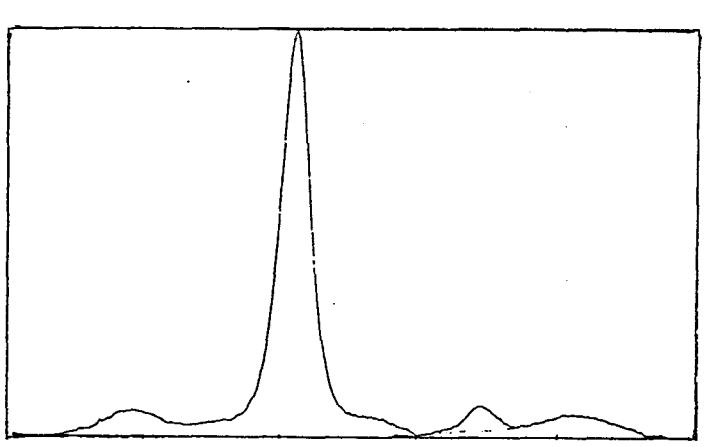
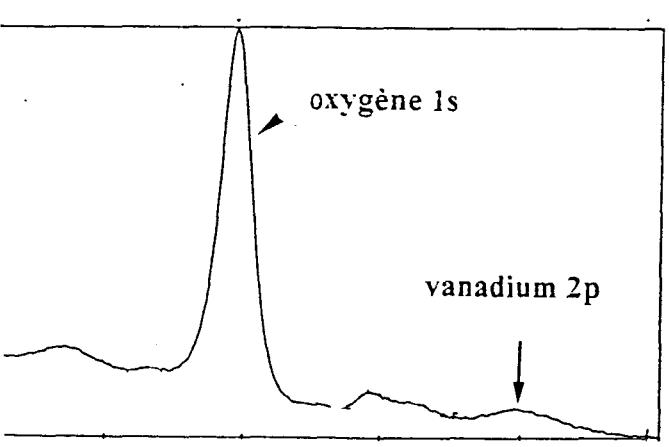
$\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  (221 HPA)



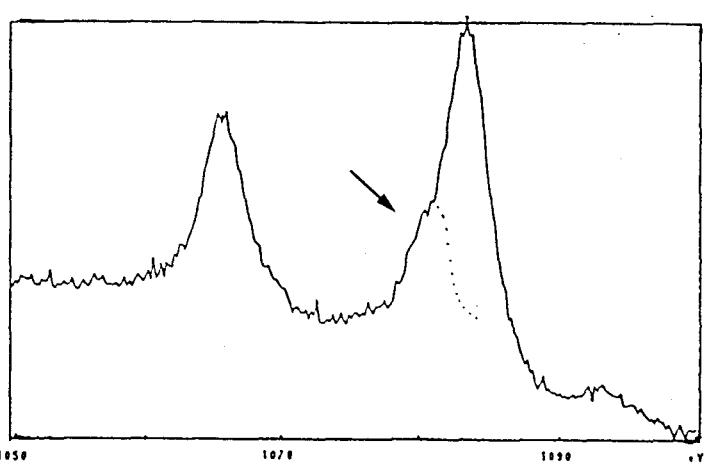
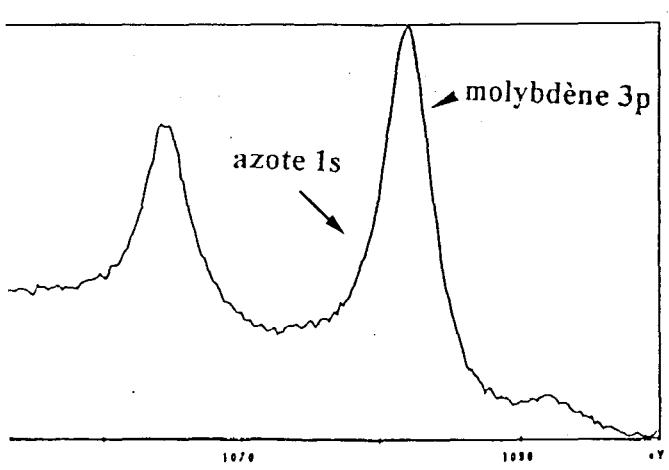
phosphore 2p



oxygène 1s vanadium 2p



molybdène 3p azote 1s

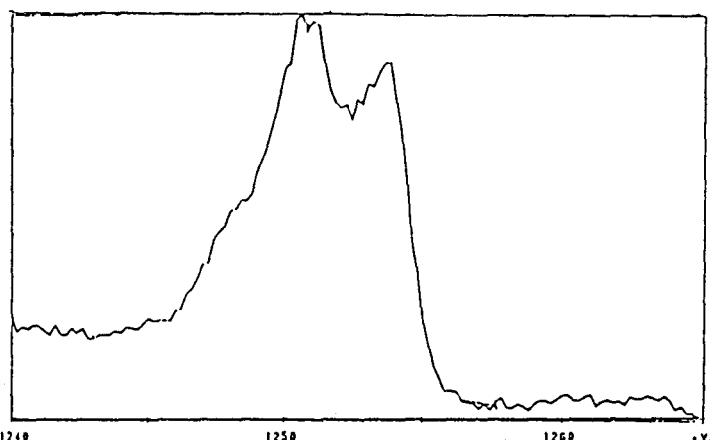
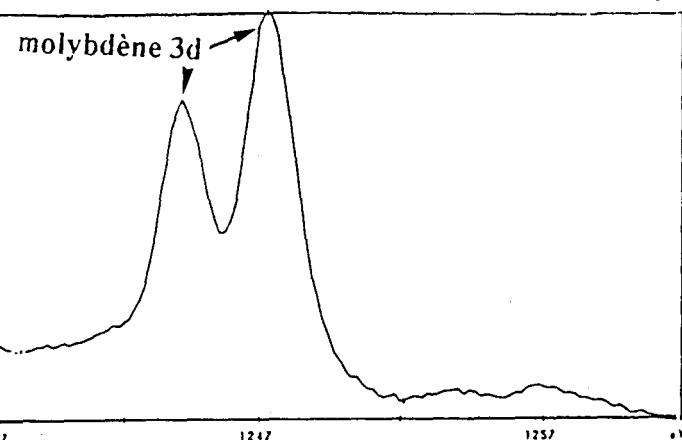


$\text{Cu}_{0.5}(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_1\text{VPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (271 HPA)

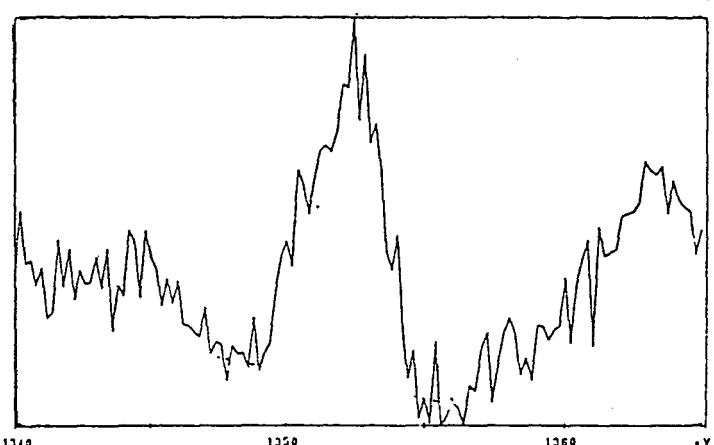
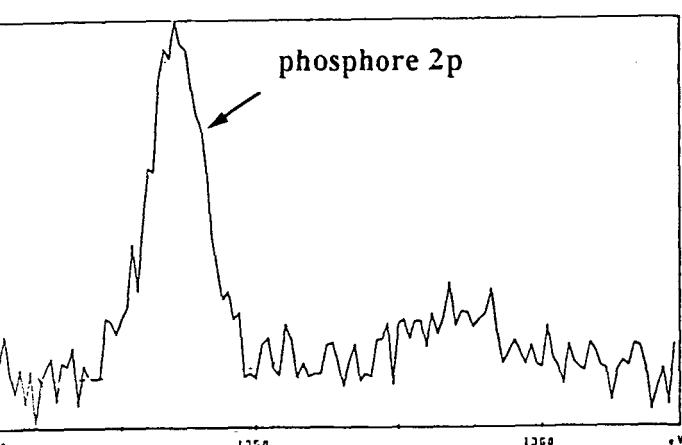
AVANT TEST

molybdène 3d

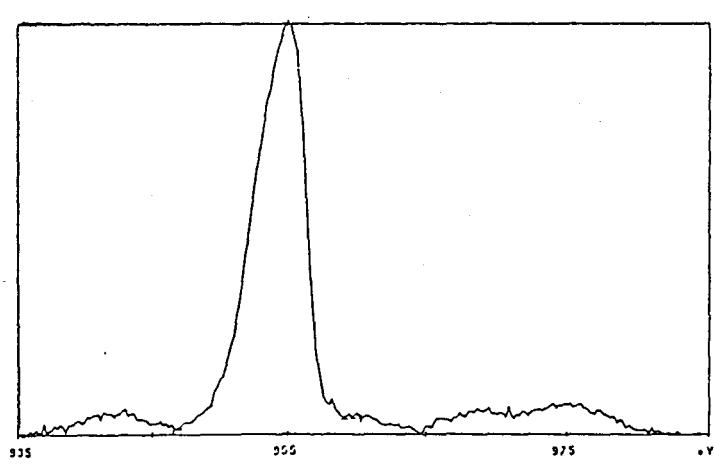
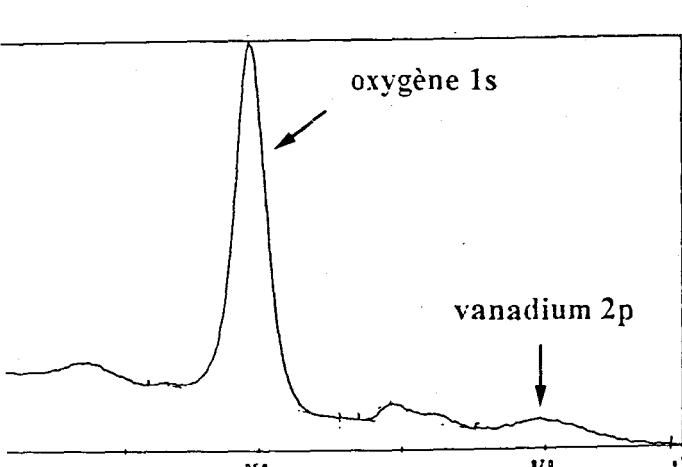
APRES TEST



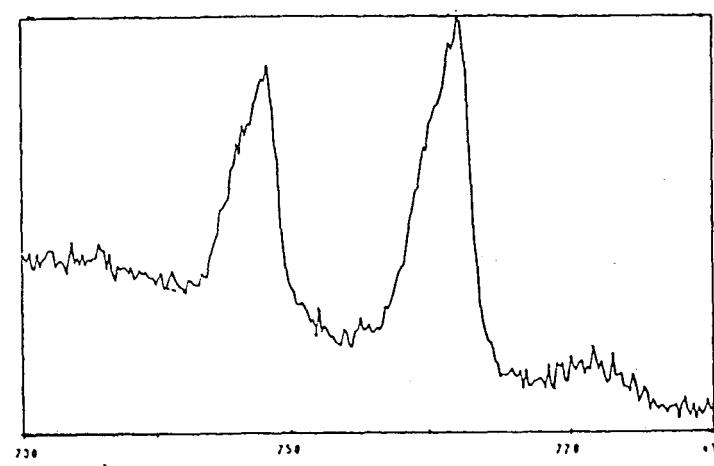
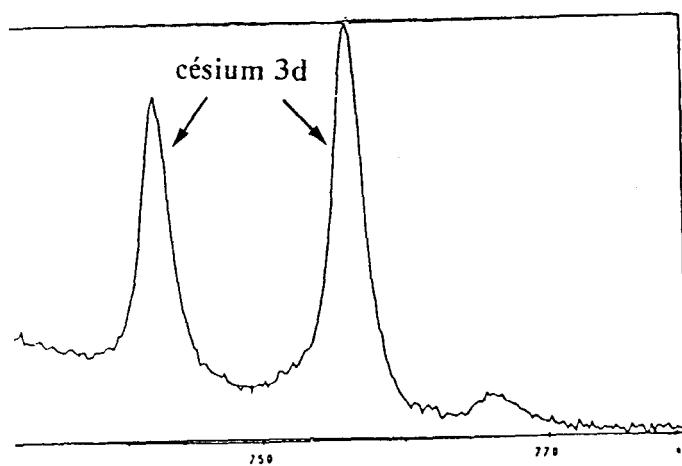
phosphore 2p



oxygène 1s vanadium 2p



césium 3d



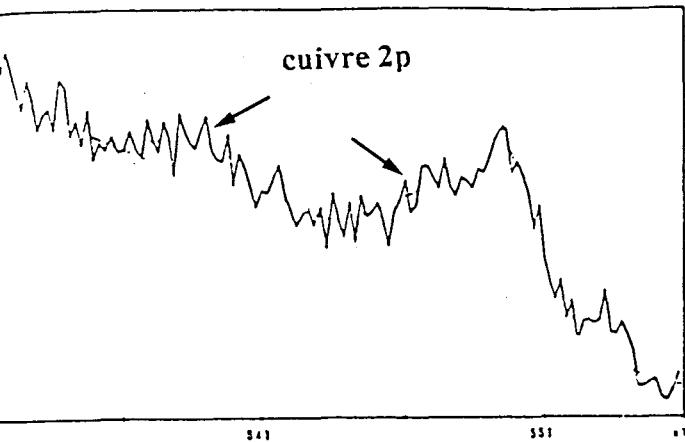
## SPECTRES X.P.S. EXPERIMENTAUX

AVANT TEST

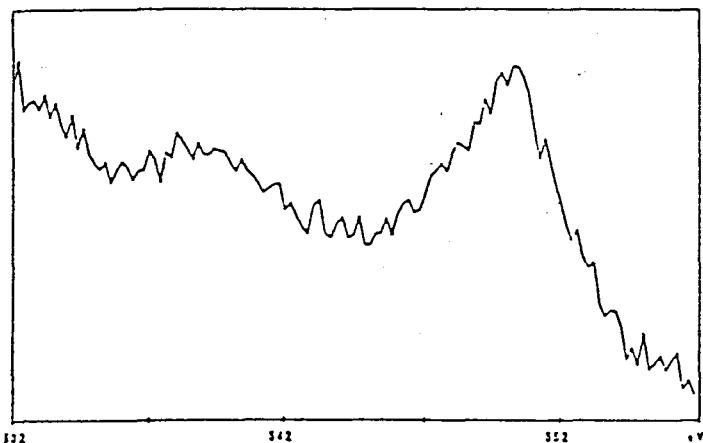
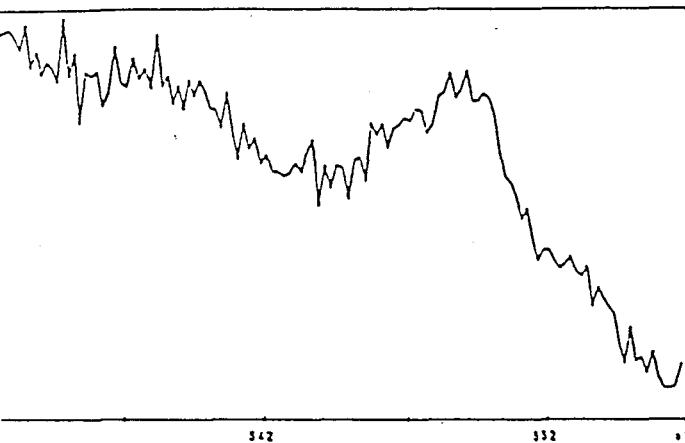
cuivre 2p

APRES TEST

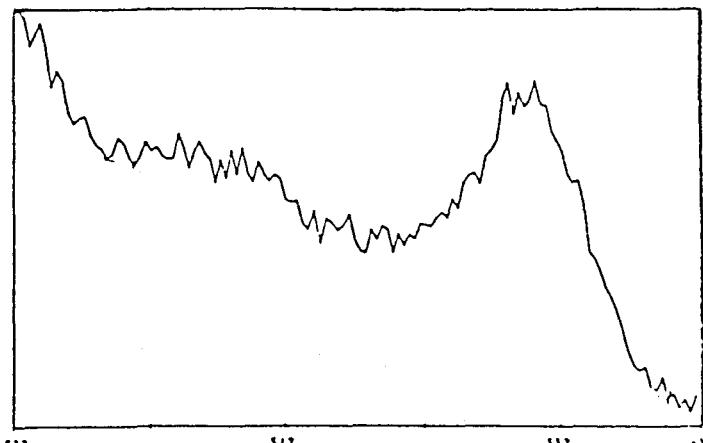
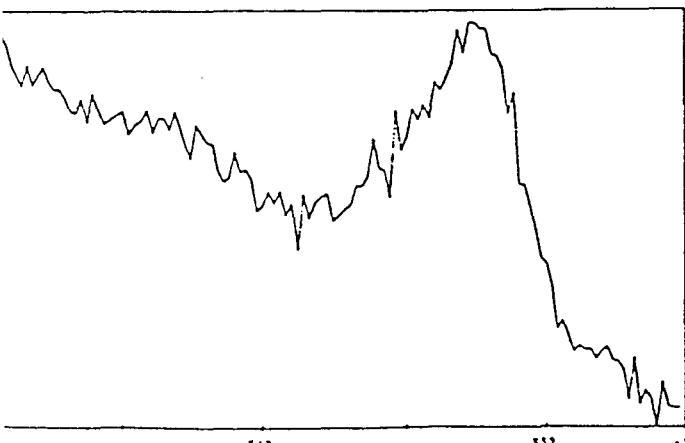
$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  massique



$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  10 couches /  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)



$\text{Cu}_{0.5}\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  1 couche /  $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (2<sup>ème</sup> prep)

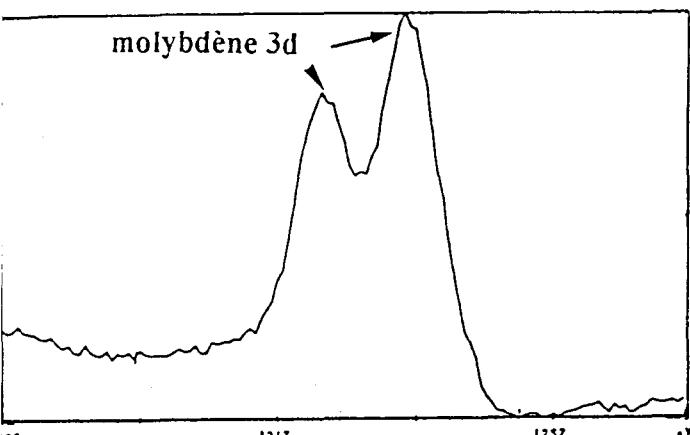


AVANT TEST

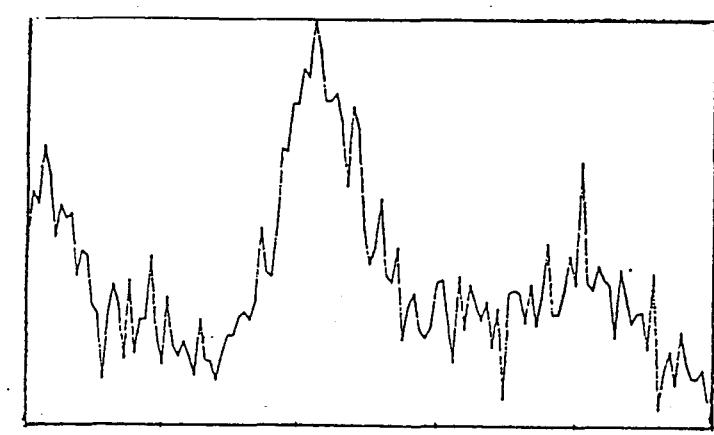
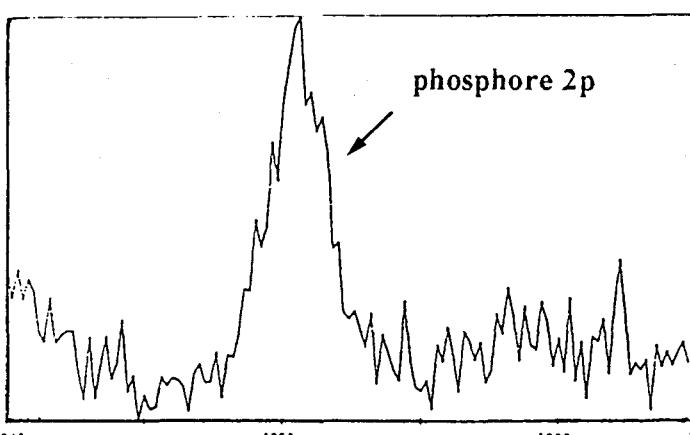
molybdène 3d

APRES TEST

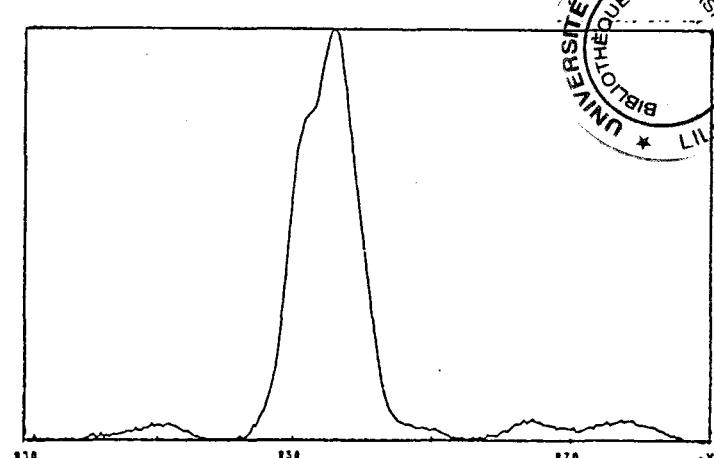
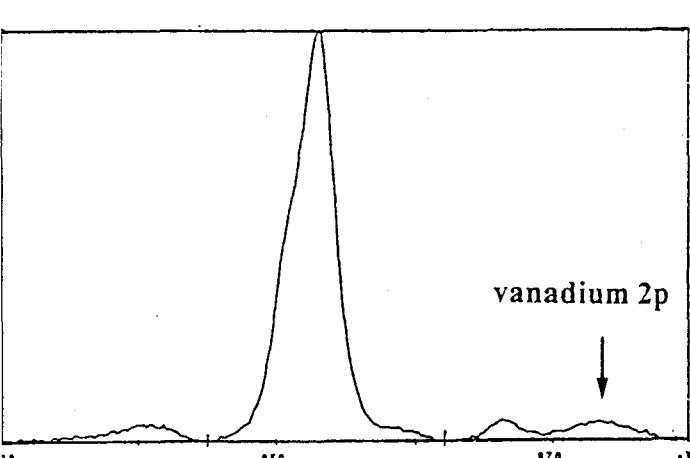
molybdène 3d



phosphore 2p



oxygène 1s vanadium 2p



cuivre 2p

