

N° d'ordre : **3306**

THESE
présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

par
Leïla ZAIR
Ingénieur E.N.S.C.L

**« OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE EN ACIDE METHACRYLIQUE
SUR DES COMPOSES MOLYBDO-VANADO-PHOSPHORIQUES. INFLUENCE
DE LA TEXTURE SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES »**

Soutenance le 19/09/2003 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président : M. Jean-Claude BOIVIN

Rapporteurs : Mme. Nadine ESSAYEM
M. Emmanuel CADOT

Examineurs : M. Jean-Luc DUBOIS
M. Jean-François PAUL
M. Michel FOURNIER

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Catalyse de Lille, sous la direction de M. Fournier, que je remercie sincèrement pour les conseils avisés qu'il m'a prodigués. C'est une aide inestimable que j'ai pu trouver au Centre de Recherches Rhône-Alpes d'ATOFINA, à l'occasion de nombreux séjours. Que J-L.Dubois et G.Hecquet trouvent ici l'expression de toute ma gratitude.

Je voudrais également formuler l'expression de mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui m'ont apporté une aide précieuse afin de pouvoir mener à bien cette thèse : G.Cambien, R.Bechara, N.Fatah, D.Balloy... et notamment tous les membres du Laboratoire de Catalyse de Lille, et à leur tête Noëlla et Mireille, pour leur soutien permanent.

A Arnaud, à ma famille, et à ceux qui m'accordent une amitié sincère

SOMMAIRE

Introduction générale	p1
Abréviations	p2
Chapitre I : L'oxydation sélective de l'isobutane pour la synthèse du méthacrylate de méthyle	p3
I. Généralités sur le méthacrylate de méthyle et son polymère	p4
I.1. Le méthacrylate de méthyle	p4
I.2. PMMA : polymère clé sur le marché des matières plastiques	p4
II. Procédés industriels de synthèse du méthacrylate de méthyle	p5
II.1. Procédé acétone cyanhydrine (ACH) : procédé de base pour la synthèse du méthacrylate de méthyle	p5
II.2. Description des procédés industriels alternatifs	p6
II.2.1. La voie isobutène	p6
II.2.2. La voie BASF	p7
II.2.3. La voie ASAHI CHEMICAL	p7
II.2.4. La voie MITSUBISHI GAS CHEMICALS (MGC)	p8
III. Autres voies explorées	p9
III.1. A partir d'éthylène	p9
III.1.1. La voie propionate de méthyle / HCHO (INEOS)	p9
III.1.2. La voie acide propionique / HCHO (RTI–Eastman–Bechtel)	p9
III.1.3. La voie propionate de méthyle / méthylal (BASF)	p9
III.2. A partir d'acétylène (SHELL / INEOS)	p10
III.3. A partir du Propylène	p10
III.3.1. Procédé via l'acide isobutyrique	p10
III.3.2. Procédé via l'isobutyraldéhyde	p10
III.4. A partir d'isobutène	p10
III.4.1. Procédé via le méthacrylonitrile (ASAHI)	p10
III.4.2. Procédé HALCON	p11
III.4.3. Procédé isobutène / N ₂ O ₄	p11
III.5. Oxydation directe de l'isobutane (SUMITOMO, ATOFINA)	p11
IV. Etude comparative des procédés de synthèse du MAM	p12
IV.1. Procédé acétone cyanhydrine (ACH)	p12
IV.2. La voie isobutène	p12
IV.3. La voie BASF	p13
IV.4. La voie MITSUBISHI GAS CHEMICALS (MGC)	p13
IV.5. Oxydation directe de l'isobutane	p13
V. Oxydation directe de l'isobutane	p13
V.1. Etat d'avancement des recherches concernant cette méthode de synthèse	p13
V.2. Approche mécanistique	p16
Conclusion	p18

Chapitre II : Choix des systèmes hétéropolyanioniques comme catalyseurs de l'oxydation sélective de l'isobutane **p19**

I. Pourquoi s'intéresser aux hétéropolycomposés ?	p20
II. D'abord un peu d'histoire	p20
III. Conditions de formation	p21
IV. Définition des hétéropolyanions	p22
V. Structure des polyoxométallates de type Keggin	p22
V.1. Structure primaire : le polyanion de Keggin	p23
V.2. Structure secondaire : arrangement cristallographique	p24
V.3. Composés mixtes dérivant de la structure de Keggin	p25
VI. Description des synthèses	p25
VI.1. Synthèse d'hétéropolyacides	p25
VI.1.1. Méthode classique dite « Ether »	p26
VI.1.2. Synthèse hydrothermale	p26
VI.2. Synthèse des sels alcalins d'hétéropolyanions	p27
VI.2.1. Synthèse par voie aqueuse, utilisation de l'hétéropolyacide comme précurseur	p27
VI.2.2. Synthèse par voie sèche	p27
VI.2.3. Synthèse à partir des oxoanions	p28
VII. Stabilité des hétéropolyanions	p28
VII.1. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution	p28
VII.2. Stabilité thermique des hétéropolyanions	p28
VII.3. Stabilité structurale des hétéropolyanions	p29
VII.3.1. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le procédé	p30
VII.3.2. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le catalyseur	p30
VIII. Caractéristiques de la surface des hétéropolycomposés	p31
VIII.1. Acidité superficielle	p31
VIII.2. Disponibilité superficielle d'espèces oxygène mobiles	p31
IX. Propriétés acides des hétéropolyanions	p31
IX.1. L'acidité de Brønsted en solution	p31
IX.2. L'acidité de Brønsted à l'état solide	p32
X. Les hétéropolyanions en catalyse	p32
X.1. Qu'est-ce que la catalyse ?	p32
X.2. Catalyse homogène	p33
X.2.1. Réactions catalysées en milieu acide	p33
X.2.2. Réactions d'oxydation par O ₂	p33
X.2.3. Réactions d'oxydation par H ₂ O ₂	p33
X.3. Catalyse hétérogène	p34
X.3.1. Réactions catalysées grâce aux propriétés acides	p34
X.3.2. La catalyse d'oxydation	p34
XI. Autres applications	p34
Conclusion	p35

Chapitre III : Etude de catalyseurs hétéropolyanioniques poreux **p36**

I. Etude du catalyseur supporté	p37
---------------------------------	-----

II. Synthèse du catalyseur supporté, contrôle de la texture	p38
II.1. Généralités sur la formation d'un solide	p38
II.1.1. La génération du précurseur	p38
II.1.2. La naissance de germes	p38
II.1.3. La croissance des germes	p38
II.1.4. Le vieillissement des particules en suspension	p39
II.2. Description de la synthèse du catalyseur supporté	p39
II.2.1. Synthèse du support, l'hétéropolysel $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	p39
II.2.2. Synthèse du catalyseur supporté $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	p40
II.3. Contrôle de la texture	p40
II.3.1. Description générale de la texture	p40
II.3.2. Contrôle de la texture	p41
II.4. Etude du catalyseur supporté	p42
II.4.1. Importance des propriétés texturales du support	p42
II.4.2. Etude par RMN du césium	p43
II.4.3. Importance du nombre de lavages dans la détermination de la texture de l'hétéropolysel de césium	p44
II.4.4. Observations en microscopie électronique à balayage des HPA supportés	p46
II.4.5. Evolution de la texture après traitement thermique	p47
III. Modification de la méthode de synthèse du support	p48
III.1. Diminution du rapport de sursaturation	p48
III.1.1. Description de la méthode de synthèse	p48
III.1.2. Mesures de granulométrie laser	p48
III.2. Utilisation de tensioactifs	p50
III.2.1. Les tensioactifs comme structurants mésoporeux	p50
a. Définition d'un tensioactif	p50
b. Comportement des tensioactifs en solution	p50
c. Tensioactifs ioniques	p51
d. Tensioactifs non-ioniques	p51
e. Rôle des tensioactifs	p51
III.2.2. Rappel et description des synthèses	p51
III.2.3. Evolution de la distribution poreuse après introduction du tensioactif	p52
III.2.4. Mesures de la granulométrie laser	p53
III.2.5. Evolution texturale après calcination	p54
III.3. Utilisation de superabsorbants	p55
Conclusion	p57

Chapitre IV : Etude de catalyseurs hétéropolyanioniques réduits **p58**

I. Intérêt de l'étude des catalyseurs hétéropolyanioniques réduits pour l'activation de l'isobutane	p59
II. Histoire des HPA réduits	p59
III. Influence attendue de l'état réduit sur les performances catalytiques en oxydation	p60
IV. Conséquences de la réduction sur les propriétés physico-chimiques des composés hétéropolyanioniques	p61
IV.1. Etude de l'échange électronique par voltampérométrie	p61

IV.2. Etude de la mobilité électronique par résonance paramagnétique électronique	p62
V. Réduction des composés hétéropolyanioniques	p62
V.1. La réduction en solution	p62
V.1.1. La réduction électrochimique (réduction douce)	p63
V.1.2. La réduction chimique (réduction violente)	p63
V.2. La réduction d'hétéropolycomposés sous forme solide	p64
V.2.1. Réduction par le dihydrogène	p64
V.2.2. Réduction par traitement thermique des hétéropolysels de pyridinium, d'ammonium...	p65
VI. Etude des catalyseurs pré-réduits à base de $\beta[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	p66
VI.1. Synthèse des solides pré-réduits	p66
VI.1.1. Synthèse directe de l'anion $\beta\text{-H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$	p66
a. Principe de la synthèse	p66
b. Préparation de la solution Mo^{V}	p67
c. Titrage du Mo^{V} dans la solution MoCl_5	p67
d. Description de la synthèse	p67
VI.1.2. Synthèse des sels de l'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	p68
VI.1.3. Synthèse des catalyseurs supportés	p68
VI.2. Caractérisation des solides réduits	p68
VI.2.1. RMN ^{31}P de l'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	p68
VI.2.2. Caractérisation des entités présentes par spectroscopie Infra-rouge	p69
VI.2.3. Etude par voltampérométrie	p70
VI.2.4. Etude de la texture des solides réduits	p72
VII. Etude des sels de pyridinium	p73
VII.1. Synthèse des sels de pyridinium	p73
VII.1.1. Synthèse partant de la pyridine	p73
VII.1.2. Synthèse partant du chlorure de pyridinium	p74
VII.1.3. Synthèse d'un catalyseur supporté : hétéropolysel de pyridinium supporté sur un hétéropolysel de césium	p74
VII.2. Caractérisation des sels de pyridinium	p74
VII.2.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge	p74
VII.2.2. Résultats de la porosité	p76
VII.2.3. Etude par spectroscopie RMN ^{31}P	p77
Conclusion	p79

Chapitre V : Résultats catalytiques **p80**

I. Description des tests catalytiques	p81
I.1. Description du test catalytique (A)	p81
I.1.1. Montage expérimental	p81
I.1.2. Mise en œuvre du test catalytique (A)	p82
I.2. Description du test catalytique (B)	p82
I.2.1. Montage expérimental	p82
I.2.2. Mise en œuvre du test catalytique	p83
I.2.3. Difficultés rencontrées	p83
I.3. Définitions et expression des résultats	p84
I.3.1. Temps de contact	p84

I.3.2. Conversion	p84
I.3.3. Sélectivité et rendement	p84
I.3.4. Expression des résultats	p85
II. Résultats du test (B)	p86
II.1. Relation texture-réactivité	p86
II.2. Interprétation des résultats catalytiques	p88
II.2.1. Comparaison des catalyseurs acide oxydé/réduit supporté sur l'hétéropolysel de césium	p88
a. activation sous He/O ₂ du catalyseur réduit	p88
b. activation sous isobutane du catalyseur réduit	p88
II.2.2. Catalyseur supporté sur un hétéropolysel de césium synthétisé en présence de structurants mésoporeux	p89
II.2.3. Comportement de l'hétéropolysel de pyridinium	p89
III. Résultats du test catalytique (A)	p90
III.1. Validation du test catalytique	p90
III.1.1. Vérification de l'accord entre l'analyse chromatographique et le dosage chimique de l'acidité	p90
III.1.2. Vérification de la reproductibilité du test catalytique	p91
III.2. Analyse complète des effluents condensables en sortie de réacteur	p91
III.2.1. Analyse chromatographique	p91
III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse	p92
III.2.3. Analyse par RMN ¹ H et ¹³ C	p93
III.3. Mécanisme réactionnel pour l'oxydation de l'isobutane	p93
III.3.1. Intérêt de l'étude mécanistique de l'oxydation de l'isobutane	p93
III.3.2. Mécanisme réactionnel possible	p93
a. Déshydrogénation de l'isobutane en isobutène	p94
b. Voie d'oxydation de l'isobutène	p94
c. Voie d'isomérisation de l'isobutène	p94
d. Voies secondaires	p94
III.2. Influence de la phase supportée	p97
III.2.1. hétéropolyacide ou hétéropolysel d'ammonium	p97
III.2.2. Sels de pyridinium	p98
III.2.3. Le tensioactif : à utiliser dans le support ou dans la phase active	p99
III.3. Influence de la propreté du support	p101
III.4. Influence de l'état de réduction du support	p102
Conclusion	p103
Conclusion générale	p104
Références	p106
Annexe 1 : Le test catalytique, de la conception à l'exploitation	p115
Annexe 2 : Caractérisations structurales et texturales	p127
Annexe 3 : Synthèse et caractérisation des hétéropolyacides	p134
Annexe 4 : Analyse des effluents du réacteur catalytique (B)	p137

INTRODUCTION GENERALE

Dans les réactions d'oxydation de composés organiques, les facteurs thermodynamiques (variation d'enthalpie libre de réaction) sont en faveur de la combustion complète avec formation de CO_2 et de H_2O . Ainsi, les oxydations ménagées doivent-elles être contrôlées cinétiquement, ce qui implique la modification des conditions de réaction et l'utilisation de catalyseurs.

Les études sur l'oxydation sélective de l'isobutane, effectuées durant cette thèse, s'inscrivent dans un projet de recherche développé par ATOFINA concernant l'activation et la fonctionnalisation catalytique de l'isobutane en acide méthacrylique. Ce dernier est peu utilisé en tant que tel mais il est généralement valorisé en tant que Méthacrylate de Méthyle (MAM) servant, principalement de monomère durant la synthèse du Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA). L'enjeu est économiquement et stratégiquement considérable.

Des efforts, notamment sur l'étude du mécanisme de la transformation de l'isobutane en acide méthacrylique et des différentes voies impliquées durant ce processus sont à fournir. En effet, les résultats de ce type d'études divergent parfois. Ceci est sûrement dû au fait que les études mécanistiques sont réalisées sur des solides différents selon l'équipe de recherche.

Les catalyseurs les plus utilisés lors de cette réaction d'oxydation sont des hétéropolyanions à structure de Keggin. Cette structure est la mieux connue dans sa diversité. Elle est également la structure la plus stable, donc la plus facile à obtenir lors d'une synthèse. Par expérience, elle s'est avérée être la plus active en catalyse. Les unités moléculaires de type Keggin sont plus réactives que celles de type Dawson, et le molybdène est plus actif vis-à-vis de l'isobutane que d'autres éléments tel que le tungstène.

Ce type de réaction fait intervenir un catalyseur solide dans un milieu réactionnel gazeux, et la réaction est localisée dans un espace bidimensionnel, la surface du catalyseur, d'où l'importance de l'état de division du solide et de la maîtrise de la texture du catalyseur étudié pour améliorer ses performances catalytiques. Notre étude porte préférentiellement sur le solide obtenu en supportant l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sur son sel de césium $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$, solide qui peut être considéré comme étant une formulation optimisée.

Dans le but d'augmenter la conversion, il semblait important de développer la mésoporosité de l'hétéropolysel de césium servant de support, de manière homogène. Ceci est à priori possible soit en modifiant la méthode de cristallisation de celui-ci, soit en utilisant des agents tensioactifs ou des superabsorbants comme structurants mésoporeux dans le but d'obtenir des particules de plus grande taille et de distribution monodisperse.

D'un autre côté, on suppose une participation de l'état réduit des hétéropolyanions lors des processus d'oxydation. En effet, le catalyseur, de manière générale, a besoin d'un certain temps d'équilibre avant d'atteindre une performance optimale. On peut supposer que ce temps d'équilibre est celui qu'il faut pour atteindre un état partiellement réduit, plus sélectif pour l'acide méthacrylique et la méthacroléine que pour les CO_x . C'est la raison pour laquelle, on s'est fixé comme objectif l'étude d'hétéropolyanions réduits dans l'oxydation sélective de l'isobutane.

ABREVIATIONS

AA	Acide Acétique
AAcry	Acide Acrylique
ACO	Acroléine
AMA	Acide Méthacrylique
iBu	Isobutane
MACO	Méthacroléine
MAM	Méthacrylate de Méthyle
PMMA	Poly Méthacrylate de Méthyle

CHAPITRE I
L'OXYDATION SELECTIVE DE
L'ISOBUTANE POUR LA SYNTHESE
DU METHACRYLATE DE METHYLE

La production de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est étroitement liée à la fabrication du méthacrylate de méthyle (MAM) [1]. En effet, ce monomère de commodité est essentiellement transformé en verre organique PMMA. Les autres usages sont destinés aux peintures, vernis, colles, adhésifs, papiers, synthèses organiques, copolymérisations (fibres, résines et matières plastiques diverses...).

I. GENERALITES SUR LE METHACRYLATE DE METHYLE ET DE SON POLYMERE :

I.1. LE METHACRYLATE DE METHYLE :

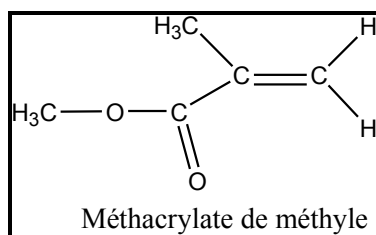


Fig. I.1 : Formule développée du méthacrylate de méthyle

Le MAM est un produit très facilement inflammable et très réactif sur le plan chimique. Présentant une grande aptitude à la polymérisation, le monomère, sans adjonction d'inhibiteurs, est instable. En matière de pathologie, le MAM est classé parmi les produits chimiques peu toxiques [2].

I.2. PMMA : POLYMERE CLE SUR LE MARCHE DES MATIERES PLASTIQUES :

Le PMMA est un thermoplastique fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère Méthacrylate de Méthyle. Cette polymérisation se fait selon trois procédés classiques, par coulée, en suspension et en masse.

S'il n'y a que quelques producteurs de monomère dans le monde, dont la société ATOFINA, les fabricants de polymère sont beaucoup plus nombreux. Au niveau mondial, pour l'ensemble des grands groupes producteurs de PMMA, la capacité de production totale est estimée en 2001 à 1,4 millions de tonnes et se répartit comme suit [1] : Europe : 425 000 t; Amérique du Nord : 475 000 t ; Asie : 500 000 t dont 250 000 t pour le Japon.

Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère vitreux, est en effet, d'une transparence remarquable (92% de transmission lumineuse), dans le visible (380 à 780nm), et le taux de lumière transmise est notamment supérieur à celui du verre dans le proche ultraviolet. Ces propriétés remarquables permettent de réaliser, notamment, des enseignes publicitaires avec des effets optiques spéciaux. Ce polymère est également caractérisé par une très bonne résistance au vieillissement lumière [3]. De plus, le PMMA peut facilement se colorer, y compris dans des teintes fumées pour vitrage, et il se prête aussi bien à la métallisation sous vide qu'à la sérigraphie. De plus, ce polymère permet un thermoformage et un usinage aisés [4].

Ces caractéristiques du PMMA ont permis un développement industriel continu. Ce polymère occupe en effet une place de choix aussi bien en aéronautique que dans le mobilier urbain, les peintures, l'architecture et le BTP... On le retrouve sous forme d'articles sanitaires, d'articles à usage médical ou encore dans la vie quotidienne sous forme d'emballages, verres de lunettes, loupes, lentilles, verres de montres... L'automobile l'utilise largement pour les feux de signalisation, les déflecteurs, la décoration intérieure, les vitres blindées... L'électronique industrielle ou grand public en fait une grande consommation également.

II. PROCÉDES INDUSTRIELS DE SYNTHÈSE DU METHACRYLATE DE METHYLE :

A la fin de l'année 2000, on comptait 18 unités de production de méthacrylate de méthyle au monde, réparties sur les trois régions suivantes : les Etats Unis, l'Europe de l'Ouest et le Japon. La taille de ces unités de production varie entre 30.000 et 360.000 tonnes par an, ce qui conduit à une capacité annuelle de 2 millions de tonnes de méthacrylate de méthyle. La plus grande contribution à cette capacité de production revient au procédé acétone cyanhydrine (ACH). Mais d'autres procédés sont également industrialisés.

II.1. PROCÉDE ACETONE CYANHYDRINE (ACH) : PROCÉDE DE BASE POUR LA SYNTHÈSE DU MAM :

Actuellement, plus de 80% des capacités industrielles installées produisent le méthacrylate de méthyle (MAM) selon un procédé reposant sur la formation de cyanhydrine d'acétone comme produit intermédiaire [5,6]. La première étape de ce procédé qui est la préparation de l'acide cyanhydrique, est suivie par la condensation de ce dernier avec de l'acétone, conduisant ainsi à la formation de cyanhydrine d'acétone (ACH). Cette réaction est catalysée en milieu basique par la soude, la potasse ou les résines échangeuses d'anions.

L'étape suivante est l'hydrolyse de la cyanhydrine d'acétone en présence d'acide sulfurique. Celui-ci doit être très concentré afin d'éviter la formation d' α -hydroxyisobutyramide (HIBAM) et favoriser la formation d' α -sulfato isobutyramide (SIBAM) qui conduit, par hydrolyse, au sulfate de méthacrylamide et, par estérification ultérieure en présence de méthanol, à l'acide méthacrylique en petite quantité et au méthacrylate de méthyle majoritairement, à 99.5% de pureté.

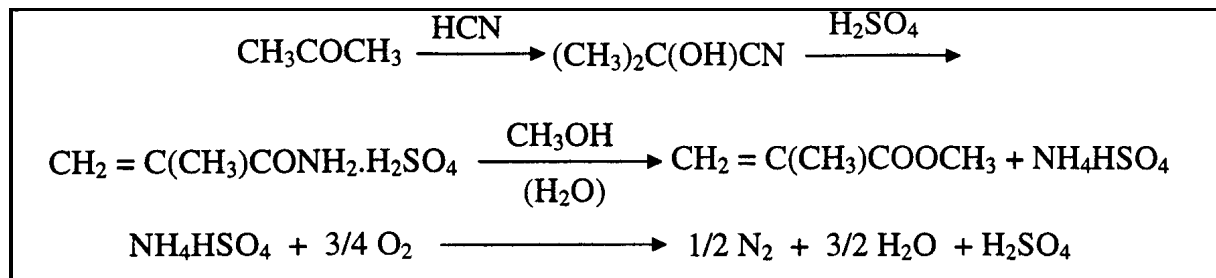


Fig. I.2 : Schéma réactionnel du procédé acétone cyanhydrine (ACH)

Ce procédé présente les avantages suivants :

- L'acétone est un co-produit de la synthèse du phénol via le cumène. Cet avantage pourrait néanmoins disparaître dans le futur. En effet, Mitsubishi Petrochemical, entre autres, étudie un procédé de synthèse du phénol sans formation d'acétone [7].
- Beaucoup d'ateliers sont associés à une fabrication d'acrylonitrile conduisant à l'acide cyanhydrique en sous-produit.

En revanche, si la voie acétone cyanhydrine permet un rendement de 85 à 95% par rapport à la cyanhydrine, ceci représente pour chaque tonne de MAM produit, une consommation de 950 à 1000 kg de cyanhydrine, 350 à 400 kg de méthanol et environ 1700 kg d'acide sulfurique, ainsi que la production de 2200 kg de sulfate d'ammonium !!!

Même si le bisulfate d'ammonium peut être considéré comme un fertilisant bas de gamme, il est difficile de le valoriser en tant que tel. On est donc obligé de procéder à une

pyrolyse à haute température pour récupérer le dioxyde de soufre qui, à son tour, est transformé en acide sulfurique. Cette régénération de l'acide sulfurique est coûteuse en investissement et en fonctionnement, et les conditions difficiles de travail perturbent bien souvent la marche des unités. De plus, les nouvelles réglementations sur la protection de l'environnement ont interdit le transport des composés toxiques comme l'acide cyanhydrique, et ont obligé les producteurs à construire sur leur site des unités de production de l'acide cyanhydrique à partir du méthane et de l'ammoniaque. C'est à cause de tous les inconvénients qu'engendre le procédé acétone cyanhydrine, que la recherche de nouveaux procédés plus directs, plus propres et donc plus rentables se fait de plus en plus pressante.

Ce sentiment est renforcé par le fait que ce procédé, après 70 ans de développement en tant que procédé industriel commercialisé, est supposé maintenant optimisé. En effet, une grande partie des éventuels paramètres conduisant à une amélioration, tant du point de vue économique qu'environnemental, a été traitée. Par conséquent, l'utilisation de cette technologie ne pourra conduire, à l'avenir, qu'à de faibles gains de productivité.

II.2. DESCRIPTION DES PROCÉDES INDUSTRIELS ALTERNATIFS :

Les efforts de recherche ont abouti à l'élaboration d'un certain nombre de voies alternatives pour la synthèse du méthacrylate de méthyle, dont certaines ont déjà été commercialisées durant les quinze dernières années :

II.2.1. La voie isobutène :

Une voie partant de la coupe C₄ comme matière première est exploitée au Japon parallèlement au procédé acétone cyanhydrine. En effet, l'isobutène semble être un très bon candidat pour la synthèse de l'acide méthacrylique ou du méthacrylate de méthyle grâce à la large disponibilité de ce réactif au Japon.

Ce procédé est utilisé par plusieurs compagnies : Mitsubishi Rayon et Nippon Methacryl Monomer (une joint-venture de Sumitomo Chemical et Nippon Shokubai). Il part de l'isobutène, obtenu par les méthodes classiques de déshydrogénation de l'isobutane ou par extraction de la coupe C₄.

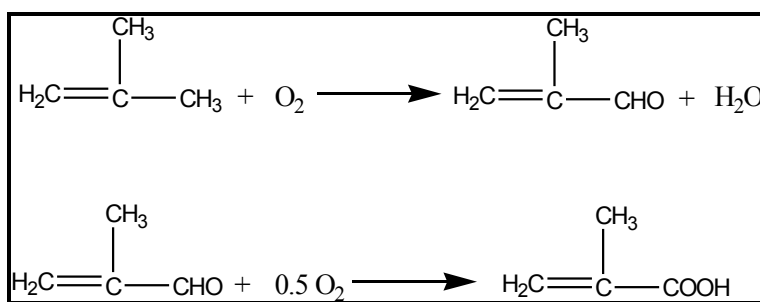


Fig. I.3 : Schéma réactionnel de la voie isobutène

L'isobutène est oxydé en phase vapeur à 300 - 400°C en méthacroléine (MACO) et ensuite en acide méthacrylique (AMA) à 270 - 350°C. Le premier stade de la réaction est catalysé par des oxydes mixtes du type Bi/Mo, et le second par des hétéropolyanions du molybdène de type Keggin. Le premier étage présentant une conversion quasi-totale et de très grandes sélectivités [8], les efforts doivent porter sur l'amélioration des performances du second étage [9]. En effet, les études récentes s'intéressent particulièrement à cette réaction, mais en phase liquide en présence de méthanol (Voie ASAHI).

La deuxième étape de ce procédé consiste à isoler l'acide méthacrylique par extraction liquide-liquide (distillation azeotropique ou distillation extractive). Suit alors l'étape d'estérification en présence de méthanol pour produire le méthacrylate de méthyle.

Bien que le nombre d'étapes soit diminué par rapport au procédé acétone cyanhydrine, induisant ainsi une diminution de l'investissement total, les faibles rendements (environ 70%) et durée de vie du catalyseur du second étage ne permettent pas de généraliser ce procédé à l'heure actuelle.

II.2.2. La voie BASF :

Le procédé BASF [10] a été commercialisé pour la première fois en 1989 par une unité de production basée à Ludwigshafen en Allemagne. Celle-ci reste d'ailleurs la seule unité industrielle de fabrication de méthacrylate de méthyle par cette voie BASF, et annonce une capacité de production annuelle d'environ 40.000 tonnes.

Dans ce procédé, l'éthylène est dans un premier temps hydroformylé en phase gaz en présence d'un complexe catalytique rhodium/triphénylphosphine pour donner le propionaldéhyde. Celui-ci est ensuite condensé avec le formol pour produire la méthacroléine. L'étape d'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique suivie par une purification [11] et une estérification en méthacrylate de méthyle, est tout à fait similaire à la deuxième étape du procédé isobutène précédemment décrit.

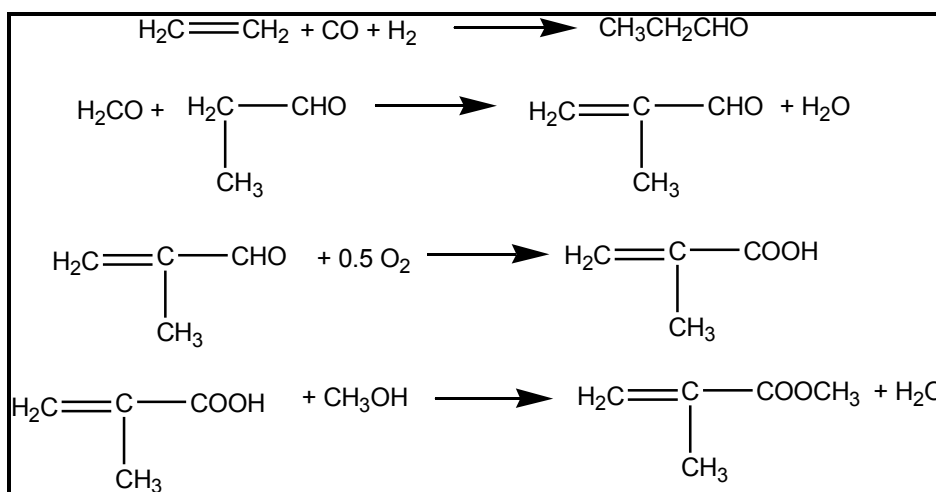


Fig. I.4 : Schéma réactionnel de la voie BASF

Les avantages de ce procédé sont l'absence de sous-produits inorganiques et les faibles répercussions sur l'environnement. Cependant, il est très délicat d'utiliser le formol qui, peu stable et très réactif, tend à donner de très nombreux sous-produits.

II.2.3. La voie ASAHI CHEMICAL :

Il s'agit d'un procédé [12] où l'isobutène est oxydé d'abord en méthacroléine en phase gazeuse. L'oxydation ultérieure de la méthacroléine est une réaction tri-phasique : la méthacroléine, en phase liquide, est dissoute dans un excès de méthanol, et mise en contact avec l'oxygène gazeux, en présence d'un catalyseur solide supporté. L'estérification en méthacrylate de méthyle a lieu simultanément.

Mitsubishi Rayon développe une nouvelle série de solides à base de Pd-Bi/CaCO₃ pouvant servir de catalyseur pour l'oxydation de la méthacroléine [13]. Mais ceux-ci ne trouveront sans doute pas une application à l'échelle industrielle à cause de leur rapide désactivation.

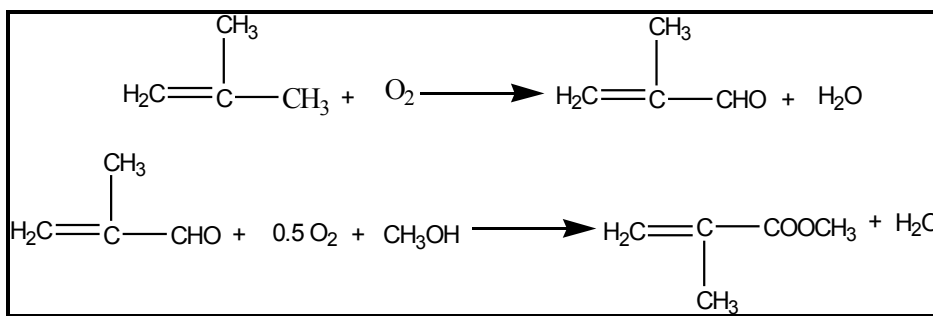


Fig. I.5 : Schéma réactionnel de la voie ASAHI CHEMICAL

II.2.4. La voie MITSUBISHI GAS CHEMICALS (MGC) :

Diverses variantes autour du schéma réactionnel de base (procédé acétone cyanhydrine) existent. L'une d'entre elles a été développée par Mitsubishi Gas Chemical [14] en 1996, et commercialisée depuis 1997 par une unité industrielle dont la capacité de production est de 34.000 tonnes de produit par an. Son principal intérêt est d'éviter la formation du monohydrogénosulfate d'ammonium et d'éviter ainsi le traitement du sous-produit. De plus, la consommation d'acide cyanhydrique est faible (celui-ci est régénéré durant le cycle réactionnel de façon quasi-quantitative).

La première étape de la réaction reste la production d'acétone cyanhydrine qui est ensuite mise en présence d'eau, sur un oxyde de manganèse, pour aboutir à la formation d' α -hydroxyisobutyramide (HIBAM). L'amide est ensuite consommé par réaction avec le formiate de méthyle en présence de méthylate de sodium. L' α -hydroxyisobutyrate de méthyle (MHIB) [15] et le formamide ainsi obtenus sont alors déshydratés sur silice-alumine à 500°C pour conduire au méthacrylate de méthyle et à (acide cyanhydrique respectivement).

De nouvelles modifications, à l'échelle du laboratoire, ont été récemment apportées à ce procédé [16], en faisant réagir l'HIBAM avec le méthanol pour conduire à l'ammoniaque et au MHIB qui est toujours déshydraté en méthacrylate de méthyle. L'ammoniaque, réagissant avec le méthanol, permet la régénération de l'acide cyanhydrique.

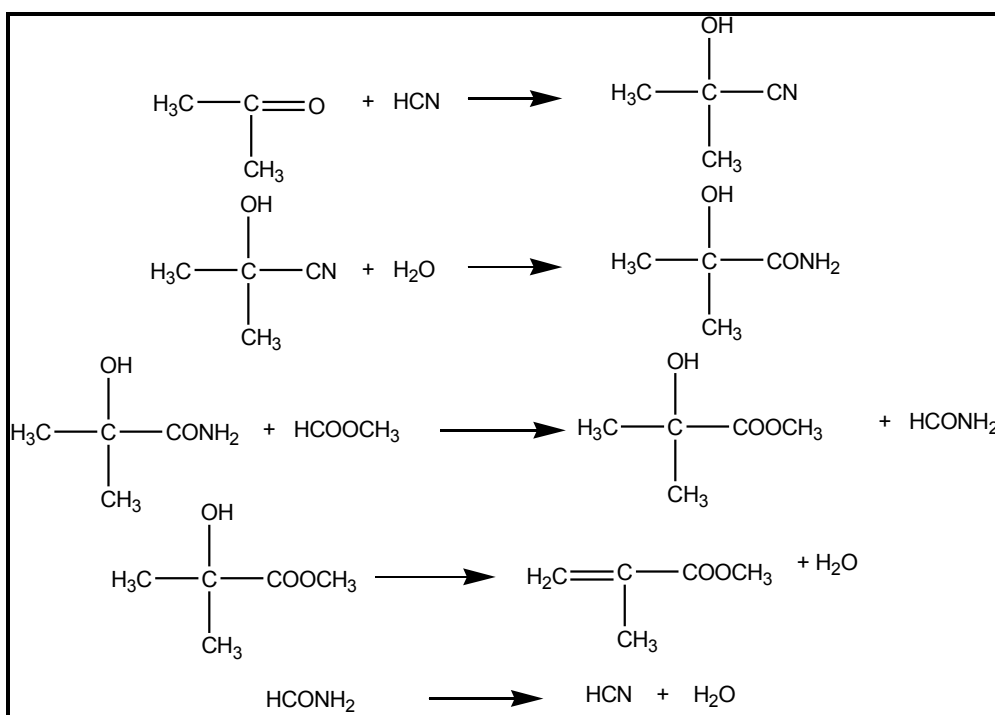


Fig. I.6 : Schéma réactionnel de la voie MITSUBISHI GAS CHEMICALS (MGC)

III. AUTRES VOIES EXPLORÉES :**III.1. A PARTIR DE L'ÉTHYLENE :****III.1.1. La voie propionate de méthyle / HCHO (INEOS) :**

INEOS ACRYLICS semble s'intéresser à cette voie en se basant sur le procédé ICI partant de l'éthylène. Une unité pilote fonctionne d'ailleurs selon ce procédé dont l'intérêt majeur est de former en une seule étape le méthacrylate de méthyle par condensation du propionate de méthyle et du formaldéhyde [17].

Le propionate de méthyle est obtenu par carbonylation à partir d'éthylène, de monoxyde de carbone et de méthanol, en présence d'un catalyseur au palladium [18].

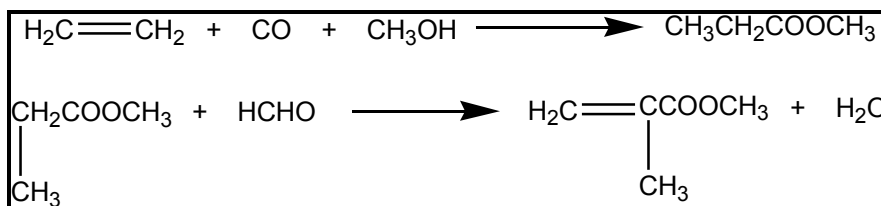


Fig. I.7 : Schéma réactionnel de la voie La voie propionate de méthyle / HCHO (INEOS)

III.1.2. La voie acide propionique / HCHO (RTI – Eastman – Bechtel) :

Des équipes de recherche s'intéressent de près à cette voie [19] se basant sur le même principe de carbonylation de l'éthylène, pour former, cette fois, l'acide propionique à condenser avec le formaldéhyde afin d'obtenir l'acide méthacrylique sur un catalyseur à base de niobium, et le méthacrylate de méthyle par estérification ultérieure de ce dernier.

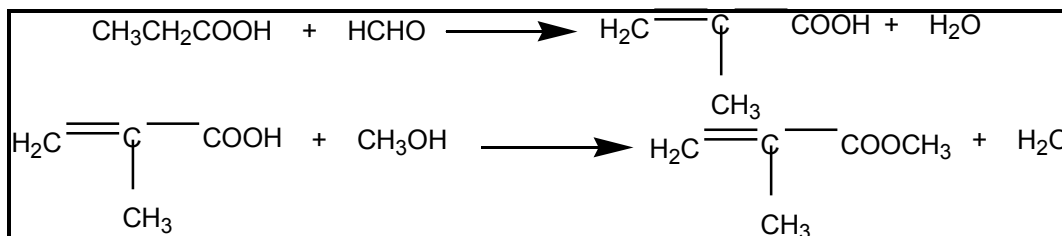


Fig. I.8 : Schéma réactionnel de la voie acide propionique / HCHO (RTI – Eastman – Bechtel)

Les performances catalytiques faibles de ce procédé ne permettent pas, toutefois, une éventuelle application industrielle.

III.1.3. La voie propionate de méthyle / méthylal (BASF) :

Les recherches actives de BASF à la fin des années 1970 et au début des années 1980 l'ont amenée à explorer des voies de synthèse du méthacrylate de méthyle partant de l'éthylène. Une des voies en résultant et semblant présenter un grand intérêt, passe par la formation de propionate de méthyle. Ce dernier réagit alors avec le méthylal en présence d'un catalyseur (chlorure de palladium et triphenyl phosphine).

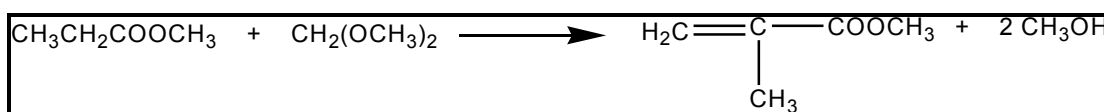


Fig. I.9 : Schéma réactionnel de la voie propionate de méthyle / méthylal (BASF)

Mais cette voie n'a pu être développée à plus grande échelle car BASF n'a pu développer de bon catalyseur pour la réaction de condensation. En effet, ces procédés de synthèse du méthacrylate de méthyle avec une première étape de carbonylation de l'éthylène, ne pourront se développer à l'échelle industrielle que si les catalyseurs de cette étape exothermique de condensation entre l'acide propionique, l'anhydride propionique ou le propionate de méthyle avec le formaldéhyde, sont améliorés de façon à présenter de meilleures performances (activité et sélectivité) et surtout une plus longue durée de vie.

III.2. A PARTIR DE L'ACETYLENE (SHELL / INEOS) :

La société Shell a proposé un nouveau procédé de production de méthacrylate de méthyle à partir d'acétylène. L'alcyne réagit avec le monoxyde de carbone en présence de méthanol sur un catalyseur au palladium [20] (catalyse homogène).

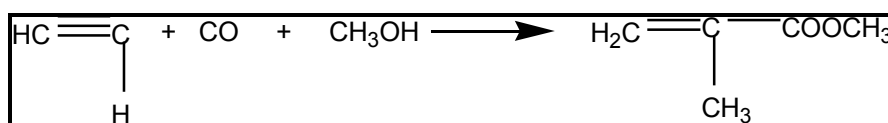


Fig. I.10 : Schéma réactionnel de la voie acétylène (SHELL / INEOS)

Le rendement est très élevé (99% à 60°C et 60 bars). Cependant, devant les conditions opératoires difficiles, la séparation coûteuse des produits, la disponibilité restreinte de l'acétylène et le danger que représentent son utilisation et son stockage, aucune application industrielle n'existe aujourd'hui.

III.3. A PARTIR DU PROPYLENE :

III.3.1. Procédé via l'acide isobutyrique :

D'autres travaux proposent la synthèse de l'acide isobutyrique (AiB) ou d'un de ses esters en utilisant le monoxyde de carbone et le propylène, en présence d'acide fluorhydrique. L'AiB ou son ester est ensuite déshydrogéné en présence d'oxygène pour conduire à l'acide méthacrylique [21-24] puis au méthacrylate de méthyle (ou au MAM directement dans le cas de l'ester). Cette voie est prometteuse mais aucune application industrielle n'a été jusqu'alors annoncée. Les problèmes de corrosion, les risques dus à l'utilisation de l'acide fluorhydrique, la faible sélectivité de l'oxydeshydrogénation de l'isobutyrate de méthyle et la séparation des produits finaux restent actuellement des freins au développement à grande échelle de ce procédé.

III.3.2. Procédé via l'isobutyraldéhyde :

Dans un autre schéma parallèle, l'isobutyraldéhyde, sous-produit de la synthèse oxo menant au butyraldéhyde, a servi de point de départ conduisant au méthacrylate de méthyle par oxydation directe.

Mitsubishi Chemical [25] revendique l'oxydation de l'aldéhyde en acide isobutyrique, tandis qu'Asahi propose la formation de l'isobutyrate de méthyle [26]. Les sélectivités sont cependant faibles.

III.4. A PARTIR DE L'ISOBUTENE :

III.4.1. Procédé via le méthacrylonitrile (ASAHI) :

ASAHI, a proposé une variante du procédé isobutène développé par les trois sociétés japonaises Mitsubishi Rayon, Nippon Methacryl Monomer et Asahi Chemical. Mais ce procédé a été délaissé en faveur du procédé industriel ASAHI précédemment décrit. Asahi réalise premièrement l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile sur un catalyseur oxyde mixte Mo/V/Te/Nb.

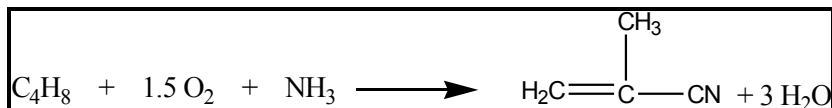


Fig. I.11 : Schéma réactionnel du procédé via le méthacrylonitrile (ASAHI)

Ce dernier est successivement hydrolysé en méthacrylamide et estérifié en méthacrylate de méthyle [27]. L'inconvénient majeur de ce procédé est qu'il implique de nombreuses étapes intermédiaires de faible productivité.

III.4.2. Procédé HALCON :

Halcon [28] a développé un procédé où l'isobutane est dans un premier temps déshydrogéné sur un catalyseur à base de platine. L'effluent du réacteur (isobutène, isobutane non converti et hydrogène) est envoyé dans un réacteur d'oxydation sans séparation préalable. A ce stade, l'isobutène est sélectivement oxydé en méthacroléine sur un oxyde mixte contenant du molybdène.

L'isobutane et l'hydrogène, quant à eux, ne réagissent pas. La méthacroléine est ensuite séparée, oxydée et estérifiée tandis que l'isobutane est recyclé vers le réacteur de déshydrogénation après avoir été séparé de l'oxygène et de l'hydrogène.

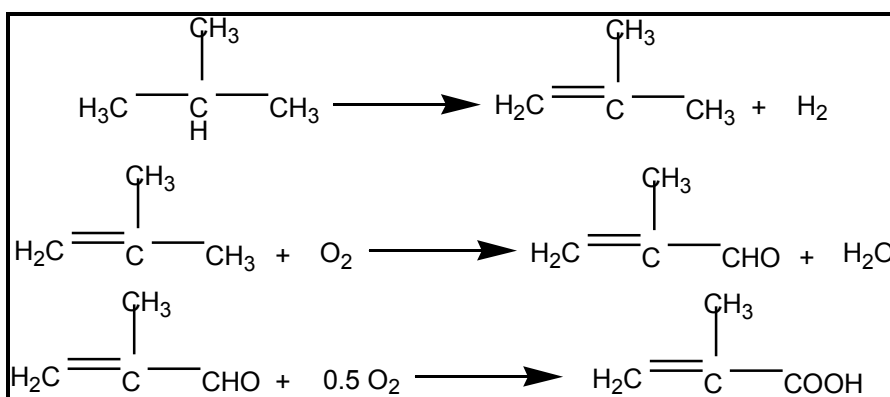


Fig. I.12 : Schéma réactionnel du procédé HALCON

III.4.3. Procédé isobutène / N₂O₄ :

Une autre voie a été commercialisée puis abandonnée par Escambia et Nito Chemical [29]. Ce procédé consistait en l'oxydation de l'isobutène en acide α -hydroxyisobutyrique puis en acide méthacrylique. Cette réaction s'effectue dans un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique.

III.5. OXYDATION DIRECTE DE L'ISOBUTANE (SUMITOMO, ATOFINA) :

Le succès de la synthèse de l'anhydride maléique par oxydation du n-butane a encouragé les chercheurs à porter leurs efforts sur la voie de l'activation des alcanes. L'utilisation d'isobutane comme matière première comporte des avantages qui n'ont pas échappé aux développeurs. Il s'agit en effet d'un hydrocarbure abondant et peu valorisé.

Au cours de recherches préliminaires, il a été découvert que l'isobutane peut être transformé directement en acide méthacrylique sur « oxydes mixtes de molybdène et de vanadium » [30] qui plus tard seront reconnus comme constitués principalement d'hétéropolyanions. Ce procédé se fait en une seule étape. Ainsi, aucune étape de séparation coûteuse ne serait nécessaire dans le cas d'une productivité suffisante.

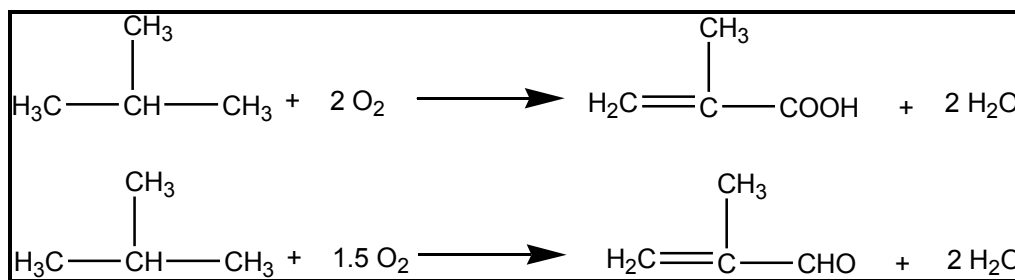


Fig. I.13 : Schéma réactionnel de l'oxydation directe de l'isobutane (SUMITOMO, ATOFINA)

A l'heure actuelle cependant, les résultats publiés font état de faibles rendements en produits valorisables et de problèmes de durée de vie du catalyseur qui sont des obstacles importants à une application industrielle rentable. Néanmoins, l'idée est lancée et la recherche sur le sujet n'a plus cessé depuis la découverte de cette réaction.

IV. ETUDE COMPARATIVE DES PROCÉDES DE SYNTHÈSE DU METHACRYLATE DE METHYLE :

Dans un procédé, les coûts variables sont déterminés principalement par le prix du réactif. Le catalyseur et l'énergie contribuent à moindre échelle dans cette composante du coût total variable du procédé considéré. Les coûts fixes sont dictés, quant à eux, par la taille et la complexité de l'unité industrielle de production. Ceux-ci diminuent lorsque les pertes d'énergie diminuent, par diminution de la chaleur de réaction ou par une augmentation du rendement global. est également primordial de considérer les coûts de séparation et de purification du produit final des sous-produits estimés intéressants, car ceux-ci représentent une part non négligeable des frais d'investissement.

IV.1. PROCÉDE ACETONE CYANHYDRINE (ACH) :

Le réactif principal est l'acide cyanhydrique, dont le prix est problématique, et est fonction de la source de celui-ci. Souvent, il est nécessaire de le produire in situ. Les sous-produits de cette synthèse ne sont pas valorisables à cause des difficultés de stockage et de transport. Le procédé peut être décrit en 4 étapes principales :

1. Production et purification de l'acétone cyanhydrine, où il est nécessaire de procéder à des filtrations pour supprimer le sulfate de sodium et à plusieurs étapes de distillations pour supprimer l'excès d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'eau ;
2. Hydrolyse et estérification de l'acétone cyanhydrine, où des impuretés telles que l' α -hydroxyisobutyramide et son ester sulfaté sont supprimées par les étapes d'extractions et de distillations ;
3. Séparation et purification du méthacrylate de méthyle ;
4. Régénération de l'acide sulfurique.

IV.2. LA VOIE ISOBUTENE :

Ce procédé utilise l'isobutène comme réactif principal. Celui-ci est largement disponible sur le marché. Le plus grand obstacle auquel doit faire face ce procédé, est la durée de vie jugée trop courte du catalyseur utilisé pour le second étage, ainsi que ses performances qui sont à améliorer. On peut diviser ce procédé en 3 étapes principales :

1. L'oxydation qui s'accompagne de la formation de sous-produits organiques ;
2. Récupération de l'acide méthacrylique ;
3. Estérification, suivie par des étapes d'extractions et de distillations.

IV.3. LA VOIE BASF :

Ce procédé se base sur l'utilisation de l'éthylène comme matière première, composé qui reste disponible sur le marché mondial, et ne présente pas de coûts surélevés. Les 4 étapes principales constituant le procédé sont :

1. Production du propionaldéhyde par hydrocarbonylation, nécessitant des étapes de purification de ce dernier, car des produits organiques lourds sont également formés ;
2. Production de la méthacroléine par condensation ;
3. Oxydation ;
4. Récupération et estérification de l'acide méthacrylique.

IV.4. LA VOIE MITSUBISHI GAS CHEMICALS (MGC) :

Ce procédé peut-être décrit en 3 étapes principales :

1. Etape d'oxydation et d'estérification ;
2. Récupération des acides organiques par condensation à basse température en phase aqueuse ;
3. Récupération et purification du produit principal.

IV.5. OXYDATION DIRECTE DE L'ISOBUTANE :

Il s'agit d'une voie partant d'une matière première accessible et peu chère*, l'isobutane, qui par réaction avec l'oxygène moléculaire conduit à l'acide méthacrylique en une seule et unique étape. Il semble évident que cette synthèse est particulièrement attractive. En effet, le bas prix du réactif de départ, la simplicité d'un procédé en une étape, le faible impact sur l'environnement et l'absence de sous-produits inorganiques nous conduisent très naturellement à revendiquer l'intérêt économique colossal de cette voie.

Conclusion :

On constate en examinant les différents procédés industriels de synthèse du méthacrylate de méthyle, qu'un élément les relie. Il s'agit de la complexité du procédé considéré de par l'importance des étapes qui le constituent, et les étapes supplémentaires imposées par la purification des produits désirés. De plus, les matières premières à la base de ces procédés, même si elles sont disponibles, ne sont pas les moins chères sur le marché mondial. En revanche, la voie par oxydation directe de l'isobutane ne souffre pas de ces défauts, ce qui en fait un procédé particulièrement attractif.

V. OXYDATION DIRECTE DE L'ISOBUTANE :

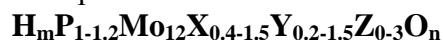
V.1. ETAT D'AVANCEMENT DES RECHERCHES CONCERNANT CETTE METHODE DE SYNTHESE :

Le premier brevet pour l'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique, assigné à Röhm & Haas en 1981 [31], revendique un catalyseur actif et sélectif à base d'oxydes Mo/P/Sb. Bien que la composition du catalyseur soit typique de celle d'un hétéropolycomposé, cette information n'est pas mentionnée dans le brevet. Par la suite, plusieurs brevets revendiquent clairement que l'hétéropolycomposé (un hétéropolyacide partiellement neutralisé) ayant la structure de Keggin est l'espèce active [32-35], et de nombreuses publications ont également traité de l'oxydation des alcanes sur des catalyseurs hétéropolyanioniques [36-38].

A l'heure actuelle cependant, les résultats publiés affichent de faibles rendements et des problèmes de durée de vie du catalyseur qui sont des obstacles importants à une application industrielle rentable.

* Prix indicatif de l'isobutane : 0.24 \$/kg et de l'isobutène : 0.60 \$/kg (année 2000)

A la fin des années 80, un véritable engouement pour l'utilisation des hétéropolycomposés pour réaliser cette réaction s'est déclenché et n'a plus cessé depuis. La quasi-totalité des travaux publiés durant cette période est de source japonaise et sous la forme de brevets. Les différents brevets indiquent la composition moyenne suivante pour l'obtention d'un catalyseur aux performances optimales :



Où :

- X est un élément choisi parmi le vanadium, l'arsenic ou le cuivre ;
- Y est un ion alcalin ;
- Z est un élément additionnel qui varie selon le brevet ;
- Les valeurs de m et de n dépendent du degré d'oxydation des éléments et de la stœchiométrie des composés.

Quelques résultats catalytiques recueillis dans la littérature ou les brevets sont présentés ci-dessous :

Catalyseur	réf.	iBu/O ₂ /H ₂ O/inerte	Conversion iBu	Sélectivité (AMA+MACO)
H _x PMo ₁₂ SbO _y	[31]	10 / 13 / 30 / 47	10.0	70.0
P _{1.1} Mo ₁₂ V _{1.1} Cu _{0.1} Cs _{1.1} O _y	[32]	30 / 15 / 20 / 35	10.3	72.0
P _{1.5} Mo ₁₂ VCu _{0.2} Ba _{0.2} K _{0.5} Cs _{0.5} O _y	[35]	10 / 17 / 10 / 63	16.3	60.1
H _x P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.5} As _{0.4} Cs _{1.8} Cu _{0.3} O _y	[39]	26 / 13 / 12 / 49	11.7	63.5
K ₁ (NH ₄) _x Fe ₁ PMo ₁₂ O _y	[38]	26 / 13 / 12 / 49	10.8	39.4
Cs _{2.5} Ni _{0.08} H _{1.34} PMo ₁₁ VO _y	[40]	17 / 33 / 0 / 50	15.0	45.0
Cs _{1.6} H _{2.4} P _{1.7} Mo ₁₁ V _{1.1} O _y	[41]	26 / 12 / 12 / 50	10.6	45.5

Tableau I.1 : Quelques résultats catalytiques dans l'oxydation directe de l'isobutane

L'étude des symétries cristallines a permis de conclure que la majorité des formulations présentant les meilleures productivités possèdent une maille cubique ; il semble que cette symétrie soit indispensable pour augmenter la sélectivité. Les sels de Cs⁺, K⁺, NH₄⁺ qui présentent cette structure cristalline, lorsqu'il s'agit de composés de type Keggin, sont les plus couramment employés et leur acidité et oxyréductibilité semblent avoir été optimisées par des dopants comme les métaux de transition. En effet, une certaine acidité est également nécessaire, pour activer l'isobutane et désorber l'acide méthacrylique.

La dispersion d'une phase sur un support est généralement accompagnée de l'augmentation de l'activité. De même, le remplacement d'un atome de molybdène par un atome de vanadium dans la structure de Keggin améliore nettement le pouvoir oxydant des catalyseurs. Notons enfin que les catalyseurs HPA proposés dans les divers travaux sont testés essentiellement dans des conditions opératoires standard spécifiques à chaque développeur ce qui rend donc difficile la comparaison directe de leurs performances, d'une publication à l'autre.

En effet, les propriétés catalytiques des solides varient en fonction de la composition du flux gazeux d'alimentation. Des conditions de travail trouvées optimales pour un catalyseur peuvent ne pas être adéquates pour les autres solides. Les catalyseurs sont en général traités préalablement à leur mise sous flux réactionnel. Le rôle du prétraitement thermique (sous une température plus élevée que celle de la réaction) et/ou chimique (sous un flux oxydant ou réducteur), est de tenter de stabiliser les performances des catalyseurs en leur conférant une texture favorable à la réaction.

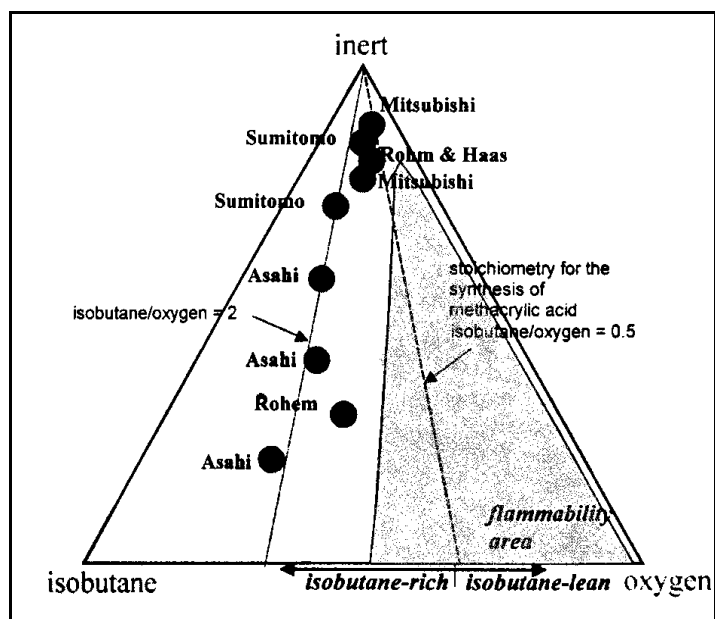


Fig. I.14 : Diagramme de composition isobutane / oxygène / inerte montrant les conditions opératoires de différentes compagnies

Plusieurs configurations de réacteurs pour l'oxydation de l'isobutane ont pu être proposées. Une première solution consiste à utiliser un réacteur à lit fixe, co-alimenté par l'hydrocarbure et l'air. Le fonctionnement est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé, et doit durer des milliers d'heures pour une bonne rentabilité du procédé. L'alimentation peut être pauvre en isobutane et on vise alors une conversion élevée. Elle peut, également, être riche en isobutane et un recyclage de l'hydrocarbure est alors nécessaire, car le ratio élevé oxydant / hydrocarbure ne permet pas d'obtenir des valeurs élevées de conversion.

Cependant, une nette amélioration du rendement en acide méthacrylique a été observée lorsque les tests sont réalisés dans un réacteur à alimentation alternée, c'est-à-dire, lorsque c'est l'oxygène du solide qui participe à la réaction. En plus des réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé, un catalyseur entraîné circulant dans deux réacteurs a été proposé. Dans le premier réacteur, l'isobutane est oxydé avec les atomes d'oxygène du catalyseur. Le catalyseur réduit est ensuite transféré vers le second réacteur où il est réoxydé par de l'air. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu, mais les applications sont limitées étant donné le phénomène d'attrition (l'usure des grains de catalyseurs par frottement) [42].

Le principal frein à un gain notable de productivité est la difficulté d'activation de l'isobutane. En effet, on ne transforme jamais plus de 17% de l'alcane initialement introduit dans le réacteur. Une solution à ce problème est l'utilisation de hautes teneurs en isobutane dans le mélange d'alimentation, mais le défaut d'oxygène en résultant limite néanmoins la conversion de l'hydrocarbure. Dans ce cas, une méthode de recyclage des réactifs non consommés s'avère nécessaire. Tous les catalyseurs développés jusqu'à présent ne présentent une sélectivité intéressante qu'à basse conversion, où la décomposition de l'acide méthacrylique est minimale. Dans ces conditions, de la méthacroléine qui n'a pas réagi est toujours présente. C'est pourquoi un procédé commercial devra posséder une méthode économique pour recycler l'isobutane et la méthacroléine non convertis.

La présence d'azote et d'oxydes de carbone ne permet pas de recycler directement le mélange. L'isobutane et la méthacroléine sont alors lavés à l'air puis recyclés vers le réacteur. Quand l'oxygène est utilisé comme oxydant, le monoxyde de carbone est, dans un premier temps, oxydé sélectivement à basse température sans toucher à l'isobutane et à la

méthacroléine. Le dioxyde de carbone ainsi formé est alors absorbé dans une solution aqueuse basique. Finalement le mélange isobutane / méthacroléine est recyclé vers le réacteur d'oxydation [43]. Un autre obstacle à l'application commerciale de l'oxydation directe de l'isobutane est la nécessité de séparer l'acide méthacrylique des sous-produits comme l'acide acétique qui reste dans la solution aqueuse dans laquelle l'acide méthacrylique est absorbé.

V.2. APPROCHE MECANISTIQUE :

Malgré l'intérêt croissant porté à l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique, les études cinétiques de cette réaction sont peu nombreuses. Conversion et sélectivité sont très liées quel que soit le catalyseur étudié et une décroissance de la sélectivité en acide méthacrylique et en méthacroléine avec la conversion de l'isobutane est observée pour tous les catalyseurs. Il semble qu'il existe une limitation à la production massive d'acide méthacrylique et de méthacroléine à partir de l'isobutane sur les hétéropolycomposés. En effet, quelles que soient les conditions de préparation et d'utilisation des catalyseurs, le rendement global en acide méthacrylique et en méthacroléine ne dépasse pas 10%. Cette limite semble être liée à l'activation difficile de l'isobutane, mais aussi à la décroissance progressive de la sélectivité aux fortes conversions.

De plus, les conditions opératoires standard utilisées jusqu'alors pour tester chaque nouvelle formulation ne constituent pas forcément les conditions optimales de fonctionnement du nouveau catalyseur. L'établissement d'un modèle cinétique fiable permettrait une comparaison quantitative des différentes masses actives testées.

- Mizuno [40,44] a proposé un schéma réactionnel sur la base d'une étude cinétique réalisée sur les catalyseurs $Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{0.34}PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{1.34}PMo_{11}VO_{40}$, où la méthacroléine et l'acide méthacrylique sont synthétisés par réactions consécutives. Les produits de réaction considérés sont l'acide méthacrylique, la méthacroléine, ainsi que l'acide acétique et le monoxyde et dioxyde de carbone. L'isobutène, quant à lui, n'y est mentionné que comme éventuel intermédiaire réactionnel, ou comme produit de la réaction dans des conditions réactionnelles pauvres en oxygène.

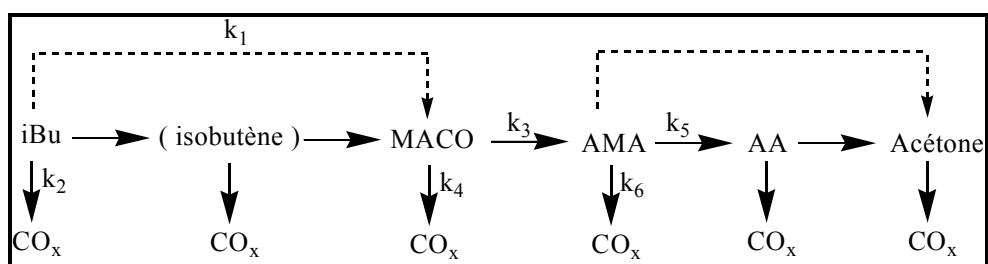


Fig. I.15 : Schéma réactionnel proposé par Mizuno et al. [40,44]

Catalyseur	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
$Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{1.34}PMo_{11}V$	$1,7.10^{-4}$	$4,1.10^{-5}$	$1,4.10^{-2}$	$4,4.10^{-3}$	$3,0.10^{-4}$	$7,4.10^{-4}$
$Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{0.34}PMo_{12}$	$1,3.10^{-4}$	$3,2.10^{-5}$	$2,0.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$	$2,7.10^{-4}$	$7,4.10^{-4}$

Tableau. I.2 : Résultats de l'étude cinétique réalisée sur les catalyseurs

$Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{0.34}PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{1.34}PMo_{11}VO_{40}$

Durant la première étape de la réaction (formation de méthacroléine et de CO_x), la réduction du catalyseur par l'isobutane représente l'étape limitante du processus. Dans ce modèle, la formation de l'acide acétique à partir de l'acide méthacrylique reste inexpiquée et aucun mécanisme réactionnel détaillé n'explique les différentes étapes citées ci-dessus. Toutefois, si ce schéma rend compte des produits détectés par les auteurs, nous verrons par la suite qu'il paraît peu réaliste.

- Les travaux de Cavani [45,46] et al. conduisent les auteurs à proposer un schéma réactionnel incluant la voie directe de formation de l'acide méthacrylique à partir de l'isobutane. La méthacroléine et l'acide méthacrylique sont synthétisés parallèlement :

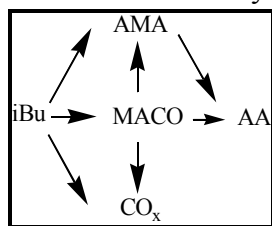
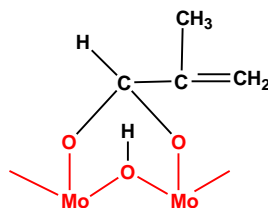


Fig. I.16 : Schéma réactionnel proposé par Cavani et al. [45,46]

Dans ce schéma, l'acide méthacrylique semble être stable et ne pas subir de réaction consécutive de dégradation oxydante. L'acide méthacrylique, la méthacroléine et les CO_x sont les produits primaires de la réaction, tandis que l'isobutène, en quantité minimale, l'acide acétique et l'acétone sont des produits secondaires. L'anhydride maléique, cité comme produit primaire [45] apparaîtrait suite à l'isomérisation de l'isobutane en butane à cause de l'acidité de la surface catalytique. La formation de l'acétone et de l'acide acétique est quant elle non expliquée. L'isobutène étant présent à très faible concentration, il n'est pas considéré probablement à tort comme intermédiaire réactionnel. Cavani et al. supposent qu'un intermédiaire réactionnel commun est à l'origine de la formation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique. Il s'agirait d'un dioxyalkyldiène, lié à la surface du catalyseur par 2 ponts C-O-Mo :



La dissociation d'une liaison C-O est à l'origine de la formation de la méthacroléine, et l'oxydation d'un molybdène conduit à l'acide méthacrylique, en passant par un carboxylate.

- Une étude cinétique a été réalisée par S. Paul [47] sur le catalyseur Cs_{1.13}(NH₄)_{1.87}HPMo₁₁VO₄₀. Celle-ci a montré qu'un modèle de type Mars et Van Krevelen peut être appliqué à toutes les étapes de la réaction et que le schéma réactionnel inclut à la fois la formation directe et indirecte de l'acide méthacrylique à partir de l'isobutane :

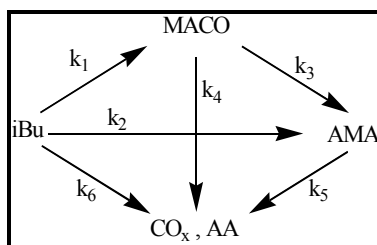


Fig. I.17 : Schéma réactionnel proposé par Paul et al.[47]

Catalyseur	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
Cs _{1.13} (NH ₄) _{1.87} HPMo ₁₁ V	2,2.10 ⁻³	9,8.10 ⁻⁴	9,1.10 ⁻²	1,1.10 ⁻¹	0	7,4.10 ⁻⁴

Tableau. I.3 : Résultats de l'étude cinétique réalisée sur le catalyseur Cs_{1.13}(NH₄)_{1.87}HPMo₁₁VO₄₀

La comparaison des différentes constantes cinétiques issues de ce schéma montre que la réaction de l'isobutane sur les sites catalytiques oxydés est l'étape lente du processus. De plus, l'acide méthacrylique semble être stable dans les conditions opératoires employées tandis que la méthacroléine se dégrade fortement. D'après cette équipe, l'isobutène n'est pas un intermédiaire réactionnel.

- Une autre étude cinétique a été menée par Sumitomo (Schindler et al.) [48]. Celle-ci conduit au schéma réactionnel suivant :

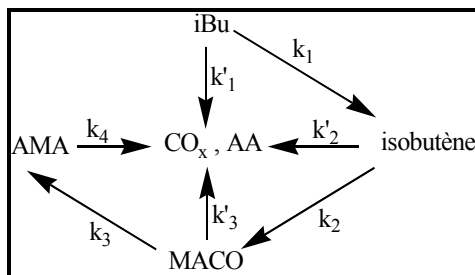


Fig. I.17 : Schéma réactionnel proposé par Schindler et al. [48]

L'activation de l'isobutane est l'étape limitante de ce processus. L'isobutane conduit, par oxydeshydrogénation à l'isobutène, qui par oxydation conduit à la formation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique successivement. CO et CO₂ seraient formés par des voies séparées. La formation de CO₂ reste inexplicée, alors que celle de CO, de l'acide acrylique et de l'acide acétique serait liée. Ce mécanisme est très proche de celui que nous retiendrons par la suite, en se basant sur nos résultats.

CONCLUSION

Le Méthacrylate de méthyle, ainsi que son polymère occupent une place primordiale dans l'industrie chimique. Les inconvénients, de plus en plus pesants, du procédé actuel de fabrication de ce monomère rendent urgente la recherche de nouvelles voies de synthèse. Le procédé alternatif à ce procédé acétone cyanhydrine, encore bien présent dans le milieu industriel, semble être l'utilisation d'isobutène, mais de nombreux problèmes restent à résoudre. Les autres voies proposées sont coûteuses (nombre d'étapes élevé, matières premières chères, durée de vie du catalyseur insuffisante). Aussi, à long terme, l'oxydation directe de l'isobutane sur hétéropolyanion se dégage-t-elle comme la voie la plus intéressante à développer au vu de ses nombreux avantages par rapport à ses concurrentes.

Les performances atteintes actuellement, par les industriels et les universitaires, en catalyse d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique, facilement estérifié en méthacrylate de méthyle, sont beaucoup trop faibles pour envisager la moindre application à l'échelle industrielle. Néanmoins, les progrès réalisés depuis les débuts de ces recherches sont significatifs, et les efforts restent concentrés sur l'étude de cette voie de substitution. Les efforts sont à concentrer particulièrement sur l'étude cinétique de cette voie de synthèse de l'acide méthacrylique à partir de l'isobutane, afin d'établir un mécanisme réactionnel qui permettrait d'agir sur les voies secondaires qui contribuent à diminuer le rendement global en acide méthacrylique.

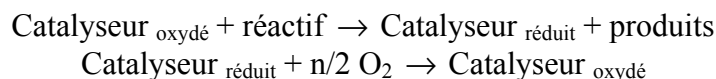
A l'expérience, La structure de Keggin s'est avérée être la plus active en catalyse d'oxydation de l'isobutane. Voilà pourquoi le chapitre suivant est consacré à l'étude des solides hétéropolyanioniques.

CHAPITRE II
CHOIX DES SYSTEMES
HETEROPOLYANIONIQUES COMME
CATALYSEURS DE L'OXYDATION
SELECTIVE DE L'ISOBUTANE

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination (octaèdre isolé) et la chimie du solide (suite d'octaèdres se développant sur tout le cristal). Les composés hétéropolyanioniques (HPA) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure. Les membres les plus étudiés de cette famille sont les HPA à structure de Keggin, grâce à leur plus grande stabilité et à leur facilité de préparation. De plus, la capacité de ces composés à jouer à la fois le rôle de catalyseur acide et de catalyseur redox a incité les chercheurs à focaliser leurs efforts sur ce sujet, et il en a résulté un nombre de publications et de brevets en constante croissance depuis 10 ans.

I. POURQUOI S'INTERESSER AUX HETEROPOLYCOMPOSES ?

Comme la plupart des réactions d'oxydation catalytiques sur des oxydes mixtes, l'oxydation de l'isobutane s'effectue suivant un cycle de réduction - réoxydation de la masse du catalyseur. Ce mécanisme redox est appelé mécanisme Mars Van Krevelen. Les équations bilan sont :



L'activation d'un alcane [49] nécessite en premier lieu une catalyse acide. D'autre part, l'insertion d'oxygène dans la molécule nécessite également un catalyseur ayant des propriétés oxydo-réductrices. Les HPA ont la capacité de réaliser ces étapes grâce à leurs propriétés multiples. En effet, en plus de leurs propriétés acides, les hétéropolyanions échangent, en milieu acide, de manière réversible de nombreux électrons par étapes bi-électroniques.

Mais ces propriétés acides et oxydo-réductrices doivent être convenablement ajustées afin de réussir à activer l'alcane sans le dégrader en oxydes de carbone.

Il apparaît donc que les hétéropolycomposés, et plus particulièrement ceux ayant la structure de Keggin, sont les systèmes les plus attractifs pour ce type de catalyse. Les hétéropolycomposés sont, par exemple, utilisés commercialement pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique.

L'objet de notre travail était de comprendre quelles propriétés texturales associées à une formulation hétéropolyanionique donnée sont susceptibles d'influer sur les performances en catalyse d'oxydation de l'isobutane. C'est pourquoi nous allons décrire ces composés, dans un premier temps, et définir les liens éventuels entre la structure du solide et ses propriétés acido-basiques, texturales et de stabilité thermique.

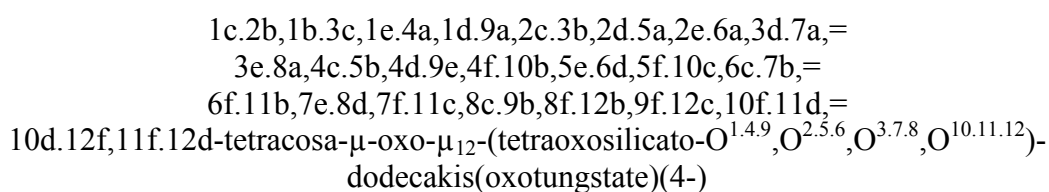
II. D'ABORD UN PEU D'HISTOIRE :

L'étude des hétéropolyanions débute au 19^{ème} siècle. Le premier composé a pu être synthétisé par Berzelius en 1826. C'est le 12-phosphomolybdate d'ammonium, un précipité jaune de formule $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ obtenu par l'addition de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique. Mais ce n'est qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec Pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'un hétéropolyacide. En effet, en se fondant sur des considérations géométriques, Pauling montre qu'en raison du faible rayon ionique (0.34 Å dans le cas du cation P^{5+}), l'atome central ne peut qu'adopter une coordinence tétraédrique alors que les atomes métalliques de transition peuvent présenter une coordinence octaédrique.

C'est en 1934 que Keggin établit la première structure de l'acide 12-phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40},6H_2O$ à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq ans auparavant. La structure était tout à fait inconnue et complexe alors et a donc été désignée par le nom du cristallographe.

La structure cristallographique des espèces de type Keggin est actuellement bien connue, et plusieurs tentatives de nomenclature ont été proposées. Une nomenclature chimique basée sur les règles de l'IUPAC [50] permet de reconstruire l'arrangement structural à partir du nom, même pour un chimiste qui n'est pas familier à la chimie des polyoxométallates.

Ainsi l'ion $\alpha-[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ devient en nomenclature IUPAC:



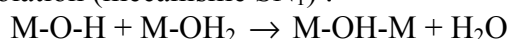
Toutefois, usuellement et par souci de simplicité, ces composés conservent leur nom original. Dans le cas présent : anion silicotungstate α .

III. CONDITIONS DE FORMATION :

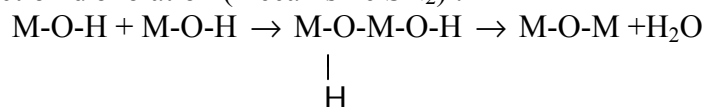
En solution aqueuse, les cations d'ions de transition peuvent se condenser pour former des entités neutres ou chargées, dans lesquelles ils sont liés par des ligands oxo O^{2-} ou hydroxo OH^- . Les composés ainsi formés, précipitent sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes s'ils sont neutres, mais restent en solution s'ils sont chargés. Ce processus de condensation est fonction de la nature du cation et des conditions physico-chimiques du milieu [51].

Il peut s'effectuer de deux façons :

- par une réaction d'olation (mécanisme SN_1) :



- par une réaction d'oxolation (mécanisme SN_2) :



La présence de ligands de type hydroxo dans la sphère de coordination du cation considéré est donc indispensable. Le modèle des charges partielles [51] permet de déterminer les éléments susceptibles de se condenser en solution aqueuse. La figure suivante représente la charge d'un cation en fonction de son électronégativité. Le modèle des charges partielles permet de délimiter les trois domaines I, II et III.

En solution aqueuse, les cations des domaines I et III sont respectivement des bases et des acides forts. Ils n'ont donc pas de ligand de type hydroxo et ne peuvent se condenser. Ils existent en solution sous une forme monomère cationique (ions aquo) ou anionique (ions oxo). En revanche, les cations du domaine intermédiaire peuvent exister sous la forme de complexes hydroxo-aquo ou oxo-hydroxo. Ce sont ces espèces qui seront susceptibles de présenter le phénomène de condensation.

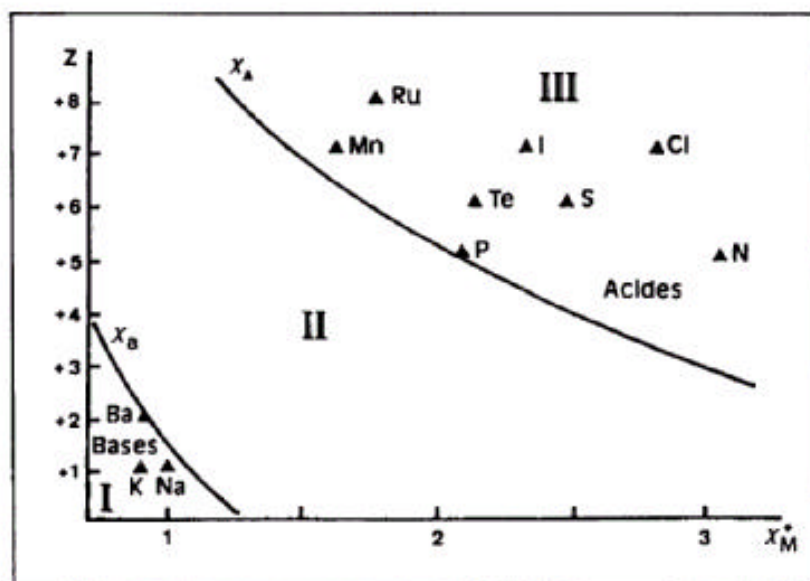


Fig. II.1 : Diagramme de la charge d'un atome en fonction de son électronégativité [51]

IV. DEFINITION DES HETEROPOLYANIONS :

La polycondensation résulte de l'acidification d'ions oxométallates $[MO_4]^{n-}$, de degré d'oxydation élevé, et en général de configuration d^0 . Ainsi, les isopolyanions sont obtenus par condensation d'oxoanions. Il y a alors création de ponts oxo entre les atomes métalliques après extension de coordinence et élimination de molécules d'eau.

En présence d'un élément étranger (oxoanion XO_4^{p-} , où X est un atome différent de M), celui-ci oriente le processus d'addition vers une polycondensation des polyèdres métalliques autour de lui-même.

La polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée hétéropolyanion et cette réaction est régie par des facteurs thermodynamiques tels que l'acidité du milieu, la concentration des différentes espèces, la nature du solvant.... On peut ainsi obtenir, les ions 12-molybdophosphates, par exemple :



Le molybdène à son état d'oxydation maximum (6+) est un précurseur de polyoxoanions par excellence. En effet, la présence d'orbitales « d » vacantes sur le cation métallique, de symétrie convenable, permet la formation des liaisons de type π par combinaison des états métalliques vacants et des états « p » remplis des atomes d'oxygène.

Les hétéropolyanions sont habituellement caractérisés par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. De nombreux composés sont obtenus par variation de l'atome central X (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^V , As^V ...) ou de l'atome M (Mo^{VI} , W^{VI} , V^V ...) mais aussi du rapport M/X (12, 11, 9, 6...).

V. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES DE TYPE KEGGIN :

Il a été proposé que l'arrangement des éléments composant le polyoxoanion soit désigné sous le nom de structure primaire de l'hétéropolyanion. L'arrangement tridimensionnel de ce polyoxoanion avec des protons et/ou des cations métalliques et éventuellement avec de l'eau de cristallisation ou parfois des molécules organiques est alors désigné comme la structure secondaire [52]. Alors que la structure primaire est plutôt stable, la structure secondaire évolue beaucoup avec les traitements thermiques, entre autres.

Bien que ces dénominations soient considérées à juste titre par les cristallographes comme des abus de langage, car habituellement utilisées par les biochimistes pour caractériser la structure des protéines, elles restent maintenant largement utilisées dans le domaine de la catalyse pour différencier l'anion et le solide qui le renferme.

V.1. STRUCTURE PRIMAIRE : LE POLYANION DE KEGGIN :

L'anion de Keggin est hautement symétrique (symétrie T_d) et est représenté par la formule stœchiométrique $XM_{12}O_{40}^{n-}$. Plusieurs isomères peuvent être isolés selon les conditions opératoires et se distinguent par leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier spectroscopiques, différentes. Les isomères les plus souvent rencontrés sont les isomères α (structure de Keggin).

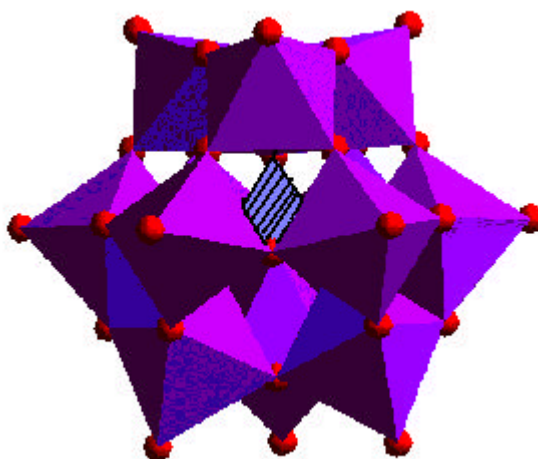


Fig. II.2 : Représentation polyédrique de la structure de Keggin (l'isomère α)

L'hétéropolyanion de type Keggin α - $XM_{12}O_{40}^{3-}$ est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 entouré de 12 octaèdres MO_6 . Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} (symétrie C_{3v}). Ces groupements sont reliés entre-eux par leurs sommets. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types différents d'oxygène :

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ;
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents ;
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ;
- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

Il existe aussi les isomères β (structure dérivée de la structure Keggin) où un des groupes M_3O_{13} a subi une rotation de $\pi/3$ autour d'un des axes C_3 . La symétrie initialement du type T_d devient donc C_{3v} .

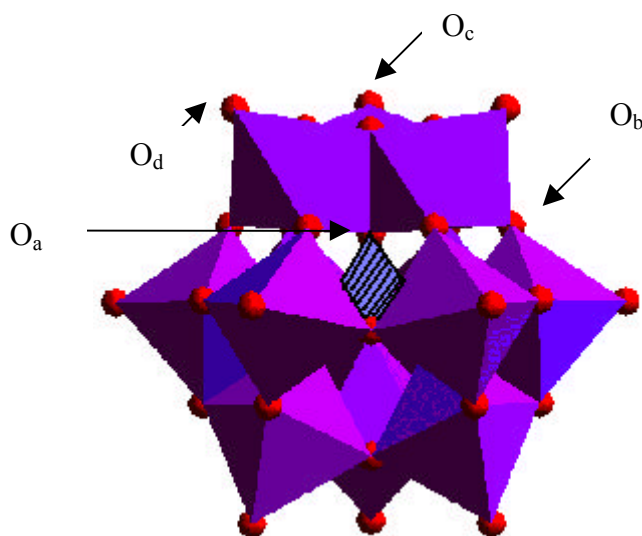


Fig. II.3 : Représentation polyédrique du dérivé de la structure de Keggin (l'isomère **b**)

V.2. STRUCTURE SECONDAIRE : ARRANGEMENT CRISTALLOGRAPHIQUE :

Les hétéropolyanions de type Keggin forment un réseau ionique à l'état solide. Le système cristallin adopté par le solide est essentiellement fonction du type de cation en contre-ion et de l'hydratation du solide [53-56].

Cependant, cet arrangement n'est pas idéal car les atomes métalliques n'occupent pas le centre de leur polyèdre de coordination mais sont déplacés vers l'extérieur de leur octaèdre. En effet, la liaison M-O_a présente une distance particulièrement longue par rapport à la distance M-O_d. La liaison M-O_d dénote un caractère de double liaison entre ces atomes dont l'une des conséquences est de limiter le processus polycondensation à l'entité α -PM₁₂O₄₀³⁻.

Les hétéropolyacides cristallisent généralement à 4°C avec un grand nombre de molécules d'eau sous forme d'hydrates contenant de 29 à 32 molécules d'eau. La structure cristalline est alors de symétrie élevée. Mais ces cristaux s'effleurissent rapidement sous atmosphère ambiante pour former des hydrates plus stables (à 12 ou 13 molécules d'eau) de symétrie plus basse [57], et de faible cristallinité due à la déshydratation rapide.

A partir des acides, il est possible de synthétiser des sels par substitution partielle ou totale des protons. Dans ce cas, la structure primaire de l'anion de Keggin est conservée, alors que la structure tridimensionnelle est différente.

En effet, lorsque l'on substitue partiellement les protons de l'hétéropolyacide par un cation de petite taille de polarité analogue, la structure du sel obtenu est proche de celle de l'acide [58] car l'arrangement des molécules d'eau gouverne le réseau cristallin. Ceci n'est plus le cas lorsque le cation est plus volumineux ; le réseau peut alors être compact et le solide anhydre, comme dans le cas du sel K₃PW₁₂O₄₀ où les ions potassium occupent les sites des ions dioxonium (H₂O)₂H⁺ de l'acide 12-phosphomolybdique H₃PW₁₂O₄₀,6 H₂O.

Les structures cristallines des différents sels d'hétéropolyanions peuvent ainsi être classées en deux familles selon la taille du cation [53]. Lorsqu'il est de petite taille, comme le cation cuivrique, le réseau s'apparente à celui de l'acide et dépend du degré d'hydratation de l'hétéropolyanion. Le solide présente alors une faible surface spécifique de 1 à 10 m²/g. Si le cation a un rayon plus important comme les cations césium ou ammonium, le réseau présente une symétrie cubique et est peu hydraté. Le solide est peu soluble et présente une surface spécifique bien plus élevée.

V.3. COMPOSES MIXTES DERIVANT DE LA STRUCTURE DE KEGGIN :

Les dérivés substitués sont des composés dans lesquels un ou plusieurs atomes métalliques de la structure dodécacondensée sont remplacés par des atomes différents de ceux constituant l'ossature homométallique.

Dans le cas de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, l'élément remplaçant, le vanadium V^V , a des propriétés voisines de l'atome substitué, le molybdène. En effet, la proximité des propriétés entre les atomes de molybdène et de vanadium conduit à une redistribution de l'énergie potentielle sur l'ensemble de la structure et les atomes d'oxygène liés au vanadium sont vraisemblablement à peine plus chargés que les oxygènes de pont liés au molybdène si la substitution ne dépasse pas deux atomes [60].

Ceci n'est pas toujours le cas, et la substitution peut également avoir lieu par un élément dont le nombre d'oxydation est très inférieur à celui de l'atome métallique remplacé (cobalt, nickel, fer...).

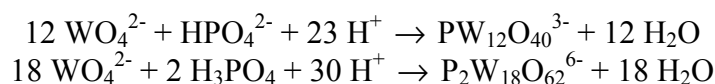
Les anions qui renferment plusieurs atomes métalliques différents sont alors habituellement appelés ions mixtes.

VI. DESCRIPTION DES SYNTHESSES :

Les formules écrites dans ce mémoire ne prétendent pas représenter les phases ou les structures mêmes des solides, mais représentent seulement les stœchiométries des éléments constituant les solides.

VI.1. SYNTHESE D'HETEROPOLYACIDES :

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction. Par exemple, l'acidification de tungstate en présence de phosphate conduit suivant les conditions précédemment énoncées à des complexes de structures moléculaires très différentes :



On peut alors dire que les synthèses des composés hétéropolyanioniques mériteraient sans aucun doute une étude à part entière afin de déterminer de façon précise la répartition des espèces obtenues. En effet, et en règle générale, il y'a formation simultanée de plusieurs HPA de composition voisine ou, si la composition a pu être maîtrisée, d'isomères.

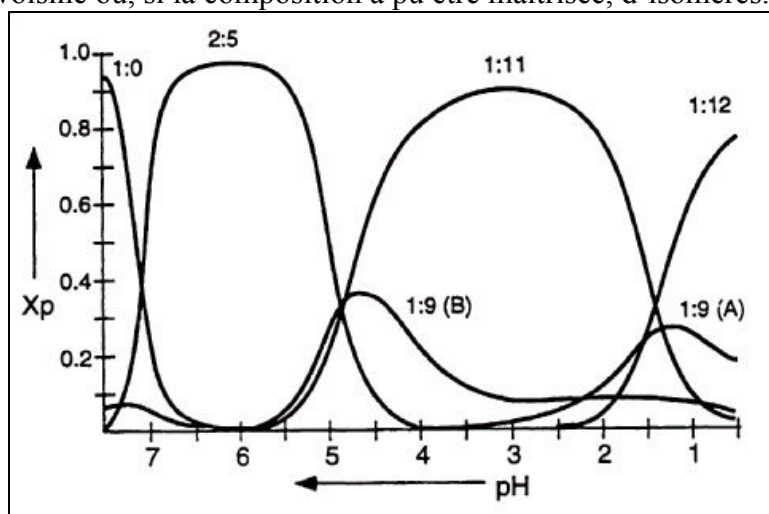
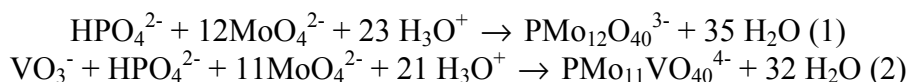


Fig. II.4 : Diagramme de distribution des espèces présentes en solution contenant MoO_4^{2-} et HPO_4^{2-} en ratio molaire 12 : 1 à différents pH [59,61]

VI.1.1. Méthode classique dite « Ether » :

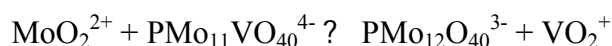
Il s'agit de la méthode la plus utilisée. Elle a été reprise par Courtin [60] pour la synthèse de l'acide phosphovanadomolybdique, et a été améliorée par la suite [58]. Elle repose sur l'acidification d'un mélange de phosphate et molybdate, dans le cas de la synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ ou d'un mélange de phosphate, vanadate et molybdate dans le cas de la synthèse de l'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, par un acide fort (HCl ou H_2SO_4) dans les conditions stœchiométriques selon les réactions globales :



Cette synthèse des hétéropolyacides se déroule classiquement en trois étapes [62] :

1. Précipitation ou formation d'un sel alcalin acide de l'hétéropolyanion en solution acide ;
2. Extraction à l'éther, après redissolution du sel et acidification. Cette étape est difficilement réalisable à l'échelle industrielle car elle nécessite la manipulation de grandes quantités d'éther ;
3. Cristallisation à froid de l'acide d'une solution aqueuse saturée obtenue par déplacement de l'éther par ajout d'un minimum d'eau.

Dans le cas de la synthèse de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, la réaction conduit à un mélange d'espèces dépendant de la concentration et du pH. L'extraction par l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèces les moins chargées : $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$, $PMo_{10}V_2O_{40}^{5-}$ et $PMo_9V_3O_{40}^{6-}$. En effet, la réaction (2) est partiellement concurrencée par la réaction (1), mais on arrive à un équilibre global dans la solution finale fortement déplacé dans le sens de formation de $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$:



L'extraction à l'éther permet l'enrichissement du mélange en espèce $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$. En effet, après évaporation de l'éther, l'hétéropolyanion dans la solution de synthèse est en équilibre avec les constituants et $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, et cet équilibre dépend de la température. La cristallisation des acides à froid (4°C) après remise de l'éthérate en solution permet d'obtenir l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, car la diminution de solubilité avec la température est beaucoup plus grande pour l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ que pour l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. Cette synthèse permet l'obtention de produits de bonne pureté (>95%) facilitant ainsi les analyses et les caractérisations.

VI.1.2. Synthèse hydrothermale :

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau [32,63-65]. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanions dans la solution surnageante, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes.

Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet (reflux 24 h d'une solution d'oxydes et évaporation), contrairement à la première méthode (extraction à l'éther).

Néanmoins, cette synthèse conduit à un mélange d'acides. De plus, les hétéropolyacides préparés par la méthode du mélange d'oxydes sont obtenus avec un rendement un peu plus faible que celui des acides préparés par la méthode de P. Courtin modifiée. Ainsi, le contrôle de pureté de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ par RMN liquide ^{51}V et ^{31}P [66] indique 95.8 % de pureté en acide pour la méthode P. Courtin modifiée contre 91.3 % dans les meilleurs cas pour la méthode du mélange d'oxydes.

VI.2. SYNTHÈSE DES SELS ALCALINS D'HÉTÉROPOLYANIONS :

Lorsqu'il s'agit de sels de gros cations tels que $A^+ = K^+, Cs^+, NH_4^+$... il semble difficile de former des sels acides pour l'anion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$: la substitution est totale $A_3PMo_{12}O_{40}$.

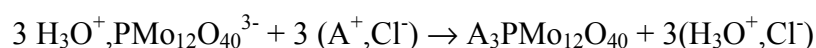
De même pour l'anion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$, il semble que $A_3HPMo_{11}VO_{40}$ soit principalement formé. Ceci s'explique par la meilleure compacité des structures des sels de structure cubique renfermant 2 unités polyanion et 6 unités cations par maille.

Pour obtenir de tels complexes, deux voies de synthèse sont possibles :

- En partant d'un précurseur hétéropolyanionique tel qu'un hétéropolyacide sur lequel on effectue l'addition d'ions alcalins.
- En partant d'un mélange stœchiométrique constitué des espèces monomères.

VI.2.1. Synthèse par voie aqueuse, utilisation de l'hétéropolyacide comme précurseur :

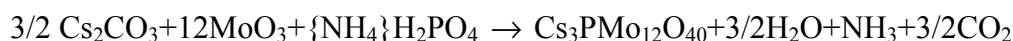
La méthode est relativement simple : il suffit d'introduire dans une solution de l'hétéropolyacide, un sel de base forte ou faible du cation à échanger à l'acide. L'intérêt en est que l'hétéropolysel reste en contact avec la solution mère. La seule précaution à prendre lors de l'ajout de la base est d'éviter d'aller vers des pH élevés pouvant détruire l'hétéropolyanion. Les agents de précipitation classiquement utilisés pour réaliser ces composés sont A_2CO_3 , A_2SO_4 , ANO_3 , ACl (où $A = Cs^+, NH_4^+$) :



Dans le cas des carbonates, l'élimination de cet anion est facile (par formation de dioxyde de carbone). L'utilisation de chlorures, de nitrates ou de sulfates est plus gênante, l'anion pouvant rester dans le solide final. Cependant, l'ajout des chlorures ou des nitrates du cation permet de conserver un milieu acide et d'éviter une éventuelle décomposition de l'hétéropolyanion.

VI.2.2. Synthèse par voie sèche [67]:

Cette méthode fait intervenir uniquement des solides. Les sels alcalins de phosphomolybdates sont obtenus par réaction sous effet thermique des oxydes de molybdène à l'état solide en utilisant un hydrogénophosphate pour générer l'élément central (le phosphore) de la structure de Keggin et une source du cation alcalin telle que le carbonate de césium. Les carbonates des cations alcalins sont de meilleurs précurseurs que les nitrates et surtout que les chlorures. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le gros inconvénient de cette méthode est qu'elle ne peut être appliquée actuellement qu'à l'échelle du laboratoire et n'est pas concevable à l'échelle industrielle car elle nécessite de nombreux recuits. Cette préparation permet toutefois d'obtenir un solide de texture complètement différente de celles obtenues par voie aqueuse, ce qui permet des comparaisons indispensables pour comprendre l'influence des facteurs texturaux sur la réactivité. En effet, l'apport de chaleur et les recuits successifs favorisent la croissance des cristaux. Le solide obtenu est monocristallin et aporeux.

VI.2.3. Synthèse à partir des oxoanions [68,69] :

Le sel alcalin d'hétéropolyanion de Keggin est synthétisé par l'acidification d'une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium, d'acide phosphorique et de nitrate de césium avec l'acide nitrique jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 1,5 et 1,8. La précipitation a lieu durant l'ajout de l'acide nitrique. La suspension qui en résulte est évaporée et séchée.

Cette synthèse conduirait, selon les auteurs, à la formation de l'hétéropolysel $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ ou à l'hétéropolysel $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ lorsque la solution aqueuse initiale contient également du vanadate d'ammonium. Mais il est, plus probable que cette méthode aboutisse à la formation d'un mélange de sel de césium et d'ammonium, la solubilité, très faible, des solides obtenus étant comparable.

VII. STABILITE DES HETEROPOLYANIONS :

VII.1. STABILITE THERMODYNAMIQUE DES HETEROPOLYANIONS EN SOLUTION :

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants.

Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) sont très solubles dans les solvants polaires. Les hétéropolyacides présentent, entre autres, une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis d'extraire un grand nombre de composés. En revanche, les gros cations (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ ...) donnent des sels peu solubles, voire insolubles dans l'eau.

La stabilité des polyoxométallates de structure de Keggin en solution dépend de la nature du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration. Ils sont, en effet, stables en solution à pH acide. Mais en solution aqueuse diluée et à pH élevé, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, lorsque le contre ion est un cation alkylammonium.

La stabilité de ces composés dépend également de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme α . L'isomérisation de la forme β en forme α est souvent très rapide en particulier pour les composés molybdiques.

En revanche, en milieu hydro-organique, il est souvent possible de stabiliser la forme isomère β , la vitesse d'isomérisation dans un tel milieu étant lente [70]. Ce n'est pas le cas de l'anion 12-molybdophosphate, dont le seul isomère utilisable reste la forme α .

VII.2. STABILITE THERMIQUE DES HETEROPOLYANIONS :

La température de décomposition des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. En effet, un catalyseur actif et sélectif ne peut être développé dans un procédé catalytique industriel que si ses performances sont stables dans le temps. C'est la difficulté à laquelle sont confrontés industriels et chercheurs universitaires. Cependant, la raison communément évoquée pour expliquer la désactivation des catalyseurs de type $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ et de leurs dérivés est l'instabilité structurale des solides dans les conditions de la réaction (en particulier, la température de 340°C est proche de la température de décomposition de ces composés) [71,72]. C'est pourquoi les propriétés thermiques et en particulier les évolutions texturales du solide sont des facteurs essentiels à prendre en compte.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés dont les protons sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène pour former les ions dioxonium $(H_2O)_2H^+$. Deux types d'eau peuvent ainsi être éliminés par élévation de température :

- L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, assez peu liée.
- L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

Les composés perdent leur eau de cristallisation dans un domaine étendu de température (de 30°C à 150°C selon les hydrates) [62]. Le composé obtenu est alors anhydre.

Le second type de perte de masse correspond à la perte de l'eau de constitution. Les protons se combinent avec des atomes d'oxygène de l'hétéropolyanion pour former des molécules d'eau. Cette perte est observée au-dessus de 270°C pour les composés molybdiques. Le composé intermédiairement formé, parfois considéré comme un anhydride n'est pas réellement identifié.

Au dessus de 450°C, il y a formation d'un mélange d'oxydes. Ainsi l'acide phosphomolybdique se décompose en P_2O_5 et MoO_3 .

Les facteurs cinétiques apparaissent importants puisque les mesures thermiques sont généralement faites par analyse thermogravimétrique (ATG) donc en montée de température. Il faudra alors distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. En effet, les résultats dépendent du processus employé : statique (stabilité thermodynamique) ou dynamique (stabilité cinétique) ainsi que des conditions expérimentales.

Dans le cas de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, le départ de l'eau de constitution affecte fortement l'environnement du vanadium : sa sphère de coordination est touchée. Celui-ci initialement présent dans l'entité de Keggin $PMo_{11}VO_{40}$ quitte cette structure dès 200°C [57,73].

De manière générale, et pour les acides de type $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40},nH_2O$ il a été suggéré que le vanadium sortirait de la structure anionique dès 200°C conduisant à des mélanges contenant principalement l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, des espèces vanadophosphates et des polymolybdates. Les structures lacunaires qui en résultent ne sont pas encore élucidées. Il semblerait qu'elles se recomposent pour former l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$.

Il est à noter que les sels hétéropolyanioniques gros cations alcalins, présentent souvent un comportement différent de celui des acides correspondants ; ils présentent une meilleure stabilité que leurs homologues acides [74]. Rappelons que ces sels sont obtenus par substitution partielle ou totale des protons de l'acide par des cations, et cristallisent donc sans eau d'hydratation ni eau de constitution. Leur réseau cristallin étant alors compact et anhydre, leur structure secondaire est stabilisée et leur dégradation sous forme d'oxydes est retardée.

VII.3. STABILITE STRUCTURALE DES HETEROPOLYANIONS :

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par hétéropolycomposés. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie. C'est le cas par exemple de l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique : les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent en effet progressivement au cours du temps [75]. Un catalyseur $Cu_{0.5}H_3PMo_{11}VO_{40}$ a fait l'exception en conservant ses performances catalytiques pendant près d'un an [76].

Sous atmosphère oxydante, la température de décomposition est fonction de l'hétéroatome, de l'atome métallique du polyanion et de la nature du contre-cation [62]. Avec les acides, la décomposition survient pour des températures inférieures à 350°C. Dans les conditions de réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction, qui est généralement réductrice, spécialement pour des rapports hydrocarbure/oxygène élevé. La décomposition structurale du catalyseur peut être minimisée ou retardée par différents moyens:

VII.3.1. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le procédé:

- En opérant dans des conditions qui permettent d'abaisser la température de réaction, en augmentant le temps de contact par exemple.
- En alimentant MoO₃ sous forme d'un composé volatil [75]. En effet, il a été observé qu'à température élevée et en présence d'eau dans le flux réactionnel, les hétéropolycomposés de type PMo₁₂O₄₀ perdent du molybdène sous forme d'oxydes réduits à l'état vapeur. Cette alimentation en MoO₃ favorise alors la reconstruction superficielle et atténue les effets de la décomposition structurale du catalyseur.
- En agissant sur l'environnement du catalyseur, celui-ci étant également important dans le processus de dégradation. Il est plus rapide en milieu réducteur. La coexistence d'eau et d'oxygène en phase gazeuse améliore la stabilité thermique des HPA à haute température et permet même, parfois, la régénération de la structure de Keggin précédemment décomposée [77].

VII.3.2. Amélioration de la stabilité structurale en agissant sur le catalyseur :

- La substitution du molybdène par du vanadium ou du tungstène permet de former des hétéropolycomposés plus stables. Il semble que la monosubstitution conduise à la stabilité maximum. C'est le cas notamment des acides de type H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40,n}H₂O où l'hétéropolyacide avec x = 1 est le plus stable [78].
- En utilisant des sels d'hétéropolyacides plutôt que les hétéropolyacides eux-mêmes. Certains sels d'hétéropolyacides sont plus stables que les acides. En particulier, les sels ayant un cation de rayon ionique supérieur à 1Å forment des composés remarquablement stables [79]. Une exceptionnelle stabilité est obtenue en utilisant des hétéropolycomposés salifiés avec le potassium [80] ou le césium : K₃PMo₁₂O₄₀ est revendiqué comme étant stable jusqu'à 500°C ; Cs₃PMo₁₂O₄₀ quant à lui, est stable jusqu'à des températures proches du point de fusion (> 650°C). Ceci semble indiquer que la stabilité des HPA est liée à l'obtention d'une structure secondaire de type cubique [38]. Malheureusement, certains des composés complètement neutralisés sont beaucoup moins actifs que leurs homologues acides.
- En supportant l'hétéropolycomposé sur d'autres hétéropolycomposés complètement salifiés plus stables [81], sur de la silice, de la silice dopée avec des métaux alcalins ou sur du carbone activé, sur les zéolithes et les résines cationiques. Cependant l'effet bénéfique du support reste sujet à polémiques. De nombreux problèmes d'interaction néfaste entre le support et la phase active, par exemple, ont été rencontrés comme dans le cas de l'alumine.
- D'autres auteurs proposent l'utilisation de sels alcalins d'hétéropolyacides comme supports. Ces composés neutres ou basiques stabiliseraient thermiquement l'hétéropolyacide déposé par la formation d'une couche épitaxiale isostructurale du support (maille cubique). Ainsi Brückman et al. [82] ont étudié différentes techniques pour préparer des HPA supportés (H_{3+x}PMo₁₂V_x/K₃PMo₁₂) ainsi que leurs performances. Il a été observé un renforcement de la stabilité thermique et de l'activité des catalyseurs.

VIII. CARACTERISTIQUES DE LA SURFACE DES HPA :

VIII.1. ACIDITE SUPERFICIELLE :

La surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide de l'acide méthacrylique formé pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits [83]. Augmenter la désorption des produits est important, car la température de réaction peut ainsi être abaissée afin d'éviter la décomposition de l'anion de Keggin.

Les hétéropolycomposés présentent une acidité de Brønsted, comme nous le verrons plus loin, qui est fonction de la composition, c'est à dire, fonction des ions métalliques en position anionique et cationique, du degré de neutralisation (= salification) et du degré de réduction. Ceci peut favoriser la désorption des produits. Ils peuvent également présenter, après formation de lacunes oxo, une acidité de type Lewis.

VIII.2. DISPONIBILITE SUPERFICIELLE D'ESPECES OXYGENE MOBILES :

La disponibilité d'espèces oxygène mobiles à la surface des catalyseurs permet l'insertion nucléophile dans l'hydrocarbure activé. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation et peut-être la décomposition structurale, le catalyseur doit se réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer l'oxygène de surface perdu. Le catalyseur doit donc avoir aussi pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces O^{2-} . Le solide doit donc posséder des éléments susceptibles d'une telle activation.

Les hétéropolycomposés P/Mo sont prédominants dans la littérature scientifique. Ceci est dû à la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés P/W, Si/Mo ou Si/W. Pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation de vanadium et de cuivre pour modifier l'activité catalytique de l'acide 12-molybdophosphorique. Dans certains cas, l'arsenic est aussi revendiqué comme étant un élément important. Le cuivre et le vanadium, tous deux, sont connus pour influencer fortement les propriétés redox du composé de départ [84] et ainsi modifier les interactions avec l'hydrocarbure qui implique un changement de l'état d'oxydation.

Par ailleurs, une trop forte mobilité d'espèces O^{2-} en provenance de l'hétéropolycomposé peut entraîner son évolution irréversible vers des espèces polyoxo, soit inactives, soit trop oxydantes. C'est pourquoi il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène.

Par exemple, dans la synthèse de l'anhydride maléique à partir du n-butane, et probablement dans toutes les réactions d'oxydation ménagée, le degré moyen d'oxydation de la surface du catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une rapide oxydation de tous les intermédiaires, mais il doit être aussi suffisamment bas pour éviter la combustion de l'anhydride maléique, l'oxydation plus poussée des réactifs ou de certains intermédiaires [85].

Ce concept est supporté par des brevets Asahi [86] qui revendiquent la nécessité d'un catalyseur partiellement réduit (pour qui la mobilité oxo est nécessairement réduite) pour obtenir le juste niveau d'activité et la sélectivité maximum en acide méthacrylique.

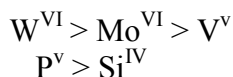
IX. PROPRIETES ACIDES DES HETEROPOLYANIONS :

IX.1. L'ACIDITE DE BRÖNSTED EN SOLUTION :

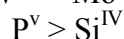
La plupart des hétéropolyacides se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. Ils sont plus forts que les oxoacides ($XO_n(OH)_m$) correspondants à l'hétéroatome. Ils sont plus forts que de nombreux acides minéraux (HCl, HNO₃, H₂SO₄...). Il s'agit principalement d'une acidité de Brønsted. Cette force d'acidité est due à la dispersion de la

charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion conduisant à des densités électroniques surfaciques très faibles, de l'ordre de 0.6 C.m^{-2} dans le cas de l'anion $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Ainsi en solution aqueuse, les composés sont complètement dissociés. Le degré de dissociation peut être modifié en milieu non aqueux (acétone, éthanol...).

Les propriétés acides sont fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion [87]. Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant :



Et



Y. Ono et coll. [88] rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante :



Toutefois ces comparaisons restent discutées dans la mesure où la solvation des ions n'est jamais prise en compte et où des inversions inattendues par rapport à l'eau, dans le cas des acides forts usuels, jettent le doute sur ces déterminations.

De plus ces échelles, réalisées en solution et fortement dépendantes du solvant, rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

IX.2. L'ACIDITE DE BRÖNSTED A L'ETAT SOLIDE :

A l'état solide, les sels présentent également des propriétés acides soit de Brönsted, soit de Lewis lorsque le contre-ion est un acide de Lewis. Mais Il est difficile de déterminer l'acidité des solides en dépit du grand nombre de méthodes disponibles telles que l'adsorption d'une base (pyridine ou ammoniac) qui doivent être appréciées avec beaucoup de précautions car il est difficile d'éviter une réaction d'hydrolyse partielle de l'anion, même à l'état solide lors de ces adsorptions.

La substitution partielle de Mo^{VI} par V^{V} entraîne une augmentation de la charge sur l'anion de Keggin donc du nombre de protons de constitution disponibles, d'acidité a priori plus faible et donc une diminution de l'acidité par rapport à $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [89].

Concernant les hétéropolysels, la nature et le taux de substitution du contre-ion ont aussi une influence importante sur l'acidité du solide. En effet, le remplacement de protons solvatés H_5O_2^+ dans l'acide de Brönsted fort, par un cation moins acide doit diminuer l'acidité globale du solide, au moins en terme de sites accessibles.

L'acidité des sels s'apprécie donc d'une double façon : par le degré de remplacement des protons par le cation métallique d'une part (nombre de sites), et par le degré d'acidité intrinsèque du cation métallique hydraté d'autre part (force des sites).

Les propriétés acides des polyoxométallates peuvent donc être contrôlées par :

- Le choix des éléments constituant le polyanion.
- La neutralisation partielle des protons : sels acides.
- Le choix du contre-ion.

X. LES HETEROPOLYANIONS EN CATALYSE :

X.1. QU'EST-CE QUE LA CATALYSE ?

La catalyse joue un rôle capital dans notre société. Et même si certains phénomènes catalytiques comme la fermentation étaient connus depuis des siècles, l'établissement d'une théorie se heurtait à l'ignorance des causes et des modalités des réactions chimiques. On attribue généralement à Berzelius le mérite d'avoir formalisé, en 1835, quelques résultats d'expériences, d'avoir reconnu le phénomène et d'avoir proposé le nom de catalyse. Il dit que

« la force catalytique paraît consister en ceci que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température ».

Le terme « tsoo mei », employé par les Chinois pour catalyseur et qui signifie « courtier de mariage », traduit d'une manière plus pertinente la perception du terme par un profane. Les termes « *alwaçaata* » et « *attahfiz* » utilisés dans la langue arabe pour catalyse n'ont pas le même sens. Le premier « *alwaçaata* » signifie se mettre au milieu. Le second « *attahfiz* » signifie inciter, faire bouger, pousser par derrière...

Ces termes traduisent des aspects différents de la catalyse, en insistant sur son caractère dynamique.

De par leurs propriétés, les polyoxométallates sont d'excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPA appartiennent au domaine de la catalyse [90].

Quelques exemples de réactions catalysées par des hétéropolycomposés sont rapportés ci-dessous :

X.2. CATALYSE HOMOGENE [55,87]:

X.2.1. Réactions catalysées en milieu acide :

- Hydratation du propène, du n-butène et de l'isobutène
- Polymérisation du tétrahydrofurane
- Isomérisation des n-paraffines et alkylation de l'isobutane
- Alkylation des aromatiques avec les oléfines
- Synthèse de produits de chimie fine (réarrangement de Beckmann, réaction de Prins, acylation, réactions de condensation pour la synthèse des vitamines E et C)

X.2.2. Réactions d'oxydation par O₂ :

- Ethylène → Acétaldéhyde
- Alcool → Cétones
- Diènes → Aromatiques
- Oxydation des amines
- Epoxydation des oléfines
- Oxydation de Baeyer-Villiger de cétones cycliques
- Aldéhyde → Acide
- Alkylbenzène → Aldéhyde
- Bromination oxydante des arènes
- Couplage oxydant des arènes
- Acétoxylation des arènes
- Benzène → Phénol
- Phénol → Quinones
- Isobutane → t-butyl alcool
- Propane → Alcool isopropylique

X.2.3. Réactions d'oxydation par H₂O₂ :

- Alcool Allylique → Glycérol
- Epoxydation de cyclohexène et d'autres oléfines
- Cyclopentène → Glutaraldéhyde
- Coupure oxydante des oléfines
- Alcool → Cétones

- Oxydation des amines aliphatiques et aromatiques
- Benzène → Phénol
- Phénol → Quinones
- Hydroxylation des arènes et phénols
- Cyclohexane → Cyclohexanone / Cyclohexanol

X.3. CATALYSE HETEROGENE :

X.3.1. Réactions catalysées grâce aux propriétés acides :

L'acidité des hétéropolyanions en fait des candidats potentiellement attractifs pour des réactions catalysées acide-base (estérification, alkylation...). Bien que plus chers que les acides minéraux ordinaires, ils ont néanmoins l'avantage d'être non-volatils, peu odorants et plus facilement conditionnables [91].

Les réactions en phase hétérogène nécessitant des sites acides font généralement intervenir des hétéropolyacides à base de tungstène. En effet, leur forte acidité confère aux hétéropolycomposés une aptitude particulière pour la catalyse de déshydratation, d'alkylation, d'isomérisation et acylation. Ainsi, quelques exemples peuvent être trouvés dans la littérature tels que la déshydratation du propan-2-ol et alkylation du benzène [88].

X.3.2. La catalyse d'oxydation :

Un des grands domaines de recherche des hétéropolycomposés en catalyse hétérogène est celui de l'activation des paraffines légères. De nombreuses réactions d'oxydation sont également catalysées par les hétéropolyanions, notamment les réactions de déshydrogénation des alcools et des acides carboxyliques. Les quelques réactions, qui ont été étudiées en phase gazeuse, sont les suivantes :

- ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile,
- oxydation du butène et du n-butane en anhydride maléique,
- oxydation de l'acroléine en acide acrylique,
- oxydation du crotonaldéhyde en furanne,
- oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique,
- oxydation du propane en acide acrylique,
- oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique,
- oxydéshydrogénation des paraffines légères en oléfines.

XI. AUTRES APPLICATIONS :

Les polyoxométallates sont étudiés depuis le siècle dernier. Ils font l'objet d'applications dans différents domaines [90,91]. Les applications des polyoxométallates en tant que catalyseurs s'étend à divers secteurs tels que la photochimie. En médecine, l'intérêt des HPA réside dans leur activité anti-virale et anti-rétro virale [92]. Les HPA sont également rencontrés en électronique où certains peuvent servir de conducteurs protoniques, en chimie analytique, où ils servent à séparer, identifier et quantifier de nombreux éléments ainsi que dans le domaine des matériaux. Les hétéropolycomposés peuvent également agir comme retardateurs de flamme pour le bois et d'autres matériaux tels que le PMMA.

CONCLUSION

De par la combinaison unique de propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices qu'ils présentent, les composés hétéropolyanioniques sont d'excellents candidats pour les réactions d'oxydeshydrogénation, d'oxydation sélective etc. telles que l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique.

Depuis ses débuts au 19^{ème} siècle, l'étude des hétéropolyanions a connu de grandes avancées ayant permis de décrire de manière précise la structure de ces composés. On sait ainsi que la structure primaire des hétéropolycomposés est assez stable et sa synthèse est donc assez facilement réalisable. La structure secondaire, quant à elle, est plus difficilement maîtrisable. Or, celle-ci est primordiale à l'établissement des propriétés catalytiques du solide. Ainsi, une parfaite maîtrise de la synthèse est nécessaire afin d'obtenir l'organisation spatiale optimale, seule garante de propriétés catalytiques intéressantes.

L'étude de la stabilité thermique et structurale des composés hétéropolyanioniques sous atmosphère réductrice (conditions réactionnelles caractérisées par un rapport hydrocarbure / oxygène élevé) permet de fixer des limites quant aux conditions réactionnelles d'utilisation de ces solides dans la catalyse d'oxydation de l'isobutane afin d'éviter la décomposition des catalyseurs. De plus, la combinaison de l'étude de l'oxydation sélective de l'isobutane sur catalyseurs hétéropolyanioniques et de la chimie de ces solides permet d'orienter le choix du système catalytique étudié dans ce travail. Ainsi, le composé de base sera l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supporté sur l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$.

CHAPIRE III
ETUDE DE CATALYSEURS
HETEROPOLYANIONIQUES POREUX

I. ETUDE DU CATALYSEUR SUPPORTE :

La catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur solide dans un milieu réactionnel gazeux comme nous l'avons vu auparavant. La réaction est localisée dans un espace bidimensionnel : la surface du catalyseur, d'où l'importance de l'état de division du catalyseur. Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent un rôle prépondérant [93]. On comprend facilement alors l'importance primordiale de la maîtrise la texture du catalyseur étudié pour améliorer ses performances catalytiques. D'une manière étonnante, les tentatives de recherche d'un catalyseur actif et stable pour l'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique, traitent plus souvent de la formulation des catalyseurs que de leur texture.

Quelques études cinétiques [94] prétendent conclure quant au rôle de chaque constituant du catalyseur. La présence d'atomes de vanadium apparaît indispensable à l'obtention d'une sélectivité élevée en produits d'oxydation sélective. Les catalyseurs à base du seul ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ne semblent donc pas exploitables pour la réaction souhaitée. Il semble aussi que le vanadium n'intervienne pas lors du processus d'activation de l'isobutane mais que son rôle principal porte sur la transformation de la méthacroléine en acide méthacrylique. Ainsi, une phase active de type $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ permettrait de rééquilibrer l'importance relative des étapes d'activation de l'isobutane et de réoxydation des catalyseurs.

Les ions césium ne semblent pas intervenir non plus dans le processus d'activation de l'isobutane, mais permettraient la formation d'une phase servant de support à la phase active. Ainsi, un résultat catalytique très intéressant a été obtenu en supportant l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sur son sel de césium $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ [94]. Cette formulation de catalyseur peut être considérée comme étant optimisée, c'est la raison pour laquelle notre étude porte préférentiellement sur le solide obtenu en supportant l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sur son sel de césium $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

Rappelons que de nombreuses équipes se sont intéressées à supporter l'hétéropolycomposé sur d'autres sels alcalins d'hétéropolyacides [81]. Ainsi Brückman et al. [82] ont étudié différentes techniques pour préparer des HPA supportés ($\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}/\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) ainsi que leur performances. Il a été observé un renforcement de la stabilité thermique et de l'activité des catalyseurs.

La même tendance à l'augmentation des performances catalytique de la phase active (hétéropolyacide) une fois supportée sur un hétéropolysel alcalin est observée par Lyons et al. [95-97] qui a étudié plus particulièrement l'hétéropolysel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ comme support pour l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et son application dans l'oxydation du propane en acide acrylique.

But de notre étude :

La texture reste un des facteurs clés gérant l'activité catalytique du solide concerné. C'est pourquoi il semblait primordial de se fixer comme objectif d'obtenir une meilleure reproductibilité des propriétés texturales du catalyseur. Par ailleurs, indépendamment de la reproductibilité, il semblait important de développer la mésoporosité de l'hétéropolysel de césium servant de support, de manière homogène. Ceci est à priori possible soit en modifiant la méthode de cristallisation de celui-ci, soit en utilisant des agents tensioactifs ou des superabsorbants comme structurants mésoporeux dans le but d'obtenir des particules de plus grande taille et de distribution monodisperse.

II. SYNTHÈSE DU CATALYSEUR SUPPORTÉ, CONTRÔLE DE LA TEXTURE :

II.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA FORMATION D'UN SOLIDE :

Rappelons que la précipitation d'un solide en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques :

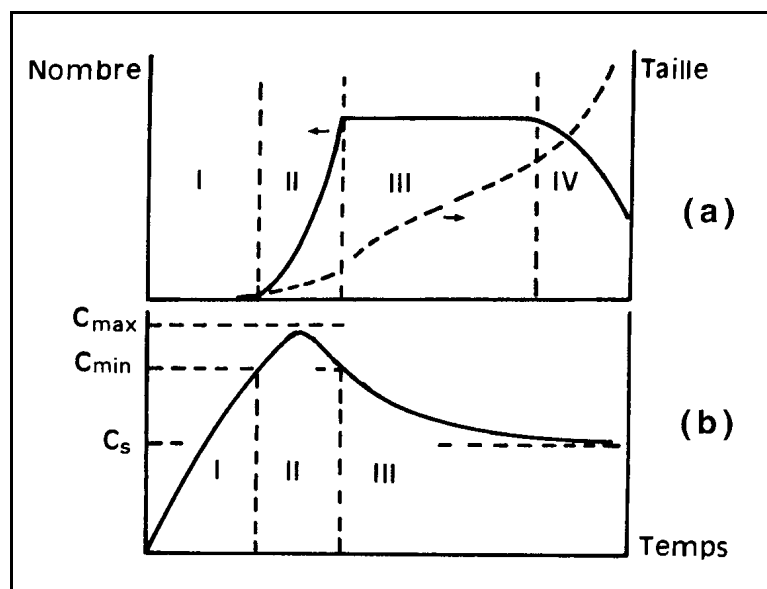


Fig. III.1 : Evolution schématique (a) du nombre et de la taille de particules formées en solution, et (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide au cours de la précipitation. La vitesse de condensation, nulle à $C < C_{min}$, devient infinie à $C > C_{max}$. C_s est la solubilité de la phase solide [51]

II.1.1. La génération du précurseur, apte à se condenser et à former une phase solide.

II.1.2. La naissance de germes, par condensation des précurseurs jusqu'à la limite de solubilité. La vitesse de condensation dépend de la concentration du précurseur et, tant que celle-ci est très faible, la vitesse est quasiment nulle (zone I de la figure ci-dessus).

A partir d'un seuil critique C_{min} , la vitesse de condensation augmente brutalement et des entités polynucléaires, les germes, sont alors formées de façon « explosive » dans tout le sein de la solution (zone II). La nucléation est en effet un phénomène cinétique brutal car, d'ordre apparent élevé par rapport à la concentration du précurseur, il est extrêmement rapide ou au contraire inexistant dans un étroit domaine de concentration.

II.1.3. La croissance des germes, par apport de matière, jusqu'au stade de particules primaires. Cette étape s'effectue selon le même processus chimique de condensation que la germination, mais elle fait intervenir la surface des germes.

Cependant, à une concentration de l'ordre de C_{min} , la vitesse de nucléation est très faible et les précurseurs se condensent préférentiellement sur les germes existants ce qui entraîne leur croissance jusqu'à ce que la concentration du précurseur atteigne la concentration de saturation de la solution (zone III).

La croissance, dont la cinétique est d'ordre 1 ou 2 selon le mécanisme de condensation, est un processus comparativement plus progressif que la nucléation. La concentration du précurseur pendant la précipitation dépend des vitesses relatives de génération du précurseur

et de nucléation. Les phases de nucléation et de croissance pourront alors être successives ou au contraire se chevaucher et se dérouler simultanément si la concentration du précurseur reste supérieure à C_{\min} .

Le nombre et donc la taille des particules primaires formées à partir d'une quantité donnée de matière sont liés aux vitesses relatives de nucléation et de croissance. Pour obtenir des particules de taille homogène, il est nécessaire que les phases de nucléation et de croissance soient nettement séparées afin qu'une seule étape de formation de germes ait lieu et que leur croissance, par accumulation de tout le reste de matière disponible, soit régulière. La nucléation est, dans ces conditions, très brève et nettement découplée de la phase de croissance.

Si la vitesse de nucléation n'est pas assez grande par rapport à la vitesse de génération du précurseur, sa concentration demeure supérieure à la concentration critique C_{\min} tout au long de la réaction, de sorte que nucléation et croissance sont simultanées. La croissance des premiers germes est alors beaucoup plus importante que celle des plus jeunes, ce qui entraîne une large distribution de taille des particules. Dans des conditions de sursaturation élevée, les étapes de nucléation et de croissance se chevauchent, et la formation de germes est continue pendant une grande partie de la précipitation.

II.1.4. Le vieillissement des particules en suspension, entraîne différentes modifications des particules primaires après leur croissance en provoquant, par exemple, leur aggrégation (zone IV). Le vieillissement peut aussi entraîner le changement de morphologie et de structure cristalline des particules ou encore la cristallisation de particules amorphes.

Conclusion :

Les phases de nucléation et de croissance peuvent être séparées ou simultanées. Aussi, pour une quantité de matière fixée, le nombre et la taille des particules obtenues dépendent-elles essentiellement de ces vitesses relatives. On peut donc espérer influencer sur ces paramètres cinétiques et contrôler la taille des particules formées.

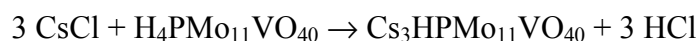
II.2. DESCRIPTION DE LA SYNTHSE DU CATALYSEUR SUPPORTE :

II.2.1. Synthèse du support, l'hétéropolysel $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$:

Comme nous l'avons vu, l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$, dont la structure est cubique compacte, est un composé anhydre et sans eau de cristallisation. L'eau présente dans l'échantillon est forcément une eau interparticulaire. On amène donc les particules à s'agréger.

La préparation des hétéropolysels se fait par voie aqueuse, elle est réalisée en solution par échange des protons solvatés avec les cations désirés. Le sel insoluble précipite alors lors de l'ajout du composé contenant le cation césium.

La réaction globale d'échange peut être schématisée comme suit :



Durant la synthèse, on rajoute une solution décimolaire d'hétéropolyacide, à une solution molaire ou décimolaire de chlorure de césium. Or le sel de césium de l'hétéropolyanion a une très faible solubilité, de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, soit un rapport de sursaturation supérieur à 100000 !!!!! Le précipité se forme et les nanocristallites restent en suspension. On s'attend donc à une vitesse de nucléation élevée et des tailles de particules très petites.

Le mélange des particules primaires, solution saturée du sel, est ensuite laissé mûrir sous agitation à température ambiante pendant une journée environ. Compte tenu de la faible

taille des particules solides obtenues, pour isoler l'hétéropolysel de la solution (eau, acide chlorhydrique et CsCl en excès), il est nécessaire de procéder par centrifugation à des accélérations élevées avoisinant 15000 G. Les nanoparticules restent dispersées tant qu'elles sont en solution. Leur agrégation lors de la centrifugation se fait « en emprisonnant des molécules de la solution entre les particules primaires. C'est la raison pour laquelle, après chaque centrifugation, on remet en solution pour désagréger les particules avant de procéder à une autre centrifugation, dans le but d'obtenir un solide propre. Afin d'apprécier la pureté de celui-ci, on procède à un test au nitrate d'argent sur la solution surnageant le sel, après chaque lavage. Dans ce cas, on suppose que tant qu'il reste des chlorures, il reste du césium en excès. Le précipité, lavé plusieurs fois par ajout d'eau, est séché pendant une journée à 50°C. L'ensemble de ces opérations est résumé dans le schéma ci-dessous :

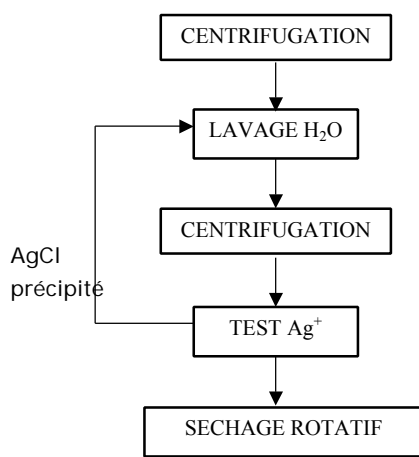


Fig. III.2 : Etapes de la synthèse du sel $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$

II.2.2. Synthèse du catalyseur supporté $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$:

2,72 g de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ($1,35 \cdot 10^{-3}$ mole) sont dissous dans environ 15 ml d'eau, puis 4,3 g de $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) sont alors ajoutés, il y'a alors presque autant de phase acide que de support et l'on devrait plutôt parler de catalyseur « enrobé ». La suspension est laissée sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le support imprégné est ensuite totalement séché dans un évaporateur rotatif à 50°C. Le solide obtenu est traité thermiquement à 120°C pendant une nuit puis à 200°C pendant 24 heures.

Remarque :

De la même manière, l'hétéropolysel d'ammonium $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ peut être synthétisé $((NH_4)_3H)$ ainsi que le catalyseur supporté $((NH_4)_3H/Cs_3H)$ en supportant l'hétéropolysel d'ammonium sur l'hétéropolysel de césium.

II.3. CONTROLE DE LA TEXTURE :

II.3.1. Description générale de la texture :

Les nanocristallites ou particules primaires sont associées plus ou moins fortement sous l'effet des forces de surface pour donner des particules secondaires. Les espaces entre les particules primaires constituent les micropores, alors que les espaces entre particules secondaires constituent les mésopores. L'ensemble constitue le système poreux de nos solides.

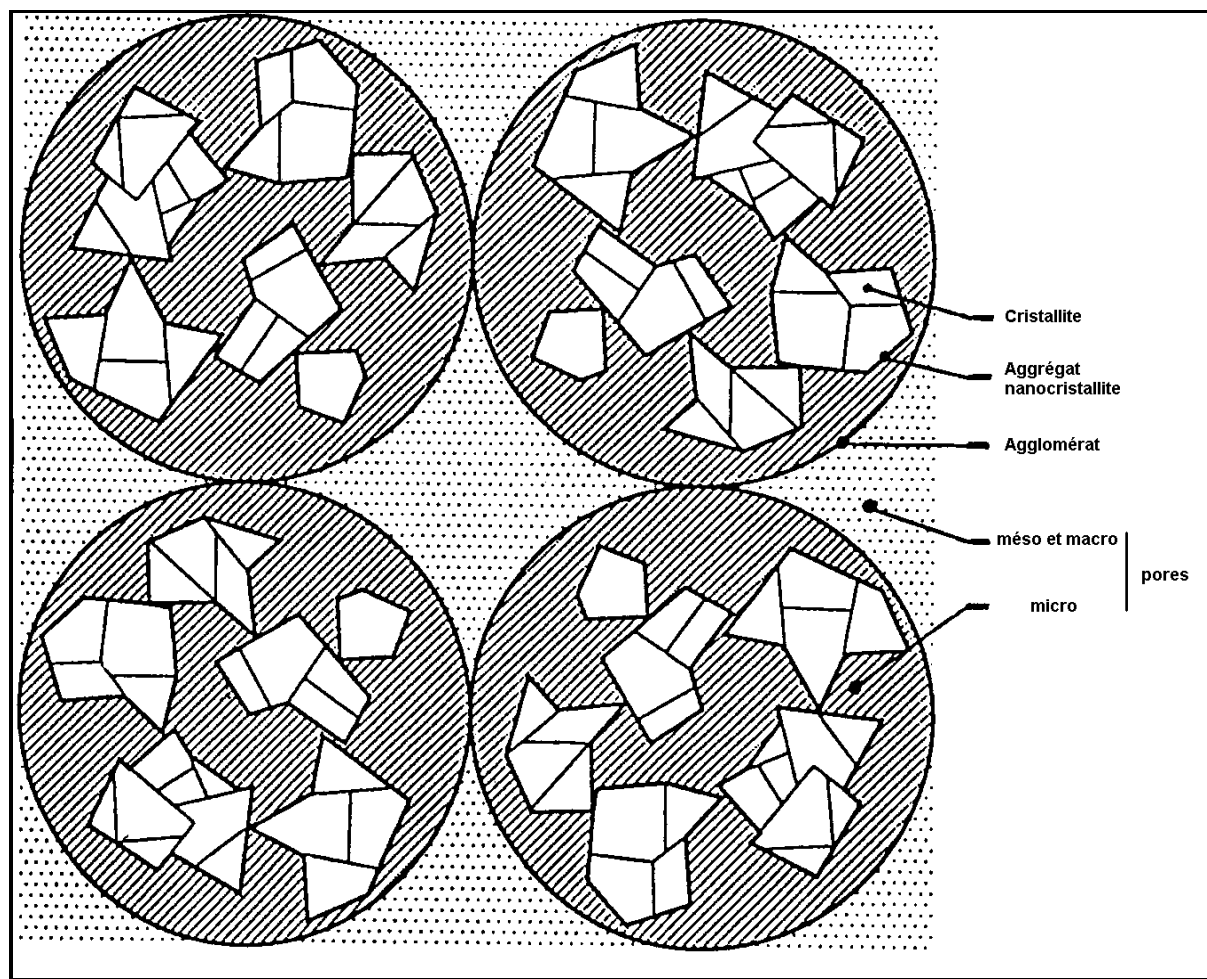


Fig. III.3 : Description texturale d'un solide divisé

II.3.2. Contrôle de la texture :

La texture des hétéropolysels peut être modulée par la méthode de préparation. La méthode de synthèse par voie aqueuse favorise la nucléation des cristaux qui n'ont pas le temps de grossir. Les solides obtenus sont formés de sphérules polydisperses de diamètre variable. Ces sphérules sont constituées par des agglomérats de nanocristallites plaquettaires en une structure spongieuse. Les micropores semblent dominants pour les sels de césium.

Un certain nombre de travaux se sont intéressés à l'étude et au contrôle de la texture de composés hétéropolyanioniques, tels que les sels alcalins d'hétéropolyacides [94,98] comme le sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [99] et de césium $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [100,101] en mettant au point des méthodes de synthèse visant à développer un certain type de porosité (micro ou mésoporosité) dans le but d'augmenter les performances catalytiques de ces solides dans les réactions étudiées.

Une méthode de synthèse reproductible de sels alcalins de l'acide phosphomolybdique a été mise au point [98]. Les solides sont alors caractérisés par une grande surface spécifique, et ce, en privilégiant la nucléation, en augmentant la concentration des réactifs et la vitesse de mélange (l'hétéropolyacide et le sel de césium). En effet, on obtient alors des petites particules dont la distribution est homogène. Les hétéropolyacides, quant à eux, sont des composés aporeux ou présentant une très faible porosité. Leurs surfaces spécifiques sont très faibles ($< 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Concernant les solides constitués par une phase d'hétéropolyacide supportée sur un hétéropolysel alcalin, on constate que les aires spécifiques diminuent beaucoup par rapport

aux aires obtenues pour les supports seuls. Il pourrait s'agir d'un colmatage des pores des supports lors du dépôt de l'acide, lui-même aporeux.

Dans notre cas qui consiste à optimiser une texture de particules, du sel de césium servant de support, de l'ordre du micron, développant une mésoporosité et une aire spécifique de l'ordre de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, l'objectif est plus difficile à réaliser car il faudrait obtenir alors un rapport de sursaturation de l'ordre de 10 !!! En effet, la relation de Gibbs-Kelvin (1), nous indique que la taille des germes critiques est d'autant plus grande que le rapport de sursaturation est petit :

$$r^* = 2 \gamma V_p / kT \cdot \ln S \quad (1), \text{ en supposant les germes sphériques et où :}$$

- r^* : taille des germes critiques ;
- γ : tension superficielle solide/solution ;
- S : rapport de sursaturation de la solution ;
- V_p : volume molaire du précurseur.

Il semble alors plus raisonnable de jouer sur les processus de maturation en dépit des risques d'évolution ultérieures du polyanion initial.

II.4. ETUDE DU CATALYSEUR SUPPORTÉ :

II.4.1. Importance des propriétés texturales du support :

En comparant la distribution poreuse du catalyseur supporté ($\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) et celle de l'hétéropolysel de césium ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) servant de support de la figure ci-dessous, on constate que c'est bien la texture du support qui détermine celle du solide final. C'est pourquoi il semble indispensable de contrôler la synthèse de l'hétéropolysel de césium afin de contrôler sa texture et de développer sa mésoporosité en vue d'une amélioration de l'activité catalytique finale.

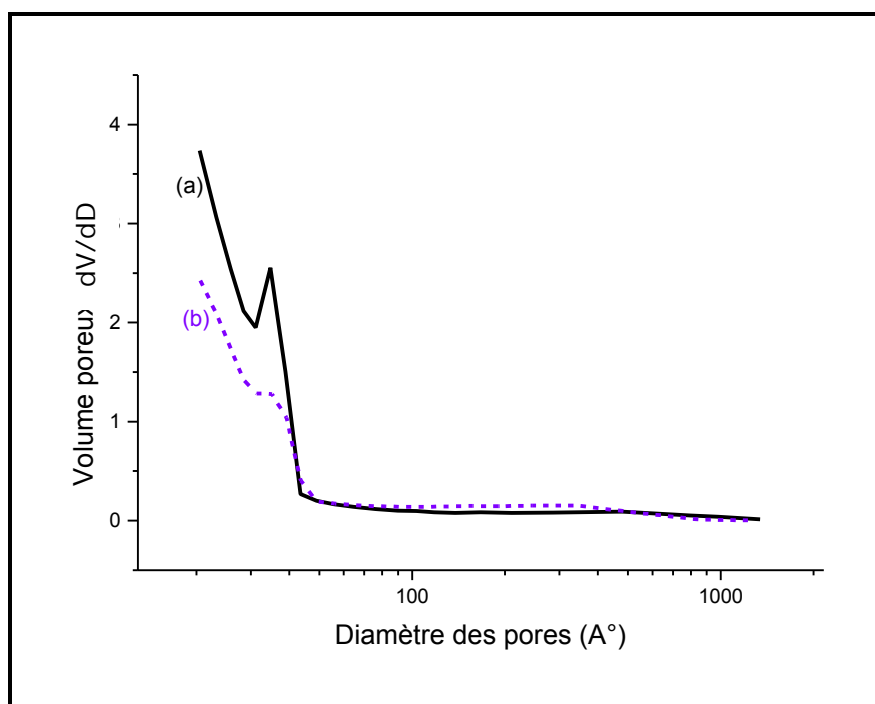


Fig. III.4 : Distribution poreuse des solides (a) ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) et (b) ($\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$)

II.4.2. Etude par RMN du césium :

la RMN du ^{133}Cs semblait être une méthode de choix pour apprécier la structure de l'hétéropolysel de césium. (^{133}Cs : noyau quadripolaire, $I = 7/2$ - 100% - $4,74.10^{-2}$ - 52,468MHz à 400MHz).

Pour cela, un sel de Césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_3) a été synthétisé suivant la réaction globale d'échange schématisée comme suit :



Deux synthèses ont été entreprises en parallèle afin de déterminer les différentes espèces Cs^+ susceptibles de se trouver dans le solide final :

$\text{Cs}_{3(1)}$	$\text{Cs}_{3(2)}$
Ce solide est obtenu après évaporation rotative d'un mélange de deux solutions : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_3) et CsCl	Après avoir centrifugé le mélange des deux solutions : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_3) et CsCl et avoir éliminé la solution surnageante, on procède à une évaporation rotative afin d'obtenir le solide final

Tableau. III.1 : Description des synthèses des deux solides ($\text{Cs}_{3(1)}$) et ($\text{Cs}_{3(2)}$)

Les spectres de ces solides, sont comparés à ceux du chlorure de césium solide et d'une solution aqueuse de chlorure de césium.

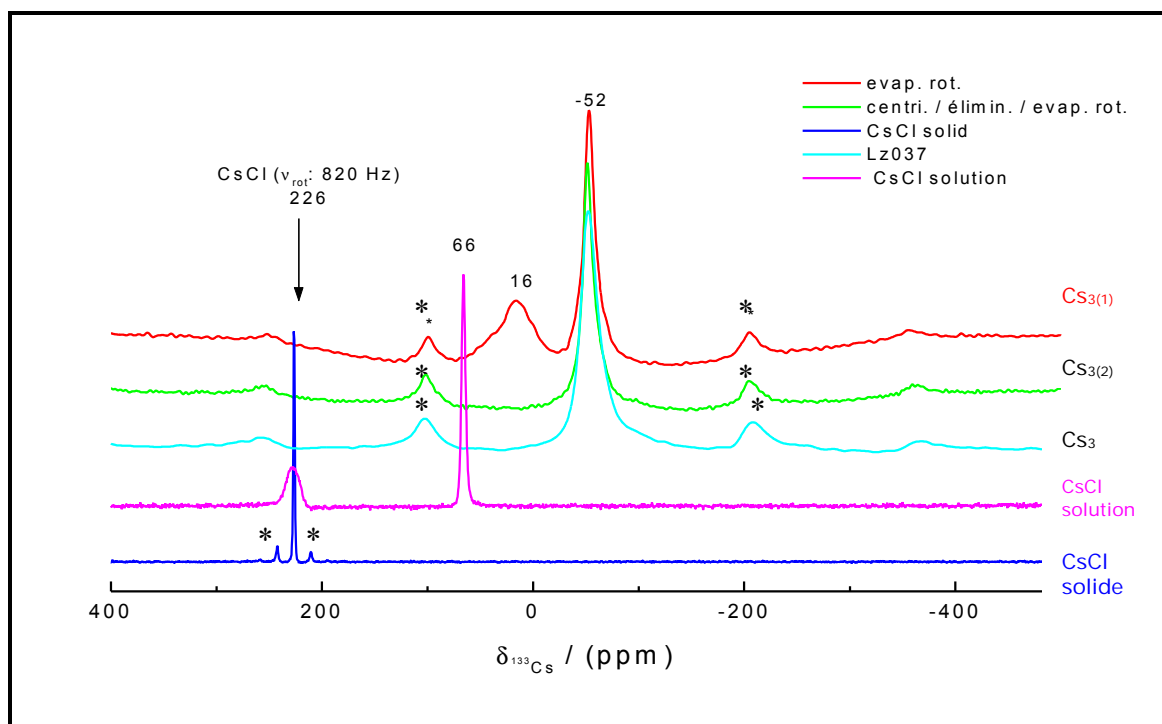


Fig. III.5 : Mesures RMN du ^{133}Cs sur l'hétéropolysel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

* bandes de rotation

On constate que dans le cas du chlorure de Césium CsCl solide au faible effet quadripolaire, le signal très fin à 226 ppm présente une forte symétrie traduisant la cristallinité du solide à structure cubique et 2 bandes de rotation apparaissent.

En solution saturée, le chlorure de césium présente un signal fin à 66 ppm, et la solution étant saturée, on remarque la présence d'un signal plus large à 226 ppm dû à la présence de particules solides amorphes, ce qui explique l'élargissement de cette raie. Le césium est en contact avec les molécules d'eau qui hydratent Cl^- . Il y'a donc moins d'interactions avec les charges négatives que dans le solide.

L'hétéropolysel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs_3) lavé présente un seul pic isotrope à -52ppm. Le signal étant nettement blindé par rapport à CsCl et à la solution saturée, pourrait traduire une interaction de contact avec les anions de Keggin, comme attendu pour une structure cubique compacte. Toutefois l'important éclatement des bandes de rotation indique une assez forte dissymétrie de charge électrique autour de chaque cation Cs^+ .

Dans le cas du solide ($\text{Cs}_{3(1)}$) obtenu par mélange en milieu aqueux du sel CsCl et du solide $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ avant de procéder à une évaporation rotative, on note l'apparition d'un pic supplémentaire à 16 ppm. Ce pic est intermédiaire entre la signal du césium dans le chlorure de césium en solution (66 ppm) et celui du sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (-52 ppm). Il serait dû au césium prenant place entre les nanocristallites, à la surface immédiate des cristallites, d'où un blindage moins fort que dans le sel. Ces ions Cs^+ en excès serviraient de liant pour agréger les particules.

Ce second signal disparaît lorsque l'on mixe de la même manière du CsCl au $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution, mais qu'on procède à un lavage supplémentaire et à une centrifugation avant de sécher le solide ($\text{Cs}_{3(2)}$). Ceci indique l'efficacité d'un seul lavage pour éliminer le césium excédentaire.

Cette rapide étude RMN du sel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ montre que cette méthode permet de mettre en évidence la présence d'un seul type (césium en contre cation de l'anion de Keggin) ou de deux types de césium, le deuxième type étant le césium excédentaire présent en interstices, entre les cristallites. Il apparaît aussi que le choix de l'hétéropolysel de césium comme support peut conduire à des interactions anions-cations supplémentaires.

II.4.3. Importance du nombre de lavages dans la détermination de la texture de l'hétéropolysel de césium :

Pour comprendre l'influence du nombre de lavages que subit l'hétéropolysel de césium, plusieurs lots d'hétéropolysel de césium ont été préparés. La seule différence porte sur le nombre de lavages que subit ce solide. En effet, le césium excédentaire et les autres impuretés peuvent rester, comme nous l'avons signalé, au sein du solide du fait de l'excès de réactif CsCl et de la formation d'acide chlorhydrique. Or, ces impuretés peuvent jouer le rôle de liant et influencer ainsi sur la texture du solide obtenu.

Deux lots de $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ayant subi 2 lavages seulement ont été préparés ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(1)}$) et ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(2)}$). Dans ces deux cas, le test au nitrate d'argent était positif après le deuxième lavage, indiquant la présence d'impuretés résiduelles (ions chlorures notamment, probablement associés à des ions Cs^+) dans les solides utilisés ensuite comme support pour la synthèse de deux catalyseurs supportés ($\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(1)}$) et ($\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(2)}$).

De même, trois lots $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ayant subi 6 lavages jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif ont été préparés ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$, $\text{Cs}_3\text{H}_{(2)}$, $\text{Cs}_3\text{H}_{(3)}$), et permettent de synthétiser les catalyseurs supportés correspondants ($\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$, $\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{(2)}$, $\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H}_{(3)}$).

Des mesures de porosité ont été effectuées par adsorption d'azote. Les résultats en termes d'aire spécifique, de volume poreux et de distribution de taille des pores sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Référence	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Distribution de la taille des pores en % de la surface spécifique		
			< 30 (Å^*)	30 à 60 (Å^*)	> 60 Å^*

$\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(1)}$	207	0.137	86	5	9
$\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(2)}$	117	0.090	82	4	14
$\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$	198	0.122	58	30	12
$\text{Cs}_3\text{H}_{(2)}$	217	0.128	60	26	14

Tableau. III.2 : propriétés texturales des solides ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(1)}$), ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(2)}$), ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) et ($\text{Cs}_3\text{H}_{(2)}$)

On constate alors, en comparant 2 lots bien lavés, que la synthèse est parfaitement reproductible car elle conduit à 2 sels présentant des distributions poreuses similaires, ainsi qu'à des valeurs très proches pour la surface spécifique et le volume poreux. En revanche, lorsque le support est mal lavé, on aboutit à des distributions poreuses très proches. Mais à des valeurs de la surface spécifique et du volume poreux très variables. On peut supposer alors que selon la quantité d'impuretés, qui jouent le rôle de liant, restant dans le solide, la texture finale varie. On comprend alors que selon le nombre de lavages effectués, la quantité de liant restant diffère, conduisant alors à une différence dans la texture finale.

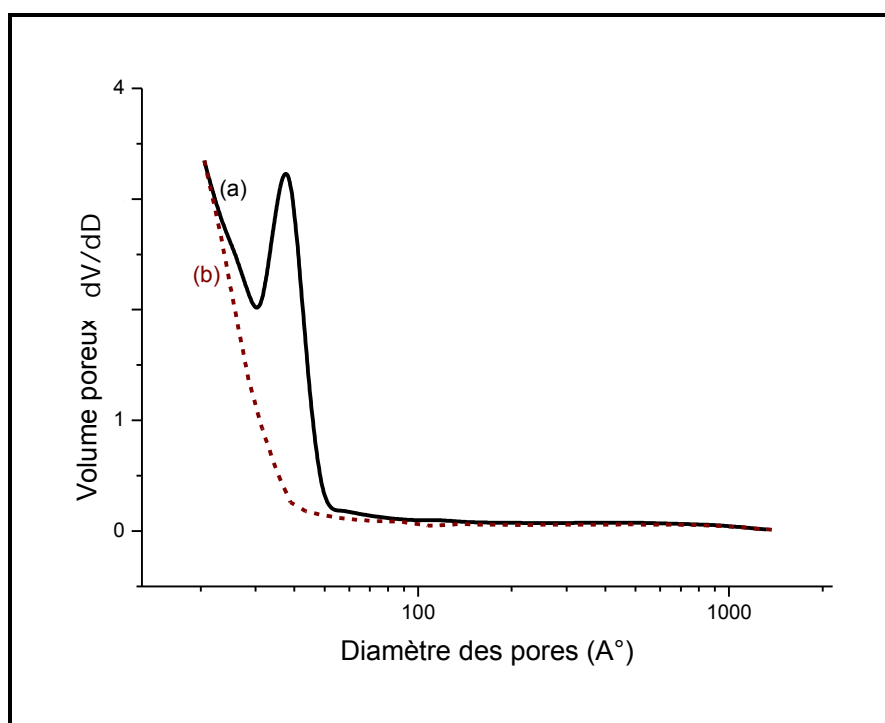


Fig. III. 6 : Distribution poreuse des deux solides (a) ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(1)}$) et (b) ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{non lavé}(2)}$)

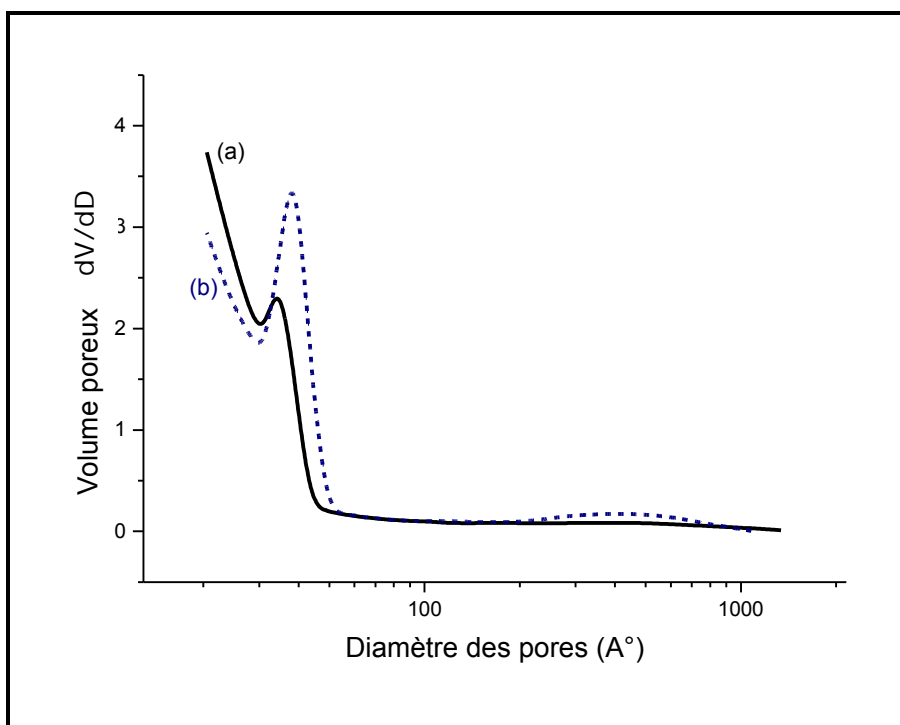


Fig. III. 7 : Distribution poreuse des deux solides (a) ($Cs_3H_{(1)}$) et (b) ($Cs_3H_{(2)}$)

II.4.4. Observations en microscopie électronique à balayage des HPA supportés:

Les conclusions précédentes sont confirmées par l'examen des solides en microscopie électronique à balayage. En effet, lorsque l'hétéropolysel de césium est bien lavé, le solide supporté présente une surface de grain assez régulière et reproductible dans les 2 lots ($H_4/Cs_3H_{(1)}$) et ($H_4/Cs_3H_{(2)}$) :



Fig. III.8 : Image par Microscopie Electronique à balayage du solide ($H_4/Cs_3H_{(2)}$)

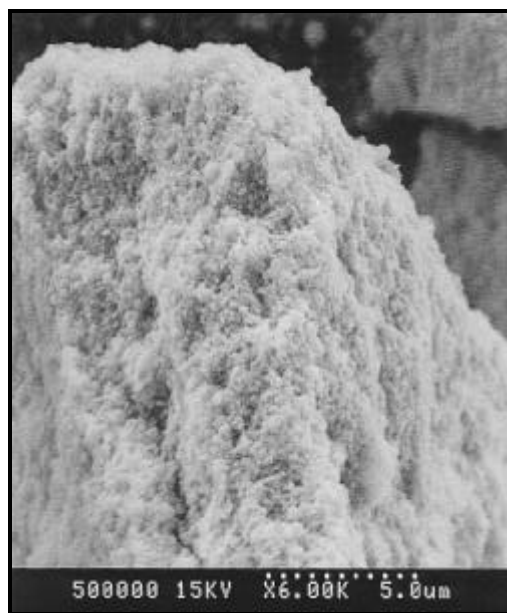


Fig. III.9 : Image par Microscopie Electronique à balayage du solide ($H_4/Cs_3H_{(1)}$)

La comparaison des 2 autres solides suivants ($H_4/Cs_3H_{(2)}$) et ($H_4/Cs_3H_{non\ lavé(2)}$) indique que lorsque le support est mal lavé, on obtient un catalyseur composé de particules plus compactes, soulignant le rôle des impuretés comme liant.



Fig. III.10 : Image par Microscopie Electronique à balayage du solide ($H_4/Cs_3H_{(2)}$)

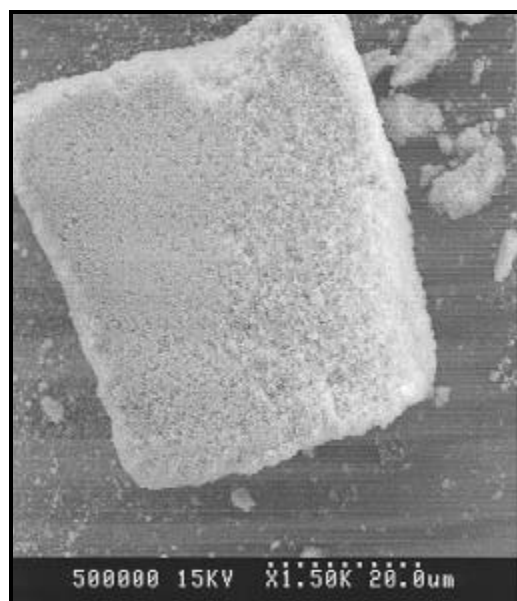


Fig. III.11 : Image par Microscopie Electronique à balayage du solide ($H_4/Cs_3H_{non\ lavé(2)}$)

II.4.5. Evolution de la texture après traitement thermique :

L'importance du contrôle du mode de synthèse (nombre de lavages) se traduit après traitement thermique du catalyseur final. En effet, deux hétéropolysels de césium ayant subi un nombre différent de lavage, conduisent après calcination à des textures complètement différentes. Lorsque le support est bien lavé, on constate l'apparition de mésoporosité, ce qui était bien le but recherché.

Référence	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Distribution de la taille des pores en % de la surface spécifique		
			< 30 (Å)	30 à 60 (Å)	> 60 Å
$H_4/Cs_3H_{non\ lavé(2)(TT)}$	118	0.113	59	26	15
$H_4/Cs_3H_{(1)(TT)}$	11	0.049	8	11	81

Tableau. III.3 : propriétés texturales des solides ($H_4/Cs_3H_{non\ lavé(2)(TT)}$) et ($H_4/Cs_3H_{(1)(TT)}$)

Après traitement thermique, les particules secondaires s'agrègent. Les particules primaires de surface peuvent alors entrer en contact, et une reconstruction de réseau avec formation de mâcles est alors possible. On crée alors de la macroporosité. L'échantillon bien lavé ne subit pas d'interactions des particules secondaires et ce sont les particules primaires de la masse qui subissent une croissance cristalline et donc apparition de mésopores.

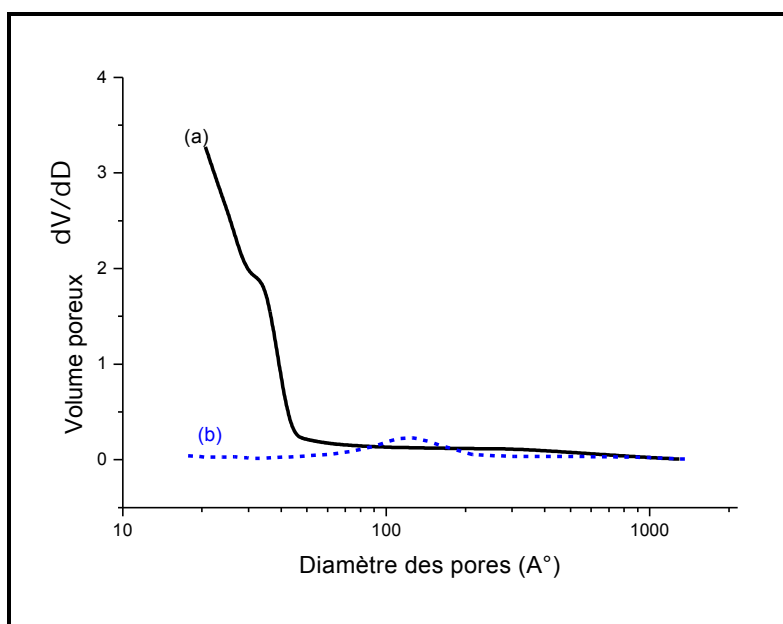
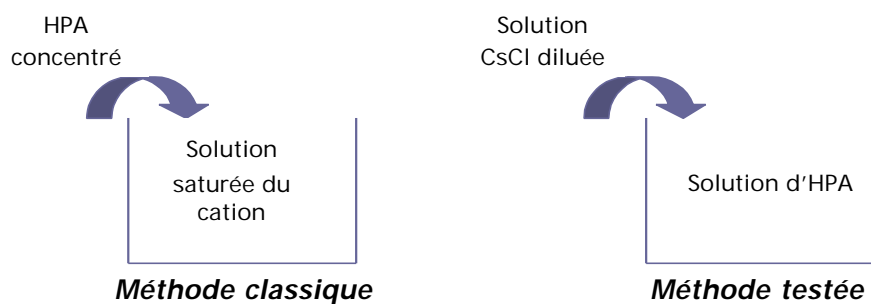


Fig. III. 12 : Distribution poreuse des deux solides (a) ($H_4/Cs_3H_{non\ lavé(2)(TT)}$) et (b) ($H_4/Cs_3H_{(1)(TT)}$)

III. MODIFICATION DE LA METHODE DE SYNTHESE DU SUPPORT :

III.1. DIMINUTION DU RAPPORT DE SURSATURATION :

III.1.1. Description de la méthode de synthèse :



Cette méthode de cristallisation est testée afin de voir l'effet sur la taille des particules formées. Afin de minimiser la rapport de sursaturation, on utilise des solutions diluées, de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution de chlorure de césium, et de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution d'HPA. De plus, l'ajout de la solution de chlorure de Césium dans la solution de l'hétéropolyacide se fait très doucement (environ une goutte toutes les cinq secondes) afin de retarder la nucléation et de favoriser la croissance des particules. Les particules formées devraient grossir tout en gardant la même composition chimique. Dans cette optique, un solide référencé $Cs_3H_{dilué}$, est synthétisé selon cette méthode, en travaillant avec des concentrations très petites par rapport à celles manipulées d'ordinaire.

III.1.2. Mesures de granulométrie laser :

Il apparaît de la comparaison des courbes représentatives de la distribution en volume des diamètres des pores des deux solides ($Cs_3H_{(1)}$) et ($Cs_3H_{dilué}$), que des particules plus grosses ont bien été obtenues pour le solide ($Cs_3H_{dilué}$), en modifiant la méthode de cristallisation.

En effet, on crée une nouvelle population de particules (vers 300 μm) comme on peut le constater sur la figure ci-dessous. Mais on réalise également que les deux analyses effectuées sur ce même échantillon ne présentent plus ce pic supplémentaire, après une agitation de 15 minutes et de 30 minutes qui dispersent le solide en ses particules secondaires.

Ainsi, l'agglomération des particules primaires, et qui sert à former les particules secondaires que l'on caractérise par cette méthode de granulométrie laser, est une agglomération physique qui n'est pas très forte, et qui est instable lors d'une forte agitation, comme c'est le cas ici.

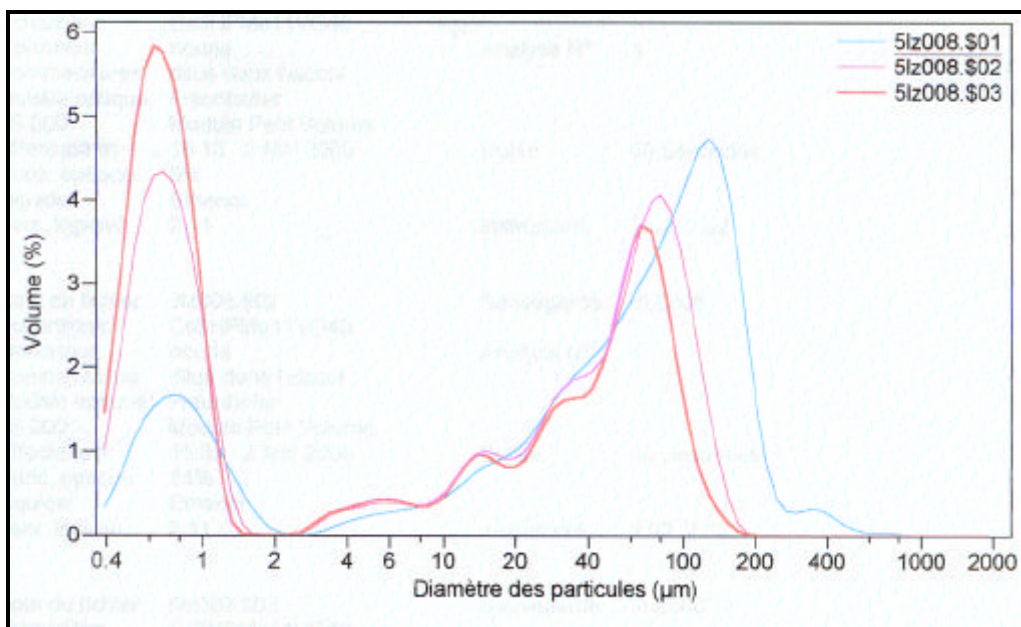


Fig. III. 13 : Courbe différentielle en volume du solide ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$)

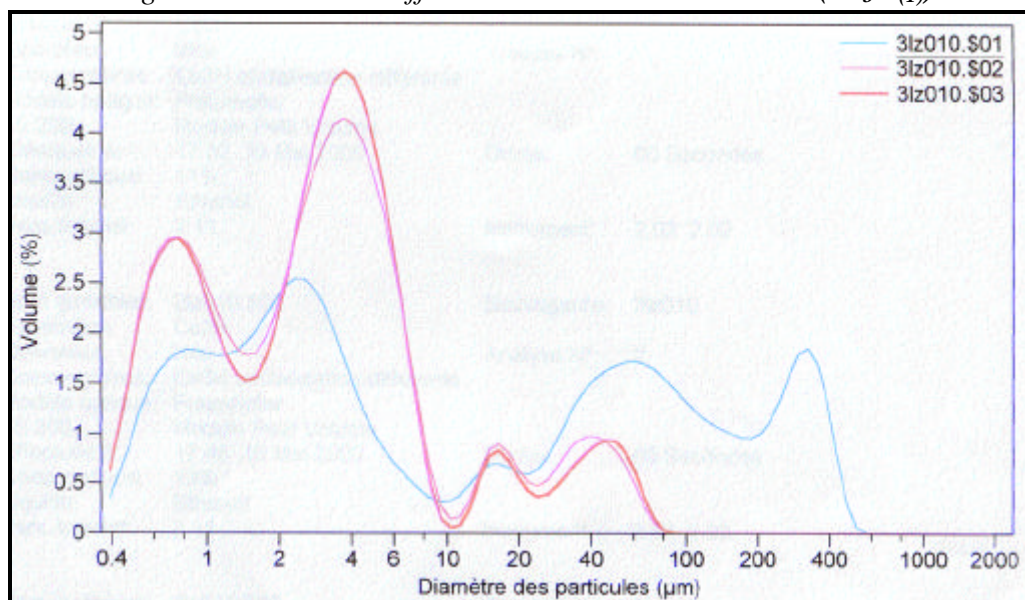


Fig. III. 14 : Courbe différentielle en volume du solide ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{dilué}}$)

On constate qu'après un traitement thermique à 350°C pendant 5 heures sous azote, l'agglomération des particules primaires du solide devient une agglomération plus forte. En effet, le solide ne présente plus cette instabilité vis à vis de l'agitation, et la courbe de distribution en volume garde sensiblement la même allure durant les trois analyses successives et séparées par un intervalle de 15 minutes d'agitation. Le traitement thermique conduit à la formation d'agglomérats.

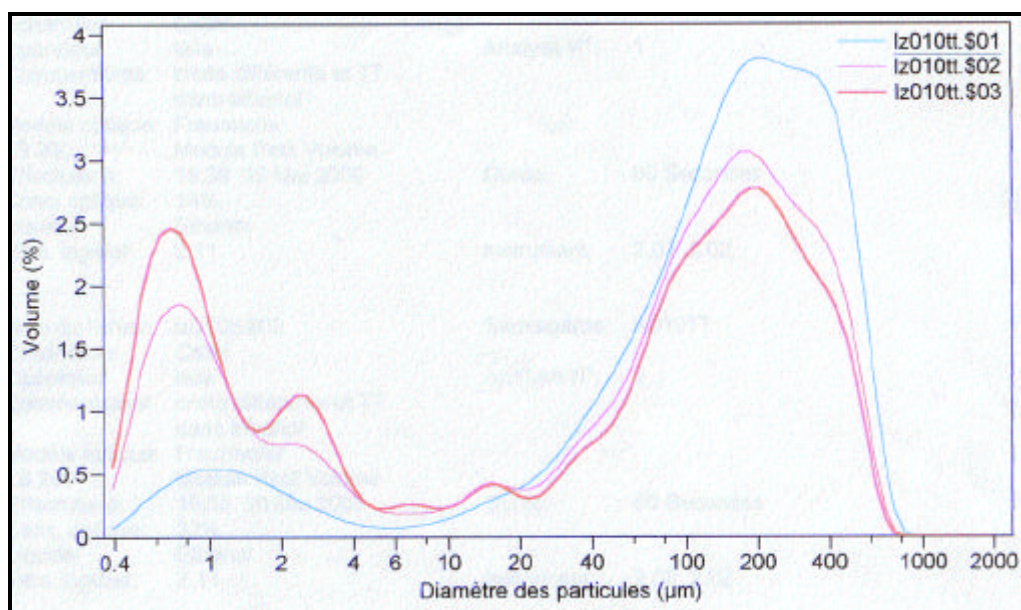


Fig. III. 15 : Courbe différentielle en volume du solide ($\text{Cs}_3\text{H}_{\text{dilué}}$) traité thermiquement

III.2. UTILISATION DE TENSIOACTIFS :

Comme nous l'avons vu précédemment, la relation de Gibbs-Kelvin nous indique que la taille des germes critiques est reliée à la tension superficielle. C'est la raison pour laquelle, il semblait intéressant d'introduire des tensio-actifs durant la synthèse de l'hétéropolysel de césium, afin de modifier la tension interfaciale entre la solution et le solide.

III.2.1. Les tensioactifs comme structurants mésoporeux :

a. Définition d'un tensioactif :

Les agents de surface sont des produits anciens (le premier a été synthétisé en 1917) ; leur développement a été rapide et ils représentent aujourd'hui un marché de plus de 5 millions de tonnes.

Une substance est dite tensioactive lorsque, même à faible concentration, elle agit en modifiant la tension interfaciale solide-solution. Tous les tensioactifs ont un caractère commun : les molécules les constituant sont dites amphiphiles ; elles comportent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La partie hydrophobe est, le plus souvent, constituée par une chaîne carbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, parfois condensée sur un cycle aromatique. La partie hydrophile quant à elle peut être non-ionique, anionique, cationique ou zwitterionique.

La structure particulière des tensioactifs leur confère un certain nombre de propriétés particulières : adsorption aux interfaces, formation de micelles en solution, abaissement de la tension superficielle... Ces propriétés sont à l'origine de très nombreuses applications...

b. Comportement des tensioactifs en solution :

Un tensioactif dissous dans l'eau tend à s'adsorber à l'interface liquide-air. Au sein de la solution et à faible concentration, les molécules de tensioactif sont dispersées dans l'eau à l'état libre.

Quand la concentration augmente, il se forme des agrégats moléculaires appelés micelles. Ces agrégats sont en équilibre avec les molécules de tensioactif à l'état libre ; ils apparaissent à partir d'une certaine concentration en tensioactif que l'on appelle concentration micellaire critique.

c. Tensioactifs ioniques :

Les agents de surface anioniques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire. Les agents de surface cationiques, quant à eux, s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire ; La plupart des agents de surface cationiques sont des produits azotés ; ils contiennent d'une part une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et de l'autre un atome d'azote chargé positivement.

d. Tensioactifs non-ioniques :

Les agents de surface non ioniques ne s'ionisent pas ou très peu en solution aqueuse. Dans ces produits, la partie hydrophile de la molécule est constituée par une structure accumulant soit des ponts oxygène, soit des groupes hydroxyles. Le premier cas est celui des dérivés de l'oxyde d'éthylène qui constituent à l'heure actuelle 80% des produits non ioniques. L'hydrophilie de ces dérivés est due à la fois au groupe hydroxyle terminal et aux ponts oxygène.

e. Rôle des tensioactifs :

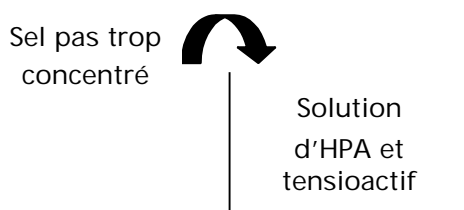
L'utilisation de tensioactifs a permis d'aboutir à une nouvelle génération de silices mésoporeuses caractérisées par une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 1000 m²/g.

Durant la synthèse de ce type de silices, les espèces silicates s'organisent autour des micelles formées par le tensioactif utilisé [102]. L'intérêt de ce type de synthèses réside également dans le fait que l'on puisse contrôler les propriétés texturales et le type de phase (hexagonale ou cubique) de la silice obtenue en modifiant le tensioactif (longueur de la chaîne carbonée, valeur de la MCM, présence d'un co-tensioactif...) [103,104].

Des tentatives d'incorporation d'éléments de transition que le vanadium ont été effectuées durant la synthèse de silices mésoporeuses en présence de tensioactif [95]. Puis la phase suivante était de synthétiser, non plus des silices mésoporeuses, mais des oxydes mésoporeux, tels que l'oxyde de vanadium [105] et des espèces hétéropolyanioniques [105,106] par incorporation de tensioactif.

Afin de développer la mésoporosité de l'hétéropolysel de césium servant de support pour le catalyseur on peut procéder à la modification de la méthode de cristallisation en introduisant des tensioactifs comme structurants mésoporeux dans le milieu de synthèse. Ainsi on favoriserait l'apparition de particules primaires structurées par le tensio-actif à l'intérieur des particules secondaires.

III.2.2. Rappel et description des synthèses :



Plusieurs hétéropolysels de césium ont été préparés en rajoutant la solution de chlorure de césium à la solution d'hétéropolyacide, à laquelle on a additionné auparavant le tensioactif testé. Les tensioactifs utilisés sont :

- **SDS** : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
- **Brij 96** : $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{-OH}$
- **Brij 97** : $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ ($n \sim 10$)
- **Brij 92** : $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-OH}$
- **Brij 98-99** : $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{-OH}$
- **Chlorure de dodecyltrimethylammonium** : $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NCl}$

Référence	$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ synthétisé en présence du tensioactif :	Catalyseur supporté correspondant
$\text{Cs}_3\text{H-SDS}$	SDS	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-SDS}$
$\text{Cs}_3\text{H-Brij92}$	Brij 92	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-Brij92}_{(\text{TT})}$
$\text{Cs}_3\text{H-Brij96}$	Brij 96	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-Brij96}_{(\text{TT})}$
$\text{Cs}_3\text{H-Brij97}$	Brij 97	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-Brij97}$
		$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-Brij97}_{(\text{TT})}$
$\text{Cs}_3\text{H-Brij98-99}$	Brij 98-99	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-Brij98-99}_{(\text{TT})}$
$\text{Cs}_3\text{H-C}_{15}$	Chlorure de cetyltrimethylammonium	$\text{H}_4/\text{Cs}_3\text{H-C}_{15(\text{TT})}$

Tableau. III.4 : Récapitulatif des synthèses effectuées en présence de tensioactif

Un autre solide ($\text{H}_4\text{-C}_{15(\text{TT})}$) a été synthétisé en utilisant le tensioactif cationique cetyltrimethylammonium, en excès, comme contre ion de l'ion Keggin. Après traitement thermique, ce solide est déposé sur l'hétéropolysel de césium afin de synthétiser le catalyseur supporté ($\text{H}_4\text{-C}_{15(\text{TT})}/\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$).

III.2.3. Evolution de la distribution poreuse après introduction du tensioactif :

Une chute de l'aire spécifique est observée lorsque le tensioactif (Brij97) est ajouté en petite quantité à l'hétéropolyacide durant la synthèse du support. De plus, ce solide ne présente plus aucune mésoporosité, indiquant que le tensioactif reste dans la structure.

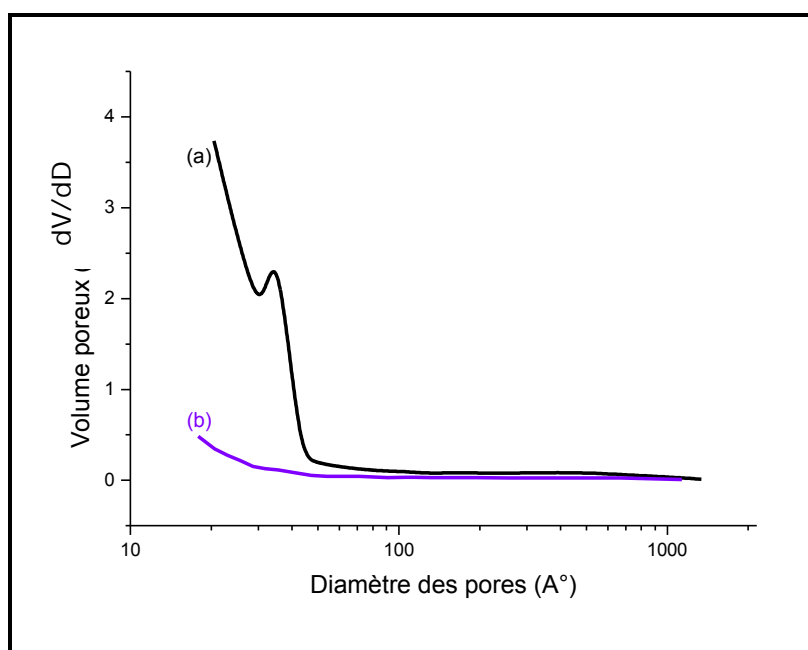


Fig. III. 16 : Distribution poreuse des deux solides (a) ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) et (b) ($\text{Cs}_3\text{H-Brij97}$)

III.2.4. Mesures de la granulométrie laser :

Ces observations sont confirmées par la granulométrie laser dans le cas des 2 hétéropolysels de césium synthétisés en présence des tensioactifs SDS et Brij 96.

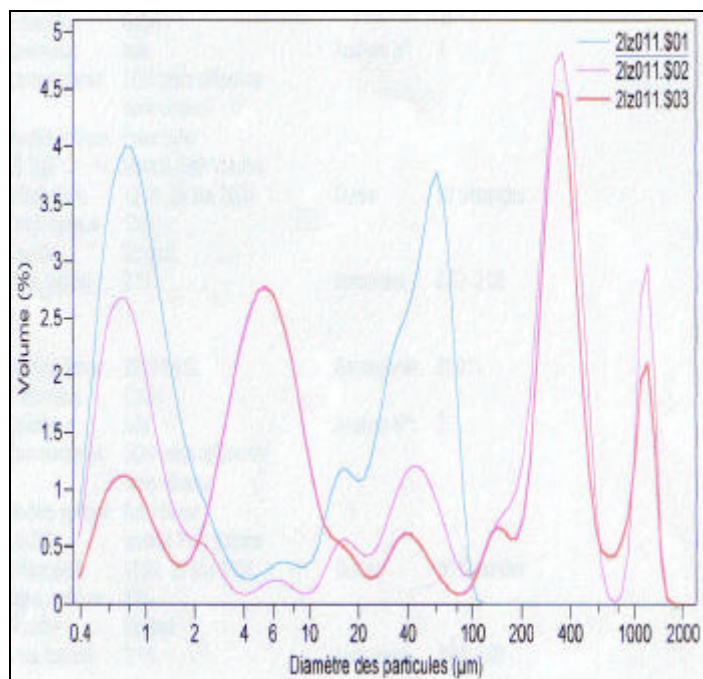


Fig. III. 17 : Distribution granulométrique en volume du (Cs₃H-SDS)

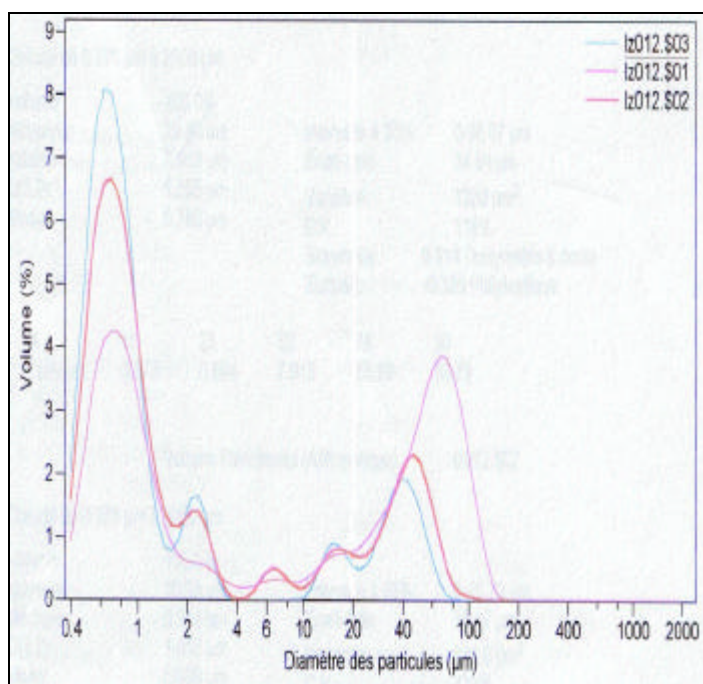


Fig. III. 18 : Distribution granulométrique en volume du (Cs₃H-Brij 96)

On constate que la distribution volumique est très complexe dans les deux cas. En effet, il est assez rare d'obtenir un aussi grand nombre de populations dans le même échantillon. De plus, cette distribution est tout à fait aléatoire et non reproductible.

Ceci serait dû à la présence résiduelle d'une petite quantité de tensioactif dans le solide, qui serait à l'origine de la formation de micelles de différentes tailles, ce qui se traduit alors par la présence d'un grand nombre de populations.

Seul le solide (**Cs₃H-Brij 97**) présente un comportement plus stable. En effet, l'allure des courbes obtenues successivement après 15 et 30 minutes d'agitation, reste très proche, et l'agglomération des particules est par conséquent plus importante comme le montre la figure suivante :

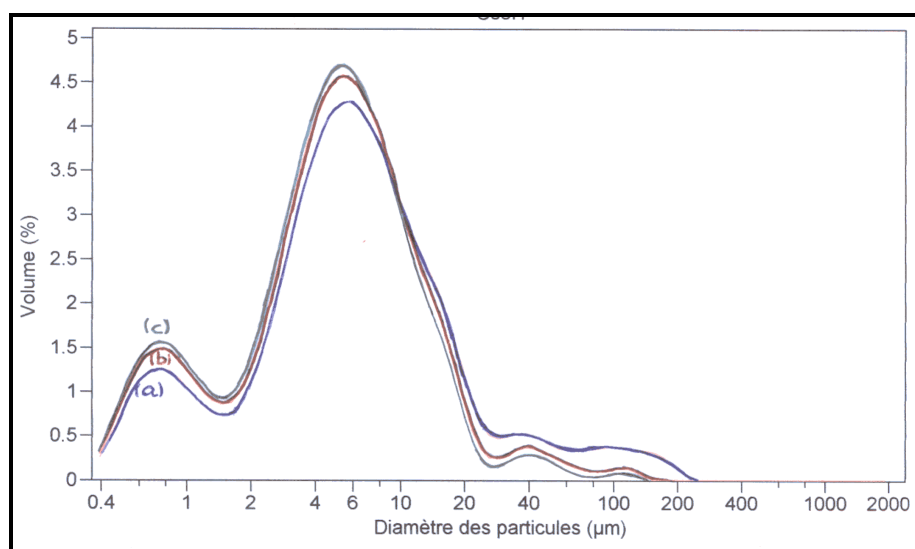


Fig. III. 19 : Distribution granulométrique en volume du (**Cs₃H-Brij 97**)

Ces résultats montrent la diversité et l'hétérogénéité des comportements des solides obtenus selon le tensioactif choisi. Mais un point commun les relie : la présence résiduelle de tensioactif probablement sans effet sur la taille.

Il est alors nécessaire de procéder à la calcination de l'hétéropolysel de césium synthétisé en présence de tensioactif afin d'éliminer ce dernier avant le dépôt de la phase active.

III.2.5. Evolution texturale après calcination :

En comparant la distribution poreuse du Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ en présence de Brij 97 avant et après calcination, on constate que l'élimination du tensioactif implique une légère augmentation de l'aire spécifique, et surtout la création de mésoporosité, but recherché.

Selon le tensioactif considéré, la distribution poreuse finale diffère. En effet, dans le cas du Brij 98-99 possédant une plus longue chaîne éthoxylée que le Brij 97, la surface spécifique de l'hétéropolysel calciné est légèrement supérieure avec présence de macroporosité.

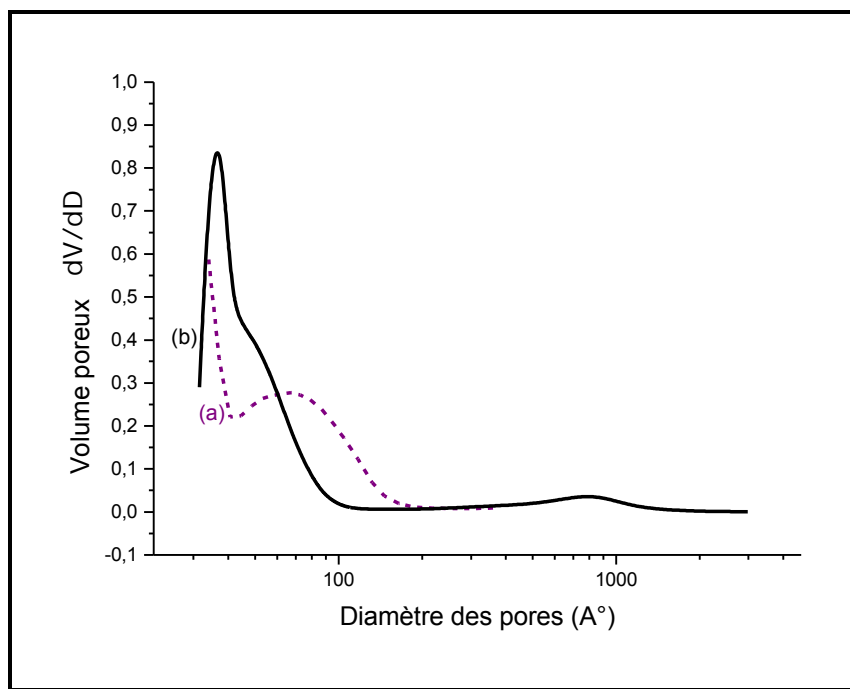


Fig. III.20 : Distribution poreuse des deux solides
(a) ($Cs_3H\text{-Brij } 97$) et (b) ($Cs_3H\text{-Brij } 97_{(TT)}$)

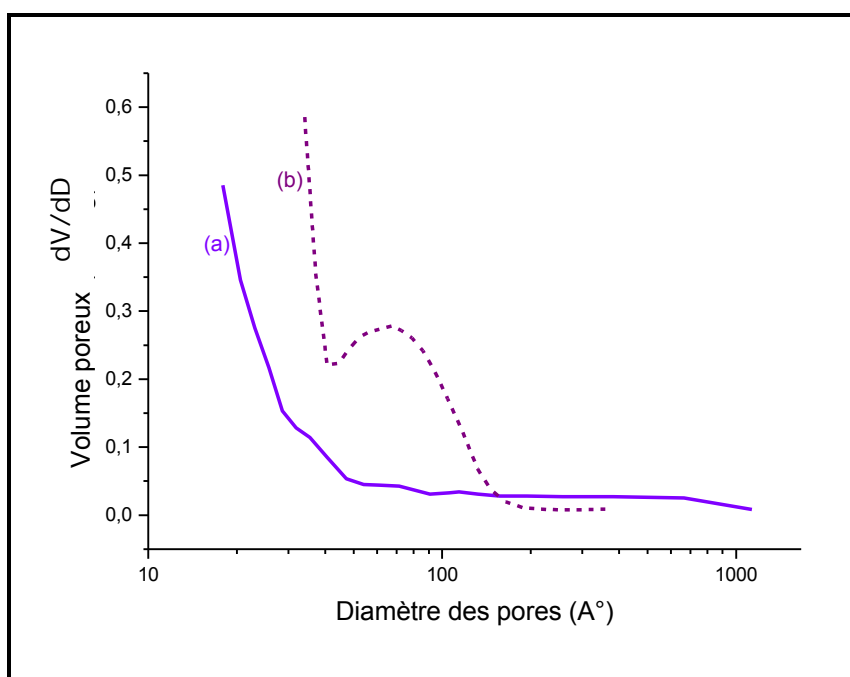


Fig. III.21 : Distribution poreuse des deux solides
(a) ($Cs_3H\text{-Brij } 97_{(TT)}$) et (b) ($Cs_3H\text{-Brij } 98\text{-}99_{(TT)}$)

III.3. UTILISATION DE SUPERABSORBANTS :

Nous devons la naissance et le développement des superabsorbants aux recherches liées au domaine de l'hygiène où certaines applications domestiques et industrielles requièrent une grande capacité d'absorption en eau. Les premiers superabsorbants sur le marché étaient constitués de copolymères hydrolysés d'amidon greffé par du poly-acrylonitrile. Deux familles de procédés industriels de polymérisation permettent actuellement d'obtenir des

polymères superabsorbants : en suspension inverse et en solution, ce dernier procédé étant le plus répandu depuis ces dix dernières années.

L'intérêt d'utiliser un super absorbant lors de la synthèse de l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ est de jouer sur le milieu de cristallisation afin d'augmenter la mésoporosité de ce sel. En effet, l'utilisation d'un superabsorbant lent, le D60 a pour but de provoquer la prise en masse du système qui se fige, en diminuant ainsi le rapport de sursaturation.

On rajoute simultanément les solutions d'HPA et de sel à un gel où l'eau est structurée par le super absorbant.

Référence	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	Distribution de la taille des pores en % de la surface spécifique		
			< 30 (Å [•])	30 à 60 (Å [•])	> 60 Å [•]
Cs₃H-D60	132	0.032	73	22	5
H₄/Cs₃H-D60	144	0.065	64	28	8

Tableau. III.5 : Propriétés texturales des deux solides (Cs₃H-D60) et (H₄/Cs₃H-D60)

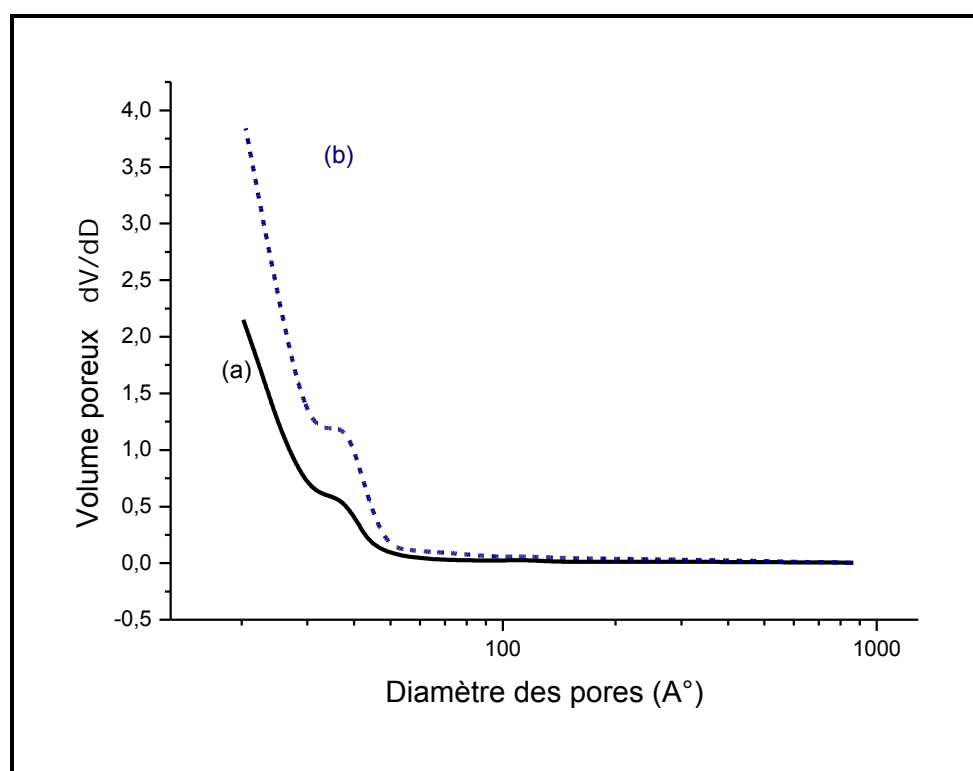


Fig. III.22 : Distribution poreuse des deux solides (a) (Cs₃H-D60) et (b) (H₄/Cs₃H-D60)

Les deux solides (Cs₃H-D60) et (H₄/Cs₃H-D60) présentent des surfaces spécifiques assez importantes et des volumes poreux très faibles. Le super absorbant semble occuper l'espace interparticulaire, offrant ainsi une plus grande surface, mais diminuant le volume poreux. C'est la raison pour laquelle on semble empêcher toute macroporosité et diminuer même la mésoporosité. De plus ce comportement observé sur le support se retrouve sur le catalyseur final. C'est pourquoi il semble intéressant de traiter ces sels de césium thermiquement avant le dépôt de la phase active, afin d'augmenter la mésoporosité en éliminant le super absorbant organique.

CONCLUSION

La texture reste un des facteurs clés gérant l'activité catalytique du solide concerné. On constate que la texture du support a une importance primordiale dans la détermination de celle du catalyseur final, l'hétéropolyacide étant, dans sa forme cristallisée, un solide aporeux et sans surface. Ainsi, le contrôle de cette texture passe par celui de la préparation du support, soit par le contrôle des phénomènes de nucléation et de croissance en jouant sur la rapport de sursaturation, soit par le contrôle de la taille des particules en jouant sur la tension superficielle des solutions de synthèse.

L'obtention d'une meilleure reproductibilité des propriétés texturales du catalyseur semble être liée à la préparation d'un support propre, auquel cas un seul type de césium est présent dans l'hétéropolysel de césium, le césium en contre cation de l'anion de Keggin. Lorsque le nombre de lavages subit par le support est insuffisant, deux types de césium sont mis en évidence par RMN ^{133}Cs , le deuxième type étant le césium excédentaire présent en interstices, entre les cristallites. Il apparaît aussi que le choix de l'hétéropolysel de césium comme support peut conduire à des interactions anions-cations supplémentaires.

Par ailleurs, il a été possible de développer la mésoporosité de l'hétéropolysel de césium servant de support par la modification de la méthode de cristallisation de celui-ci, en privilégiant l'étape de croissance par rapport à celle de la nucléation, et en utilisant des agents tensioactifs comme structurants mésoporeux. On constate que la distribution volumique est très complexe, aléatoire et non reproductible. Ceci serait dû à la présence résiduelle d'une petite quantité de tensioactif dans le solide, qui serait à l'origine de la formation de micelles de différentes tailles, ce qui se traduit alors par la présence d'un grand nombre de populations. C'est la raison pour laquelle on observe une chute de l'aire spécifique et une disparition de la mésoporosité lorsque le tensioactif est ajouté en petite quantité à l'hétéropolyacide durant la synthèse du support. Il est alors nécessaire de procéder à la calcination de l'hétéropolysel de césium synthétisé en présence de tensioactif avant de l'utiliser en tant que support pour le catalyseur final.

Le superabsorbant, utilisé initialement dans le but d'augmenter la mésoporosité, conduit à un hétéropolysel de césium présentant une surface spécifique assez importante et un volume poreux très faible. Le super absorbant semble occuper l'espace interparticulaire, offrant ainsi une plus grande surface, mais diminuant le volume poreux. C'est la raison pour laquelle on semble empêcher toute macroporosité et diminuer même la mésoporosité. De plus ce comportement observé sur le support se retrouve sur le catalyseur final. C'est pourquoi il semble intéressant de traiter ces sels de césium thermiquement avant le dépôt de la phase active, afin de tenter d'augmenter la mésoporosité en éliminant le super absorbant organique.

On comprend alors que l'agglomération des particules primaires (nanocristallites en sphérules), et qui sert à former les particules secondaires que l'on caractérise par granulométrie laser, est une agglomération physique qui n'est pas très forte, et qui est instable lors d'une forte agitation. C'est ce second niveau d'association qu'il importe de contrôler car il est en grande partie responsable de la mésoporosité.

CHAPITRE IV
ETUDE DE CATALYSEURS
HETEROPOLYANIONIQUES
REDUITS

Les hétéropolyanions ont des propriétés catalytiques reconnues pour de nombreux processus d'oxydation. Dans de tels processus, on suppose une participation de l'état réduit du solide. Les études des propriétés catalytiques des formes réduites des HPA, qu'elles soient obtenues par voie chimique ou électrochimique, sont encore très récentes et les résultats encore controversés.

I. INTERET DE L'ETUDE DES CATALYSEURS HETEROPOLYANIONIQUES REDUITS POUR L'ACTIVATION DE L'ISOBUTANE :

Avant même la phase de mise sous flux réactionnel du catalyseur, ce dernier nécessite une activation par traitement thermique soit sous atmosphère oxydante, en présence d'oxygène moléculaire, et auquel cas le catalyseur reste sous forme oxydée, ou alors, ce qui est plus fréquent, l'activation peut se faire sous atmosphère inerte. Le catalyseur peut alors être partiellement réduit. Tel est le cas lorsque le solide testé est le sel d'ammonium ou de pyridinium [107,108].

Après réaction catalytique, le solide de type hétéropolyanionique présente une coloration bleu intense, ce qui est en accord avec un état réduit du solide qui resterait stable dans les conditions réactionnelles. Il a été proposé que l'hétéropolycomposé sous atmosphère (isobutane + oxygène) travaille dans un état réduit correspondant à l'ajout de 1 à 2 électrons par unité de Keggin [41].

Le catalyseur, de manière générale, a besoin d'un certain temps d'équilibre avant d'atteindre une performance optimale. On peut supposer que ce temps d'équilibre est celui qu'il faut pour atteindre cet état partiellement réduit, plus sélectif pour l'acide méthacrylique et la méthacroléine que pour CO_x [109]. Durant la réaction, et même en présence d'oxygène on assiste à une réduction plus profonde des catalyseurs qu'à leur état initial [110].

Par ailleurs, un certain nombre de brevets japonais ont revendiqué l'utilisation de catalyseurs molybdiques [111,113] partiellement réduits durant l'oxydation d'alcane légers. La sélectivité élevée observée a été alors expliquée par la réduction partielle des catalyseurs [107,108,110]. Or, dans la conversion des alcanes légers, il paraît intéressant de privilégier les sélectivités par rapport à la conversion, car il est possible d'envisager un procédé commercial d'oxydation avec recyclage, comme on a pu le voir dans le premier chapitre.

Notons également qu'une nette amélioration du rendement en acide méthacrylique a été observée lorsque les tests sont réalisés dans un réacteur à alimentation alternée, c'est-à-dire, lorsque c'est l'oxygène du solide qui participe à la réaction. Dans un premier réacteur, l'isobutane est oxydé par les atomes d'oxygène du catalyseur. Le catalyseur réduit est ensuite transféré vers un second réacteur où il est réoxydé par de l'air [111].

En se basant sur toutes ces informations, on peut comprendre l'intérêt que représente l'étude des composés hétéropolyanioniques partiellement réduits et de leurs performances catalytiques en oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique.

II. HISTOIRE DES HPA REDUITS :

Les hétéropolycomposés réduits sont très anciennement connus et ont depuis longtemps suscité la curiosité des scientifiques. Leur composition a été abordée pour la première fois par J. J. Berzelius en 1826. Par la suite ces composés ont fait l'objet de nombreuses publications.

Les hétéropolyanions étant souvent plus facilement réductibles que les isopolyanions, leur formation par action du réactif molybdique sur les dérivés de P, As, Si, Ge, suivie de réduction en composé bleu, a été couramment utilisée pour le dosage colorimétrique de ces éléments [61].

Cependant, la constitution et la teinte du dérivé formé dépendent fortement de la nature du réducteur utilisé, de la température, et de l'acidité du milieu. A cette difficulté s'ajoute celle provenant de l'existence d'isomères. Aussi les conditions opératoires sont-elles éminemment variables suivant les auteurs. Tout ceci a conduit à une certaine confusion dans la littérature. La structure cristallographique des hétéropolyanions réduits reste, néanmoins, inconnue à ce jour pour la plupart d'entre eux, et il n'est donc pas surprenant qu'un certain nombre de leurs propriétés remarquables restent inexpliquées [114,115].

III. INFLUENCE ATTENDUE DE L'ETAT REDUIT SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES EN OXYDATION :

L'importance du degré d'oxydation de l'atome métallique dans les catalyseurs hétérogènes d'oxydation est de plus en plus souvent signalée, et certains brevets japonais [111,112] et autres travaux [107,108,110] revendiquent que les hétéropolycomposés partiellement réduits présentent de meilleures performances en catalyse d'oxydation des alcanes légers et plus particulièrement de l'isobutane en affichant une meilleure sélectivité, une meilleure productivité et une meilleure durée de vie de catalyseur.

En effet, on s'attend à ce que l'utilisation d'un catalyseur, acide ou sel phosphomolybdique, partiellement réduit lors de la réaction d'oxydation d'alcane légers conduise à une diminution de la conversion car le nombre de sites actifs sera réduit, mais à une augmentation des sélectivités par diminution de l'acidité de ces sites.

Cette tendance à l'amélioration des performances en catalyse d'oxydation des alcanes légers s'observe, par exemple dans le cas de l'oxydation du propane, lorsque l'acide phosphomolybdique est salifié par la pyridine [107] et traité ensuite thermiquement sous azote à une température supérieure à 420°C. Les résultats annoncés sont repris dans le tableau suivant :

Catalyseur	Conversion (%)		Propène	Sélectivité (%)		CO _x	Surface spécifique (m ² /g)
	Propane	O ₂		Acide acrylique	Acide acétique		
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	0.9	2.7	73.0	1.3	10.6	11.8	3.8
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (Py)	8.7	45.2	traces	30.6	15.7	43.7	12.8

Tableau. IV.1 : Résultats catalytiques des solides H₃PMo₁₂O₄₀ et H₃PMo₁₂O₄₀(Py).
Température de réaction : 340°C, flux réactionnel : C₃H₈/O₂/H₂O/N₂= 20/10/10/50 [107]

Par comparaison à l'acide phosphomolybdique, inactif en oxydation du propane en acide acrylique, le sel de pyridinium traité thermiquement, est plus sélectif et, contrairement à nos attentes, plus actif. Cet état partiellement réduit semble causer un changement radical de l'activité et de la distribution des produits par une probable augmentation de l'accessibilité des sites actifs. Il faut signaler que cette augmentation des performances catalytiques peut également être due aux changements texturaux qu'implique le traitement thermique à une aussi haute température de l'hétéropolycomposé, qui est probablement en partie décomposé !. La surface spécifique se trouve ainsi multipliée par 4, et on peut supposer que cette décomposition conduit à la création de nouveaux sites actifs.

D'autres études montrent que le sel d'ammonium (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀ devient également partiellement réduit après traitement thermique à 450°. Les travaux d'Aoshima sur ce sel d'ammonium, qui serait réduit à 4 électrons après traitement thermique [113], indiquent de meilleures performances catalytiques dans l'oxydation de l'isobutane. Cependant, cet état réduit est instable sous les conditions réactionnelles contrairement à celui issu du sel de pyridinium. De plus, la sélectivité en acide méthacrylique et en méthacroléine serait proportionnelle au ratio de la phase cubique identifiée dans l'échantillon. Néanmoins, ces résultats ne semblent pas très convaincants, la phase de départ étant elle-même cubique...

Les travaux se rapportant à l'utilisation de solides partiellement réduits en oxydation des alcanes légers n'apportent pas d'explications complètes quant au rôle précis de cet état réduit dans une éventuelle amélioration des performances catalytiques.

IV. CONSEQUENCES DE LA REDUCTION SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES:

IV.1. ETUDE DE L'ECHANGE ELECTRONIQUE PAR VOLTAMPEROMETRIE :

La voltampérométrie permet d'accéder à la capacité d'échange électronique de ces anions. Elle permet de voir que les polyanions dodécacondensés manifestent des échanges mono ou bi électroniques réversibles traduisant le passage d'un ou deux atomes de molybdène de l'état d'oxydation VI à l'état d'oxydation V dans la structure de Keggin initiale.

Le nombre d'électrons acceptés sans destruction de la structure est fonction des éléments constituant l'hétéropolyanion et des conditions de réduction. En effet, Les composés réduits électrochimiquement semblent conserver la même structure que les composés de départ non réduits pour un degré de réduction peu élevé.

Ainsi, lorsque le degré de réduction est faible, on obtient une bonne réversibilité du processus électrochimique, et les composés réduits (réduits à n électrons) conservent la structure de Keggin. Ils présentent un spectre électronique qui varie d'un individu à l'autre (et également avec la nature de l'isomère α ou β), ce qui permet l'étude de leurs mélanges. Leur structure moléculaire n'est pas toujours connue, mais leur grande analogie avec le produit de départ (qu'ils régénèrent facilement par action des oxydants) permet de penser qu'elle en est très voisine [116].

En revanche, au-delà d'un certain état de réduction, lorsque n est élevé ($n \geq 6$), la stabilité du polyanion n'est plus assurée, le comportement diffère davantage de celui du composé non réduit, et l'on aboutit même, si n est suffisant, à une dégradation complète de la structure de départ, c'est à dire que les liaisons de l'atome Mo avec l'atome central sont rompues [117].

La réduction augmente la densité de charge négative de l'hétéropolyanion et augmente par conséquent sa basicité.

Ainsi, l'addition d'électrons est accompagnée d'une protonation [118] et les acidités supplémentaires sont faibles. Nous pouvons représenter la réduction des hétéropolyanions à structure de Keggin de la façon suivante :



Or, pour la catalyse d'oxydation, même si une certaine acidité est nécessaire, pour activer l'isobutane et désorber l'acide méthacrylique, celle-ci ne doit pas être trop importante afin d'éviter les réactions secondaires qui contribuent à diminuer les sélectivités en acide méthacrylique et en méthacroléine. La réduction des solides, en diminuant leur acidité, contribuerait ainsi à l'augmentation de ces sélectivités.

La quantité de dioxygène disponible, variant, en cours de réaction comme le montre le schéma ci-dessous, une évolution du polyanion réduit peut se produire perturbant gravement les performances initiales.

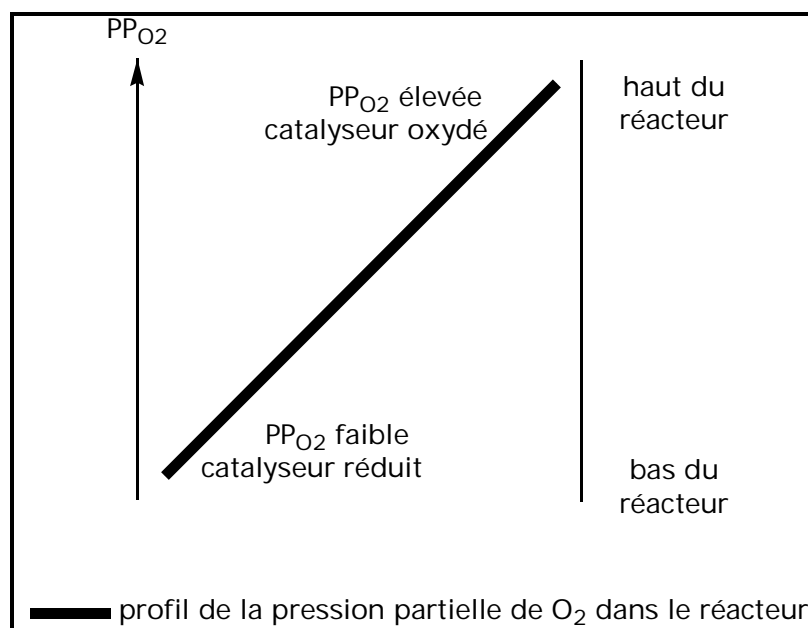


Fig. IV.1 : Profil simplifié de la pression partielle de O_2 dans un réacteur co-alimenté, à lit fixe

De plus, à structure constante, l'introduction d'électrons modifiant la charge globale, le domaine de stabilité en pH des dérivés réduits est décalé vers les valeurs élevées et ceci d'autant plus que le degré de réduction est important. C'est une donnée fondamentale en catalyse d'oxydation, où le point isoélectrique du catalyseur doit s'ajuster, en surface, à l'acidité des réactifs et des produits formés.

IV.2. ETUDE DE LA MOBILITE ELECTRONIQUE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE :

Dans un polyanion faiblement réduit (1 ou 2 électrons pour 12 centres métalliques), un électron supplémentaire occupe, sur chaque atome, une orbitale (d_{xy}) à caractère quasi non-liant. L'électron ne reste pas « piégé » sur un seul atome métallique mais se déplace sur l'ensemble du solide par phénomène de saut (« hopping ») [119,120]. Ce type de comportement a été très étudié pour les propriétés physiques qui en découlent (en particulier les propriétés semi-conductrices).

A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues » [117]. Ceci est dû au couplage vibronique entre les états en cause dans la transition électronique (spectre de transfert de charge inter valence).

La bonne connaissance de la mobilité et de ce qui la conditionne est importante pour comprendre le lien entre la capacité d'échange électronique et les propriétés oxydantes en catalyse d'oxydation.

V. REDUCTION DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES :

V.1. LA REDUCTION EN SOLUTION :

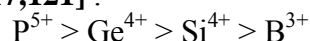
Les hétéropoly molybdates sont facilement réduits en composés caractérisés par une coloration bleu intense. Ils résultent du passage d'un certain nombre d'atomes de molybdène du degré d'oxydation VI au degré d'oxydation V, voire parfois IV.

On attribue, d'ailleurs, la forte coloration de ces composés à un transfert de charge fortement couplé aux vibrations de l'anion entre atomes de molybdène d'état d'oxydation différent [119,120].

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent de la nature des atomes métalliques et de l'atome central. On admet habituellement que le pouvoir oxydant décroît en fonction du métal périphérique dans le sens de leur potentiel redox [54], le vanadium est donc le métal le plus réductible :



Le pouvoir oxydant semble également décroître avec la charge et la nature de l'hétéroélément dans le sens [54,117,121] :



Les potentiels de réduction en solution sont élevés pour les composés contenant le vanadium et/ou le molybdène, ce qui en fait des composés très oxydants.

V.1.1. La réduction électrochimique (réduction douce) :

Durant la réduction électrochimique, une étude polarographique préalable permet de savoir quel doit être le potentiel imposé à la cathode pendant l'électrolyse.

Cette méthode permet l'observation des vagues de réduction ou d'oxydation (courbes intensité-potentiel), qui correspondent aux différents échanges électroniques. Même si la stabilité du polyanion n'est plus assurée au-delà d'un état de réduction faible, les méthodes électrochimiques permettent de mettre en évidence la formation de composés réduits instables, à des états de réduction nettement supérieurs [116].

Un des intérêts de la réduction électrochimique est qu'il s'agit d'une méthode propre, d'où son intérêt d'utilisation dans l'électrocatalyse. En effet, les hétéropolycomposés réduits électrochimiquement jouent le rôle d'agents réducteurs, en libérant les électrons supplémentaires. On arrive ainsi à éviter la formation de mélanges durant les réactions catalysées par ce type de composés.

Ces propriétés redox en font des catalyseurs par excellence pour les processus électrochimiques indirects. Ils peuvent, en effet, être utilisés comme électrocatalyseurs dans l'oxydation des alcools en dérivés carbonylés [122].

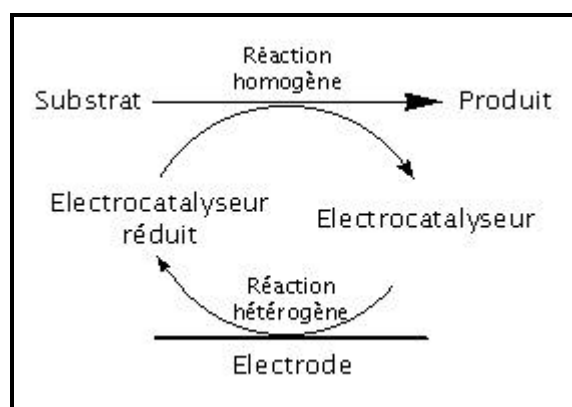


Fig. IV.2 : Principe d'une réaction électrochimique indirecte

V.1.2. La réduction chimique (réduction violente) :

La réduction chimique des hétéropolyanions peut être réalisée par un très grand nombre d'agents réducteurs. Le plus à craindre est que le réactif réducteur conduise à des stades de réduction trop avancés ou modifie la structure initiale. Ainsi, lorsque l'on parle de solides réduits dans les brevets industriels, ces composés réduits ne sont probablement plus des hétéropolycomposés.

Fortement oxydants, les hétéropolyanions du molybdène sont facilement réductibles par contact avec un métal, tel que Fe, Zn et Co, de potentiel électrochimique inférieur aux valeurs des potentiels standards des couples de réduction de l'hétéropolyanion. Ainsi, l'état réduit revendiqué par certains brevets japonais est obtenu par l'utilisation du fer métallique [123] ou du cuivre métal [110].

Une étude systématique a été entreprise par Strickland [124] en utilisant le chlorure stanneux, mais des études ultérieures [125] ont cependant montré que le polyanion réduit renferme alors un ou plusieurs atomes d'étain. Ainsi, les agents réducteurs conduisent généralement à l'introduction d'éléments étrangers dans le composé final, et seul l'hydrazine, qui donne lieu à un dégagement d'azote lors de son oxydation totale, peut être considéré comme le réducteur chimique le plus doux [123,126].

V.2. LA REDUCTION D'HETEROPOLYCOMPOSES SOUS FORME SOLIDE :

Comme en solution, certains hétéropolycomposés sont facilement réductibles sous forme solide, mais dans ce dernier cas, seules les réductions chimiques, considérées comme agressives, sont habituellement utilisées.

C'est la raison pour laquelle il est difficile de transposer le comportement redox des hétéropolycomposés en solution, à celui à l'état solide. En effet, si en solution l'échange électronique peut être simple et souvent réversible (cas de la réduction électrochimique), celui-ci implique, à l'état solide, l'action d'un réducteur, souvent gazeux (H₂, CO...), accompagnée d'une modification de la structure moléculaire, par perte d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. C'est pourquoi les résultats peuvent sembler contradictoires si l'on compare deux études où peut différer la pureté de l'échantillon, la nature de l'agent réducteur et par conséquent le type de réaction considérée [53].

V.2.1. Réduction par le dihydrogène :

Misono et al. ont étudié la réduction de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ par le dihydrogène et sa réoxydation par le dioxygène [127,128]. La mesure de la consommation d'hydrogène ou d'oxygène et la formation d'eau, leur suggèrent un mécanisme représenté par les équations suivantes :

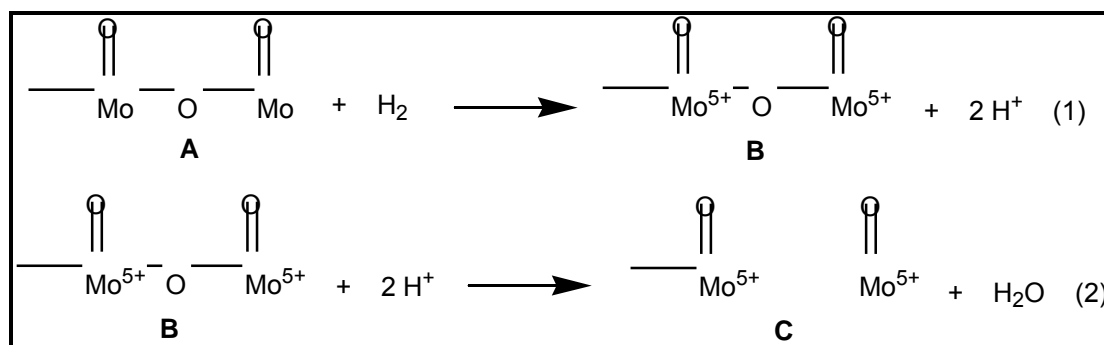


Fig. IV.3 : Mécanisme de réduction de H₃PMo₁₂O₄₀ par le dihydrogène proposé par Misono [127,128]

La première étape de ce mécanisme est la conversion de l'hydrogène moléculaire en protons et électrons. Ces derniers sont captés par l'anion, provoquant la réduction d'atomes Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺, la structure de l'anion ne changeant pas à ce stade. Dans la seconde étape, les protons réagissent avec un atome d'oxygène de l'anion pour former une molécule d'eau et une lacune d'oxygène. Deux cycles d'oxydoréduction existent car l'étape globale de réduction se fait en deux étapes.

Ce mécanisme de réduction en deux étapes est soutenu par les résultats de différentes études. Soulignons toutefois que ces résultats sont pour la plupart le fait d'une seule équipe, et donc non soumis à des études critiques ! Cependant, de tels mécanismes montrent la profonde différence avec la réduction réversible en solution et le peu de lien avec les grandeurs thermodynamiques usuelles !

Contrairement au schéma original de Misono [128], qui reste néanmoins non expliqué de manière complète, le schéma reproduit par Ono [88] souffre de graves incohérences puisque la réduction est supposée se faire selon une étape monoélectronique libérant un proton, alors qu'il a été signalé qu'en présence de protons [95] ou d'ions polarisants, les composés du molybdène se réduisent par étapes biélectroniques avec apparition de deux acidités faibles.

Rares sont les études qui ont été consacrées à l'étude du processus de réoxydation. Il semble qu'en général, lorsque la réduction n'est pas dans un stade très avancé, la réoxydation est rapide et réversible [129].

Durant la réoxydation, vue par Misono [127,128], une molécule d'eau est évacuée pour l'étape $B \rightarrow A$, mais pas pour l'étape $C \rightarrow A$. Après réduction par deux électrons par anion à 250°C, B et C seraient présents dans des proportions équivalentes. A plus haute température, la réduction favoriserait la formation de C mais une réduction plus poussée (6 électrons par anion) rendrait le processus irréversible. Un schéma similaire a été proposé par Tsuneki et al. [130] sur la base d'expériences d'échange $O^{16}-O^{18}$.

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

On constate alors, encore une fois, la profonde différence avec la réduction électrochimique. De plus, on constate la difficulté à comprendre le mécanisme de réduction de composés hétéropolyanioniques en présence de molécules aussi simples que le dihydrogène, et on imagine la difficulté que pose alors la compréhension du mécanisme réactionnel mis en jeu durant l'oxydation de l'isobutane sur des catalyseurs hétéropolyanioniques.

V.2.2. Réduction par traitement thermique des hétéropolysels de pyridinium, d'ammonium...

Un état partiellement réduit de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ peut également être obtenu par traitement thermique à haute température (420°C) de son sel d'ammonium, de pyridinium ou de quinolinium... [107,108]. Ces observations ont donc encouragé les chercheurs à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant le traitement thermique et la réduction de ces sels.

Il semblerait que le traitement à la pyridine provoque une augmentation de la surface spécifique du solide qui peut s'en trouver multipliée par 4 [131]. Cette augmentation est fonction de la quantité de pyridine introduite. Toutefois, il n'est pas établi que la phase solide observée après traitement thermique, où les atomes de molybdène de la surface sont majoritairement à l'état réduit, soit encore une phase hétéropolyanionique.

La structure de Keggin, si elle existe encore à cette température, serait déficitaire en atomes d'oxygène. L'analyse élémentaire du sel après traitement thermique à 420°C a conduit à la formule chimique suivante : $H(C_5H_5NH)PMo_9^{VI}Mo_3^VO_{38}$ [108].

Un état partiellement réduit, beaucoup moins stable sous les conditions réactionnelles, est obtenu après traitement thermique du sel d'ammonium, de quinoline et de 2-picoline [107].

Dans d'autres travaux [109], de l'antimoine a été introduit dans le catalyseur, et la réaction redox entre Sb^{3+} et Mo^{6+} conduit à un état partiellement réduit qui reste stable sous les conditions réactionnelles. De même, l'ion cuivrique Cu^{2+} , semble intervenir dans le mécanisme redox, contrairement à l'élément Fe^{3+} , ce qui conduit à un état partiellement réduit du catalyseur [132].

Conclusions :

Il apparaît clair après avoir exposé ces méthodes de réduction des hétéropolycomposés, qu'il est très difficile d'affirmer que la structure est encore une structure hétéropolyanionique après des traitements de réduction aussi agressifs. De plus, les tentatives de compréhension des mécanismes de réduction chimique, à l'état solide, restent rares et il paraît difficile de corréliser un comportement catalytique à une structure qui n'a pas été élucidée. Une méthode d'obtention d'hétéropolyacide réduit se rapproche néanmoins des méthodes électrochimiques douces, car elle permet d'obtenir une structure hétéropolyanionique. Il s'agit de la synthèse de l'hétéropolyacide réduit $H_7PMo_{12}O_{40}$, en partant du réactif $MoCl_5$.

VI. ETUDE DES CATALYSEURS PRE-REDUITS A BASE DE

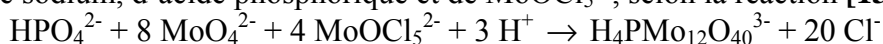
$b[PMo_{12}O_{40}]^{7-}$

VI.1. SYNTHÈSE DES SOLIDES PRE-REDUITS :

VI.1.1. Synthèse directe de l'acide $b-H_7PMo_{12}O_{40}$:

a. Principe de la synthèse :

$H_7PMo_{12}O_{40}$ est préparé par réaction sous atmosphère inerte d'une solution de molybdate de sodium, d'acide phosphorique et de $MoOCl_5^{2-}$, selon la réaction [133] :



Cette synthèse suppose la préparation, au préalable, d'une solution de $MoOCl_5^{2-}$ maintenue à pH acide. Cette solution est obtenue par hydrolyse de $MoCl_5$ solide dans une solution aqueuse HCl (3M). De plus, la réaction étant très exothermique, il est conseillé de maintenir le milieu réactionnel dans un bain de glace. Cette solution peut être conservée à température ambiante sous argon.

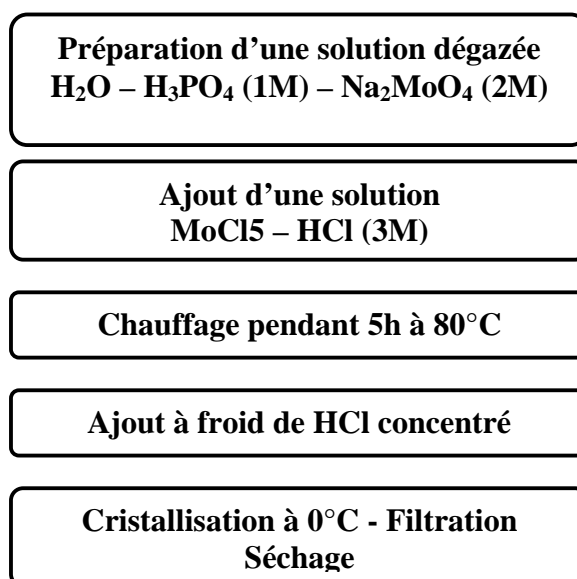


Fig. IV.4 : Préparation de l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$

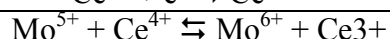
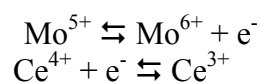
b. Préparation de la solution Mo^V :

Il s'agit d'une solution d'environ 0.35M de MoCl₅ dans HCl-H₂O (3M). La préparation se fait sous argon, et s'effectue en rajoutant très rapidement, en une seule fois, le contenu du flacon MoCl₅ dans la solution HCl-H₂O (3M) préalablement dégazée pendant une demi-heure environ. Cette réaction est très exothermique, et nécessite donc beaucoup de précautions.

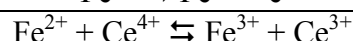
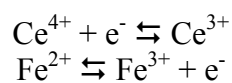
c. Titrage du Mo^V dans la solution MoCl₅ :

Principe du dosage : Il s'agit d'un dosage en retour :

1. On oxyde la totalité des espèces Mo⁵⁺ par Ce⁴⁺ :



2. On titre l'excès de Ce⁴⁺ par Fe²⁺ :



Les réactifs utilisés pour obtenir le titre exacte de la solution MoCl₅ sont :

Le sel de Mohr, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O, celui-ci s'oxydant facilement en solution aqueuse neutre ou peu acide, on travaille à faible pH afin de pouvoir considérer la solution de sel de Mohr comme référence. En effet, durant la préparation de la solution de sel de Mohr 0.1 N, on introduit un certain volume d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que le pH soit égal à 1.

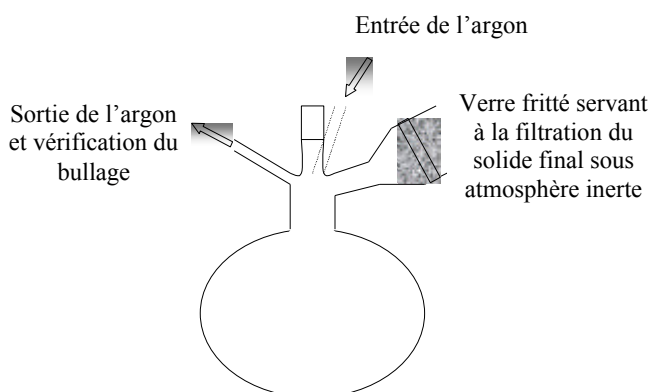
La solution cérique, est utilisée quant à elle préalablement titrée. Il s'agit d'une solution de sulfate de Cérium IV 0.1N, solution stable en milieu très acide.

La ferroïne (orthophénantroline ferreuse), est l'indicateur de virage utilisé lors de ce titrage. Le virage se fait vers le rouge, couleur qui doit persister au moins 30 secondes pour considérer l'équivalence.

d. Description de la synthèse :

La synthèse de l'isomère β de l'acide réduit H₇PMo₁₂O₄₀ (**H₇**) est effectuée sous atmosphère inerte, sous flux permanent d'argon. Pour cela, on mélange 300 ml d'eau, 23 ml de H₃PO₄ (1M) et 90 ml de Na₂MoO₄ (2M). Ce mélange est dégazé sous argon pendant une demi-heure. On y ajoute par la suite 300 ml de solution Mo^V (0.35 M), dont la préparation est déjà décrite, et on chauffe au bain-marie pendant 5 heures. Dans ces conditions, l'isomère α éventuellement formé s'isomérisé en forme β. Pour obtenir l'acide, on ajoute à la solution refroidie 290 ml de HCl concentré (~ 11.9 M) à 0°C. On laisse cristalliser à 0°C avant de filtrer les cristaux bleu-foncé qu'on lave à l'acide chlorhydrique concentré froid pour éliminer l'excès essentiel d'espèces MoOCl₅²⁻ et qu'on laisse sécher dans un dessiccateur en présence de P₂O₅ et de pastilles de soude.

Fig. IV.5 : Dispositif servant à la synthèse de l'acide réduit H₇PMo₁₂O₄₀



Le dispositif schématisé ci-dessus a été spécialement conçu afin d'effectuer la synthèse de l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$ sous atmosphère inerte exclusivement. Il permet en effet de dégazer les solutions de molybdate de sodium et d'acide phosphorique, et d'y incorporer, sous argon, la solution préalablement dégazée de $MoCl_5$.

Ainsi, après les différentes étapes de la synthèse comprenant le chauffage au bain-Marie pendant 5 h, le refroidissement et la cristallisation, on peut effectuer la filtration, sous atmosphère inerte, à l'aide du verre fritté incorporé au dispositif. On limite ainsi le risque d'exposition du solide réduit à une atmosphère oxydante.

VI.1.2. Synthèse des sels de l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$:

La préparation de ces hétéropolysels se fait également par voie aqueuse. On prépare, sous argon, une solution mère d'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$ constituée de 10 g d'acide dans 20 ml d'eau, soit une concentration voisine de 0.25 M en hétéropolyacide réduit. Cette solution est ajoutée à 50 ml d'une solution 2M d'ACl où $A^+ = Cs^+$ ou NH_4^+ pour la synthèse des solides $Cs_3H_4PMo_{12}O_{40}$ (**Cs_3H_4**) et $(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40}$ (**$(NH_4)_3H_4$**) respectivement.

Une fois le précipité formé, le mélange est laissé mûrir sous agitation à température ambiante pendant une journée environ. Les solides obtenus sont ensuite séchés dans un évaporateur rotatif et ensuite à l'étuve pendant une journée à $50^\circ C$.

VI.1.3. Synthèse des catalyseurs supportés :

L'hétéropolysel de césium est ajouté à une solution aqueuse d'hétéropolyacide. La suspension est laissée sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le support imprégné est ensuite totalement séché dans un évaporateur rotatif à $50^\circ C$. Le solide obtenu est traité thermiquement à $120^\circ C$ pendant une nuit puis à $200^\circ C$ pendant 24 heures.

Ainsi, le solide (**$H_7/Cs_3H_{(1)}$**) est synthétisé en déposant l'hétéropolyacide réduit $H_7PMo_{12}O_{40}$ sur l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ et le solide (**$(NH_4)_3H_4/Cs_3H_{(1)}$**) est synthétisé en déposant l'hétéropolysel réduit $(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40}$ sur l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ et le solide (**H_4/Cs_3H_4**) est synthétisé en déposant l'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sur l'hétéropolysel de césium réduit $Cs_3H_4PMo_{12}O_{40}$.

VI.2. CARACTERISATION DES SOLIDES REDUITS :

VI.2.1. RMN ^{31}P de l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$:

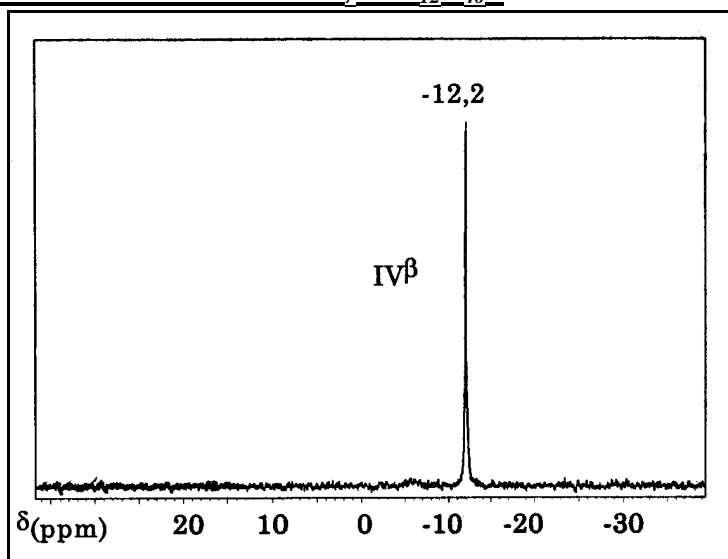


Fig. IV.6 : Spectre RMN de ^{31}P de $H_7PMo_{12}O_{40}$ (H_7)

Le spectre RMN de ^{31}P de la solution contenant l'acide réduit (H_7) montre un seul pic à -12.23 ppm, caractéristique de la présence en solution de l'espèce réduite à 4 électrons de forme isomère β [134]. Ce résultat confirme la présence du composé réduit à 4 électrons et montre que ce composé ne se réoxyde pas et ne se décompose pas lorsqu'on le dissout dans l'eau.

VI.2.2. Caractérisation des entités présentes par spectroscopie Infra-rouge :

Le spectre IR de l'acide réduit $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente une bande à 963cm^{-1} attribuable au mode d'élongation de la liaison Mo-O_d (oxygène terminal). Aucun glissement n'est observé par comparaison à celle présente sur le spectre du composé non réduit $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'intensité des bandes caractéristiques des liaisons P-O et des ponts Mo-O-Mo , respectivement à 1064 et $865-780\text{cm}^{-1}$ dans le spectre infrarouge de l'acide phosphomolybdique, diminuent et les bandes s'élargissent. La première bande (P-O) n'apparaît même quasiment plus.

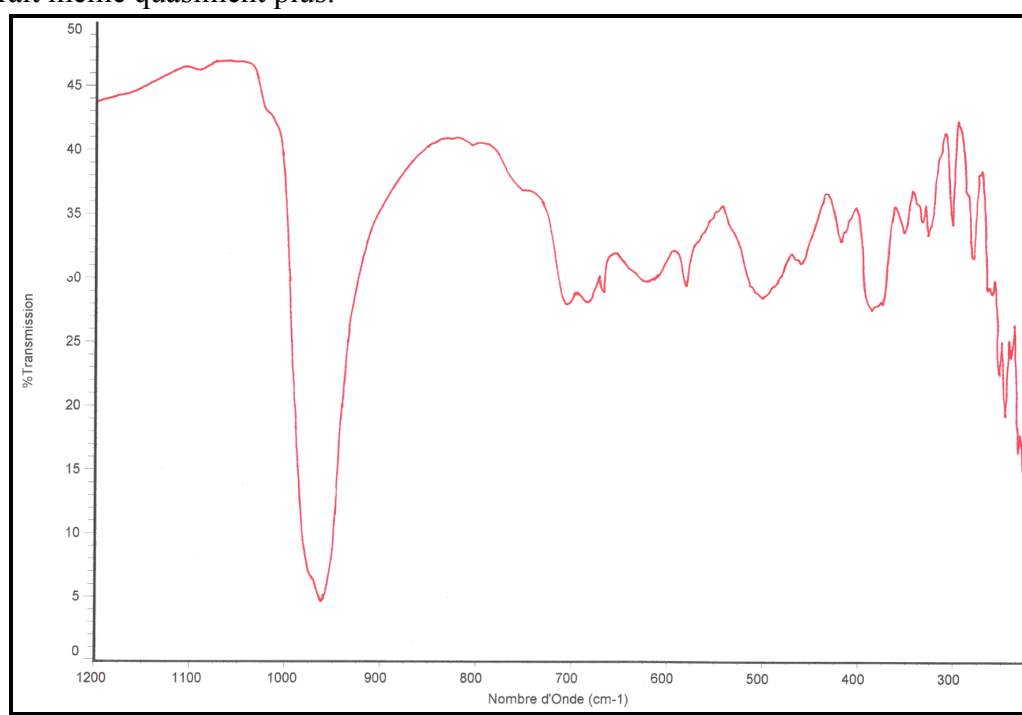


Fig. IV.7 : Spectre infra-rouge du solide (H_7)

Ces changements drastiques sont attribués à l'effet de la délocalisation des électrons sur le polyanion, lorsque celui-ci est réduit à plus d'un électron. En effet, cette délocalisation perturbe les vibreurs « parallèles » à la surface de l'unité de Keggin, c'est à dire les ponts Mo-O-Mo , alors que les vibreurs « perpendiculaires, c'est à dire les liaisons terminales Mo-O ne sont pas, ou peu perturbés. La liaison P-O est également affectée par la réduction car le tétraèdre PO_4 ne peut plus être considéré comme étant « isolé » comme dans le cas des hétéropolyanions non réduits.

Le phénomène est général pour la majorité des polymolybdates réduits lorsqu'ils présentent le phénomène de transfert de charge. La spectroscopie infra rouge est donc d'un faible secours pour identifier ces solides.

VI.2.3. Etude par voltampérométrie :

Pour les hétéropolyanions en milieu acide, les échanges sont des échanges biélectroniques ($0 \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ et $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$). Par ailleurs le système est réversible (système rapide).

Le zéro de courant est atteint lorsque le potentiel imposé est égal au potentiel électrochimique de la solution. Ainsi pour une solution renfermant l'hétéropolyanion non réduit 0 (α ou β), la courbe est observée pour $i < 0$ (réduction correspondant aux échanges biélectroniques $0 \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ et $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$).

Les voltampérogrammes des hétéropolyanions de forme isomère α et β sont similaires mais différent par leurs potentiels de demi-vague. En effet, les deux premières vagues de réduction ($0 \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{IV}$) de l'isomère α sont déplacées vers les potentiels négatifs par rapport aux vagues de l'isomère β . La troisième vague ($\text{IV} \rightarrow \text{VI}$) de l'isomère α est quant à elle décalée vers les potentiels positifs par rapport à celle de l'isomère β comme le montre la représentation du voltampérogramme des hétéropolyanions d'après la littérature [116] :

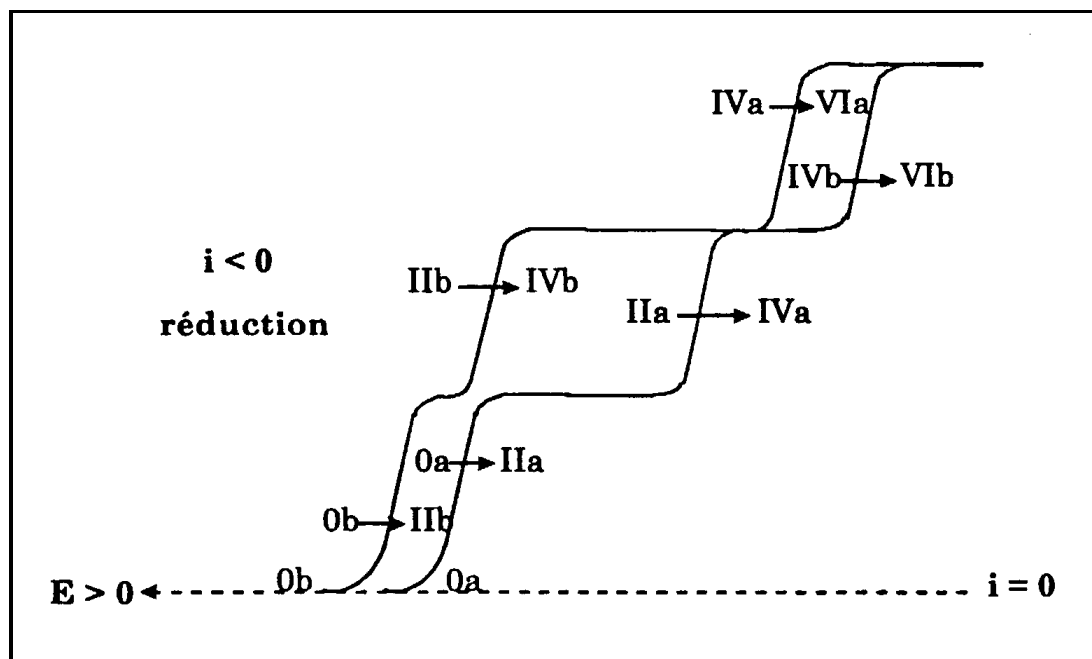


Fig. IV.8 : Représentation schématique des voltampérogrammes des formes isomères **a** et **b** des hétéropolyanions de type Keggin [116]

L'acide (**H₇**) ainsi que ses sels (**Cs₃H₄**) et (**(NH₄)₃H₄**) ont été étudiés dans le milieu HCl 1M :

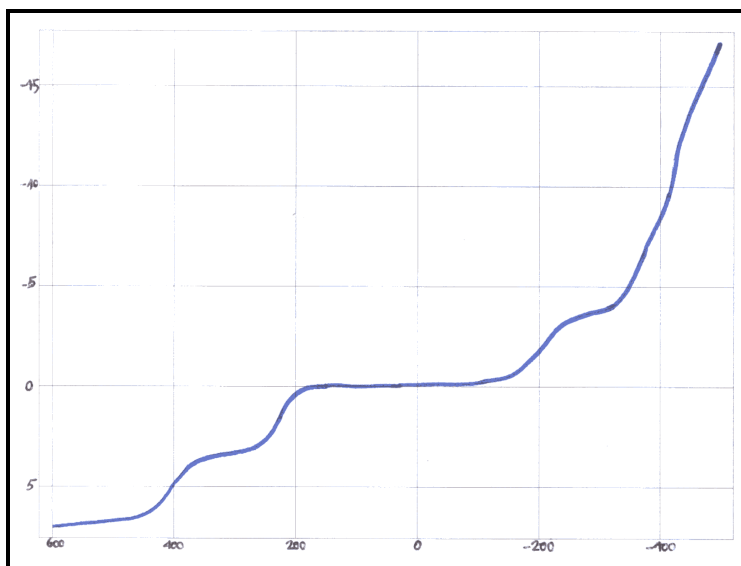


Fig. IV.9 : Voltampérogramme du solide (H_7) redissous en milieu HCl 1M

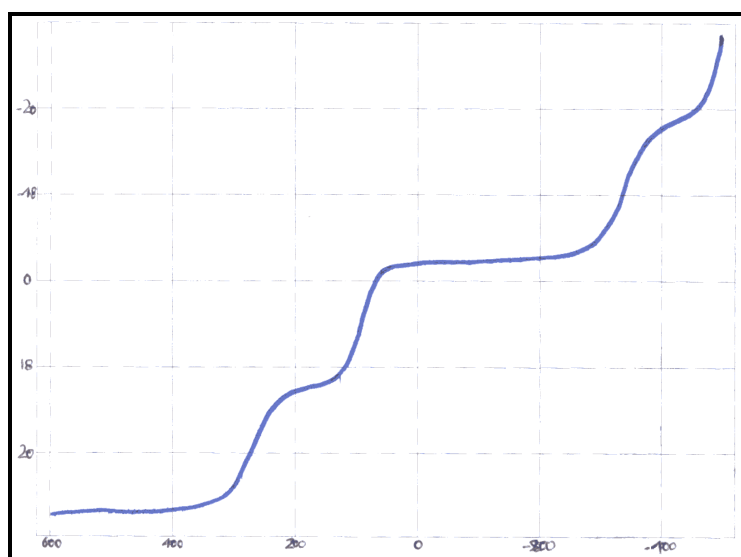


Fig. IV.10 : Voltampérogramme du solide (Cs_3H_4) partiellement redissous en milieu HCl 1M

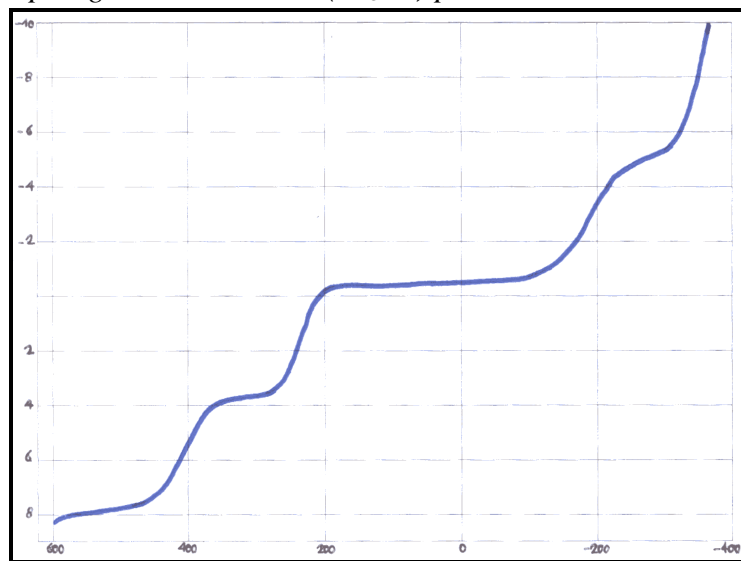


Fig. IV.10 : Voltampérogramme du solide ($(NH_4)_3H_4$) dans le milieu HCl 1M

Les voltampérogrammes sont caractéristiques de l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons de forme isomère β dans le solvant utilisé [116]. Il n'y a pas de réoxydation des composés réduits. Il faut noter, qu'avec la méthode de détection utilisée (électrode solide non repolée entre chaque mesure), une légère cause d'irréversibilité liée aux effets de surfaces, se traduisant par un faible effet sur les potentiels de 1/2 vague $E_{1/2}$, peut être observée. L'identification non ambiguë de l'anion nécessite alors la comparaison des écarts énergétiques entre les différents processus d'échange redox successifs plutôt que la valeur absolue de leur potentiel.

Vagues de réduction	(H ₇)	(Cs ₃ H ₄)	((NH ₄) ₃ H ₄)
0 → II	402 mV	270 mV	408 mV
II → IV	228 mV	93 mV	236 mV
IV → VI	-201 mV	-339 mV	-191 mV
Écart entre 1 ^{ère} et 2 ^{ème} vague /	174 mV	177 mV	172 mV
Écart entre 2 ^{ème} et 3 ^{ème} vague	429 mV	432 mV	427 mV

Tableau. IV.2 : écarts énergétiques entre les différents processus d'échange redox successifs

Ainsi on observe pour l'acide réduit H₇PMo₁₂O₄₀, son sel d'ammonium (NH₄)₃H₃PMo₁₂O₄₀ et son sel de césium Cs₃H₃PMo₁₂O₄₀, un écart entre les 2 premières vagues (d'oxydation) voisin de 174 mV et de 429 mV pour l'écart entre la 2^{ème} vague (d'oxydation) et la 3^{ème} vague (de réduction). Mais ce dernier composé subit tout de même un décalage d'environ +130 mV de la position du point d'inflexion $E_{1/2}$, même si les écarts entre ces valeurs restent caractéristiques du passage 0 → II, II → IV et IV → VI respectivement.

Notons également que le pointage automatique, mesure du point d'inflexion, des potentiels de 1/2 vague sur les courbes qui peuvent être déformées lors de l'acquisition du signal ne permet pas une précision meilleure que 5 mV. On peut donc conclure avec une bonne certitude qu'acide et sel d'ammonium se comportent d'une façon analogue en terme d'interaction soluté - solvant au voisinage de l'électrode. L'utilisation de l'acide réduit ou de son sel d'ammonium réduit lors d'une imprégnation sur un solide dont la surface fait apparaître des charges antagonistes de celle de l'anion à déposer, doit ainsi, en principe, conduire à des effets similaires. Mais les performances catalytiques en oxydation de l'isobutane ne le seront probablement pas.

VI.2.4. Etude de la texture des solides réduits :

Référence	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	Distribution de la taille des pores en % de la surface spécifique		
			< 30 (Å [*])	30 à 60 (Å [*])	> 60 Å [*]
(H ₇)	2	0.005	49	19	32
(Cs ₃ H ₍₁₎)	198	0.122	58	30	12
(H ₇ /Cs ₃ H ₍₁₎)	133	0.085	60	24	16

Tableau. IV.3 : caractéristiques texturales des solides (H₇), (Cs₃H₍₁₎) et (H₇/Cs₃H₍₁₎)

Les deux solides (\mathbf{H}_7) et ($\mathbf{H}_7/\mathbf{Cs}_3\mathbf{H}_{(1)}$) représentent respectivement l'acide réduit $\mathbf{H}_7\mathbf{PMo}_{12}\mathbf{O}_{40}$ et le solide résultant du dépôt de cet acide sur le sel de césium $\mathbf{Cs}_3\mathbf{HPMo}_{11}\mathbf{VO}_{40}$ ($\mathbf{Cs}_3\mathbf{H}_{(1)}$).

On constate que l'acide réduit (\mathbf{H}_7) est aporeux. Ces résultats confirment bien que c'est le support qui détermine les propriétés texturales du catalyseur final, comme le démontre la figure suivante :

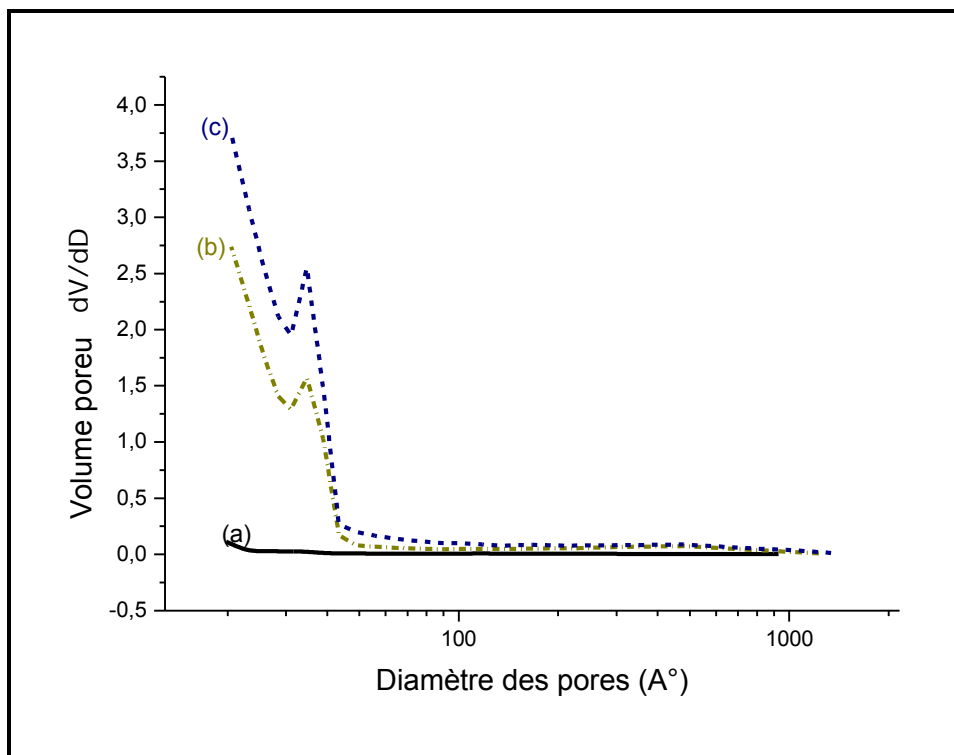


Fig. IV.11 : Distribution poreuse des solides (a) (\mathbf{H}_7), (b) ($\mathbf{H}_7/\mathbf{Cs}_3\mathbf{H}_{(1)}$) et (c) ($\mathbf{Cs}_3\mathbf{H}_{(1)}$)

VII. ETUDE DES SELS DE PYRIDINIUM :

VII.1. SYNTHÈSE DES SELS DE PYRIDINIUM :

VII.1.1. Synthèse partant de la pyridine [107,108] :

Une solution mère d'hétéropolyacide $\mathbf{H}_4\mathbf{PMo}_{11}\mathbf{VO}_{40} \cdot 13\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ est constituée de 10 g d'acide dans 20 ml d'eau, soit une concentration voisine de 0.25 M en hétéropolyacide. Cette solution est maintenue sous agitation à une température de 40-50°C, et on y a ajouté une solution aqueuse de Pyridine (x mol eq). La solution est évaporée dans un évaporateur rotatif à 40°C et le solide obtenu est alors séché à 120°C sous un flux d'azote pendant 8 heures. Le traitement thermique ultérieur conduisant à un état réduit est de 2 heures sous flux d'azote à 450°C.

Le solide $\mathbf{H}_4(\mathbf{Py})_{7\text{mol}}^*$ est synthétisé à partir de l'hétéropolyacide $\mathbf{H}_4\mathbf{PMo}_{11}\mathbf{VO}_{40}$ selon cette méthode de synthèse (x = 7 mol eq). Trois autres solides sont préparés par la suite en respectant ce mode opératoire mais en rajoutant une étape de maturation après la fin du rajout de la pyridine à la solution d'hétéropolyacide, et en modifiant la quantité de pyridine rajoutée (x = 14, 7, 3.5 eq). Le tableau suivant récapitule les conditions modifiées sur chaque solide :

<i>Désignation</i>	<i>x mol eq (pyridine)</i>	<i>Temps de maturation</i>
$\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}}^*$	7	/
$\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}}$	7	12 heures
$\text{H}_4(\text{Py})_{14\text{mol}}$	14	12 heures
$\text{H}_4(\text{Py})_{3,5\text{mol}}$	3.5	12 heures

Tableau. IV.4 : Conditions de synthèse des sels de pyridinium

VII.1.2. Synthèse partant du chlorure de pyridinium :

Une autre synthèse est effectuée : Il s'agit de la synthèse d'un sel de pyridinium ($\text{H}_4(\text{PyH})$) de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, en partant cette fois-ci du chlorure de pyridinium en excès. Pour cela, 5.7 ml d'une solution de chlorure de pyridinium PyH^+Cl^- (7M) sont ajoutés à une solution aqueuse obtenue par la dissolution de 20 g d'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ (environ 10^{-2} moles) dans 100 ml d'eau. Le sel de pyridinium, qui est insoluble dans l'eau et qui précipite de manière quasi-instantanée, est essoré sur fritté et lavé plusieurs fois à l'eau.

VII.1.3. Synthèse d'un catalyseur supporté : hétéropolysel de pyridinium supporté sur un hétéropolysel de césium :

Trois solides ($\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}(\text{TT})}/\text{Cs}_3\text{H}$), ($\text{H}_4(\text{Py})_{14\text{mol}(\text{TT})}/\text{Cs}_3\text{H}$) et ($\text{H}_4(\text{Py})_{3,5\text{mol}(\text{TT})}/\text{Cs}_3\text{H}$) sont synthétisés comme suit : l'hétéropolysel de césium ($\text{Cs}_3\text{H}_{(1)}$) est ajouté à une solution aqueuse d'hétéropolyacide réduit ($\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}}$), ($\text{H}_4(\text{Py})_{14\text{mol}}$) et ($\text{H}_4(\text{Py})_{3,5\text{mol}}$) traités thermiquement. La suspension est laissée sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le support imprégné est ensuite totalement séché dans un évaporateur rotatif à 50°C . Le solide obtenu est traité thermiquement à 120°C pendant une nuit puis à 200°C pendant 24 heures.

VII.2. CARACTERISATION D DES SELS DE PYRIDINIUM :

VII.2.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge :

La figure ci-dessous représente les spectres IR du solide ($\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}}^*$) avant et après traitement thermique, et regroupe également les spectres obtenus pour le sel de pyridinium ($\text{H}_4(\text{PyH})$) avant et après ATG (montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. jusqu'à 500°C sous azote).

En comparant les solides préparés selon 2 méthodes différentes (($\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}}^*$) à partir de la pyridine, et ($\text{H}_4(\text{PyH})$) à partir du chlorure de pyridinium), on constate que leurs spectres infrarouge sont identiques. Ce qui indique qu'un sel de pyridinium de même structure est obtenu, que l'on parte de pyridine pure comme réactif, ou de chlorure de pyridinium. Le traitement thermique semble également conduire aux mêmes effets de destruction sur les deux solides.

Pour les solides non traités thermiquement, et dans la région de 1100 cm^{-1} à 250 cm^{-1} apparaissent les bandes caractéristiques de l'hétéropolyanion de Keggin. Les bandes de la région $1400\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ sont, quant à elles, caractéristiques de l'ion pyridinium, ou de celles de la pyridine.

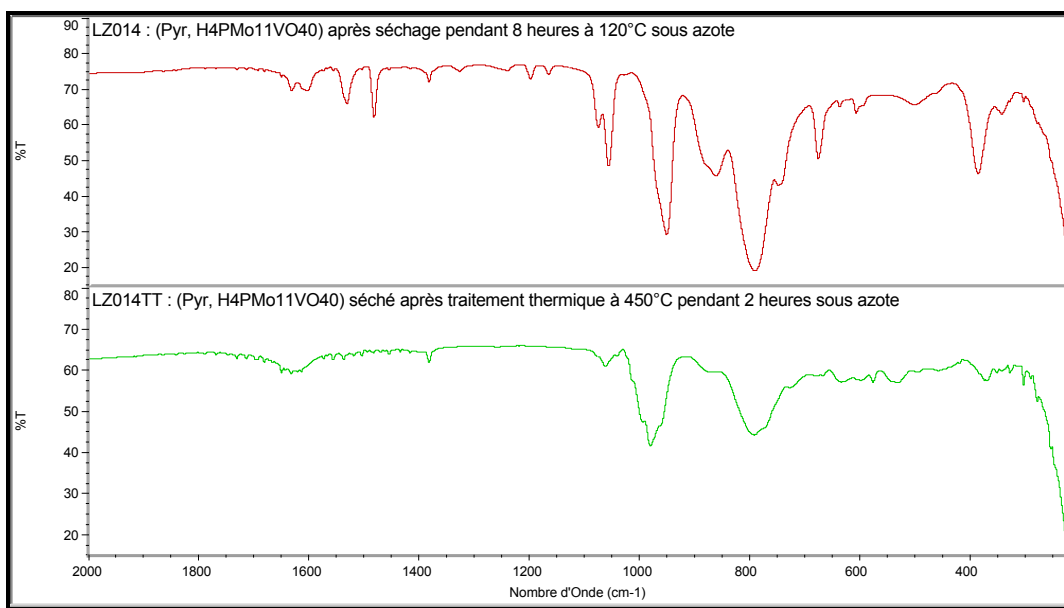


Fig. IV.12 : Spectres IR de $(H_4(Py)_{7mol}^*)$ avant et après traitement thermique

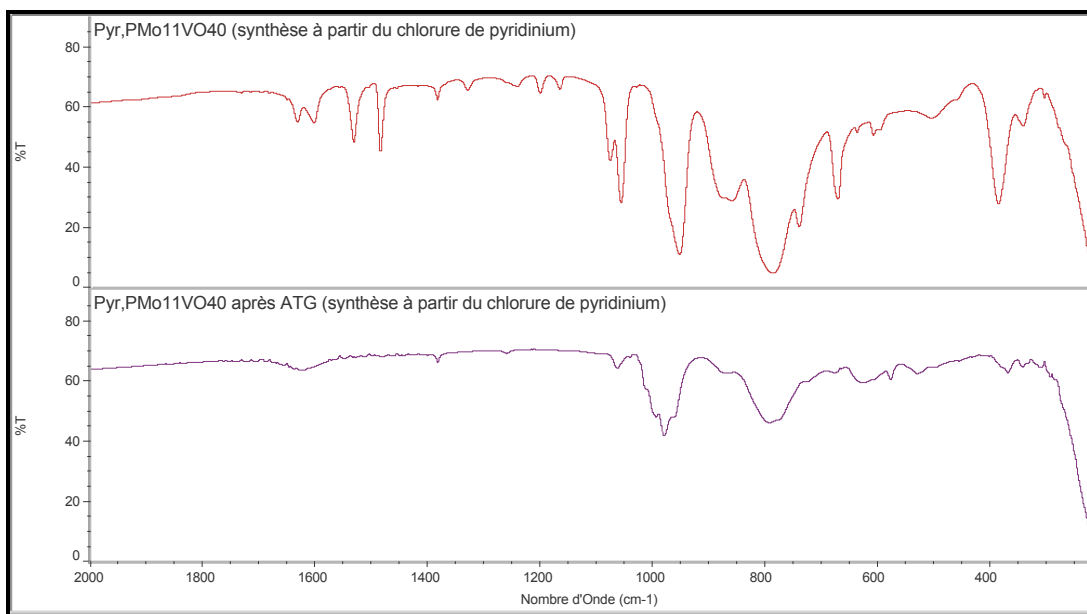


Fig. IV.13 : Spectres infra-rouge de $(H_4(PyH))$ avant et après ATG

$((H_4(Py)_{7mol}^*))$	$(H_4(PyH))$	Attributions
1631	1631	dPyH ⁺
1604	1603	
1533	1530	
1485	1485	dCH ₂ /dCH
1075	1076	n _{as} P-O _a
1059	1058	
952	950	n _{as} Mo-O _d
884	882	n _{as} Mo-O _b -Mo
791	787	n _{as} Mo-O _c -Mo
384	384	Vibration squelette
341	340	

Tableau. IV.5 : Valeurs des fréquences IR des sels de pyridinium

VII.2.2. Résultats de la porosité :

Référence	Description	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	Distribution de la taille des pores en % de la surface spécifique		
				< 30 (Å)	30 à 60 (Å)	> 60 Å
(H ₄ (Py) _{7mol})	Solide obtenu après séchage pendant 8h à 120°C sous azote	3	0.004	63	5	32
(H ₄ (Py) _{7mol(TT)})	Solide après traitement thermique du solide séché, pendant 2h à 420°C sous azote	8	0.019	45	6	49

Les deux solides (H₄(Py)_{7mol}) et H₄(Py)_{7mol(TT)}) présentent des distributions poreuses ayant la même allure. Mais, le traitement thermique du sel de pyridinium s'accompagne par d'une légère augmentation de la surface spécifique et du volume poreux en favorisant la mésoporosité.

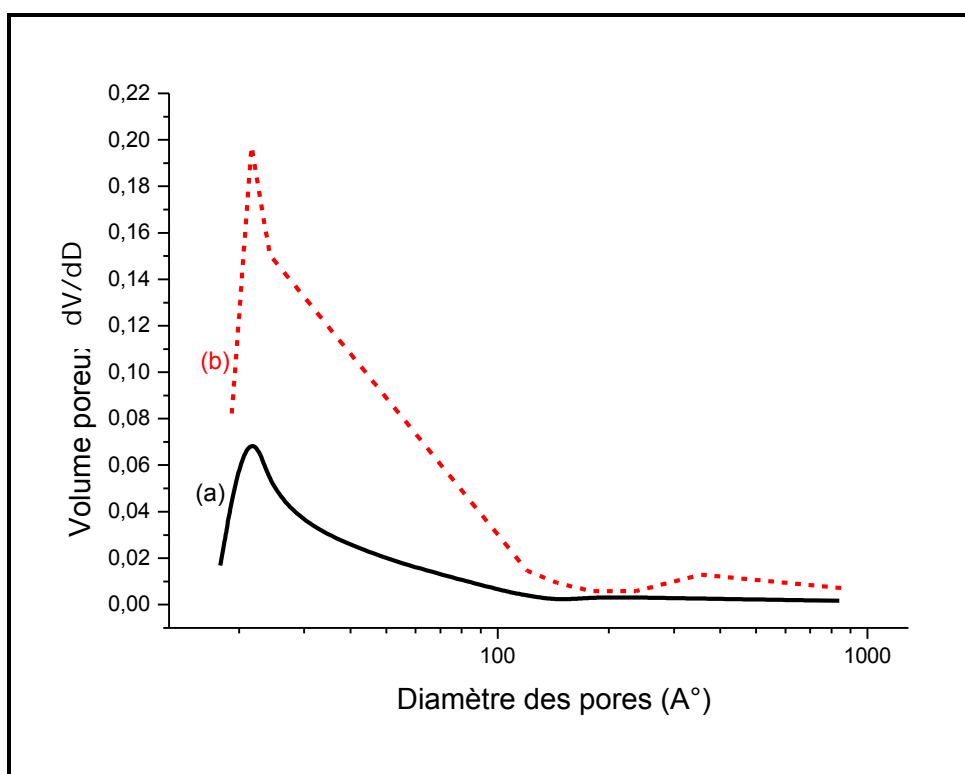


Fig. IV.14 : Distribution poreuse (a) (H₄(Py)_{7mol}) et (b) (H₄(Py)_{7mol(TT)})

VII.2.3. Etude par spectroscopie RMN ^{31}P :

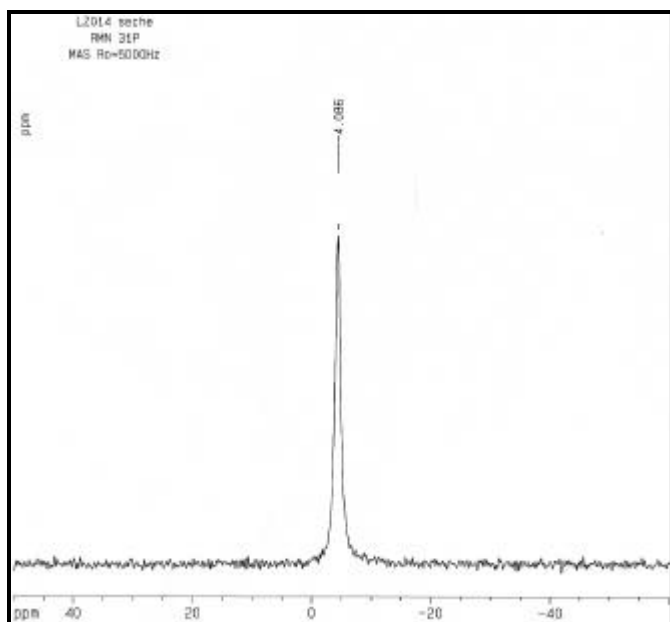


Fig. IV.15 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}})^$ séché*

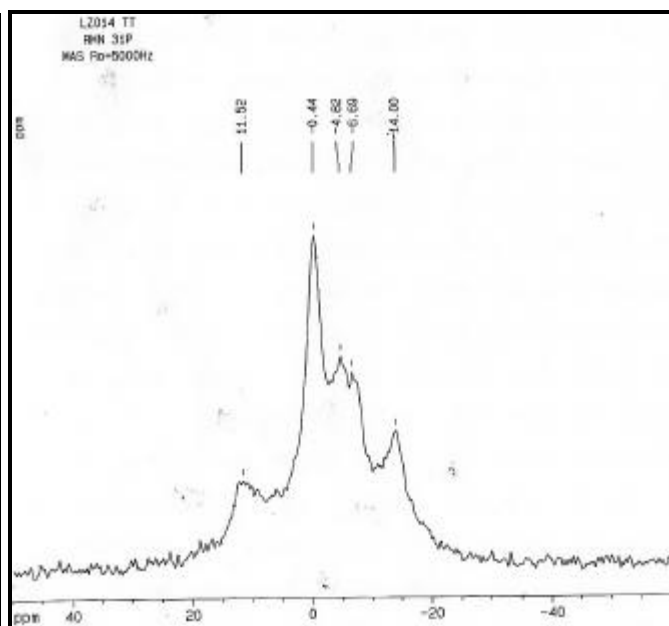


Fig. IV.16 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}(\text{TT})})^$ traité thermiquement*

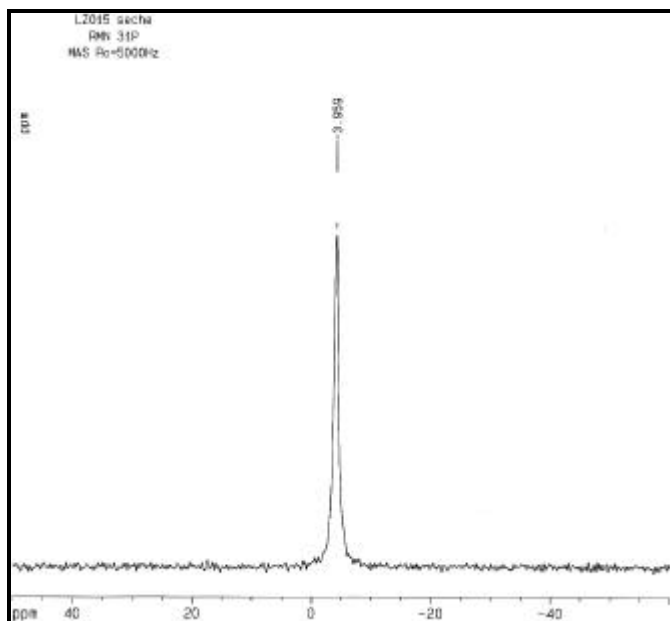


Fig. IV.17 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}})$ séché

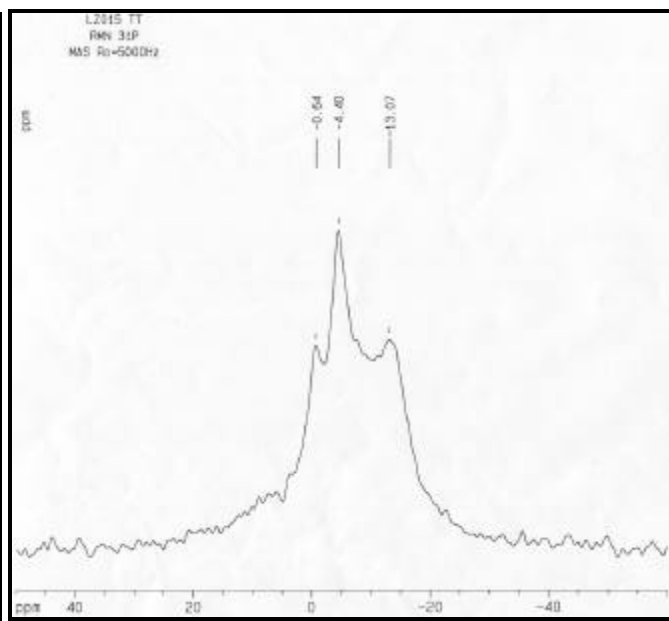


Fig. IV.18 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{7\text{mol}(\text{TT})})$ traité thermiquement

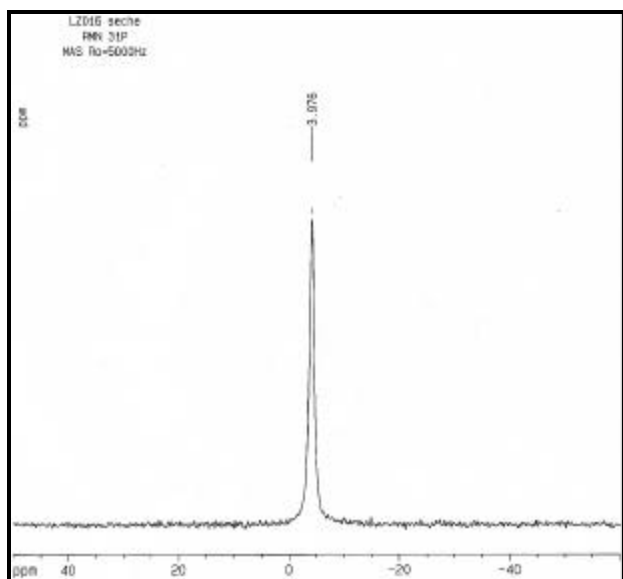


Fig. IV.19 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{14\text{mol}})$ séché

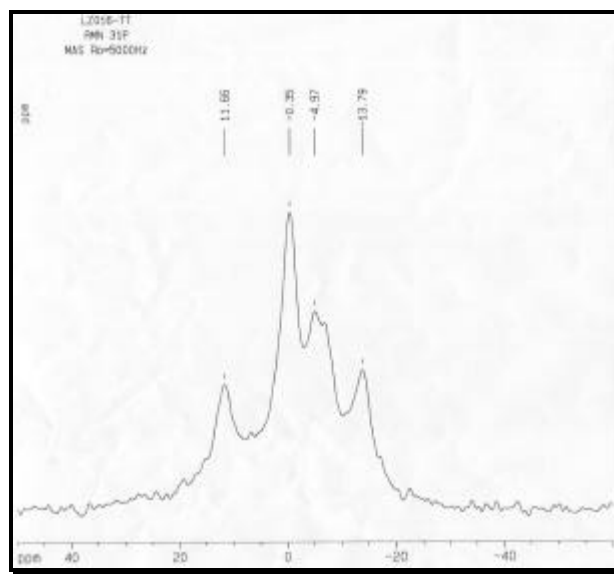


Fig. IV.20 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{14\text{mol}}(\text{TT}))$ traité thermiquement

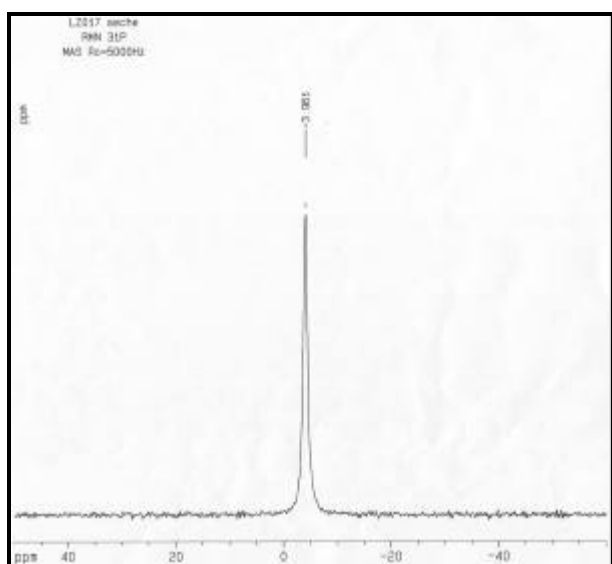


Fig. IV.21 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{3,5\text{mol}})$ séché

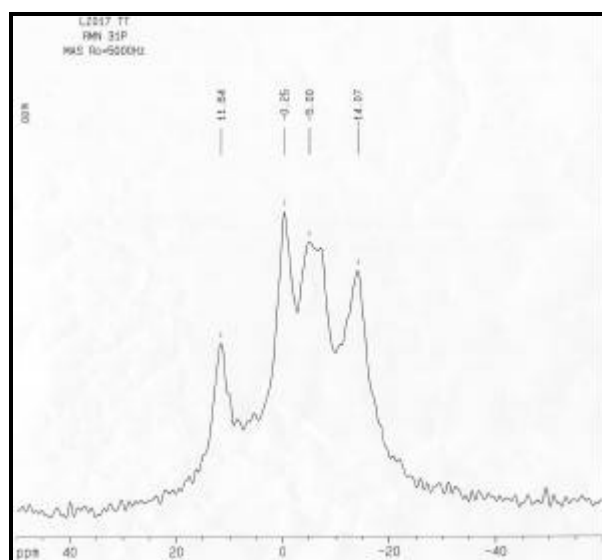


Fig. IV.22 : Spectre RMN MAS ^{31}P du solide $(\text{H}_4(\text{Py})_{3,5\text{mol}}(\text{TT}))$ traité thermiquement

En ce qui concerne les solides séchés, un seul pic résolu est présent, ce qui nous indique qu'un seul type d'environnement du phosphore a été obtenu lors de ces différentes synthèses, et qu'il n'y a donc pas de mélanges. Quant au petit écart que l'on note entre les différentes valeurs du déplacement chimique du phosphore, il peut être tout simplement dû à la résolution et au pointage des pics. En ce qui concerne les catalyseurs réduits traités thermiquement, l'allure des pics obtenus est bien plus complexe et de même pour l'interprétation. Le signal est, dans les quatre cas, très large. Il existe un couplage magnétique entre les électrons mobiles et l'atome de phosphore.

CONCLUSION

On s'attend à ce que l'utilisation d'un catalyseur hétéropolyanionique partiellement réduit lors de la réaction d'oxydation d'alcane légers conduise à une diminution de la conversion car le nombre de sites actifs sera réduit, mais à une augmentation des sélectivités par diminution de l'acidité de ces sites. De plus, l'utilisation d'un sel de polyanion réduit est un facteur favorable pour la diminution de l'acidité.

Certains hétéropolycomposés sont facilement réductibles sous forme solide, mais seules les réductions chimiques, considérées comme agressives, sont habituellement utilisées. Celles-ci se déroulent par action d'un réducteur et sont accompagnées d'une modification de la structure moléculaire, par perte d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. La structure de Keggin n'est probablement pas conservée. Tel est le cas, probablement, lorsque l'on synthétise le sel de pyridinium de l'hétéropolyanion, réduit par traitement thermique à haute température (420-450°C).

Une réduction semble néanmoins se rapprocher des méthodes de réduction électrochimiques. Elle permet la synthèse de sels pré-réduits à base de l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$. Celui-ci est préparé par réaction sous atmosphère inerte d'une solution de molybdate de sodium, d'acide phosphorique et de $MoOCl_5^{2-}$.

L'hétéropolyacide réduit $H_7PMo_{12}O_{40}$ ainsi que l'hétéropolysel de pyridinium $H_7PMo_{11}VO_{40}(Py)$ sont aporeux, et seul leur dépôt sur un hétéropolysel de césium comme support permet de conférer au solide final une plus grande surface spécifique, un plus grand volume poreux et une certaine mésoporosité. Reste à savoir si les contraintes texturales imposées par la destruction de la phase active, dans les conditions réactionnelles, seront favorables (préservation d'une mésoporosité) ou défavorables (apparition d'une microporosité) au déroulement de la réaction.

CHAPITE V
RESULTATS CATALYTIQUES

Les résultats catalytiques obtenus durant ce travail de thèse l'ont été en utilisant deux réacteurs catalytiques appartenant au Centre de Recherche Rhône-alpes (CRRA) d'ATOFINA. Un premier test noté test B n'était pas tout à fait adapté à notre étude, mais a néanmoins fourni des informations sur le comportement des catalyseurs ayant été testés. Le test noté A, a lui, permis d'identifier les produits de la réaction d'oxydation de l'isobutane sur des catalyseurs hétéropolyanioniques.

I. DESCRIPTION DES TESTS CATALYTIQUES :

Les deux montages de test sont conçus, néanmoins, sur le même principe. Ils sont constitués de trois parties : Un ensemble de régulation des débits liquides et gazeux de l'alimentation, un réacteur et un système d'analyse du flux réactionnel

I.1. DESCRIPTION DU TEST CATALYTIQUE (A) :

I.1.1. Montage expérimental :

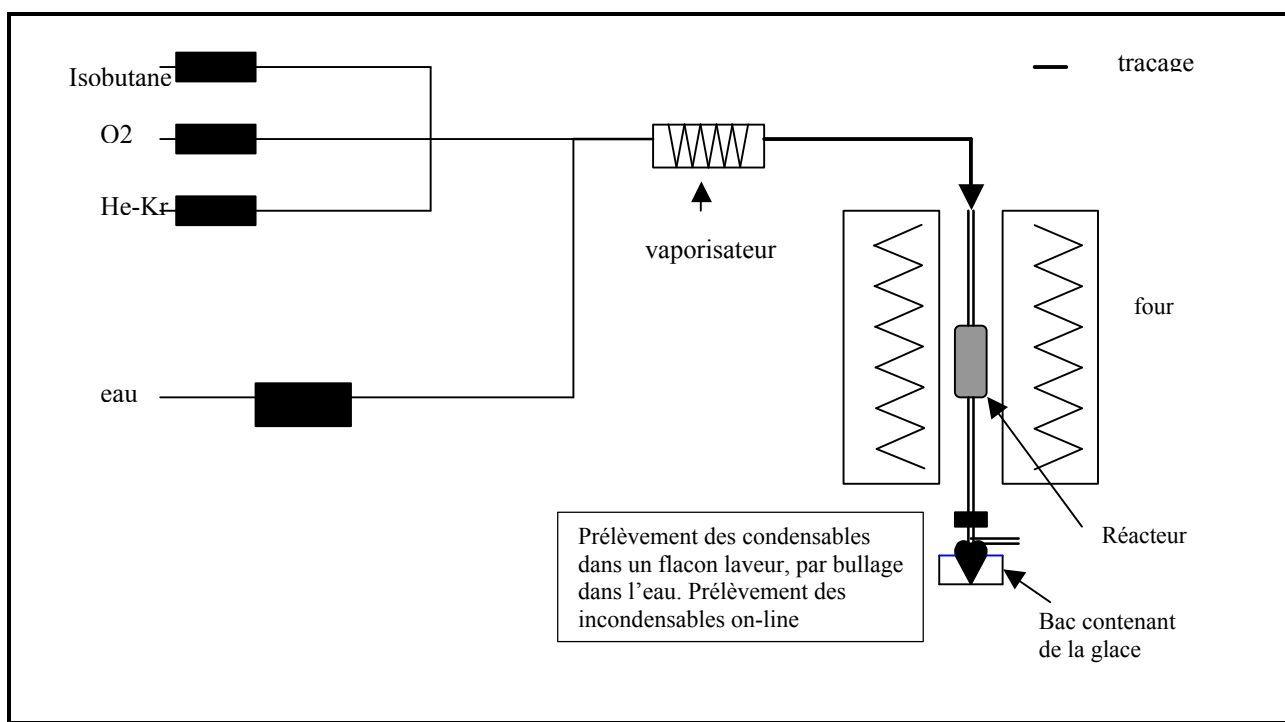


Fig. V.1 : Schéma général du test catalytique (A)

Le réacteur est alimenté en isobutane, oxygène et hélium, et l'alimentation en eau est assurée par une pompe suivie par un vaporisateur-mélangeur. Ce réacteur métallique, balayé de haut en bas par le flux gazeux, est chauffé extérieurement au moyen d'un bain de sel fondu.

Les prélèvements gazeux sont effectués en ligne à la sortie du réacteur, et une analyse sur un chromatographe TCD est effectuée afin de quantifier les pics correspondants à CO, CO₂, O₂, N₂, isobutane et de tous les alcanes les plus légers. Cet appareil est équipé de deux colonnes travaillant en isotherme et de deux détecteurs catharométriques.

Le chromatographe à détecteur à ionisation de flamme (FID) permet, quant à lui, le dosage des produits oxygénés issus de la réaction. Le prélèvement des condensables, hors ligne, s'effectue dans un flacon laveur, par bullage dans l'eau glacée.

Cette analyse de l'effluent est complétée par un dosage de l'acidité totale en utilisant de la soude 0.1N, dans le but de valider les analyses chromatographiques et de vérifier la cohérence des résultats. Mais seules les analyses chromatographiques sont utilisées pour le calcul des rendements / sélectivités.

Etant donnés les faibles volumes utilisables pour les dosages chimiques, une différence maximale de l'ordre de 10% entre les rendements calculés par dosage chimique et par dosage chromatographique est tolérée.

I.1.2. Mise en œuvre du test catalytique (A) :

La procédure de remplissage comprend une succession de couches de carbure de silicium de différents diamètres, suivie par le lit catalytique contenant 5 grammes de catalyseur dilués dans du carbure de silicium. Cette charge catalytique est ensuite recouverte par une succession de couches de carbure de silicium de différents diamètres.

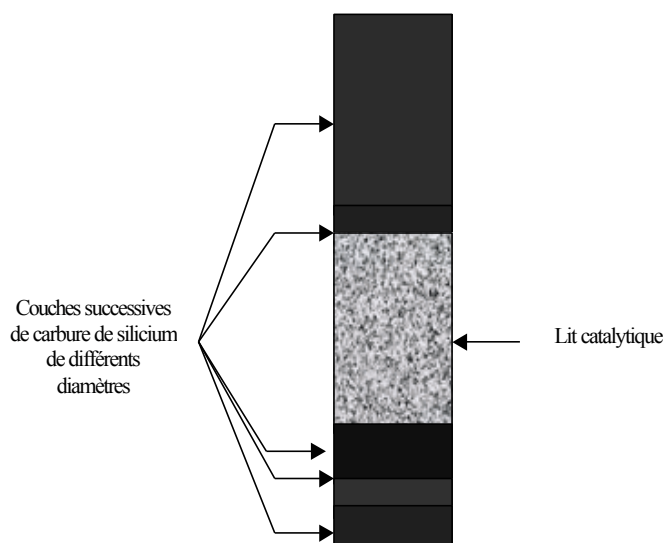


Fig. V.2 : Procédure de remplissage du réacteur catalytique (A)

Les catalyseurs ont été testés en mode co-alimenté « classique » avec les ratios en gaz suivants : Isobutane/O₂/He-Kr/H₂O = 26/13/49/12. La température de réaction, quant à elle, varie de 320°C à 380°C selon le catalyseur considéré.

I.2. DESCRIPTION DU TEST CATALYTIQUE (B) :

Ce test catalytique est de même totalement automatisé grâce à un boîtier de commandes permettant d'effectuer une série régulière d'analyses de la sortie du réacteur en boucle.

I.2.1. Montage expérimental :

Le réacteur est alimenté en isobutane, oxygène et hélium. Ce dernier est d'abord saturé en vapeur d'eau par bullage à travers un fritté dans de l'eau en ébullition. Le mélange passe ensuite dans un réfrigérant dont la température est régulée afin de condenser l'excédent d'eau. Ce réacteur métallique, balayé de haut en bas par le flux gazeux, est chauffé extérieurement par un four électrique.

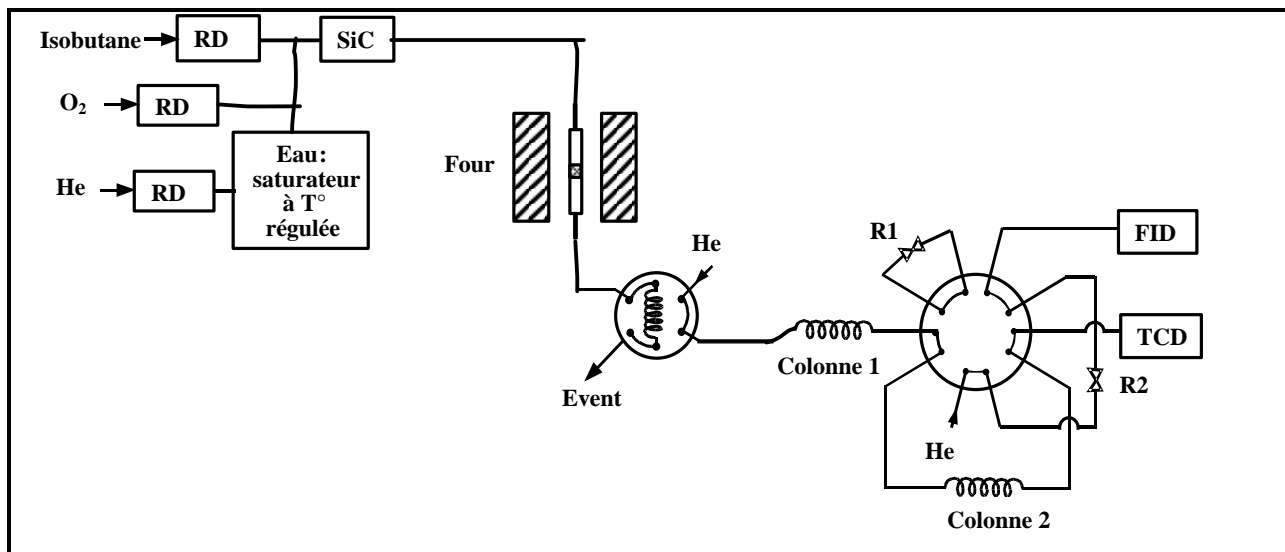


Fig. V.3 : Schéma du montage expérimental du test catalytique (B)

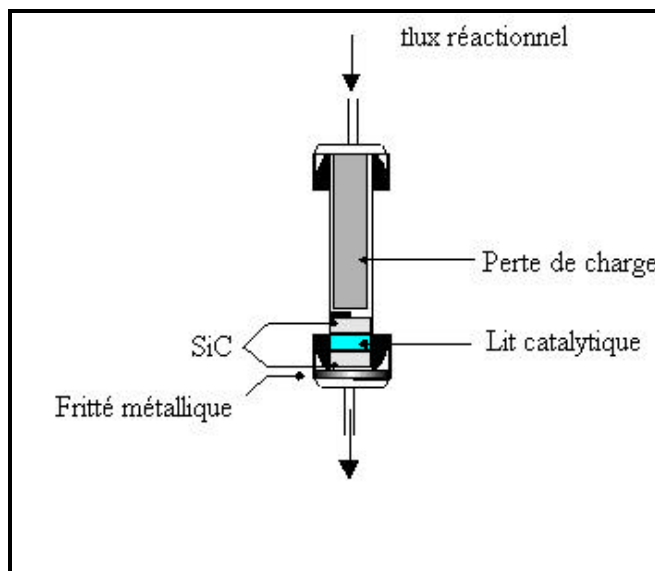


Fig. V.4 : Vue en coupe du réacteur (B)

Le flux de sortie est analysé par deux colonnes capillaires au 2-Méthyl Siloxane montées en série. La première colonne permet de séparer l'isobutane des produits oxygénés. Les gaz O_2 et CO et CO_2 sont ensuite séparés par la deuxième colonne.

1.2.2. Mise en œuvre du test catalytique :

La charge catalytique de 300 mg diluée à équivalent avec du carbure de silicium, placée entre deux couches de 150 mg de carbure de silicium, repose sur un fritté en inox.

Après un prétraitement thermique d'une nuit à $300^\circ C$ sous He/O_2 , les catalyseurs sont mis sous flux dans des conditions opératoires standard, où la composition de l'alimentation est de 26 / 13 / 12 / 49% en $iBu / O_2 / H_2O / He$ respectivement. Pour un test standard, nous utilisons donc 0.3 g de catalyseur et un débit total d'alimentation de 4.5 Nml/min (temps de contact de 4s). La température de réaction est fixée à $340^\circ C$.

1.2.3. Difficultés rencontrées :

- Cette installation n'est pas pourvue d'un dispositif de sécurité permettant d'arrêter le fonctionnement en cas d'augmentation de la pression, et reste particulièrement

dangereuse car le montage comprend des parties en verre. L'absence d'un capteur de pression et d'une vanne basculant vers l'évent si la pression du montage augmente, interdit tout test longue durée durant la nuit. Ainsi, le nombre de points d'analyse pour chaque catalyseur est limité à cinq points.

- L'alimentation de ce test catalytique n'est pas contrôlée. En effet, l'absence d'un étalon interne, et l'analyse du flux réactionnel seulement en sortie de réacteur et non pas à l'entrée et à la sortie du réacteur à la fois, rend les calculs ultérieurs peu fiables.
- Le système d'intégration des pics chromatographiques issus de l'analyse FID, se limite aux produits principaux (AMA, MACO, AA) et ne prend pas en considération les autres produits dont les pics sont parfois observés. De plus, l'absence d'un programme d'étalonnage régulier rend les résultats obtenus discutables.
- L'analyse chromatographique du présent montage pose un problème sérieux : elle ne permet pas d'accéder à une analyse quantitative précise du CO₂ et de l'isobutane. Ceci est dû au système de vannes adopté. En effet, la deuxième vanne bascule de la colonne 1 à la colonne 2 juste après le pic de CO₂ et juste avant le début du pic de l'isobutane. Il est possible qu'une certaine quantité d'isobutane bascule également vers la colonne 2, et provoque une ligne de bruit de fond plus élevé lorsque le CO₂ est détecté par le TCD. Ainsi, le TCD ne détecte pas de manière précise le CO₂, surtout quand celui-ci est en petite quantité. De plus, le FID affiche des quantités d'isobutane inférieures à celles introduites en alimentation

I.3. DEFINITIONS ET EXPRESSION DES RESULTATS :

I.3.1. Temps de contact :

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

$$t(s) = \frac{\text{Volume du catalyseur (ml)}}{\text{Débit d'alimentation (ml/s)}}$$

Sa valeur est toujours définie en conditions normales de température et de pression (CNTP), une augmentation de la pression totale ou de la température entraînent une variation du temps de contact.

I.3.2. Conversion :

La conversion (X) d'un réactif est définie par :

$$X = \frac{F_0 - F}{F_0}$$

Où F⁰ et F représentent les débits molaires du composé à l'entrée et à la sortie du réacteur respectivement. Cependant, afin d'éviter la forte imprécision relative à l'estimation des surfaces des pics d'isobutane aux faibles conversions, il est plus juste de calculer la conversion à partir d'une expression basée sur les produits formés plutôt que sur l'isobutane disparu. La conversion est alors décrite de la façon suivante :

$$X = \frac{\sum (F_i \cdot \alpha_i)}{4F_{iBu}^0}$$

Où i : AMA, MACO, AA, ACO, AAcry, CO, CO₂....
 F_i : débit molaire du produit i
 α_i : nombre d'atomes de carbone contenus dans i

I.3.3. Sélectivité et rendement :

La sélectivité d'un produit est exprimée par :

$$S_i = \frac{\alpha_i \cdot F_i}{4(F_{iBu}^0 - F_{iBu})}$$

Le rendement en un produit peut être calculé par l'expression :

$$Y_i = \frac{F_i}{\sum F_i}$$

1.3.4. Expression des résultats :

L'erreur globale sur les résultats d'un test catalytique est très difficile à estimer de façon précise. Elle dépend de l'appareillage (débitmètres, pompes, four, chromatographe, intégrateur), mais aussi des erreurs expérimentales (volume réel de catalyseur, étalonnage du chromatographe). Compte tenu de tous ces paramètres, on peut estimer qu'un test est reproductible à 10 % près sur les conversions, rendements et sélectivités. La validité des résultats obtenus avec le dernier test catalytique B a cependant été prouvée par comparaison à deux instants différents des performances d'un même catalyseur.

Néanmoins, comme l'oxygène est prélevé et analysé aussi bien à l'entrée qu'à la sortie du réacteur, ceci nous permet de calculer la conversion de l'oxygène qui donne une information plus précise de l'état d'avancement de la réaction puisque c'est l'oxygène qui est le réactif minoritaire. Afin de contrôler la validité des mesures, nous calculerons un bilan oxygène en nous basant sur les équations stœchiométriques qui sont reportées ci-dessous :

$$\text{Bilan oxygène} = \frac{4F_{AMA} + 3F_{MACO} + 15/4 F_{AAcry} + 11/4 F_{ACO} + 5/2 F_{AA} + 9/4 F_{CO} + 13/4 F_{CO_2} + 2F_{O_2 \text{ sortie}}}{2F_{O_2^0}}$$

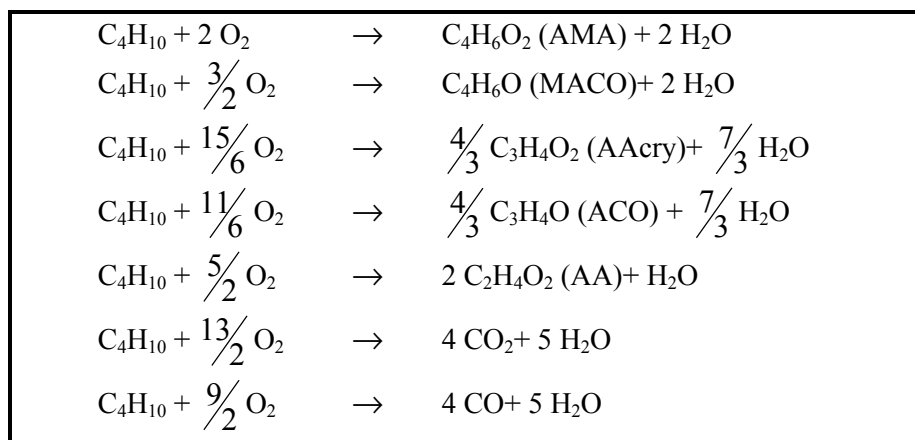


Fig. V.5 : Equations stœchiométriques des réactions d'oxydation possibles à partir de l'isobutane utilisées pour la calcul du bilan oxygène

Le bilan carbone, quant à lui, est calculé, en multipliant chaque nombre de moles par le nombre d'atomes de carbone de la molécule indépendamment des réactions réelles par :

$$\text{Bilan carbone} = \frac{4(F_{iBu \text{ sortie}} + F_{MACO} + F_{AMA}) + 3(F_{ACO} + F_{AAcry}) + 2F_{AA} + F_{CO_2} + F_{CO}}{4F_{iBu^0}}$$

II. RESULTATS DU TEST B :

Le prétraitement, durant ce test catalytique, consiste à traiter thermiquement le catalyseur dilué dans du carbure de silicium durant une nuit à 300°C sous mélange He/O₂ ou sous isobutane exclusivement dans le cas du solide (H₇/Cs₃H₍₁₎). Le test catalytique, quant à lui, est réalisé à 340°C avec un temps de contact de 4 secondes.

Le mélange réactionnel est composé de 13% O₂/26% iBu/49% He/12% H₂O. Cinq catalyseurs ont pu être testés, et leurs caractéristiques texturales ainsi que leurs performances catalytiques sont reportées dans le tableau suivant :

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (mm ³ /g)	Pourcentage d>100Å* (%)	Sélectivités (%)		Conversion iBu (%)	Rdt (%)
				AMA	MACO		
H ₄ /Cs ₃ H ₍₁₎	106.3	101.4	15.8	37.6	6.5	9.4	4.1
H ₄ /Cs ₃ H-D60	133.4	84.7	10.5	12.0	3.6	15.5	2.4
H ₇ /Cs ₃ H ₍₁₎	141.4	58.5	5.3	14.0	5.3	8.1	1.6
H ₄ /Cs ₃ H-Brij97	67.0	62.3	4.5	41.9	8.6	8.4	4.2
H ₄ (Py) _{7mol}	3.2	4.3	26.3	24.2	18.4	0.9	0.4

Tableau. V.1: Propriétés texturales des solides testés sur le réacteur (B)

II.1. RELATION TEXTURE – REACTIVITE :

Les propriétés texturales du catalyseur semblent avoir une influence directe sur ses performances catalytiques, et plus particulièrement sa surface spécifique, comme le montrent les courbes suivantes :

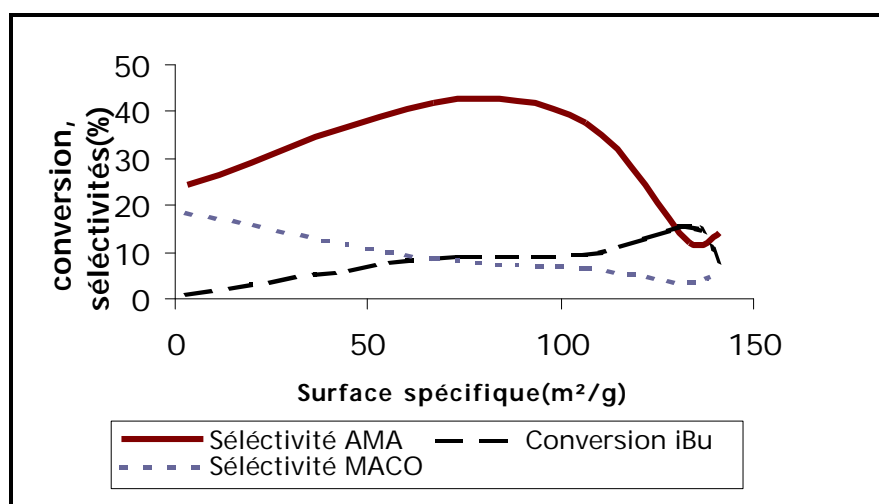


Fig. V.5 : Relation entre la surface spécifique des catalyseurs testés et leurs performances catalytiques

La conversion de l'isobutane semble ne dépendre que légèrement de la surface spécifique, et la sélectivité en acide méthacrylique est au maximum lorsque la surface spécifique du catalyseur est comprise entre 70 et 100 m²/g. Ceci est en accord avec un processus du type

Mars et Van Krevelen. Dans cette même zone, on réalise un compromis entre une sélectivité en Méthacroléine qui diminue avec la surface spécifique, et une conversion en isobutane, qui, elle, augmente légèrement avec la surface spécifique.

Il semble que la formation de méthacroléine est favorisée en présence de macropores alors que la transformation de la méthacroléine en acide méthacrylique est favorisée en présence mésopores.

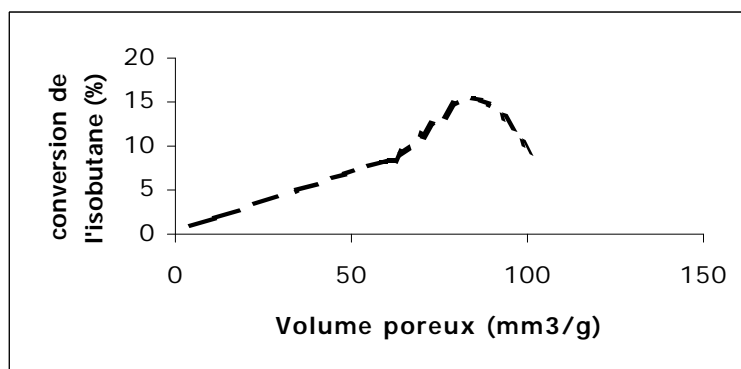


Fig. V.6 : Relation entre le volume poreux et la conversion de l'isobutane

Le volume poreux, quant à lui, semble influencer essentiellement la conversion de l'isobutane. En effet, celle-ci augmente lorsque le volume poreux augmente. C'est pourquoi il est intéressant d'obtenir des solides poreux. Mais comme on peut le constater, au delà d'une certaine valeur de volume poreux, la conversion de l'isobutane chute. Ceci pourrait être dû à la nature des pores qui contribuent à ce volume poreux. En particulier l'existence d'une microporosité importante, inefficace dans l'adsorption de l'isobutane serait un facteur particulièrement néfaste.

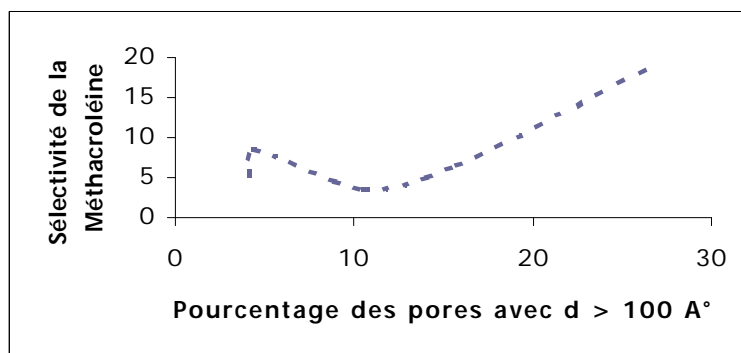


Fig. V.7 : Relation entre la fraction des pores dont le diamètre est supérieur à 100 Å° et la conversion de l'isobutane

En traçant les différentes sélectivités et conversion en fonction du pourcentage de pores dont le diamètre est supérieur à 100 Å°, on constate que ces grandeurs varient de manière aléatoire par rapport à cette variable. Seule la sélectivité en méthacroléine semble montrer une relation directe avec cette fraction. Ainsi, lorsqu'on augmente la mésoporosité du solide, on constate que la sélectivité en méthacroléine augmente. Ce lien reste encore non expliqué.

II.2. INTERPRETATION DES RESULTATS CATALYTIQUES :

II.2.1. Comparaison des catalyseurs acide oxydé/réduit supporté sur l'hétéropolysel de césium :

Comme l'indique la littérature, on attend des hétéropolycomposés partiellement réduits qu'ils soient plus performants en catalyse d'oxydation de l'isobutane en affichant une meilleure sélectivité. C'est la raison pour laquelle on compare les deux hétéropolyacides $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et $H_7PMo_{12}O_{40}$ déposés sur l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$.

a. activation sous He/O₂ du catalyseur réduit :

Les deux solides sont activés sous mélange He/O₂ durant une nuit à 300°C. Les résultats catalytiques suivants sont obtenus après 5 heures sous flux réactionnel.

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (mm ³ /g)	Pourcentage d>100Å• (%)	Sélectivités (%)		Conversion iBu (%)	Rdt (%)
				AMA	MACO		
H₄/Cs₃H₍₁₎	106.3	101.4	15.8	4.5	26.1	8.3	2.5
H₇/Cs₃H₍₁₎	141.4	58.5	5.3	4.9	23.3	7.3	2.1

Tableau. V.2: Résultats catalytiques des solides (**H₄/Cs₃H₍₁₎**) et (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) activés sous mélange He/O₂

Les valeurs obtenues pour ces deux tests ont une simple valeur comparative car, à ce moment, l'alimentation du réacteur ainsi que les facteurs de réponse s'y reliant n'étaient pas tout à fait contrôlés. Les valeurs obtenues permettent, néanmoins, de constater que les deux solides (**H₄/Cs₃H₍₁₎**) et (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) présentent un comportement très proche à la fois en conversion et en sélectivités. Ceci suggère que le solide $H_7PMo_{12}O_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ activé sous un mélange He/O₂ se comporte de la même manière que la catalyseur classique $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$.

On peut alors penser que, dans le cas du catalyseur partiellement réduit (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) le vanadium du support, ressort de la structure et est vraisemblablement remonté à la surface du catalyseurs, ce qui implique un comportement de la phase active très proche de celui où l'hétéropolyacide déposé contient lui-même du vanadium (**H₄/Cs₃H₍₁₎**).

b. activation sous isobutane du catalyseur réduit :

Dans ce cas, seul le solide (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) est activé sous isobutane (atmosphère réductrice)) afin d'empêcher la réoxydation durant cette phase d'activation. De la même manière, les résultats catalytiques affichés sont obtenus après 5 heures de réaction.

Réf.	S _{MACO} (%)	S _{AMA} (%)	X _{ibu} (%)	R (%)
H₄/Cs₃H₍₁₎	6.5	37.6	9.4	4.1
H₇/Cs₃H₍₁₎	5.3	14.0	8.1	1.6

Tableau. V.3: Résultats catalytiques des solides (**H₄/Cs₃H₍₁₎**) et (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) activés sous mélange He/O₂ et sous isobutane, respectivement

Le test du solide (**H₄/Cs₃H₍₁₎**) nous permet de retrouver les résultats catalytiques intéressants du catalyseur supporté, considéré comme catalyseur référence. Le solide réduit (**H₇/Cs₃H₍₁₎**) quant à lui présente un comportement catalytique différent de celui de (**H₄/Cs₃H₍₁₎**).

En effet, même si la conversion et la sélectivité en méthacroléine varient dans le même intervalle, la sélectivité en acide méthacrylique est bien plus faible. Celle-ci évolue néanmoins très rapidement. On a constaté, en effet, que partant d'une valeur très faible (environ 4%), la sélectivité en acide méthacrylique triple dans un intervalle de trois heures seulement, probablement due à une remontée du V⁵⁺ du support en surface.

En effet, sous atmosphère réductrice, le polyanion réduit protège en partie le support de toute évolution structurale. En revanche, sous flux réactionnel prolongé et en présence de dioxygène dans la phase gaz, on retrouve un comportement structural voisin du composé traité préalablement sous O₂.

II.2.2. Catalyseur supporté sur un hétéropolysel de césium synthétisé en présence de structurants mésoporeux :

Réf.	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (mm ³ /g)	Pourcentage d>100Å [•] (%)	S _{MACO} (%)	S _{AMA} (%)	X _{ibu} (%)	R (%)
H ₄ /Cs ₃ H-D60	133.4	84.7	10.5	3.6	12.0	15.5	2.4
H ₄ /Cs ₃ H-Brij97	67.0	62.3	4.5	8.6	41.9	8.4	4.2

Tableau. V.4: Résultats catalytiques des solides (H₄/Cs₃H-D60) et (H₄/Cs₃H-Brij97) activés sous mélange He/O₂

Le comportement du solide (H₄/Cs₃H-D60) ne permet pas de tirer de conclusions précises. En effet, les bilans matières donnaient des valeurs non satisfaisantes. On peut du moins signaler que ce catalyseur conduit préférentiellement aux produits d'oxydation totale : CO_x. Mais il ne faut pas négliger l'éventuelle contribution du super absorbant, car cette matière organique est dégradée sous les conditions réactionnelles et conduirait alors à la production de CO₂ qui viendrait perturber les bilans matière.

On obtient avec le dernier solide (H₄/Cs₃H-Brij97) un résultat catalytique intéressant. On arrive en effet à augmenter la sélectivité en acide méthacrylique et à quitter la droite d'isoconversion, même si le rendement est sensiblement proche de celui obtenu avec le catalyseur de référence H₄PMo₁₁VO₄₀ / Cs₃HPMo₁₁VO₄₀. Ces résultats semblent confirmer la nécessité d'une faible surface pour l'obtention d'une sélectivité élevée.

II.2.3. Comportement de l'hétéropolysel de pyridinium :

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (mm ³ /g)	Pourcentage d>100Å [•] (%)	Sélectivités (%)		Conversion iBu (%)	Rdt (%)
				AMA	MACO		
H ₄ (Py) _{7mol}	3.2	4.3	26.3	24.2	18.4	0.9	0.9

Tableau. V.5: Résultats catalytiques du solide (H₄(Py)_{7mol}) activé sous mélange He/O₂

Le solide (H₄(Py)_{7mol}), sel de pyridinium massique, n'est pas très prometteur. Il présente une activité catalytique très faible qui ne s'améliore pas dans le temps, due à la très faible surface spécifique de ce catalyseur et à l'absence de porosité.

Conclusions :

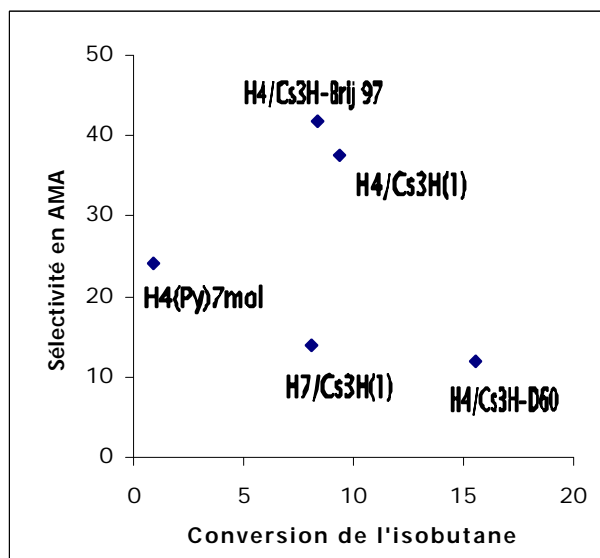


Fig. V.8 : Courbe conversion-sélectivité des catalyseurs testés

Parmi les solides testés, seuls deux catalyseurs se distinguent : il s'agit de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supporté sur l'hétéropolysel de césium $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$, synthétisé en présence, ou pas, de tensioactif. On enregistre, en effet, avec ces deux solides ($H_4/Cs_3H(1)$) et ($H_4/Cs_3H-Brij97$), une conversion élevée en acide méthacrylique de l'ordre de 40% tout en ayant une sélectivité de l'ordre de 9%, ce qui nous conduit à un rendement global de l'ordre de 4%.

Pour améliorer ses performances catalytiques en oxydation de l'isobutane, un solide doit présenter une surface spécifique moyenne (de l'ordre de 70 –100 m²/g), et un volume poreux assez important auquel les mésopores, voire les macropores, contribuent majoritairement.

III. RESULTATS DU TEST CATALYTIQUE (A) :

III.1. VALIDATION DU TEST CATALYTIQUE :

III.1.1. Vérification de l'accord entre l'analyse chromatographique et le dosage chimique de l'acidité :

Comme nous l'avons mentionné auparavant, le calcul des conversions, des sélectivités et des bilans de matière se fait en utilisant les mesures données par les analyses chromatographiques.

On procède à un dosage chimique de l'acidité totale dans le but de valider les analyses chromatographiques et de vérifier la cohérence des résultats.

Afin de vérifier l'accord entre la méthode de titrage de l'acidité totale et la méthode chromatographique, on prépare une solution étalon contenant une quantité précise et connue des différents composés, et notamment des acides méthacrylique, acrylique, acétique et isobutyrique. Une partie de cette solution est injectée dans le chromatographe, et une autre partie est titrée par la soude 0,1N.

Les deux méthodes d'analyse ne présentent alors qu'un écart de 1,4% seulement, ce qui indique clairement la parfaite concordance entre la méthode de titrage chimique, et l'analyse chromatographique des condensables.

III.1.2. Vérification de la reproductibilité du test catalytique :

Ce test de validation du réacteur catalytique (A) est effectué sur un catalyseur industriel (WO 01/47857A1) initialement conçu pour l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique. Ce catalyseur contient les éléments suivants : $K_{1,5}Cu_{0,3}Py_4P_{1,2}Mo_{11}V$.

<i>T</i> (°C)	<i>Conv iBu</i>	<i>S_{MACO}</i>	<i>S_{AMA}</i>	<i>S_{AA}</i>	<i>S_{CO}</i>	<i>S_{CO2}</i>	<i>Conv O₂</i>	<i>Bilan carbone</i>	<i>Bilan oxygène</i>
320	5	16	42	12	12	16	27	101	100
340	8	7	18	16	24	31	57	99	97
340	8	8	18	17	24	30	55	99	97
380	15	7	24	18	21	24	95	104	100

Tableau. V.6: Test de reproductibilité du test catalytique (A)

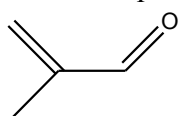
Ce solide a, en effet, été testé à la même température (340 °C) en début et en fin de campagne de tests catalytiques sur le réacteur à lit fixe, afin de vérifier la reproductibilité de celui-ci. D'ailleurs, en comparant les résultats de ces deux tests effectués dans les mêmes conditions réactionnelles à plusieurs semaines d'intervalle, on peut conclure à une très bonne reproductibilité du test catalytique, et on considère alors que les résultats qui sont obtenus en utilisant ce réacteur sont parfaitement exploitables et fiables, dans la limite des incertitudes dues aux mesures et aux analyses. Ceci est confirmé par le fait que les bilans carbone et oxygène soient satisfaisants.

Ce solide de référence, initialement conçu pour jouer le rôle de catalyseur pour la transformation de la méthacroléine en acide méthacrylique, présente une meilleure activité catalytique à 380°C. En effet, cette augmentation de température de réaction rend le solide plus sélectif en AMA tout en augmentant la conversion de l'isobutane. La conversion de l'oxygène, est totale à cette température, et il est donc impossible de convertir plus d'hydrocarbure.

III.2. ANALYSE COMPLETE DES EFFLUENTS CONDENSABLES EN SORTIE DE REACTEUR :

III.2.1. Analyse chromatographique :

La colonne chromatographique utilisée dans le réacteur catalytique (A) nous permet de séparer et de quantifier un certain nombre de produits groupés dans le tableau suivant, en plus des produits classiquement pris en compte durant l'étude de l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique (cf. annexe 4).



<i>Constituant</i>	<i>Formule</i>	<i>Constituant</i>	<i>Formule</i>
Méthacroléine		Acide Acrylique	
Acide Méthacrylique		Acide isobutyrique	
Acide Acétique		Acide propionique	

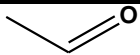
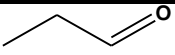
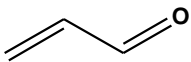

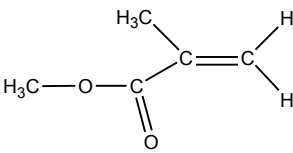
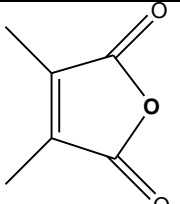
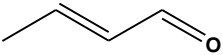
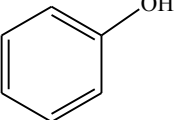
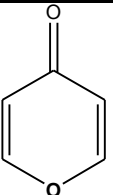
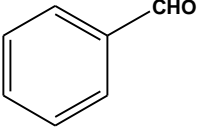
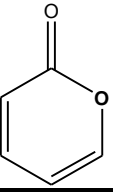
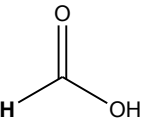
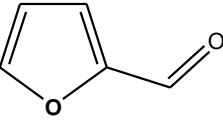
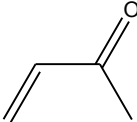
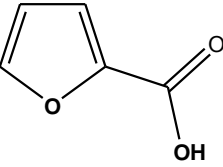
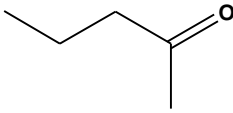
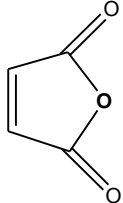
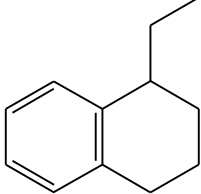
Acétaldéhyde		Propanaldéhyde	
Acroléine		Acétone	

Tableau. V.7: Liste des produits détectés par methode chromatographique(cf. annexe 4)

III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse :

Une analyse par spectrométrie de masse a été effectuée sur un échantillon condensable prélevé à la sortie du réacteur lors du test du catalyseur industriel. Nous avons identifié, en plus des produits précédemment cités, un très grand nombre de sous-produits très minoritaires (cf. annexe4).

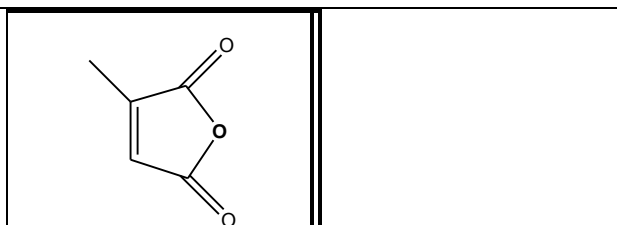


Tableau. V.8: Liste des produits détectés par spectrométrie de masse (cf. annexe 4)

III.2.3. Analyse par RMN ^1H et ^{13}C :

Cette technique a permis de vérifier l'identification des produits détectés par chromatographie phase gaz, ainsi qu'un certain nombre de produits minoritaires. On a également procédé, durant ces analyses, à la quantification plus particulière de trois produits : l'acide maléique, l'hydrate de formol et l'acide formique (cf. annexe 4).

III.3. MECANISME REACTIONNEL POUR L'OXYDATION DE L'ISOBUTANE :

III.3.1. Intérêt de l'étude mécanistique de l'oxydation de l'isobutane :

L'examen de la réaction d'oxydation de l'isobutane permet de prévoir des réactions compétitives, car il est plus difficile de réagir sélectivement sur les liaisons C-H et C-C.

On retrouve, en effet, dans le mélange réactionnel à la sortie du réacteur de nombreux sous-produits, qui non seulement rendent l'obtention de l'acide méthacrylique moins sélective, mais qui, en plus, peuvent être nuisibles à la pureté des produits finaux. C'est le cas de l'anhydride maléique et d'autres réticulants potentiels qui ne doivent en aucun cas dépasser 2 ppm pour le méthacrylate de méthyle.

En comparant le comportement des différents catalyseurs que l'on a pu tester, comme nous allons le voir par la suite, on constate que l'on obtient, pour chaque solide, des distributions différentes de produits, ce qui implique des cinétiques réactionnelles différentes. Ainsi, le processus global semble être affecté par les choix texturaux faits pour le catalyseur.

On comprend donc tout l'intérêt de comprendre le mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique. En effet, on pourrait peut être inhiber au maximum les réactions nuisibles afin de favoriser la formation de l'acide méthacrylique et de la méthacroléine afin d'en augmenter plus efficacement la sélectivité.

III.3.2. Mécanisme réactionnel possible :

En se basant sur l'examen détaillé des produits obtenus durant l'oxydation de l'isobutane, on peut identifier un certain nombre de chemins réactionnels pouvant expliquer leur obtention. Le point commun entre tous ces schémas réactionnels est qu'ils ont comme point de départ l'isobutène. Ainsi, on peut dire que la première étape d'activation est la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène.

Deux chemins réactionnels importants peuvent alors intervenir de manière compétitive : l'oxydation de l'isobutène et son isomérisation. Le premier est à l'origine de la Méthacroléine et de l'Acide Méthacrylique, et le deuxième explique l'apparition du troisième

produit majoritaire, l'acide acétique. Il est important de signaler que d'autres chemins réactionnels peuvent être proposés, tels qu'une possible isomérisation de l'isobutane, mais ceci est sûrement moins probable, tenant compte des données thermodynamiques, que l'isomérisation de l'isobutène.

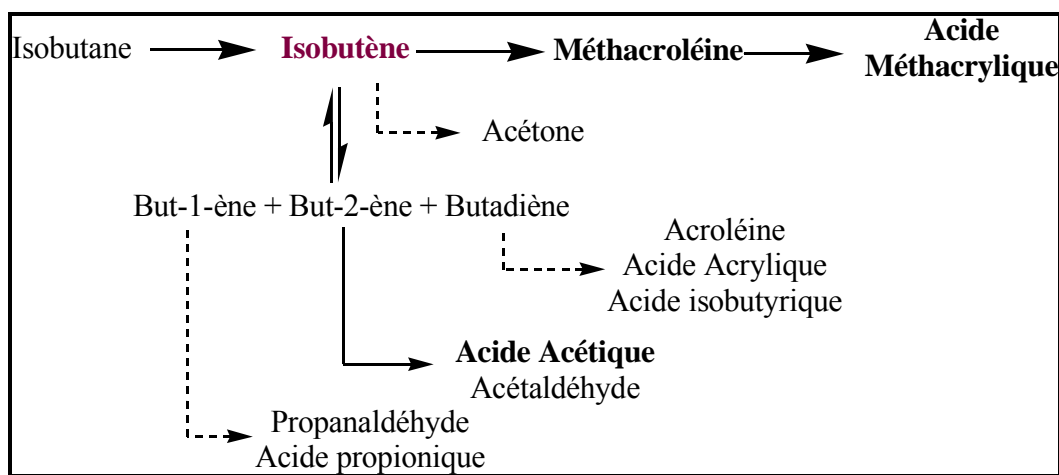
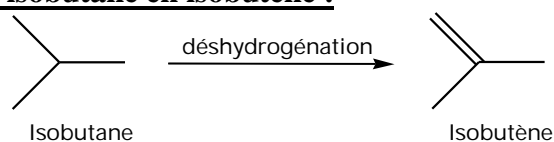


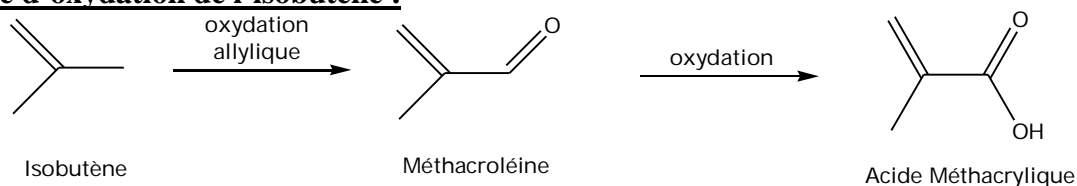
Fig. V.9 : Mécanisme réactionnel possible de l'oxydation de l'isobutane

Les autres produits secondaires minoritaires trouvent leur origine également dans l'évolution de l'isobutène, soit directement, soit à partir des produits de l'isomérisation. Les principales de ces réactions sont détaillées ci-dessous :

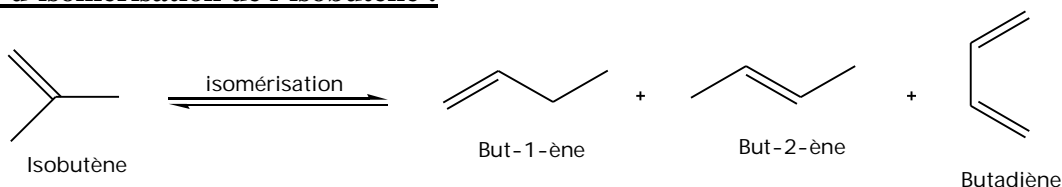
a. Déshydrogénation de l'isobutane en isobutène :



b. Voie d'oxydation de l'isobutène :

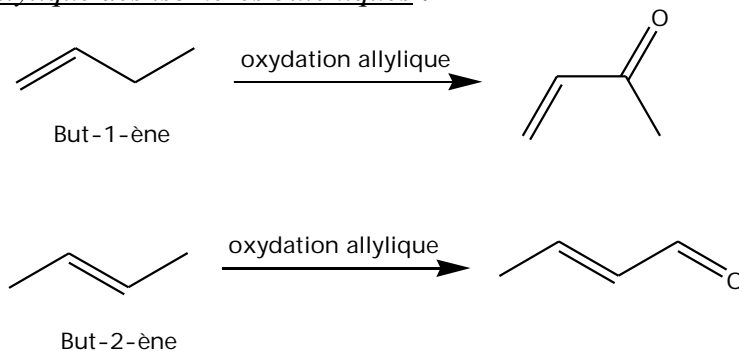


c. Voie d'isomérisation de l'isobutène :

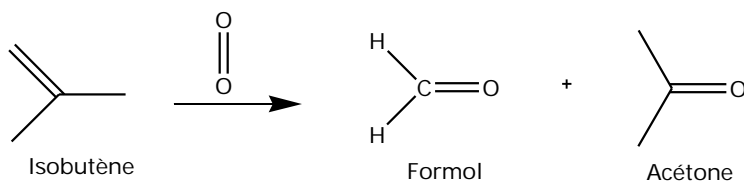


d. Voies secondaires :

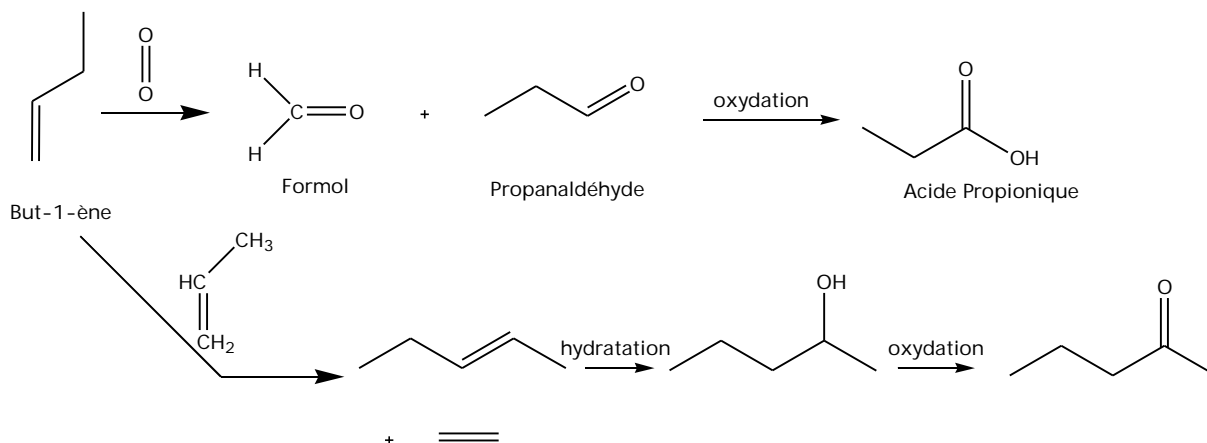
- oxydation allylique des isomères buténiques :



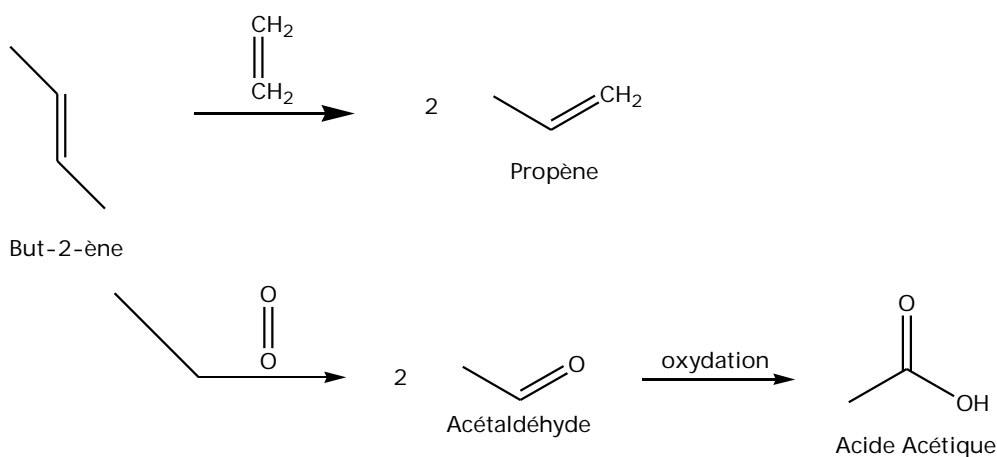
▪ métathèse de l'isobutène :



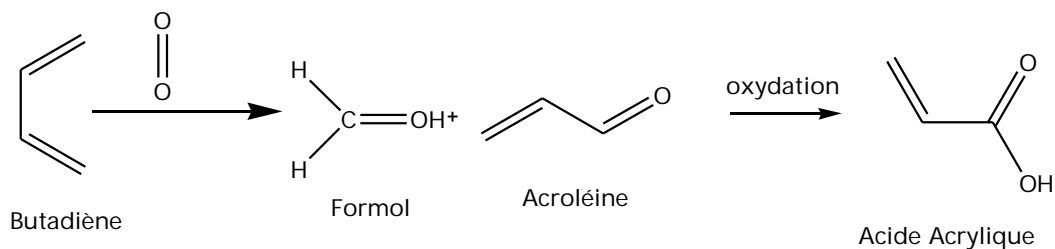
▪ métathèses du but-1-ène :



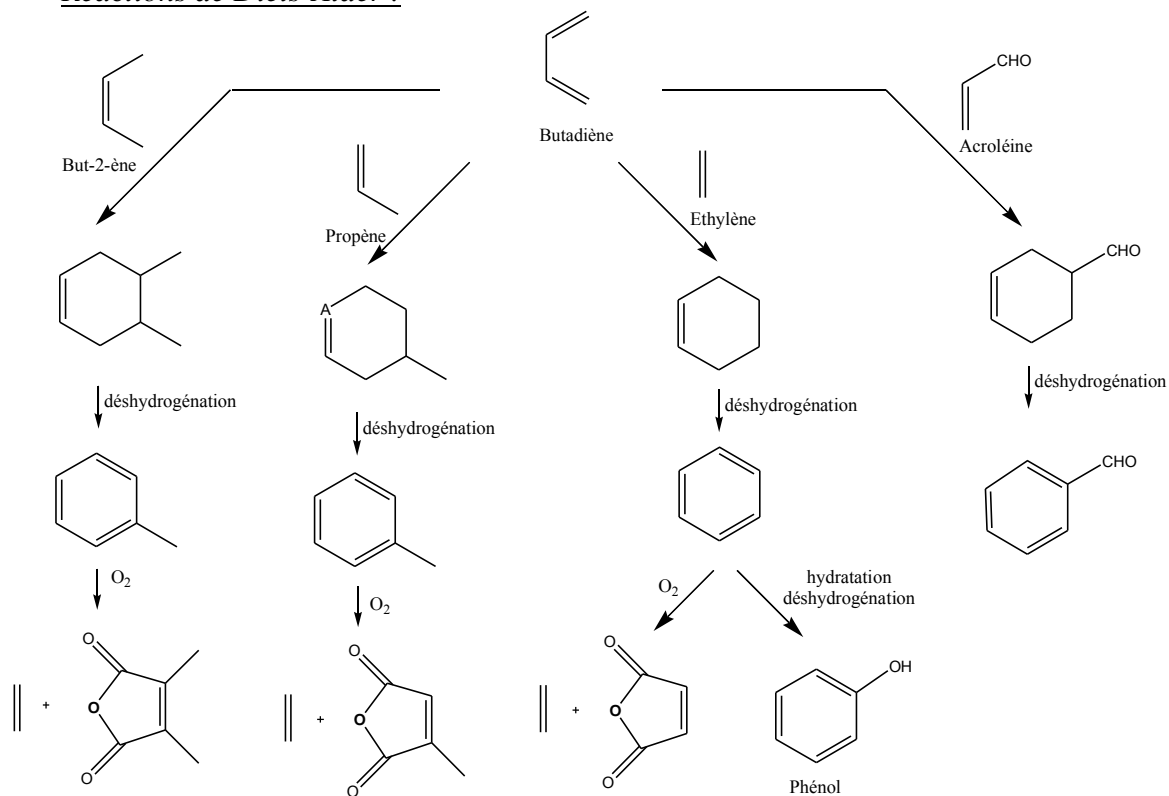
▪ métathèses du but-2-ène :



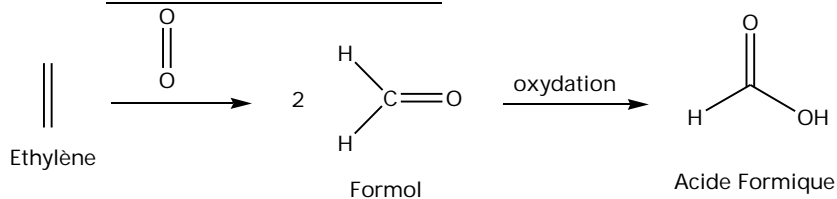
▪ métathèse du butadiène :



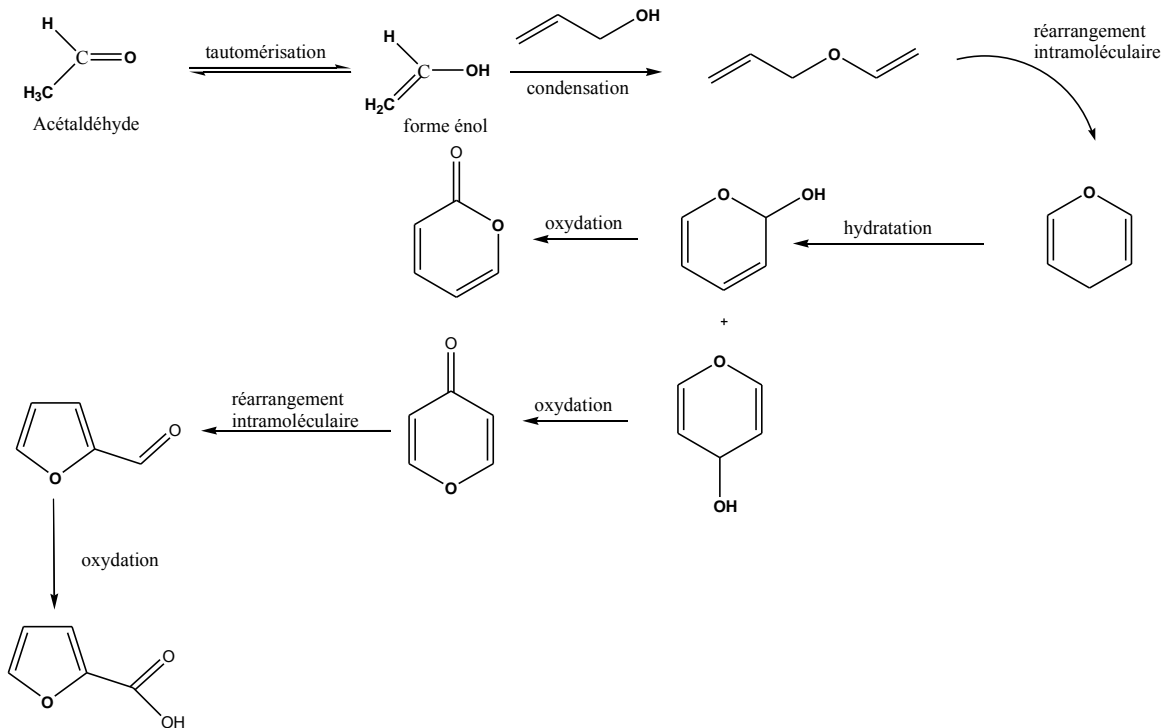
■ Réactions de Diels-Alder :



■ Autres voies secondaires :



et,



III.2. INFLUENCE DE LA PHASE SUPPORTEE :

III.2.1. hétéropolyacide ou hétéropolysel d'ammonium :

Catalyseur	$H_4/Cs_3H_{(2)}$	$(NH_4)_3H/Cs_3H_{(1)}$	$(NH_4)_3H_4/Cs_3H_{(1)}$
Surface Spécifique	82.9		
Volume Poreux	91.2		
Pourcentage $d > 100 \text{Å}$	15.4		
Sélectivité des produits principaux :			
Méthacroléine	3.6	4.0	6.2
Acide Méthacrylique	25.2	22.0	21.4
Acide Acétique	14.5	14.8	15.0
CO	23.7	23.2	22.5
CO ₂	27.8	30.0	31.7
Sélectivité des produits secondaires :			
Acétaldéhyde	0.3	0.3	0.1
Acroléine	0.3	0.4	0.2
Acide Acrylique	2.2	2.4	1.6
Acide isobutyrique	0.0	0.3	0.0
Acide propionique	0.1	0.1	0.0
Propanaldéhyde	0.0	0.0	0.0
Acétone	1.1	1.6	0.4
Isobutène	1.2	0.8	0.9
Conversion Isobutane	13.5	13.5	10.2
Conversion O ₂	91.5	93.6	72.1
Rendement	3.9	3.5	2.8

Résultats catalytiques du test des trois solides ($H_4/Cs_3H_{(2)}$), $(NH_4)_3H/Cs_3H_{(1)}$ et $(NH_4)_3H_4/Cs_3H_{(1)}$ à 340°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

La phase active montrant la meilleure performance catalytique reste l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, mais les différences restent peu significatives. En effet, la distribution des produits de la réaction est sensiblement identique pour les 3 catalyseurs considérés. Néanmoins, le solide où la phase déposée est partiellement réduite ($(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40}$) présente une différence dans le comportement catalytique : la conversion de l'oxygène n'est plus totale ce qui indique un plus grand potentiel pour ce solide que l'on pourra, en modifiant les conditions de réactions, optimiser du point de vue des performances catalytiques.

III.2.2. Sels de pyridinium :

Catalyseur	$H_4(Py)_{14mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$	$H_4(Py)_{7mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$	$H_4(Py)_{3,5mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$
Sélectivité des produits principaux :			
Méthacroléine	4.5	4.1	3.9
Acide Méthacrylique	21.2	23.7	25.6
Acide Acétique	19.4	14.9	15.1
CO	27.1	23.9	23.4
CO ₂	23.1	28.2	27.2
Sélectivité des produits secondaires :			
Acétaldéhyde	0.2	0.3	0.3
Acroléine	0.6	0.5	0.4
Acide Acrylique	2.2	2.3	2.1
Acide isobutyrique	0.0	0.0	0.0
Acide propionique	0.0	0.0	0.1
Propanaldéhyde	0.0	0.0	0.0
Acétone	0.4	1.0	1.0
Isobutène	1.2	1.1	1.0
Conversion Isobutane	12.7	13.7	13.3
Conversion O₂	83.9	93.7	89.9
Rendement	3.3	3.8	3.9

Résultats catalytiques du test des trois solides ($H_4(Py)_{14mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$), ($H_4(Py)_{7mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$) et ($H_4(Py)_{3,5mol(TT)}/Cs_3H_{(1)}$) à 340°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 2 heures à 420°C

Les trois catalyseurs testés montrent un comportement catalytique identique, ce qui est tout à fait logique partant du fait que ces trois solides présentent des caractéristiques très voisines. Il n'y a donc pas d'influence de la quantité de pyridine (nombre de moles équivalents de pyridine par rapport au phosphore) à ajouter à l'hétéropolyacide avant de le déposer sur l'hétéropolysel de césium sur les caractéristiques des solides, et par conséquent sur les performances catalytiques. Il est donc préférable d'utiliser la plus petite quantité de pyridine durant la synthèse (3,5 mol. eq.), si les performances catalytiques sont de toute façon équivalentes, au final, à celles obtenues en utilisant 2 fois ou 4 fois cette quantité. En effet, le traitement thermique conduit, probablement, à l'élimination d'une partie de la pyridine contenue dans la phase supportée, et seule une partie reste dans la structure. Cette partie restante est probablement la même, quelle que soit la quantité de pyridine utilisée durant la synthèse, entre 3,5 et 14 mol. eq.

Le fait de disperser le sel de pyridinium calciné sur l'hétéropolysel de césium Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ améliore les performances catalytiques. On peut penser alors que les atomes de vanadium du support participent à la phase active, ce qui conduit à une activité catalytique supérieure à celle enregistrée lorsque le sel de pyridinium massique est testé. On reste néanmoins loin des 7.8% de rendement en acide méthacrylique que Ueda annonce dans ses travaux sur les sels de pyridinium en oxydation des alcanes légers.

III.2.3. Le tensioactif : à utiliser dans le support ou dans la phase active :

Catalyseur	H ₄ /Cs ₃ H-C ₁₅ (TT)	H ₄ -C ₁₅ (TT)/Cs ₃ H ₍₁₎
Surface Spécifique	15.8	123.0
Volume Poreux	20.4	146.3
Pourcentage d>100Å°	27.8	22.6
Sélectivité des produits principaux :		
Méthacroléine	13.4	5.1
Acide Méthacrylique	27.7	7.5
Acide Acétique	14.9	14.9
CO	17.8	26.3
CO ₂	20.9	31.7
Sélectivité des produits secondaires :		
Acétaldéhyde	0.4	0.7
Acroléine	0.7	0.6
Acide Acrylique	2.1	2.1
Acide isobutyrique	0.0	0.8
Acide propionique	0.0	0.3
Propanaldéhyde	0.0	0.2
Acétone	0.7	6.6
Isobutène	1.5	3.2
Conversion Isobutane	6.4	11.2
Conversion O ₂	37.5	77.1
Rendement	2.6	1.4

Résultats catalytiques du test des deux solides (H₄/Cs₃H-C₁₅(TT)) et (H₄-C₁₅(TT)/Cs₃H₍₁₎) à 400°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

Les valeurs de conversions et de sélectivités obtenues avec ces deux solides sont très faibles, compte tenu du fait que la réaction est réalisée à 400°C. Lorsque le tensioactif cationique cétyltriméthylammonium est utilisé comme contre ion de l'hétéropolyanion de Keggin, et que ce solide est déposé après calcination, à 350°C sous air, sur l'hétéropolysel de césium, on n'enregistre pas une grande activité catalytique dans la synthèse de l'acide méthacrylique et de la méthacroléine.

On peut alors penser que la phase active est détruite après un tel traitement thermique, ne laissant alors que du vanadium, sorti de la structure, sous forme libre, probablement sous forme d'oxyde vanadique V₂O₅, qui est oxydant. On favorise ainsi l'oxydation au détriment de l'oxydeshydrogénation. Ceci explique que l'isobutane soit alors principalement dégradé en acétone et en CO_x.

Lorsque le tensioactif est utilisé dans la synthèse du support Cs₃HPMo₁₁VO₄₀, l'activité catalytique est meilleure. Mais ces valeurs restent très faibles compte tenu des conditions de test. On suppose donc que l'élimination du tensioactif par calcination s'accompagne, non seulement d'une destruction de la porosité artificielle créée par ce dernier mais également par la destruction de la structure de Keggin, et de la phase active dans l'oxydeshydrogénation de l'isobutane.

III.3. INFLUENCE DU SUPPORT :
III.3.1. effet de l'introduction de tensioactif dans le support :

Catalyseur	H ₄ /Cs ₃ H-Brij92 _(TT)	H ₄ /Cs ₃ H-Brij96 _(TT)	H ₄ /Cs ₃ H-Brij97 _(TT)	H ₄ /Cs ₃ H-Brij98-99 _(TT)
Surface Spécifique	7.8	8.8	5.6	5.6
Volume Poreux	16.8	22.9	14.4	11.5
Pourcentage d>100Å°	19.4	19.6	23.5	20.3
Sélectivité des produits principaux :				
Méthacroléine	24.4	22.1	24.9	33.9
Acide Méthacrylique	25.1	29.6	27.5	32.9
Acide Acétique	9.0	11.1	13.6	11.0
CO	14.1	14.9	13.2	8.2
CO ₂	24.8	19.3	16.6	10.3
Sélectivité des produits secondaires :				
Acétaldéhyde	0.5	0.4	0.5	0.5
Acroléine	0.5	0.5	0.6	0.5
Acide Acrylique	1.1	1.4	2.3	1.7
Acide isobutyrique	0.0	0.0	0.0	0.0
Acide propionique	0.0	0.0	0.0	0.0
Propanaldéhyde	0.0	0.0	0.0	0.0
Acétone	0.6	0.7	0.8	0.9
Isobutène	0.0	0.0	0.0	0.0
Conversion Isobutane	1.3	3.4	2.8	2.4
Conversion O ₂	7.7	19.1	14.6	10.6
Rendement	0.6	1.8	1.5	1.6

Résultats catalytiques du test des quatre solides (H₄/Cs₃H-Brij92_(TT)), (H₄/Cs₃H-Brij96_(TT)), (H₄/Cs₃H-Brij97_(TT)) et (H₄/Cs₃H-Brij98-99_(TT)) à 340°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

Catalyseur	H ₄ /Cs ₃ H-Brij96 _(TT)	H ₄ /Cs ₃ H-Brij97 _(TT)	H ₄ /Cs ₃ H-Brij98-99 _(TT)
Surface Spécifique	8.8	5.6	5.6
Volume Poreux	22.9	14.4	11.5
Pourcentage d>100Å°	19.6	23.5	20.3
Sélectivité des produits principaux :			
Méthacroléine	8.6	9.5	11.3
Acide Méthacrylique	19.1	14.9	19.1
Acide Acétique	19.9	14.9	14.8
CO	20.8	25.9	23.5
CO ₂	24.1	28.4	24.3
Sélectivité des produits secondaires :			
Acétaldéhyde	0.6	0.7	0.6
Acroléine	1.1	1.3	1.4
Acide Acrylique	3.7	2.9	2.8
Acide isobutyrique	0.0	0.0	0.0
Acide propionique	0.0	0.0	0.0
Propanaldéhyde	0.0	0.0	0.0
Acétone	1.1	1.0	0.9
Isobutène	1.1	1.2	1.4
Conversion Isobutane	16.0	11.2	9.7
Conversion O ₂	102.4	77.1	62.9
Rendement	4.4	2.7	2.9

Résultats catalytiques du test des trois solides (H₄/Cs₃H-Brij96_(TT)), (H₄/Cs₃H-Brij97_(TT)) et (H₄/Cs₃H-Brij98-99_(TT)) à 400°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

La modification de la nature du tensioactif introduit durant la synthèse du support, n'entraîne pas une grande modification des propriétés texturales du catalyseur final et, par conséquent, des performances catalytiques des solides considérés à 400°C et encore moins à 340°C. On note, en tout cas, que ces performances sont médiocres lorsqu'on les compare à celles obtenues sur un catalyseur supporté classique. En effet, on peut penser que l'effet supposé bénéfique de l'introduction d'un tensioactif est complètement perdu lorsqu'on calcine le support, avant d'y déposer la phase active. Une méthode de calcination plus douce, et qui conserverait la nature de la phase active, ainsi que la mésoporosité artificielle développée dans le support devrait être mise au point.

III.3. Influence de la propreté du support :

Catalyseur	H ₄ / Cs ₃ H _{non lavé(1)}	H ₄ /Cs ₃ H ₍₂₎
Surface Spécifique	103.2	82.9
Volume Poreux	99.5	91.2
Pourcentage d>100A°	10.5	15.4
Sélectivité des produits principaux :		
Méthacroléine	4.0	3.6
Acide Méthacrylique	21.8	25.2
Acide Acétique	14.2	14.5
CO	22.5	23.7
CO ₂	31.3	27.8
Sélectivité des produits secondaires :		
Acétaldéhyde	0.4	0.3
Acroléine	0.4	0.3
Acide Acrylique	1.9	2.2
Acide isobutyrique	0.0	0.0
Acide propionique	0.1	0.1
Propanaldéhyde	0.0	0.0
Acétone	2.0	1.1
Isobutène	1.3	1.2
Conversion Isobutane	13.0	13.5
Conversion O ₂	90.8	91.5
Rendement	3.4	3.9

Résultats catalytiques du test des deux solides (H₄/ Cs₃H_{non lavé(1)}) et (H₄/Cs₃H₍₂₎) à 340°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

Les deux catalyseurs (H₄/Cs₃H₍₂₎) et (H₄/ Cs₃H_{non lavé(1)}) issus du dépôt de l'hétéropolyacide H₄PMo₁₁VO₄₀ sur un sel de césium Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ ne montrent pas un comportement catalytique sensiblement différent, selon que l'on ait éliminé ou pas les impuretés de l'hétéropolysel de césium. L'élimination des impuretés durant la synthèse du support n'a pas d'effet assez important sur la texture de ce dernier pour en modifier sensiblement l'activité catalytique. On peut penser que l'excès de césium contenu dans l'hétéropolysel (Cs₃H_{non lavé(1)}), conduit à une recristallisation de Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ lors de la mise en solution et du dépôt d'hétéropolyacide H₄PMo₁₁VO₄₀. Ainsi, même si les supports présentaient des textures initialement différentes, les solides supportés présentent des propriétés texturales très proches. De plus, dans les deux cas, la phase active étant l'hétéropolyacide H₄PMo₁₁VO₄₀, on comprend alors que les performances catalytiques de ces deux solides soient identiques.

III.4. Influence de l'état de réduction du support :

Catalyseur	H ₄ /Cs ₃ H ₍₂₎	H ₄ /Cs ₃ H ₄
Surface Spécifique	82.9	46.1
Volume Poreux	91.2	43.4
Pourcentage d>100Å°	15.4	24.6
Sélectivité des produits principaux :		
Méthacroléine	3.6	9.7
Acide Méthacrylique	25.2	40.5
Acide Acétique	14.5	12.5
CO	23.7	13.6
CO ₂	27.8	19.4
Sélectivité des produits secondaires :		
Acétaldéhyde	0.3	0.3
Acroléine	0.3	0.6
Acide Acrylique	2.2	2.6
Acide isobutyrique	0.0	0.0
Acide propionique	0.1	0.0
Propanaldéhyde	0.0	0.0
Acétone	1.1	0.9
Isobutène	1.2	0.0
Conversion Isobutane	13.5	9.5
Conversion O ₂	91.5	50.7
Rendement	3.9	4.5

Résultats catalytiques du test des deux solides (H₄/Cs₃H₍₂₎) et (H₄/Cs₃H₄) à 340°C dans les conditions réactionnelles iBu/O₂/He/H₂O : 26/13/49/12, après un traitement thermique sous inerte pendant 5 heures à 350°C

Une amélioration plus importante est obtenue en supportant cette même phase active (H₄PMo₁₁VO₄₀) sur un hétéropolysel de césium réduit Cs₃H₄PMo₁₂O₄₀. Dans ce cas, la sélectivité en acide méthacrylique atteint la valeur de 40,5% et celle en méthacroléine 9,7%. L'état partiellement réduit agit essentiellement sur la voie d'oxydation de l'isobutène en la favorisant par rapport à la voie d'isomérisation. D'où l'importance évidente d'un état de réduction partielle probablement lié à la moindre acidité du catalyseur dans l'amélioration de l'activité catalytique des solides de type HPA.

Ce qui rend ce résultat encore plus attractif, est que la conversion de l'oxygène, à conditions opératoires identiques, est de 50 % seulement, alors qu'elle est totale pour le catalyseur supporté classique, ce qui confirme l'intérêt potentiel de ce catalyseur au cœur partiellement réduit.

Lorsque ce support, ne contenant pas de vanadium, est réduit, il n'y a pas d'échange de vanadium V^V actif provenant de l'acide déposé. L'hétéropolysel de césium joue bien alors le rôle de support. On peut donc en déduire que le support hétéropolyanionique ne devra pas contenir de vanadium.

CONCLUSION

La déshydrogénation de l'isobutane en isobutène semble être l'étape limitante du processus d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique. Deux chemins réactionnels importants peuvent alors intervenir de manière compétitive : l'oxydation de l'isobutène et son isomérisation. Le premier est à l'origine de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, et le deuxième explique l'apparition du troisième produit majoritaire, l'acide acétique.

Les autres produits secondaires minoritaires trouvent leur origine également dans l'évolution de l'isobutène, soit directement, soit à partir des produits de l'isomérisation.

Le catalyseur idéal devrait donc allier deux propriétés antagonistes : une bonne acidité pour activer l'isobutane, une faible acidité pour éviter l'isomérisation de l'isobutène formé. Si l'on privilégie la voie d'oxydation de l'isobutène pour favoriser la sélectivité au détriment de la conversion, alors un état partiellement réduit du catalyseur est à rechercher. Il n'en reste pas moins, que le confinement de l'isobutène dans une distribution mésoporeuse où l'acidité des sites actifs est limitée par la réduction en surface des particules primaires peut s'avérer favorable à la condition que le processus d'oxydation de l'isobutène formé soit une réaction de surface par l'oxygène moléculaire.

En dépit de l'échec de nos tentatives de maîtrise de la texture du catalyseur sous flux réactionnel, il semble bien que ce paramètre reste, avec l'état de réduction, un des paramètres essentiels de l'obtention de performances réactionnelles suffisantes.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail de thèse était l'étude de l'influence des propriétés texturales sur les performances catalytiques d'un catalyseur à base d'acide phosphovanadomolybdique déposé sur un sel de césium de ce même anion, dans la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique. La formulation du catalyseur semble maintenant optimisée, mais la courbe d'isorendement 10% semble une limite infranchissable, ce qui exclut toute utilisation de ce type de catalyseur au niveau industriel.

Toutefois, deux voies peu explorées permettraient d'espérer de meilleures performances. D'un côté, la maîtrise de la texture, et de l'autre, le contrôle de l'acidité via l'état de réduction du catalyseur. Nous avons donc tenté de préparer, avec plus ou moins de succès, différents solides de surface spécifique, distribution et volume poreux variés. Pour cela, l'hétéropolyacide étant, dans sa forme cristallisée, un solide aporeux et sans surface, nous sommes intervenus sur la texture du polyanion support. Pour ce faire, différentes approches ont été utilisées :

- contrôle des phénomènes de nucléation et de croissance en jouant sur la rapport de sursaturation.
- Contrôle de la taille des particules en jouant sur la tension superficielle des solutions de synthèse.

Les textures obtenues par ces différentes méthodes se sont révélées différentes, non pas tant en terme de surface spécifique qu'en terme de distribution poreuse et de volume poreux.

Nous avons également pu montrer l'existence de plusieurs niveaux texturaux. Un premier niveau résultant de l'agglomération de nanocristallites en sphérules, association assez stable en l'absence d'eau ou d'agents hydrophiles. Un second niveau résultant de l'agglomération des sphérules sous l'effet d'agents présents lors de la synthèse : cations en excès notamment ou d'agents tensioactifs. Cette association s'est révélée de faible énergie et facilement détruite, au moins pour les agents tensioactifs, par les effets de turbulence induits par la mesure de granulométrie laser. C'est ce second niveau d'association qu'il importe de contrôler car ils est en grande partie responsable de la mésoporosité.

Un lien, encore non expliqué, semble exister entre la mésoporosité et la sélectivité en l'un des produits pivots, la méthacroléine. En revanche, aucun des solides testés, à l'exception de l'un d'eux, n'a présenté de performances meilleures que le catalyseur de référence utilisé habituellement dans l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique. L'un des facteurs limitant en terme de rendement semble lié à l'acidité des solides utilisés. En effet, et à notre connaissance, pour la première fois, une analyse fine de tous les produits de réaction a pu être réalisée, montrant le rôle pivot de l'isobutène. La voie d'oxydation sélective de l'isobutane semble donc une voie directe isobutane, isobutène, méthacroléine, acide méthacrylique. Les sous-produits de réaction proviennent, quant à eux, de l'oxydation d'isomères de l'isobutène. Il est apparu ainsi des exigences contraires. D'une part, une bonne acidité de catalyseur permettant la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène, mais d'autre part une assez faible acidité pour éviter l'isomérisation.

Par ailleurs, la méthacroléine étant un produit aisément oxydable, la limitation du pouvoir oxydant du catalyseur semble être primordiale pour éviter la formation d'oxydes de carbone. Ceci peut être en partie obtenu à partir d'un hétéropolyanion réduit à 4 électrons, non comme phase active, mais comme support, évitant ainsi la ségrégation d'espèces vanadiques condensées de type polyvanadates, favorables à l'oxydation totale.

Il apparaît ainsi qu'une dynamique complexe de destruction-reconstruction de l'espèce active à partir du précurseur polyanioniques existe dans les conditions réactionnelles, fortement dépendante des profils de réactifs dans le réacteur. C'est en particulier le cas de la pression partielle en dioxygène, mais aussi de celle de l'eau. Cette dynamique impose alors les contraintes texturales qui peuvent alors être favorables (préservation d'une mésoporosité) ou défavorables (apparition d'une microporosité) au déroulement de la réaction.

Pour conclure, et bien qu'un catalyseur performant ne soit pas issu de ce travail, ce qui n'état à priori pas l'objectif premier, il apparaît que la formulation globale d'un solide efficace peut probablement être optimisée en tenant compte de tous ces effets. L'augmentation du pouvoir déshydrogénant pourrait être obtenue en utilisant un sel acide de nickel de l'espèce $H_4PMo_{11}VO_{40}$. La diminution d'acidité pourrait être obtenue à partir d'un sel de phosphomolybdate réduit utilisé comme support. L'apparition de mésoporosité pourrait être obtenue par contrôle de la croissance des cristallites initiaux. De ce point de vue, l'utilisation d'un sel de polyanion réduit, plus soluble que le sel du dérivé oxydé correspondant s'avère être un facteur favorable.

Une autre approche pourrait être la réalisation d'un matériau composite bi ou tri couche où la couche initiale assez fortement acide, de type niobotungstate par exemple, ou acide phosphotungstique, permettrait l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine, suivie éventuellement d'un troisième composant permettant l'oxydation finale de la méthacroléine. La mésoporosité permettant la circulation des réactifs et produits entre les couches devrait provenir de l'association de microparticules de chacune des phases actives. La tenue mécanique d'un tel solide hybride nécessiterait vraisemblablement l'utilisation d'un liant poreux, retenant ensemble les particules des trois phases.

REFERENCES

- [1] F. Pardos
« Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA). Aspects économiques », Techniques de L'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3350, 04/2002
- [2] C. Darcas
« Le PMMA », Paris : Nathan Communication, 1988, ISBN : 2864794264
- [3] J.P. Trotignon, J. Verdu, M. Piperaud
« Précis de matières plastiques : structures, propriétés, mise en oeuvre et normalisation » / Paris : AFNOR : Nathan, 1993, c198, ISBN : 2123553522
- [4] Jean Bost
Matières plastiques. 1 : chimie-applications / Paris : Technique et Documentation-Lavoisier, c1985. ISBN : 2852062879
- [5] M. Salkind, G. Lefebvre
Ind. Eng. Chem., 51 (1959), 1232
- [6] U.S. Patent Application 5 393 918 (1995) to Rohm and Haas Co.
- [7] G. Hecquet
La Chimica e l'Industria, 79, (1997), 905
- [8] U.S. Patent Application 5 166 119 (1992) to Mitsubishi Rayon Co. Ltd.
- [9] U.S. Patent Application 5 153 162 (1992) to Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Company Ltd.
- [10] B. Blumenberg
Chem. Eng. Science, 47, (1992), 2149
- [11] European Patent Application 0 554 660 A2 (1993) to BASF AG.
- [12] U.S. Patent Application 6 107 515 (2000) to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha.
- [13] U.S. Patent Application 5 892 102 (1999) to Mitsubishi Rayon Company Ltd.
- [14] European Patent Application 487 853 (1992) to Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.
- [15] U.S. Patent Application 5 312 966 (1994) to Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.
- [16] European Patent Application 0 941 984 A2 (1999) to Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.

- [17] PCT Int. Application WO 99/52628 (1999) to Imperial Chemical Industries
- [18] European Patent Application 0 279 477 A1 (1988) to Shell Internationale
- [19] B. W-L. Jang, J.J. Spivey, J.R. Zoeller
Symp. On Syngas Conversion to Fuels and Chemicals, Am. Chem. Soc. Div.
Petr. Chemistry, 217th National Meeting, Anaheim Ca., March 21-25, 1999
- [20] European Patent Application EP 0 733 034 B1 (1998) to Imperial Chemical Industries
- [21] European Patent Application 356 315 (1989) to NORSOLOR
- [22] European Patent Application 453 332 (1991) to Elf Atochem
- [23] C. Virely, M. Forissier, J. M. Millet, J. C. Vedrine, D. Huchette
J. Mol. Catal, 71, 2, (1992), 199-213
- [24] R. Bayer, C. Marchal-Roch, F.-X. Liu, A. Tézé, G. Hervé
J. Mol. Catal., 114 (1996) 277-286
- [25] Japanese Patent Application 78/105413 (1978) to Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.
- [26] Japanese Patent Application 53105412-3 to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [27] Japanese Patent Application 58/35160 (1983) to Asahi Chemical Industry Co.
- [28] U.S. Patent Application 4 535 188 (1985) to Halcon SD Gr.
- [29] French Patent Application 1 281 256 (1958) to Escambia Chemical Corp.
- [30] François Cœuret
« L'ingénieur chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés », Ouest éditions, Ouest Editions, D.L. 1994, ISBN : 2908261839
- [31] U.S. Patent Application 4 260 822 (1981) to Röhm & Haas Co.
- [32] European Patent Application 425 666 (1989) to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [33] Japanese Patent Application 02/042034 (1990) to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [34] U.S. Patent Application 5191116 (1993) to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [35] Japanese Patent Application 04/128247 (1991) to Mitsubishi Rayon Co.

- [36] M. Ai
« Proceedings 8th International Congress on Catalysis », Berlin, (1984), Vol. 5, 475
- [37] G. Centi, J. P. Nieto, C. Iapalucci, K. Brückman, E. M. Serwicka
Appl. Catal. 46, (1989), 197
- [38] F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, F. Galli, F. Trifiro, G. Hecquet
Catal. Lett. 32, (1995), 215
- [39] European Patent Application 418657 (1990) to Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- [40] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto
Appl. Catal. A: General 118, L1, (1995)
- [41] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux, G. Hecquet,
Catal. Today 32, (1996), 237
- [42] Japanese Patent Application 62/132832 (1987) to Asahi Chemical Industry Co., Ltd.
- [43] European Patent Application 495504 (1991) to Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- [44] N. Mizuno, H. Yahiro
J. Phys. Chem. B, 102, (1998), 437-443
- [45] G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Sella, F. Trifiro
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 114, (1996), 343-359
- [46] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne
Catalysis Today, 71, (2001), 97-110
- [47] S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove
Ind. Eng. Chem. Res., 36, (1997), 3391-3399
- [48] G-P. Schindler, T. Ui, K. Nagai
Applied Catalysis A: general, 206, (2001), 183-195
- [49] F. Cavani
Catalysis Today, 41, (1998), 73
- [50] Y. Jeannin, M. Fournier
Pure Appl. Chem., 59, (1987), 1529
- [51] J.P. Jolivet
« De la solution à l'oxyde », InterEdition/CNRS Editions, 1994
- [52] M. Misono
Catalysis Letters, 12, (1992), 63

- [53] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono
Adv. Catal., 41, (1996), 113
- [54] I.V. kozhevnikov, K.I. Mateev
Russ. Chem. Rev., 52, (1983), 817
Appl. Catal., 5, (1983), 135
- [55] I.V. kozhevnikov
Russ. Chem. Rev., 56, (1987), 811
- [56] T.J.R. Weakley
“Some aspects of heteropolymolybdates and heteropolytungstates. Structures and Bondings”, Springer Verlag, New-York, 18, (1974), 131
- [57] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay
J. Mater. Chem., 2, 9, (1992), 971
- [58] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 92 (1995), 1442, et références incluses
- [59] L. Pettersson, I. Anderson, L. O. Ohman
Inorg. Chem. 25, (1986), 4726
- [60] P. Courtin
Revue de chimie minérale, 8 (1971), 75
Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris, (1960)
- [61] P. Souchay
« Ions minéraux condensés », Moisson et Cie eds, Paris, (1969)
- [62] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot
Inorg. Chem., 22, (1983), 207
- [63] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger, R. Schlögl
Applied Catalysis A: General 210, (2001), 13
- [64] J. K. Lee, J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl, K. Köhler
Applied Catalysis A: General 214, (2001), 125
- [65] A. Pöppl, P. Manikandan, K. Köhler, P. Maas, P. Strauch, R. Böttcher, D. Goldfarb
J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), 4577
- [66] D. Goussoub
Thèse de Doctorat de l’université des Sciences et Technologies de Flandres-Artois (1990)

- [67] B. Chelighem, S. Launay, N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier
J. Chim. Phys., 94, (1997), 1831
- [68] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst
Catal. Lett., 67, (2000), 193
- [69] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten, H. Hibst
Catal. Lett., 67, (2000), 140
- [70] R. Massart
Ann. Chim., t 3, (1968), 507
- [71] E. Cadot, C. Marchal, M. Fournier, A. Tézé, G. Hervé
M.T. Pope, A. Müller eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 315
(1994)
- [72] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87, (24), (1991), 3913
- [73] B. Taouk, D. Ghoussoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Abou Kais, R. Decressain, M. Fournier, M. Guelton,
J. Chim. Phys., (1992), 435
- [74] M. Ai
J. Catal., 71, (1981), 88
- [75] O. Watzenberg, D.T. Lynch, T. Haeberle
Catalysis Deactivation, eds: C.H. Bartholomew, J.B. Butt, Elsevier
Amsterdam, 68, (1991), 441
- [76] E. Blouet-Crusson, M. Rigole, M. Fournier, A. Aboukaïs, F. Daubrège, G. Hecquet, M. Guelton
Applied Catalysis A : General 178, (1999), 69
- [77] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda
J. Catal., 77, (1982), 169
- [78] F. Ritschl, R. Fricke
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 83, (1987), 1041
- [79] H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida, E. Echigoya
Nippon Kagaku Kaishi, 4, (1982), 569
- [80] S. Albonetti, F. Cavani, M. Gazzano, M.Yu. Kutyrev, F. Trifiro, F.C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton
J. Catal., 146(2), (1994), 491
- [81] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka, J.B. Goodenough
J. Catal., 106, (1987), 1

- [82] E.M. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, E.A. Paukshtis, E.N. Yurchenko
Appl. Catal., 73, (1991), 153
- [83] O. Watzenberg, G. Emig
Stud. Surf. Sci. Catal., P. Ruiz, B. Delmon, Eds, Elsevier Science : Amsterdam,
Vol. 72, (1992), 71
- [84] M. Akimoto, H. Ikeda, E. Echigoya
J. Catal., 89, (1984), 196
- [85] F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro, R.K. Grasselli
Catal. Today, 3, (1988), 185
- [86] JP 63-145249 (1988) to Asahi Chem. Ind. Co.
- [87] M. Misono
Catal. Rev.-Sci. Eng., 29, (1987), 269
- [88] Y. Ono
« Perspectives in Catalysis », J.M. Thomas, K.I. Zamaraev, Eds., Blackwell
Scientific : London, (1992), 431
- [89] K. Bruckman, J. Haber, E.M. Serwicka
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, (1989), 173
- [90] D. E. Katsoulis
Chem. Rev., 98, (1998), 359
- [91] M.T. Pope, A. Müller
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30 (1991), 34
- [92] M. Hervé, F. C. Sinoussi-Barre, J.C. Chermann, G. Hervé, C. Jasmin
Biochem. Biophys. Res. Commun., 116, (1983), 222
- [93] Emilan Koller
Génie Chimique, l'usine nouvelle, dunod, paris, 2001
ISBN 2 10 005134 2
- [94] M. Sultan,
Thèse de doctorat de 3ème cycle, Compiègne, (1999)
- [95] U.S. Patent Application 6 043 184 (1998) to Sunoco Inc. & Rhöm and Haas
- [96] A. F. Volpe, J. E. Lyons, P. E. Ellis, S. Karmakar
Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 44-2, (1999), 156
- [97] U.S. Patent Application 5 990 348 (1999) to Sunoco Inc. & Rhöm and Haas

- [98] B. Chelighem,
Thèse de doctorat de 3ème cycle, Paris VI, (1995)
- [99] T. Ito, K. Inumaru, M. Misono
Chem. Lett., (2000), 830 ; Chem. Mater. , 13, (2001), 824
- [100] T. Okuhara, T. Nakato
Catalysis Surveys from Japan, 2, (1998), 31
- [101] T. Nakato, Y. Toyoshi, M. Kimura, T. Okuhara
Catalysis Today, 52, (1999), 23
- [102] A. Galarneau, F. Direnzo, F. Fajula, L. Mollo B. Fubini, F. Ottaviani
Journal of colloids and interface science 201, (1998), 105
- [103] F. Chen, L. Huang, Q. Li
Chem. Mater. , 9, (1997), 2685
- [104] P. Liu, I. L. Moudrakovski, J. Liu, A. Sayari
Chem. Mater., 9, (1997), 2513
- [105] M. Iwamoto, N. Tajima, T. Abe, A. Taguchi
80th CATSJ Meeting Abstracts n° 2A10, Vol 39, N°6, 1997
- [106] A. Taguchi, T. Ab, M. Iwamoto
Microporous and Mesoporous Materials
- [107] W. Ueda, Y. Suzuki, W. Lee, S. Imaoka
11th Intern. Cong. Catal. Baltimore, (1996), 1065
- [108] W. Li, K. Oshihara, W. Ueda
Appl. Catal. A : General, 182, (1999), 357
- [109] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro
Stud. Surf. Sci. Catal., 140, (2001), 141
- [110] X. Mao, Y.Q. Yin, B.K. Zhong, H. Wang, X.H. Li
J. Mol. Catal. A: Chemical, 169, (2001), 189
- [111] JP 62132832 (1987) to Asahi Chem. Ind. Co. Ltd.
- [112] JP 63145249 (1988) to Asahi Chem. Ind. Co. Ltd.
- [113] Aoshima, presentation faite par ASAHI
Catalyst Forum, n°58, (1991), SAPPORO
- [114] R. Neier , C. Trojanowski, R. Mattes
J. Chem. Soc. Dalton. Trans., (1995), 2521

- [115] A. Müller, J. Meyer, E. Krickmeyer, E. Diemann
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., (1996), 35, n° 11, 1206
- [116] R. Massart, G. Hervé
Rev. Chim. Min., t. 5, (1968), 501
- [117] M.T.Pope
« Heteropoly and Isopoly Oxometalates », (1983), Springer – Verlag : Berlin
- [118] (a) J. M. Fruchart, P. Souchay,
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 266, série c, (1968), 1571
(b) R. Massart
Ann. Chim., t4, (1969)
- [119] J.P. Launay, M. Fournier, C. Sanchez, J. Livage, M.T. pope
Inorg. Nucl. Chem. Letters, 16, (1980), 257
- [120] Y. Jeannin, J.P. Launay, C. Sanchez, J. Livage, M. Fournier
Nouv. J. Chim., 4, (1980), 587
- [121] P.E. katsoulis, M.T. Pope
J. Am. Chem. Soc., 106, (1984), 2737
- [122] M. Sadakane, E. Steckhan
Chem. Rev., 98, (1998), 219
- [123] JP 61151008 (1986) to Asahi. Chem. Ind. Co. Ltd.
- [124] Strickland
J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), 862-863
- [125] M. Fournier, R. Massart, P. Souchay
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 272, (1971), 451
- [126] A. Griboval
Thèse USTL, (1998)
- [127] M. Misono, N. Mizuno, T. koyama
Proc. 8th Intern. Cong. Catal., Verlag Chem, Weiheim, 5, (1984), 487
- [128] N. Mizuno, T. Koyama, Y. Yodeda, M. Misono
J. Catal., 83, (1983), 384
- [129] N. Mizuno, M. Misono
Chem. Rev. 98, (1998), 199
- [130] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya
Chemistry Letters, 1183, (1978)

-
- [131] M. Ueshima, H. Tsuneki, N. Shimizu,
Hyomen, 24, (1986), 582
- [132] M. Langpape, J. M. Millet, U. s. Ozkan, P. Delichère
J. Catal., 182, (1999), 148
- [133] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin
J. Am. Chem. Soc., 104, (1982), 3194
- [134] D. Zugazaotia-Heraranz,
Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Paris VI, (1981)
- [135] R. Perrin, J-P. Scharff
« Chimie Industrielle », 2ème édition, Masson, Paris, 1997
ISBN 2225832080
- [136] A. Picot, P. Grenouillet
« La sécurité dans un laboratoire de chimie ou de biochimie », 2^{ème} édition,
Librairie Lavoisier, Paris, 1988
- [137] N.I. Sax
« Rapid Guide to Hazardous Chemicals in the Workplace»
Van Nostrand Reinhold, New York, 1986
- [138] L. Bretherick
« Hazards in the Chemical Laboratory», 4th ed., Chemical Society, London,
1987
- [139] J.-F. Gardais
« Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », Paris : Masson,
1982
- [140] J. Lebbe
« Chromatographie en phase gaz », techniques de l'ingénieur, P370

ANNEXE 1
**LE TEST CATALYTIQUE, DE LA
CONCEPTION A L'EXPLOITATION**

Cette partie a pour but de rassembler les renseignements nécessaires pour la conception et l'utilisation d'un test catalytique de manière générale, et particulièrement d'un test catalytique pour l'oxydation ménagée de l'isobutane. En effet, 3 bâtis catalytiques différents ont été utilisés durant ce travail de thèse, ayant chacun des caractéristiques bien différentes, ce qui a permis de dégager les points essentiels à respecter afin d'obtenir un test catalytique parfaitement fiable.

1. SECURITE :

Les procédés d'oxydation font partie des procédés chimiques dont la sécurité doit être étudiée, organisée et gérée car le risque incendie et explosion est la principale cause des accidents sérieux qui peuvent s'y produire [135]. En effet, les risques sont liés aux propriétés physico-chimiques des composés mis en jeu (instabilité, inflammabilité, corrosivité, effets toxiques directs...), et sont en relation directe avec l'interaction des produits entre eux, ce qui peut entraîner des réactions incontrôlées (augmentation de la température, du volume, de la pression...) responsables d'explosions ou d'incendies.

La sécurité dans une opération mettant en jeu des produits chimiques dépend non seulement de l'emploi d'un matériel approprié, mais aussi de la nature de ces produits et des conditions dans lesquelles cette manipulation sera effectuée [136]. C'est pourquoi, lors de l'utilisation d'un produit chimique, sa réactivité, sa stabilité, son inflammabilité et sa toxicité doivent être prises en compte [137,138].

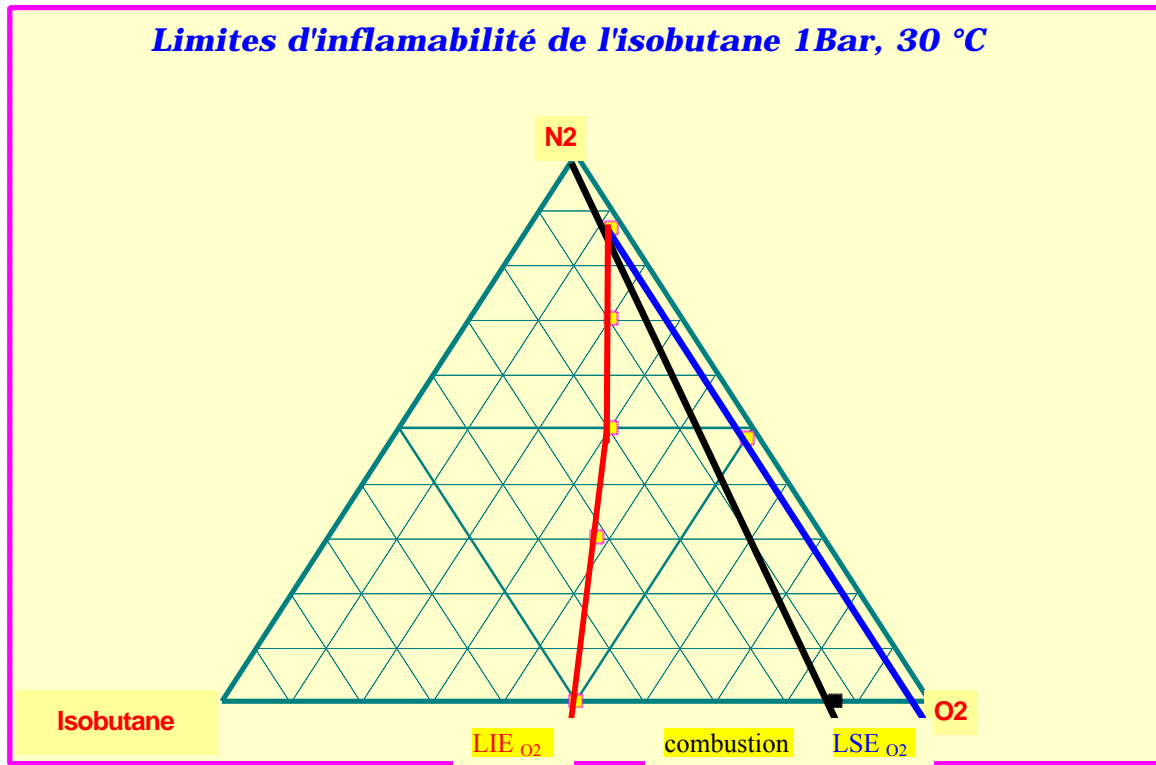
Aussi, avant d'entreprendre ce travail, il a été indispensable de s'informer sur les risques liés aux propriétés physico-chimiques des réactifs et des produits ainsi qu'à l'appareillage mis en œuvre. Toutes ces informations sont regroupées dans une « fiche d'expérience » qui concerne la préparation des catalyseurs ainsi que le dispositif utilisé en tant que test catalytique (cf. Fig. 1 en fin d'annexe).

Cette fiche est remise en cause dès qu'un nouveau produit chimique est impliqué dans l'étude en tant que réactif, intermédiaire ou produit final ou que les dates de validité des fiches de sécurité des réactifs mis en jeu sont expirées.

Les risques liés à l'inflammabilité (risques d'incendies) d'un mélange sont de loin les dangers les plus graves. Il est donc nécessaire de connaître précisément les limites d'inflammabilité du mélange de produits chimiques utilisé. En effet, une combustion ne peut s'entretenir et se propager que si la concentration du combustible dans le mélange gazeux se situe entre deux valeurs limites, que l'on exprime en pourcentage des vapeurs dans l'air. Ce sont les limites inférieures (LIE) et les limites supérieures (LSE) d'inflammabilité.

La concentration minimale de carburant (dans l'air) nécessaire pour qu'une flamme se propage à travers le mélange, est la limite inférieure d'inflammabilité. Au fur et à mesure que cette concentration augmente, la chaleur de combustion libérée croît jusqu'à un maximum qui se situe près du mélange stœchiométrique ; la combustion est dite entretenue. Au delà, l'énergie de combustion diminue quand la concentration croît encore jusqu'à ce qu'il n'y ait pas suffisamment d'oxygène (ou d'air) pour entretenir la combustion ; on atteint ainsi la limite supérieure d'inflammabilité qui représente la concentration maximale d'un gaz combustible dans l'air au-delà de laquelle la combustion de la substance ne se produit pas. Ces concentrations limites déterminent une zone appelée zone d'inflammabilité qui représente le risque d'inflammation d'une substance donnée.

La zone d'inflammabilité d'un carburant comme l'isobutane est également fonction de la concentration de l'oxygène et du gaz inerte dans le mélange. L'évolution des limites d'inflammabilité aux différents degrés de dilution permet de tracer un diagramme, appelé diagramme d'inflammabilité :



Les variations de température et de pression du mélange combustible modifient la valeur des limites d'inflamabilité. Ainsi, si la température du mélange croît, la limite inférieure d'inflamabilité décroît alors que la limite supérieure s'élève. Il en résulte une aggravation du risque d'inflammation puisque la zone d'inflamabilité s'élargit.

L'eau est un inerte au même titre que l'azote. L'eau diminue donc la zone d'inflamabilité. De même, à la sortie du réacteur, la présence de CO₂ considéré comme un inerte diminue les limites d'inflamabilité.

Concrètement, sur un test catalytique, deux dispositifs de sécurité doivent être mis en place :

- Un dispositif de sécurité pour la température, permettant d'arrêter le système et de couper le circuit si la température dépasse une certaine valeur fixée au préalable.
- Un dispositif de sécurité pour la pression, permettant, par l'intermédiaire d'une soupape par exemple, d'abaisser la valeur de la pression régnant dans le circuit catalytique au-delà d'une certaine valeur.

2. ALIMENTATION :

Un des points clés à maîtriser pour une bonne marche du test catalytique et une totale fiabilité des résultats qui en ressortent, est le contrôle de l'alimentation. L'alimentation choisie pour ce travail est la suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Isobutane} = 26 \% \\ \text{Oxygène} = 13 \% \\ \text{Eau} = 12 \% \\ \text{Inerte} = 49 \% \end{array} \right.$$

2.1. isobutane :

L'isobutane alimenté provient d'une bouteille contenant l'hydrocarbure pur à l'état liquide et le circuit allant de la sortie de cette bouteille d'alimentation jusqu'au débitmètre massique doit être maintenue à une température comprise entre 40 et 50°C, car le débitmètre massique joue aussi le rôle de détendeur et est le lieu, par conséquent, de la condensation de ce gaz, ce qui cause, entre autres, une erreur quant à la composition de l'alimentation.

2.2. Oxygène pur ou air :

Il est préférable d'utiliser l'oxygène moléculaire en tant qu'oxydant à l'échelle industrielle, et non pas l'air. L'une des raisons justifiant ce choix est l'économie d'énergie considérable qu'engendrerait l'élimination de l'étape de compression de l'azote contenu dans le flux gazeux sortant. Il en est de même à l'échelle du test catalytique de laboratoire, et cela pour diverses raisons :

- L'argon contenu dans l'air (environ 1%) induit une erreur dans l'intégration du pic d'oxygène car les chromatographes classiques n'arrivent pas à séparer les pics relatifs à l'oxygène et à l'argon.
- De plus, le pic relatif à l'azote est caractérisé par un temps de rétention très proche de celui du monoxyde de carbone.

2.3. Eau :

Trois systèmes peuvent être utilisés pour générer l'eau introduite dans le mélange réactionnel :

- Pompe de type HPLC qui alimente un vaporisateur. L'inconvénient est que ces pompes possèdent une valeur de débit minimum auquel on travaille lorsque le test catalytique est de petite taille, et elles sont dans ce cas là moins stables. Néanmoins, ce système est parfaitement adapté pour des réacteurs catalytiques où les débits sont assez importants. Pour améliorer le système d'injection, un dispositif basé sur la technique de mesure de la température humide peut être adopté. Ainsi, en contrôlant cette température, on peut réguler la pression partielle d'eau dans l'alimentation.

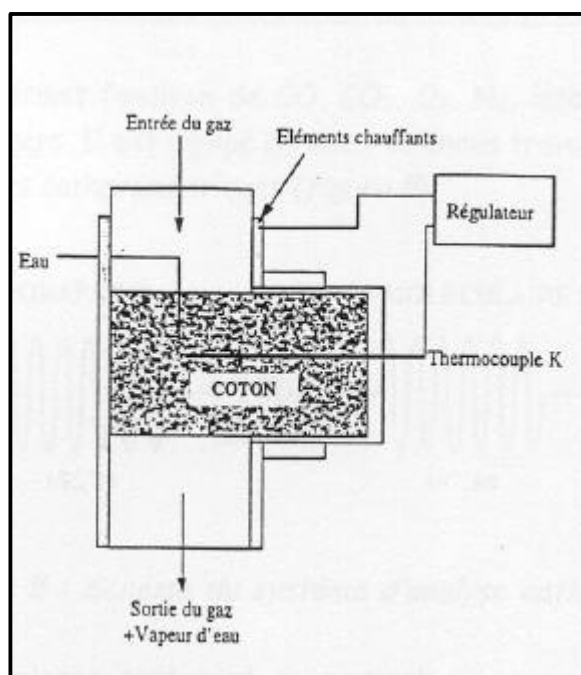


Fig. 3 : Dispositif d'évaporation d'eau

- Système évaporateur-saturateur où l'on vaporise l'eau et où on charge l'hélium avec cette humidité. Le taux de vapeur dans le saturateur est alors égal à la pression partielle de l'eau à cette même température. L'avantage d'un tel système est qu'on peut modifier la température de saturation, et par conséquent, la pression partielle en eau, d'où une application plus adaptée pour les faibles débits d'alimentation. Cependant, l'inconvénient principal est qu'une partie du test catalytique est en verre immergée dans un bain d'huile chauffé, ce qui accroît les risques en cas de montée de pression dans le circuit catalytique

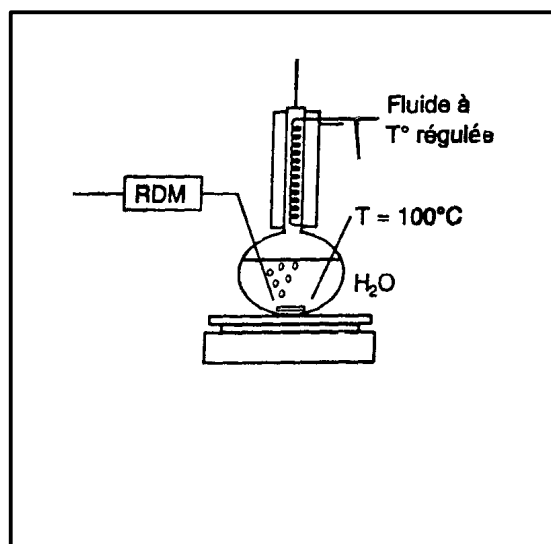


Fig. 4 : Dispositif évaporateur-saturateur

- Système où l'eau est générée par la réaction catalysée $H_2 + \frac{1}{2} O_2$ qui présente l'avantage d'un bon contrôle de la quantité d'eau introduite. Mais ce dispositif est lourd à mettre en place et H_2 est un gaz dangereux d'usage réglementé.

2.4. Inerte :

L'hélium ou l'azote peuvent être utilisés en tant que gaz inerte. Généralement, ce gaz inerte (azote) ou un constituant introduit en très petite quantité dans le flux réactionnel (krypton) est utilisé comme étalon interne.

3. REACTEUR :

Plusieurs types de réacteurs peuvent être adoptés :

- Réacteur en verre ou en quartz mis dans un four électrique. Ce réacteur contient alors un fritté afin de maintenir le catalyseur. Dans ce type de réacteur, il y'a risque d'entraînement du catalyseur à travers le fritté lors d'une éventuelle attrition en cours de fonctionnement. C'est pourquoi on utilise le carbure de silicium à différents diamètres comme diluant.
- Réacteur métallique entouré par un bain de sel. Ce sel fondu sert à chauffer le réacteur. Le réacteur, balayé de haut en bas par le flux gazeux est chauffé extérieurement au moyen d'un bain de sel fondu (53% KNO_3 , 40% $NaNO_2$ et 7% $NaNO_3$ en masse), dont la bonne homogénéité est assurée par une légère agitation à l'aide d'un barbotage d'azote.

L'écoulement dans un réacteur catalytique en oxydation de l'isobutane dans les conditions réactionnelles standard à l'échelle du laboratoire est généralement laminaire, renforçant très probablement les problèmes de transferts de matière et surtout de chaleur se traduisant vraisemblablement par un échauffement local important, et par une dégradation significative des réactifs en CO_x . En effet, l'observation du profil axial d'un réacteur catalytique confirme la présence d'un point chaud important.

Les solides hétéropolyanioniques étant très sensibles à la température et se dégradant au-delà de 350°C environ, une procédure de mise sous flux progressive est nécessaire afin d'éviter cet emballement initial et il apparaît évident que l'utilisation de catalyseurs massiques purs est inadaptée aux conditions opératoires extrêmes.

Dans le but de favoriser les transferts de chaleur par conduction et d'augmenter la surface d'échange de chaleur, on procède à la dilution du catalyseur massique dans un inerte, tel que le carbure de silicium qui se caractérise par un très bon facteur d'échange de chaleur. Celui-ci doit être de la même gamme granulométrique que le catalyseur massique, pour éviter la migration de ce dernier.

Au vu du profil de température type dans un réacteur catalytique, on constate qu'il existe une portion du réacteur où la température correspond effectivement à la température de réaction souhaitée. C'est cette partie du réacteur qui va contenir le lit catalytique.

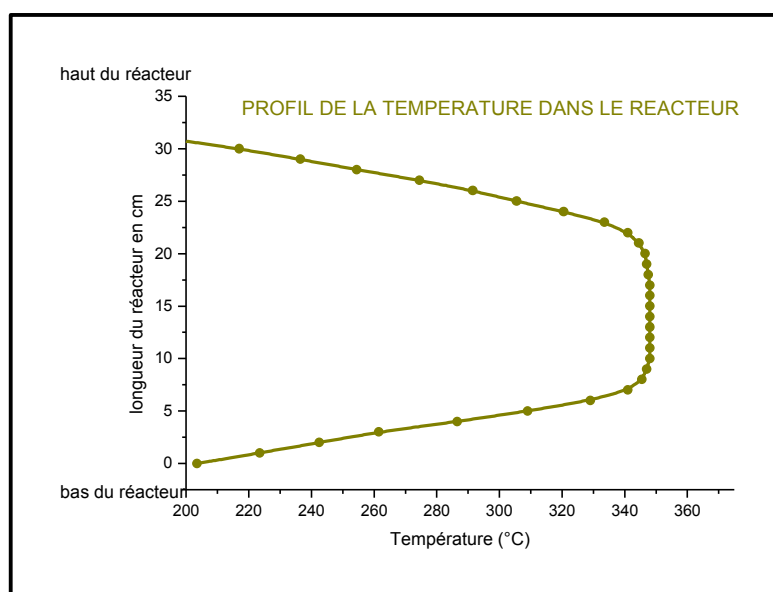


Fig. 5 : Profil de température dans un réacteur catalytique

4. ANALYSE :

4.1. Echantillonnage :

Deux types d'analyse peuvent être adoptés lors de la conception d'un test catalytique : l'analyse en ligne ou l'analyse hors ligne. Dans le premier cas, un certain nombre de problèmes sont à considérer au préalable. Le plus conséquent est le bouchage en sortie du réacteur.

Lorsque l'analyse est faite hors ligne, on ne rencontre pas ce type de problèmes. En effet, on condense le flux réactionnel en sortie pendant un certain temps dans un flacon laveur, et toutes les analyses sont faites par la suite. Le flacon laveur doit être plongé dans la glace afin de limiter sur ce condensat la quantité d'eau dans la colonne chromatographique d'analyse des gaz.

Quant aux gaz, l'analyse est faite en ligne ou hors ligne après accumulation dans une poche à gaz. Dans le deuxième cas, un étalon interne est nécessaire.

On peut compléter les analyses chromatographiques par des analyses chimiques telles que le dosage chimique de l'acidité par une base et le dosage des doubles liaisons totales par bromation.

4.2. Rappels sur la chromatographie en phase gaz :

Cette technique utilisée à des fins quantitatives, est une méthode de séparation dont la particularité est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés. L'ensemble détecteur-enregistreur donnant à tout moment la concentration en soluté du gaz vecteur traversant la branche de mesure, la surface sous le pic est liée à la masse totale du soluté qui a traversé le détecteur. Toutefois, la réponse du système de détection n'étant pas toujours linéaire, il est nécessaire de procéder à un étalonnage empirique. Pour cet étalonnage, on injecte en tête de colonne, des quantités connues de soluté et l'on mesure les aires correspondantes des pics obtenus.

La pièce maîtresse d'un chromatographe est la colonne. Celle-ci enferme le substrat qui va engendrer le processus de migration différentielle des éléments du mélange à analyser obligés de parcourir la colonne par la poussée d'un gaz inerte. Les paramètres de rétention sont des grandeurs qui ne dépendent que de la température et du couple colonne-soluté [139].

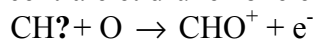
a. Détecteur à conductibilité thermique (catharomètre) :

Le détecteur mesure la différence entre la conductibilité thermique du gaz vecteur pur et le gaz vecteur contenant le soluté [140]. L'hélium ayant une conductibilité thermique largement supérieure à celle d'autres gaz, il est utilisé préférentiellement comme gaz vecteur afin d'obtenir la plus grande sensibilité.

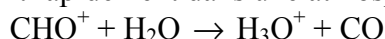
b. Détecteur à ionisation de flamme :

Les effluents de la colonne chromatographique pénètrent dans une flamme dont le combustible (hydrogène) est pré-mélangé au gaz vecteur et dont le comburant (air) arrive extérieurement et alimente la combustion par diffusion. Les composés organiques élués de la colonne forment des ions qui sont collectés au moyen de deux électrodes. Le courant, très faible, qui en résulte est transformé par l'électromètre en une tension qui est enregistrée.

Le mécanisme de l'ionisation de substances organiques dans la flamme n'est pas encore complètement élucidé. Il est admis que le processus se déroule en deux étapes. Dans un premier stade, les composés organiques sont craqués dans une zone chauffée centrale en formant des radicaux comme CH?, CH₂?, CH₃?. Cette réaction s'effectue à l'abri de l'oxygène. Les ions se forment dans un deuxième temps, par ionisation chimique avec des atomes d'oxygène, à l'interface de la zone centrale et d'une zone extérieure riche en oxygène :



Les ions formés réagissent rapidement dans une atmosphère de vapeur d'eau :



Des mécanismes plus complexes, mettant en oeuvre le gaz vecteur dans le mécanisme d'ionisation ont été proposés. Le rendement de la réaction est très faible : environ une molécule organique sur 100 000 introduites dans une flamme donne lieu à la formation d'un ion positif. Dans les conditions normales d'utilisation, le détecteur à ionisation de flamme n'est pas ou très peu sensible aux gaz permanents, composés inorganiques, ainsi qu'au formol et l'acide formique.

Le gaz porteur préchauffé entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, le septum, qui assure l'étanchéité. A l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers de la membrane, de telle manière que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz vecteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

Le septum doit avoir une bonne résistance à la température maximale choisie, en particulier garder le plus longtemps possible l'aptitude à se refermer dès que l'aiguille de la seringue est retirée. La périodicité selon laquelle il faut changer le septum, est fonction du traitement thermique et mécanique qu'on lui fait subir.

Un chromatogramme est une figuration de ce qui se passe dans le chromatographe. Il convient néanmoins d'être prudent dans l'interprétation des pics apparus car tous les constituants du mélange ne donnent peut-être pas de pics distincts, soit qu'ils ne soient pas volatilisés, soit qu'ils soient retenus irréversiblement ou pseudo-irréversiblement par la colonne ou encore parce que plusieurs solutés ne sont pas séparés et que leurs pics sont confondus. On limitera beaucoup de tels risques d'erreurs en comparant des analyses faites sur plusieurs colonnes de remplissages différents. Par ailleurs, on assurera l'identification en utilisant toujours deux méthodes comme la chromatographie en phase gazeuse et la résonance magnétique nucléaire.










5. Conclusions :

Le test catalytique étant le seul instrument, par définition, permettant d'évaluer les performances catalytiques d'un solide, la conception de celui-ci, de sorte que les résultats obtenus soient exploitables et fiables, est d'une importance capitale. Pour cela :

- L'alimentation du réacteur doit être parfaitement contrôlée et connue, afin que les calculs soient basés sur ce qui se passe dans la réalité. Pour cela des étalonnages réguliers des débitmètres massiques sont nécessaires.
- Le réacteur, ainsi que les lignes constituant l'ensemble du bâti doivent être chauffés et la température parfaitement régulée afin d'éviter d'éventuels bouchages, et donc des résultats ne reflétant pas la réalité.
- Une attention particulière est à accorder à l'analyse de par le choix de la méthode d'échantillonnage, le choix des colonnes et donc des composés qui seront pris en compte durant les calculs.

D'autres paramètres sont à maîtriser également, tels que le choix des conditions réactionnelles, la sécurité de l'appareillage... Ainsi que le choix des techniques d'analyse des catalyseurs testés afin de coupler les performances catalytiques aux propriétés de chaque solide.

Fig. 1 : Fiche d'expérience

 ATOFINA Centre de Recherche Rhône-Alpes		Date :							
FICHE D'EXPERIENCE Service _____ année _____ Ingénieur responsable : J-L. DUBOIS Séquentiel : _____ n° fiche _____									
Destinataires(s) : - X - X				Copie : X					
Principe de l'expérience : OXYDATION DE L'ISOBUTANE EN ACIDE METHACRYLIQUE									
DANGERS : Les phrases de risque correspondantes seront données dans le § 1 (en page 2)		 EXPLOSIF	 COMBURANT	 INFLAMMABLE	 TOXIQUE	 CORROSIF	 NOCIF	 IRRITANT	 DANGER/ ENVIRONNMT
Réactifs et solvants : Isobutane ----- Oxygène ----- Hélium-Krypton ----- Catalyseur (Mo, V, Nb, Sb, Te, O, P, Cu, Fe...)---- --			**	***	*	*	**	7	
Produits de la réaction ou de la formulation : Isobutène Monoxyde de carbone Dioxyde de carbone Acétaldéhyde Propionaldéhyde Acétone Acroléine Méthacroléine Alcool allylique (Métha)Acrylate d'allyle Acide acétique Acide propionique Acide isobutyrique Acide acrylique Acide méthacrylique				*** ***	*** ***	* *	* *	** **	9
Bibliographie faite le :				Mise à jour : xx / xx					

LE TEST CATALYTIQUE, DE LA CONCEPTION A L'EXPLOITATION

- Visa du Chef de Service : (ou de son remplaçant désigné)	Date :	Signature :	11
- Accord de l'Ingénieur de Sécurité : (en son absence du Directeur adjoint) Aucune manipulation ne peut être engagée sans cet accord	Date :	Signature :	12
- Nombre d'intercalaires joints, rédigés par le responsable : x			
- Liste des documents (annexes) remis au(x) destinataire(s) :			
Index des phrases de risques, deux diagrammes d'inflammabilité (photocopies jointes) -----			

Sommaire : 1/ Phrases de risque des substances dangereuses (réactifs, solvants, produits de la réaction) 2/ Réaction(s) chimiques(s) 3/ Schéma du montage réactionnel ou description précise 4/ Description détaillée du mode opératoire 5/ Sécurité et mesures à prendre en cas d'incident 6/ Moyens de protection à mettre en oeuvre (hygiène industrielle)			

1/ PHRASES DE RISQUE DES SUBSTANCES DANGEREUSES

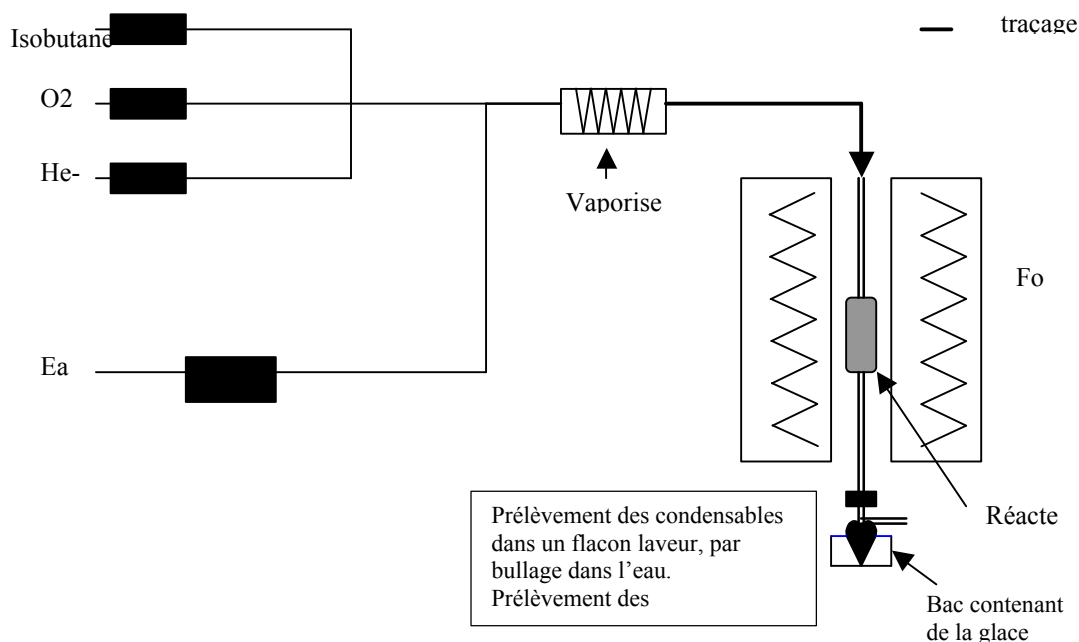
(réactifs, solvants, produits de la réaction)

- Isobutane : R12.
- Oxygène : R8.
- Hélium-krypton : ras.
- Catalyseur (Mo, V, Nb, Sb, Te, O, P, Cu, Fe, ...) : R8, R20/21/22/48, R36/37/38, R40.
- Acétaldéhyde : R12, R36/37, R40.
- Propionaldéhyde : R11, R36/37/38.
- Acétone : R11, R36, R66, R67.
- Acroléine : R11, R25/26, R34.
- Méthacroléine : R11, R23/24/25, R34.
- Alcool allylique : R10, R23/24/25, R36/37/38, R50.
- (Métha)Acrylate d'allyle : R10, R22, R23/24, R36/37/38.
- Acide acétique : R10, R35.
- Acide propionique : R34.
- Acide isobutyrique : R21/22.
- Acide acrylique : R10, R34.
- Acide méthacrylique : R34.
- Monoxyde de carbone : R12, R23, R48/23, R61.
- Dioxyde de carbone : ras.
- Isibutène : R12.

2/ RÉACTION(S) CHIMIQUES(S)



3/ SCHEMA DU MONTAGE REACTIONNEL OU DESCRIPTION PRECISE



4/ DESCRIPTION DETAILLEE DU MODE OPERATOIRE

1. Chargement du réacteur avec du catalyseur et du carbure de silicium.
2. Vérification de l'étanchéité.
3. Mise en chauffe.
4. Mise sous flux.
5. Test.
6. Prélèvement des gaz et des liquides issus de la réaction.
7. Analyses chimiques et chromatographiques.

5/ MOYENS A METTRE EN OEUVRE EN CAS D INCIDENT

- Moyens de protection individuelle habituels : travail sous hotte ventilée, avec gants, lunettes et blouse.

Arrêt d'urgence : couper l'alimentation en oxygène puis en isobutane, ainsi que la chauffe du four.

6/ MOYENS DE PROTECTION A METTRE EN OEUVRE (Hygiène Industrielle)

Rappel : Toute manipulation mettant en oeuvre des produits toxiques ou nocifs doit être effectuée en enceinte ventilée - ou dispositif offrant la même sécurité.

6.1/ DISPOSITIONS POUR EVITER LES RISQUES

Libellé des protections	Vérification / Entretien	Résultat / Enregistrement
-------------------------	--------------------------	---------------------------

6.1.1/ Protections collectives générales

- Enceintes ventilées	- PRO-TEC 011 - Remplacement filtres anti-poussières sous-traité	- Liste des ventilateurs - Feuille de contrôle d'intervention classée au TEC
- Installations et appareils électriques conformes et mis à la terre	- PRO-TEC 010 - Contrôleur d'isolement retransmis	- Liste des rapports de vérification des installations électriques - Visualisation au MRE
- Extincteurs	- Contrat pour contrôle annuel	- Compte rendu classé au SEC - Fiche datée sur chaque appareil

6.1.2/ Protections collectives particulières

Sur test VINCI : Sécurités indépendantes sur organes de chauffe	----- -----	----- -----
---	----------------	----------------

6.1.3/ Protections individuelles hors vêtements de travail et lunettes

- Gants : latex ou nitrile pour les préparations et les solutions étalons.	- Remplacement selon état.	-----
- Gants de chaleur pour la manipulation des éléments chauffants	----- -----	----- -----

6.2/ MOYENS DE PREMIER SECOURS

Libellé	Vérification / Entretien	Résultat / Enregistrement
---------	--------------------------	---------------------------

- Douche de sécurité, douchette rince-oeil	- Contrôle mensuel par le laboratoire concerné	- Fiche datée à proximité
- ARI	- Commande annuelle (Usine)	
- Extincteurs	- Contrat pour contrôle annuel	- Compte rendu classé au SEC - Fiche datée sur chaque appareil

ANNEXE 2
CARACTERISATIONS
STRUCTURALES ET TEXTURALES

CARACTERISATIONS STRUCTURALES

1. Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée dans le domaine de la catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir, aussi facilement, autant d'informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles. En effet, il s'agit d'un moyen d'identification du produit et en constitue une « empreinte digitale ». Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique des radiations électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques.

Les bandes caractéristiques des polymolybdates, en particulier des hétéropolycomposés de structure de type Keggin apparaissent dans la région 1100-300 cm^{-1} . C'est pourquoi nous nous intéresserons essentiellement à cette zone. Les spectres d'adsorption dans l'infrarouge sont enregistrés à l'air en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de type NICOLET 460 ESP fonctionnant avec le logiciel OMNIC ESP v5.1.

2. RMN du solide :

La résonance magnétique nucléaire se fonde sur l'existence d'éléments possédant un spin nucléaire non nul. Longtemps limitée à l'étude des espèces en solution et plus particulièrement aux noyaux de spin $\frac{1}{2}$, pour des raisons méthodologiques, la RMN n'était appliquée aux solides qu'assez rarement en raison de la complexité du signal observé tant en largeur, qu'en symétrie, imposant des techniques de simulations longues et délicates. L'évolution des méthodes d'enregistrement permet désormais de s'affranchir, en partie, de ces difficultés.

La technique de rotation à l'angle magique (M.A.S) est couramment utilisée car elle permet de moyenniser une partie des interactions dipolaires présentes dans le mode statique.

Son principe est de faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné d'un angle $54^{\circ}44'11''$ par rapport au champ magnétique B_0 . Cet angle, appelé « angle magique », annule le terme $(3\cos^2\theta - 1)$ impliqué dans l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique et dans une plus faible mesure dans les interactions dipolaires.

La rotation de l'échantillon engendre systématiquement l'apparition de bandes de rotations à des fréquences multiples de la vitesse de rotation v_{rot} et centrées sur le pic isotrope. Un changement de la vitesse de rotation v_{rot} entraîne un déplacement de ces bandes alors que la raie isotrope n'est pas affectée. Ces bandes de rotation permettent alors d'accéder aux composants quadripolaires.

Le spectromètre utilisé pour la technique M.A.S. est un spectromètre Bruker ASX400 ou ASX100. Les solides sont finement broyés avant d'être introduits dans des rotors de diamètre respectif de 4 et 7 mm et les spectres sont obtenus à température ambiante. Les vitesses de rotation varient entre 1500 et 15000 Hz.

3. La voltampérométrie :

L'analyseur voltampérométrique utilisé est un appareil TACUSSEL (POL 150) équipé d'un logiciel TraceMaster 5. Compte tenu de leurs potentiels standards apparents, l'électrode à goutte de mercure ne permet pas d'étudier les hétéropolyanions à base de molybdène. Du fait de leur pouvoir oxydant élevé, les acides phosphomolybdiques oxydent le mercure en ions mercurieux, ce qui rend difficile l'étude de leur comportement. L'électrode de travail choisie

pour cette étude est donc une électrode tournante de carbone vitreux. Le système à 3 électrodes utilisé dans notre étude est le suivant :

- Electrode de référence Ag / AgCl ;
- Electrode auxiliaire de platine ;
- Electrode de travail : électrode tournante en carbone vitreux.

Les potentiels standards d'oxydoréduction E° par rapport à la référence H^+ / H_2 à pH=0 (état standard du proton) sont les suivants :

- Ag / AgCl : +0.22V;
- Electrode au calomel $HgCl_2 / Hg$: +0.27V ;
- O_2 / H_2O : +1.23V.

On applique aux électrodes un signal de potentiel continu par échelon. La mesure du courant est effectuée par simple échantillonnage à la fin de chaque échelon. La durée des échelons est prise égale à 0.2 s et l'amplitude d'échelon à 1 mV.

Dans notre étude, la borne inférieure est prise égale à -300 mV par rapport à Ag / AgCl et la borne supérieure prise égale à 600 mV, ce qui nous permet d'observer les trois premières vagues de réduction des atomes de molybdène et la vague de réduction de l'atome de vanadium. L'intensité du courant de diffusion étant fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante, on a choisi une vitesse de rotation constante de 1350 tr.min⁻¹.

On impose un temps de désoxygénation du milieu. En effet, l'oxygène O_2 est un composé électroactif et peut, en se réduisant, conduire à des réactions chimiques secondaires parasites (formation d'ion peroxy par exemple). De plus, la présence d'oxygène risque de réoxyder les espèces réduites que l'on veut étudier. La désoxygénation du milieu se fait par passage d'un courant d'azote à travers la solution. Avant de passer dans la solution, l'azote passe dans un barboteur de manière à saturer le gaz en humidité pour éviter la variation de volume de la solution dégazée. Ainsi la concentration de la solution est connue et reste fixée. Le temps de désoxygénation est pris égal à 300 s. La concentration des solutions étudiées par voltampérométrie est de 5.10^{-4} mol.L⁻¹.

Lorsque l'on dissout le solide massique directement dans la solution électrolytique, les courbes obtenues par voltampérométrie immédiate de ces solutions sont représentatives de l'état initial dans cette solution d'analyse. Les courbes peuvent être alors considérées comme représentatives des espèces contenues dans le solide.

CARACTERISATIONS TEXTURALES

La texture est la géométrie des particules et des pores dans un grain de matière poreuse ou divisée. Il s'agit d'un facteur clé dans la détermination des performances catalytiques d'un solide. En effet, la taille des particules et la porosité du solide ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs.

La distribution des très nombreux pores caractérise la porosité du matériau. On considère généralement comme milieu microporeux un matériau contenant des pores ayant un rayon inférieur à 2 nm et milieu macroporeux un matériau contenant des pores de rayon supérieur à 50 nm ; les pores de tailles intermédiaires constituent un milieu mésoporeux. Quelle que soit la méthode utilisée, la détermination de la porosité ne porte que sur la porosité ouverte, c'est à dire facilement accessible aux molécules.

Les paramètres caractéristiques de la porosité sont :

- L'aire spécifique est l'étendue de la surface interne d'un gramme de solide, exprimée en m².g⁻¹. Cette dernière comprend des surfaces externes (géométriques) et internes (surface développée par les parois des pores des grains). En pratique, sa valeur dépend de l'accessibilité des pores aux molécules adsorbables.

- Le volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intra-granulaires.
- La répartition poreuse ou la distribution de la taille des pores. Elle est représentée par la répartition des volumes ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Bien évidemment cette distribution poreuse dépend beaucoup de la forme réelle des pores qui est la plupart du temps inaccessible à l'observation directe.

1. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) présente un intérêt majeur pour la caractérisation de la granulométrie des poudres et de la texture des particules. En effet, cette technique permet l'observation directe de la morphologie du matériau solide (en poudre), à savoir la taille et la forme des agglomérats des particules de dimension de l'ordre du micron ou inférieure. Il est cependant difficile d'obtenir une estimation précise de la distribution de la taille des particules. Les différents types de signaux émis lors du bombardement d'un matériau par un faisceau d'électrons sont représentés dans la figure ci-dessous.

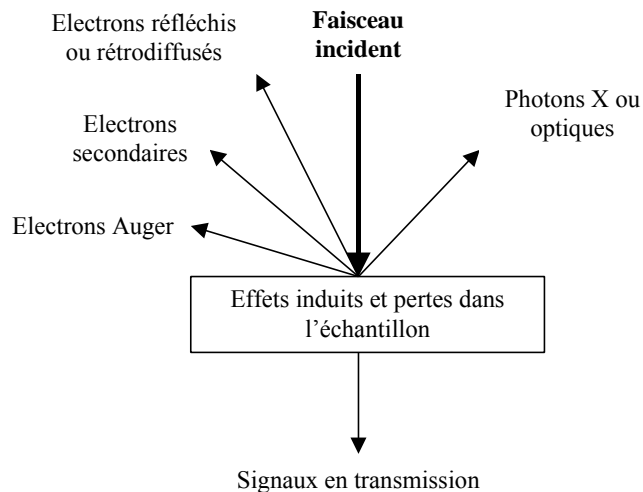


Fig. 1 : Interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon

L'appareil employé dans cette étude mesure les signaux en réflexion. Les électrons secondaires permettent de définir une image en relief des solides car leur intensité dépend de la courbure de la surface balayée.

L'échantillon étant gelé à très basse température, de l'or est évaporé et projeté sur la préparation. Ce mince film solide, la réplique, est observé par microscopie électronique.

2. La granulométrie laser :

La granulométrie laser permet d'apprécier la taille des particules composant un solide. Le principe de cette méthode est le suivant : trois composantes créent la diffusion lumineuse. Il s'agit de la réfraction, la réflexion et la diffraction. La lumière diffusée dans toutes les directions n'a pas la même intensité tout autour de la particule. En effet, en avant de la particule, et au vu du graphe radial de l'intensité de diffusion, la composante la plus importante est la diffraction. C'est pourquoi, on l'utilise cette composante afin de la corrélérer à la taille de la particule considérée.

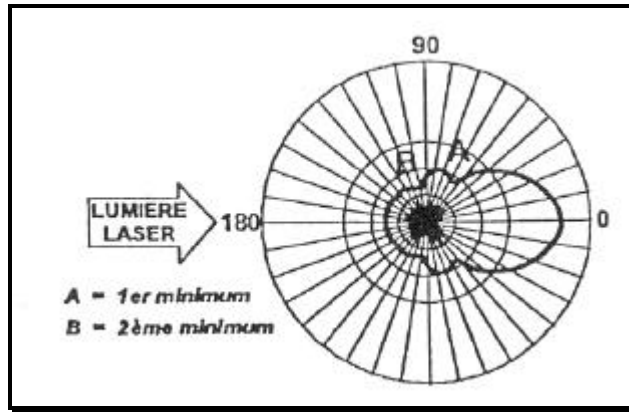


Fig. 2 : Graphe radial de l'intensité de diffusion

Le montage suivant permet d'effectuer des mesures de granulométrie laser :

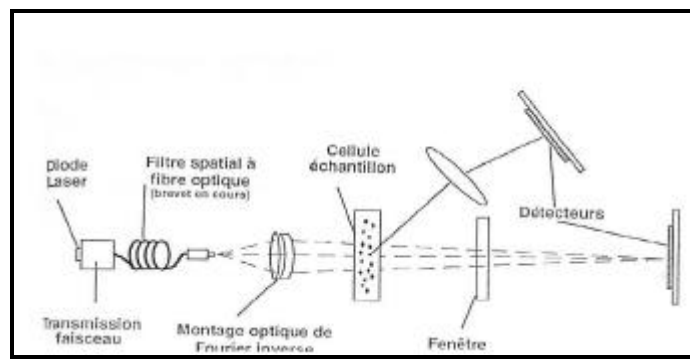


Fig. 3 : Montage expérimental

Ainsi, une tâche de diffraction sera recueillie sur les détecteurs, et cette image d'anneaux concentriques permettra d'obtenir la figure de diffraction de Fraunhofer.

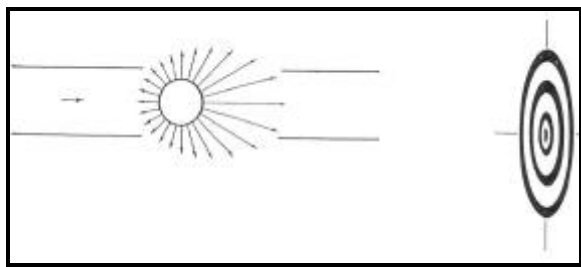


Fig. 4 : Tâche de diffraction

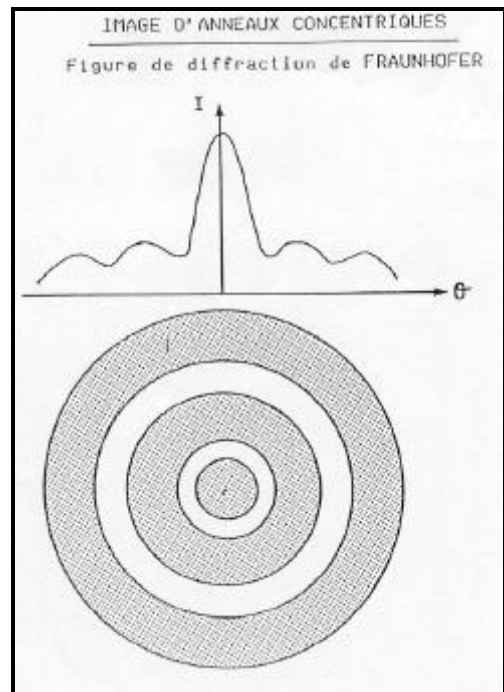


Fig. 5 : Figure de diffraction de Fraunhofer

Ce que l'on exploite durant ces mesures est le fait que l'on puisse déduire la taille d'une particule de sa courbe de flux. En effet, selon le modèle de Fraunhofer, le flux est fonction du diamètre de la particule et de l'angle de diffraction.

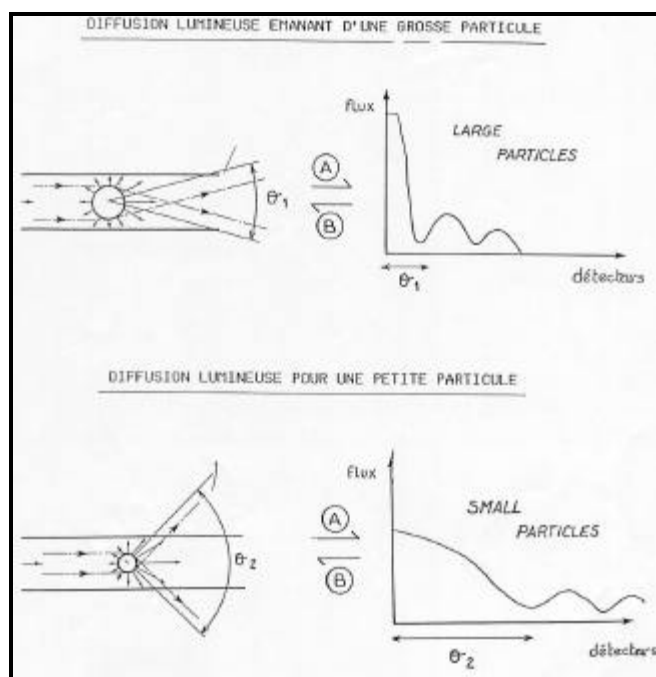


Fig. 6 : La diffusion en fonction de la taille des particules

Afin d'effectuer la mesure de granulométrie laser, le solide concerné est mis en suspension dans un solvant approprié (l'éthanol dans notre cas, car il ne solubilise pas les sels de Césium. La concentration optique dans la cuve doit alors être comprise entre 8 à 12%. On obtient une courbe de flux composite résultant de la somme des courbes des flux de toutes les particules constituant le solide considéré.

Pour chaque solide, trois analyses successives sont effectuées avec un intervalle de 15 minutes entre deux analyses, dans le but de vérifier la reproductibilité, et de suivre l'évolution de l'échantillon en agitation dans la cuve de 125 ml environ. Chaque analyse dure 60 secondes.

3. Adsorption de l'azote :

Les mesures de porosité sont effectuées avec de l'azote liquide sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les échantillons sont dégazés à 200°C pendant 4h avant la mesure car toute mesure d'adsorption précise doit être faite sur une surface propre exempte de molécules physisorbées.

3.1. Mesure de l'aire spécifique :

Plusieurs modèles permettent la détermination de la quantité adsorbée (exprimée en volume) en fonction de la pression d'équilibre d'une vapeur. Le plus connu est le modèle proposé par Brunauer, Emmett et Teller connu sous le nom de méthode B.E.T. Son application pour la détermination des surfaces spécifiques est recommandée par l'IUPAC.

L'équation B.E.T. pour la détermination de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative (P/P_0) peut s'écrire de cette manière :

$$\frac{P/R}{m(1-P/R)} = \frac{1}{m_0 C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{m_0 C_{BET}} \frac{P}{R}$$

avec :

m : masse de gaz adsorbée par gramme d'échantillon

m_0 : masse d'une couche monomoléculaire du gaz dans les conditions normales de température et de pression, rapportée à l'unité de masse du solide

C_{BET} : la constante de BET, elle représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz.

Si on trace la courbe $\frac{P/P_0}{m(1-P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$, on obtient une droite de pente $\frac{C_{BET}-1}{m_0 C_{BET}}$, et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{m_0 C_{BET}}$.

3.2. Mesure de la répartition de la taille des pores :

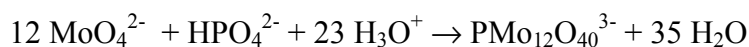
L'isotherme d'adsorption est la relation qui existe entre la quantité adsorbée par une unité de masse de solide pour une température donnée, et la pression d'équilibre. La méthode la plus utilisée pour exploiter cette isotherme est celle de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée méthode BJH.

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption - désorption d'azote en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque intervalle P/P_0 on suppose que la quantité de gaz désorbée v_a provient de la vidange d'une catégorie de pores de rayon moyen r_p et de la diminution d'épaisseur t de la multicouche adsorbée sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire. La connaissance de v_a , t et r_p et l'hypothèse que les pores sont de forme cylindrique, permettent de calculer par récurrence l'aire et le volume correspondant à chaque catégorie de pores.

ANNEXE 3
SYNTHESE ET CARACTERISATION
DES HETEROPOLYACIDES

1. L'acide phosphomolybdique :

La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdophosphate s'écrit :



Pour effectuer cette synthèse, 290.4 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous (1.2 mole) dans 420 ml d'eau distillée. On ajoute lentement 6.8 ml de H_3PO_4 à 85 % (0.1 mole de P), puis 284 ml d' HClO_4 à 70 % (3.3 moles). Au cours de l'acidification, la solution devient jaune et le sel disodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ précipite. On laisse refroidir à température ambiante et après 24 heures, on filtre le sel obtenu. Pour purifier le produit, une recristallisation est effectuée dans une solution d' HCl 0.1 M. Une fois les cristaux formés, ils sont filtrés et conservés au froid.

Le sel disodique est dissous (4 ml/g de précipité) dans une solution d' HCl concentré dans l'eau (1 : 2.5 volumique). L'hétéropolyacide présent $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est extrait à l'éther (200 ml) qu'on ajoute en plusieurs portions. Après agitation et décantation, trois phases se séparent : une phase supérieure qui est l'éther en excès, une phase médiane aqueuse de couleur jaune clair qui contient des phosphomolybdates et une phase inférieure correspondant à l'éthérate de l'hétéropolyacide.

A l'éthérate récupéré, on ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est ensuite évaporé sous agitation pendant une nuit à température ambiante pour donner une solution aqueuse d'hétéropolyacide saturée. Celle-ci cristallise à froid (4°C) au bout de plusieurs jours sous forme de gros cristaux jaunes transparents : il s'agit de l'hydrate à 29 H_2O . Les cristaux sont instables en dehors de la solution. Ils s'effleurissent à l'air pour donner l'hydrate à 13 H_2O , jaune opaque, stable à température ambiante. Pour éviter toute altération ultérieure de l'acide, il est préférable de le conserver au sec et à froid (4°C).

2. L'acide vanadophosphomolybdique :

La synthèse de l'acide 11-molybdo-1-vanadophosphorique est décrite par la réaction-bilan suivante :



Le mode opératoire consiste à préparer trois solutions en parallèle :

Solution (a) : obtenue en dissolvant 12.2 g de métavanadate de sodium NaVO_3 (0.1 mole) dans 500 ml d'eau bouillante, puis en ajoutant 17.8 g de monohydrogénophosphate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mole). Cette solution est ensuite laissée refroidir.

Solution (b) : Obtenue en dissolvant 266 g de molybdate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.1 mole) dans 500 ml d'eau à température ambiante.

Solution (c) : environ 475 ml d' HCl concentré à 32%.

La solution (a) est rapidement acidifiée par une fraction de la solution (c) (≈ 10 ml) jusqu'à l'apparition d'une coloration pourpre intense (due à la formation de phosphovanadate, instable en milieu très acide). On ajoute ensuite la solution (b) goutte à goutte, puis le reste de la solution (c) goutte à goutte également. On laisse ensuite refroidir à température ambiante.

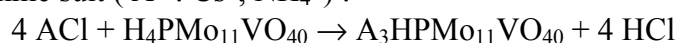
L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est extrait par un léger excès d'éther (≈ 400 ml) ajouté par fractions. En effet, dans un premier temps, seul l'hétéropolyacide obtenu majoritairement forme un éthérate plus dense que la phase aqueuse, et se situe donc en bas de l'ampoule à décanter. Cette phase est récupérée dans un cristalliseur. En revanche, un grand excès d'éther, favorisera une extraction totale de toutes les espèces présentes conduisant au passage d'autres polymolybdates en phase éthérée, ce qui diminue considérablement la pureté du produit final. Ainsi, les quantités d'éther sont ajoutées par fractions.

L'extraction est considérée comme terminée lorsqu'on constate l'apparition d'une faible pellicule d'éther en excès au dessus de la phase aqueuse. Ainsi, le mélange se sépare en trois couches. On récupère alors la phase lourde de couleur rouge foncé, à laquelle on rajoute une quantité d'eau équivalente à la moitié de son volume. L'éther est évaporé et la solution est ensuite laissée cristalliser à froid à 4°C.

Après quelques jours, des cristaux orangés transparents se forment. Il s'agit de l'acide hydraté à 29 H₂O. Instables, ils s'effleurissent à l'air pour donner des cristaux orangés opaques conservant 13 molécules d'eau par unité de Keggin.

3. Synthèse de A₃HPMo₁₁VO₄₀ (A = Cs, NH₄) :

La préparation des hétéropolysels se fait par voie aqueuse, elle est réalisée en solution par échange des protons solvatés avec les cations désirés. Les sels insolubles précipitent alors lors de l'ajout des composés contenant le cation désiré. La réaction globale d'échange peut être schématisée comme suit (A⁺ : Cs⁺, NH₄⁺) :



On prépare une solution mère d'acide H₄PMo₁₁VO₄₀ constituée de 10 g d'acide dans 20 ml d'eau, soit une concentration voisine de 0.25 M en hétéropolyacide. Cette solution est ajoutée à 50 ml d'une solution 2M d'ACl. Le précipité se forme. Le mélange est ensuite laissé mûrir sous agitation à température ambiante pendant une journée environ. Pour isoler l'hétéropolysel de la solution (eau, acide chlorhydrique et ACl en excès), il est nécessaire de procéder par centrifugation. Le précipité est lavé plusieurs fois par ajout d'eau, puis centrifugé, et finalement séché pendant une journée à 50°C.

4. Synthèse du catalyseur supporté :

2.72 g de H₄PMo₁₁VO₄₀ (1,35*10⁻³ mole) sont dissous dans environ 15 ml d'eau, puis 4.3 g de Cs₃HPMo₁₁VO₄₀ (2.10⁻³ mole) sont ajoutés. La suspension est laissée sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. Le support imprégné est ensuite totalement séché dans un évaporateur rotatif à 50°C. Le solide obtenu est traité thermiquement à 120°C pendant une nuit puis à 200°C pendant 24 heures.

ANNEXE 4
ANALYSE DES EFFLUENTS DU
REACTEUR CATALYTIQUE (B)

Toutes ces analyses ont été effectuées au service Analyses du Centre de Recherche Rhône-Alpes (CRRRA) d'ATOFINA. C'est à notre connaissance, la première fois, qu'une étude aussi poussée des effluents sortants du réacteur est réalisée, notamment par spectrométrie de masse et par RMN ^1H et ^{13}C .

1. Analyse classique par chromatographie phase gaz :

Les prélèvements gazeux sont effectués en ligne à la sortie du réacteur, et une analyse sur un chromatographe TCD est effectuée afin de quantifier les pics correspondants à CO , CO_2 , O_2 , N_2 , isobutane et de tous les alcanes les plus légers. Cet appareil est équipé de deux colonnes travaillant en isotherme et de deux détecteurs catharométriques. Un exemple de dosage des incondensables est donné ci-dessous :

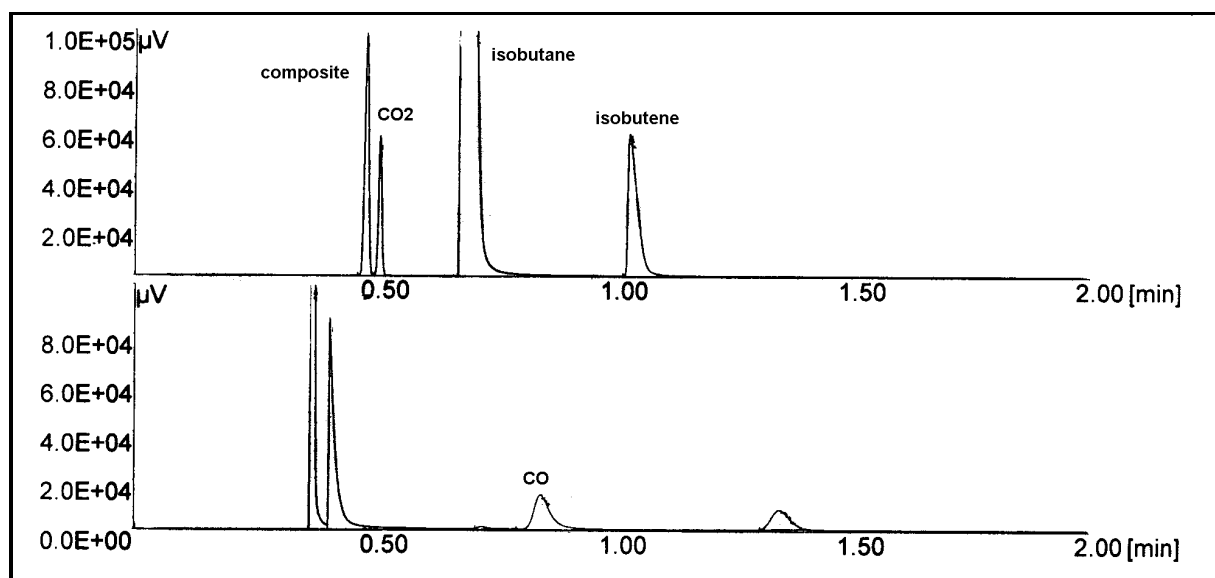


Fig. 1 : dosage des incondensables par chromatographie phase gaz (TCD)

Le chromatographe à détecteur à ionisation de flamme (FID) permet, quant à lui, le dosage des produits oxygénés issus de la réaction. Le prélèvement des condensables, hors ligne, s'effectue dans un flacon laveur, par bullage dans l'eau glacée. Un exemple de dosage des condensables est donné ci-dessous :

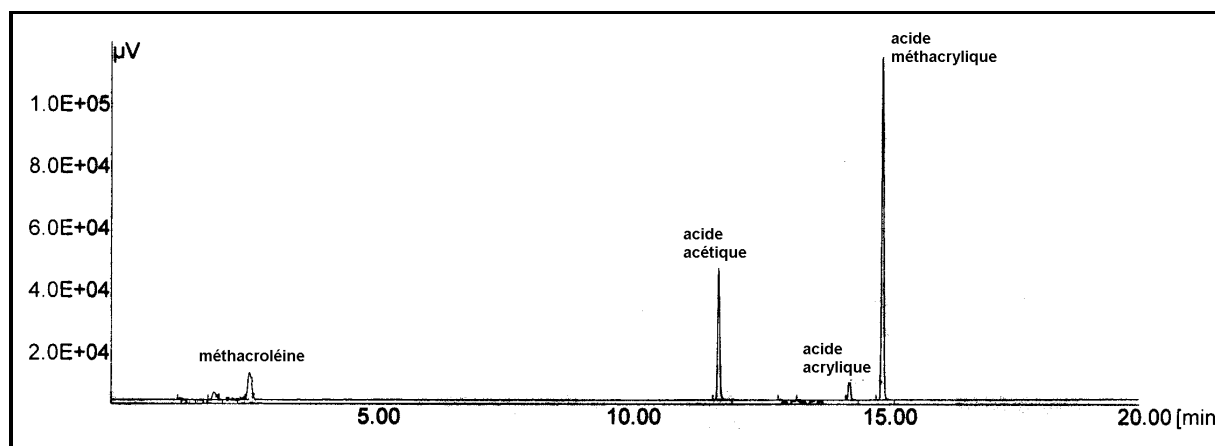


Fig. 2 : dosage des condensables par chromatographie gaz (FID)

Cette analyse de l'effluent est complétée par un dosage de l'acidité totale en utilisant de la soude 0.1N, dans le but de valider les analyses chromatographiques et de vérifier la cohérence des résultats. Mais seules les analyses chromatographiques sont utilisées pour le calcul des rendements / sélectivités. Etant donné les faibles volumes utilisables pour les dosages chimiques, une différence maximale de l'ordre de 10% entre les rendements calculés par dosage chimique et par dosage chromatographique est tolérée.

On a constaté, néanmoins, qu'il existait un plus grand décalage entre le dosage chromatographique de l'acidité et son dosage chimique, de l'ordre de 15%, ce qui semble indiquer qu'un produit secondaire de la réaction, non détecté par chromatographie gaz, participe à l'acidité totale dosée par la soude, vu la parfaite concordance entre la méthode de titrage chimique, et l'analyse chromatographique des condensables.

L'acide formique semblait être le candidat idéal. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à la recherche d'acide formique par spectrométrie de masse, en premier lieu.

2. spectrométrie de masse :

Cette analyse a été donc réalisée, initialement, dans le but de vérifier la présence d'acide formique dans l'effluent condensable en sortie de réacteur. On a mis au point pour cela une méthode d'échantillonnage permettant d'obtenir un effluent très concentré sortant du réacteur, ce qui permettrait de détecter les produits, aussi minoritaires soient-ils.

Bien qu'à faible teneur, l'acide formique est bien présent. Dans les conditions d'analyse, celui-ci est élué après le produit principal, l'acide acétique, comme nous le montre la figure ci-dessous. L'acide formique seul n'explique donc pas le décalage entre l'acidité totale mesurée et l'acidité calculée par les données chromatographiques. C'est pourquoi une étude complémentaire a été envisagée. Il s'agit de la RMN ^1H et ^{13}C , avec quantification de certains produits importants.

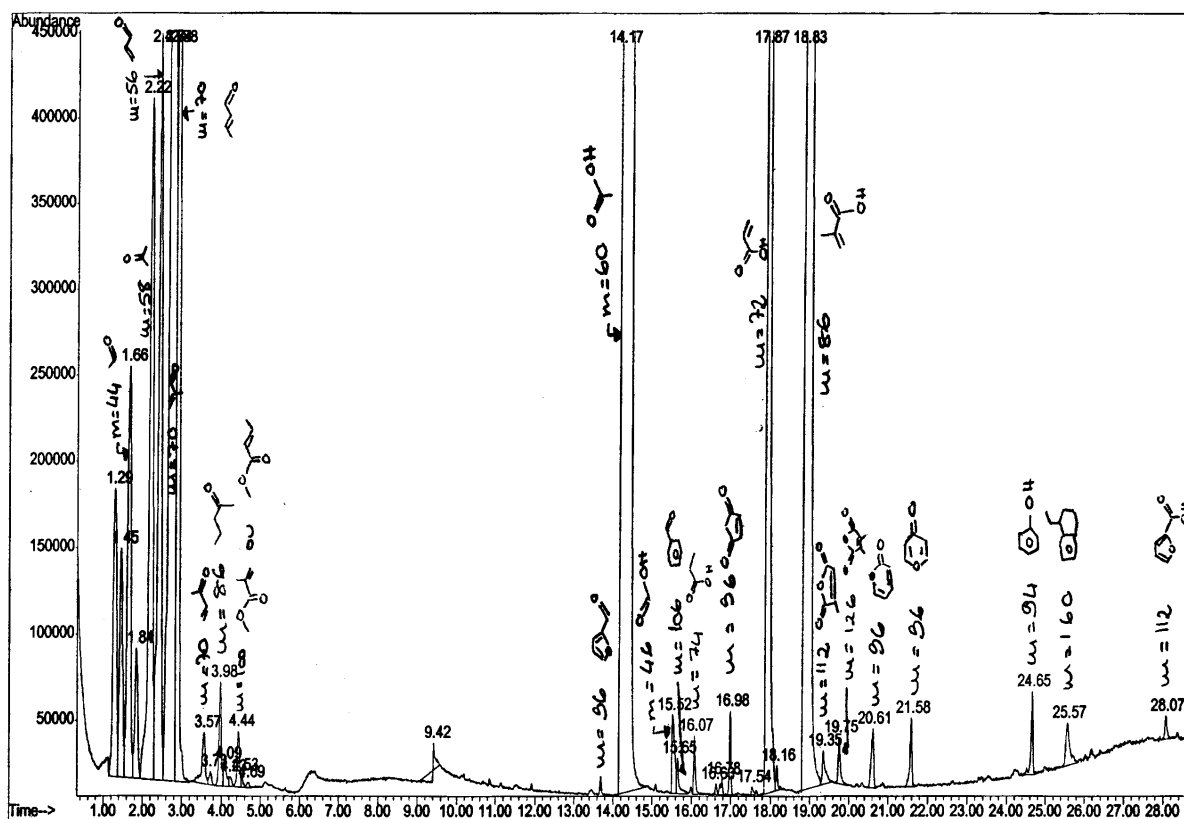


Fig. 3 : chromatogramme des produits analysés par spectrométrie de masse

3. RMN ^{13}C :

Le but de cette étude était d'identifier et de quantifier des espèces non visibles en chromatographie gaz. Pour cela, une méthode d'échantillonnage est mise au point de telle sorte que l'échantillon ne soit pas condensé dans l'eau. Celui-ci est alors examiné tel quel en présence d'un capillaire benzène- d_6 en RMN ^1H . Toutes les espèces identifiées par chromatographie gaz sont alors repérées. De plus, un certain nombre d'impuretés sont détectées. Celles-ci pourraient être à l'origine du manque au bilan acidité que l'on constate.

On s'est focalisé uniquement sur ces espèces pour l'aspect quantitatif, à savoir :

- L'acide formique vérifié par ajout
- L'hydrate de formol
- L'acide formique (vérifié par ajout)

Le spectre RMN ^{13}C confirme la présence d'hydrate de formol, et montre la présence d'autres espèces acétatiques. Ces espèces ne peuvent pas être quantifiées en ^1H car leurs signaux sont masqués par celui de l'eau.

en pourcentage molaire relatif par rapport à l'acide méthacrylique :

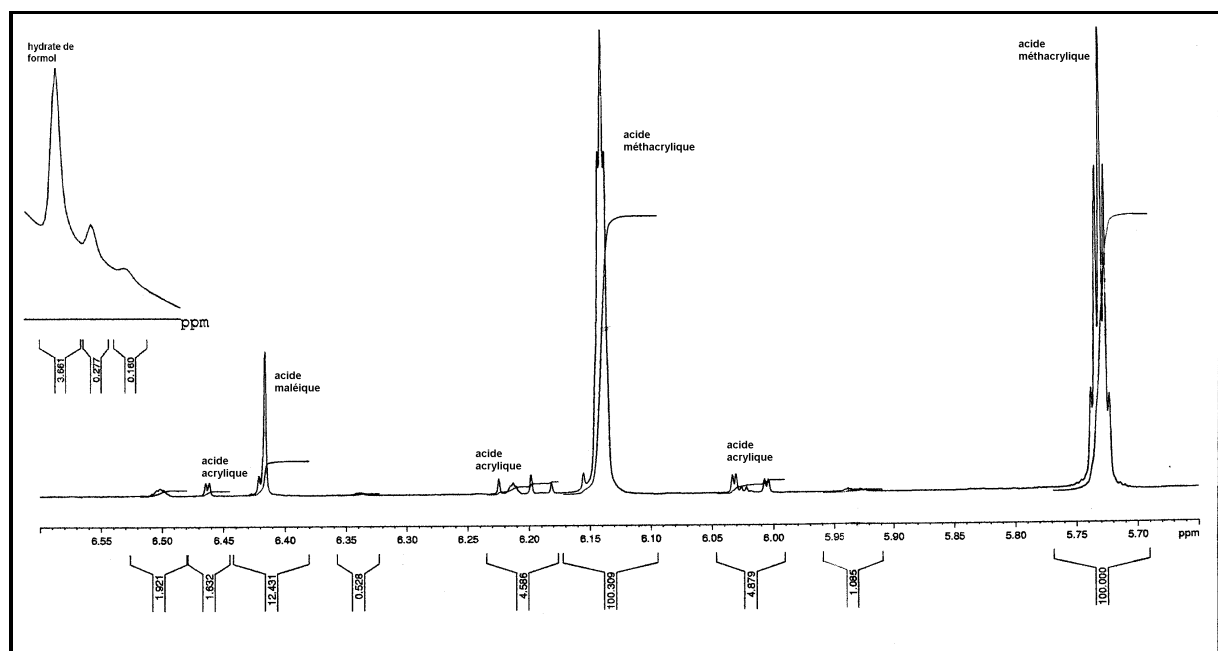


Fig. 4 : analyse RMN ^1H des effluents condensables

Conclusion :

Cette étude poussée de l'effluent sortant d'un réacteur d'oxydation sélective en isobutane est la première en son genre. C'est, en effet, la première fois, qu'on a pu analyser de manière détaillée les produits de la réaction, et ainsi détecter de manière aussi complète des produits secondaires minoritaires, qui ont pu nous guider lors de la proposition d'un mécanisme réactionnel pour cette réaction.

De plus, un intérêt évident de cette étude est qu'il nous paraît possible, en utilisant comme réactif de l'isobutane marqué au ^{13}C , d'analyser de la même manière l'effluent sortant du réacteur, et de suivre alors le mécanisme réactionnel pas à pas.