

gen 20006522

N° d'ordre : 2281

THESE

présentée à :

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Anne TANGUY

Ingénieur E.N.S.C.L.



**Oxydation ménagée de l'isobutane en acide méthacrylique
catalysée par des hétéropolyanions**

Soutenance le 5 juin 1998

Membres du jury :

Y. BARBAUX
E. BORDES
E. ETIENNE
M. FOURNIER
G. HECQUET
J.M. MILLET
F. TRIFIRO'

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION ET OBJECTIF DE LA THESE

CHAPITRE I : LA SYNTHÈSE DU METHACRYLATE DE METHYLE

I-A Aspect économique	3
I-B Les procédés industriels	3
<i>I-B-1 Procédé Acétone cyanhydrine</i>	3
<i>I-B-2 Synthèse par oxydation de l'isobutène</i>	5
<i>I-B-3 Synthèse par carbonylation du propène</i>	6
<i>I-B-4 Synthèse à partir de l'éthylène</i>	7
<i>I-B-5 Synthèse à partir du méthyl acétylène</i>	7
I-C Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique	8
<i>I-C-1 Procédés intégrés</i>	8
<i>I-C-2 Oxydation directe</i>	10
I-D Conclusion	12

CHAPITRE II : LES HETEROPOLYCOMPOSES

II-A Pourquoi utiliser ce type de catalyseur?	13
II-B Formation et structure	14
<i>II-B-1 Définition</i>	14
<i>II-B-2 Synthèse en solution</i>	14
<i>II-B-3 Structure</i>	16
<i>II-B-4 Cas particulier des hétéropolyanions lacunaires</i>	18
II-C Propriétés	18
<i>II-C-1 Propriétés acides</i>	18
<i>II-C-2 Propriétés oxydantes</i>	19
<i>II-C-3 Comportement thermique</i>	20

II-D Application à la catalyse	22
<i>II-D-1 Catalyse homogène</i>	22
<i>II-D-2 Catalyse hétérogène</i>	23
<i>II-D-3 Classement des types de réaction en catalyse hétérogène</i>	24
<i>II-D-4 Mécanisme de réaction : exemple de l'oxydation de l'isobutane</i>	26
II-E Conclusion	28

CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ETUDES

III-A Caractérisation des catalyseurs	29
<i>III-A-1 Spectroscopie Infra-Rouge</i>	29
<i>III-A-2 Spectroscopie UV-Visible-Proche IR</i>	30
<i>III-A-3 Surface spécifique</i>	30
<i>III-A-4 Diffraction des rayons X</i>	31
<i>III-A-5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)</i>	31
<i>III-A-6 Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore</i>	32
<i>III-A-7 Absorption Atomique</i>	32
III-B Le test catalytique	33
<i>III-B-1 La zone de réaction</i>	33
<i>III-B-2 Le système d'alimentation</i>	33
<i>III-B-3 Le système d'analyse</i>	35
<i>III-B-4 Test à blanc</i>	36
III-C Expression des résultats	37

CHAPITRE IV : LES SYSTEMES MIXTES MOLYBDENE ET TUNGSTENE



IV-A Choix de ces systèmes	39
IV-B Synthèse	39
IV-C Caractérisation	40
<i>IV-C-1 Spectroscopie Infra-Rouge</i>	40
<i>IV-C-2 Spectroscopie UV-visible</i>	42

IV-C-3 <i>Diffraction des rayons X</i>	44
IV-C-4 <i>Stabilité thermique</i>	44
IV-C-5 <i>Conclusion</i>	47
IV-D Performances catalytiques	48
IV-D-1 <i>Temps de stabilisation</i>	48
IV-D-2 <i>Effet de la température</i>	49
IV-D-3 <i>Effet de la quantité de tungstène</i>	51
IV-D-4 <i>Interprétation de l'évolution de la conversion</i>	52
IV-D-5 <i>Conclusion</i>	55
IV-E Effet du mode de synthèse	56
IV-E-1 <i>Description de la nouvelle synthèse</i>	56
IV-E-2 <i>Caractérisation</i>	57
IV-E-3 <i>Résultats catalytiques et discussion</i>	58
IV-F Conclusion	61

CHAPITRE V : LES HETEROPOLYMOPLYBDATES DOPES A L'ANTIMOINE, SYNTHÈSE PAR COPRECIPITATION ET CARACTÉRISATION

V-A Choix de ces systèmes	63
V-B Description des catalyseurs	64
V-B-1 <i>Synthèse</i>	64
V-B-2 <i>Couleurs des composés obtenus</i>	65
V-B-3 <i>Composition effective</i>	65
V-C Caractérisation	67
V-C-1 <i>Spectroscopie Infra-Rouge</i>	68
V-C-1-1 <i>Effet du pH de préparation</i>	68
V-C-1-2 <i>Identification de la structure X</i>	73
V-C-1-3 <i>Effet de la quantité d'antimoine dans le catalyseur</i>	77
V-C-2 <i>Spectroscopie UV</i>	81
V-C-2-1 <i>Effet du pH de préparation</i>	81
V-C-2-2 <i>Effet de la quantité d'antimoine</i>	86
V-C-2-3 <i>Conclusion</i>	86

<i>V-C-3 Surface spécifique</i>	89
<i>V-C-4 Diffractométrie des rayons X</i>	89
V-C-4-1 Effet du pH	89
V-C-4-2 Effet de l'antimoine	92
<i>V-C-5 Résonance Magnétique Nucléaire du ³¹P</i>	94
<i>V-C-6 Analyse par XPS</i>	96
V-D Conclusion	99

CHAPITRE VI : LES HETEROPOLYMOBYDATES DOPES A L'ANTIMOINE, RESULTATS CATALYTIQUES

VI-A Effet de la température	101
VI-B Effet d'un prétraitement du catalyseur	105
<i>VI-B-1 Etude du catalyseur Sb_{0,25} synthétisé à pH 4,5</i>	105
<i>VI-B-2 Résultats des autres catalyseurs</i>	109
<i>VI-B-3 Conclusion</i>	111
VI-C Effet du pH de synthèse	111
<i>VI-C-1 Performances catalytiques en fonction du pH</i>	111
<i>VI-C-2 Interprétation des résultats</i>	114
<i>VI-C-3 Conclusion</i>	118
VI-D Effet de la quantité d'antimoine	119
<i>VI-D-1 Résultats catalytiques</i>	119
<i>VI-D-2 Interprétation des résultats</i>	121
VI-E Conclusion	127

CHAPITRE VII : LES MELANGES MECANIKES

VII-A Introduction	129
VII-B Synthèse et caractérisation	129
<i>VII-B-1 Synthèse</i>	129
<i>VII-B-2 Caractérisation des mélanges</i>	130
VII-B-2-1 Spectroscopie Infra-Rouge	130

VII-B-2-2 Spectroscopie UV	133
VII-B-2-3 Surface spécifique	136
VII-B-2-4 Diffraction des rayons X	136
<i>VII-B-3 Conclusion</i>	140
VII-C Tests catalytiques	141
<i>VII-C-1 Catalyseurs à matrice non calcinée</i>	141
<i>VII-C-2 Catalyseurs à matrice calcinée</i>	144
<i>VII-C-3 Interprétation des résultats</i>	147
<i>VII-C-4 Conclusion</i>	151
VII-D Conclusion	151

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157
------------------------------------	-----

**INTRODUCTION ET OBJECTIF
DE LA THESE**

INTRODUCTION ET OBJECTIF DE LA THESE

L'étude de l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique s'inscrit dans un projet de recherche développé par Elf Atochem sur l'activation et la fonctionnalisation catalytique des alcanes. L'objectif est de généraliser l'emploi de ces alcanes en tant que matières premières dans la production industrielle des acides acrylique et méthacrylique. Ces acides constituent le point de départ de la fabrication d'une large gamme de polymères à haute valeur ajoutée, et en particulier le polyméthacrylate de méthyle.

L'utilisation de l'isobutane dans la production du méthacrylate de méthyle représente un enjeu considérable. En effet, le prix des alcanes inférieur à celui des matières premières actuelles entraînerait une diminution appréciable du coût de l'ensemble du procédé. Mais les avantages du développement d'un procédé direct d'oxydation de la paraffine ne sont pas seulement économiques. La simplification du procédé serait également très appréciée. Les nombreuses étapes sont lourdes à gérer. Il s'agit aussi d'éliminer l'utilisation de réactifs toxiques comme l'acide cyanhydrique dont le transport est sévèrement contrôlé.

Les recherches dans le domaine de l'activation des alcanes ont été largement stimulées par le succès de l'industrialisation de la réaction d'oxydation du n-butane en anhydride maléique. Jusqu'à présent, c'est le seul exemple de procédé d'oxydation sélective d'un alcane qui ait été commercialisé ^[1]. De nombreux problèmes concernant l'activation et la transformation sélective des paraffines ne sont pas résolus. Dans la plupart des cas, les rendements obtenus sont faibles et éloignés des espérances industrielles ^[1]. Les principaux objectifs à atteindre sont les suivants :

- augmentation de la productivité du catalyseur et/ou de la sélectivité
- développement d'un catalyseur stable qui présente une durée de vie acceptable et qui peut être facilement régénéré

Les systèmes catalytiques qui sont revendiqués dans les brevets consacrés à la réaction d'oxydation de l'isobutane sont principalement des hétéropolyanions. Ils présentent à la fois les propriétés acides et redox qui sont requises pour ce type de réaction ^[2]. Leur stabilité thermique est assez bonne, surtout s'ils sont utilisés sous forme de sels.

Nous avons donc opté pour l'utilisation de ces hétéropolyanions avec l'ammonium comme contreaction. Le travail s'est porté dans plusieurs directions :

- la recherche d'une formulation la plus adaptée et en particulier l'effet de l'introduction d'éléments comme le tungstène ou l'antimoine, déterminés à partir des conclusions de la thèse d'Eric Etienne ^[3] .
- la mise au point d'un mode de synthèse original qui permette une amélioration des performances catalytiques.
- la modification des conditions opératoires et l'influence de prétraitements du catalyseur.

L'objectif principal des essais effectués a été d'établir une corrélation entre les performances du catalyseur et ses caractéristiques. C'est dans cet esprit que s'est déroulé l'ensemble de la thèse.

Les deux premiers chapitres donnent quelques rappels bibliographiques sur la production du méthacrylate de méthyle et sur les hétéropolycomposés. Les techniques de caractérisation et le test catalytique sont présentés dans le chapitre 3. Le chapitre 4 est consacré aux systèmes molybdiques contenant du tungstène, les catalyseurs mixtes de type $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$. Ensuite, une série de catalyseurs dopés à l'antimoine a été synthétisée par coprécipitation et les caractéristiques de ces solides sont largement détaillées dans le chapitre 5 car ils présentent des éléments originaux. Le chapitre 6 interprète les résultats catalytiques de cette série de catalyseurs pour l'oxydation directe de l'isobutane en s'appuyant sur leur propriétés particulières. Finalement, le chapitre 7 décrit les performances de catalyseurs ayant la même stoechiométrie que les précédents mais préparés par mélange mécanique de l'hétéropolycomposé molybdique avec l'oxyde d'antimoine, permettant ainsi d'éclairer le rôle de l'antimoine.

La conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I :

LA SYNTHÈSE DU METHACRYLATE

DE METHYLE

CHAPITRE I : LA SYNTHÈSE DU METHACRYLATE DE METHYLE

I-A Aspect économique

Le méthacrylate de méthyle (MMA) est un intermédiaire oxygéné dont la structure contient une double liaison carbonée et un groupe carbonyle. Les polymères issus du MMA (polyacrylamides et polyméthacrylates) présentent d'excellentes qualités optiques et mécaniques. Le polyméthacrylate de méthyle est mondialement connu sous le nom de Plexiglas. Il est utilisé comme tel sous forme de feuilles plastiques, de résines extrudées ou est combiné à d'autres composés pour former des peintures, des adhésifs, des encres. Les secteurs d'utilisation sont l'industrie du bâtiment au sens large, l'industrie automobile, les produits domestiques et autres. Il n'est donc pas étonnant que la production du monomère croisse annuellement de 3 à 4 %^[1]. La capacité mondiale est évaluée à environ 2000 kT/an répartie de la façon suivante^[2] :

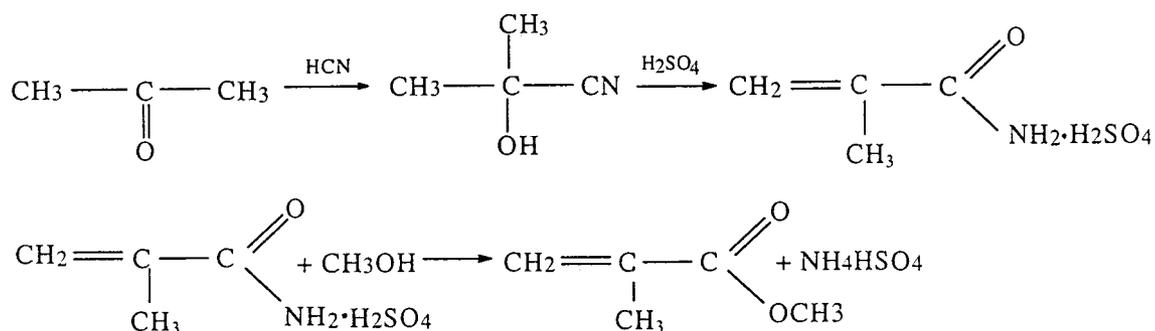
- Amérique du nord (Röhm and Haas, Dupont,...) : 680 kT/an
- Europe (Roehm, ICI, ELF,...) : 700 kT/an
- Japon (Mitsubishi, Nippon Shokubai, Sumitomo, Asahi,...) : 460 kT/an

Au long des années, divers procédés de synthèse ont été proposés, ceux-ci se différenciant par les matières premières utilisées et par les modifications apportées en vue de rendre le procédé plus propre.

I-B Les procédés industriels

I-B-1 Procédé acétone cyanhydrine^[1-4]

L'essentiel de la production est réalisée selon le procédé développé par Otto Röhm dans les années 1930. L'acétone réagit sur l'acide cyanhydrique pour donner l'acétone cyanhydrine. En présence d'acide sulfurique, la cyanhydrine forme la méthacrilamide qui donne par estérification le produit voulu, à savoir le MMA.



L'avantage principal de ce procédé est l'utilisation de l'acétone, matière première peu coûteuse car sous-produit de la synthèse du phénol. Toutefois, cet avantage pourrait disparaître dans le futur car un nouveau mode de synthèse du phénol sans production d'acétone est étudié actuellement par la compagnie japonaise Mitsui Petrochemical.

Les désavantages du procédé sont nombreux et concernent essentiellement les difficultés de mise en oeuvre dues au nombre d'étapes élevé du procédé et l'implication de composés toxiques comme l'acide cyanhydrique. Ce dernier doit être synthétisé sur place car les lois sur l'environnement interdisent son transport. L'ammoxydation du méthane est la réaction utilisée le plus couramment. Un inconvénient supplémentaire est l'obtention du sous-produit sulfate d'ammonium qui pourrait être utilisé comme engrais s'il n'était pas pollué par des résidus organiques. En conséquence, il est transformé en acide sulfurique par une opération qui nécessite un coût énergétique élevé.

Procédé acétone cyanhydrine modifié

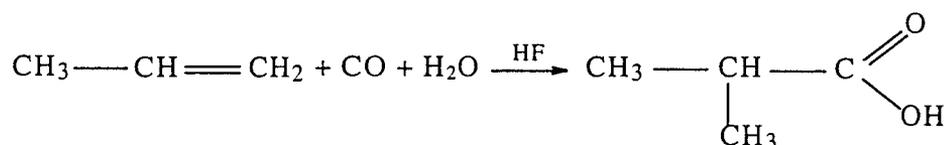
Le procédé traditionnel est encore en phase d'améliorations. Mitsubishi Gas Chemical a mis au point une nouvelle voie qui évite la formation du sulfate d'ammonium et permet ainsi d'éviter le traitement du sous-produit.

Ce procédé élimine le sulfate d'ammonium et de plus l'acide cyanhydrique devient un sous-produit de la réaction. Il est ainsi recyclé dans la première étape et la consommation de HCN diminue significativement. Toutefois, le nombre d'étapes reste élevé et le rendement global diminue. Ce procédé est donc avantageux mais pas assez pour substituer les unités de production existantes. Mitsubishi construit une unité industrielle de ce type avec une capacité de 41kT/an à Niigata au Japon.

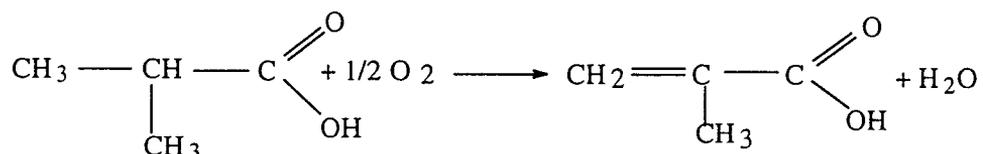
méthacrylique. Cette réaction s'opère en phase liquide entre 40 et 80°C sur un catalyseur bimétallique Pd-Pb. Le rendement atteint est supérieur à 80%. La combinaison des deux métaux est essentielle. En effet, un catalyseur basé seulement sur le palladium transformerait la méthacroléine en propène.

I-B-3 Synthèse par carbonylation du propène

Parmi les voies étudiées récemment, certaines présentent une potentialité d'application industrielle comme, par exemple, celle qui utilise le propène. Dans une première étape, le propène, le monoxyde de carbone et l'eau réagissent en présence d'un acide fort (HF) pour donner l'acide isobutyrique [8-9].

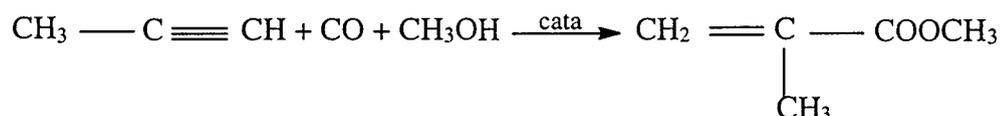


Le passage de l'acide isobutyrique à l'acide méthacrylique se fait ensuite avec une réaction de déshydrogénation oxydante qui ne présente pas de limites thermodynamiques contrairement à la déshydrogénation.



Cette opération a lieu en phase gaz sur des catalyseurs qui peuvent être de deux types différents : des phosphates de fer (conversion : 90%, sélectivité : 82%) ou des hétéropolyanions (conversion : 98%, sélectivité : 75%). Ce procédé à partir du propène est intéressant car les matières premières sont bon marché et le nombre d'étapes est réduit. C'est la synthèse de l'acide isobutyrique qui mérite actuellement la plus grande attention car c'est le point clé de ce procédé.

Une alternative possible pour cette synthèse est l'hydroformylation du propène en isobutyraldéhyde, suivi de l'oxydation de l'aldéhyde en acide isobutyrique.



La réaction s'effectue à 45°C sous une pression de CO de 11 bar. La conversion varie de 80 à 95% et la sélectivité en MMA est de 99%. Ces résultats élevés consentent l'application industrielle de la découverte. Notons que le succès obtenu par les chercheurs de Shell est le résultat d'une recherche dont l'objectif initial était différent. Shell n'étant pas présent sur le secteur des méthacrylates, l'entreprise a cédé la technologie à ICI, qui est, elle, fortement intéressée. D'après des nouvelles récentes, ICI pense construire une unité à Wilton (UK) à proximité de son unité de production d'éthylène.

D'un point de vue scientifique, cette réaction revalorise la synthèse des acrylates à partir d'hydrocarbures acétyléniques. Toutefois, il est difficile de faire des prévisions sur le succès de cette nouvelle technologie qui est limitée par la disponibilité réduite de la matière première.

Par contre, il est plus facile de prévoir que le procédé via acétone cyanhydrine reste encore dominant pendant de nombreuses années.

I-C Oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

Le succès de la synthèse de l'anhydride maléique par l'oxydation sélective du n-butane a encouragé les chercheurs à porter leurs efforts dans la voie de l'activation des alcanes. La production de l'anhydride maléique est le seul exemple industriel qui utilise un alcane comme matière première ^[14] pour une réaction d'oxydation sélective. Les avantages sont nombreux et pour ce qui concerne l'acide méthacrylique, de nombreuses études ont été entreprises afin d'effectuer la synthèse à partir de l'isobutane.

I-C-1 Procédés intégrés

La figure I-1 présente le schéma du procédé intégré pour l'oxydation de l'isobutane proposé par Halcon ^[15]. L'oxydation a lieu dans deux réacteurs consécutifs, le premier produisant l'isobutène et le deuxième la méthacroléine.

Dans le premier réacteur, l'isobutane est déshydrogéné sur un catalyseur à base de platine supporté sur de l'aluminate de zinc. Le gaz en sortie est dirigé vers le réacteur d'oxydation avec ou sans séparation préalable des sous-produits légers. L'isobutène est ensuite oxydé en méthacroléine sur des hétéropolycomposés à base de molybdène, tandis que l'isobutane et l'hydrogène ne réagissent pas. La méthacroléine est ensuite séparée, oxydée et estérifiée pendant que l'isobutane est recyclé dans le réacteur de déshydrogénéation.

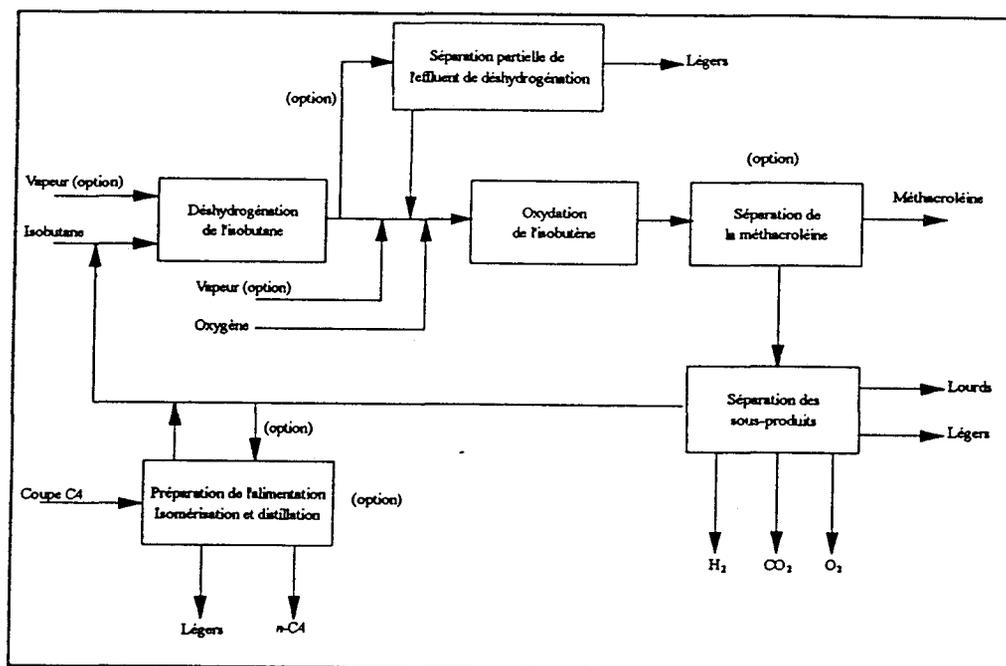


Figure I-1 Procédé intégré pour l'oxydation de l'isobutane.

L'un des points clé du procédé intégré est le recyclage de l'isobutane non converti. Une première approche est donnée par Asahi Chemical Industry qui préconise l'absorption de la fraction C₄ par un solvant organique, celui-ci pouvant être lavé par un courant d'air ^[16] ou distillé ^[17] de manière à éliminer les gaz plus légers et incondensables. Cette approche est favorisée lorsque l'air est utilisé dans le réacteur d'oxydation.

Une deuxième solution est donnée par Halcon ^[15]. Dans ce cas, l'effluent gazeux est séparé de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique avant de passer dans un réacteur d'oxydation qui contient un catalyseur sélectif seulement dans l'oxydation de l'hydrogène. On évite ainsi la destruction de la fraction C₄. Cette seconde approche est préférable lorsque c'est l'oxygène qui est utilisé dans le réacteur d'oxydation.

I-C-2 Oxydation directe

La synthèse directe de l'acide méthacrylique à partir de l'isobutane en une seule étape semble très prometteuse à cause du bas prix de la matière première (180 US \$/T), de la simplicité du procédé à mettre à oeuvre (surtout comparé au procédé acétone cyanhydrine), du faible impact sur l'environnement et de l'absence de sous-produits gênants.

Divers brevets revendiquent la possibilité d'oxyder l'isobutane en une seule étape en utilisant des catalyseurs à base d'hétéropolycomposés. Le premier est assigné à Röhm & Haas en 1981 ^[18] pour l'utilisation d'un catalyseur actif et sélectif : un hétéropolyanion Mo/P/Sb. Une quantité importante de brevets ont été déposés par la suite, attribués en grande partie aux compagnies japonaises telles que Asahi Chemical Industry, Mitsubishi Rayon ou Sumitomo. Le tableau I-1 présente quelques exemples de catalyseurs revendiqués dans ces différents brevets avec leurs prestations respectives.

Les catalyseurs sont des hétéropolyanions à base de molybdène et contiennent des éléments additionnels qui varient de brevet à brevet.

L'alimentation se compose d'un inerte et des deux réactifs, isobutane et oxygène. L'inerte permet de diminuer la pression partielle en isobutane et le mélange réactionnel reste en dehors de sa zone d'inflammabilité. La vapeur d'eau est également ajoutée dans le flux d'alimentation. Elle diminue la concentration en oxygène mais améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs. La répartition des gaz est optimisée de manière à obtenir le meilleur rendement tout en restant dans les limites imposées par la zone d'inflammabilité.

La température de réaction est limitée par la décomposition du catalyseur et n'excède pas 350°C. Différents temps de contact ont été utilisés, la valeur moyenne étant de 3,6 s.

Par rapport au brevet d'origine Röhm & Haas, les résultats des brevets jusqu'en 1994 sont identiques en ce qui concerne l'activité et la sélectivité du catalyseur mais par contre ils revendiquent une plus grande productivité et une plus grande stabilité du catalyseur. L'augmentation de la productivité est obtenue pour une concentration en isobutane plus élevée et pour un temps de contact plus long. La stabilité du catalyseur est améliorée par l'optimisation de la composition et par une température de réaction plus basse. Ces améliorations sont intéressantes dans l'optique d'une application commerciale.

Catalyseur	T (°C)	temps de contact (s)	iC ₄ /O ₂ /H ₂ O/N ₂ (%)	Conversion (%)	Sélectivité MACO (%)	Sélectivité AMA (%)
H _x PMo ₁₂ SbO _y [18]	340	6,1	10/13/30/47	10	20	50
H _x P _{1,2} Mo ₁₂ VCs _{1,5} Cu _{0,2} O _y [19]	320	3,6	26/13/12/49	9	13	49
H _x PMo ₁₂ As _{0,4} V _{0,5} Cs _{1,5} O _y [19]	320	2,4	10/17/10/63	9	22	42
H _x PMo ₁₂ As _{0,4} Cs _{1,5} Cu _{0,1} O _y [19]	320	2,4	10/17/10/63	12	10	51
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ [20]	340	3,6	60/20/20/0	11	21	18
H _x PMo ₁₂ V _{0,5} K _{0,8} O _y [21]	320	2,4	10/17/10/63	9	15	54
H _x PMo ₁₂ V _{0,3} B _{0,2} K _{0,8} O _y [21]	320	2,4	10/17/10/63	10	14	54
P _{1,5} Mo ₁₂ V ₂ Ir _{0,02} Cu _{0,1} Co _{0,2} K _{0,3} O _y [21]	320	2,4	10/17/10/63	17	11	46
P _{1,5} Mo ₁₂ VOs _{0,04} Cu _{0,2} Ba _{0,2} K _{0,5} Cs _{0,5} [21]	320	2,4	10/17/10/63	16	10	50
P _{1,1} Mo ₁₂ V _{1,1} Cu _{0,11} Cs _{1,1} O _y [22]	320	3,6	30/15/20/35	10	16	56
H ₈ PMo ₁₀ VO ₃₉ sur SiO ₂ [23]	331	-	30/30/20/20	2	77	13
PMo ₁₁ VO _y /Ta ₂ O ₅ [24]	350	2	4/8/0/88	28	13	41
P _{1,5} Mo ₁₂ V _{0,3} Bi _{0,3} As _{0,4} Cu _{0,3} Cs _{1,4} O _x [25]	330- 350	5,4	6,5/15,5/15/63	25	3	43
Cs _{1,5} (NH ₄) _{1,5} PMo ₁₂ (VO)Cu _{0,08} O _x [26]	323	3,5	26/13/12/49	9,5	10,9	49,7

Tableau I-1 Prestations catalytiques de quelques brevets pour l'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique.

A partir de 1994, il faut remarquer les deux brevets [24] et [25] qui montrent une nette augmentation de l'activité sans grande diminution des sélectivités. La grande différence de ces brevets par rapport aux précédents réside dans les pourcentages d'alimentation. On s'aperçoit en effet que la quantité d'isobutane est beaucoup plus faible. Le rapport des pressions partielles p_{C_4}/p_{O_2} était de 2 dans le brevet de Sumitomo de 1990 et passe à 0,4 dans le plus récent brevet de la même compagnie, La concentration d'isobutane atteignait généralement au moins 10% tandis que dans les deux cas décrits précédemment, elle n'est plus que de l'ordre de 5%. Ces résultats semblent traduire une tendance à une meilleure activité des nouveaux catalyseurs sans diminution de la sélectivité.

Même s'il a augmenté au cours des dernières recherches, le taux de conversion reste faible et un procédé commercial devra posséder une méthode économique pour recycler l'isobutane et la méthacroléine non convertis comme celle proposée par Asahi, décrite dans le paragraphe précédent ^[16-17]. Quand l'oxygène est utilisé comme oxydant il est plutôt conseillé d'absorber le dioxyde de carbone dans une solution aqueuse basique avant de recycler le mélange isobutane/méthacroléine vers le réacteur ^[18]. Un autre obstacle à l'application commerciale sera la séparation de l'acide méthacrylique des sous-produits comme l'acide acétique, également absorbés dans la solution.

I-D Conclusion

Finalement, le procédé originale de Otto Röhm via l'acétone cyanhydrine est encore bien présent que ce soit sous sa forme traditionnelle ou sous une forme améliorée. De lourds investissements ont déjà été faits (ICI, combustion et récupération des espèces à base de soufre) et sont prévus (Elf Atochem en Italie : oxydation en solution aqueuse des résidus organiques et donc purification du sulfate d'ammonium, recyclable ensuite comme engrais ^[27]). Toutefois, l'arrivée de procédés du phénol sans coproduction d'acétone peut déjà bouleverser les données et permettre à des procédés basés sur l'isobutène ou le propène de s'imposer. En ce qui concerne l'oxydation de l'isobutane, les recherches sont en cours depuis plusieurs années mais les résultats ne sont pas encore assez satisfaisants pour penser à substituer le vieux procédé avec cette réaction en une étape. "L'oxydation ménagée de l'isobutane reste donc le grand challenge" ^[1].

CHAPITRE II :
LES HETEROPOLYCOMPOSES

CHAPITRE II : LES HETEROPOLYCOMPOSES

II-A Pourquoi utiliser ce type de catalyseur ?

Dans sa thèse de doctorat, J.L. Cazaudumec ^[1] présente les performances de différentes familles de catalyseurs pour la réaction directe de transformation de l'isobutane. Après avoir donné un rapide aperçu bibliographique sur l'activation des alcanes, il conclut que le système le plus utilisé est le système VPO, celui-ci étant souvent comparé avec les hétéropolycomposés de type Keggin.

Il a donc testé les catalyseurs suivants : $(VO)_2P_2O_7$, $VOPO_4 \cdot 2H_2O$, $VO(PO_3)_2$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$. Les phases VPO ne sont pas de très bons catalyseurs pour l'oxydation de l'isobutane. En effet, pour que les systèmes VPO soient actifs, la température de réaction doit être augmentée jusqu'à environ 400°C, ce qui favorise les réactions de dégradation des produits formés (acide méthacrylique et méthacroléine) en oxydes de carbone. Un brevet a toutefois été déposé sur des systèmes VPO drogués au cobalt ^[1b] pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique avec des rendements maximum de 4,5 et 3,1%.

Les hétéropolyanions sont plus adaptés pour cette réaction et permettent de meilleures performances catalytiques comme l'a démontré le premier brevet consacré à l'oxydation directe de l'isobutane (7% de rendement en acide méthacrylique et méthacroléine). Depuis lors, tous les autres brevets déposés sur cet argument utilisent des hétéropolycomposés.

La conversion directe de l'isobutane en acide méthacrylique est une réaction d'oxydation multiélectronique qui demande une approche multifonctionnelle. Le catalyseur doit être capable de réaliser simultanément l'activation d'une molécule relativement inerte, la déshydrogénation oxydante avec l'insertion d'une double liaison, l'oxydation allylique pour donner l'aldéhyde et finalement, l'oxydation de cette dernière en acide ^[2]. Les hétéropolyanions ont la capacité de réaliser cette réaction grâce à leurs propriétés multiples.

II-B Formation et structure

II-B-1 Définition

Les hétéropolycomposés (acides ou sels) sont des espèces cristallines à structure tridimensionnelle infinie dont les unités fondamentales sont constituées d'oxoanions. Ils dérivent de la condensation de divers oxoanions présents en solution. Cette polymérisation donne naissance aux polyanions. Pour tous les hétéropolycomposés, on distingue une structure primaire, c'est-à-dire l'unité moléculaire répétitive, et une structure secondaire, qui correspond au réarrangement des unités par l'intermédiaire de molécules d'eau de cristallisation et donc de liaisons hydrogène ^[3].

Les premiers furent découverts par Berzélius en 1826 qui synthétisa le 12-phosphomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par l'action de l'acide phosphorique sur le molybdate d'ammonium. Rosenheim propose le terme d'hétéropolyanion pour nommer ces composés en 1917. Quelques années plus tard, en 1930, Pauling propose la première hypothèse de structure cristallographique, mais c'est Keggin qui, grâce à l'avancée de la technique de diffraction des rayons X identifie convenablement en 1934 la structure de l'acide 12-phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[4].

II-B-2 Synthèse en solution

La dissolution de ions métalliques M^{n+} en solution aqueuse porte à la coordination du cation par des molécules d'eau, avec formation de liaisons M-O et ionisation des liaisons O-H. Les complexes ainsi formés ne sont pas stables et tendent à dimériser par l'intermédiaire de ponts oxygénés. Le dimère continue le procédé de polymérisation jusqu'à ce que la répulsion électrostatique qui se crée entre les polyèdres devienne prédominante. La croissance s'arrête alors.

Les ions métalliques qui ont une charge basse (inférieure à +4) ont peu de ligands aqueux et les chaînes formées sont courtes. Ceux qui ont une charge élevée (+7 et +8) sont stables sous forme oxygénée comme MnO_4^- et ne polymérisent pas. Par contre, les ions métalliques qui possèdent une charge intermédiaire (5+ et 6+) polymérisent facilement en milieu acide de manière à former les isopolyanions.

La figure II-1 montre l'arrangement de trois octaèdres .

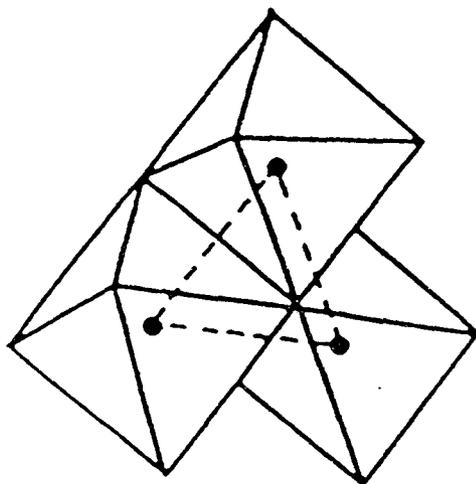
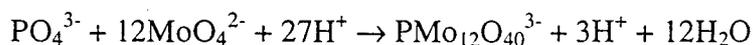


Figure II-1 Arrangement optimal de trois octaèdres.

L'acidification de la solution en présence d'un autre type d'ion donne naissance à un hétéropolyanion dont la structure finale varie selon le rapport stoechiométrique des deux atomes. L'exemple le plus connu est celui où le phosphore et le molybdène sont présents dans les proportions 1:12. Le phosphore se place dans le tétraèdre central tandis que le molybdène se trouve en symétrie octaédrique dans les unités MoO_4^{2-} . La réaction de condensation peut s'écrire de la façon suivante ^[3, 5-8] :



Le mode de préparation le plus simple des hétéropolyacides est donc l'acidification d'une solution aqueuse contenant les éléments nécessaires à la construction de la structure. L'isolation de l'hétéropolyacide soluble dans l'eau se fait par extraction à l'éther. Dans le cas des sels insolubles (sels de gros cations comme les sels d'ammonium ou de potassium) l'hétéropolyanion précipite directement par ajout du cation concerné et la préparation devient extrêmement simple.

Une autre méthode possible est revendiquée par une équipe russe ^[9] qui propose une électrodialyse. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est formé à l'anode à partir de Na_2WO_4 et de H_3PO_4 . L'acidification est achevée par l'électrolyse de l'eau. Les ions Na^+ sont transférés du compartiment anodique au compartiment cathodique par une membrane échangeuse de cations de manière à finalement obtenir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pur à l'anode et NaOH à la cathode. L'hétéropolyacide est isolé par cristallisation avec un rendement proche de 100%.

II-B-3 Structure

La structure finale est connue sous le nom de structure de Keggin d'après le nom du scientifique qui l'a découvert ^[4]. D'autres types de structure sont également connues mais celle de Keggin est la plus fréquemment utilisée à cause de sa stabilité, de sa facilité de préparation et de ses propriétés oxydantes et acides. L'atome central est généralement P^{5+} ou Si^{4+} tandis que les atomes périphériques sont couramment Mo^{6+} ou W^{6+} . Le tétraèdre central est entouré de douze octaèdres MO_6 . Ces derniers sont assemblés par trois en mettant des arêtes en commun pour former des groupements M_3O_{13} . Les quatre groupements M_3O_{13} sont reliés entre eux par les sommets. Quatre types différents d'oxygène peuvent être ainsi définis et sont mis en évidence sur la figure II-2a. La longueur des liaisons est donnée ^[10].

- 4 O du tétraèdre PO_4 .
liaison P-O : 1,60 +/- 0,05 Å
- 12 O constituant les ponts M-O-M entre deux groupements M_3O_{13} .
liaison Mo-O : 1,65 à 1,75 Å
- 12 O constituant les ponts M-O-M dans un même groupement M_3O_{13} .
liaison Mo-O : 1,65 à 1,75 Å
- 12 O terminaux reliés à un seul atome métallique par une double liaison.
liaison Mo=O : 2,40 +/- 0,05 Å

La formule générale des anions de ce type est donc $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$. Les anions, les cations et l'eau de cristallisation se lient ensuite ensemble de manière à former une structure tridimensionnelle. Pour les hétéropolyacides de type Keggin, la maille cristalline peut être cubique centrée (figure II-2b), cubique face centrées, triclinique ou rhomboédrique selon le degré d'hydratation de la molécule.

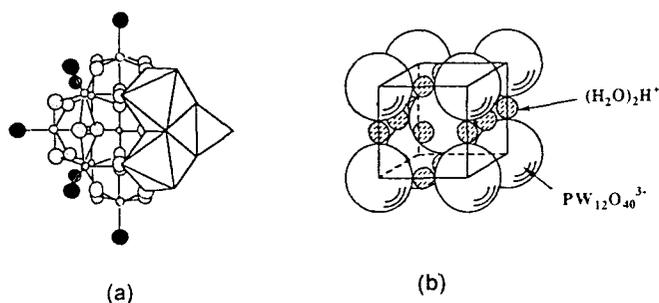


Figure II-2 [11] (a) Structure de Keggin de $PW_{12}O_{40}^{3-}$, (b) maille cristalline de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$.

Il existe d'autres hétéropolyanions comme, par exemple, la structure de Wells-Dawson ^[12-15] (figure II-3a). Dans ce cas, la formule est $X^{n+}_2M_{18}O_{62}^{6-}$. Le rapport M/X est donc égale à 9. Ils sont obtenus par la dimérisation de deux groupes XM_9O_{34} dans des conditions de pH qui permettent l'existence de ce groupe. X peut être P^{5+} ou As^{5+} .

Les hétéropolycomposés d'Anderson (figure II-3b) ont, quant à eux, la formule suivante : $X^{n+}M_6O_{24}H_6^{(6-n)-}$ ^[6, 16, 17]. Dans tous les cas, l'atome M peut être Mo^{6+} ou W^{6+} .

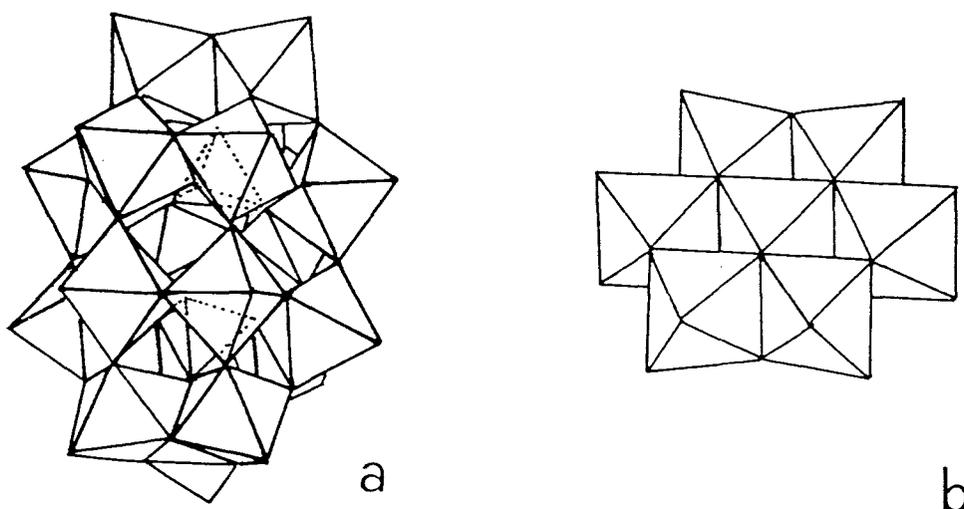


Figure II-3 (a) structure de type Wells-Dawson, (b) structure de type Anderson.

Le tableau II-1 résume les différentes structures que l'on peut rencontrer en fonction du rapport stoechiométrique des deux atomes. La formule générale est donnée ainsi que la charge globale de l'hétéropolyanion en fonction de n, charge de l'hétéroatome X.

X/M^a	Structure	Formule	Charge négative	X^{n+}
1/12	Keggin (type A)	$XM_{12}O_{40}$	8-n	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}$
	Silverton (type B)	$XM_{12}O_{42}$	8	Ce^{4+}, Th^{4+}
2/18	Dawson	$X_2M_{18}O_{62}$	6	P^{5+}, As^{5+}
1/9	Waugh	XM_9O_{32}	6	Mn^{4+}, Ni^{4+}
1/6	Anderson (type A)	XM_6O_{24}	12-n	Te^{6+}, I^{7+}
	Anderson (type B)	XM_6O_{24}	6-n	$Co^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$

^aM= W^{6+} , Mo^{6+} , etc.

Tableau II-1 Exemples d'hétéropolyanions ^[10].

II-B-4 Cas particulier des hétéropolyanions lacunaires

Les composés lacunaires de Keggin correspondent à la suppression d'un des octaèdres MO_6 de la structure. Stoechiométriquement il s'agit de la perte d'une unité MO et la formule finale est $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{12-n}$ [18], n représentant la charge de l'hétéroatome X. Celui-ci peut être P^{5+} , As^{5+} ou Ge^{4+} [10]. Ces composés s'obtiennent par alcalination de la solution contenant l'hétéropolyanion, celui-ci devient alors instable et s'hydrolyse en perdant progressivement une ou plusieurs unités MO. Le pH de changement de structure dépend de la composition de l'hétéropolyanion [19].

$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ forme le lacunaire pour un pH supérieur à 5, tandis que $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se convertit dès 1,5-2 en $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ et en $\text{PW}_9\text{O}_{32}^{5-}$ pour un pH supérieur à 7. Quant à $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, il s'hydrolyse à pH 1,5.

Si un autre élément est ajouté à la solution contenant un hétéropolyanion lacunaire, il peut être incorporé dans la cavité de la structure. De cette manière, il est possible de synthétiser des hétéropolycomposés mixtes [20]. Cette substitution est possible avec V^{5+} , W^{6+} mais aussi avec de nombreux éléments de transition, même s'ils sont faiblement chargés, comme Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Dans ce cas, les propriétés électroniques de ces éléments sont telles qu'ils ne forment pas la double liaison avec un oxygène terminale mais acceptent un ligand comme OH ou une molécule d'eau.

II-C Propriétés

Les hétéropolycomposés constituent un exemple plutôt exceptionnel de multifonctionnalité. En effet, ceux-ci présentent dans la même structure aussi bien des propriétés acides que redox. Ce fait justifie le grand intérêt qu'ils ont suscité dans le domaine de la catalyse homogène et hétérogène.

II-C-1 Propriétés acides

Tous les hétéropolyacides sont des acides forts, beaucoup plus forts que les acides minéraux et sont complètement dissociés en solution aqueuse alors qu'ils le sont partiellement dans les solvants organiques [21]. Même les hétéropolycomposés solides sont plus acides que les solides acides conventionnels comme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les propriétés acides sont liées à la mobilité des protons. L'acidité peut être générée par les protons qui agissent comme contrecations dans les hétéropolyacides, par les ions

métalliques qui ont une acidité de Lewis ou alors par des protons dérivant d'autres phénomènes comme la dissociation de l'eau de coordination ou la réduction des ions métalliques.

En solution, les atomes d'oxygène constituant les ponts M-O-M sont les sites protonés prédominants car ils possèdent une densité de charge plus élevée que les atomes d'oxygène terminaux [22-23].

Dans le cas de l'hétéropolyanion solide, les protons font partie de la structure en liant les unités entre elles et Khozhenikov *et al.* [24] montrent alors que pour $H_3PW_{12}O_{40}$ les sites protonés sont préférentiellement les oxygènes terminaux. Ces propriétés d'acide fort ont conduit à une utilisation croissante de ces composés et en particulier dans les transformations catalysées en milieu acide. Ils peuvent être une alternative aux acides nocifs utilisés dans les réactions d'alkylation et d'acylation comme HF, $AlCl_3$ ou H_2SO_4 .

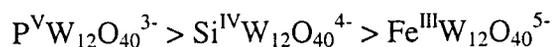
II-C-2 Propriétés oxydantes

Les hétéropolycomposés sont des agents oxydants et le mécanisme de réduction de ceux de type Keggin implique des transferts électroniques. Si deux électrons par unité de Keggin sont utilisés pour réduire le composé, le cycle redox est réversible.

S'il s'agit de cinq électrons, la réaction devient irréversible [25]. Les composés réduits possèdent des atomes métalliques réduits et les échantillons présentent alors une forte coloration bleue due à la présence de transitions dans le domaine visible. Ces composés sont appelés couramment *heteropolyblues*. Les propriétés redox sont fonctions de la nature des atomes métalliques, de l'hétéroatome central et des contrecations [19].

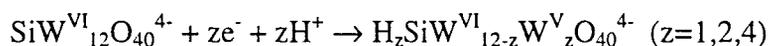
- En ce qui concerne la nature des atomes métalliques, il a été observé que les hétéropolycomposés à base de vanadium sont plus oxydants que ceux à base de molybdène, eux-mêmes plus oxydants que ceux à base de tungstène. Ceci est en accord avec ce qui a été observé pour les espèces VO^{3-} , MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} dont le pouvoir oxydant suit le même ordre.

• L'hétéroatome situé au centre de la structure influence les propriétés oxydantes car il modifie la charge totale de la structure anionique. Par exemple, une augmentation de la charge entraîne une diminution du potentiel d'oxydation pour le couple W^{6+} / W^{5+} dans les composés suivants :



• Finalement, le contrecation peut également être significatif. Quand le cation est facilement réductible, il agit en parallèle des atomes métalliques. Lorsque celui-ci n'est pas réductible, il influence la réductibilité des atomes métalliques de la structure primaire. En particulier, il existe une relation entre la stabilité structurale et la réductibilité. Par exemple le molybdène du composé très stable $K_3 PMo_{12} O_{40}$ se réduit moins facilement que celui du composé moins stable $H_3 PMo_{12} O_{40}$.

Le potentiel d'oxydation est mesuré par réduction dans l'hydrogène [25] ou réduction en température programmée (TPR) [26]. Récemment, Kulesza *et al.* [27] ont appliqué la voltamétrie cyclique à un monocristal de $H_4 SiW_{12} O_{40} \cdot 31 H_2 O$. Ils ont observé trois transitions redox réversibles similaires à ce qui avait été observé en solution [28]. La réduction semble correspondre à l'équation suivante :

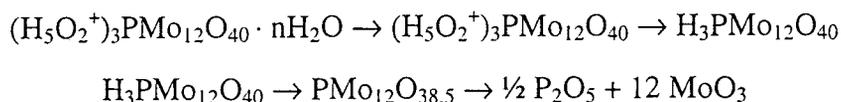


On s'attend à ce que cette méthode permette d'évaluer le potentiel de réduction des hétéropolycomposés solides et d'éclairer le rôle de chacun des éléments [11].

II-C-3 Comportement thermique

Le comportement thermique des hétéropolycomposés a été étudié grâce à diverses techniques expérimentales telles que la thermogravimétrie (TG), l'analyse thermique différentielle (TDA), la diffractométrie X (XRD) ou la spectrométrie d'absorption IR.

Le composé subit une première déshydratation à 100°C. Ensuite l'eau de structure est évaporée vers 350°C et finalement, vers 400°C commence la décomposition avec formation de produits à bas poids moléculaire. Un procédé de décomposition proposé dans la littérature [29] est le suivant :



La décomposition structurale est un problème important. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur des hétéropolycomposés. C'est le cas, par exemple, de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent progressivement avec une perte en conversion et en sélectivité ^[30]. Pour remédier à ce problème, différentes solutions sont possibles.

- modifier la composition du composé.

La nature de l'hétéroatome influence fortement la stabilité. Par exemple, les composés à base de molybdène se décomposent avant ceux à base de tungstène ^[31]. Pour ce qui concerne l'hétéroatome, le phosphore renforce la structure par rapport au silicium. Finalement, les sels d'hétéropolyacides sont plus stables que les hétéropolyacides eux-mêmes, en particulier si on utilise des cations avec un rayon ionique supérieur à 1 Å (K^+ , Cs^+ , NH_4^+).

- supporter l'hétéropolycomposé.

Les hétéropolycomposés peuvent être supportés sur d'autres hétéropolycomposés salifiés plus stables ^[30], sur de la silice dopée avec des métaux alcalins ^[32] ou sur du carbone activé ^[33]. Par contre, l'alumine n'est pas un support intéressant car elle interagit si fortement avec l'anion de Keggin qu'elle le détruit ^[34].

- adoucir les conditions de réaction.

Une température plus faible augmente la durée de vie du catalyseur. La présence de vapeur d'eau stabilise l'anion contre la décomposition ^[30, 35]. L'alimentation de MoO_3 sous forme d'un composé volatile peut également favoriser la reconstruction superficielle du catalyseur ^[30].

Chacune de ces propositions a un effet stabilisant sur la structure de Keggin. Toutefois, l'activité catalytique peut s'en trouver diminuée et il est donc nécessaire de faire un compromis afin d'obtenir une structure à la fois résistante et performante.

II-D Application à la catalyse

Les hétéropolycomposés sont utilisés aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène. Leurs exceptionnelles propriétés ont, en effet, permis un large champ d'application.

II-D-1 Catalyse homogène

Les hétéropolyanions occupent un grand rôle en catalyse homogène ^[36], aussi bien pour des réactions acides que pour des réactions d'oxydation. Quelques exemples sont donnés dans le tableau II-2.

Dans le cadre des réactions catalysées en milieu acide, les hétéropolycomposés sont utilisés industriellement pour des transformations telles que l'hydratation du propène ^[37], du n-butène ^[38], de l'isobutène ^[39] ou la polymérisation du tétrahydrofurane (THF) ^[40]. D'autres recherches diverses sont en cours.

Pour ce qui concerne les réactions d'oxydation, l'agent oxydant est généralement l'oxygène moléculaire. Le peroxyde d'oxygène peut également être utilisé dans certains cas, en particulier avec des hétéropolycomposés à base de tungstène en raison des aptitudes de ce métal à former des espèces peroxydes. Toutefois, l'oxygène reste le principal oxydant. Un exemple intéressant est fourni par les études faites pour substituer le catalyseur de Wacker ($\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$) dans l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde. L'idée d'utiliser un hétéropolyanion combiné à un sel de palladium a été avancée pour la première fois par Matveev *et al.* ^[42]. Izumi *et al.* ^[43] ont ensuite revendiqué le composé $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ comme catalyseur le plus efficace pour cette réaction. Finalement, les derniers résultats ^[44] ont proposé un hétéropolyanion molybdique substitué par le vanadium. Sans présence de chlorures, le système catalytique $\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{n-}/\text{Pd}^{2+}$ est moins corrosif. Le pouvoir oxydant du vanadium dans la structure de Keggin est fondamental pour la réoxydation du Pd^0 .

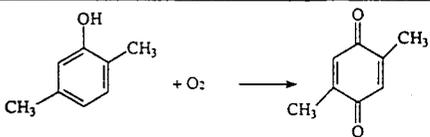
Réactions catalysées en milieu acide	Catalyseur	Température (°C)	Réf.
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ (M = W, Mo)	240-270	37
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	200	38
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$	$\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ (M = W, Mo)	40-80	39
Réactions d'oxydation			
	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	60	41
$\text{RCH} = \text{CH}_2 + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{RCHOCH}_3$	$\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{3+x}$ /PdSO ₄	150	44

Tableau II-2 Quelques exemples de réaction en phase homogène catalysées par des hétéropolyanions.

II-D-2 Catalyse hétérogène

Les réactions en phase hétérogène qui nécessitent une catalyse acide font intervenir généralement des hétéropolycomposés à base de tungstène, celui-ci étant connu pour ses propriétés acides. Quelques exemples sont donnés dans la table II-3. Notons que dans le cas de la déshydrogénation oxydante de l'isobutane en isobutène, l'hétéropolyanion utilisé n'a pas la structure de Keggin mais celle de Dawson ^[15].

L'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique est une application industrielle importante des hétéropolycomposés comme catalyseurs d'oxydation ^[47-48]. Les catalyseurs revendiqués sont des phosphomolybdates contenant du vanadium et éventuellement dopés avec du cuivre ou d'autres éléments en position cationique. L'effet du cation est d'augmenter la stabilité structurale et de contrôler les propriétés d'oxydation.

D'autres réactions d'oxydation en phase gaz utilisant des hétéropolycomposés ont été étudiées comme, par exemple, l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique ^[49-51], l'oxydation du butène ^[52], du n-butane ^[53] et du n-pentane ^[54] en anhydride maléique, l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique ^[55] et

d'autres. Un des grands domaines d'exploitation des hétéropolycomposés en catalyse hétérogène est celui de l'activation des paraffines légères. Ceci vient du fait qu'une forte acidité est nécessaire pour activer la liaison C-H d'un hydrocarbure saturé. En conséquence, la combinaison de propriétés acides et oxydantes conduit à un catalyseur actif et sélectif.

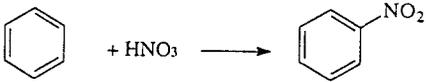
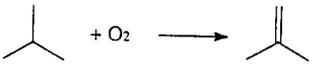
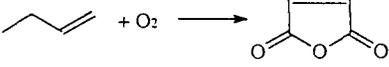
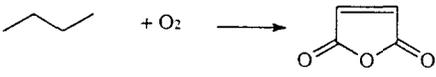
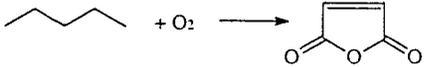
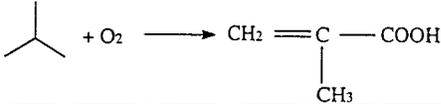
Réactions catalysées en milieu acide	Catalyseur	Température (°C)	Réf.
	$\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	140	45
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	150	46
	$\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ traité à 800°C	400	15
Réactions d'oxydation			
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	300	49
	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + VO^{2+}	290	52
	$\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x + \text{VO}^{2+}$	360	53
	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	310	54
	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	350	55

Tableau II-3 Quelques exemples de réaction en phase hétérogène catalysées par des hétéropolyanions.

II-D-3 Classement des types de réaction en catalyse hétérogène

Selon Misono et coll. [11, 56, 57], les réactions catalysées par des hétéropolycomposés peuvent être classées en trois groupes (figure II-3).

- Les réactions de surface, dans lesquelles les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface de l'hétéropolycomposé (parois des pores incluses). L'activité est proportionnelle à la surface spécifique. L'oxydation de la méthacroléine, du monoxyde de carbone et de l'acétaldéhyde font partie de cette catégorie.

- Les réactions de coeur de type I dans lesquelles les réactifs sont adsorbés en substituant l'eau de cristallisation et/ou en élargissant la distance entre les polyanions. Ils réagissent dans la phase pseudo-liquide du coeur entre les anions. Ceci a été observé en catalyse acide à basse température comme pour la déshydratation de l'éthanol ou la décomposition du méthanol. Dans ce cas, l'activité est à relier avec l'acidité de coeur.

- Les réactions de coeur de type II qui sont des réactions de type redox à haute température. Les molécules des réactifs restent à la surface, mais il y a migration des protons et des électrons dans le coeur du catalyseur. L'activité ne dépend plus de la surface spécifique mais de la quantité de catalyseur. Dans cette catégorie, on peut classer l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique, l'oxydeshydrogénation du cyclohexène et l'oxydation de l'hydrogène.

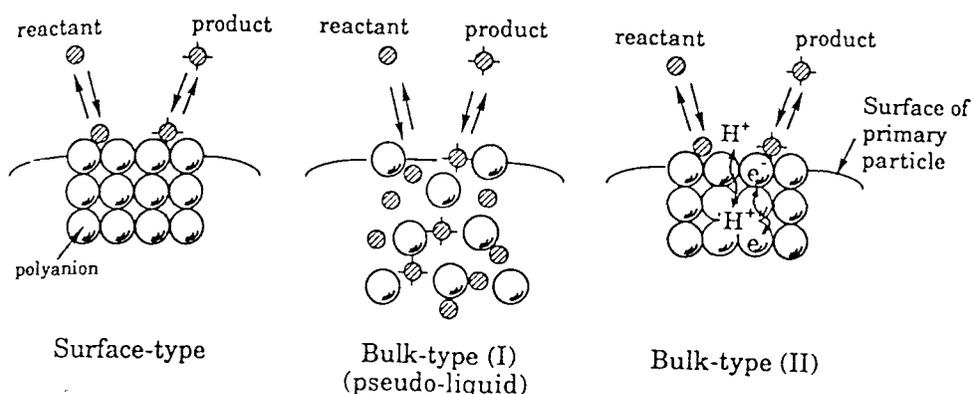


Figure II-3 [56] Trois types de fonctionnement pour les hétéropolycomposés en catalyse hétérogène.

Deux procédés industriels importants pour la production d'acide méthacrylique catalysés tous les deux par des hétéropolycomposés appartiennent à deux catégories différentes selon Misono (figure II-4) :

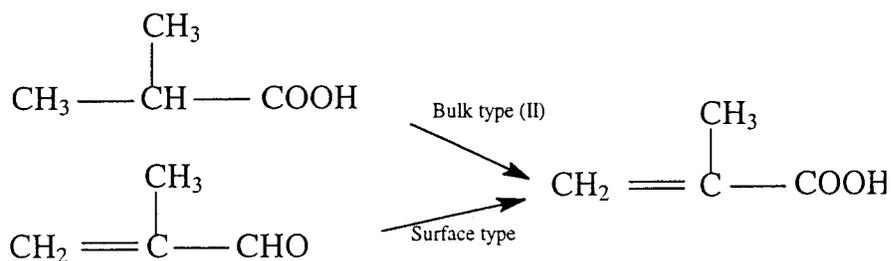


Figure II-4 type de catalyse observée pour l'oxydation de l'acide isobutyrique et de la méthacroléine en acide méthacrylique.

II-D-4 Mécanisme de réaction en catalyse hétérogène : exemple de l'oxydation de l'isobutane

Le mécanisme d'une réaction catalysée par les hétéropolycomposés est complexe. Il se base sur un cycle d'oxydoréduction, celui de Mars et Van Krevelen (figure II-5). Le réactif réducteur est oxydé sélectivement sur le catalyseur en créant une vacance d'oxygène dans le catalyseur ^[58]. La réoxydation du catalyseur, c'est-à-dire le rétablissement de l'atome d'oxygène manquant, est achevé par le flux d'oxygène gazeux apporté sur le catalyseur.

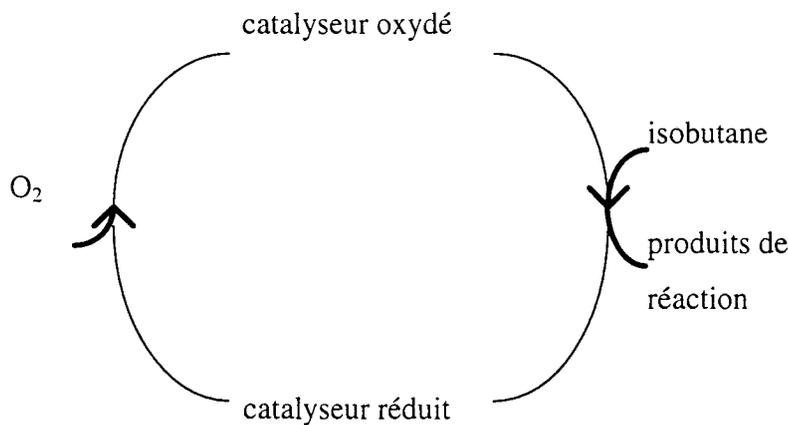


Fig II-5 cycle de Mars et Van Krevelen

Un exemple de mécanisme détaillé sur un hétéropolycomposé est donné par F.Cavani *et al.* ^[55] pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique. Il implique les atomes de molybdène et les oxygènes à la fois terminaux et pontés. La figure II-6 illustre l'étape de réduction du catalyseur. Les espèces intermédiaires qui sont suggérées par ce mécanisme ont été déduites des analyses en spectroscopie Infra-Rouge *in situ*.

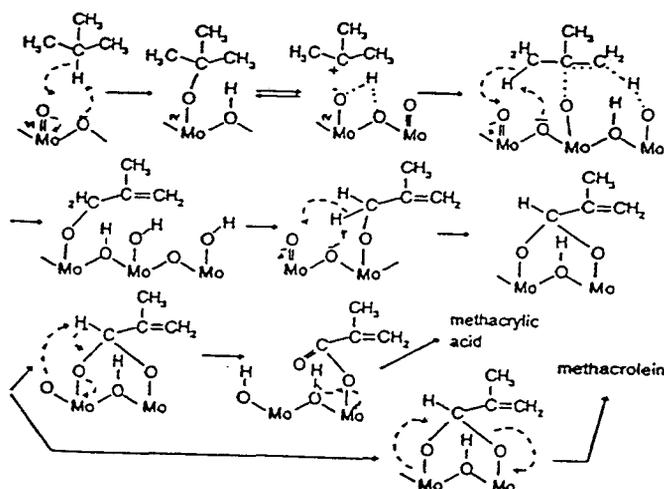


Figure II-6 ^[55] mécanisme proposé pour l'oxydation de l'isobutane sur le catalyseur $K_1(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}$.

Une remarque importante à propos de ce mécanisme est la production parallèle des deux produits, la méthacroléine et l'acide méthacrylique. L'isobutène est un intermédiaire de la réaction. Il n'est pas détecté en sortie parce qu'il ne se désorbe pas et réagit très rapidement.

Il est généralement reconnu que la rupture d'une liaison C-H dans un hydrocarbure est causée par l'action d'un oxygène à la surface du catalyseur. Dans ce cas, l'activité peut être reliée à la basicité de l'oxygène. En effet, l'abstraction d'un atome d'hydrogène (d'une liaison C-H) avec formation d'une liaison OH à la surface sera d'autant plus favorisée que le caractère nucléophile de l'oxygène (donc la basicité) sera important. L'électronégativité (donc la caractère électrophile) des éléments présents dans le solide autour de l'oxygène pourra renforcer ou affaiblir le caractère nucléophile de l'oxygène ^[59]. Dans un hétéropolyanion purement molybdique, un molybdène ayant le degré d'oxydation 6+ est le plus électrophile. L'activation de la liaison C-H se fera donc préférentiellement par des oxygènes reliés aux Mo^{6+} . La conversion de l'isobutane est donc régie par la présence d'atomes de molybdène oxydés.

En ce qui concerne la sélectivité, d'autres facteurs entrent en jeu. Si la vitesse de désorption des intermédiaires (oléfines par exemple) est rapide, la formation de produits oxygénés sera moins favorable. De plus, si les sites contenant les espèces oxygénées

actives sont nombreux et proches les uns des autres, le phénomène de sur-oxydation entraînera la formation des produits d'oxydation totale, les oxydes de carbone. C'est le concept de l'isolation des sites. Pour éviter cela, les sites actifs doivent être isolés de façon à empêcher la diffusion des oxygènes entre espèces organiques adsorbées ^[59].

Hodnett et Cassidy ^[60] posent le problème de la sélectivité en terme de capacité du site actif à distinguer par exemple la liaison C-H d'un réactif de celle d'un produit. Une enthalpie de dissociation de la liaison C-H dans l'hydrocarbure faible favorise une meilleure activation de la molécule. La combustion éventuelle du produit va dépendre de l'enthalpie de dissociation de sa liaison C-H ou C-C la plus faible. Lorsque l'enthalpie de dissociation de la liaison du produit est beaucoup plus faible (d'au moins 30 à 40 kJ/mol) que celle du réactif, le site actif n'est plus capable de faire une discrimination et la sélectivité chute dramatiquement. Deux exemples sont donnés (la sélectivité est donnée pour une conversion fixée à 30%) :

réaction	D°H _{C-H} (réactif) kJ/mol	D°H _{C-H ou C-C} (produit) kJ/mol	Sélectivité produit (%)
n-butane → anhydride maléique	390,8	412	85
isobutane → acide méthacrylique	380	309,4	20

Pour résoudre ce problème, une solution est la modification radicale du type de site catalytique.

II-E Conclusion

Finalement, la raison du grand intérêt qui s'est développé pour les hétéropolyacides dérive de leurs propriétés multiples : très forte acidité et propriétés oxydantes. Leur faible stabilité thermique est une limite qui peut être contournée par l'ajout de promoteurs permettant une meilleure tenue en température. Diverses hypothèses ont été formulées pour comprendre la réaction d'oxydation de l'isobutane aussi bien au niveau cinétique que mécanistique mais dans l'état actuel de nos connaissances, l'argument reste encore largement ouvert.

CHAPITRE III :
TECHNIQUES D'ETUDES

CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ETUDES

III-A Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été essentiellement caractérisés sous forme solide ou plus exactement sous forme de poudre. En effet, tous les hétéropolycomposés sont synthétisés comme sels d'ammonium et sont insolubles en solution aqueuse neutre ou acide. En milieu fortement basique, la structure de Keggin se disloque et se retrouve alors sous forme d'ions dissociés en solution. Cette propriété a été exploitée pour des analyses d'absorption atomique qui ne portent pas sur des caractéristiques liées à la structure mais donnent des informations sur la composition stoechiométrique de l'échantillon. Dans ce cas, l'existence de la structure de Keggin importe peu et la dissociation du composé en milieu basique est un avantage.

III-A-1 Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres d'absorption dans l'Infra-Rouge sont enregistrés dans l'air en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier Perkin Elmer 1750. Les pastilles d'échantillonnage sont préparés avec du bromure de potassium. Le rapport catalyseur/KBr est égal à 1/300 en masse. Cette technique donne des informations sur le coeur du catalyseur et en particulier sur la structure primaire de Keggin. Les liaisons métal-oxygène répondent de manière très caractéristique. On donne l'exemple typique^[1] du $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

- 1064 cm^{-1} : stretching antisymétrique de la liaison P-O.
- 962 cm^{-1} : stretching antisymétrique de la liaison terminale Mo-O.
- 863 cm^{-1} et 785 cm^{-1} : stretching antisymétrique des deux différents types de ponts Mo-O-Mo.
- 598 cm^{-1} : bending de la liaison O-P-O.

Une autre bande d'absorption visible en Infra-Rouge est celle qui correspond à la vibration de l'entière cage de Keggin. Ce pic particulièrement spécifique à cette structure se trouve pour une longueur d'onde de 377 cm^{-1} [2]. Malheureusement, l'instrument dont nous disposons offre une gamme de longueur d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} et ne nous permet donc pas de le détecter.

D'autres signaux caractéristiques sont ceux de l'eau de cristallisation entre 3300 et 3500 cm^{-1} et également entre 1600 et 1650 cm^{-1} .

Un déplacement des quatre bandes typiques vers des valeurs de longueur d'onde plus élevées traduit une augmentation de la force des liaisons à l'intérieur de la structure. Les bandes d'absorption évoluent également selon le degré de réduction du molybdène dans l'échantillon. Il a été observé que la bande correspondant à P-O diminue d'intensité linéairement avec le degré de réduction, les bandes correspondant aux ponts oxygénés disparaissent pour un degré de réduction supérieur à quatre électrons tandis que la bande à 960 cm^{-1} reste pratiquement constante. L'effet du degré de réduction est plus visible pour les ponts parce que les électrons apportés par la réduction se délocalisent essentiellement sur les atomes de molybdène pontés.

III-A-2 Spectroscopie UV-visible-proche IR

La spectroscopie électronique UV permet de préciser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition. Cette technique apporte donc des informations sur le degré de réduction du molybdène et sur sa symétrie. La technique par transmission étant inapplicable aux poudres opaques, on opère par réflexion. La profondeur de pénétration dans l'échantillon atteint environ 1000 couches^[3]. Si on entend par là couche atomique, ceci implique une profondeur de pénétration de 2000 à 3000 Å et donc clairement une technique de coeur. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer UV/Vis/nIR Lambda 19. Le spectre typique de nos catalyseurs comprend trois zones distinctes : de 190 à 200 nm, de 200 à 500 nm et de 500 nm à 900 nm. Le premier pic (de 190 à 200 nm) est propre de l'appareil et donc dépourvu d'intérêt. La deuxième bande plutôt intense caractérise le transfert de charge de l'oxygène au métal. Selon que ce dernier est en coordination tétraédrique ou octaédrique la bande se déplace légèrement (250-280 nm pour le premier, 290-330 nm pour le deuxième cas). Finalement, aux environs de 700 nm apparaît un pic qui est attribué dans la littérature^[3] à l'ion Mo^{5+} , plus précisément à une transition d-d de l'électron situé sur sa couche externe d.

III-A-3 Surface spécifique

La surface des catalyseurs est mesurée par adsorption de l'azote à 77K (-196°C) après avoir dégazé l'échantillon sous vide. L'instrument est un Sorptomatic Carlo Erba 1826 basé sur la méthode B.E.T^[4]. Généralement, les hétéropolysels d'ammonium ont

une surface spécifique assez élevée (autour de $100 \text{ m}^2/\text{g}$) due à la petite dimension de la structure de Keggin plutôt qu'à la présence de micropores dans la structure cristalline selon Misono^[1].

III-A-4 Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'identifier les différentes phases présentes dans le catalyseur. La comparaison des pics de diffraction obtenus avec la littérature donne des informations sur la nature de la phase cristalline contenue dans l'échantillon. L'analyse d'une phase amorphe par cette technique présente peu d'intérêt. Les paramètres de la maille cristalline peuvent être calculés et ainsi d'éventuelles déformations de la maille sont détectables. Le diffractomètre utilisé est un Philips PW 1050/81 contrôlé par une unité PW 1710 utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1,5406 \text{ nm}$ (40kV, 30mA). Les catalyseurs sont placés dans un porte échantillon ayant une profondeur de 1 mm. Dans le cas du composé $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, le système est cubique avec un paramètre de maille de $11,66 \text{ \AA}$.

III-A-5 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X

Les analyses XPS sont réalisées à l'aide d'un spectromètre LHS 10 Leybold AG. L'anode d'aluminium ($\text{AlK}\alpha$: $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) est soumise à une puissance de 260W (13 kV-20 mA). L'échantillon 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^[3]. Les informations apportées par cette technique sont les suivantes : la composition stoechiométrique dans les premières couches superficielles ($15\text{-}50\text{\AA}$) et les degrés d'oxydation des différents éléments. L'énergie cinétique mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les différentes orbitales concernées, ce qui permet de remonter à la nature des éléments et à leur degré d'oxydation. Après introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse, le vide se stabilise vers $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Les catalyseurs sont étudiés sous forme de poudre pressée sur une feuille d'indium supportée par une plaque métallique, ce qui assure un bon contact électrique entre l'échantillon et la spectromètre ainsi que la bonne tenue du catalyseur sous vide. La composition des couches superficielles accessibles à l'analyse XPS est calculée à partir de l'expression:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_A T_A \Lambda_A}{I_B \sigma_B T_B \Lambda_B}$$

N_A/N_B : rapport de concentration entre deux différents éléments.

I_A, I_B : aires mesurées des pics des éléments A et B.

σ_A, σ_B : section efficace de photoionisation de l'orbitale

T_A / T_B : rapport de transmission, considéré égale à 1

Λ_A, Λ_B : libre parcours moyen des électrons qui dépend de leur énergie cinétique.

III-A-6 Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore

Des mesures en résonance magnétique nucléaire du phosphore ont été enregistrées. L'instrument utilisé est un Bruker Pulse NMR de type CXP. C'est un instrument statique par opposition au CP-Mass où l'échantillon est mis en rotation rapide à un angle de 54,4° du champ magnétique (angle magique). Cette rotation permet de moyenniser les pics et d'obtenir une meilleure résolution. Dans notre cas, l'échantillon est statique et les pics seront moins bien résolus.

III-A-7 Absorption atomique

L'échantillon est placé dans un environnement hautement énergétique, généralement une flamme, afin d'être atomisé. Les atomes sont alors capables d'absorber l'énergie lumineuse d'une longueur d'onde spécifique issue d'une lampe adaptée à l'élément qu'on veut mesurer. En absorbant cette énergie lumineuse, les atomes passent dans un état excité. Quand le nombre d'atomes augmente, la quantité d'énergie lumineuse absorbée augmente également. Le détecteur mesure la quantité d'énergie absorbée par les atomes. Une calibration préalable est toujours nécessaire. Plusieurs mesures sont faites avec des solutions contenant l'élément voulu en concentration définie : par exemple 10, 20 et 50 ppm. Une droite de réponse est ainsi tracée. C'est ainsi que cette technique permet des mesures quantitatives.

L'instrument qui a été utilisé est un Philips PU 9100. Il faut noter que l'absorption atomique est une technique d'analyse en phase liquide par opposition à toutes les autres techniques qui ont été citées précédemment. Les échantillons ont donc été dissous dans un milieu aqueux fortement alcalin. La structure de Keggin est détruite mais seule la composition stoechiométrique est intéressante.

III-B Le test catalytique

III-B-1 La zone de réaction

Le test de laboratoire a été construit de manière à pouvoir intervenir facilement sur les principaux paramètres opératoires comme la température de réaction, le débit d'alimentation et la concentration des différents réactifs dans la charge.

On dispose d'un réacteur tubulaire à lit fixe opérant à pression atmosphérique (figure III-1). Il est constitué d'un tube en acier inoxydable (de type AISI 304) de diamètre intérieur 11,5 mm et de longueur 42 cm. Le catalyseur repose sur une grille d'acier inoxydable située à environ 10 cm de la sortie du réacteur. Des résistances électriques entourent le réacteur et le tout est plongé dans un cylindre large rempli d'un isolant.

Un thermocouple coulissant dans une gaine d'acier permet de relever la température dans le lit catalytique.

Le catalyseur est utilisé sous forme de pellets de diamètre compris entre 0,25 et 0,6 mm. La température de réaction varie entre 320 et 370°C. Pour réduire la formation de points chauds le long du lit catalytique, on dilue le catalyseur (rapport 1:1) avec un composé inerte : la stéatite, qui est un silico-aluminate de magnésium calciné à haute température et de basse surface spécifique.

III-A-2 Le système d'alimentation

Les réactifs utilisés pour la réaction d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sont gazeux, à l'exception de l'eau qui est vaporisée avant d'être mélangée aux autres réactifs. Une seringue à débit contrôlé est utilisée pour l'injection de l'eau et la ligne d'alimentation est maintenue aux alentours de 120°C pour la vaporisation. La présence d'eau contribue à la reconstruction de la surface du catalyseur et repousse ainsi les limites d'une éventuelle décomposition. De plus, elle peut favoriser la désorption des produits, les protégeant ainsi d'une combustion successive.

L'isobutane provient d'une bouteille contenant l'hydrocarbure pur à l'état liquide ou bien d'une autre bouteille dans laquelle il est dilué dans l'hélium (5% hydrocarbure, 95% inerte). Le choix de l'une ou l'autre dépend des conditions opératoires désirées.

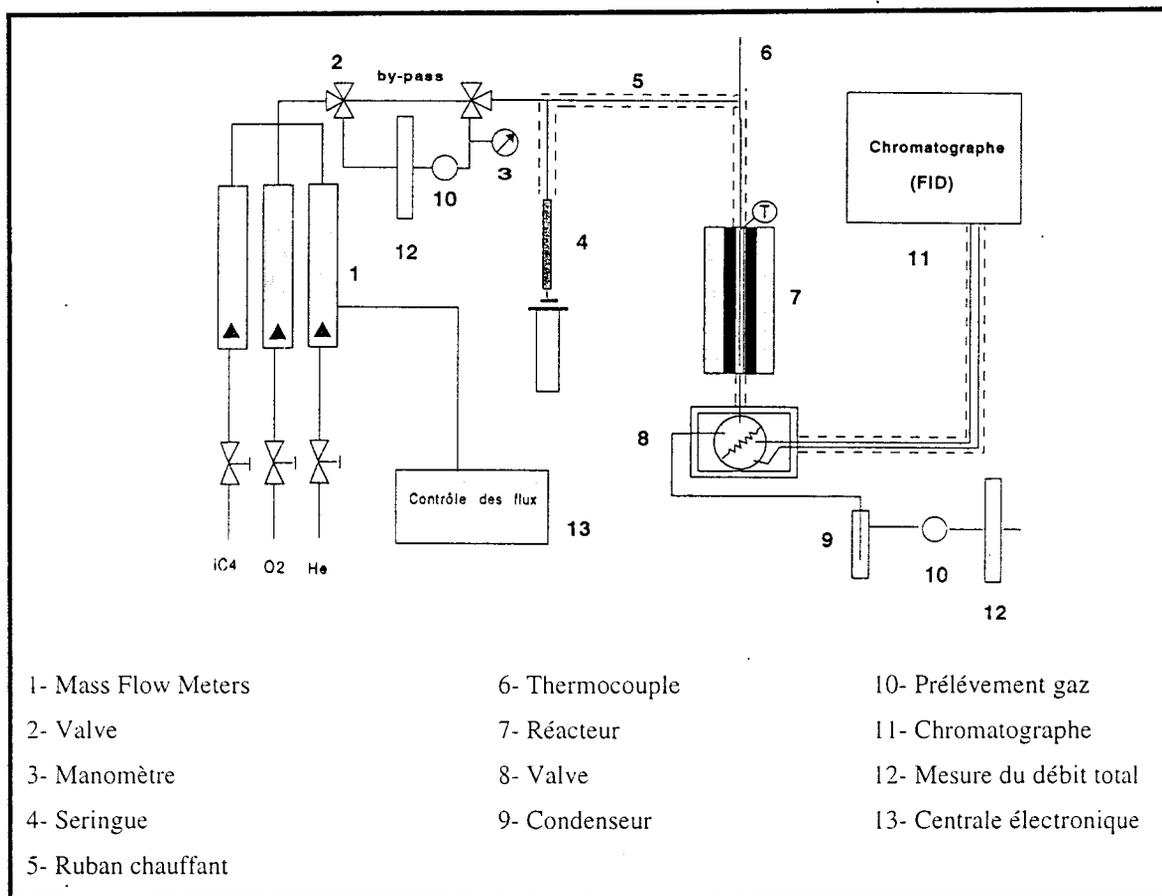


Fig III-1 Schéma du microréacteur

L'oxygène et l'hélium sont utilisés à l'état gazeux pur. Le débit de chaque gaz est assuré par un système automatique. Les Mass Flow Meters de type Brooks, modèle 5850E sont reliés à une centrale électronique qui permet une mesure et un contrôle de chaque gaz de manière précise et stable dans le temps.

Le groupe de travail Elf Atochem a décidé d'uniformiser les conditions d'alimentation pour toutes les équipes participant à la recherche, ceci afin de pouvoir comparer les performances des différents catalyseurs étudiés par chacun des groupes, mais surtout pour pouvoir se situer par rapport aux résultats revendiqués par les brevets. L'alimentation définie comme standard est la suivante :

- % isobutane = 26%
- % oxygène = 13%
- % eau = 12%
- % hélium = 49%
- temps de contact = 3,6 s

Ce choix tient compte des limites d'inflammabilité du mélange. Il est clair que les conditions opératoires doivent toujours rester en dehors de ces limites. La figure III-2 représente le diagramme triangulaire du mélange isobutane-oxygène-inerte et la courbe limite d'explosivité.

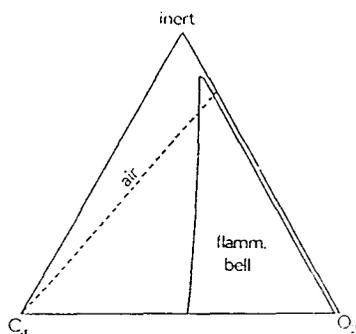


Fig III-2 Diagramme d'explosivité de l'isobutane

III-B-3 Le système d'analyse

Les produits en sortie de réacteur ont été identifiés par spectrométrie de masse. Les produits ont été recueillis dans l'acétone pendant quelques heures de fonctionnement du réacteur. L'échantillon prélevé a été injecté dans un chromatographe Hewlett-Packard GI 800A avec détecteur à ionisation électronique. L'étude du spectre de masse reporté sur la figure III-3 révèle l'identité des principaux produits de la réaction : acide acétique (pic à 2,46 min), acide propénoïque (pic à 3,08 min), anhydride maléique (pic à 3,91 min), et acide méthacrylique (pic à 4,29 min).

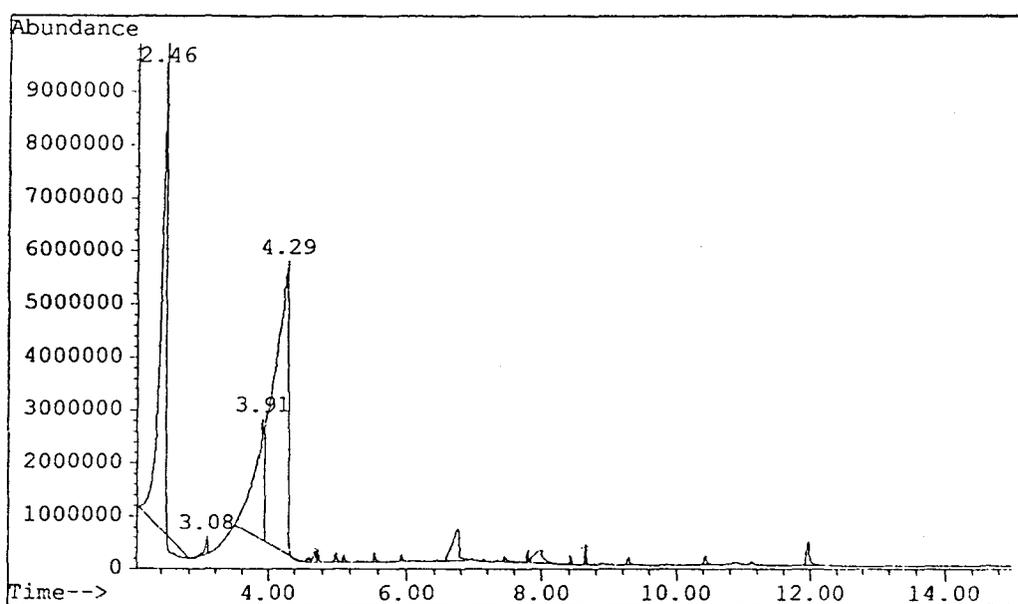


Fig III-3 Spectre de masse des produits en sortie de réacteur

Un autre produit important de la réaction est la méthacroléine. Elle n'est pas visible sur le spectre car son pic sort avant que l'enregistrement ne puisse se faire. Son temps de rétention est inférieur à deux minutes. L'acide propénoïque qui n'est présent que sous forme de trace n'a pas été pris en compte dans le bilan.

Les temps de rétention sur notre chromatographe en ligne de type Carlo Erba GC 6000 Vega ont été mesurés. Le flux de gaz sortant du réacteur est maintenu à 250°C afin d'éviter la condensation de l'acide méthacrylique et de la méthacroléine. Une boucle d'échantillonnage à 6 voies envoie une fraction du gaz sortant vers la colonne d'analyse. Cette colonne est de longueur 70 cm et est remplie de Chromosorb 80/100 WAW, avec 10% d'huile de silicone SP-1200 et 1% de H₃PO₄. Le détecteur à ionisation de flamme est maintenu à 270°C. Le gaz vecteur est l'hélium. Les temps de rétention obtenus avec notre chromatographe sont les suivants :

méthacroléine : 0,7 min
acide acétique : 4,3 min
anhydride maléique : 7 min
acide méthacrylique : 7,9 min

L'analyse des autres produits (O₂, CO₂, CO et isobutène) est réalisée hors ligne après avoir recueilli les produits condensables dans deux flacons contenant des billes de verre. Pour la séparation de l'isobutane et l'isobutène, on utilise une colonne longue de 5 m remplie de Chromosorb 80/100 PAW avec 23% d'huile de silicone SP-1700. Le détecteur est toujours un FID maintenu à 270°C. Le gaz vecteur est l'hélium.

Pour O₂, CO et CO₂, on utilise un autre chromatographe : un Carlo Erba FTV 4300. La colonne est longue de 4 m et est remplie avec du Carbosieve. Le détecteur est un catharomètre ou détecteur à conductivité thermique maintenu à 150°C. Le gaz vecteur est l'hélium.

III-B-4 Test à blanc

Lors de la mise en fonctionnement du réacteur, une série de tests à blanc a été effectué. Ce type de test permet de connaître le taux de transformation du produit initial provoqué par les parois du réacteur ou bien par une activation thermique homogène. Il se réalise dans les conditions expérimentales standard pour des températures de réaction croissantes mais sans catalyseur. Une première série a été effectuée à vide et une autre en présence de stéatite. Il s'est ainsi vérifié dans les deux cas que l'isobutane n'est pas transformé jusqu'à 500°C.

Toutefois, pour minimiser la décomposition des produits de réaction formés, acide méthacrylique et méthacroléine, les températures de réaction seront limitées à 370°C.

III-C Expression des résultats

III-C-1 Temps de contact

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

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

III-B-2 Conversion

La conversion de l'isobutane (en %) est définie par:

$$\text{Conv} = \frac{\text{nombre de moles d'isobutane transformées}}{\text{nombre de moles initiales}} = \frac{N_{iC40} - N_{iC4}}{N_{iC40}}$$

N_{iC40} représente le nombre de moles d'isobutane introduites et N_{iC4} le nombre de moles d'isobutane qui n'ont pas réagi. Quand la conversion est très faible et tend vers zéro, l'incertitude relative sur la conversion est très élevée et il est alors plus juste d'utiliser une expression qui se rapporte aux produits formés plutôt qu'à l'isobutane disparu. C'est celle qui sera utilisée dans les calculs.

$$\text{Conv} = \frac{\sum (N_i \times NC(i))}{4N_{iC40}}$$

N_i : nombre de moles de produit i

$NC(i)$: nombre d'atomes de carbone contenus dans i

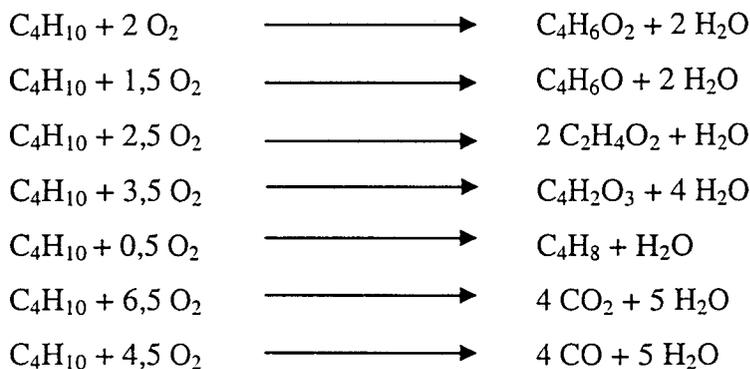
II-B-3 Sélectivité

La fraction d'un produit i par rapport à l'ensemble des produits de réaction est appelée sélectivité en i (en %) et s'exprime par :

$$S(i) = \frac{N_i \times NC(i)}{\sum_i (N_i \times NC(i))}$$

II-B-4 Bilan

Dans les conditions standards d'alimentation définies précédemment, l'oxygène est le réactif limitant. C'est donc un bilan sur l'oxygène qui est effectué, celui-ci étant prélevé à l'entrée comme à la sortie du réacteur. Le bilan oxygène se base sur les équations stoechiométriques suivantes :



Le bilan s'écrit alors de la manière suivante :

$$\text{Bilan O}_2 = \frac{N_{AMA} \times 2 + N_{MACO} \times 1,5 + N_{Ac.ac.} \times 1,25 + N_{An.Mal.} \times 3,5 + N_{isobutène} \times 0,5 + N_{CO_2} \times 1,625 + N_{CO} \times 1,125}{N_{O_2 \text{ initiale}} \times \text{Conversion O}_2}$$

Quand les conditions d'alimentation sont modifiés de telle sorte que la pression partielle d'isobutane dans le flux d'alimentation soit plus faible, l'oxygène n'est plus le réactif limitant. L'isobutane devient le réactif limitant et le bilan se fait sur le carbone.

$$\text{Bilan C} = \frac{N_{AMA} + N_{MACO} + N_{Ac.ac.} \times 0,5 + N_{An.Mal.} + N_{isobutène} + N_{CO_2} \times 0,25 + N_{CO} \times 0,25}{N_{iC40} \times \text{Conversion isobutane}}$$

Les conversions en oxygène et en isobutane qui sont utilisées dans les formules correspondent aux valeurs calculées à partir des pics enregistrés avant et après réaction.

CHAPITRE IV :
LES SYSTEMES MIXTES MOLYBDENE
ET TUNGSTENE



CHAPITRE IV : LES SYSTEMES MIXTES MOLYBDENE ET TUNGSTENE



IV-A Choix de ces systèmes

Le point de départ de la thèse a été déterminé à partir de l'examen des résultats précédents et en particulier de ceux qu'Eric Etienne ^[1] a présenté. En effet, inspiré par un brevet américain ^[2], il a montré que le catalyseur de formule $\text{Sb}_{0,5}\text{P}_{1,09}\text{W}_{0,9}\text{Mo}_{12}\text{O}_z$ présentait des performances catalytiques intéressantes. La conversion optimale de l'isobutane est de 13% et la sélectivité en acide méthacrylique et méthacroléine est de 39,7%. Partant de ce résultat, nous avons adopté une stratégie de recherche qui consiste à étudier étape par étape ce catalyseur. Dans un premier temps, l'effet de la combinaison du molybdène et du tungstène a été étudiée. Ce type de composé mixte a déjà été testé pour la formation en phase gaz de l'acide méthacrylique à partir de l'acide isobutyrique ou de la méthacroléine ^[3, 4] et les résultats sont peu satisfaisants. Par contre, en phase liquide les résultats sont excellents. Combiné au peroxyde d'oxygène, $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ permet de convertir le cyclopentène en glutaraldéhyde ^[5]. Combiné à un sel de palladium, $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$ permet d'obtenir une cétone à partir de l'alcène ^[6]. En phase gaz, on sait que l'hétéropolytungstate $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ convertit l'isobutane en isobutène avec une bonne sélectivité et que l'hétéropolymolybdate $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ convertit l'isobutène en acide méthacrylique et méthacroléine avec un bon taux de conversion. En réunissant les deux métaux dans la même structure, on espère réunir leurs propriétés et améliorer le rendement de l'oxydation directe de l'isobutane à l'acide méthacrylique.

IV-B Synthèse

Les sels d'ammonium des composés mixtes molybdène et tungstène $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ ont été synthétisés pour des teneurs variées en tungstène, à savoir, $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10$ et 12 . La technique de préparation a déjà été décrite dans la littérature ^[7, 8, 9]. Les quantités désirées d'ammonium molybdate, d'ammonium tungstate et d'acide phosphorique sont dissous dans 100 ml d'eau distillée à chaud sous agitation (par exemple 25g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,43g de H_3PO_4 et 8,04g de $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ pour un composé de formule $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$). La solution est limpide et jaune clair. 10 ml

d'acide nitrique concentré sont ajoutés pour provoquer la précipitation du sel d'ammonium de l'hétéropolyanion mixte. Le solide est ensuite séché et porté lentement (rampe de température : 1°C/min) à la température de calcination (350°C) où il y est maintenu pendant 6 heures. Les composés molybdiques sont jaunes et s'éclaircissent quand la teneur en tungstène augmente. Le $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est blanc.

IV-C Caractérisation

IV-C-1 Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres FTIR des composés mixtes ont été enregistrés après calcination. Le tableau IV-1 présente la comparaison des bandes d'absorption obtenues en fonction de la teneur en tungstène avec celles décrites dans la littérature, par Misono ^[10] d'une part et Yu Zuolong ^[11] d'autre part. Quand x augmente, chacun des pics caractéristiques de la structure de Keggin se déplace vers des longueurs d'onde plus élevées et ceci est en accord avec les données de la littérature.

x	référence	P-O	M=O	M-O-M ₁	M-O-M ₂
0		1064	962	865	786
	10	1064	964	867	794
	11	1063	961	868	783
2		1065	966	870	786
	10	1066	966	869	787
	11	1068	968	871	802
6		1071	973	877	790
	10	1072	971	877	800
	11	1072	972	877	790
10		1078	981	883	806
	10	1079	983	887	811
	11	1077	982	883	800
12		1080	984	890	807
	10	1079	983	890	813
	11	1081	984	889	809

Tableau IV-1- Evolution des pics avec la teneur en tungstène
M-O-M1 : pont entre deux groupes M_3O_{13} , M-O-M2 : pont dans un même groupe M_3O_{13} .

Les bandes évoluent progressivement des fréquences d'absorptions du composé molybdique à celles du composé tungstique en fonction du rapport W/Mo. Pour la liaison P-O par exemple, on passe de 1064 à 1080 cm^{-1} de manière linéaire en fonction

du nombre d'atomes de tungstène. Cette évolution est représentative d'une augmentation de la force des liaisons internes dans la structure. Plus le tungstène est présent et plus la structure est renforcée. La liaison W-O est plus forte que la liaison Mo-O. Le pic Infra-Rouge donne une représentation moyenne de la force des liaisons et se déplace donc en fonction du rapport W/Mo.

La présence de pics simples est caractéristique d'une structure cristalline homogène. En effet, si deux anions différents sont mélangés mécaniquement $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, les pics sont dédoublés comme on peut le voir sur la figure IV-1 qui compare les spectres d'un mélange équimolaire des deux anions avec le composé $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$.

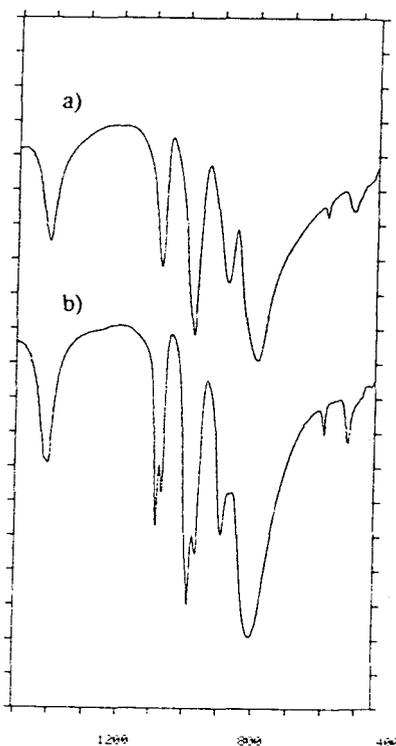


Figure IV-1 a) $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$, b) mélange de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

On obtient donc une structure cristalline unique mais elle est probablement constituée de plusieurs espèces. En effet, des échanges entre unités MO_n existent en solution et donnent naissance aux différentes espèces mixtes possibles $\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}^{3-}$ [12]. Hervé [13] a mesuré de manière quantitative ces espèces en fonction des concentrations initiales des deux éléments en solution. Considérant que les espèces gardent les mêmes proportions à l'état cristallisé et à l'état dissous, la technique utilisée pour les mesures est la résonance magnétique nucléaire du phosphore appliquée

aux solides $H_4PMo_{11-x}W_xVO_{40}$. Les spectres présentent plusieurs groupements de pics. Les multiplets sont caractéristiques de la présence de plusieurs isomères. En effet, dans un système mixte binaire (et a fortiori tertiaire), c'est-à-dire contenant deux types d'atomes métalliques différents, plusieurs isomères peuvent exister et sont difficilement distingués les uns des autres. Le dénombrement de ces isomères en fonction de x est donné dans le tableau IV-2 ^[14] pour des systèmes binaires.

x	1	2	3	4	5	6
nombre d'isomères possibles	1	5	13	27	38	48

Tableau IV-2 nombre d'isomères en fonction de x pour $ZM_xM'_{12-x}O_{40}^{n-}$.

Quant au fait d'avoir plusieurs groupements, il révèle la présence d'espèces contenant un nombre différent d'atomes de tungstène. La distribution est telle que l'espèce majoritaire a la stoechiométrie initiale de la synthèse et les autres espèces se répartissent approximativement selon une courbe gaussienne. Nos spectres Infra-Rouge ne révèlent pas la présence de ces différentes espèces car les pics donnent une représentation moyennée. Comme il n'est pas possible d'étudier le comportement d'une espèce seule, on considérera le comportement moyen des mélanges.

IV-C-2 Spectroscopie UV-visible

D'autres effets dus au remplacement du molybdène par le tungstène sont visibles sur les spectres UV comme le montre la figure IV-2. Le chiffre représente x, la teneur en tungstène pour chaque échantillon.

Les spectres des composés $(NH_4)_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ pour x compris entre 0 et 4 sont similaires avec une large absorption entre 250 et 500 nm. Cette bande est constituée de plusieurs composantes dues aux différentes énergies associées aux transferts de charge de l'oxygène vers le molybdène (VI) dans l'anion de Keggin. Les bandes sont fortement imbriquées les unes dans les autres mais leur intensité relative est fonction de la composition structurale ^[15]. Il a déjà été publié que les énergies de transfert de charge détectées entre 250 et 500 nm sont fonction de la nature et de la taille du contrecation, de la taille du polyanion, de la symétrie locale du molybdène (octaédrique ou tétraédrique) et de son environnement global ^[16]. Le potentiel d'oxydation du métal

peut également avoir une influence sur cette bande ^[17]. De plus, la méthode de préparation et le traitement thermique affectent les principales propriétés des échantillons et donc leur caractéristiques spectrales.

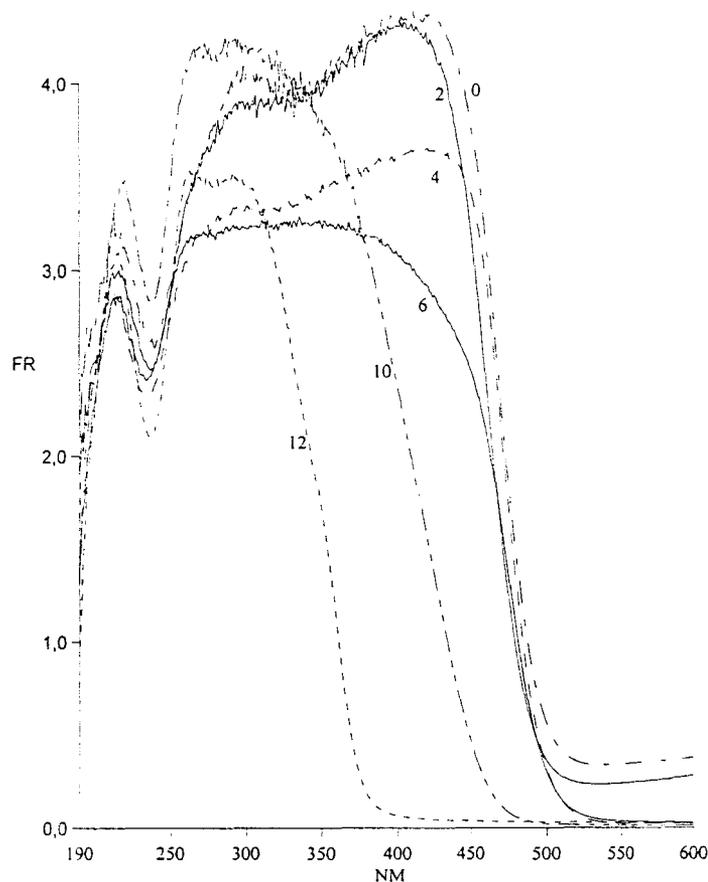
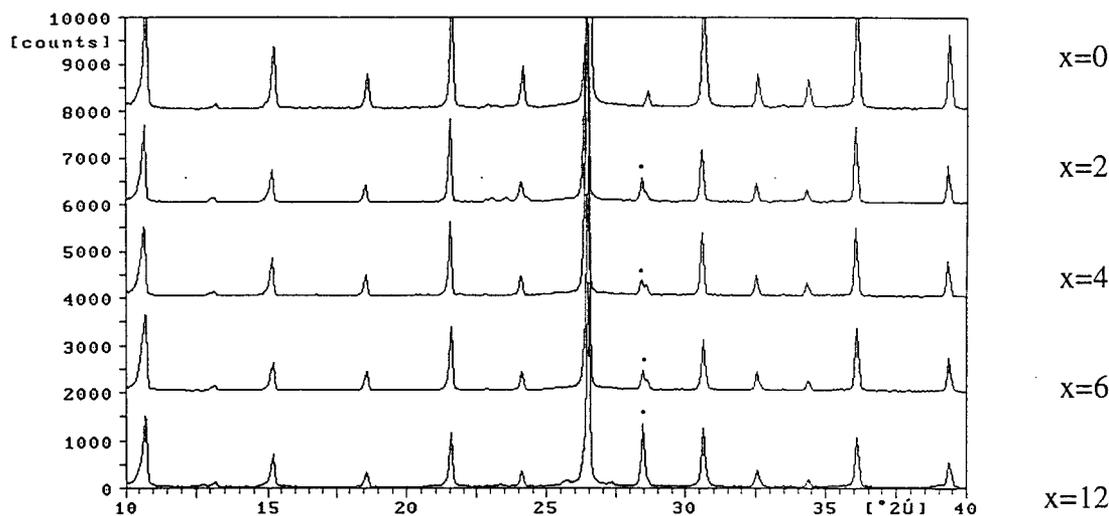


Figure IV-2 Spectres UV-Vis-NIR des composés $(NH_4)_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ calcinés à $350^\circ C$. Le chiffre se réfère à la valeur x .

L'intensité de la bande au-dessus de 400 nm diminue pour $x > 4$ et pour $(NH_4)_3PMo_6W_6O_{40}$ cette contribution est limitée à un épaulement. Lorsque x continue d'augmenter, l'intensité continue de diminuer et finalement l'hétéropolytungstate ne présente qu'une forte absorption centrée aux alentours de 300 nm. L'absence de certaines bandes de transfert de charge dans les composés contenant plusieurs atomes de tungstène reflète la faible affinité électronique du W^{VI} . Le tungstène est considéré en effet comme une barrière d'énergie pour les transferts électroniques. Dans un composé purement molybdique, les électrons se délocalisent facilement sur toute la structure. La présence du tungstène inhibe cette délocalisation car son électron est plus difficile à activer et certaines bandes de transfert de charge disparaissent.

IV-C-3 Diffractométrie des rayons X

Les spectres de poudre XRD sont présentés sur la figure IV-3 pour des teneurs en tungstène variées : 0, 2, 4, 6 et 12. La haute cristallinité des échantillons permet une bonne définition des spectres. Une petite quantité de silice a été incorporée à chaque échantillon pour servir de référence.



• Si

Figure IV-3 Spectres XRD des composés $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ calcinés à 350°C pour $x = 0, 2, 4, 6$ et 12 .

La figure comparative montre clairement que la teneur en tungstène n'a aucune influence sur l'allure du spectre. Les pics ne sont pas déplacés et conservent une intensité relative identique, typique d'une structure cristalline cubique. L'atome de tungstène s'intègre donc parfaitement dans la structure de Keggin sans la déformer en quoi que ce soit. Ceci est appuyé par le fait que les atomes de molybdène et de tungstène ont un rayon ionique équivalent : 59 pm pour Mo^{6+} et 60 pm pour W^{6+} .

IV-C-4 Stabilité thermique

L'effet du tungstène sur la stabilité en température des hétéropolycomposés a été mesuré par les différentes méthodes de caractérisation précédentes. Les échantillons ont été soumis à des températures de calcination croissantes : 350°C , 400°C , 450°C et 500°C . La calcination se fait toujours sous air et dure 6 heures.

La figure IV-4 présente les spectres Infra-Rouge des composés. La température de décomposition augmente avec la teneur en tungstène. Le polyphosphomolybdate donne des signes de décomposition dès 400°C tandis que le polyphosphotungstate est encore intact à 500°C. La présence du tungstène stabilise le composé et le rend plus stable à la température. Ceci est confirmé par la diffractométrie XRD (figure IV-5). La température de calcination est un facteur décisif pour l'allure du spectre. Au fur et à mesure que l'hétéropolyanion se détruit, les pics qui lui sont attribués diminuent en intensité tandis qu'on voit apparaître ceux des oxydes (essentiellement MoO₃). Il est intéressant de noter que les pics ne se déplacent pas avant de disparaître. La structure ne se déforme pas. Elle est intacte ou détruite. La température de calcination ne modifie pas les spectres électroniques UV jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de début de décomposition. Des changements ont alors lieu pour les intensités relatives et les longueurs d'onde d'absorption des différentes bandes (figure IV-6). Les plus grandes différences concernent la région du visible. Une augmentation de l'absorption globale est enregistrée pour toute la région. Différentes espèces contenant du molybdène réduit se développent lors de la décomposition de la structure primaire et sont probablement responsables de cette large absorption. En accord avec l'évolution du spectre dans la région visible, la couleur des échantillons devient plus foncée. Seul (NH₄)₃PW₁₂O₄₀ ne présente pas d'absorption dans cette région même après un traitement à 500°C et reste blanc. A cette température, sa structure est encore intacte.

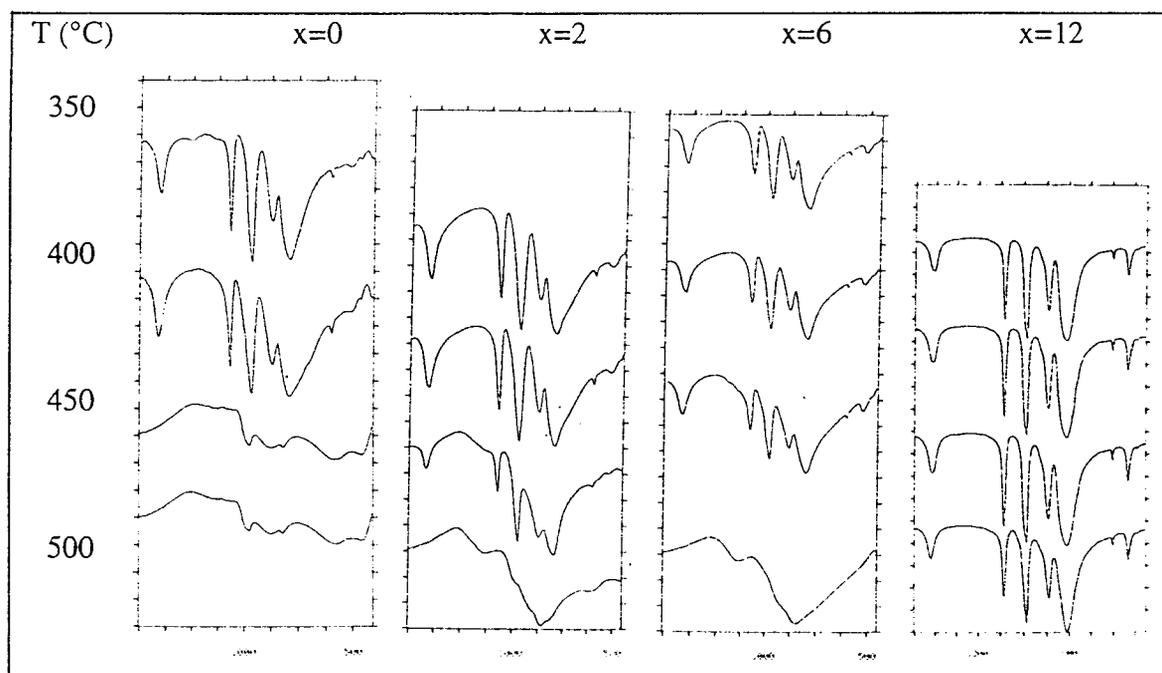
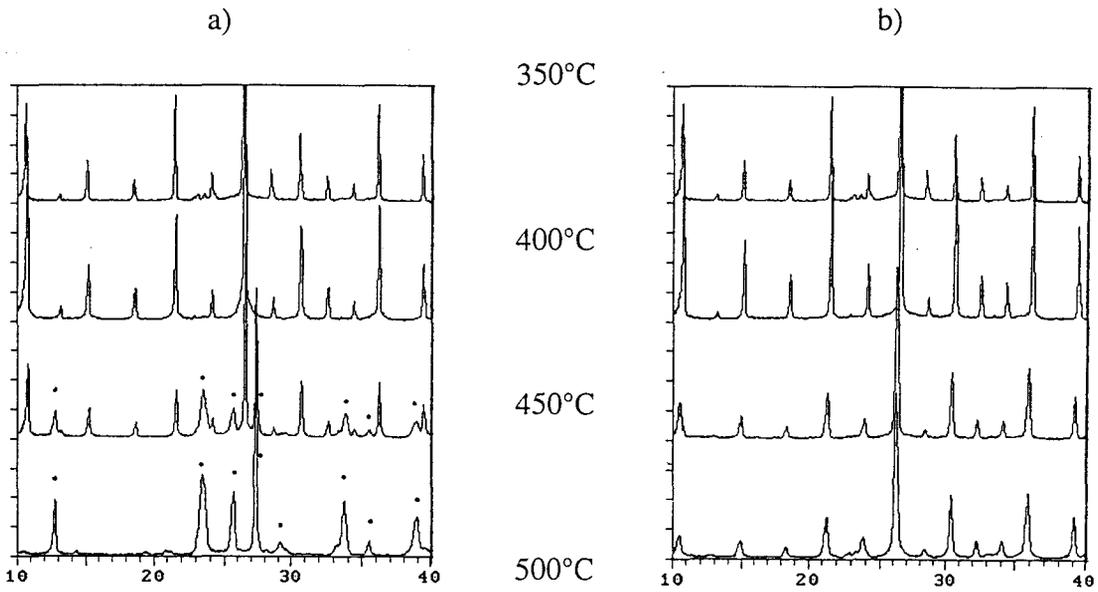
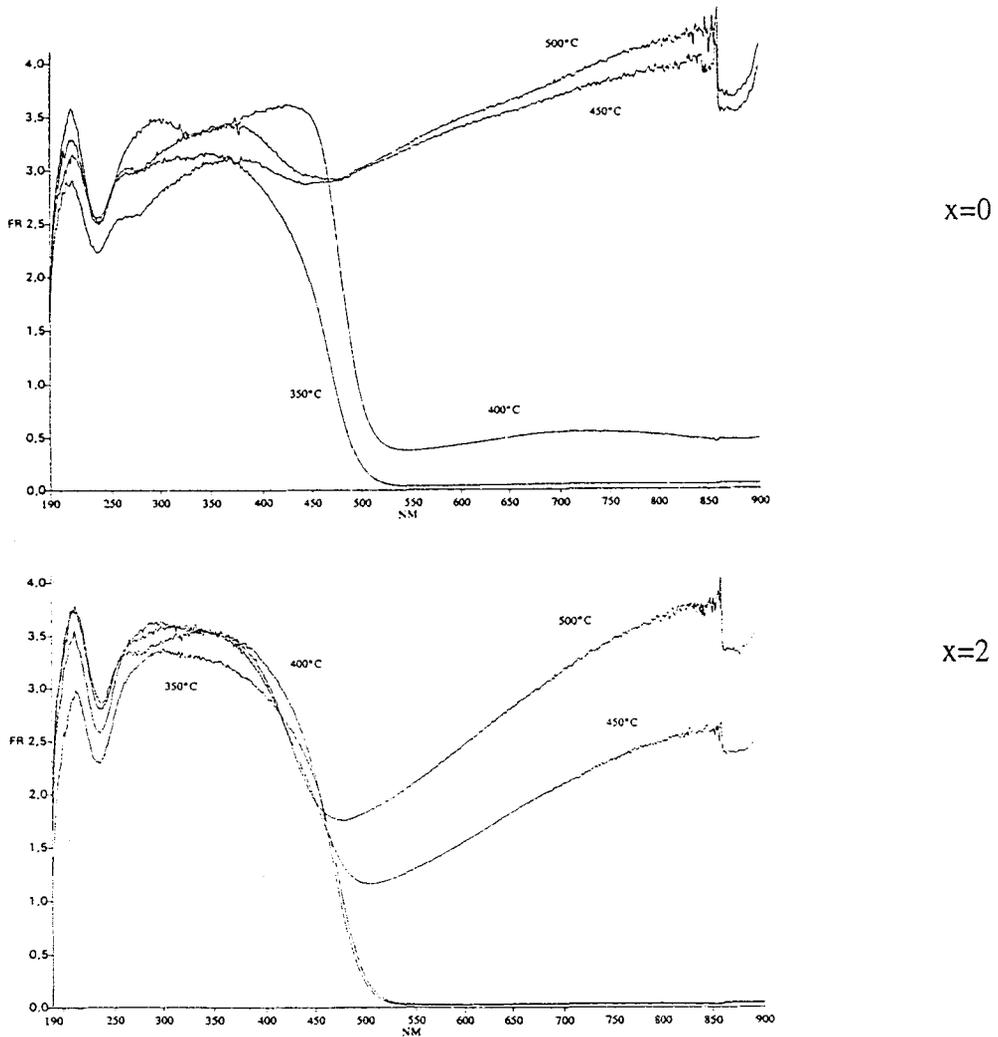


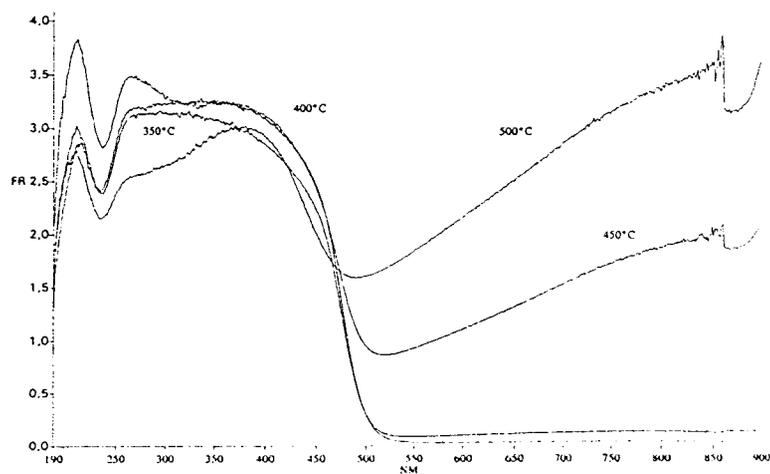
Figure IV-4 Spectres FTIR des HPA mixtes en fonction de la température.



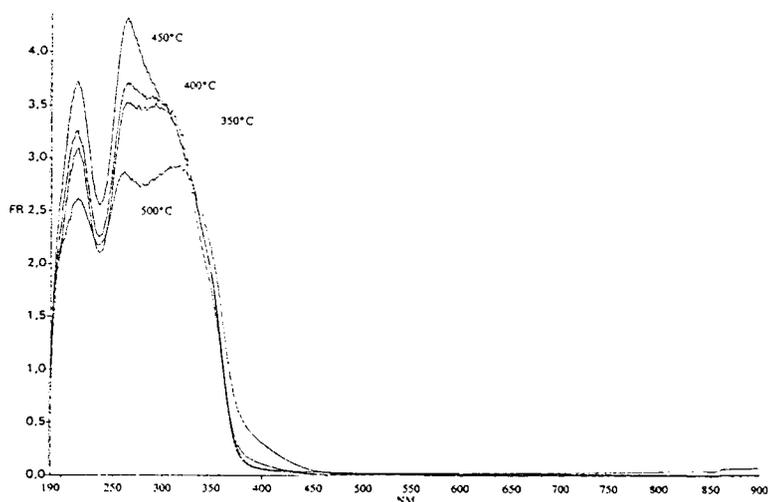
• MoO₃

Figure IV-5 Diffractogrammes de (a) $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et (b) $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pour des températures de calcination croissantes.





x=6



x=12

Figure IV-6 Effet de la température de calcination sur les spectres UV de différents catalyseurs.

IV-C-5 Conclusion

Les conclusions principales qui ressortent de l'analyse des hétéropolyanions mixtes sont les suivantes. La préparation est validée car il a été montré que le molybdène et le tungstène sont intégrés dans la même structure et ne se divisent pas en deux phases différentes. En entrant dans la structure, le tungstène ne crée pas de déformation car il a la même taille que le molybdène. En revanche, il apporte des modifications sur les propriétés et en particulier il renforce la stabilité thermique du catalyseur. C'est un point important car une des faiblesses bien connues des hétéropolyacides quand ils sont utilisés en catalyse est leur manque de stabilité. Cette stabilisation est due à une augmentation de la force des liaisons internes quand le tungstène est présent, c'est-à-dire à une meilleure cohésion de l'édifice.

IV-D Performances catalytiques

IV-D-1 Temps de stabilisation

Les catalyseurs ont été chargés dans le réacteur et soumis aux conditions d'alimentation standards : 26% d'isobutane, 13% d'oxygène, 12% d'eau et 49% en hélium. Le temps de contact est de 3,6 s. Avant d'avoir des résultats reproductibles, un temps de stabilisation dans le réacteur est nécessaire. La figure IV-7 montre l'évolution du catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ en fonction du temps.

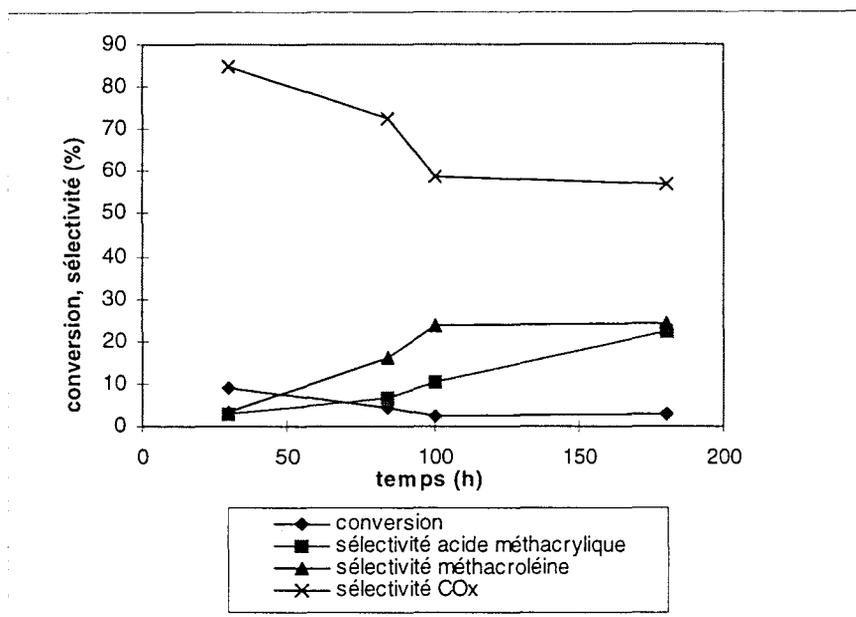


Figure IV-7 Stabilisation des résultats catalytiques dans le temps pour $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$.

Il faut environ une centaine d'heures pour stabiliser les résultats de ce type de catalyseur. Au début, le catalyseur est actif et peu sélectif. Au fur et à mesure des cycles successifs d'oxydation et de réduction, le catalyseur trouve son rythme de fonctionnement. Il devient moins actif et plus sélectif. Les données qui suivent tiennent compte de ce temps de stabilisation qui est particulièrement long. En effet, une période d'environ 20 heures suffit généralement à équilibrer un hétéropolyanion. Ce temps de stabilisation avait été déterminé par Eric Etienne durant sa thèse ^[1] et a été de nouveau confirmé depuis. Quant aux composés mixtes Mo/W, ils requièrent plus de temps pour atteindre l'équilibre.

IV-D-2 Effet de la température

Les résultats sont donnés pour une teneur en tungstène égale à : 0, 2, 4, 6, 10 et 12. Pour chaque composé plusieurs températures ont été testées. Le tableau IV-3 expose l'ensemble des tests catalytiques effectués.

x	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Conversion O ₂ (%)	Bilan	
			AMA	MACO	Ac. acétique	Isobutène	CO			CO ₂
0	332	3,1	43	18	10	0	11	17	24	80
	352	4,9	41	16	13	0	13	13	33	94
	360	5,0	40	15	10	0	11	14	31	95
	370	6,2	40	14	11	0	12	14	32	112
2	325	0,5	12	24	4	0	20	37	13	85
	350	1,5	11	22	4	0	19	47	11	101
	375	2,8	9	21	6	0	22	60	19	105
4	351	4,2	7	4	6	0	27	54	48	88
	361	4,5	12	9	9	0	24	45	60	94
	370	4,7	8	9	7	0	27	46	62	92
6	353	5,5	1	0	3	0	31	65	73	96
	362	2,5	2	6	9	0	36	43	69	85
	370	4,7	3	5	7	5	31	45	60	95
10	351	6,1	2	0	1	0	13	84	42	99
	361	6,5	0,2	0	2	0	18	79	38	103
	370	7,5	0,1	0	2	0	22	74	70	106
12	341	1,3	0,2	0	1	48	19	30	10	107
	351	2,5	0,7	0	0,9	42	19	37	26	98
	359	2,5	0,1	0	0,6	25	31	42	40	94
	370	3,2	0,1	0	0,7	23	18	58	44	102

Tableau IV-3 Performances catalytiques des composés mixtes.

Les résultats obtenus pour $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en fonction de la température sont tracés respectivement sur les figures IV-8-a et IV-8-b. Dans le premier cas, les principaux produits de réaction sont l'acide méthacrylique, la méthacroléine, l'acide acétique et les oxydes de carbone (avec également des petites quantités d'anhydride maléique). En revanche le composé tungstique ne produit que des traces de

composés oxygénés (sélectivité totale inférieure à 2-3%) et les principaux produits de la réaction sont l'isobutène et les oxydes de carbone. Ceci souligne la grande différence entre les propriétés des deux métaux (Mo^{VI} et W^{VI}) intégrés dans la structure de Keggin. Le molybdène est capable d'insérer un oxygène dans la molécule d'hydrocarbure activée tandis que le tungstène ne réussit qu'à soustraire un hydrogène de cette même molécule conduisant ainsi à l'oléfine correspondante.

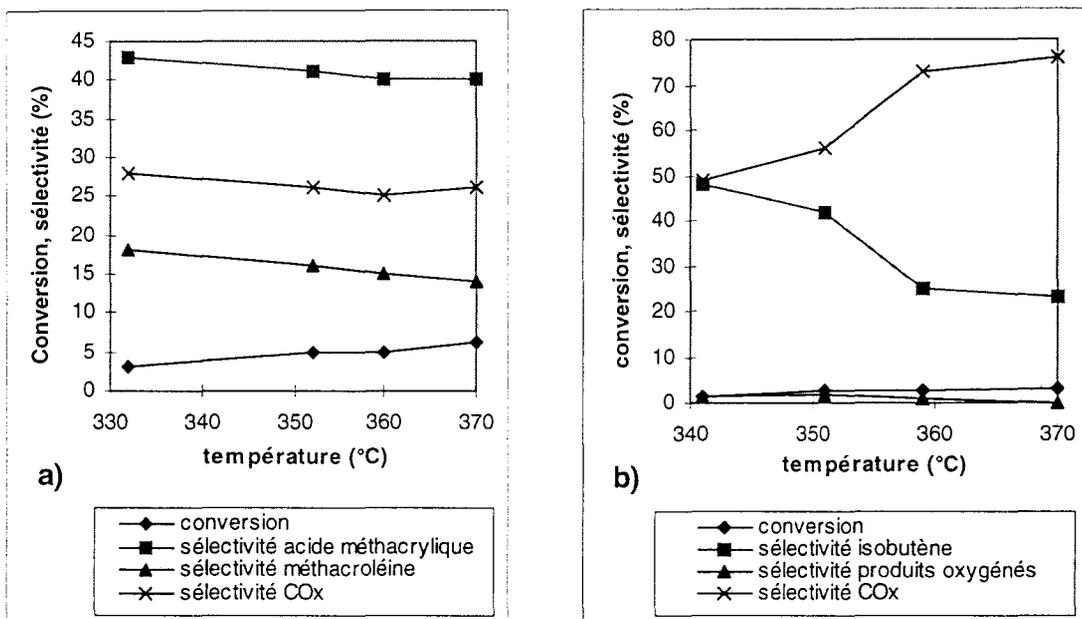


Figure IV-8 Effet de la température sur les performances catalytiques de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a) et de $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b).

Dans les deux cas, la conversion augmente avec la température. En revanche, l'évolution des sélectivités est différente pour l'hétéromolybdate et l'hétérotungstate. Dans le premier cas, les sélectivités sont pratiquement constantes. Dans l'autre cas, la sélectivité en COx augmente rapidement avec la température au détriment de la sélectivité en isobutène. L'augmentation de la température en présence du catalyseur à base de tungstène favorise la combustion de l'isobutane (qui ne peut plus être déshydrogéné en isobutène) ou la combustion de l'isobutène après sa formation. La deuxième hypothèse est la plus probable puisque pour une même augmentation de température et en présence d'un catalyseur plus oxydant, les sélectivités des produits formés dans le cas a) restent pratiquement constantes (l'isobutane ne s'oxyde donc pas). L'isobutène formé (ou son intermédiaire adsorbé) se consume rapidement lorsqu'on augmente la température.

IV-D-3 Effet de la quantité de tungstène

La sélectivité des divers produits en fonction de x est reportée sur la figure IV-9 ainsi que la conversion. La sélectivité globale des produits oxygénés décroît progressivement quand x augmente. Le composé $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ ne produit pratiquement que des oxydes de carbone. Une fois que l'isobutane est activé, la capacité du catalyseur à insérer un atome d'oxygène décroît quand la quantité de tungstène augmente. Dans ces conditions, l'intermédiaire est oxydé de manière non sélective et donne lieu à des oxydes de carbone. La sélectivité est donc liée à la présence du tungstène qui n'a pas de bonnes propriétés oxydantes en raison de la faible disponibilité des oxygènes reliés fortement au tungstène. On peut ainsi relier la sélectivité avec la force des liaisons oxygénés du catalyseur (mesurée par la spectroscopie Infra-Rouge). Akimoto ^[3] a montré que la réductibilité d'un catalyseur mixte Mo/W par le monoxyde de carbone diminuait pour des valeurs croissantes de x et rejoint ainsi nos résultats.

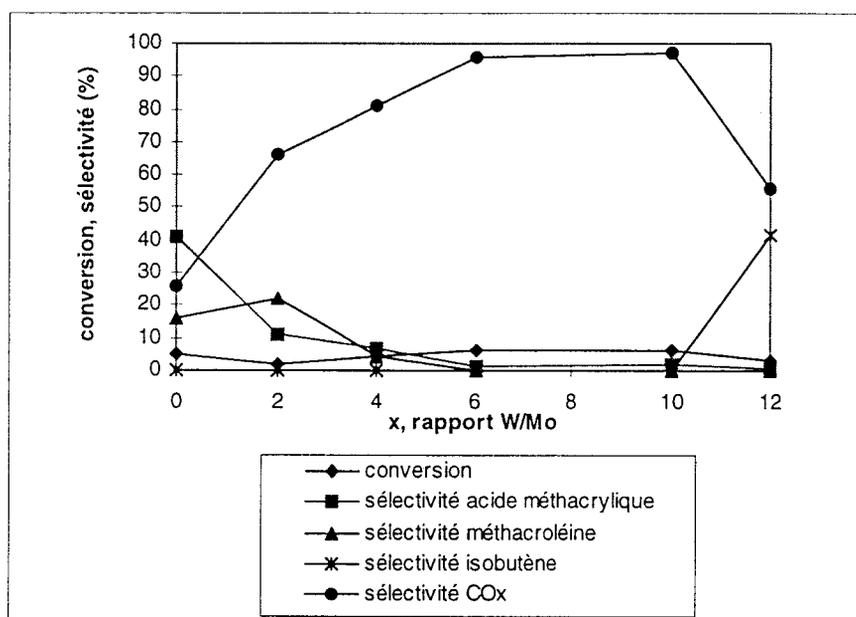


Figure IV-9 Performances catalytiques à 350°C des composés $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ en fonction de x .

Si on s'intéresse maintenant aux valeurs de la conversion, pour une température de 350°C environ, qui sont données en fonction de x (tableau IV-2), on s'aperçoit que son comportement est assez complexe. Le composé $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ est moins actif que $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Toutefois, pour x supérieur à 2, l'activité augmente avec x et

finalement rediminue pour le cas où $x = 12$. Il n'existe donc pas de simple relation entre la conversion et la force des liaisons comme dans le cas de la sélectivité.

IV-D-4 Interprétation de l'évolution de la conversion

La figure IV-10 présente de nouveau la courbe de la conversion en fonction de x mais en absence des sélectivités. Sur cette même figure est représentée la courbe du potentiel redox des composés mixtes mesurés par Akimoto ^[3] dans une solution d'eau et de dioxane. Les auteurs annoncent que le potentiel redox de ces composés augmente de 0,318 à 0,330 V vs SCE quand x dans $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ augmente de 0 à 2 et ensuite diminue jusque 0,299 V pour x égale à 6. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ présente un potentiel très faible (inférieur à 0).

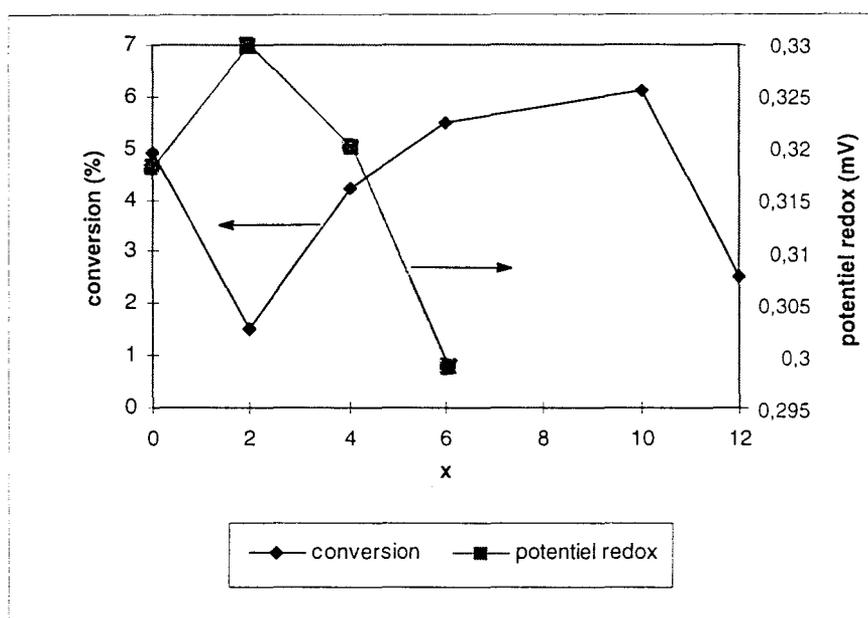


Figure IV-10 conversion de l'isobutane et potentiels d'oxydation donnés par Akimoto ^[3].

On peut hypothétiser une relation inverse entre la conversion et le potentiel redox des composés mixtes. Quand le potentiel est faible, l'étape de réduction du molybdène est plus limitée et l'espèce dominante est le Mo^{6+} . Dans le cas où le potentiel augmente, la proportion d'espèces réduites Mo^{5+} par rapport aux espèces Mo^{6+} augmente.

Il faut être prudent car les potentiels ont été mesurés en solution et le comportement des composés solides placés dans notre réacteur pourrait être totalement différent. Afin de s'en assurer ou tout du moins de comparer les tendances en fonction

de x de ces composés en solution et en phase solide, les spectres UV des catalyseurs après réaction ont été enregistrés. Pour ne pas modifier l'équilibre redox atteint par le molybdène dans le catalyseur, le refroidissement du réacteur se fait en présence d'un gaz inerte (à savoir l'hélium) qui inhibe une éventuelle réduction ou réoxydation du composé. Le spectre est mesuré juste après le déchargement. Les résultats sont donnés dans la figure IV-11.

La première bande d'absorption correspond aux transferts de charge de l'oxygène au métal en symétrie octaédrique comme il a déjà été décrit. Si on observe attentivement cette bande, on retrouve le même phénomène qu'avant réaction, à savoir une réduction progressive de la largeur du pic quand x augmente. Pour 0, 2 et 4, la bande est pratiquement immobile et à partir de $x=6$, elle commence à diminuer et à se distinguer des autres. Ceci s'accroît pour $x=10$ (limite de la bande à 400 nm) et pour $x=12$ la bande de transfert de charge semble se limiter aux environs de 350 nm si on fait abstraction d'un autre type d'absorption qui concerne la région entière du visible et une partie de la région Ultra-Violet. Les différences d'affinité électronique entre le molybdène et le tungstène sont donc toujours visibles mais atténuées en raison des autres bandes d'absorption qui sont apparues à cause de la réduction partielle de l'échantillon pendant la réaction.

La bande d'absorption centrée à 700 nm est due à la contribution des transitions $d-d$ du Mo^{5+} (d^1) tandis que Mo^{6+} (d^0) ne donne pas lieu à ce genre de bande. Elle est donc caractéristique de la présence de molybdène réduit et est même considérée approximativement proportionnelle à la concentration de Mo^{5+} [18].

Une bande supplémentaire d'intervalence du Mo^{5+} au Mo^{6+} est connue dans la littérature pour apparaître vers 1100 nm. Dans notre cas, elle n'a été observée légèrement que pour $x=2$, c'est-à-dire l'échantillon le plus réduit si l'on en croit le pic à 700 nm. Pope observe cette bande pour une réduction de 4 électrons par unité de Keggin tandis qu'elle est faible pour une réduction de 2 électrons par unité de Keggin [19]. Ceci signifie que même dans le cas de notre échantillon le plus réduit ($x=2$), le degré de réduction du molybdène reste certainement modeste.

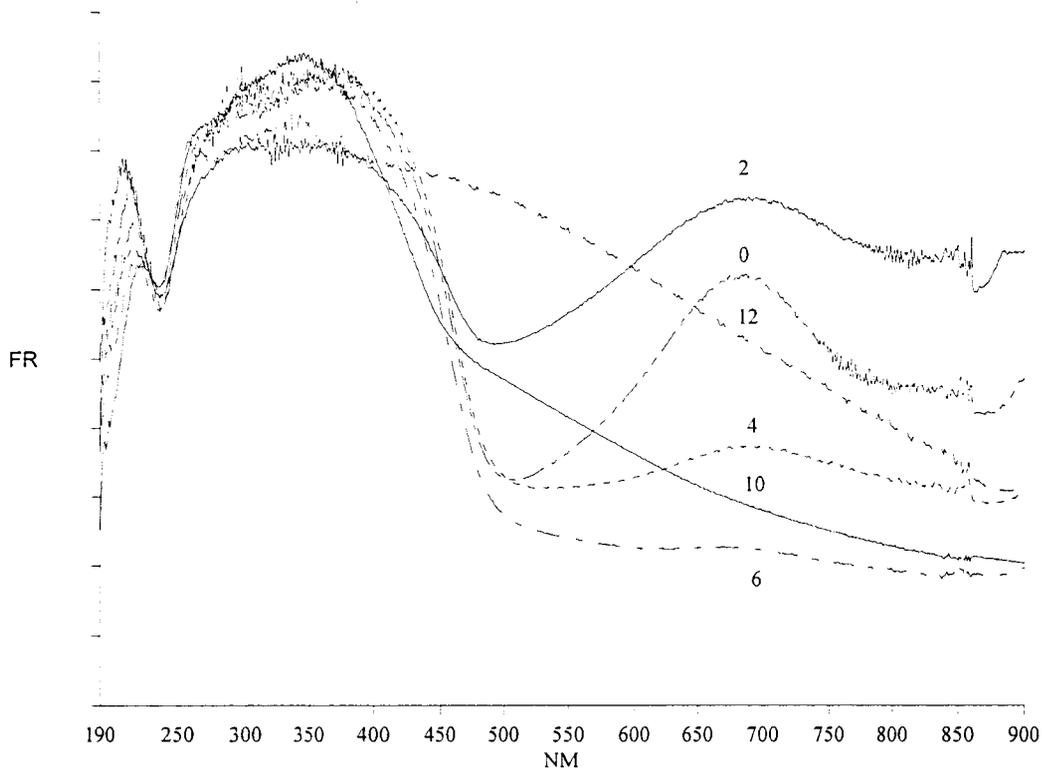


Figure IV-11 Spectres UV-visible des catalyseurs après réaction en fonction de x , rapport W/Mo.

Les spectres des composés $x = 10$ et $x = 12$ après réaction sont différents des composés $x < 10$. Ils présentent une forte absorption dans l'entière région du visible où une contribution supplémentaire centrée aux alentours de 500 nm peut être distinguée, attribuable à une bande de transfert de charge de l'oxygène au W^{5+} [20]. Le spectre indique une délocalisation importante des charges, due à des sauts électroniques rapides intramoléculaires. Il est surprenant de constater une réduction du composé $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ malgré son potentiel d'oxydation très faible. Les caractéristiques du spectre électronique peuvent être modifiées par l'absence de vacances d'oxygène (due à la force des liaisons métal-oxygène développées dans les composés contenant en majorité du tungstène) qui pourrait favoriser la délocalisation des électrons [21].

Pour tous les autres cas, la bande centrée à 700 nm se détache clairement et indique que le degré de réduction du molybdène varie d'un échantillon à l'autre. En particulier, la réduction du molybdène est plus élevée pour le composé $x = 2$ que pour celui $x = 0$ et ensuite diminue quand x augmente. La présence de molybdène réduit dans les conditions de réaction suggère que la réduction du Mo^{6+} est plus rapide que l'oxydation de Mo^{5+} pour les catalyseurs frais (c'est-à-dire en début de réaction). Dans

les conditions de réaction, on atteint ensuite un équilibre qui dépend de la composition du catalyseur (figure IV-11) et pour lequel les taux de réduction et d'oxydation du molybdène sont équivalents. On montre que la tendance expérimentale de la réduction du molybdène en fonction de x déterminée par la spectroscopie électronique est parallèle à l'évolution du potentiel redox du couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ dans $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{40}$ donnée dans la littérature. On a un maximum du potentiel redox pour le composé $x = 2$ qui se traduit sur la figure IV-11 par un maximum de la concentration en espèces réduites. La diminution du potentiel pour $x > 2$ se traduit sur la figure par une diminution progressive de la concentration en espèces réduites.

Ces constatations suggèrent donc une relation inverse entre la conversion de l'isobutane et le potentiel redox du molybdène mesuré en solution. On peut même aller au-delà en établissant une corrélation entre l'activité catalytique et la nature des sites impliqués. En effet, le catalyseur le moins actif est celui qui est le plus réduit dans nos conditions de réactions ($x = 2$) et donc celui qui possède le moins d'espèces Mo^{6+} . Les catalyseurs pour $x > 2$ sont moins réduits et sont plus actifs. Une conclusion est que les sites Mo^{6+} jouent un rôle fondamental dans l'activation de l'isobutane et dans l'adsorption des espèces intermédiaires.

IV-D-5 Conclusion

Les résultats catalytiques ont pu être interprétés de manière intéressante. La sélectivité en produits oxygénés et en particulier en acide méthacrylique et méthacroléine décroît lorsque la teneur en tungstène du composé augmente. En effet, la force des liaisons W-O est plus importante que celle des liaisons Mo-O. Les composés contenant du tungstène deviennent plus stables en température, ce qui est un point très positif, mais leurs atomes d'oxygène sont beaucoup moins disponibles et ils sont donc incapables d'insérer un atome d'oxygène dans la molécule d'isobutane activée. La sélectivité en acide méthacrylique chute.

Quant à la conversion, elle a pu être reliée inversement à une des propriétés du catalyseur mesurée par les spectres électroniques UV : le degré d'oxydation du molybdène. Lui-même suit la tendance des potentiels d'oxydoréduction des hétéropolyanions en solution. Ainsi, le catalyseur contenant 2 atomes de tungstène est le moins actif et possède le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ le plus élevé.

IV-E Effet du mode de synthèse

Une ultime tentative afin d'exploiter le tungstène a été tentée en modifiant la méthode de préparation. Il s'agit de synthétiser un composé ayant la stoechiométrie globale Mo:W = 10:2 et de séparer les phases contenant le molybdène et le tungstène afin de minimiser l'influence négative du tungstène. Cette stoechiométrie a été choisie car elle offre une augmentation de la stabilité thermique par rapport à $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sans diminuer trop sévèrement les stabilités. On pourrait objecter que cette composition conduit à l'activité catalytique la plus faible mais c'est justement à cause de son comportement un peu particulier qu'on a choisi de l'étudier.

IV-E-1 Description de la nouvelle synthèse

Une autre méthode de synthèse a donc été employée et comparée aux premiers résultats. La procédure 1 est rappelée brièvement ci-dessous suivie de la description de la procédure 2 qui est inspirée du brevet ^[2] cité dans l'introduction de ce chapitre puisqu'il a constitué un des points de départ de l'étude.

- Procédure 1

La première est celle que nous utilisons jusqu'à présent, c'est-à-dire la précipitation de l'hétéropolysel d'ammonium par acidification d'une solution contenant $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ et H_3PO_4 . C'est l'acide nitrique qui est ajouté.

- Procédure 2

Elle est inspirée d'un brevet ^[2]. L'ammonium molybdate et l'acide phosphorique sont dissous en quantités voulues (respectivement 25g et 1,43g). 5 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ensuite ajoutés dans la solution. Ceci constitue l'étape de stabilisation par les ions chlorures qui est revendiquée par le brevet. Il est indiqué que la présence des ions chlorures est essentielle pour la formation des espèces actives du molybdène. Sans ces ions, le molybdène peut exister sous différentes formes inactives. Le tungstène est ensuite ajouté sous forme d'hétéropolyacide phosphotungstique dissous préalablement dans 30 ml d'eau distillée (6,79g). Il favorise la formation de l'ion molybdate distordu le plus actif et stabilise la structure face aux détériorations possibles ^[2]. Lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique, on observe la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium. Le tungstène étant ajouté ensuite, il ne peut pas

s'intégrer dans la structure de Keggin du phosphomolybdate déjà précipité. Le catalyseur obtenu est donc probablement un mélange de deux phases.

Finalement, les échantillons ont été séchés et calcinés à 350°C pendant six heures.

IV-E-2 Caractérisation

Les spectres Infra-rouge sont présentés sur la figure IV-12. Dans le cas de la procédure 2, le pic qui caractérise la liaison phosphore-oxygène est dédoublé. Les deux composantes ont pour longueur d'onde respectives : 1063 cm^{-1} (caractéristique de l'hétéropolymolybdate) et 1079 cm^{-1} (caractéristique de l'hétéropolytungstate). Ce mode de préparation conduit à l'obtention de plusieurs phases, c'est-à-dire un mélange de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dans un rapport global Mo/W = 10/2. Le dédoublement des autres pics existe également mais il est perçu très faiblement dans le cas de la liaison metal-oxygène terminal et disparaît pour les autres bandes qui sont plus larges masquant ainsi le dédoublement. Pour la procédure 1, les pics sont simples (P-O : 1065 cm^{-1}) et caractérisent une phase cristalline unique.

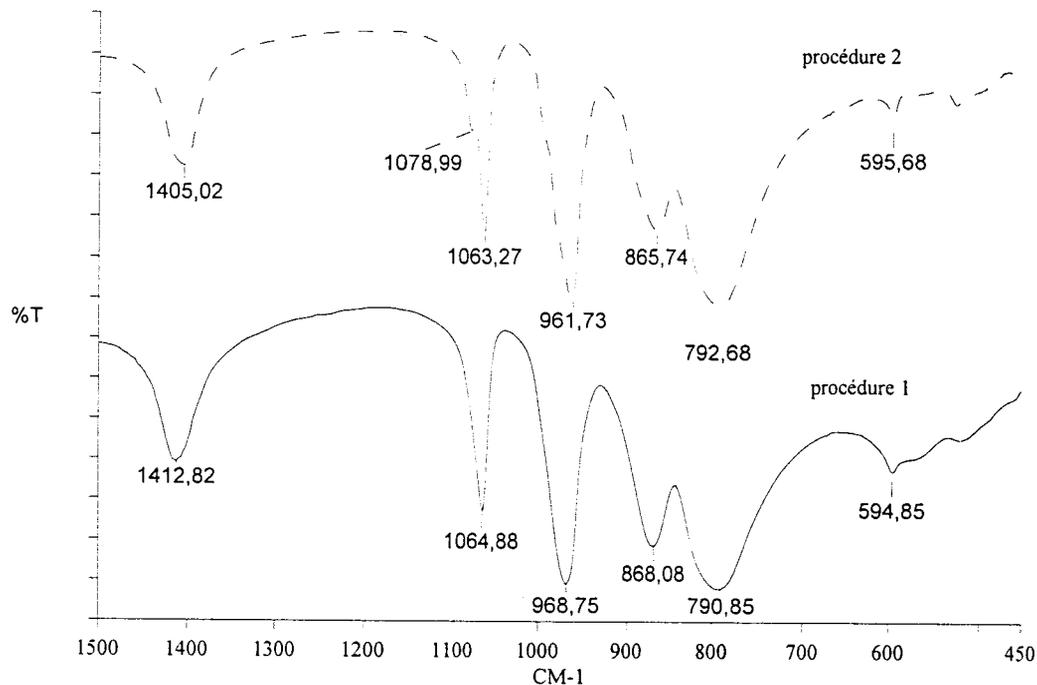


Figure IV-12 Spectres Infra-Rouge des catalyseurs 1 et 2 après calcination.

Après la calcination, les spectres électroniques UV et les diffractogrammes XRD n'apportent pas d'information particulière. Les spectres UV des catalyseurs 1 et 2 sont équivalents à celui de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La quantité de tungstène est trop faible pour pouvoir avoir une influence. Quant aux diffractogrammes X, les pics sont identiques pour l'hétéropolymolybdate ou l'hétéropolytungstate, a fortiori ils le sont pour le mélange et le coprécipité. Une information supplémentaire est apportée par les mesures de surfaces spécifiques. Le premier a une surface de $156 \text{ m}^2/\text{g}$ et le deuxième de $99 \text{ m}^2/\text{g}$.

IV-E-3 Résultats catalytiques et discussion

Le tableau IV-4 présente les résultats du composé $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ obtenu à partir des deux synthèses différentes.

préparation	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Conversion O ₂ (%)	Bilan
			AMA	MACO	Acide acétique	CO ₂	CO		
1	325	0,5	12	24	4	37	20	13	85
	350	1,5	11	22	4	47	19	11	101
	375	2,8	9	21	6	60	22	19	105
2	325	1,7	34	19	9	24	9	9	100
	350	2,5	23	25	6	27	13	13	104
	375	3,7	21	25	7	28	17	22	98

Tableau IV-4 Performances catalytiques des deux préparations dans des conditions d'alimentation standards, $t=3,6s$.

Les résultats sont regroupés dans les deux graphes de la figure IV-13. La conversion et la sélectivité en acide méthacrylique sont nettement améliorées lorsque le catalyseur est synthétisé avec la seconde procédure.

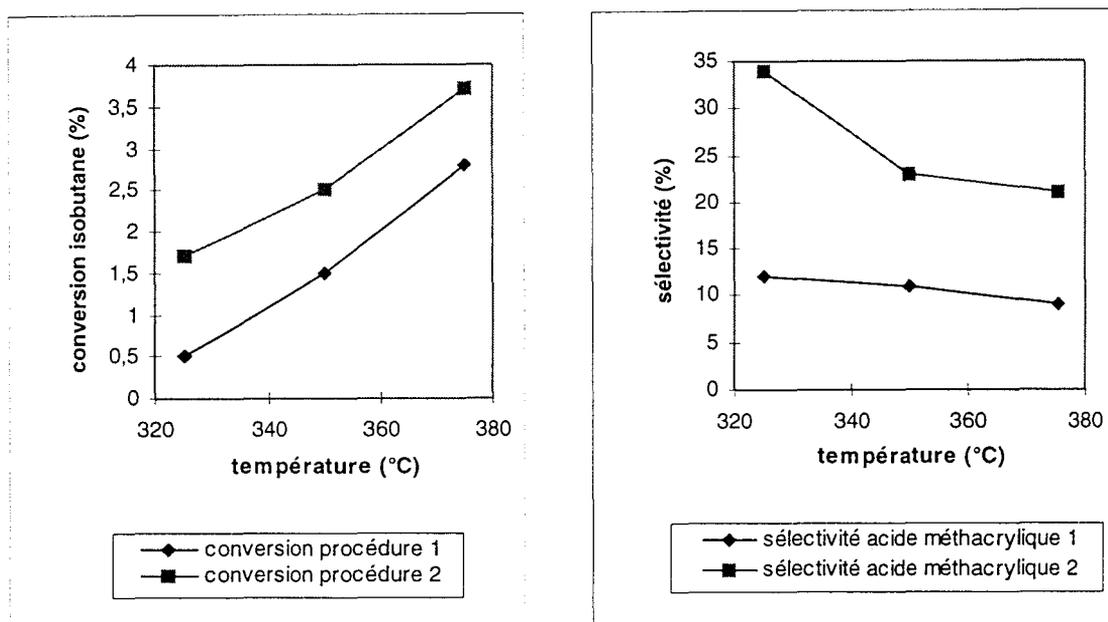


Figure IV-13 Comparaison des conversions et des sélectivités pour les deux procédures.

Plusieurs facteurs peuvent intervenir pour expliquer cette différence très nette : la nature de l'acide employé pour la précipitation (l'acide nitrique de la procédure 1 est un fort oxydant lorsqu'il est chauffé et ce n'est pas le cas pour l'acide chlorhydrique de la procédure 2), la surface spécifique et naturellement la présence de deux phases distinctes par opposition au coprécipité.

Pour éliminer l'hypothèse sur la nature de l'acide, une autre préparation du type 1 a été précipitée avec de l'acide chlorhydrique et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-5 :

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Conversion O ₂ (%)	Bilan
		AMA	MACO	Acide acétique	CO ₂	CO		
329	0,9	13	28	10	25	22	9	92
348	2,1	11	22	9	39	18	17	95
375	2,6	7	14	18	32	27	21	100

Tableau IV-5 Performances de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$ précipité avec de l'acide chlorhydrique.

Les résultats sont sensiblement égaux aux précédents, indiquant ainsi que la nature de l'acide n'a pas d'importance.

Les surfaces spécifiques pour les deux échantillons après réaction sont nulles toutes les deux ($0 \text{ m}^2/\text{g}$). Ce résultat est classiquement obtenu pour des hétéropolyanions après réaction. Une explication possible est l'occupation de tous les sites actifs par des molécules qui restent adsorbées sur le catalyseur équilibré et qui réduisent toute lecture de surface spécifique à la valeur nulle.

Le paramètre qui a certainement le plus d'influence sur les résultats catalytiques est la séparation des phases. Quand le tungstène est séparé, les résultats sont bien meilleurs. La phase molybdique retrouve les propriétés oxydantes qu'elle avait perdu par effet des fortes liaisons tungstiques et la sélectivité en acide méthacrylique fait un saut de 11 à 23% (à 350°C) soit pratiquement le double. La conversion en isobutane suit la même évolution et passe de 1,5 à 2,5 %. Conformément à la théorie exposée précédemment, on peut s'attendre à ce que la quantité de sites actifs Mo^{6+} soit plus élevée dans le cas de la procédure 2 et donc un degré de réduction moins élevé du molybdène. Les spectres électroniques après réaction des deux échantillons sont donnés sur la figure IV-14. Le pic caractéristique des espèces de molybdène réduit est en effet moins intense dans le cas de la procédure 2. Les résultats s'accordent entre eux.

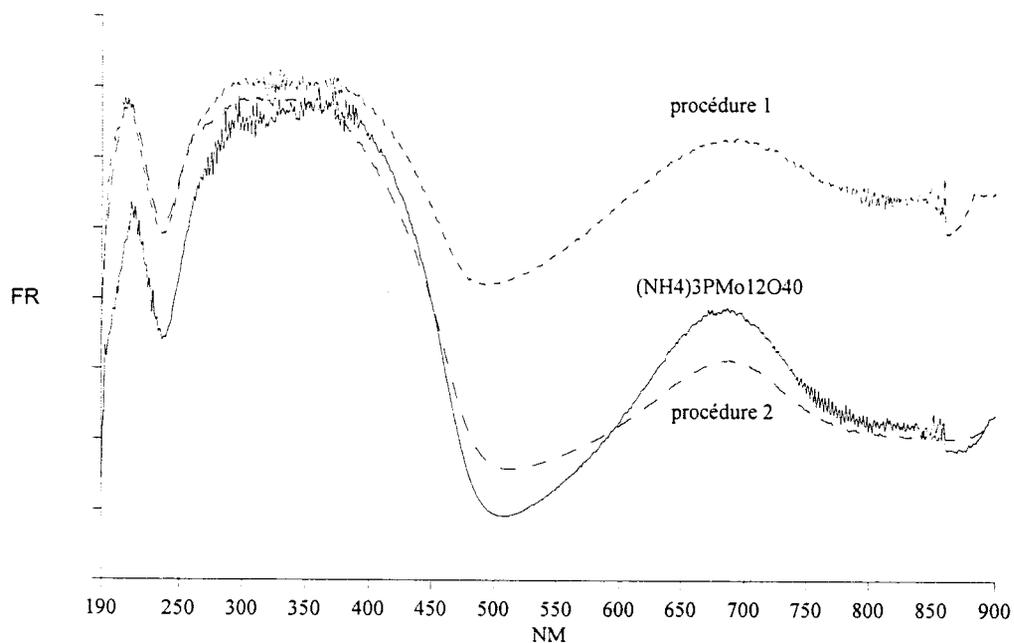


Figure IV-14 Spectres électroniques UV des catalyseurs 1 et 2 et de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ après réaction.

En fait, on se rapproche tout simplement des résultats de l'hétéropoly-molybdate pur. Les spectres UV sont, en effet, très similaires en allure et en intensité (figure IV-14). Les degrés de réduction du molybdène se sont rapprochés. L'influence négative du tungstène est éliminée partiellement et les résultats s'en trouvent améliorés sans pour autant égaler ceux du $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Le tungstène continue donc d'avoir une influence sur le comportement du catalyseur et en particulier sur ses propriétés oxydantes mais elle est atténuée.

IV-F Conclusion

L'effet de l'introduction du tungstène dans la structure de Keggin sur les propriétés des composés mixtes peut être résumé de la manière suivante :

- augmentation de la stabilité thermique du composé car les liaisons W-O sont plus fortes que les liaisons Mo-O.
- augmentation de l'acidité de Brønsted des composés car les oxygènes liés au tungstène ont une charge moins négative que ceux liés au molybdène, les protons sont donc plus libres.
- diminution des propriétés oxydantes car les oxygènes liés plus fortement au métal sont moins disponibles pour une réaction d'oxydation.
- il existe un maximum pour le potentiel redox en solution du couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ pour le composé $\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$ et ceci s'accorde avec l'évolution de la phase solide, c'est-à-dire un maximum de la concentration en espèces réduites après réaction catalytique du catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$.

L'impact sur les performances catalytiques est le suivant :

- la sélectivité en produits oxygénés chute, elle est reliée à la disponibilité des oxygènes dans le composé qui chute quand la teneur en tungstène augmente.
- la conversion passe par un minimum pour $x=2$. Elle serait reliée inversement avec les potentiels redox et par conséquent au degré de réduction du molybdène dans le composé. La présence de sites Mo^{6+} est favorable à l'activation de l'isobutane. Moins le composé est réduit et plus il est actif.

Il est donc clair qu'au niveau des résultats catalytiques, le tungstène est un élément défavorable à la réaction d'oxydation de l'isobutane. En introduisant le tungstène dans une phase séparée, son influence négative est atténuée et les performances se rapprochent de celles de notre échantillon de référence, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, mais restent inférieurs aussi bien en terme de sélectivité que de conversion. Ces systèmes ont donc été abandonnés.

CHAPITRE V :

LES HETEROPOLYMOYBDATES

DOPES A L'ANTIMOINE

synthèse par coprécipitation et
caractérisation

CHAPITRE V : LES HETEROPOLYMOLYBDATES DOPES A L'ANTIMOINE, SYNTHESE PAR COPRECIPITATION ET CARACTERISATION

V-A Choix de ces systèmes

Conformément à la logique qui a été développée lors de la présentation du chapitre IV, l'étude des catalyseurs molybdiques dopés à l'antimoine suit celle des systèmes mixtes molybdène et tungstène. En effet, ce sont les performances catalytiques intéressantes du composé $Sb_{0,5}P_{1,09}W_{0,9}Mo_{12}O_z$ qui ont incité une recherche en plusieurs étapes sur les éléments qu'il contient. Les systèmes contenant du tungstène n'ont pas donné de résultats satisfaisants pour l'oxydation directe de l'isobutane et on peut imaginer que c'est l'antimoine qui ait une influence positive.

L'effet de l'antimoine sur les hétéropolycomposés a été peu étudié jusqu'à présent et la littérature ne fournit pas beaucoup d'informations. Des composés tels que $(M^{n+}Sb_9W_{21}O_{86})^{(19-n)-}$ [1], $SbW_{11}O_{38}H^{6-}$ [2] ou $H_3(SbMo_{12}O_{40}) \cdot 48H_2O$ [3] ont été identifiés et reportés dans des publications qui datent de plusieurs années. En 1981, le premier brevet d'oxydation directe de l'isobutane revendique le composé $H_xPMo_{12}SbO_y$ [4] comme catalyseur actif et sélectif. L'hétéropolymolybdate contenant l'antimoine comme atome central a été décrit plus précisément par Dubois *et al.* [5]. D'autre part, Delmon a montré l'effet favorable de Sb_2O_4 sur MoO_3 utilisé comme catalyseur dans l'oxydation sélective de l'isobutène en méthacroléine [6]. Finalement, les toutes dernières études [7-9] ont montré l'intérêt de la présence de l'antimoine dans un hétéropolycomposé pour une réaction d'oxydation en phase gaz, comme la déshydrogénation oxydante de l'éthane ou de l'acide isobutyrique. Il a donc été décidé de tester ces catalyseurs pour la réaction d'oxydation de l'isobutane.

Ce chapitre s'articule sur la synthèse et la caractérisation d'une série de catalyseurs. Une attention particulière est donnée à la synthèse des solides et surtout au pH de la solution mère ainsi qu'à la quantité d'antimoine introduite. La partie de caractérisation des échantillons non calcinés est assez détaillée car elle comporte des éléments originaux.

V-B Description des catalyseurs

V-B-1 Synthèse

Les réactifs de départ pour la préparation sont identiques. 25 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté sont dissous dans 100 ml d'eau distillée à chaud. 1,19 g d'acide phosphorique solide sont ajoutés et la solution devient jaune clair. Le pH de la solution est alors égale à 5,5. La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pHmètre de type 3310 JenWay, préalablement calibré à l'aide de deux solutions tampons à pH=4 et pH=7. Pour les échantillons de référence qui ne contiennent pas d'antimoine, on ajoute simplement une certaine quantité d'acide chlorhydrique concentré qui permet d'obtenir la précipitation de l'hétéropolycomposé. Cette quantité est ajustée de manière à obtenir des valeurs de pH différentes. Pour les autres catalyseurs, l'antimoine est ajouté à la solution sous forme de $SbCl_3$ préalablement dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Une quantité supplémentaire d'acide est ajoutée selon le pH voulu. Différents échantillons ont été préparés pour des pH et des quantités d'antimoine variés. Ils sont recensés dans le tableau V-1. La procédure de séchage et de calcination des solides reste identique.

nombre d'atomes d'antimoine par unité de Keggin	pH de précipitation
0	<1 - 2,5 - 3,2 - 4
0,5	<1 - 2,5 - 2,9 - 3,2 - 3,4 - 3,9 - 4,5
1	<1 - 4,3
2	<1 - 3,6

Tableau V-1 pH de précipitation des catalyseurs en fonction de la quantité d'antimoine par unité de Keggin.

Le fait de varier le pH de la solution est inhabituel pour la synthèse des hétéropolycomposés. Il est, en effet, largement reconnu dans la littérature que la structure de Keggin ne se forme qu'en milieu très acide (pH<1) simplement parce que la polymérisation des espèces avec formation de ponts oxygénés ne s'opère qu'en milieu acide. Nous verrons dans la suite ce qu'implique ce type de synthèse original à pH élevé.

V-B-2 Couleurs des composés obtenus

La couleur des échantillons s'obscurcit significativement lorsque la quantité d'antimoine augmente. L'antimoine agit comme réducteur sur le molybdène (VI) qui devient molybdène (V) tandis que lui-même passe de Sb^{3+} à Sb^{5+} . Ce changement d'état d'oxydation du molybdène entraîne un changement de couleur du composé qui passe du jaune au vert foncé en passant par le vert clair. Avec 0,5 atomes d'antimoine, les composés sont verts amande, avec un atome d'antimoine ils sont verts foncés et avec deux atomes ils deviennent presque noirs. Le changement de couleur en fonction de la quantité d'antimoine introduite est moins marqué pour les composés synthétisés à pH élevé. Cette variation de couleur lorsque le molybdène est réduit est largement décrite dans la littérature où ces composés sont appelés *Heteropolyblues*^[10].

V-B-3 Composition effective

Des tests en microanalyse ont été effectués dans un laboratoire italien à Udine (technique par émission atomique dans un plasma : ICP, Inductive Coupled Plasma, instrument : Spectromass ICP Spectro Kleve) afin de s'assurer de la composition effective du catalyseur calciné. La mesure de l'azote et de l'hydrogène permet de vérifier la présence des ions ammonium comme contrecations. Pratiquement tous les résultats obtenus (tableau V-2 et V-3) indiquent la présence de trois molécules d'ammonium. L'antimoine ne se trouve pas en position cationique quand la charge de l'hétéropolyanion est exclusivement équilibrée par l'ammonium. Seul le catalyseur préparé à $pH < 1$ possède une quantité d'azote un peu inférieure. Ceci concorde avec d'autres analyses rapportées par Cavani^[7] qui montrent que lorsque l'hétéropolyanion est préparé de manière classique (c'est-à-dire à pH acide), l'antimoine substitue l'ammonium en position cationique. A pH élevé, ce n'est plus vrai.

En ce qui concerne l'antimoine, la quantité mesurée est très différente de celle qu'on aurait pu attendre. Seulement la moitié de l'antimoine introduit se retrouve dans l'échantillon d'après les résultats du tableau V-3. Pour confirmer cette observation, des mesures d'absorption atomique ont été faites ($\lambda = 231,2 \text{ nm}$).

Cette technique ne s'effectuant que sur un échantillon liquide, il a fallu dissoudre le catalyseur. La dissolution des échantillons se fait dans une solution fortement alcaline, détruisant ainsi la structure de Keggin. Pour les échantillons les plus foncés qui possèdent donc un degré de réduction du molybdène plus fort, la dissolution nécessite

une étape supplémentaire. En effet, l'état réduit du composé semble modifier la solubilité de celui-ci. La destruction de la structure en milieu basique ne s'opère plus. En ajoutant un oxydant comme l'acide nitrique à chaud, le composé solide s'éclaircit et retourne vers le jaune. Le degré d'oxydation du molybdène augmente. A partir de là, l'augmentation du pH de la solution fait disparaître le solide progressivement. Le degré de réduction du molybdène joue un rôle important. Plus le molybdène est réduit et moins le sel d'hétéropolymolybdate est soluble.

pH de précipitation de $Sb_{0,5}PMo_{12}O_{40}$	analyse N (Udine)	analyse H (Udine)
pH<1	2,82 / 2,80	11,39 / 11,20
pH=2,5	3,01 / 3,00	12,51 / 12,51
pH=2,9	2,98 / 2,97	12,00 / 12,01
pH=3,2	3,05 / 3,08	11,76 / 11,76
pH=3,4	2,93 / 2,95	11,62 / 11,59
pH=3,9	2,86 / 2,90	11,20 / 11,57
pH=4,5	2,94 / 2,94	10,45 / 11,39

Tableau V-2 Analyse de la composition stoechiométrique en fonction du pH pour les catalyseurs contenant 0,5 atomes de Sb.

catalyseur	analyse N (Udine)	analyse H (Udine)	analyse Sb (Udine / AA)
Sb ₀	2,86 / 2,90	11,20 / 11,57	-
Sb _{0,5}	2,94 / 2,94	10,45 / 11,39	0,21 / 0,32
Sb ₁	3,14 / 3,07	12,27 / 12,08	0,41 / 0,52
Sb ₂	2,73 / 2,78	10,85 / 11,39	- / 0,75

Tableau V-3 Analyse de la composition stoechiométrique des catalyseurs pour la synthèse faite à pH élevé.

Finalement, les différents résultats obtenus pour l'analyse de l'antimoine par absorption atomique et par analyse élémentaire sont résumés dans la figure V-1. Les

différentes analyses concordent entre elles et montrent qu'environ la moitié de l'antimoine disparaît. La reproductibilité de la perte de l'antimoine écarte l'hypothèse d'une erreur pendant la synthèse. Une mesure en absorption atomique de la solution mère séparée du précipité révèle une importante présence d'antimoine. Une partie reste donc en solution probablement sous forme de chlorure d'antimoine. Le chlorure d'antimoine étant un composé volatile (Pt éb. de SbCl_5 : 140°C), il est certain que lors du traitement séchage et calcination, il soit éliminé. Ceci expliquerait la disparition d'environ la moitié de la quantité d'antimoine introduite.

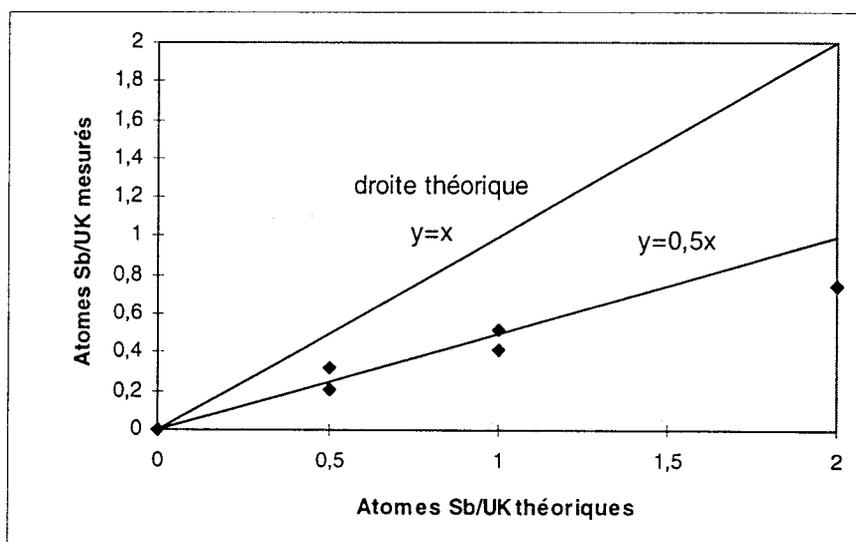


Figure V-1 Nombre d'atomes d'antimoine mesurés en fonction de la valeur théorique.

Les valeurs considérées justes sont donc : 0,25, 0,5 et 1 atome d'antimoine par unité de Keggin. Ce sont celles qui seront utilisées pour la suite.

V-C Caractérisation

Tous les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés en spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier et en spectroscopie UV-Visible-Proche IR avant et après calcination. Les spectres FTIR nous donnent des informations sur la structure primaire de Keggin tandis que les spectres UV nous renseignent sur le degré d'oxydation du molybdène et sa symétrie. La surface spécifique est donnée et une étude de l'effet de l'antimoine sur la stabilité thermique a pu être réalisée par l'intermédiaire de la

diffraction à rayons X. Deux autres techniques ont été également employées : la Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

V-C-1 Spectroscopie Infra-Rouge

V-C-1-1 Effet du pH de préparation

Les spectres des composés contenant des teneurs variées en antimoine sont présentés sur les figures suivantes (figure V-2 à V-5). Pour chaque valeur d'antimoine, l'effet du pH de précipitation sur l'allure des spectres avant et après calcination a été analysé. Les spectres sont enregistrés entre 1500 et 450 cm^{-1} . Les pics caractéristiques de l'eau existent dans la région de fréquence supérieure à 1500 cm^{-1} mais ne présentent pas d'intérêt. Le pic d'absorption à 1402 cm^{-1} présent sur tous les spectres est caractéristique de l'ammonium. Les catalyseurs non calcinés sont particulièrement intéressants car on observe une évolution avec l'augmentation du pH. Les précurseurs avec 0,25 atomes d'antimoine par unité de Keggin ont été précipités avec des valeurs de pH progressives et révèlent ainsi clairement un changement dans la structure (figure V-3a). Jusqu'à pH 2,5 le spectre est caractéristique de la structure de Keggin, à partir de pH 2,9 de nouvelles bandes commencent à apparaître à 1040, 1017, 921, 724 et 687 cm^{-1} tandis que celles du Keggin perdent en intensité. Les bandes du Keggin ont complètement disparues quand le pH a atteint la valeur de 4,5 et seules sont présentes celles de la nouvelle structure, nommée par commodité "structure X". Les bandes d'absorption caractéristiques de cette structure X sont les suivantes : 1041, 1017, 945, 921, 724, 605, 570 et 532 cm^{-1} . Pour les précurseurs sans antimoine, cette structure X se retrouve de la même façon quand le pH est élevé (aux environs de 4). Pour les composés contenant 0,5 atomes d'antimoine, les bandes de la structure de Keggin restent visibles lorsque le pH est élevé et finalement, pour les composés avec un atome d'antimoine, la structure X n'apparaît pas. La structure de Keggin obtenue à pH 3,6 est toutefois un peu déformée. Les pics sont plus larges que ceux du composé obtenu à pH acide. L'antimoine n'a pas d'influence sur la nature de la structure X puisqu'elle présente les mêmes pics avec ou sans antimoine mais il semble qu'il ait une influence sur son apparition. Quand la quantité d'antimoine est supérieure à 0,5 atomes par unité de Keggin, la structure de Keggin est privilégiée par rapport à la structure X.

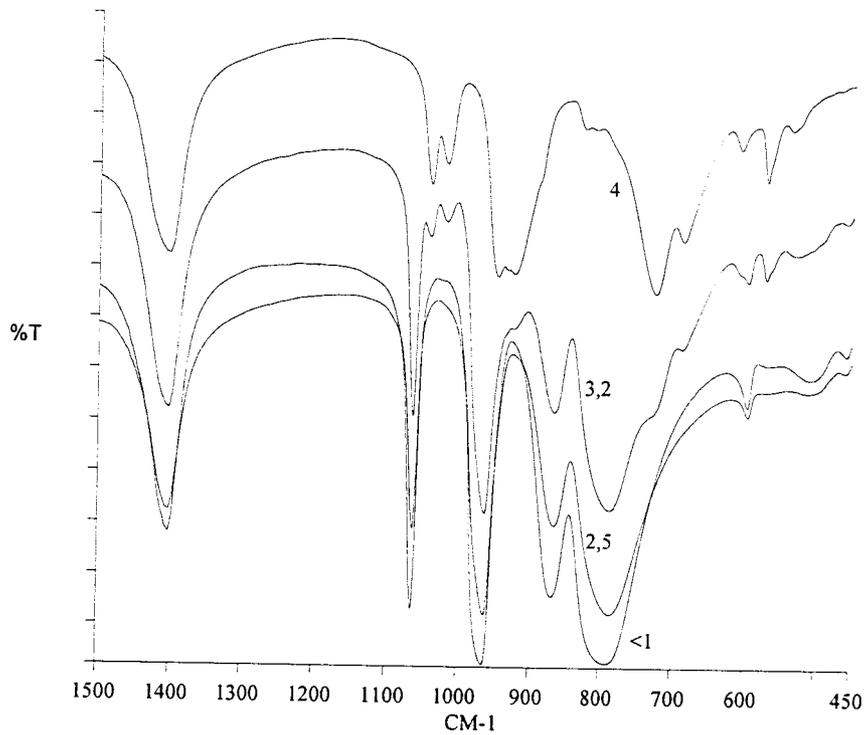


Figure V-2a Spectres FTIR de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ non calciné, synthétisé à divers pH.

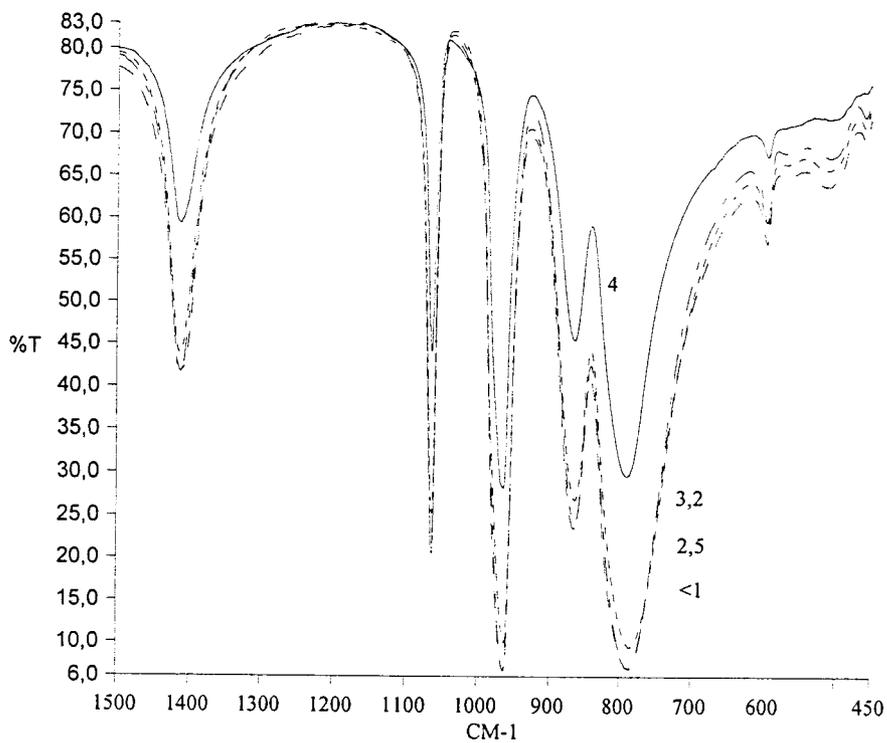


Figure V-2b Spectres FTIR de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné, synthétisé à divers pH.

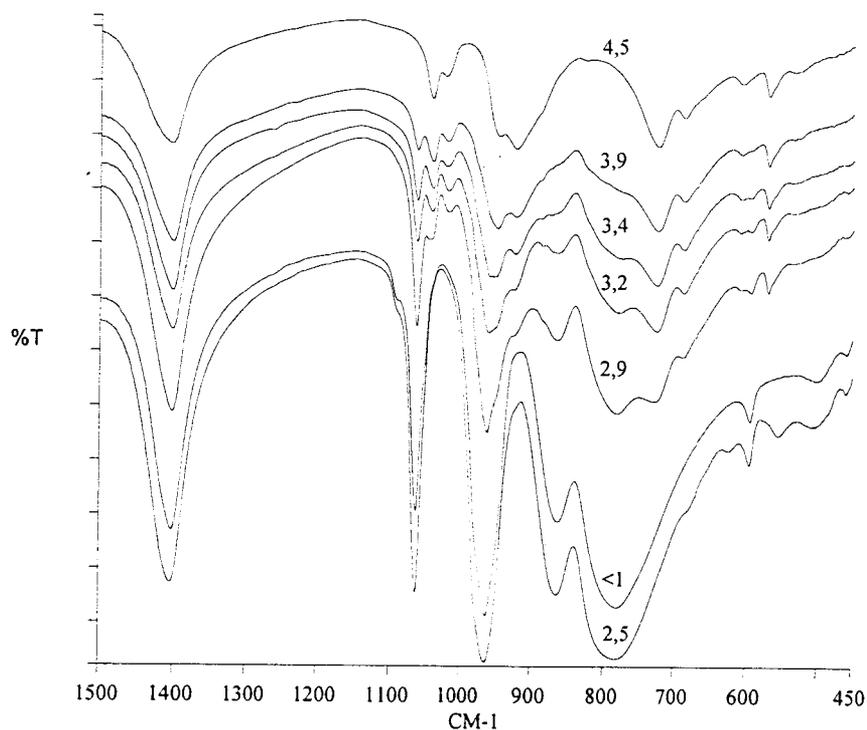


Figure V-3a Spectres FTIR pour $Sb_{0.25}$ non calciné synthétisé à divers pH.

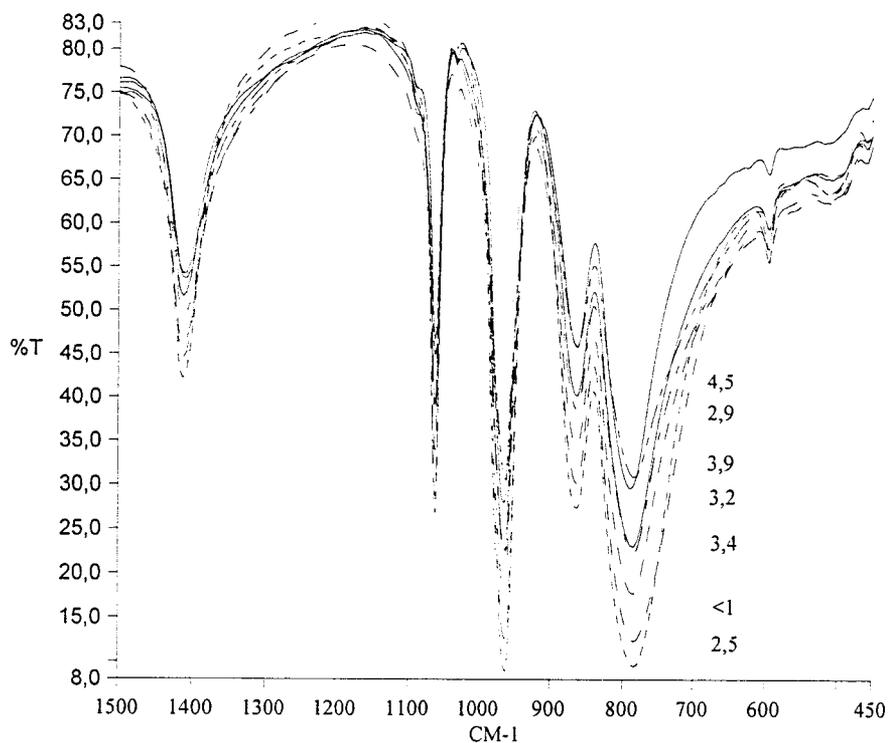


Figure V-3b Spectres FTIR pour $Sb_{0.25}$ calciné synthétisé à divers pH.

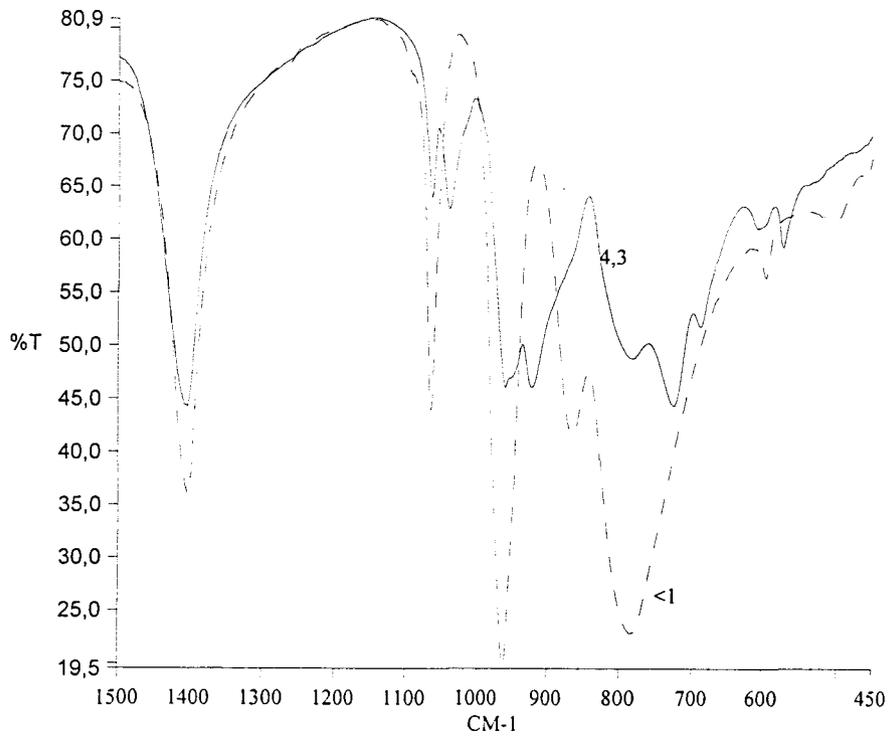


Figure V-4a Spectres FTIR pour $Sb_{0.5}$ non calciné, synthétisé à divers pH.

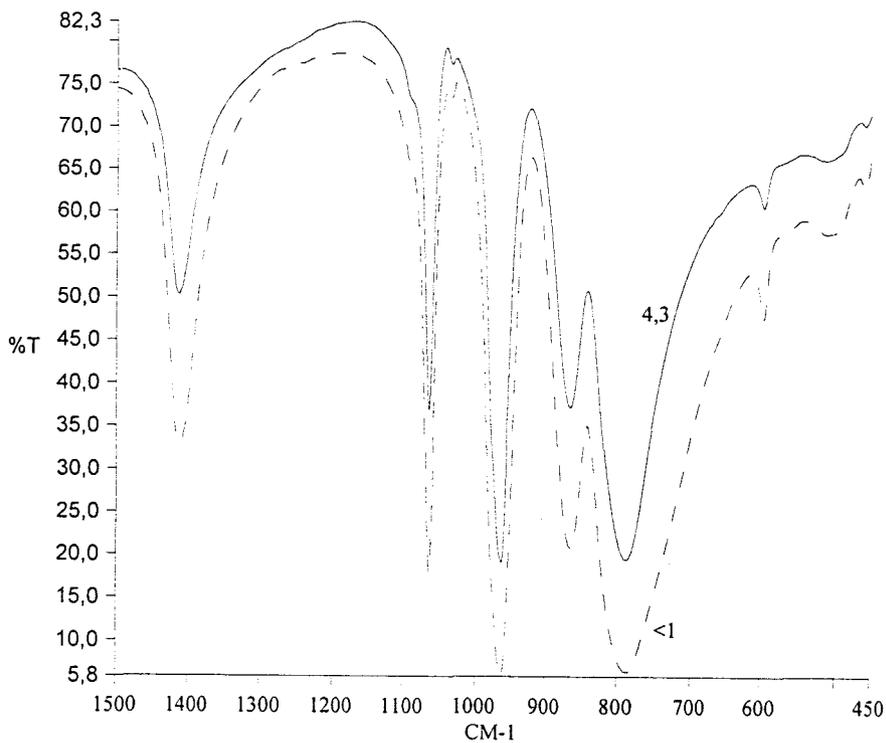


Figure V-4b Spectres FTIR pour $Sb_{0.5}$ calciné, synthétisé à divers pH.

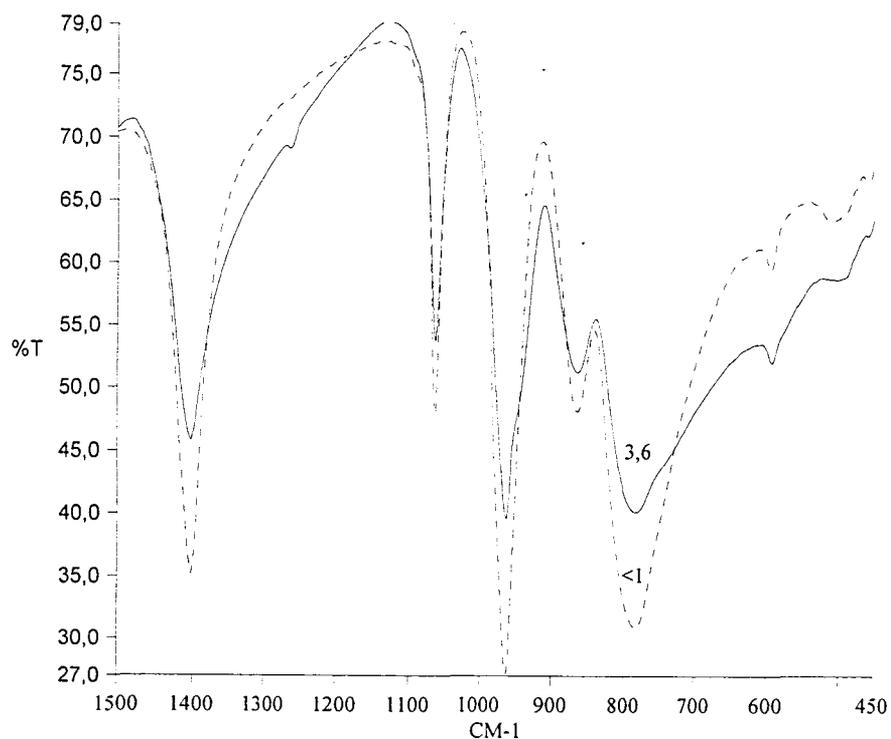


Figure V-5a Spectres FTIR pour Sb₁ non calciné synthétisé à divers pH.

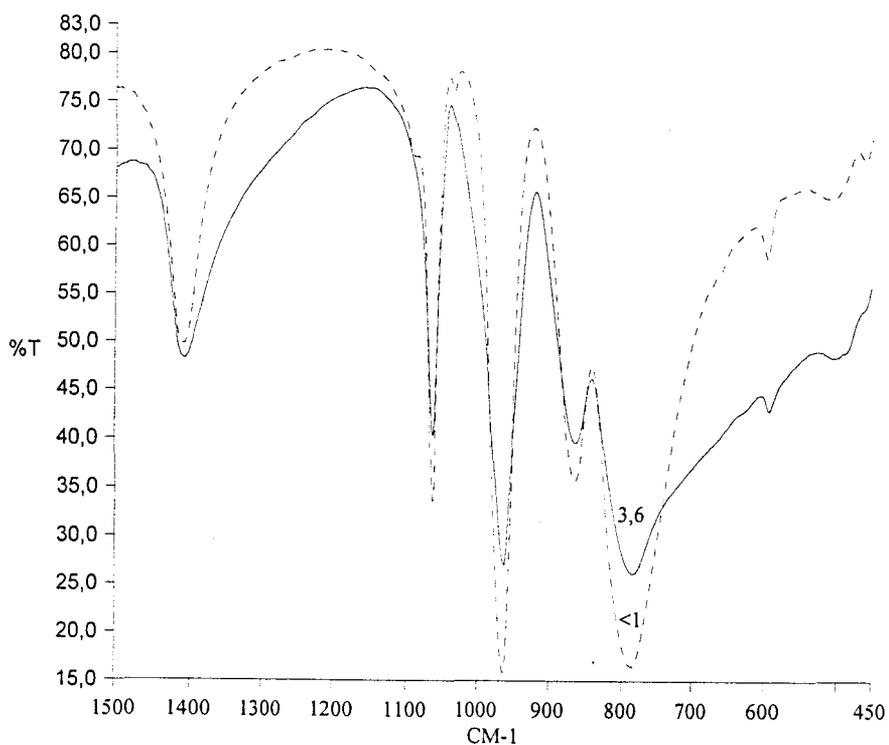


Figure V-5b Spectres FTIR pour Sb₁ calciné synthétisé à divers pH.

Pour les catalyseurs calcinés, tous les spectres sont identiques quel que soit le précurseur et présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin, à savoir les pics représentatifs des liaisons P-O (1063 cm^{-1}), Mo=O (962 cm^{-1}) et des ponts Mo-O-Mo ($863\text{ et }785\text{ cm}^{-1}$). Les composés ayant la structure X sont relativement instables et lors de la calcination, ils évoluent vers la structure de Keggin. Que le précurseur soit une structure X ou une structure de Keggin, le composé calciné à 350°C présente un spectre IR identique, caractéristique de la structure de Keggin. La seule différence qu'on pourrait noter est l'intensité des pics. Les échantillons préparés à pH plus élevé présentent des spectres un peu moins intenses.

V-C-1-2 Identification de la structure X

Nous avons bien sur cherché à identifier cette fameuse structure X. Dans la littérature sont connus depuis longtemps les hétéropolyacides lacunaires, c'est-à-dire avec un ou plusieurs atomes de molybdène vacants. Souchay^[11] indique l'existence de la forme $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Tsigdinos donne les équations d'équilibre (figure V-6) en solution des phosphomolybdate en fonction du pH de la solution^[12] et indique que la forme 11-phosphomolybdate a été détectée pour pH 4,9.

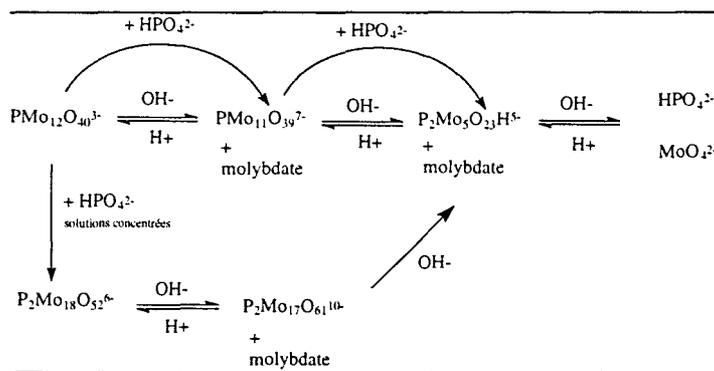


Figure V-6 Equilibre en solution des espèces phosphomolybdates.

Les travaux de Rocchiccioli-Deltcheff et Thouvenot^[13] ont décrit également ces structures lacunaires. La figure V-7 montre clairement la lacune causée par la perte stoechiométrique d'une unité Mo-O. Les composés lacunaires sont synthétisés dans des solutions de pH 5 environ. Etant donné le pH d'obtention de la structure X, il y a des probabilités pour que celle-ci soit une structure lacunaire du même type que celle dont parle Thouvenot.

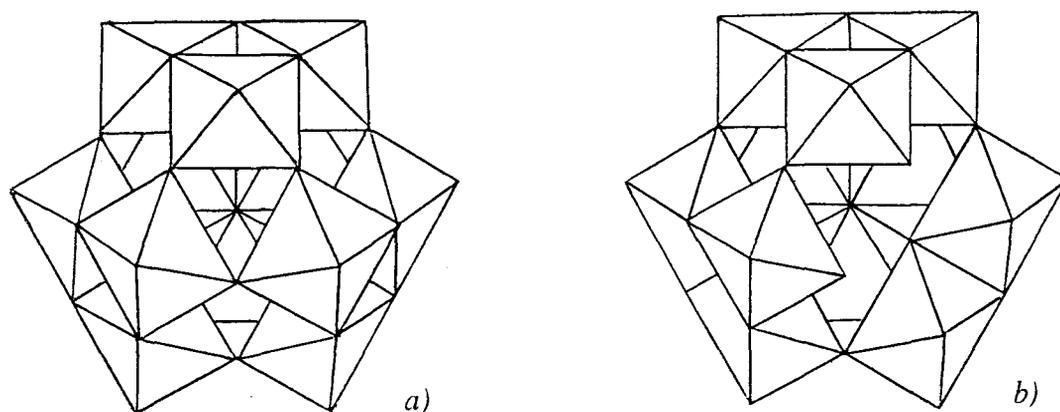


Figure V-7 Structure primaire de Keggin classique (a) et structure lacunaire (b).

Toutefois, deux raisons contredisent cette hypothèse. La première concerne le mode de synthèse. Celui décrit dans la littérature est très éloigné du notre. En effet, la procédure est complexe parce que ces lacunaires ne sont pas facilement isolables selon Fournier ^[14]. Le mode de synthèse de $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ passe par la préparation d'une solution biphasique contenant le molybdate d'ammonium, H_3PO_4 , l'acide monochloroacétique et l'éthanol. La phase huileuse est décantée, lavée puis agitée avec de l'éthanol à -20°C jusqu'à obtention d'une poudre fine qui doit être filtrée et conservée à -20°C . Notre mode de synthèse est très simple et conduit systématiquement à chacune de nos préparations à la même structure X sans contraintes particulières de température de conservation. La deuxième raison est la disparition du pic correspondant à un des ponts oxygénés Mo-O-Mo. Ceci indiquerait la présence d'une structure contenant un seul type de pont oxygéné.

Nos pics Infra-Rouge ont été comparés avec ceux des composés lacunaires décrits dans la littérature par divers auteurs (tableau V-4). Les pics de l'ammonium molybdate (le réactif de départ) et de l'oxyde de molybdène (produit de décomposition) sont également rappelés.

Dans la majorité des cas, on retrouve un abaissement des fréquences d'élongations Mo=O et Mo-O-Mo qui traduit un affaiblissement de la cohésion anionique mais les auteurs ne sont pas d'accord sur les valeurs exactes des longueurs d'onde. On retrouve également un dédoublement des deux premiers pics. On est dans le cas favorable où les vibrations du tétraèdre PO_4 sont nettement séparées des autres et on peut ainsi observer l'éclatement en deux composantes lorsqu'on a un composé lacunaire.

Composé	Bandes d'absorption dans l'Infra-Rouge en cm^{-1} .						
	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	1063	962	863	785	595	
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3- [13]}$	1070	965	870	790	598		
MoO_3	985	872 819	602				
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	875	838	650				
Structure X	1041 1017	945 921	724 687	605	570	532	
$\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7- [13]}$	1060 1010	930 900	860	790 742	600		
Bandes vibrationnelles pour des solutions molybdate/phosphate ^[15]							
pH = 1,5-2	1063	962	905	867	788		
$\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$	1034	935					
pH=4	1075	939	905	846	747		
$\text{PMo}_{11} + \text{PMo}_9$	1033						
pH = 5-7	1117	1050	1025	940	893	849	563
$\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$							
Bandes vibrationnelles pour un mélange P/W/Fe=1/11/1 ^[16]							
pH=1	1063	955	880	800	760	690	590
pH=3,5	1090 1060	956	880	805 750	690	590	
pH=5	1088 1052	950	880	805 745	725	685	588
Bandes du vibreur P-O pour des lacunaires contenant différents éléments							
	lacunaire seul	avec Mn^{2+}	avec Co^{2+}	avec Cu^{2+}	avec Bi^{3+}		
$\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7- [17]}$	1084 1038	1086 1071	1070 1055				
$\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7- [13]}$	1060 1010	1055 1043	1052	1082 1050	1078 1038		

Tableau V-4 Longueurs d'onde des bandes vibrationnelles de différents composés lacunaires.

Cette levée de dégénérescence de la vibration est due à un abaissement de la symétrie du tétraèdre PO_4 : un des atomes d'oxygène du tétraèdre n'est en interaction qu'avec deux atomes de molybdène au lieu de trois (figure V-8). La liaison P-O correspondante est donc modifiée.

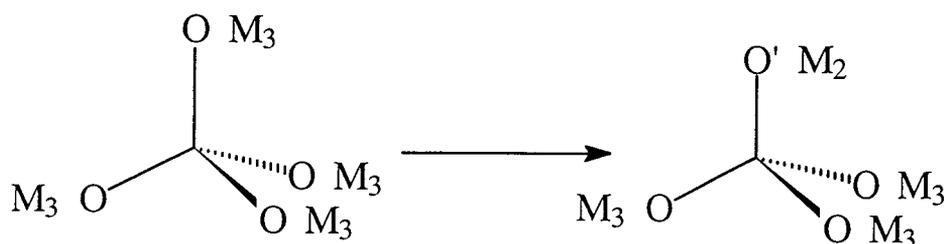


Figure V-8 Représentation du tétraèdre PO_4 dans une structure classique et dans une structure lacunaire.

Les spectres Infra-Rouge de Moffat ont été effectués sur des échantillons obtenus par évaporation de solutions contenant un rapport $P/Mo=1/12$ (sans présence de promoteur métallique) et portées successivement à différents pH. Ce mode de synthèse est très similaire à celui que nous avons utilisé. On pourrait espérer obtenir quelques indications sur la nature de la structure X. Ces spectres sont reportés sur la figure V-9. Ils ne fournissent pas beaucoup d'informations car aussi bien l'allure du spectre que la position des pics d'absorption ne correspondent pas.

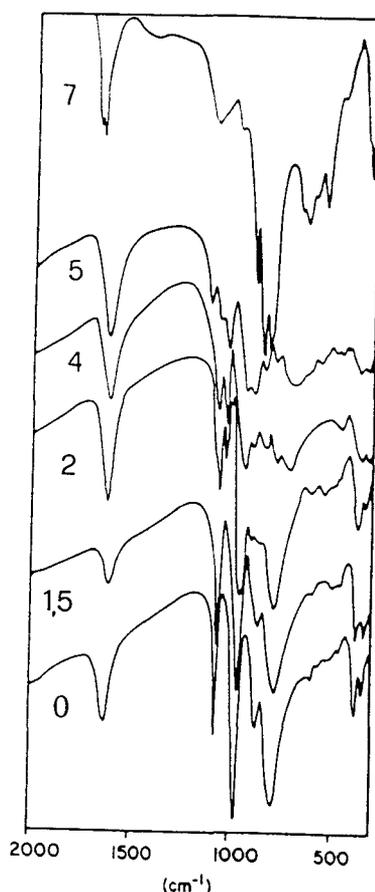


Figure V-9 Spectres IR de solutions phosphates-molybdates (rapport molaire $Mo:P=12:1$)^[15]. Le chiffre indique le pH.

Finalement, l'hypothèse la plus probable pour la nature de la structure X est une structure lacunaire ou un mélange de plusieurs lacunaires. Cette hypothèse n'a pas pu être malheureusement démontrée rigoureusement.

V-C-1-3 Effet de la quantité d'antimoine dans le catalyseur.

Les spectres FTIR des précurseurs à pH élevé et à pH acide sont donnés sur la figure V-10 en fonction de la quantité d'antimoine introduite.

A pH faible, l'antimoine n'a pas d'influence sur les spectres qui montrent tous une structure de Keggin (figure V-10a).

A pH plus élevé (figure V-10b), c'est-à-dire aux alentours de quatre, les catalyseurs avec 0 et 0,25 atomes d'antimoine par unité de Keggin présentent uniquement les bandes de la structure X, celui avec 0,5 atome d'antimoine les bandes des deux types de structure et celui avec un atome d'antimoine seulement les bandes de la structure de Keggin.

Les formes lacunaires permettent l'insertion en position anionique d'un métal bivalent ou trivalent. L'introduction d'un atome dans la cavité rétablit la symétrie du tétraèdre. Le tétraèdre PO_4 sera d'autant plus symétrique que la force de la liaison du nouvel atome avec l'oxygène sera équivalente à la force de la liaison Mo-O. Thouvenot ^[18] a caractérisé ces complexes $PMo_{11}M'$ avec par exemple $M' = Mn, Co, Cu, Bi$ (tableau V-4).

Inspirée de cette étude, une première explication avancée est la formation d'un système $PMo_{11}Sb(V)$. Sb(V) est favorisé par rapport à Sb(III) à cause de leur rayon ionique respectif : 0,62Å et 0,76Å. Le rayon de Sb(V) est plus petit et très proche de celui du Mo(VI) : 0,6Å. Il n'y a donc pas de contraintes physiques dues à la taille du cation. La substitution du molybdène par un atome d'antimoine a déjà été envisagée par Cavani ^[9] mais non prouvée. Quand on ajoute une petite quantité d'antimoine (0,25 atomes / UK) à la solution contenant la structure X, le spectre IR reste équivalent car la proportion de cavités remplies est faible.

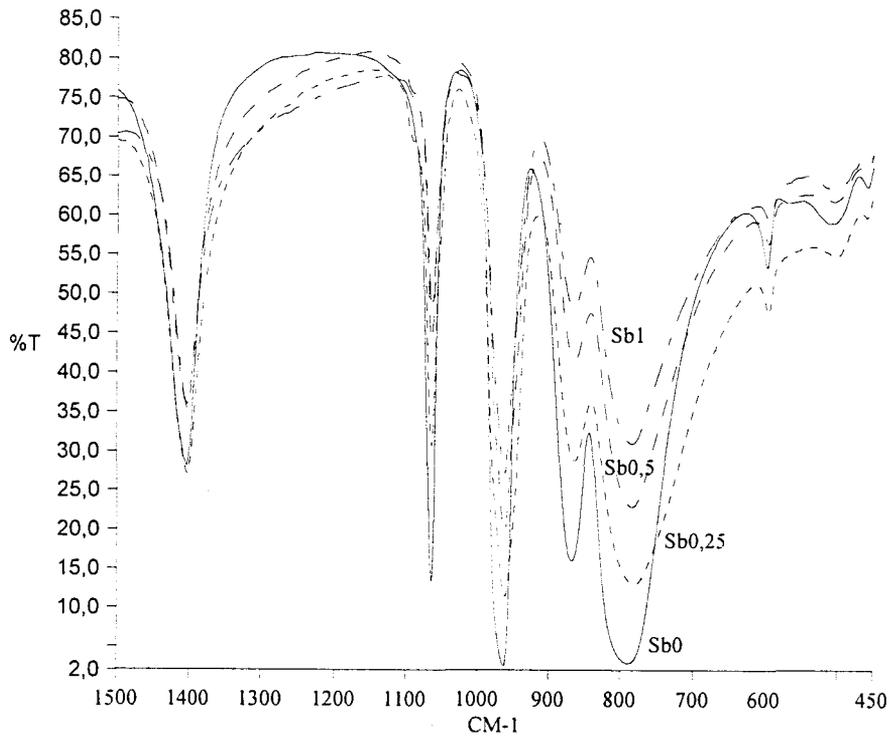


Figure V-10a Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres FTIR non calcinés pour une synthèse à pH acide.

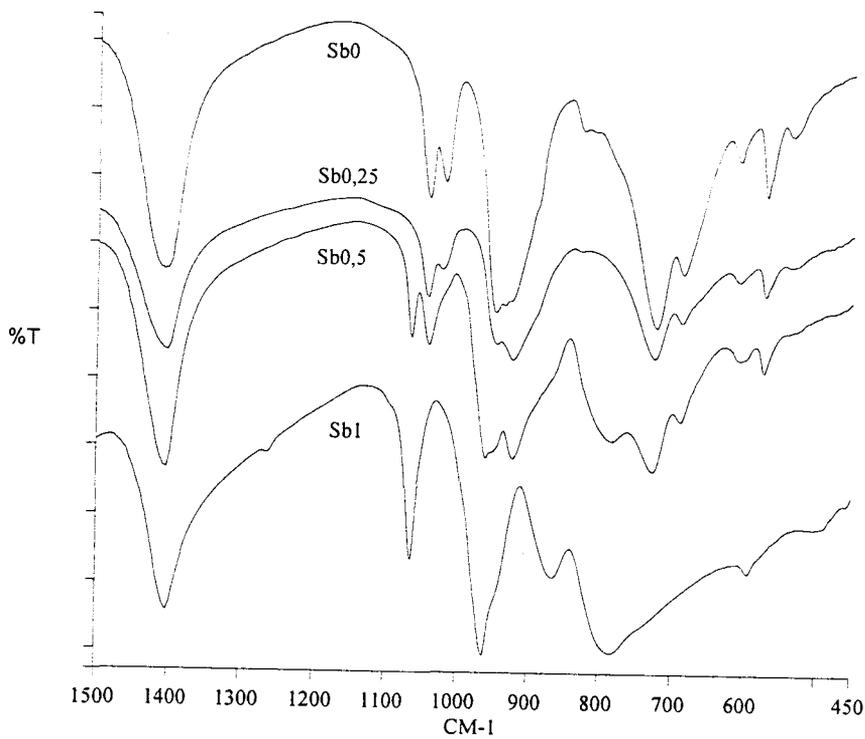


Figure V-10b Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres FTIR non calcinés pour une synthèse à pH 4.

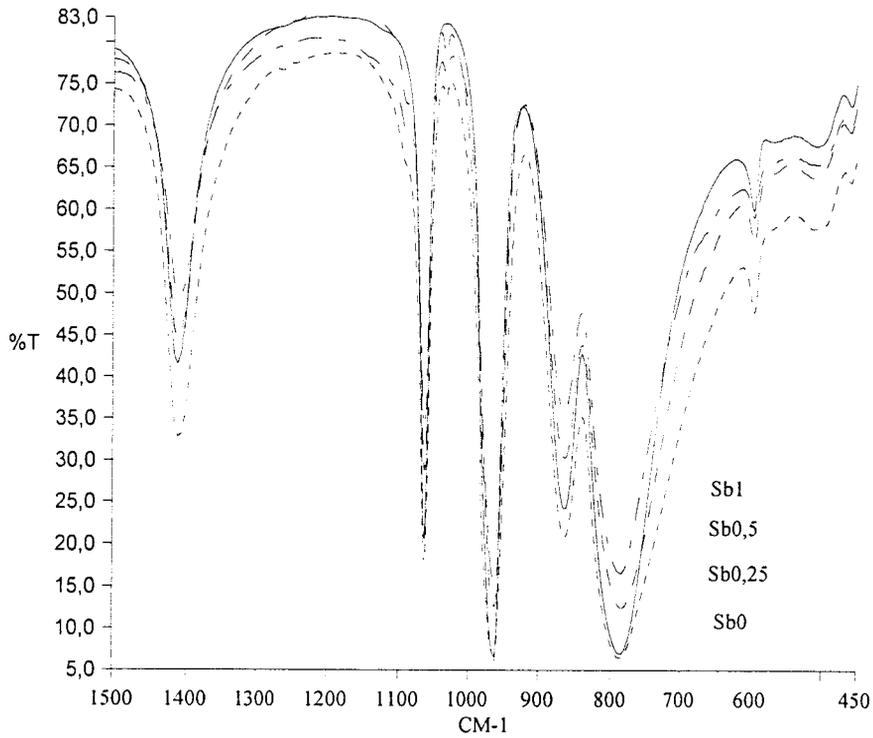


Figure V-11a Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres FTIR calcinés pour une synthèse à pH acide.

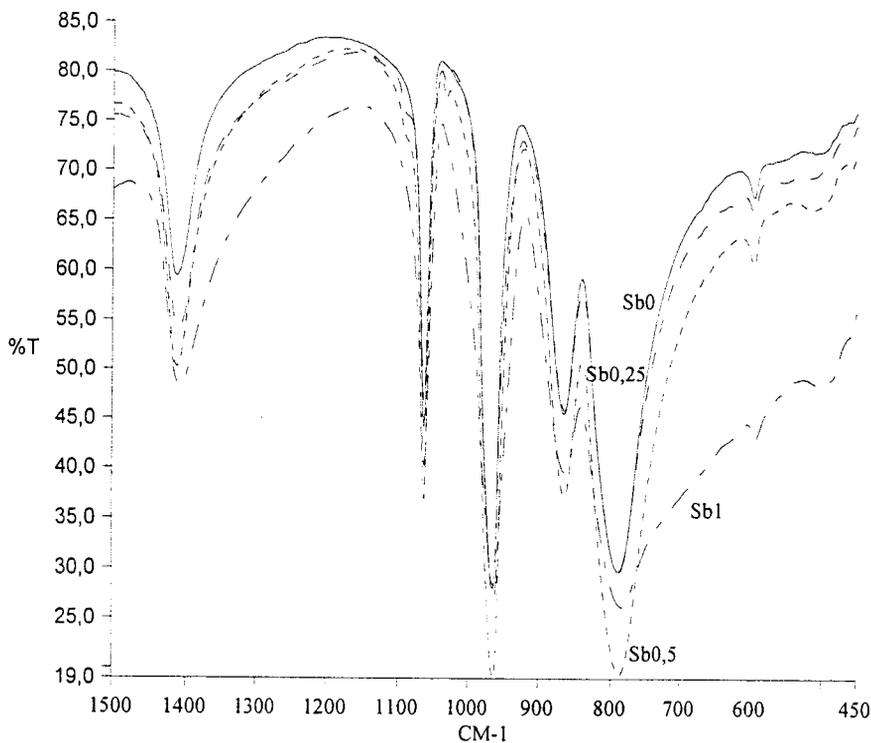


Figure V-11b Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres FTIR calcinés pour une synthèse à pH 4.

Quand la quantité d'antimoine augmente, c'est-à-dire à partir de $Sb_{0,5}$ les bandes du composé hypothétique $PMo_{11}Sb$ apparaissent et sont identiques à celles du phosphomolybdate $PMo_{12}O_{40}$. Quand on a un atome d'antimoine par unité de Keggin, toutes les cavités disponibles sont remplies et on obtient le spectre de $PMo_{11}Sb$. Les bandes sont identiques à celles du phosphomolybdate $PMo_{12}O_{40}$ mais le spectre est un peu déformé au niveau du dernier pic d'absorption qui est plus large. Le fait que le spectre hypothétique de $PMo_{11}Sb$ présente les mêmes bandes d'absorption que celui de $PMo_{12}O_{40}$ laisse perplexe. De plus, la littérature n'a jamais décrit l'existence de composés mixtes contenant un ion métallique non de transition.

En conséquence, une autre hypothèse plus vraisemblable est donnée. Il a déjà été dit que la présence d'une quantité d'antimoine croissante favorise la réduction du molybdène. Rappelons que pour faire les analyses en absorption atomique, il avait fallu dissoudre les solides et on avait observé qu'un composé plus réduit était plus insoluble qu'un composé oxydé. L'augmentation du pH de la solution ne réussissait pas à dissoudre le solide en solution aqueuse. Lorsque le molybdène est réduit, la structure de Keggin est plus insoluble et précipite même dans un milieu plus basique. La structure X n'apparaît donc plus et laisse place à la structure de Keggin. C'est simplement la proximité de l'antimoine et la réduction du molybdène qui contribue à favoriser la précipitation de la structure de Keggin par rapport à la structure X dans la solution de pH 4.

Après calcination (figure V-11), on retrouve la structure de Keggin dans tous les cas. Pour les catalyseurs synthétisés à pH acide, Cavani a constaté que l'antimoine se dépose comme oxyde à part pendant le séchage à $100^{\circ}C$ puis substitue le cation ammonium pendant la calcination ^[7]. Dans tous les autres cas, l'antimoine ne substitue pas l'ammonium car nos analyses élémentaires montrent trois molécules d'ammonium par unité de Keggin.

Pour ces autres cas, la position de l'antimoine peut être imaginée de plusieurs façons :

- il est en position anionique dans la structure de Keggin ^[7]
- il forme un dimère $(PMo_{11}O_{39})_2Sb$ ^[17]
- il forme une phase à part et dispersée.

La dernière hypothèse est la plus satisfaisante mais reste à démontrer.

V-C-2 Spectroscopie UV-Vis-Nir

V-C-2-1 Effet du pH de préparation

Les spectres UV-Vis en réflectance diffuse ont été enregistrés pour les mêmes échantillons et les résultats sont donnés dans les pages suivantes (figure V-12 à V-15).

Les spectres se divisent en trois parties :

- à 200 nm : un pic caractéristique de l'instrument qui ne présente pas d'intérêt.
- de 220 à 500 nm : une bande de transfert de charge de l'oxygène au molybdène.
- 700 nm: une bande de transition d-d caractéristique de la présence de Mo^{5+} .

On retrouve sur les spectres non calcinés le changement de structure décrit précédemment. Le Keggin présente deux bandes de transfert de charge, l'une à 300 nm et l'autre à 450 nm environ. Avec l'augmentation du pH, on peut observer la disparition progressive de la bande à 450 nm si bien que le composé lacunaire obtenu à pH élevé ne conserve que la bande à 300 nm. L'exemple le plus édifiant est donné pour $\text{Sb}_{0,25}$ (figure V-13a). Notons également que la bande caractéristique du molybdène au degré d'oxydation V est moins intense pour les composés obtenus à pH élevé. Ils sont moins réduits.

Après la calcination (figure V-13b), la largeur de la bande de transfert de charge devient équivalente pour tous les échantillons mais les deux pics restent bien distincts seulement dans le cas des précurseurs Keggin. Les échantillons se réduisent durant la calcination comme le montre l'augmentation de l'intensité de l'absorption dans la région du visible. Toutefois, les composés synthétisés à pH élevé restent toujours les moins réduits.

L'attribution des bandes de transfert de charge et surtout la disparition de l'une d'entre elles est un problème délicat. Si on forme réellement un hétéropolyanion lacunaire quand on se place à pH élevé, la lacune pourrait jouer le rôle d'une barrière d'énergie pour la délocalisation des électrons comme le faisait le tungstène dans le chapitre IV. Les composés lacunaires présentent donc ainsi une affinité électronique moins importante et certaines bandes de transfert de charge disparaissent. Pour une même quantité d'antimoine, un composé synthétisé à pH élevé est systématiquement moins réduit aussi bien avant qu'après calcination. Probablement, la même raison est en cause, à savoir une moindre affinité électronique et des propriétés oxydantes plus faibles.

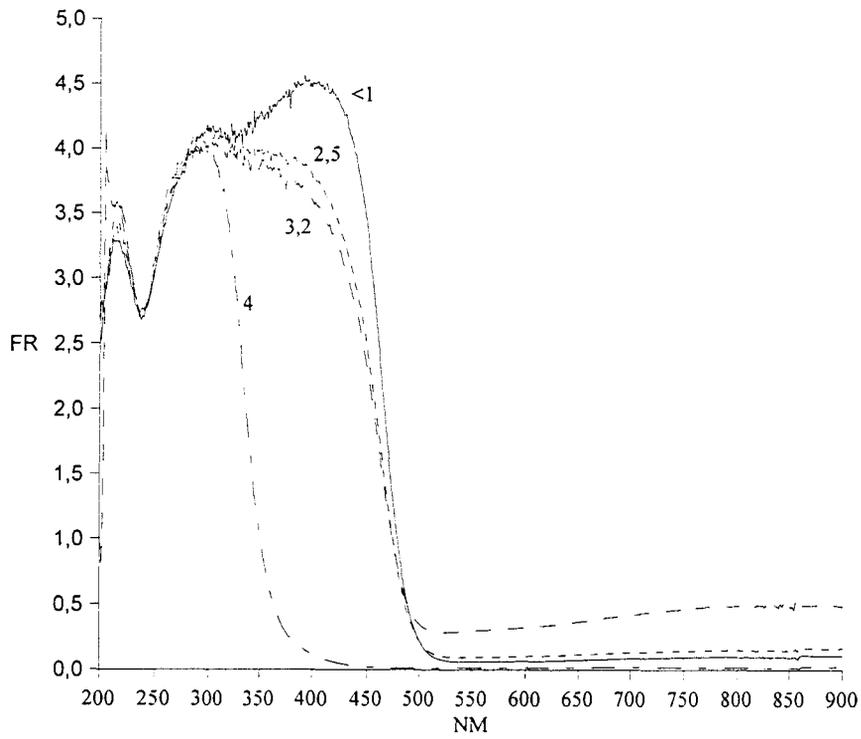


Figure V-12a Spectres UV de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ non calciné, synthétisé à divers pH.

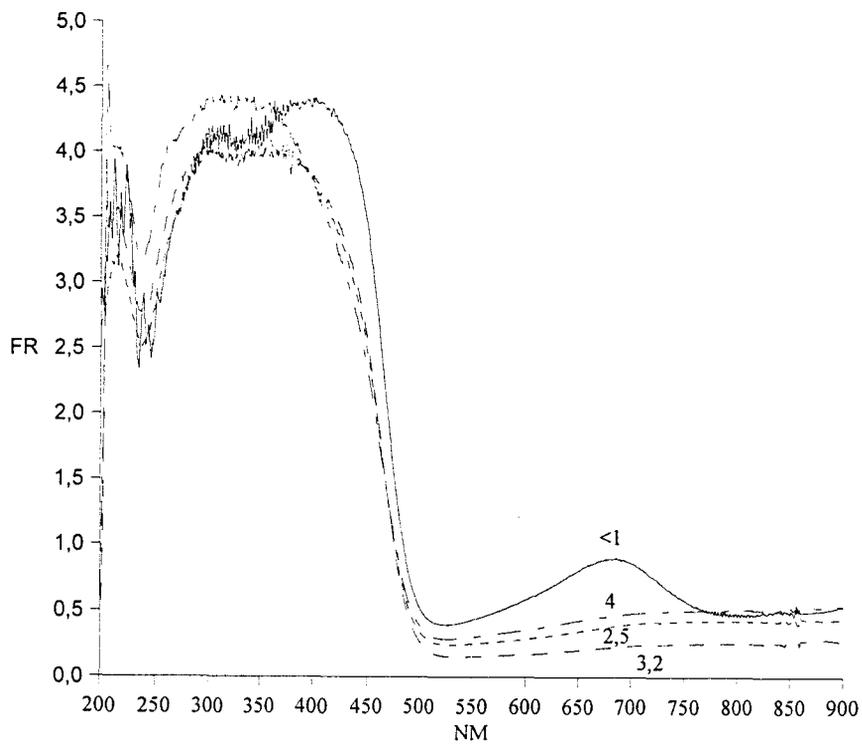


Figure V-12b Spectres UV de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ calciné, synthétisé à divers pH.

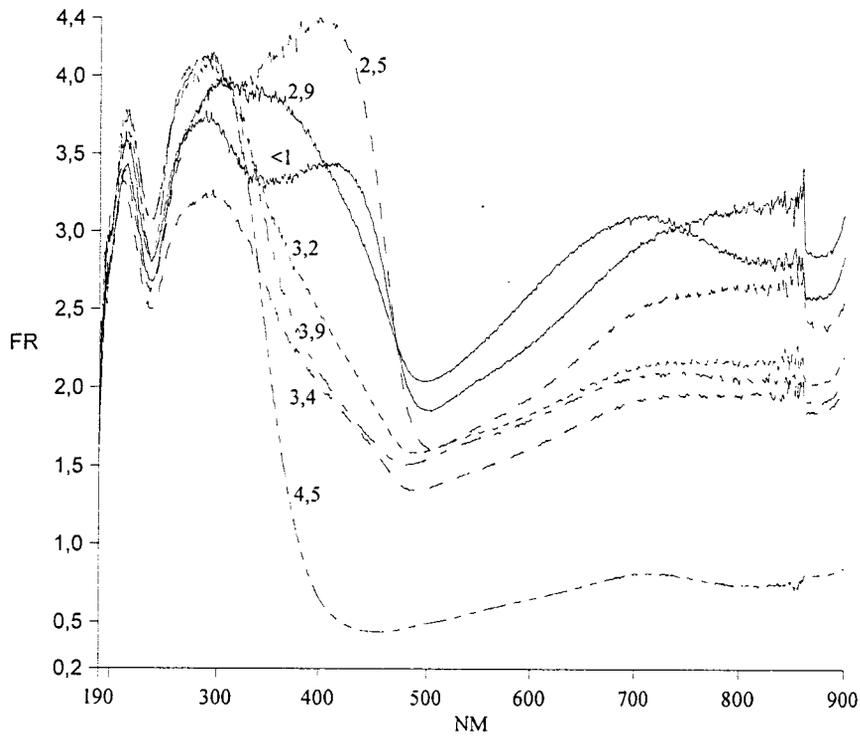


Figure V-13a Spectres UV pour $Sb_{0.25}$ non calciné, synthétisé à divers pH.

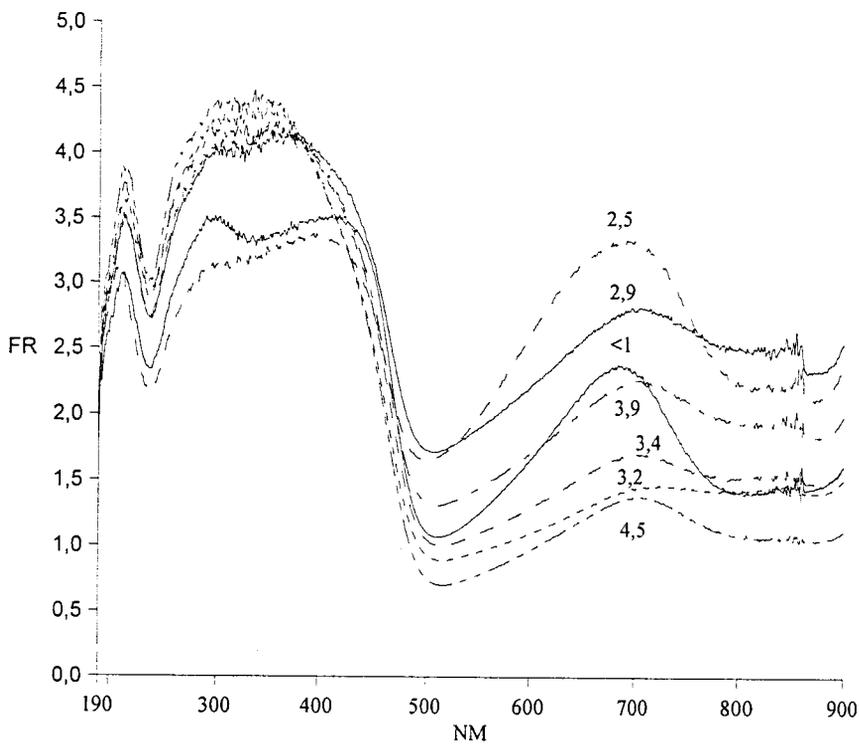


Figure V-13b Spectres UV pour $Sb_{0.25}$ calciné, synthétisé à divers pH.

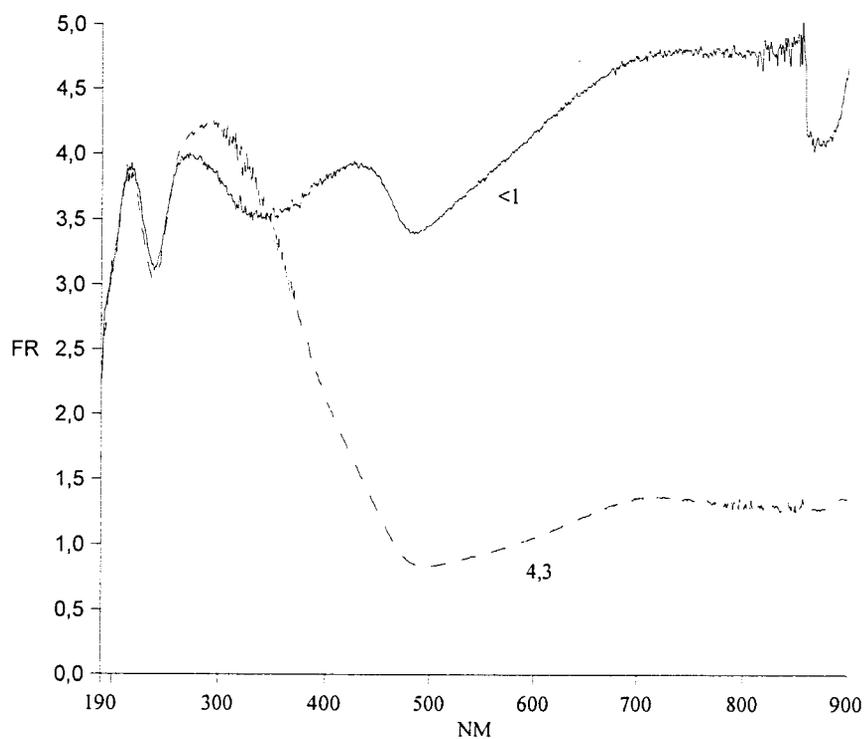


Figure V-14a Spectres UV pour $Sb_{0.5}$ non calciné synthétisé à divers pH.

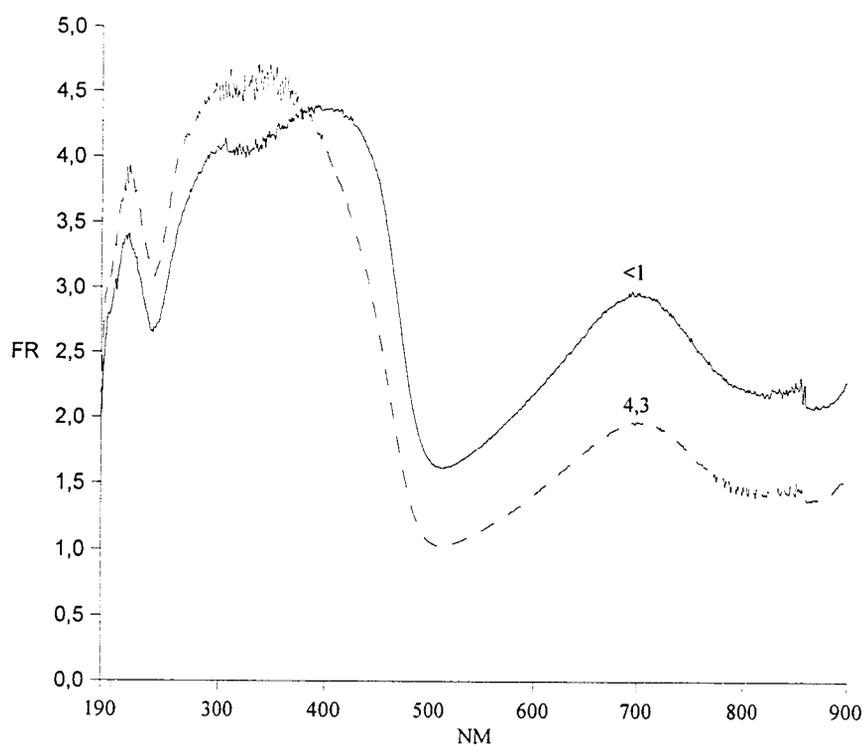


Figure V-14b Spectres UV pour $Sb_{0.5}$ calciné synthétisé à divers pH.

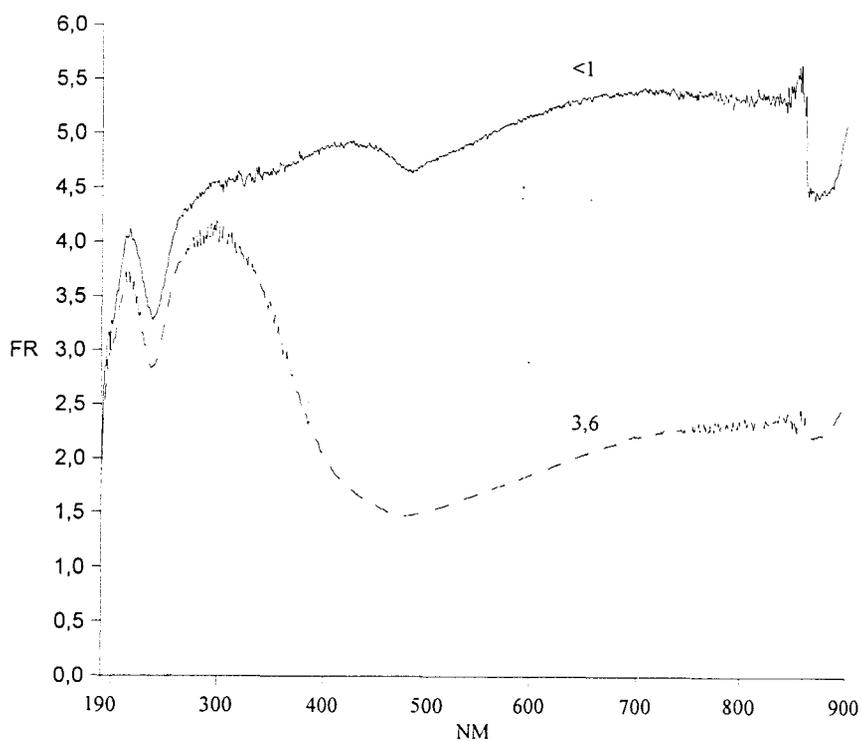


Figure V-15a Spectres UV pour Sb_1 non calciné, synthétisé à divers pH.

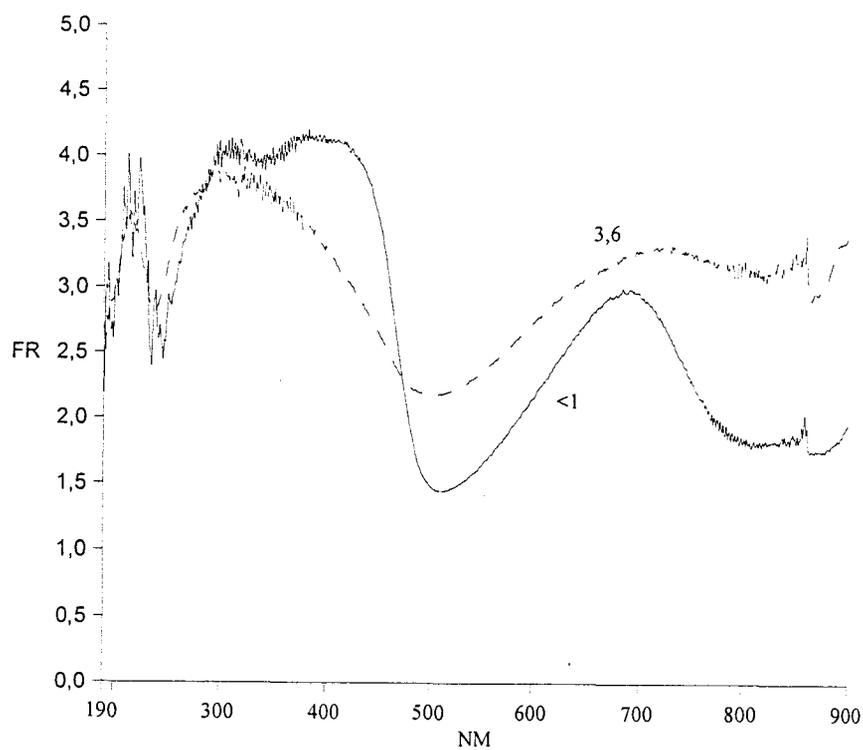


Figure V-15b Spectres UV pour Sb_1 calciné, synthétisé à divers pH.

V-C-2-2 Effet de la quantité d'antimoine

L'influence de la quantité d'antimoine sur les spectres UV des catalyseurs synthétisés à pH élevé ou à pH acide non calcinés est visible sur la figure V-16.

Dans les deux cas, l'augmentation de la quantité d'antimoine se traduit par un accroissement de l'intensité de la bande caractéristique du molybdène réduit. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'une interaction de type redox entre les deux ions métalliques. La bande de transfert de charge n'évolue pas significativement avec la quantité d'antimoine. Elle s'élargit légèrement dans les deux cas.

Une chose importante à noter est le spectre du composé synthétisé à pH élevé contenant un atome d'antimoine. La conclusion de l'interprétation des spectres FTIR portait à l'hypothèse du retour au Keggin en présence d'une forte quantité d'antimoine. L'antimoine conduit à la réduction du molybdène en Mo^{5+} , ce qui favorise la précipitation de la structure de Keggin car elle est insoluble en solution aqueuse lorsqu'elle contient des atomes de molybdène réduits. Toutefois, le spectre UV ne retrouve pas l'allure d'un $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ classique. Cela signifierait que le composé retrouve la structure de Keggin mais conserve des modifications au niveau électronique et en particulier au niveau des transferts de charge entre l'oxygène et le métal. Ceci est un élément très important qu'il faut retenir car il pourrait faciliter l'interprétation des résultats catalytiques.

Après calcination, les différences avec la quantité d'antimoine sont atténuées (figure V-17). La même tendance d'évolution de la bande à 700 nm est conservée. Elle augmente d'intensité quand la quantité d'antimoine augmente. Pour la bande de transfert de charge, on distingue deux pics séparés à $\text{pH} < 1$ et un seul pic pour pH élevé.

V-C-2-3 Conclusion

Les spectres électroniques ne nous renseignent pas sur la nature de la structure X mais nous disent qu'elle a une affinité électronique différente ainsi que des propriétés oxydantes moins fortes que la structure de Keggin.

Après calcination, on sait qu'on retrouve la structure de Keggin mais celle-ci conserve des propriétés électroniques différentes par rapport à une structure de Keggin préparée de manière classique.

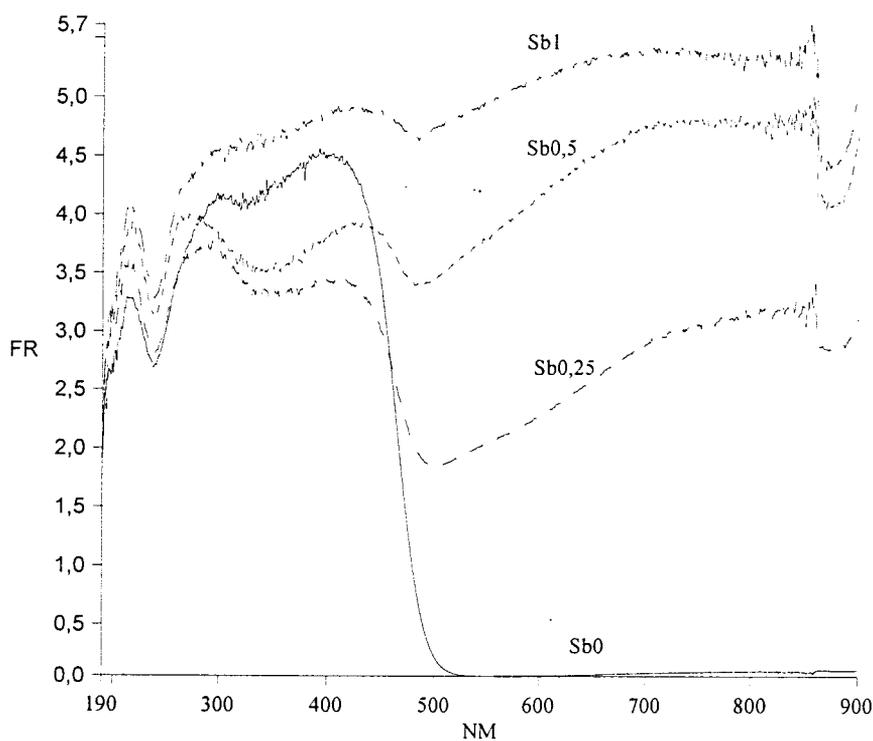


Figure V-16a Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres UV non calcinés pour une synthèse à pH acide.

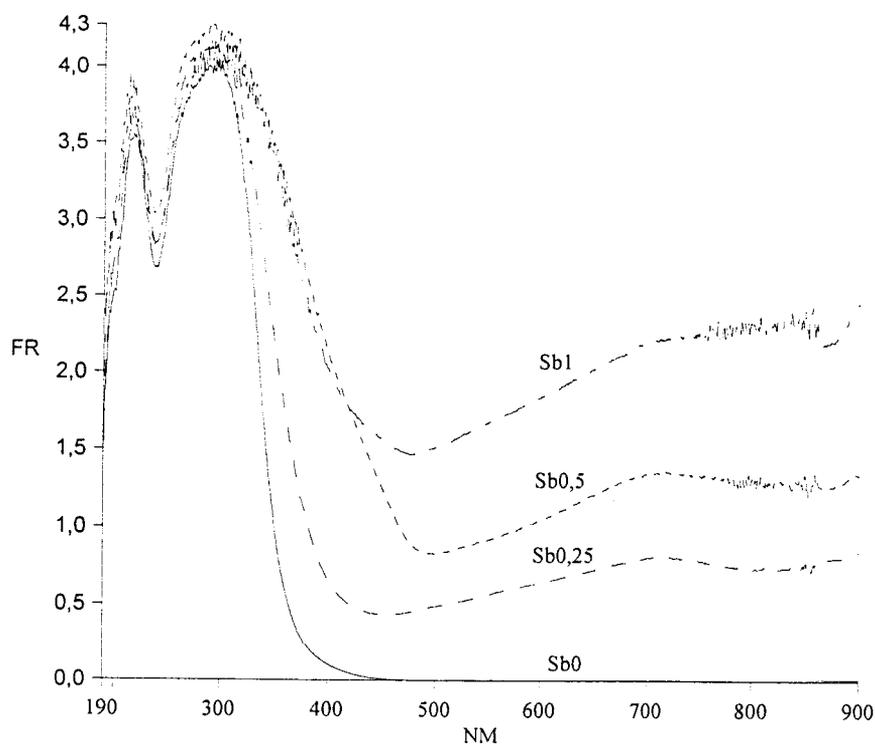


Figure V-16b Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres UV non calcinés pour une synthèse à pH 4.

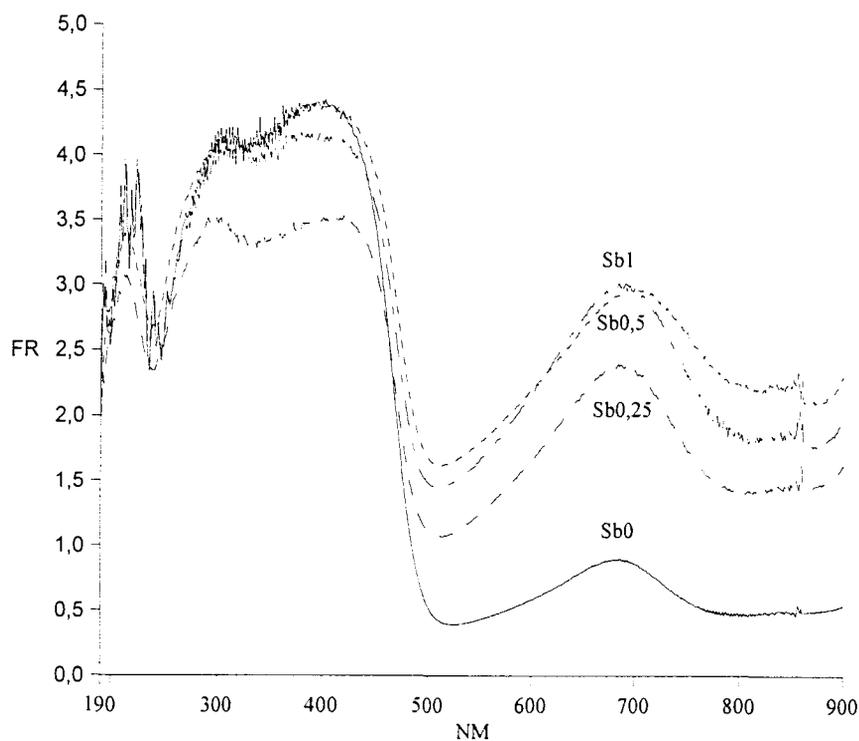


Figure V-17a Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres UV calcinés pour une synthèse à pH acide.

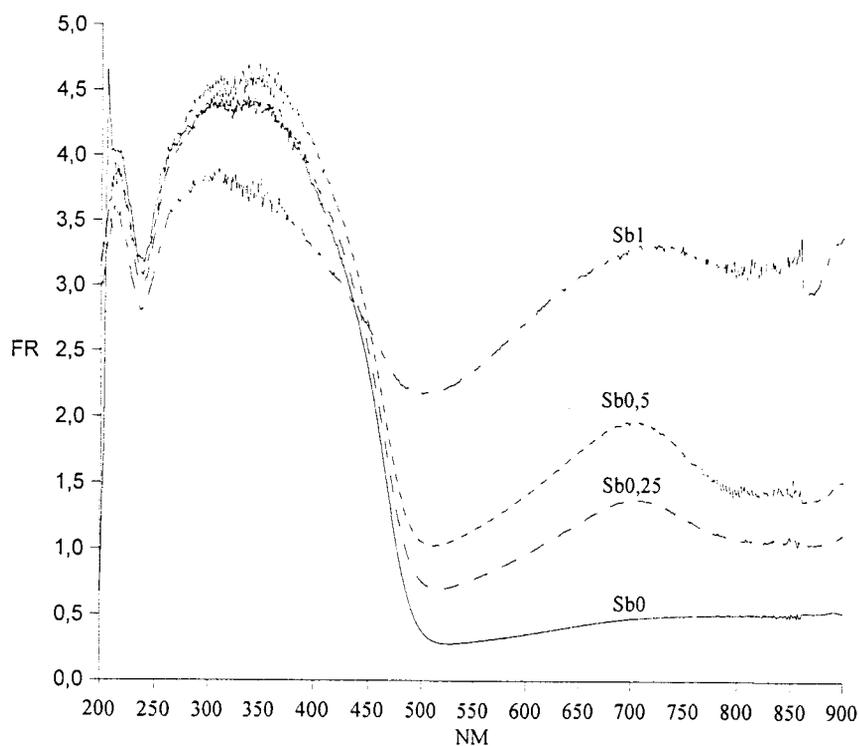


Figure V-17b Effet de la quantité d'antimoine sur l'allure des spectres UV calcinés pour une synthèse à pH 4.

V-C-3 Surface spécifique

Le tableau V-5 reporte toutes les valeurs de surfaces spécifiques exprimées en m^2/g pour les catalyseurs avant et après calcination.

Sb₀			Sb_{0,25}			Sb_{0,5}			Sb₁		
pH	nc	c	pH	nc	c	pH	nc	c	pH	nc	c
0	42	26	0,5	125	18	0,2	100	0	0	54	62
2,5	61	6	2,5	85	84	4,3	24	6	3,6	50	2
3,2	50	4	2,9	56	6						
4	26	6	3,2	59	4						
			3,4	45	6						
			3,9	36	6						
			4,5	11	4						

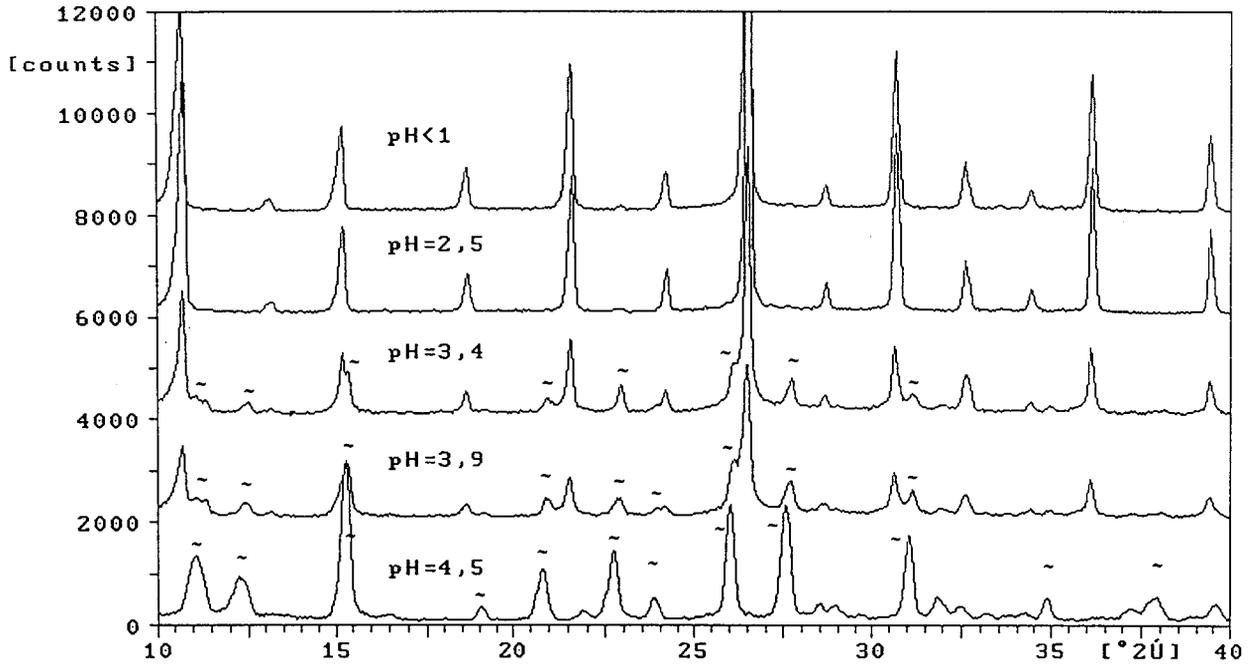
nc : non calciné; c: calciné

Tableau V-5 Surfaces spécifiques des catalyseurs avant et après calcination.

Il existe un sens d'évolution en fonction du pH. Plus le pH est élevé et plus la surface diminue. Cette observation se vérifie pour chaque série de catalyseur sauf dans le cas du phosphomolybdate sans antimoine pour lequel les valeurs sont un peu dispersées. Les catalyseurs calcinés ont en général une surface plus faible que les précurseurs. Pour les pH plus élevés, une teneur croissante d'antimoine suscite une augmentation de la surface avant calcination (11, 24, 50 m^2/g) tandis que pour les pH faibles, la surface diminue (125, 100, 54 m^2/g). Lorsqu'on ajoute de l'antimoine à une structure de Keggin, la surface diminue tandis que lorsqu'on l'ajoute à une structure lacunaire, elle augmente. Ce comportement montre l'effet très important de l'élévation du pH qui modifie la nature du catalyseur et donc son comportement.

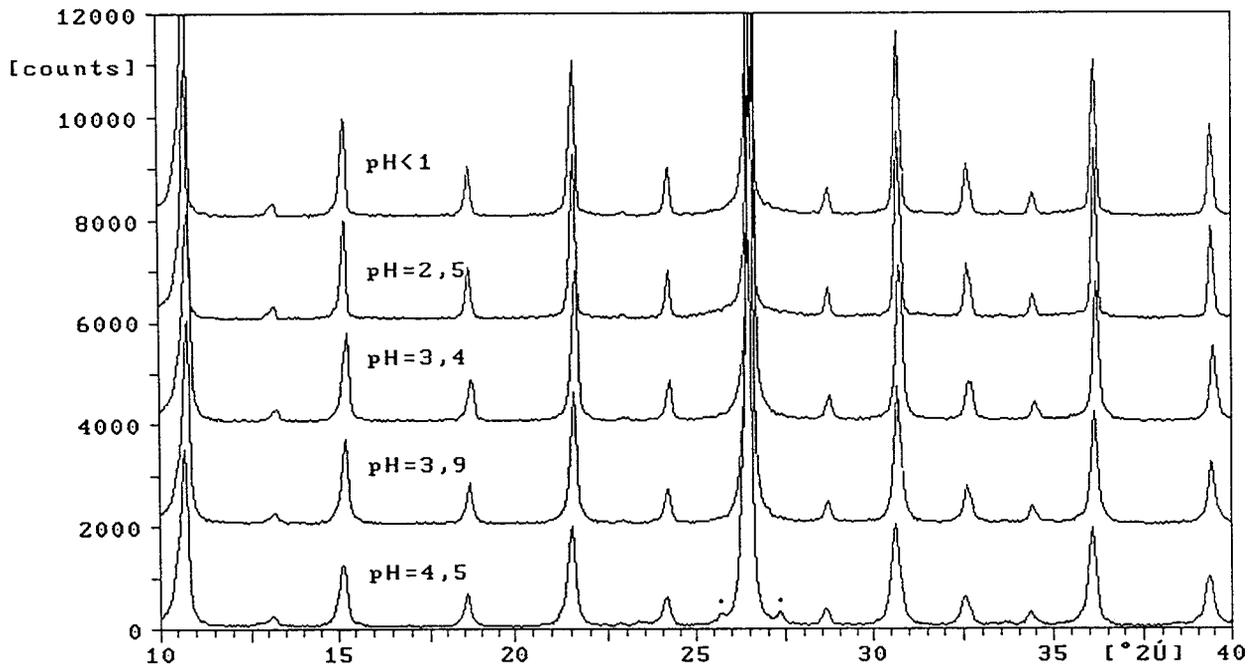
V-C-4 Diffraction des rayons X**V-C-4-1 Effet du pH**

Les diffractogrammes ont été enregistrés pour les catalyseurs Sb_{0,25} synthétisés avec des pH de précipitation différents non calcinés (Figure V-18a) et calcinés (Figure V-18b).



- lacunaire

Figure V-18a Spectres XRD de $Sb_{0.25}$ à différents pH, non calcinés.



· MoO_3

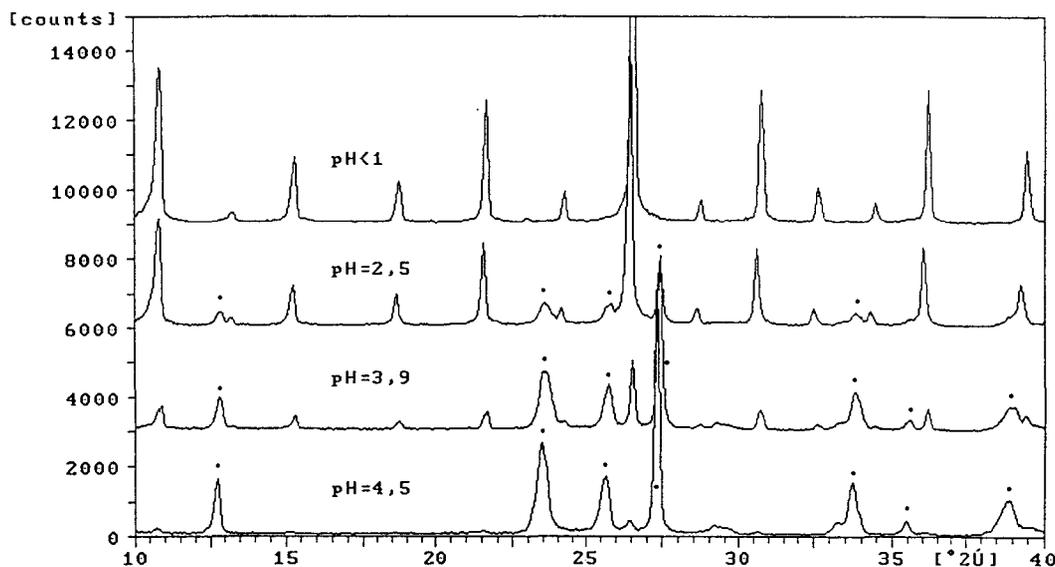
Figure V-18b Spectres XRD de $Sb_{0.25}$ à différents pH, calcinés.

La première série de spectres montre l'évolution de la structure en fonction du pH. A pH acide, on retrouve les raies caractéristiques de la maille cristalline cubique d'un hétéropolymolybdophosphate de type Keggin hydraté décrit dans la littérature (Tableau V-6). Quand le pH augmente, les raies de diffraction disparaissent au profit de nouvelles raies. Des recherches ont été menées sans succès dans les banques de données. Les nouvelles raies qui sont apparues sont propres à la structure X et sont détaillées dans le tableau V-6. La figure V-18b présente les spectres des mêmes échantillons calcinés à 350°C. Ce sont tous des hétéropolyanions de Keggin.

(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , structure cubique (a=11,66 Å)				Structure X		
angle	d	I/I ₀	hkl	angle	d	I/I ₀
10,76	8,211	40,2	110	11,09	7,968	15,5
13,17	6,714	1,9	111	11,39	7,762	19,3
15,23	5,811	18,2	200	12,47	7,093	12,1
18,68	4,745	7,8	211	15,40	5,749	100
21,60	4,109	25,8	220	19,20	4,619	5,3
24,18	3,677	7,9	310	20,975	4,231	16,5
26,53	3,357	100,0	222	22,92	3,876	23,3
28,70	3,108	4,3	321	23,92	3,717	9,8
30,72	2,907	25,5	400	26,14	3,405	41,6
32,63	2,741	6,9	411	27,73	3,213	43,6
34,45	2,601	3,0	420	28,59	3,119	5,7
36,19	2,480	21,1	332	31,21	2,863	25,3
39,46	2,281	12,2	510	31,99	2,795	7,8
				32,69	2,736	6,8
				35,00	2,561	7,5
				38,11	2,359	5,3
				39,61	2,273	5,1

Tableau V-6 Liste des raies de diffraction de (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀ hydraté et de la structure X entre 10 et 40°.

Le pH de précipitation du composé va avoir également un effet sur la stabilité thermique du solide. La figure V-19 illustre l'évolution du comportement de $Sb_{0,25}$ calciné à $450^{\circ}C$ en fonction du pH de précipitation du précurseur. Le composé préparé à pH élevé est moins résistant à la température que celui préparé à pH acide. En effet, on voit apparaître les raies de diffraction de l'oxyde MoO_3 à pH 2,5. Elles s'accroissent à pH 3,9 et sont très intenses à pH 4,5. Un précurseur lacunaire entraîne une plus faible stabilité thermique du composé.



- MoO_3

Figure V-19 Effet du pH sur la stabilité thermique à $450^{\circ}C$ pour $Sb_{0,25}$.

V-C-4-2 Effet de l'antimoine

Conformément aux conclusions faites à partir des spectres Infra-rouge, la figure V-20a montre qu'une teneur croissante d'antimoine favorise la présence de la structure de Keggin aux dépens de la structure X pour une synthèse à pH élevée. Après la calcination (figure V-20b), tous les diffractogrammes sont classiques quelle que soit la quantité d'antimoine.

L'effet de l'antimoine sur le comportement des catalyseurs en température est intéressant car il apporte un nouvel élément. L'antimoine a un effet bénéfique sur la stabilité du solide à $450^{\circ}C$ (figure V-21a) lorsqu'il est synthétisé à $pH < 1$. Cavani avait déjà remarqué ce phénomène ^[7] et l'avait attribué à la présence de l'antimoine comme contrecation. On sait que le cation ammonium renforce la stabilité de l'hétéropolyanion et il apparaît ici que l'antimoine a un effet identique. Lorsque le solide est synthétisé à

pH élevé, cette stabilisation n'existe plus (figure V-21b). En effet, tous les diffractogrammes montrent une certaine décomposition du solide. Cette décomposition n'est pas observée pour une température de calcination de 400°C. Cette série de catalyseurs se décompose donc entre 400 et 450°C. C'est une preuve supplémentaire que l'antimoine ne se trouve pas en position cationique quand la synthèse est faite à pH élevé. On retrouve de nouveau un comportement différent dû à l'élévation de pH.

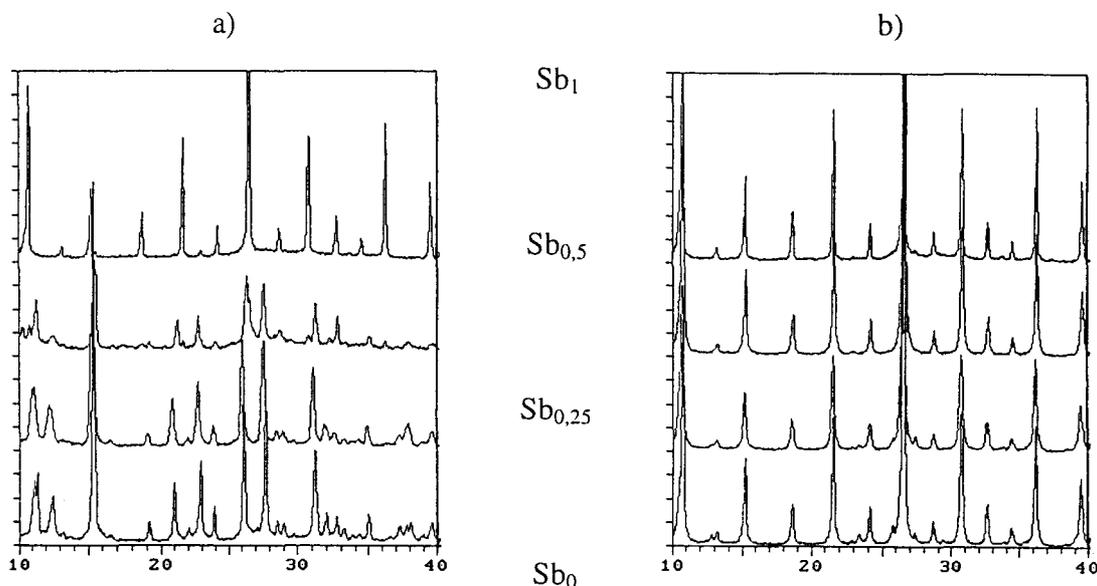


Figure V-20 Effet de la quantité d'antimoine sur les catalyseurs synthétisés à pH élevé avant calcination (a) et après (b).

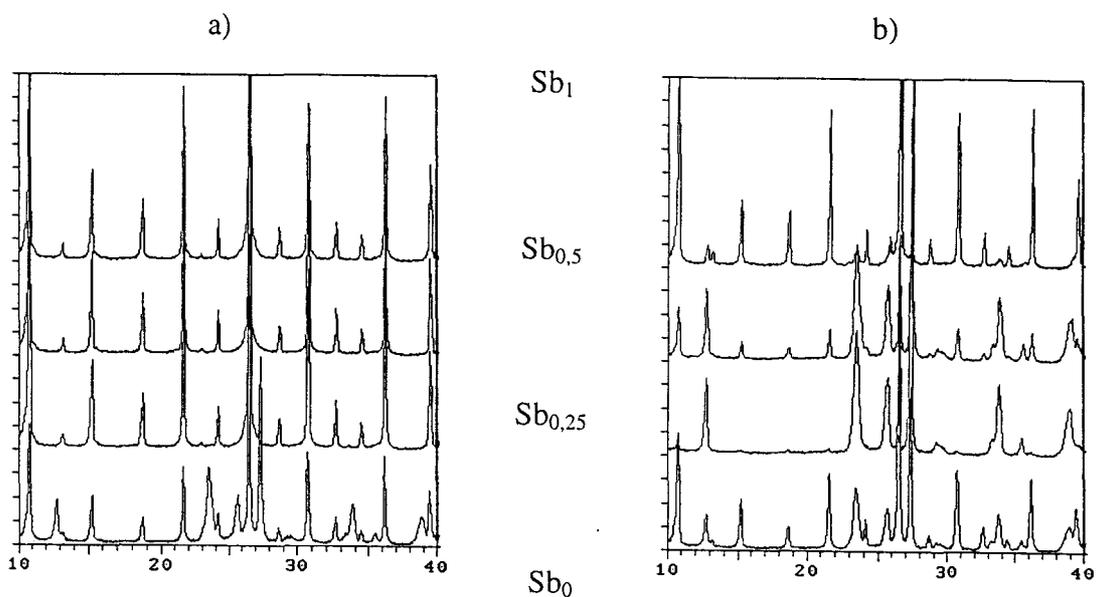


Figure V-21 Effet de la quantité d'antimoine sur la stabilité thermique à 450°C, précurseurs synthétisés à pH < 1 (a) et précurseurs synthétisés à pH 4,5 (b).

V-C-5 Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P

Les mesures en résonance magnétique nucléaire ont été effectuées pour l'analyse du phosphore en prenant comme référence H_3PO_4 à 85%. Les glissements chimiques obtenus pour les catalyseurs contenant 0, 0,25 et 1 atome d'antimoine par unité de Keggin sont donnés dans le tableau V-7 en fonction du pH de synthèse avant et après calcination.

atomes d'antimoine par UK	pH de synthèse	Glissement chimique (ppm)	
		non calciné	calciné
0	<1	-4,5	-7,5
	2,5	-4,5	-6
	4	+4,5 (pic large)	-4,5
0,25	<1	-4,5	-6
	2,5	-4,5	-5,5
	4,5	+3 (pic large)	-4,5
1	<1	-4,5	-5,3
	3,6	-5,4	-6

Tableau V-7 Valeurs des glissements chimiques obtenus par analyse en ^{31}P RMN sur les différents catalyseurs avant et après calcination.

Dans tous les cas, la valeur de glissement chimique est approximative car elle correspond à un pic large qui peut envelopper plusieurs pics. Toutefois, cela permet d'avoir une valeur moyenne relative à l'ensemble des espèces présentes dans le catalyseur. La largeur du pic du catalyseur synthétisé à pH élevé est plus grande par rapport aux autres pics (figure V-22) et traduit la présence de structures défectueuses d'après les spectres en phase solide de la littérature ^[19].

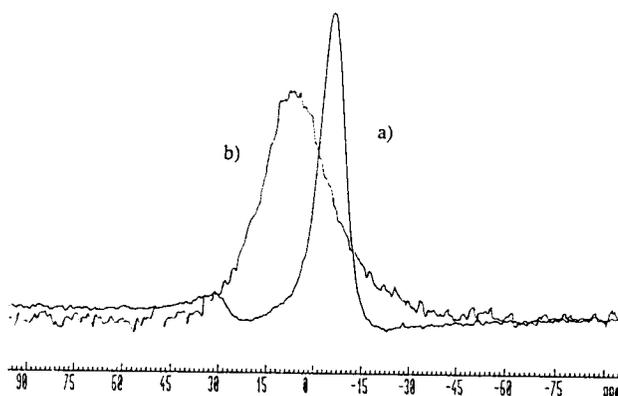


Figure V-22 Spectres ^{31}P RMN des catalyseurs synthétisés à pH < 1 (a) et pH 4 (b) non calcinés.

Les échantillons calcinés ont toujours un glissement chimique plus faible que les non calcinés. Si on regarde les spectres RMN ^[20] de solutions contenant du molybdène et du phosphore (figure V-23), les pics sont très bien définis et les espèces lacunaires ont les glissements chimiques les plus élevés. Toutes les espèces présentes en solution sont définies en fonction du pH. Quand la structure est symétrique et que l'édifice a une meilleure cohésion, le glissement chimique diminue. Nos catalyseurs calcinés sont donc tous proches de la structure de Keggin parfaite tandis que les catalyseurs non calcinés ont des structures plus incertaines surtout pour les catalyseurs synthétisés à pH élevé où la valeur du glissement chimique atteint des valeurs positives de l'ordre de 4,5 ppm.

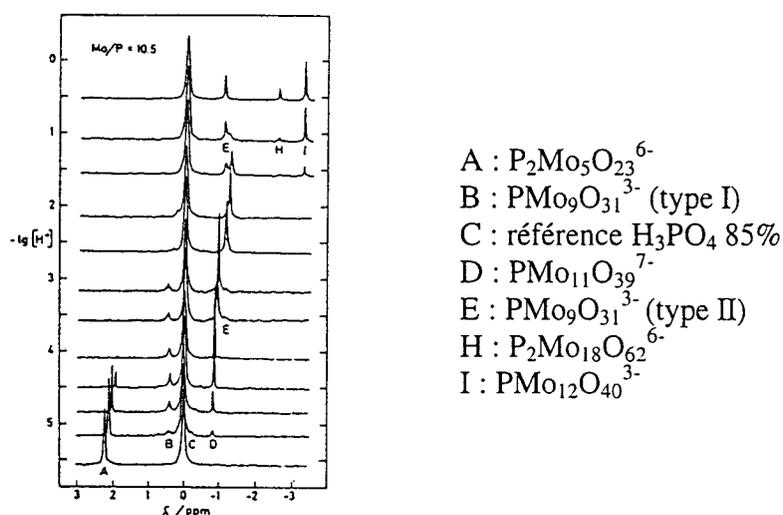


Figure V-23 Spectres ^{31}P RMN de solutions contenant du molybdène et du phosphore, identification des espèces présentes en fonction du pH ^[20].

Finalement, les mesures en RMN ne permettent pas de définir précisément la nature de l'espèce obtenue à pH 4. Nos pics sont trop larges et ne peuvent pas être comparés aux résultats de la littérature. On a simplement confirmé la présence de structures défectueuses lorsque la synthèse est faite à pH élevé et leur disparition avec la calcination.

V-C-6 Analyse par XPS

La technique XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) a été appliquée à nos solides dans l'espoir de quantifier le molybdène réduit par rapport au molybdène oxydé.

- La figure V-24 présente les pics du Mo 3d en fonction de la quantité d'antimoine dans le catalyseur. Quand on augmente la quantité d'antimoine, l'allure du doublet caractéristique du molybdène 3d subit quelques modifications. Le doublet du catalyseur contenant un atome d'antimoine est plus large et trahit ainsi la présence de molybdène réduit. Malheureusement, elle n'est pas quantifiable car les pics ne sont pas séparables. Malgré la couleur verte du solide, la quantité de molybdène réduit est probablement très faible.

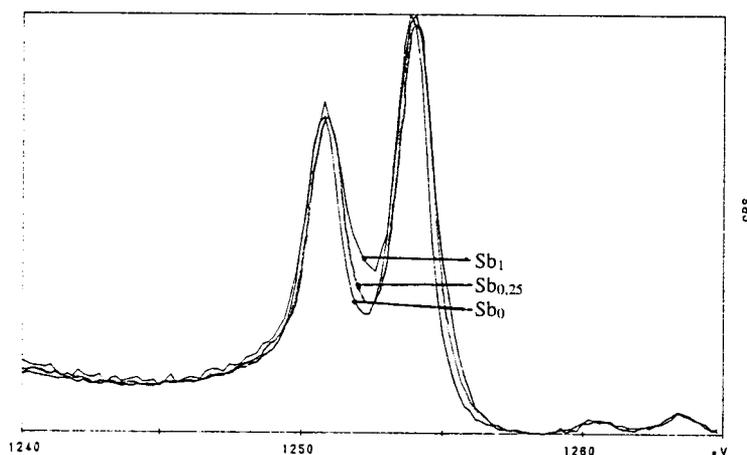


Figure V-24 Evolution du doublet Mo 3d en fonction de la quantité d'antimoine.

- Le degré d'oxydation de l'antimoine a pu être déterminé grâce à l'évaluation de l'énergie de liaison de Sb 3d_{5/2}. Les différentes valeurs obtenues pour chacun des échantillons sont toutes comprises entre 531,1 et 532,2 eV. Maintenant, si on regarde les valeurs données par le Handbook of XPS ^[21], on constate que l'énergie de liaison de Sb 3d_{5/2} dans Sb₂O₅ est comprise entre 530 et 531 eV tandis que celle de Sb₂O₃ se situe en dessous de 530 eV. Les valeurs mesurées pour nos échantillons sont beaucoup plus

proches de celle de Sb_2O_5 et donc l'antimoine est intégralement dans l'état Sb^{5+} . Dubois a utilisé ce même type de technique comparative pour déterminer le degré d'oxydation de l'antimoine [5]. Comme l'antimoine a été introduit sous la forme Sb^{3+} , ce résultat porte à la conclusion que l'antimoine est impliqué totalement dans la réaction d'oxydoréduction avec le molybdène VI. Plus la quantité d'antimoine introduite sera élevée et plus la quantité de molybdène réduit augmentera dès les premières étapes de préparation du catalyseur.

- La troisième information qui a pu être obtenue à partir de ces analyses se déduit de l'allure des pics avant et après calcination. La figure V-25 présente les pics du niveau 1s de l'oxygène pour le catalyseur $\text{Sb}_{0,25}$ synthétisé à pH 4 avant et après calcination. Le pic après calcination s'est nettement déplacé. L'énergie cinétique a augmenté. Le composé est donc moins conducteur avant la calcination. Ceci concorde avec le fait que la bande de transfert de charge du spectre électronique UV est moins large. Le composé avant calcination est moins réceptif aux charges. Il a une moindre affinité électronique. On retrouve le même déplacement des pics pour tous les composés synthétisés à pH élevé tandis que pour ceux synthétisés à pH acide, aucun déplacement des pics n'est observé indiquant ainsi que la calcination n'a pas d'effet particulier dans ce cas. Finalement, on comprend de ces analyses que les espèces lacunaires sont de moins bons porteurs de charges que les structures de type Keggin.

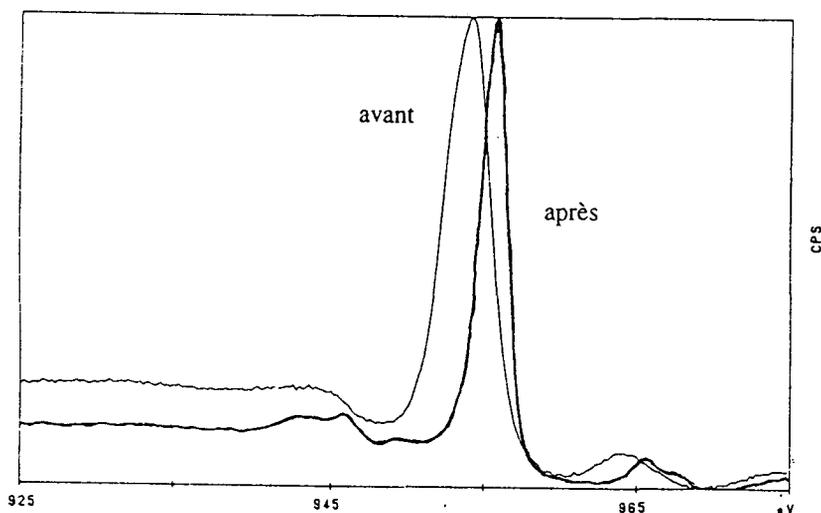


Figure V-25 Effet de la calcination sur le niveau 1s de l'oxygène pour $\text{Sb}_{0,25}\text{PMo}_{12}$ synthétisé à pH 4.

• La dernière information apportée par l’XPS est la composition stoechiométrique superficielle. Elle a pu être évaluée par intégration de chacun des pics et éventuellement simulation lorsque ceux-ci sont trop proches et se recouvrent. Le tableau V-8 donne les compositions de surface de chacun des catalyseurs. Les valeurs ont toutes été ramenées à un atome de phosphore pour simplifier la lecture des résultats.

nombre d'atomes Sb/UK contenus dans le catalyseur (bulk)	pH de synthèse	Composition stoechiométrique superficielle	
		non calciné	calciné
0	<1	$\text{PMo}_{9,4}\text{O}_{26,4}$	$\text{PMo}_{10,6}\text{O}_{32,6}$
	4	$\text{PMo}_{8,3}\text{O}_{24,1}$	$\text{PMo}_{9,3}\text{O}_{27,3}$
0,25	<1	$\text{PMo}_{9,8}\text{O}_{29,8}\text{Sb}_{0,6}$	$\text{PMo}_{10,1}\text{O}_{33,1}\text{Sb}_{0,23}$
	4,5	$\text{PMo}_{9,3}\text{O}_{29,1}\text{Sb}_{0,22}$	$\text{PMo}_{9,7}\text{O}_{28,5}\text{Sb}_{0,33}$
1	<1	$\text{PMo}_{10,2}\text{O}_{40,3}\text{Sb}_{8,5}\text{Cl}_{7,6}$	$\text{PMo}_{7,7}\text{O}_{28,4}\text{Sb}_{1,7}$
	3,6	$\text{PMo}_{12,5}\text{O}_{43,7}\text{Sb}_{5,8} +$ Cl (trace)	$\text{PMo}_{11}\text{O}_{37,4}\text{Sb}_{3,7}$

Tableau V-8 Composition stoechiométrique superficelle des catalyseurs.

La composition dans le coeur est dans tous les cas $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et la quantité d'antimoine est celle indiquée dans la première colonne, calculée à partir des mesures en absorption atomique. Dans la plupart des cas, la structure en surface présente un excès de phosphore. Ceci a déjà été remarqué à plusieurs reprises ^[22-23].

Pour interpréter l'effet de l'antimoine sur la surface du catalyseur, le nombre d'atomes mesuré en surface a été comparé avec le nombre d'atomes contenus dans le bulk (voir figure V-26).

Pour une faible quantité d'antimoine, la répartition se fait bien et on a la même valeur en surface et dans le coeur. Quand la quantité d'antimoine augmente, la concentration en surface augmente et on observe également la présence de chlore avant calcination. Un dépôt de chlorure d'antimoine s'est formé. Lors de la calcination, ce dépôt évolue vers une autre forme et l'élément chlore n'est plus détecté. La concentration en surface de l'antimoine est d'autant plus favorisée que le pH de synthèse est élevé. A pH acide, une partie de l'antimoine sert de contrecation et il est probable

que dans ce cas, il se répartisse mieux. L'évolution de la concentration de l'antimoine en surface peut être rapprochée des spectres UV. Plus la quantité d'antimoine augmente et plus le molybdène est réduit. En effet, la concentration de l'antimoine en surface est plus importante. Par contre, avec un pH élevé on observe généralement des spectres moins réduits alors que la concentration d'antimoine en surface augmente. Il y a moins d'interactions entre le molybdène et l'antimoine quand on se place à pH 4. Le molybdène est moins réductible.

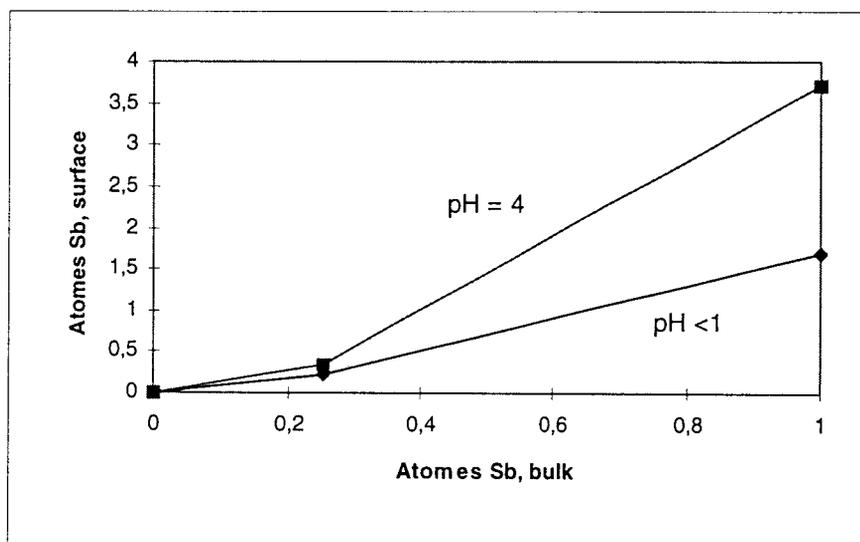


Figure V-26 Comparaison du nombre d'atomes d'antimoine en surface et dans le cœur.

On espérait pouvoir distinguer les structures lacunaires par rapport aux structures de Keggin grâce à la mesure du rapport Mo/P mais ce n'est pas le cas. Entre un catalyseur non calciné synthétisé à pH 0 ou 4 les stoechiométries sont très semblables.

V-D Conclusion

Finalement, les points essentiels à retenir de tout ce chapitre sont les suivants :

- l'augmentation du pH de précipitation conduit à l'obtention d'une structure différente de celle de Keggin. Non calcinée, cette structure a été caractérisée par un spectre IR, un spectre UV et un spectre XRD différents de ceux de la structure de Keggin.

- L'identification de cette structure ou de ce mélange d'espèces pose un problème car la littérature, à notre connaissance, ne présente pas d'exemple semblable. Toutefois, les possibilités ne sont pas infinies. Il peut s'agir de structures lacunaires (rapport Mo/P = 11/1 ou 9/1), du composé $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, ou bien de mélanges d'espèces où le phosphore et le molybdène seraient séparés. Deux considérations importantes doivent être prises en compte :
 - Les structures lacunaires sont théoriquement difficiles à synthétiser et à conserver alors que la méthode de synthèse qui a été employée est très simple.
 - La structure est forcément assez proche de celle de Keggin puisque la calcination à l'état solide la fait évoluer vers un Keggin.
- L'introduction d'antimoine dans la solution de préparation ne perturbe en rien les spectres obtenus si la quantité d'antimoine est faible à l'exception de l'apparition de la bande caractéristique du molybdène réduit sur le spectre électronique UV. Le rôle principal de l'antimoine est de réduire partiellement le molybdène par réaction d'oxydoréduction. Si la quantité d'antimoine est importante, le spectre IR redevient celui d'un Keggin (à partir d'un certain taux de réduction du molybdène, la précipitation d'une structure de Keggin est favorisée car plus insoluble) tandis que le spectre UV reste différent trahissant une moindre affinité électronique et des propriétés oxydantes affaiblies.
- Après calcination à 350°C, tous les spectres sont identiques à ceux de la structure de Keggin. Les différences entre les composés calcinés concernent la surface spécifique (elle est plus basse pour un composé qui a été synthétisé à pH4) et le comportement en température qui traduit une position différente de l'antimoine. A pH acide, l'antimoine se place en position cationique et stabilise le composé en température, à pH4 l'antimoine n'est plus en position cationique et il ne stabilise plus le composé en température. Enfin, les spectres UV montrent un degré de réduction moindre si le composé a eu un précurseur lacunaire, toutes choses étant égales par ailleurs.

CHAPITRE VI :

LES HETEROPOLYMOYBDATES

DOPES A L'ANTIMOINE

résultats catalytiques

CHAPITRE VI : LES HETEROPOLYMOPLYBDATES DOPES A L'ANTIMOINE : RESULTATS CATALYTIQUES

La série de catalyseurs décrite précédemment a été testée dans le réacteur dans différentes conditions opératoires. Celles-ci ont été modifiées de manière à optimiser les résultats catalytiques et en particulier le rendement de la réaction. Les paramètres essentiels qui ont été étudiés sont la température et la pression partielle d'isobutane dans l'alimentation (pour un pourcentage d'oxygène constant). L'interprétation des résultats en fonction de la composition du catalyseur (la quantité d'antimoine) et le pH de précipitation du précurseur est présentée ensuite.

VI-A Effet de la température

Tous les catalyseurs chargés dans le réacteur sont restés au moins 24 heures dans les conditions d'alimentation (26% isobutane, 13% oxygène, 12% eau, 49% hélium) avant qu'on ne procède aux mesures. La température de réaction varie entre 330 et 370°C et les résultats catalytiques de quelques échantillons sont donnés.

pH	T (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
<1	332	3	45	14	10	17	11	24	80
	352	5	44	12	13	15	11	33	94
	360	5	48	15	10	14	11	31	95
	370	6	47	14	11	14	12	32	112
4	324	6	30	9	14	23	22	41	97
	352	8	32	9	13	25	18	68	92
	365	11	33	8	16	28	16	71	101

Tableau VI-1 Performances catalytiques en fonction de la température de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisé à pH <1 et pH 4.

Le tableau VI-1 présente les performances du catalyseur ne contenant pas d'antimoine et donc l'hétéropolymolybdate qui est notre point de référence. Deux pH de précipitation ont été sélectionnés : pH acide et pH 4. Les deux graphes VI-1a et VI-1b illustrent les valeurs qui sont dans le tableau.

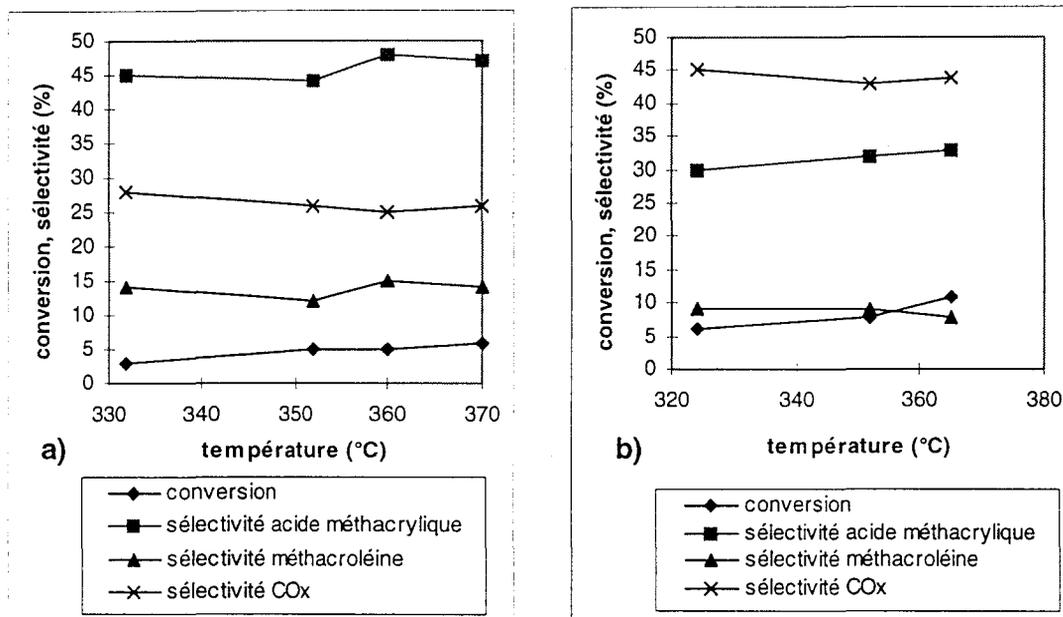


Figure VI-1 Effet de la température sur $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisé pour pH <1 (a) et pour pH 4 (b).

Dans les deux cas, la température a une nette influence sur la conversion de l'isobutane. Pour pH <1, elle passe de 3 à 6% et pour pH 4, elle passe de 5,5% à 11%. Sa valeur double sur un intervalle de température de 40°C. L'augmentation de la conversion avec la température est tout à fait logique. Quand la température augmente, la constante de vitesse de la réaction augmente selon la loi bien connue d'Arrhénius. C'est donc un phénomène purement cinétique.

Les sélectivités, quant à elles, restent pratiquement constantes.

Le tableau VI-2 présente le même type de résultats pour le catalyseur contenant, cette fois, une certaine quantité d'antimoine, à savoir 0,25 atomes par unité de Keggin. Les données ont été sélectionnées de la même manière pour pH <1 et pH 4,5.

pH	T (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
<1	324	0,4	37	34	5	18	0	6	23
	351	1	31	26	5	22	13	5	108
	365	2	29	24	6	24	14	13	90
4,5	323	5	54	11	7	15	11	25	102
	351	9	50	7	10	18	13	53	100
	366	11	49	9	12	17	12	61	107

Tableau VI-2 Performances catalytiques en fonction de la température de Sb_{0,25} synthétisé à pH <1 et pH 4,5.

Les valeurs sont illustrées sur la figure VI-2.

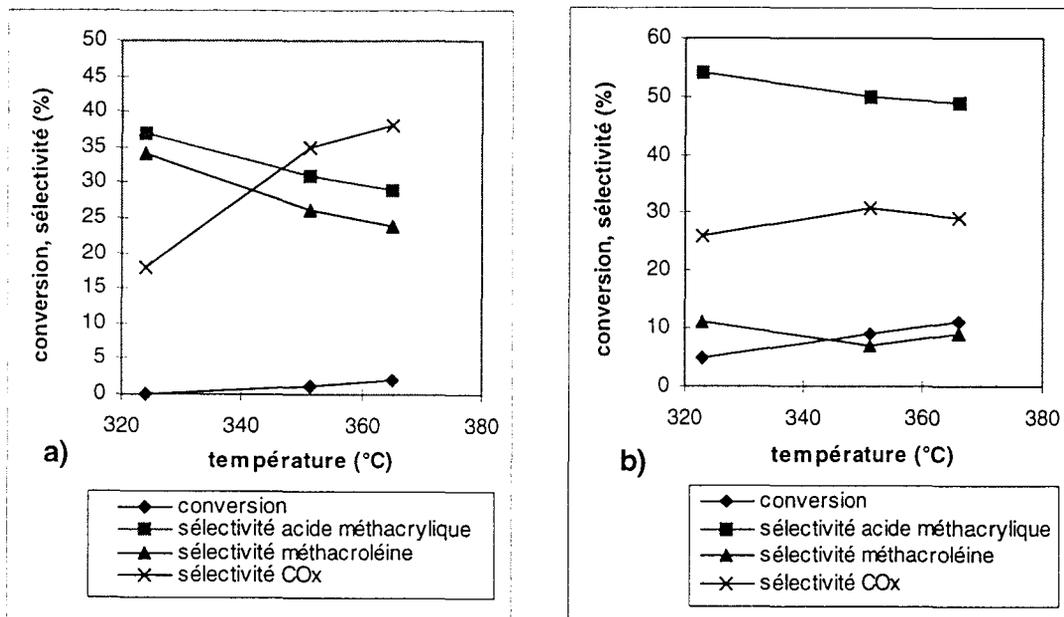


Figure VI-2 Effet de la température sur Sb_{0,25} synthétisé à pH <1 (a) et à pH 4 (b).

L'évolution est identique à celle décrite précédemment. La conversion double de valeur lorsque la température passe de 325 à 365°C. A pH 4,5, la conversion passe de 5 à 11% et à pH <1, de 0 à 2%. Les constantes de vitesse augmentent avec la température.

A pH élevé, les sélectivités sont de nouveau pratiquement constantes. L'introduction de l'antimoine dans ce cas n'a pas modifié le comportement du catalyseur vis-à-vis de la température.

Par contre, à pH acide, l'augmentation de la température se traduit par une augmentation nette de la sélectivité en produits de combustion aux dépens de celle en produits d'oxydation partielle. L'introduction de l'antimoine dans le catalyseur préparé à pH acide modifie son comportement de manière défavorable. Les énergies d'activation des réactions de combustion qui portent aux oxydes de carbone sont abaissées par le catalyseur.

Finalement, la température favorise le rendement de la réaction par phénomène cinétique mais elle doit être maintenue dans certaines limites afin d'éviter les réactions de combustion. Une température trop élevée favorise ces réactions et donc la sélectivité en oxydes de carbone par rapport aux autres sélectivités. De plus, la température peut amener la décomposition du catalyseur. Les hétéropolyanions sont, en effet, peu stables thermiquement.

Ces courbes en fonction de la température ont été tracées pour tous les catalyseurs préparés car elles permettent de comparer rapidement leur prestations catalytiques avec une marge d'erreur plus faible que si on comparait un seul point. Les résultats et graphes correspondants aux autres catalyseurs en fonction de la température ne sont pas présentés dans ce paragraphe car ils représenteraient une énumération longue et fastidieuse qui n'apporterait pas d'informations supplémentaires. Pour les intermédiaires de pH des catalyseurs Sb_0 et $Sb_{0,25}$, on obtient des courbes en fonction de la température intermédiaires et ces résultats seront commentés dans le paragraphe consacré à l'influence du pH. Pour les valeurs d'antimoine supérieures (0,5 et 1), les résultats des catalyseurs à pH faible montrent des conversions si faibles que l'évolution des sélectivités devient peu significative et les résultats des catalyseurs à pH 4 seront commentés dans le paragraphe consacré à l'influence de la quantité d'antimoine mais n'apportent pas, de toutes façons, d'informations sur l'effet de la température.

La conclusion importante de ce paragraphe est qu'une petite quantité d'antimoine peut modifier de manière importante le comportement d'un catalyseur et que ces modifications dépendent du pH auquel a été précipité ce catalyseur. Le catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5 permet un rendement de 6% en acide méthacrylique et

méthacroléine à 365°C dans les conditions standards. Ce résultat est le meilleur qui ait été obtenu jusqu'ici sur notre réacteur au laboratoire et nous reviendrons largement dans la suite sur ce résultat.

VI-B Effet d'un prétraitement du catalyseur

VI-B-1 Etude du catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5

L'influence de la pression partielle d'isobutane dans l'alimentation a été étudiée pour des valeurs de 1% d'isobutane et de 26% d'isobutane. Il a été remarqué que les valeurs obtenues à 1% sont différentes si elles sont mesurées directement ou après un traitement préalable du catalyseur dans les conditions standards. Le meilleur catalyseur résultant des tests en fonction de la température a été sélectionné pour analyser l'effet d'un prétraitement.

% iC ₄	T (°C)	Conv. (%)	Sélectivités (%)					Conv. O ₂	Bilan
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
1%	350	67	6	1	12	35	41	11	109
direct									
1er traitement									
26%	351	9	50	7	10	18	13	53	110
1%	350	51	14	1	24	25	30	12	108
2ème traitement									
26%	365	11	49	9	12	17	12	61	107
1%	350	37	24	2	22	17	17	6	95
3ème traitement									
26%	385	9	38	10	11	23	18	63	100
1%	350	21	40	3	23	12	16	5	99
4ème traitement									
26%	400	6	34	15	13	19	18	41	92
1%	350	13	38	4	22	17	10	8	95

Tableau VI-3 Effet d'un traitement préalable du catalyseur $Sb_{0,25}$.

Le tableau VI-3 présente les valeurs obtenues pour le catalyseur $Sb_{0,25}$ (synthétisé à pH 4,5) ayant subi un traitement dans le réacteur à 26% d'isobutane (rapport $iBu/O_2 = 2$) à diverses températures : 350, 365, 385 et 400°C pendant environ cinquante heures avant de travailler dans des conditions moins réductrices, c'est-à-dire 1% d'isobutane (rapport $iBu/O_2 = 0,08$).

Si on compare les valeurs avant et après traitement (c'est-à-dire 1% direct et 1% après chaque traitement), on s'aperçoit que ce prétraitement est intéressant. Il augmente largement la sélectivité en acide méthacrylique aux dépens de la sélectivité en produit de combustion. Les sélectivités en méthacroléine et en acide acétique augmentent également mais dans une mesure moindre. Quant à la conversion, elle diminue assez fortement.

La figure VI-3 présente les conversions et les sélectivités relevées dans les conditions opératoires suivantes:

- alimentation : 1% d'isobutane, 12% eau, 13% oxygène, 74% d'hélium
- $T = 350^\circ C$, $t = 3.6s$
- valeurs stabilisées après traitement en température à 26% d'isobutane
- l'abscisse représente la température de prétraitement qui a été imposée

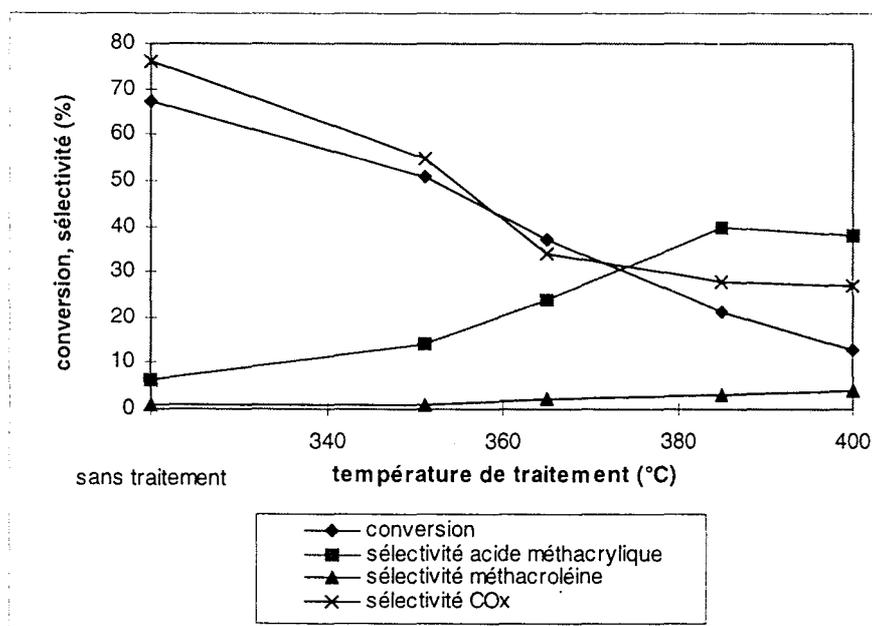


Figure VI-3 Performances catalytiques en fonction de la température de prétraitement.

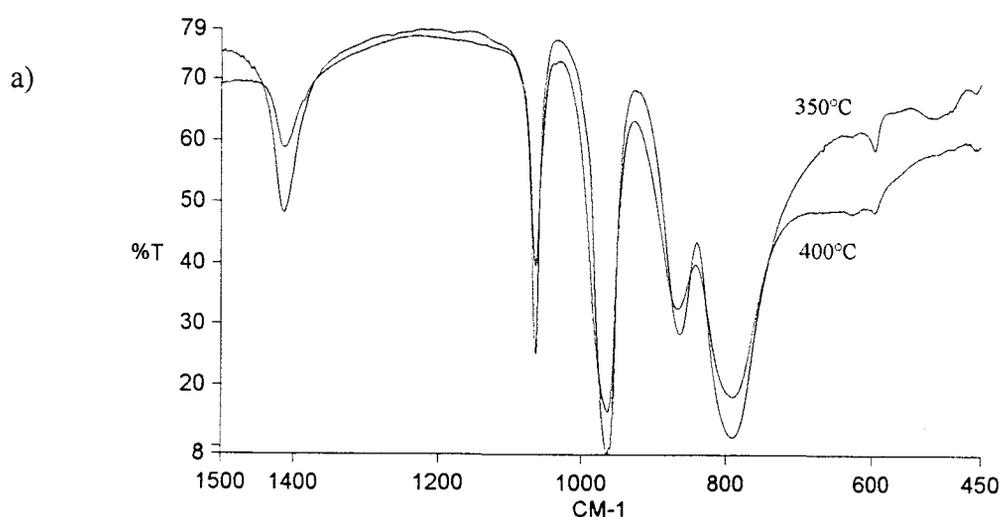
En terme de rendement, on peut trouver un compromis entre la conversion et la sélectivité de manière à atteindre un maximum pour une température donnée (tableau VI-4).

Température du traitement (°C)	sans	350	365	385	400
Rendement (%) AMA+MACO	5	8	10	9	5

Tableau VI-4 Rendement en acide méthacrylique et méthacroléine en fonction de la température de prétraitement.

Le maximum est obtenu pour la température de 365°C. Cela correspond à une conversion en isobutane de 37% et une sélectivité AMA+MACO de 26%. Il y a une nette augmentation par rapport au résultat sans aucun traitement préalable.

Il est possible que le fait de porter le catalyseur dans un environnement fortement réducteur lui fasse subir des transformations irréversibles qui lui confère de bonnes propriétés dans des conditions plus douces. La température optimale est 365°C. Avant cette température, le traitement n'est pas assez efficace, après il est trop agressif. De plus, des problèmes de décomposition du catalyseur viennent se greffer. La figure VI-4 présente les spectres XRD et les spectres IR après réaction des catalyseurs ayant subi un traitement à 350°C et à 400°C. Il est clair que le catalyseur qui a travaillé à une température de 400°C est partiellement décomposé. Les raies de diffraction de l'oxyde de molybdène, produit de décomposition, sont mises en évidence. Cette décomposition explique la chute du rendement lorsque la température de prétraitement devient trop élevée.



b)

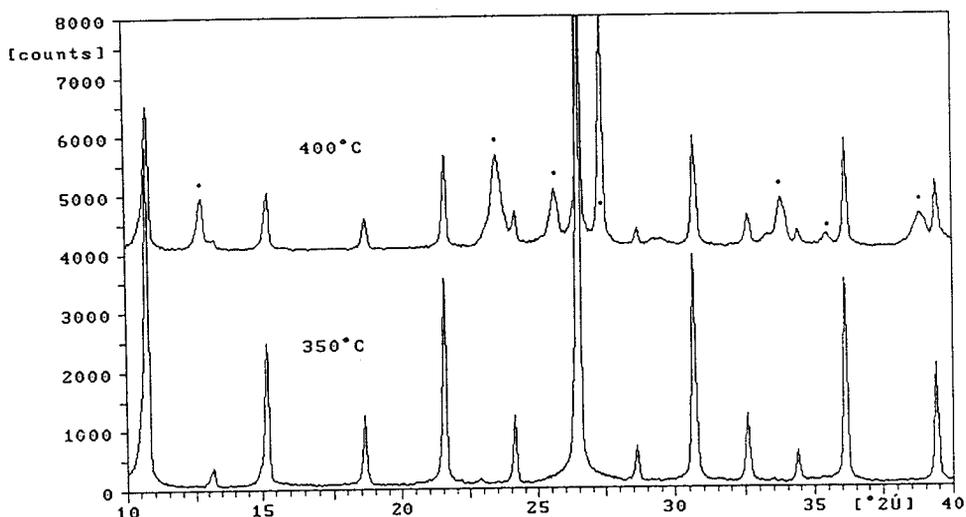
• MoO₃

Figure VI-4 Spectres IR (a) et spectres XRD (b) après réaction des catalyseurs ayant subi un traitement à 350°C et à 400°C.

L'autre considération à faire concerne le degré de réduction de l'hétéropolyanion. Pendant la réaction, le catalyseur est en équilibre avec la phase gaz dans laquelle est présent l'isobutane, agent réducteur. Le degré de réduction du molybdène dans le catalyseur est donc plus élevé après la réaction. La bande à 700 nm du spectre électronique UV est proportionnelle à la quantité de molybdène réduit et cette bande est effectivement plus intense après réaction qu'avant (figure VI-5). Lorsque le catalyseur est déchargé après avoir travaillé seulement à 1% d'isobutane, il n'est pas beaucoup plus réduit. En effet, les conditions ne sont pas très réductrices : rapport $iBu/O_2 = 0,08$. Et de manière logique, quand l'alimentation contient 26% d'isobutane (rapport $iBu/O_2 = 2$) le molybdène est beaucoup plus réduit et la bande à 700 nm devient plus intense.

Après un traitement dans ces conditions, le retour à 1% d'isobutane ne conduit pas au degré de réduction initial correspondant à un catalyseur n'ayant pas subi de traitement. Quelle que soit la température imposée, le degré de réduction est décidément plus élevé. Ceci signifie que le traitement à 26% d'isobutane modifie le degré de réduction du catalyseur d'une manière non réversible et qu'un retour dans des conditions douces ne conduit pas au degré de réduction initial. Le catalyseur modifié a des propriétés oxydantes différentes et réagit de manière différente dans le réacteur. Les performances catalytiques sont améliorées.

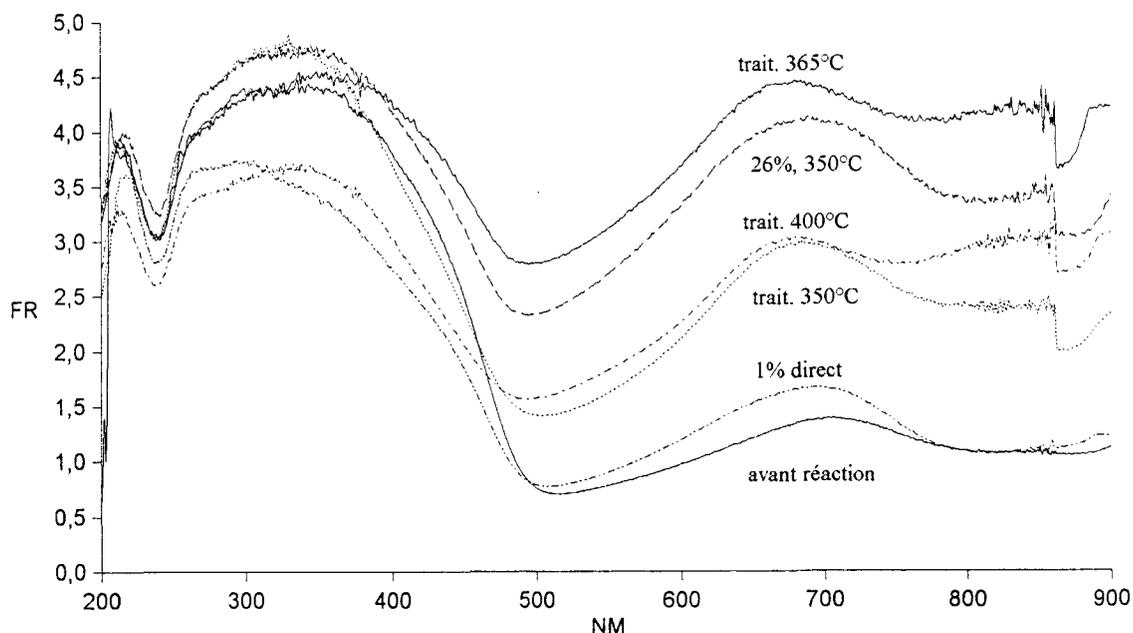


Figure VI-5 Spectres électroniques UV du catalyseur $Sb_{0,25}$ avant réaction et après réaction traité de manière différente : 1% direct, 26% et 350°C, (26%, 350°C) puis (1%, 350°C), (26%, 365°C) puis (1%, 350°C), (26%, 400°C) puis (1%, 350°C).

Finalement, une hypothèse sur l'effet de ce traitement est la suivante : la stabilisation du catalyseur dans des conditions réductrices (rapport $iBu/O_2 = 2$) modifie favorablement les propriétés oxydantes du catalyseur et cette modification n'est pas complètement réversible (tout du moins dans l'espace de temps qui est utilisé) si bien que les prestations catalytiques pour un rapport $iBu/O_2 = 0,08$ sont nettement améliorées. Le rôle de la température de traitement est important puisque c'est un paramètre dont dépend clairement le rendement final (tableau VI-4). Il est possible que la température de 365°C soit la température idéale pour fixer le degré de réduction obtenu après le traitement. La température pourrait donc permettre cette non réversibilité. En effet, la figure VI-5 montre que le degré de réduction du catalyseur traité à 365°C est très proche de celui à 26% d'isobutane tandis que pour les deux autres températures 350 et 400°C, le degré de réduction diminue quand on retourne à des conditions douces. La température optimale est 365°C.

VI-B-2 Résultats des autres catalyseurs

D'autres catalyseurs ont été testés dans les mêmes conditions et les résultats sont donnés dans les tableaux VI-5 et VI-6. Les performances catalytiques à 1% d'isobutane sont données avant et après traitement à 26% d'isobutane, 365°C.

Catalyseur		Conv. (%)	Sélectivités (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
Sb ₀ pH=4	1% direct	15	0	1	0	40	57	13	96
	1% traité	4	24	20	18	17	14	8	94
Sb ₀ pH=3,2	1% direct	12	8	5	7	34	40	8	101
	1% traité	13	32	6	16	14	30	4	96
Sb ₀ pH<1	1% direct	11	2	3	8	37	36	13	97
	1% traité	9	23	8	27	14	19	32	86

Tableau VI-5 Performances à 1% d'iC4 avant et après traitement du catalyseur Sb₀.

Catalyseur		Conv. (%)	Sélectivités (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
Sb _{0,25} pH4,5	1% direct	67	6	1	12	35	41	11	109
	1% traité	37	24	2	22	17	17	6	95
Sb _{0,25} pH=3,9	1% direct	71	2	1	11	38	40	32	86
	1% traité	33	12	2	28	24	27	29	83
Sb _{0,25} pH=3,2	1% direct	41	3	1	16	52	24	27	89
	1% traité	14	23	7	21	23	21	13	94
Sb _{0,25} pH<1	1% direct	53	2	1	15	20	57	20	102
	1% traité	9	66	7	12	12	9	7	97

Tableau VI-6 Performances à 1% d'iC4 avant et après traitement du catalyseur Sb_{0,25}.

Les résultats obtenus vont tous dans le même sens, à savoir que le traitement diminue la conversion et augmente les sélectivités. Le meilleur catalyseur est celui qui contient 0,25 atomes d'antimoine par unité de Keggin et qui a été synthétisé à pH 4,5.

VI-B-3 Conclusion

Le principe du prétraitement du catalyseur est intéressant car il modifie significativement les résultats catalytiques, très probablement en agissant sur le degré de réduction du molybdène comme il a été montré précédemment. Porté dans des conditions réductrices, le molybdène se stabilise dans un état d'oxydation qu'il conserve dans des conditions plus douces, améliorant ainsi les performances. Ce résultat est positif.

Toutefois, il est nécessaire de dire que les résultats présentés dans ce paragraphe sont difficilement reproductibles car les quantités de produits mises en jeu avec une alimentation de 1% d'isobutane sont très faibles. Les marges d'erreurs augmentent et il est difficile de retrouver systématiquement les mêmes valeurs pour un même catalyseur.

De plus, d'un point de vue industriel, une alimentation contenant une faible quantité d'isobutane exclue le recyclage du réactif qui n'a pas réagi. Pour être valide, cette méthode devrait porter donc à des conversions vraiment très élevées alors que nous n'arrivons qu'à des conversions moyennes.

C'est pourquoi, tous les résultats catalytiques dans la suite du rapport seront mesurés dans les conditions définies comme standards, avec une alimentation contenant 26% d'isobutane.

VI-C Effet du pH de synthèse

VI-C-1 Performances catalytiques en fonction du pH

L'influence du pH de précipitation du précurseur sur les résultats catalytiques a été étudiée. Les tableaux VI-7 et VI-8 résument les performances des catalyseurs avec 0 et 0,25 atomes d'antimoine. Les conditions opératoires sont celles standards et la température est 350 ou 365°C. Les graphes des figures VI-6 et VI-7 illustrent les données obtenues.

pH	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
4	352	8	32	9	13	25	18	68	92
	365	11	33	8	16	28	16	71	101
3,2	353	5	31	12	13	27	16	36	101
	366	9	25	8	36	16	13	50	106
2,5	353	6	28	10	11	27	23	46	98
	363	6	19	4	12	30	34	42	108
<1	352	5	44	12	13	15	11	33	94
	365	6	48	15	10	14	11	31	103

Tableau VI-7 Performances catalytiques de Sb₀ pour différents pH de précipitation.

pH	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
			AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
4,5	351	9	50	7	10	18	13	53	102
	366	11	49	9	12	17	12	61	107
3,9	351	10	45	7	10	19	17	75	95
	365	11	48	6	14	17	14	92	94
3,2	354	8	46	11	9	18	14	50	98
	365	9	49	8	12	17	12	60	97
2,5	347	2	44	27	4	15	9	13	90
	366	4	45	21	6	16	10	22	96
<1	351	1	31	26	5	22	13	5	108
	365	2	29	24	6	24	14	13	89

Tableau VI-8 Performances catalytiques de Sb_{0,25} pour différents pH de précipitation.

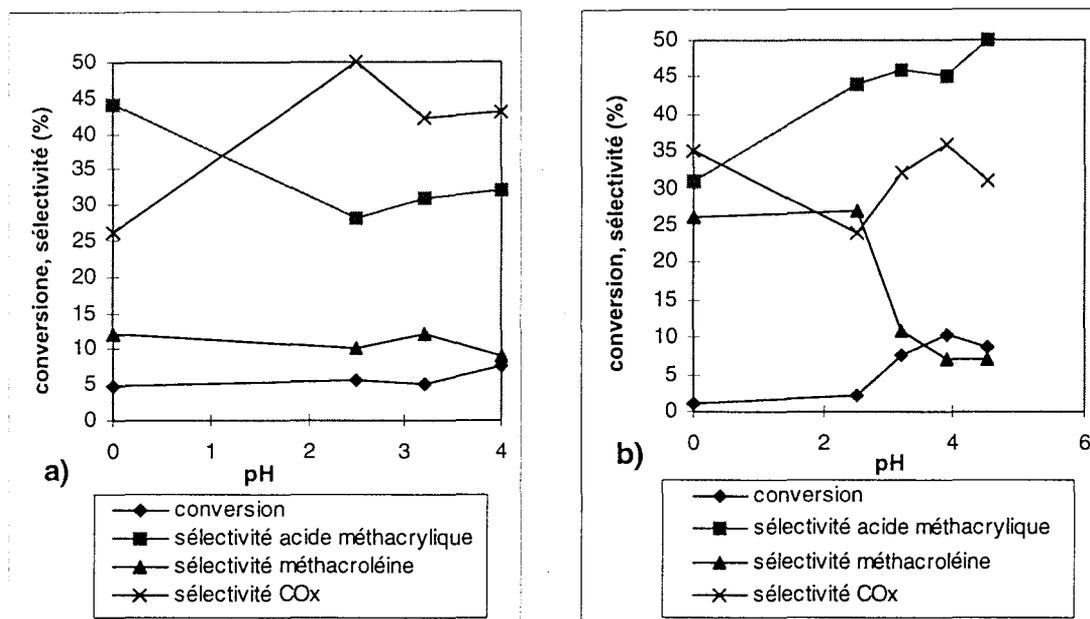


Figure VI-6 Effet du pH de précipitation pour les catalyseurs Sb₀ (a) et Sb_{0,25} (b) sur les performances catalytiques à 350°C.

Dans le cas du catalyseur sans antimoine, la conversion augmente avec le pH. A 350°C, elle passe de 5 à 8 % quand le pH augmente jusque 4. La valeur maximale est obtenue pour une température de 365°C, toujours dans le cas où pH = 4, et est égale à 11%. La sélectivité en acide méthacrylique, par contre, diminue. Elle perd une dizaine de points sur le même intervalle de pH. La sélectivité en méthacroléine suit le même chemin et passe de 12% pour un pH acide à 9% pour un pH élevé. Globalement, en terme de rendement, les catalyseurs dont le précurseur a été synthétisé à pH 4 ont de meilleurs résultats catalytiques. Ils sont beaucoup plus actifs et leur pouvoir sélectif ne diminue pas trop.

Lorsque l'antimoine est présent, on observe le même type d'évolution pour la conversion. Elle passe de 1% à 9%. C'est une augmentation importante. La sélectivité en acide méthacrylique ne diminue plus comme précédemment mais au contraire elle augmente. Elle passe de 31 à 45%. Par contre, la sélectivité en méthacroléine chute clairement de 26% à 7%. Globalement, le rendement est nettement amélioré lorsque le précurseur a été synthétisé à pH4.

Les résultats les plus élevés sont obtenus à 365°C et sont illustrés sur la figure VI-7.

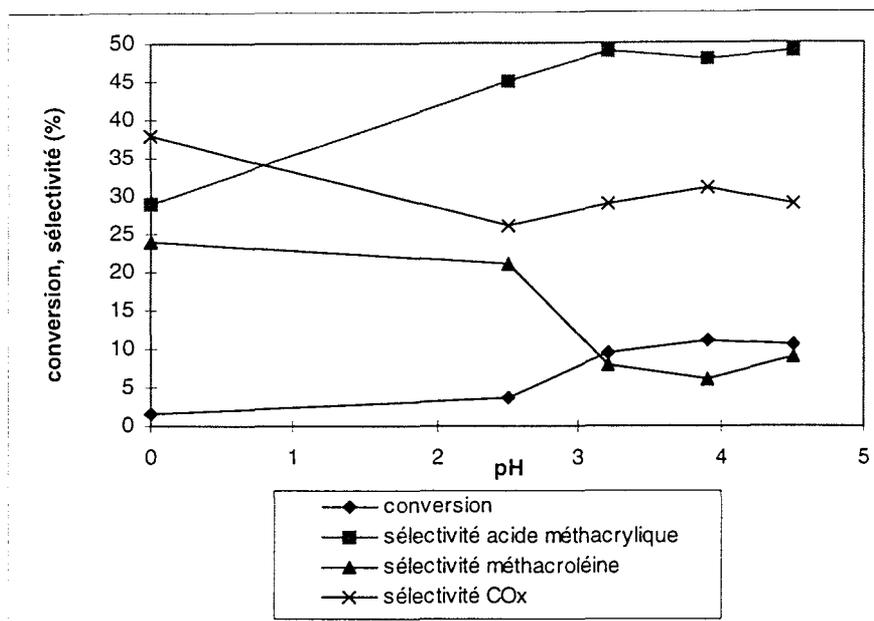


Figure VI-7 Effet du pH de précipitation du précurseur pour $Sb_{0,25}$ sur les performances catalytiques à $365^{\circ}C$.

La courbe régulière donne une bonne crédibilité au phénomène et finalement le meilleur résultat catalytique est 10% de conversion avec 55% de sélectivité acide méthacrylique et méthacroléine. C'est un résultat qui se place au niveau de certains brevets japonais. Nous avons donc voulu essayer de comprendre en quoi la préparation d'un lacunaire à la place d'une structure de Keggin combiné avec la présence de l'antimoine pouvaient modifier à ce point les propriétés catalytiques de l'hétéropolyanion.

VI-C-2 Interprétation des résultats

Pour établir une corrélation entre les prestations catalytiques et les propriétés physico-chimiques des catalyseurs, il est nécessaire d'analyser les caractéristiques des échantillons après réaction, car ceux-ci sont beaucoup plus représentatifs de l'état du catalyseur dans l'environnement réactionnel.

Les spectres IR et les diffractogrammes à rayons X après réaction sont identiques à ceux obtenus pour les catalyseurs calcinés, c'est-à-dire avant réaction. Ceci signifie que les catalyseurs n'ont pas subi pendant la réaction d'évolutions structurales significatives. Par contre, il existe des différences relatives au degré d'oxydation du molybdène qui sont mises en évidence par la comparaison des spectres électroniques en réflectance diffuse (figure VI-8 et VI-9).

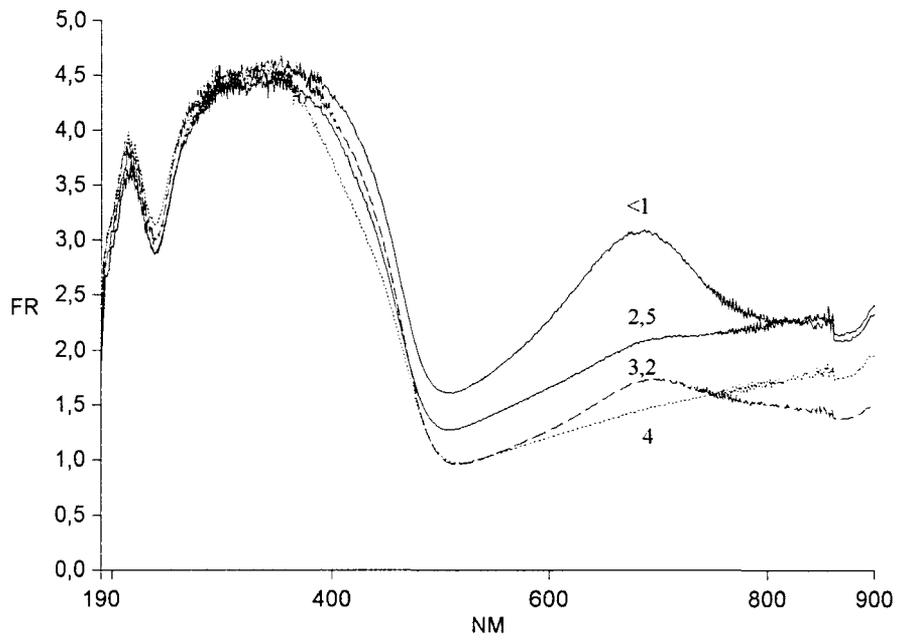


Figure VI-8 Spectres UV après réaction du catalyseur Sb_0 synthétisé à divers pH.

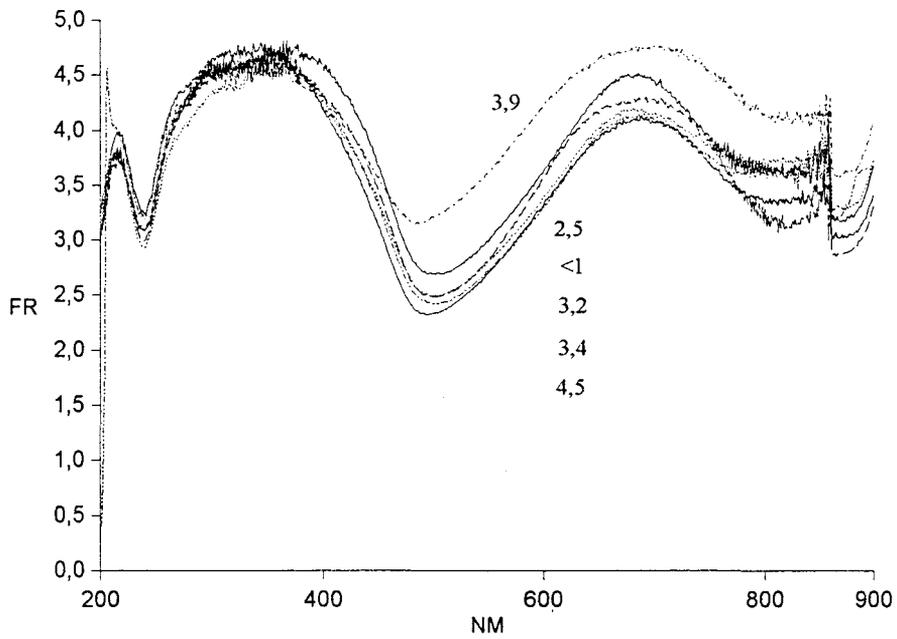


Figure VI-9 Spectres UV après réaction du catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à divers pH.

Les catalyseurs les plus actifs, c'est-à-dire ceux synthétisés à pH élevé sont ceux qui sont le moins réduits. Ce sont donc ceux qui possèdent le plus de sites oxydés Mo^{6+} responsables de l'activation de la molécule d'isobutane. De la même façon que le tungstène (chapitre IV) qui modifiait le potentiel redox de l'hétéropolyanion, il est possible que l'augmentation du pH de la solution de préparation fasse évoluer le potentiel redox en solution et avoir ainsi une influence sur les propriétés oxydantes du catalyseur placé dans l'environnement réactionnel.

Dans la littérature, on peut lire que le potentiel relatif au couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ dans un hétéropolycomposé est fonction de la composition cationique et du type de polyanion. Il varie entre 0,4 et 0,7V ^[1]. Une variation de pH fait varier la nature des espèces en présence comme il a été vu précédemment et comme il est confirmé sur la figure VI-10 ^[2].

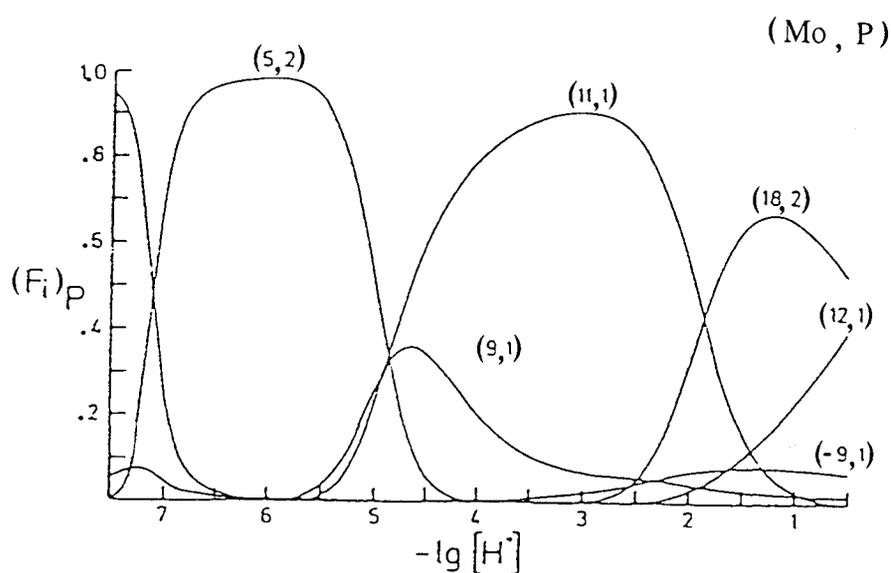


Figure VI-10 Nature des espèces phosphate-molybdate en solution en fonction du pH.

La nature du mélange change et avec lui le potentiel redox. Des mesures en voltamétrie cyclique ont été effectuées et ont montrées que le potentiel standard du couple $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ diminue quand le pH augmente. Ceci explique pourquoi l'intensité de la bande caractéristique du Mo^{5+} est minimale quand le précurseur a été synthétisé à pH 4. Il semble que les propriétés mesurées en solution sont conservées dans une certaine mesure pendant le séchage, la calcination et la réaction catalytique. Avec ou sans antimoine, l'augmentation du pH favorise la présence de sites oxydés Mo^{6+} et favorise ainsi la conversion.

La surface spécifique des catalyseurs après réaction peut également constituer un élément d'explication pour l'interprétation de l'augmentation de la conversion avec l'élévation du pH de synthèse. Les surfaces spécifiques mesurées sont données dans le tableau VI-8.

Sb ₀		Sb _{0,25}		Sb _{0,5}		Sb ₁	
pH	m ² /g	pH	m ² /g	pH	m ² /g	pH	m ² /g
0	4	0,5	2	4,3	6	3,6	4
3,2	2	2,5	2				
4	4	3,2	6				
		3,4	12				
		3,9	10				
		4,5	8				

Tableau VI-8 Surfaces spécifiques des catalyseurs après réaction.

On observe que les catalyseurs contenant 0,25 atomes d'antimoine synthétisés à pH élevé ont une surface spécifique légèrement supérieure et ils font partie des catalyseurs qui montrent une bonne activité catalytique. Toutefois, le Sb₀ à pH 4 a également une bonne activité catalytique (le double de celui préparé à pH0) mais la surface spécifique est équivalente.

La surface spécifique n'est pas le paramètre qui nous apporte le plus d'informations. Les valeurs sont trop aléatoires.

Pour les sélectivités, la présence de l'antimoine joue certainement un rôle important puisque la sélectivité en acide méthacrylique évolue de manière différente avec la quantité d'antimoine. Sans antimoine, elle diminue quand le pH augmente au profit des produits de combustion. Avec antimoine, elle augmente aux dépens des produits de combustion mais aussi de la méthacroléine. Le mécanisme de la réaction est différent. Il est possible que les constantes de vitesse qui font intervenir les différentes réactions soient modifiées parce que l'énergie d'activation est modifiée lorsque l'antimoine est présent.

Si la présence de l'antimoine contribue à abaisser la barrière énergétique de la réaction qui conduit à l'acide méthacrylique, les résultats obtenus s'expliquent. Les sélectivités évoluent avec le pH car la position de l'antimoine change avec le pH. A pH acide, l'antimoine se trouve comme contrecation et détériore les résultats alors que lorsqu'il n'est plus comme contrecation, les résultats sont optimisés. Le schéma réactionnel proposé à la fois par Cavani et Vanhove^[3-4] est le suivant :

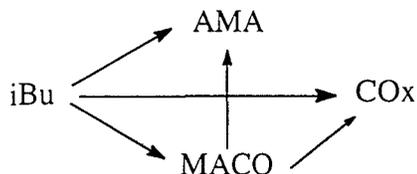


Figure VI-11 Schéma réactionnel proposé pour la réaction d'oxydation de l'isobutane.

Si la vitesse de la réaction de la méthacroléine à l'acide méthacrylique est supérieure à celle qui conduit de la méthacroléine aux oxydes de carbone, on aurait effectivement une évolution des sélectivités équivalente à celle que nous avons observée.

VI-C-3 Conclusion

Finalement, le pH de précipitation du précurseur a un effet considérable sur les prestations catalytiques. La formation d'une structure lacunaire avant la calcination est un élément fondamental pour pratiquement doubler la conversion en isobutane. Le meilleur résultat a été obtenu avec le catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5 et porté à 365°C dans le réacteur avec une alimentation standard. La conversion est de 10% et la sélectivité AMA + MACO est de 55%. L'effet du pH peut être interprété par l'obtention d'un mélange d'espèces qui, après calcination, donnent naissance à une structure de Keggin modifiée de manière optimale. Le paramètre affecté par ces modifications est principalement le pouvoir oxydant du catalyseur comme l'indique les spectres électroniques UV. La présence de sites Mo^{6+} favorise une bonne conversion car ils favorisent l'activation de la molécule d'isobutane.

L'antimoine joue un rôle essentiel également mais semble affecter plutôt les sélectivités. Cette conclusion ressort de la comparaison des résultats entre le catalyseur

contenant de l'antimoine et l'hétéropolymolybdate de référence. Dans tous les cas, son rôle favorable n'est réel que lorsqu'il n'est pas placé comme contrecation à la place de l'ammonium et donc lorsque la préparation a été effectuée à pH élevé.

VI-D Effet de la quantité d'antimoine

VI-D-1 Résultats catalytiques

Les tableaux suivants (Tableau VI-9 et VI-10) présentent les performances catalytiques des catalyseurs contenant 0, 0,25, 0,5 et un atome d'antimoine par unité de Keggin. Dans chacun des cas, le pH de précipitation du précurseur est le plus élevé, aux environs de 4. En effet, on a vu que cette condition donnait les meilleurs résultats. Les températures 350°C et 365°C sont comparées et les conditions opératoires sont standards.

Atomes Sb/UK	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
0	8	32	9	13	25	18	68	92
0,25	9	50	7	10	18	13	53	100
0,5	8	21	5	12	30	30	66	97
1	0	7	37	4	30	19	8	36

Tableau VI-9 Performances catalytiques à 350°C.

Atomes Sb/UK	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
0	11	33	8	16	28	16	71	101
0,25	11	49	9	12	17	12	61	107
0,5	10	30	5	11	27	24	87	101
1	0	8	33	5	37	15	5	95

Tableau VI-10 Performances catalytiques à 365°C.

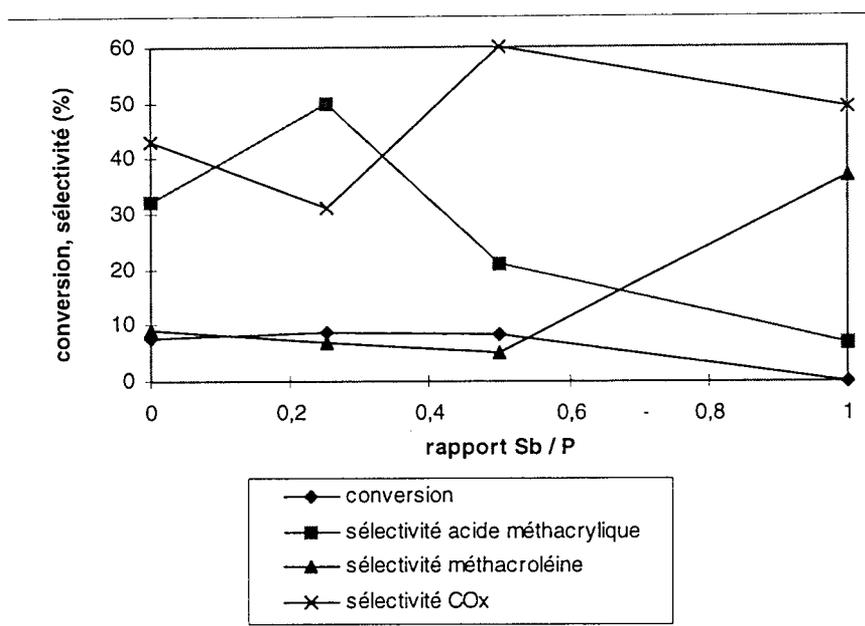


Figure VI-12 Effet de la quantité d'antimoine sur les prestations catalytiques à 350°C.

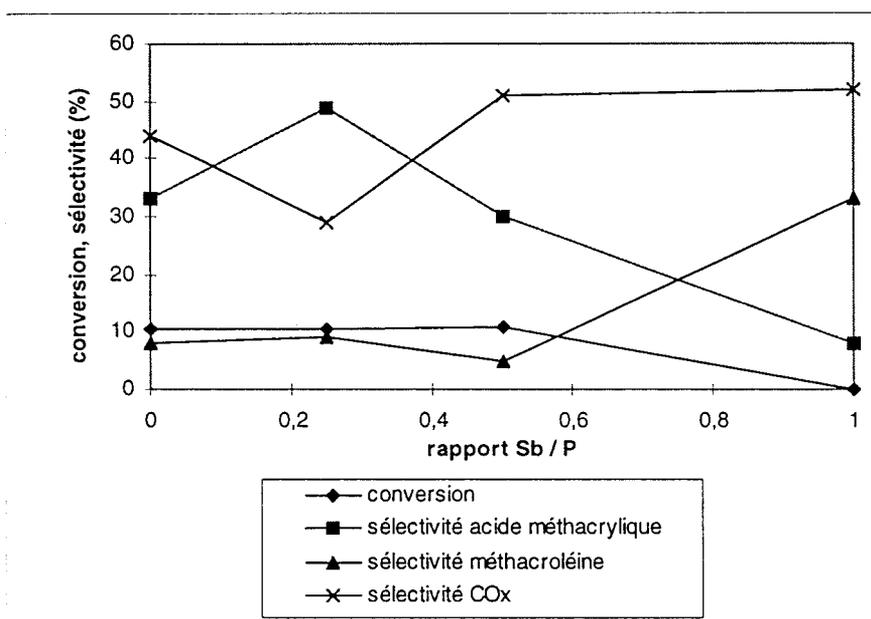


Figure VI-13 Effet de la quantité d'antimoine sur les prestations catalytiques à 365°C.

Quand la quantité d'antimoine augmente et quelle que soit la température considérée, la conversion en isobutane reste constante puis diminue à partir de 0,5 atomes d'antimoine par unité de Keggin jusqu'à devenir quasiment nulle pour un atome d'antimoine. Les sélectivités évoluent d'une façon un peu particulière. La sélectivité en méthacroléine reste constante jusque 0,5 atomes d'antimoine puis augmente. La

sélectivité en acide méthacrylique présente un maximum pour 0,25 atomes d'antimoine puis chute littéralement en dessous des 10%. Le point maximum est fiable puisqu'il a été refait trois fois.

Une petite quantité d'antimoine est favorable aux prestations catalytiques (maximum de sélectivité en acide méthacrylique pour $Sb_{0,25}$) mais une trop grande quantité est particulièrement néfaste (conversion quasi nulle).

VI-D-2 Interprétation des résultats

De la même façon que précédemment, les résultats catalytiques sont reliés aux caractéristiques du catalyseur après réaction car elles sont plus représentatives de l'état du catalyseur dans les conditions de réaction. Les spectres IR et XRD apportent l'information que le solide n'a pas été modifié durant la réaction.

La figure VI-14 met en évidence les différences qui existent sur les spectres électroniques UV. Les échantillons montrent un degré de réduction croissant avec l'augmentation de la quantité d'antimoine de manière analogue à ce qui avait été observé sur les échantillons calcinés.

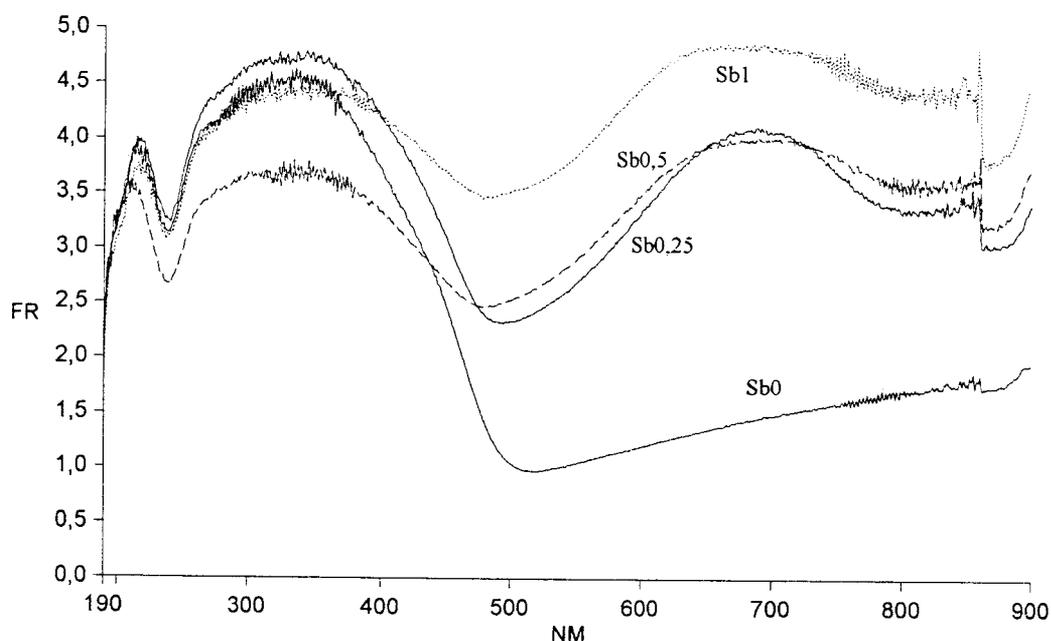


Figure VI-14 effet de la quantité d'antimoine sur les spectres UV après réaction.

Il est possible de faire les considérations suivantes :

- L'évolution du degré de réduction pour les catalyseurs après réaction indique que l'antimoine est capable de conditionner l'état d'oxydation du molybdène (et donc ses propriétés oxydoréductrices) dans l'environnement réactionnel. Il est possible de contrôler cet état d'oxydation du molybdène dans notre catalyseur en dosant de manière appropriée la quantité d'antimoine.

- Une augmentation du degré de réduction ne porte pas à une variation significative de la conversion (pas d'effet de l'antimoine sur la conversion quand il est en petite quantité) sauf si ce degré de réduction est assez élevé (pour les échantillons contenant plus de 0,5 atomes d'antimoine par unité de Keggin) et dans ce cas le catalyseur perd toute activité. Les centres actifs oxydés ne sont plus assez nombreux pour activer efficacement la molécule d'isobutane.

- La sélectivité en acide méthacrylique montre un maximum pour une certaine quantité d'antimoine, et donc pour un certain degré de réduction.

- Ce phénomène est à relier avec une des théories les plus utilisées dans le secteur de l'oxydation sélective, à savoir que le rapport entre produits d'oxydation partielle et produits d'oxydation totale est fonction de l'état d'oxydation superficiel du composé actif. Plus précisément, un état d'oxydation élevé provoque généralement une sélectivité en oxydes de carbone élevée parce qu'il favorise les réactions de combustion. Un état d'oxydation trop faible génère également une basse sélectivité en produits d'oxydation partielle parce que les sites capables d'insérer des ions oxygène O^{2-} sur la molécule activée sont peu disponibles. Dans ces conditions, les intermédiaires de réaction peuvent être attaqués par des sites non sélectifs avec formation d'oxydes de carbone. En définitif, l'état d'oxydation optimale est un état intermédiaire, caractérisé par un nombre de centres actifs oxydants suffisant pour obtenir la conversion de l'intermédiaire mais pas assez élevé pour engendrer la combustion de cet intermédiaire ou encore moins la combustion des produits formés.

Ce modèle, souvent utilisé pour interpréter les données expérimentales obtenues dans les réactions d'oxydation sélective, s'adapte parfaitement à nos résultats. En effet, un état d'oxydation moyen, ou mieux un rapport $\text{Mo}^{5+} / \text{Mo}^{6+}$ moyen (obtenu par la présence d'une quantité d'antimoine comprise entre 0,2 et 0,4 atomes par unité de Keggin) porte à la sélectivité maximale en acide méthacrylique.

L'antimoine joue un rôle important dans la réaction d'oxydation car il permet d'optimiser la sélectivité en acide méthacrylique. Il a un effet sur le degré de réduction du molybdène contraire à celui du pH (qui favorise la présence de sites oxydés). Tant que ces effets contraires ne s'opposent pas trop, la conversion reste élevée. Si par contre l'effet réducteur de l'antimoine devient trop important (0,5 et un atome par unité de Keggin dans la catalyseur), la conversion de l'isobutane chute car il n'y a plus assez de sites oxydés capables d'activer la molécule d'isobutane.

- Un état d'oxydation moyen du molybdène est une condition nécessaire pour obtenir de bonnes prestations. Toutefois, elle n'est pas suffisante. C'est là qu'intervient de nouveau l'antimoine. D'habitude sur un graphe de résultats quand la conversion augmente, on s'attend à voir baisser les sélectivités en produits partiellement oxydés au profit des sélectivités en produits de combustion totale.

La figure VI-7 illustre une évolution tout à fait différente. La conversion et la sélectivité en acide méthacrylique augmentent ensemble. Une hypothèse pour expliquer ces tendances qui ne correspondent pas aux règles classiques de la catalyse hétérogène est l'influence de l'antimoine sur le mécanisme de réaction. Si l'antimoine est capable de modifier les énergies d'activation des différentes réactions parallèles ou successives qui interviennent lors de la réaction, le mécanisme est transformé et les sélectivités évoluent de manière différente.

Des essais en fonction du temps de contact à 350°C ont été fait afin d'étayer cette hypothèse. Les résultats sont illustrés sur les tableaux VI-11 et VI-12 et les graphes VI-15 et VI-16. L'alimentation est standard.

τ (s)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
1	6	33	8	10	28	23	38	109
2	7	30	8	11	29	20	62	110
3,6	8	32	9	13	25	18	68	90
4	10	31	5	16	26	22	86	92

Tableau VI-11 Effet du temps de contact sur Sb₀ synthétisé à pH4.

τ (s)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
1	4	39	14	6	15	23	31	85
2	6	42	10	8	21	18	38	106
3	8	43	8	8	22	18	54	98
3,6	8	48	7	8	20	15	51	103
4	10	45	6	8	21	18	70	93
5	11	46	5	9	20	17	80	90

Tableau VI-12 Effet du temps de contact sur Sb_{0,25} synthétisé à pH4,5.

Les résultats obtenus pour le catalyseur sans antimoine (tableau VI-11 et figure VI-15) fournissent des informations intéressantes :

- La sélectivité en acide méthacrylique est pratiquement constante, ce produit est donc obtenu directement de l'isobutane et ne subit pas de dégradation ultérieure.
- On peut dire la même chose des oxydes de carbone.
- Sur l'intervalle de temps de contact considéré, la sélectivité en méthacroléine diminue; elle est issue d'une réaction parallèle directement de l'isobutane et est ensuite consommée dans une réaction successive.
- La sélectivité en acide acétique augmente avec le temps de contact; elle résulte de la contribution d'une réaction parallèle directement de l'isobutane et d'une réaction successive provenant probablement de la méthacroléine.

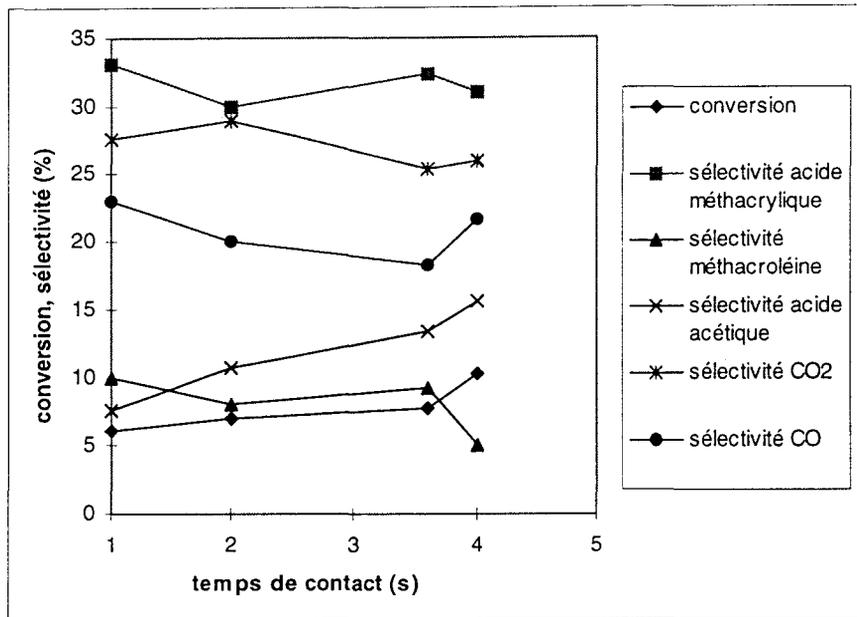


Figure VI-15 Effet du temps de contact sur Sb_0 synthétisé à pH 4.

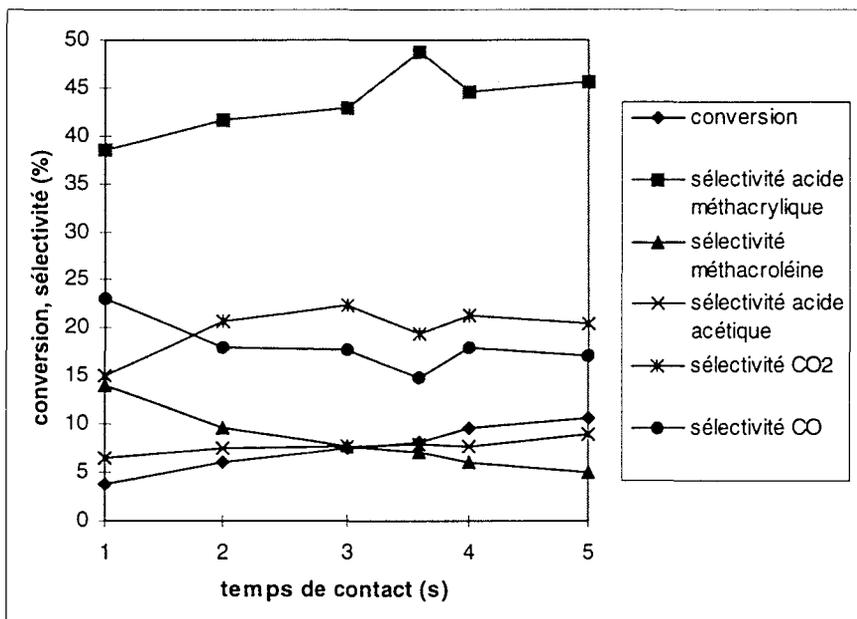


Tableau VI-16 Effet du temps de contact sur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5.

En ce qui concerne les résultats du catalyseur contenant l'antimoine, les courbes en fonction du temps de contact ont une évolution très nette.

- Les sélectivités en oxydes de carbone restent pratiquement constantes, toutefois le graphe montre la formation du monoxyde de carbone qui s'oxyde successivement en dioxyde de carbone.
- La sélectivité en acide acétique est pratiquement constante, elle n'augmente que très légèrement par rapport au graphe précédent, seule la contribution de la réaction parallèle est perceptible, la réaction successive est beaucoup moins importante.
- La sélectivité en méthacroléine conserve pourtant la même tendance et diminue clairement.
- La sélectivité en acide méthacrylique qui était constante précédemment a plutôt tendance à augmenter maintenant.

Ceci confirme que la réaction d'oxydation de l'isobutane suit un schéma réactionnel différent selon que le catalyseur utilisé contient ou non de l'antimoine. D'après Vanhove ^[4], la méthacroléine est très réactive et se dégrade donc rapidement. Il a calculé les constantes de vitesse de chacune des réactions du schéma réactionnel et le résultat est donné sur la figure VI-16.

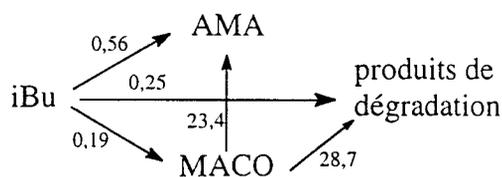


Figure VI-16 constantes de vitesse des réactions parallèles et successives lors de l'oxydation de l'isobutane.

Le catalyseur pour lequel ces constantes ont été calculées est $H_4PMo_{11}VO_{40}$. La méthacroléine est très réactive par rapport à l'isobutane et sa dégradation joue un rôle important dans le rendement final en acide méthacrylique. Au contraire, l'acide méthacrylique est plutôt stable et sa dégradation est négligeable à faible conversion d'isobutane. Une possibilité pour augmenter le rendement en acide méthacrylique est d'inhiber la dégradation de la méthacroléine de manière à orienter la réaction vers l'acide méthacrylique. C'est exactement ce que fait l'antimoine dans notre catalyseur.

La présence de l'antimoine favorise la réaction vers l'acide méthacrylique plutôt que vers l'acide acétique ou les oxydes de carbone (bien qu'il y ait certainement une petite contribution de ces réactions). Cela signifie que la présence de l'antimoine favorise l'oxydation ménagée par rapport à l'oxydation forte où il y a rupture de chaîne.

VI-E Conclusion

Les points importants de ce chapitre sont les suivants:

- La température de réaction a une influence sur les constantes cinétiques de la réaction. Pour une augmentation de température, la vitesse de la réaction augmente, la conversion augmente, la sélectivité en produits de combustion augmente (énergie d'activation faible), les sélectivités en produits d'oxydation partielle diminuent. Ce comportement est typique de toutes les réactions en catalyse hétérogène.

- Le traitement du catalyseur dans le réacteur dans des conditions d'alimentation standard permet d'augmenter les résultats catalytiques obtenus dans des conditions d'alimentation particulières (1% d'isobutane, 13% d'oxygène, 12% d'eau, reste en hélium). Le catalyseur conserve du traitement des modifications au niveau du degré d'oxydation qui lui sont favorables dans les nouvelles conditions d'alimentation. Avec cette méthode, on atteint un rendement de 10% mais il faut considérer que les marges d'erreurs sur les valeurs obtenues sont augmentées dans ces conditions.

De plus, pour être rentable au niveau industriel, il faudrait obtenir des valeurs de conversion bien plus élevées que ce que nous avons obtenu puisqu'un recyclage de l'isobutane devient impossible. Pour la suite de la thèse, tous les essais ont été effectués dans les conditions normales d'alimentation.

- L'effet du pH sur la conversion a été mis en évidence. La préparation d'un précurseur lacunaire pour le catalyseur offre la possibilité de doubler la conversion en isobutane qui va jusque 10%. Le pH de préparation modifie les propriétés oxydoréductrices du catalyseur qui présente une bonne quantité de sites actifs Mo^{6+} dans l'environnement réactionnel. Ces sites étant responsables de l'activation de la molécule d'isobutane, il est logique que la conversion augmente.

- L'antimoine a un effet contraire puisqu'il réduit le molybdène dans la structure de Keggin. Toutefois, tant que la quantité d'antimoine n'est pas trop élevée, cet effet n'est pas trop néfaste à la conversion et le catalyseur conserve ainsi un degré d'oxydation optimale. L'antimoine offre alors un grand avantage, il semble qu'il puisse affecter le mécanisme de réaction en jouant probablement sur les énergies d'activation des diverses réactions intermédiaires impliquées. La modification des vitesses respectives des réactions permet une optimisation de la sélectivité en acide méthacrylique.
- Les essais catalytiques en fonction du temps de contact ont apporté une information fondamentale sur le rôle de l'antimoine. En effet, l'antimoine favorise la réaction de la méthacroléine vers l'acide méthacrylique plutôt que vers l'acide acétique.

Il nous reste à clarifier de quelle manière l'antimoine agit, quelles interactions il a avec le molybdène et s'il est intégré à l'intérieur de la structure de Keggin sous forme de solution solide ou comme composant externe sous forme de phase dispersée, cristalline ou amorphe (on sait qu'il n'est pas en position cationique quand le catalyseur est précipité à pH4). C'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE VII :
LES MELANGES MECANIKUES

CHAPITRE VII : LES MELANGES MECANIQUES

VII-A Introduction

Dans le but de mieux comprendre le rôle de l'antimoine, une nouvelle série de catalyseurs a été préparée. L'hypothèse de l'antimoine sous forme d'oxyde externe étant la plus vraisemblable, nous avons voulu essayer de la confirmer en mélangeant mécaniquement le composé phosphomolybdique et l'oxyde d'antimoine. Sb_2O_3 a été choisi car $SbCl_3$ était introduit en solution et donc au départ l'antimoine est au degré d'oxydation 3+. Si après calcination l'antimoine était sous forme d'oxyde externe, on devrait retrouver les mêmes résultats avec ces nouveaux échantillons et conclure ainsi sur notre hypothèse.

VII-B Synthèse et caractérisation

VII-B-1 Synthèse

Les mélanges mécaniques ont été préparés à partir de matrices différentes : $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisé à pH <1, 2,5 et 4 calciné ou non. Ensuite, Sb_2O_3 est ajouté dans le mortier de manière à obtenir une quantité stoechiométrique égale à 0,25 atomes d'antimoine par unité de Keggin. Le tableau VII-1 donne les noms des différents catalyseurs avec leur description.

Catalyseur	Description du mélange
MIX1	P/Mo ₁₂ pH4 non calciné + Sb ₂ O ₃
MIX2	P/Mo ₁₂ pH 4 calciné + Sb ₂ O ₃
MIX3	P/Mo ₁₂ pH<1 non calciné + Sb ₂ O ₃
MIX4	P/Mo ₁₂ pH<1 calciné + Sb ₂ O ₃
MIX5	P/Mo ₁₂ pH 2,5 non calciné + Sb ₂ O ₃
MIX6	P/Mo ₁₂ pH 2,5 calciné + Sb ₂ O ₃

Tableau VII-1 Description des catalyseurs préparés.

Tous les catalyseurs sont ensuite calcinés à 350°C pendant six heures (y compris ceux dont la matrice a déjà été calcinée) et caractérisés avant d'être chargés dans le réacteur.

VII-B-2 Caractérisation des mélanges

VII-B-2-1 Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge de tous les catalyseurs synthétisés ont été enregistrés avant et après la calcination et sont présentés sur les figures VII-1 et VII-2.

Les catalyseurs mélangés avec une matrice non calcinée suivent la même évolution structurale en fonction du pH (figure VII-1a) que celle qui a été décrite dans le chapitre V pour les coprécipités. A pH acide, le spectre est caractéristique de la structure de Keggin, à pH 2,5 on commence à voir apparaître les bandes de la structure lacunaire et à pH 4 la structure de Keggin a complètement disparue. Une fois calcinés, les échantillons ont tous la structure de Keggin (figure VII-1b).

En ce qui concerne les catalyseurs obtenus à partir des matrice calcinées (figure VII-2), la seule remarque qui peut être faite est la différence d'intensité du spectre IR. Avant calcination, le spectre à pH 4 est moins intense. Dans tous les cas, les pics sont caractéristiques de la structure de Keggin et sont équivalents au niveau des fréquences vibrationnelles.

Les spectres IR correspondent exactement à ce qu'on attendait et n'apportent pas d'information supplémentaire. On a simplement constaté que l'oxyde d'antimoine n'est pas visible sur les spectres IR probablement à cause de sa faible concentration. Les fréquences de vibration en IR de différents oxydes d'antimoine ^[1] sont rappelées dans le tableau VII-2. Les valeurs en gras correspondent aux pics les plus intenses.

Oxyde d'antimoine	Fréquences vibrationnelles (cm ⁻¹)
Sb ₂ O ₃ (sénarmonite, phase cubique)	675 , 740, 960
Sb ₂ O ₃ (valentinite, phase orthorombique)	455, 488 , 540, 585 , 740
α-Sb ₂ O ₄	421, 605 , 650, 745
β-Sb ₂ O ₄	400 , 420, 495 , 625 , 655, 715, 750
Sb ₂ O ₅ hydraté	435, 740, 850

Tableau VII-2 Fréquences vibrationnelles des oxydes d'antimoine.

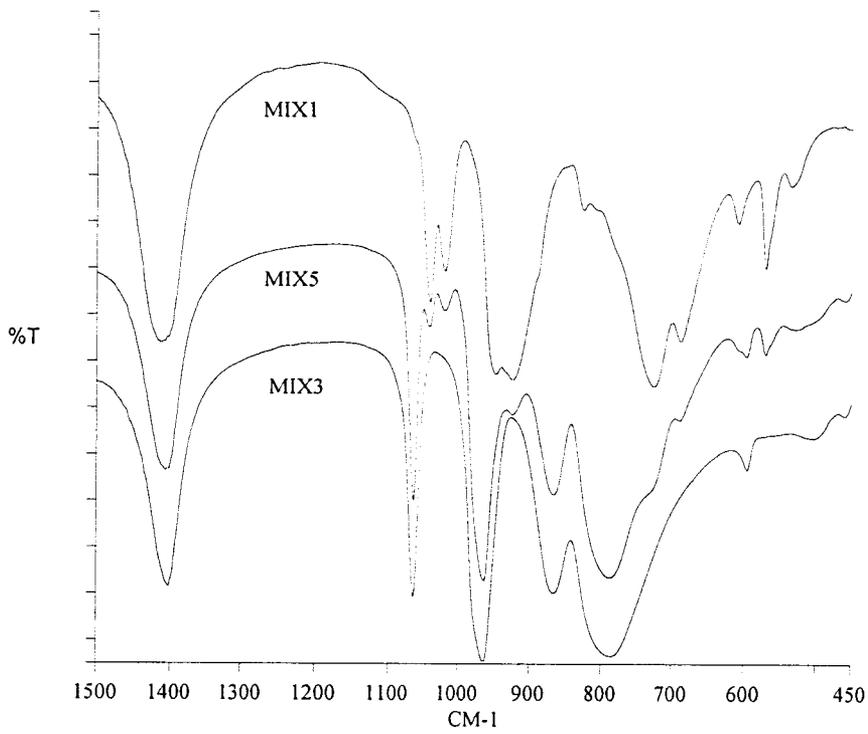


Figure VII-1a Spectres FTIR de MIX1, MIX3 et MIX5 avant calcination.

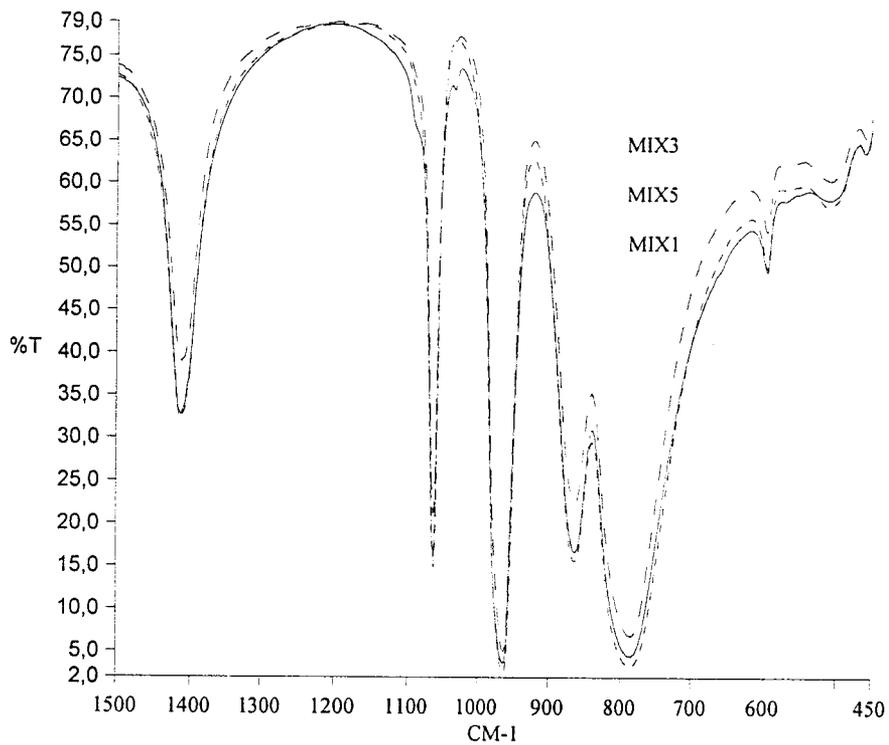


Figure VII-1b Spectres FTIR de MIX1, MIX3 et MIX5 après calcination.

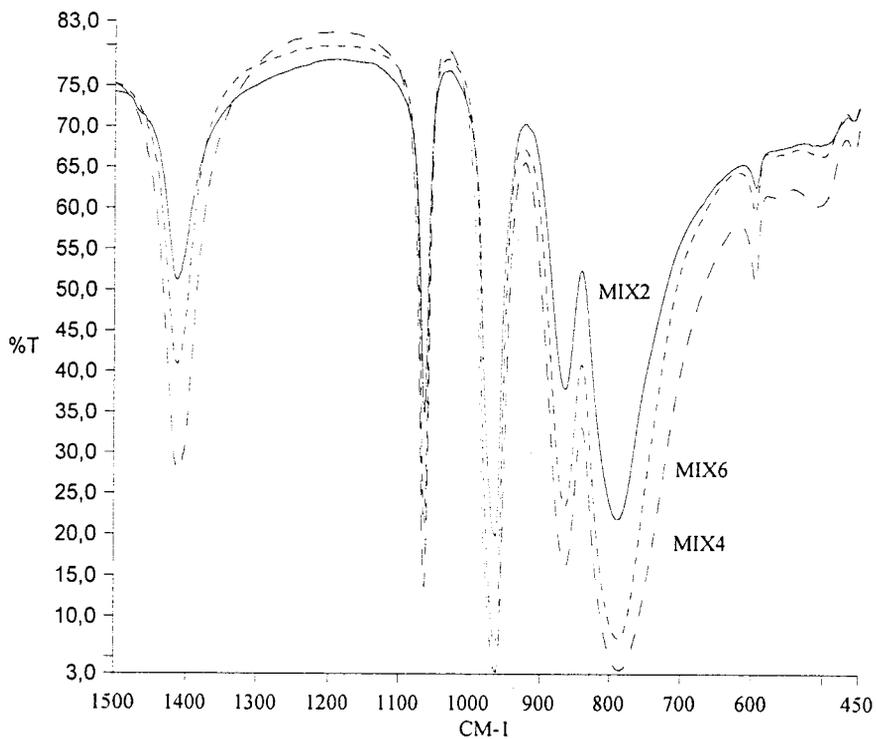


Figure VII-2a Spectres FTIR de MIX2, MIX4, MIX6 avant calcination.

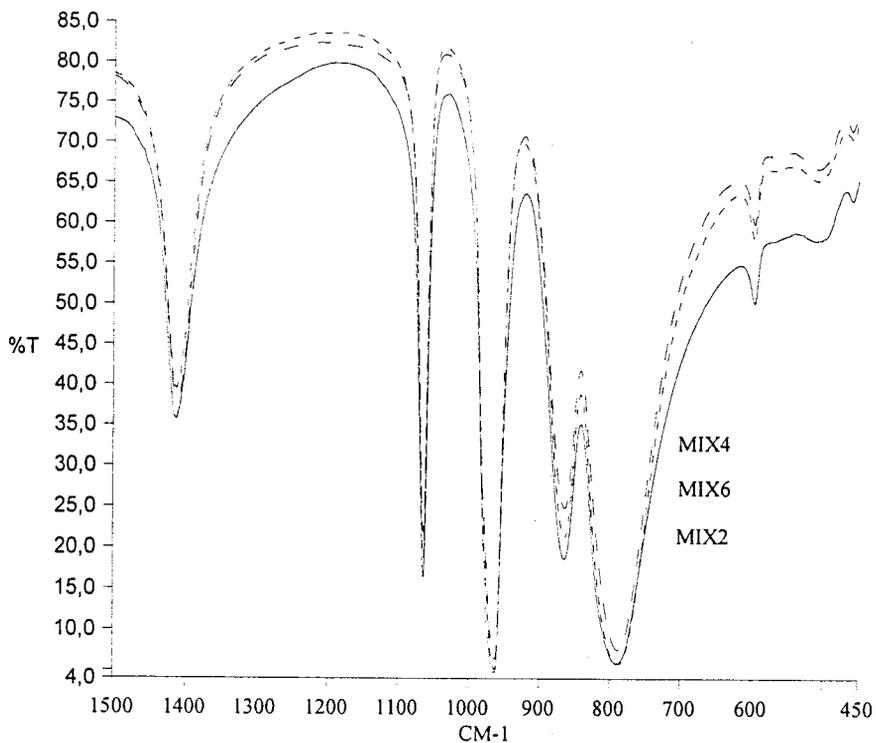


Figure VII-2b Spectres FTIR de MIX2, MIX4, MIX6 après calcination.

VII-B-2-2 Spectroscopie UV

Les spectres électroniques UV en réflectance diffuse des mêmes catalyseurs sont donnés sur les figures VII-3 et VII-4.

La bande de transfert de charge a une évolution intéressante pour les catalyseurs MIX1, MIX3 et MIX5. Le MIX1 synthétisé à pH4 a une bande de transfert de charge beaucoup moins large. Cette bande a plusieurs composantes et l'une d'entre elles disparaît. Ceci a déjà observé. Ce phénomène traduit l'évolution structurale du Keggin à la structure lacunaire qui a une moindre affinité électronique.

Un élément nouveau est apporté par la comparaison des spectres dans la zone du visible autour de 700 nm. En effet, on ne s'attendait pas à ce que les composés soient aussi réduits après un simple mélange mécanique avec une matrice, qui elle, est totalement oxydée (figure V-12). Le simple contact des deux éléments et l'énergie développée par le mélange dans le mortier suffisent pour permettre la réaction d'oxydoréduction du molybdène avec l'antimoine. Ce phénomène est intense pour pH <1, il l'est moins pour pH 2,5 et il n'existe pas pour un pH4. Une matrice non calcinée synthétisée à pH acide (une structure de Keggin) est particulièrement sensible à la présence de l'antimoine, c'est-à-dire que les interactions entre les deux éléments sont fortes. Quand le pH augmente (la structure évolue d'un Keggin à une structure présumée lacunaire), la matrice est beaucoup moins sensible. On retrouve un résultat énoncé précédemment pour les synthèses en solution, à savoir que les catalyseurs ayant comme précurseur une structure lacunaire ont un potentiel d'oxydation plus faible et se réduisent moins en présence de l'antimoine.

Après la calcination, les différences sont atténuées. Les bandes de transfert de charge retrouvent toutes la même largeur. Les composés à pH 0 et 2,5 ont un degré de réduction à peu près équivalent tandis que le composé synthétisé à pH 4 est moins réduit. Pour les catalyseurs MIX2, MIX4, MIX6 (figure VII-4), c'est toujours le composé à pH acide qui est le plus réduit mais cette fois le composé à pH 4 a un degré de réduction intermédiaire. Ceci vaut aussi bien avant qu'après la calcination. A propos de ceux-ci, remarquons que sur les spectres calcinés, il apparaît un pic à deux composantes dans la région du visible, phénomène encore jamais observé jusqu'à présent.

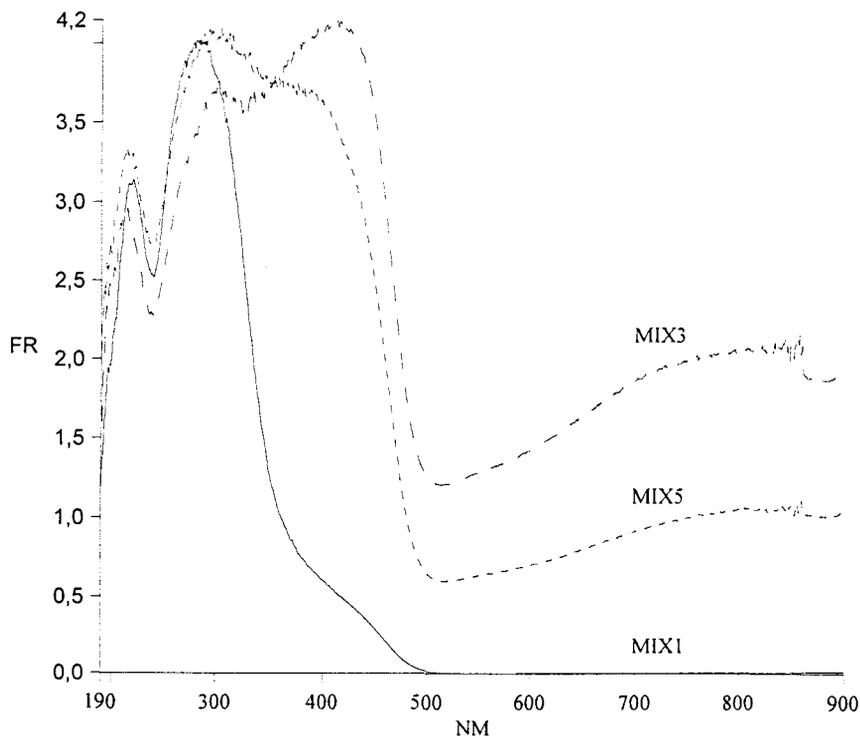


Figure VII-3a Spectres UV de MIX1, MIX3 et MIX5 avant calcination.

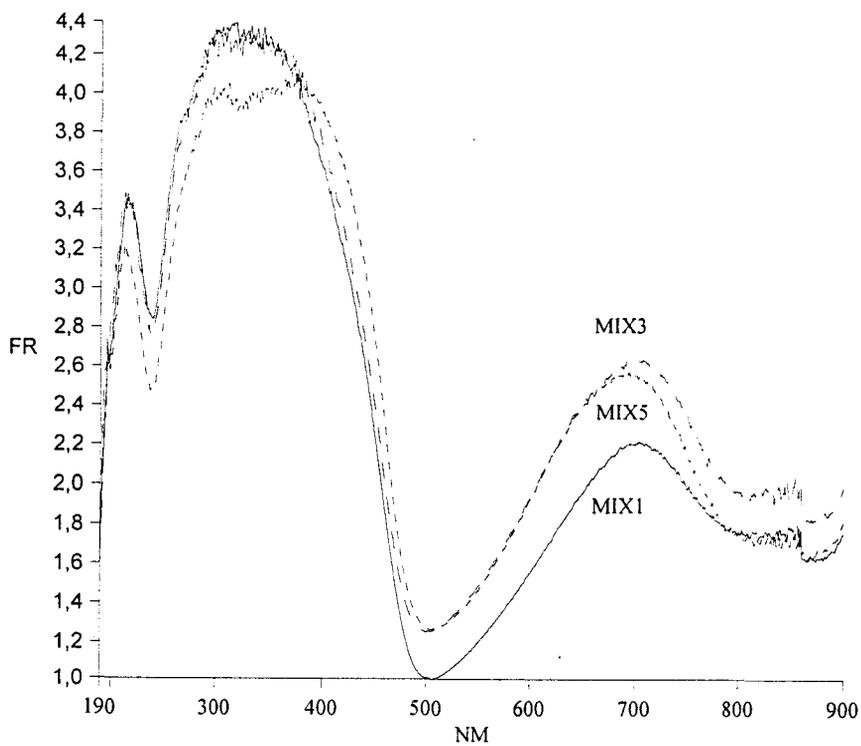


Figure VII-3b Spectres UV de MIX1, MIX3 et MIX5 après calcination.

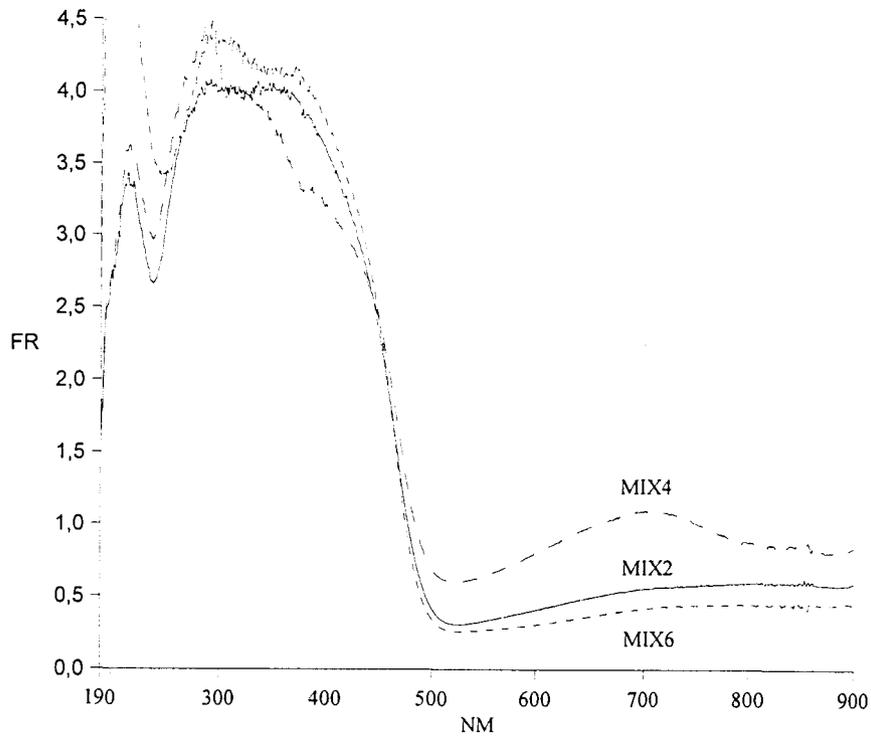


Figure VII-4a Spectres UV de MIX2, MIX4, MIX6 avant calcination.

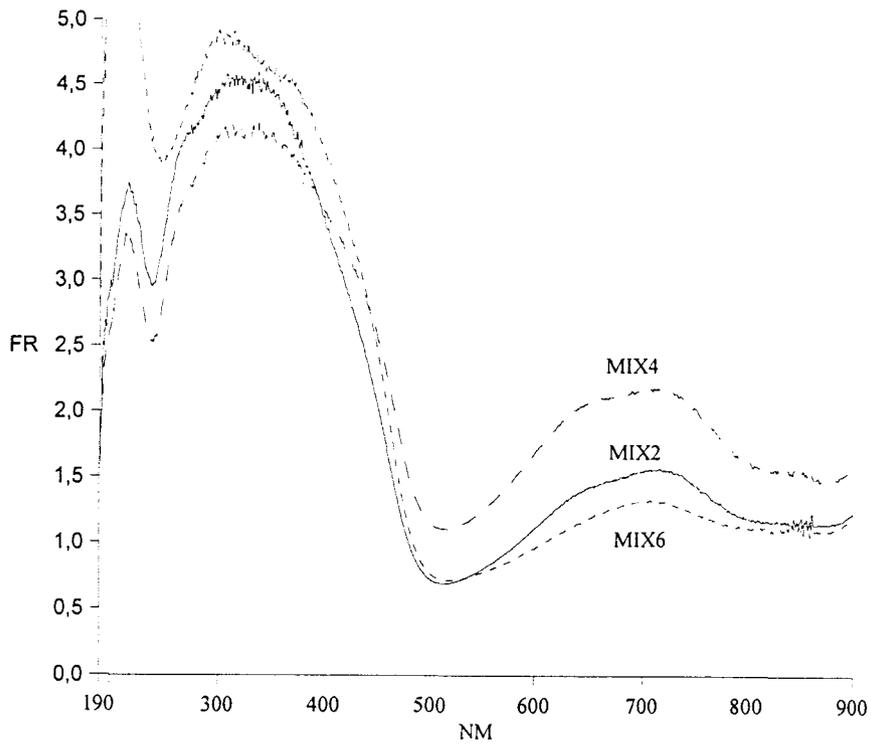


Figure VII-4b Spectres UV de MIX2, MIX4, MIX6 après calcination.

VII-B-2-3 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques en m²/g de chacun des catalyseurs sont données dans le tableau VII-3 avant et après calcination.

Catalyseur	non calciné	calciné
MIX1	45	20
MIX2	8	13
MIX3	109	63
MIX4	12	15
MIX5	23	49
MIX6	2	6

Tableau VII-3 Surface spécifique des catalyseurs avant et après calcination.

Les catalyseurs préparés avec une matrice non calcinée (MIX1, MIX3 et MIX5) ont les plus grandes surfaces spécifiques. La plus grande est obtenue pour le catalyseur ayant un précurseur de structure Keggin. Quand le pH augmente, la surface diminue. Ceci est en accord avec les résultats des coprécipités (tableau V-5) qui indiquaient également une diminution de la surface pour une augmentation de pH. Il faut toutefois rester prudent avec ces valeurs car elles sont assez dispersées.

En particulier, il est assez inhabituel d'obtenir une surface spécifique après calcination plus élevée qu'avant, comme c'est le cas pour quatre des échantillons.

VII-B-2-4 Diffraction des rayons X

Les spectres de poudre en diffraction des rayons X sont donnés pour les mêmes catalyseurs sur les figures VII-5 et VII-6 avant et après calcination.

La structure lacunaire est obtenue pour les catalyseurs non calcinés synthétisés à pH 4 et redevient structure de Keggin après calcination ou par acidification du milieu de synthèse. Ce phénomène est désormais classique.

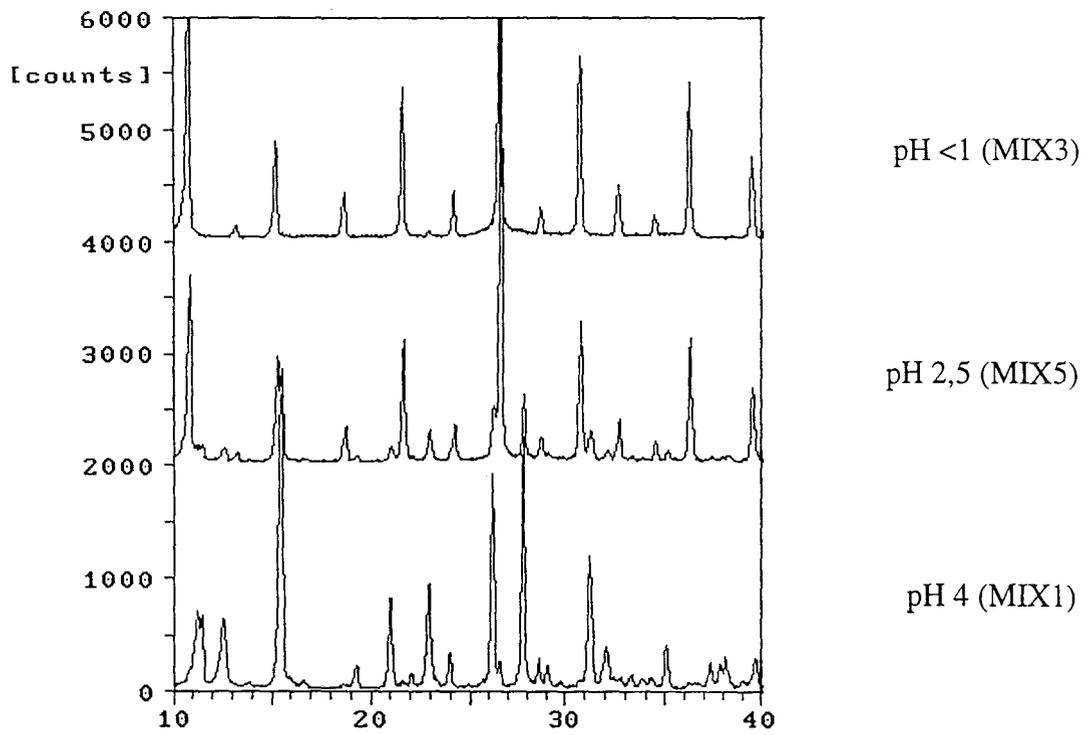


Figure VII-5a Spectres XRD de MIX3, MIX5 et MIX1 non calcinés.

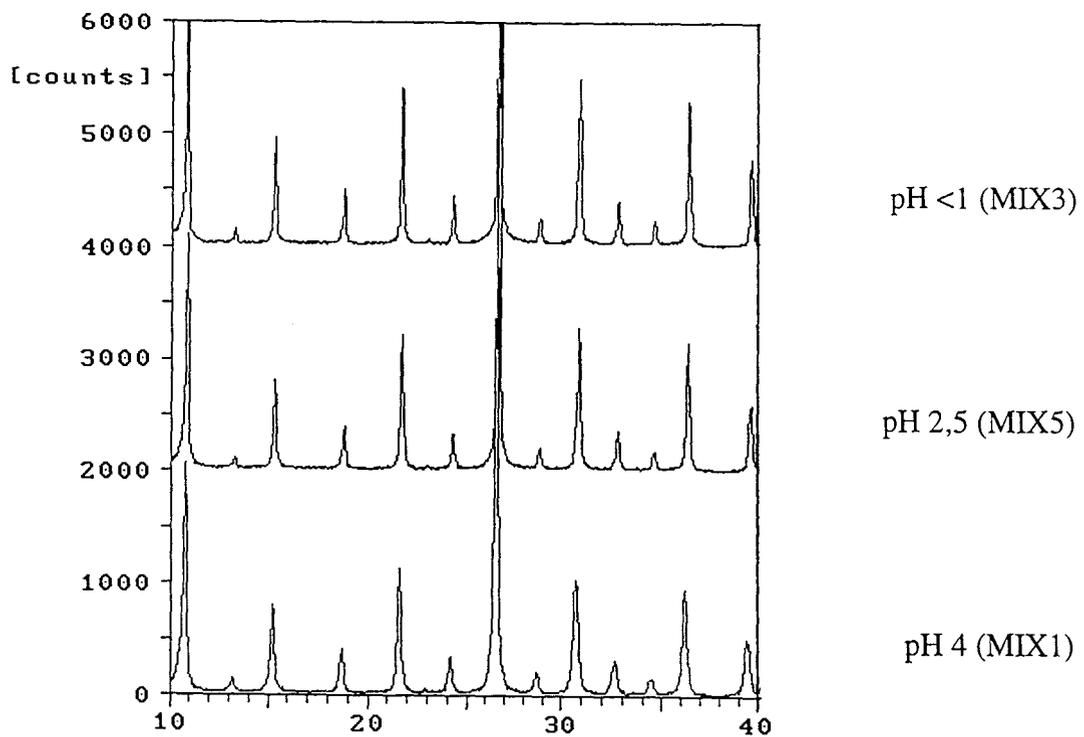


Figure VII-5b Spectres XRD de MIX3, MIX5 et MIX1 calcinés.

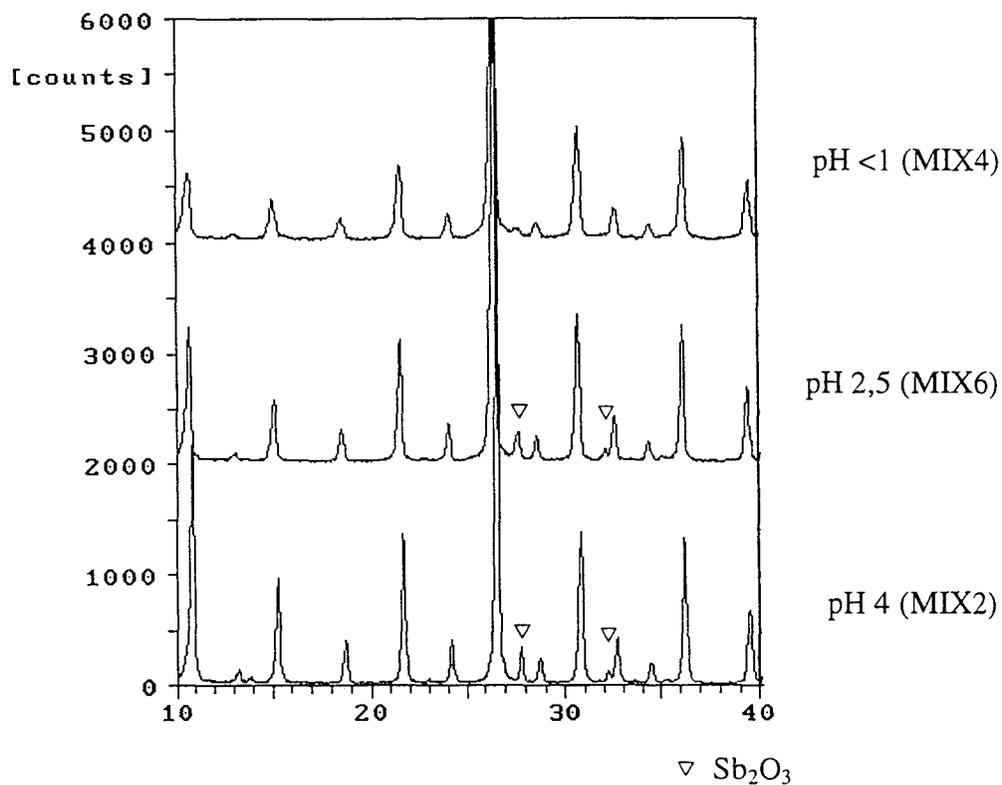


Figure VII-6a Spectres XRD de MIX4, MIX6 et MIX2 non calcinés.

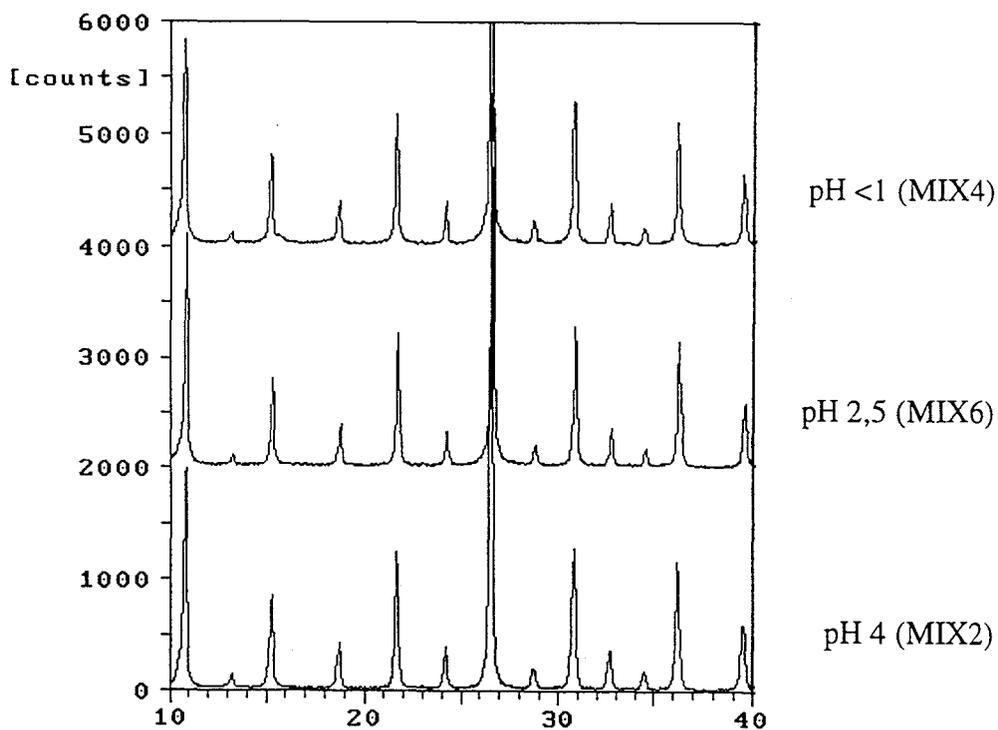


Figure VII-6b Spectres XRD de MIX4, MIX6 et MIX2 calcinés.

La figure VII-6a est intéressante. En effet, on distingue clairement les pics de l'oxyde d'antimoine qui a été ajouté à la matrice. Les valeurs "d" correspondant à la distance entre deux plans cristallins du réseau réticulaire (en Å) lues sur le spectre sont les suivantes : 3,21, 1,96 et 2,78 tandis que les valeurs de l'oxyde d'antimoine données par la littérature ^[2] sont : 3,22, 1,97 et 2,79. On a bien identifié l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 (de type sénarmonite et donc de phase cubique) sur le diffractogramme malgré la faible concentration en antimoine. C'est la première fois qu'on réussit à caractériser l'antimoine dans nos catalyseurs.

Par acidification du milieu de synthèse de la matrice, ces bandes disparaissent. Elles sont très visibles pour le MIX2, plus faibles sur le MIX6 et inexistantes sur le MIX4. Pour les mélanges préparés avec une matrice non calcinée, les bandes de la structure lacunaire camouflent d'éventuelles raies dues à l'oxyde d'antimoine. Les angles de diffraction sont très proches et les raies de l'oxyde d'antimoine ne peuvent plus être distinguées.

Les catalyseurs à matrice calcinée ont une autre particularité. Les raies sont nettement moins bien résolues pour MIX4 que pour MIX2 (figure VII-6a). Pour ce type de spectre, la largeur à mi-hauteur des pics donne des informations sur la cristallinité du solide. Plus le solide est cristallin, plus les raies sont fines et intenses. La perte de cristallinité du composé avec l'acidification correspond à la disparition des raies de l'oxyde d'antimoine. Une hypothèse est la désagrégation des cristaux des deux solides due à la forte interaction entre le molybdène et l'antimoine et à la réaction d'oxydoréduction qui s'ensuit (à rapporter à l'augmentation du degré d'oxydation du molybdène sur les spectres UV).

Le passage de Sb^{3+} à Sb^{5+} entraîne la disparition des raies de diffraction attribuées à Sb_2O_3 . Pour déterminer la nouvelle forme sous laquelle se trouve l'antimoine, les trois raies les plus intenses de différents oxydes d'antimoine ont été comparées avec les raies de diffraction de la structure de Keggin. Si un de ces oxydes possède un spectre de diffraction qui se recouvre avec celui de la structure de Keggin, alors la présence de cet oxyde dans le catalyseur peut être envisagée. Les raies de diffraction sont données dans le tableau VII-4 ^[2].

Oxyde d'antimoine	raies de diffraction les plus intenses (d en Å)
Sb ₂ O ₃ sénarmonite	3,22 - 1,97 - 2,79
Sb ₂ O ₃ valentinite	3,14 - 3,12 - 3,49
Sb ₂ O ₅	3,57 - 3,27 - 2,39 ou 3,57 - 2,93 - 1,68
Sb ₂ O ₄	3,25 - 2,56 - 1,71
SbO ₄	3,24 - 2,55 - 1,71
Sb ₆ O ₁₃	2,98 - 2,58 - 1,55

Tableau VII-4 Raies de diffraction des oxydes d'antimoine.

Une rapide comparaison avec la liste des raies de diffraction de (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀ (tableau V-6) montre qu'aucun de ces oxydes ne se recouvre avec la structure de Keggin. La présence de n'importe lequel d'entre eux devrait donner des raies de diffraction visibles sur les diffractogrammes. Il semble que l'antimoine soit donc sous une forme non cristalline.

VII-B-3 Conclusion

Les résultats observés pour les hétéropolycomposés copécipités avec l'antimoine sont confirmés par les analyses spectroscopiques de la nouvelle série de catalyseurs. On retrouve la présence de la structure lacunaire pour une synthèse à pH 4 et sa disparition par calcination ou acidification du milieu de synthèse. Des éléments nouveaux intéressants sont également apportés par ces composés préparés par mélange mécanique.

L'oxyde d'antimoine Sb₂O₃ est tout à fait détectable sur les spectres de poudre. Les raies se distinguent très bien malgré la présence de cet oxyde en faible concentration (rapport Sb/P = 0,25). On est donc certain que dans tous les cas des catalyseurs précipités avec l'antimoine en solution, l'antimoine n'est pas présent sous forme de Sb₂O₃. Après la calcination ou après la réaction, les raies n'existent pas non plus et cela signifie bien sûr que l'antimoine n'existe pas sous la forme Sb₂O₃ dans nos catalyseurs. On ne le détecte que lors d'un mélange mécanique avec une matrice calcinée ayant eu

une structure lacunaire comme précurseur. Ce type de matrice ayant des propriétés oxydoréductrices vis-à-vis de l'antimoine plus faibles que pour les autres solides.

Finalement, lors du mélange mécanique, les interactions entre le molybdène et l'antimoine existent. Elles sont plus fortes si l'hétéropolycomposé a été synthétisé de manière classique à pH acide et elles diminuent quand le pH de précipitation augmente. A pH constant, elles sont plus fortes si la matrice n'a pas été calcinée (et dans ce cas, le degré de réduction du molybdène détecté sur les spectres électroniques est élevé) mais elles existent encore de manière plus atténuée si la matrice a été calcinée (le degré de réduction du molybdène est moins élevé). Ces interactions entre les deux éléments conduisent vraisemblablement à une réaction d'oxydoréduction mais l'état final de l'antimoine n'a pas été éclairci (forme amorphe issue de la désagrégation des cristaux de Sb_2O_3 ?).

La conclusion principale de ce paragraphe est qu'il n'est pas nécessaire de coprécipiter les deux éléments en solution pour provoquer une réaction entre eux deux. Il suffit de les mélanger de manière mécanique. Reste à savoir si les résultats catalytiques sont équivalents ou non.

VII-C Tests catalytiques

Les catalyseurs ont été divisés en deux groupes : ceux préparés avec une matrice non calcinée et ceux dont la matrice a été calcinée. Cette division est due à leur comportement catalytique très différent qui a conduit à étudier un paramètre différent pour les uns et pour les autres. Pour les premiers, les courbes de conversion et de sélectivités ont été tracées en fonction de la température tandis que pour le deuxième groupe, c'est le temps de stabilisation qui a été analysé.

VII-C-1 Catalyseurs à matrice non calcinée

Les performances catalytiques en fonction de la température ont été enregistrées après un temps de stabilisation dans le réacteur de 24 heures. Cette durée est suffisante pour obtenir des résultats reproductibles. Les résultats sont donnés dans le tableau VII-5 en fonction du pH de synthèse de la matrice.

T (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
pH de synthèse de la matrice <1 (MIX3)								
324	3	48	9	7	20	12	20	102
350	5	40	7	8	26	17	38	107
365	8	37	6	9	26	19	62	98
pH de synthèse de la matrice : 2,5 (MIX5)								
330	2	54	15	4	16	9	12	109
340	3	51	13	4	22	8	15	98
360	5	35	10	3	41	10	34	101
370	6	41	10	4	32	12	41	109
pH de synthèse de la matrice : 4 (MIX1)								
330	6	45	6	10	21	16	41	103
340	7	41	6	10	23	18	46	104
360	9	43	6	10	23	15	58	99
370	11	40	5	11	23	18	82	97

Tableau VII-5 Résultats catalytiques des catalyseurs dont la matrice n'a pas été calcinée avant le mélange mécanique avec Sb_2O_3 .

Pour comprendre l'effet de l'antimoine ajouté par mélange mécanique, les résultats de ce tableau sont comparés avec ceux de la matrice seule, c'est-à-dire $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisé aux divers pH. Les résultats de la matrice à pH acide et à pH 4 ont déjà été donnés (voir tableau VI-1, p.101). Ceux de la matrice synthétisée à pH2,5 sont donnés dans le tableau VII-6.

La figure VII-7 compare les conversions et les sélectivités en acide méthacrylique obtenus par les mélanges et par les matrices seules. Les graphes sont donnés pour pH acide et pH4.

T (°C)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
330	3	24	12	11	29	20	26	98
340	4	26	11	12	23	23	32	98
353	6	23	10	11	31	23	46	98
359	6	19	3	12	30	34	41	108

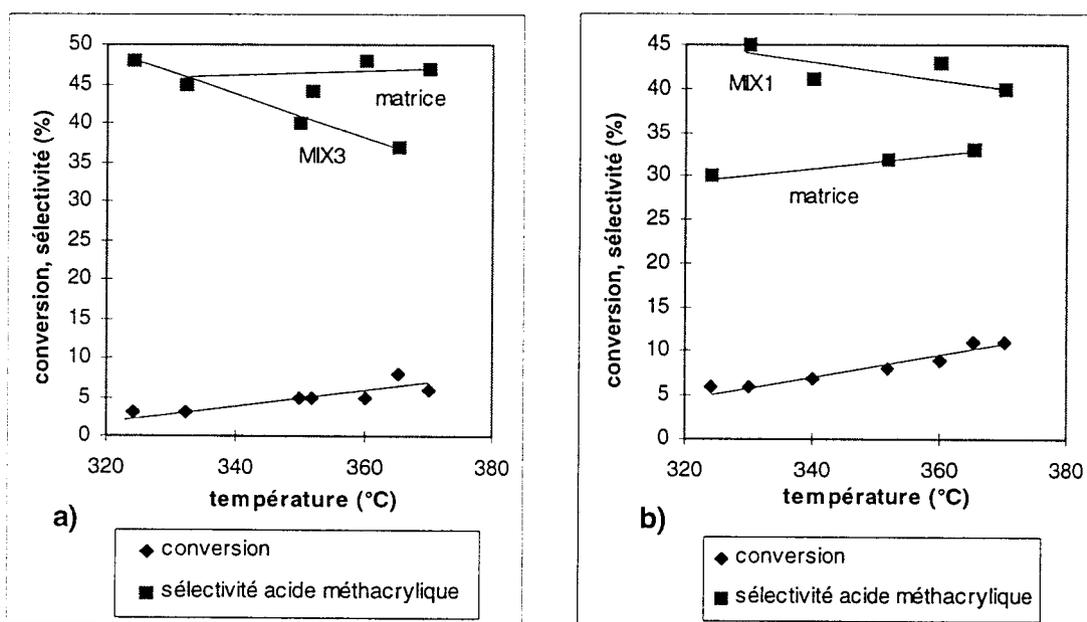
Tableau VII-6 Performances catalytiques de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ à pH 2,5.

Figure VII-7 Effet de l'ajout de l'antimoine par mélange mécanique sur les performances catalytiques à pH acide (a) et pH 4 (b).

On s'aperçoit que dans chacun des cas, l'activité du catalyseur préparé par mélange mécanique est équivalente à celle de la matrice seule. Les points représentant les conversions pour les deux catalyseurs suivent la même droite. Ceci est une autre confirmation du fait que l'antimoine, lorsqu'il est ajouté en petite quantité et lorsqu'il est en position externe, n'a pas d'influence sur la conversion.

A pH acide, il détériorait la conversion car il se trouvait en position cationique. La synthèse se faisant de manière différente, il ne se retrouve plus en position cationique et ne peut plus qu'agir sur les sélectivités.

L'antimoine a une influence sur les sélectivités. A pH acide, les sélectivités en produits d'oxydation partielle sont légèrement abaissées au profit de la sélectivité en oxydes de carbone. Pour les deux autres pH, l'antimoine a un effet favorable et les sélectivités en acide méthacrylique et méthacroléine augmentent aux dépens des sous-produits, c'est-à-dire l'acide acétique et les oxydes de carbone.

Ces résultats confirment que l'antimoine a plutôt une influence sur les sélectivités et que cette influence est d'autant plus favorable que le pH est élevé.

VII-C-2 Catalyseurs à matrice calcinée

Les résultats catalytiques des catalyseurs à matrice préalablement calcinée sont donnés d'une manière différente. En effet, on s'est aperçu que ce type de catalyseurs nécessitait un temps de stabilisation particulièrement long avant que les résultats ne soient reproductibles. Les performances catalytiques sont donc présentées en fonction du temps de stabilisation dans le réacteur.

t (h)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
		AMA	MACO	AcOH	CO ₂	CO		
15	1	25	0	5	32	30	7	107
21	2	16	7	3	49	27	17	97
39	3	21	17	8	32	21	33	90
45	4	32	14	8	24	20	25	103
63	4	44	13	8	19	15	30	93
69	5	44	12	8	20	12	26	109

Tableau VII-7 Temps de stabilisation pour MIX 4 (pH acide).

t (h)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
4	1	9	0	2	26	63	9	107
22	2	20	12	6	18	43	27	94
46	5	35	10	9	16	30	33	96
52	5	43	8	8	13	26	37	102
70	6	42	9	9	13	27	41	97
76	6	47	9	9	14	19	38	98
94	5	47	9	9	14	19	45	104

Tableau VII-8 Temps de stabilisation pour MIX6 (pH 2,5).

t (h)	Conv. (%)	Sélectivité (%)					Conv. O ₂	Bilan (%)
22	1	20	16	3	49	11	14	103
28	1	24	18	3	36	15	14	95
46	1	21	27	3	36	12	12	97
52	1	16	14	2	48	18	15	100
70	2	14	14	2	60	9	17	101
76	2	30	19	4	30	13	19	99
94	2	29	22	5	30	12	22	103
100	3	25	13	3	50	7	23	96
166	7	48	8	9	19	14	25	104
170	8	46	7	8	26	12	24	109

Tableau VII-9 Temps de stabilisation pour MIX2 (pH 4).

La figure VII-8 présente le graphe illustrant les résultats obtenus pour le catalyseur MIX6. Il faut 50 heures de fonctionnement avant que le catalyseur ne soit en équilibre avec la phase gaz. Les temps de stabilisation sont différents avec le pH de la matrice : 150 heures pour MIX2 et 60 heures pour MIX4.

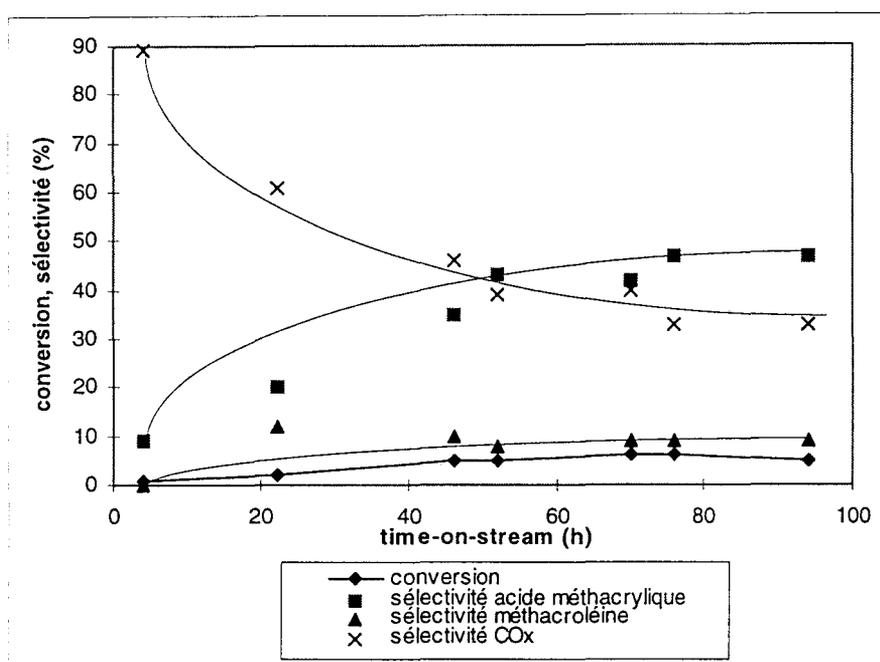


Figure VII-8 Evolution des résultats catalytiques dans le temps pour MIX 6.

A l'issue de ce temps de stabilisation, les résultats catalytiques de chaque catalyseur sont les suivants :

- A pH acide, la performance catalytique est identique à celle de la matrice alors que pour un mélange effectué à partir d'une matrice non calcinée, on pouvait observer une légère diminution des sélectivités en produits d'oxydation partielle. Lorsque le mélange est effectué avec une matrice calcinée, l'ajout de l'oxyde d'antimoine n'a aucun effet sur les prestations catalytiques.

- Pour les deux cas pH2,5 et pH4, la conversion est égale à celle obtenue par la matrice seule mais la sélectivité en acide méthacrylique est améliorée par la présence de l'antimoine. Le résultat final est proche de celui dont la matrice n'a pas été calcinée.

Finalement, La calcination ou non de la matrice ne change pas grand chose au résultat catalytique. Si la matrice est calcinée, la stabilisation du catalyseur dans l'environnement réactionnel nécessitera plus de temps mais le résultat final sera équivalent.

VII-C-3 Interprétation des résultats

Les variations de réactivité dans le temps correspondent à des modifications des caractéristiques physico-chimiques des échantillons. Les spectres FTIR et les spectres XRD après réaction sont semblables à ceux avant réaction. Les variations qui ont lieu pendant cette période d'activation sont les suivantes :

- Diminution de la surface spécifique

Le tableau VII-8 donne les surfaces spécifiques de tous les catalyseurs après réaction.

Catalyseur	surface spécifique (m ² /g)
MIX1	13
MIX2	12
MIX3	6
MIX4	2
MIX5	2
MIX6	5

Tableau VII-8 Surface spécifique des catalyseurs après réaction.

La variation est grande pour les catalyseurs 1, 3 et 5 (caractérisés par des valeurs de surface spécifique avant réaction supérieures à 20 m²/g) tandis qu'elle est plus faible pour les échantillons 2, 4 et 6 (dont la surface avant réaction était déjà inférieure à 20 m²/g). Comme ces catalyseurs ont des performances similaires entre eux (1 et 2, 3 et 4, 5 et 6), la surface spécifique ne peut pas être le paramètre qui influence principalement les variations de prestations catalytiques.

- Variation de l'état d'oxydation du molybdène

Le degré d'oxydation du molybdène varie de manière à atteindre l'équilibre avec la phase gaz. Ces variations (en général une augmentation de la concentration en Mo⁵⁺) concernent tous les solides (figure VII-9).

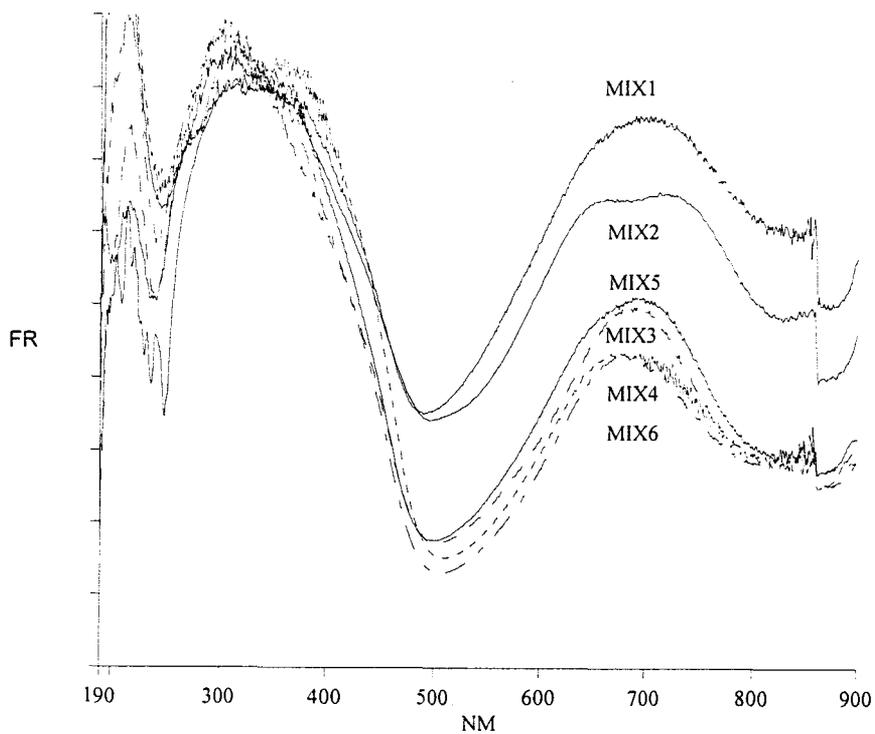


Figure VII-9 Spectres UV des catalyseurs après réaction.

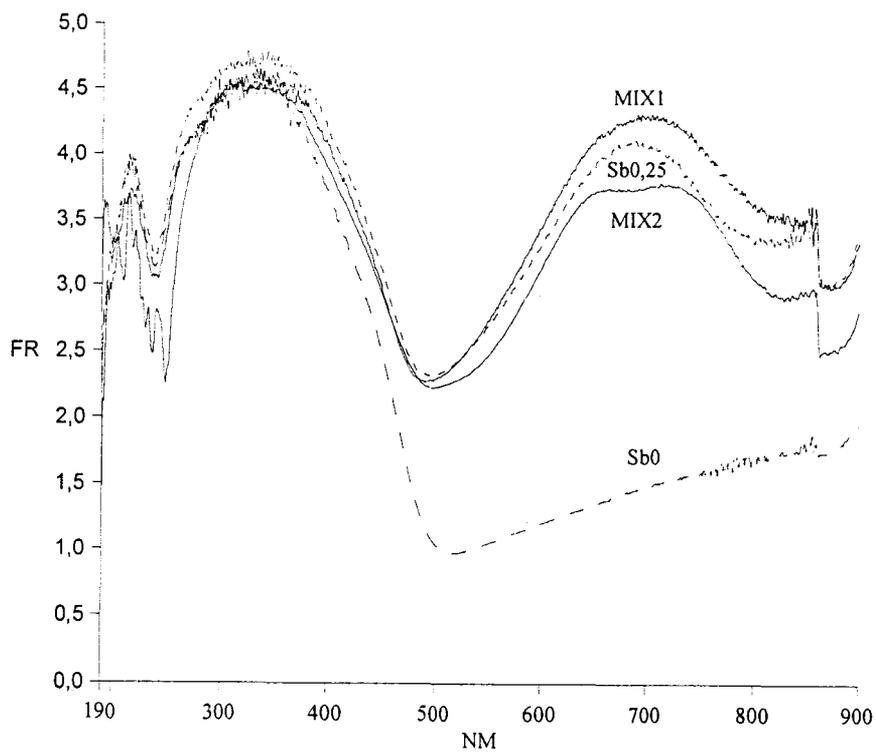


Figure VII-10 Spectres UV de MIX1, MIX2, Sb₀ et Sb_{0,25} à pH4, après réaction.

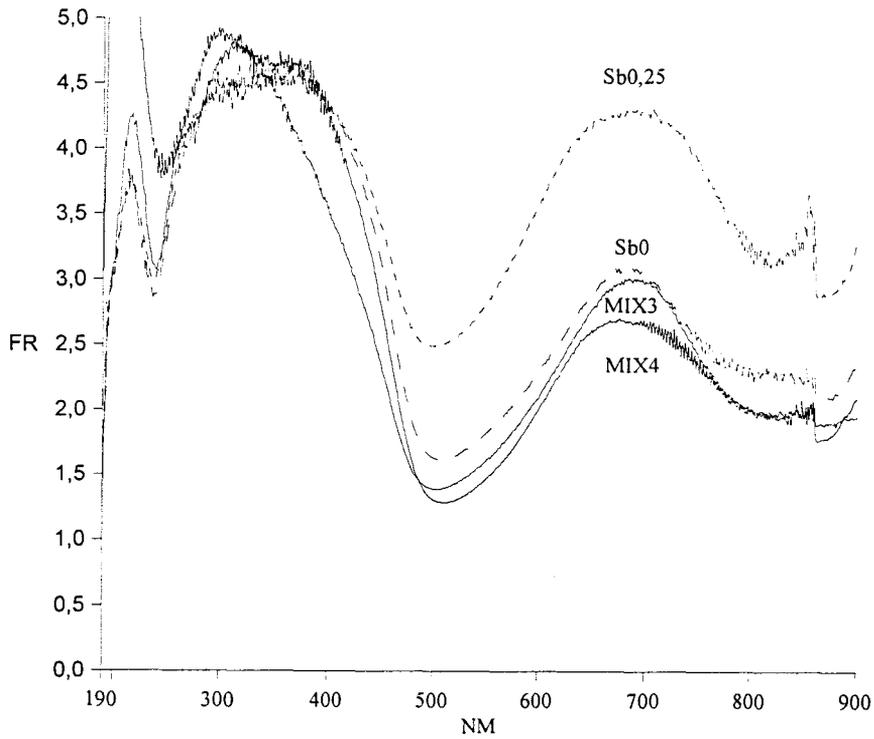


Figure VII-11 Spectres UV de MIX3, MIX4, Sb_0 et $Sb_{0,25}$ à pH acide, après réaction.

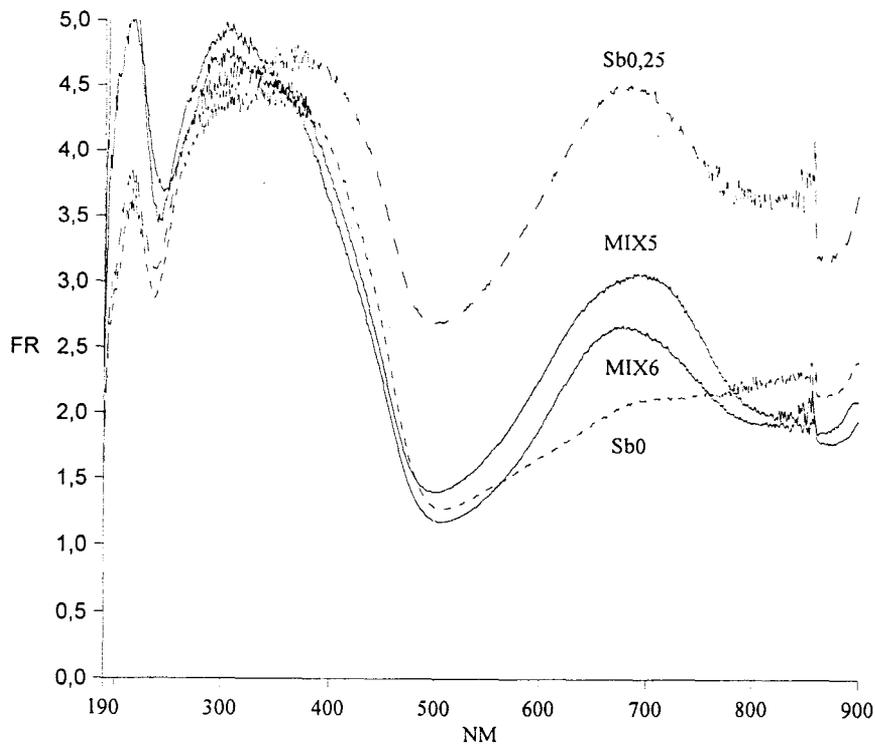


Figure VII-12 Spectres UV de MIX5, MIX6, Sb_0 et $Sb_{0,25}$ à pH 2,5, après réaction.

La première remarque à faire est que la calcination de la matrice ne modifie pas beaucoup le degré de réduction du molybdène après réaction. Dans chacun des cas (figure VII-9), le degré de réduction est un peu plus élevé si la matrice n'a pas été calcinée car les interactions avec l'antimoine sont ainsi favorisées mais cette différence n'est pas très grande.

Les catalyseurs à pH 4 sont plus réduits que tous les autres. Comparons nos spectres avec les spectres des catalyseurs coprécipités pour essayer de comprendre cette différence.

Les catalyseurs MIX1 et MIX2 ont des spectres équivalents au catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5 par coprécipitation (figure VII-10). Ils ont également des performances catalytiques très proches. Ceci signifie que dans le catalyseur coprécipité, l'antimoine se trouve effectivement en position externe sous forme d'oxyde amorphe dispersé.

Pour les catalyseurs MIX3 et MIX4, leur spectre électronique se rapproche beaucoup plus de celui de Sb_0 pH acide que de $Sb_{0,25}$ pH acide (figure VII-11). Dans ce cas, l'antimoine n'a eu aucune influence et c'est ce qui est confirmé par les résultats catalytiques. Le catalyseur se comporte comme un $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ non dopé.

Pour les catalyseurs de pH intermédiaires, on a une situation intermédiaire. La contribution de l'antimoine existe mais n'est que partielle. Les spectres électroniques des catalyseurs MIX5 et MIX6 présentent un degré de réduction plus élevé que le catalyseur Sb_0 synthétisé à pH 2,5 mais pas aussi élevé que le catalyseur $Sb_{0,25}$ synthétisé à pH 2,5 (figure VII-12). On obtient effectivement des résultats catalytiques intermédiaires.

Les trois dernières figures qui ont été commentées sont très intéressantes. Elles décrivent de façon explicite l'effet de l'antimoine sur le degré de réduction du molybdène dans l'environnement réactionnel selon le pH de synthèse du composé molybdique. Pour les coprécipités, le pH détermine la position de l'antimoine ce qui n'est pas le cas pour les mélanges où il est toujours placé en position externe.

Quand le pH du coprécipité est acide, l'antimoine est en position cationique et a un effet réducteur sur le molybdène significatif. Pour le mélange correspondant,

l'antimoine en position externe n'a aucun effet particulier sur la matrice qui est alors équivalente au $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ non dopé.

Quand le pH du coprécipité est 4, l'antimoine se trouve certainement en position externe puisque les caractéristiques du mélange correspondant sont égaux.

Finalement, pour un pH intermédiaire, on a une situation intermédiaire. Une hypothèse est la présence de l'antimoine à la fois comme contrecation et comme oxyde externe. L'augmentation du pH du coprécipité fait évoluer progressivement l'antimoine de cation à oxyde externe.

La façon dont l'antimoine est introduit influence donc considérablement les interactions qui ont lieu entre les deux éléments pendant l'acte catalytique.

VII-C-4 Conclusion

Finalement, les essais catalytiques des catalyseurs préparés par mélange mécanique ont permis de déterminer la position de l'antimoine dans les catalyseurs coprécipités. Par comparaison, il est clair que l'antimoine se trouve en position extérieure sous forme d'oxyde amorphe dispersé. Pour les coprécipités à pH acide, l'antimoine se trouve en position cationique et a une influence complètement différente par rapport aux mélanges mécaniques où l'antimoine reste en position externe. Quand on augmente le pH, l'antimoine ne se place plus en position cationique à la place de l'ammonium mais en position externe et cette fois, les résultats catalytiques avec les mélanges mécaniques sont proches. De cette manière, on a une preuve de la position de l'antimoine.

VII-D Conclusion

Ces catalyseurs préparés par mélange mécanique ont donc apporté l'information recherchée, à savoir la position de l'antimoine dans le meilleur de nos catalyseurs, le $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopé avec 0,25 atomes d'antimoine par unité de Keggin précipité à pH 4,5. Le tableau VII-9 compare des catalyseurs contenant la même quantité d'antimoine mais préparés de manière différente et à pH différent.

Catalyseur	mode de synthèse	Conv. (%)	Sélectivité (%)				
			acide méthacrylique	méthacroléine	acide acétique	CO ₂	CO
PMo ₁₂ Sb _{0,25} pH 4	mélange	10	42	6	10	23	16
PMo ₁₂ Sb _{0,25} pH 4,5	coprécipité	11	49	9	12	17	12
PMo ₁₂ Sb _{0,25} pH <1	mélange	8	37	6	9	26	19
PMo ₁₂ Sb _{0,25} pH <1	coprécipité	2	29	24	6	24	14

Tableau VII-9 Comparaison des principaux résultats à 365°C.

Tandis que les deux catalyseurs préparés à pH élevé ont des résultats voisins, les deux autres catalyseurs présentent des conversions et des sélectivités totalement différentes.

Cette comparaison permet de distinguer le rôle de l'antimoine. A pH<1, pour le coprécipité, on sait que l'antimoine se place en position cationique dans la structure secondaire de l'hétéropolycomposé. Dans ce cas, l'échantillon est caractérisé par une conversion et une sélectivité basses.

Ceci n'a pas lieu lorsque le solide est coprécipité à pH4 ou qu'il est préparé par mélange mécanique (quel que soit le pH de la matrice). Dans ces deux cas, les résultats sont améliorés.

En définitif, pour pouvoir exploiter de la manière la plus opportune les caractéristiques redox de l'antimoine vis-à-vis de Mo⁶⁺, il est nécessaire d'utiliser une procédure de préparation qui conduise à la formation d'un composé mixte dans lequel les deux entités (l'hétéropolyanion et l'oxyde d'antimoine) soient séparées.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la recherche d'un catalyseur actif et sélectif pour la réaction d'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique comme alternative au procédé industriel actuel coûteux et peu favorable à l'environnement. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont les hétéropolyanions de type Keggin de formule générale $H_hM_mPMo_{12-y}Y_yO_o$ car ils ont de bonnes propriétés acides et oxydantes nécessaires pour ce type de réaction.

Les propriétés catalytiques des oxydes mixtes contenant des ions de transition dans les réactions d'oxydation ménagée dépendent des propriétés oxydoréductrices de ces métaux de transition. Il est difficile d'attribuer aux divers éléments de la formulation des rôles spécifiques dans le mécanisme de réaction mais il est possible d'hypothétiser que l'ion Mo^{6+} dans l'hétéropolyanion soit capable d'activer la liaison C-H de l'alcane et d'insérer un ion oxygène O^{2-} sur la molécule activée. A l'issue de cette réaction, Mo^{6+} est réduit et le cycle d'oxydoréduction est achevé par la réoxydation du molybdène réduit par l'oxygène moléculaire de l'alimentation.

La première partie de la thèse étudie l'influence du tungstène dans la structure de Keggin. le tungstène forme avec l'oxygène des liaisons fortes qui stabilisent le solide en température mais qui diminuent l'aptitude du catalyseur à insérer l'atome d'oxygène dans la molécule d'isobutane activée. Ainsi, l'isobutène est un produit de la réaction dont la sélectivité augmente quand la quantité de tungstène augmente. Le catalyseur réalise une déshydrogénation oxydante plutôt qu'une oxydation ménagée. La sélectivité en produits d'oxydation partielle est donc reliée à la force des liaisons M-O dans l'hétéropolyanion. C'est un paramètre qu'il faut considérer quand on veut synthétiser un bon catalyseur d'oxydation.

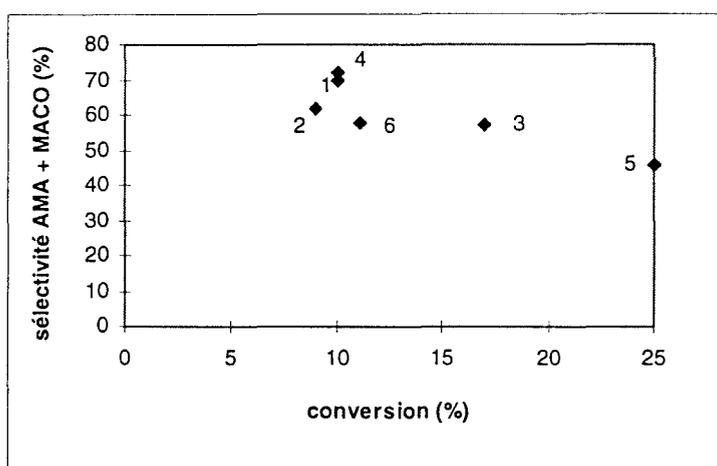
Cette première partie a également permis la mise en parallèle de la conversion, de l'évolution du potentiel redox en solution en fonction de x dans $(NH_4)_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ et de la concentration en molybdène réduit Mo^{5+} dans la phase solide mise en évidence par une technique d'étude que nous avons largement utilisé tout au long de cette étude, à savoir la spectroscopie électronique UV-visible-proche IR en réflectance diffuse. Les résultats suggèrent une relation inverse entre la conversion et le potentiel redox du couple Mo^{6+} / Mo^{5+} dans le catalyseur. Une corrélation entre l'activité catalytique peut

donc être établie puisque le catalyseur le moins actif est celui qui est le plus réduit et qui possède donc le moins d'espèces Mo^{6+} . Les catalyseurs moins réduits sont plus actifs. Les sites Mo^{6+} jouent donc un rôle fondamental dans l'activation de l'isobutane.

Le tungstène n'ayant pas donné de bons résultats pour la formation d'acide méthacrylique, le catalyseur a été dopé avec l'antimoine. Le choix de cet élément a été guidé par les conclusions de la thèse d'Eric Etienne et les résultats de diverses études qui ont été menées à Bologne en collaboration avec le scientifique russe, M. Koutyrev. En premier lieu, une méthode de synthèse originale a été mise au point. Cette méthode se base sur la coprécipitation en solution des différents éléments dissous sous pH contrôlé, celui-ci variant de 0 à 4. Les espèces lacunaires qui existent dans les solutions d'hétéropolyanion à $\text{pH} > 1$ sont connues dans la littérature depuis longtemps mais n'ont jamais été utilisées pour des réactions d'oxydation partielle. La structure obtenue à $\text{pH} 4$ n'a pas pu être identifiée de manière rigoureuse car ses caractéristiques physico-chimiques ne correspondent pas à ce qui se trouve dans la littérature. Toutefois il s'agit certainement d'un mélange d'espèces déficitaires.

L'intérêt de la précipitation de ces espèces lacunaires n'est pas leur structure mais les propriétés qu'elles confèrent à la structure de Keggin qui est obtenue après la calcination. La structure primaire finale est identique et la force des liaisons est également identique (spectres IR) mais la structure de Keggin calcinée n'a pas les mêmes propriétés redox si elle a eu comme précurseur une structure lacunaire ou une structure classique. L'augmentation du pH de précipitation permet de maintenir le catalyseur résultant dans un état plus oxydé pendant l'acte catalytique et ainsi, le nombre de sites Mo^{6+} restant élevé, la conversion augmente. Une augmentation de pH de 1 à 4 permet de doubler la conversion. Lorsque la conversion augmente, la sélectivité en produits d'oxydation ménagée a tendance à diminuer selon les lois habituelles de la catalyse hétérogène. Si on fait intervenir l'antimoine comme dopant dans le catalyseur, la tendance s'inverse et la sélectivité augmente. L'antimoine doit être ajouté en faible quantité (rapport optimale $\text{Sb/P} = 0,25$) car il a un effet sur le molybdène contraire au pH de précipitation. En effet, l'antimoine peut provoquer la réaction d'oxydoréduction suivante : " $\text{Sb}^{3+} + 2\text{Mo}^{6+} \rightleftharpoons \text{Sb}^{5+} + 2 \text{Mo}^{5+}$ " et favoriser ainsi la présence de sites Mo^{5+} . Si la quantité d'antimoine est trop élevée, il devient un poison pour le catalyseur qui ne possède plus assez de sites actifs Mo^{6+} et la conversion chute jusqu'à devenir nulle pour un atome d'antimoine par atome de phosphore. Tant que la quantité d'antimoine est

faible, la conversion reste élevée et l'antimoine ne peut apporter que des points avantageux sur la sélectivité en produits d'oxydation partielle. Finalement, le meilleur résultat catalytique est obtenu pour le catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_x\text{Sb}_{0,25}$ préparé par coprécipitation à pH 4,5. La conversion à 365°C dans des conditions opératoires standards est 11% pour une sélectivité acide méthacrylique et méthacroléine de 58%, ce qui correspond à un rendement global de 6%. Ce résultat est comparable avec certains brevets japonais comme le montre la figure A.



- | | |
|---------------------|-------------------------------------------|
| 1) Rohm, 1981 | 2) Sumitomo, 1990 |
| 3) Mitsubishi, 1991 | 4) Asahi, 1993 |
| 5) Sumitomo, 1995 | 6) $\text{Sb}_{0,25}$ synthétisé à pH 4,5 |

Figure A Comparaison de notre meilleur résultat avec certains brevets.

Les essais en fonction du temps de contact ont orienté l'interprétation de l'effet de l'antimoine vers une action mécanistique sur les vitesses de certaines réactions intermédiaires. En particulier, il semble que l'antimoine favorise la transformation de la méthacroléine en acide méthacrylique par rapport à sa dégradation. La méthacroléine étant très réactive d'après les études cinétiques de Vanhove, sa dégradation est un des facteurs qui pénalise la sélectivité en acide méthacrylique. L'antimoine semble défavoriser cette dégradation vers l'acide acétique et ultérieurement vers les oxydes de carbone au profit du produit d'oxydation ménagée. La confirmation de ce point et l'étude de la cinétique de ce catalyseur par rapport aux structures classiques sont actuellement encore en cours et constituent un des objectifs futurs à atteindre.

La dernière question restée en suspens est celle de la position de l'antimoine dans le catalyseur à chaque étape de sa préparation et lors de la réaction catalytique.

C'est le dernier chapitre de la thèse qui répond à cette question en se basant sur la comparaison entre un catalyseur coprécipité et un catalyseur préparé par mélange mécanique de l'hétéropolyanion et de l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 .

A pH acide, les résultats catalytiques sont très différents, montrant que l'antimoine dans un coprécipité préparé à pH acide n'est pas sous forme d'oxyde externe. Ceci concorde avec l'affirmation de Cavani lors d'un travail précédent revendiquant l'antimoine en position cationique à la place de l'ammonium.

A pH élevé, les résultats catalytiques sont équivalents démontrant que l'antimoine dans le meilleur de nos catalyseurs est sous forme d'oxyde externe dispersé. Les spectres de diffraction n'indiquent pas la présence d'une autre forme cristalline, l'oxyde d'antimoine est donc sous forme amorphe. Les principaux résultats sont regroupés sur la figure B.

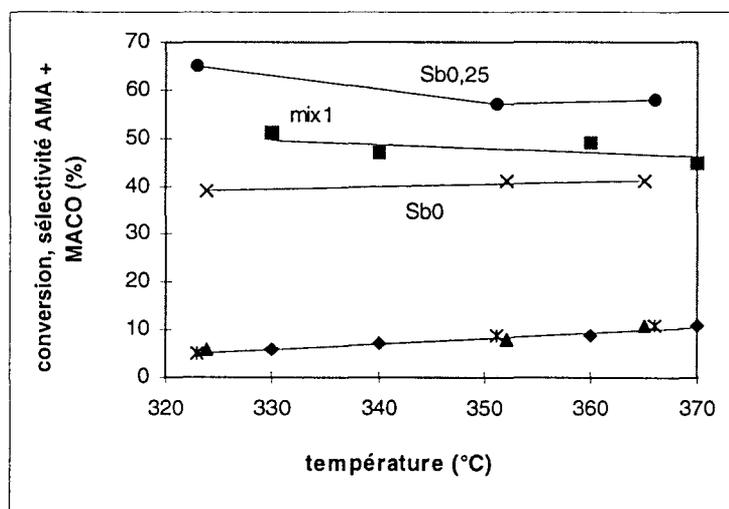


Figure B Résultats catalytiques en fonction de la température de $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ préparé à pH4, du coprécipité avec 0,25 Sb, du mélange mécanique MIX1.

L'antimoine n'a pas d'influence sur la conversion qui est conditionnée par le pH de précipitation mais il a un effet important sur la sélectivité. Son effet est plus bénéfique si la synthèse a été faite par coprécipitation.

A l'issue de ce travail sur l'oxydation de l'isobutane, on peut dire qu'une préparation originale a été mise au point et que ce mode de synthèse permet d'améliorer sensiblement les résultats.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, *Catal. Today*, **36**, (1997), 431.
- [2] F. Cavani, F. Trifirò, dans : *Proceedings of the 3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, San Diego, septembre 1997, Elsevier, (1997), 19.
- [3] Eric Etienne, thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, (1995).

CHAPITRE I : La synthèse du méthacrylate de méthyle

- [1] G. Hecquet, *La Chimica e l'Industria*, **79**, (1997), 905.
- [2] R.V. Porcelli, B. Juran, *Hydrocarbon processing*, **65**(3), mars 1986, 41.
- [3] A. Chauvel, G. Lefebvre, *Procédés de pétrochimie*, **T.2**, (1986), Ed. Technip, paris, 219.
- [4] M. Salkind, E.H. Riddle, *Ind. Eng. Chem*, **51**, (1959), 1232.
- [5] S. Nakamura, H. Ichihashi, *New Horizon in Catalysis*, (1981), Elsevier, Amsterdam, 755.
- [6] S. Nakamura, H. Ichihashi in "Studies in Surface Science and Catalysis", *Proceedings 7th International Congress on Catalysis*, Tokyo, 1980, Elsevier, New-York, (1981), 755-767.
- [7] Nippon Shokubai Co. and Sumitomo Chemical Co., *Hydrocarbon Process.*, **64**, (1985), 143.
- [8] S. Besecke, G. Schroeder, H. Siegert, US 4 504 675 (1985), assigné à Roehm GmbH.
- [9] C. Daniel, US 4 439 621, (1984), assigné à Ashland Oil.
- [10] S.J. Ainsworth, D. Hunter, S. Ushio, E. Johnson, *Chem. Week*, **144**, (1988), 64.
- [11] B. Blumenberg, *Chem. Eng. Science*, **47**, (1992), 2149.
- [12] F. Conti, *La Chimica e l'Industria*, **79**, (1997), 452.
- [13] *J. Organomet. Chem.*, **473**, (1994), 57.
- [14] F. Cavani, F. Trifirò, *Appl. Catal., A: General*, **88**, (1992), 115.

- [15] S. Khoobiar, N.J. Kinnelon, US 4 532 365 et US 4 535 188, (1985), assigné à Halcon SD Group.
- [16] K. Kawakami, T. Yamamatsu, JP 03 176 438, (1991), assigné à Asahi Chemical Industry.
- [17] K. Kawakami, T. Yamamatsu, JP 03 176 439, (1991), assigné à Asahi Chemical Industry.
- [18] H. Krieger, L.S. Kirch, US 4 260 822, (1981), assigné à Röhm & Haas Co.
- [19] K. Nagai, Y. Nagaoka, H. Sato, EP 418 657 A2, (1990), assigné à Sumitomo Chemical Co.
- [20] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, JP 02 042 032, (1990), assigné à Asahi Chemical Industry.
- [21] T. Kuroda, M. Okida, JP 04 128 247, (1991), assigné à Mitsubishi Rayon Co.
- [22] S. Yamamatsu et al., US 5 191 116, (1993), assigné à Asahi Chemical Industry.
- [23] E. Bielmer, T. Haeberle, H. Siegert, W. Gruber, DE 4 240 085, (1994), assigné à Roehm GmbH.
- [24] T. Ushikubo, JP 06 172 250, (1994), assigné à Mitsubih Chemical Industry.
- [25] JP 09 020 700 A, (1995), assigné à Sumitomo Chemical Co.
- [26] Elf Atochem, (1996).
- [27] M. Binaghi, *La chimica e l'Industria*, **79**, (sept. 1997), 908.

CHAPITRE II : Les hétéropolycomposés

- [1] J.L. Cazaudumec, thèse de doctorat présentée à l'Université de Technologie de Compiègne, (1994).
- [1b] JP 05331085 A2, (1996), assigné à Nippon Catalytic Chem. Ind.
- [2] F. Cavani, F. Trifirò, *Catalysis vol.11*, Royal Soc. Chemistry, Cambridge (1994), 246.
- [3] M. Misono, *Catal.Rev.-Sci. Eng.*, **29**(2&3), (1987), 269.
- [4] J.F. Keggin, *Proc.Roy.Soc. A*144, (1934), 75.
- [5] G.A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.*, **76**, (1978), 1.
- [6] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, (1983).
- [7] M.T. Pope, dans: *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol.3, G. Wilkinson Ed., Pergamon Press, (1987), 1023.

- [8] Y. Ono, dans: *Perspectives in Catalysis*, eds. J.M. Thomas et K.I. Zamaraev, (Blackwell, London, 1992), 431.
- [9] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **37** (2), (1995), 311.
- [10] J.L. Bonardet, K. Carr, J. Fraissard, G.B. McGarvey, J.B. McMonagle, M. Seay, J.B. Moffat, dans: *Advanced catalysts and nanostructured materials*, édité par W. Moser, Academic Press, (1996), 395.
- [11] N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, **86**, (1994), 319.
- [12] N. Mizuno, D.K. Lyon, R.G. Finke, *J.Catal.*, **128**, (1991), 84.
- [13] D. Mansuy, J.F. Bartoli, P. Battioni, D.K. Lyon; R.G. Finke, *J.Am.Chem.Soc.*, **113**, (1991), 7222.
- [14] F. Cavani, R.G. Finke, F. Trifirò, A. Lucchi, dans: *Heterogeneous Hydrocarbon Oxidation*, eds: B.K. Warren et T. Oyama, (1996), 140.
- [15] C. Comuzzi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Bini, F. Cavani, *Topics in Catalysis*, **3**, (1996), 387.
- [16] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai et M. Miwa, *Polyhedron*, **6**, (1987), 213.
- [17] C.I. Cabello, I.L. Botto et H.J. Thomas, *Thermochim. Acta*, **232**, (1994), 183.
- [18] P. Souchay, *Polyanions et polycations*, Gauthiers-Villard, (1963).
- [19] F. Cavani, dans : *Material design for catalytic application*, 4th Seminar on Catalysis, Pracatinat (TO), eds: G. Bellussi, (1996), 72.
- [20] C. Tourné, G. Tourné, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, (1969), 1124.
- [21] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.*, **56**, (1987), 811.
- [22] W.G. Klemperer et W. Shum, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, (1977), 3544.
- [23] W.G. Klemperer et W. Shum, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**, (1978), 4891.
- [24] I.V.Kozhenikov, A. Sinnema, H. van Bekkum, *Catal. Letters*, **34**, (1995), 213.
- [25] M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, W.Y. Lee, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, 1980, Tokyo, (1981), 1047.
- [26] M. Misono, T. Nakamura, Y. Yoneda, *Chem. Letters*, (1981), 89.
- [27] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, J. Chen et W.G. Klemperer, *J; Am. Chem. Soc.*, **113**, (1991), 379.
- [28] B. Keita, L. Nafjo, *J. Electroanal. Chem.*, **191**, (1985), 441.
- [29] B.K. Hodnett, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **88**, (1984), 253.
- [30] O. Watzenberg, D.T. Lynch, T. Haeberle, G. Emig, dans: *Catalyst deactivation*, eds: C.H. Bartholomew, J.B. Butt, Elsevier Amsterdam, **68**, (1991), 441.

- [31] F. Cavani, A. Lucchi, A. Tanguy, F. Trifirò, dans : *Proceedings, DGMK, C₄ Chemistry*, Tagungsbericht 9705, (1997), 173.
- [32] M.J. Bartoli, E. Bordes, G. Hecquet, P. Courtine, dans: *Proceedings, DGMK Conf. on Selective Oxidation in Petrochemistry*, Goslar, Germany, (1992), 69.
- [33] M.A. Schwegler, P. Vinke, M. Van der Eijk, H. Van Bekkum, *Appl. Catal.*, **80**, (1992), 41.
- [34] K.M. Rao, R. Gobetto, A. Iannibello, A. Zecchina, *J. Catal.*, **119**, (1989), 512.
- [35] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Letters*, (1979), 31.
- [36] C. Hill, C.M. Prosser-McCartha, *Coordination Chemistry Reviews*, **143**, (1995), 407.
- [37] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama et Y. Izumi, *Chemtech.*, **8**, (1978), 432.
- [38] T. Yamada, *Petrotech*, **13**, (1990), 627.
- [39] A. Aoshima, S. Yamamatsu et T. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1990), 233.
- [40] A. Aoshima, S. Tonomura et T. Yamamatsu, *Polymers Adv. Tech.*, **2**, (1990), 127.
- [41] M. Lissel *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **33**, (1992), 1795.
- [42] K.I. Matveev, I.V. Kozhenikov, *Kinet. Katal.*, **21**, (1980), 1189.
- [43] K. Urabe, F. Kimura, Y. Izumi, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, 1980, Tokyo, (1981), 1478.
- [44] J.H. Grate, D.R. Hamm, S. Mahajan, preprint distributed at 14th Conference on Catalysis of Organic Reactions, Albuquerque, (1992).
- [45] JP 300250, (1991)
- [46] Y. Izumi *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **84**, (1983), 402.
- [47] M. Ai, *J. Catal.*, **116**, (1989), 23.
- [48] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **77**, (1982), 169.
- [49] G.B. McGarvey, J.B. Moffat, *J. Catal.*, **132**, (1991), 100.
- [50] V. Ernst, Y. Barbaux, P. Courtine, *Catal. Today*, **1**, (1987), 167.
- [51] S. Albonetti, F. Cavani, M. Gazzano, M. Koutyrev, F. Trifirò, dans : *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Stud. Surf. Sci.*, Eds : M. Guisnet, J. Barbier, C. Barrault, C. Boulouche, D. Duprez, G. Perot, C. Montassier, Elsevier Science, Amsterdam, **vol. 78**, 471.
- [52] M. Ai, *J. Catal.*, **85**, (1984), 324.
- [53] M. Ai, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, 1984, Verlag Chemie, Weinheim **vol. 5**, (1984), 475.

- [54] G. Centi, J.L. Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E.M. Serwicka, *Appl. Catal.*, **46**, (1989), 197.
- [55] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Selleri, F. Trifirò, *J. Mol. Catal. A*, **114**, (1996), 343.
- [56] M. Misono, *Catal. Letters*, **12**, (1992), 63.
- [57] M. Misono, N. Mizuno, H. Mori, T. Watanabe, *J. Catal.*, **123**, (1990), 157.
- [58] P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sc.*, **3**, (1954), 41.
- [59] P. Moriceau, thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, (1997).
- [60] F.E. Cassidy, B.K. Hodnett, dans : *Proceedings, DGMK, C₄ Chemistry*, Tagungsbericht 9705, (1997), 149.

CHAPITRE III : Techniques d'étude

- [1] M. Misono, *Catal.Rev.-Sci. Eng.*, **29**(2&3), (1987), 269.
- [2] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), 1442.
- [3] B. Imelik, J.C. Védrine, *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*, éditions Technip, (1988), 131.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J.Am.Chem.Soc.*, **60**, (1938), 309.

CHAPITRE IV : Les systèmes mixtes molybdène et tungstène

- [1] Eric Etienne, thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, (1995).
- [2] C. Daniel, US 4 439 621, (1984), assigné à Ashland Oil.
- [3] M. Akimoto, H. Ikeda, *J. Catal.*, **89**, (1984), 196.
- [4] M. Misono, T. Komaya, H. Sekiguchi, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, (1982), 53.
- [5] M. Misono, H. Furukuwa, *Chem. Lett.*, (1988), 877.
- [6] H. Ogawa, H. Fujinami, K. Taya, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1981).
- [7] F. Trifirò, F. Cavani, *Catal. Letters*, **32**, (1995), 215.
- [8] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifirò, M. Gazzano, *J. Catal.*, **146**, (1994), 491.

- [9] S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, dans: *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III*, ed : M. Guisnet et al., Elsevier, Amsterdam, (1993), 471.
- [10] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **55**, (1982), 400.
- [11] Yu Zuolong, Li Shufang, H. Furong, W. Shunli, Z. Guilin, Z. Suxian, *Kexue Tongbao*, **32** (22), (1987), 1540.
- [12] M.A. Schwegler, J.A. Peters, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **63**, (1990), 343.
- [13] C. Marchal, A. Davidson, R. Thouvenot, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (17), (1993), 3301.
- [14] M.T. Pope, T.F. Scully, *Inorg. Chem.*, **14**(4), (1975), 953.
- [15] F. Cavani, A. Lucchi, A. Tanguy, F. Trifirò, dans : *Proceedings, DGMK, C, Chemistry*, Tagungsbericht 9705, (1997), 173.
- [16] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, **119**, (1989), 400.
- [17] M.T. Pope, E. Papaconstantinou, G.M. Varga, D.R. Wexell, dans : *Progress in Coordination Chemistry*, M. Cais (éditeur), Elsevier, New York, 1968, 322.
- [18] H. So, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **11**(6), (1972), 1441.
- [19] M.T. Pope, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.*, **9**, (1970), 667.
- [20] C.D. Garner, L. Hill, N.C. Howlader, M.R.F.E. Mabbs, V.I. Routledge, *Proc. 2nd Intern. Conf. Chemistry and uses of Molybdenum*, Oxford, (1976), 13.
- [21] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, (1983).

CHAPITRE V : Les hétéropolymolybdates dopés à l'antimoine : synthèse par coprécipitation et caractérisation

- [1] J. Fisher, L. Ricard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, (1976), 3050.
- [2] P. Souchay, M. Leray, G. Hervé, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, **271C**, (1970), 1337.
- [3] G.C. Bhattacharya, S.K. Roy, *J. Indian Chem. Soc.*, **50**, (1973), 359.
- [4] H. Krieger, L.S. Kirch, US 4 260 822, (1981), assigné à Röhm & Haas Co.
- [5] R.P. Singh, R.P. Khatri, J. Dubois, S.S. Gaur, M. Abe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1990), 947.
- [6] E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon, dans "*Europacat-3*", (1997), 147.
- [7] F. Cavani, F. Trifirò, A. Tanguy, M. Koutyrev, *J. Catal.*, **174**, (1998), 231.

- [8] F. Cavani, F. Trifirò, M. Koutyrev, *Catal. Letters*, **32**, (1995), 215.
- [9] F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, *Catal. Today*, **28**, (1996), 319.
- [10] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, (1983).
- [11] P. Souchay, J. Faucherre, mémoires présentés à la Société Française de Chimie, 1951, 357.
- [12] G.A. Tsigdinos, *Topics Curr. Chem.*, **76**, (1978), 31.
- [13] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Research*, (M), (1977), 546.
- [14] M. Fournier, R. Massart, *C. R. Acad. Sc., Paris, Ser. C*, **279C**, (1974), 875.
- [15] J.B Moffat, G.B. McGarvey, *J. Molec. Catal.*, **69**, (1991), 137-155.
- [16] M.A. Fedotov, L.G. Detusheva, L.I. Kuznetsova, V.A. Likholobov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **38** (3), (1993), 515.
- [17] R.D. Peacock, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc., A*, (1971), 1836.
- [18] R. Thouvenot, Thèse de doctorat présentée à Paris, (1978), 108.
- [19] T. Ilkenhans, H Siegert, R. Schögl, *Cat. Today*, **32**, (1996), 337.
- [20] L. Petersson, I. Andersson, L.O. Öhman, *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 4726.
- [21] *Handbook of XPS*, Perkin-Elmer, (1979), 120.
- [22] M. Langpape, Thèse de doctorat présentée à l'Université Claude Bernard de Lyon, (1997).
- [23] E. Etienne, Thèse de doctorat présentée à l'Université de Lille, (1995).

CHAPITRE VI : Les hétéropolymolybdates dopés à l'antimoine : résultats catalytiques

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Tanguy, M. Koutyrev, *J. Catal.*, **174**, (1998), 231.
- [2] L. Petersson, I. Andersson, L.O. Öhman, *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 4726.
- [3] G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Sella, F. Trifirò, *J. Molec. Catal A*, **114**, (1996), 343.
- [4] S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, (1997), 3391.

CHAPITRE VII : Les mélanges mécaniques

- [1] C.A. Cody, L. DiCarlo, R.K. Darlington, Inorg. Chem., **18** (6), (1979), 1572.
- [2] Powder Diffraction File Search Manual, International centre for diffraction data, (1991).

