

N° d'ordre : 3617

Université des Sciences et Technologies de Lille

U.F.R. de Chimie

ECOLE DOCTORALE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Hélène DEGRAND

En vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

mention : structure et dynamique des systèmes réactifs

**NOUVEAUX CATALYSEURS D'OXYDATION SELECTIVE DE
L'ISOBUTENE ET DE L'ISOBUTANE PREPARES A PARTIR
D'HETEROPOLYANIONS DE TYPE ANDERSON**

JURY

M. Fabrizio CAVANI, Professeur

M. Jean-Luc DUBOIS, Ingénieur de Recherche, ARKEMA

Mme Nadine ESSAYEM, Chargé de Recherche au CNRS (rapporteur)

M. Michel FOURNIER, Professeur

M. Edmond PAYEN, Professeur (Directeur de thèse)

M. Ferruccio TRIFIRO', Professeur (rapporteur)

Cette étude a été menée au sein du laboratoire de développement des procédés de Bologne. Mes remerciements s'adressent donc tout d'abord à :

- o Messieurs Fabrizio Cavani et Ferruccio Trifirò pour leur accueil et leur aide ;
- o Monsieur Massimo Gazzano pour ses conseils et sa disponibilité lors des analyses par diffraction X.

Je remercie également Messieurs Edmond Payen et Michel Fournier pour l'aide, la disponibilité et le soutien qu'ils m'ont procurés.

Cette thèse s'est déroulée en partenariat avec le Centre de Recherche Rhône-Alpes (CRRRA) d'ATOFINA. A cette occasion, je remercie :

- o Monsieur David André pour la mise en œuvre de la thèse ;
- o Monsieur Jean-Luc Dubois qui m'a suivie dans la deuxième partie de ce travail et m'a guidée par ses conseils et son expérience du domaine ;
- o L'équipe, Mesdames Stéphanie Serreau et Fabienne Desdevise, pour leur accueil, leurs conseils et leur aide lors de mes venues ou de mes appels au CRRRA ;
- o Madame Nadine Essayem pour avoir accepté de lire ce mémoire et d'en être le rapporteur.

Un dernier remerciement va à toutes les personnes qui ont œuvré ou m'ont encouragée lors de cette étude.

SOMMAIRE

Chapitre I. Introduction et Objectif de la thèse.....	9
Bibliographie	14
Chapitre II. Les hétéropolycomposés d'Anderson.....	15
2.01 Définition	17
2.02 Synthèse en solution	17
2.03 Structure et Formation.....	18
(a) Introduction.....	18
(b) Structure de l'hétéropolyanion de type Anderson	18
(c) Les contre-ions	25
(d) La nomenclature.....	25
2.04 Propriétés	26
(a) Etude structurale	27
(b) Etude spectroscopique.....	28
(c) Comportement Thermique	31
(d) Réductibilité des sels d'Anderson	34
2.05 Application à la catalyse.....	37
(a) Précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement	37
(b) Précurseurs de catalyseurs pour l'oxydation d'hydrocarbures.....	37
2.06 Conclusion.....	39
Bibliographie	41
Chapitre III. Oxydation sélective de l'isobutane et de l'isobutène en acide méthacrylique	45
3.01 Oxydation de l'isobutène ou du ter-butanol (TBA)	47
(a) Oxydation en phase gaz de l'isobutène	48
(b) Oxydation en phase gaz-liquide	49
(c) Procédé isobutène / N ₂ O ₄	50
3.02 Oxydéshydrogénation de l'isobutane	50
(a) Procédé HALCON	50

(b)	Oxydation directe de l'isobutane (SUMITOMO, ELF)	51
3.03	Conclusion.....	51
Bibliographie		53
Chapitre IV. Synthèse de quelques précurseurs d'Anderson :		
Caractérisations et propriétés catalytiques.....		55
4.01	Sels d'Anderson à base de Tellure, TeMo_6	57
(a)	Sels d'ammonium.....	57
(b)	Sels de nickel	57
(c)	Caractérisations	58
(d)	Conclusion.....	66
4.02	Sels d'Anderson à base de Cobalt, CoMo_6	67
(a)	Co^{III}	67
(b)	Co^{II}	67
4.03	Sels d'Anderson à base de cuivre, CuMo_6	73
(a)	Préparation.....	73
(b)	Caractérisation	74
4.04	Résultats Catalytiques.....	77
(a)	Oxydation de l'isobutène	77
(b)	Oxydation de l'isobutane	79
4.05	Conclusion.....	80
Bibliographie		82
Chapitre V. Précurseurs d'Anderson massiques contenant le		
Vanadium 83		
5.01	Préparations des précurseurs	85
(a)	Vanadium dans l'hétéropolyanion par substitution.....	85
(b)	Vanadium en contre-ion par échange ionique.....	89
(c)	Préparation des précurseurs par co-précipitation Anderson / métavanadate	95
5.02	Résultats catalytiques	103
(a)	Oxydation de l'isobutène	103
(b)	Oxydation de l'isobutane	110
5.03	Conclusion.....	111
Bibliographie		112

Chapitre VI. Anderson supportés	113
6.01 Préparations	115
6.02 Catalyseurs supportés sur Silice	117
(a) Caractérisation	117
(b) Propriétés Redox des catalyseurs.....	121
(c) Résultats catalytiques	122
6.03 Conclusion.....	134
6.04 Catalyseurs supportés sur Stéatite	134
(a) Caractérisation	134
(b) Résultats catalytiques	141
(c) Conclusion.....	143
6.05 Conclusion.....	144
Bibliographie	145
Chapitre VII. Conclusion Générale	147
ANNEXES	151
ANNEXE 1 : Le test catalytique	153
Le test de laboratoire	153
Expression des résultats.....	155
Détermination des conditions expérimentales	159
Tests à blancs	161
ANNEXE 2 : Calcination	163
ANNEXE 3 : Récapitulatifs des spectres Infra Rouge et Raman discutés dans la thèse .	164
ANNEXE 4 : Techniques d'étude.....	178
Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	178
Spectroscopie Raman.....	178
Surface spécifique.....	178
Diffraction des rayons X.....	179
Réduction et Oxydation en température programmée (TPR et TPO).....	179
Chromatographie en phase gaz.....	179
Dosage ICP (Inductively Coupled Plasma)	180
Bibliographie	181
Glossaire.....	182

Chapitre I. Introduction et Objectif de la thèse

L'un des domaines de la recherche sur la catalyse qui a pris de l'ampleur depuis quelques années est l'étude de la chimie et de la réactivité des polyoxométallates. La raison à cela est essentiellement liée à deux facteurs : (i) la flexibilité de la composition et des caractéristiques physico-chimiques, associées à la relative facilité de préparation, et (ii) la possibilité, peu rencontrée en catalyse, de concevoir a priori la formulation du composé, en modifiant la composition de façon à introduire les éléments nécessaires avec une dispersion régulière pour obtenir des propriétés définies.

Ces particularités ont conduit à une intense activité de recherche pour l'application de ces polyoxométallates non seulement dans le domaine de la catalyse homogène et hétérogène, mais également dans des domaines aussi divers que la médecine ^[1] (dans les anti-HIV, chimiothérapie), la photochimie, les matériaux et la micro-technologie. La recherche sur des systèmes ayant des applications toujours plus sophistiquées, c'est-à-dire capables de catalyser la transformation de molécules multifonctionnelles complexes, ou encore de catalyser des réactions stéréospécifiques pour la synthèse de médicaments ou de composés de chimie fine, peut être potentiellement intéressée par le fait de pouvoir modifier la structure moléculaire de ces composés.

Un autre domaine de la recherche sur la catalyse dans lequel ces composés ont récemment attiré l'attention est l'oxyfonctionnalisation de substrats organiques plus simples mais moins réactifs comme les paraffines légères. Ceci vient du fait que l'activation de ces molécules requiert la coopération de différentes propriétés fonctionnelles (propriétés acides et redox), qui peuvent être trouvées parmi les polyoxométallates s'ils sont conçus de façon adéquate.

Parmi ces paraffines légères, l'oxyfonctionnalisation de l'isobutane représente un challenge de taille car il permettrait de remplacer l'actuel procédé acétone cyanohydrine pour produire le méthacrylate de méthyle.

En effet, ce procédé acétone cyanohydrine, bien qu'économique si le producteur a accès à des sources d'acétone et de HCN à faibles coûts, souffre de la coproduction en grande quantité de bisulfate d'ammonium. De plus, la volonté de simplifier ce procédé tout comme la nécessité imposée par des normes environnementales toujours plus draconiennes de limiter voire même d'éliminer des réactifs hautement toxiques comme HCN ont stimulé depuis des années un grand nombre de recherches afin de développer de nouveaux procédés à faible coût pour produire le méthacrylate de méthyle.

Ces efforts ont payé et un certain nombre de voies alternatives a été commercialisé au cours de ces dix à quinze dernières années et de nombreuses autres approches sont en voie de commercialisation. Ces nouvelles voies vont de l'utilisation de nouveaux réactifs comme l'isobutène jusqu'au développement de techniques de recyclage de HCN et / ou du bisulfate d'ammonium.

Parmi les voies encore à l'état de recherche, l'utilisation de l'isobutane pour produire le méthacrylate de méthyle représente un enjeu important. En effet, le prix des alcanes inférieur à ceux des matières premières actuelles entraînerait une diminution appréciable du coût de l'ensemble des procédés. De plus, à ceci s'ajouterait une simplification non négligeable du procédé. Cependant pour être compétitif avec les procédés déjà commercialisés, un rendement minimum de 52% est nécessaire ^[2].

Les systèmes catalytiques revendiqués dans les brevets ou dans la littérature consacrés à la réaction des alcanes et en particulier de l'isobutane sont principalement des hétéropolyanions parmi lesquels les hétéropolyacides de type Keggin ^[3-5], Dawson ^[6, 7], Lindqvist. Ces composés présentent en effet des propriétés aussi bien acido-basiques que redox qui sont requises pour ce type de réaction. Néanmoins, dans la plupart des cas, les performances obtenues sont faibles et éloignées des espérances industrielles. En effet, le problème est souvent lié au fait que la réaction nécessite des conditions sévères pour activer l'alcane car ce système est peu réactif (pas de paires d'électrons libres, ni d'orbitale vide et une faible polarité des liaisons C-H) alors que l'oxydation consécutive des produits d'oxydation partielle a lieu simultanément et inévitablement (ces produits sont souvent bien plus réactifs envers l'oxygène que le réactif lui-même).

Plus récemment, les possibilités d'application des hétéropoly-molybdates de type Anderson ont été étudiées. Ces derniers ont en effet été testés dans l'industrie pétrolière comme catalyseurs d'hydrotraitement ^[8, 9]. La caractérisation et les performances des phases contenant le platine ont récemment été étudiées pour l'hydrogénolyse et les réactions CO-NO ^[10,11].

Cependant, ces composés ont fait l'objet de peu d'études sur leurs propriétés oxydantes et en particulier dans les réactions d'oxydation d'alcanes et/ou d'alcènes ^[12-17]. L'objectif de cette thèse est donc d'utiliser les sels d'Anderson, pour la préparation de catalyseurs d'oxydation.

Afin de limiter ce vaste sujet, nous avons opté pour l'utilisation de deux types de réactifs, l'isobutane et l'isobutène. L'étude de l'oxydation de l'isobutène se fait dans le but d'étudier ces précurseurs comme catalyseurs pour l'oxydation en une seule étape de l'isobutane en acide méthacrylique et/ou méthacroléine dont le mécanisme inclus l'oxydéhydrogénation en un intermédiaire insaturé adsorbé, suivi de son oxydation. L'intérêt d'étudier ces deux réactifs est également lié au fait que cette recherche porte sur des systèmes encore peu étudiés pour les réactions d'oxydation. Ainsi, l'absence de réaction sur l'un des réactifs ne signifie pas la médiocrité du catalyseur mais peut-être plus simplement que le réactif n'est pas adapté. Par conséquent, la sélection de la réaction s'est également faite en fonction de l'activité du catalyseur.

Pour l'oxydation des alcènes en aldéhydes, les catalyseurs d'oxydes Te/Mo/O sont connus pour être actifs et sélectifs ; le rôle de Te et de Mo est d'activer l'hydrocarbure, de générer l'intermédiaire allylique et de faire l'insertion de l'oxygène. Cependant les oxydes mixtes Te/Mo/O préparés par réaction à l'état solide peuvent présenter une ségrégation de l'oxyde de tellure ; enfin, la volatilité du tellure, en particulier dans son plus bas état d'oxydation, est un inconvénient important pour ces systèmes catalytiques.

Ainsi, l'utilisation de précurseurs Te/Mo/O à structure d'Anderson s'est présentée comme une solution potentiellement plus efficace dans laquelle le tellure est bien dispersé dans la matrice de molybdène évitant ainsi une ségrégation et favorisant peut-être des effets de synergie. Ce travail s'est ainsi déroulé dans plusieurs directions :

- l'utilisation de sels d'Anderson massiques à savoir les sels d'ammonium ou échangés ioniquement afin d'introduire divers métaux.
- les tentatives d'introduction du vanadium dans ou en contre-ions de la structure de l'Anderson et l'utilisation finalement d'Anderson co-précipité avec du vanadium. Le vanadium est, en effet, un élément intéressant dans l'objectif de l'oxydation de l'alcane, afin d'activer et de former l'intermédiaire oléfinique.
- l'utilisation d'Anderson supportés afin d'étudier l'influence de sa dispersion sur un support de grande aire spécifique.

L'Anderson étant finalement l'élément essentiel de cette étude, nous avons décidé de faire un résumé, dans le cadre d'une étude bibliographique, sur la structure et l'application des hétéropolycomposés de type Anderson dans le chapitre II. Dans le chapitre III, nous avons voulu rappeler les différentes voies de synthèse de l'acide méthacrylique à partir de l'isobutène et de l'isobutane. La préparation et la caractérisation de sels d'Anderson massiques sont présentées de façon détaillée dans le chapitre IV ainsi que les propriétés catalytiques de ceux à base de tellure. Le chapitre V est toujours consacré aux sels d'Anderson massiques mais sur lesquels des tentatives d'introduction de vanadium ont été réalisées afin d'essayer de doper le catalyseur. Cette partie concerne aussi bien leurs préparations et caractérisations que leurs propriétés catalytiques et l'interprétation de ces résultats catalytiques. Enfin, Le chapitre VI décrit la préparation, la caractérisation ainsi que les propriétés catalytiques des Anderson supportés.

La conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.

Bibliographie

- [1]. J. Ding, H. Hotta, T. Osakai, *J. of Electroanalytical Chem.* **505**, pp 133-141 (2001)
- [2]. J.-L. Dubois, *Cat. Today*, in corrected proof (2004)
- [3]. F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne, *Cat. Today*, **2551**, pp 1-14 (2001)
- [4]. H. Krieger, L.S. Kirch, US Patent 4 260 822 assigné à Rohm & Haas Co. (1981)
- [5]. K. Nagai, Y. Nagaoka, H. Sato, M. Ohsu; EP 418 657 assigné à Sumitomo Chemical Co. Ltd (1990)
- [6]. F. Cavani, R. Mezzogori, A. Trovarelli, *J. Mol. Catal. A, Chemical*, **204-205**, pp 599-607 (2003)
- [7]. EP 1113877, Röhm & Haas and Sunoco Inc R & M, (2000)
- [8]. A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Appl. Catal.*, **48**, pp187 (1989)
- [9]. C.I. Cabello, I.L. Botto and H.J. Thomas, *Appl. Catal. A, General*, **197**, Issue 1, pp 79-86 (2000)
- [10]. T. Liu, K. Asakura, U. Lee, Y. Matsui, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **135**, pp367 (1992)
- [11]. D.J. Kondaries, K. Tomishige, Y. Nagasawa, U. Lee, Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal., A* **111**, pp145 (1996)
- [12]. N. Fujikawa, K. Wakui, K. Tomita, N. Ooue, W. Ueda, *Cat. Today*, **71**, pp 83-88 (2001)
- [13]. J.M. Lopez-Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Olivier, *Cat. Today*, **81**, pp 87-94 (2003)
- [14]. P. Botella, B. Solsona, A. Martinez-Arias and J.M. Lopez-Nieto, *Cat. Lett.*, **74**, n°3-4, pp 149-154 (2001)
- [15]. D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois and W. Ueda, *Appl. Catal. A General*, **251**, pp 411-424 (2003)
- [16]. P. Botella, J.M. Lopez-Nieto, B. Solsona, A. Mifsud and F. Marquez, *J. Catal.*, **209**, pp 445-455 (2002)
- [17]. P. Botella, J.M. Lopez-Nieto, B. Solsona, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **104**, pp 335-347 (2002)

Chapitre II. Les hétéropolycomposés d'Anderson

2.01 Définition

Les hétéropolycomposés (acides ou sels) sont des espèces cristallines à structure tridimensionnelle infinie dont les unités fondamentales sont constituées d'oxoanions. Ils sont issus de la condensation de divers oxoanions présents en solution. Cette polymérisation donne naissance aux polyanions ^[1].

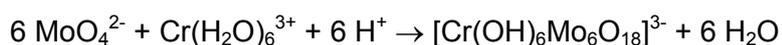
Après la structure de Keggin, l'identification d'une nouvelle structure de polyanion n'apparaît pas avant 1948 lorsqu'Evans ^[2] reporte la structure de $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$. La structure avait été suggérée par Anderson ^[3] douze années auparavant, en 1937, pour les hétéropolyanions 6 :1 en se basant sur les principes qui ont mis en évidence les hétéropolycomposés de type Keggin ^[4, 5].

2.02 Synthèse en solution

La dissolution des ions métalliques M^{n+} en solution aqueuse conduit à la coordination du cation par des molécules d'eau, avec formation de liaisons M-O et ionisation des liaisons O-H. Les complexes ainsi formés ne sont pas stables et tendent à dimériser par l'intermédiaire de ponts oxygénés. Le dimère continue le procédé de polymérisation jusqu'à ce que la répulsion électrostatique qui se crée entre les polyèdres devienne prédominante. La croissance s'arrête alors ^[4].

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

La méthode de préparation la plus commune des hétéropolyanions consiste en l'acidification des solutions aqueuses des simples oxoanions en présence d'un autre type d'ion, l'hétéroatome.



Dans de nombreux cas, comme dans l'exemple ci-dessus, les constantes d'équilibre et les vitesses de formation sont suffisamment grandes pour que le polyanion puisse être cristallisé comme sel à partir de mélanges acidifiés en quantité stœchiométrique à température ambiante. Bien que la stœchiométrie indiquée par l'équation de formation soit souvent une bonne indication pour faire la synthèse, dans certains cas il peut être nécessaire de mettre

un excès de l'hétéroatome ou de contrôler attentivement le pH (en particulier les Anderson sont obtenus à partir de solutions aqueuses à pH 4-5 ^[6]).

L'acidification est généralement faite au moyen d'addition d'acides minéraux communs, mais l'introduction d'autres anions est à éviter, l'acidification homogène par oxydation électrolytique du solvant, ou addition de l'anhydre approprié peut être utilisée.

Le mode de préparation le plus simple des hétéropolyacides est donc l'acidification du milieu réactionnel contenant les éléments nécessaires à la construction de la structure. Dans le cas des sels insolubles, l'hétéropolyanion précipite simplement par ajout du cation concerné ^[4].

2.03 Structure et Formation

(a) Introduction

Les hétéropolyanions et isopolyanions sont des oxoanions polymériques (polyoxométallates). Pour comprendre la catalyse par les hétéropolycomposés, il est important de distinguer la structure primaire de la structure secondaire. La structure de la molécule de l'hétéropolyanion ou du polyoxoanion en tant que telle est appelée « structure primaire ». Il existe différents types de structure de polyoxoanion. En solution, les hétéropolyanions sont présents dans l'unité de la structure primaire, en coordination avec des molécules de solvant et / ou protonnés. La plupart des hétéropolyanions tendent à s'hydrolyser à pH élevé. La protonation et l'hydrolyse de la structure primaire concernent plutôt la catalyse en solution. Les hétéropolycomposés dans l'état solide sont des solides ioniques cristallins mais aussi parfois amorphes consistant en de grands polyanions, des cations, de l'eau de cristallisation ou d'autres molécules. Cet arrangement tri dimensionnel est appelé la « structure secondaire » ^[7].

(b) Structure de l'hétéropolyanion de type Anderson

L'hétéropolyanion de type Anderson dont la formule générale est $[XM_6O_{24}H_x]^{n-}$ (où X=hétéroatome, M=Mo^{VI} ou W^{VI}, x= 0 ou 6) présente une structure plane hexagonale composée d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. Cet octaèdre central est entouré d'une couronne de six groupes octaédriques MO₆. Chaque MO₆ partage une arête avec chacun de ses deux MO₆ voisins et une autre arête avec l'octaèdre XO₆ ou X(OH)₆ ^[8]. Les octaèdres sont tous déformés par rapport à l'octaèdre régulier symétrique de façon à étirer la molécule radialement vers les oxygènes extérieurs de l'anion ; une telle distorsion peut certainement résulter de la répulsion mutuelle des atomes métalliques chargés puisqu'il n'y a pas d'autre interaction entre ces atomes ^[9].

Le polyanion a un axe ternaire ^[10] et présente une symétrie moyenne D_{3d} ^[4].

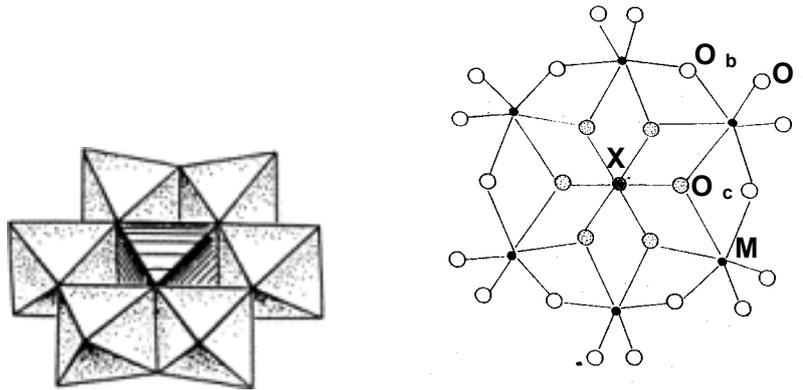


Figure II-1: Structure de l'hétéropolyanion de type Anderson (a) structure 3D (b) structure éclatée

En général, le rayon ionique de l'ion métallique central ou hétéroatome est entre 0,5 et 0,7 Å, laissant ainsi la possibilité de préparer une grande variété de phases ^[11]. Ces hétéroatomes peuvent présenter divers états d'oxydation +2, +3, +4, +6 et +7. Pour les hétéroatomes présentant les états d'oxydation les plus bas (+2, +3), l'anion porte six protons non acides liés aux oxygènes de l'octaèdre central XO_6 . Ainsi, le nombre de protons est 0 ou 6 suivant l'hétéroatome présent, bien qu'on reporte l'existence de polyanions avec un nombre de protons différent ^[12, 13].

Dans l'hétéropolyanion, l'octaèdre MO_6 a trois longueurs de liaison M-O différentes. On distingue ainsi trois types d'oxygène : le type I O_t est l'atome d'oxygène terminal lié à un atome de M, le type II O_b est l'atome pontant entre deux atomes de M et le type III O_c est l'atome central en coordination avec l'hétéroatome et deux atomes de M ^[14].

Les longueurs des liaisons de la structure de l'Anderson sont reportées dans la table II-1. Ces données montrent là encore la flexibilité de la structure. Les différents hétéroatomes affectent surtout les longueurs et les angles des liaisons voisines mais la taille du polyanion n'est pas particulièrement sensible au rayon de l'hétéroatome, ceci a également été observé pour les polyanions de type Keggin ^[15].

Anion	M-O _t	M-O _b	M-O _c	X-O	M...M	Réf.
[TeO ₆ Mo ₆ O ₁₈] ⁶⁻	1.71	1.94	2.29	1.93	3.29	9
[IO ₆ Mo ₆ O ₁₈] ⁵⁻	1.71	1.92	2.34	1.89	3.31	15
[Cr ^{III} (OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] ³⁻	1.71	1.94	2.29	1.97	3.33	16
[Ni ^{II} (OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ⁴⁻					3.30 ^a	17
[Ni ^{IV} O ₆ W ₆ O ₁₈] ⁸⁻	1.78	1.96	2.15	1.98	3.21	18
[Mn ^{IV} O ₆ W ₆ O ₁₈] ⁸⁻	1.78	1.96	2.15	1.94	3.18	19
[Cu ^{II} (OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] ⁴⁻	1.70	1.94	2.23	2.06	-	20
[Rh ^{III} (OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] ³⁻	1,71	1,94	2,29	2,02	-	21
[Pt ^{IV} O ₆ W ₆ O ₁₈ H ₃] ⁵⁻	1,75	1,94	2,01	2,01	3,28	14
[Al ^{III} (OH) ₆ Mo ₆ O ₁₈] ³⁻	1,70	1,93	2,30	1,90	3,31	22

Table II-1: Dimensions moléculaires (en Å) pour les anions de structure Anderson

^a Incertitude $\pm 0,05$ Å.

A partir de ces résultats et des données de la littérature sur les spectres Raman des composés correspondants, nous avons corrélié la longueur des liaisons Mo-O (en Å) au nombre d'onde du mode d'élongation (en cm^{-1}). La corrélation est présentée dans la figure II-2.

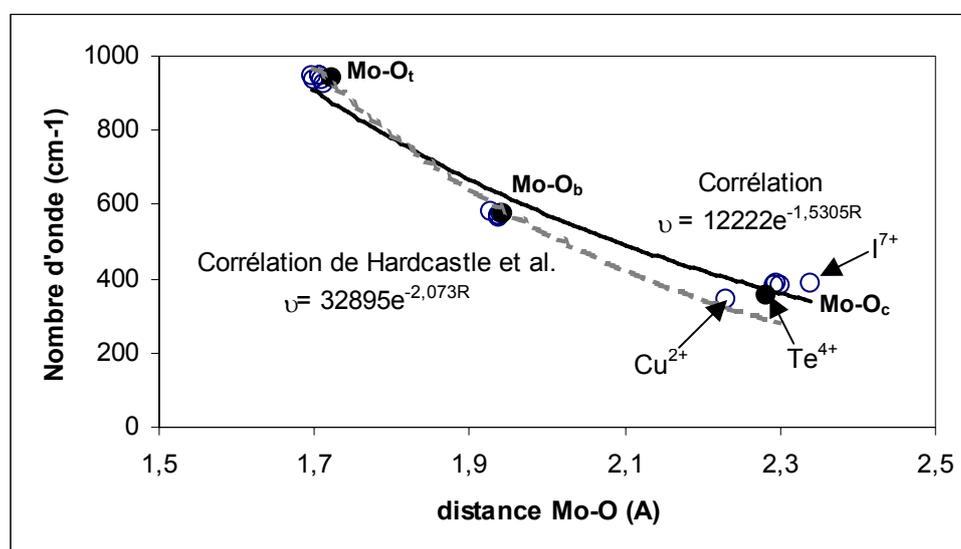


Figure II-2: Corrélation entre la longueur des liaisons Mo-O (Å) et les vibrations d'élongation correspondante (cm^{-1}) en Raman pour quelques Anderson (o) et $(\text{NH}_4)_4\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{22}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (●)

A partir de cette corrélation, on observe que pour les liaisons Mo-O_t et Mo-O_b (vibrations aux nombres d'onde les plus élevés), les longueurs de liaisons mesurées sont cohérentes avec

les mesures effectuées par spectroscopie Raman et qu'il existe bien une relation (la dispersion est inférieure à 3,6%). Par contre pour la liaison Mo-O_c, il existe aussi une relation mais cette fois la dispersion est plus importante pour ces points, on observe un écart maximum de 4,5%.

Cette dispersion sur la liaison Mo-O_c n'est pas forcément surprenante puisque, de la structure de l'hétéropolyanion d'Anderson (figure II-1), on peut voir que la liaison Mo-O_c est la plus proche de l'hétéroatome et par voie de conséquence la plus influencée par celui-ci. Cette dispersion peut être liée au rayon ionique, à la charge de l'hétéroatome ou encore à une modification de la nature de la liaison (la liaison devient peut-être plus ionique que covalente). Les deux éléments qui s'écartent le plus de la corrélation pour la liaison Mo-O_c sont Cu²⁺ et I⁷⁺. Pour Cu²⁺, l'état d'oxydation de l'hétéroatome est +2 alors que les autres éléments utilisés dans cette corrélation ont un degré d'oxydation égal ou supérieur à +3, et donc une densité électronique différente (il y a moins d'électrons sur les oxygènes voisins) modifiant par conséquent les distances Mo-O. De la même façon, l'écart pour le composé contenant I⁷⁺ peut être lié au rayon atomique et à la densité électronique de l'hétéroatome.

Si on compare à présent nos résultats ($\nu(\text{cm}^{-1})=12222e^{-1,5305R}$) avec la corrélation proposée par *Hardcastle et al.* [23] ($\nu(\text{cm}^{-1})=32895e^{-2,073R}$), on constate que les liaisons Mo-O_t et Mo-O_b sont toujours bien corrélées, par contre pour les liaisons Mo-O_c on observe un écart plus important. Il semble donc qu'il existe une tendance symptomatique pour les hétéropolyanions d'Anderson qui rend plus difficile de confondre la structure de l'Anderson avec celles des autres oxydes de molybdène.

Cependant cette corrélation présente des limites puisqu'un composé comme (NH₄)₄Te⁴⁺Mo₆O₂₂·2H₂O [24] présente des longueurs de liaisons et des vibrations d'élongation vérifiant notre corrélation alors que la résolution de structure a montré que ce composé n'est pas un sel d'Anderson.

La liste actuelle des sels d'Anderson dont l'existence est la plus probable est donnée dans la table II-2. Dans la plupart des cas les anions sont obtenus à partir d'une solution aqueuse à pH 4-5 bien que les sels X^{II}Mo₆ (X=Mn, Co, Cu, Zn) soient instables et ne puissent pas être recristallisés [25]. La majorité des anions d'Anderson connus sont des molybdates, une conséquence peut-être de l'aptitude particulière du molybdène à former des groupes dioxo cis terminaux [4].

$[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X= Mn(II) ²⁶ , Fe(II), Co(II) ²⁶ , Ni(II), Cu(II) ²⁵ , Zn(II), Al(III), Ga(III), Cr(III), Fe(III) ²⁷ , Co(III), Rh(III) ²¹
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$	X= Ni(II)
$[XO_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X= Te(VI), I(VII) ¹⁵
$[XO_6W_6O_{18}]^{n-}$	X= Mn(IV), Ni(IV), Te(VI), I(VII)

Table II-2: Hétéropolymolybdates et tungstates avec la structure d'Anderson ^[4]

Cette liste a cependant été remise en question en particulier pour les sels de $X^{II}Mo_6$ (X= Co, Mn, Cu et Zn). D'autres composés avec le Pt ont en revanche été proposés. La table II-3 résume ces composés, les synthèses et les techniques mises en jeu pour leur évaluation comme sel d'Anderson ou non et une conclusion en fonction de ces différents résultats.

Composés	Synthèse	Techniques d'identification				Commentaires
		Résolution de structure	DRX	IR	Analyse élémentaire	
$H_6Mn^{II}Mo_6O_{24}$	<i>La Ginestra et al.</i> [26] Solution bouillante		Non isostructurel aux autres éléments de la série $X^{II}Mo_6O_{24}$ [26]	Non similaire aux autres éléments de la série [26]	$H_6MnMo_6O_{24}$	Probablement pas de type Anderson
				Mélange de plusieurs composés [27]		
	<i>Nomiya et al.</i> [27] Solution non bouillante			Spectre similaire à Mo_7O_{24} [27]		
$H_6Zn^{II}Mo_6O_{24}$	<i>La Ginestra et al.</i> [26] Solution non bouillante		Isostructurel aux autres éléments de la série $X^{II}Mo_6O_{24}$ [26]	Similaire aux autres éléments de la série	$H_6ZnMo_6O_{24}$	Probablement sel d'Anderson
	<i>Nomiya et al.</i> [27]			Spectre de type Anderson		
$H_6Co^{II}Mo_6O_{24}$	<i>La Ginestra et al.</i> [26] Solution non bouillante			Similaire aux autres éléments de la série [26] De type Mo_7O_{24} [27]		Anderson mais légèrement déformé

	<p><i>La Ginestra et al.</i> ^[26] Récolte de la deuxième moisson de cristaux ^[28]</p>	Anderson ^[28]		Similaire à celui de <i>La Ginestra et al.</i> ^[28]		
H ₆ Cu ^{II} Mo ₆ O ₂₄	<p><i>La Ginestra et al.</i> ^[26] Solution non bouillante</p>		Isostructurel aux autres éléments de la série	Similaire aux autres éléments de la série	H ₆ CuMo ₆ O ₂₄	HPA d'Anderson
	<p>Solution bouillante ^[27]</p>			De type Anderson		
	<p><i>Rosenheim et al.</i> ^[29]</p>	Structure de l'HPA d'Anderson ^[25]	Idem Ito ^[20]	Similaire à celui de <i>La Ginestra et al.</i> ^[20]		
PtW ₆ O ₂₄	Lee et al. ^[14]	Structure de l'HPA d'Anderson ^[14]				HPA d'Anderson
H ₃ PtW ₆ O ₂₄	Lee et al. ^[12]	Structure de l'HPA d'Anderson ^[12]				HPA d'Anderson
H ₆ PtMo ₆ O ₂₄	Lee ^[30]	Pas structure de l'HPA d'Anderson ^[30]				Pas HPA d'Anderson
α-H _{4,5} PtMo ₆ O ₂₄	^[13]	Pas structure de l'HPA d'Anderson ^[13]				Pas HPA d'Anderson

Table II-3: discussion sur l'existence de certains sels d'Anderson

Ainsi une liste quasi définitive que nous pourrions proposer serait la suivante :

$[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X= Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Ga(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III)
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$	X= Ni(II)
$[XO_6H_xW_6O_{18}]^{n-}$	X= Pt(IV)
$[XO_6Mo_6O_{18}]^{n-}$	X= Te(VI), I(VII)
$[XO_6W_6O_{18}]^{n-}$	X= Mn(IV), Ni(IV), Te(VI), I(VII), Pt(IV)

La série $X^{III}Mo_6$ (X=Al, Ga, Cr, Fe, Co, Rh) a été attentivement étudiée et il est reporté dans certains cas la possibilité de formation de dimères, en particulier pour le Cr^{III} ($[(CrO_6MoO_6O_{15})_2]^{6-} \cdot 20 H_2O$) et Co^{III} ($[H_4(CoMo_5O_{19})_2]^{6-}$), qui dépendent des conditions de préparation (augmentation du pH, utilisation de réactifs particuliers, etc.)^[28, 31, 32].

(c) Les contre-ions

Les contre-ions rencontrés pour les Anderson sont en général des cations monovalents du type NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Na^+ ^[15, 33- 36]. Des études ont été menées pour introduire également des cations métalliques^[37, 38], on trouve alors Ni, Mn, Zn, Cu et Co. Ces cations sont liés au polyanion sous forme de complexes de coordination avec les molécules d'eau d'hydratation et/ou l'hétéropolyanion par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes et par interactions ion-dipôle^[15].

Lorenzo-Luis et al.^[39] proposent également l'exemple d'un cation original puisqu'organique en contre ion de l'anion $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$. Ce composé est le $(C_3H_5N_2)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 4H_2O$ dans lequel les cations organiques imidazole sont liés à l'anion $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. L'intérêt d'introduire un cation organique est qu'il peut être éliminé lors de la calcination créant ainsi une certaine porosité dans la structure de l'oxyde résultant.

(d) La nomenclature

La nomenclature des hétéropolyanions a été reportée par *Jeanin et al.*^[10].

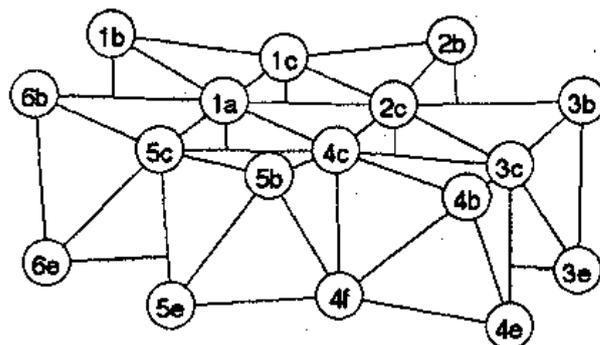


Figure II-3: Numérotation de la structure de l'Anderson. L'axe de référence est vertical et passe à travers l'atome de métal situé au centre de l'octaèdre central (localisation n°7), représenté par ses trois angles supérieurs 1a, 2c et 4c

Comme la cavité centrale de l'hétéropolyanion de type Anderson peut être vide, la numérotation commence par la couronne et finit par le centre de la cavité, repéré par la localisation 7. La stricte application des règles de nomenclature des composés en coordination nécessite une séquence alphabétique des symboles pour les cations.

Ainsi l'hétéropolyanion d'Anderson $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ est, selon la nomenclature, l'hexa- μ_3 -oxo-hexa- μ -oxo-dodecaoxo(hexamolybdenum-7-tellurium)ate(6-) ou hexa- μ_3 -oxo-hexa- μ -oxo-[hexakis(dioxomolybdenum)-7-tellurium]ate(6-).

Dans le cas des hétéroatomes X(III) comme par exemple le chrome, l'anion d'Anderson présente six atomes d'hydrogène dont les positions sont considérées comme étant les six groupes OH pontant l'atome central aux octaèdres contenant le molybdène de la couronne. Ainsi dans la nomenclature, l'Anderson de Chrome est l'hexa- μ_3 -hydroxo-hexa- μ -oxo-[7-chromiumhexakis (dioxomolybdenum)] ate(6-) ^[10].

Néanmoins, cette nomenclature assez lourde n'est pas rencontrée en pratique et on préfère, par exemple, appeler l'hétéropolyanion d'Anderson $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ l'anion 6-molybdotellurate.

2.04 Propriétés

Cette partie relate la littérature sur les hétéropolycomposés d'Anderson afin de faire un inventaire le plus général possible de leurs propriétés. Dans la plupart des cas, on constate que les exemples présentés sont des hétéropolymolybdates d'ammonium. Ceci peut être dû au fait que les Anderson d'ammonium sont les plus utilisés (et également les plus simples à préparer) en catalyse.

(a) Etude structurale

Comme il a déjà été précisé dans la partie précédente, le polyanion présente dans tous les cas un axe ternaire ^[10] et a une symétrie moyenne D_{3d} ^[4]. Les hétéropolycomposés de type Anderson cristallisent dans des systèmes cristallins divers suivant la nature de l'hétéroatome, du métal de l'isopolyanion et du contre-ion. Dans la table II-4 sont résumées les études des structures de quelques composés d'Anderson.

Composés	Système Crist.	groupe Spatial	Z	Volume maille /Z (Å ³)	Réf.
K ₅ [IMo ₆ O ₂₄]5H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	2	674	15
Na ₆ [TeW ₆ O ₂₄]22H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	?	40
Na ₆ [TeMo ₆ O ₂₄] 7H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	1043	34
K ₆ [TeMo ₆ O ₂₄]7H ₂ O	Orthorhombique	Pcab	4	?	2
Rb ₆ [TeMo ₆ O ₂₄]10H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	862	33
Li ₆ [TeMo ₆ O ₂₄] 18H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	898	35
(NH ₄) ₆ [TeMo ₆ O ₂₄]7H ₂ O	Orthorhombique	Pnaa	4	779	9
(NH ₄) ₆ [TeMo ₆ O ₂₄]Te(OH) ₆ 7H ₂ O	Monoclinique	A2/a	4	893	2, 41
Na ₅ [H ₃ PtW ₆ O ₂₄] 20 H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	1067	12
Na ₃ [CrMo ₆ O ₂₄ H ₆]8H ₂ O	Triclinique	P $\bar{1}$	1	682	16
(NH ₄) ₃ [CrMo ₆ O ₂₄ H ₆]7H ₂ O	Triclinique	I $\bar{1}$	2	?	42
(NH ₄) ₃ [RhMo ₆ O ₂₄ H ₆] 6H ₂ O	Monoclinique	P2 ₁ /c	2	731	21
K ₃ [H ₆ AlMo ₆ O ₂₄] 7H ₂ O	Monoclinique	P2 ₁ /a	4	715	22
(NH ₄) ₄ [CuMo ₆ O ₂₄ H ₆]4H ₂ O	Monoclinique	P2 ₁ /c	2	723	25

Table II-4: Données cristallographiques sur quelques phases d'Anderson

Des données cristallographiques précédentes, il est possible de voir que le volume de la maille est affecté par la nature de l'hétéroatome, du contre-ion et du degré d'hydratation.

Bien que les phases d'Anderson cristallisent dans différents systèmes cristallins, la cristallographie par rayons X reste une technique de choix pour identifier les phases d'Anderson. En effet, la résolution de structure par la méthode de Rietveld permet de déterminer de façon certaine l'obtention d'une phase d'Anderson.

(b) Etude spectroscopique

Les hétéropolycomposés d'Anderson ont fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques tant au moyen de la spectroscopie Raman que de l'Infra Rouge à Transformée de Fourier.

On rappelle, comme déjà précisé dans la partie 2.03, que dans l'anion, l'octaèdre MoO_6 a trois longueurs de liaisons Mo-O différentes. Il existe donc trois différents types de liaisons Mo-O : les liaisons Mo-O_t terminales, les liaisons pontées Mo-O_b et Mo-O_c (liaisons pontées Mo-O(H)-X). L'analyse de spectres de nombreux polymolybdates a montré que les vibrations des liaisons pontées sont observées à plus basses fréquences que celle des liaisons terminales. En outre, les spectres Raman présentent les pics « caractéristiques » des composés en coordination octaédrique entre 800 et 1000cm^{-1} [11, 43].

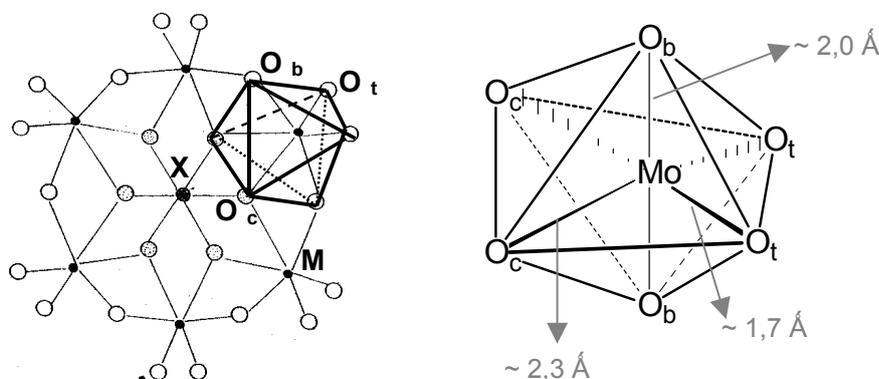


Figure II-4: Mise en évidence de la coordination octaédrique du M (M=Mo ou W) dans la structure de l'Anderson

Ainsi, en général les spectres Infra Rouge et Raman pour les sels d'ammonium des phases d'Anderson peuvent être divisés en différentes zones caractéristiques :

- $3600-2800\text{ cm}^{-1}$: vibration de stretching de O-H et N-H
- $1650-1400\text{ cm}^{-1}$: vibration de bending de O-H et N-H
- $1000-800\text{ cm}^{-1}$: vibration de stretching de Mo-O_t
- $750-550\text{ cm}^{-1}$: modes fondamentaux de Mo-O_b , XO_6
- en dessous de 450 cm^{-1} : Mo-O_c et modes de réseau
- en dessous de 300 cm^{-1} : modes de vibrations de la maille

La partie des spectres à bas nombres d'onde est difficile à attribuer. Entre $550-500\text{ cm}^{-1}$, il est possible d'observer des bandes attribuables aux vibrations de l'eau, mais elles ne peuvent pas être clairement identifiées puisqu'elles se trouvent dans la zone des modes internes pour les ions MoO_6 et XO_6 . En dessous de 450 cm^{-1} , les vibrations de déformation

des liaisons Mo-O_t et Mo-O_b ainsi que les vibrations de NH₄⁺ peuvent se « mêler » aux vibrations d'élongation de Mo-O_c.

Considérant la structure, seuls les modes d'élongation des groupements Mo-O_t peuvent être considérés comme des modes de vibrations purs [11].

Un certain nombre de bandes caractéristiques des modes de vibration de l'eau est observé avec des fréquences considérablement shiftées par rapport aux valeurs des molécules d'eau à l'état libre, indiquant ainsi la présence de liaisons hydrogène de différentes longueurs.

De la représentation de la structure de l'hétéropolyanion d'Anderson dans la figure II-4, il est possible de voir que l'hétéroatome affecte la liaison Mo-O_c alors qu'une substitution dans la couronne d'un molybdène entraînera une distorsion de l'octaèdre puisque chaque octaèdre partage une arête O_c-O_b avec deux octaèdres voisins.

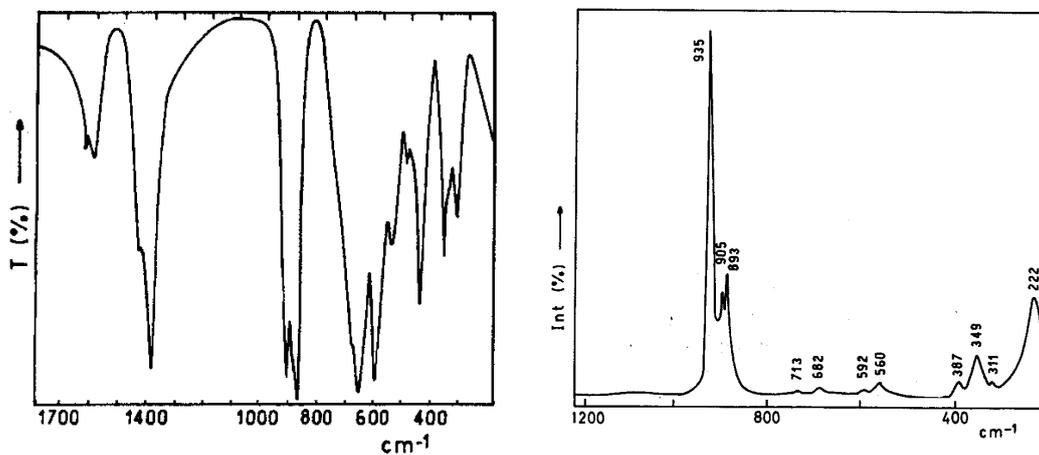


Figure II-5: Spectres FTIR et Raman de $(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

A titre d'exemple, on présente dans la table II-5 les spectres IR et Raman de $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

IR	Raman	Attribution
3545sh	3538w	v H ₂ O
3403m		
3160s		
3011sh	3000w	v NH ₄ ⁺
2790sh		
1639m		δ H ₂ O
1603m	1642vw	
1446sh	1440w	
1395vs		δ NH ₄ ⁺
1106 wbr		Combination
925vs	935vs	vs Mo-O _t
897sh	905m	
886vs	893m	vas Mo-O _t
678sh	713vw	
666vs	682vw	v Te-O
615vs	592vw	
556w	565vw	v Mo-O _b
497w		
464m		
458m		
350sh	387w	v Mo-O _c
321m	349w	δ Mo-O, δ Te-O
250w	311vw	vib. NH ₄ ⁺
	222m	Modes de la maille

vs: très intense, s: fort, m: moyen, vw: très faible, w: faible, sh: épaulement

Table II-5: spectres vibrationnels de $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (en cm⁻¹) [44, 45].

Dans les spectres Infra Rouge publiés de certaines phases d'Anderson, les bandes semblent être indépendantes du type d'hétéroatome [27] mais ces dernières sont relativement larges et donc insuffisamment discriminantes. Le spectre Raman, montrant des bandes très étroites, permet une meilleure identification des différentes raies.

Ainsi, selon *Cabello et al.* [43], la vibration de la liaison Mo-O_t symétrique est affectée par la substitution de l'hétéroatome : quand la taille de l'hétéroatome diminue, la liaison Mo-O_t

devrait être plus faible. Pour vérifier cela, ces mêmes auteurs ont étudié les éléments de la série X(III) avec X= Al, Co, Cr, Ga et Fe ^[43] d'une part et Rh ^[11] d'autre part. Si on rassemble ces résultats (table II-6), il semble qu'en fait l'ion Fe(III) donne un spectre particulier, mais qu'en revanche dans une même série les raies du spectre Raman sont quasi indépendantes de l'hétéroatome, ce que confirme la corrélation établie précédemment (figure II-2).

X	Al	Co	Cr	Ga	Fe	Rh	Attribution
r(Å)	0,535	0,610	0,615	0,62	0,645	0,665	
	944vs	946vs	947vs	948vs	957vs	947 s	v_s Mo-O_t
	926sh	927sh	928sh	928sh	935sh		
	902s	900m	900m	900m	900m	906 m	v_{as} Mo-O_t
	731vw	-	730vw	730vw	728vw		
	578w	570vw	569w	568w	564vw	572 w	v X-O
	482vw	481vw	480vw	480vw	476vw	Faible	v Mo-O_c
	383w	383vw	380sh	378sh	373sh	résolution	
	364w	363vw	363vw	363vw	362w		δ Mo-O, δ X-O
	318vw	318vw	318vw	317vw	316vw		
	219s	218s	218m	217m	217m		
	203sh	-	200sh	196sh	193sh		

vs : très intense, s : intense, m : moyen, w : faible, vw : très faible, sh : épaulement

Table II-6 : Spectres Raman des phases $(\text{NH}_4)_3[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (X= Al, Co, Cr, Ga, Fe, Rh)
(enregistrement entre 1000 et 180 cm^{-1}) ^[11, 43]

(c) Comportement Thermique

Le comportement thermique des hétéropolycomposés a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (TG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD). Les phases obtenues ont été analysées par diffractométrie X (DRX) ou par spectrométrie d'absorption FTIR.

Tous s'accordent à dire que la décomposition thermique des phases d'Anderson procède en plusieurs étapes ^[26, 43, 46-48], comme on peut le voir dans la figure II-6 pour l'hétéropolycomposé de type Anderson du tellure, $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

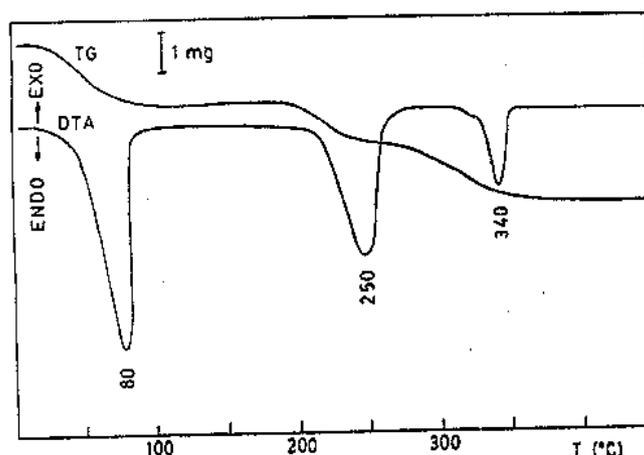


Figure II-6:Analyse TG et DT de $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [44]

Le premier événement endothermique pour tous les composés est la perte de l'eau d'hydratation. Ce phénomène est réversible, la phase peut être réhydratée en dissolvant la phase anhydre dans l'eau ou par traitement hydrothermal [43].

Cette perte se produit sans que la structure de l'hétéropolyanion ne soit détruite [36], observation corroborée par spectroscopie FTIR. En effet, après cette perte, les zones de haute et moyenne fréquences présentent d'importantes variations. Cependant, on n'observe pas de changement dans la forme du spectre entre 1500 et 200 cm^{-1} (correspondant à l'hétéropolyanion et à NH_4^+). Les bandes associées à la liaison $\text{Mo}-\text{O}_t$ sont les plus affectées, présentant de petits glissements vers les plus hautes fréquences. Ceci est dû au fait que les liaisons hydrogène entre les atomes O_t et les molécules d'eau se brisent, entraînant un renforcement des liaisons $\text{Mo}-\text{O}_t$ [43].

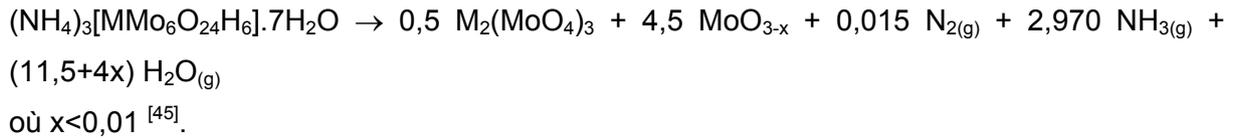
Les pertes suivantes conduisent, quant à elles, à la destruction de l'hétéropolyanion.

Ainsi, sous traitement thermique, les phases d'Anderson forment aisément des oxydes bi- ou tri-métalliques (MoO_3 , WO_3 , $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$, XO_n), des oxydes métalliques de molybdates ou tungstates (XMoO_4 , XWO_4 , $\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$) [47] dont la composition est fonction de la stabilité de l'état d'oxydation de l'hétéroatome.

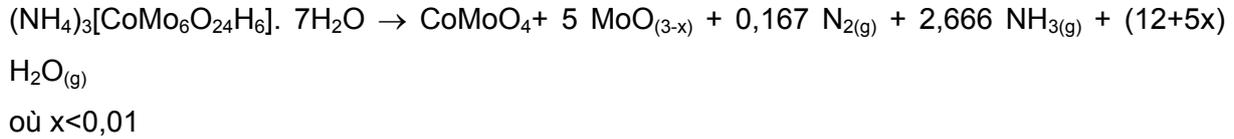
En effet, *Cabello et al.* [46] ont étudié la décomposition thermique des Anderson de Al, Fe, Co et ont montré que l'hétéroatome est stabilisé comme $\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ quand M est Al ou Fe, i.e. des éléments avec les états d'oxydation les plus stables, alors que la phase de Co forme la variété $\beta\text{-CoMoO}_4$.

Ces auteurs ont alors proposé les schémas de décomposition globaux suivants :

- pour la phase $(\text{NH}_4)_3[\text{MMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{M}=\text{Al}$ ou Fe :

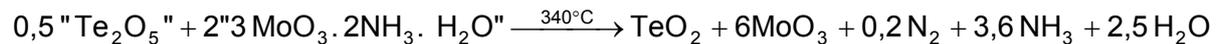
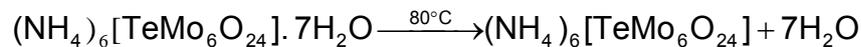


- pour la phase $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O$:



On constate, par ailleurs, d'après l'étude de *Porta et al.*[47] sur les phases mixtes de $(NH_4)_4[NiMo_{6-x}W_xO_{24}H_6] \cdot 5H_2O$, que le métal de l'oxoanion influe également sur la vitesse de la décomposition thermique. Ainsi, les hétéropolytungstates se dégradent thermocinétiquement plus lentement que les hétéropolymolybdates.

Enfin, la décomposition thermique peut également dépendre du contre-ion. En effet, le cation placé en contre-ion a également son importance puisqu'il peut, comme dans le cas du NH_4^+ , modifier localement l'environnement du traitement thermique en ayant un effet réducteur. Ceci a notamment pu être observé lors de la dégradation thermique de $(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ dont le schéma de décomposition[44] est supposé être le suivant :



Or, il est connu que la décomposition thermique de TeO_3 dans l'air conduit à Te_2O_5 à 420-485°C, et que l'étape suivante de formation de TeO_2 a lieu entre 560 et 600°C alors qu'à partir du sel d'Anderson, Te_2O_5 et TeO_2 sont obtenus à partir de 250°C.

Au vue de ces informations, il aurait été intéressant de tester les HPA sans étape de calcination préliminaire mais cela n'a été fait. Nous avons en effet choisi de calciner les HPA à températures plus élevées que celles auxquelles les tests catalytiques ont été effectués afin de leur conférer une certaine stabilité durant ces tests. Ceci ne représente pas un réel problème car l'utilisation de ce type d'hétéropolyanion comme précurseur permet d'obtenir une dispersion homogène des deux éléments certainement plus reproductible que la méthode conventionnelle de co-imprégnation [20]. On obtient aisément des oxydes bi- ou tri-métalliques hautement dispersés (XO_n / MoO_3 , XO_n / WO_3 , $XO_n / Mo_{1-x}W_xO_3$), des métaux de molybdates ou tungstates ($XMoO_4$, XWO_4), qui sont des catalyseurs connus (non supportés

ou supportés sur alumine) pour l'oxydation industrielle et les procédés d'hydrodésulfurisation (HDS) ^[48].

(d) Réductibilité des sels d'Anderson

La réductibilité des sels d'Anderson a été étudiée au moyen de la réduction en température programmée (TPR) et les phases en présence ont été caractérisées par différentes techniques expérimentales telles que la diffraction par rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge et la spectroscopie EPR (Electron Paramagnetic spin Resonance).

Comme pour l'étude de la décomposition thermique, le comportement vis-à-vis de la réduction des hétéropolycomposés de type Anderson est fonction de la stabilité de l'hétéroatome et de la cinétique laissée à la structure pour se décomposer. Seuls des exemples sur les hétéropolymolybdates sont reportés dans la littérature, il n'est donc pas possible dans ce cas de connaître l'effet du métal de l'isopolyanion.

Ainsi, on constate dans les figures II-7 et II-8 que tous les graphes TPR présentent deux régions caractéristiques. La première est attribuée à la réduction de Mo(VI) → Mo(V) → Mo(IV), et éventuellement à la réduction de l'hétéroatome (comme pour Cu^{II}, Co^{III} et Fe^{III}). La seconde, entre 800 et 1000°C est attribuée à la réduction finale en Mo métallique.

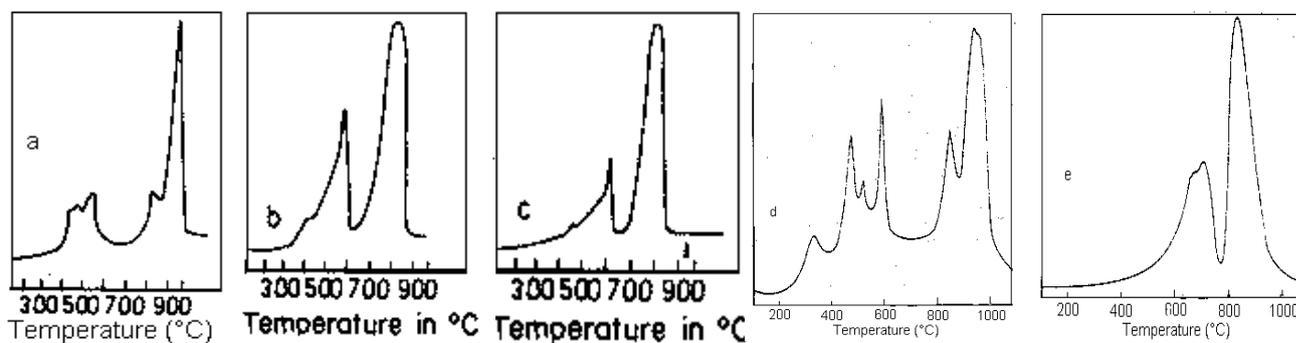


Figure II-7: Profils TPR des HPA d'Anderson de la série X(III) (a) AlMo₆ ^[46], (b) CoMo₆ ^[46], (c) FeMo₆ ^[46], (d) CrMo₆ ^[49], (e) Heptamolybdate d'Ammonium ^[49]

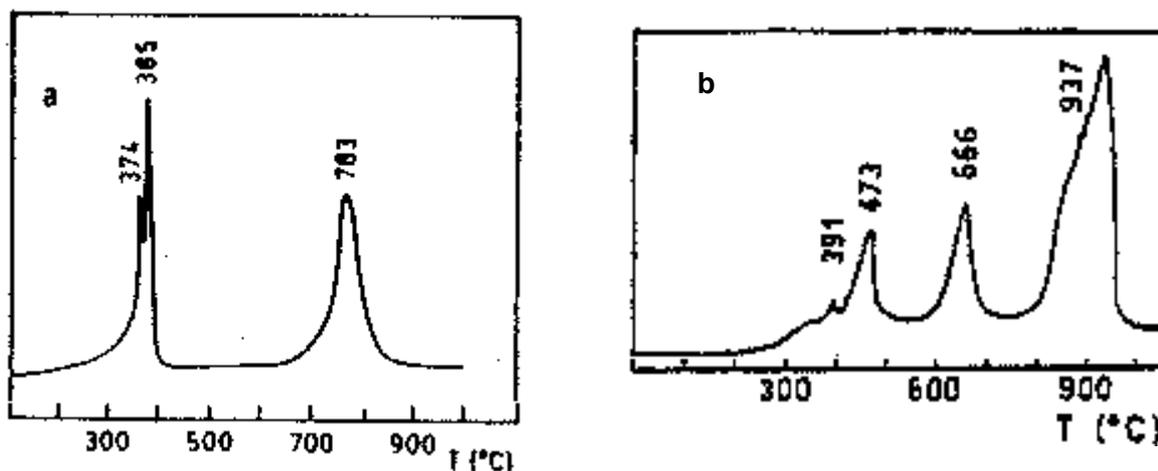


Figure II-8 : Profil TPR de (a) $(\text{NH}_4)_4\text{H}_6\text{CuMo}_6\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [20] et (b) $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [44]

Nous avons reporté dans le tableau suivant les différentes températures de réduction des phases d'Anderson de Al, Cr, Fe, Co, Cu, et Te ainsi que celle de l'heptamolybdate d'ammonium (HMA). Les températures soulignées correspondent à la formation des espèces Mo^{IV} et Mo^0 .

Echantillon	Température des pics (°C)	ΔT entre les formations de Mo^{IV} et de Mo^0
CrMo_6 [49]	337, 468, 516, <u>574</u> , 819, <u>874</u> (Mo^0)	300°C
AlMo_6 [46]	470 (Mo_4O_{11}), <u>586</u> (MoO_2), <u>990</u> (Mo^0)	404°C
FeMo_6 [46]	457 (Mo_4O_{11}), 500 ($\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$), <u>630</u> (MoO_2), <u>845</u> (Mo^0)	215°C
CoMo_6 [46]	430 (Mo_4O_{11}), 500 ($\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$), <u>610</u> (MoO_2), <u>848</u> (Mo^0)	238°C
CuMo_6 [20]	374, <u>385</u> (MoO_2/Cu^0), <u>783</u> (Mo^0)	400°C
TeMo_6 [44]	391, 473 (Mo_4O_{11}), <u>666</u> (MoO_2), <u>937</u> (Mo^0)	271°C
HMA [49]	500 (Mo_4O_{11}), <u>730</u> (MoO_2), <u>850</u> (Mo^0)	120°C

La réduction de Mo^{VI} à Mo^{IV} n'est pas une réduction en une seule étape comme souvent décrite dans la littérature mais se fait au contraire à travers la formation de l'intermédiaire Mo_4O_{11} , espèce dans laquelle le molybdène a des degrés d'oxydation mixtes. Cette phase Mo_4O_{11} (plus exactement l'espèce Mo^{V}) a pu être mise en évidence par spectroscopie EPR, bien que dans certains cas la présence de l'hétéroatome puisse gêner son observation par effet magnétique, comme par exemple pour CrMo_6 avec Cr^{III} . On préfère donc parler de la formation de Mo^{IV} plutôt que de la réduction $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow (\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow) \text{Mo}^{\text{IV}}$.

Par ailleurs, en observant le comportement des phases d'Anderson de la série X(III) (X(III) = Cr, Al, Fe et Co) on remarque que les hétéroatomes les plus stables et donc les moins réductibles (comme Cr et Al) conduisent plus rapidement à la formation de Mo^{IV} alors qu'au contraire la réduction de Mo^{IV} à Mo⁰ se voit retardée. Selon *Botto et al.*^[46, 49], ceci peut être dû à la formation de phases non stœchiométriques « (Mo,X)O₂ » (X=Al, Cr) du type rutile réduit¹ qui seraient formées.

L'Anderson (NH₄)₆TeMo₆O₂₄.7H₂O a, quant à lui, un comportement singulier puisque les phases TeMo₅O₁₆ et Mo₄O₁₁ sont stables sur une plus large zone de température. Selon *Botto et al.*^[44], ce phénomène est lié à l'incompatibilité de phases formées. Le tableau II-7 illustre ces propos à partir de la caractérisation des phases observées lors de l'étude du comportement réducteur de l'Anderson de telluromolybdate. Entre 400 et 500°C, les espèces réduites, TeO₂ et MoO₂, sont formées mais sont incompatibles ; MoO₂ réduit TeO₂ et MoO₃ oxyde Te⁰. Ce processus redox cyclique conduit ainsi à la formation de la phase TeMo₅O₁₆ stable jusqu'à environ 500°C. De la même façon, entre 500 et 650°C, la phase TeMo₅O₁₆ se décompose indépendamment de l'agent réducteur puisqu'en effet aucun signal TPR n'est observé dans cet intervalle ; cependant la caractérisation des phases implique la réaction de dégradation thermique suivante : TeMo₅O₁₆ → Mo₄O₁₁ + MoO₃+ TeO₂

Lors de cette décomposition, TeMo₅O₁₆ incompatible avec TeO₂ le réduit et MoO₃ oxyde Te⁰ stabilisant ainsi Mo₄O₁₁ dès 550°C et ce jusqu'à 650°C.

Température (°C)	Composition des phases
Jusqu'à 350°C	Amorphe
395	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₁₇ O ₄₇ ^a , Te ₂ O ₅ ^a
480	TeMo ₅ O ₁₆ , Mo ₄ O ₁₁ ^a , TeO ₂ ?
550	Mo ₄ O ₁₁ , MoO ₃ ^a , TeO ₂ ?
670	MoO ₂ , Mo ₄ O ₁₁ ^a
1000	Mo ⁰

Table II-7: TPR: Températures de réduction et composition des phases

^a traces

¹ La phase non stœchiométrique « (Mo,X)O₂ » (pour X=Al, Cr) est analogue à celle formée dans le système TiO₂ « rutile réduit » et dans laquelle les ions ne ségrèguent pas pour former l'oxyde métallique (Al₂O₃ ou Cr₂O₃) mais sont au contraire incorporés à la phase MoO₂.

2.05 Application à la catalyse

Les applications catalytiques utilisant les hétéropolyanions d'Anderson sont beaucoup plus récentes que celles utilisant des phases de Keggin ou de Dawson.

(a) Précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement

Maitra et al. ^[50] ont préparé des HPA d'Anderson du type $H_6XM_6O_{24}^{n-}$ (X=Co ou Ni, M=Mo ou W) pour en faire des catalyseurs d'hydrotraitement, par imprégnation par excès sur alumine. Ils ont observé des activités catalytiques supérieures à celles des catalyseurs conventionnels Ni-Mo et Ni-W, en hydrodésulfuration (HDS) et en hydrogénation, mais une activité inférieure en hydrodézotation, ce qu'ils expliquent par le faible rapport promoteur/métal.

Plus récemment, *Cabello et al.* ^[8] ont préparé des précurseurs oxydes par imprégnation à l'équilibre d'une alumine avec des sels d'ammonium d'ions 6-molybdonickelates ou 6-molybdocobaltates. Ces auteurs ont vérifié l'existence d'une interaction entre la phase d'Anderson et le support. Alors que le Co^{III} n'est pas une espèce stable en solution, la structure de l'hétéropolyanion, elle, est préservée lors de son imprégnation sur Al_2O_3 .

En outre, ces auteurs considèrent que l'utilisation de solution de sels d'HPA pour imprégner le support présente l'avantage de n'avoir qu'une seule espèce Mo, l'HPA XMo_6 , plan, qui permet la formation d'une monocouche sur le support, et entraîne le recouvrement de tous les sites d'interaction sur la surface de l'alumine.

L'activité en HDS du thiophène de ces catalyseurs à base d'HPA est comparable à celle des catalyseurs conventionnels ayant une même teneur de Mo mais des teneurs en Co beaucoup plus élevées.

(b) Précurseurs de catalyseurs pour l'oxydation d'hydrocarbures

L'étude des hétéropolyanions de type Anderson pour les réactions d'oxydation d'hydrocarbure est plus réduite et plus récente.

Parmi ces applications, *Ueda et al.* ^[51-53] proposent une nouvelle voie de synthèse de catalyseurs oxydes Mo-V-O, systèmes catalytiques connus et efficaces pour l'oxydéhydrogénation de l'éthane, l'ammoxydation du propane en acrylonitrile et l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique. Ces catalyseurs sont préparés par réaction hydrothermale entre un hétéropolymolybdate de type Anderson, XMo_6O_{24} (X=Al, Cr et Fe), et le $VOSO_4$. Les synthèses hydrothermales partant de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ et $VOSO_4$ tout comme celles partant de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ et NH_4VO_3 ne donnent pas de solide, ainsi les auteurs suggèrent que les cations trivalents (il ne semble pas que ce soit le cas pour le tellure) présents comme hétéroatomes dans la structure de l'Anderson sont des éléments efficaces et nécessaires pour organiser et obtenir la structure mixte Mo-V-M-O dans laquelle le vanadium est intégré

en tant que liant des hétéropolyomolybdates de l'Anderson entre eux. Ces catalyseurs montrent une activité dans l'oxydation de l'éthane avec une grande sélectivité en éthène et acide acétique à 340°C. Les auteurs concèdent qu'il existe déjà de nombreux catalyseurs actifs et plus performants que les sels d'Anderson pour l'oxydation directe de l'éthane en acide acétique. Néanmoins, les résultats trouvés au moyen de la synthèse hydrothermale ouvrent de nouvelles voies de recherche dans ce domaine.

Ueda et al. ^[54] ont également étudié l'oxydation sélective du propane en acide acrylique et acroléine sur un catalyseur nickel molybdate modifié avec le telluromolybdate de type Anderson (Te-HPA). Les catalyseurs sont préparés par la méthode conventionnelle de co-imprégnation du support nickel molybdate avec différentes quantités de Te-HPA. Sur le catalyseur non supporté (nickel molybdate), la déhydrogénation en propylène et le cracking en acide acétique sont observés, mais les produits souhaités (acide acrylique et acroléine) sont difficilement formés. En revanche, la sélectivité totale en acide acrylique et acroléine de même que l'activité catalytique augmentent notablement avec une augmentation de la quantité de phase supportée jusqu'à 6% en masse, suggérant un effet de synergie entre le nickel molybdate et le telluromolybdate. Au-delà de cette teneur, l'activité et la sélectivité diminuent.

Watanabe et al. ^[55] ont, quant à eux, examiné différentes méthodes de synthèse des oxydes mixtes Mo-V-Nb-Te pour l'ammoxydation du propane en acrylonitrile. La synthèse des précurseurs par voie hydrothermale préparés à partir de l'HPA d'Anderson donne des catalyseurs d'ammoxydation qui présentent une activité plus grande, bien que la quantité de catalyseur soit moindre, que celle du catalyseur préparé par la méthode conventionnelle du dry-up. Cependant, le rendement maximal en acrylonitrile est globalement le même. Enfin, la même préparation hydrothermale sans partir de l'Anderson présente une activité et une sélectivité en acrylonitrile plus basses qu'en partant de l'Anderson.

Botella et al. ^[56] ont fait l'étude comparative des telluromolybdates $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_4\text{Te}^{\text{IV}}\text{Mo}_6\text{O}_{22}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ce composé ne présente pas la structure de l'HPA d'Anderson comme déjà précisé ^[24]) préparé par voie hydrothermale, comme précurseurs de catalyseurs dans l'oxydation sélective du propène.

Tous les catalyseurs y compris MoO_3 testés comme référence, sont actifs et sélectifs dans la formation de l'acroléine. Cependant, le catalyseur issu du précurseur Anderson est plus sélectif (plus de deux fois plus) mais moins actif que MoO_3 alors que le précurseur préparé par voie hydrothermale favorise l'obtention de catalyseurs avec des sélectivités en acroléine supérieures à celles obtenues par les précurseurs à base d'Anderson.

Lopez-Nieto et al. ^[57] ont comparé ces mêmes phases, $(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{22}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en vue de préparer des catalyseurs Mo-V-Te-Nb-O par synthèse hydrothermale et afin de les tester pour l'oxydation sélective du propane en acide acrylique.

Le catalyseur le plus actif et le plus sélectif pour l'oxydation du propane en acide acrylique s'est avéré être celui préparé à partir du composé en Te^{6+} , i.e. le telluromolybdate de type Anderson (rendement de 11,5% avec une conversion en propane de 20,5%). Le catalyseur préparé à partir des composé de Te^{4+} , $(\text{NH}_4)_4\text{TeMo}_6\text{O}_{22}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, présente, quant à lui, une activité et une sélectivité en acide acrylique plus basses (rendement de 0,6% avec une conversion en propane de 17,0%).

Ainsi, bien que le Te^{6+} soit transformé en Te^{4+} lors du traitement thermique des précurseurs, il semble que le Te^{6+} soit un élément important pour former les phases cristallines actives et sélectives des précurseurs durant la synthèse hydrothermale.

Finalement, les hétéropolycomposés de type Anderson semblent être des précurseurs potentiels aussi bien pour l'obtention de catalyseurs d'hydrotraitement que de catalyseurs pour l'oxydation d'hydrocarbures. Cependant, les études étant encore récentes, il est nécessaire d'améliorer ces précurseurs et leurs caractéristiques.

2.06 Conclusion

Pour la caractérisation des phases d'Anderson, la diffraction aux rayons X et en particulier la résolution de la structure semble être la meilleure technique pour confirmer l'obtention de la structure de l'hétéropolyanion.

Les spectroscopies IR et Raman sont également des techniques efficaces néanmoins elles sont beaucoup moins discriminantes et il est parfois difficile de conclure sur l'obtention d'un Anderson sur la seule base d'un spectre Raman ou Infra Rouge.

On peut ensuite remarquer que la majorité des Anderson étudiés correspond à des sels d'ammonium. Ceci peut s'expliquer par le fait que la chimie des poly- et hétéropoly-molybdates trouve des applications dans une grande variété de domaines et particulièrement en catalyse.

Il semble que les sels d'ammonium d'hétéropolyanions d'Anderson présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres catalyseurs conventionnels car ils peuvent être utilisés non seulement en solution pour imprégner des supports (permettant une dispersion homogène des sites métalliques) car la structure plane des Anderson a l'avantage de permettre un bon contact avec la surface du support ^[8], mais également comme matériel de départ pour la formation d'oxydes bimétalliques.

Sous traitement thermique doux, la structure de la phase d'Anderson est perdue dès 250°C et le contre-ion ammonium est éliminé. Dans notre cas, nous avons choisi de calciner les HPA précurseurs à températures plus élevées que celles auxquelles les tests catalytiques ont été effectués non seulement pour leur conférer une certaine stabilité durant ces tests

mais aussi pour éliminer le contre-ion ammonium. De plus, l'utilisation de ce type d'hétéropolyanion comme précurseur permet sûrement d'obtenir une dispersion homogène des deux éléments. Toutefois, il aurait pu être intéressant de tester aussi les HPA sans étape de calcination préliminaire mais cela n'a pas été fait.

Les systèmes catalytiques obtenus à partir des précurseurs de type Anderson semblent potentiellement intéressants pour l'oxydation des hydrocarbures bien que les résultats encore très récents montrent la nécessité d'améliorer ces précurseurs et leurs caractéristiques.

Bibliographie

- [1]. M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng*, **29**(2&3), pp 269-321 (1987)
- [2]. H.T. Evans Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, pp 1291 (1948)
- [3]. J. Anderson, *Nature*, **140**, pp 850 (1937)
- [4]. M.T. Pope, *Heteropoly and isopolyoxometallates*, Springer, Berlin (1983)
- [5]. L.C.W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Scholnick and T.P. McCutcheon, *JACS*, **77**, pp 2136- 2142 (1954)
- [6]. F.Cavani, *Cat. Today*, **41**, pp 73-86 (1998)
- [7]. T. Okura, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis*, **41** (1996)
- [8]. C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A, General* **197**, pp 79-86 (2000)
- [9]. H.T. Evans Jr, *Acta Cryst.*, **B30**, pp 2095 (1974)
- [10]. Y.P.Jeanin, *Chem. Rev.*, **98** (1), pp 51-76
- [11]. C.I. Cabello, I.L. Botto, M. Munoz and H.J. Thomas, *Stud. Surf. Sci. And Cat.*, **143**, pp 565-573 (2002)
- [12]. U. Lee, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **C39**, pp 817-819 (1983)
- [13]. U. Lee and Y. Sasaki, *Chem. Letters*, pp 1297-1300 (1984)
- [14]. U. Lee, H. Ichida, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **C40**, pp 5-7 (1984)
- [15]. H. Kondo, A. Kobayashi and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **B36**, pp 661-664 (1980)
- [16]. A. Perloff, *Inorg.Chem.*, **9** (10), (1970)
- [17]. U.C. Agarwala, PhD Thesis, Boston University, (1960) ; *Diss. Abs.*, 31B, 2600 (1960)
- [18]. H.H.K. Hau, PhD Thesis, Boston University, (1970); *Diss. Abs.*, 31B, 2600 (1970)
- [19]. V.S. Sergienko, V.N. Molchanov, M.A. Porai-Koshits, *Sov. J. Coord. Chem.*,**5**, 740 (1936)
- [20]. I.L. Botto, C.I. Cabello, G. Minelli and M. Occhiuzzi, *Mat. Chem. And Phys.*, **39**, pp 21-28 (1994)
- [21]. Y. Ozawa, Y.Hayashi and K. Isobe, *Acta Cryst.*, **C47**, pp 637-638 (1991)
- [22]. H.Y. Lee, K.M. Park, U. Lee and H. Ichida, *Acta Cryst.*, **C47**, pp 1959-1961 (1991)
- [23] F.D. Hardcastle and I.E. Wachs, *J. Raman Spectroscopy*, **21**, pp 683-691 (1990)
- [24] V. Balraj and K. Vidyasagar, *Inorg. Chem.*, **38**, pp 1394-1400 (1999)
- [25]. F. Ito, T. Ozeki, H. Ichicha, H. Miyamae and Y. Sasaki, *Acta Cryst.* **C45**, pp 946-947 (1989)
- [26]. A. La Ginestra, F. Gianetta and P. Fiorucci, *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, pp 1197-1212 (1968)
- [27]. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, **6** (2), pp 213-218 (1987)
- [28]. A.L. Nolan, R.C. Burns and G.A. Lawrance, *J. Chem. Soc.*, pp 2629- 2636 (1996)

- [29]. A. Rosenheim, Z. Anorg. Chem., **96**, pp 139-181 (1916)
- [30]. U. Lee, Acta Cryst., **C50**, pp 1657-1659 (1994)
- [31]. B. Goyal, M. Mehrotra, A. Prakash and R. N. Mehrotra, Indian J. of Chem, **40 A**, pp 965- 972 (2001)
- [32]. Thèse C.Martin, PhD Thesis, Lille University (2003)
- [33]. C. Robl and M. Frost, Z. Anorg. Allg. Chem., **619**, pp 1834-1840 (1993)
- [34]. C. Robl and M. Frost, Z. Naturforsch, Teil **B 48**, pp 404-408 (1993)
- [35]. C. Robl and M. Frost, Z. Anorg. Allg. Chem., **619**, pp 1137-1146 (1993)
- [36]. P.Porta, G. Minelli, I.Pettiti, I.L. Botto, H.J. Thomas, J. Mater. Chem., **7** (2), pp 311-313 (1997)
- [37]. J. Sloczynski and B. Sliwa, Z. Anorg. Allg. Chem., **438**, pp 295-304 (1978)
- [38]. J. Sloczynski and B. Sliwa, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **24**, 757 (1976)
- [39]. P.A.L. Luis, P. Martin-Zarza, A. Sanchez, C. Ruiz-Perez, M. Hernandez-Molina, X. Solans, P. Gili, Inorg. Chim. Acta, **277**, pp 139-150 (1998)
- [40]. K.J. Schmidt, G.J. Schrobiligen et J.F. Sawyer, Acta Cryst., **C42**, pp 1115 (1986)
- [41]. H.T. Evans Jr, J. Am. Chem. Soc., **90**, pp 3275 (1967)
- [42]. C. Wroe Wolfe, M. Block et L.C.W. Baker, J. Am. Chem. Soc., **77**, pp 2200 (1995)
- [43]. I.L. Botto, A.C. Garcia and H.J. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **53** (8), pp 1075-1080 (1992)
- [44]. I.L. Botto, C.I. Cabello and H.J. Thomas, Mat. Chem. and Phys., **47**, pp 37-45 (1997)
- [45]. R. Ratheesh, G. Suresh and V.U. Nayar, J. of Solid State Chem., **118**, pp 341-356 (1995)
- [46]. C.I Cabello, I.L. Botto and H.J. Thomas, Thermochemica Acta, **232**, pp 183-193 (1994)
- [47]. P.Porta, G. Minelli, G. Moretti, I Pettiti, I.L Botto and H.J. Thomas, J. Mater. Chem., **4** (4), pp 541-545 (1994)
- [48]. O. Weisser et S. Landa, in Sulphided Catalysts, Their Properties and Applications, Pergamon Press, Oxford (1973)
- [49]. I.L. Botto, C.I. Cabello, H.J. Thomas, D. Cordischi, G. Minelli and P. Porta, Mat. Chem. And Phys., **62**, pp 254-262, (2000)
- [50]. A.M. Maitra, N.W. Cant and D.L. Trimm, Appl. Catal., **48**, pp 187-197 (1989)
- [51]. W. Ueda, N.F. Chen and K. Oshihara, Kinetics and Catalysis, **40** (3), pp 401-404 (1999)
- [52]. W. Ueda, W. Li, N.F. Chen, M. Kida and K. Oshihara, Res. Chem. Intermed., **26** (2), pp 137-144 (2000)
- [53]. W. Ueda, N.F. Chen and K. Oshihara, Chem. Commun., pp 517-518 (1999)
- [54]. N. Fujikawa, K. Wakui, K. Tomita, N. Ooue and W. Ueda, Cat. Today, **71**, pp 83-88 (2001)
- [55]. H. Watanabe and Y. Koyasu, Appl. Cat. A, General **194-195**, pp 479-485 (2000)

[56]. P. Botella, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, J. Molec. Catal. A, Chemical **184**, pp 335-347 (2002)

[57]. J.M. Lopez Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Olivier, Cat. Today, **81**, pp 87-94 (2003)

**Chapitre III. Oxydation sélective de l'isobutane et de l'isobutène
en acide méthacrylique**

Le méthacrylate de méthyle est un monomère important largement utilisé pour produire le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dont les marques commerciales les plus notoires sont l'altuglasTM et le plexiglasTM. Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles associées à une très bonne résistance au vieillissement. Ceci lui a donc donné une place de choix dans de nombreux secteurs de la vie quotidienne sous forme d'emballages, verres de lunettes, enseignes publicitaires, optiques de voitures, murs anti-bruit, etc.

Le méthacrylate de méthyle est aussi utilisé comme matière première dans la production de peintures et d'adhésifs.

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 selon le procédé, ce qui conduit à une capacité annuelle de deux millions de tonnes de méthacrylate de méthyle. Plusieurs procédés sont industrialisés mais c'est le procédé acétone cyanhydrine (ACH) qui domine encore largement.

Pour parer aux inconvénients du procédé acétone-cyanhydrine (problèmes environnementaux, de sous-produits, etc.), des efforts de recherche ont abouti à l'élaboration d'un certain nombre de voies alternatives pour la synthèse du méthacrylate de méthyle ; certaines sont encore à l'état de recherche mais d'autres sont déjà industrialisées.

Afin d'éviter une bibliographie trop exhaustive, nous nous proposons, dans ce chapitre, de ne présenter que les procédés de production du méthacrylate de méthyle réalisés à partir des hydrocarbures que nous avons utilisés lors de cette thèse à savoir : l'isobutane et l'isobutène.

3.01 Oxydation de l'isobutène ou du ter-butanol (TBA)

L'isobutène est toujours apparu comme un réactif évident pour produire l'acide méthacrylique et les méthacrylates de méthyle. En effet, l'isobutène présente déjà la structure moléculaire et ne nécessite qu'une oxydation sélective partielle pour le convertir en acide méthacrylique qui sera ensuite facilement estérifié en méthacrylate de méthyle.

L'un des avantages de l'isobutène est qu'il est disponible en grandes quantités comme sous-produit du steam cracking du naphta et de certaines opérations de raffinage du pétrole en particulier lors du craquage catalytique.

Cependant, les méthodes physiques simples (distillation, cristallisation, etc.) ne permettent pas de le séparer des autres C₄, il faut donc recourir à des procédés chimiques lourds et coûteux : hydratation de l'isobutène en TBA ou étherification en MTBE. L'utilisation de l'isobutène comme produit de base pour la production de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle était, jusqu'à récemment, commercialisée uniquement au Japon. Ce choix était lié à la difficulté d'obtenir le HCN pour utiliser la traditionnelle voie ACH et de la disponibilité des oléfines en C₄ provenant des crackers et des raffineries.

(a) Oxydation en phase gaz de l'isobutène

Ce procédé est utilisé par Mitsubishi et Nippon Methacryl Monomer.

Ce procédé se déroule en deux étapes réalisées toutes deux en phase gazeuse. Dans la première, l'isobutène est oxydé en méthacroléine à températures comprises entre 290 et 365°C. Ce premier stade est catalysé par des oxydes mixtes de type molybdène, fer, cobalt, tungstène et bismuth. Cette première étape est la plus efficace puisqu'elle atteint une conversion quasi totale dès le premier passage et présente de grandes sélectivités (rendement : 88 à 92%)^[1].

La deuxième étape se fait entre 280 et 306°C et est catalysée par des phosphomolybdates. Au cours de ce stade l'acide méthacrylique est séparé par extraction liquide-liquide (distillation azéotropique ou distillation extractive) pour être ensuite estérifié à l'aide du méthanol.

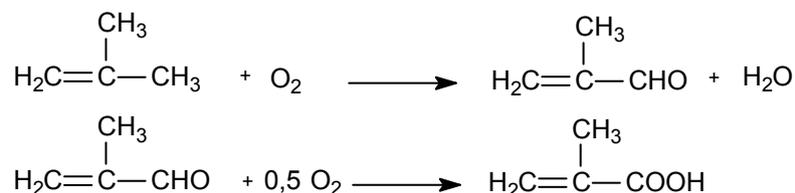


Figure III-1: Schéma réactionnel du procédé d'oxydation en phase gazeuse de l'isobutène

Ce stade moins efficace (rendement : 76-80%) a focalisé les efforts de recherche sur son amélioration^[2]; en particulier, de récentes études se sont intéressées à l'oxydation de la méthacroléine en phase liquide (voie ASAHI)^[3]. Cette voie consiste en l'oxydation de la méthacroléine en méthacrylate de méthyle à travers une réaction triphasique : la méthacroléine, en phase liquide, est dissoute dans un excès de méthanol, et mise en contact avec l'oxygène en phase gazeuse en présence d'un catalyseur Pd/Pb supporté. Mitsubishi Rayon a d'ailleurs développé des catalyseurs à base de Pd-Bi et de Pd-Bi-Pb supporté sur CaCO₃ pour cette phase d'oxydation de la méthacroléine^[4]. Cependant, ces catalyseurs se désactivent trop rapidement ce qui limitent beaucoup leur intérêt industriel; de plus, les

métaux utilisés conduisent à des catalyseurs très coûteux. Enfin, la réaction triphasique est une oxydation à basse température (environ 80°C) qui rend ce procédé consommateur de vapeur d'eau et donc d'énergie à la différence de l'oxydation en phase gazeuse qui est une réaction exothermique.

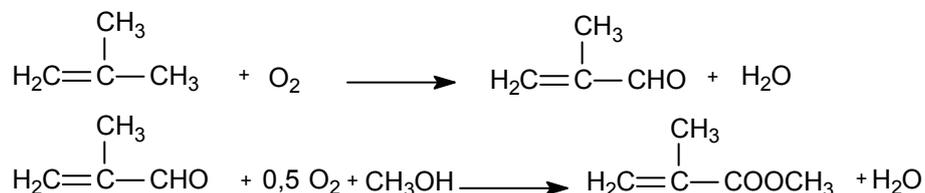


Figure III-2: Schéma réactionnel du procédé ASAHI CHEMICAL

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 et la durée de vie des catalyseurs de la seconde étape ne permettent pas de généraliser ce procédé à l'heure actuelle.

(b) Oxydation en phase gaz-liquide

Asahi a proposé une variante au procédé isobutène développée par Mitsubishi Rayon, Nippon Methacryl et Asahi Chemical.

Ce procédé consiste en l'ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile sur un catalyseur oxyde mixte Mo/V/Te/Nb. Le méthacrylonitrile est ensuite hydrolysé en méthacrylamide et estérifié en méthacrylate de méthyle ^[5].

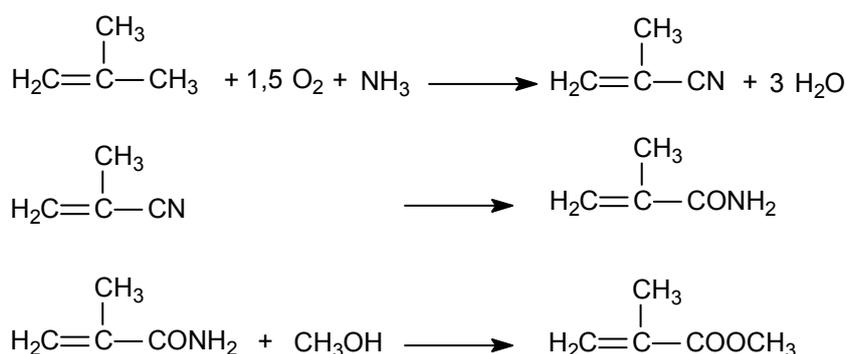


Figure III-3: Schéma réactionnel du procédé d'oxydation en phase gaz-liquide

L'inconvénient majeur de ce procédé est qu'il implique de nombreuses étapes intermédiaires présentant de faibles productivités. Ce procédé a donc été délaissé en faveur du procédé industriel ASAHI décrit précédemment.

(c) Procédé isobutène / N₂O₄

Une autre voie commercialisée puis abandonnée par Escambia et Nito Chemical ^[6] est celle du procédé isobutène / N₂O₄.

L'isobutène est d'abord oxydé en acide α- hydroxyisobutyrique puis en acide méthacrylique. Cette réaction s'effectue dans un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique.

3.02 Oxydéshydrogénation de l'isobutane

L'intérêt d'utiliser l'isobutane est qu'il est plus disponible que l'isobutène, plus simple à purifier donc moins coûteux, enfin la disponibilité de l'isobutane associée au succès de la synthèse de l'anhydride maléique à partir du n-butane expliquent la forte attraction pour l'utilisation de cet alcane en vue de produire l'acide méthacrylique.

(a) Procédé HALCON

Halcon ^[7] a breveté un procédé non commercialisé dans lequel 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, alors que, selon Halcon, l'isobutane et l'hydrogène ne réagissent pas.

La méthacroléine est ensuite séparée, oxydée et estérifiée tandis que l'isobutane est recyclé vers le réacteur de déshydrogénation après avoir été séparé de l'oxygène et de l'hydrogène.

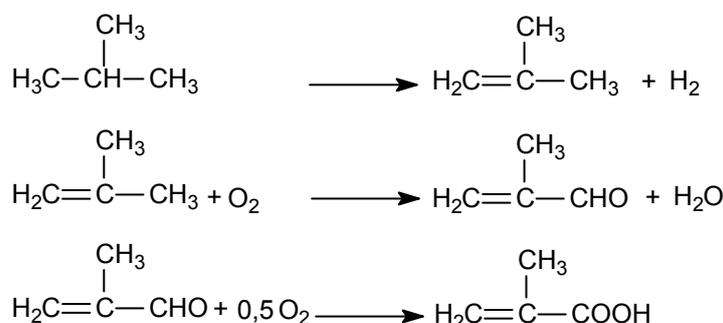


Figure III-4: Schéma réactionnel du procédé HALCON

(b) Oxydation directe de l'isobutane (SUMITOMO, ELF)

Ce procédé se base sur celui de l'oxydation de l'isobutène en phase gazeuse.

Dans ce procédé, l'isobutane conduit à un mélange de méthacroléine et d'acide méthacrylique, en une seule étape. Ce procédé est catalysé par des oxydes mixtes de molybdène et de vanadium ^[8] (principalement constitués d'hétéropolyanions). Ce procédé s'effectuant en une seule étape, aucune étape de séparation coûteuse ne serait nécessaire dans le cas d'une productivité suffisante.

Bien qu'aucune combinaison de catalyseurs et de conditions réactionnelles n'a permis d'atteindre des résultats comparables aux sélectivités et aux conversions atteintes avec l'isobutène, la recherche sur le sujet n'a plus cessé depuis la découverte de cette réaction.

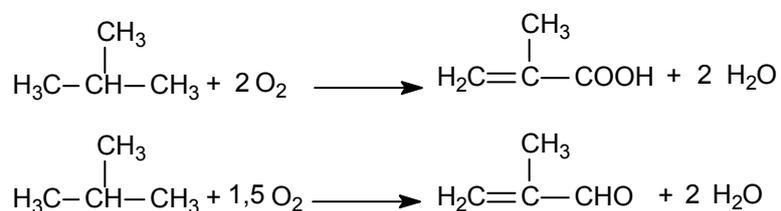


Figure III-5: Schéma réactionnel du procédé SUMITOMO, ELF

Les catalyseurs étudiés jusqu'à présent permettent d'oxyder l'isobutane avec des sélectivités en méthacroléine et acide méthacrylique supérieures à 70% mais avec de faibles conversions conduisant à des productivités insuffisantes sur le plan industriel (<2mmol MACO+AMA/h/g_{cat}). Actuellement, les meilleures performances pour cette réaction ont été atteintes par *Schindler et al.* ^[9] avec une sélectivité en méthacroléine et acide méthacrylique de 55,7% et une conversion de 21,8% mais une productivité de seulement 6,4mmol/h/g_{cat}.

3.03 Conclusion

L'examen des différents procédés de synthèse du méthacrylate de méthyle montre que pour obtenir un nouveau catalyseur industriel intéressant dans l'état actuel de développement des procédés il est nécessaire qu'il présente les caractéristiques suivantes :

- obtention de haute productivité et/ou de hautes sélectivités dans le produit désiré.
- développement de catalyseurs stables qui présentent une durée de vie industriellement acceptable et qui peuvent être facilement régénérés
- limitation de la production de sous-produits et aussi l'absence de nouveaux sous-produits, imposant des étapes de séparation/ purification supplémentaires

- procédé économe en énergie
- possibilité d'utiliser le même réacteur et la technologie de séparation utilisés dans les procédés conventionnels (recyclage des installations)
- utilisation de matières premières facilement disponibles et à bas coûts.

Nous comprenons aisément l'intérêt que suscite l'utilisation de l'isobutane et de l'isobutène mais nous réalisons aussi les problèmes à résoudre et les limites à surmonter pour obtenir un procédé industriel économiquement viable.

Bibliographie

- [1]. U.S. Patent Application 5 166119 assigné à Mitsubishi Rayon Co. Ltd (1992)
- [2]. U.S. Patent Application 5 153 162 assigné à Nippon Shokubai Kogyo Co. Ltd (1992)
- [3]. U.S. Patent Application 6 107 515 assigné à Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (2000)
- [4]. U.S. Patent Application 5 892 102 assigné à Mitsubishi Rayon Co. Ltd (1999)
- [5]. Japanese Patent Application 58/35160 assigné à Asahi Chemical Industry Co. (1983)
- [6]. French Patent Application 1 281 256 assigné à Escambia Chemical Corp. (1958)
- [7]. U.S. Patent Application 4 535 188 assigné à Halcon SD Gr. (1985)
- [8]. François Cœuret – « L'ingénieur chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés », Ouest Editions, D.L. 1994, ISBN 2908261839
- [9]. G.P. Schindler, C. Knapp, T. Ui and K. Nagai, Topics in Catal., **22** (1/2), pp 117-121 (2003)

**Chapitre IV. Synthèse de quelques précurseurs d'Anderson :
Caractérisations et propriétés catalytiques**

Dans ce chapitre, nous avons voulu reproduire les synthèses d'hétéropolycomposés décrits comme étant de type Anderson dans la littérature, en particulier les sels d'ammonium de Te^{6+} , Co^{3+} , Co^{2+} et Cu^{2+} et le sel de nickel du telluromolybdate.

Ces synthèses ont permis de conforter certains résultats décrits dans la littérature pour les hétéropolyomolybdates de Cu^{2+} et Co^{2+} à savoir que la synthèse proposée par *La Ginestra et al.*^[1] pour Cu^{2+} ne conduit pas à l'hétéropolycomposé de type Anderson mais à un mélange de phases alors que celle de Co^{2+} donne majoritairement un HPA de type Anderson.

Lors des essais d'oxydation de l'isobutène, nous ne testons que les échantillons pour lesquels nous sommes sûrs d'avoir la phase d'Anderson pure c'est-à-dire les telluromolybdates. De plus, ces échantillons à base de tellure et molybdène sont intéressants puisque les systèmes Te/Mo/O sont généralement revendiqués pour l'oxydation des alcènes en aldéhydes. La comparaison entre le sel d'ammonium et le sel de nickel du telluromolybdate a permis non seulement de voir l'influence du contre-ion sur la décomposition du sel d'Anderson mais également sur leurs propriétés catalytiques.

Enfin, le nickel étant un métal utilisé dans de nombreuses formulations de catalyseurs d'oxydation des alcanes, il était intéressant de tester le catalyseur obtenu à partir du telluromolybdate de nickel pour l'oxydation de l'isobutane.

4.01 Sels d'Anderson à base de Tellure, TeMo_6

(a) Sels d'ammonium

Le sel d'ammonium de l'ion molybdotellurate, $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$, noté par la suite $\text{TeMo}_6(\text{am})$, est préparé selon la méthode décrite par *Evans* ^[2]. L'heptamolybdate d'ammonium et l'acide tellurique sont dissous dans l'eau en proportion stœchiométrique. Une solution d'ammoniaque est ajoutée de façon à obtenir un pH d'environ 5. Cette solution permet de compenser le déficit d'ion NH_4^+ (l'heptamolybdate n'apporte pas la quantité suffisante d'ion ammonium) et d'atteindre le pH de stabilité de l'Anderson. La réaction est la suivante :

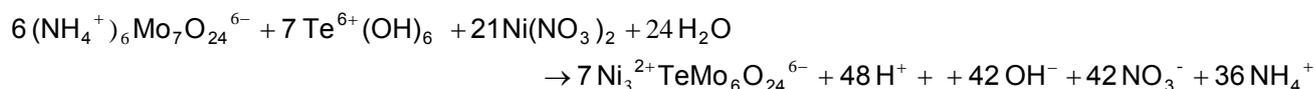


Le sel d'ammonium recristallise à froid, il est alors filtré et séché.

(b) Sels de nickel

Le sel de nickel de l'ion molybdotellurate, $(\text{Ni})_3[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$, noté par la suite $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$, est préparé selon la synthèse décrite par *Sloczynski et al.* ^[3]. L'heptamolybdate d'ammonium et

l'acide tellurique sont dissous dans l'eau en proportion stœchiométrique. Une solution de nitrate de nickel, telle que $Ni/NH_4^+ > 1,5$, est ajoutée goutte à goutte à cette première solution. La réaction est la suivante :



Le sel de nickel précipite, il est alors séparé par filtration et séché.

Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'ajuster le pH avec NH_4OH .

(c) Caractérisations

(i) Caractérisations des précurseurs

1) Diffraction par rayons X

Après avoir été réduits à l'état de poudre, les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus sont différents puisque ces composés ne cristallisent pas dans le même système cristallin mais le diffractogramme du sel d'ammonium de l'Anderson au tellure présente les mêmes raies de diffraction que celle du composé correspondant reporté par *Evans* ($(NH_4)_6TeMo_6O_{24}$ JCPDS n°26-0080) [2] et le sel de nickel de l'Anderson au tellure présente les mêmes raies de diffraction que celle du composé correspondant reporté par *Lorenzo-Luis et al.* ($(Ni(H_2O)_6)_3TeMo_6O_{24}$ JCPDS n°88-0043) [4]. Les paramètres de maille relatifs à ces structures sont reportés dans les tables IV-1 et 2 ci-dessous.

Système	Orthorhombique
Groupe de symétrie	Pnaa
Paramètre de maille	a= 14,623 Å
	b= 14,936 Å
	c= 14,260 Å
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Z= 6

Table IV-1: Description de la maille de $(NH_4)_6TeMo_6O_{24} \cdot 7H_2O$ [2]

Système	Rhomboédrique
Groupe de symétrie	$R\bar{3}c$
Paramètre de maille	$a = b = 17,906 \text{ \AA}$
	$c = 19,458 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$Z = 6$

Table IV-2: Description de la maille de $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)_3(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})$ ^[3]

En comparant $\text{TeMo}_6(\text{am})$ avec $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$, il est possible d'observer comment le contre-ion influence la symétrie et la structure de la maille ce qui permet d'expliquer les glissements des raies de diffraction. En effet, l'ion Nickel étant très différent de l'ion ammonium, la maille se trouve considérablement modifiée lors de l'échange ionique.

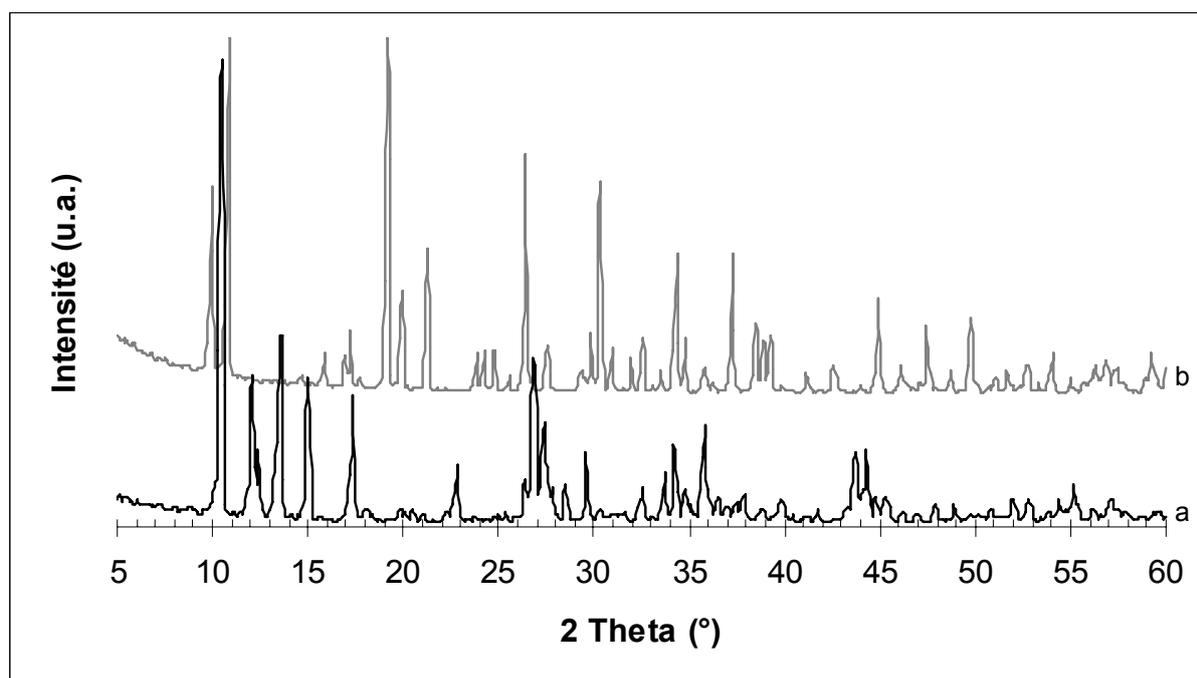


Figure IV-1: Diffractogramme de poudres des échantillons (a) $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et (b) $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$

2) Spectroscopie Infra Rouge et Raman

Chapitre IV : Synthèse de quelques précurseurs d'Anderson : Caractérisation et propriétés catalytiques

Les spectres infra rouge et Raman du sel d'ammonium de tellure, $\text{TeMo}_6(\text{am})$, et du sel de nickel $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$, sont présentés dans la table IV-3. Les figures correspondantes sont reportées en annexe 3.

$\text{TeMo}_6(\text{Ni})$		$\text{TeMo}_6(\text{am})$		Littérature $\text{TeMo}_6(\text{am})$ [5]		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1634 m		1634 m 1607 m		1639 m 1603 m		δ O-H
1384 vw		1448 m(sh) 1400 vs		1446 sh 1395 vs		δ N-H
947 m(sh) 940 m 894 m	954 vs 904 m	927 vs 894 vs (sh) 885 vs	936 vs 901 m 894 sh	925 vs 897 sh 886 vs	935 vs 905 m 893 m	ν M-O _t
677 w 613 w 551 w 458 w	689 vw 562 vw	688 s (sh) 670 s 614 s 554 m 497 w 462 m	566 vw	678 sh 666 vs 615 vs 556 w 497 w 464 m 458 m	713 vw 682 vw 592 vw 565 vw	Vibration Mo-O-X
	380 vw 345 vw 310 vw 269 vw 221 m 162 vw 142 vw		387 sh 351 w 225 m 183 sh		387 w 349 w 311 w 222 m	Déformation du squelette Vibration de la maille

Table IV-3: Attribution des spectres de vibrations des sels d'ammonium et de nickel des HPC 6-molybdotellurates. (vs : très fort ; s : fort ; m : moyen ; w : faible ; vw : très faible ; sh : épaulement)

Nous pouvons voir l'effet d'un changement de contre-ion sur les spectres Raman et Infra-Rouge en comparant respectivement le sel d'ammonium, $\text{TeMo}_6(\text{am})$, et le sel de nickel de l'Anderson au tellure, $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$:

- le spectre Infra Rouge de $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$ montre une nette diminution de la bande à 1400 cm^{-1} , caractéristique des groupements NH_4^+ ; il semble cependant qu'il subsiste

quelques ions NH_4^+ non échangés puisque la bande à 1400cm^{-1} n'est pas totalement disparue.

- Pour la zone inférieure à 1000 cm^{-1} (zone correspondant au squelette de l'hétéropolyanion), les spectres Raman et infrarouge des différents composés sont assez similaires quel que soit le cation (Ni ou NH_4^+) associé à l'hétéropolycomposé.

Ainsi la structure de l'hétéropolyanion n'est pas détruite lors de l'échange du contre-ion. On peut cependant noter un léger déplacement des modes de vibrations des groupements Mo-O_t vers les plus hauts nombres d'onde correspondant donc à des distances plus courtes (954 et 904 cm^{-1} pour $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$ et 936 et 901 cm^{-1} pour $\text{TeMo}_6(\text{am})$) sur les sels échangés au nickel par rapport au sel d'ammonium. Il s'agit d'un phénomène qui a déjà été observé avec les sels de Keggin lors de l'échange des ions ammonium par des ions tétrabutylammonium ^[6]. Lorsque la taille et la polarisabilité du contre-ion changent, on modifie les interactions entre les anions ce qui affecterait principalement les modes d'élongation des groupements Mo-O_t . Les autres vibrations sont, en effet, beaucoup moins influencées par le contre-ion. De plus dans le cas de $\text{TeMo}_6(\text{am})$, l'ion ammonium peut faire des liaisons H avec l'hétéropolyanion ce que ne peut pas faire le nickel de $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$.

Les spectres Infra Rouge et Raman de $\text{TeMo}_6(\text{am})$ correspondent à ceux décrits dans la littérature. Afin de compléter cette vérification, nous avons utilisé la corrélation établie dans le chapitre II entre la longueur des liaisons Mo-O et les vibrations d'élongation correspondantes obtenues par spectroscopie Raman ($\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}=12222e^{-1,5305R(\text{Å})}$), nous comparons les résultats obtenus avec les longueurs de liaisons mesurées à partir des résolutions de structure correspondantes.

Composés	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Attribution	$R_{\text{litt}}\text{ (Å)}$	$R_{\text{calc}}\text{ (Å)}$	Ecart (%)
TeMo₆(am)	936	$\nu\text{ Mo-O}_t$	1,71	1,68	1,8
	566	$\nu\text{ Mo-O}_b$	1,94	2,01	3,6
	387	$\nu\text{ Mo-O}_c$	2,29	2,26	1,3
TeMo₆(Ni)	954	$\nu\text{ Mo-O}_t$	1,71	1,67	2,3
	562	$\nu\text{ Mo-O}_b$	1,93	2,01	4,1
	380	$\nu\text{ Mo-O}_c$	2,26	2,26	0

Table IV-4 : Comparaison entre les longueurs de liaisons Mo-O à partir de la corrélation (R_{calc}) et des données de la littérature (R_{litt})

Nous observons un écart par rapport aux longueurs de liaisons reportées dans la littérature.

La résolution de notre instrument Raman est de 2 cm^{-1} et correspond à une incertitude sur la longueur de liaison de $0,01 \text{ \AA}$. Cette incertitude très faible ne permet pas d'expliquer les écarts observés entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

En revanche, nous avons vu, en établissant la corrélation que les liaisons Mo-O_c donnent des points fortement dispersés qui ont donc un poids important sur la détermination des coefficients de régression. Nous avons vu notamment que sur cette liaison Mo-O_c, la dispersion atteint jusqu'à 4,5%. Nous pouvons donc considérer les résultats obtenus comme acceptables. Ainsi, la spectroscopie Raman semble confirmer les résultats observés par DRX à savoir que les composés sont de type Anderson.

Toutes les analyses confirment que les composés obtenus sont effectivement des phases de type Anderson apparemment sans impureté. Nous utiliserons donc ces phases comme précurseurs de catalyseurs pour l'oxydation de l'isobutène et de l'isobutane.

Par ailleurs, ces composés sont intéressants car ils présentent d'une part des liaisons Mo-O longues (Mo-O_c environ $2,25 \text{ \AA}$) qui, selon *Mestl*^[7] favoriseraient l'insertion d'oxygène et d'autre part des liaisons Mo-O courtes (Mo-O_t environ $1,70 \text{ \AA}$) qui devraient, quant à elles permettre une activation moyenne de la liaison C-H. Dans la partie suivante nous nous proposons de caractériser ces mêmes phases après l'étape de calcination.

(ii) Caractérisation des catalyseurs

Avant d'être chargés dans le réacteur, les précurseurs TeMo₆(am) et TeMo₆(Ni) sont calcinés sous air à 500°C (la programmation de la calcination est présentée dans l'annexe n°2), les échantillons correspondants sont notés [TeMo₆(am)]_{calc} et [TeMo₆(Ni)]_{calc}.

1) Diffraction par rayons X

Le diffractogramme de l'échantillon [TeMo₆(am)]_{calc} est reporté dans la figure IV-2. Nous observons, dans un premier temps, la perte complète de la structure de l'Anderson initial. Après calcination, le diffractogramme met en évidence les raies de diffraction de l'oxyde de molybdène (MoO₃ JCPDS n°35-0609). Il n'est pas possible d'observer la phase contenant le tellure. Différentes hypothèses peuvent être avancées quant à l'absence de cette phase de tellure :

1°- selon *Lopez-Nieto et al.*^[8], le tellure se trouve dans une phase faiblement cristalline voire amorphe.

2°- selon *Botto et al.*^[5], le tellure étant volatile ($\text{Te}=1\text{mmHg}$ à 520°C), il est éliminé lors du traitement thermique.

3°- le tellure forme une solution solide avec l'oxyde molybdène peu cristalline.

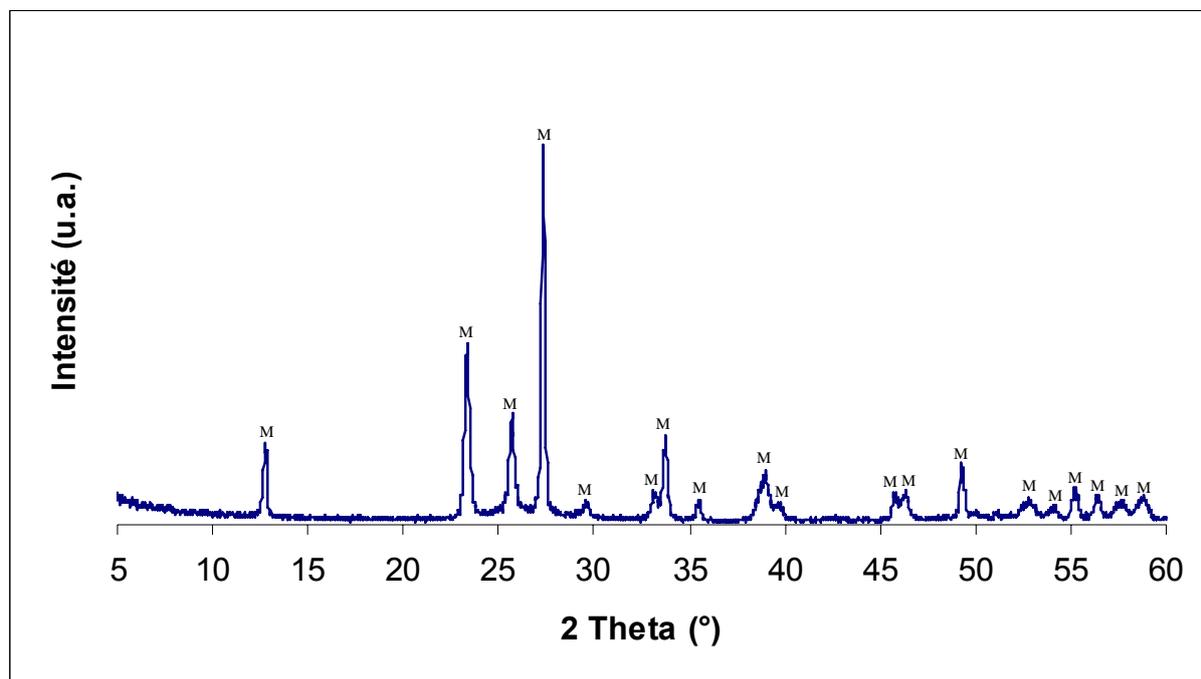


Figure IV-2 : Diffractogramme de la phase $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ (M : MoO_3 JCPDS n°35-0609)

L'analyse par émission atomique-ICP (les conditions de l'analyse sont données en annexe 4) de l'échantillon $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ montre que le rapport $\text{Te}/\text{Mo}(\times 6)$ est de 0,94 au lieu de 1 (on s'attend en effet à ce que le rapport $\text{Te}/\text{Mo}(\times 6)$ soit la même que celui du composé avant calcination) ; ainsi la perte de tellure durant la calcination est faible, le tellure conduit probablement à une phase faiblement cristalline ou encore une solution solide entre la phase du tellure et celle de l'oxyde de molybdène. Nous n'observons pas de modifications pour les raies de diffraction de la phase MoO_3 , le tellure forme probablement une phase amorphe.

Le catalyseur $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ dont le diffractogramme est reporté dans la figure IV-3, présente après calcination non seulement les raies de la phase de l'oxyde de molybdène (MoO_3 JCPDS n° 35-0609) mais également celles correspondant à la phase mixte NiMoO_4 (JCPDS n° 16-0291). Nous observons aussi des raies de diffraction correspondant à des phases d'oxydes intermétalliques plus difficilement identifiables du type $\text{Ni}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ telles que NiTe_2O_5 (JCPDS 25-0585) et Ni_3TeO_6 (JCPDS n°20-0794) et du type $\text{Ni}_w\text{Te}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ comme $\text{Ni}_3\text{TeMo}_2\text{O}_{12}$ (JCPDS n°33-0958) et NiTeMo_6 (JCPDS n° 31-0915). A la différence de l'ion ammonium, le nickel, après calcination, conduit à la formation de phases mixtes Ni/Te/Mo. Ceci est dû au fait que le nickel est maintenu dans le milieu ; au contraire de l'ion ammonium, éliminé lors du traitement thermique, formant ainsi des phases mixtes avec le

tellure. Le nickel a aussi l'avantage de ne présenter aucun effet réducteur ce qui limite sûrement la volatilisation du tellure (le tellure est plus volatil dans son état d'oxydation le plus bas).

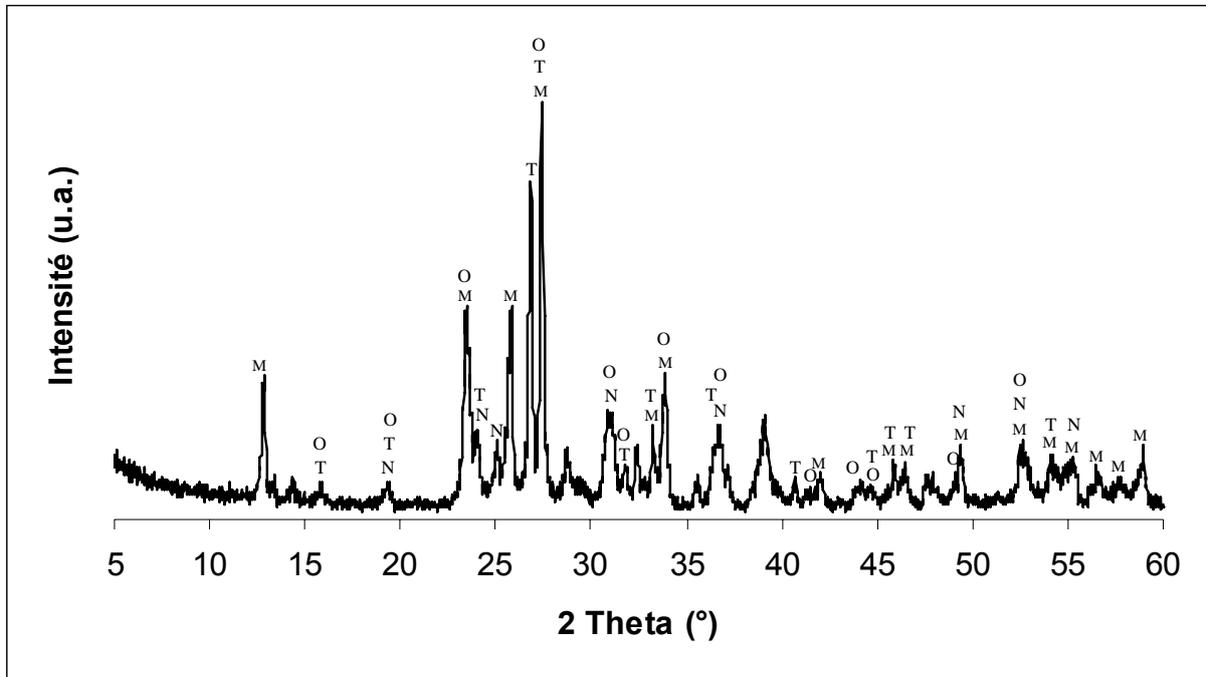


Figure IV-3: Diffractogramme de $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ (M: MoO_3 JCPDS n°35-0609; N: NiMoO_4 JCPDS n° 16-0291; T: phase mixte $\text{Ni}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ et O: phase mixte du type $\text{Ni}_w\text{Te}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$)

2) Spectroscopie Raman

Les raies des spectres Raman des échantillons $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ sont reportées dans la figure IV-4 (le tableau récapitulatif correspondant se trouve en annexe 3).

Le spectre Raman de la phase d'Anderson $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ confirme les observations faites sur le diffractogramme ; à savoir, nous n'observons que la présence de la phase de l'oxyde de molybdène, MoO_3 . Là encore, il n'est pas possible d'observer des raies relatives à une phase contenant le tellure.

Comme pour l'échantillon $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$, nous retrouvons pour $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ après calcination les pics caractéristiques de l'oxyde de molybdène, MoO_3 confirmant les observations faites à partir du diffractogramme. Nous observons également les pics caractéristiques de la phase b- NiMoO_4 et les autres pics relatifs aux différentes phases observées au moyen de la diffraction aux rayons X.

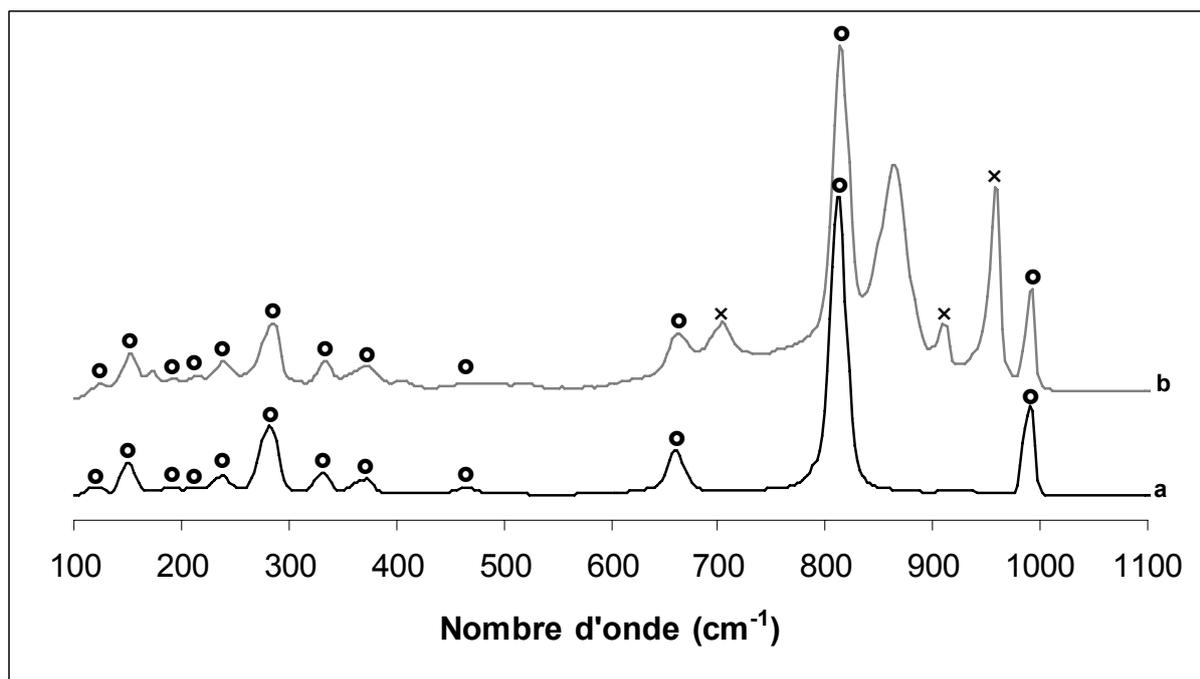


Figure IV-4: Spectres Raman des phases $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ (o: MoO_3 ; x: NiMoO_4)

3) Propriétés Redox des catalyseurs

Les figures IV-5 a et b représentent les profils TPR et TPO des catalyseurs $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ avant la réaction.

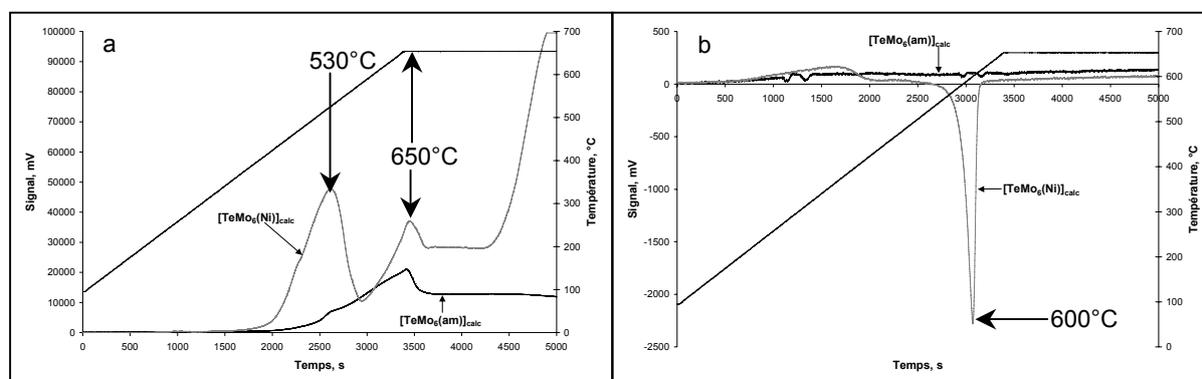


Figure IV-5: profils TPR (a) et TPO (b) des catalyseurs $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$

Le pic observé vers 650°C sur les profils TPR de $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ est dû à une diminution de la vitesse de réduction avec le commencement de l'isotherme.

$[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ présente un profil TPR avec plusieurs pics correspondant probablement aux différentes phases observées en diffraction par rayons X. Cet échantillon possède des sites réductibles à plus basses températures que $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$, ceci se traduit au niveau des résultats catalytiques présentés par la suite, par une activité accrue de $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ par rapport à celle de $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$. Nous tenterons par la suite de corréliser la température (maximum du pic) à laquelle nous observons les premiers sites réductibles à l'activité du catalyseur, ceci permettrait d'utiliser la TPR pour prévoir l'activité du catalyseur.

L'analyse TPO présente un signal très faible montrant qu'après la calcination, $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ est certainement à l'état d'oxydation maximal, ceci n'est pas surprenant puisque la calcination est effectuée sous flux d'air. L'échantillon $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ présente un pic négatif correspondant à une cession spontanée d'oxygène de la part de l'échantillon malgré la présence d' O_2 dans le milieu ; ceci est typique des composés présentant des phases dites de Magnéli et qui sont observés entre autres avec des oxydes de molybdène.

(d) Conclusion

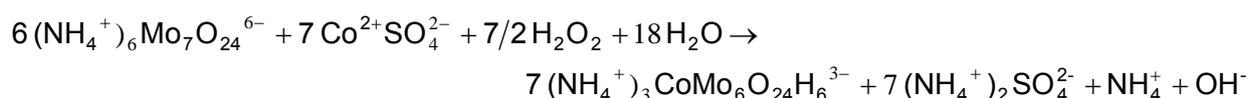
Nous venons de voir comment le changement du contre-ion affecte la structure et la symétrie de la maille cristalline induisant une variation des forces de liaisons et donc une variation des spectres infra-rouge et Raman. La liaison Mo-O_t est en effet renforcée comme nous l'avons vu précédemment. La taille et la polarisabilité du contre-ion modifient les modes d'élongation des groupements Mo-O_t . Enfin, à partir de l'analyse des catalyseurs nous voyons comment le contre-ion peut modifier les phases en présence après calcination, et comment cela transforme les propriétés redox des catalyseurs correspondants.

Dans le chapitre 4.04, nous présenterons les performances de ces catalyseurs pour les réactions d'oxydation.

4.02 Sels d'Anderson à base de Cobalt, CoMo₆

(a) Co^{III}

Le sel d'ammonium de l'ion 6-molybdocobaltate, (NH₄)₃[H₆CoMo₆O₂₄], noté par la suite Co^{III}Mo₆(am), est préparé selon la méthode décrite par *Nomiya et al.* [9]. Une solution aqueuse de sulfate de cobalt¹ contenant du peroxyde d'hydrogène (afin d'oxyder le cobalt) est ajoutée dans une solution aqueuse bouillante d'heptamolybdate d'ammonium. La réaction est la suivante :



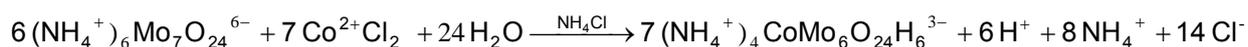
Le sel d'ammonium cristallise² et est séparé par filtration puis séché.

Les cristaux obtenus sont examinés par diffraction des rayons X sur poudre, et présentent les mêmes raies de diffraction que celles reportées par *C. Martin* [10], qui a par ailleurs réalisé la résolution de structure de ce composé. La méthode de synthèse, les spectres Infra rouge et Raman sont également identiques à ceux décrits par *C. Martin*, confirmant que le composé obtenu est bien le sel d'ammonium de type Anderson du cobaltomolybdate. Ces différentes analyses sont reportées dans le chapitre suivant comme élément de comparaison avec les sels de Co²⁺.

(b) Co^{II}

(i) Préparation

Le sel d'ammonium de l'ion molybdocobaltate, (NH₄)₄[H₆CoMo₆O₂₄], noté par la suite Co^{II}Mo/Cl est préparé selon la synthèse décrite par *La Ginestra et al.* [1]. Une solution aqueuse de chlorure de cobalt est ajoutée goutte à goutte à une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium. Le pH est ensuite ajusté à 4-4,5 au moyen de chlorure d'ammonium. La réaction est la suivante :



¹ Cette préparation peut également être réalisée avec le sel de nitrate du cobalt.

² La préparation du sel d'ammonium peut s'accompagner de la formation d'un produit secondaire de couleur beaucoup plus sombre : l'espèce dimérique (NH₄)₆Co₂Mo₁₀O₃₈H₄ insoluble dans l'eau. Ces cristaux sont séparés de ceux du sel d'ammonium de l'Anderson.

Le sel d'ammonium précipite et est séparé par filtration puis séché.

Pour observer la possible influence du contre-ion du sel de cobalt sur la préparation et sur la structure du composé final, nous avons également préparé ce composé en partant des sels de nitrate et de sulfate notés respectivement $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$.

(ii) Caractérisation

Nous avons synthétisé les échantillons en suivant la préparation décrite par *La Ginestra et al.* ^[1]. *Nolan et al.* ^[11] ont également utilisé cette synthèse mais ont récolté deux types de cristaux, la seconde correspondant à l'hétéropolyanion de type Anderson du Co^{II} . Dans notre cas, nous n'avons obtenu, comme *La Ginestra et al.*, qu'une seule fraction de cristaux que nous avons examinée pour savoir si elle correspond à un HPA de type Anderson.

Dans un premier temps, l'analyse semi quantitative par EDAX réalisée sur nos échantillons montre que le rapport Co/Mo est d'environ 1/6 correspondant à celui du sel d'Anderson. Les résultats sont reportés dans la table IV-6.

		% Contenu	mol	X / Mo*6	Contenu Th	X / Mo*6 Th
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{Cl}$	Co	4,2 (0,6)	0,07 (0,01)	0,9 (0,1)	5,0	1
	Mo	44,1 (0,6)	0,46 (0,01)	6	48,5	6
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$	Co	5,2	0,088	0,9 (0,1)	5,0	1
	Mo	55,0	0,57	6	48,5	6
$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$	Co	5,2	0,09	0,9 (0,1)	5,0	1
	Mo	58	0,60	6	48,5	6

Table IV-5: Analyse élémentaire sur les composés à base de Co^{2+}

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X reportée dans la figure IV-6 met en évidence que, quel que soit le sel de cobalt(II) utilisé dans la préparation des échantillons, nous observons des spectres DRX identiques et donc des structures similaires voire identiques. Seul l'échantillon $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{Cl}$ présente quelques raies supplémentaires qui peuvent être dues à une autre phase.

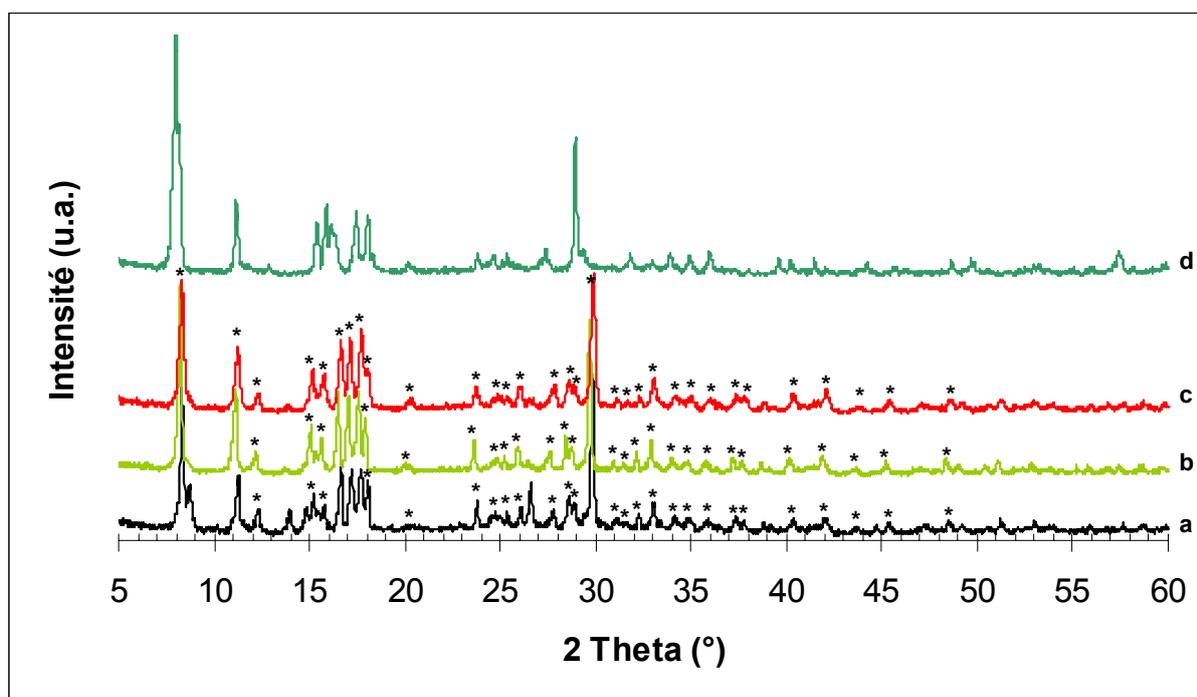


Figure IV-6: Diffractogrammes des échantillons à base de Co^{2+} et Co^{3+} : a: $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{Cl}$; b: $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$; c: $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$; d: $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$ (* : raies de diffraction pour le diffractogramme recalculé de *Nolan et al.* ^[11])

A titre comparatif, nous avons également reporté notre diffractogramme de la phase d'Anderson du Co^{III} , $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$.

Nous constatons que les diffractogrammes des composés $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}$ sont différents de celui de $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$. Cette phase n'est donc pas présente dans ces échantillons, ce qui n'est pas surprenant puisqu'il aurait fallu un élément oxydant le cobalt. Cette observation montre que nos échantillons ne sont pas isomorphes du sel d'Anderson du Cobalt(III).

Le diffractogramme publié par *La Ginestra et al.* ^[12] correspond à une phase différente de celles que nous avons obtenues. La synthèse de *La Ginestra* a cependant été contestée par *Nomiya et al.* ^[9] et *Nolan et al.* ^[11] ceci ne signifie donc pas l'échec de notre préparation. En revanche, nous avons comparé nos diffractogrammes avec celui recalculé à partir des données de *Nolan et al.* ^[11] (ce diffractogramme est reporté en annexe n°3) et observé que

Chapitre IV : Synthèse de quelques précurseurs d'Anderson : Caractérisation et propriétés catalytiques

les trois échantillons présentent les mêmes pics de diffraction que ceux décrits, ceci indique que nous avons effectivement obtenu le composé souhaité, $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ (en quantité majoritaire) avec quelques raies supplémentaires correspondant à des impuretés non identifiées. Les paramètres de maille relatif à la structure décrite par *Nolan et al.* sont reportés dans la table IV-6.

Système	Monoclinique
Groupe de symétrie	$P2_1/c$
Paramètres de maille	$a = 11,364 \text{ \AA}$
	$b = 11,130 \text{ \AA}$
	$c = 12,008 \text{ \AA}$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$\beta = 109,91^\circ$
	$Z = 2$

Table IV-6: Description de la maille de $(\text{NH}_4)_4\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ ^[11]

L'analyse infra rouge et Raman de nos échantillons a aussi été réalisée. Le récapitulatif des spectres vibrationnels est reporté dans la table IV-7, auxquels sont ajoutés les spectres vibrationnels de notre sel de cobalt(III), $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$ et les données Infra rouge publiées par *Nolan et al.*. Les spectres correspondants sont présentés annexe 3.

$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_6$	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_6(\text{am})/\text{Cl}$		$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_6(\text{am})/\text{NO}_3$		$\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_6(\text{am})/\text{SO}_4$		$\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$	
	IR ^[11]	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
	1630 w		1629 w		1630 w		1645 w 1615 w (sh)	
	1401 vs		1400 vs		1401 vs		1401 s	
			1260 vw 1101 vw 1021 vw		1263 vw 1101 vw 1021 vw			
929 s 906 m (sh) 899 m 876 s 811 m (sh)	928 vs 908 vs (sh) 895 vs (sh) 875 sh 812 m (sh)	938 vs 908 m 873 m	927 vs 907 vs (sh) 897 vs (sh) 875 vs 807 w sh	933 m 908 w 878 w 868 w	927 vs 907 vs (sh) 897 vs (sh) 874 vs 810 w (sh)	935 vs 909 m 880 m 870 m	940 s 924 s (sh) 893 vs	945 vs 925 m 895 s
		716 vw						
692 m (sh) 639 s 579 m 561 sh 475 w	692 m (sh) 637 vs 581 vs 561 s (sh) 479 w(sh)	563 vw 475 vw 440 vw	695 638 vs 564 s (sh) 479 vw(sh)	560 vw 472 vw	693 m (sh) 639 vs 581 s 564 m (sh) 478 vw(sh)	561 vw 477 vw	653 vs 585 m 559 w (sh) 447 w	563 w(sh) 542 w 520 vw 489 vw(sh)
		365 w 351 w (sh) 310 vw 233 w 209 w 188 w (sh) 152w		363 vw 345 vw 308 vw 230 vw 205 w 184 vw(sh) 144 vw		365 w 308 vw 233 207 186 159 145		374 vw(sh) 356 vw 215 w 195 w(sh) 136 vw

Table IV-7: Récapitulatif des spectres vibrationnels pour les échantillons à base de Co^{2+} et de Co^{3+}

Comme pour les diffractogrammes RX, les spectres Infra Rouge des échantillons de Co^{2+} sont très similaires ; il existe quelques différences mais elles restent minimales. Nous observons, en effet, quelques bandes supplémentaires vers 1100 cm^{-1} pour les sels $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$. Ces bandes peuvent correspondre à des groupements SO_4^{2-} (ce

groupe présente une bande intense entre 1130 et 1080 cm^{-1}) pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$ mais ne correspondent pas à des groupements NO_3^- (bande intense entre 1410 et 1340 cm^{-1} et bande moyenne entre 800 et 900 cm^{-1}) pour $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$. En fait, ces bandes supplémentaires peuvent être dues à la co-précipitation d'une impureté ; l'analyse élémentaire montre que tous les échantillons ont des rapports X/Mo légèrement déficitaires, il est donc possible de penser à la précipitation d'isopolymolybdates. Enfin, nous avons pu constater que les spectres de nos échantillons entre 1000 et 450 cm^{-1} (zone correspondant au squelette de l'HPA) sont très similaires à ceux décrit par *La Ginestra et al.* et *Nolan et al.*

Les spectres Raman ne sont pas exactement identiques, ceci traduit une certaine hétérogénéité entre les échantillons confirmant ainsi la présence des pics supplémentaires observés avec la spectroscopie infra rouge et l'analyse DRX ; ceci n'est pas surprenant puisque *Nolan et al.* en ayant suivi la même méthode de préparation, décrivent l'obtention de deux différents types de cristaux alors que nous n'en avons obtenu qu'une seule, il est donc possible que nos échantillons soient un mélange de ces deux variétés ou que tout au moins le produit n'est pas parfaitement pur.

A partir de ces spectres Raman, il est possible de déterminer les longueurs de liaisons théoriques à partir de la corrélation établie dans le chapitre II ($\nu(\text{cm}^{-1})=12222e^{-1,5305R(\text{\AA})}$). Par comparaison avec les longueurs de liaisons déterminées par *Nolan et al.* nous pourrions vérifier si la structure de notre composé est similaire à celle du sel d'Anderson de Co^{2+} .

Au vu du degré d'oxydation et de la nature de l'hétéroatome, nous nous attendons à ce que nos échantillons aient un comportement intermédiaire entre celui de l'Anderson de cuivre(II) et de celui du cobalt(III).

ν (cm^{-1})	Attribution possible	$R_{\text{Nolan}}^{[11]}$ (\AA)	R_{calc} (\AA)	Ecart (%)
935	ν Mo- O_t	1,71	1,68	1,8
561	ν Mo- O_b	1,94	2,01	3,6
365	ν Mo- O_c	2,24	2,29	2,2

Table IV-8: Comparaison entre les longueurs de liaison Mo-O à partir de la corrélation (R_{calc}) et des données de la structure (R_{Nolan})

La différence entre les longueurs de liaison calculées et celles données par *Nolan et al.* est du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les sels de type Anderson des telluromolybdate décrits précédemment.

Nous rappelons que la résolution de notre instrument Raman est de 2 cm^{-1} et correspond à une incertitude sur la longueur de liaison de $0,01 \text{ \AA}$. Cette incertitude très faible ne permet pas d'expliquer les écarts observés entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

En revanche, nous avons vu, en établissant la corrélation que les liaisons Mo-O_c donnent des points fortement dispersés (dispersion de 4,5 %) qui ont donc un poids important sur la détermination des coefficients de la régression. Nous pouvons donc considérer les résultats obtenus comme acceptables.

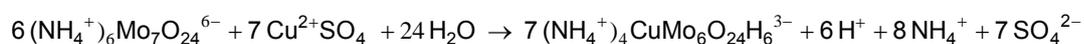
Ainsi, quels que soient les sels de cobalt utilisés pour préparer les échantillons, les produits synthétisés ont le même constituant principal : l'analyse élémentaire et les spectroscopies Infra-Rouge et Raman montrent que ce constituant pourrait correspondre au sel de type Anderson du molybdocobaltate (II) ; l'analyse DRX confirme ce résultat : il s'agit bien du sel d'Anderson du molybdocobaltate(II). Toutes ces analyses montrent que les différents produits synthétisés ne sont pas parfaitement pur.

4.03 Sels d'Anderson à base de cuivre, CuMo₆

(a) Préparation

Dans cet échantillon nous avons utilisé une préparation différente de celle de *Ito et al.* ^[13] qui étaient parvenus à obtenir le sel de type Anderson du molybdocuprate et nous essayons de conclure quant à la possibilité d'une autre voie de synthèse.

Le sel d'ammonium de l'ion 6-molybdocuprate, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{CuMo}_6\text{O}_{24}]$, noté CuMo(am), est préparé selon la méthode décrite par *La Ginestra et al.* ^[1]. A une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium est ajoutée goutte à goutte une solution aqueuse de sulfate de cuivre. La réaction est la suivante :



Le sel d'ammonium précipite, il est alors séparé par filtration puis séché.

(b) Caractérisation

Dans un premier temps, nous avons réalisé l'analyse semi quantitative par EDAX de l'échantillon obtenu. Les résultats sont reportés dans la table IV-9.

		% Contenu	mol	X / Mo*6	Contenu Th	X / Mo*6 Th
CuMo ₆ (am)	Cu	6	0,0944	1,1 (0,1)	5,3	1,0
	Mo	52	0,5420	6	48,3	6

Table IV-9: Analyse élémentaire de l'échantillon à base de Cu²⁺

De cette analyse, nous constatons que le rapport Cu/Mo est d'environ 1/6 comme celui pour l'HPA d'Anderson.

Nous avons ensuite analysé notre échantillon par diffraction des rayons X, le diffractogramme obtenu est reporté dans la figure IV-7.

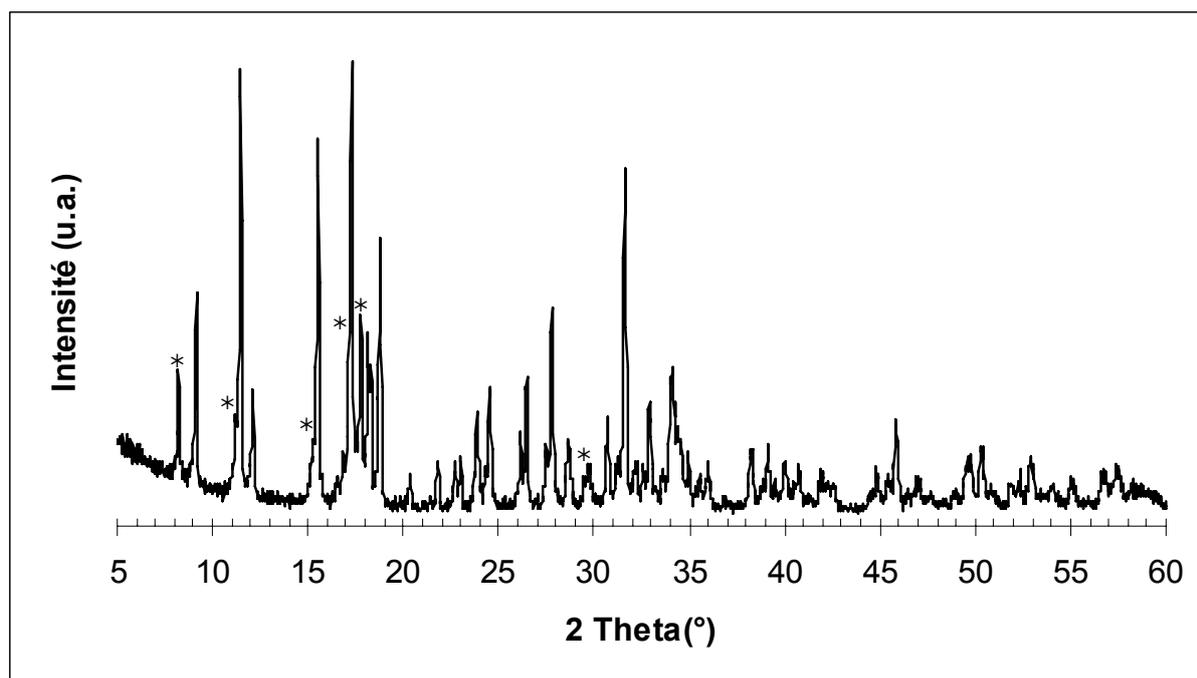


Figure IV-7: Diffractogramme de l'échantillon à base de Cu²⁺. CuMo(am) (* : principales raies de diffraction pour le diffractogramme recalculé de Ito et al. [14])

En comparant le diffractogramme de notre échantillon avec celui proposé par *La Ginestra et al.* [15]. Nous constatons que les raies de diffraction ne coïncident pas ; néanmoins cette préparation décrite par *La Ginestra* est contestée par *Nomiya et al.* [9], ceci ne signifie donc

pas l'échec de la préparation. La comparaison avec le diffractogramme recalculé de *Ito et al.*^[14] qui avaient réalisé l'analyse de la structure, nous montre que la phase correspondant au sel d'ammonium de l'Anderson de cuivre(II) est présente dans notre échantillon mais qu'elle n'est pas pure ; cette phase est de plus minoritaire. Ce diffractogramme montre que nous avons obtenu un mélange de phases.

Nous avons également réalisé l'analyse Infra Rouge et Raman de l'échantillon. Les valeurs des nombres d'ondes des vibrations sont reportées dans la table IV-10 et les spectres respectifs en annexe 3.

CuMo(am)		Cu ^{II} Mo ₆ (am) ^[16]		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	
1628 w 1631 w		1631 w		δ O-H
1401 vs		1399 s		δ N-H
1261 vw 1136 vw 1086 vw				Impuretés
927 vs 908 sh 897 sh 877 vs	932 vs 912 sh 873 m	927 vs 906 sh 895 sh 876 vs	936 vs 916 m 873 m	v Mo-O _t
699 sh 643 vs 583 m 564 sh 481 m (sh)	697 vw 564 w 503 vw	692 sh 637 vs 581 m 562 sh 478 w	690 vw 574 w 495 vw	Vibration Mo-O-X
	362 m 230 w(sh) 203 m 161 vw (sh) 144 w		344 m 252 m	Déformation Du squelette

Table IV-10 Tableau récapitulatif des bandes Infra rouge et Raman de l'échantillon à base de Cu²⁺. Comparaison avec les spectres reportés dans la littérature

Nous avons comparé les spectres Raman et Infra rouge de notre échantillon avec ceux décrits par *Botto et al.*^[16]. Ces derniers ont en effet préparé leur composé selon la synthèse de *Ito et al.*^[14] et ont vérifié que le diffractogramme de leur échantillon était bien le même que celui recalculé à partir des données de *Ito et al.*

Les spectres Raman et Infra rouge présentent des similarités avec ceux publiés de *Botto et al.* mais nous avons constaté des glissements significatifs de certains pics par rapport à ceux reportés en particulier à bas nombres d'onde. Nous observons par ailleurs des bandes supplémentaires vers 1100 cm^{-1} qui peuvent être dues à la co-précipitation d'une impureté pouvant contenir le groupement SO_4^{2-} (bande intense entre 1130 et 1080 cm^{-1}); ceci confirme les observations faite à partir du diffractogramme de l'échantillon qui avait montré la présence de la phase d'Anderson mais impure. Il est possible que la phase que nous observons par Raman et Infra rouge ne soit pas la phase d'Anderson. Pour vérifier cela nous avons comparé les longueurs de liaison trouvées par *Ito et al.* et celles que nous pouvons déterminer à partir de la corrélation établie dans le chapitre II avec nos valeurs expérimentales.

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Attribution possible	$R_{\text{Ito}} (\text{Å})$	$R_{\text{calc}} (\text{Å})$	Ecart (%)
932	$\nu \text{ Mo-O}_t$	1,70	1,68	1,1
564	$\nu \text{ Mo-O}_b$	1,94	2,01	3,6
362	$\nu \text{ Mo-O}_c$	2,23	2,30	3,1

Figure IV-8: Comparaison entre les longueurs de liaisons Mo-O à partir de la corrélation (R_{calc}) et des données de structure (R_{Ito})

Les valeurs de longueurs de liaison obtenues par la corrélation sont acceptables, le spectre Raman n'est donc pas discriminant pour ce composé.

Nous avons finalement montré que le composé molybdocuprate obtenu à partir de la synthèse de *La Ginestra et al.* contient effectivement l'HPA d'Anderson mais très minoritairement. C'est principalement l'analyse par diffraction des rayons X qui a confirmé ce résultat. Les autres analyses n'ont pas montré de façon indiscutable que cet échantillon ne pouvait pas être un HPA d'Anderson. Ainsi, dans ce paragraphe nous sommes donc parvenu à partir d'analyses concordantes à confirmer l'hypothèse de *Nomiya et al.* selon lesquels la synthèse de *La Ginestra et al.* ne donnait pas le sel d'Anderson. Par ailleurs, nous avons pu noter que le spectre Infra rouge, seule preuve fournie par *Nomiya* pour conclure sur cette synthèse, montre que la synthèse n'est peut-être pas reproductible. L'échantillon ne pouvant pas être retenu comme sel de type Anderson car beaucoup trop impur, nous ne l'avons pas utilisé pour les essais catalytiques

4.04 Résultats Catalytiques

Les oxydes mixtes Te-Mo-O sont généralement utilisés pour l'oxydation des alcènes en aldéhyde. Dans cette partie, nous nous sommes donc essentiellement intéressés à l'utilisation des anions 6-molybdotellurates comme précurseurs de catalyseurs pour l'oxydation des hydrocarbures étudiés et avons évalué l'apport de l'élément en contre-ion de l'hétéropolyanion d'Anderson en comparant les deux échantillons $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$. Les conditions dans lesquelles sont effectués les tests catalytiques ainsi que le détail des calculs sont reportés en annexe 1.

(a) Oxydation de l'isobutène

Les propriétés catalytiques obtenues pour les catalyseurs après calcination de $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ pour l'oxydation de l'isobutène sont résumés dans la table IV-11.

$[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}^3$								
Température du point chaud, °C	Rdt CO, %	Rdt CO ₂ , %	Rdt AMA, %	Rdt MACO, %	Rdt Autres ⁴ , %	Somme Rdt produits	Conv. IBEN %	Conv. O ₂ %
345	2	8	0	6	2	17	20	3
355	3	12	0,2	7	1	24	29	14
368	6	19	0,9	22	4	52	88	26
383	8	21	1	39	2	70	100	39
402	11	23	0,9	34	2	71	100	42
$[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}^5$								
Température du point chaud, °C	Rdt CO, %	Rdt CO ₂ , %	Rdt AMA, %	Rdt MACO, %	Rdt Autres ⁴ , %	Somme Rdt produits	Conv. iBEN, %	Conv. O ₂ , %
318	3	8	0,6	4	2	18	28	13
340	7	21	2	15	5	51	79	33
365	14	40	2	18	5	79	100	60
413	27	42	0,4	3	4	76	100	78

Table IV-11: Performances catalytiques des catalyseurs obtenus à partir de $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ pour l'oxydation de l'isobutène

³ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}}=3,5\text{g}$; $\text{VVH}= 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total= $1,6 \text{ NL.h}^{-1}$

⁴ Acétaldéhyde, acroléine, acétone, acide acétique

⁵ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}}= 3,5\text{g}$; $\text{VVH}= 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total= $1,6 \text{ NL.h}^{-1}$

Les figures IV-9 et IV-10 représentent les conversions de l'isobutène et les rendements des différents produits en fonction de la température pour les échantillons $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$.

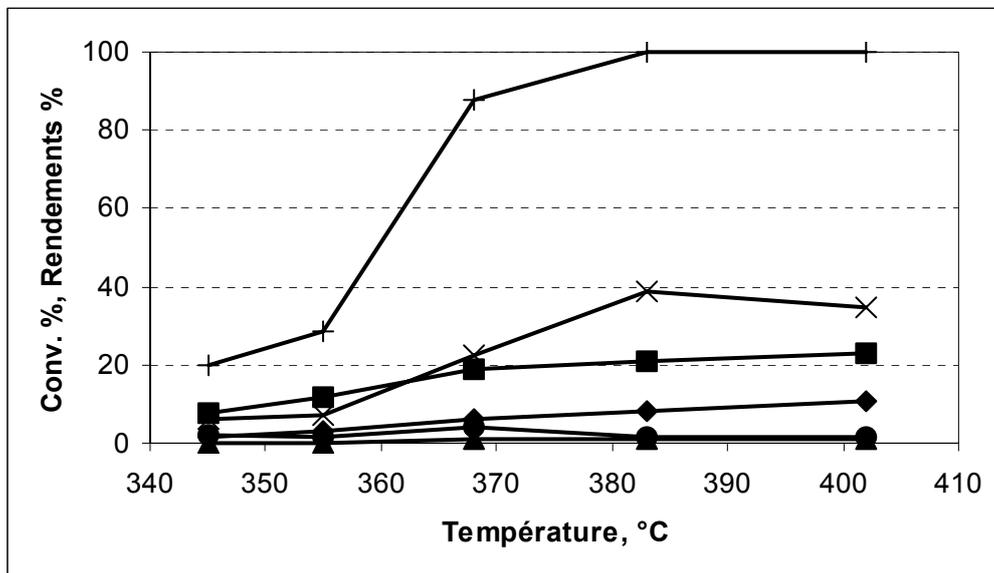


Figure IV-9: Propriétés catalytiques de $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ en fonction de la température. Conversion en isobutène (+), sélectivité en méthacroléine (x), CO_2 (■), CO (◆), acide méthacrylique (▲), autres (acétaldéhyde, acroléine, acétone) (●)

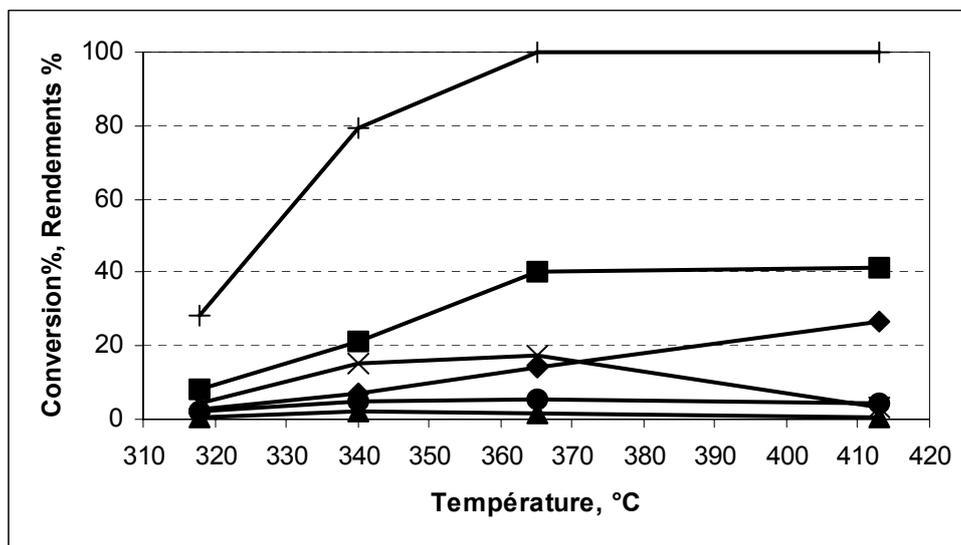


Figure IV-10: Propriétés catalytiques de $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ en fonction de la température. Conversion en isobutène (+), sélectivités en méthacroléine (x), CO_2 (■), CO (◆), acide méthacrylique (▲), autres (acétaldéhyde, acroléine, acétone, acide acétique) (●)

Des données catalytiques, nous pouvons voir que le catalyseur contenant le nickel, $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ est actif à plus basse température mais moins sélectif en méthacroléine ; ce catalyseur favorise malheureusement la formation des oxydes de carbone. De la somme des rendements, nous pouvons voir qu'une partie des produits est perdue. Ces produits non quantifiés sont dus à la formation de produits lourds qui ne sont pas élués dans la colonne GC mais qui ont été identifiés par GC-MS comme étant l'acide benzoïque et son équivalent méthylé, le benzofurane, des composés en C_8 comme l'anhydride phtalique et son équivalent méthylé ou des composés en C_4 comme l'anhydride maléique et son équivalent méthylé. Ces composés sont probablement issus de réactions d'addition entre l'isobutène et la méthacroléine, suivies de déhydrocyclisations ou encore de dimérisation/ craquage de butènes. Des composés de couleur foncée insolubles dans l'eau et l'acétone froid ont été retrouvés en quantité non négligeable dans la partie froide du réacteur. Ces composés « collants », trop gommeux pour être pastillés n'ont pas pu être identifiés. Ils pourraient être dus à des réactions de polymérisations ou de réticulations.

La différence sur la quantité de produits perdus entre les deux catalyseurs, $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ peut être liée à la température de réaction ; en effet, $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ étant moins actif, les mêmes conversions sont atteintes à températures plus hautes facilitant probablement le craquage thermique de ces produits lourds et permettant ainsi de récupérer une partie de ces produits sous forme de plus petites molécules.

Ainsi, la présence de nickel dans $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ a permis d'accélérer fortement la réaction par rapport à $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ bien que les sélectivités restent inchangées ; l'étape limitante dans cette réaction est le premier stade à l'origine de tous les produits c'est-à-dire la première insertion d'oxygène. Cependant, les résultats ne nous permettent pas de conclure si le nickel agit dans cette étape en activant l'oxygène ou en activant l'isobutène

(b) Oxydation de l'isobutane

Comme le nickel apparaît dans de nombreuses formulations pour l'oxydation des alcanes en alcènes, aldéhydes et acides carboxyliques insaturés^[17], il nous a semblé naturel de préparer et de tester le catalyseur obtenu par calcination de $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ pour l'oxydation de l'isobutane. De plus, ce système s'est déjà avéré être le plus actif pour l'oxydation de l'isobutène.

Le tableau IV-12 résume les propriétés catalytiques de cet échantillon.

[TeMo ₆ (Ni)] _{calc} ⁶							
Température du point chaud, °C	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt MACO (%)	Rdt AMA (%)	Rdt Autres (%)	Conv. iBAN (%)	Conv. O ₂ (%)
348	0	0,3	0,1	0	~ 0	0,4	5
376	0,2	0,6	0,1	~ 0	0,1	1	13
397	0,6	1,3	0,1	0	~ 0	2	21
424	2,3	3,3	0,2	~ 0	0,1	6	55
437	4,1	5,6	0	0	0,3	10	100

Table IV-12 : Activités catalytiques de [TeMo₆(Ni)]_{calc} pour l'oxydation de l'isobutane

Ces valeurs incluent la contribution à la conversion de l'inerte, des parois du réacteur et de l'activation thermique (cf annexe 1 sur les tests à blanc) et sont cependant très faibles. [TeMo₆(Ni)]_{calc} a permis d'accélérer la réaction pour l'oxydation de l'isobutène alors que cela n'est pas le cas pour l'isobutane. L'activation de l'isobutane est très certainement l'étape limitante (la conversion de l'oxygène atteignant en effet 100%, l'activation de cette molécule n'est probablement pas l'étape limitante) et malgré la présence de nickel, le catalyseur n'agit pas à ce stade. L'isobutane n'est activé qu'au-delà de 340°C mais cette température est déjà trop élevée pour obtenir des sélectivités correctes (la sélectivité en méthacroléine commence déjà à baisser à 340°C en partant de l'isobutène). Nous noterons également que, malgré la faible conversion atteinte, l'isobutène n'est pas obtenu. Le catalyseur n'est donc pas capable de faire l'oxydeshydrogénation de l'alcane, et catalyse seulement la combustion directe de l'alcane en oxydes de carbone.

4.05 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les précurseurs telluromolybdates et cobaltate Co^{III} sont facilement obtenus. Nous avons également tenté de préparer les sels d'Anderson molybdocobaltate Co^{II} et molybdocuprate à partir de la synthèse décrite par *La Ginestra et al.*.

L'analyse DRX du molybdocobaltate Co^{II} montre que le composé préparé présente majoritairement la structure légèrement déformée de l'HPA d'Anderson comme décrite par *Nolan et al.* mais cet échantillon n'est pas parfaitement pur comme le confirme également

⁶ Conditions opératoires : m_{catalyseur} = 3,5g ; VVH = 800 h⁻¹ ; Débit total = 1,6 NL.h⁻¹

l'analyse par spectroscopie Raman. En revanche, pour l'échantillon molybdocuprate nous obtenons un mélange de phase contenant minoritairement la phase d'Anderson.

Nous constatons enfin en comparant les échantillons d'Anderson à base de Te^{6+} , $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$, l'importance du contre-ion. En effet, nous voyons qu'en mettant le nickel en contre-ion de l'Anderson, nous parvenons à obtenir après calcination, non seulement des oxydes mixtes bi- et même trimétalliques de Ni/Mo/O mais également de Ni/Te/O et Ni/Te/Mo/O

Cette différence se voit au niveau des résultats catalytiques par une activité accrue à plus basse température pour le catalyseur obtenu à partir de $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$. Néanmoins, nous n'observons pas d'amélioration quant aux rendements en acide méthacrylique et méthacroléine ; en effet, la sélectivité en méthacroléine, pour le catalyseur $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$, chute et la sélectivité en acide méthacrylique bien qu'augmentant légèrement reste très faible. Au vu de ces résultats, $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ est un catalyseur plus intéressant que $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$ car plus sélectif en méthacroléine, nous utiliserons donc par la suite les précurseurs partant de $\text{TeMo}_6(\text{am})$ en les modifiant de façon à jouer sur leurs sélectivités et leurs activités.

Enfin, les tests conduits sur le catalyseur $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$, ont montré que ce catalyseur n'est ni actif ni sélectif pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique/ méthacroléine.

Bibliographie

- [1]. A. La Ginestra, F. Gianetta and P. Fiorucci, *Gazz. Chim. Ital.*, **98**, pp 1197-1212 (1968)
- [2]. H.T. Evans Jr, *Acta Cryst.*, **B30**, pp 2095 (1974)
- [3]. J. Sloczynski and B. Sliwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **438**, pp 295-304 (1978)
- [4]. P.A. Lorenzo-Luis, P. Martin-Zarza, P. Gili, R. Saez Puche, J. Jimenez-Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, C. Ruiz-Perez, J. Gonzales-Platas, X. Solans, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **34**, pp 1259-1271 (1997)
- [5]. I.L. Botto, C.I. Cabello and H.J. Thomas, *Mat. Chem. And Phys.*, **47**, pp 37-45 (1997)
- [6]. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**(2), pp 207 (1983)
- [7]. G.Mestl, *J. of Raman Spectroscopy*, **33**, pp 333-347 (2002)
- [8]. P. Botella, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, *J. Molec. Cata. A : Chemical*, **184**, pp 335-347 (2002)
- [9]. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, **6**(2), pp 213-218 (1987)
- [10]. C. Martin, PhD Thesis, Lille University (2003)
- [11]. A.L. Nolan, R.C. Burns and G.A. Lawrance, *J. Chem. Soc.*, pp 2629- 2636 (1996)
- [12]. Fiche JCPDS n°22-0040
- [13]. F. Ito, T. Ozeki, H. Ichida, H. Miyamae and Y. Sasaki, *Acta Cryst.*, **C45**, pp 946 (1989)
- [14] Fiche JCPDS n°79-0717
- [15]. JCPDS n°22-0504 $(\text{NH}_4)_4\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- [16]. I.L. Botto, C.I. Cabello, G. Minelli and M. Occhiuzzi, *Mat. Chem. And Phys.*, **39**, pp 21-28 (1994)
- [17]. A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, *Appl. Catal., A*, **180**(1-2), , pp 271-275 (1999)

Chapitre V. Précurseurs d'Anderson massiques contenant le Vanadium

Le vanadium apparaît dans de nombreuses formulations de catalyseur pour l'oxydation des alcanes en raison de ses propriétés d'activation de l'hydrocarbure et sa transformation en intermédiaire oléfinique, il peut donc s'avérer utile dans le cas de l'oxydation de l'isobutane ^[1]. C'est dans cette optique que nous avons pensé à modifier le précurseur telluromolybdate de type Anderson de façon à introduire le vanadium. Pour ceci, nous avons envisagé trois techniques :

- introduire directement le vanadium dans la structure de l'HPA par substitution d'un des molybdènes. Pour cela, nous avons suivi une synthèse proposée dans la littérature,
- introduire le vanadium en contre-ion de l'HPA d'Anderson afin de maintenir une certaine proximité et un certain ordre entre le vanadium et les autres métaux. Pour cela nous avons fait deux tentatives d'introduction du vanadium, la première par un échange indirect en passant par la forme acide du sel d'Anderson et la seconde par un échange direct entre le sel d'ammonium de l'Anderson et un sel de vanadyle du Keggin,
- une technique plus classique consistant à co-précipiter le sel d'Anderson avec un sel de vanadium.

La synthèse permettant l'introduction du vanadium dans la structure n'a pas fonctionné, le vanadium s'est déposé sur l'HPA. De même, les tentatives pour mettre le vanadium en contre-ion ont conduit à la perte de la structure de l'Anderson au cours des échanges. Ainsi, pour conduire les tests catalytiques, nous avons utilisés les précurseurs obtenus par co-précipitation.

Les essais d'évaluation ont été conduits sur l'isobutène. Lors de ces tests nous constatons que le vanadium active la réaction mais ne conduit pas à un catalyseur plus sélectif et ceci même en modifiant les conditions d'alimentation.

Finalement, pour l'oxydation de l'isobutane nous avons retenu, parmi les trois compositions du sel d'Anderson co-précipité, celui qui donne le meilleur compromis sélectivité/ activité avec l'isobutène.

5.01 Préparations des précurseurs

(a) Vanadium dans l'hétéropolyanion par substitution

La préparation de l'anion 6-telluromolybdovanadate est réalisée selon la méthode décrite par *Yuhao et al* ^[2]. A 60°C, une solution d'acide tellurique est ajoutée à une solution aqueuse de

métavanadate d'ammonium (Te/V=1/2). Après 10 minutes, de l'heptamolybdate d'ammonium (V/Mo=1/7) puis de l'ammoniaque sont ajoutés. La solution est maintenue à ébullition pendant 3 heures puis évaporée à un quart de son volume. La solution est laissée à température ambiante pour permettre la cristallisation. Les cristaux sont ensuite filtrés et séchés.

La réaction peut s'écrire théoriquement :



Une partie de l'échantillon obtenu est conservée telle quelle (TeVMo₅(am)), l'autre partie de l'échantillon est recristallisée avec une solution tampon à pH = 4 (TeVMo₅(am) recrist)

(i) Caractérisation

L'analyse semi quantitative par EDAX des échantillons a été effectuée, les résultats sont reportés dans la table V-1.

		% Teneur	mol	X / Mo (×6)	Teneur Th	X / Mo (×6) Th TeVMo ₅	X/Mo (×6) Th TeMo ₆ O ₂₄
TeVMo ₅ (am)	V	12	0,2356	3,6	3,9	1,2	-
	Mo	41	0,4274	-	37	-	-
	Te	7	0,0549	0,8	9,7	1,2	1,0
TeVMo ₅ (am)recrist	V	300 ppm	-	-	3,9	1,2	-
	Mo	46	0,4795	-	37	-	-
	Te	11	0,0862	1,1	9,7	1,2	1,0

Table V-1: Résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur les échantillons TeVMo₅(am) et TeVMo₅(am)recrist

L'analyse élémentaire de l'échantillon avant et après recristallisation, nous montre que le vanadium n'est pas entré dans la structure. En effet, l'échantillon recristallisé, TeVMo₅(am)_{recrist}, ne contient quasiment plus de vanadium et présente, de plus, un rapport Te/Mo en accord avec celui attendu pour le telluromolybdate de type Anderson (Te/Mo 1/6). Enfin, le composé non recristallisé, TeVMo₅(am), est en accord avec la présence de métavanadate d'ammonium mais en quantité trop importante par rapport à celle attendue.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse de diffraction des rayons X de nos échantillons, dont les diffractogrammes sont reportés dans la figure V-1.

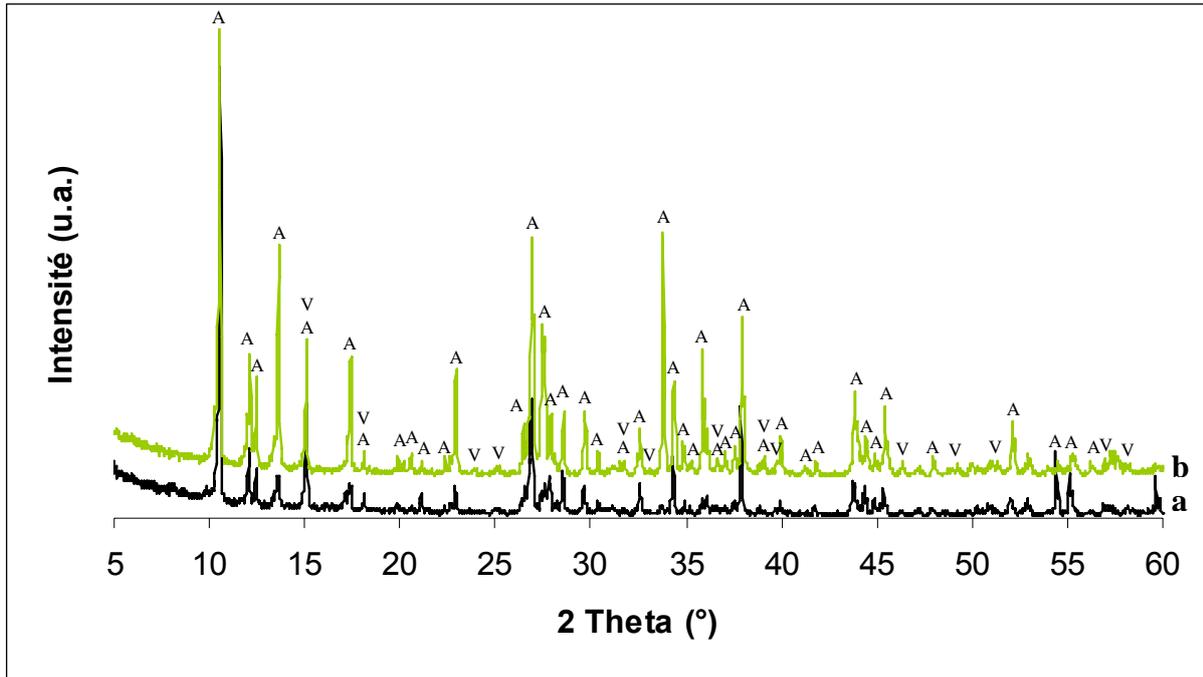


Figure V-1: Diffractogramme aux rayons X pour la tentative d'introduction du vanadium dans la structure du HPA (a) TeVMo₅(am), (b) TeVMo₅(am)_{recrist} (A: (NH₄)₆TeMo₆O₂₄ JCPDS n° 26-0080; V: NH₄VO₃ JCPDS n° 70-0678)

Les diffractogrammes sont similaires à celui décrit par *Yuhao et al.* ^[1] (JCPDS n°39-0617) et à celui de la phase d'Anderson (NH₄)₆TeMo₆O₂₄. En effet, l'identification des phases en présence dans l'échantillon TeVMo₅(am) montre les raies de diffraction de la phase d'Anderson (NH₄)₆TeMo₆O₂₄ (JCPDS n° 26-0080) et celles de la phase de métavanadate d'ammonium (NH₄VO₃ JCPDS n° 70-0678). Nous avons en fait obtenu une co-cristallisation de la phase de l'Anderson et de celle du métavanadate, le vanadium n'est pas entré dans la couronne de molybdène comme escompté. L'échantillon obtenu après recristallisation confirme la présence de la phase (NH₄)₆TeMo₆O₂₄. L'analyse n'a pas mis en évidence de phases mixtes V/Te/Mo/O.

Les analyses par spectroscopie Infra Rouge et Raman dont les spectres se trouvent en figure V-2 et 3 ne nous ont pas apporté plus d'information. En effet, nous avons là encore constaté la similitude de nos spectres avec ceux de la phase d'Anderson pure confirmant que le vanadium n'était pas entré dans la couronne de molybdène puisque si le remplacement d'un molybdène par un vanadium avait eu lieu, nous aurions pu nous attendre à une modification des forces de liaisons dans la structure et donc des spectres Infra Rouge et Raman.

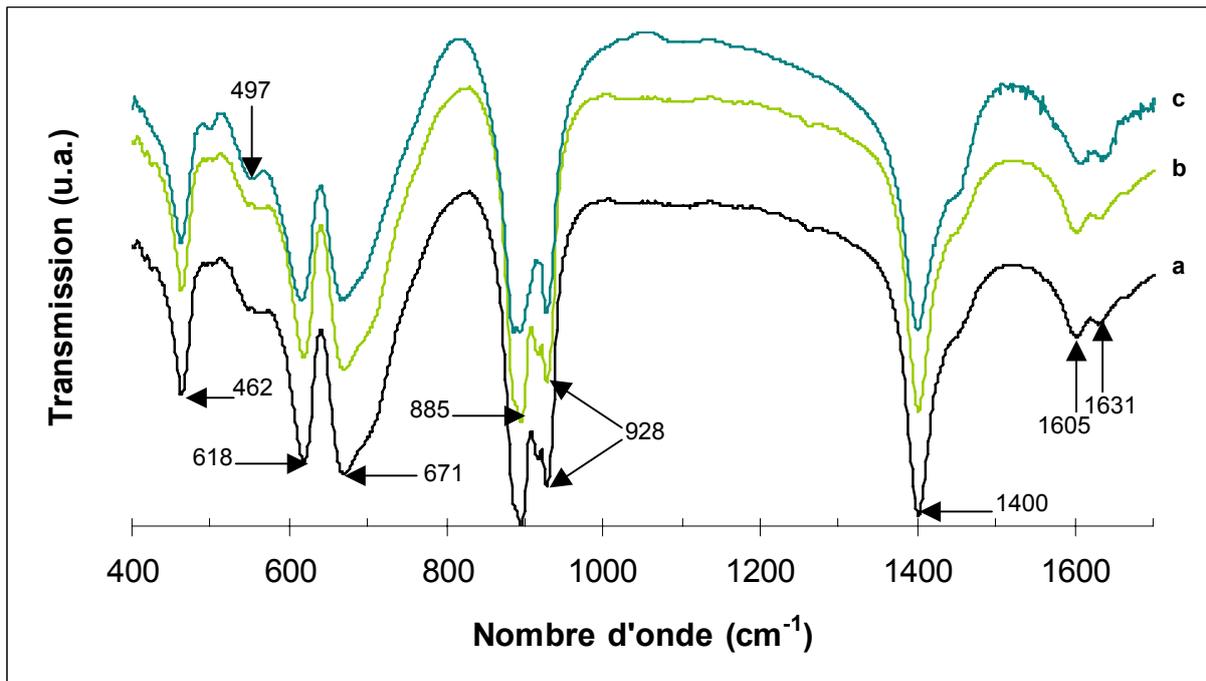


Figure V-2: Spectres Infrarouge de (a) $\text{TeVMo}_5(\text{am})$, (b) $\text{TeVMo}_5(\text{am})_{\text{recrist}}$ et (c) $\text{TeMo}_6(\text{am})$ (sel d'Anderson pur)

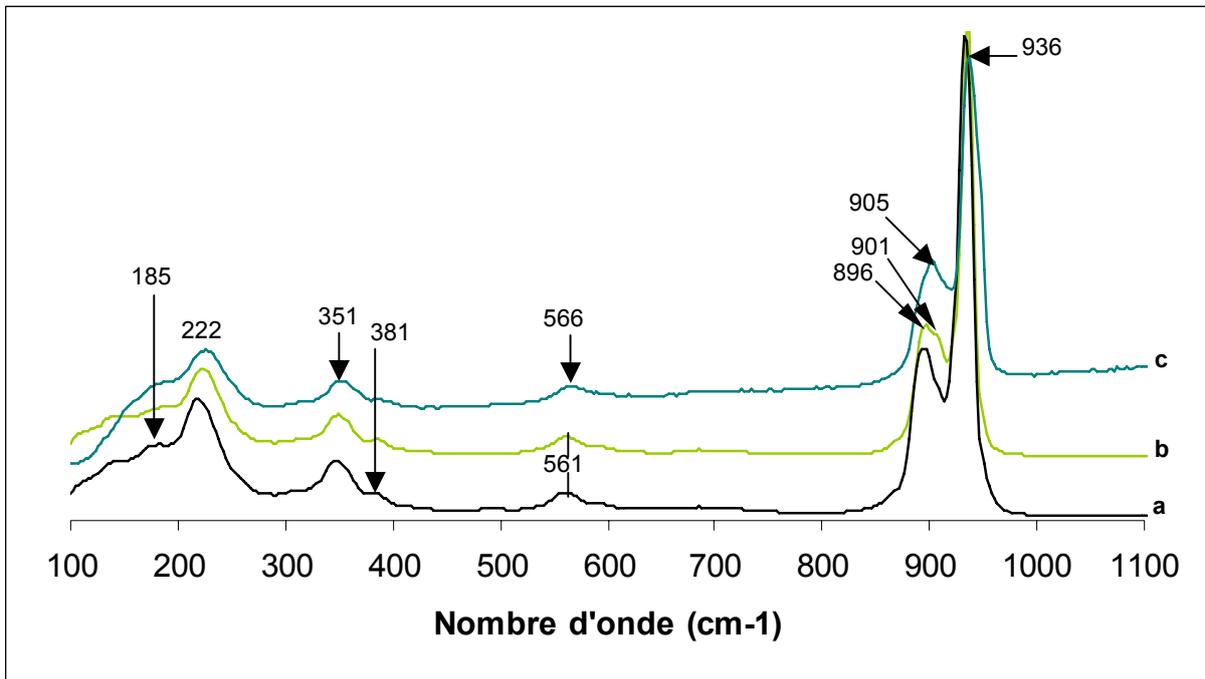


Figure V-3: Spectres Raman de la phase de l'Anderson pure et des échantillons sur lesquels a été effectuée la tentative d'introduction du vanadium : (a) $\text{TeVMo}_5(\text{am})$ - (b) $\text{TeVMo}_5(\text{am})_{\text{recrist}}$ - (c) $\text{TeMo}_6(\text{am})$

Ainsi, *Yuhao et al.* ont affirmé avoir obtenu le sel d'Anderson $\text{TeVMo}_5\text{O}_{24}$ en s'appuyant :

- sur l'analyse élémentaire qui confirme effectivement que le composé contient du vanadium mais ne donne pas d'indication quant à son positionnement et en particulier si l'élément est effectivement dans la structure de l'HPA
- sur l'analyse par diffraction des rayons X qui montre que le spectre est très similaire à celui de $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$
- sur l'analyse par spectroscopie Raman et FTIR qui, nous l'avons déjà vu dans le chapitre IV, ne suffisent pas pour conclure si un composé est un sel d'Anderson.

Il est possible qu'ils soient parvenus à obtenir le composé attendu mais n'ayant pas la résolution de structure de leur composé il n'est pas possible de l'affirmer. Dans tous les cas, leur synthèse n'est pas reproductible. En suivant cette synthèse, nous avons obtenu une co-précipitation entre la phase d'Anderson et celle d'un sel de vanadium. Une explication possible quant à l'échec de cette préparation est que l'HPA d'Anderson oblige le vanadium à avoir deux doubles liaisons avec les oxygènes terminaux ce qu'il n'est pas capable de faire (dans le Keggin, la substitution d'un molybdène par un vanadium est possible car le vanadium ne participe qu'à une seule double liaison).

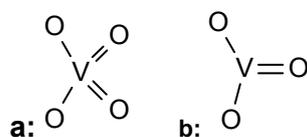


Figure V-4: Configuration à adopter par le vanadium (a) dans le cas de l'HPA d'Anderson et (b) dans le cas de l'HPA de Keggin

(b) Vanadium en contre-ion par échange ionique

(i) Voie par échange sur résine

1) Préparation

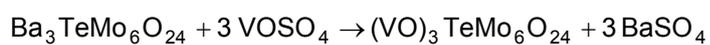
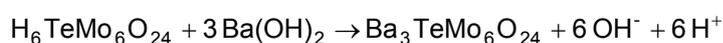
Cette synthèse est adaptée de la préparation de l'anion 12-molybdophosphate présentant le vanadium V^{4+} en contre-ion décrite par *Tézé et al.* [3,4]. Cette préparation part originellement de l'acide phosphomolybdique qui subit deux échanges ioniques, successivement avec l'hydroxyde de baryum puis avec le sulfate de vanadyle pour obtenir finalement $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{H}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Cette synthèse est transposée sur le sel d'ammonium de l'anion 6-molybdotellurate.

Le sel d'ammonium de l'Anderson de telluromolybdate est dissous dans l'eau.

Dans un premier temps, la forme acide de l'Anderson est obtenue par échange de l'ammonium de l'anion 6-molybdotellurate sur une résine de type Amberlyste™ comme décrit par *Baker et al.* [5]. Cette résine à base d'acide sulfonique a été choisie car les hétéropolyacides sont souvent des acides forts facilement réductibles. Or, cette résine ne possède que des groupes fonctionnels fortement acides et ne présente pratiquement pas de pouvoir réducteur. L'échange est le suivant :



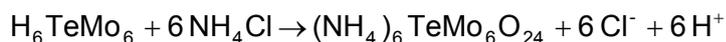
Les ions H^+ de la forme acide du sel d'Anderson sont ensuite neutralisés par l'ajout d'une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de baryum ; le vanadyle est ensuite introduit en contre-ion par addition de sulfate de vanadyle et précipitation du sulfate de baryum. Le sulfate de baryum est séparé par centrifugation et filtration. Le sel de vanadyle cristallise à température ambiante. Les réactions sont les suivantes :



le composé final obtenu est référé par la suite comme $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$.

L'échange sur la colonne étant un passage déterminant, il nous a semblé intéressant de voir s'il fonctionnait et donc s'il était possible de retrouver la structure de l'Anderson après l'échange sur la colonne.

Pour cela nous avons effectué le passage de l'Anderson d'ammonium, $\text{TeMo}_6(\text{am})$ sur la résine échangeuse d'ions ; le composé obtenu en solution devrait théoriquement être $\text{H}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$. Nous avons tenté de retrouver le composé initial en ajoutant le chlorure d'ammonium, NH_4Cl . La réaction est théoriquement la suivante :



Le composé correspondant est codifié par la suite comme $(\text{TeMo}_6(\text{am}))_{\text{Res}}$.

2) Caractérisation

L'analyse par diffraction X apporte peu d'information quant aux phases en présence dans l'échantillon $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$ puisque la phase obtenue est amorphe (le diffractogramme est reporté en annexe 3). Cependant, la différence entre les diffractogrammes de l'HPA de départ et de l'échantillon prouve qu'une réaction a bien eu lieu.

En revanche, l'analyse par Infra Rouge, reportée dans la figure V-5, montre nettement que la structure de l'Anderson n'est pas préservée lors de l'échange, celle-ci présente certainement une acidité trop forte, en dehors des limites de stabilité de l'Anderson au tellure. En effet, les bandes caractéristiques du spectre de l'Anderson ont disparu.

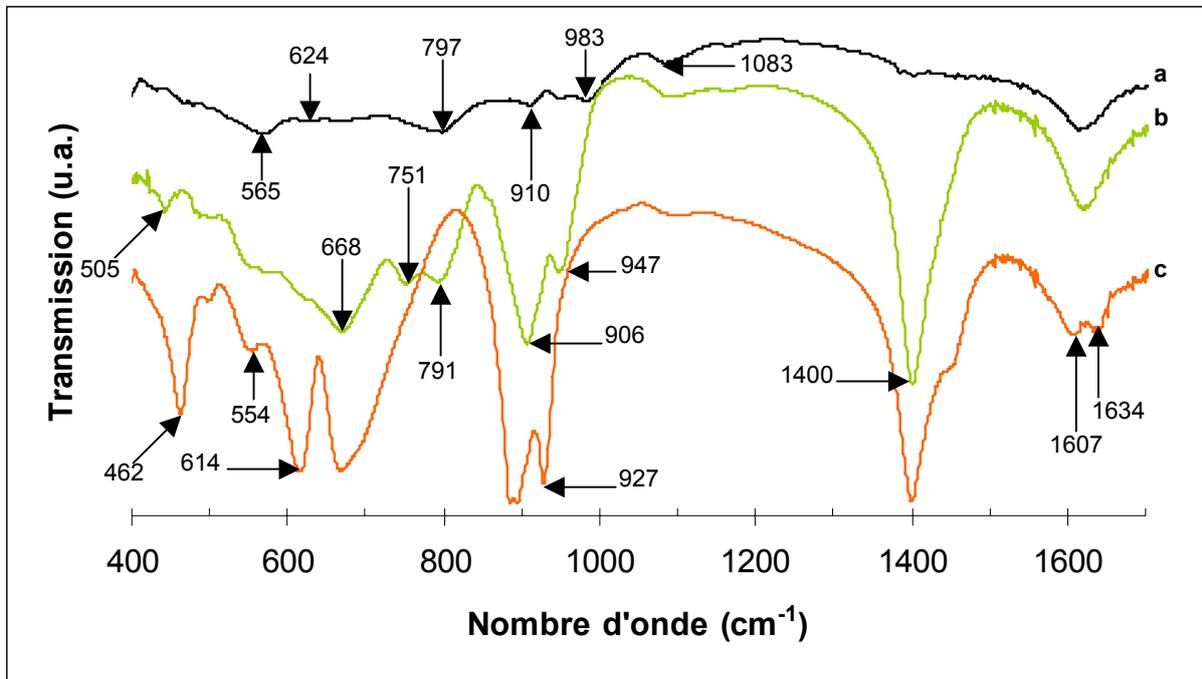


Figure V-5: Spectres infrarouge de (a) $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$, (b) $(\text{TeMo}_6(\text{am}))_{\text{Res}}$. Comparaison avec la phase d'Anderson pure correspondante (c), $\text{TeMo}_6(\text{am})$

La tentative d'introduire le vanadium en contre-ion de l'Anderson au tellure n'a pas été fructueuse ; nous avons pu voir que la structure de l'hétéropolyanion est perdue dès le passage sur la résine échangeuse d'ion. Ceci peut venir du fait que nous avons voulu passer par la forme acide du sel d'Anderson, $\text{H}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$, or cette espèce n'est pas stable ; en effet, plus la charge de l'HPA est élevée moins sa forme acide est stable. De plus si le produit échangé sur la résine est trop acide, il peut se fixer sur cette dernière et la décomposer. Ainsi, l'acide de l'HPA d'Anderson n'est pas stable donc se décompose et en se décomposant détruit la résine. Il aurait pu être judicieux d'utiliser une autre résine échangeant un autre cation que H^+ , bien qu'il soit difficile de trouver une résine ayant une forte affinité pour l'ion ammonium.

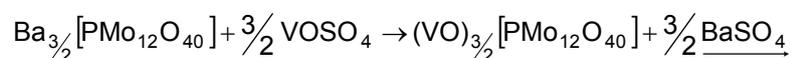
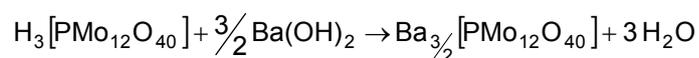
(ii) Voie par échange direct

1) Préparation

Le but de cette préparation est d'obtenir le sel de vanadyle de l'anion 6-molybdotellurate. Afin d'éviter cette fois le passage de l'Anderson sur la résine, nous avons essayé ici de faire l'échange direct, en solution, entre le sel d'ammonium de l'Anderson et le sel de vanadyle de l'acide phosphomolybdique qui peut s'écrire $(VO)_{3/2}[PMo_{12}O_{40}]$. Le sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique très insoluble doit précipiter alors que le sel de vanadyle de l'Anderson pourra recristalliser.

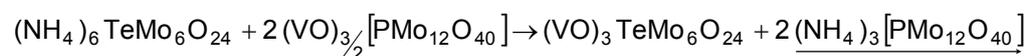
Cette voie nécessite, dans un premier temps, la préparation du sel de vanadyle de l'acide phosphomolybdique (composé que nous référerons par la suite comme PMo_{12}/VO). Celle-ci est réalisée selon la méthode de *Tézé et al.* [3,4].

Pour cela, les acidités de l'acide phosphomolybdique sont neutralisées par la base forte $Ba(OH)_2$ en quantité stœchiométrique, puis l'ion Ba^{2+} est remplacé, selon *Tézé et al.* par l'ion vanadyle VO^{2+} après ajout de sulfate de vanadyle. Le sulfate de baryum précipite et est ainsi séparé par centrifugation et filtration alors que le sel de vanadyle obtenu peut ensuite être recristallisé. Ces étapes sont résumées dans les réactions ci-dessous :



Dans un deuxième temps, le sel de vanadyle de l'ion phosphomolybdique, de structure Keggin, est mis en solution. Le sel d'ammonium du 6-telluromolybdate est ajouté en petite quantité de façon à ne pas avoir de saut de pH, qui pourrait conduire à la destruction de la structure du Keggin. Le sel d'ammonium de l'ion phosphomolybdique précipite très rapidement et est séparé par filtration. La solution restante est laissée à température ambiante pour permettre la cristallisation du sel de vanadyle de l'anion 6-telluromolybdate.

La réaction théorique serait la suivante :



le composé final obtenu est noté arbitrairement par la suite $(TeMo_6/VO)_K$.

2) Caractérisation

Le composé de départ, PMo_{12}/VO et l'échantillon final, $(TeMo_6/VO)_K$ ont été analysés dans un premier temps par spectroscopies Infra Rouge et Raman. Les spectres obtenus sont reportés dans les figures V-6 et V-7.

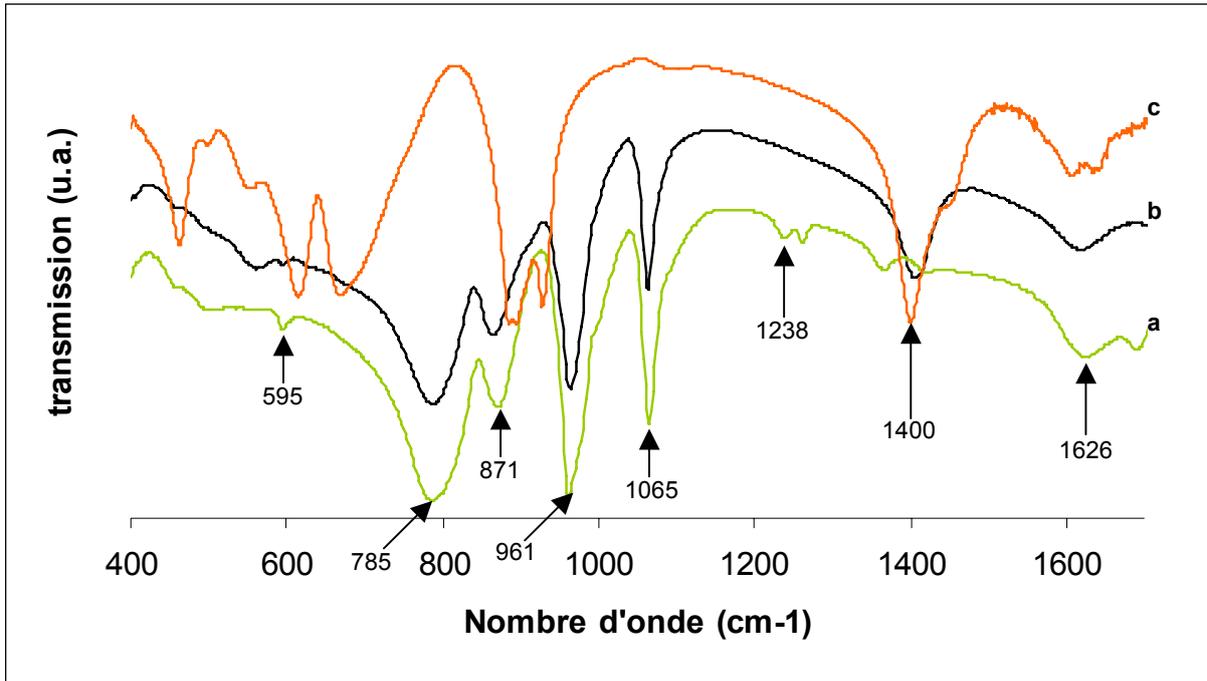


Figure V-6: Spectres Infra Rouge des échantillons $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ (a) et $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\kappa}$ (b). Comparaison avec le spectre FTIR de la phase d'Anderson $\text{TeMo}_6(\text{am})$ (c).

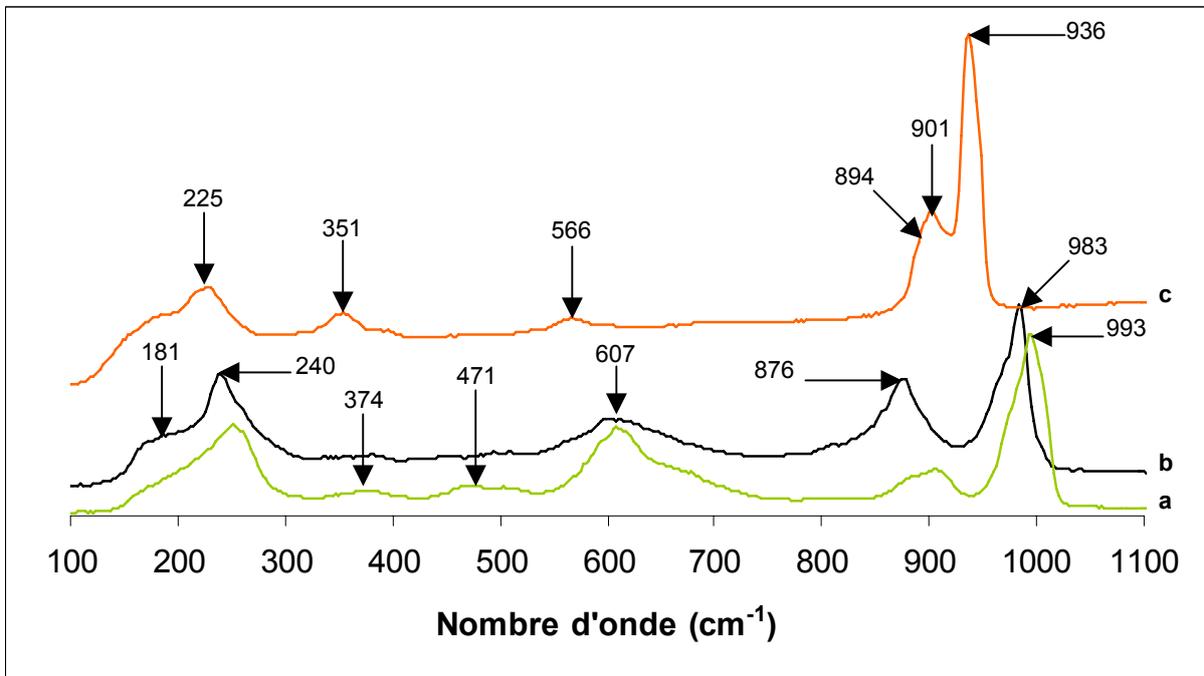


Figure V-7: Spectres Raman des échantillons $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ (a) et $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\kappa}$ (b). Comparaison avec le spectre de la phase d'Anderson $\text{TeMo}_6(\text{am})$ (c).

Dans un premier temps, nous pouvons constater la disparition de la bande relative au groupement NH_4^+ (environ 1400 cm^{-1}) sur le spectre Infra rouge de $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$. L'échantillon $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_K$ présente un spectre similaire à celui de $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ très différent de celui de l'Anderson, $\text{TeMo}_6(\text{am})$; ceci est particulièrement remarquable dans la zone inférieure à 1000 cm^{-1} , caractéristique du squelette de l'hétéropolyanion. Enfin, il présente la bande à 1400 cm^{-1} caractéristique du groupement fonctionnel NH_4^+ . Ainsi, il semble, malgré toutes les précautions prises pour éliminer le précipité du sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, que celui-ci soit encore présent dans le composé final. Etant donné que le produit final a été obtenu après évaporation à température ambiante de la solution de préparation, s'il existait un autre composé nous devrions le voir. Par ailleurs, il est possible que l'HPA d'Anderson ait été encapsulé par $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ lors de la précipitation de ce dernier.

L'analyse par spectroscopie Raman confirme les résultats DRX, à savoir les spectres de $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ et de $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_K$ ont des allures similaires, différentes du spectre de la phase d'Anderson $\text{TeMo}_6(\text{am})$. Le diffractogramme de $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ devrait correspondre, selon Tézé *et al.*, au composé $(\text{VO})_{3/2}\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$.

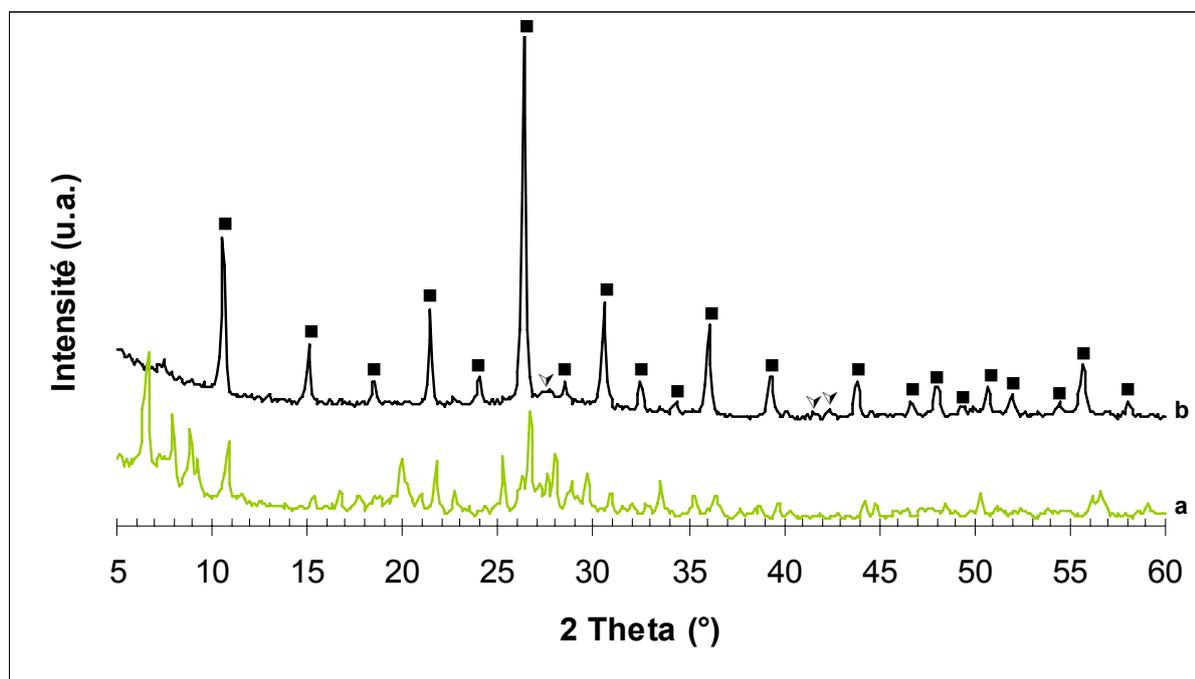


Figure V-8: Diffractogrammes des échantillons $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ (a) et $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_K$ (b) (■ : $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ et ▼ : VO_2)

L'analyse par diffraction des rayons X de $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_K$ confirme elle aussi que cet échantillon est en fait un mélange du sel d'ammonium de l'acide phosphomolybdique,

$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS n° 09-0412) et de l'oxyde de vanadium, VO_2 (JCPDS n° 76-0678) alors que le diffractogramme de $\text{PMo}_{12}/\text{VO}$ devrait correspondre, selon *Tézé et al.*, au composé $(\text{VO})_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Aucune raie de diffraction ne semble indiquer la présence de la phase d'Anderson ou de toute autre phase.

La tentative d'introduire le vanadium en contre-ion de l'Anderson de tellure par échange direct avec le Keggin n'a pas abouti. Le tellure, provenant du sel d'Anderson, n'est observé sous aucune forme dans le composé final ; il est possible que les éléments constituant le sel d'Anderson ait été encapsulés lors de la précipitation du sel d'ammonium du Keggin ou qu'ils soient dispersés sur celui-ci. Rien n'indique non plus si l'HPA d'Anderson a été détruit lors de son ajout dans la solution contenant le Keggin (cette solution présente en effet un pH très bas, peut-être en dehors du domaine de stabilité de l'HPA d'Anderson au tellure). Il aurait été intéressant de faire l'analyse de la solution par spectroscopie Raman afin de savoir si l'Anderson a été préservé et si éventuellement l'échange a fonctionné même partiellement afin d'optimiser les paramètres de la synthèse.

(c) Préparation des précurseurs par co-précipitation Anderson / métavanadate

Les tentatives d'introduction de vanadium dans la phase d'Anderson comme contre-ion ou directement dans la couronne de molybdène (substitution d'un molybdène) n'ont pas abouti. Par conséquent, l'autre méthodologie prise en compte pour introduire cet élément a été de co-précipiter l'espèce du vanadium avec l'Anderson.

Le vanadium a été introduit dans notre cas comme métavanadate d'ammonium.

(i) Préparation

Dans un premier temps, la phase d'Anderson est dissoute dans l'eau. Nous ajoutons ensuite le métavanadate d'ammonium en chauffant légèrement la solution à 50°C pour favoriser la dissolution du réactif. La solution est ensuite évaporée au rotavapor à 50°C sous vide.

Diverses compositions ont été préparées et sont résumées dans la table suivante :

Echantillons	Composition	Aire Spécifique (m²/g)
V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)	NH ₄ VO ₃ co-précipité avec (NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (Te/V=1/0.5)	6 ± 2
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)	NH ₄ VO ₃ co-précipité avec (NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (Te/V=1/1)	7 ± 3
V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)	NH ₄ VO ₃ co-précipité avec (NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (Te/V=1/2)	10 ± 3

Table V-2: Récapitulatif des échantillons préparés par co-précipitation Anderson / Métavanadate

(ii) Caractérisation

1) *Caractérisation des précurseurs*

a) **Diffraction par rayons X**

Les échantillons obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X.

Pour faciliter l'observation, nous n'avons reporté ici qu'un seul des diffractogrammes (figure V-9), celui contenant le plus de vanadium (V/Te/Mo/O, Te/V 1/2) pour permettre une meilleure observation de la phase du vanadium.

Nous constatons que les phases en présence dans nos échantillons sont celles de l'Anderson de tellure ((NH₄)₆TeMo₆O₂₄ JCPDS n°26-0080) et celle du métavanadate d'ammonium (NH₄VO₃ JCPDS n° 25-0047). Certaines raies de diffraction ne sont pas identifiées mais elles pourraient correspondre à la présence d'espèces polymériques du vanadium ou à un éventuel effet d'interaction entre les deux phases (en considérant que ces micro domaines sont bien cristallisés et ne sont pas trop petits). Il est en effet possible qu'il existe un mélange intime Mo-Te-V aux interfaces, néanmoins au vue de notre diffractogramme nous avons obtenu de gros cristaux, ce qui limite les interfaces et rend les effets de synergie peu probables

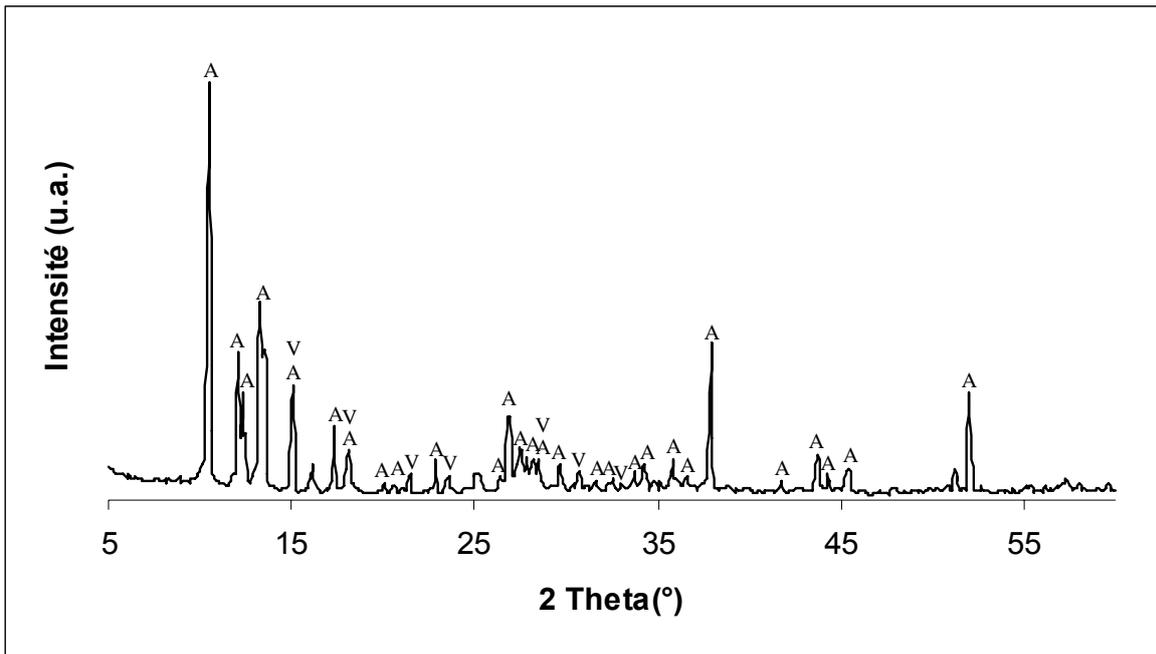


Figure V-9: Diffractogramme de la phase obtenue par co-précipitation Anderson V/Te/Mo/O (Te/V 1/2) (A: $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$ JCPDS n° 26-0080 et V: NH_4VO_3 JCPDS n°25-0047)

b) Spectroscopie Infra rouge et Raman

Nous avons reporté ici les spectres Infra Rouge et Raman de la seule phase d'Anderson $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et celle de la co-précipitation V/Te/Mo/O (figure V-10 et V-11 pour le spectre Infra Rouge et le spectre Raman respectivement).

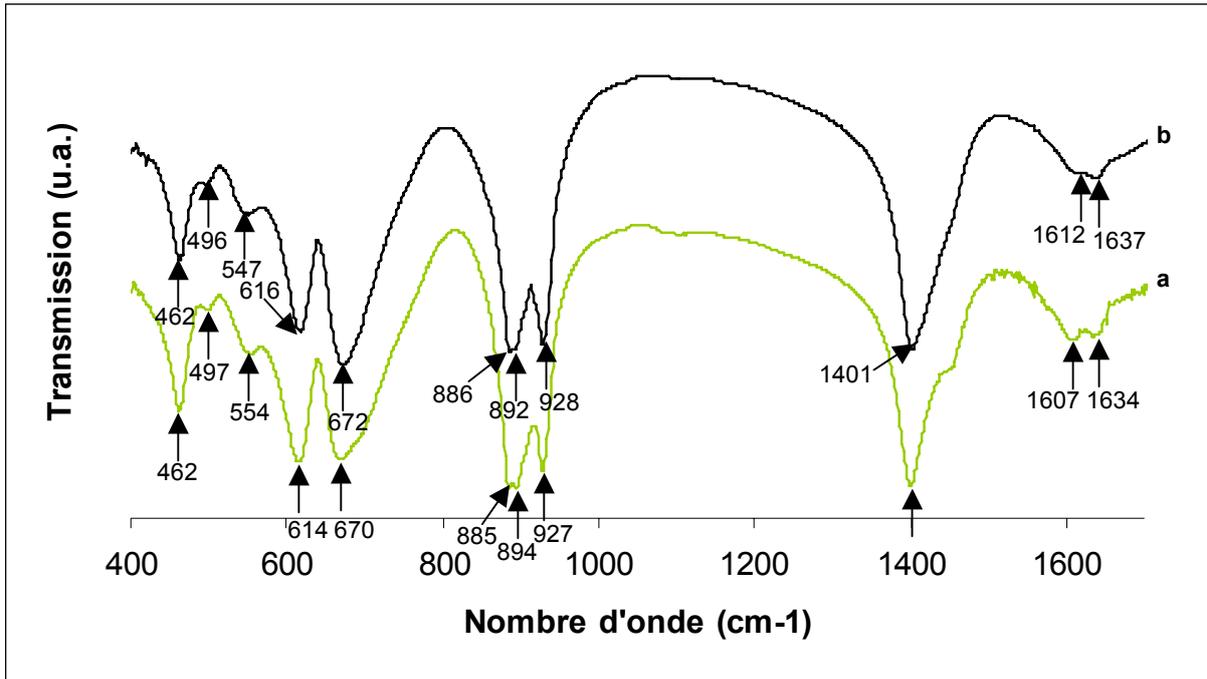


Figure V-10: Spectres Infra rouge de la phase d'Anderson TeMo₆(am) (a) et de la phase obtenue par coprécipitation V/Te/Mo/O (Te/V 1/2) (b).

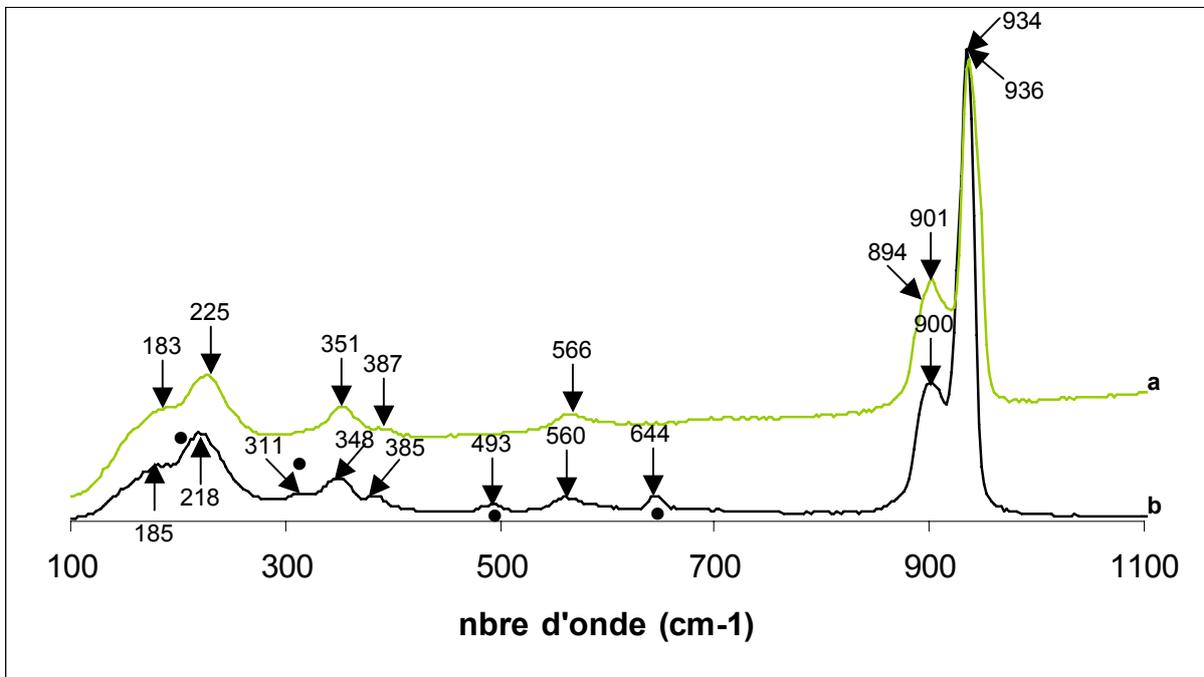


Figure V-11: Spectres Raman de la phase d'Anderson TeMo₆(am) (a) et de la phase obtenue par co-précipitation V/Te/Mo/O (Te/V 1/2) (b) (• : NH₄VO₃).

L'analyse par spectroscopie Infra Rouge n'apporte pas d'information supplémentaire par rapport à l'analyse DRX ; nous pouvons noter la similitude entre les deux échantillons, $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et V/Te/Mo/O ($\text{Te/V } 1/2$). En effet, la phase de l'Anderson couvre probablement la phase du vanadium puisque nous ne parvenons pas à observer cette dernière. De plus, nous pouvons voir que la phase de l'Anderson ne semble pas être affectée par la présence du vanadium. Le spectre ne semble pas mettre en évidence la formation d'oxydes mixtes V/Mo/O . Au contraire, sur le spectre Raman, nous avons pu noter que certaines vibrations de la phase d'Anderson sont affectées par la présence du vanadium. En effet nous avons observé un glissement de certains pics vers les plus hauts nombres d'onde. Il est donc possible qu'il y ait des phases mixtes aux interfaces mais ces zones d'interfaces sont très petites comme nous avons pu le voir à partir des pics de diffraction très fins de VTe/Mo/O ($\text{Te/V } 1/2$).

L'analyse par rayons X confirme la présence de deux phases distinctes, la première, celle de l'Anderson $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$ et la deuxième, celle du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 dues à la co-précipitation des composés ; ce diffractogramme présente également des réflexions que nous ne sommes pas parvenus à identifier. L'analyse Infra Rouge ne nous a pas apporté d'information supplémentaire. En revanche, le spectre Raman nous a montré que le spectre correspondant à la phase d'Anderson est fortement affecté par la présence du vanadium. Ainsi, les deux phases de l'Anderson et du métavanadate d'ammonium co-existent et il semble qu'un effet d'interaction entre ces deux phases ne soit pas à exclure.

2) *Caractérisation des catalyseurs*

Les précurseurs obtenus par co-précipitation sont ensuite traités thermiquement sous un flux d'air à 500°C selon la programmation décrite dans l'annexe n°2.

a) **Diffraction par rayons X**

L'analyse par diffraction aux rayons X, reportées dans la figure V-12, montre la présence de deux phases, la première est celle de l'oxyde de molybdène (MoO_3 JCPDS n° 35-0609) et la deuxième est celle de l'oxyde de vanadium (V_2O_5 JCPDS n° 85-0601). Aucune autre phase n'est mise en évidence par l'analyse DRX. Comme pour la phase d'Anderson pure $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$, nous n'observons pas de phase relative au tellure. Les mêmes hypothèses peuvent être avancées :

- solution solide Te/Mo faiblement cristalline voire amorphe
- volatilité d'une partie du tellure

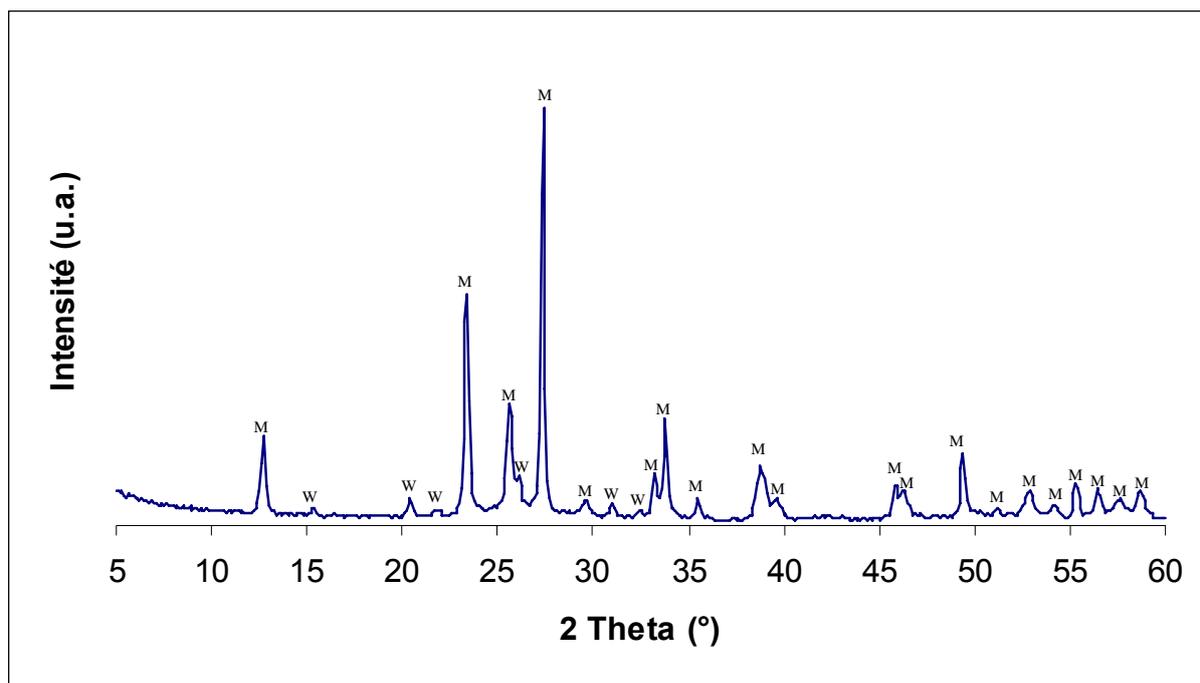


Figure V-12: Diffractogramme aux rayons X de la phase $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc}$ (M: MoO_3 JCPDS n°35-0609; W: V_2O_5 JCPDS n°85-0601)

b) Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de la phase $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc}$ est reporté dans la figure V-13 et le récapitulatif des raies observées est reporté en annexe 3.

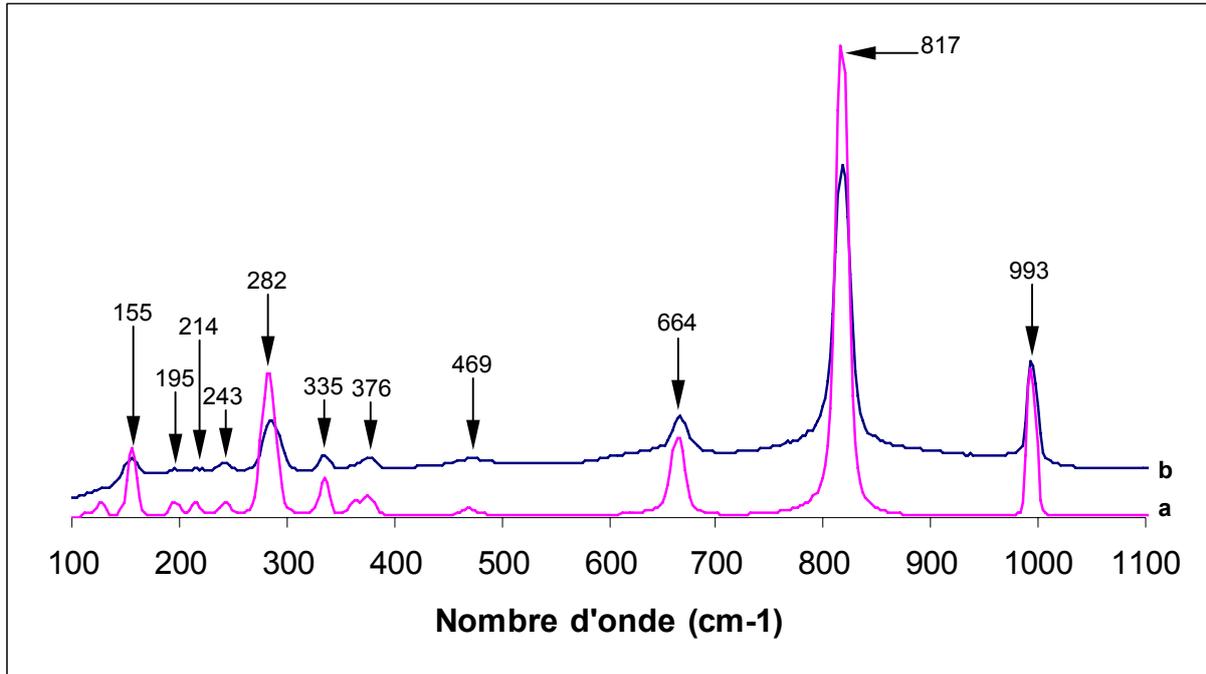


Figure V-13: Spectres Raman de l'oxyde de molybdène pur, MoO₃ (a) et de la phase obtenue par co-précipitation [V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc}

La spectroscopie Raman ne permet pas de mettre en évidence d'autres phases que celles observées par analyse DRX. Les spectres de l'échantillon [V/Te/Mo/O]_{calc} et de MoO₃ sont similaires voire identiques ; nous n'observons pas de bandes supplémentaires relatives à la phase de vanadium, la quantité est peut-être trop faible pour pouvoir être détectée et/ou cette quantité est telle que la phase est couverte par la phase de l'oxyde de molybdène qui donne une très forte réponse en spectroscopie Raman. Nous n'observons pas non plus de glissements des raies.

c) Propriétés Redox des catalyseurs

Les figures V-14 a et b représentent les profils TPR et TPO des catalyseurs massiques contenant le vanadium. Ces profils sont comparés à ceux de l'échantillon équivalent ne contenant pas de vanadium, [TeMo₆(am)]_{calc}.

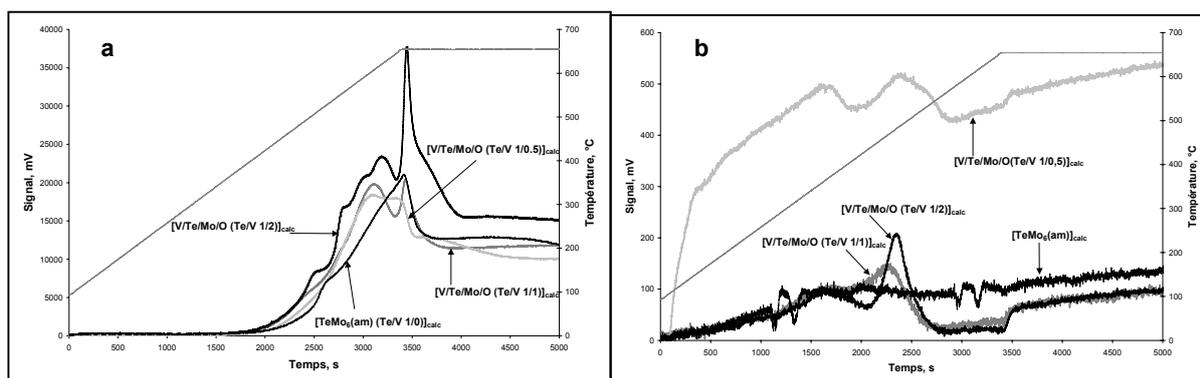


Figure V-14: Profils TPR (a) et TPO (b) des catalyseurs $[\text{TeMo}_6(\text{am}) (\text{Te}/\text{V} 1/0)]_{\text{calc}}$, $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O} (\text{Te}/\text{V} 1/0,5)]_{\text{calc}}$, $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O} (\text{Te}/\text{V} 1/1)]_{\text{calc}}$ et $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O} -\text{Te}/\text{V} 1/2]_{\text{calc}}$

Pour tous les échantillons, le pic à environ 650°C est dû à la diminution de la vitesse de réduction avec le commencement de l'isotherme. La présence de quantités croissantes de vanadium génère un pic de réduction supplémentaire, avec un maximum à $\approx 600^\circ\text{C}$. Ce pic peut être attribué à V_2O_5 , espèce que nous avons mise en évidence par DRX. Dans le cas de l'échantillon ayant un ratio atomique Te/V égal à 1/2, c'est-à-dire celui contenant la plus grande quantité de vanadium, des épaulements supplémentaires sont mis en évidence aux plus basses températures ; ces pics peuvent être dus soit à la réduction des espèces du vanadium autres que celle présente dans V_2O_5 qui proviennent de l'interaction avec l'oxyde de molybdène, soit à la formation de nouvelles espèces du molybdène, plus facilement réductibles que celle dans l'échantillon massique ne contenant pas de vanadium. Les échantillons contenant le vanadium présentent des espèces plus facilement réductibles par rapport à l'échantillon sans vanadium ; ceci s'est traduit au niveau des résultats catalytiques par une plus forte activité des catalyseurs contenant le vanadium. Nous établirons dans le chapitre VI une corrélation reprenant l'ensemble des catalyseurs étudiés pour mettre en évidence la relation entre le premier maximum de réductibilité des catalyseurs et leur activité catalytique.

Les profils TPO sont, quant à eux, assez similaires. Comme pour $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$, le signal est peu intense ; néanmoins la calcination étant effectuée sous flux d'air, avoir un catalyseur consommant peu d' O_2 (i.e. peu réduit) n'est pas surprenant.

5.02 Résultats catalytiques

Les tentatives pour introduire le vanadium dans la structure de l'HPA ou en contre-ion n'ont pas été fructueuses, la structure de l'Anderson a été perdue dans chacun des cas ; l'autre possibilité que nous avons alors envisagée était de mélanger intimement l'HPA d'Anderson et le vanadium en co-précipitant ces deux espèces. Ces échantillons ont ensuite été testés aussi bien avec l'isobutane qu'avec l'isobutène, intermédiaire réactionnel dans l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique. Les conditions dans lesquelles ont été effectués les tests catalytiques sont reportées en annexe n°1.

(a) Oxydation de l'isobutène

La table V-3 résume les résultats catalytiques obtenus pour les échantillons présentés dans cette partie.

Temp. point chaud (°C)	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt AMA (%)	Rdt MACO (%)	Rdt Autres ¹ (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. IBEN (%)	Conv. O ₂ (%)
[TeMo₆(am)]_{calc}²								
345	2	8	0	6	2	17	20	3
355	3	12	0,2	7	1	24	29	14
368	6	19	0,9	22	4	52	88	26
383	8	21	1	39	2	70	100	39
402	11	23	0,9	34	2	71	100	42
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc}³								
333	1	4	0	4	1	10	13	2
357	3	11	1	22	4	41	51	15
381	10	24	1	32	4	71	96	36
394	10	25	1	22	3	62	96	38
406	12	30	1	22	2	67	100	48
[V/ Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}³								
329	1	4	0	4	2	11	11	2
353	8	18	2	27	10	65	87	29
369	7	18	2	25	6	57	85	23
379	11	26	2	26	9	74	100	41
404	15	38	2	23	4	81	100	49
[V/ Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc}³								
331	2	7	0,2	6	2	19	23	9
343	3	8	0,4	8	3	22	33	10
356	7	16	2	16	6	47	71	26
380	19	27	1	14	12	73	100	53
404	20	31	2	11	8	73	100	61

Table V-3: Tableau récapitulatif des résultats catalytiques pour les échantillons massiques obtenus par co-précipitation, [V/Te/Mo/O]_{calc} pour Te/V 1/0,5, 1/1 et 1/2 et l'échantillon équivalent ne contenant pas de vanadium [TeMo₆(am)]_{calc}

Les figures V-15 comparent la conversion de l'isobutène (a), le rendement en méthacroléine + acide méthacrylique (b) et le rendement en oxydes de carbone (c) pour les échantillons massiques ayant une quantité croissante d'oxyde de vanadium.

¹ Acétaldéhyde, acétone, acide acétique, acroléine

² Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5\text{g}$; $VVH = 800\text{ h}^{-1}$; Débit Total = $1,6\text{ NL.h}^{-1}$

³ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5\text{g}$; $VVH = 800\text{ h}^{-1}$; Débit Total = $1,6\text{ NL.h}^{-1}$

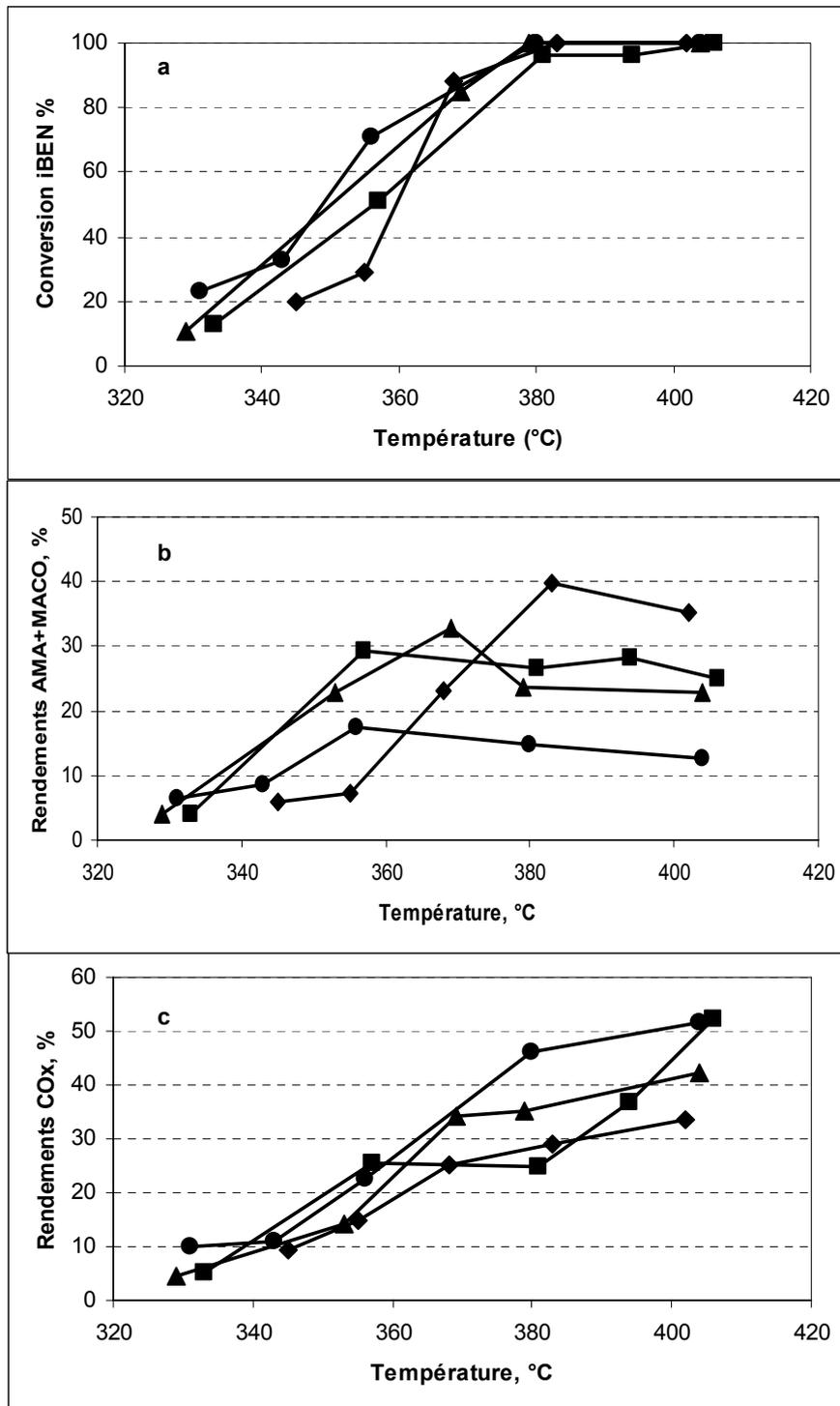


Figure V-15: Conversion de l'isobutène (a), les rendements en acide méthacrylique + méthacroléine (b) et les rendements en oxydes de carbone (COx) en fonction de la température pour les catalyseurs massiques $[V/Te/Mo/O]_{calc}$ avec des quantités de vanadium croissantes:

Te/V 1/0 (◆), Te/V 1/0,5 (■), Te/V 1/1 (▲), Te/V 1/2 (●)

Des résultats catalytiques obtenus, nous constatons que la température nécessaire pour obtenir une conversion de l'isobutène de 20-30% est d'autant plus basse que le catalyseur contient de vanadium ; cette observation se confirme à 50% de conversion. Ainsi, les tests catalytiques confirment que le vanadium active le catalyseur ; ce résultat est visible aussi à partir de l'analyse TPR. Néanmoins, cet accroissement d'activité ne s'accompagne pas d'une sélectivité plus forte en méthacroléine ; au contraire, nous observons qu'une augmentation de vanadium dans le catalyseur conduit à une diminution de la sélectivité en méthacroléine (le rendement en acide méthacrylique est, quant à lui, légèrement favorisé mais les valeurs restent très basses) avec une augmentation correspondante de la combustion des produits (CO_x). Nous observons par ailleurs un déficit sur la somme des rendements qui est dû, comme pour [TeMo₆(am)]_{calc}, à la formation des mêmes produits « lourds » non élués par notre colonne GC (alkyl aromatiques et alkyl aromatiques oxygénés, oligomères et polymères).

(i) Schéma réactionnel

Des tests effectués en variant le temps de contact à la température de 368°C ont été réalisés de façon à déterminer le schéma de la réaction. Les résultats sont reportés dans la figure V-16.

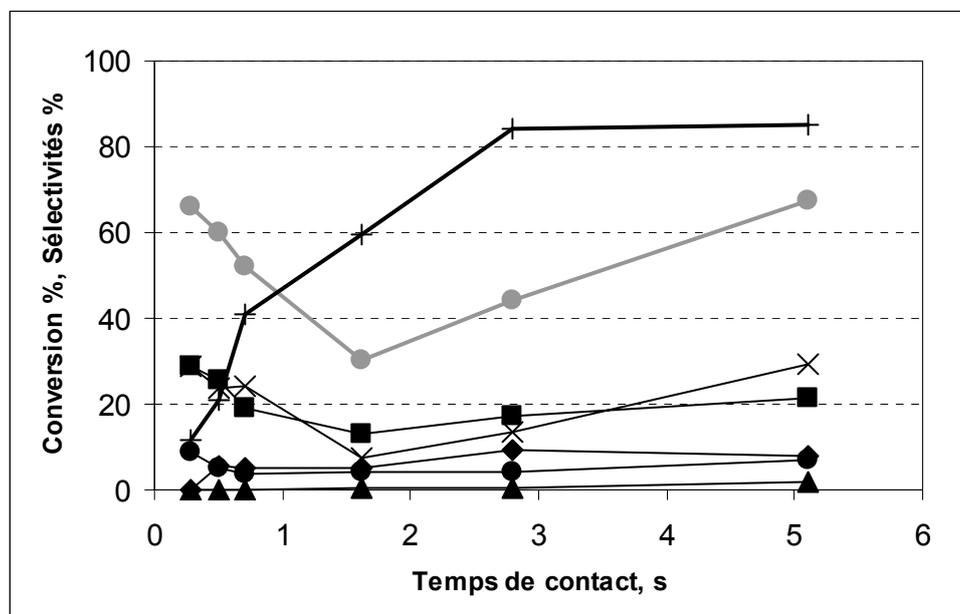


Figure V-16: Conversion en isobutène (+), sélectivités en méthacroléine (x), CO₂ (■), CO (◆), acide méthacrylique (▲), autres (acétaldéhyde, acroléine, acétone, acide acétique) (●), bilan Carbone (●)

Conditions opératoires $m_{\text{catalyseur}} = 3,5 \text{ g}$; $VVH = 706 - 13 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$; Débit total = $1,5 - 26,5 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$

De ce graphique, nous voyons que :

- les produits primaires possibles sont des espèces polymériques (comme nous pouvons le déduire du bilan C), CO₂, la méthacroléine et d'autres produits comme l'acroléine et l'acétone
- les produits secondaires sont CO et vraisemblablement l'acide méthacrylique (la sélectivité de ce produit est trop faible pour pouvoir conclure).

L'obtention du CO₂ parmi les produits primaires peut être un handicap dans l'objectif d'améliorer le catalyseur. Le CO peut provenir de la combustion incomplète en phase gaz des produits désorbants du catalyseur.

En ce qui concerne la distribution des produits lourds, deux zones peuvent être identifiées :

- dans la gamme de conversion en isobutène allant de 10 à 60%, la formation de sous-produits lourds est majoritaire et les sélectivités en méthacroléine et CO₂ diminuent pour des conversions en isobutène croissantes, suggérant que (i) une réaction consécutive advient sur la méthacroléine, conduisant à la formation de produits lourds, et (ii) la formation de CO₂, par combustion de l'isobutène et/ou de la méthacroléine, sont, dans ces conditions, en compétition avec la formation de ces sous-produits lourds.
- dans la gamme de conversion en isobutène allant de 60% à 80%, le bilan carbone augmente, la sélectivité en méthacroléine augmente de 10 à 30%, alors que celle en oxydes de carbone n'augmente que légèrement. Dans ces conditions, la sélectivité des produits lourds diminue pour les faibles temps de séjour, donc pour un débit de gaz plus important.

(ii) Effet de la composition de l'alimentation

Afin de constater s'il était possible d'améliorer les performances catalytiques, en particulier la sélectivité en acide méthacrylique et méthacroléine, nous avons vérifié l'influence de la composition du mélange d'alimentation.

Dans un premier temps, nous avons observé l'effet de la concentration en oxygène, pour cela, nous avons réalisé les tests à 370°C (température à laquelle nous avons obtenu la sélectivité maximale dans les produits qui nous intéressent) et fait varier le pourcentage d'oxygène dans l'alimentation (l'alimentation en isobutène et en eau n'est pas modifiée).

Dans un deuxième temps, nous avons effectué les tests mais en diminuant la quantité d'isobutène (la quantité d'oxygène et d'eau dans ce cas reste constante) de façon à être en dehors de la zone d'inflammabilité (1%mol. d'isobutène au lieu de 3%) et fait varier la température ; Dans ces conditions il est possible de limiter les réactions radicalaires. Les

tests sont effectués sur le catalyseur V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) qui représente l'échantillon moyen des catalyseurs de cette série.

1) Effet de l'oxygène

La figure V-17 représente la conversion en isobutène et les sélectivités des produits en fonction de la quantité d'oxygène alimentée (exprimée en % mol.)⁴.

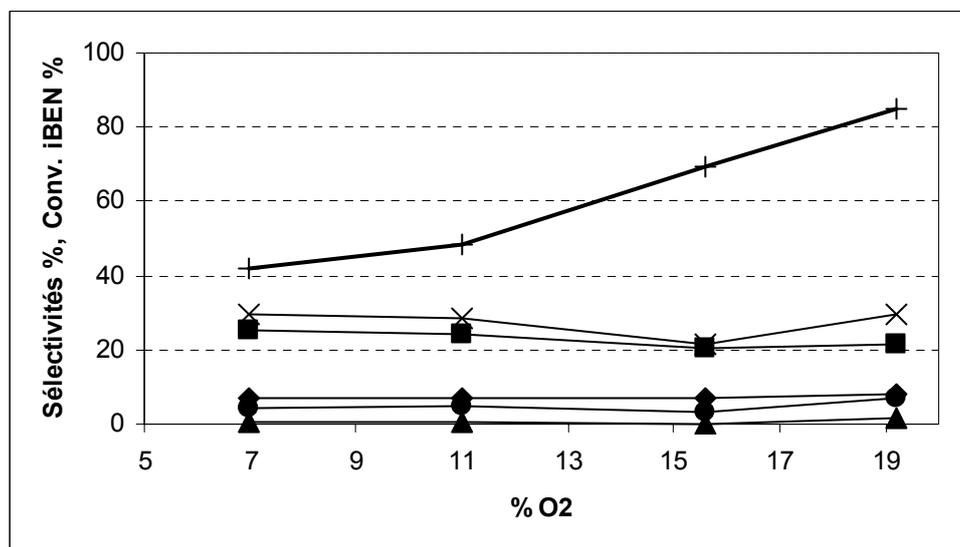


Figure V-17: Conversion en isobutène (+), sélectivités en méthacroléine (x), CO₂ (■), CO (◆), acide méthacrylique (▲), autres (acétaldéhyde, acroléine, acétone, acide acétique) (●)

Nous observons une augmentation de la conversion de l'isobutène avec la quantité d'oxygène ; ainsi, la vitesse de disparition de l'isobutène augmente quand la concentration en oxygène augmente traduisant un ordre total de réaction non nul positif pour l'oxygène ($r_d(iBEN) = -\frac{d[iBEN]}{dt} = k[iBEN]^n \cdot [O_2]^m$ avec $m > 0$). Ceci peut être dû à une plus grande disponibilité de l'oxygène pour réagir directement ou pour réoxyder les sites actifs du catalyseur.

Nous pouvons également constater que la répartition des produits est pratiquement identique quelle que soit la quantité d'oxygène alimentée. Ainsi l'oxygène n'agit que sur l'étape initiale de la réaction.

⁴ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5 \text{ g}$; $VVH = 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total = $1,6 \text{ NL.h}^{-1}$; Composition du mélange d'alimentation : 3 mol.% isobutène/ x% O₂/ 8% H₂O/ (89-x)% He ($7\% \leq x \leq 19\%$)

2) Effet de l'isobutène

Les figures V-18 a et b représentent respectivement la conversion en isobutène et le bilan carbone, les sélectivités en oxydes de carbone et en méthacroléine + acide méthacrylique en fonction de la température, pour les deux concentrations en isobutène⁵.

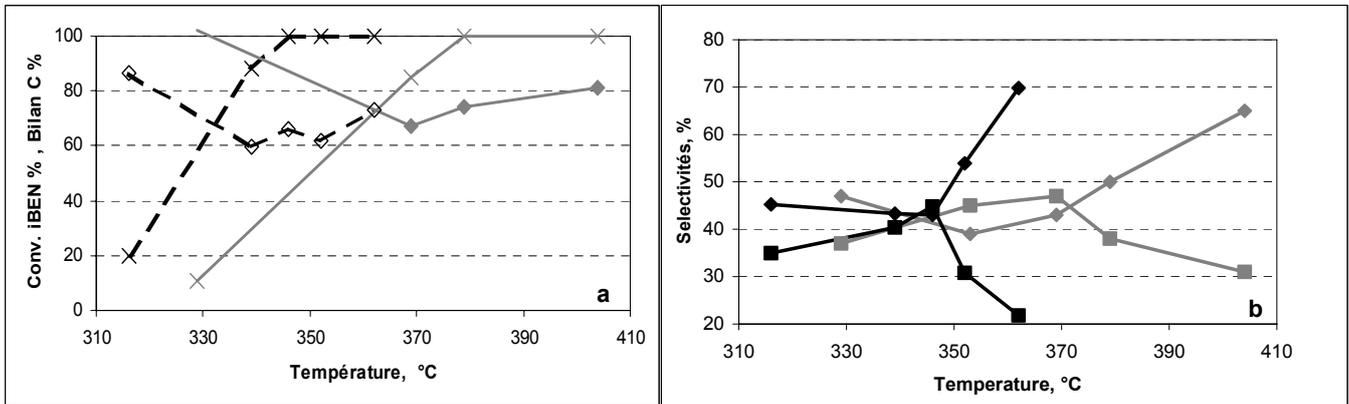


Figure V-18: Conversion en isobutène (× 1%, × 3%) et bilan carbone (◆ 1%, ◆ 3%) (a), COx (◆ 1%, ◆ 3%), AMA + MACO (■ 1%, ■ 3%) (b) en fonction de la température

A basses conversions, nous pouvons constater qu'en augmentant la pression d'isobutène, la conversion est plus basse mais que les sélectivités restent inchangées. Des données supplémentaires à plus basses conversions auraient été nécessaires, néanmoins il semble que l'ordre total de réaction pour l'isobutène est négatif ($r_d(iBEN) = -\frac{d[iBEN]}{dt} = k[iBEN]^n \cdot [O_2]^m$ avec $n < 0$ et $m > 0$). Ainsi, le catalyseur est d'autant plus performant que la pression d'isobutène est basse.

En résumant, l'activité du catalyseur est améliorée pour une forte concentration en oxygène et une faible concentration en isobutène ; or, ces conditions ne devraient pas être favorables pour les sélectivités car un grand excès d'oxygène dans un milieu contenant peu de produits signifie qu'il y a de gros risques d'avoir des réactions de décomposition. De plus, si ce catalyseur présentait de bonnes sélectivités en méthacroléine et acide méthacrylique, nous serions confrontées à des problèmes de productivité puisqu'en travaillant avec de faibles concentrations d'hydrocarbure, nous formerions peu de produits.

⁵ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5 \text{ g}$; $VVH = 800 \text{ h}^{-1}$; $D\text{débit total} = 1,6 \text{ NL.h}^{-1}$; Composition des mélanges d'alimentation : (i). 3 mol. % isobutène/ 18% O_2 / 8% H_2O / 71% He, (ii). 1 mol.% isobutene / 18% O_2 / 8% H_2O / 73% He

(iii) Conclusion

La complexité du schéma de réaction est évidente. Ces résultats, pris avec ceux de la conversion des catalyseurs $[\text{TeMo}_6(\text{am})]_{\text{calc}}$ et $[\text{V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)}]_{\text{calc}}$ en fonction de la température, indique la superposition de différentes réactions, la contribution relative est, à la fois, fonction de la température et de la concentration en isobutène dans l'alimentation. Pour des fortes concentrations en isobutène dans le réacteur, c'est-à-dire pour des degrés de conversion de l'hydrocarbure relativement bas, des réactions parallèles conduisent à la formation (i) de la méthacroléine, (ii) des oxydes de carbone, (iii) des quantités mineures d'autres sous-produits légers, (iv) de relativement grandes quantités de sous-produits en C_8 à travers la réaction avec la méthacroléine formée, précurseur pour la formation d'aromatiques oxygénés, et (v) d'un composé polymérique. Pour de plus hauts niveaux de conversions, la formation de sous-produits lourds devient progressivement moins importante, et la sélectivité en méthacroléine et CO_2 augmente. A haute température, la sélectivité pour ces derniers sous-produits se situe à 10-15% mais le rendement est cependant remarquable étant donné la conversion en hydrocarbure très élevée.

La présence de vanadium modifie légèrement le schéma de la réaction en diminuant la formation des produits lourds (qui restent néanmoins non-négligeables) aux basses conversions et en favorisant la combustion consécutive de la méthacroléine aux hautes températures. La méthacroléine conduit également à des réactions de combustion sur l'ensemble de la gamme de température étudiée.

(b) Oxydation de l'isobutane

Le tableau V-4 résume les résultats catalytiques de l'échantillon $[\text{V/Te/Mo/O (Te/V1/1)}]_{\text{calc}}$ pour l'oxydation de l'isobutane.

Température point chaud °C	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt MACO (%)	Rdt AMA (%)	Rdt Autres (%)	Conv. iBAN (%)	Conv. O ₂ (%)
345	0,3	0,3	0,04	~0	0,07	0,7	7
369	0,2	0,4	0,06	0	0,03	0,7	7
394	0,3	0,6	0,1	~0	0,05	1	13
419	0,5	1,2	0,2	~0	0,04	2	24
432	0,9	1,9	0,2	~0	0,03	3	34

Table V-4: Performances catalytiques de $[\text{V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)}]_{\text{calc}}$ ⁶ pour l'oxydation de l'isobutane

⁶ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}}=3,5\text{g}$; $\text{VVH}=800\text{ h}^{-1}$; Débit total = $1,6\text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$

Le catalyseur est peu actif dans l'oxydation de l'alcane ; comme pour $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$, l'activation de l'alcane ne se fait qu'au-delà de 400°C ce qui ne représente pas les conditions idéales pour obtenir de bonnes sélectivités. De plus, l'isobutène n'est pas produit malgré la faible conversion atteinte, ceci signifie, comme pour le catalyseur $[\text{TeMo}_6(\text{Ni})]_{\text{calc}}$, que le catalyseur n'est pas capable de convertir sélectivement l'alcane en l'intermédiaire oléfinique, et qu'il catalyse sa transformation directement en oxydes de carbones. Par contre, ce catalyseur a montré qu'il convertissait au moins partiellement l'isobutène en méthacroléine, ce qui manque c'est donc une fonction d'oxydeshydrogénation, comme on trouve dans les hétéropolyanions de Keggin contenant le vanadium du type $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

5.03 Conclusion

Les tentatives d'introduire le vanadium dans la structure de l'HPA ou en contre ion de celui-ci n'ont pas abouti, l'autre possibilité envisagée était la co-précipitation des sels d'Anderson et de vanadium.

Au niveau des propriétés catalytiques, nous avons vu que les catalyseurs constitués de l'oxyde Te/Mo sont actifs et relativement sélectifs pour l'oxydation de l'isobutène ; l'addition de petites quantités de vanadium améliore les performances à basses températures, en augmentant la sélectivité en méthacroléine. Cependant, ce même élément catalyse également la combustion consécutive de la méthacroléine, en particulier si le rapport V/Te >1 .

La comparaison avec les systèmes industriels (à base de Te/Mo/O, mais contenant probablement Bi et d'autres promoteurs) est cependant pénalisante ; dans le procédé industriel, en effet, les rendements obtenus sont nettement supérieurs à ceux que nous avons atteints. Cette différence peut être due au fait que les systèmes industriels sont souvent constitués de phase active déposée sur un support ; ceci permet d'augmenter l'activité intrinsèque du catalyseur, et donc d'opérer dans des conditions moins drastiques, en diminuant la contribution des réactions consécutives de combustion. Ceci nous a donc conduit à l'étude de ces mêmes phases mais en les supportant.

Enfin, l'une des plus importantes limites mise en évidence sur ces catalyseurs issus de la décomposition thermique de l'hétéropolycomposé d'Anderson est l'importante production de produits lourds.

Bibliographie

- [1]. S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifiro, pp 413-438
- [2]. S.Yuhao, L. Jingfu and W. Enbo, *Inorg. Chim. Acta*, **117**, pp 23-26 (1986)
- [3]. R. Bayer, C. Marchal-Roch, F.X. Liu, A. Tézé and G. Hervé, *J. Mol. Cat. A, Chemical* **114**, pp 277-286 (1996)
- [4]. R. Bayer, C. Marchal-Roch, F.X. Liu, A. Tézé and G. Hervé, *J. Mol. Cat. A, Chemical* **110**, pp 65-76 (1996)
- [5]. L.C.W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Scholnick and T.P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, pp 2136- 2142 (1954)

Chapitre VI. Anderson supportés

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'examiner les effets de la dispersion sur les performances catalytiques en supportant la même phase que celle du chapitre V (appelée par la suite phase active) à savoir le sel d'ammonium du telluromolybdate de type Anderson co-précipité ou non avec le sel de vanadium sur deux supports différents, la silice et la stéatite.

Dans la littérature, les principaux supports utilisés sont Al_2O_3 [2] ou des supports de type zéolitique [3] car ils interagissent avec la phase d'Anderson pour former des phases d'Anderson mixtes. Dans notre cas, nous avons choisi des supports qui ne devraient théoriquement pas présenter d'interactions avec l'Anderson afin de mettre en évidence exclusivement l'effet de la dispersion. De plus, les quantités de phase active déposées sont assez importantes de façon à minimiser les effets interfaciaux entre le sel d'Anderson et le support.

Les supports choisis sont donc la silice et la stéatite, supports amorphes vis-à-vis de la réaction. D'autres essais ont été réalisés avec le TiO_2 mais ayant présenté de nombreux problèmes de polymérisations lors des tests catalytiques, nous avons été obligés de les abandonner, ils ne sont donc pas présentés ici.

Nous avons pu observer que la dispersion de la phase sur un support présentant une grande aire spécifique conduit à une activité accrue du catalyseur malgré une quantité moindre de phase active par rapport au catalyseur massique mais conduit par contre à une diminution de la sélectivité en méthacroléine avec une augmentation correspondante de la sélectivité en sous-produits comme l'acétone et l'acide acétique.

6.01 Préparations

Les catalyseurs ont été préparés selon la méthode de l'imprégnation humide.

Dans un premier temps, la phase d'Anderson est dissoute dans l'eau. Nous ajoutons ensuite le métavanadate d'ammonium en chauffant légèrement la solution à 50°C pour favoriser la dissolution du réactif. La solution est ensuite transférée dans un ballon contenant le support pour être évaporée au rotavapor à 50°C sous vide.

Pour les catalyseurs supportés sur silice, l'eau n'est pas complètement éliminée au rotavapor, les échantillons sont donc séchés dans une étuve à 80°C pendant une nuit.

Les précurseurs sont ensuite traités thermiquement sous un flux d'air à 500°C selon la programmation reportée en annexe n°2.

La table suivante résume les divers échantillons préparés et l'aire spécifique de ces composés après calcination mesurée au moyen de la technique BET.

Echantillons	Composition	Aire Spécifique (m ² /g) des échantillons calcinés
Echantillons supportés sur silice		
V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5) (10%)-Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (10%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/0.5) supporté sur Silice (90%)	258 ± 7
V/Te/Mo/O (Te/V ½) (10%)-Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (10%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/2) supporté sur Silice (90%)	252 ± 2
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%)-Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (10%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/1) supporté sur Silice (90%)	257 ± 8
Te/Mo/O (Te/V 1/0) (10%)-Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (10%) supporté sur Silice (90%)	225 ± 2
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (5%)- Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (5%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/1) supporté sur Silice (95%)	306 ± 3
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) –Silice	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (20%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/1) supporté sur Silice (80%)	125 ± 4
Echantillons supportés sur stéatite		
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%)-Stéatite	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (10%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/1) supporté sur Stéatite (90%)	<1
V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Stéatite	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄ (20%)+ NH ₄ VO ₃ (Te/V=1/1) supporté sur Stéatite (80%)	<1
Echantillons de Référence		
Silice pure		356 ± 9
Stéatite pure		< 3
TeMo₆(am)	(NH ₄) ₆ TeMo ₆ O ₂₄	3 ± 1

Table VI-1: Récapitulatif des catalyseurs préparés

Pour les échantillons supportés sur silice, nous pouvons noter que l'augmentation de la quantité de phase active supportée conduit à une diminution de l'aire spécifique très probablement par obstruction des pores de la silice. Pour les échantillons supportés sur

stéatite, l'aire spécifique des catalyseurs est inférieure à celle du catalyseur non supporté, ceci est dû au fait que cette aire est rapportée au poids du catalyseur qui est ici composé de la phase et du support dont l'aire spécifique est basse. Ainsi, à parité de masse de catalyseur (support compris) l'aire semble plus basse pour le catalyseur supporté.

6.02 Catalyseurs supportés sur Silice

(a) Caractérisation

(i) Avant calcination

Les échantillons préparés ont été analysés par diffraction des rayons X. Nous avons choisi ici de ne représenter (figure VI-1) que l'échantillon contenant le plus de phase active (20%) afin de faciliter l'observation des phases.

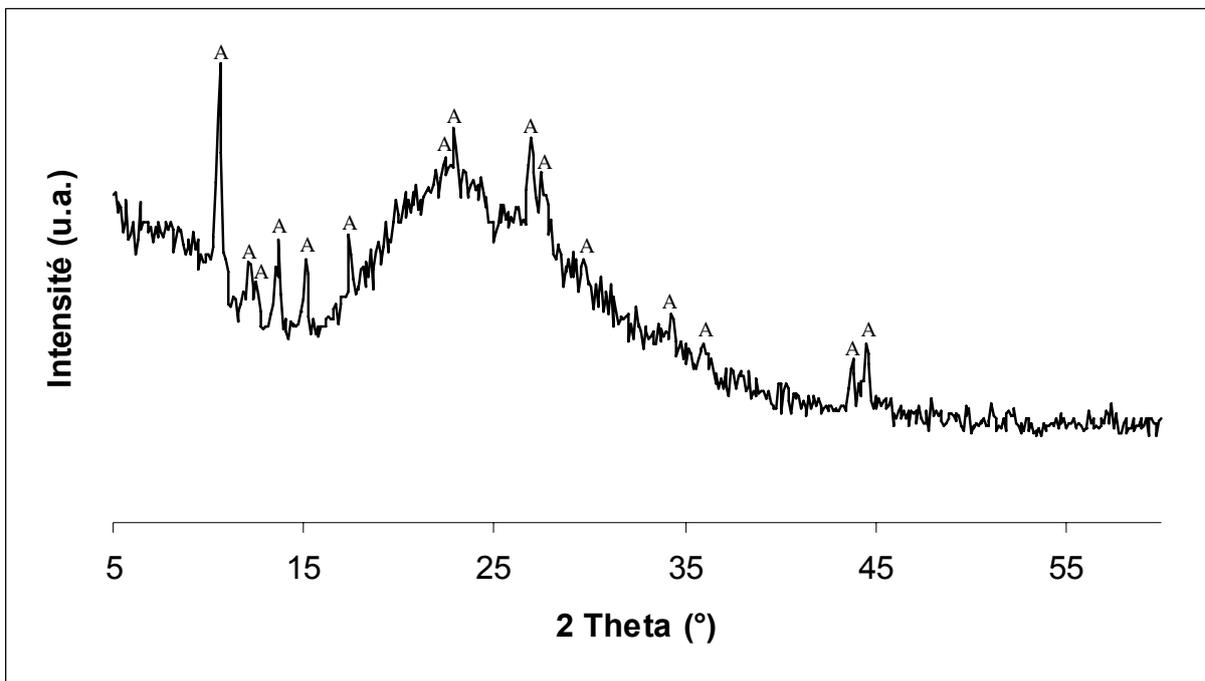


Figure VI-1: Diffractogramme par rayons X de l'échantillon supporté sur silice (A: $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$ JCPDS n°26-0080)

Nous noterons dans un premier temps la présence d'une bande large caractéristique de la silice amorphe. Nous observons de plus les raies de diffraction du sel d'Anderson

((NH₄)₆TeMo₆O₂₄ JCPDS n° 26-0080). Ainsi la phase d'Anderson encore bien cristallisée montre qu'elle n'est pas uniquement bien dispersée sur le support et qu'il reste au contraire des cristallites de cette phase.

En revanche, la phase relative au vanadium n'est pas observée ; celle-ci est probablement bien dispersée ou amorphe.

En ce qui concerne d'éventuelles interactions entre le support et/ou la phase de l'Anderson et le vanadium, nous n'observons pas de raies supplémentaires comme c'était le cas pour l'échantillon obtenu par co-précipitation de l'Anderson avec le vanadium. Ceci ne signifie pas qu'elles n'existent pas mais qu'il n'est pas possible de les observer sur ce diffractogramme (elles peuvent être masquées par la raie de diffraction de la silice).

Nous avons comparé les spectres Infra Rouge et Raman de ces échantillons et les spectres de la phase d'Anderson pure. La forte absorbance de la silice perturbe beaucoup trop l'observation sur le spectre infra rouge (figure VI-2), nous préférons donc utiliser les spectres Raman (figure VI-3). L'attribution des spectres est reportée en annexe 3.

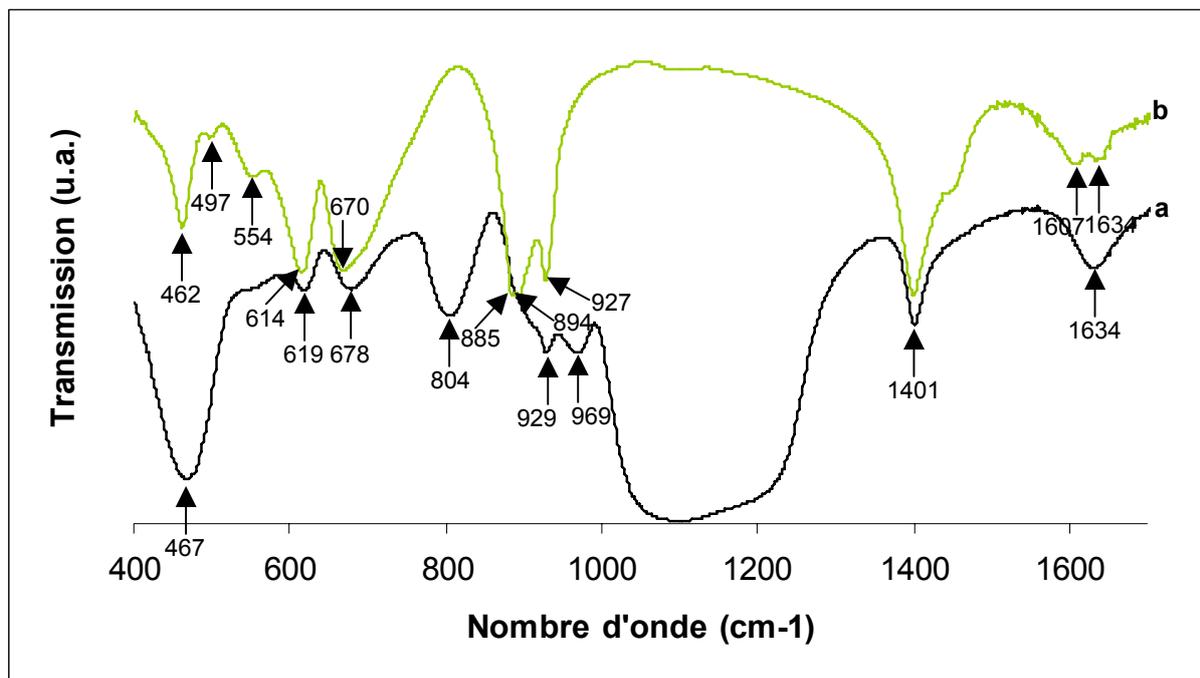


Figure VI-2: Spectres Infra Rouge de (a) : V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Silice et (b) : TeMo₆(am)

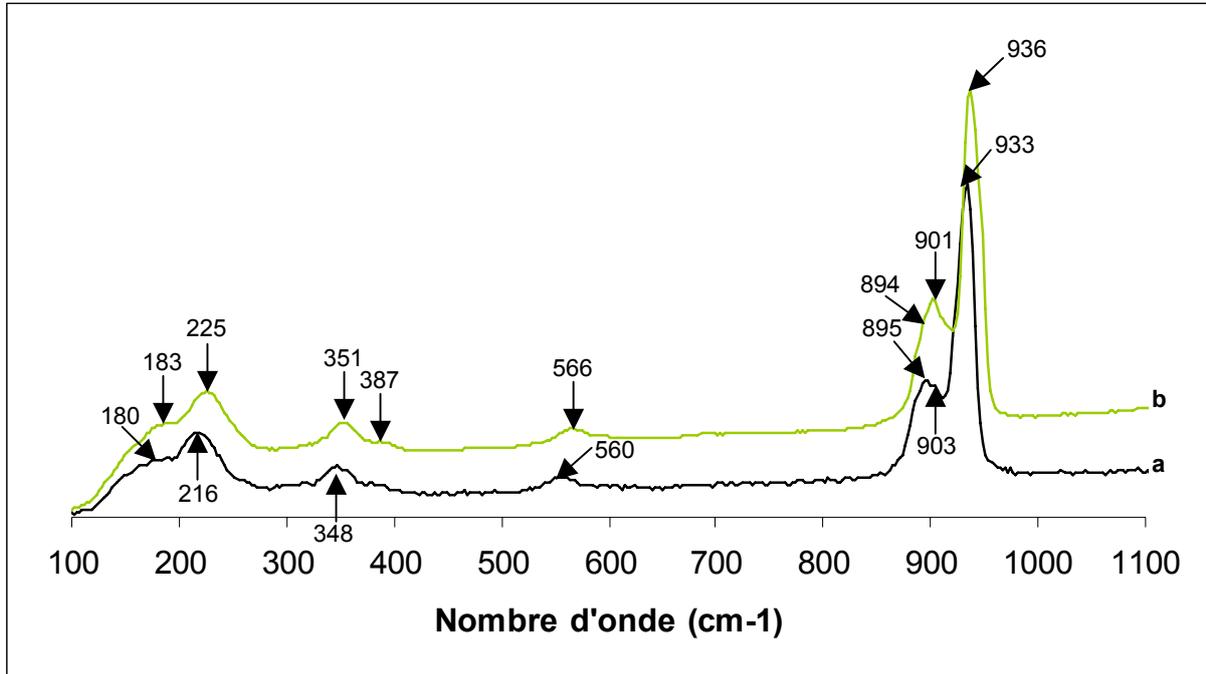


Figure VI-3: Spectres Raman de (a) :V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)- Silice et (b) : $\text{TeMo}_6(\text{am})$

De ce spectre et d'après l'analyse RX, il ressort que la phase bien cristallisée est caractéristique du sel d'Anderson et nous n'observons pas d'autres raies.

(ii) Après calcination

L'analyse par diffraction des rayons X de la phase obtenue après calcination est reportée dans la figure VI-4.

L'analyse par diffraction des rayons X après calcination ne montre, comme pour le composé obtenu par co-précipitation $[\text{V/Te/Mo/O}]_{\text{calc}}$, que la phase relative à l'oxyde de molybdène (MoO_3 JCPDS n° 35-0609). Les larges raies de la silice amorphe couvrent en partie le diffractogramme et ceci peut être une des raisons avec celle d'une bonne dispersion ou d'une trop faible quantité de cette phase pour lesquelles la phase du vanadium n'est pas observée tout comme elle ne l'était pas avant la calcination.

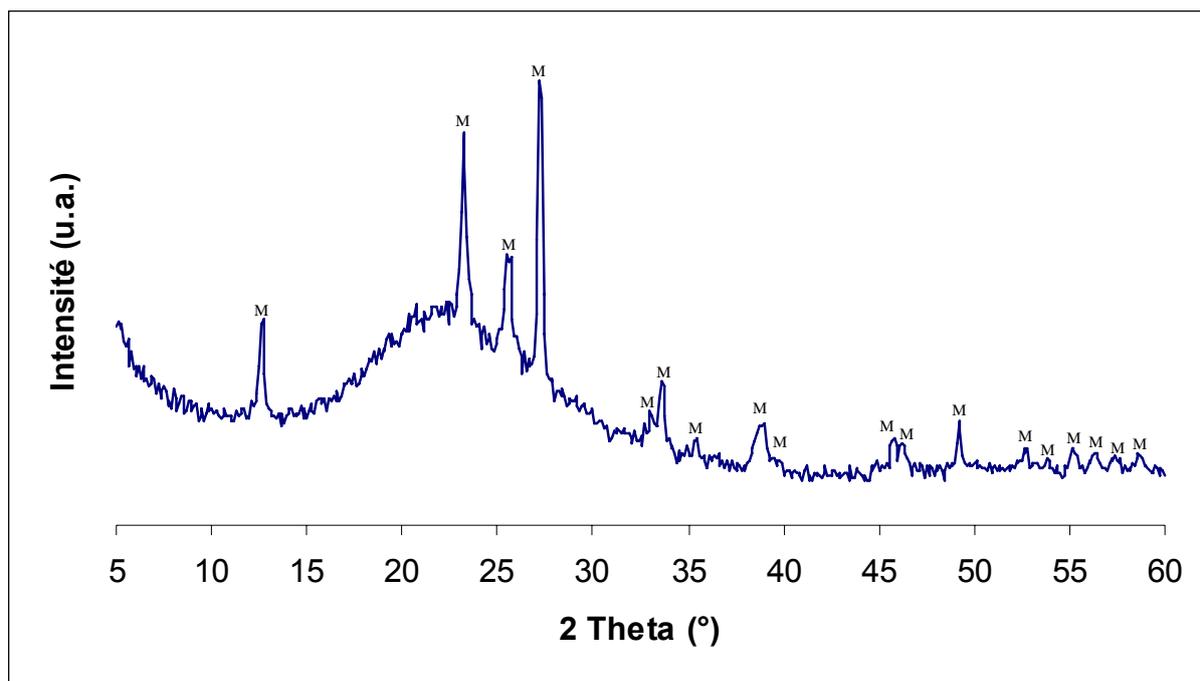


Figure VI-4: Diffractogramme aux rayons X de la phase supportée sur silice après calcination (M: MoO₃ JCPDS n°35-0609)

L'analyse Raman (Figure VI-5) du composé calciné montre la similitude entre le spectre de [V/Te/Mo/O –Silice]_{calc} et celui de l'oxyde de molybdène. Cependant, nous ne parvenons pas à observer la phase relative au vanadium.

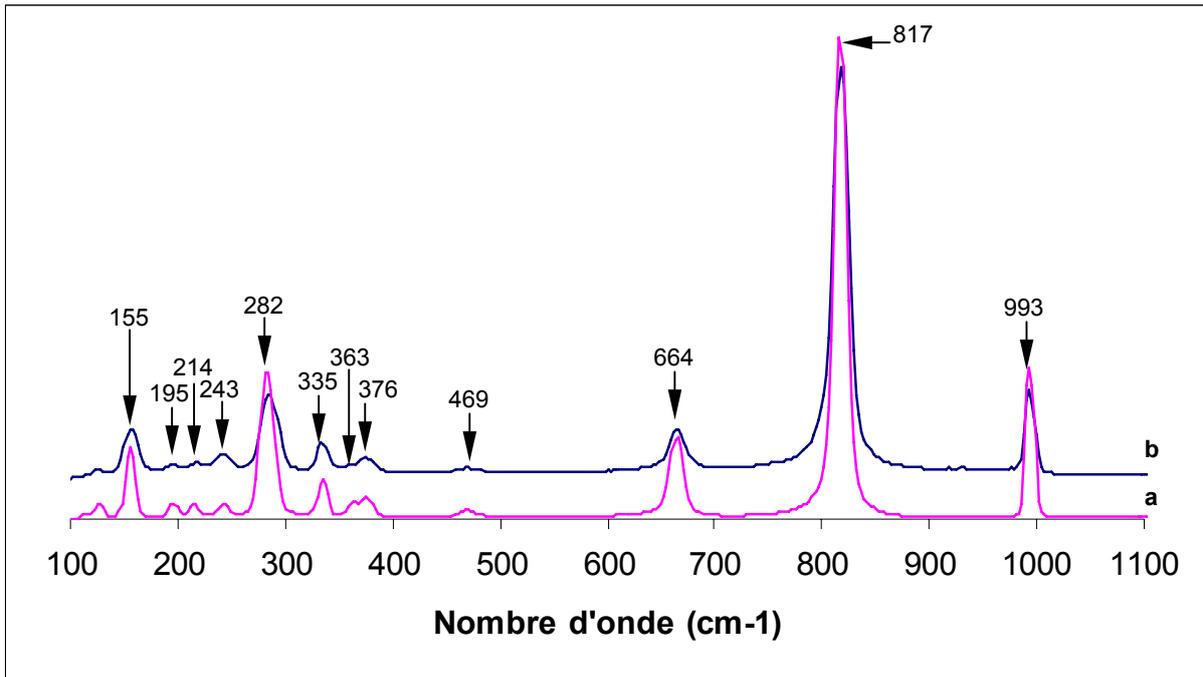


Figure VI-5: Spectres Raman de (a) : MoO_3 et de (b) : $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O} (\text{Te}/\text{V} 1/1) (20\%)\text{-Silice}]_{\text{calc}}$

(b) Propriétés Redox des catalyseurs

Les figures VI-6 a et b présentent les profils TPR et TPO pour les échantillons $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O}]_{\text{calc}}$ ayant des quantités croissantes de phase active (5, 10, 20% en masse) (Te/V 1/1), par rapport à l'échantillon correspondant non supporté.

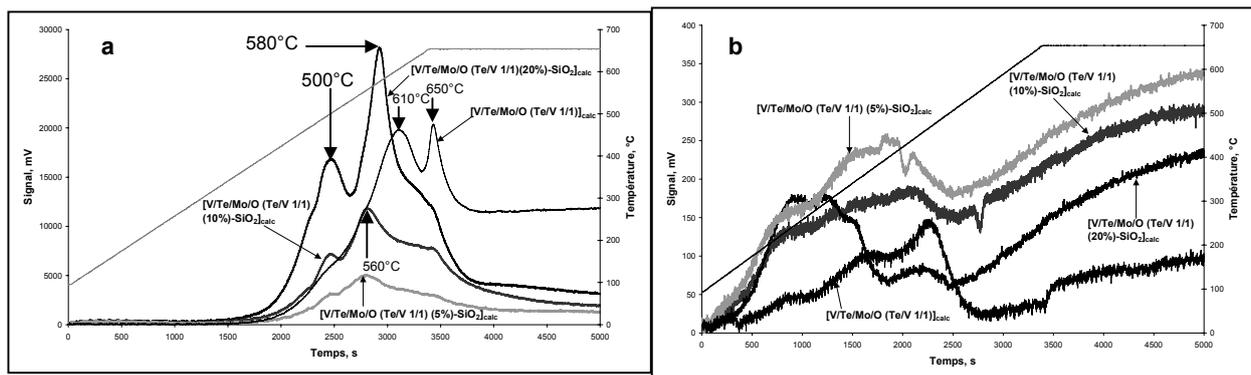


Figure VI-6: Profils TPR (a) et TPO (b) des catalyseurs $[\text{V}/\text{Te}/\text{Mo}/\text{O} (\text{Te}/\text{V} 1/1)]_{\text{calc}}$ avec une quantité croissante de phase active, 5,10, 20% et 100% (échantillon massique)

La dispersion sur le support modifie fortement le profil de réduction des échantillons. La quantité d'hydrogène consommée est plus importante que pour les catalyseurs non supportés, malgré la concentration beaucoup plus faible en oxydes réductibles. Ceci indique que la dispersion sur un support à haute aire superficielle augmente considérablement la

quantité de phase active disponible pour la réaction. En outre, les principaux pics de réduction se trouvent à des températures considérablement plus basses par rapport au catalyseur massique ; ceci indique clairement une réductibilité accrue, pouvant être due à une interaction entre les composants actifs et le support. En effet, nous ne pouvons pas exclure que durant la décomposition thermique du métavanadate d'ammonium, une interaction préférentielle se développe entre les ions V^{5+} et la silice, avec formation de liaisons du type oxo, Si-O-V, et dispersion de l'oxyde de vanadium sur le support lui-même, il est également possible que le même phénomène se produise pour le molybdène bien que les analyses spectroscopiques ne le mettent pas en évidence. Les profils de tous les échantillons supportés sur silice sont similaires malgré les différentes quantités de phase active supportée.

Les figures VI-7 a et b présentent les profils TPR et TPO pour les échantillons $[V/Te/Mo/O]_{calc}$ ayant une quantité de phase active constante (10%) mais avec des rapports Te/V croissants (1/0 ; 1/0,5 ; 1/1 ; 1/2).

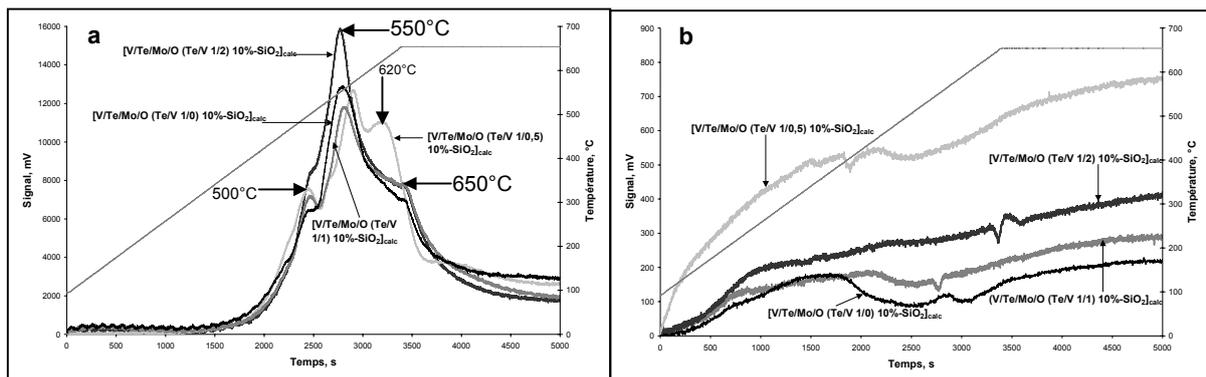


Figure VI-7: Profils TPR (a) et TPO (b) des catalyseurs supportés sur silice avec 10% de phase active et une quantité croissante de vanadium, (Te/V 1/0, Te/V 1/0,5, Te/V 1/1 et Te/V 1/2)

Les profils sont très similaires à part pour le composé contenant le moins de vanadium (Te/V 1/0,5). Les préparations ayant toutes été réalisées dans les mêmes conditions, il est difficile de s'expliquer la différence du profil de l'échantillon $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc}$ à moins qu'à cette concentration des interactions différentes surviennent entre les éléments de la phase active et le support.

Les profils TPO sont similaires et la consommation de O_2 est négligeable.

(c) Résultats catalytiques

(i) Oxydation de l'isobutène

La table VI-3 résume les résultats obtenus pour les catalyseurs présentés dans cette partie.

Temp. Point chaud(°C)	Rdt COx (%)	Rdt MACO (%)	Rdt AMA (%)	Rdt Ac. Acétique (%)	Rdt Acétone (%)	Rdt Autres (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. iBEN (%)
[Te/Mo/O (Te/V 1/0) (10%) -Silice]_{calc}								
342	25	4	0,2	5	5	1	40	51
370	39	11	0,7	10	6	3	69	82
395	42	8	0,3	10	3	6	70	93
419	50	7	0,2	11	4	10	82	100
446	60	6	0,1	3	1	7	77	100
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (5%) -Silice]_{calc}								
373	26	3	0,2	4	6	3	42	70
403	46	5	0,3	4	3	6	64	90
433	55	8	0,1	2	2	7	74	91
469	61	8	0,2	0	2	6	76	100
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) -Silice]_{calc}								
281	5	1	0,1	3	5	0	14	22
302	13	1	0,1	5	4	1	24	36
347	25	4	0,5	16	4	3	52	76
390	52	4	0,9	3	0	1	61	100
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%) -Silice]_{calc}								
341	20	4	0,3	12	10	2	48	61
353	27	6	0,4	16	9	4	62	75
363	38	8	0,7	17	6	6	75	91
370	34	8	0,5	17	8	7	73	90
378	44	10	0,7	12	1	5	73	100
389	44	7	0,4	12	4	7	74	100
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/2) (10%) -Silice]_{calc}								
306	10	1	0,1	7	6	0	25	30
329	18	2	0,1	16	11	1	49	63
356	27	5	0,3	25	14	4	75	84
382	41	6	0,5	20	4	5	76	100
406	49	7	0,5	16	3	5	80	100
430	61	6	0,4	8	1	5	80	100
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5) (10%) -Silice]_{calc}								
306	6	1	0,1	1	2	0	10	20
341	18	4	0,3	6	6	2	35	52
357	24	9	0,8	7	5	3	48	67
369	33	9	0,6	10	5	4	61	85
377	45	8	1,0	8	1	3	65	100
410	55	7	0,6	3	0	3	69	100

Table VI-2: Tableau récapitulatif des résultats catalytiques pour les catalyseurs supportés sur silice (Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 1,7\text{g}$, $\text{VVH} = 800\text{h}^{-1}$, Débit total = $3,9\text{NL.h}^{-1}$)

1) Effet de la quantité de phase active

Les figures VI-8, 9, 10 et 11 comparent les performances des catalyseurs suivants : massique $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}$ et supportés sur silice $[V/Te/Mo/O]_{calc}$ (Te/V 1/1, 5%, 10 et 20% de phase active).

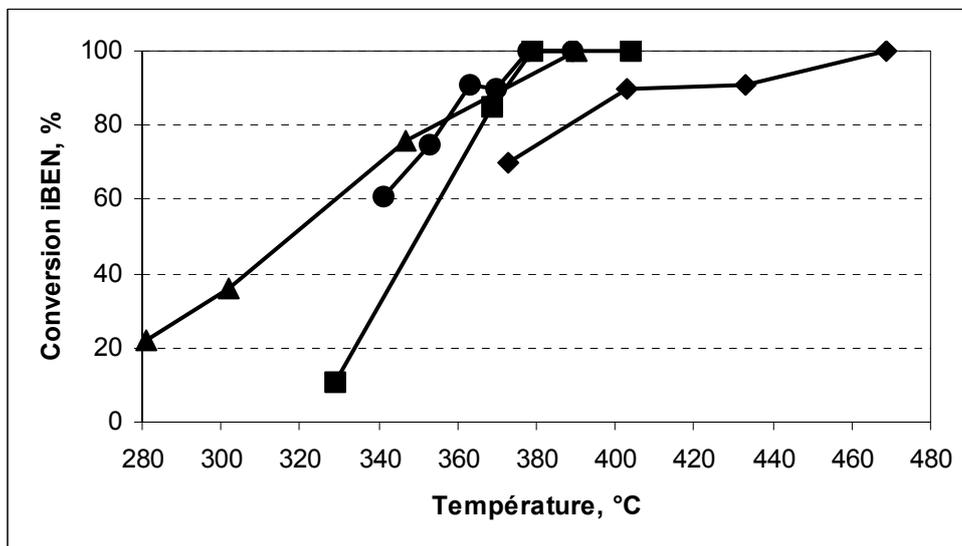


Figure VI-8: Conversion en isobutène en fonction de la température pour les catalyseurs $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 5\%-Silice]_{calc}$ (◆), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-Silice]_{calc}$ (●), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 20\%-Silice]_{calc}$ (▲) et $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 100\%]_{calc}$ (échantillon massique)(■)

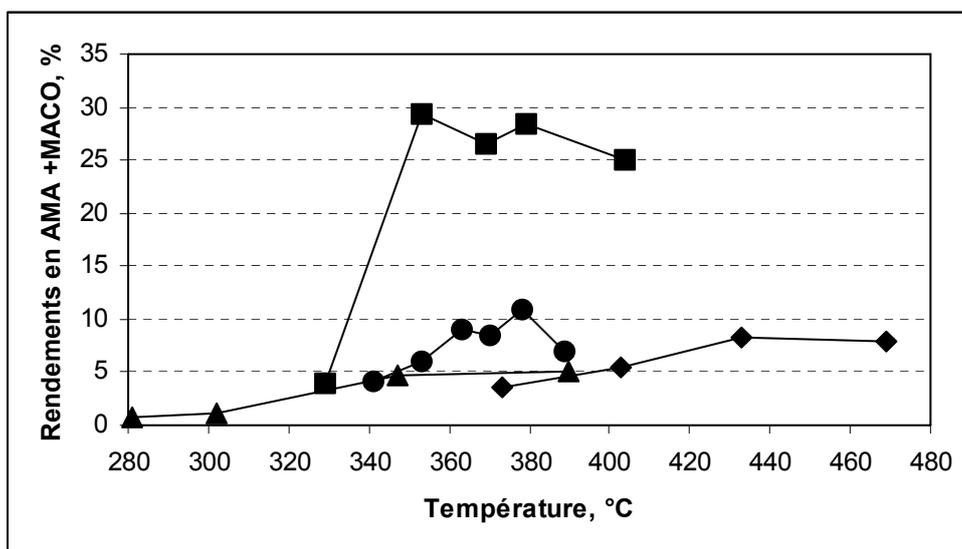


Figure VI-9: Rendements en acide méthacrylique et méthacroléine en fonction de la température pour les catalyseurs $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 5\%-Silice]_{calc}$ (◆), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-Silice]_{calc}$ (●), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 20\%-Silice]_{calc}$ (▲) et $[Te/Mo/O (Te/V 1/1) 100\%]_{calc}$ (échantillon massique)(■)

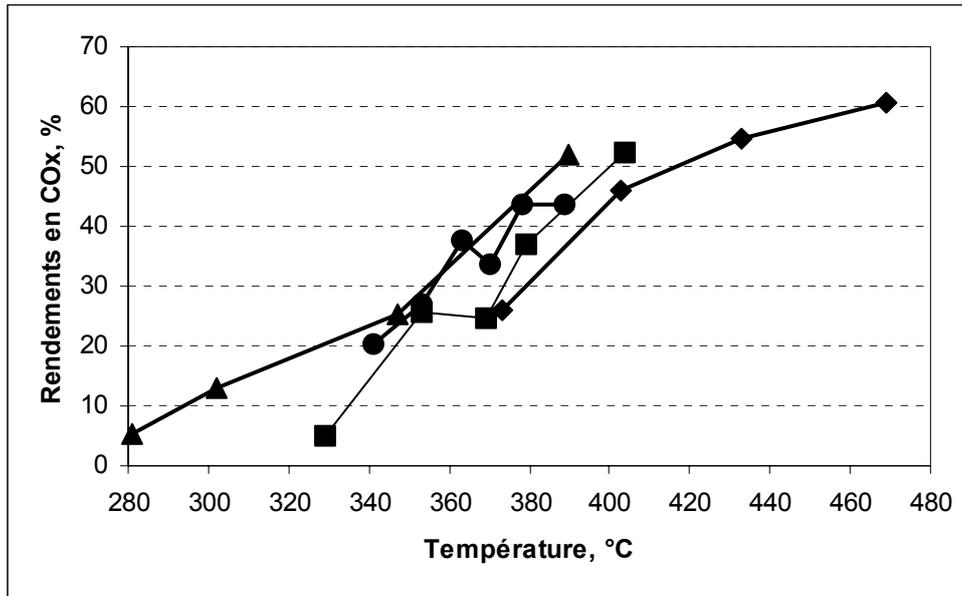


Figure VI-10: Rendements en COx en fonction de la température pour les catalyseurs $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 5\%-Silice]_{calc}$ (♦), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\% - Silice]_{calc}$ (●), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 20\%-Silice]_{calc}$ (▲) et $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 100\% \text{ de phase active}]_{calc}$ (échantillon massique)(■)

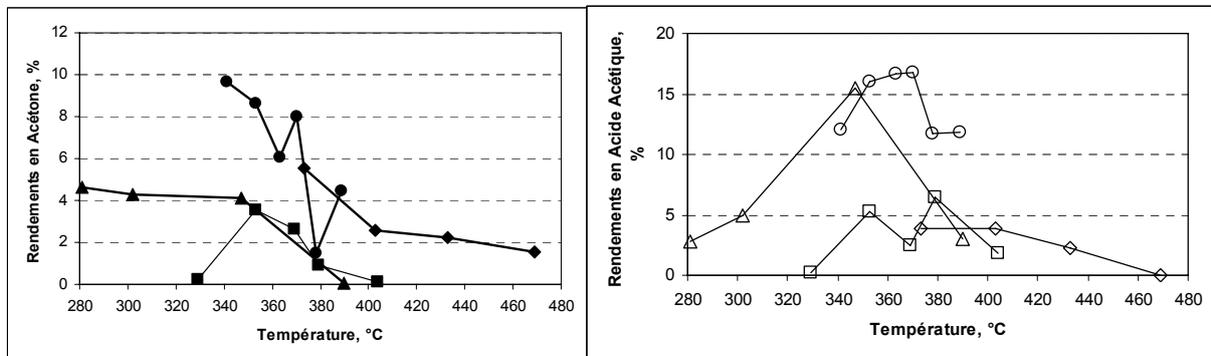


Figure VI-11: Rendements en acide acétique et acétone pour les catalyseurs supportés sur silice $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 5\%-Silice]_{calc}$ (acide acétique ◇, acétone ♦), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-Silice]_{calc}$ (acide acétique ○, acétone ●), $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 20\%-Silice]_{calc}$ (acide acétique △, acétone ▲) et $[V/Te/Mo/O 100\%]_{calc}$ (échantillon massique) (acide acétique □, acétone ■)

La dispersion de la phase V/Te/Mo/O sur la silice augmente l'activité, puisque les mêmes niveaux de conversion sont obtenus pour des températures considérablement plus basses. La plus grande activité peut être due à la dispersion de la phase, et donc à la plus grande disponibilité des sites, et/ou à la réductibilité plus aisée de ces derniers, comme l'a indiqué la TPR.

De plus, l'évolution de la conversion pour des températures croissantes met clairement en évidence la présence d'une énergie d'activation différente. Cette différence d'énergie d'activation différente peut être associée :

- i) à la nature différente des espèces actives (comme proposé des mesures TPR),
- ii) de la présence de limitations diffusionnelles qui diminue l'efficacité des particules.

Cette dernière hypothèse est la plus probable ; en effet, l'effet est encore plus marqué pour l'échantillon V/Te/Mo/O supporté à 5% de phase active ; cet échantillon a une aire spécifique proche de celle du support lui-même (306 m²/g) avec une fraction considérable de micropores.

Tous les échantillons supportés sur silice donnent une très faible sélectivité en méthacroléine (sans formation d'acide méthacrylique), qui ne dépasse pas 10-15%. Ceci est dû non seulement au haut degré de combustion, mais surtout à la formation importante de produits d'oxydation non sélective, l'acide acétique et l'acétone (avec également formation d'acroléine et acétaldéhyde, chacun avec une sélectivité inférieure à 5%). Il est probable que l'isobutène et la méthacroléine elle-même conduisent à des réactions de dégradation par oxydation consécutives dans les pores du catalyseur, avant qu'ils ne puissent contre-diffuser dans la phase gaz. Ces phénomènes de dégradation peuvent être favorisés par la présence de limitations diffusionnelles, avec des temps de contact intra-particulaires supérieurs à celui mesuré favorisant ainsi les réactions consécutives de combustion et de dégradation oxydante de la méthacroléine.

2) Effet de la quantité de vanadium

Les figures VI-12, 13, 14 et 15 comparent la conversion de l'isobutène et les rendements en acide méthacrylique + méthacroléine pour les échantillons supportés sur silice avec une quantité croissante de vanadium.

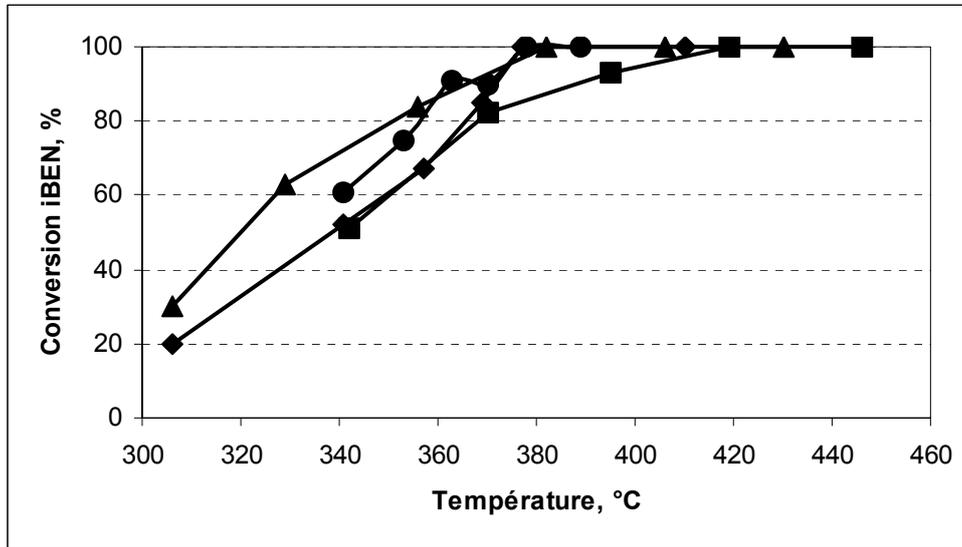


Figure VI-12: Conversion en isobutène en fonction de la température pour les catalyseurs supportés sur la silice à 10% de phase active [Te/Mo/O (Te/V 1/0)]_{calc} (■), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc} (◆), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc} (●), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc} (▲)

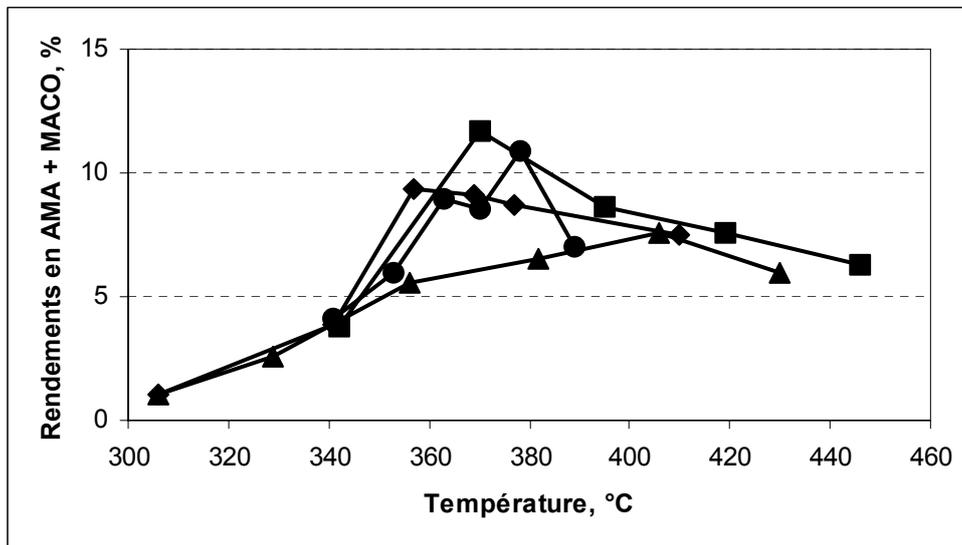


Figure VI-13 Rendements en acide méthacrylique et méthacroléine en fonction de la température pour les catalyseurs supportés sur silice à 10% de phase active [Te/Mo/O (Te/V 1/0)]_{calc} (■), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc} (◆), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc} (●), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc} (▲)

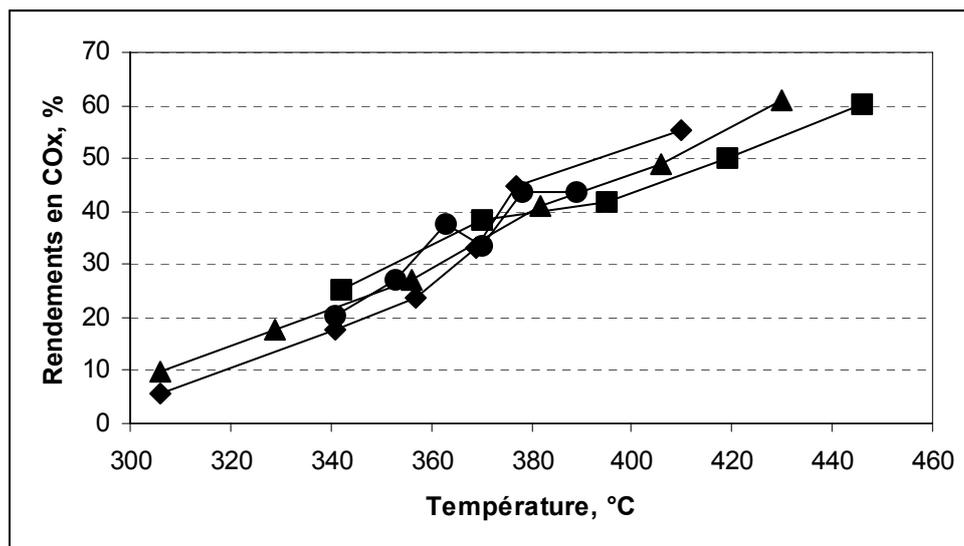


Figure VI-14: Rendements en COx en fonction de la température pour les catalyseurs supportés à 10% de phase active sur la silice [Te/Mo/O]_{calc} (Te/V 1/0) (■), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc} (◆), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc} (●), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc} (▲)

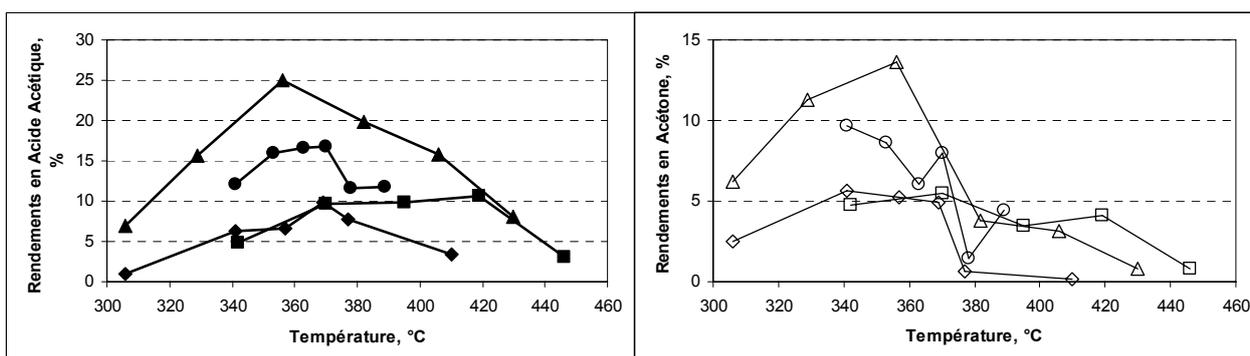


Figure VI-15: Rendements en acide acétique et acétone pour les catalyseurs supportés sur silice (10% de phase active) [Te/Mo/O (Te/V 1/0)]_{calc} (acide acétique■, acétone□), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/0,5)]_{calc} (acide acétique◆, acétone◇), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc} (acide acétique●, acétone○), [V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)]_{calc} (acide acétique▲, acétone△)

L'addition de vanadium conduit aux effets suivants :

- i. l'activité des échantillons supportés [V/Te/Mo/O]_{calc} est supérieure à celle du catalyseur [Te/Mo/O]_{calc} comme c'était le cas pour les échantillons non supportés. l'augmentation de l'activité est probablement attribuable à un rôle direct du vanadium dans l'activation de l'hydrocarbure.

- ii. la sélectivité en méthacroléine diminue avec l'augmentation de la concentration en vanadium, en parallèle la formation de l'acide acétique et de l'acétone est fortement augmentée.
- iii. à la différence des échantillons massiques, il semble que le vanadium limite les réactions de combustion mais malheureusement au profit de réactions d'oxydations non sélectives avec formation de l'acétone et de l'acide acétique.
- iv. la formation de sous-produits lourds ne semble pas affectée par la quantité de vanadium ; en effet, le bilan carbone pour tous les échantillons est compris entre 75% et 90%, quelque soit la température

3) Effet de la composition de l'alimentation

Afin de comprendre si la concentration en isobutène peut avoir une influence sur la répartition des produits, nous avons réalisé des tests avec une alimentation contenant 1%mol. d'isobutène au lieu de 3% (l'alimentation en O₂ et H₂O n'est, quant à elle pas modifiée). Ces tests sont donc conduits en dehors de la zone d'inflammabilité et permettent notamment de constater si la formation de l'acétone et de l'acide acétique, beaucoup plus importante que pour les échantillons non supportés, est d'origine radicalaire.

Les figures VI-16 (a), (b) et (c) représentent respectivement la conversion en isobutène et les bilans carbone (a), les sélectivités en acide méthacrylique + méthacroléine et CO_x (b) et les sélectivités en acétone et acide acétique (c) en fonction de la température pour les deux différentes conditions d'alimentation en isobutène¹.

¹ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 1,7 \text{ g}$; $VVH = 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total = $3,9 \text{ NL.h}^{-1}$; Composition des mélanges d'alimentation : (i) 3 mol.% isobutène/ 18% O₂/ 8% H₂O/ 71% He ; (ii) 1 mol. % isobutène/ 18% O₂/ 8% H₂O/ 73% He

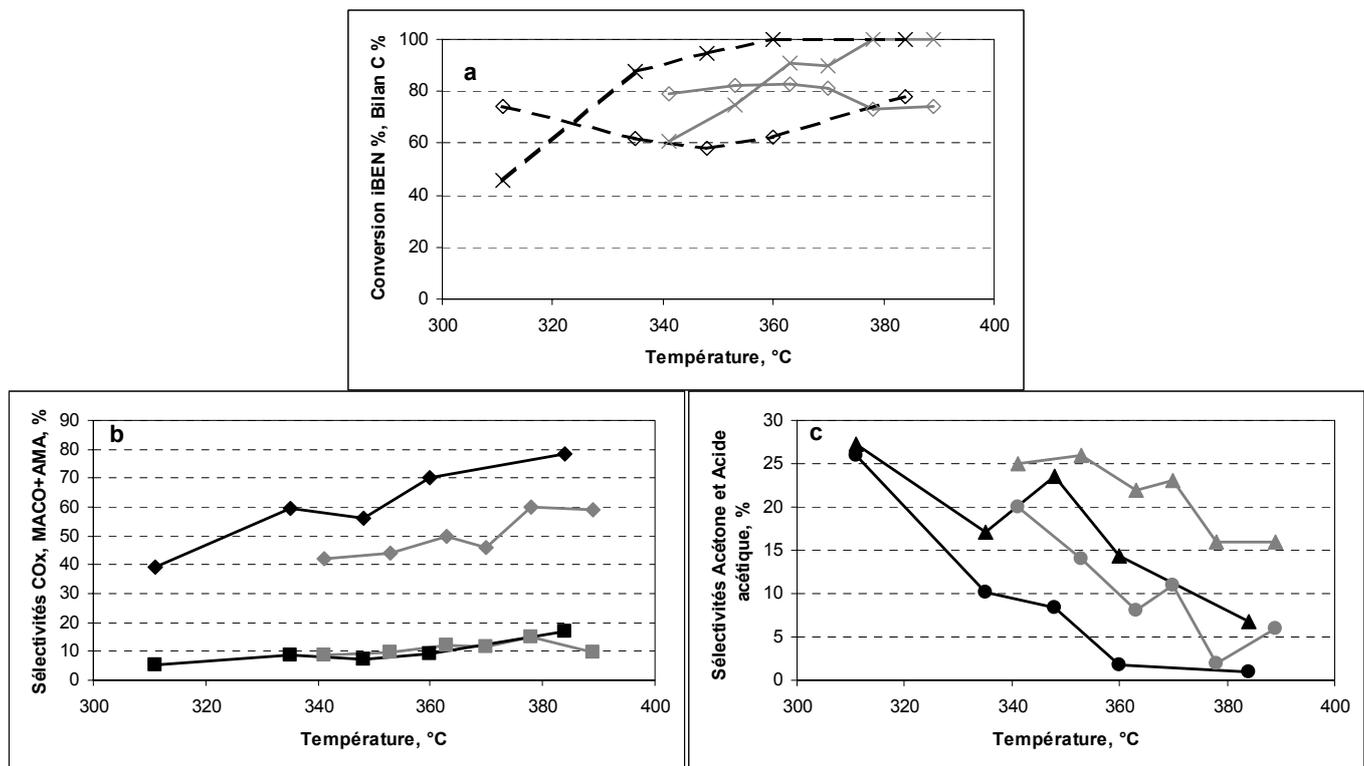


Figure VI-16: Conversion en isobutène (× 1%, × 3%), Bilan carbone (◇ 1%, ◇ 3%) (a), Sélectivités en COx (◆ 1%, ◆ 3%), sélectivités en acide méthacrylique + méthacroléine (■ 1%, ■ 3%) (b) et sélectivités en acétone (● 1%, ● 3%) et en acide acétique (▲ 1%, ▲ 3%) (c)

Nous observons qu'en triplant la pression d'isobutène, la conversion est plus basse. Ainsi, il semble y avoir un phénomène de saturation des sites actifs du catalyseur. Etant donné la grande aire superficielle de ce catalyseur supporté sur silice ($A_s=257 \text{ m}^2/\text{g}$), il semble étonnant que ces sites dispersés soient saturés à moins que certains pores se trouvent obturés ou soient trop petits pour permettre à la molécule d'y entrer. Une autre possibilité est que les sites du catalyseur soient réduits et ne permettent donc plus d'oxyder l'isobutène. Nous pouvons également constater que la sélectivité en méthacroléine n'est pas influencée par l'alimentation en isobutène. En revanche nous pouvons voir que les COx sont quant à eux favorisés lorsque la réaction a lieu en dehors de la zone d'inflammabilité pendant que respectivement les sélectivités en acétone et acide acétique diminuent. Ainsi, il n'est pas à exclure qu'une partie de l'acétone et de l'acide acétique soit formée par voie radicalaire (phénomène de flamme froide), néanmoins en modifiant l'alimentation, il ne semble pas que cette partie de réaction ou même la formation de l'acétone et de l'acide acétique globale soit en compétition avec la formation de la méthacroléine mais plutôt avec la formation des oxydes de carbone.

Finalement, travailler dans ces conditions n'améliore pas les performances du catalyseur envers la réaction voulue, ceci peut être dû à la saturation des sites du catalyseur.

4) Schéma réactionnel

Des tests effectués en variant le temps de contact ont été réalisés de façon à déterminer le schéma de réaction en particulier afin de mieux comprendre l'origine de l'acétone et de l'acide acétique. Pour cela, nous avons réalisé les tests à 344°C, température à laquelle les sélectivités en acétone et acide acétique sont les plus élevées.

La figure VI-17 représente la conversion en isobutène, les sélectivités en CO₂, CO, acide méthacrylique, méthacroléine, acétone, acide acétique et des autres produits en fonction du temps de contact.

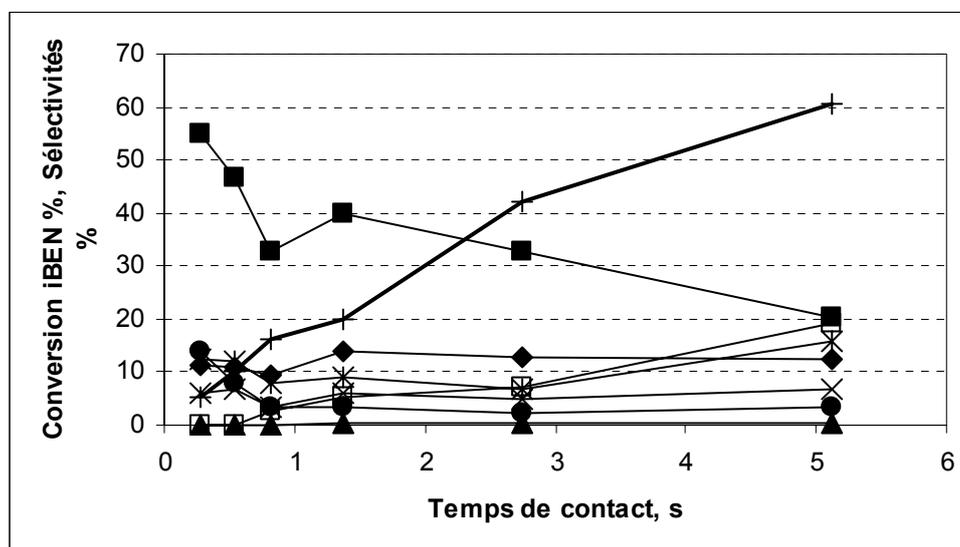


Figure VI-17: Conversion en isobutène (+), sélectivités en méthacroléine (x), CO₂ (■), CO (◆), acide méthacrylique (▲), acétone (*), acide acétique (□), autres (acétaldéhyde, acroléine) (●)

La table VI-3 résume ces données.

[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%) – Silice] _{calc} ²									
Temps de contact (s)	Sél. CO ₂ (%)	Sél. CO (%)	Sél. AMA (%)	Sél. MACO (%)	Sél. Acétone (%)	Sél. Acetic (%)	Sél. Autres (%)	Conv. iBEN (%)	Bilan C
0,27	55	11	0	6	13	0	14	5	99
0,54	47	11	0	7	12	0	8	10	84
0,82	33	10	0,1	3	8	3	3	16	60
1,38	40	14	0,2	6	9	5	3	20	78
2,74	33	13	0,3	5	7	7	2	42	67
5,12	20	12	0,4	7	16	19	4	61	79

Table VI-3: Propriétés catalytiques de l'échantillon [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc} à 10% de phase active supportée sur silice

Dans un premier temps, nous pouvons constater l'augmentation de la conversion en isobutène avec le temps de contact. D'après ces essais, nous voyons que :

- les produits primaires sont : CO₂, CO, la méthacroléine, l'acétone et les produits légers
- les produits secondaires sont l'acide acétique et les produits lourds (déterminés à partir du déficit du bilan Carbone)

l'acide méthacrylique a une si faible sélectivité qu'il n'est pas possible de conclure si c'est un produit primaire ou secondaire.

Comme pour les échantillons non supportés, la sélectivité en CO₂ diminue pour des conversions en isobutène croissantes. Dans un premier temps, jusqu'à 20% de conversion, nous pouvons constater que cette diminution s'accompagne d'une diminution du bilan carbone traduisant, comme pour les échantillons massiques, la formation de façon compétitive de produits lourds. Au delà de 20% de conversion, le bilan carbone augmente à nouveau mais la sélectivité en CO₂ continue à diminuer. Cette diminution correspond à l'augmentation des sélectivités en acétone, acide acétique et CO. Ces composés peuvent être issus de la dégradation partielle d'un produit. Bien que l'acétone soit un produit primaire rien n'exclut qu'elle soit également formée par réaction consécutive sur un autre produit ; de plus, la formation par réaction consécutive expliquerait également pourquoi la sélectivité dans ce produit augmente plus rapidement quand la conversion est supérieure à 40%.

² Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}}=1,7 \text{ g}$; $VVH=700-13.10^3 \text{ h}^{-1}$; Débit total = 3,4-65 NL.h⁻¹

Comme pour la formation des produits lourds, nous pouvons supposer que ces réactions sont compétitives avec celle de la combustion (formation de CO₂).

L'acétone peut être formée dans un premier temps par réaction d'hydratation avec formation de l'intermédiaire tertibutanol, cette réaction équilibrée est défavorisée à plus hautes températures ; nous pouvons alors penser que l'acétone est à hautes températures formée par combustion de l'isobutène. L'acide acétique peut être formé, quant à lui, par oxydation consécutive de l'acétone.

(ii) Oxydation de l'isobutane

La table VI-4 résume les performances catalytiques pour l'oxydation de l'isobutane pour le catalyseur V/Te/Mo/O supporté sur silice avec 10% de phase active, [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10%-Silice]_{calc}, échantillon représentant la moyenne de la série des catalyseurs supportés sur silice.

[V/Te/Mo/O (TeV 1/1) –(10%) SiO ₂] _{calc} ³								
Temp. point chaud (°C)	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt MACO (%)	Rdt AMA (%)	Rdt Autres (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. iBAN (%)	Conv. O ₂ (%)
349	0,1	0	0,0	0	8	0,6	0,6	7
376	0,3	1	0,1	~0	6	1	1	14
400	0,6	2	0,1	~0	3	3	3	30
426	1,3	4	0,2	0	3	5	5	54
439	1,9	5	0,1	0	2	7	6	68

Table VI-4 : Performances catalytiques de l'échantillon [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10%-SiO₂]_{calc} pour l'oxydation de l'isobutane

Malgré la dispersion sur une grande aire spécifique de la phase active, le catalyseur est peu actif dans l'oxydation de l'alcane ; comme pour les autres catalyseurs étudiés, l'activation de l'alcane ne se fait qu'au-delà de 400°C ce qui ne représente pas les conditions idéales pour obtenir de bonnes sélectivités. Puisque l'isobutène n'est pas détecté parmi les produits de réaction, malgré la faible conversion obtenue, cela signifie que le catalyseur n'est pas capable de convertir sélectivement l'alcane en l'intermédiaire oléfinique, et transforme directement le réactif en oxydes de carbone.

³ Conditions opératoires : m_{catalyseur} = 1,7g ; VVH=800 h⁻¹ ; Débit total= 3,9 NL.h⁻¹

6.03 Conclusion

La dispersion sur une silice à haute aire spécifique augmente l'activité catalytique ; en effet, les mêmes niveaux de conversion que sur les échantillons massiques sont obtenus mais à températures plus basses. L'activité supérieure peut être due à une augmentation de l'aire spécifique, et donc à une disponibilité majeure du nombre de centres actifs, mais également à une majeure réactivité intrinsèque de ces centres (par exemple à leur majeure réductibilité) probablement due à l'existence d'une interaction chimique avec le support. Cependant, nous avons pu noter que la conversion totale en isobutène est atteinte à la même température que pour l'échantillon non supporté ; cette allure est clairement due à une variation de l'énergie d'activation de la réaction. Une énergie d'activation inférieure peut être effectivement liée à la réactivité majeure du centre actif ; cependant, une explication alternative est la présence de phénomènes diffusionnels intra particulaires, qui diminuent l'efficacité particulaire et abaissent l'énergie d'activation.

La sélectivité en méthacroléine est cependant très basse (10-15%), inférieure à celle obtenue pour les composés non supportés. La basse sélectivité correspond à la formation majeure d'oxydes de carbone, d'acide acétique et d'acétone. Il est probable que ce phénomène est dû à l'aire spécifique élevée du catalyseur, avec l'augmentation en conséquence du chemin moyen des produits à l'intérieur des pores. Ceci favorise les réactions consécutives de combustion et de dégradation oxydante de la méthacroléine.

6.04 Catalyseurs supportés sur Stéatite

La stéatite est un silicate de magnésium (3 MgO , 4 SiO_2 , H_2O) d'Alumina Gres.

(a) Caractérisation

(i) Avant calcination

Les échantillons préparés ont été analysés par diffraction des rayons X, là encore nous n'avons représenté que l'échantillon contenant le plus de phase active (20%). Préalablement nous avons également enregistré le diffractogramme de notre support pur, la stéatite, afin d'en identifier les raies de diffraction.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure VI-18) montre clairement la présence de la phase d'Anderson $((\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$ JCPDS n° 26-0080).

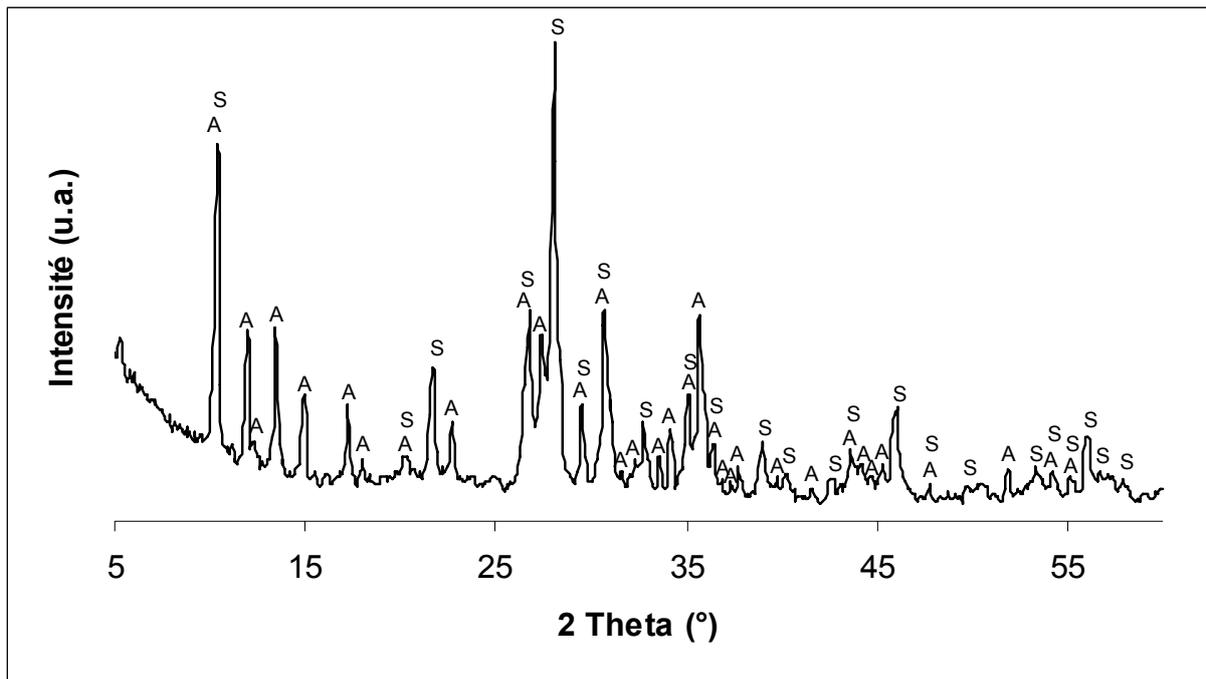


Figure VI-18: Attribution du diffractogramme de V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) - Steatite (A : JCPDS 26-0080 $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$, S : Stéatite)

Après imprégnation sur le support stéatite, dont l'aire spécifique est très faible ($<3 \text{ m}^2/\text{g}$), la présence de la phase d'Anderson encore bien cristallisée confirme que cette phase n'est pas bien dispersée. De plus, nous pouvons noter que la phase relative au vanadium, quant à elle, n'est pas détectée ceci peut être liée à la faible quantité de vanadium imprégnée qui parvient peut-être à bien se disperser ou alors cette quantité est trop faible pour être détectée. Comme pour les échantillons supportés sur silice, nous n'observons pas d'autre raie de diffraction.

Les spectres Raman et Infra Rouge ont ainsi été réalisés afin de voir d'éventuelles interactions entre les différentes phases en présence. L'attribution des bandes est reportée dans l'annexe 3. Dans ce tableau, nous avons indiqué principalement l'attribution concernant la phase de l'Anderson et séparément les pics relatifs au support et au métavanadate d'ammonium. Les spectres Infra Rouge et Raman sont reportés respectivement dans les figures VI-19 et VI-20.

Du spectre Infra Rouge, nous pouvons voir que le spectre est peu influencé par la présence du vanadium tout comme par celle de la stéatite ; nous retrouvons en effet les bandes de $\text{TeMo}_6(\text{am})$. Nous pouvons observer quelques glissements de bandes à bas nombre d'onde

ceci peut être dû à d'éventuelles interactions ou alors à un élargissement des bandes dû à la phase d'Anderson moins bien cristallisée que précédemment.

Pour cet échantillon, il est possible d'observer sur le spectre Raman les bandes relatives au métavanadate d'ammonium. Nous observons également sur ce spectre des bandes supplémentaires (à 987, 826 et 755 cm^{-1}) qui sont probablement dues à la formation d'un oxyde de molybdène partiellement réduit.

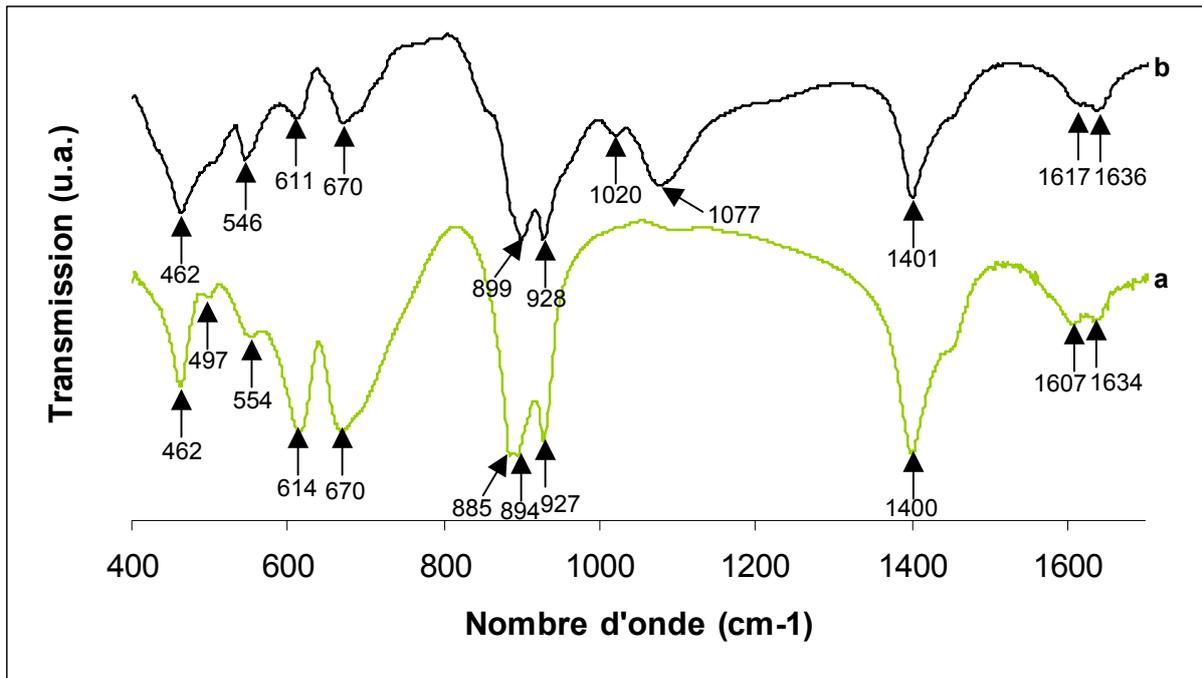


Figure VI-19: Spectres Infra Rouge de (a): $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et de (b): V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Stéatite

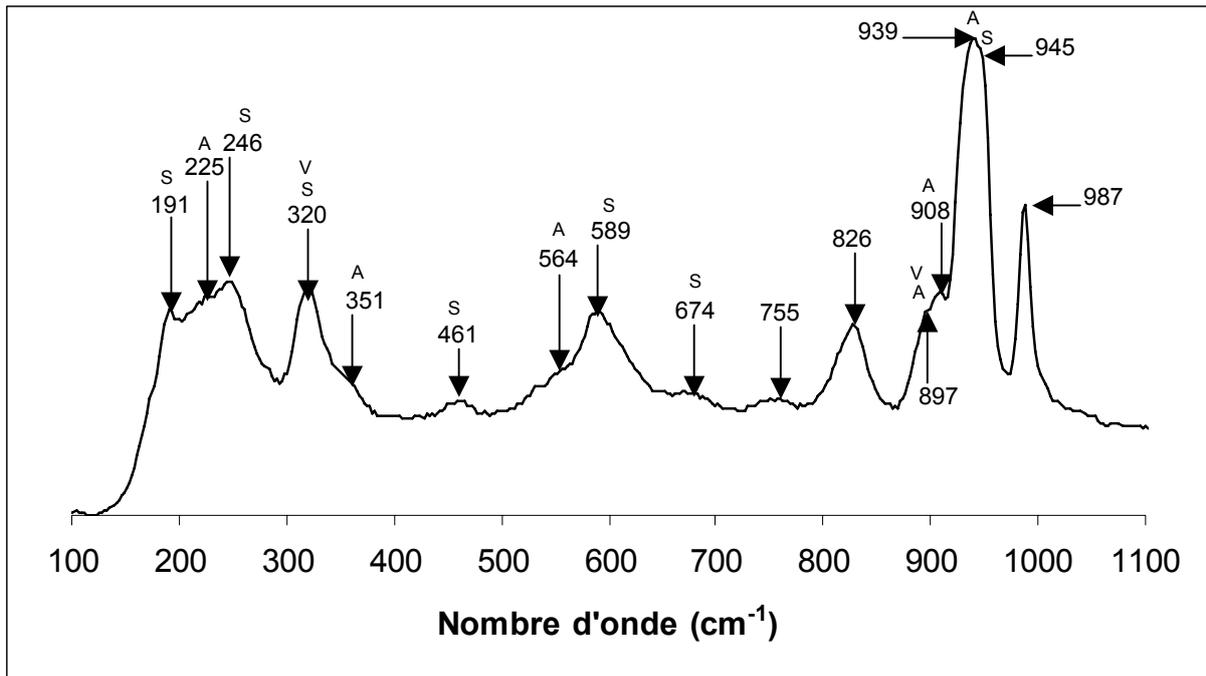


Figure VI-20: Spectres Raman de (a) : $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et de (b) : V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Stéatite (S : stéatite ; A : $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}$; V : métavanadate d'ammonium)

(ii) Après calcination

1) Phases en présence

Les échantillons calcinés ont été analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est reporté dans la figure VI-21.

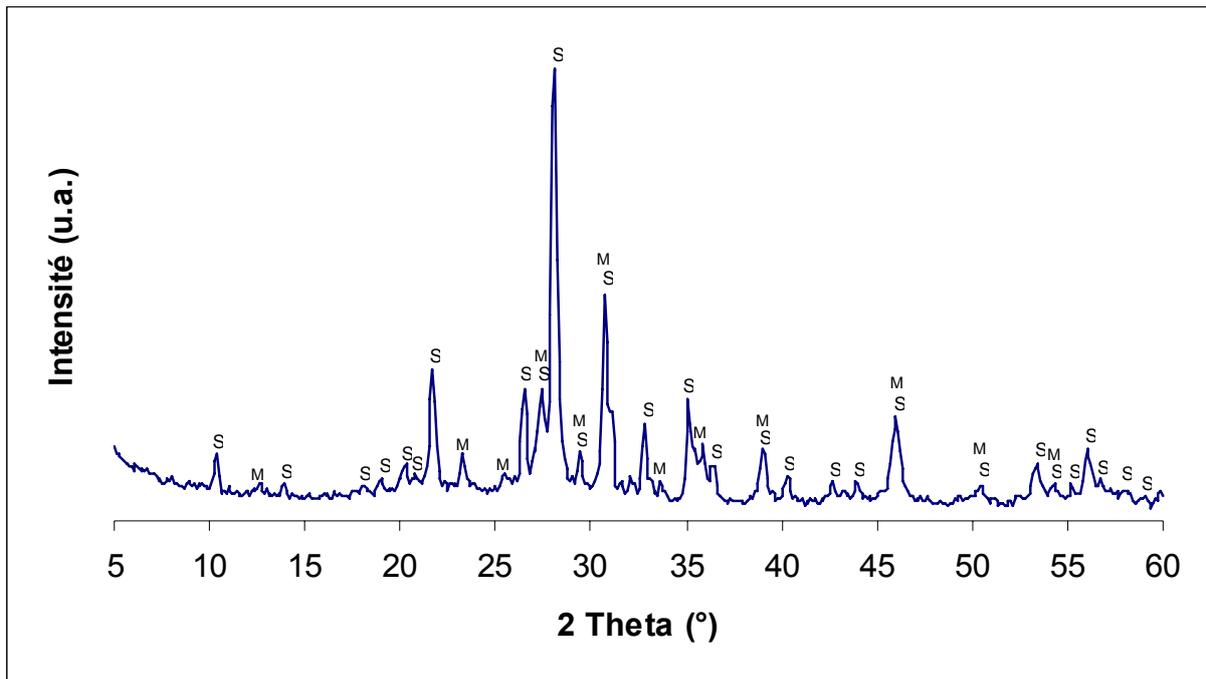


Figure VI-21: Diffractogramme aux rayons X de [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) -Stéatite]_{calc} (M : MoO₃ 35-0609 ; S : Stéatite)

Dans un premier temps, nous pouvons identifier les raies de diffraction relatives à la stéatite. Nous pouvons ensuite constater que seul l'oxyde de molybdène (MoO₃ JCPDS n° 35-0609) est observé après calcination. Comme pour l'échantillon avant calcination, nous ne détectons pas de raie de diffraction relative à la phase contenant du vanadium. Là encore, nous n'observons pas non plus de raie relative à la phase du tellure, et les mêmes hypothèses que celles déjà faites peuvent de nouveau être avancées.

Les spectres Raman des échantillons ont également été enregistrés, les spectres caractéristiques sont reportés dans la figure VI-22.

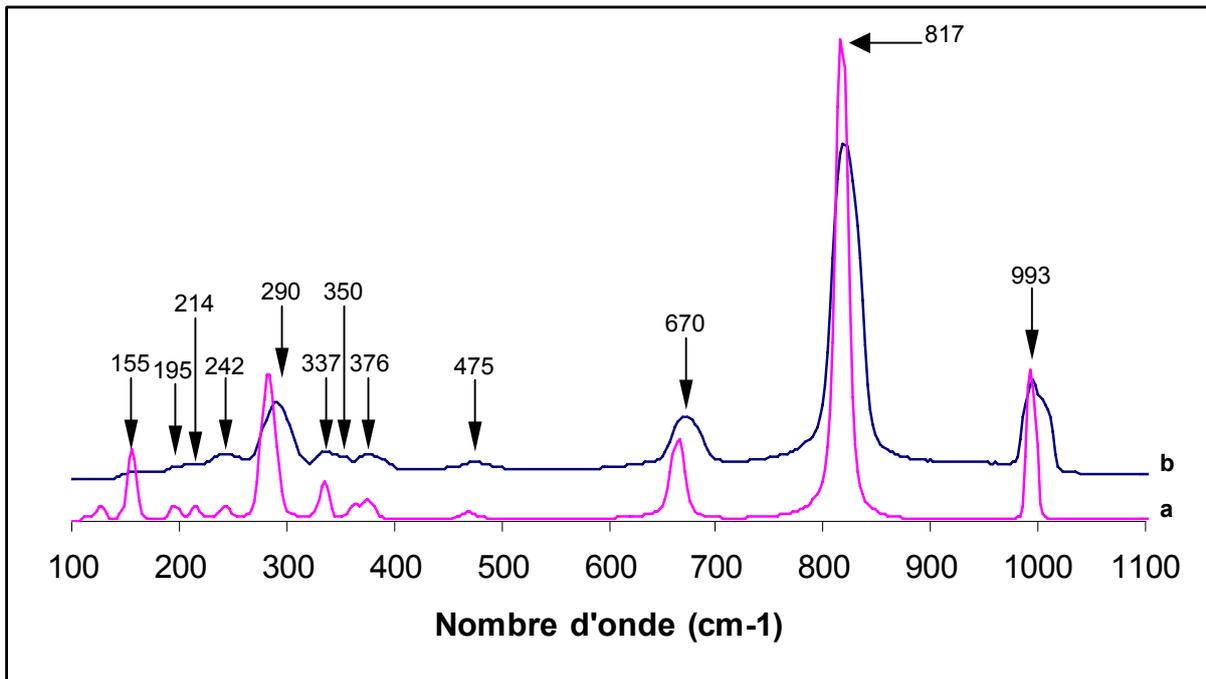


Figure VI-22: Spectre Raman de (a) : MoO_3 et de (b) : $[\text{V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20\%) -Stéatite}]_{\text{calc}}$

Le spectre Raman du composé calciné montre là encore la similitude entre le spectre du composé calciné et celui de l'oxyde de molybdène MoO_3 . Nous pouvons observer quelques petites différences en particulier des élargissement des bandes dues peut-être à l'oxyde de molybdène moins bien cristallisée.

2) Propriétés Redox des catalyseurs

Le profil de réduction pour l'échantillon supporté sur stéatite est considérablement moins intense que les équivalents massiques et supportés. Par rapport à l'échantillon massique, la différence d'intensité peut être liée à la quantité de matière active, puisque l'échantillon supporté sur stéatite n'a que 10% de phase active. Par rapport à l'échantillon supporté sur silice, la différence peut être liée à la plus faible disponibilité des sites actifs due à l'abaissement de l'aire spécifique pour l'échantillon supporté sur stéatite sur lequel la dispersion de la phase active est donc moins importante.

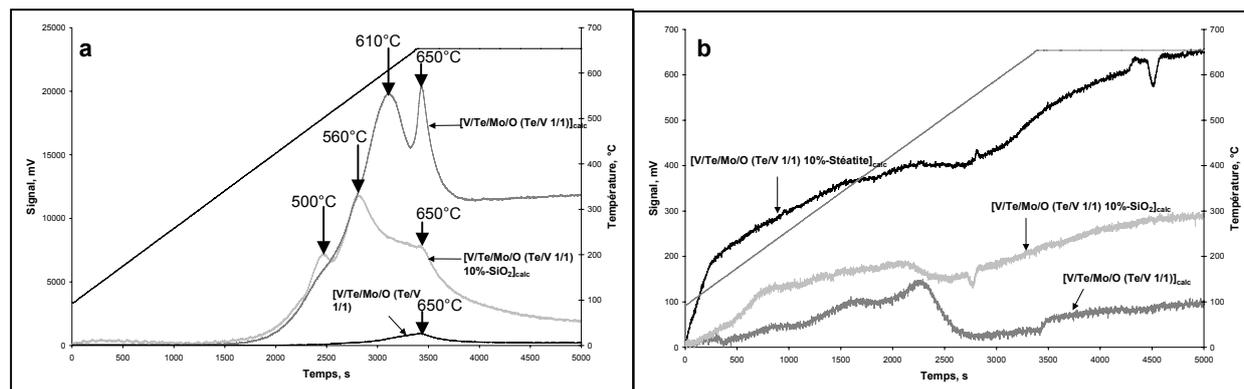


Figure VI-23: Profils TPR (a) et TPO (b) des catalyseurs V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) massique, supporté à 10% sur silice et supporté à 10% sur stéatite

Nous avons finalement corrélé pour les différents catalyseurs étudiés dans cette thèse, la température du premier maximum mesurée par analyse TPR à la température d'isoconversion de l'isobutène (nous avons choisi arbitrairement 30% de conversion) afin de voir si l'analyse TPR permet de prévoir l'activité du catalyseur. La corrélation obtenue est présentée en figure VI-24 et les données utilisées dans la table VI- 5 (nous avons souligné dans ce tableau la température de l'analyse TPR utilisée pour construire la corrélation).

Echantillons	Maxima mesurés par analyse TPR (°C)	Température (°C) à 30% de conversion en isobutène
$[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-SiO_2]_{calc}$	<u>500</u> – 560 – “650” ⁴	300 ⁵
$[TeMo_6(Ni)]_{calc}$	<u>530</u> – “650”	318
$[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}$	<u>610</u> – “650”	340
$[TeMo_6(am)]_{calc}$	“ <u>650</u> ”	355
$[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-Stéatite]_{calc}$	“ <u>650</u> ”	389

Table VI-5: Corrélation entre le premier maximum de réduction mesuré par analyse TPR et la température d'isoconversion des échantillons

⁴ le maximum indiqué à 650°C est en fait dû à une diminution de la vitesse de réduction avec le commencement de la phase isotherme, ce pic ne correspond donc pas réellement à un maximum de réduction. Néanmoins, pour $[TeMo_6(am)]_{calc}$ et pour $[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10\%-Stéatite]_{calc}$, c'est cette valeur que nous avons considérée pour construire la corrélation.

⁵ Valeur extrapolée

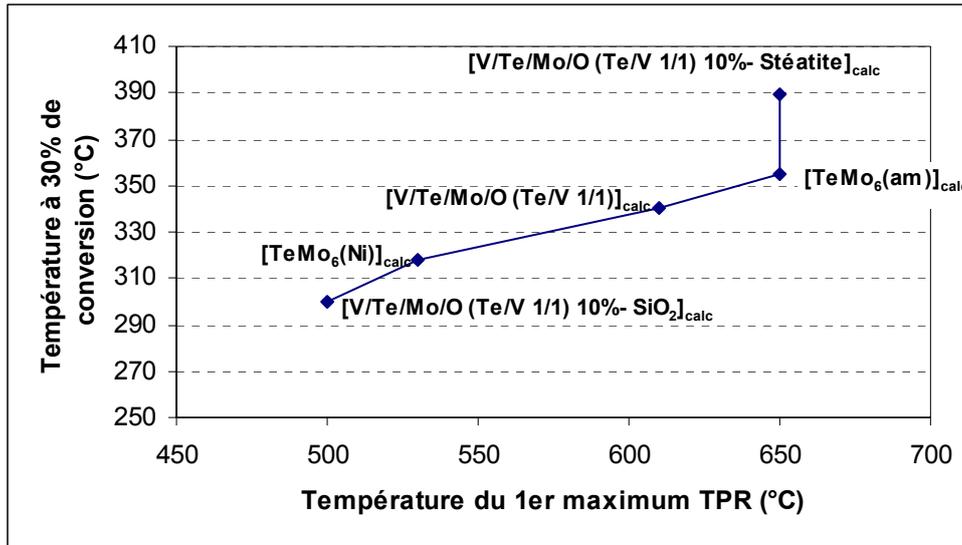


Figure VI-24: corrélation entre la température du premier pic de réduction et la température de conversion à 30% de l'isobutène

D'après la figure, nous pouvons constater qu'il est effectivement possible de prédire la réactivité du catalyseur à partir de l'analyse TPR ; en effet, plus le premier pic de réduction est à basse température plus le catalyseur est actif. Le décrochement entre [TeMo₆(am)]_{calc} et [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10% stéatite]_{calc} est dû au fait que la température de réduction indiquée ne correspond pas vraiment à ce phénomène, il aurait été nécessaire de continuer la montée en température pour déterminer la véritable température de réduction mais avec le risque de sublimer le molybdène. Ce test pourrait permettre de sélectionner les différents catalyseurs avant même le test catalytique en fonction de l'activité souhaitée.

(b) Résultats catalytiques

La table VI-6 résume les performances catalytiques obtenues pour les catalyseurs V/Te/Mo/O supporté sur stéatite ([V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10% -stéatite]_{calc}), V/Te/Mo/O supporté sur silice ([V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10%-silice]_{calc}), V/Te/Mo/O massique ([V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}).

[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%)-Stéatite]_{calc}⁶										
Temp. point chaud (°C)	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt AMA (%)	Rdt MACO (%)	Rdt Acetic (%)	Rdt Acetone (%)	Rdt Autres (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. iBEN (%)	Conv. O ₂ (%)
342	0	4	0	1	0	0	1	6	6	4
366	1	7	0	4	0	0	1	13	15	9
378	1	7	0	3	0	0	1	12	16	11
389	3	12	0	6	0	0	2	22	27	17
399	3	11	~0	6	~0	0	1	20	31	21
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}⁷										
Temp. point chaud (°C)	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt AMA (%)	Rdt MACO (%)	Rdt Acetic (%)	Rdt Acetone (%)	Rdt Autres (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. iBEN (%)	Conv. O ₂ (%)
329	1	4	0,2	4	0,2	0,3	1	11	11	2
353	6	13	2	20	4	3	1	48	87	29
369	4	12	1	17	2	2	0,5	38	85	23
379	8	19	2	19	5	1	1	55	100	41
404	12	30	2	19	1	0,1	1	65	100	49
[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (10%) -Silice]_{calc}⁸										
Temp. point chaud (°C)	Rdt CO (%)	Rdt CO ₂ (%)	Rdt AMA (%)	Rdt MACO (%)	Rdt Acetic (%)	Rdt Acetone (%)	Rdt Autres (%)	Somme Rdt produits (%)	Conv. iBEN (%)	Conv. O ₂ (%)
341	6	10	0,2	3	9	8	2	38	61	13
353	9	14	0,3	5	13	7	3	51	75	22
363	12	19	0,5	7	14	5	5	62	91	37
370	11	16	0,4	6	14	6	5	60	90	35
378	12	20	0,5	8	8	1	4	54	100	45
389	14	19	0,3	5	9	3	5	55	100	44

Table VI-6: Résultats catalytiques pour l'oxydation de l'isobutène pour les catalyseurs non supportés V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) et supportés sur stéatite V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)-10% stéatite et sur silice V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)- 10% silice

La figure VI-25 compare les performances des catalyseurs suivants : massique [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1)]_{calc}, V/Te/Mo/O supporté sur silice ([V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10%-Silice]_{calc}) V/Te/Mo/O supporté sur stéatite ([V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10% -Stéatite]_{calc}).

⁶ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5 \text{ g}$; $\text{VVH} = 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total = $2,3 \text{ NL.h}^{-1}$

⁷ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 3,5 \text{ g}$; $\text{VVH} = 800 \text{ h}^{-1}$; Débit total = $1,6 \text{ NL.h}^{-1}$

⁸ Conditions opératoires : $m_{\text{catalyseur}} = 1,7 \text{ g}$, $\text{VVH} = 800 \text{ h}^{-1}$, Débit total = $3,9 \text{ NL.h}^{-1}$

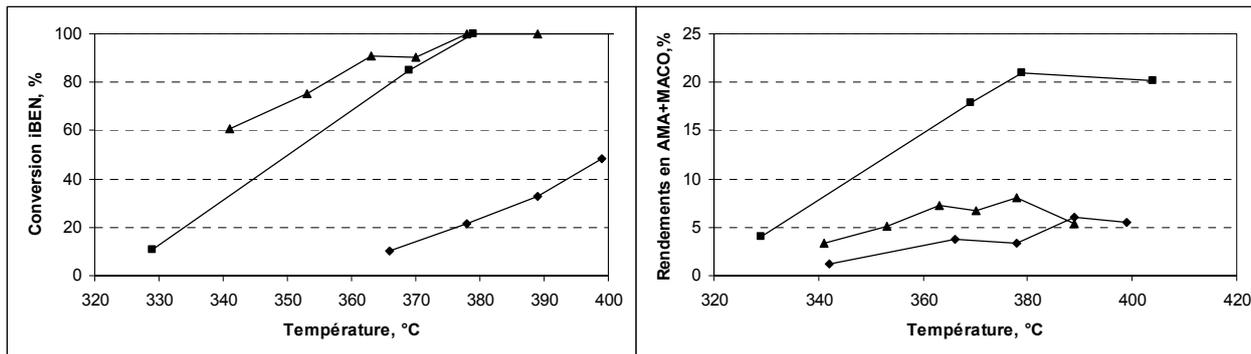


Figure VI-25: Comparaison de la conversion d'isobutène et des rendements en acide méthacrylique +méthacroléine pour les échantillons V/Te/Mo/O supporté sur stéatite (Te/V 1/1 , 10% de phase active) (◆), V/Te/Mo/O supporté sur silice (Te/V 1/1, 10% de phase active) (▲), V/Te/Mo/O massique (Te/V 1/1) (■)

Dans le cas de l'échantillon [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) 10%- Stéatite]_{calc}, l'activité est beaucoup plus basse que dans le catalyseur massique ; nous observons comme un effet de dilution du catalyseur massique. Ceci est lié au fait que, lors des tests catalytiques, nous avons chargé une même masse de catalyseur que celui-ci soit supporté ou non. Ainsi, à parité de masse pour le catalyseur supporté sur stéatite et celui non supporté, la quantité de phase active disponible (mesurée également à l'aide de l'aire spécifique) est moindre pour le catalyseur supporté comme si effectivement nous observions un effet de dilution du catalyseur. La sélectivité en méthacroléine est intermédiaire entre celle du catalyseur massique et celle des catalyseurs supportés sur silice. L'amélioration par rapport à l'échantillon supporté sur silice peut être due à l'abaissement de l'aire spécifique et donc à la diminution de la microporosité qui pouvait conduire à la dégradation de la méthacroléine par limitation diffusionnelle (on observe en effet également une diminution de la sélectivité en acétone et en acide acétique) alors que la performance inférieure par rapport à l'échantillon massique peut être due à la quantité de phase active.

(c) Conclusion

L'utilisation de la stéatite comme support n'a pas montré d'amélioration des performances catalytiques. Au contraire, nous avons pu voir une nette baisse de l'activité catalytique en terme de conversion qui n'est pas contrebalancée par une amélioration de la sélectivité ; c'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons choisi de ne pas réaliser les essais pour l'oxydation de l'isobutane. Ce support a certainement l'avantage de ne pas présenter d'interaction avec la phase active à la différence probablement de la silice et donc de ne montrer que les effets de la dispersion. Néanmoins, la stéatite à notre disposition présente

une aire spécifique trop basse pour être représentative de l'effet de la dispersion de la phase active.

6.05 Conclusion

Nous avons pu voir qu'une dispersion plus importante de la phase active s'est traduite par une activité accrue du catalyseur mais ceci au dépend de la sélectivité en méthacroléine ; nous avons pu constater que dans ce cas les produits d'oxydation non sélective, l'acétone et l'acide acétique, sont produits en quantité majeure par rapport aux échantillons non supportés. La formation de ces produits peut être liée à la limitation diffusionnelle dans le support microporeux entraînant une dégradation de l'isobutène et de la méthacroléine. Une diminution de la quantité de phase active par dispersion de la phase active sur un support d'aire spécifique comparable à celle du catalyseur vient abaisser l'activité du catalyseur sans en améliorer les performances, le catalyseur conduit toujours majoritairement à des réactions de combustion (formation de CO_x).

Bibliographie

- [2]. C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A, General* **197**, pp 79-86 , (2000)
- [3]. E. Payen, G. Plazenet, C. Martin, C. Lamonier, J. Lynch, V. Harlé, *Stud. Surf. Sci. and Cat.*, **143**, (2002)
- [4]. H.T. Evans Jr, *Acta Cryst.*, **B30**, pp 2095, (1974)

Chapitre VII. Conclusion Générale

Ce travail a consisté en la préparation de systèmes catalytiques complexes à travers la synthèse de précurseurs composés d'hétéropolycomposés d'Anderson de structure cristalline définie avec différents ions.

Pour la première partie de cette étude, nous avons reproduit les synthèses des sels d'Anderson décrites dans la littérature. Nous avons pu constater que la préparation des sels d'ammonium et de nickel de telluromolybdate de type Anderson sont aisées et reproductibles.

Nous avons également tenté de préparer les sels d'Anderson de molybdocobaltate et cuprate en partant de la synthèse de *La Ginestra et al.* afin de conclure sur la validité de cette préparation. Pour le composé contenant le cobalt (+2), la synthèse est reproductible quel que soit le sel de cobalt utilisé dans la préparation. Le composé obtenu contient majoritairement la phase d'Anderson molybdocobaltate telle que décrite par *Nolan et al.* néanmoins, nous n'obtenons pas un produit vraiment pur.

La synthèse du composé contenant le cuivre a montré, quant à elle, que nous obtenions un mélange de phases contenant minoritairement la phase d'Anderson recherchée ; il semble qu'en utilisant une solution bouillante d'heptamolybdate, nous devrions améliorer la pureté de ce composé.

Les sels d'Anderson purs ayant une structure cristalline définie et contenant divers ions, les sels d'ammonium et de nickel du telluromolybdate, ont été utilisés comme précurseurs afin d'obtenir des systèmes catalytiques complexes pour oxyder catalytiquement l'isobutène et l'isobutane. La décomposition de ces précurseurs a conduit à des mélanges d'oxydes ou à un oxyde mixte dans lequel les différents éléments sont réciproquement dispersés de façon à pouvoir garantir la meilleure efficacité pour des transformations catalytiques complexes.

Ce travail a conduit à l'obtention de systèmes caractérisés par une bonne activité catalytique pour l'oxydation de l'isobutène et de bonnes sélectivités dans les produits d'oxydation, la méthacroléine et l'acide méthacrylique. Néanmoins, ce système tel que nous l'avons étudié souffre d'une importante co-production de produits « lourds » (composés oxygénés et polymériques). L'addition de vanadium permet d'augmenter légèrement l'activité catalytique mais conduit à une dégradation de la sélectivité en méthacroléine.

Une autre solution envisagée pour améliorer ce système a été de disperser la phase sur un support à grande aire spécifique, la silice. Cette dispersion conduit à une plus grande activité caractérisée par une diminution de l'énergie d'activation due à la génération d'espèces plus réductibles mais la sélectivité en méthacroléine diminue au profit des produits de combustion. Les limitations diffusionnelles sont probablement responsables de l'accroissement du degré de combustion et de la formation de produits d'oxydation non sélective (acétone et acide acétique).

Pour l'oxydation de l'isobutène, les résultats sont encourageants par contre pour l'oxydation de l'isobutane les catalyseurs sont pratiquement inactifs.

A l'heure actuelle de nombreux articles et brevets décrivent des systèmes catalytiques plus performants en terme de sélectivité et activité pour l'oxydation de l'isobutane et de l'isobutène en méthacroléine et acide méthacrylique ; cependant ces précurseurs sont une ouverture sur une nouvelle famille de catalyseurs pour lesquels de nombreuses améliorations sont possibles. En effet, plusieurs voies sont encore à explorer :

- Etudier les conditions d'activation de ces HPA et en particulier sous flux réactionnel. En effet, il aurait pu être intéressant de faire un traitement thermique avec des conditions moins drastiques que celles que nous avons utilisées, la calcination telle que nous l'avons faite ayant pu avoir un effet nivelant.
- Améliorer les voies de synthèse afin de s'affranchir des hétérogénéités ou encore afin de parvenir à incorporer le vanadium.
- Déposer les phases étudiées sur des supports d'aires spécifiques suffisamment grandes pour augmenter l'activité catalytique mais avec des pores suffisamment grands pour éviter les limites diffusionnelles et ainsi ne pas perdre la sélectivité en méthacroléine par rapport aux échantillons massiques,
- Identifier de façon approfondie les produits « gommeux » piégés à la sortie du réacteur ce qui pourrait nous apporter des informations sur l'origine exacte de cette dégradation.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Le test catalytique

Le test de laboratoire

Le montage de laboratoire utilisé pour conduire les essais catalytiques est réalisé de façon à intervenir facilement sur les paramètres opératoires (température de réaction, vitesse spatiale des débits d'alimentation et composition du mélange d'alimentation) et/ou sur le système d'analyse chromatographique.

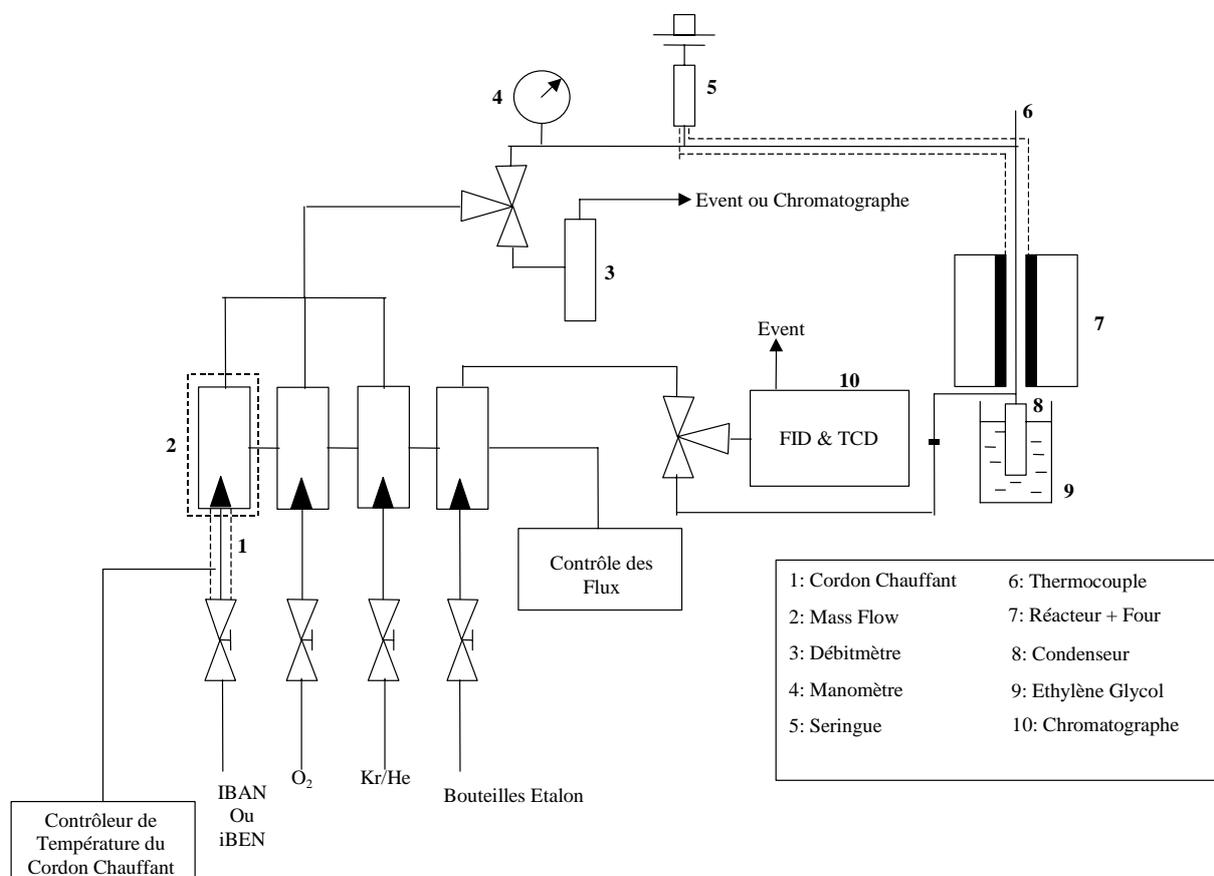


Figure 1: Schéma du montage de laboratoire

Ce test se divise en trois parties :

1. Une zone d'alimentation dans laquelle un dispositif de contrôle permet de réguler les débits liquides et gazeux de l'alimentation.
2. une zone de réaction composée du réacteur placé dans un four et d'un flacon laveur permettant de concentrer les produits condensables à la sortie du réacteur.
3. une zone d'analyse constituée d'un chromatographe en phase gaz (GC).

la zone d'alimentation

Les réactifs utilisés sont gazeux, à l'exception de l'eau qui est vaporisée avant d'être mélangée aux autres réactifs. Une seringue à débit contrôlé est utilisée pour l'injection de l'eau et la ligne d'alimentation est maintenue aux alentours de 130°C pour la vaporisation.

La vapeur d'eau favorise la désorption des produits, les protégeant ainsi d'une combustion consécutive non sélective.

Pour les expériences réalisées avec l'isobutane, la ligne de gaz ainsi que le débitmètre de l'isobutane sont réchauffés à environ 50°C, augmentant la pression du gaz ce qui permet donc de stabiliser cette alimentation. Dans le cas de l'isobutène on ne chauffe pas la ligne afin d'éviter des réactions de polymérisation de l'oléfine ; pour les mêmes raisons, nous utilisons une bouteille d'isobutène dilué dans l'hélium.

Pour les réactions avec l'isobutane, on travaille avec un mélange riche en hydrocarbure, l'oxygène est alors le réactif limitant. Dans ces conditions, les réactions de combustion sont minimisées et la sélectivité dans le produit désiré est la plus haute possible. De plus, dans ces conditions, la conversion de l'alcane est basse ce qui implique le possible recyclage du réactif non converti. En revanche pour les réactions avec l'isobutène, on travaille en défaut d'isobutène toujours dans le but de limiter les réactions de polymérisation.

L'inerte utilisé est l'hélium qui présente l'avantage d'être également le gaz vecteur du chromatographe simplifiant ainsi l'analyse chromatographique. La bouteille d'hélium contient 1% de krypton. Ce krypton sert d'étalon interne afin de vérifier l'absence de perte sur le réacteur.

La zone de réaction

La réaction a lieu dans un réacteur tubulaire à lit fixe opérant à pression atmosphérique. Ce réacteur est constitué d'un tube en acier inoxydable (de type AISI 304) de diamètre intérieur 11,5 mm et de longueur 42 cm. Ce réacteur métallique balayé de haut en bas par le flux gazeux est chauffé extérieurement au moyen d'un four à résistances électriques.

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

Le catalyseur est utilisé sous forme de pellet de diamètres compris entre 0,25 et 0,6 mm.

Pour réduire la formation de points chauds le long du lit catalytique, on dilue le catalyseur (rapport 1:1 vol.:vol.) avec un composé inerte, le carbure de silicium, qui possède par ailleurs un très bon coefficient d'échange de chaleur.

Le réacteur est entièrement rempli de ce carbure de silicium dans différentes granulométries (afin de limiter les migrations des strates les unes dans les autres) limitant ainsi les réactions en phase homogène et les pertes de charge.

A la sortie du réacteur, les gaz viennent buller dans un flacon laveur contenant de l'eau distillée refroidie à l'aide d'éthylène glycol. L'abaissement de la température permet d'améliorer l'absorption des gaz condensables. Les gaz incondensables sont directement envoyés vers le chromatographe.

La zone d'analyse

Les prélèvements gazeux sont effectués en ligne à la sortie du réacteur comme précisé précédemment. Une analyse sur un chromatographe équipé d'un TCD permet de quantifier le CO, CO₂, O₂, Kr, isobutane, isobutène et autres alcanes/alcènes plus légers. Cette analyse se fait au moyen de deux colonnes travaillant en isotherme et reliées en parallèle sur un même détecteur catharométrique.

La colonne chromatographique reliée au détecteur à ionisation de flamme (FID) permet, quant à elle, la quantification des composés carbonés oxygénés issus de la réaction. Le prélèvement de ces composés condensables est effectué hors ligne par bullage et concentration dans le flacon laveur contenant l'eau distillée refroidie comme précisé précédemment. Pour limiter l'erreur due à l'injection manuelle, l'analyse est effectuée en introduisant un standard externe, l'acide valérique.

Expression des résultats

Temps de contact

Le temps de contact est défini comme le rapport entre le volume de catalyseur (non dilué) et le débit total volumique de la charge. Ce temps de contact s'exprime en seconde et sa valeur est toujours définie en conditions normales de température et de pression (CNTP).

$$\tau(\text{s}) = \frac{\text{Volume du catalyseur (L)}}{\text{Débit d'alimentation (NL/h)}} \times 3600$$

Conversion

L'isobutène comme l'isobutane sont mesurés aussi bien à l'entrée qu'à la sortie du réacteur à l'aide du chromatographe TCD.

La conversion de l'hydrocarbure, isobutane ou isobutène, (en %) est alors définie par :

$$\text{Conversion} = \frac{\text{nombre de moles d'hydrocarbure transformées}}{\text{nombre de moles d'hydrocarbure initiales}} \times 100 = \frac{N_{\text{IC}_4}^0 - N_{\text{IC}_4}^F}{N_{\text{IC}_4}^0} \times 100$$

$N_{\text{IC}_4}^0$ représente le nombre de moles d'hydrocarbure entrant

$N_{\text{IC}_4}^F$ est le nombre de moles d'hydrocarbure n'ayant pas réagi

Quand la conversion est très basse et tend vers zéro, l'incertitude sur la mesure est extrêmement élevée ; dans ce cas, il est préférable d'utiliser la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{Conversion} &= \sum_j \text{Rendement des produits (j)} \\ &= \sum_j \frac{\nu_{\text{IC}_4} \cdot N_j}{\nu_j \cdot N_{\text{IC}_4}^0} \times 100 \end{aligned}$$

N_j représente le nombre de moles du produit (j) obtenu

N_{IC_4} est le nombre de moles d'hydrocarbure entrant

ν_{IC_4} représente le coefficient stœchiométrique de l'hydrocarbure dans la réaction portant à la formation du produit (j)

ν_j est le coefficient stœchiométrique du produit (j) dans cette même réaction

Rendement

Le rendement est la fraction d'un produit i par rapport à la quantité d'isobutane ou d'isobutène entrant. Ce rendement s'exprime en % et se calcule de la façon suivante :

$$R(i) = \frac{N_i \times \nu_{\text{IC}_4}}{N_{\text{IC}_4}^0 \times \nu_i} \times 100$$

N_j représente le nombre de moles du produit (i) obtenu

$N_{\text{IC}_4}^0$ est le nombre de moles d'hydrocarbure entrant

ν_{IC_4} représente le coefficient stœchiométrique de l'hydrocarbure dans la réaction portant à la formation du produit (i)

ν_i est le coefficient stœchiométrique du produit (i) dans cette même réaction

Sélectivité

La sélectivité S est la fraction d'un produit i par rapport à l'ensemble des produits de réaction ou encore par rapport à la quantité d'hydrocarbure transformée. Cette sélectivité s'exprime en % et se calcule de la façon suivante :

$$S(i) = \frac{v_{iC_4} \times N_i}{(N_{iC_4}^0 - N_{iC_4}^F) \times v_i} \times 100 = \frac{R(i)}{\text{Conversion}} \times 100$$

où N_i est le nombre de moles de produit i

N_{iC_4} est le nombre d'atomes de carbone contenus dans le produit i

$N_{iC_4}^0$ représente le nombre de moles d'hydrocarbure entrant

$N_{iC_4}^F$ est le nombre de moles d'hydrocarbure n'ayant pas réagi

v_{iC_4} représente le coefficient stœchiométrique de l'hydrocarbure dans la réaction portant à la formation du produit (i)

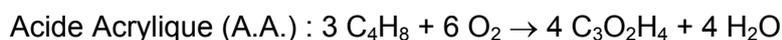
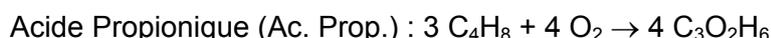
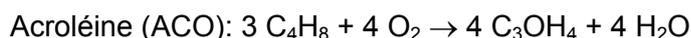
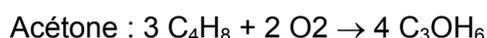
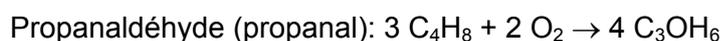
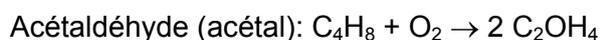
v_i est le coefficient stœchiométrique du produit (i) dans cette même réaction

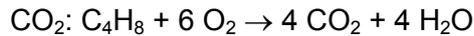
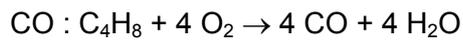
Bilan

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.

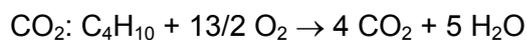
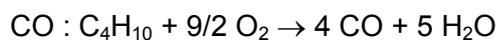
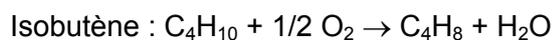
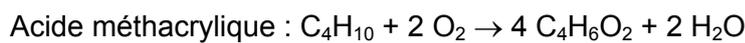
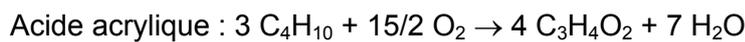
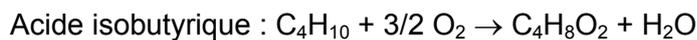
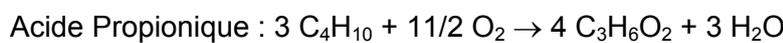
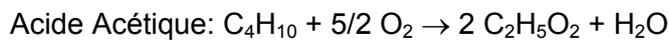
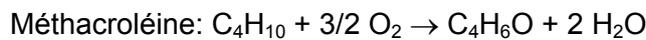
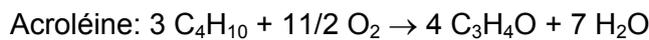
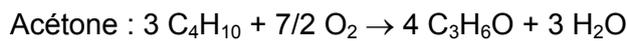
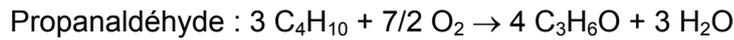
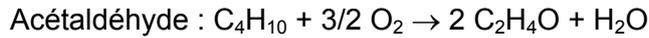
Afin de contrôler cependant la validité des mesures, nous calculons un bilan sur le réactif limitant en nous basant sur les équations stœchiométriques.

Dans le cas de l'oxydation de l'isobutène, le bilan se base sur les équations stœchiométriques suivantes :





Dans le cas de l'oxydation de l'isobutane, le bilan se base sur les équations stœchiométriques suivantes :



Typiquement, dans le cas de l'étude de la réactivité des catalyseurs sur l'isobutène, l'isobutène est le réactif limitant. Le bilan se fait alors sur le carbone selon la formule suivante :

$$\begin{aligned} \text{Bilan C \%} &= \frac{\text{Rendement}}{\text{Conversion}} = \frac{\sum_j \left(\frac{v_{iC_4}}{v_j} \cdot \frac{N_j}{N_{iC_4}^0} \right)}{\frac{N_{iC_4}^0 - N_{iC_4}^F}{N_{iC_4}^0}} \\ &= \frac{1/2 (N_{\text{acétal.}} + N_{\text{Ac.A}}) + 3/4 (N_{\text{propanal}} + N_{\text{ACO}} + N_{\text{Ac.Prop.}} + N_{\text{A.A.}}) + 3/4 N_{\text{acétone}}}{N_{iC_4}^0 \times \text{Conversion}_{iC_4}} \\ &\quad + \frac{(N_{\text{MACO}} + N_{\text{Ac.iso.}} + N_{\text{AMA}} + N_{\text{iBEN}}) + 1/4 (N_{\text{CO}} + N_{\text{CO}_2})}{N_{iC_4}^0 \times \text{Conversion}_{iC_4}} \end{aligned}$$

A $100 \pm 5\%$, on considère que le bilan carbone est normal.

En revanche, dans le cas de l'étude de la réactivité des catalyseurs sur l'isobutane, le bilan se fait sur l'oxygène selon la formule suivante :

$$\begin{aligned}
 \text{Bilan O \%} &= \frac{\text{Rendement}}{\text{Conversion}} = \frac{\sum_j \left(\frac{\nu_{\text{O}_2}}{\nu_j} \cdot \frac{N_j}{N_{\text{O}_2}^0} \right)}{\frac{N_{\text{O}_2}^0 - N_{\text{O}_2}^F}{N_{\text{O}_2}^0}} \\
 &= \frac{\frac{11}{8}(N_{\text{Ac.Prop.}} + N_{\text{ACO}}) + \frac{7}{8}(N_{\text{propanal}} + N_{\text{Acétone}}) + \frac{15}{8}N_{\text{A.A.}} + \frac{9}{8}N_{\text{CO}} + \frac{13}{8}N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{IC}_4}^0 \times \text{Conversion}_{\text{IC}_4}} \\
 &\quad + \frac{\frac{3}{4}N_{\text{acétal.}} + \frac{5}{4}N_{\text{Ac.A}} + \frac{3}{2}(N_{\text{MACO}} + N_{\text{Ac.iso}}) + \frac{1}{2}(N_{\text{AMA}} + N_{\text{IBEN}})}{N_{\text{IC}_4}^0 \times \text{Conversion}_{\text{IC}_4}}
 \end{aligned}$$

Lorsque les conversions sont très basses, l'erreur sur l'estimation de la quantité des produits et de la conversion est très importante et le bilan peut alors prendre des valeurs absurdes. Dans ce cas, nous ne reportons pas la valeur du bilan d'autant que si les conversions sont trop faibles, le catalyseur ne présente que peu d'intérêt.

Détermination des conditions expérimentales

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 conditions opératoires peuvent être délimitées en référence au diagramme d'inflammabilité du mélange hydrocarbure/ oxygène/ inerte. Ce diagramme a le désavantage de ne pas prendre en compte les propriétés d'inflammabilité du produit. Ceci souvent surestime la largeur de la région opérative dangereuse, puisque le CO₂ (l'un des produits majeurs de l'oxydation sélective des hydrocarbures peut être considéré comme étant inerte).

Dans le cas de l'oxydation de l'isobutane, l'alimentation peut être pauvre en isobutane et il faut alors viser une conversion élevée. Elle peut également être riche en isobutane ; comme nous pouvons alors voir sur le diagramme de la figure 2, la liberté quant aux conditions opératoires est plus importante dans ce domaine. En général les conditions opératoires revendiquées pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique sont de travailler en excès d'hydrocarbure, ceci pour les raisons suivantes :

- les faibles résultats obtenus en travaillant en défaut d'hydrocarbure, les catalyseurs étudiés jusqu'alors ne se trouvent pas dans les conditions optimales en milieu oxydant (excès d'oxygène par rapport à l'isobutane)
- avec une conversion partielle de l'isobutane (si la conversion de l'oxygène est totale) d'obtenir une meilleure sélectivité pour les produits d'oxydation partielle

- la possibilité de recycler l'hydrocarbure en travaillant en excès d'isobutane (sachant que les brevets ne revendiquent jamais plus de 17% de conversion de l'alcane).

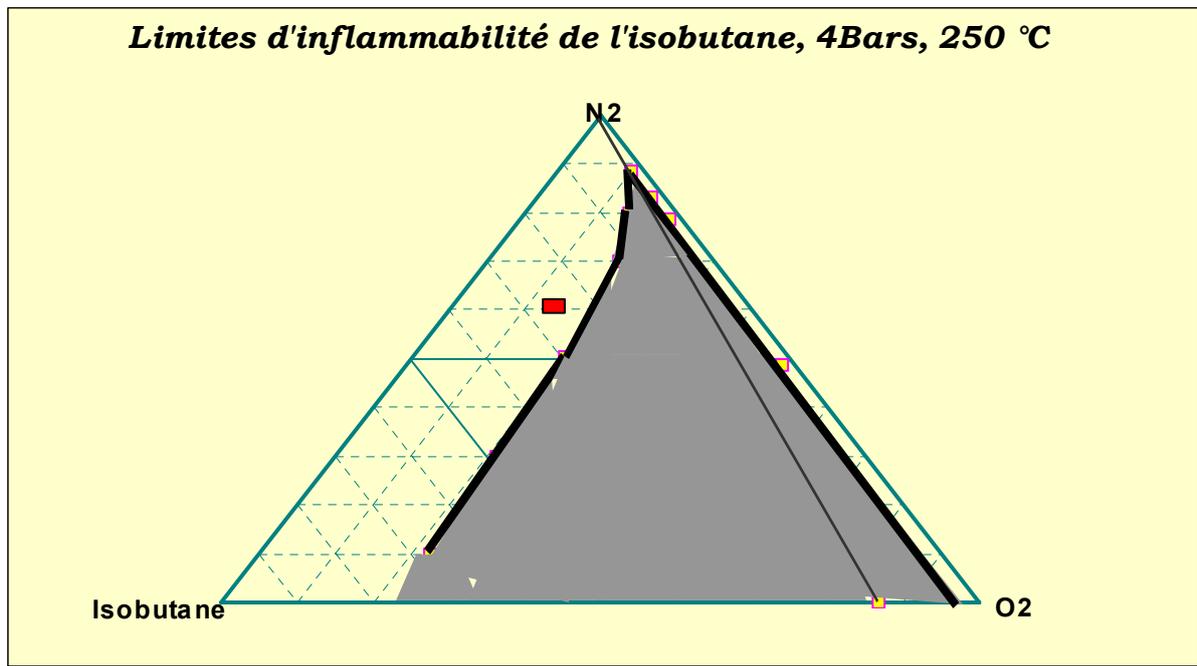


Figure 2: diagramme triangulaire du mélange isobutane/ oxygène/ inerte, présentant la campagne d'inflammabilité pour les mélanges à 250°C et 4 bars (Données de Sumitomo)- ■ : point de fonctionnement

Ainsi, dans le cas de l'isobutane, nous avons choisi de travailler à 26 mol. % isobutane, 13% oxygène, 12% eau, qsp 100% d'hélium.

Enfin, l'isobutane a été testé dans une zone de température de façon à pouvoir observer sa conversion mais suffisamment basse pour que les réactions en phase homogène ne deviennent pas prépondérantes.

Dans le cas de l'isobutène, les limites d'inflammabilité dans l'air, à 20°C sous 1 atm., sont les suivantes :

- la limite inférieure (LFL) : 1,8%
- la limite supérieure (UFL) : 9,6%

Ainsi, Les oléfines sont en général caractérisées par une zone d'inflammabilité plus large que celle des alcanes, et par conséquent la gamme des conditions opératoires est plus restreinte.

Les conditions opératoires que nous avons donc choisies pour l'oxydation de l'isobutène sont les suivantes : 3 mol.% isobutène, 18% oxygène, 8% eau, qsp 100% hélium.

En effet, 3% représente un compromis entre les 1-1,5% qui permettent de se trouver en dessous de la limite inférieure d'inflammabilité (LFL) et de plus hautes concentrations qui facilitent la récupération des produits pour des flux plus concentrés et surtout conduisent à une plus forte productivité (en l'absence de phénomène de saturation sur le catalyseur). De nombreux procédés industriels d'oxydation opèrent à l'intérieur de la zone de déflagration (au moins dans la zone de réaction), des contrôles de sécurité et les instruments permettent de travailler dans cette zone.

L'opération réalisée dans la zone de déflagration (mais en dehors de la zone de détonabilité) peut conduire à des problèmes comme la formation de flamme froide, et une contribution homogène aux phénomènes hétérogènes. Dans notre cas, travailler dans la zone d'inflammabilité pose surtout un problème au niveau de l'alimentation de l'eau car la température est alors plus élevée. En revanche, dans le réacteur, l'inerte (CSi) tout comme le catalyseur vont jouer le rôle de piègeur de radicaux, d'agents de terminaison des réactions radicalaires et rendent ainsi la contribution hétérogène majoritaire sur celle homogène. Enfin, à la sortie du lit catalytique la concentration en isobutène est fortement diminuée et les produits comme le CO_2 vont venir jouer à leur tour le rôle d'inerte.

Nous avons également conduit certains essais avec 1% d'isobutène dans l'alimentation afin de vérifier l'effet de la concentration de l'isobutène sur la réactivité.

Tests à blancs

Lors de la mise en fonctionnement du réacteur, une série de tests à blanc a été effectuée. Ce type de test permet de connaître le taux de transformation du produit initial provoqué par les parois du réacteur ou bien par une activation thermique homogène. Il se réalise dans les conditions expérimentales standard pour des températures de réaction croissantes mais sans catalyseur. Une première série a été effectuée à vide et une autre avec le réacteur rempli de carbure de silicium.

Les phénomènes hétérogènes, dus à la contribution des parois ou de l'inerte introduit dans le réacteur, jouent souvent un rôle fondamental affectant les cinétiques des oxydations des radicaux libres en phase homogène pour les hydrocarbures. En effet, la combustion thermique peut survenir à des températures inférieures à la température conventionnelle de flamme. Les parois du réacteur et l'inerte contribuent non seulement aux stades d'initiation des chaînes et de terminaison mais jouent également un rôle important pour la propagation et le branchement des chaînes. Les surfaces agissent comme des arrêteurs de flamme en

piégeant les radicaux libres (nécessaires à la propagation de la flamme) ou par trempé thermique des gaz.

Isobutane

Dans le cas du réacteur vide, nous avons pu observer que la conversion atteint 5% à 430°C, ce qui n'est pas négligeable par rapport aux conversions que nous avons réussi à atteindre. Les produits principaux sont les oxydes de carbone (CO et CO₂ avec CO₂>CO). Cependant, avec le réacteur rempli de carbure de silice, la contribution des réactions en phase homogène est fortement limitée puisque, dans les mêmes conditions, la conversion atteinte n'est plus que de 2% et le CO₂ est toujours le produit principal.

Isobutène

Dans le cas du réacteur vide, la contribution des réactions en phase homogène est très faible, en effet, la conversion de l'isobutène est de 2% à 390°C (négligeable par rapport aux conversions atteintes en présence de catalyseurs) avec comme produit majoritaire le dioxyde de carbone, CO₂. Lorsque le réacteur est complètement rempli avec le carbure de silice, dans les mêmes conditions, la conversion n'est que de 9%, le CO₂ est toujours le produit majoritaire et nous avons pu observer de petites quantité de méthacroléine.

Ainsi, dans les conditions de réactions que nous avons suivies durant les tests, nous pouvons considérer la contribution des réactions homogènes négligeable.

ANNEXE 2 : Calcination

La calcination est réalisée dans un four tubulaire sous flux d'air (100 mL/min).

La programmation utilisée est la suivante :

- i. rampe de 3°/min de la température ambiante jusqu'à 300°C
- ii. isotherme à 300°C pendant 60 min
- iii. rampe de 3°/min jusqu'à 500°C
- iv. isotherme à 500°C pendant 120 min

cette programmation est adaptée de celle décrite par *Botella et al.* ^[1]. Les précurseurs sont calcinés à températures plus élevées que celles auxquelles les tests catalytiques ont été effectués ; ceci devrait permettre de limiter les transitions de phases ou les modifications de composition chimique et conférer ainsi au système catalytique une certaine stabilité durant la réaction bien qu'il ne soit pas possible d'exclure une modification du catalyseur liée à l'environnement de réaction.

Les précurseurs sont enfin calcinés sous flux d'air de façon à limiter la réduction de Te^{VI} puisqu'en effet, le plus grand inconvénient d'utiliser des catalyseurs à base de tellure est sa volatilité en particulier dans ses degrés d'oxydation les plus bas. De plus, selon *Botto et al.* ^[2] pour l'oxydation des oléfines, le tellure dans son état d'oxydation +6 est plus sélectif alors que cette propriété disparaît lorsque Te^{VI} est réduit en Te^{IV} .

ANNEXE 3 : Récapitulatifs des spectres Infra Rouge et Raman discutés dans la thèse

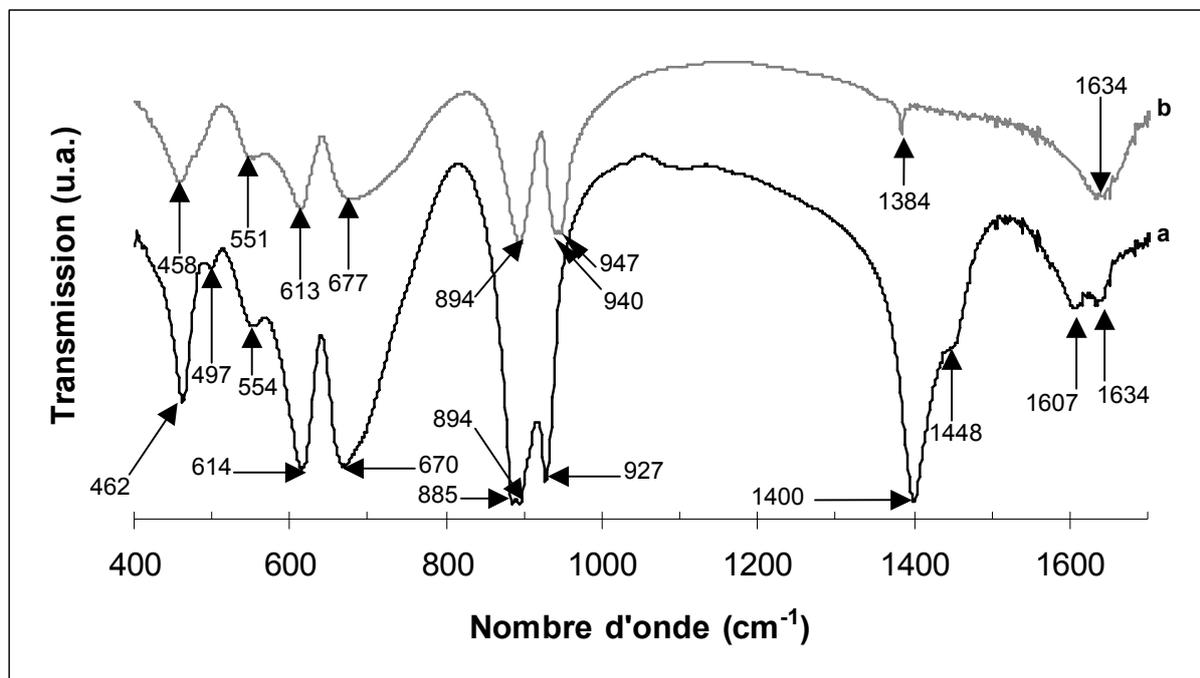


Figure 3: Spectres Infra rouge des composés d'Anderson à base de Te^{6+} : (a) $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et (b) $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$

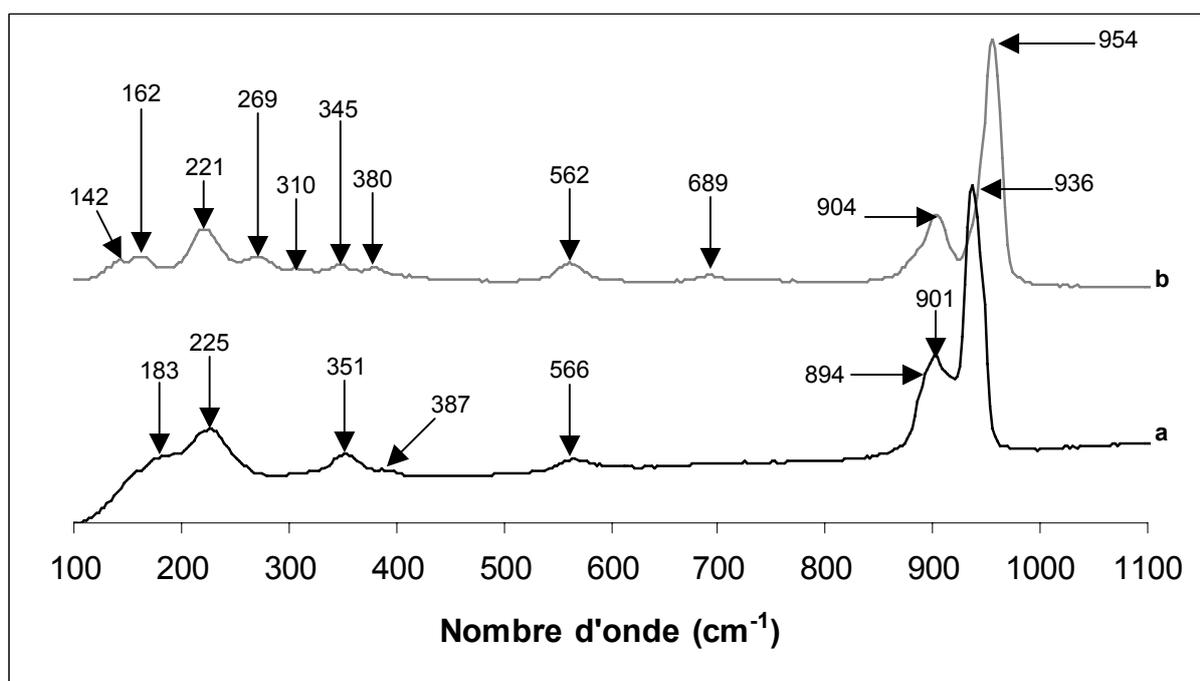


Figure 4: Spectres Raman des composés à base de Te^{6+} : (a) $\text{TeMo}_6(\text{am})$ et (b) $\text{TeMo}_6(\text{Ni})$

[TeMo₆(am)]_{calc}	[TeMo₆(Ni)]_{calc}
991 m (<i>MoO₃</i>)	992 m (<i>MoO₃</i>)
	959 s (<i>b-NiMoO₄</i>)
	911 m (<i>b-NiMoO₄</i>)
	866 s
	862 sh
812 vs (<i>MoO₃</i>)	814 vs (<i>MoO₃</i>)
	703 m (<i>b-NiMoO₄</i>)
	693 sh
661 m (<i>MoO₃</i>)	662 m (<i>MoO₃</i>)
	493 vw
465 vw (<i>MoO₃</i>)	467 vw (<i>MoO₃</i>)
	405 vw
371 vw (<i>MoO₃</i>)	371 vw (<i>MoO₃</i>)
333 vw (<i>MoO₃</i>)	335 vw (<i>MoO₃</i>)
327 sh	
281 m (<i>MoO₃</i>)	285 m (<i>MoO₃</i>)
238 vw (<i>MoO₃</i>)	240 vw (<i>MoO₃</i>)
213 vw (<i>MoO₃</i>)	214 vw (<i>MoO₃</i>)
193 vw (<i>MoO₃</i>)	193 vw (<i>MoO₃</i>)
	172 vw
151 vw (<i>MoO₃</i>)	153 vw (<i>MoO₃</i>)
123 vw (<i>MoO₃</i>)	125 vw (<i>MoO₃</i>)

Table 1 : Récapitulatif des raies Raman observées pour [TeMo₆(am)]_{calc} et [TeMo₆(Ni)]_{calc} (vs : très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

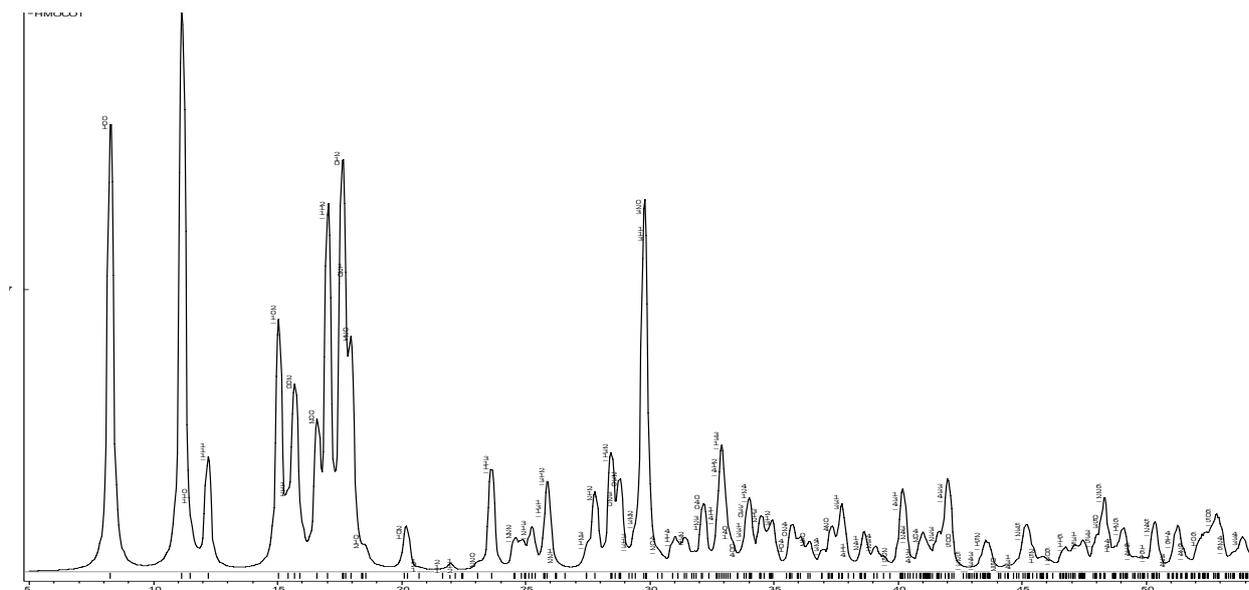


Figure 5 : Diffractogramme de la phase d'Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$ recalculé à partir des données de Nolan *et al.*

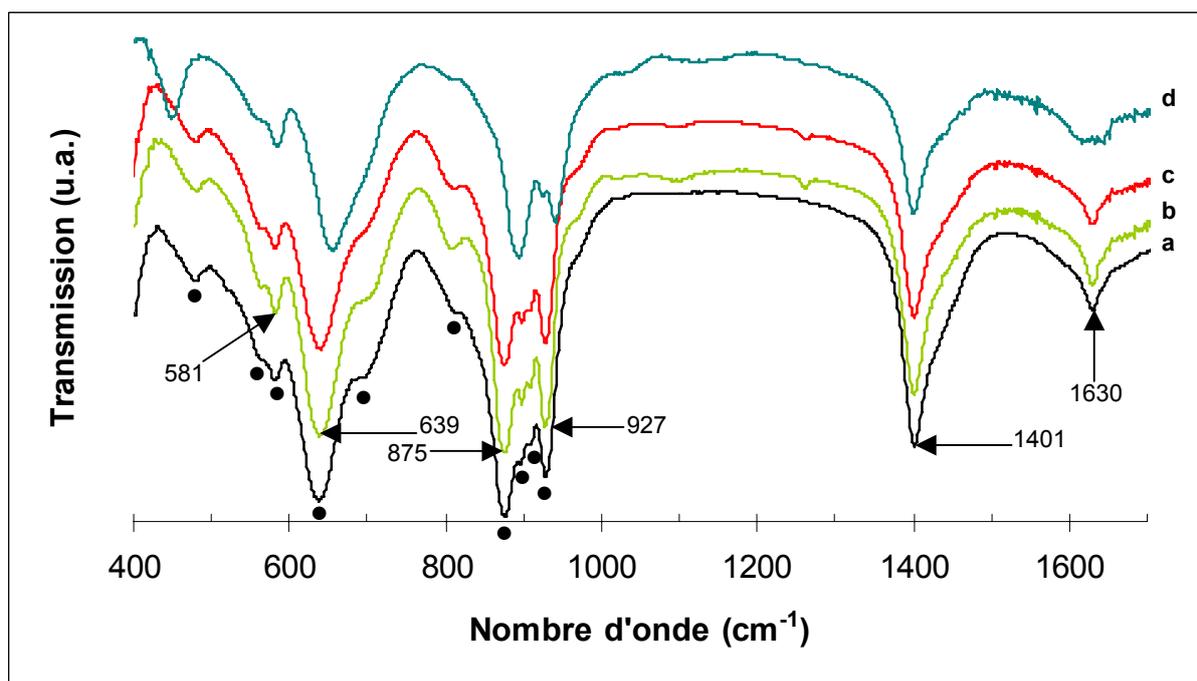


Figure 6 : Spectres Infra rouge des échantillons à base de Co^{2+} et de Co^{3+} : (a) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{Cl}$; (b) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$; (c) : $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$; (d) $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$ (● : bandes indiquées par Nolan *et al.* ^[3])

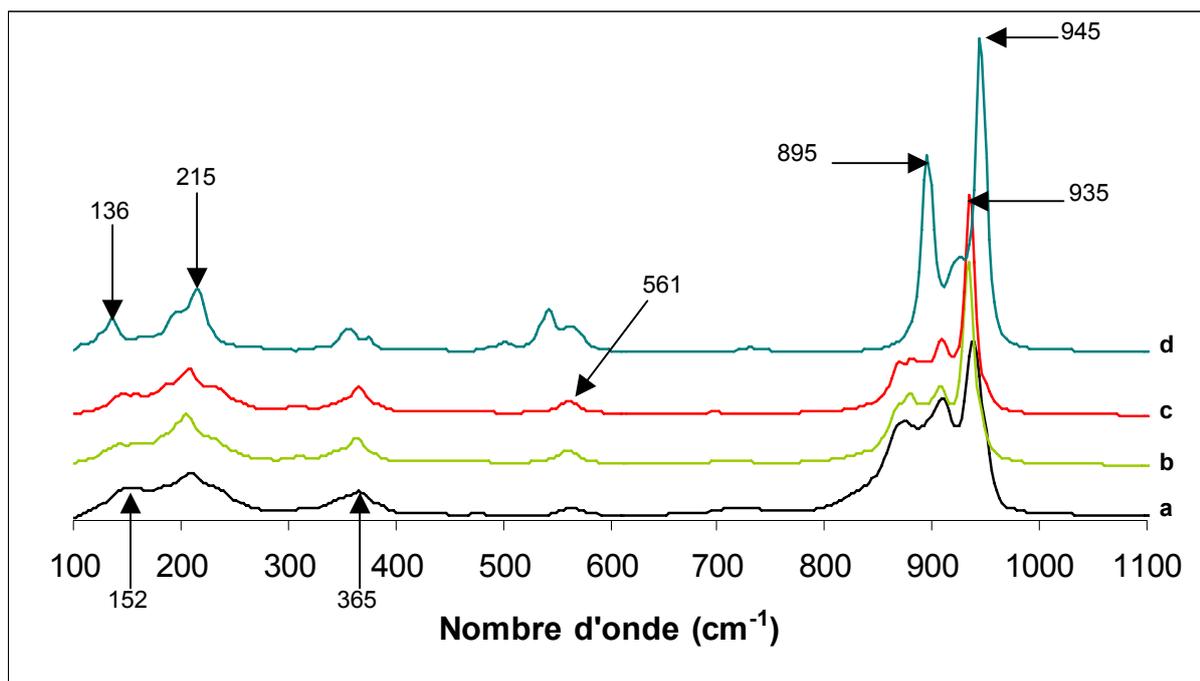


Figure 7: Spectres Raman des échantillons à base de Co^{2+} et de Co^{3+} : (a) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{Cl}$; (b) $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{NO}_3$; (c) : $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}/\text{SO}_4$; (d) $\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6(\text{am})$

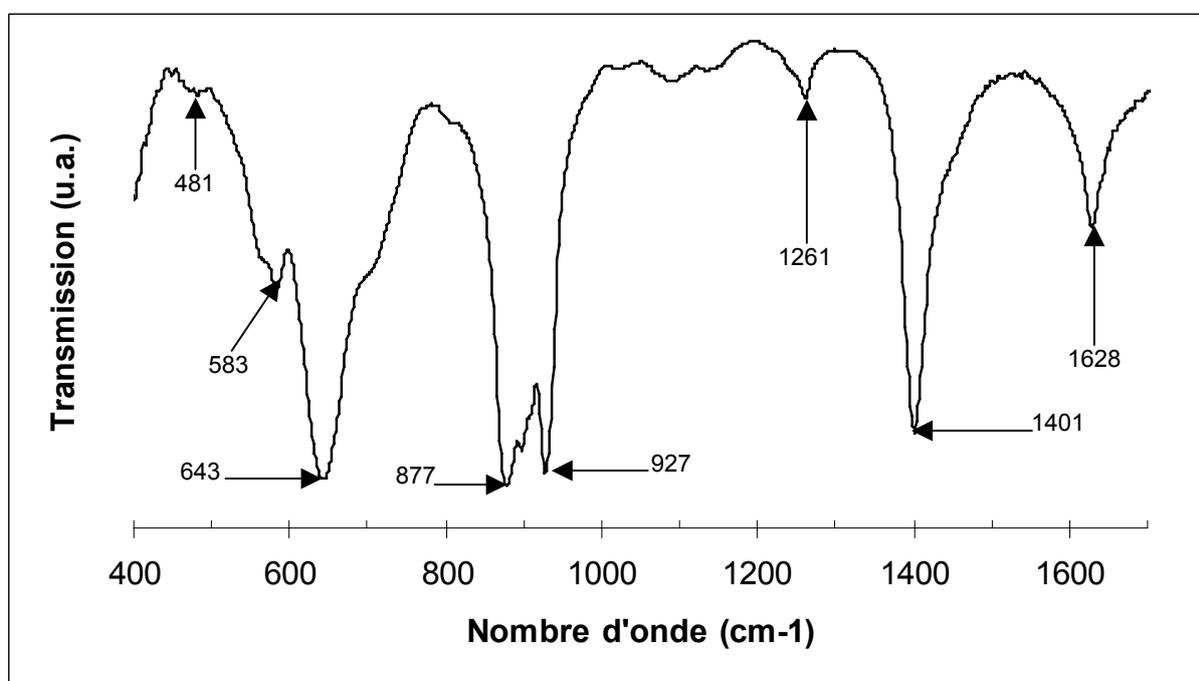


Figure 8: Spectre Infra rouge de $\text{CuMo}(\text{am})$

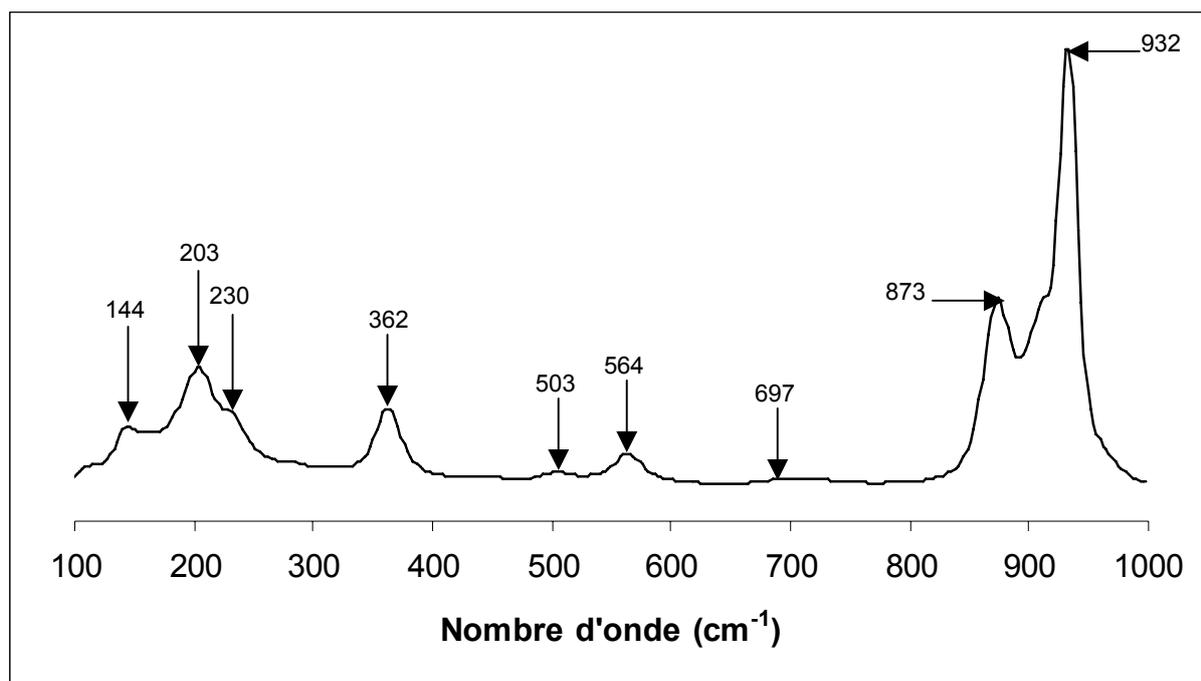


Figure 9: Spectre Raman de CuMo(am)

TeVMo ₅ (am)		TeVMo ₅ recrist		TeMo ₆ (am)	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
1631 m		1634 m		1634 m	
1605 m		1602 m		1607 m	
1448 sh		1448 sh		1448 sh	
1401 vs		1401 vs		1400 vs	
1261 vw					
1089 vw		1111 vw			
1026 vw					
928 vs	932 vs	928 vs	935 vs	927 vs	936 vs
916 sh	904 m	916 sh	905 sh		901 m
894vs	894 sh	895 vs	896 m	894 vs	894 sh
885 sh		885 sh		885 vs	
688 sh		688 sh		688 sh	
671 s		670 s		670 s	
618 s		618 s		614 s	
557 m	561 vw	554 m	561 vw	554 m	566 vw
497 vw		497 vw		497 vw	
464 m		463 m		462m	
	381 sh		384 sh		387 sh
	346 w		349 w		351 w
	218		222 m		225 m
	180 sh		185 sh		183 sh
	145 sh		141 sh m		

Table 2: Tableau récapitulatif des raies observées en spectroscopie Raman et Infrarouge pour TeVMo₅(am), TeVMo₅(am)_{recrist} et TeMo₆(am) (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

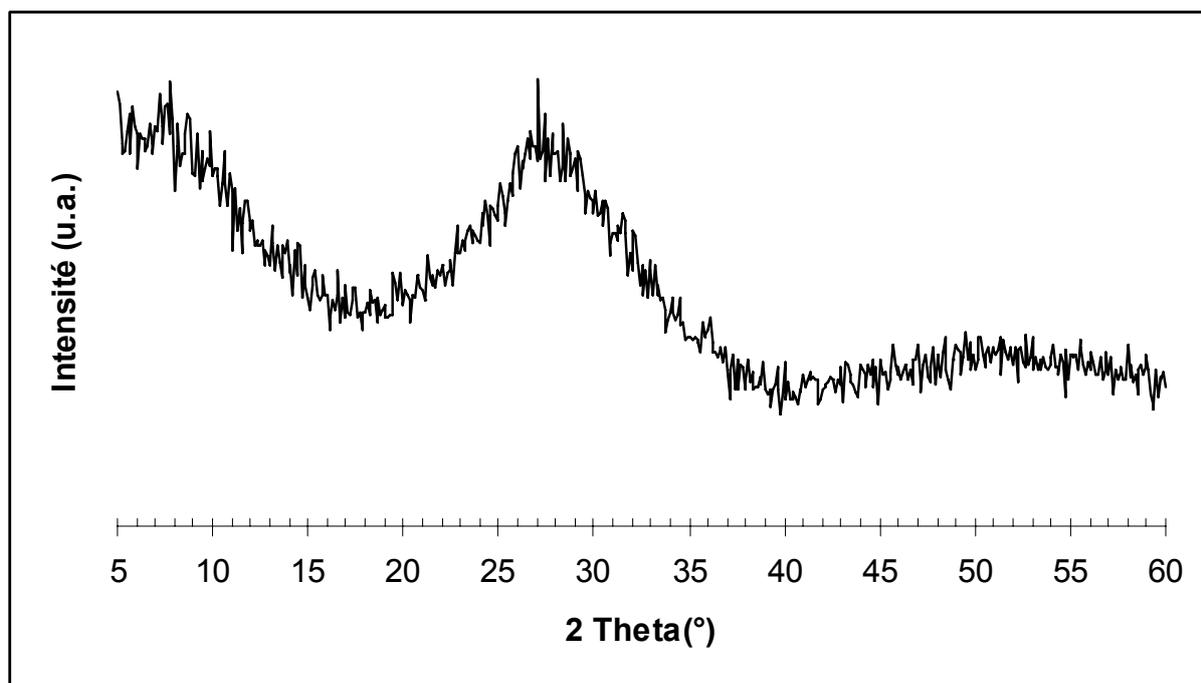


Figure 10: Diffractogramme aux rayons X de $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$

$(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$	$(\text{TeMo}_6)_{\text{Res}}$	$\text{TeMo}_6(\text{am})$
IR	IR	IR
1615 m	1622 m	1634 m
		1607 m
		1448 sh
	1400 vs	1400 vs
1083 vw	1094 vw	
983 w		
949 sh	947 s	927 vs
910 w	906 vs	894 vs
873 vw		885 vs (sh)
797 w	791 s	
	751 s	
		688 sh
	668 s	670 s
624 vw		614 s
565 w	565 sh	554 m
	505 vw	497 w
		462 m

Table 3: Récapitulatif des bandes infrarouge obtenues pour les deux échantillons, $(\text{TeMo}_6/\text{VO})_{\text{Res}}$ et $(\text{TeMo}_6(\text{am}))_{\text{Res}}$ et le composé de référence, $\text{TeMo}_6(\text{am})$ (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

PMo ₁₂ /VO		(TeMo ₆ /VO) _K		TeMo ₆ (am)	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
1689 vw 1626 vw		1619 w 1405m		1634 m 1607 m 1448 sh 1400 vs	
1367 vw 1261 vw 1238 vw 1065 vs		1063 vs			
961 vs 871 s 785 vs 595 vw 507 vw	993 s 977 s 905 w 885 sh 656 607 m 506 vw 471 vw 374 vw 252 m	963 vs 864 s 786 vs 594 vw 562 vw	983 971 876 m 607 w 500 vw 382 vw 240 m 181sh	927 vs 894 vs 885 vs 688 sh 670 s 614 s 554 m 497 w 462 m	936 vs 901 m 894 sh 566 vw 387 sh 351 w 225 m 183 sh

Table 4: Récapitulatif des bandes des spectres Infra Rouge et Raman des échantillons PMo₁₂/VO et (TeMo₆/VO)_K. Comparaison avec le spectre de la phase d'Anderson TeMo₆(am). (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

V/Te/Mo/O (Te/V 1/2)		TeMo ₆ (am)		Attribution
IR	Raman ¹	IR	Raman	
1637 m 1612 m		1634 m 1607 m		δ O-H
1448 sh 1401 vs		1448 sh 1400 vs		δ N-H
928 vs 892 vs 886 vs	934 vs 908 sh 900 m	927 vs 894 vs 885 vs	936 vs 901 m 894 sh	v Mo-O _t
	<i>644 (NH₄VO₃) vw</i>			
672 s 616 s 547 m 496 w 462 m	560 vw <i>493 (NH₄VO₃) vw</i>	688 sh 670 s 614 s 554 m 497 w 462 m	566 vw	Vibration Mo-O-X
	385 vw 348 w <i>311(NH₄VO₃)vw</i> 224 sh 218 m 185 sh		387 sh 351 w 225 m 183 sh	Déformation Du squelette Vibration de la maille

Table 5: Attribution des spectres de vibrations du sel d'ammonium de l'Anderson au tellure (TeMo₆(am)) et du composé obtenu par co-précipitation de V/ Te/Mo/O (Te/V 1/2) (vs : très fort ; s : fort ; m : moyen ; w : faible ; vw : très faible ; sh : épaulement)

¹ Nous avons également pu constaté sur l'un des spectres Raman que nous avons réalisé mais que nous n'avons pas représenté ici, deux pics supplémentaires à 998 et 797 cm⁻¹ mais que nous ne sommes pas parvenus à identifier.

$[V/Te/Mo/O (Te/V \ 1/2)]_{calc}$
993 m
817 vs
665 m
470 vw
376 vw
334 vw
286 m
241 vw
215 vw
196 vw
155 vw

Table 6: Récapitulatif des bandes Raman observées pour $[V/Te/Mo/O (Te/V \ 1/2)]_{calc}$ (vs : très fort ; s : fort ; m : moyen ; w : faible ; vw :très faible ; sh : épaulement)

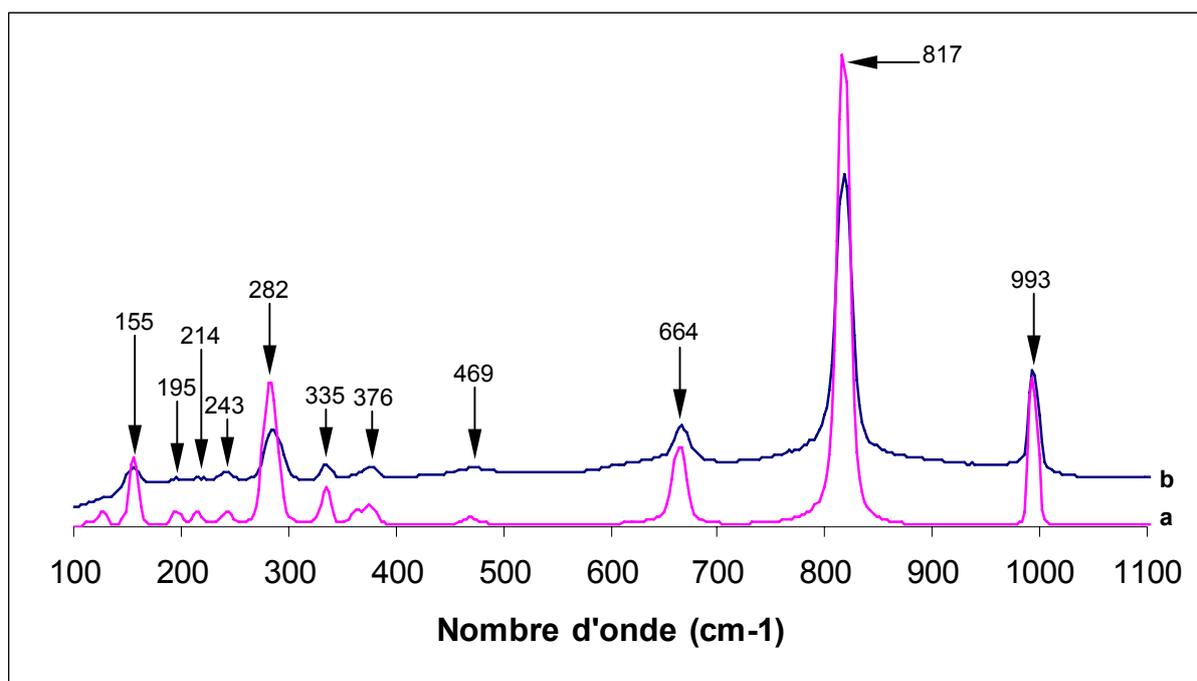


Figure 11: Spectres Raman de l'oxyde de molybdène pur, MoO₃ (a) et de la phase obtenue par co-précipitation $[V/Te/Mo/O (Te/V \ 1/ 2)]_{calc}$ (b)

V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) - Silice		TeMo ₆ (am)		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	
1634 w		1634 m 1607 m		δ O-H
1401 m		1448 m(sh) 1400 vs		δ N-H
1250-1000 vs 969 s				Silice
929 s 907 sh <i>Silice</i> 898 sh	933 vs 903 sh 895 m	927 vs 894 vs (sh) 885 vs	936 vs 901 m 894 sh	v Mo-O _t
804 m				
678 w 619 w 553 sh 467 vs	560 vw	688 s(sh) 670 s 614 s 554 m 497 w 462 m	566 vw	Vibration Mo-O-X
	384 sh 348 w 216 m 180 sh		387 sh 351 w 225 m 183 sh	Déformation Mo-O _t Mo-O _c , Mo-O _b Vibration de la maille

Table 7: Attribution des spectres de vibration des sels d'ammonium de l'Anderson de tellure, TeMo₆(am) et de TeMo₆(am)/Vanadium supportés sur la silice (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Silice] _{calc}
992 m
817 vs
665 m
469 vw
375 vw
333 vw
286 m
241 vw
217 vw
195 vw
156 vw
125 vw

Table 8 : Récapitulatif des bandes Raman observées pour la phase [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Silice]_{calc} (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

TeMo ₆ (am) + V / Stéatite		TeMo ₆ (am)		Attribution
IR	Raman	IR	Raman	
1636 w 1617 w		1634 m 1607 m		δ O-H
1448 w(sh) 1401 s		1448 m(sh) 1400 vs		δ N-H
1077 impuretés s 1020 impuretés m				
928 s 899 V + Anderson s	987 m 945 Stéatite + Anderson s(sh) 939 s 908 w 904 sh 897 V + Anderson sh	927 vs 894 vs (sh) 885 vs	936 vs 901 m 894 sh	v Mo-O _t
	826 w			
670 w 611 w 546 m 462 s	755 vw 674 Stéatite vw 589 Stéatite vw 564 sh	688 s(sh) 670 s 614 s 554 m 497 w 462 m	566 vw	Vibration Mo-O-X
	461 Stéatite vw			
	351 sh 320 Stéatite + V w 246 Stéatite w 225 sh 191 Stéatite + Anderson w		387 sh 351 w 225 m 183 sh	Déformation Mo-O _{2t} , Mo-O _c , Mo-O _b Vibration de la maille

Table 9 : Attribution des spectres de vibrations de la phase d'Anderson pure, TeMo₆(am) et de cette phase supportée avec le vanadium sur la stéatite (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

[V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%)-Stéatite]_{calc}
1006 sh
995 m
819 vs
670 m
475 vw
376 vw
350 vw
337 vw
290 m
242 vw
214 vw
195 vw
158 vw

Table 10: Récapitulatif des bandes du spectres Raman de [V/Te/Mo/O (Te/V 1/1) (20%) – Stéatite]_{calc} (vs :très fort ; s :fort ; m :moyen ; w :faible ; vw :très faible ; sh :épaulement)

ANNEXE 4 : Techniques d'étude

Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les bandes d'absorption situées dans le moyen Infra-Rouge proviennent de l'interaction de la composante électrique des radiations électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques.

Les spectres d'absorption dans l'Infra-Rouge sont enregistrés dans l'air en utilisant un spectrophotomètre à transformée de Fourier *Perkin Elmer 1750*. Les pastilles d'échantillonnage sont préparées avec du bromure de potassium. Le rapport échantillon / KBr est égal à 1/200 en masse. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} .

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman tout comme la spectroscopie IR permet l'accès aux niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule. Cette spectroscopie est complémentaire de la spectroscopie Infra Rouge, mais elle apparaît aussi comme la seule spectroscopie capable de détecter les vibrations de l'absorbat dans les domaines où l'absorbant n'est pas transparent au rayonnement Infra Rouge. Cette technique n'est cependant pas encore très répandue à cause de certaines limites ; en effet, le phénomène de fluorescence de l'échantillon peut venir masquer le spectre Raman, enfin, l'échauffement local dû au laser peut détruire partiellement ou totalement les échantillons en particulier s'ils sont sombres. Les spectres Raman sont enregistrés entre 100 et 1100 cm^{-1} . L'instrument est un microscope Raman confocal *Renishaw 1000* muni d'un microscope *LEICA DMLM* avec un objectif x50 surmonté d'une caméra. La source excitatrice est un laser vert (Ar^+ $\lambda = 514 \text{ nm}$) de puissance 25 mW.

Surface spécifique

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

Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'identifier les différentes phases présentes dans les échantillons analysés. La comparaison des pics de diffraction obtenus avec la littérature donne des informations sur la nature de la phase cristalline contenue dans l'échantillon.

Le diffractomètre utilisé est un *Philips PW 1050/81* contrôlé par une unité *PW 1710* utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ nm}$) (40kV, 40mA).

L'analyse est réalisée pour un angle initial $2\theta = 5^\circ$ et final 60° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'accumulation par pas de 0,50 s.

Réduction et Oxydation en température programmée (TPR et TPO)

Les propriétés de réductibilité et d'oxydabilité des échantillons sont analysées avec l'instrument *Thermo Quest CE instruments TPDR0 1100*.

Avant de réaliser l'analyse proprement dite, les échantillons subissent un pré-traitement afin de désorber les molécules physi-adsorbées. Cette étape consiste à chauffer l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 150°C avec une rampe de $20^\circ/\text{min}$ sous un flux d'azote ($20 \text{ mL}/\text{min}$) ; l'échantillon est ensuite refroidi à 100°C , température à laquelle commence la phase d'analyse.

Sous un flux de $20 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 (dilué à 5% dans l'hélium) pour l'analyse TPR, ou de O_2 (dilué à 5% dans l'argon) pour l'analyse TPO, l'échantillon est chauffé avec une rampe de $10^\circ/\text{min}$ jusqu'à 650°C ; cette température est maintenue pour 30 min.

L'instrument est lié à un détecteur à thermoconductibilité (TCD) qui relève l'hydrogène et l'oxygène sortant ; la différence entre l'hydrogène/oxygène entrant et celui détecté à la sortie permet de mesurer la quantité consommée (cette différence est mesurée en mV et est reportée ensuite à la masse de catalyseur soit un signal en $\text{mV}/\text{g}_{\text{cat}}$).

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 on mesure les aires correspondantes des pics obtenus.

La pièce maîtresse d'un chromatographe est la colonne. Celle-ci renferme 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 ^[5].

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 ^[6]. L'hélium ayant une conductibilité thermique largement supérieure à celle d'autres gaz (sauf H₂ et quelques autres), il est utilisé préférentiellement comme gaz vecteur afin d'obtenir la plus grande sensibilité.

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) arrivé extérieurement 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.

Dosage ICP (Inductively Coupled Plasma)

Le catalyseur est mis en solution. On effectue ensuite dans un creuset de platine la fusion au carbonate double de sodium-potassium (CaCO₃/K₂CO₃) et à l'acide borique dans un four à moufle à 920°C pendant une heure (montée en 1 heure à 920°C). Le composé obtenu est repris dans une solution d'acide chlorhydrique diluée, dans un bécher en PET. On ajoute ensuite de l'acide HF puis de l'acide borique (pour complexer l'excès de HF). La solution obtenue est mise dans une fiole jaugée en PET et on analyse finalement par ICP-optique (émission atomique) les différents éléments après passage d'un blanc.

Bibliographie

- [1]. P. Botella, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, J. Molec. Catal., A: Chemical, 184, (2002), pp 335-347
- [2] I.L. Botto, C.I. Cabello and H.J. Thomas, Mat. Chem. and Phys., **47**, pp 37-45 (1997)
- [3]. A.L. Nolan, R.C. Burns and G.A. Lawrance, J. Chem. Soc., pp2629-2636 (1996)
- [4]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, (1938), 309
- [5]. J.-F. Gardais, « Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse », Paris : Masson, 1982
- [6]. J. Lebbe, « Chromatographie en phase gaz », Techniques de l'ingénieur, P370

Glossaire

AMA : Acide Méthacrylique

Conv. : Conversion

COx : Oxydes de carbone (CO + CO₂)

HPA : Hétéropolyanion

HPC : Hétéropolycomposé

iBAN : Isobutane

iBEN : Isobutène

MACO : Méthacroléine

Rdt : Rendement