

THESE N ° 3972

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCE DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

Par

Anna DI CAPUA AIGOIN

Ingénieur ENSIACET

**OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE EN
METHACROLEINE ET ACIDE METHACRYLIQUE SUR DES
HETEROPOLYANIONS DE TYPE KEGGIN. ETUDE DU
SCHEMA REACTIONNEL**

Thèse dirigée par M. Michel FOURNIER

Soutenue le 16/05/07

JURY

Rapporteurs :

M. Emmanuel CADOT, professeur, Université de Saint-Quentin en Yvelines

M. Gérald DJEGA-MARIADASSOU, professeur, Université Pierre et Marie Curie

Examineurs :

M. Didier BARBRY, professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille

M. Michel FOURNIER, professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille

M. Lionel MONTAGNE, professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille, président

M. Gérard HECQUET, conseiller scientifique ATOFINA

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le cadre d'une bourse CIFRE cofinancée par la société ARKEMA.

Je remercie tout d'abord Monsieur Edmond PAYEN, directeur du laboratoire, de m'avoir accueillie dans son unité pendant ces trois années de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Michel FOURNIER pour ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité, son soutien et son intégrité.

Un grand merci aussi à Monsieur Jean-Luc DUBOIS pour avoir suivi ce travail et pour ses critiques constructives.

Je suis également très honorée de la présence dans le jury de Monsieur Lionel MONTAGNE, de Monsieur Didier BARBRY et Monsieur Gérard HECQUET.

Je remercie vivement Monsieur Gérald DJEGA-MARIADASSOU et Monsieur Emmanuel CADOT d'avoir accepté d'être les rapporteurs et d'examiner avec attention ce mémoire.

Je suis également reconnaissante à tout le personnel scientifique et technique qui m'a aidée et a contribué à rendre possible ce travail :

- Monsieur Léon GENGBRE et Mademoiselle Martine FRERE pour leurs compétences en SPX,
- Mademoiselle Adeline PAGE pour sa gentillesse et son savoir-faire en GC-MS.
- Monsieur Hervé VEZIN pour ses compétences en RPE et sa gentillesse,
- Messieurs Bertrand REVEL, Pierre WATKINS et Marc BRIAT pour leur savoir-faire en RMN,
- Monsieur Ahmed ADDAD pour ses compétences en microscopie électronique et sa curiosité d'esprit,
- Monsieur Olivier MENTRE pour sa disponibilité et ses connaissances en diffraction des rayons X,
- Madame Laurence BURYLO pour la réalisation des clichés de diffraction des rayons X,
- Monsieur Gérard CAMBIEN pour la réalisation des analyses texturales approfondies,

- Monsieur Jean-François BARTHE et le Laboratoire de Chimie analytique et Marine pour la mise à disposition des appareils d'analyse élémentaire et ses conseils,
- Monsieur Daniel CLAEYS pour l'entretien et la réparation du test catalytique,
- Monsieur Daniel CLEMENT pour son savoir-faire dans l'usinage de pièces mécaniques, indispensable pour l'amélioration du test catalytique.

Je remercie aussi toutes les personnes du laboratoire qui m'accordent un intérêt sincère pour leur bonne humeur.

Enfin, j'exprime mes plus vifs remerciements à Guillaume pour son soutien dans les moments difficiles et son abnégation.

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
INTRODUCTION	17
I. PROCEDES DE FABRICATION DU METHACRYLATE DE METHYLE	17
<i>I.1. Procédé ACH</i>	17
<i>I.2. Voies en C₂</i>	18
I.2.a. Procédé BASF	18
I.2.b. Autres voies.....	19
<i>I.3. Voies en C₃</i>	20
I.3.a. Nouveau procédé ACH.....	20
I.3.b. Procédé à partir de l'acide isobutyrique	20
I.3.c. Procédé à partir du propyne.....	21
<i>I.4. Voies en C₄</i>	21
I.4.a. Oxydation directe de produits en C ₄	22
I.4.b. Procédé à partir de méthacrylonitrile	22
I.4.c. Estérification oxydante directe	23
I.4.d. Procédé Halcon	23
I.4.e. Oxydation directe de l'isobutane.....	23
<i>I.5. Conclusion</i>	25
II. OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE	26
<i>II.1. Aspects généraux de la réaction</i>	26
<i>II.2. Formulation des catalyseurs et influence de la nature de l'alimentation sur les performances catalytiques</i>	27
II.2.a. Influence du vanadium.....	27
II.2.b. Influence des métaux	28
II.2.c. Autres catalyseurs ne contenant pas d'HPA	30
II.2.d. Conclusion	30
<i>II.3. Schémas réactionnels usuellement proposés pour l'oxydation de l'isobutane</i>	30
II.3.a. Deux routes parallèles	31
II.3.b. Deux routes consécutives.....	31
II.3.c. Routes parallèles et consécutives	32
II.3.d. Passage par l'isobutène ?	32
III. QUELQUES DONNEES PLUS PRECISES SUR LE SCHEMA REACTIONNEL.....	33
<i>III.1. Oxydéshydrogénation</i>	33
III.1.a. Oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique.....	34
III.1.b. Oxydéshydrogénation de l'isobutane	34
III.1.c. Oxydéshydrogénation du n-butane	35
<i>III.2. Isomérisation de la chaîne carbonée</i>	37

III.2.a. Calculs thermodynamiques.....	37
III.2.b. Dans le sens chaîne linéaire-chaîne ramifiée.....	38
III.2.b.1. A partir du n-butane.....	38
III.2.b.2. A partir des butènes.....	40
III.2.c. Dans le sens chaîne ramifiée-chaîne linéaire.....	40
III.3. Oxydation.....	41
III.3.a. Du n-butane.....	41
III.3.a.1. Sur des vanadophosphates (VPO).....	41
III.3.a.2. Sur des hétéropolyanions de type Keggin.....	44
III.3.b. Des butènes.....	44
III.3.c. Du butadiène.....	45
CONCLUSION.....	46
REFERENCES.....	48

CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HÉTÉROPOLYACIDES, PRECURSEURS DE CATALYSEURS D'OXYDATION SÉLECTIVE DE L'ISOBUTANE.....53

INTRODUCTION.....	55
I. LES HÉTÉROPOLYANIONS (HPA).....	55
I.1. Structure.....	55
I.2. Synthèse.....	58
I.2.a. Synthèse d'hétéropolyacides.....	58
I.2.b. Synthèse des sels d'hétéropolyanions.....	59
I.3. Propriétés texturales.....	59
I.4. Stabilité thermique.....	59
I.5. Propriétés oxydoréductrices.....	60
I.6. Propriétés acido-basiques.....	61
I.6.a. Acidité de Brønsted.....	61
I.6.b. Acidité de Lewis.....	61
I.7. Conclusion sur les HPA.....	61
II. HÉTÉROPOLYACIDES CONTENANT DU PHOSPHORE ET DU MOLYBDÈNE.....	62
II.1. Synthèse.....	62
II.1.a. α -H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , 13 H ₂ O.....	62
II.1.b. α -H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O.....	63
II.1.c. β -H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀ , x H ₂ O.....	63
II.1.c.1. Réduction par l'hydrazine.....	63
II.1.c.2. Synthèse directe.....	63
II.2. Caractérisation à l'état solide.....	64
II.2.a. Spectroscopie infrarouge.....	64
II.2.b. Diffraction des rayons X.....	66

II.3. Caractérisation à l'état liquide	66
II.3.a. RMN ³¹ P	66
II.3.a.1. Cas de H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ et H ₄ PMO ₁₁ VO ₄₀	66
II.3.a.2. Cas de β-H ₇ PMO ₁₂ O ₄₀	70
II.3.b. Polarographie	72
<i>Tableau 2.5 : Caractéristiques des premières vagues d'oxydoréduction des hétéropolyacides à base de phosphore et de molybdène</i>	<i>73</i>
II.4. Conclusion	73
III. HETEROPOLYACIDES CONTENANT DU PHOSPHORE ET DU TUNGSTENE	73
III.1. Synthèse	74
III.1.a. α-H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , 13 H ₂ O	74
III.1.b. α-H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O	74
III.2. Caractérisation à l'état solide.....	75
III.2.a. Spectroscopie infrarouge	75
III.2.b. Diffraction des rayons X.....	76
III.3. Caractérisation à l'état liquide	77
III.3.a. RMN ³¹ P	77
III.3.b. Polarographie.....	78
III.4. Conclusion partielle	79
CONCLUSION.....	79
REFERENCES	80

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MÉLANGES

H₄PMO₁₁VO₄₀/CS_XH_YPMO_{12-Z}V_ZO₄₀ AVANT ET APRES REACTION CATALYTIQUE	83
INTRODUCTION	85
I. SYNTHÈSE.....	85
I.1. Sels de césium	85
I.1.a. Principe de synthèse	85
I.1.b. Type Cs ₃ HPMO ₁₁ VO ₄₀	85
I.1.c. Type Cs ₃ H ₄ PMO ₁₂ O ₄₀	86
I.1.d. Type Cs ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	87
I.1.e. Type Cs ₃ H ₆ PMO ₁₁ VO ₄₀	87
I.2. Catalyseurs.....	88
I.3. Conclusion.....	88
II. CARACTÉRISATION STRUCTURALE	88
II.1. Etat de la solution de H ₄ PMO ₁₁ VO ₄₀ ⁴⁻	88
II.2. Bilan massique	89
II.2.a. Analyse élémentaire	89
II.2.b. Dosage total du molybdène (V) et du vanadium (IV).....	91

II.2.b.1. Principe du dosage	91
II.2.b.2. Etude préliminaire.....	92
II.2.b.3. Résultats des dosages de molybdène (V) et de vanadium (IV) sur les catalyseurs.....	93
II.2.c. Dosage protométrique	95
II.2.c.1. Principe du dosage	95
II.2.c.2. Résultats	95
II.2.c. Conclusion	96
II.3. Spectroscopie infrarouge.....	97
II.3.a. Sels de césium.....	97
II.3.a.1. Type $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	97
II.3.a.2. Type $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	99
II.3.a.3. Type $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	100
II.3.a.4. Type $\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	101
II.3.b. Catalyseurs frais.....	102
II.3.b.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$	102
II.3.b.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	102
II.3.b.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$	103
II.3.b.4. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	104
II.3.b.5. Conclusion	105
II.3.c. Après réaction catalytique.....	105
II.3.c.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$	105
II.3.c.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	105
II.3.c.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$	108
II.3.c.4. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	110
II.3.d. Conclusion sur l'analyse par spectroscopie infrarouge.....	110
II.4. Diffraction des rayons X.....	111
II.4.a. Sels de césium	111
II.4.a.1. Type $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $(\text{Cs}_3)_1$	111
II.4.a.2. Type $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$	112
II.4.a.3. Type (Cs_3H_6)	113
II.4.b. Catalyseurs frais.....	114
II.4.b.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	114
II.4.b.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$	114
II.4.b.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	116
II.4.c. Après réaction catalytique.....	116
II.4.c.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	116
II.4.c.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$	116
II.4.c.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	116
II.4.d. Conclusion	116

<i>II.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i>	117
II.5.a. (Cs ₃ H ₄) ₂	117
II.5.a.1. RPE à onde continue.....	117
II.5.a.2. RPE pulsée.....	118
II.5.b. PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	122
II.5.b.1. RPE à onde continue.....	122
II.5.b.2. RPE pulsée.....	123
<i>II.6. MAS-RMN à l'état solide</i>	124
II.6.a. RMN ⁵¹ V.....	124
II.6.a.1. H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O.....	125
II.6.a.2. (Cs ₃ H) ₁	127
II.6.a.3. PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	128
II.6.b. RMN ³¹ P.....	129
II.6.b.1. H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , 13 H ₂ O.....	129
II.6.b.2. H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O.....	130
II.6.b.3. (Cs ₃ H) ₁	132
II.6.b.4. PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₁	132
II.6.b.5.(Cs ₃ H ₄) ₂	133
II.6.b.6. PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	134
II.6.c. Conclusion.....	135
<i>II.7. Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)</i>	135
<i>II.8. Influence de la calcination sur la structure des catalyseurs</i>	138
<i>II.9. Conclusion de l'analyse structurale</i>	138
III. CARACTERISATION TEXTURALE	139
<i>III.1. Rappels bibliographiques</i>	139
III.1.a. Hétéropolyacides et hétéropolysels contenant de petits cations.....	139
III.1.b. Hétéropolysels de cations peu polarisants.....	139
III.1.c. Mélanges hétéropolyacide/hétéropolysel.....	141
<i>III.2. Présentation des différents paramètres définissant la texture</i>	142
III.2.a. Définition et propriétés des isothermes d'adsorption et de désorption.....	142
III.2.a.1. Définition.....	142
III.2.a.2. Propriétés des isothermes.....	143
III.2.b. Mesure de l'aire spécifique.....	143
III.2.b.1. Méthode BET généralisée.....	143
III.2.b.2. Mesure de la surface BET en un point.....	144
III.2.c. Répartition de la taille des pores.....	144
III.2.d. Méthode BJH et détermination du volume poreux.....	145
III.2.e. Méthode du t-plot.....	145
<i>III.3. Application aux sels de césium et aux catalyseurs</i>	146

III.3.a. Morphologie observée par microscopie électronique à balayage (MEB).....	146
III.3.b. Caractéristiques texturales définies à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ...	148
III.3.b.1. Résultats obtenus sur les sels de césium.....	150
III.3.b.2. Résultats obtenus sur les catalyseurs avant et après réaction catalytique.....	154
III.3.b.3. Conclusion sur les caractérisations texturales	159
IV. RETOUR SUR LE TYPE D'INTERACTION ENTRE $H_4PMO_{11}VO_{40}$ ET L'HETEROPOLYSEL DE CESIUM	160
IV.1. Synthèse bibliographique.....	160
IV.2. Etude sur les composés synthétisés par microscopie électronique à transmission	162
IV.2.a. Analyse de $(Cs_3)_1$	162
IV.2.b. Analyse de $(PW_{11}V)_{0,5}/(PMo_{11}V)_{0,5}/(Cs_3)_1$	165
CONCLUSION.....	166
REFERENCES	168

**CHAPITRE 4 : PERFORMANCES DES MELANGES DU TYPE $H_4PMO_{11}VO_{40}/CS_xH_yPMO_{12-z}V_zO_{40}$
EN OXYDATION SELECTIVE DE L'ISOBUTANE- PROPOSITION DE SCHEMA REACTIONNEL**
.....171

INTRODUCTION	173
I. PERFORMANCES CATALYTIQUES.....	173
I.1. Test catalytique	173
I.1.a. Présentation	173
I.1.a.1. Composition de l'alimentation	173
I.1.a.2. Le lit catalytique	174
I.1.a.3. Le montage réactionnel	174
I.1.a.4. Protocole expérimental.....	180
I.1.b. Fiabilité des essais catalytiques.....	182
I.1.b.1. Reproductibilité.....	182
I.1.b.2. Test à blanc.....	183
I.1.b.3. Régime cinétique ou diffusionnel ?.....	183
I.2. Résultats catalytiques.....	184
I.2.a. En terme de performances recherchées	184
I.2.b. En terme de sélectivités.....	186
I.3. Conclusion.....	188
II. ANALYSE DES SOUS PRODUITS MINORITAIRES POUR L'ETUDE DU SCHEMA REACTIONNEL.....	189
II.1. Démarche expérimentale, conditions de réaction et d'analyses.....	189
II.1.a. Choix des expériences et conditions des essais catalytiques.....	189
II.1.b. Partie analytique.....	190
II.1.b.1. RMN 1H et ^{13}C	190
II.1.b.2. GC-MS	190
II.2. Analyse qualitative des produits d'oxydation.....	191

II.2.a. GC-MS	191
II.2.b. RMN ¹ H et ¹³ C	196
II.2.b.1. RMN ¹ H	196
II.2.b.2. RMN ¹³ C	197
II.2.c. Conclusion	199
II.3. Explication de la formation des sous-produits d'oxydation	199
II.3.a. Dérivés d'intermédiaires à 1 ou 2 atomes de carbone.....	199
II.3.b. Dérivés dont le squelette carboné linéaire est à 4 atomes de carbone.....	200
II.3.c. Dérivés à 5 atomes de carbone	201
II.3.d. Dérivés possédant un noyau aromatique.....	202
II.3.e. Autres composés	206
II.4. Proposition d'un schéma réactionnel pour l'oxydation de l'isobutane.....	206
II.5. Conclusion	207
III. ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS D'OXYDATION DE L'ISOBUTANE, DU N-BUTANE ET DU BUT-1-ENE.....	209
III.1. $PMo_{11}V/(Cs_3H_4)_2$	209
III.1.a. Taux de conversion	209
III.1.b. Sélectivités.....	209
III.2. $PMo_{11}V/(Cs_3)_1$	212
III.2.a. Taux de conversion	212
III.2.b. Sélectivités.....	213
III.3. $PMo_{11}V/(Cs_3H_6)$	215
III.3.a. Taux de conversion	215
III.3.b. Sélectivités.....	216
III.4. $PMo_{11}V/(Cs_3H)_1$	218
III.4.a. Taux de conversion	218
III.4.b. Sélectivités.....	219
III.5. Conclusion.....	221
IV. RELATION STRUCTURE / SCHEMA REACTIONNEL	221
CONCLUSION.....	224
REFERENCES	225
CHAPITRE 5 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDITE DE LEWIS SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE MELANGES DU TYPE $H_4PMO_{11}VO_{40}/H_4PW_{11}VO_{40}/CS_3PMO_{12}O_{40}$ ET $A_xPMO_{12}O_{40}/CS_3H_xPMO_{12-x}V_xO_{40}$ (A=CU, FE, AL)	227
INTRODUCTION	229
I. ETUDE DE LA TENEUR EN ACIDE $H_4PW_{11}VO_{40}$ DANS DES MELANGES $[H_4PW_{11}VO_{40}/H_4PMO_{11}VO_{40}]/CS_3PMO_{12}O_{40}$	229
I.1. Caractérisation structurale	229

I.1.a. Etude préliminaire	229
I.1.b. RMN ³¹ P	235
I.1.c. Analyse élémentaire	236
I.1.d. Spectroscopie infrarouge.....	236
I.1.d.1. Catalyseurs frais	236
I.1.d.2. Après réaction catalytique	238
I.1.e. Diffraction des rayons X	238
I.1.e.1. Catalyseurs frais	238
I.1.e.2. Après réaction catalytique	238
I.1.f. Conclusion	238
I.2. Caractérisation texturale	239
I.3. Résultats catalytiques.....	240
I.3.a. En terme de performances recherchées	240
I.3.b. En termes de sélectivités	242
I.3.c. Influence de la texture	244
I.3.d. Evaluation de la voie isomérisante en fonction de l'acidité de Lewis.....	244
I.3.e. Conséquences sur le schéma réactionnel.....	246
I.4. Conclusion.....	247
II. ETUDE DE L'INFLUENCE DU CUIVRE EN TANT QUE CONTRE-ION SUR DES MELANGES	
Cu _{3/2} PMo ₁₂ O ₄₀ /Cs ₃ H _x PMo _{12-x} V _x O ₄₀ ET Cu ₂ H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /Cs ₃ H _x PMo _{12-x} V _x O ₄₀ (X =0 OU 1).....	247
II.1. Préparation des mélanges Cu _x ·PMo ₁₂ O ₄₀ /Cs ₃ H _x PMo _{12-x} V _x O ₄₀	248
II.1.a. Préparation des solutions de 12-molybdophosphate de cuivre	248
II.1.a.1. Solution de Cu ₂ H ₃ PMo ^{VI} ₈ Mo ^V ₄ O ₄₀	248
II.1.a.2. Solution de Cu _{3/2} PMo ^{VI} ₁₂ O ₄₀	248
II.1.a.3. Préparation de solutions témoins.....	248
II.1.b. Préparation des sels de césium.....	249
II.1.c. Préparation des mélanges Cu _x ·PMo ₁₂ O ₄₀ /Cs ₃ H _x PMo _{12-x} V _x O ₄₀	249
II.2. Caractérisation structurale.....	249
II.2.a. RMN ³¹ P	249
II.2.b. Analyse élémentaire.....	254
II.2.c. Spectroscopie infrarouge.....	255
II.2.c.1. Catalyseurs frais	255
II.2.c.2. Après réaction catalytique	257
II.2.d. Diffraction des rayons X.....	259
II.2.d.1. Catalyseurs frais.....	259
II.2.d.2. Après réaction catalytique.....	259
II.2.e. Conclusion	260
II.3. Analyse texturale.....	261
II.3.a. Dérivés de (Cs ₃) ₂	261

II.3.b. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	263
II.3.c. Conclusion	264
<i>II.4. Résultats catalytiques</i>	265
II.4.a. En termes de performances recherchées	265
II.4.a.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$	265
II.4.a.2. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	267
II.4.a.3. Influence du vanadium dans le sel de césium	269
II.4.b. En terme de sélectivités	270
II.4.b.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$	270
II.4.b.2. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	272
II.4.b.3. Influence du vanadium dans le sel de césium	273
II.4.b.4. Influence de la texture	276
II.4.c. Conclusion	276
III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ALUMINIUM ET DU FER EN CONTRE-ION DANS DES MELANGES	
$M_{x'}H_3PMO_{12}O_{40}/H_7PMO_{12}O_{40}/Cs_3H_xPMO_{12-x}O_{40}$ ($x = 0$ OU 1 , $x' = 2$ OU $4/3$, $M = AL^{3+}$ OU FE^{2+})	276
<i>III.1. Préparation des mélanges</i>	277
III.1.a. Synthèse des solutions de 12-molybdophosphate de fer et d'aluminium	277
III.1.b. Préparation des catalyseurs	277
<i>III.2. Caractérisation structurale</i>	277
III.2.a. RMN ^{31}P	277
III.2.a.1. Solution de 12-molybdophosphate d'aluminium	277
III.2.a.2. Solution de 12-molybdophosphate de fer	279
III.2.b. Analyse élémentaire	279
III.2.c. Spectroscopie infrarouge	280
III.2.c.1. Catalyseurs frais	280
III.2.c.2. Après réaction catalytique	285
III.2.d. Diffraction des rayons X	285
III.2.d.1. Catalyseurs frais	285
III.2.d.2. Après réaction catalytique	286
III.2.e. Conclusion	286
<i>III.3. Caractérisation texturale</i>	287
III.3.a. Dérivés de $(Cs_3)_2$	287
III.3.b. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	288
III.3.c. Conclusion	290
<i>III.4. Résultats catalytiques</i>	290
III.4.a. En terme de performances recherchées	290
III.4.a.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$	290
III.4.a.2. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	292
III.4.b. En termes de sélectivités	294

III.4.b.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$	294
III.4.b.2. Dérivés de $(Cs_3H)_2$	296
III.4.b.3. Influence du vanadium dans le sel de césium.....	297
III.4.b.4. Influence de la texture	298
III.4.c. Conclusion partielle	299
CONCLUSION.....	299
REFERENCES	301
CONCLUSION GENERALE.....	302
ANNEXE 1	308
ANNEXE 2	314
ANNEXE 3	320
ANNEXE 4	324
ANNEXE 5	328
ANNEXE 6	332

Introduction générale

Dans le domaine industriel, la transformation de produits issus de la distillation du pétrole en produits chimiques intermédiaires destinés à la chimie de spécialité ou à la chimie lourde est primordiale pour un bon fonctionnement optimisé de la raffinerie. En effet, chaque produit de distillation doit avoir une valeur marchande optimale. Dans ce contexte, certaines entreprises orientent leurs programmes de recherche vers le développement de nouveaux procédés mettant en jeu des distillats pétroliers peu valorisés. Un des domaines d'application est la catalyse d'oxydation d'oléfines ou encore de produits aromatiques. Depuis plus de vingt ans l'oxydation des alcanes est également devenue un enjeu important, accentué par l'efficacité de l'oxydation du n-butane en anhydride maléique. L'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et en acide méthacrylique suscite ainsi un grand intérêt. Son application industrielle permettrait le développement d'un procédé de fabrication du méthacrylate de méthyle en deux étapes : la formation de l'acide méthacrylique et son estérification en méthacrylate de méthyle. Cet ester est très utilisé pour la fabrication du polyméthacrylate de méthyle, plus connu sous le nom de Plexiglas ou Altuglas, matériau possédant de bonnes qualités de résistance et de transparence.

Actuellement, les procédés de fabrication du méthacrylate de méthyle présentent de nombreux inconvénients d'un point de vue économique par le nombre élevé d'étapes, ou d'un point de vue écologique en raison de l'utilisation ou de la production de produits toxiques ou polluants.

La littérature rapporte de nombreuses formulations de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de type Keggin. Les plus actifs sont des composés du type $A_yP\text{Mo}_{12-x}V_x\text{O}_{40}$ avec x égal à 0 ou 1, et A un cation du type NH_4^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ . Toutefois, ces solides ne présentent pas un rendement suffisant pour permettre une application industrielle.

Le travail entrepris dans cette thèse s'inscrit dans un programme de recherche supporté par la société Arkema. L'objectif est d'approfondir les données sur le schéma réactionnel d'oxydation de l'isobutane. Aussi, une partie de cette thèse porte sur l'étude du schéma réactionnel d'oxydation de l'isobutane sur 4 types de catalyseurs, par le biais d'une analyse fine des sous-produits de réaction minoritaires. Une deuxième approche repose sur l'étude de l'influence de l'acidité de Lewis sur les performances catalytiques des solides et la répartition des produits formés.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Introduction

Le méthacrylate de méthyle est un monomère largement utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication de polyméthacrylate de méthyle ou en tant que comonomère pour la synthèse de peintures, colles et vernis. La production mondiale de méthacrylate de méthyle s'accroît constamment. Elle a pratiquement doublé en quinze ans pour atteindre plus de deux millions de tonnes par an. Cette tendance continuera à croître dans les années à venir¹. A la fin de l'année 2000, la capacité de production était répartie autour de 18 unités industrielles, localisées en Amérique du Nord, en Europe et au Japon.

Le polyméthacrylate de méthyle est connu sous son nom commercial Plexiglas® devenu un nom commun de la langue française. Il est aussi connu sous l'appellation Altuglas®, Perspex®, Vitroflex®, Metacrilat® ou encore Lucite®. Il est obtenu par polymérisation radicalaire en chaîne. La polymérisation anionique est également envisageable à partir de carbanions. Il existe trois principaux procédés de polymérisation :

- par coulée entre deux plaques de verre,
- en suspension,
- en masse.

Ce polymère présente des propriétés exceptionnelles. Il possède une très grande transparence. Il transmet la lumière visible à 92 %, valeur plus importante que celle du verre. Ces très bonnes qualités optiques associées à une grande résistance aux agents atmosphériques, aux radiations UV et à la corrosion et à une masse volumique de 1,19 g/cm³, font de lui un candidat idéal pour remplacer le verre². Il est aussi employé pour la fabrication de panneaux de signalisation, de matériaux de construction, de véhicules et d'équipements lumineux.

I. Procédés de fabrication du méthacrylate de méthyle

I.1. Procédé ACH

Plus de 80 % des producteurs de méthacrylate de méthyle utilisent un procédé développé par ICI³ appelé procédé ACH (Acétone CyanHydrine). Ce procédé fut le seul utilisé jusqu'en 1982. ICI s'inspire en 1937 d'un procédé de fabrication du méthacrylate d'éthyle mis au point en 1933 par Roehm and Haas Co.

La figure 1.1 illustre ce procédé qui se divise en trois étapes.

Tout d'abord, l'attaque de l'acétone par l'acide cyanhydrique conduit à l'acétone cyanhydrine. Celle-ci est ensuite traitée par l'acide sulfurique pour former le sulfate de méthacrylamide qui réagit avec le méthanol pour produire le méthacrylate de méthyle. Ce procédé présente l'avantage d'une matière première peu coûteuse, l'acétone, disponible en grande quantité en tant que sous-produit de la synthèse du phénol. De même, l'acide cyanhydrique est également un sous-produit de la synthèse d'acrylonitrile. Toutefois, certains inconvénients apparaissent dans ce procédé. Tout d'abord, l'utilisation de produits toxiques comme l'acide cyanhydrique et d'autre part, la formation de monohydrogénosulfate d'ammonium, polluant non recyclable en tant qu'engrais car il contient des

traces d'hydrocarbures. C'est pourquoi les entreprises ont cherché à développer, dès 1982, des alternatives au procédé ACH, la matière première étant composée de 2,3 ou 4 atomes de carbone.

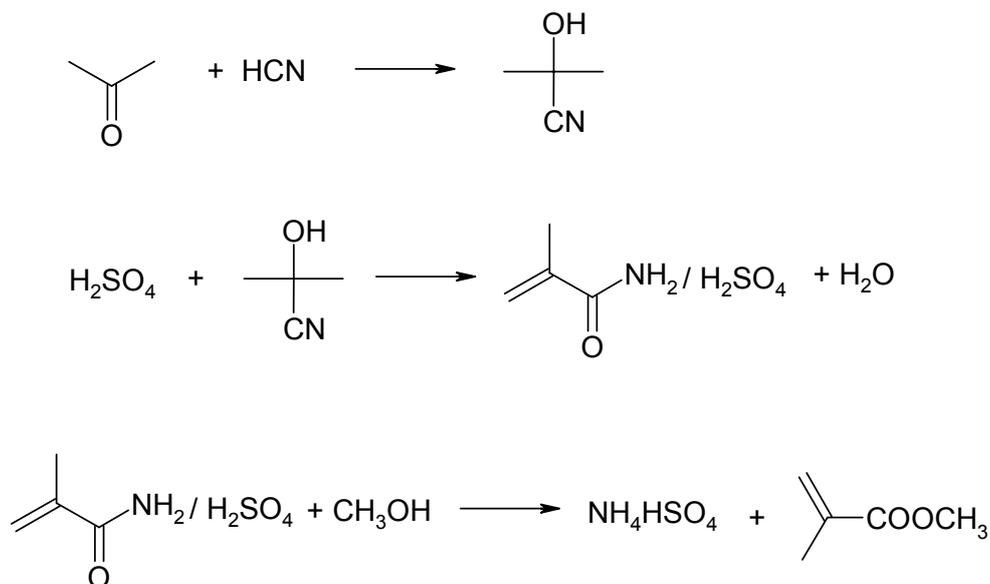


Figure 1.1 : Schéma du procédé ACH

I.2. Voies en C₂

L'éthylène peut être utilisé en tant que matière première pour former le propanaldéhyde, l'acide propanoïque ou le propionate de méthyle.

I.2.a. Procédé BASF

Ce procédé mis en place dès 1989 en Allemagne par BASF produit 40 millions de tonnes par an de méthacrylate de méthyle⁴.

L'éthylène subit une hydroformylation qui conduit au propanaldéhyde. Celui-ci réagit alors avec le formaldéhyde obtenu à partir du méthanol pour produire la méthacroléine. Par oxydation, on obtient l'acide méthacrylique estérifié ensuite par le méthanol pour former le méthacrylate de méthyle, comme l'illustre la figure 1.2.

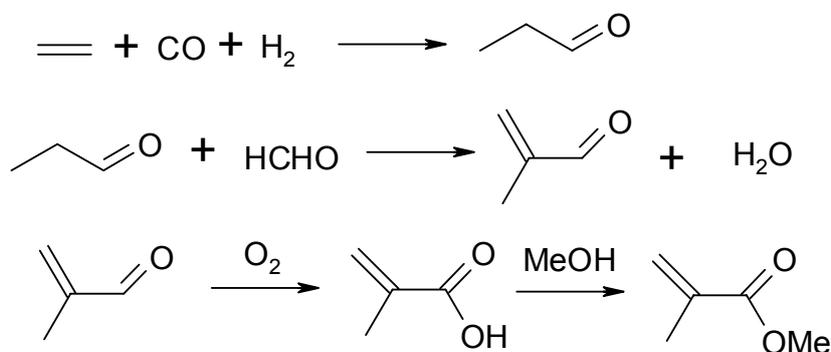


Figure 1.2 : Schéma du procédé BASF

Le rendement en méthacroléine approche 99 %. Amoco Co.⁵ produit la méthacroléine en phase gazeuse sur des tamis moléculaires. La conversion du propanaldéhyde est de 57 % avec une sélectivité en méthacroléine de 98 %. Toutefois, les catalyseurs développés ne sont pas suffisamment stables dans le temps. Par ailleurs, la disponibilité des matières premières ainsi que leur localisation sur le site de BASF ne permet pas une utilisation mondiale de ce procédé.

I.2.b. Autres voies

D'autres routes, utilisant l'acide propionique ou le propionate de méthyle en phase homogène, ont été envisagées par de nombreuses entreprises. L'acide propionique peut être facilement synthétisé à partir de la réaction de Reppe qui est l'hydrocarbonylation de l'éthylène sur un métal carbonyle, comme le nickel tétracarbonyle, sous température et pression élevées. L'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle sont obtenus par réaction avec le formaldéhyde ou l'un de ses dérivés.

La figure 1.3 illustre ce procédé.

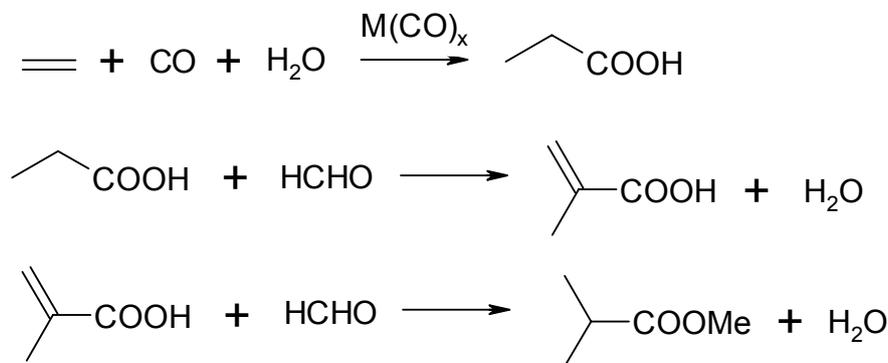


Figure 1.3 : Schéma réactionnel de la voie utilisant la réaction de Reppe

L'acide propionique peut également être produit à partir de l'oxydation du propanaldéhyde provenant de l'hydroformylation de l'éthylène. De même, le propionate de méthyle peut être obtenu par réaction entre l'éthylène et un mélange de monoxyde de carbone et de méthanol. Les autres étapes de la figure 1.3 restent analogues.

Ce procédé présente l'avantage d'un nombre limité d'étapes, ce qui est intéressant d'un point de vue économique. En revanche, les métaux carbonyles sont des composés dangereux. Il existe de nombreux exemples de brevets sur des catalyseurs actifs pour ce type de réaction. Par exemple, Amoco Co.⁶ protège l'invention d'un catalyseur du type Cs-SiO₂/SnO₂ qui convertit 39 % de l'acide propanoïque en acide méthacrylique avec 91 % de sélectivité. Actuellement, une collaboration entre Bechtel, Eastman Chemical et Research Triangle Institute a été mise en place pour optimiser la réaction d'hydrocarbonylation de l'éthylène catalysée par le molybdène hexacarbonyle promu par l'iode à température et pression plus basses que celles utilisées précédemment. La réaction de condensation serait ensuite réalisée sur des catalyseurs du type Nb ou Ta/SiO₂.⁷⁻⁸

I.3. Voies en C₃

I.3.a. Nouveau procédé ACH

En 1997, Mitsubishi Gas Chemicals⁹ a industrialisé un nouveau procédé de type ACH qui ne répond que partiellement aux inconvénients du procédé parent à savoir l'utilisation de l'acide cyanhydrique (voir figure 1.4). L'acétone cyanhydrine est hydratée en α -hydroxyisobutylamide sur un catalyseur à base d'oxyde de manganèse. L'amide est ensuite estérifiée par le formiate de méthyle pour former l' α -hydroxyisobutylate de méthyle. Le formamide ainsi obtenu est ensuite recyclé dans le procédé ACH en formant l'acide cyanhydrique. Enfin, l'amide en C₅ subit une déshydratation pour former le méthacrylate de méthyle.

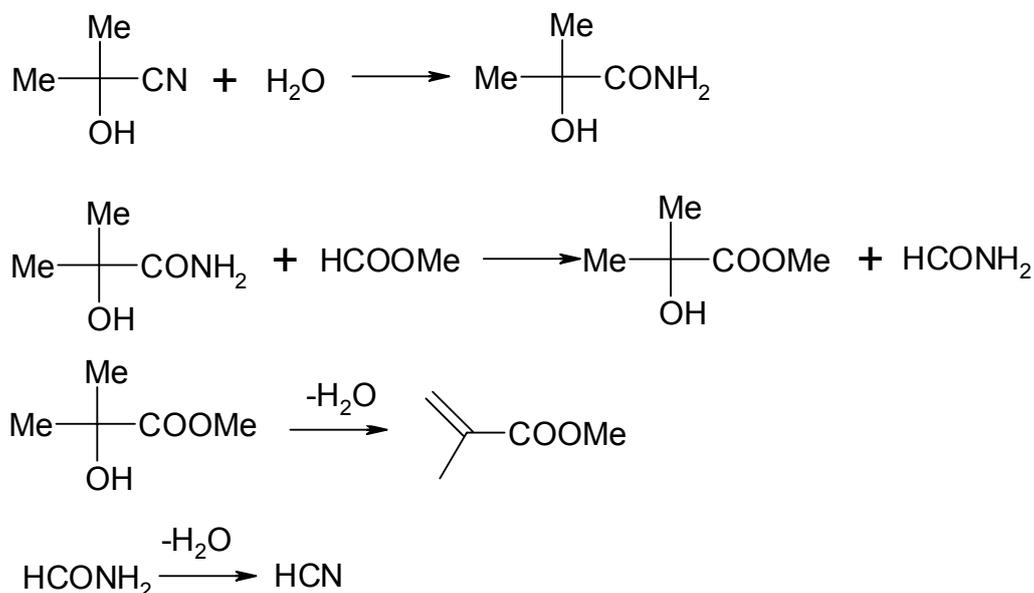


Figure 1.4 : Schéma réactionnel du nouveau procédé ACH

Le catalyseur, à base d'oxyde de manganèse, possède une espérance de vie limitée. L'entreprise a amélioré le procédé en produisant l' α -hydroxyisobutylate de méthyle par réaction entre le méthanol et l' α -hydroxyisobutylamide. L'ammoniac formé est ensuite recyclé par réaction avec le méthanol en présence de dioxygène pour produire l'acide cyanhydrique. Toutefois, ce procédé présente toujours les inconvénients d'un nombre élevé d'étapes et de la manipulation d'acide cyanhydrique.

I.3.b. Procédé à partir de l'acide isobutyrique

Roehm¹⁰ et Atochem¹¹ ont mené des recherches afin de produire l'acide isobutyrique à partir du propène. Une déshydrogénation permet ensuite d'obtenir l'acide méthacrylique qui, par condensation avec le méthanol, conduit au méthacrylate de méthyle (voir figure 1.5).

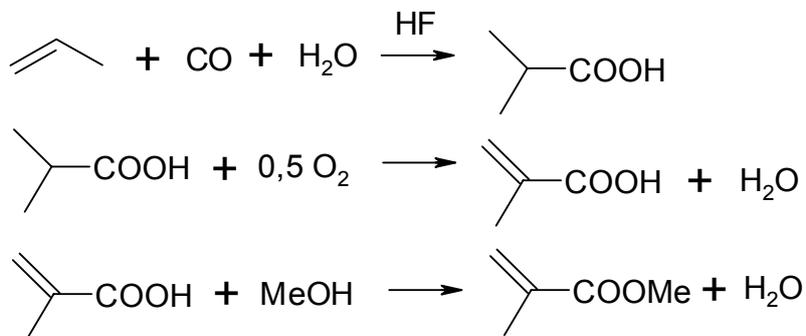


Figure 1.5 : Schéma réactionnel du procédé basé sur l'acide isobutyrique

La première étape est une réaction de Koch. Elle utilise un mélange de propène, d'eau, de monoxyde de carbone et d'acide fluorhydrique dans un réacteur tubulaire à basse température. Les efforts de recherche portent essentiellement sur la déshydrogénation de l'acide isobutyrique qui n'est pas aisée. La conversion de l'acide isobutyrique doit être aussi élevée que possible car la séparation entre celui-ci et l'acide méthacrylique est difficile. Les catalyseurs employés sont des hétéropolyacides à base de phosphore, molybdène et vanadium. Ces solides sont très actifs et sélectifs mais présentent une mauvaise stabilité dans le temps.

I.3.c. Procédé à partir du propyne

Shell a développé beaucoup d'efforts pour mettre au point des catalyseurs capables de transformer en une seule étape le propyne en méthacrylate de méthyle.

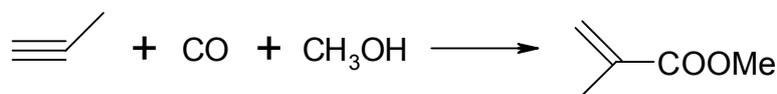


Figure 1.6 : Schéma réactionnel du procédé basé sur le propyne

Le meilleur système est une combinaison d'acétate de palladium, d'une phosphine organique et d'un composé porteur d'une acidité de Bronsted. L'objectif du raffineur est d'obtenir un rendement de 99 %, associé à une production de 100 000 moles de méthacrylate de méthyle pour une mole de palladium par heure. Ce but est atteint avec la 1,6bis(biphénylphosphino)pyridine à 50 °C et sous une pression de CO de 10 bars¹². Le propyne est une matière première accessible. Il est produit en tant que sous-produit dans les coupes C₃ des craqueurs de naphtas. Ce procédé très prometteur a fait l'objet d'un tel engouement que ICI aurait acheté la licence Shell! Toutefois, l'utilisation de monoxyde de carbone sous haute pression reste un inconvénient important.

I.4. Voies en C₄

Contrairement aux voies en C₂ et C₃, l'avantage des procédés en C₄ est l'utilisation directe de la chaîne carbonée de la matière première.

I.4.a. Oxydation directe de produits en C₄

Ce type de procédé a été développé essentiellement au Japon car la demande d'isobutène y est faible comparativement aux USA et en Europe où l'isobutène est utilisé pour fabriquer le Méthyl TertioButylEther (MTBE) qui augmente grandement l'indice d'octane des essences. L'idée de base provient de la fabrication industrielle de l'acide acrylique à partir du propène. Trois entreprises japonaises ont développé, à partir de 1982, ce type de procédé : Mitsubishi Rayon, Japan Methacrylic Monomer (Sumitomo Chemical et Nippon Shokubai) et Kyodo Monomer (Kuraray et Mitsui Chemical). Le procédé nécessite trois étapes pour former le méthacrylate de méthyle.

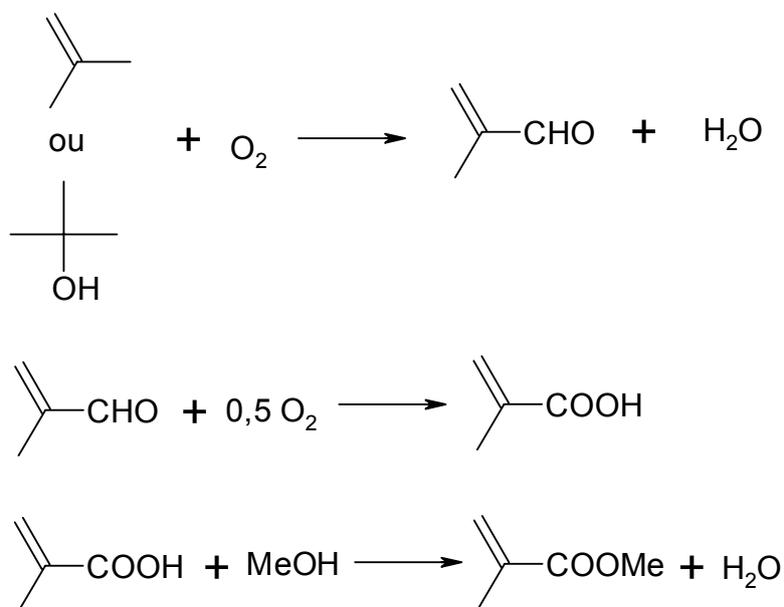


Figure 1.7 : Schéma réactionnel de l'oxydation directe d'un produit en C₄

Le catalyseur de la première étape est à base de molybdène et de bismuth, alors que celui de l'oxydation de la méthacroléine est un hétéropolyacide contenant du phosphore et du molybdène.

I.4.b. Procédé à partir de méthacrylonitrile

Dès 1982, Asahi Chemical Co.¹³ utilise un procédé basé sur la condensation entre la méthacrylamide et le méthanol, comme l'illustre la figure 1.8.

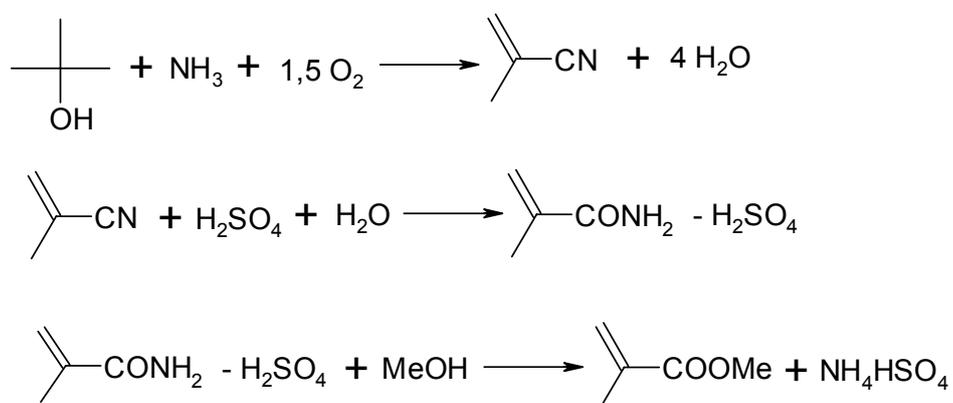


Figure 1.8 : Schéma réactionnel du procédé basé sur le méthacrylonitrile

Le méthacrylonitrile subit une ammoxidation pour former le méthacrylamide. La troisième étape est identique à celle du procédé ACH. Les rendements obtenus sont intéressants. Toutefois, la formation de monohydrogénogénosulfate d'ammonium et l'utilisation de l'ammoniac sont les inconvénients majeurs de ce procédé dont le coût est peu élevé.

Une autre voie de synthèse a été développée par Mitsubishi Gas Chemical¹⁴ à partir du méthacrylonitrile sur le même schéma que le nouveau procédé ACH. Le formamide est ensuite recyclé sous forme d'ammoniac pour la formation de méthacrylonitrile. Aucune trace de monohydrogénophosphate d'ammonium n'est formé, mais le nombre d'étapes reste élevé.

I.4.c. Estérification oxydante directe

Ce procédé, prometteur, se divise en deux étapes : la formation de la méthacroléine à partir du tertibutanol suivie d'une oxydation simultanée à l'estérification par le méthanol (voir figure 1.9). Asahi Chemical¹⁵ a commencé l'exploitation de ce procédé dès 1998.

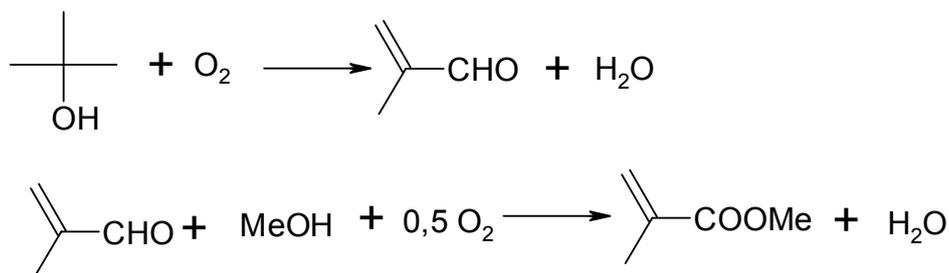


Figure 1.9 : Schéma réactionnel de l'estérification oxydante directe

Le catalyseur de la deuxième étape est composé de palladium et de plomb et permet un rendement de 93 % en méthacrylate de méthyle. De nombreux sous-produits oxygénés se forment lors de cette deuxième étape. Asahi Chemical a dû développer différentes méthodes de purification afin de produire le monomère à un degré de pureté acceptable pour la polymérisation.

I.4.d. Procédé Halcon

Halcon¹⁶ a mis au point un procédé dont la première étape est la déshydrogénation de l'isobutane en l'isobutène. Ce dernier est ensuite oxydé en méthacroléine et acide méthacrylique comme dans le procédé d'oxydation directe de composés en C₄ développé au Japon. Les effluents contenant l'isobutène, le dihydrogène et l'isobutane non converti alimentent ensuite un réacteur dans lequel a lieu l'oxydation sélective de l'isobutène. Après une troisième étape d'estérification, l'isobutane non converti est recyclé.

I.4.e. Oxydation directe de l'isobutane

Tous les procédés présentés précédemment (à l'exception du procédé Halcon) utilisent comme matière première des alcènes, des nitriles ou des composés oxygénés. Toutefois, l'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique permettrait de mettre au point un procédé en deux étapes (figure 1.10).

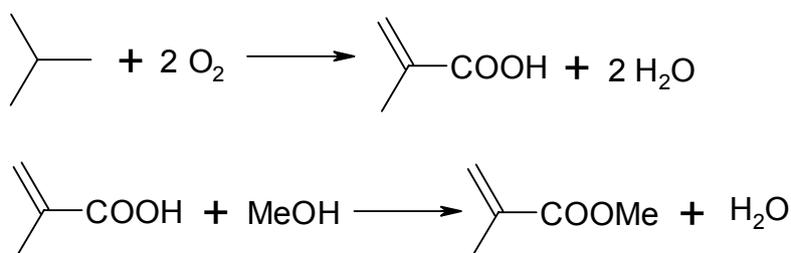


Figure 1.10 : Schéma réactionnel du procédé reposant sur l'oxydation directe de l'isobutane

Société	Formulation	Alimentation	Conversion d'isobutane (en %)	Rendement Cumulé AMA+MACO (en %)
Rohm and Haas ¹⁷	$\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{SbO}_y$	28,4/28,7/42,9 iban/O ₂ /H ₂ O	10,0	4,6
Asahi ¹⁸	$\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Alimentation alternée	62/0/38/0 0/20/38/42 iban/O ₂ /H ₂ O/N ₂	8,0	4,8
Asahi ¹⁹	$\text{PMo}_{12}\text{VAs}_{0,5}\text{B}_{0,1}\text{Cs}$	30/20/20/30 iban/O ₂ /H ₂ O/N ₂	9,6	7,5
Asahi ²⁰	$\text{P}_{1,5}\text{Mo}_{12}\text{Cu}_{0,2}\text{Nd}_{0,5}\text{Cs}$	30/15/2/35 iban/O ₂ /H ₂ O/N ₂ 0	12,8	9,0
Mitsubishi ²¹	$\text{PMo}_{12}\text{V}_{0,5}\text{K}_{0,8}$	10/16,8/10/63,2 iban/O ₂ /H ₂ O/N ₂ 0	9,4	6,5
Mitsubishi ²²	$\text{PMo}_{12}\text{V}_{0,5}\text{Os}_{0,04}\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_{0,2}\text{K}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}$	10/16,8/10/63,2 iban/O ₂ /H ₂ O/N ₂	16,3	9,8
Sumitomo ²³	$\text{PMo}_{12}\text{As}_{0,4}\text{Cs}_2\text{Cu}_{0,1}$	26/62 /12 Iban/O ₂ /H ₂ O	12,1	7,4
Nippon Catalytic ²⁴	0,6 (P _{1,5} Mo ₁₂ VCs _{2,17}) / 0,4(Cs ₃ SiMo ₁₂)	7,5 / 67,5 / 25 iban/air/eau	10,8	5,2
Nippon Catalytic ²⁴	0,6 (P _{1,5} Mo ₁₂ VCs _{2,17} Zn _{0,2}) / 0,4(Cs ₃ SiMo ₁₂) /	7,5 / 67,5 / 25 iban/air/eau	25,8	10,7

Iban : isobutane

MACO : méthacroléine

AMA : acide méthacrylique

Tableau 1.1 : Quelques formulations et résultats obtenus dans les brevets

L'isobutane est largement utilisé dans les raffineries pour produire, après déshydrogénation, l'isobutène, lui-même employé pour la synthèse du MTBE. Son utilisation pour la production de méthacrylate de méthyle permettrait toutefois une meilleure valorisation de cet alcane. Un tel

procédé est inspiré des résultats obtenus pour la fabrication de l'anhydride maléique à partir du n-butane. Il présente de nombreux avantages des points de vue économique et écologique comparativement au procédé ACH. En effet, il ne nécessiterait que l'utilisation de deux réacteurs et n'engendrerait pas de sous-produits polluants et toxiques.

Depuis 1981, de nombreux brevets traitent de la formulation de catalyseurs pour l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine. Ainsi, en 1981, Roehm et Haas¹⁷ a protégé une formulation de catalyseur à base de molybdène, d'antimoine, de phosphore et d'oxygène. Il ensuit alors une avalanche de brevets traitant de la réaction. Les catalyseurs sont toujours des composés obtenus à partir d'hétéropolyacides contenant du molybdène, du phosphore (ou du silicium) et d'oxygène. Ce type de composés est déjà utilisé dans les procédés d'oxydation de l'acide isobutyrique et de la méthacroléine. Le tableau 1.1 rapporte quelques exemples de formulations, en fonction des conditions opératoires et des résultats obtenus.

Deux types de réacteur sont utilisés pour réaliser cette oxydation : des réacteurs en régime stationnaire ou des réacteurs en alimentation alternée. La première revendication de ce deuxième type de réacteur a été proposée par Asahi en 1988. L'alternance d'une alimentation contenant le dioxygène ou l'isobutane améliore les performances comparativement à un réacteur en régime stationnaire.

Les catalyseurs brevetés peuvent contenir des protons ou des cations plus lourds comme le potassium ou le césium. Par ailleurs, l'introduction de vanadium en substitution d'atomes de molybdène est également souvent utilisée. Enfin, la présence en très faibles quantités de promoteurs comme le cuivre, le baryum, l'arsenic, le bore ou encore le zinc améliore les taux de conversion d'isobutane.

1.5. Conclusion

Le méthacrylate de méthyle est un produit très utilisé comme monomère du polyméthacrylate de méthyle mais également en tant qu'additif dans les peintures et vernis. Jusque 1982, un seul procédé était utilisé : le procédé ACH. Bien que judicieux, il présente de nombreux inconvénients des points de vue écologique et économique par l'utilisation d'acide cyanhydrique et d'acétone cyanhydrine et la formation de monohydrogénosulfate d'ammonium, non utilisable en tant qu'engrais, souillé de traces d'hydrocarbures. A partir de 1982, les entreprises ont développé et /ou commercialisé différents procédés alternatifs. L'oxydation directe de l'isobutane en acide méthacrylique est une des réactions les plus prometteuses par le nombre limité d'étapes, la valorisation de l'isobutane et l'absence de produits toxiques et dangereux. L'enjeu de cette réaction est donc important. Toutefois, en dépit du dépôt de nombreux brevets sur la formulation du catalyseur, elle n'a pas encore été industrialisée en raison d'une stabilité et d'une activité du catalyseur très insuffisantes. Les meilleures sélectivités en acide méthacrylique et méthacroléine sont supérieures à 70 % mais les taux de conversion d'isobutane restent faibles. Actuellement, la meilleure formulation obtenue a été élaborée par Schindler et al.²⁵. Un taux de conversion

d'isobutane de 21,8 % est atteint, associé à une sélectivité cumulée en acide méthacrylique et méthacroléine de 55,7 %, soit un rendement de 12,1 %.

Mais quelles connaissances a-t-on de la réaction d'oxydation sélective de l'isobutane ?

II. Oxydation sélective de l'isobutane

II.1. Aspects généraux de la réaction

Dans la littérature, de nombreux auteurs s'accordent pour dire que l'étape déterminant la vitesse de la réaction est l'étape d'activation de la liaison CH. Le mécanisme serait du type Mars et Van Krevelen tel que présenté sur la figure 1.15.

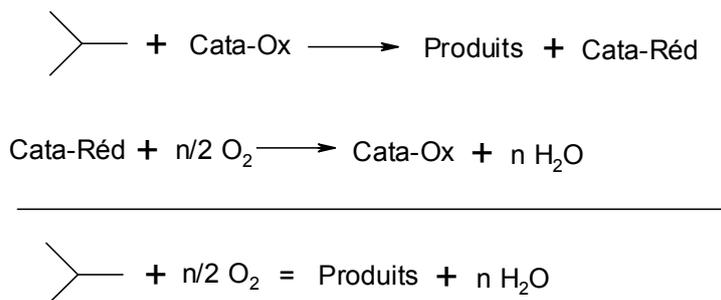


Figure 1.15 : Mécanisme du type Mars et Van Krevelen

Des conditions de réaction (température, choix de l'alimentation, temps de contact...) très diverses sont utilisées. Toutefois, une description générale du test catalytique basée sur les travaux de Paul et al.^{26,27} peut être utilisée.

➤ Réacteur

Le test est réalisé sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire isotherme à lit fixe. Le choix de la température est conditionné par la stabilité thermique du catalyseur. Pour les hétéropolyanions, une température comprise entre 300 et 350 °C est généralement adoptée. Au delà, les sels d'hétéropolyanions se dégradent. Les chaleurs de réaction pouvant varier de 110 à 631 kcal/mol, des points chauds locaux peuvent apparaître dans le réacteur. Pour limiter ce phénomène, le catalyseur est dilué avec une poudre de carbure de silicium (carborundum) de 100 µm.

➤ Composition de l'alimentation

L'alimentation présente une composition particulière. Tout d'abord, il est nécessaire de se placer en dehors de la zone d'inflammabilité du système isobutane/dioxygène en faisant varier le rapport molaire entre ces deux gaz. L'annexe 1 illustre le diagramme d'inflammabilité. La dilution est assurée par addition de diazote et de vapeur d'eau. Comme très souvent rapporté dans le cas de l'oxydéshydrogénation²⁸ la présence d'eau augmente les performances catalytiques. Elle pourrait également participer à un phénomène dynamique de reconstruction partielle du polyanion décomposé lors du mécanisme d'activation. Elle permettrait aussi une meilleure désorption des produits de réaction, notamment l'acide méthacrylique, défavorisant l'oxydation totale.

Le rapport volumique isobutane/oxygène est un autre paramètre important. Paul et al.^{26,27} concluent qu'il est intéressant de travailler en excès d'isobutane pour augmenter la productivité et diminuer le temps de contact. D'après quelques brevets¹⁸⁻²⁰ les hétéropolycomposés réduits présentent une sélectivité plus grande en acide méthacrylique car un état réduit favoriserait les produits d'oxydation partielle au détriment de l'oxydation totale. Mizuno et al.²⁹, Ueda et al.³⁰ proposent une oxydation de l'isobutane dans des conditions pauvres en oxygène. Par ailleurs, F. Cavani³¹ rapporte que la sélectivité et la productivité en acide méthacrylique sont augmentées lorsque l'on se place dans des conditions riches en hydrocarbure.

Dans le cas de l'utilisation d'une formulation classique (HPA non lacunaire, à base de Mo et de V), il est nécessaire de laisser le catalyseur « s'équilibrer » dans les conditions de réaction avant d'obtenir une activité optimale. La nature de l'alimentation est alors optimisée pour chaque formulation de catalyseur étudiée.

Mais quelles tendances générales peut-on dégager de l'examen des différentes formulations en termes de performances?

II.2. Formulation des catalyseurs et influence de la nature de l'alimentation sur les performances catalytiques

II.2.a. Influence du vanadium

Tous les catalyseurs rapportés dans la littérature sont dérivés de l'acide 12-molybdophosphorique. Les sites actifs de l'oxydation de l'isobutane sont donc à priori les atomes de molybdène.

➤ Rôle du vanadium :

Inumaru et al.³² comparent la réactivité et la cinétique, à 350 °C, des acides 12-molybdo- et 1-vanado-11-molybdophosphorique soumis à un mélange 30/15/55, en pourcentages molaires respectifs d'isobutane, de dioxygène et d'azote. Dans ces conditions, l'activité catalytique, ramenée à la surface spécifique, varie peu. En revanche, l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ présente des sélectivités plus grandes en méthacroléine et acide méthacrylique que $H_3PMo_{12}O_{40}$ pour des taux de conversion plus grands. Ainsi, alors que la somme des sélectivités en AMA et MACO est de 60 % pour environ 1 % de conversion d'isobutane, elle atteint 50 % pour $H_4PMo_{11}VO_{40}$ à 3 % de conversion d'isobutane, contre 30 % seulement pour $H_3PMo_{12}O_{40}$. Ceci pourrait être dû à un pouvoir oxydant plus grand induit par l'atome de vanadium.

Sultan et al.³³ ont étudié différentes formulations de catalyseurs dérivés de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique comme $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$, $Cs_{1,78}H_{2,22}PMo_{11}VO_{40}$ ou $Cs_{1,13}(NH_4)_{1,87}HPMo_{11}VO_{40}$. D'après eux, le vanadium ne contribuerait pas à l'activation de l'isobutane, comme l'affirment Inumaru et al., mais serait expulsé de la structure de Keggin pour former un contre-ion ou d'autres types d'espèces oxovanadium.

➤ Influence de l'alimentation :

Paul et al.^{26,27} ont étudié des mélanges de sels mixtes de 1-vanado-11-molybdophosphate de césium et d'ammonium à différents rapports entre l'isobutane et l'oxygène. Ils concluent que la sélectivité globale en AMA et en MACO dépend de la conversion mais pas du rapport isobutane/O₂, ni de la température entre 300 et 350 °C.

Paradoxalement, Cavani et al.^{31,34} montrent que la nature de l'alimentation a un rôle fondamental sur les performances catalytiques du 1-vanado-11-molybdophosphate d'ammonium. Des conditions riches en isobutane sont favorables à une oxydation plus sélective due à la présence de molybdène à un degré d'oxydation inférieure à 6. Les sites de molybdène actifs se formeraient après une période d'activation du catalyseur sous flux réactionnel de 100 heures. L'introduction de vanadium favoriserait une sélectivité plus grande en produits valorisables.

II.2.b. Influence des métaux

➤ Influence de la teneur en césium :

Mizuno et al.³⁵ ont étudié des hétéropolycomposés à base de césium. Une étude sur la teneur en cation alcalin, comme le césium, sur des composés du type Cs_{3-x}H_xPMo₁₂O₄₀ dans des conditions pauvres en isobutane (17/33/50 respectivement pour l'isobutane, l'oxygène et l'azote à 340 °C), montre que la conversion d'isobutane augmente lorsque x augmente : elle atteint 17 % pour x égal à 2,5. Le rendement cumulé en AMA et MACO est alors de 5,1 %, valeur la plus élevée pour cette famille de catalyseurs.

➤ Influence des métaux de transition :

1. Dans des conditions expérimentales identiques

L'influence des métaux de transition diverge beaucoup suivant les conditions expérimentales de test catalytique et la formulation des catalyseurs. Ils participeraient à des échanges électroniques avec les atomes de molybdène lors de l'activation de l'alcane et de son oxydation. Ainsi, la substitution de protons par des métaux de transition dans des formulations du type Mⁿ⁺Cs_{2,5}H_{0,5-0,08n}PMo₁₂O₄₀³⁵ induit des effets divers selon la nature du cation de transition. Tandis que le nickel, le manganèse et le fer augmentent le rendement en AMA et MACO, le cobalt, le cuivre, le mercure, le platine et le palladium le diminue. La meilleure performance est obtenue avec le nickel pour lequel un rendement de 6,5 % est rapporté.

2. Influence de l'alimentation

Le sel Cs_{2,5}Fe_{0,08}H_{1,26}PMo₁₁VO₄₀³⁶ a été testé à 340 °C dans des conditions d'alimentation riches ou pauvres en isobutane (17/33/50 et 33/13/54). Les sélectivités en AMA et MACO varient peu (7 % et 27 %) mais la conversion d'isobutane est divisée par 3 dans des conditions pauvres en oxygène. Le rendement obtenu en excès de dioxygène est de l'ordre de 7,4 %.

3. Conditions riches en dioxygène

Langpape et Millet^{37,38} se sont penchés sur le rôle des ions Fe^{3+} et Cu^{2+} dans les catalyseurs à base d'hétéropolycomposés. Ils comparent l'activité, à 340°C , des formulations $\text{H}_{0,45}\text{Fe}_{0,85}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{Fe}_{0,2}\text{H}_{0,4}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ sous une alimentation riche en oxygène (33,4/17,2/10,1/40,5 pour $\text{O}_2/\text{isobutane}/\text{N}_2/\text{Hélium}$). La substitution de l'acidité protonique par le fer (3+) se traduit par une augmentation de la sélectivité en produits valorisables (AMA et MACO), mais sans grande modification de la conversion. Ils infirment ainsi les résultats de Mizuno et al.³⁶ Après réaction, le catalyseur supporté (contenant du césium) présente du molybdène au degré d'oxydation +5 contrairement à l'acide massique. Le fer n'est pas présent sous la même forme dans les deux cas. Dans l'hétéropolyacide, le fer (2+) est entouré de 5 molécules d'eau et relié à un atome de molybdène dans une géométrie d'octaèdre déformé. Dans le deuxième cas, le fer reste au degré d'oxydation +III et c'est le molybdène adjacent qui se réduit.

Par ailleurs, en augmentant la teneur en fer et en cuivre dans des catalyseurs du type $\text{Cs}_2\text{Fe}_x\text{H}_{1-3x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_2\text{Cu}_x\text{H}_{1-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, l'activité augmente linéairement pour le cuivre mais diminue pour le fer. Celle-ci serait liée à la réductibilité du catalyseur. La sélectivité en acide méthacrylique diminue avec la teneur en cuivre mais augmente avec le fer. Ces phénomènes s'expliqueraient par des échanges électroniques concertés entre le cuivre et le molybdène qui ne se produiraient pas avec le fer.

4. Conditions pauvres en dioxygène

Etienne et al.^{39,40} ont étudié l'influence du fer dans des sels mixtes de 12-molybdophosphate de potassium et d'ammonium sous une alimentation pauvre en oxygène (26/13/12/49 pour isobutane/ $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$) à 350 et 400°C . L'augmentation de la teneur en fer s'accompagne d'une activité plus grande bien que la sélectivité en acide méthacrylique diminue. Cette tendance suit une logique inverse des résultats rapportés par Langpape et al. Après calcination, le fer remplacerait les cations ammonium sous la forme de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, ce qui est peu réaliste. Pour une teneur maximale en fer de 0,35, le fer augmenterait alors l'acidité de Bronsted. Au delà, le fer extra-réseau formerait une autre phase (éventuellement du phosphate de fer) qui apporterait de l'acidité de Lewis. Ce type de site favoriserait alors l'activation de la liaison CH. Un autre phénomène peut également avoir lieu qui est la catalyse de l'oxydation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique en CO_2 par le fer.

Une autre formulation⁴¹ du type $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dopé au cuivre développée par Mizuno et al. induit une amélioration du rendement en méthacroléine. Le cuivre favoriserait alors la réoxydation du catalyseur. En revanche, la même formulation à base de cuivre mais dérivé de $\text{Cs}_{3,5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ présente un rendement plus faible en AMA et MACO.

5. Mélange équimolaire dioxygène/isobutane

Deng et al.⁴² ont introduit du fer et de l'arsenic dans une structure dérivée de PMo_{11}V : $\text{H}_x\text{Fe}_{0,12}\text{Mo}_{11}\text{VPAs}_{0,3}\text{O}_y$. A 370°C , sous une alimentation du type 28/28/44 en isobutane/oxygène/azote, un rendement de 16,7 % en acide méthacrylique est atteint.

II.2.c. Autres catalyseurs ne contenant pas d'HPA

Corberàn et al.^{43,44} ont étudié l'activité catalytique de solides ne contenant pas de polyoxométallates. Il s'agit de phases d'oxydes de vanadium supportées sur des zéolithes comme MCM-41 ou UVM-7. Les produits majoritaires sont la méthacroléine et l'isobutène. L'objectif est de développer un procédé dans lequel l'isobutène formé serait recyclé avec l'isobutane n'ayant pas réagi.

D'autres oxydes contenant du molybdène, du vanadium et de l'antimoine ont été également étudiés. Shishido et al.⁴⁵ ont synthétisé un oxyde de formule $\text{MoVSb}_{10}\text{O}_x$ qui induit une conversion d'isobutane de 8,4 % et des sélectivités en méthacroléine et isobutène de 27,6 et 12,5 %. J. S. Paul et al.^{46,47} ont utilisé le screening combinatoire pour tester un grand nombre de formules d'oxydes contenant du vanadium, de l'antimoine et du molybdène. L'un des meilleurs catalyseurs obtenus est MoVO_x pour lequel l'activité est moins grande que celle de Shishido et al., mais les sélectivités en isobutène et méthacroléine plus importantes.

II.2.d. Conclusion

A l'examen de l'abondante littérature existante, les catalyseurs actifs les plus prometteurs pour l'oxydation de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique restent constitués d'hétéropolyanions de type Keggin. Les hétéropolyacides simples comme $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sont intéressants, mais des mélanges de ces derniers avec des hétéropolysels de potassium, de césium ou d'ammonium induisent une plus grande stabilité thermique et des rendements plus importants. Les performances catalytiques sont fonction de la composition de l'alimentation. Certains catalyseurs donneront de résultats plus probants en excès d'oxygène, d'autres en défaut. Un état partiellement réduit, par une mise sous régime stationnaire dans des conditions riches en isobutane ou à travers la formulation du catalyseur améliore les rendements en produits valorisables. De même, l'addition de métaux comme le vanadium, le nickel, le cuivre ou le fer peuvent entraîner aussi des activités et / ou des sélectivités plus grandes. Toutefois, aucun catalyseur n'a pour l'instant atteint le rendement de 35 % en MACO et AMA qui paraît nécessaire à l'industrialisation du procédé. Il est donc important de comprendre le mécanisme réactionnel d'oxydation de l'isobutane afin de concevoir un catalyseur capable de limiter les réactions secondaires indésirables.

II.3. Schémas réactionnels usuellement proposés pour l'oxydation de l'isobutane

Le mécanisme réactionnel est sujet à de nombreux débats et tous les auteurs ne s'accordent pas sur les voies empruntées. Deux grandes questions restent posées :

- la formation de l'acide méthacrylique se fait-elle en passant par la méthacroléine, ou la formation de ces deux espèces passe-t-elle par deux routes parallèles ?
- l'isobutène est-il un intermédiaire réactionnel, sachant qu'il n'est pas souvent mis en évidence dans le milieu réactionnel ?

II.3.a. Deux routes parallèles

Busca et al.⁴⁸ ont étudié l'oxydation de l'isobutane sur $K(NH_4)_2PMo_{12}O_{40}/FeO_{1,5}$. Les produits obtenus sont la méthacroléine, l'acide méthacrylique, l'acide acétique, l'anhydride maléique, CO et CO_2 et une petite quantité d'isobutène, avec une sélectivité inférieure à 1-2 %. Les auteurs proposent le schéma réactionnel suivant :

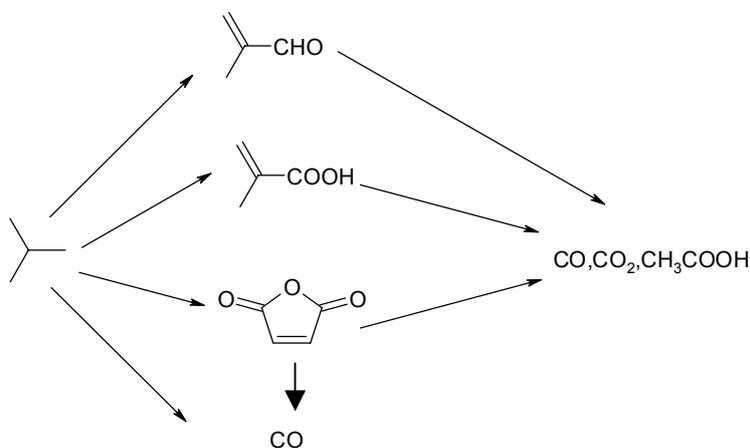


Figure 1.12 : Schéma réactionnel selon Busca et al.⁴⁸

Les auteurs concluent à l'existence d'un intermédiaire commun aux deux composés. Cet intermédiaire pourrait, soit se désorber pour donner la méthacroléine, soit se transformer en carboxylate et ensuite en acide méthacrylique. L'existence de l'isobutène en tant qu'intermédiaire n'a pu être mis clairement en évidence.

II.3.b. Deux routes consécutives

Mizuno et al.³⁵ ont réalisé l'oxydation de l'isobutane sur $Cs_{2,5}Ni_{0,08}H_{0,34}PMo_{12}O_{40}$. Les produits obtenus sont la méthacroléine, l'acide méthacrylique, l'acide acétique, le monoxyde et le dioxyde de carbone. L'isobutène est observé en faible quantité avec une sélectivité inférieure à 2 %. Le schéma réactionnel suivant est proposé.

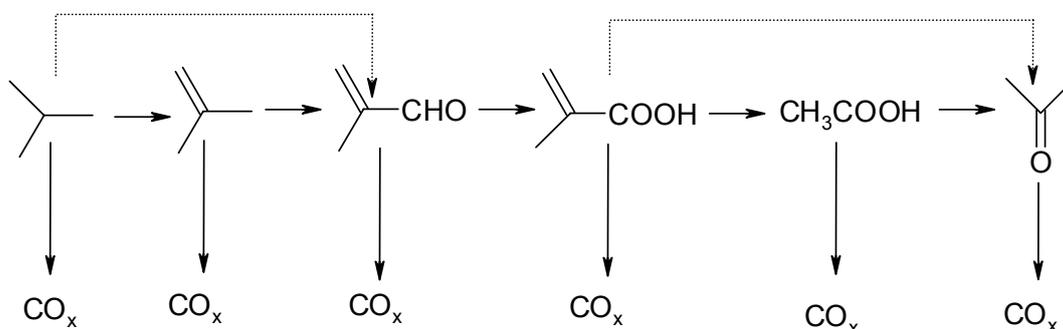


Figure 1.13 : Schéma réactionnel proposé par Mizuno et al.³⁵

II.3.c. Routes parallèles et consécutives

Paul et al.^{26,27} ont étudié la cinétique de la réaction sur un sel mixte ammonium/césium d'acide 11-molybdo-1-vanadophosphorique. Ils proposent le mécanisme suivant qui prend en compte les deux routes possibles.

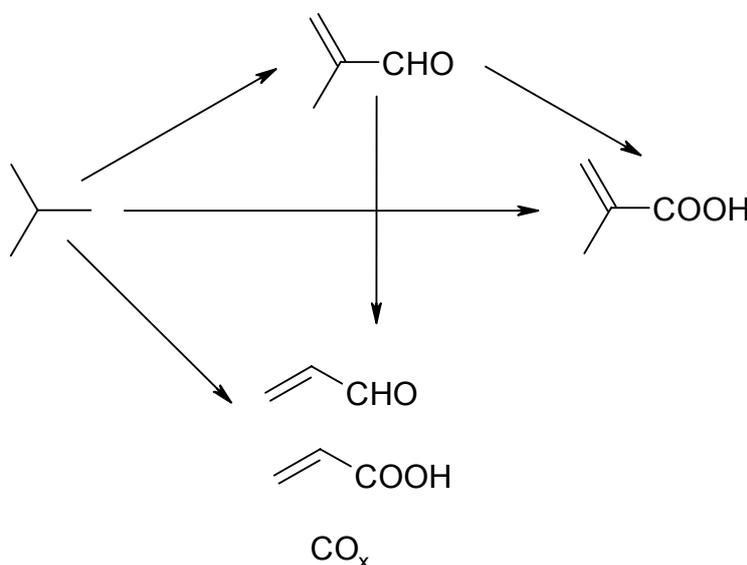
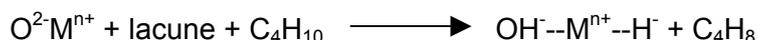


Figure 1.14 : Schéma réactionnel selon Paul et al.^{26,27}

II.3.d. Passage par l'isobutène ?

Schindler et al.⁴⁹ ont réalisé une étude cinétique de la réaction à des taux de conversion très faibles en isobutane. Cette équipe conclut au passage par l'isobutène par un mécanisme de type « routes consécutives ». La constante de vitesse de l'oxydation de l'alcène serait tellement grande par rapport à la constante de vitesse de formation à partir de la paraffine, que l'isobutène ne serait observé que pour des conversions très faibles.

Jalowiecki-Duhamel et al.⁵⁰ affirment que la première étape de la réaction est la formation d'espèce H⁻ et H⁺ dans le solide, conduisant à la formation de l'isobutène d'après le schéma suivant :



A l'inverse, Busca et al.⁴⁸ doutent du passage par l'isobutène. En effet, ce dernier n'est jamais détecté comme produit, même en large excès d'isobutane qui devrait favoriser la désorption de l'isobutène, compte tenu d'un manque de sites oxydants.

Récemment, L. Zair⁵¹ a étudié la réaction sur un HPA de formulation proche de celle utilisée pour la réaction d'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique. De nombreux sous produits d'oxydation, bien que minoritaires, sont identifiés. On trouve parmi eux l'anhydride maléique, déjà observé au préalable par Busca et al., qui possède une chaîne carbonée linéaire. Deux chemins réactionnels sont alors proposés : l'oxydation de l'isobutène et son isomérisation comme l'illustre la figure 1.15. Le premier est à l'origine de la formation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, tandis que le deuxième donne l'acide acétique comme produit majoritaire. Toutefois, une isomérisation directe de l'alcane n'est pas à exclure.

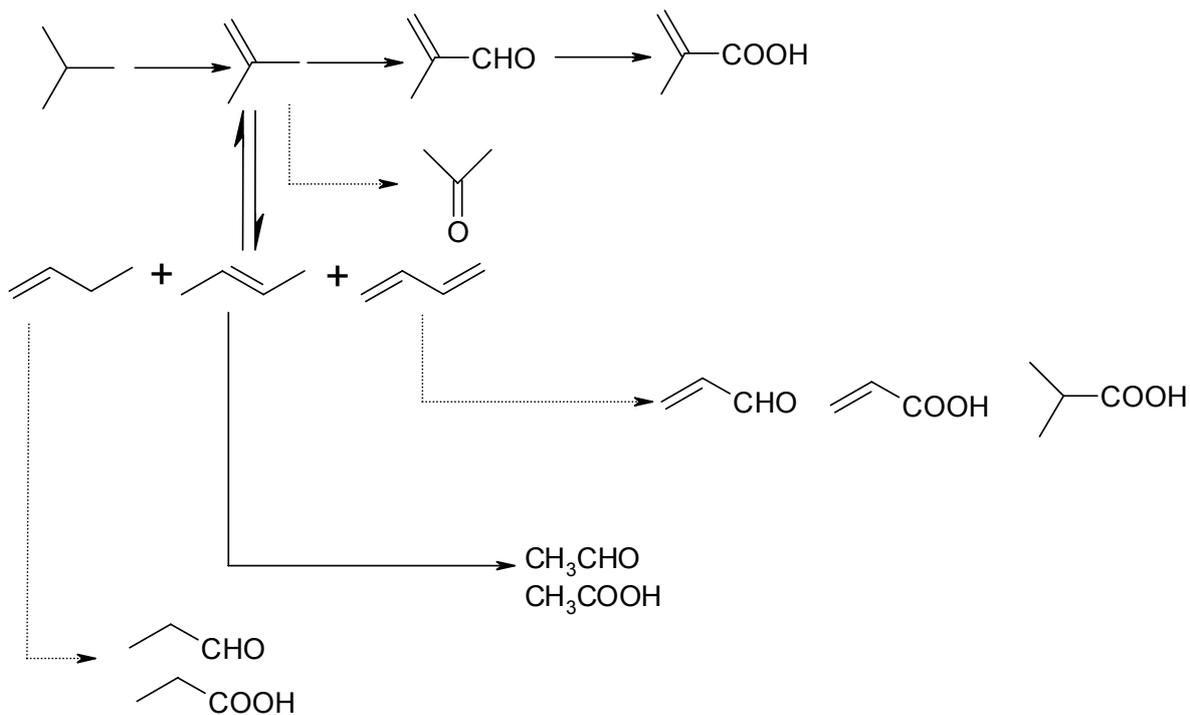


Figure 1.15 : Mécanisme réactionnel proposé par Zaïr⁵¹

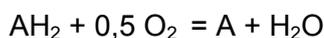
Cependant, très peu d'auteurs ont cherché à examiner la nature des sous-produits minoritaires et de nombreuses questions restent ainsi sans réponse.

Comme rapporté dans le paragraphe I., l'acide méthacrylique peut provenir de la déshydrogénation de l'acide isobutyrique catalysée par un HPA. N'est-il pas également un autre produit primaire provenant de l'oxydation directe de l'isobutane ? Quelles données la littérature comporte-elle sur les réactions d'isomérisation des alcènes et des alcanes en C₄ ? Que produit la réaction d'oxydation de ces hydrocarbures ? A-t-on des informations sur des catalyseurs à base d'hétéropolycomposés ?

III. Quelques données plus précises sur le schéma réactionnel

III.1. Oxydéshydrogénation

La réaction d'oxydéshydrogénation peut s'écrire de façon globale :



Cette réaction est exothermique et paraît être correctement décrite par un modèle de type Mars et Van Krevelen. Les catalyseurs doivent présenter deux types de propriétés :

- une acido-basicité pour activer la liaison CH,
- un comportement rédox pour oxyder la liaison C-C en C=C.

Ce type de réaction a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets et de publications. Les données bibliographiques exposées ci-après ne sont donc pas exhaustives. Elles ont pour but d'apporter des informations sur le schéma d'activation de l'isobutane. On distinguera clairement l'oxydéshydrogénation du n-butane de son oxydation plus complète en aldéhyde ou acide carboxylique.

III.1.a. Oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique

Les produits de réaction sont, outre l'acide méthacrylique, le propène, l'acétone, l'acide acétique, le monoxyde et le dioxyde de carbone. Le propène proviendrait des propriétés acides du catalyseur, alors que les autres produits seraient issus de l'oxydation. L'acide acétique serait produit par coupure oxydante de l'acétone.

Atochem¹¹ a breveté l'utilisation de catalyseurs à base de phosphates de fer comme, par exemple, $\text{FeP}_x\text{Me}_y\text{O}_g$ où Me peut représenter Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr ou Ba. Védrine et al.⁵² ont étudié cette réaction sur des phosphates de fer. Ils concluent que les phases actives sont constituées de phases à valence mixte de type $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ qui assurent le mécanisme rédox. L'eau jouerait un rôle fondamental dans la formation d'hydroxyphosphates de fer qui constituent les sites actifs.

D'autres types de catalyseurs ont par ailleurs été développés : les hétéropolycomposés. Roehm¹⁰ et Sumitomo⁵³ se sont intéressés à ce type de solide. Les formules brevetées sont des composés dérivés de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ contenant par exemple du cuivre. Kimoto et al.⁵⁴ montrent que cet hétéropolyacide présente un pouvoir rédox plus grand que tous les composés $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$. Ses sels de césium, de potassium et de rubidium sont très sélectifs. D'autres équipes ont également travaillé sur $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ou des mélanges avec ses sels de césium^{55,56}, de vanadyle et de cuivre⁵⁷ ou encore d'ammonium⁵⁸. Certaines caractéristiques sont communes à tous ces catalyseurs :

- après réaction, l'hétéropolyanion est partiellement réduit et le vanadium en contre-ion est au degré d'oxydation +4,
- plus la teneur en vanadium augmente, plus la sélectivité en acide méthacrylique est grande.
- Ces composés ne sont pas stables dans le temps.

Le vanadium semble donc jouer le rôle de site actif ou assisterait les atomes de molybdène dans les échanges électroniques avec l'acide isobutyrique.

III.1.b. Oxydéshydrogénation de l'isobutane

Des catalyseurs très divers sont proposés dans la littérature pour la réaction d'oxydéshydrogénation de l'isobutane en isobutène. Par exemple, Grzybowska et al.⁵⁹ ont utilisé des oxydes de chrome sur alumine et titane, Tempesti et al.⁶⁰ des molybdates de nickel dopés avec différents promoteurs, Moriceau et al.⁶¹ des oxydes de nickel et de chrome sur divers supports, Cavani et al.⁶² des polyoxométallates de type Dawson.

Karamullaoglu et al.⁶³ proposent un schéma réactionnel simplifié de cette réaction sur des oxydes mixtes de chrome, vanadium et niobium comme l'illustre la figure 1.16.

Il se divise en trois étapes :

- (1) adsorption dissociative de l'isobutane sur deux sites notés *
- (2) Elimination de l'hydrogène en β de l'espèce isobutyle adsorbée et formation d'une espèce oléfinique à la surface du catalyseur
- (3) Désorption de l'espèce oléfinique et libération d'une molécule d'eau

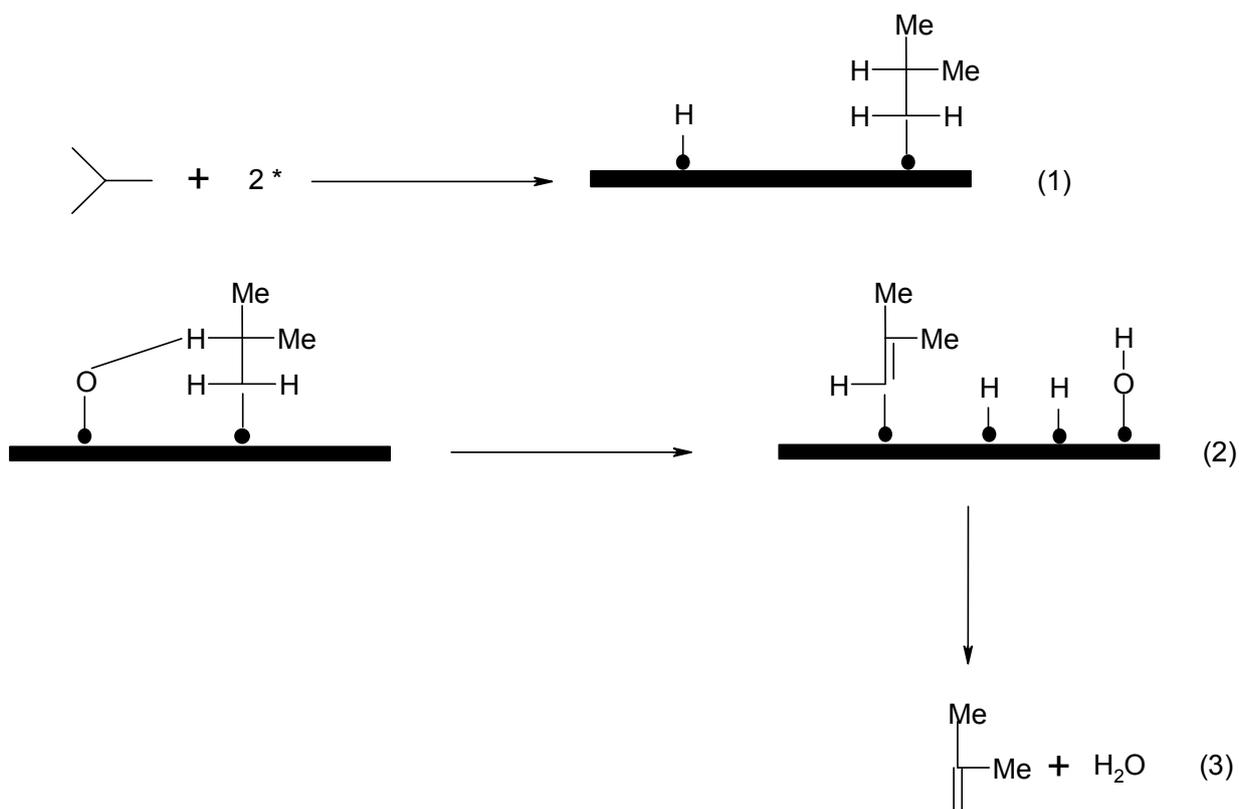


Figure 1.16 : Mécanisme réactionnel de l'oxydéshydrogénation de l'isobutane en isobutène⁶³

III.1.c. Oxydéshydrogénation du n-butane

La réaction d'oxydéshydrogénation du n-butane est aussi l'objet de nombreuses recherches. On peut distinguer trois grandes familles de catalyseurs. Tout d'abord, différentes charges de vanadium sont dispersées sur des supports comme la silice⁶⁴, l'alumine⁶⁵, l'oxyde de niobium⁶⁶ ou encore l'oxyde de magnésium^{67,68,69}. Le vanadium réagit alors sous la forme V^{5+} et adopte une géométrie de tétraèdre isolé.

Une autre famille est celle des molybdates de nickel dopés par différents éléments dont le césium^{70,71}. Enfin, Marcu et al.^{72,73} ont étudié les pyrophosphates de titane, d'étain ou de zirconium, les plus prometteurs étant à base de titane.

Cette réaction est réalisée à haute température, en général entre 540 et 600 °C. La contribution des réactions en phase homogène n'est alors pas négligeable. Lemonidou et Stambouli⁷⁴ rappellent que la formation des alcènes s'effectue à partir d'espèces alkyles qui peuvent ensuite réagir à la surface du catalyseur ou se désorber sous forme de radicaux dans la phase gazeuse où des réactions en phase homogène apparaissent. Ils comparent l'effet de la réaction d'oxydéshydrogénation du butane en présence et en l'absence d'un catalyseur du type V-Mg-O. Ce dernier favorise la formation du butadiène et de CO_x alors que l'élévation de température induit la production de propène et d'éthylène issus du craquage. Ils concluent à l'intérêt de réaliser un réacteur avec différents compartiments contenant ou non un catalyseur pour augmenter les performances catalytiques.

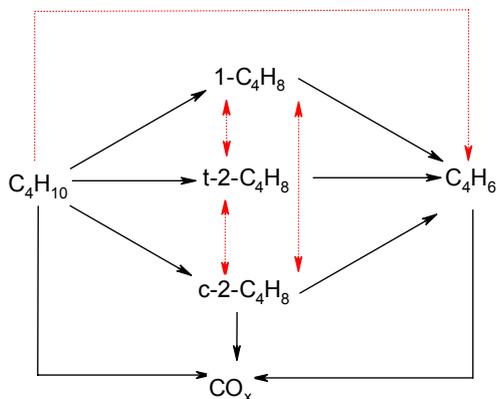
Les produits communément rencontrés sont les butènes, le butadiène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et des produits de craquage dont, majoritairement, le propène. Notons que lors du déroulement de la réaction d'oxydation de l'isobutane vers 340 °C, ces produits de craquage seront minoritaires compte tenu de la température peu élevée.

Blasco et al.⁶⁸ ont montré l'influence du caractère acido-basique des supports sur lesquels des charges de vanadium ont été dispersées. Le caractère basique favorise la formation du but-1-ène et de butadiène, alors que le caractère acide est favorable à la formation de but-2-ènes et de butadiène, mais avec une contribution importante de leur oxydation sous forme de CO_x. Madeira et al.⁷⁰ montrent la présence de deux sites basiques différents sur des molybdates de nickel dopés par du césium à 3 % en masse. Les sites les moins basiques favorisent la formation du but-1-ène alors que les sites plus basiques produisent les but-2-ènes. Enfin, Marcu et al.⁷³ affirment que l'acidité de Lewis est défavorable à une haute sélectivité sur des pyrophosphates de titane.

Cette discordance sur l'effet du caractère acido-basique montre la complexité du lien structure-activité, intimement lié à la nature du catalyseur.

Les équipes de Chaar⁶⁷, de Blasco⁶⁸ et de Tellez⁶⁹ s'accordent sur le fait que le butadiène est à la fois un produit primaire et secondaire de réaction (provenant alors du but-1-ène). Madeira et al.⁷¹ indiquent que le butadiène peut être un produit primaire, mais que sa voie principale de formation reste la déshydrogénéation du but-1-ène.

La figure 1.17 représente les différentes voies possibles lors de l'oxydéshydrogénation du n-butane.



Les flèches en pointillés sont des chemins minoritaires

Figure 1.17 : Schéma réactionnel de l'oxydéshydrogénation du n-butane proposé par Madeira et al.⁷¹

Notons que tous les hydrocarbures peuvent former des CO_x par oxydation totale, bien que la figure 1.17 ne le montre pas explicitement.

III.2. Isomérisation de la chaîne carbonée

Afin de comparer les facilités avec laquelle l'isomérisation de l'isobutane en n-butane et de l'isobutène en n-butène peuvent avoir lieu, des calculs thermodynamiques des équilibres d'isomérisation à 320 °C ont été réalisés.

III.2.a. Calculs thermodynamiques

Les enthalpies libres standards molaires de réaction sont calculées à 320 °C à partir des lois de Hess (1), de Gibbs-Helmholtz (2) et de Kirchhoff (3) :

$$(1) \Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

$$(2) \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^0(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} dT$$

$$(3) \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r c_p^0(T) dT$$

avec $\Delta_r H^0(T)$ enthalpie standard molaire de réaction à la température T en J.mol⁻¹ (f pour formation)

$\Delta_r G^0(T)$ enthalpie libre standard molaire de réaction la température T en J.mol⁻¹

$\Delta_r c_p^0(T)$ capacité calorifique standard molaire de réaction à T en J.mol⁻¹.K⁻¹

ν_i est le coefficient stoechiométrique algébrique.

Les données thermodynamiques proviennent du *Handbook of Chemistry and Physics*⁷⁵ et du site internet www.webbook.nist.gov.

Les capacités calorifiques standards molaires de réaction dépendent de la température et sont approximées par des fonctions affines. L'annexe 2 indique les approximations et les calculs réalisés.

Réaction d'isomérisation	$\Delta_r G^0(400)$	K (400)	$\Delta_r G^0(593,15)$	K (593,15)
Isobutane = n-butane	0,7	0,8	-2,4	1,6
Isobutène = but-1-ène	17,0	$6 \cdot 10^{-3}$	17,6	$3 \cdot 10^{-2}$
Isobutène = but-2-ène cis	12,9	$2 \cdot 10^{-2}$	15,3	$4 \cdot 10^{-2}$
Isobutène = but-2-ène trans	10,2	$4,6 \cdot 10^{-2}$	12,8	$8 \cdot 10^{-2}$
but-1-ène = but-2-ène cis	-4,1	3,4	-2,3	1,6
but-1-ène = but-2-ène trans	-6,9	8,0	-4,8	2,6

Tableau 1.2 : Enthalpies libres standards molaires et constantes des équilibres d'isomérisation en KJ.mol⁻¹

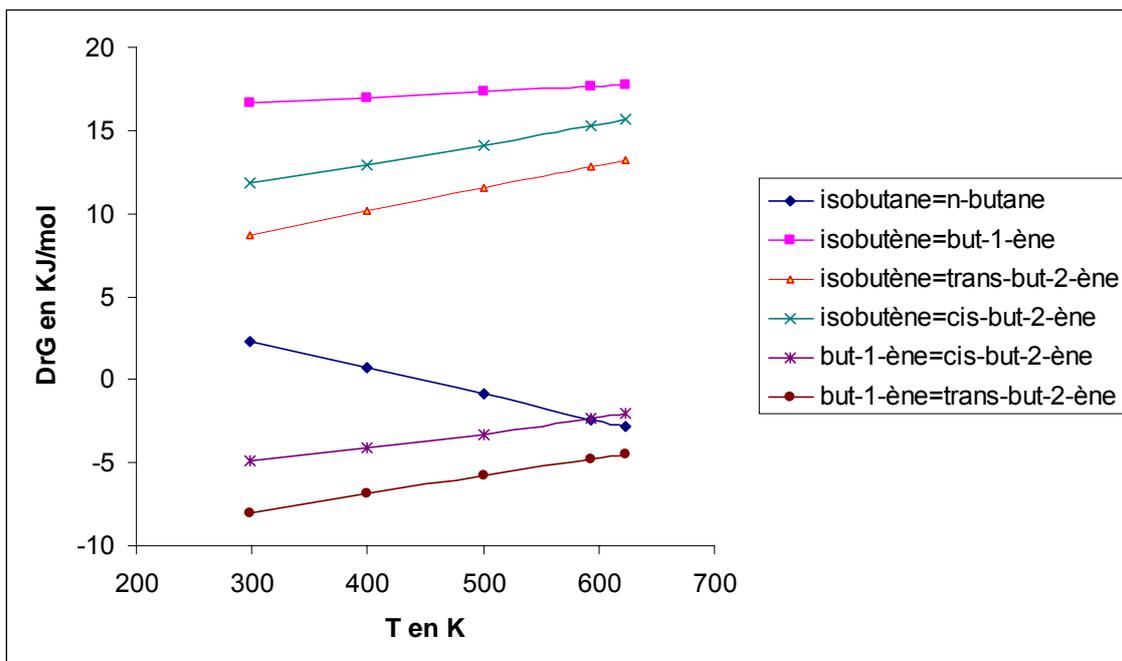


Figure 1.18 : Evolution des enthalpies libres standards de réaction molaires en fonction de la température

Le tableau 1.2 résume les valeurs des enthalpies libres standards et des constantes d'équilibre des différentes réactions d'isomérisations à 400 et 593 K. La figure 1.18 illustre l'évolution des enthalpies libres standards molaires de réaction en fonction de la température pour chaque réaction d'isomérisation.

D'après ces résultats et aux erreurs dues aux approximations sur le calcul des capacités calorifiques, toutes les isomérisations dans le sens isobutène-butène sont thermodynamiquement équivalentes et largement défavorisées. En revanche, une isomérisation isobutane-n-butane semble possible. Enfin, parmi les butènes, le but-1-ène est thermodynamiquement défavorisé et s'isomérisise facilement en but-2-ène.

III.2.b. Dans le sens chaîne linéaire-chaîne ramifiée

III.2.b.1. A partir du n-butane

L'isomérisation du n-butane en isobutane est une réaction très étudiée dans la littérature. Cette transformation permet d'obtenir une chaîne ramifiée qui présente un indice d'octane plus élevé que la chaîne linéaire correspondante. En outre, l'isobutène permet l'obtention du MTBE ajouté dans les essences pour augmenter leurs performances.

Le mécanisme d'isomérisation du n-butane en isobutane sur des catalyseurs acides suscite toujours de nombreuses controverses. Brouwer et al.⁷⁶ ont étudié cette réaction en milieu acide homogène tandis que Chevalier et al.⁷⁷ l'ont analysée sur un catalyseur solide acide bifonctionnel du type Pt-SiO₂-Al₂O₃. En utilisant des butanes marquées au ¹³C, ces deux équipes ont mis en évidence la formation d'intermédiaires cyclopropanes protonés.

La figure 1.19 résume le schéma réactionnel proposé.

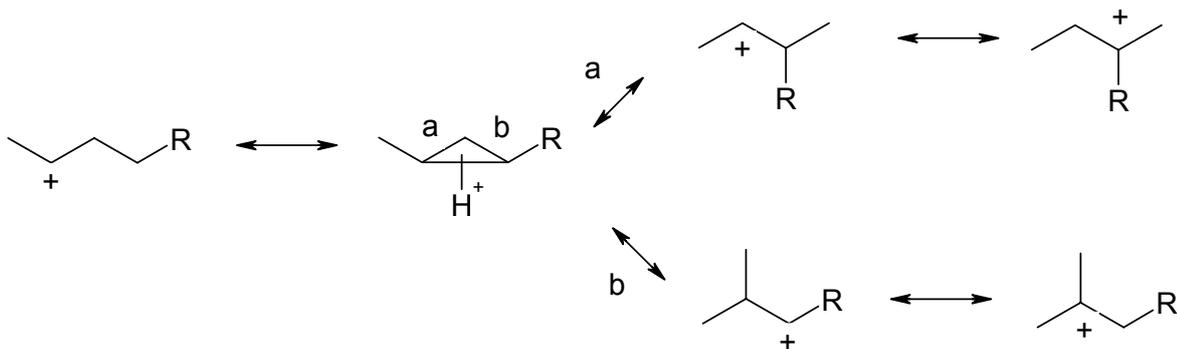


Figure 1.19 : Isomérisation du cation sec-butyle selon Brouwer et al.⁷⁶ et Chevalier et al.⁷⁷

Par ailleurs, Corma et al.⁷⁸ ont réalisé des calculs quantiques sur le mécanisme proposé par Brouwer. Il apparaît que l'intermédiaire cyclopropane protoné ne correspond pas à un minimum des surfaces d'énergies potentielles, mais plutôt à un état de transition. Il produirait ensuite les carbocations secondaires. Un autre état de transition est envisageable : le carbocation primaire du tertibutyle. Il conduit alors au carbocation tertiaire, comme l'illustre la figure 1.20.

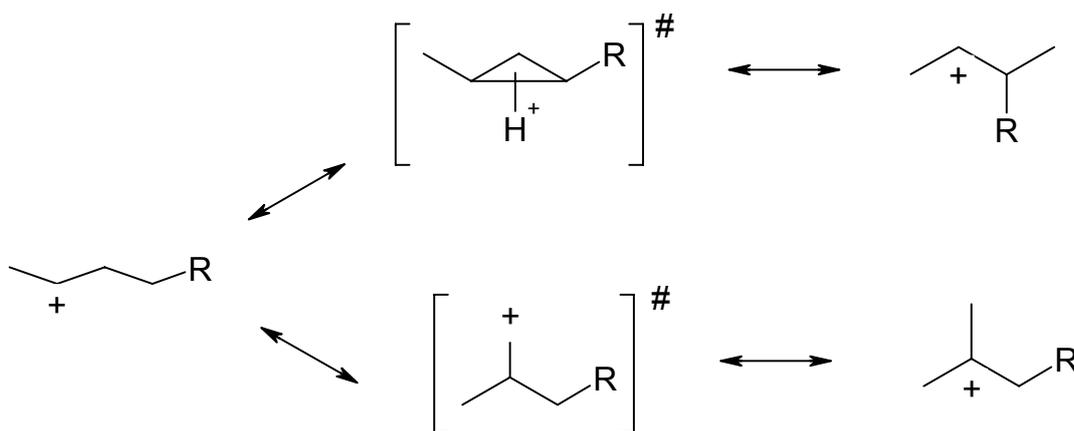


Figure 1.20 : Isomérisation du cation sec-butyle selon Corma et al.⁷⁸

Ushikubo⁷⁹ étudie l'isomérisation du n-butane en isobutane sur différents oxydes de tantale et de niobium. Seul l'oxyde de tantale hydraté traité à l'acide sulfurique présente une activité pour l'isomérisation du n-butane en isobutane avec une sélectivité supérieure à 95 % à température ambiante. Il propose un mécanisme partant de l'arrachement direct d'un hydrure par un site acide de Lewis très dur. Le réarrangement du carbocation secondaire conduit au carbocation primaire de tertibutyle. Captant l'hydrure, il conduit à l'isobutane.

Toutefois, cette isomérisation peut aussi être de nature bimoléculaire. Des études sur des mordénites^{80,81,82} montrent que l'isomérisation est intermoléculaire comme proposé sur la figure 1.21.

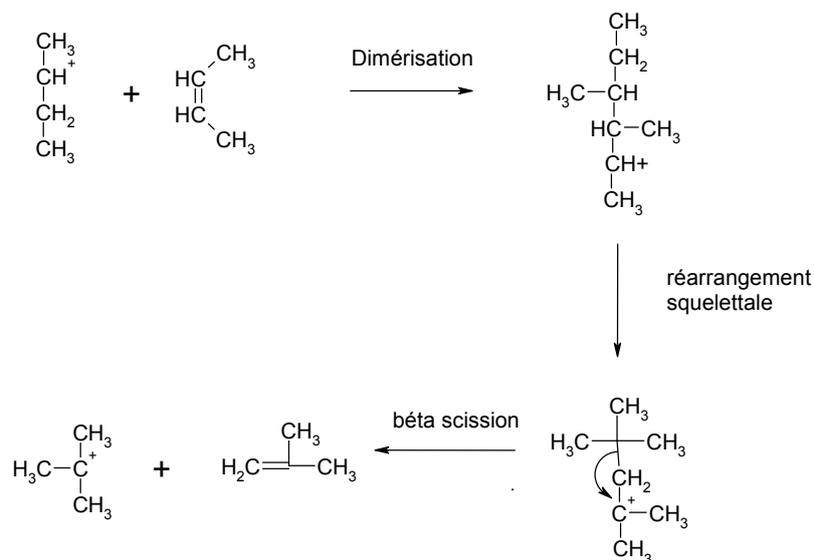


Figure 1.21 : Isomérisation bimoléculaire du n-butane en isobutane

La voie intermoléculaire semble favorisée au détriment de la voie monomoléculaire dès lors que la pression partielle en n-butane n'est pas trop faible.

D'autres études menées à partir de butanes marqués au ^{13}C sont réalisées sur des zircons sulfatés. Garin et al.⁸³ proposent une isomérisation intramoléculaire à 523 K, contrairement à Adeeva et al.⁸⁴ qui supposent un mécanisme bimoléculaire à 453 K. Trung Tran et al.⁸⁵ montrent que ces comportements dépendent de la nature du gaz diluant employé (respectivement hydrogène et azote pour ces deux cas) et de la température de réaction : l'hydrogène a tendance à inhiber la voie bimoléculaire alors qu'il est sans conséquence sur la voie intramoléculaire.

III.2.b.2. A partir des butènes

De même, l'isomérisation des butènes peut se faire selon les deux types de mécanismes précédemment évoqués. Par exemple, Houzvicka et al.⁸⁶ proposent un mécanisme monomoléculaire qui produit le carbocation primaire par formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné ou par isomérisation de type A (migration d'un groupement méthyle sur le carbone du carbocation secondaire formé). Le mécanisme bimoléculaire serait à l'origine de la formation de propène et de pentène uniquement. A l'opposé, Guisnet et al.⁸⁷ étudient la transformation du but-2-ène à 350 °C sur des zéolithes à taille de pores intermédiaires et à 500 °C sur alumine. Sur les catalyseurs frais, l'isobutène mais également le propène et les pentènes se forment. Ceci est en accord avec une contribution de l'isomérisation bimoléculaire du butène.

III.2.c. Dans le sens chaîne ramifiée-chaîne linéaire

L'isomérisation de l'isobutane en n-butane ou de l'isobutène en n-butène répond à un mécanisme « classique » d'isomérisation. Celui-ci peut se faire par migration d'un hydrure et ensuite d'un groupement méthyle comme proposé sur la figure 1.22.

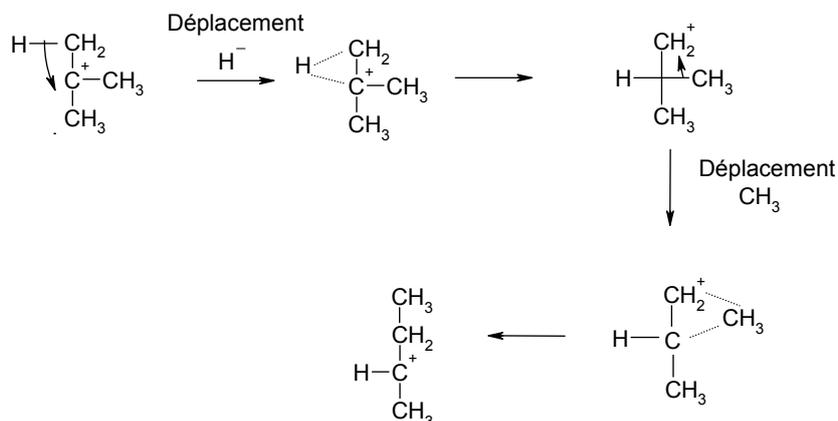


Figure 1.22 : Isomérisation « classique » de l'isobutane en n-butane ou de l'isobutène en n-butène

Le passage par un intermédiaire cyclopropane protoné est aussi envisageable après la formation du carbocation primaire.

La figure 1.23 illustre les deux voies possibles.

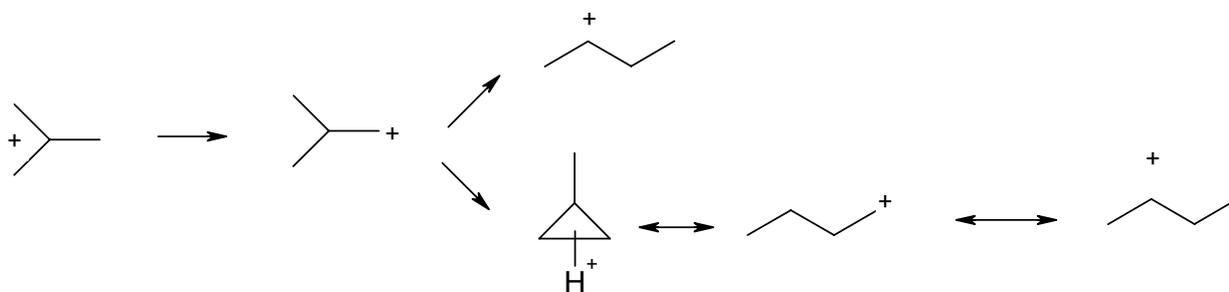


Figure 1.23 : Deux voies d'isomérisation du cation tertio-butyle

III.3. Oxydation

III.3.a. Du n-butane

III.3.a.1. Sur des vanadophosphates (VPO)

L'oxydation sélective du n-butane en anhydride maléique est une réaction largement étudiée dans la littérature et dans le domaine de la propriété industrielle. En effet, l'anhydride maléique est un intermédiaire de synthèse pour de nombreux composés comme le polyester insaturé, l'anhydride succinique, la gamma butyrolactone, le 1,4-butanediol, le THF, l'acide fumarique ou encore l'acide maléique.

Le procédé le plus utilisé industriellement pour la fabrication de l'anhydride maléique reposait sur l'oxydation du benzène. Toutefois, pour des raisons de santé publique (effet cancérigène du benzène) et économiques, le benzène est remplacé dès 1974 par des coupes C₄ comprenant oléfines et paraffines, puis par le n-butane seulement qui conduit à un produit plus pur.

De nombreux procédés furent développés pour cette réaction. Les catalyseurs sont des oxydes mixtes de vanadium et de phosphore. Le tableau 1.3 résume les principaux procédés employés.

Entreprise	Type de réacteur	Nature de l'anhydride maléique
ALMA	Lit fluidisé	Anhydre
Alusuisse Italia	Lit fixe	Anhydre ou aqueux
Amoco	Lit fixe	
BP (Sohio)-UCB	Lit fluidisé	Aqueux
Denka-Scientific Design	Lit fixe	Aqueux
Dupont	Lit transporté	Aqueux
Mitsubishi Kasei	Lit fluidisé	Aqueux
Mitsui Toatsu	Lit fluidisé	
Monsanto	Lit fixe	Anhydre

Tableau 1.3 : Procédés principaux de fabrication d'anhydride maléique par oxydation du n-butane⁸⁸

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation sélective du n-butane en anhydride maléique est encore sujet à débat.

Bordes et al.⁸⁹ ont étudié l'activité de δ et γ VOPO₄ et de γ -(VO)₂P₂O₇ en oxydation du n-butane et du butène. La phase cristalline a une grande importance sur les performances catalytiques. L'oxydation du n-butane s'effectue essentiellement sur des phases γ alors que l'oxydation du butène a lieu sur des phases δ .

Centi et al.⁹⁰ ont montré qu'à des concentrations élevées en n-butane dans un réacteur à lit fixe, on pouvait détecter les butènes, le butadiène et le furane, mais pas d'anhydride maléique.

Gleaves et al.⁹¹ ont réalisé une analyse temporelle des produits de réaction. Lorsque le catalyseur est frais, on observe les mêmes produits que Centi, mais pas d'anhydride maléique. A l'inverse, lorsque le catalyseur est préalablement oxydé à 420 °C, l'anhydride maléique est observé mais pas les autres produits préalablement présents.

Sur la base de ces observations, le schéma de réactions suivant a été proposé :

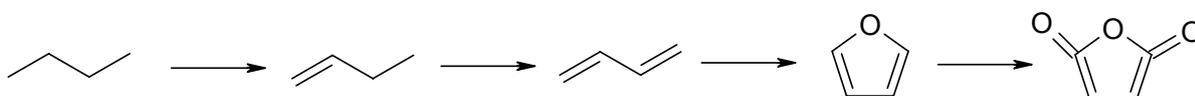


Figure 1.24 : Schéma réactionnel proposé par Centi et al.⁹⁰

Toutefois, un certains nombre d'observations peuvent infirmer la formation de butènes, du butadiène et du furane en tant qu'intermédiaires réactionnels.

- Ces produits sont obtenus dans des conditions très particulières de réaction, c'est-à-dire à des concentrations élevées en n-butane et des temps de contact faibles; ou dans le cadre d'un réacteur pulsé dans des conditions anaérobies,

- L'oxydation du n-butane et des intermédiaires supposés, sur les mêmes catalyseurs, conduit à des répartitions différentes de produits. Par exemple, Centi et al.⁹⁰ mettent en évidence la formation d'anhydride maléique, d'oxydes de carbone et de traces d'acide acétique lors de la réaction d'oxydation du n-butane. A l'inverse, on constate la formation d'acétaldéhyde, de crotonaldéhyde et d'autres produits oxydés non détectés auparavant lors de l'oxydation des intermédiaires supposés.
- Chen et Munson^{92,93} ont récemment réalisé une analyse fine des produits d'oxydation du n-butane en utilisant des butanes marqués au ¹³C sur les groupements méthylènes ou sur l'ensemble des atomes de carbone. Pour résumer, ils observent les faits importants suivants :
 - Dans des conditions anaérobies, l'acide maléique, l'acide fumarique, les oxydes de carbone, l'éthylène et le méthanediol sont obtenus sur différents catalyseurs contenant des ions V⁵⁺ et à différentes températures. Sur un catalyseur qui contiendrait des ions V³⁺ et V⁴⁺ uniquement, seuls les butènes, le butadiène et le furane se forment.
 - L'éthylène est un sous produit de réaction de l'oxydation du n-butane en acide maléique. La teneur d'éthylène marquée au ¹³C augmente quand on passe du n-butane marqué en 1,4 au butane complètement marqué.
 - Le méthanediol et l'acétylène sont aussi des sous produits.
 - Le butadiène conduit à une haute conversion en acide maléique à des températures plus basses que le n-butane. En outre, d'autres produits oxygénés sont produits mais ne sont pas détectés avec le n-butane.

Ces observations montrent que le butadiène n'est pas un intermédiaire lors de l'oxydation du n-butane en anhydride maléique. L'adsorption du n-butane sur le site oxydant composé de V⁵⁺ s'effectue grâce aux deux groupements méthylènes qui s'oxydent pour donner l'anhydride maléique. La formation des sous-produits de réaction s'explique par des réarrangements électroniques au niveau des atomes de carbone. La formation de butènes, de furane, de benzène et de butadiène a lieu lorsque le vanadium se trouve dans un état réduit et en l'absence d'oxygène. Cette conclusion est en accord avec les résultats de Centi et al.⁹⁰ lorsque les pressions partielles en n-butane sont importantes (atmosphère réductrice) ou lorsque le catalyseur n'est pas préalablement oxydé dans le cas de Gleaves et al.⁹¹.

Une autre étude intéressante est l'analyse des produits de réaction par Lorences et al.⁹⁴. Elle est menée dans un réacteur à lit fluidisé sur des VPO contenant des ions V⁴⁺ et V⁵⁺ dans différentes atmosphères réductrices. Les produits de réaction sont les oxydes de carbone, l'anhydride maléique, les acides acétique, acrylique, fumarique, **méthacrylique**, phtalique, succinique, propionique, butyrique. Notons la présence surprenante de l'acide méthacrylique qui présente une chaîne carbonée ramifiée contrairement aux autres acides.

III.3.a.2. Sur des hétéropolyanions de type Keggin

Holles et al.⁹⁵ étudient l'oxydation du n-butane sur NbPMo₁₁Vpyridine pour différentes compositions de l'alimentation à 300, 340 et 420°C. Les produits majoritaires sont, outre les oxydes de carbone et l'anhydride maléique, l'acide acétique et l'acide acrylique. Le même catalyseur produit, lors de l'oxydation de l'isobutane à 380°C, de l'acide méthacrylique et de **l'anhydride maléique**, ce qui pourrait suggérer une isomérisation.

Al⁹⁶ se penche sur l'oxydation du n-butane sur un catalyseur constitué d'un sel de césium et d'un promoteur de vanadium : Cs_{2,5}H_{0,5}PMo₁₂O₄₀ + 2VO²⁺. Les produits majoritaires sont l'anhydride maléique, l'acide acétique, l'acide acrylique et les oxydes de carbone. La sélectivité en acide est aussi élevée que celle obtenue lors de l'oxydation du but-1-ène pour des conversions faibles. Elle diminue au fur et à mesure que l'avancement de la réaction augmente car la dégradation des produits joue alors un rôle important.

III.3.b. Des butènes

L'oxydation du but-1-ène a fait l'objet de nombreuses publications pour la synthèse d'anhydride maléique. Différents catalyseurs oxydants à base de vanadium, de titane, de phosphore ou de molybdène sont étudiés. Dans un souci de clarté, le tableau 1.4 résume les catalyseurs mis en jeu et les produits de réaction.

D'après les produits de réaction obtenus, on peut supposer que deux voies sont favorisées selon le type de catalyseur mis en jeu :

- la formation d'anhydride maléique et de furane,
- la formation d'acétaldéhyde et d'acide acétique

Takita et al.⁹⁷ ont introduit un mécanisme de scission oxyhydratante pour expliquer la formation de l'acide acétique. La première étape est une hydratation par catalyse acide qui conduit à un intermédiaire alcoolate possible grâce à la présence de vapeur d'eau. Les autres étapes sont des coupures oxydantes.

Des études spectroscopiques complémentaires^{98,99} montrent que la nature des sites d'adsorption de l'oléfine oriente le type de produit d'oxydation : l'interaction avec des sites acides conduirait à la formation d'une espèce alcoolate alors que l'interaction avec des sites basiques favoriserait la formation d'un intermédiaire allylique.

Vieira Soares et al.¹⁰⁰ étudient l'oxydation du but-1-ène sur des phases β et γ de molybdates de bismuth. Les produits de réaction sont le dioxyde de carbone, les cis et trans but-2-ènes et le butadiène à 593 et 643 K. La sélectivité du butadiène est supérieure à celle des butènes et on forme toujours plus de l'isomère cis que de l'isomère trans.

Miura et al.¹⁰¹ montrent que l'isomérisation du but-1-ène a lieu sur les couches de molybdène via un intermédiaire σ-allylique alors que la déshydrogénation aurait lieu sur les couches de bismuth via un intermédiaire π-allylique.

III.3.c. Du butadiène

L'oxydation sélective du butadiène est largement étudiée dans la littérature mais le mécanisme réactionnel est au cœur de nombreux débats.

Publication	Nature du catalyseur	Conditions de réaction	Produits obtenus
102	Catalyseur monocouche de type Wacker	Entre 363 et 408K 1,1 bar	Butan-2-one majoritairement Crotonaldéhyde, acétone, acroléine, acétaldéhyde et acide acétique
103	Oxydes de vanadium/titane	Méthode microcatalytique	Furane majoritairement pour de faible charge en vanadium Acide acétique et acétaldéhyde pour des charges plus importantes en vanadium Un intermédiaire type dihydrofurane se formerait lors de la formation du furane L'acidité de Bronsted joue un rôle sur la formation de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique
104	i) V_2O_5 et β -VOPO ₄ ii) $(VO)_2P_2O_7$	Analyse par thermodésorption des sites présents	i) Désorption des but-2-ènes, du furane, de l'acide acétique et de l'anhydride maléique ii) Désorption des but-2-ènes, du furane, de l'acide acétique et de la crotonaldéhyde
105	V_2O_5/TiO_2	Réaction avec air en présence de vapeur d'eau	acétaldéhyde, acide acétique majoritairement Acide formique et les oxydes de carbone plus faiblement Activité catalytique est liée à un état partiellement réduit de V_2O_5 ou la présence de V^{4+} dans TiO_2
106	$V_2O_5-MoO_3$	Entre 300 et 560°C Pression atmosphérique	Acide acétique et anhydride maléique Présence des phases réduites $Mo_4V_6O_{25}$ et $Mo_6V_9O_{40}$

Tableau 1.4 : Produits d'oxydation du but-1-ène sur quelques catalyseurs

Centi et al.¹⁰⁷ étudient cette réaction sur des catalyseurs VPO et proposent le passage par le 2,5-dihydrofurane et le furane comme intermédiaires de formation d'anhydride maléique. La crotonaldéhyde détectée serait un sous-produit de réaction. Hônické¹⁰⁸ propose différentes voies pour l'oxydation du butadiène sur des catalyseurs à base de V_2O_5 . La crotonaldéhyde, le 2,5-dihydrofurane et le 2,3-dihydrofurane sont des précurseurs du furane qui peuvent conduire

directement à l'anhydride maléique. La 2(5H)-furanone et la but-2-ène-1,4-dial sont également des précurseurs de l'anhydride maléique. Schroeder et al.¹⁰⁹ proposent un schéma réactionnel pour l'oxydation du butadiène sur des oxydes mixtes de vanadium et de molybdène. Ils proposent le 3,4-époxybut-1-ène comme intermédiaire primaire commun à la crotonaldéhyde et la 2,5-dihydrofurane.

III.4. Rapprochement avec l'oxydation de l'isobutane sur des HPA

L'étude du schéma réactionnel de l'oxydation de l'isobutane nécessite de comprendre les mécanismes réactionnels des intermédiaires présumés afin de comparer les données de la littérature avec les résultats expérimentaux.

Il apparaît que l'isomérisation par catalyse acide peut être de deux natures : mono- ou bimoléculaire suivant les conditions expérimentales comme la température, la pression partielle en produit isomérisable, le catalyseur. L'isomérisation des alcanes s'effectue par l'arrachement d'un hydrure par un site acide de Lewis alors que l'isomérisation des alcènes est possible par protonation de la liaison oléfinique.

L'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique s'effectue facilement sur des catalyseurs à base d'HPA. Les sous produits de réaction sont alors l'acétone, le propène, l'acide acétique (en faible quantité) et les oxydes de carbone.

A notre connaissance, il n'existe pas de données sur les réactions d'oxydéshydrogénation des butanes sur des catalyseurs à base d'HPA. En général, ces réactions sont réalisées à des températures supérieures à celle de l'oxydation de l'isobutane. La participation du thermocraquage pour former le propène ou l'éthylène est donc plus limitée. Notons que les deux types d'acidité des HPA peuvent favoriser ces réactions.

Enfin, l'oxydation du n-butane conduit à l'anhydride maléique sur les VPO dès que le degré d'oxydation du vanadium est de l'ordre de +5. S'il est partiellement réduit, on forme préférentiellement les butènes et le butadiène qui peuvent donner d'autres produits que l'anhydride maléique comme la crotonaldéhyde, l'acide acrylique, l'acétaldéhyde et l'acide acétique. Notons la formation d'acide méthacrylique lors de l'oxydation du n-butane, preuve d'une isomérisation de la chaîne carbonée.

Conclusion

L'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique est une réaction dont l'enjeu industriel est important. La littérature rapporte de très nombreuses formulations de catalyseurs à base d'hétéropolyanion. Ce sont en général des structures dodécacondensées de type Keggin à base de phosphore et de molybdène. L'introduction de vanadium peut avoir un effet bénéfique sur les sélectivités en produits valorisables, de même que l'introduction de métaux de transition comme le fer ou le cuivre. Ces derniers mettent en jeu différemment leurs propriétés rédox

pour limiter l'oxydation totale. Toutefois, aucun catalyseur n'a présenté des performances suffisantes pour une application industrielle.

L'amélioration de la formulation de ces composés nécessite une bonne compréhension du schéma réactionnel. Or, les auteurs ne s'accordent pas sur ce sujet, certains prétendant que l'isobutène est un intermédiaire primaire tandis que d'autres en doutent. De plus, la question reste ouverte sur la formation en parallèle ou successivement de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique. Enfin, la formation d'anhydride maléique a déjà été mise en évidence à trois reprises, suggérant une isomérisation de la chaîne carbonée. Or, cette isomérisation peut se réaliser à partir de l'isobutane ou à partir de l'isobutène.

Les données thermodynamiques des différentes isomérisations montrent que les réactions d'isomérisation du type isobutène-butène sont défavorisées à 320 °C, alors que l'isomérisation du n-butane en isobutane semble possible. Un bilan non exhaustif des données de la littérature sur les diverses réactions mises en jeu lors de l'oxydation de l'isobutane, comme l'oxydéshydrogénation des butanes et de l'acide isobutyrique, l'isomérisation des butènes et des butanes ainsi que leur oxydation, montre la complexité du mécanisme réactionnel. Il apparaît donc important de préciser ces données par une étude fine d'analyse des sous-produits minoritaires sur différentes formulations et comparativement en oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène.

Références

- ¹ K. Nagai, *Appl. Catalysis A : Gen.*, p. 367, **2001**
- ² Degussa AG, Roehm GmbH and Co., Product description : Plexiglas, Ref. 211-1, **avril 2004**
- ³ A. Chauvel, G. Lefebvre, *Procédés de Pétrochimie*, Tome 2, p. 29, Ed. Technip, Paris, **1986**
- ⁴ F. Merger, H. J. Foerster, US 4,408,079, to BASF AG, **1982**
- ⁵ G. P. Hagen, US 4,433,174, to Standard Oil Co., **1984**
- ⁶ R. A. Montag, S. T. MacKenna, EP 255,395, to Amoco corp., **1988**
- ⁷ J.J. Spivey, M. R. Gogate, J. R. Zoeller, R. D. Colberg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, p. 4600, **1997**
- ⁸ M. R. Gogate, J. J. Spivey, J. R. Zoeller, G. N. Choi, S. S. Tam, R. E. Tisher, R. D. Srivastava, *Proceedings of the annual International Pittsburgh Coal Conference*, PA, USA, **1996**
- ⁹ S. Ebata, H. Hirayama, H. Higushi, K. Kida, EP 412,310, Mitsubishi Gas Chemical Co., **1991**
- ¹⁰ E. Bielmeier, T. Haeberle, EP 510,566, to Roehm GmbH, **1992**
- ¹¹ E. Jieraaku, Y. Dominiku, EP 441,685, to Atochem Co., **1992**
- ¹² P. A. A. Klusener, E. Drent, H. A. Stil, P. Arnoldi, J. C. L. Suykerbuyk, P. A. Verbrugge, EP 499,328, to Shell Internationale Research Maatschappij BV, **1992**
- ¹³ T. Katsumata, T. Dozono, EP 78,150, to Asahi Chemical Industry Co., **1983**
- ¹⁴ K. Kida, H. Higushi, H. Igarashi, H. Hirayama, JP A 03,066,644, to Mitsubishi Gas Chemical Co., **1991**
- ¹⁵ N. Tamura, Y. Fukuoka, S. Yamamatsu, Y. Suzuki, R. Mitsui, T. Ibuki, GB 2,008,430, to Asahi Chemical Industry Co., **1979**
- ¹⁶ S. Khoobiar, US 4,535,188, to Halcon SD Gr, **1985**
- ¹⁷ H. Krieger, L. S. Kirch, US 4,260,822, to Roehm and Haas, **1981**
- ¹⁸ H. Imai, T. Yamagushi, M. Sugiyama, JP 63,145,249, to Asahi Chemical Industry Co., **1988**
- ¹⁹ S. Yamamatsu, T. Yamagushi, JP 02,042,032, to Asahi Chemical Industry Co., **1990**
- ²⁰ S. Yamamatsu, T. Yamagushi, EP 0,420,33, to Asahi Chemical Industry Co., **1991**
- ²¹ T. Kuroda, M. Okita, JP 40,059,739, to Mitsubishi Rayon K. K. **1992**
- ²² T. Kuroda, O. Motomu, JP40,128,247, to Mitsubishi Rayon K. K., **1992**
- ²³ N. Koichi, N. Yoshihiko, S. Hiroshi, O. Motomasa, EP 0,418,657, to Sumitomo Chemical Co., **1991**
- ²⁴ A. Motoyama, I. Nakamura, EP 1,092,702, to Nippon Catalytic Chemical Industry, **2001**
- ²⁵ G. P. Schindler, C. Knapp, T. Ui et K. Nagai, *Topics in Catal.*, Vol. 22, p. 117, **2003**
- ²⁶ S. Paul, V. Le Courtois, D. Vanhove, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, p. 3391, **1997**
- ²⁷ S. Paul, *Cinétique et mise en œuvre de catalyseurs pour l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et des Technologies de Lille, **1996**
- ²⁸ O. Watzenberger, G. Emig, *New Developments in selective oxidation catalysis*, Vol. 72, p. 71, **1992**
- ²⁹ N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 1411, **1994**
- ³⁰ W. Ueda, Y. Suzuki, *Chem. Lett.*, p. 541, **1995**

- ³¹ F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie / Chemistry* Vol. 3, p. 523, **2000**
- ³² K. Inumaru, A. Ono, H. Kubo, M. Misono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 94, p. 1765, **1998**
- ³³ M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 29, p. 141, **2004**
- ³⁴ F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne, *Catal. Tod.*, Vol. 71, p. 97, **2001**
- ³⁵ N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Catal.*, Vol. 163, p. 87, **1996**
- ³⁶ N. Mizuno, D. J. Suh, W. Han, T. Kudo, *J. Mol. Catal. A: Gen.*, Vol. 114, p. 309, **1996**
- ³⁷ M. Langpape, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 2000, p. 89, **2000**
- ³⁸ M. Langpape, J. M. M. Millet, U. S. Ozkan, P. Delichère, *J. Catal.*, Vol. 182, p. 148, **1999**
- ³⁹ E. Etienne, F. Cavani, R. Mezzogori, F. Trifiro, G. Calestani, L. Gengembre, M. Guelton, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 256, p. 275, **2003**
- ⁴⁰ F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, A. Galli, F. Trifiro, G. Hecquet, *Catal. Lett.*, Vol. 32, p. 215, **1995**
- ⁴¹ N. Mizuno, W. Han, T. Kudo, *J. Catal.*, vol. 178, p. 391, **1998**
- ⁴² Q. Deng, S. Jiang, T. Cai, Z. Peng, Z. Fang, *J. Mol. Catal. A : Gen.*, Vol. 229, p. 165, **2005**
- ⁴³ L. J. Huerta, P. Amoros, D. Beltrán-Porter, V. Cortes Corberán, *Catal. Tod.*, p. 180, **2006**
- ⁴⁴ M.J. Jia, R. X. Valenzuela, P. Amoros, D. Belran-Porter, J. El-Haskouri, M. D. Marcos, V. Cortes Corberan, *Catal. Tod.*, Vol. 91-92, p. 43, **2004**
- ⁴⁵ T. Shishido, A. Inoue, T. Konishi, I. Matsuura, K. Takehira, *Catal. Lett.*, Vol. 68, p. 215, **2000**
- ⁴⁶ J. S. Paul, P. A. Jacobs, P. A. W. Weiss, W. F. Maier, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 265, p. 185, **2004**
- ⁴⁷ J. S. Paul, J. Urshey, P. A. Jacobs, W. F. Maier, F. Verpoort, *J. Catal.*, Vol. 220, p. 136, **2003**
- ⁴⁸ G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Selleri, F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A : Gen.*, Vol. 114, p. 343, **1996**
- ⁴⁹ G. P. Schindler, T. Ui, K. Nagai, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 206, p. 183, **2001**
- ⁵⁰ L. Jalowiecki-Duhamel, A. Monnier, Y. Barbaux, G. Hecquet, *Catal. Tod.*, Vol. 32, p. 237, **1996**
- ⁵¹ L. Zaïr, *Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques. Influence de la texture sur les performances catalytiques*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et des Technologies de Lille, **2003**
- ⁵² J. C. Védrine, J. M. M. Millet, J. C. Volta, *Catal. Tod.*, Vol. 32, p. 115, **1996**
- ⁵³ J. Yoshizawa, K. Nagai, T. Ui, S. Shibata, JP 2005,131,577, to Sumitomo Chemical Co., **2005**
- ⁵⁴ M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, *J. Catal.*, Vol. 89, p. 196, **1984**
- ⁵⁵ Y. Lee, S. Oishi, H. Igarashi, M. Misono, *Catal. Tod.*, Vol. 33, p. 183, **1997**
- ⁵⁶ L. Weismantel, J. Stockel, G. Emig, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 137, p. 129, **1996**
- ⁵⁷ R. Bayer, C. Marchal-Rioch, F. Xian Liu, A. Tézé, G. Hervé, *J. Mol. Catal. A: Gen.*, Vol. 114, p. 277, **1996**
- ⁵⁸ C. Marchal-Roch, N. Laronze, N. Guillou, A. Tézé, G. Hervé, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 199, p. 33, **2000**
- ⁵⁹ B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Wcislo, A. Koslowsska, *J. Catal.*, Vol. 178, p. 687, **1998**
- ⁶⁰ E. Tempesti, A. Kaddouri, C. Mazzochia, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 166, p. 259, **1998**

- ⁶¹ P. Moriceau, B. Grysbowska, A. Barbaux, G. Wrogel, G. Hecquet, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 168, p. 268, **1998**
- ⁶² F. Cavani, R. Mezzogori, A. Trovarelli, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, Vol. 204-205, p. 599, **2003**
- ⁶³ G. Karamullaoglu, S. Onen, T. Dogu, *Chem. Eng. Process.*, Vol. 41, p. 337, **2002**
- ⁶⁴ J. Le Bars, J. C. Védrine, A. Auroux, S. Trautmann, M. Baers, *Appl. Catal.*, Vol. 88, p. 179, **1992**
- ⁶⁵ J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.* Vol. 145, p. 318, **1994**
- ⁶⁶ R. H. M. Smits, K. Seshan, J R. H. Ross, *J. Chem. Soc. Commun.*, p. 558, **1991**
- ⁶⁷ M. A. Char, D. Patel, H. H. Kung, *J. Catal.* Vol. 109, Vol. 483, **1987**
- ⁶⁸ T. Blasco, J. M. Lopez Ieto, A. Dejo, M. I. Vazquez, *J. Catal.*, Vol. 157, p. 271, **1995**
- ⁶⁹ C. Tellez, M. Menendez, J. Santamaria, *J. Catal.*, Vol. 183, p. 210, **1999**
- ⁷⁰ L. M. Madeira, F. J. Maldonado-Hodar, M. F. Portela, F. Freire, R. M. Martin-Aranda, M. Oliveira, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 135, p. 137, **1996**
- ⁷¹ L. M. Madeira, M. F. Portela, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 281, p. 179, **2005**
- ⁷² I. C. Marcu, I. Sandulescu, J. M. M. Millet, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 227, p. 309, **2002**
- ⁷³ I. C. Marcu, I. Sandulescu, J. M. M. Millet, *J. Mol. Catal. A : Gen.*, Vol. 203, p. 241, **2003**
- ⁷⁴ A. A. Lemonidou, A. E. Stambouli, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 171, p. 325, **1998**
- ⁷⁵ R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd edition, **1981–1982**
- ⁷⁶ D. M. Brouwer, *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*, NATO Advanced Study Institutes Series E, No. 39, eds. R. Prins et G.C.Z Schuit, p.137, **1980**
- ⁷⁷ F. Chevalier, M. Guisnet, R. Maurel, *Proc. 6th Int. Cong. On Catalysis*, Vol. 1, eds. G. C. Bond, P. B. Wells et F. C. Tomkins, p. 478, **1977**
- ⁷⁸ A. Corma, P. Viruela, M. Boronat, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 146, p. 207, **1996**
- ⁷⁹ T. Ushikubo, *Catal. Tod.*, Vol. 78, p. 79, **2003**
- ⁸⁰ C. Bearez, F. Avendano, F. Chevalier, M. Guisnet, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, Vol. 3, p. 346, **1985**
- ⁸¹ N. N. Krupkina, A. L. Proskurin, A. Z. Dorogochinski, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 32, p. 135, **1983**
- ⁸² R. A. Asuquo, G. Eder-Mirth, J. A. Lercher, *J. Catal.*, Vol. 155, p. 376, **1995**
- ⁸³ F. Garin, L. Seyfried, P. Girard, G. Maire, A. Abdulsamad, J. Sommer, *J. Catal.*, Vol 151, p. 26, **1995**
- ⁸⁴ V. Adeeva, G. D. Lei, W. M. H. Sachtler, *Catal. Lett.*, Vol. 33, p. 135, **1995**
- ⁸⁵ M. Trung Tran, N. S. Gnep, M. Guisnet, P. Nascimento, *Catal. Lett.*, Vol. 47, p. 57, **1997**
- ⁸⁶ J. Houzvicka, V. Ponec, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, p. 1424, **1997**
- ⁸⁷ M. Guisnet, P. Andy, N. S. Gnep, E. Benazzi, C. Travers, *Oil and Gas Science and Technology*, Vol. 54, N^o. 1, p. 23, eds. Technip, **1999**
- ⁸⁸ P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifiro, *The technology of Catalytic Oxidations*, eds. Technip, **2001**
- ⁸⁹ E. Bordes, P. Courtine, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, Vol. 5, p. 294, **1985**
- ⁹⁰ G. Centi, G. Fornasari, F. Trifiro, *J. Catal.*, Vol. 89, p. 44, **1984**
- ⁹¹ J. T. Gleaves, J. R. Ebner, T. C. Kuechler, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 30, p. 49, **1988**
- ⁹² B. Chen, E. J. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, p. 11024, **1999**

- ⁹³ B. Chen, E. J. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, p. 1638, **2002**
- ⁹⁴ M. J. Lorences, G. S. Patience, F. V. Diez, J. Coca, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, p. 6730, **2003**
- ⁹⁵ J. H. Holles, C. J. Dillon, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.*, Vol. 218, p. 42, **2003**
- ⁹⁶ M. Ai, *J. Catal.*, Vol. 85, p. 324, **1984**
- ⁹⁷ Y. Takita, K. Nita, T. Maehara, N. Yamazoe, T. Seiyama, *J. Catal.*, Vol. 50, p. 364, **1977**
- ⁹⁸ G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner, V. M. Fianchetti, *Chem. Rev.*, Vol. 88, p. 55, **1988**
- ⁹⁹ G. Busca, V. Lorenzelli, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88, p. 2783, **1992**
- ¹⁰⁰ A. P. Vieira Soares, L. D. Dimitrov, M. André De Oliveira, L. Hilaire, M. F. Porteira, R. K. Grasselli, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 253, p. 191, **2003**
- ¹⁰¹ H. Miura, Y. Arai, K. Sugiyama, T. Matsuda, *J. Catal.*, Vol. 68, p. 264, **1981**
- ¹⁰² E. Van Der Heide, J. A. M. Amerlan, A. W. Gerritsen, J. J. F. Schölten, *J. Mol. Catal.*, Vol. 55, p. 320, **1989**
- ¹⁰³ T. Ono, T. Mukai, H. Miyata, T. Ohno, F. Hatayama, *Appl. Catal.*, Vol. 49, p. 273, **1989**
- ¹⁰⁴ L. Morelli, F. Trifiro, L. Urban, *J. Catal.*, Vol. 75, p. 112, **1982**
- ¹⁰⁵ W. E. Slink, P. B. Degroot, *J. Catal.*, Vol. 68, p. 423, **1981**
- ¹⁰⁶ K. M. Abd El-Salaam, E. A. Hassan, *Surface Technology*, Vol. 9, p. 195, **1979**
- ¹⁰⁷ G. Centi, F. Trifiro, *J. Mol. Catal.*, Vol. 35, p. 255, **1986**
- ¹⁰⁸ D. Hönicke, *J. Catal.*, Vol. 105, p. 10, **1997**
- ¹⁰⁹ W. D. Schroeder, C. J. Fontenot, G. L. Schrader, *J. Catal.*, Vol. 203, p. 382, **2001**

Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation d'hétéropolyacides, précurseurs de catalyseurs d'oxydation sélective de l'isobutane

Introduction

Les hétéropolycomposés sont des solides très largement utilisés dans la formulation des catalyseurs d'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique. Quelle est la nature exacte de ces composés ? Quelles sont leurs principales propriétés ? Après une présentation générale des polyoxométallates, la synthèse et la caractérisation de deux types d'hétéropolyacides seront exposées. Il s'agit des dérivés de l'acide 12-molybdophosphorique et de l'acide 12-tungstophosphorique. La première catégorie est très utilisée dans les formulations développées par les industriels. La deuxième catégorie sera étudiée afin de déduire l'impact de l'acidité de Lewis sur les performances catalytiques et la répartition des sous produits de la réaction.

I. Les hétéropolyanions (HPA)

Les HPA sont des composés de plus en plus étudiés depuis les années 1950. De nombreuses publications traitent de leur synthèse et de leurs propriétés.

I.1. Structure

Les hétéropolycomposés sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes. Ils constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres et de tétraèdres oxo d'éléments les plus variés¹. Ce sont des composés de formule brute $[X_xM_mO_y]^{q-}$ où M est l'élément constitutif (addenda) et X l'hétéroatome appelé également atome central lorsqu'il est situé au coeur du polyanion. Les métaux les plus couramment utilisés sont le molybdène et le tungstène dans leurs états d'oxydation les plus élevés. Parmi les hétéroatomes, on peut signaler P, As, Si et Ge, mais aussi parfois B, Te, Al, certains métaux de transition, voire des éléments lanthanides. X présente le plus souvent une coordination tétraédrique ou octaédrique. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais est fréquemment de 6, 9, 11 ou 12.

Les addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, des arêtes ou des faces. Deux types d'arrangements peuvent être distingués :

- Ceux de type I, correspondant à un groupe terminal $M=O$ et cinq ponts $M-O-M$ (les plus observés)
- Ceux de type II, correspondant à deux groupes terminaux $M=O$ et quatre ponts $M-O-M$.

On hiérarchise arbitrairement la structure des HPA en trois sous-ensembles, afin de mieux se représenter l'agencement des atomes.

La structure primaire est la structure moléculaire de l'anion lui-même, c'est-à-dire de la molécule cluster. On rencontre trois grands types principaux (il y en a beaucoup d'autres comme la structure Linqvist par exemple) présentées sur la figure 2.1.

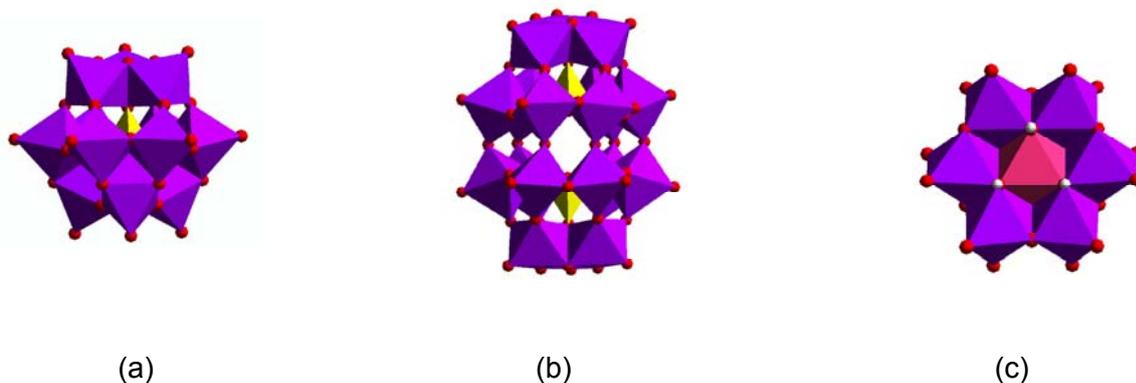


Figure 2.1 : Les trois grandes structures moléculaires d' HPA (a) Keggin, (b) Wells-Dawson et (c) Anderson

- (a) La structure de type Keggin correspond à la formule générale $X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 12 et où $M = Mo^{VI}$ ou W^{VI} . Quatre groupes d'octaèdres M_3O_{13} mettant en commun leurs arêtes partagent d'autres sommets avec les groupes voisins et avec l'hétéroatome au centre qui forme lui même un tétraèdre. Il existe a priori quatre isomères possibles (α , β , γ et δ), où les groupes d'octaèdres M_3O_{13} ont subi une rotation de $\pi/3$, mais seul trois ont été décrits à ce jour pour les anions. L'isomère le plus stable est, pour des raisons de répulsions électrostatiques, l'isomère α que l'on a représenté sur la figure 2.1.
- (b) La structure de Wells-Dawson a pour formule générale $X^{n+}_2M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 9. Cinq isomères sont possibles pour cette structure (α , β , γ , δ , ϵ).
- (c) La structure d'Anderson a pour formule générale $XM_6O_{24}^{n-}$ avec un rapport addenda/hétéroatome de 6. Cette structure est plane. Les octaèdres sont de type II et l'hétéroatome a une coordination octaédrique.

Dans la structure de Keggin, on distingue 4 atomes d'oxygène différents :

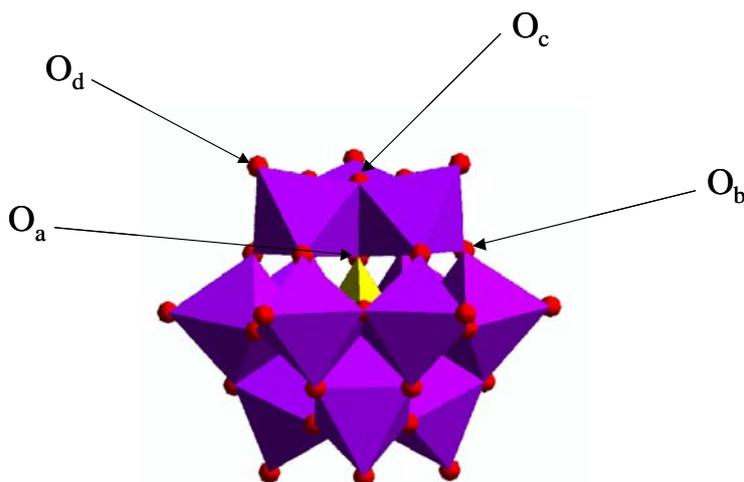


Figure 2.2 : Les différents atomes d'oxygène de la structure de Keggin

- 4 atomes d'oxygène notés O_a communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,

- 12 atomes d'oxygène notés O_b communs aux octaèdres de deux groupements différents M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène notés O_c communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène notés O_d reliés à un unique centre métallique (ce sont les atomes d'oxygène terminaux).

Cette notation est analogue pour la structure de type Wells-Dawson comme le montre la figure 2.3. On distingue alors 8 types d'atomes d'oxygène.

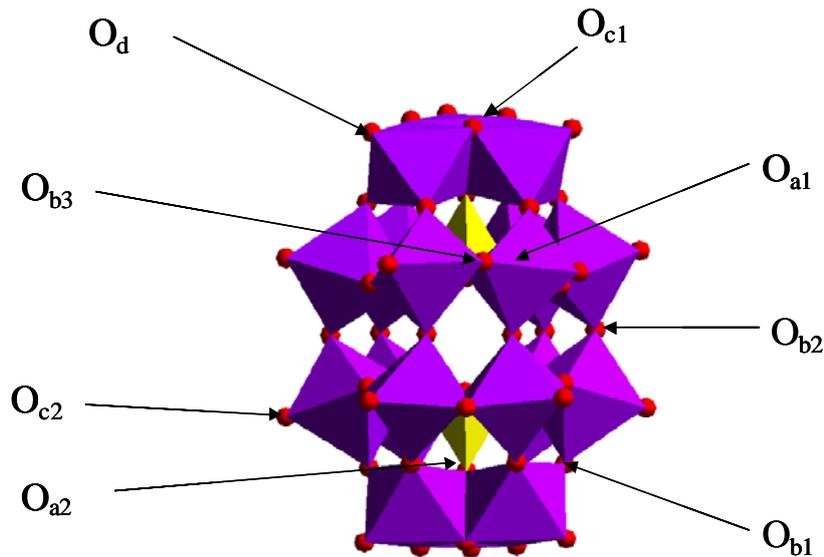


Figure 2.3 : Les différents atomes d'oxygène de la structure de Wells-Dawson

- 6 atomes d'oxygène notés O_{a1} communs à chaque tétraèdre et aux 2 octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} ,
- 2 atomes d'oxygène notés O_{a2} communs à chaque tétraèdre et aux 3 octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène notés O_{b1} réalisant la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13} ,
- 6 atomes d'oxygène notés O_{b2} réalisant la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} ,
- 6 atomes d'oxygène notés O_{b3} réalisant la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10} ,
- 6 atomes d'oxygène notés O_{c1} communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 6 atomes d'oxygène notés O_{c2} communs aux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} ,
- 18 atomes d'oxygène notés O_d reliés à un seul centre métallique M (oxygènes terminaux).

On définit abusivement la maille cristalline formée par les unités Anderson, Keggin ou Wells-Dawson, en présence de leurs cations et des éventuelles molécules d'eau de cristallisation, comme la structure secondaire. Les mailles les plus rencontrées sont de type cubique faces centrées ou

cubique centrée. Des mailles rhomboédriques, monocliniques et tricliniques ont également été identifiées.

A basse température (4 °C), les hétéropolyacides cristallisent avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau à 13 molécules d'eau, plus stables dans ces conditions. Les protons s'associent à deux molécules d'eau pour former des ponts dihydroxonium H_5O_2^+ entre les différentes unités de Keggin. Ces interactions par liaison hydrogène sont rencontrées dans l'hydrate $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Lorsqu'on remplace les protons par des cations de petite taille comme Na^+ , la structure cristalline reste proche de celle de l'hétéropolyacide. En revanche, quand le cation est plus volumineux, comme dans le cas du césium ou du potassium, le réseau cristallin est plus compact et la maille rencontrée souvent cubique. Les cations occupent alors les positions des ions dihydroxoniums comme dans le cas du sel $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, anhydre³.

Enfin, la structure tertiaire concerne l'agencement des cristallites eux-mêmes et c'est elle qui est directement reliée aux propriétés texturales du solide⁴.

I.2. Synthèse

I.2.a. Synthèse d'hétéropolyacides

La façon la plus simple d'obtenir les HPA est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions et l'hétéroatome désiré⁵. Par exemple, la synthèse de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ peut être schématisée de la manière suivante :



Une large gamme de structures peut être obtenue, dépendant de nombreux paramètres comme le pH, la concentration et en particulier le rapport molaire X/M.

Le composé « pur » est le plus souvent isolé par la méthode d'extraction au diéthyléther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion donne, après agitation efficace, trois phases :

- une phase aqueuse contenant encore un peu de l'HPA et qui sera retraitée jusqu'à épuisement du composé désiré,
- une phase contenant l'excès d'éther,
- une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formée entre l'HPA et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).

L'éthérate est ensuite hydrolysé par ajout d'une solution aqueuse. Deux phases apparaissent : l'une, aqueuse, contenant l'HPA et une phase étherée quasiment pure. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse subit une concentration à froid et des cristaux d'HPA sont alors obtenus.

Cette méthode permet d'obtenir un composé d'une grande pureté avec un bon rendement.

On peut en outre, dans quelques cas, attaquer un oxyde solide peu soluble dans l'eau par l'oxoacide de l'hétéroatome⁶. Cette voie permet en principe l'extrapolation industrielle contrairement à la voie par l'éther. Toutefois, les rendements obtenus sont plus faibles qu'avec la méthode classique et le degré de pureté plus difficile à contrôler. Elle est limitée essentiellement aux composés du phosphore.

I.2.b. Synthèse des sels d'hétéropolyanions

Les sels d'hétéropolyanions insolubles dans l'eau peuvent être précipités directement dans la solution d'acide après addition d'un sel du type ACl , ANO_3 ou A_2CO_3 ($A = K^+$, Cs^+ , NH_4^+ ...).

On peut également faire réagir, thermiquement, à l'état solide un oxyde de molybdène ou de tungstène avec un hydrogénophosphate par exemple (P sera alors l'hétéroatome) et un carbonate contenant le contre-ion de la structure de Keggin⁴.

I.3. Propriétés texturales

Les formes hydroxoniums et les sels du « groupe A », c'est-à-dire ceux dont le contre-ion présente un petit rayon ionique comme le sodium ou le magnésium, possèdent une surface spécifique faible, de l'ordre de 1 à 15 m²/g, en accord avec leur bonne cristallinité. A l'inverse, les sels du « groupe B », comprenant des cations de diamètre plus important comme Cs^+ ou NH_4^+ , possèdent une surface spécifique de l'ordre de 50 à 200 m²/g⁷. Ceci est en accord avec leur faible solubilité qui conditionne une étape de nucléation prépondérante.

Le contrôle de la porosité semble possible avec ce dernier type de sels. Gregg et al.^{8,9} ont montré que le sel $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$ possédait des micropores (de diamètre inférieur à 2 nm). Moffat et al.¹⁰ affirment que les sels de césium et d'ammonium présentent des micro- et des mésopores dont la distribution en diamètre est fonction de la taille du contre-ion. Ils supposent que ces pores sont présents dans la structure cristalline, ce qu'infirme l'équipe japonaise de Mizuno et al.⁷ Ces derniers auteurs ont également suggéré que la structure des micropores pouvait être contrôlée par la substitution partielle des protons par des cations césium ou ammonium dans le sel $H_3PW_{12}O_{40}$. Enfin, pour des sels de formule globale $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, la taille des pores serait contrôlée par la teneur en césium.

I.4. Stabilité thermique

La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du type de contre-ion, de la structure, du nombre et de la nature des addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés (une trentaine de molécules d'eau par molécule d'hétéropolyanion à 4°C). Les protons forment des ions dihydroxoniums $H_5O_2^+$. Sous l'effet d'une augmentation de température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

- l'eau de cristallisation, assez peu liée,
- l'eau de constitution qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

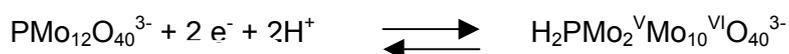
L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200 °C, alors que l'eau de constitution est détectée pour une gamme de température variant de 250 à 400-450 °C avec décomposition en oxydes comme WO_3 , P_2O_5 ou MoO_3 ^{4,11}.

Les hétéropolysels de césium et de potassium de type Keggin sont stables jusqu'à des températures pouvant atteindre leur point de fusion non congruente. Ce phénomène est en relation avec leur caractère anhydre et plus compact d'un point de vue cristallin^{11, 12}.

I.5. Propriétés oxydoréductrices

En solution, les HPA sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles. Le mécanisme de réduction de la structure Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans modification notable de la structure primaire. Les propriétés oxydo-réductrices ont été très étudiées par des méthodes polarographiques¹³. A l'aide des courbes intensité-potential, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation.

La réduction augmente la charge négative de l'anion et par là sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre l'exemple ci-dessous :



Les propriétés rédox sont fonction, en autres, de la nature de l'addenda et de l'hétéroatome. Le potentiel d'oxydoréduction de la première étape de réduction diminue dans l'ordre suivant : V > Mo > W.

Les composés de structure de type Keggin réduits sont en général des ions à valence mixte, c'est-à-dire présentant le même atome métallique à deux degrés d'oxydation différents. Cet état de valence mixte s'accompagne d'une forte mobilité électronique conduisant à l'apparition dans le spectre électronique de transitions de faibles énergies, typiquement entre 650 et 1200 nm. C'est pourquoi on les appelle communément hétéropolybleus. Alors que l'isomère α de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ne peut être réduit au delà de 6 électrons, d'autres anions peuvent se réduire davantage. Une isomérisation des espèces réduites à 4 électrons a lieu. Elle est commune à toutes les réductions des polymolybdates du type GeMo_{12} , PMo_{12} , AsMo_{12} ou encore SiMo_{12} . A l'état réduit, les isomères β sont plus stables que les isomères α car ceux-ci se réduisent à des potentiels plus faibles.

Des réductions par des agents chimiques ont déjà été étudiées sur $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ comme avec des ions ascorbates ou des cations tels que Sn (II), Ti(III) ou Cr(II). Le remplacement d'un ou plusieurs atomes de molybdène par le cation métallique est alors observé¹. Dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, des réductions avec des agents organiques ont également été réalisées mais seule l'hydrazine¹⁴ semble être un agent réducteur doux. Ce type de réduction chimique reste encore mal compris. Enfin, des réductions à partir de métaux comme le cuivre, le fer ou l'aluminium sont possibles car ces métaux présentent des couples rédox de potentiels électrochimiques très inférieurs aux potentiels d'oxydoréduction des HPA. Ces réactions ont déjà été employées dans le cadre de la littérature brevet¹⁵.

Moins d'études portent sur la réduction des HPA à l'état solide. Misono^{7,16} a étudié la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par le dihydrogène. Le mécanisme proposé n'a aucun rapport avec le comportement des HPA en solution. Il est représenté sur la figure 2.4.

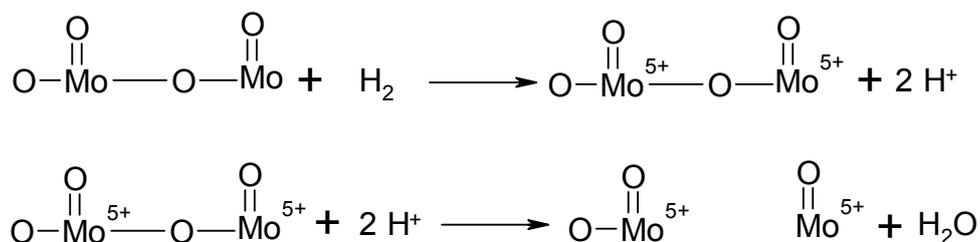


Figure 2.4 : Mécanisme de réduction par le dihydrogène proposé par Misono^{7,16}

Des réductions à l'état solide peuvent aussi se produire lors de la calcination de sel de pyridinium ou d'ammonium de l'acide 12-molybdophosphorique^{17,18}.

I.6. Propriétés acido-basiques

I.6.a. Acidité de Brønsted

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de nombreux facteurs dont la nature de l'addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion.

Les protons peuvent être directement les contre-ions : c'est le cas des hétéropolyacides ou des sels acides mixtes. Ils peuvent également se former durant deux phénomènes :

- (i) la dissociation de l'eau coordinée,
- (ii) la réduction des ions métalliques ou de l'oxométal par le dihydrogène.

L'évaluation de l'acidité des HPA à l'état solide à l'aide de la fonction de Hammett indique une valeur de l'ordre de $-13,2$ pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par exemple, soulignant le caractère superacide de certains composés¹⁹. Cependant, aucune évaluation sérieuse de ces propriétés n'a été rapportée pour les HPA et la littérature abonde de classements fantaisistes.

Il n'est pas aisé de déterminer l'acidité des hétéropolycomposés par les méthodes classiquement utilisées en catalyse hétérogène comme l'adsorption d'ammoniac ou de pyridine. Une hydrolyse partielle de l'anion se produit alors, conduisant à sa dégradation partielle ou totale qui perturbe la détermination.

I.6.b. Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation : plus il est électropositif, plus l'acide est dur.

I.7. Conclusion sur les HPA

Ainsi, les polyoxométallates sont des composés présentant des structures moléculaires très particulières (Keggin, Wells-Dawson, Anderson) et des propriétés texturales intéressantes. Ils combinent propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques. Ce sont donc a priori des candidats intéressants pour la catalyse d'oxydation de l'isobutane qui met en jeu des propriétés acides pour

l'activation de la liaison C-H et des propriétés oxydantes pour former la fonction acide carboxylique ou aldéhyde.

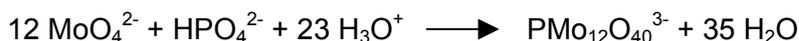
II. Hétéropolyacides contenant du phosphore et du molybdène

Trois hétéropolyacides différents sont synthétisés : l'acide 12-molybdophosphorique, l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et l'acide 12-molybdophosphorique réduit à 4 électrons.

II.1. Synthèse

II.1.a. $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{ H}_2\text{O}$

La synthèse de l'acide 12-molybdophosphorique repose sur la réaction suivante :



Elle est basée sur la méthode de Copaux²⁰ améliorée par la suite par Rocchiccioli-Deltcheff et al.⁵

Elle se divise en trois étapes :

- la préparation du sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$,
- la recristallisation du sel,
- la formation de l'hétéropolyacide et son extraction à l'éther.

➤ Préparation du sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$

Une solution de molybdate de sodium est préparée par dissolution de 29 grammes du sel dihydraté (0,12 moles) dans 40 mL d'eau. L'acide orthophosphorique (0,01 moles) est ensuite ajouté lentement. Enfin, 34 mL d'acide perchlorique à 60 % (0,033 moles) sont additionnés goutte à goutte. La solution devient jaune orangé et se trouble à la fin : le sel disodique se forme.

La solution est laissée une journée sous agitation puis filtrée sur verre fritté.

➤ Recristallisation

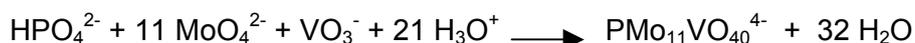
Une solution du sel disodique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en phosphore, est préparée en dissolvant le sel dans une solution d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est ensuite concentrée de moitié en chauffant à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Après retour à température ambiante, des cristaux jaune-orangé se forment. Ces derniers sont séparés de la solution par filtration et stockés à $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

➤ Formation de l'hétéropolyacide et extraction à l'éther

Une solution saturée de sel disodique est réalisée par dissolution dans de l'acide chlorhydrique 2 mol.L^{-1} . L'hétéropolyacide est extrait par addition de petites quantités d'éther. Il se forme alors un étherate plus dense que la phase aqueuse. L'étherate orangé est récupéré dans un cristalliseur dans lequel on ajoute la moitié de son volume en eau. Après évaporation de l'éther, la solution stockée à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ fournit de beaux cristaux, jaune orangé, d'acide hydraté à 29 molécules d'eau. Après séchage sous air, ils s'effleurissent pour donner des cristaux jaune poussin de l'hydrate $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{ H}_2\text{O}$. Le rendement final de la synthèse est de l'ordre de 50%.

II.1.b. α - $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{ H}_2\text{O}$

La préparation de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique repose sur la réaction suivante d'après Courtin²¹ :



Trois solutions sont préparées :

- Solution A : 12,7 g de métavanadate de sodium à 96 % (0,1 moles) sont dissous dans 500 mL d'eau bouillante. 17,8 g de monohydrogénophosphate de sodium dihydraté (0,1 moles) sont alors introduits. La solution est jaune très pâle.
- Solution B : on dissout 266 g de molybdate de sodium (1,1 moles) dans 500 mL d'eau.
- Solution C : 80 mL d'acide chlorhydrique à 37 % (10,7 mol.L⁻¹)

On ajoute 10 mL de la solution C dans la solution A : la solution se colore immédiatement en pourpre très sombre. On ajoute alors goutte à goutte la solution B dans la solution A, puis la solution C.

Après refroidissement, une extraction à l'éther est effectuée. L'éthérate formé est de couleur rouge.

Après évaporation de l'éther, la solution est stockée à froid. Des cristaux oranges se forment alors.

Une fois filtrés et séchés sous air, ils s'effleurissent pour laisser place à des cristaux oranges de

$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{ H}_2\text{O}$. Le rendement total de la synthèse est de 70 %.

II.1.c. β - $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{ H}_2\text{O}$

Deux modes de préparation différents ont été testés : la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par l'hydrazine¹⁴ et la synthèse directe proposée par Rocchiccioli-Deltcheff et al.⁵

II.1.c.1. Réduction par l'hydrazine

Cette synthèse repose sur la réaction suivante :



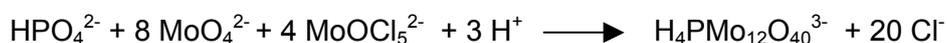
Dans 80 mL d'une eau préalablement dégazée, on dissout 10 grammes d'acide 12-molybdophosphorique à 13 molécules d'eau ($4,85 \cdot 10^{-3}$ moles). On ajoute alors 1 mL d'une solution d'hydrazine à 25 % ($4,85 \cdot 10^{-3}$ moles). On complète à 100 mL et on isole le milieu réactionnel sous atmosphère réductrice après barbotage d'argon dans la solution pendant 15 minutes.

Dès l'addition d'hydrazine, la couleur de la solution vire du jaune poussin au vert. La solution est laissée sous agitation, à température ambiante, pendant une semaine. La couleur caractéristique de $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est bleu nuit. Un suivi de l'avancement de la réaction par RMN ³¹P indique qu'une semaine est nécessaire pour que la réaction soit totale. Le pH final de la solution est de 1,9.

Ce mode de synthèse est utilisé uniquement dans le cas de l'obtention de $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en solution.

II.1.c.2. Synthèse directe

Cette préparation repose sur la réaction suivante :



Elle nécessite la préparation préalable d'une solution de MoOCl_5^{2-} .

➤ Préparation de la solution de MoOCl_5^{2-}

Elle est réalisée par dissolution du pentachlorure de molybdène solide dans une solution d'acide chlorhydrique comme l'illustre l'équation-bilan :



La réaction d'hydrolyse du pentachlorure de molybdène est très exothermique. Il est donc nécessaire de refroidir le milieu réactionnel.

Dans un ballon de 1 L placé dans un bain de glace, 50 grammes de pentachlorure de molybdène (0,183 moles) sont dissous dans 400 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 3 mol.L^{-1} .

Le milieu devient brun et un peu verdâtre. On ajoute alors 100 mL supplémentaires de la solution d'acide chlorhydrique. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, on transvase la solution dans un flacon stocké à 4°C . La concentration de la solution est voisine de $0,366 \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ Synthèse de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$

Dans une solution, préalablement dégazée, constituée de 80 mL d'eau, de 24 mL d'une solution de molybdate de sodium à 2 mol.L^{-1} (48 mmoles) et de 6 mL d'acide phosphorique à 1 mol.L^{-1} (6 mmoles), on ajoute rapidement, sous argon, 80 mL de la solution de Mo^{V} (29 mmoles). On chauffe alors au bain marie à 80°C pendant une journée. La précipitation de l'hétéropolyacide est réalisée par addition de 80 mL d'acide chlorhydrique à 37 % ($10,7 \text{ mol.L}^{-1}$) dans la solution préalablement refroidie dans un bain de glace. Cette dernière est alors stockée à 4°C pendant quelques jours. L'hétéropolyacide est ensuite filtré et lavé à l'aide d'acide chlorhydrique concentré froid (5°C) pour éliminer l'excès de MoOCl_5^{2-} , puis séché dans un dessiccateur contenant des pastilles de potasse. L'étape de lavage est cruciale car la solution de synthèse renferme un excès de MoOCl_5^{2-} .

II.2. Caractérisation à l'état solide

II.2.a. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide et efficace pour caractériser la structure de Keggin. Les spectres sont enregistrés sur un appareil à transformée de Fourier de marque Nicolet 460 ESP muni du logiciel OMNIC. L'échantillonnage consiste en un pastillage à l'aide de bromure de potassium sous une pression de 10 tonnes.

La figure 2.5 présente les spectres infrarouges des trois types d'hétéropolyacides synthétisés. L'attribution des différentes bandes est répertoriée dans le tableau 2.1 à partir des données de la littérature²².

Les trois bandes de vibration observées à 964 , 868 et 785 cm^{-1} sont les résultantes de plusieurs modes de vibration, d'où leur largeur assez importante. Il est possible, selon les échantillons, de distinguer plusieurs épaulements, comme c'est le cas sur la vibration $\nu_{\text{as}} \text{ Mo-O}_d$ de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$. La substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium entraîne un abaissement de la symétrie de la liaison P-O_a qui se manifeste par la formation sur la vibration ν_{as}

P-O_a d'un épaulement à 1078 cm⁻¹. Le tétraèdre PO₄ évolue alors d'une symétrie tétraédrique à une symétrie C_{3v} due à l'allongement d'une des liaisons P-O_a.

L'hétéropolyacide réduit à 4 électrons présente un spectre infrarouge bien particulier : seule la bande Mo-O_d de la structure de Keggin est encore observable. Ce phénomène est relié à la délocalisation électronique sur tous les atomes de molybdène de l'hétéropolyanion. Cette délocalisation entraîne un couplage vibronique fort avec les vibrateurs de ponts Mo-O-Mo, mais pas avec les vibrateurs de type Mo-O_d. La vibration P-O_a est également affectée par ce phénomène.

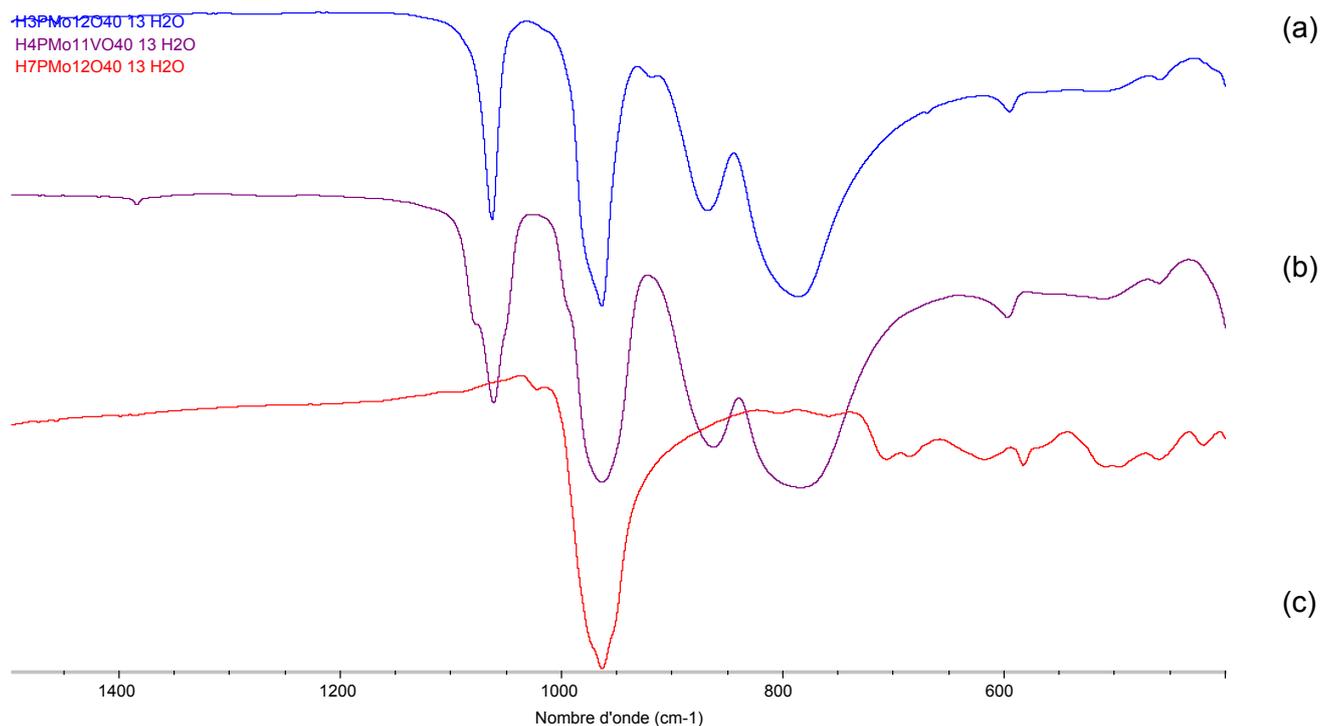


Figure 2.5 : Spectres infrarouges de (a) H₃PMo₁₂O₄₀, 13 H₂O (b) H₄PMo₁₁VO₄₀, 13 H₂O et (c) H₇PMo₁₂O₄₀, x H₂O

Composé	ν_{as} P-O _a	ν_{as} Mo-O _d	ν_{as} Mo-O _b -Mo	ν_{as} Mo-O _c -Mo	Vibrations du Squelette
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , 13 H ₂ O	1063	964	868	785	378-338
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ , 13 H ₂ O	1063 ép. 1078	964 ép. 995	865	787	379-339
H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀ , x H ₂ O		964			

Tableau 2.1 : Fréquences des bandes des spectres de la figure 2.5 en cm⁻¹

II.2.b. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sont enregistrés sur un appareil Huber muni du logiciel EVA avec un temps d'enregistrement de 15 minutes.

La structure cristalline de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ est triclinique²³. $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ est isotype de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,24}. Le tableau 2.2 présente les paramètres de maille de ces deux hétéropolyacides obtenus par affinement à l'aide du logiciel *afmpou6*. Ils sont comparés aux données de la littérature. La figure 2.6 illustre l'allure du diffractogramme expérimental commun aux deux hétéropolyacides.

La structure cristalline de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ n'est pas rapportée dans la littérature. Une tentative de détermination a été réalisée, mais sans résultat probant. Le cliché de diffraction des rayons X associé est représenté sur la figure 2.7.

Composé	Paramètres de maille affinés	Paramètre de maille de la littérature
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,23,24}	$\alpha = 112,9$ $a = 14,04$ $\beta = 110,6$ $b = 14,19$ $\gamma = 59,6$ $c = 13,72$	$\alpha = 112,1$ $a = 14,10$ $\beta = 109,8$ $b = 14,13$ $\gamma = 60,7$ $c = 13,55$
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,24}	$\alpha = 112,8$ $a = 14,03$ $\beta = 109,9$ $b = 14,11$ $\gamma = 60,7$ $c = 13,38$	$\alpha = 112,1$ $a = 14,10$ $\beta = 109,8$ $b = 14,13$ $\gamma = 60,7$ $c = 13,55$

Tableau 2.2 : Paramètres de maille de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$

II.3. Caractérisation à l'état liquide

II.3.a. RMN ³¹P

II.3.a.1. Cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

La dissolution d'un hétéropolyacide dans l'eau peut entraîner sa décomposition partielle par hydrolyse. En effet, il existe des équilibres^{13,25} entre l'hétéropolyacide et les produits de dégradation tels que $(\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})^{(6-x)-}$ ($x=0,1,2$), $(\text{H}_x\text{PMo}_{11}\text{O}_{39})^{(7-x)-}$ ($x=0$ ou 1), $(\text{H}_x\text{PMo}_9\text{O}_{34})^{(9-x)-}$, ($x=3$ ou 6) et $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Or, si la concentration en hétéropolyacide est faible, le facteur de dissociation de l'hétéropolyanion augmente et le composé est davantage dégradé.

Les spectres RMN ³¹P sont enregistrés sur un spectromètre Bruker de 300 MHz (AC 300). Le nombre de scans est fixé à 128, le temps D_1 à 4 secondes et le coefficient de lissage LB à 2 hertz. La concentration des solutions utilisées est égale à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur choisie lors de la préparation des catalyseurs par imprégnation. Une déconvolution est réalisée à l'aide du logiciel WINMR.

Les figures 2.8 et 2.9 présentent les spectres RMN de ³¹P enregistrés pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

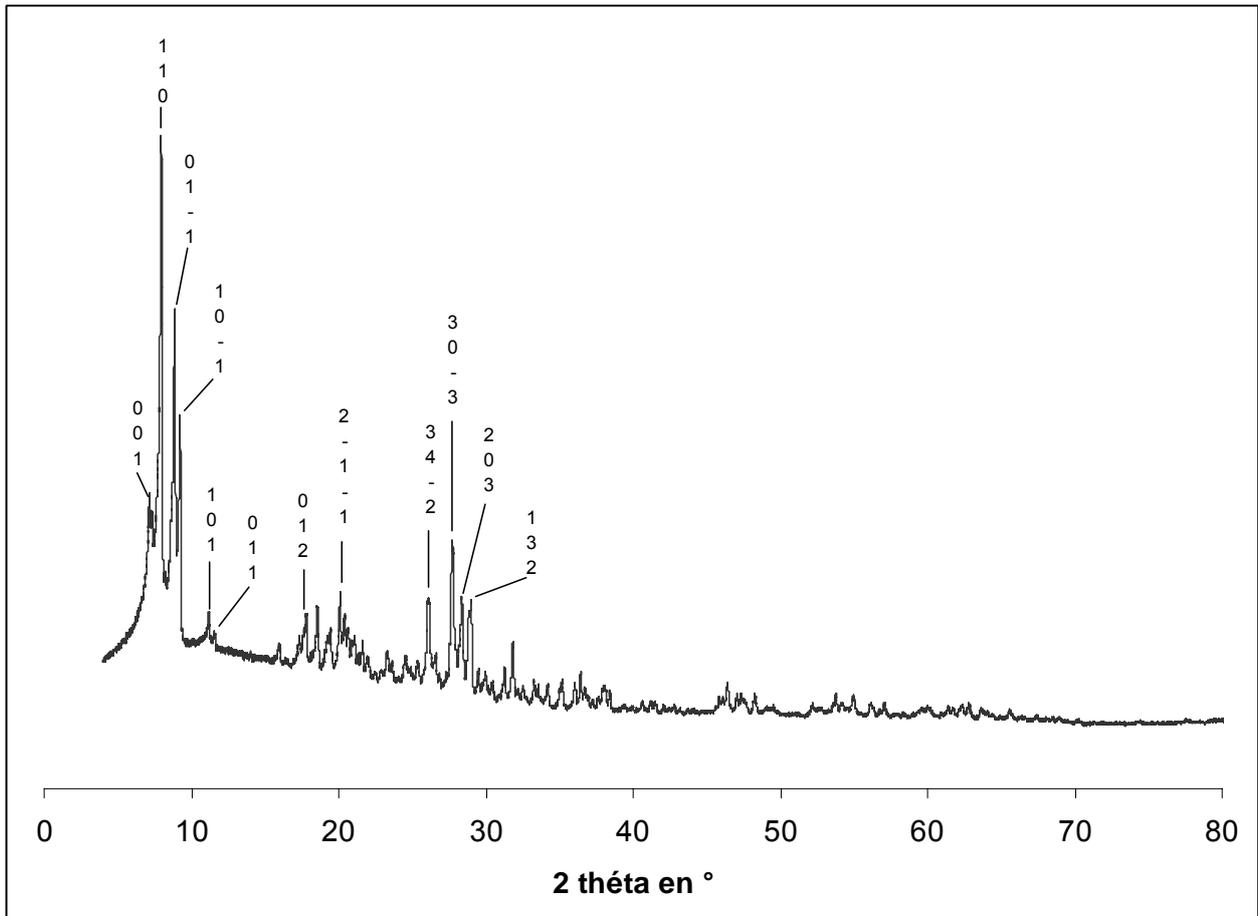


Figure 2.6 :Allure du diffractogramme commun à $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$

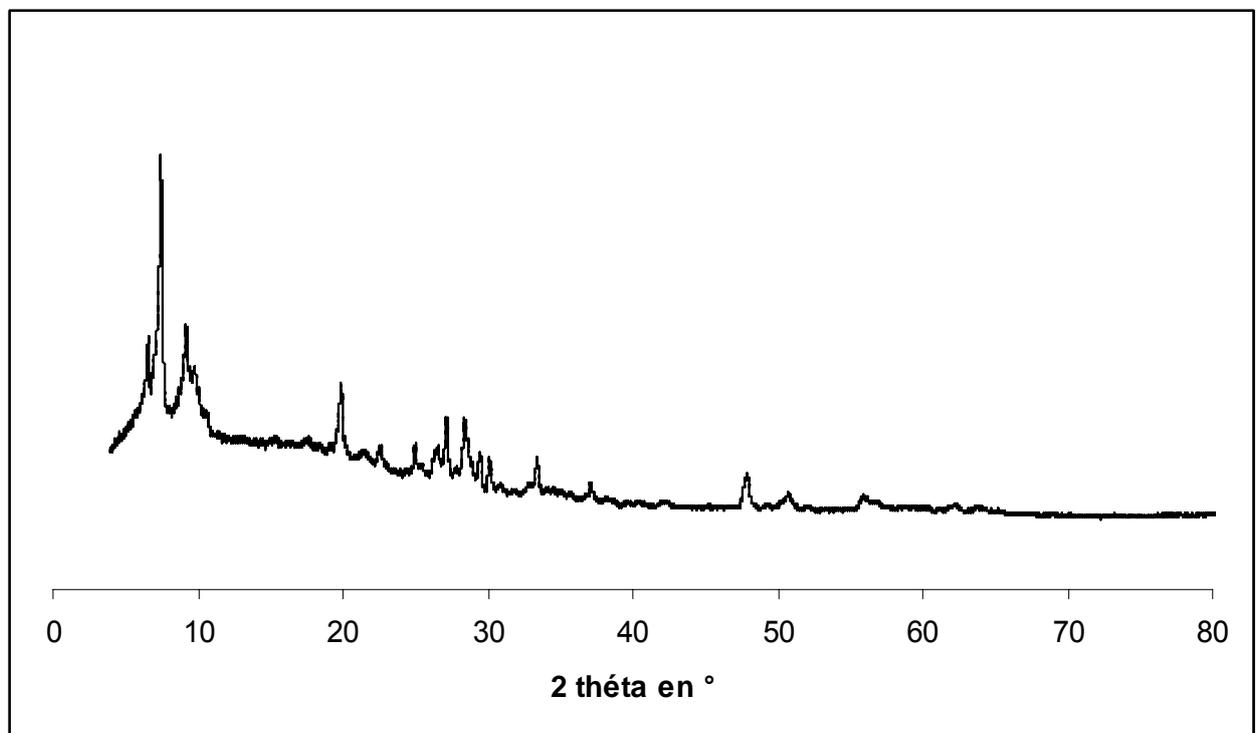


Figure 2.7 : Diffractogramme de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$

De nombreux résultats sont rapportés dans la littérature¹³ sur les déplacements chimiques des solutions de molybdates et phosphates. Toutefois, trois anions de référence sont synthétisés et analysés afin d'identifier les éventuels produits de dégradation : $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ ^{25,26}, $[H_6PMo_9O_{34}]^{3-}$ ¹ et $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ ²⁷. Les caractéristiques suivantes ont été obtenues pour des solutions 2.10^{-2} mol.L⁻¹ : un doublet à 2,36 et 1,54 ppm pour $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, un singulet à -1,54 ppm pour $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$ et un singulet à -3,21 ppm pour $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$. La figure 2.10 représente le spectre RMN ³¹P enregistrée pour une solution de l'anion $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ 2.10^{-2} mol.L⁻¹. Les deux atomes de phosphore, inéquivalents, ne relaxent pas de la même façon comme le montrent les largeurs de raies très différentes.

Ces observations sont regroupées dans le tableau 2.3.

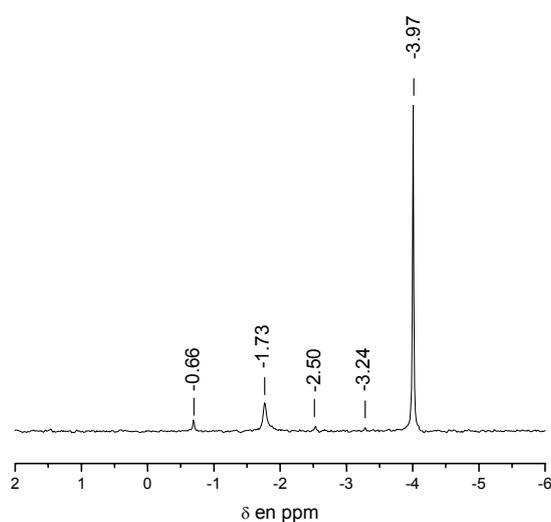


Figure 2.8 : Spectre RMN ³¹P d'une solution d'acide 12-molybdophosphorique 2.10^{-2} mol.L⁻¹

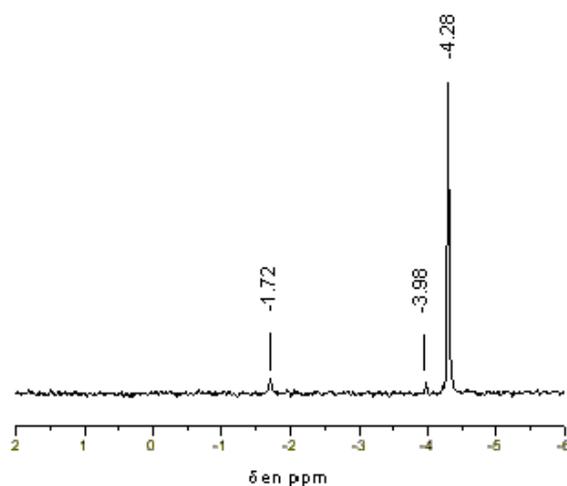


Figure 2.9: Spectre RMN ³¹P d'une solution d'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique 2.10^{-2} mol.L⁻¹

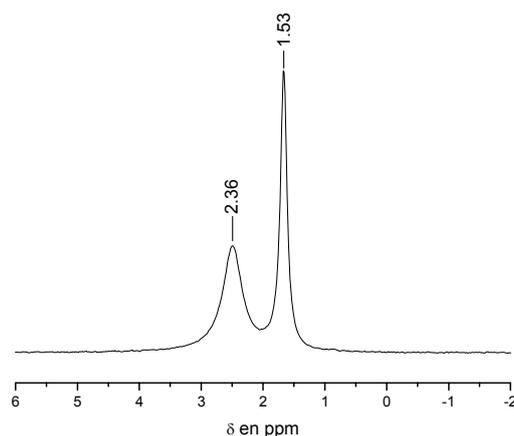


Figure 2.10 : Spectre RMN ^{31}P d'une solution de bisphosphopentamolybdate d'ammonium $2.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Composé	Identification	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a)	Largeur à mi-hauteur (en Hz)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	HPO_4^{2-}	-0,66	5,6	3,0
	anonyme 1	-1,73	28,2	7,3
	anonyme 2	-2,50	1,7	2,8
	$\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	-3,24	1,0	2,9
	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-3,97	100,0	2,3
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	anonyme 1	-1,72	4,8	5,4
	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-3,98	3,5	3,7
	$\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$	-4,28	100,0	5,5
$(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$	P_1	2,36	53,0	45,4
	P_2	1,53	47,0	15,0

Tableau 2.3 : Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P des solutions des $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $2.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A une concentration de $2.10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les hétéropolyanions $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ sont présents respectivement à 73,2 et 92,2 % molaire en solution. L'atome de phosphore de $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ est plus blindé que celui de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. L'explication de cet effet n'est pas évidente mais deux points de vue peuvent être utilisés. Le premier consiste à considérer que le groupe PO_4^{3-} du polyanion est un tétraèdre soumis au champ électrostatique créé par la cage $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$. Dans le cas de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, ce champ est isotrope et affecte de la même façon les quatre vibrateurs P-O_a qui sont dégénérés. Le résultat est équivalent à une compression de liaison P-O_a donc à une élévation de la fréquence comparée au phosphate libre. Cet effet électrostatique équivaut donc à une augmentation de

densité électronique des liaisons P-O_a donc conduit au blindage du noyau ³¹P en comparaison à H₃PO₄ utilisé en référence.

Un second point de vue est de considérer que l'ensemble des liaisons Mo-O_d de la cage Mo₁₂O₃₆ créent un écran diamagnétique responsable du blindage de l'atome ³¹P.

Dans le cas où un atome de molybdène est remplacé par un atome de vanadium, le champ électrostatique devient anisotrope mais de symétrie axiale dans la direction du groupement Mo₂VO₉, la charge électrique moyenne sur ce groupe étant un peu plus négative qu'avec un groupe Mo₃O₉. La liaison P-O_a subit une compression plus forte dans cette direction et le vibrateur P-O_a éclate en deux composantes dont une de fréquence plus élevée que pour PMo₁₂. La densité électronique moyenne dus aux liaisons P-O_a augmente donc et le noyau ³¹P se blinde légèrement (-0,3 ppm).

On peut aussi considérer que l'effet diamagnétique de la cage Mo₁₁VO₃₆ est renforcé par l'introduction d'un atome de vanadium. On peut ainsi considérer que l'effet diamagnétique moyen est de -0,3 ppm par atome de vanadium.

II.3.a.2. Cas de β-H₇PMo₁₂O₄₀

Afin d'identifier les différentes espèces formées lors de la réduction de H₃PMo₁₂O₄₀, quatre solutions 2.10⁻² mol.L⁻¹ notées A, B, C et D sont préparées en ajoutant 0,25, 0,5, 0,75 et 1 équivalent d'hydrazine par mole d'hétéropolyacide. Le tableau 2.4 rassemble l'ensemble des pics observés en RMN ³¹P au bout de 7 jours de réaction (temps nécessaire pour une réduction totale en H₇PMo₁₂O₄₀). On note que les déplacements chimiques peuvent varier légèrement d'un échantillon à l'autre car aucun étalon interne n'est utilisé et que la susceptibilité magnétique des solutions peut varier légèrement. La figure 2.11 représente le spectre RMN ³¹P de H₇PMo₁₂O₄₀ obtenu par réduction à l'hydrazine ou par dissolution du composé solide dans une eau préalablement dégazée.

Le pic à -13,18 ppm est associé à la forme β de l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons H₄PMo₁₂O₄₀³⁻ identifié formellement par polarographie et en accord avec les données de la littérature^{13,14,28}. En outre, le pic à -6,86 ppm est associé à la forme α de l'hétéropolyanion réduit à 2 électrons H₂PMo₁₂O₄₀³⁻^{13,28}. La raie à -1,81 ppm est associée à une espèce inconnue.

L'introduction d'électrons mobiles dans la cage Mo₁₂O₃₆ induit, comme lors de l'introduction du vanadium (V), un renforcement de l'écran diamagnétique apprécié par le blindage fort du noyau ³¹P.

Ces données sont en bon accord avec les états de réduction moyen attendus dans le cas de réactions totales lors de l'introduction d'hydrazine.

Dans le cas d'une réduction globale à 1 électron (0,25 équivalents d'hydrazine introduits) le bilan global ne peut être vérifié que si l'on accepte que le signal à -1,81 ppm correspond à une espèce réduite à 2 électrons par atome de phosphore, peut être du type P^{III}₂Mo₅O₂₁⁶⁻ ou, si l'on suppose que ce signal correspond à une espèce lacunaire, par la formation de phases polymolybdates réduites. Le signal le plus intense est le signal à -1,48 ppm, probablement associé à une espèce lacunaire du type H₆PMo₉O₃₄³⁻ ou H₃PMo₉O₃₄⁹⁻, ce qui suggère que la réaction d'oxydoréduction, lente, ne peut être dissociée d'une réaction acido-basique rapide ! La constante d'acidité du couple N₂H₅⁺/N₂H₄ est

de l'ordre de pKa égal à 8, ce qui implique localement une hydrolyse de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en espèces lacunaires non réductibles lors de l'addition rapide d'hydrazine (le potentiel standard du couple $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$ n'est que de $-0,23$ V). Si l'on considère l'ensemble des signaux RMN ^{31}P , alors le composé réduit à deux électrons 2α ne représente que 26% de l'ensemble, soit environ 0,5 électron par atome de phosphore au lieu de 1 électron attendu. Il existe donc d'autres espèces réduites qui ne contiennent probablement pas d'atomes de phosphore.

En considérant que le signal à $-1,48$ ppm est $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{6-}$, cette espèce représente 62% des espèces phosphorées et s'est donc formée en libérant, globalement, 0,3 moles de $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ par mole d'atome de phosphore. Bien que l'hexamolybdate ne soit pas stable en solution aqueuse, son dérivé réduit à 2 électrons l'est (bleu de molybdène $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$)²⁹. C'est peut-être là qu'il faut chercher les électrons manquants. Le bilan conduit alors à 1,1 électrons, ce qui est en bon accord avec la quantité d'hydrazine introduite.

On peut donc conclure que l'hydrazine agit prioritairement par ses propriétés basiques, conduisant à un mélange d'espèces lacunaires et de bleus (ou bruns) de molybdène, lesquels agissent lentement pour former l'espèce 4β (si la quantité d'hydrazine le permet) comme lors de la synthèse directe.

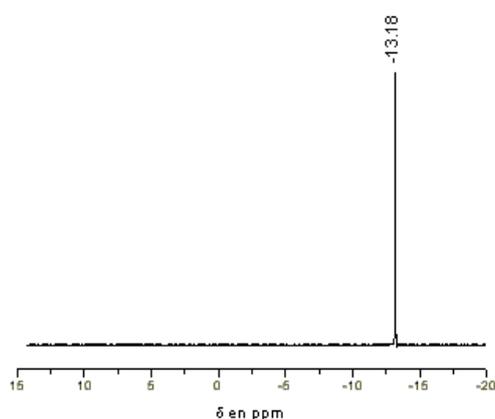


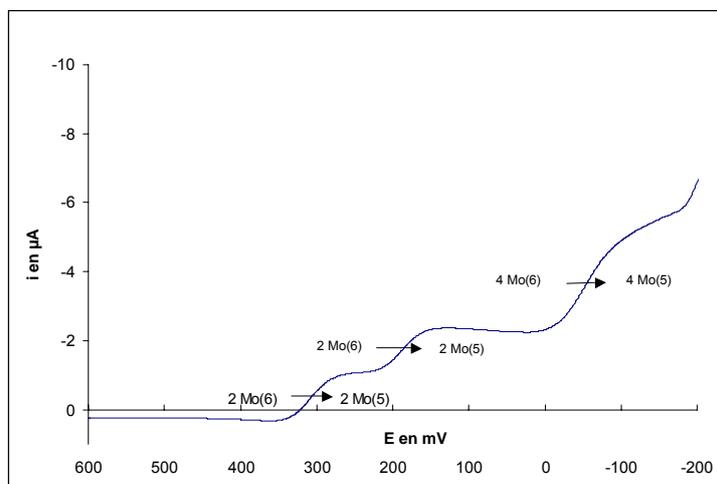
Figure 2.11 : Spectre RMN ^{31}P d'une solution de la forme β de l'acide 12-molybdophosphorique réduit à 4 électrons à une concentration de $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$

Solution	Equivalent d'hydrazine	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a)
A	0,25	-0,74	8,9
		-1,48	237,0
		-1,81	33,7
		-6,86	100
B	0,5	-1,80	3,6
		-6,86	100
		-13,00	27,4
C	0,75	-6,89	58,6
		-13,10	100
D	1	-13,18	100

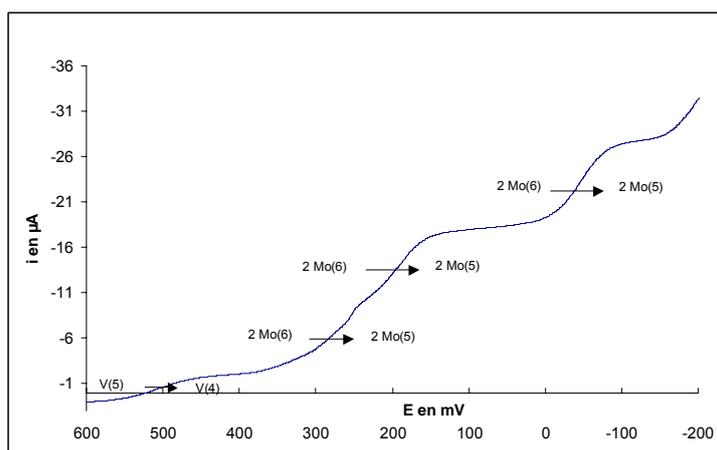
Tableau 2.4 :Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P des solutions A, B, C et D

II.3.b. Polarographie

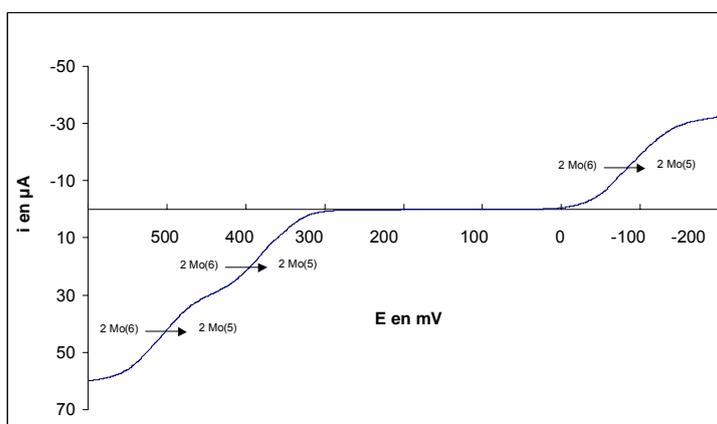
Le polarographe utilisé est un appareil TACUSSEL (POL 150) équipé du logiciel Tracemaster 5.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.12 : Polarogrammes de $\alpha\text{-H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a), de $\alpha\text{-H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (b) et de $\beta\text{-H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (c)
 $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Trois électrodes sont utilisées :

- Une électrode de référence du type Ag/AgCl,
- Une électrode auxiliaire de platine,
- Une électrode de travail en carbone vitreux.

Les potentiels balayés sont compris entre -200 et + 600 mV.

Les échantillons sont dissous dans un mélange équimolaire éthanol/acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol.L⁻¹. La figure 2.12 illustre les polarogrammes des trois hétéropolyacides à base de phosphore et de molybdène 2.10⁻³ mol. L⁻¹ pour H₃PMo₁₂O₄₀ et H₇PMo₁₂O₄₀ et 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ pour H₄PMo₁₁VO₄₀. Dans le cas du dérivé contenant le vanadium, la concentration est divisée par 10 afin d'éviter l'adsorption irréversible d'espèces polyvanadydes sur l'électrode.

Dans les trois cas, les vagues de réduction correspondent à des échanges biélectroniques pour le molybdène et monoélectronique pour le vanadium. L'allure du polarogramme (c) confirme la réduction à 4 électrons de l'hétéropolyacide car deux vagues sont observées pour les courants positifs. Il n'y a pas de mélange entre les isomères α et β car la hauteur des vagues correspond à des échanges à 2 électrons.

Le tableau 2.5 répertorie les potentiels de demi-vagues en mV des différents hétéropolyacides.

Vagues	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀
V ^V /V ^{IV}		533	
Mo ^{VI} /Mo ^V	309	277	517
Mo ^{VI} /Mo ^V	188	199	373
Mo ^{VI} /Mo ^V	-59	-50	-85

Tableau 2.5 : Caractéristiques des premières vagues d'oxydoréduction des hétéropolyacides à base de phosphore et de molybdène

II.4. Conclusion

Les hétéropolyacides à base de phosphore et de molybdène préparés selon les modes de synthèse décrit dans la partie I.1 sont bien identifiés comme étant des composés à structure de type Keggin et cristallisant dans le système triclinique comme décrit dans la littérature.

D'après la RMN ³¹P, à une concentration de 2.10⁻² mol.L⁻¹, les acides 12-molybdophosphorique, 1-vanado-11-molybdophosphorique et 12-molybdophosphorique réduit à quatre électrons sont présents en solution à 73,2, 92,2 et 100 % molaire.

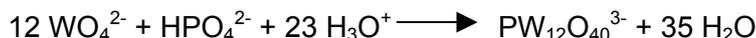
III. Hétéropolyacides contenant du phosphore et du tungstène

Deux hétéropolyacides sont préparés : l'acide 12-tungstophosphorique et l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique.

III.1. Synthèse

III.1.a. α -H₃PW₁₂O₄₀, 13 H₂O

On synthétise l'acide 12-tungstophosphorique d'après la réaction suivante⁵ :



Comme son homologue contenant du molybdène, trois étapes sont nécessaires :

- la préparation du sel de sodium Na₂HPW₁₂O₄₀,
- la recristallisation du sel,
- la formation de l'hétéropolyacide et son extraction à l'éther

Seule la première étape sera détaillée, les deux autres étant analogues à celle de H₃PMo₁₂O₄₀, 13 H₂O.

➤ Formation du sel de sodium Na₂HPW₁₂O₄₀

Dans une solution contenant 60 grammes de tungstate de sodium dihydraté (0,18 moles) dissous dans 60 mL d'eau chaude (60 °C), 3 mL d'acide phosphorique à 85 % (0,04 moles) sont ajoutés. La solution, d'abord saturée en tungstate, devient progressivement limpide. Elle se trouble au bout de quelques minutes pour laisser apparaître un solide gélatineux. L'addition, goutte à goutte, de 0,4 moles d'acide chlorhydrique à 37% (10,7 mol.L⁻¹) entraîne la redissolution du gel et la formation d'une solution limpide jaune très pâle avant la précipitation d'un nouveau solide microcristallin blanchâtre. La solution est concentrée de moitié et laissée reposer une nuit à température ambiante. Le sel disodique est ensuite filtré sur fritté et séché sous courant d'air pendant quelques heures.

➤ Recristallisation et extraction de l'hétéropolyacide

Après recristallisation et extraction à l'éther, de beaux cristaux transparents sont obtenus. Une fois séchés sous air, ils s'effleurissent pour laisser place à des cristaux blancs de H₃PW₁₂O₄₀, 13 H₂O. Le rendement final de la synthèse est de 51 %.

III.1.b. α -H₄PW₁₁VO₄₀, 13 H₂O

L'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique est synthétisé à partir de son homologue dodécaturungstique :



Dans une solution contenant 31 grammes (0,01 mole) d'acide 12-tungstophosphorique hydraté à 13 molécules d'eau dissous dans 100 mL d'eau chaude (60 °C), on ajoute par petites portions 0,01 mole de métavanadate de sodium solide. Des grains rouges d'oxyde de vanadium se forment localement après l'addition de chaque portion. On attend leur dissolution pour ajouter une nouvelle portion de métavanadate de sodium. La solution obtenue, jaune orangée, est concentrée de moitié. Un précipité jaune se forme : il s'agit du trioxyde de tungstène. On filtre la solution sur papier Whatman numéro 5.

Le filtrat est ensuite extrait par la méthode de l'éthérate. De beaux cristaux orangés se forment au bout de quelques jours : il s'agit de $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O . Le rendement total de la synthèse est de 23 %.

III.2. Caractérisation à l'état solide

III.2.a. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de l'acide 12-tungstophosphorique et de l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique sont représentés sur la figure 2.13. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 2.6.

Comme au paragraphe II., les modes de vibration de la structure de Keggin sont observés. On constate un déplacement d'environ 20 cm^{-1} des vibrations W-O_d et $\text{W-O}_b\text{-W}$ vers les plus hautes énergies. Ce déplacement est lié à une constante de force plus importante pour W-O_d que pour Mo-O_d , résultat d'un meilleur recouvrement des orbitales d du tungstène avec celles de l'oxygène. Le calcul des masses réduites de Mo-O_d et W-O_d conduit aux valeurs de $2,3 \cdot 10^{-26}$ et $2,4 \cdot 10^{-26}$ Kg, soit des valeurs de constantes de forces Mo-O_d et W-O_d de 824 et 837 N.m^{-1} .

L'introduction d'un atome de vanadium en substitution d'un atome de tungstène entraîne un abaissement de symétrie de la liaison P-O_a (passage de la symétrie T_d à C_{3v}) qui s'exprime par un épaulement du mode de vibration asymétrique de la liaison P-O_a . Ce dédoublement de bande est plus marqué que sur le spectre infrarouge de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O .

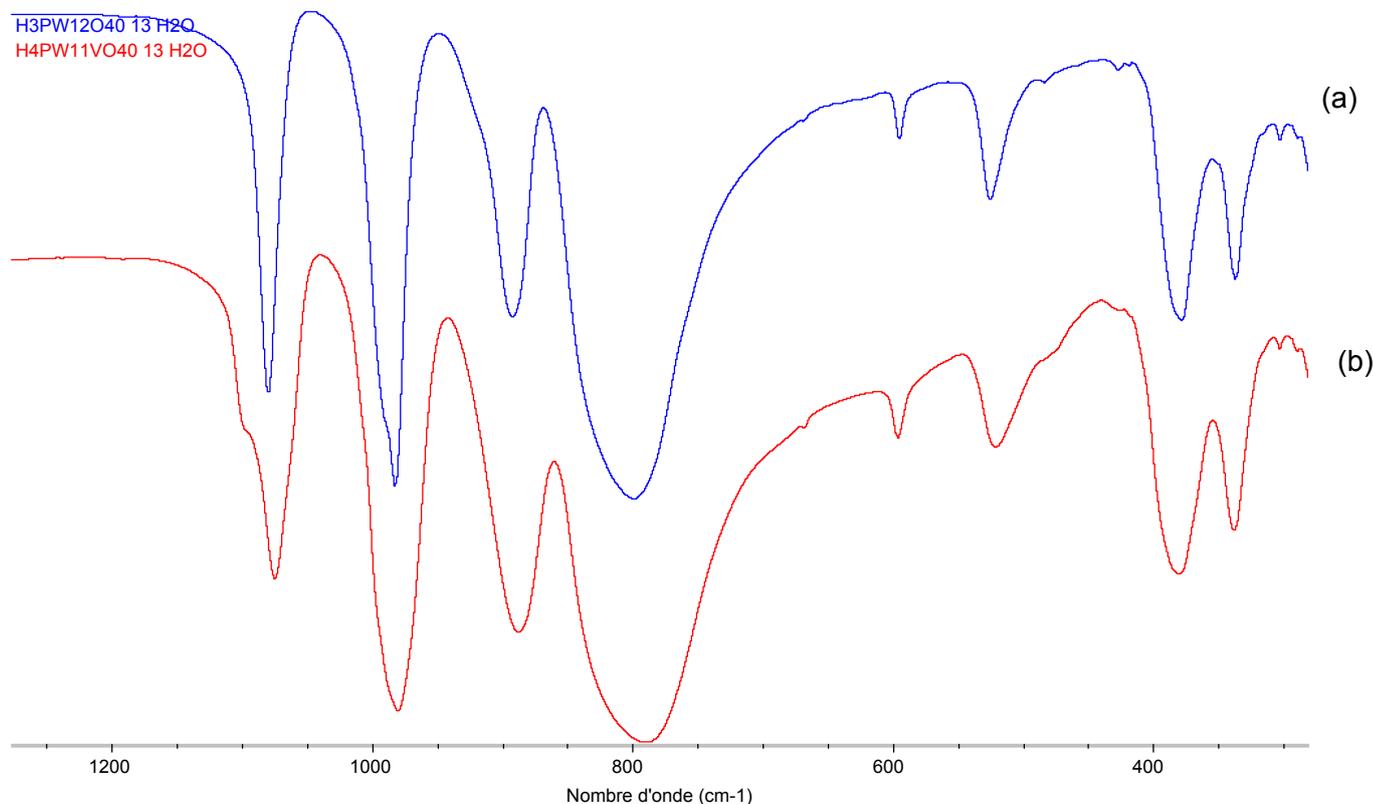


Figure 2.13 : Spectres infrarouges de (a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O et (b) $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O

Composé	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	$\nu_{\text{as}} \text{W-O}_d$	$\nu_{\text{as}} \text{W-O}_b\text{-W}$	$\nu_{\text{as}} \text{W-O}_c\text{-W}$	Vibrations du Squelette
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$	1080	983	893	790	378 337
$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$	1075 ép. 1096	981	888	790	380 338

Tableau 2.6 : Fréquences caractéristiques des spectres de la figure 2.13 en cm^{-1}

III.2.b. Diffraction des rayons X

La structure cristalline de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ est triclinique^{11,24} et est l'isotype de celles de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,24}. L'allure du diffractogramme est reporté sur la figure 2.14. L'affinement des paramètres de maille à partir des clichés de diffraction expérimentaux est réalisé à l'aide de *afmpou6* et les résultats sont comparés aux données de la littérature^{23,24}.

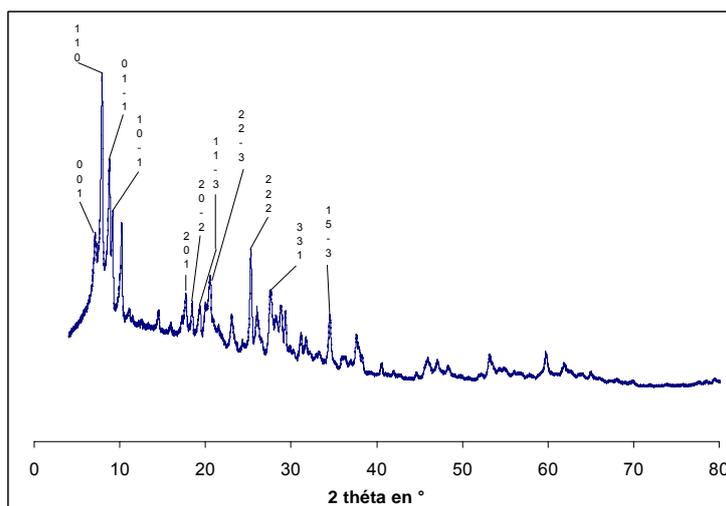


Figure 2.14 : Allure du diffractogramme commun à $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$

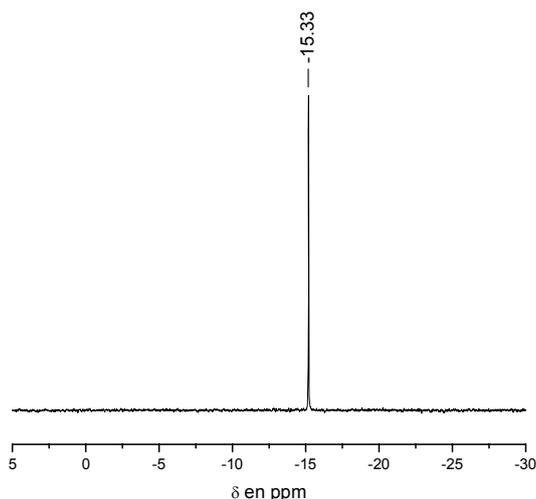
Composé	Paramètres de maille affinés	Paramètre de maille de la littérature
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,24}	$\alpha = 111,8$ $a = 13,88$ $\beta = 109,9$ $b = 14,36$ $\gamma = 60,3$ $c = 13,81$	$\alpha = 112,1$ $a = 14,04$ $\beta = 109,6$ $b = 14,00$ $\gamma = 60,7$ $c = 13,39$
$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ ^{11,24}	$\alpha = 111,5$ $a = 14,15$ $\beta = 109,3$ $b = 14,36$ $\gamma = 61,3$ $c = 13,65$	$\alpha = 112,1$ $a = 14,04$ $\beta = 109,6$ $b = 14,00$ $\gamma = 60,7$ $c = 13,39$

Tableau 2.7 : Paramètres de maille de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$

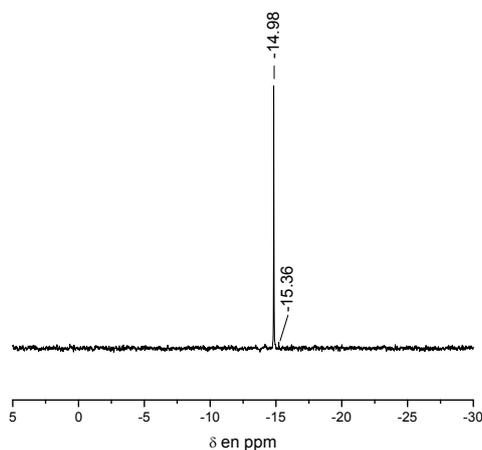
III.3. Caractérisation à l'état liquide

III.3.a. RMN ^{31}P

L'acide 12-tungstophosphorique et l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique sont dissous dans l'eau de façon à obtenir des solutions de concentration $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les spectres RMN ^{31}P des deux hétéropolyacides sont représentés sur la figure 2.15. Un pic unique à $-15,33 \text{ ppm}$ est observé pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, alors que $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ en présente deux : un pic majoritaire à $-14,98 \text{ ppm}$ (intensité de 100 u.a) et un pic minoritaire à $-15,36 \text{ ppm}$ (intensité de 2,6 u.a).



(a)



(b)

Figure 2.15 : Spectres RMN ^{31}P de solutions $2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de (a) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et (b) $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$

Les déplacements chimiques de l'atome de phosphore de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ sont respectivement de $-15,33$ et $-14,98 \text{ ppm}$. Le fort blindage du noyau ^{31}P dans $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ comparé à celui de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ peut s'expliquer comme déjà suggéré en II.3.a. L'effet diamagnétique (équivalent à un champ électrique isotrope) est plus important pour la cage $\text{W}_{12}\text{O}_{36}$ que pour la cage $\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}$. La

conséquence est une élévation de la fréquence de la vibration asymétrique P-O_a du tétraèdre PO₄³⁻, donc un renforcement de la densité électronique autour du noyau ³¹P. Cet effet moyen de blindage est d'environ -11,35 ppm pour 12 atomes de tungstène, soit -0,95 ppm par atome de tungstène, comme précédemment rapporté par Massart et al.³⁰, trois fois plus important que pour l'atome de vanadium. Cet écran diamagnétique plus important pour l'atome de tungstène que pour l'atome de molybdène traduit probablement une covalence plus forte des liaisons W-O_d comme l'attestent les valeurs des constantes de forces respectives déterminées au paragraphe II.2.a. La covalence des liaisons V-O_d étant sensiblement comparable à celle des liaisons Mo-O_d (faible effet diamagnétique), l'introduction d'un atome de vanadium dans un groupe W₂VO₉ affaiblit très peu l'écran diamagnétique global et l'on attend un léger déblindage du noyau de phosphore dans PW₁₁VO₄₀⁴⁻ comparé à PW₁₂O₄₀³⁻. C'est bien ce qui est observé et le déblindage est de l'ordre de +0,35 ppm, soit du même ordre de grandeur que l'effet de blindage observé dans PMo₁₁VO₄₀⁴⁻. Le petit signal observé à -15,33 ppm pour la solution de PW₁₁VO₄₀⁴⁻ est probablement dû à des résidus de PW₁₂O₄₀³⁻ non complètement éliminés par extraction de l'éthérate.

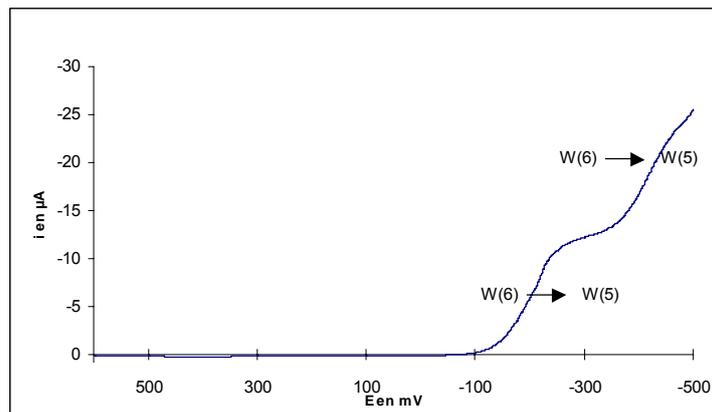
III.3.b. Polarographie

Les deux hétéropolyacides sont dissous dans un mélange éthanol/acide chlorhydrique 0,5 mol.L⁻¹ chacun de manière à obtenir des solutions de concentrations 2.10⁻³ et 2.10⁻⁴ mol.L⁻¹ respectivement pour H₃PW₁₂O₄₀ et H₄PW₁₁VO₄₀. Ces faibles concentrations évitent d'endommager les électrodes par formation de polytungstates ou de polyvanadates.

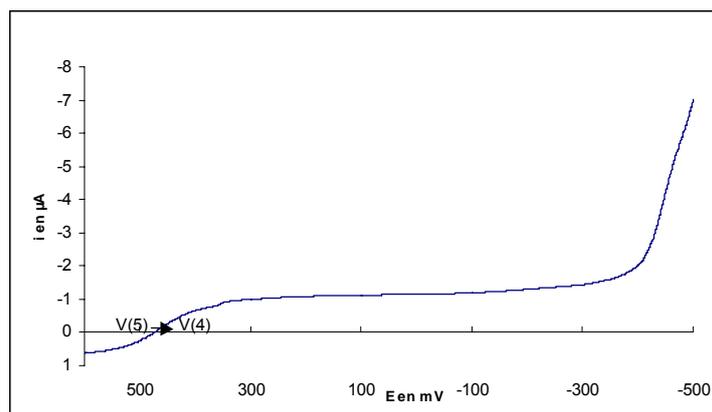
La figure 2.16 représente les polarogrammes de ces deux hétéropolyacides.

Dans le domaine de potentiel utilisé, le polarogramme de l'acide 12-tungstophosphorique présente deux vagues de réduction à 1 électron du W^{VI} au W^V. L'utilisation d'une électrode à goutte de mercure comme électrode de travail aurait permis de mettre en évidence d'autres vagues de réduction, dont deux autres vagues de réduction à deux électrons mises en évidence par G. Hervé^{31,32,33}. Notons que l'acide 12-tungstophosphorique ne peut être réduit au delà de 6 électrons.

Le polarogramme de l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique met en évidence une unique vague de réduction du V^V au V^{IV}. Les deux autres vagues de réduction du tungstène ne sont pas visibles car les potentiels de demi-vagues se trouvent en dehors du domaine balayé par le système polarographique utilisé. Le potentiel de demi-vague de la réduction du vanadium est de 455 mV. Il est plus faible que celui de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique qui est égal à 520 mV. Le vanadium de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique est donc plus oxydant que celui de son homologue à base de tungstène.



(a)



(b)

Figure 2.16 : Polarogrammes de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a) et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (b) $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

III.4. Conclusion partielle

Ainsi, les hétéropolyacides synthétisés à partir des modes de préparation du paragraphe III.1. possèdent bien une structure de type Keggin et cristallisent dans un système triclinique comme rapporté dans la littérature. A une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ en milieu aqueux, ces hétéropolyanions sont plus stables que leurs homologues à base de molybdène : l'acide 12-tunstophosphorique est pur à 100 % et l'acide 1-vanado-11-tunstophosphorique est présent à 97,4 % molaire.

Conclusion

Les deux familles d'hétéropolyacides présentées dans ce chapitre sont des précurseurs des catalyseurs d'oxydation de l'isobutane. Ils possèdent des signatures comparables en spectroscopie infrarouge, bien que les fréquences de vibration varient de 20 cm^{-1} . La substitution d'un atome de molybdène ou de tungstène par un atome de vanadium entraîne sur les spectres infrarouges l'apparition d'une deuxième bande du mode de vibration P-O_a du à un abaissement de symétrie de T_d à C_{3v} . Ces composés présentent une structure triclinique identique pour les deux composés au sein d'une même famille. En solution aqueuse, les hétéropolyanions ont une pureté supérieure à 90 % molaire à l'exception de l'acide 12-molybdophosphorique qui se dégrade en composés probablement lacunaires.

Références

- ¹ (a) M. Fournier, *Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent*, Thèse de doctorat n° 12404, Université de Paris VI, **1976**
(b) R. Massart, M. Fournier, P. Souchay, *C. R. Acad. Sc. Paris*, Vol. 267, p. 1805, **1968**
- ² G. M. Brown, M. R. Noe-Spirley, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst*, Vol. B33, p. 1038, **1977**
- ³ J. C. A. Boeyens, G. J. McDougal, J. Van R. Smit, *J. Sol. State Chem.*, Vol. 18, p. 191, **1976**
- ⁴ M. Misono, *Chem. Commun.*, p. 1141, **2001** (et références incluses)
- ⁵ C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, Vol. 22, p. 207, **1983**
- ⁶ G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jenthof, H. Knözinger, R. Schlogl, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 210, p. 13, **2001**
- ⁷ N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, Vol. 98, p. 199, **1998** (et références incluses)
- ⁸ S. J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 53, p. 1355, **1957**
- ⁹ S. J. Gregg, M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 74, p. 348, **1978**
- ¹⁰ J. B. Moffat, J. B. MacMonagle, D. B. Taylor, *J. Colloid. Interface Sci.*, Vol. 101, p. 479, **1984**
- ¹¹ M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, Vol. 2, p. 971, **1992**
- ¹² M. Ai, *J. Catal.*, Vol. 71, p. 88, **1981**
- ¹³ M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, ed. Springer-Verlag, **1983** (et références incluses)
- ¹⁴ (a) A. Griboval, *Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P (Si) – Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **1998**
(b) A. Griboval, P. Blanchart, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 106, p. 181, **1997**
- ¹⁵ A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamagushi, *JP 61151008*, to Asahi Chemical Ind, **1986**
- ¹⁶ N. Mizuno, T. Koyama, Y. Yodeda, M. Misono, *J. Catal.*, Vol. 83, p. 384, **1983**
- ¹⁷ W. Li, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 182, p. 357, **1999**
- ¹⁸ M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. A : Gen.*, Vol. 29, p. 141, **2004**
- ¹⁹ F. Cavani, *Catal. Today*, Vol. 41, p. 73, **1998**
- ²⁰ H. Copaux, *Ann. Chim.*, Vol. 17, p. 217, **1909**
- ²¹ P. Courtin, *Les hétéropolyanions phosphomolybdiques et phosphotungstiques substitués par le vanadium*, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Paris, **1969**
- ²² C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochimica Acta*, Vol. 32A, p. 587, **1976**
- ²³ H. d'Amour, R. Allmann, *Z. Kristallogr*, Vol. 143, p. 1, **1976**
- ²⁴ C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, Vol. 87, p. 3913, **1991**
- ²⁵ M. P. Souchay, *Polyanions et polycations*, ed. Gauthier Villars, **1963**
- ²⁶ W. Kwak, M. T. Pope, T. F. Scully, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 97, p. 5735, **1975**

- ²⁷ N. Calin, *Etude thermique de quelques sels d'hétéropolybdates. Mise en évidence d'interactions anion-anion et anion-cation à l'état solide*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **2001**
- ²⁸ L. P. Kazansky, I. V. Potapova, V. I. Spitsyn, *Proc. 3rd Internat. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum*, Ann. Arbor, MI, p. 67, **1979**
- ²⁹ S. Ostrowsky, *Bull. Soc. Chim. France*, Vol. 5, p. 1003, **1964**
- ³⁰ R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.*, Vol. 16, p. 2916, **1977**
- ³¹ J. M. Fruchart, G. Hervé, *Ann. Chim.*, Vol. 6, p. 337, **1971**
- ³² G. Hervé, *Ann. Chim.*, Vol.6, p.219, **1971**
- ³³ G. Hervé, *Ann. Chim.*, Vol.6, p. 287, **1971**

**Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de mélanges
 $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_xH_yPMo_{12-z}V_zO_{40}$ avant et après réaction
catalytique**

Introduction

La littérature rapporte souvent des formulations de catalyseurs constituées d'un hétéropolyacide déposé sur un hétéropolysel de césium : le premier composé est sensé apporter les propriétés acides et oxydantes nécessaires à l'activation et à l'oxydation de l'isobutane, tandis que le second est supposé assurer les propriétés texturales et améliorer la stabilité thermique. Dans ce chapitre, l'hétéropolyacide utilisé est l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique. Différents sels de césium sont préparés : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et leurs homologues réduits à 4 ou 5 électrons $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Dans la suite, les formules rapportées sont celles des composés supposés obtenus sous réserve de leur identification structurale exacte.

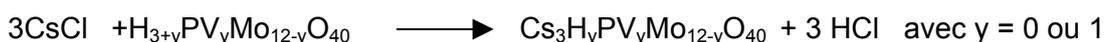
I. Synthèse

I.1. Sels de césium

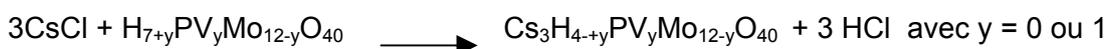
I.1.a. Principe de synthèse

La précipitation des sels de césium s'effectue par réaction en solution entre le chlorure de césium et l'hétéropolyacide suivant les équations bilans suivantes :

1. Pour les composés oxydés :



2. pour les composés réduits :



Selon le mode opératoire utilisé, le chlorure de césium est :

- soit ajouté directement sous forme solide dans la solution contenant l'hétéropolyacide (valable pour les composés réduits et $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$)
- soit préalablement dissout en solution aqueuse, solution dans laquelle est ajoutée une solution de l'hétéropolyacide (valable pour $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

La quantité de chlorure de césium introduite et le nombre de lavages du sel sont les deux paramètres variables d'une préparation à une autre. Pour un sel de césium donné, différents modes de préparation sont testés dans le but de faire varier les paramètres texturaux.

I.1.b. Type $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Dans son mémoire de thèse, M. Sultan¹ a décrit un catalyseur potentiellement intéressant. Etudier plus finement la relation entre les propriétés texturales ou structurales de ce composé avec la nature et la répartition des produits d'oxydation de l'isobutane semble un objectif important.

La figure 3.1 résume les différentes étapes de synthèse de cet hétéropolysel (préparation 1).

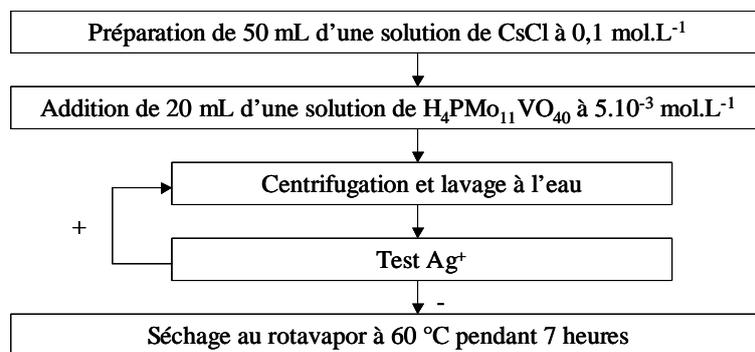


Figure 3.1 : Mode de synthèse du 1-vanado-11-molybdophosphate de césium d'après M. Sultan¹

Un test au nitrate d'argent permet d'évaluer qualitativement la teneur résiduelle en chlorure dans l'eau de lavage (la constante de solubilité du chlorure d'argent est de l'ordre de 10^{-6}).

Afin d'observer l'impact des étapes de séparation et de lavage, deux autres préparations sont envisagées :

- l'une en remplaçant l'étape de centrifugation par une étape de filtration sur papier Whatman n ° 5 (porosité de l'ordre de $2,5 \mu\text{m}$) (préparation 2),
- l'autre en ajoutant directement une quantité stœchiométrique de chlorure de césium dans la solution, sans lavages successifs, puis séchage à l'évaporateur rotatif (préparation 3).

Ces trois composés seront notés respectivement $(\text{Cs}_3\text{H})_1$, $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_3$.

I.1.c. Type $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L. Zaïr² a mis en évidence l'influence bénéfique de la réduction du sel de césium sur les performances des catalyseurs supportés. En effet, en comparant les résultats catalytiques d'un mélange du type $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ à ceux d'un composé du type $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, on constate que :

- la conversion en dioxygène diminue de moitié,
- les sélectivités en acide méthacrylique et méthacroléine augmentent respectivement de 25,2 à 40,5 % et de 3,6 à 9,7 %.

Le mode de préparation (préparation 1) de ce « support » est illustré figure 3.2.

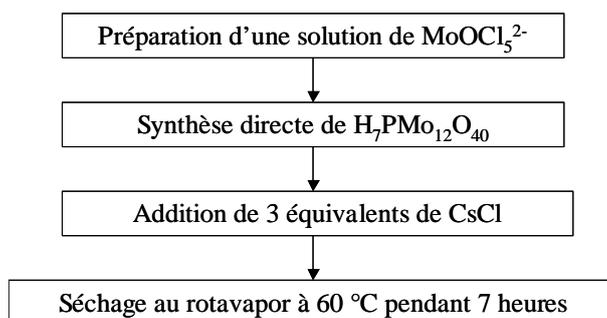


Figure 3.2 : Mode de synthèse de $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ d'après L. Zaïr²

Afin d'étudier l'effet du mode de synthèse de l'hétéropolybleu et de la méthode de séparation du sel de césium de la solution aqueuse, deux autres synthèses sont envisagées :

- l'une où l'acide $H_7PMo_{12}O_{40}$ est obtenu par réduction chimique de l'acide 12-molybdophosphorique par l'hydrazine en solution aqueuse suivie d'une précipitation du sel de césium et un séchage à l'évaporateur rotatif (préparation 2),
- l'autre, identique à la précédente, mais suivie d'une étape de filtration sur fritté n°4 en substitut du séchage à l'évaporateur rotatif (préparation 3).

Ces trois sels de césium sont respectivement notés $(Cs_3H_4)_1$ pour la synthèse directe, $(Cs_3H_4)_2$ et $(Cs_3H_4)_3$ pour la méthode de réduction à l'hydrazine associée à un séchage à l'évaporateur rotatif ou à une filtration.

I.1.d. Type $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

Dans le but de comparer l'impact du degré de réduction des atomes de molybdène sur les performances catalytiques du solide final, un lot de 12-molybdophosphate de césium est préparé selon la méthode schématisée sur la figure 3.3. Une quantité stoechiométrique de chlorure de césium est ajoutée afin d'éviter les étapes de lavage. Ce lot est noté $(Cs_3)_1$.

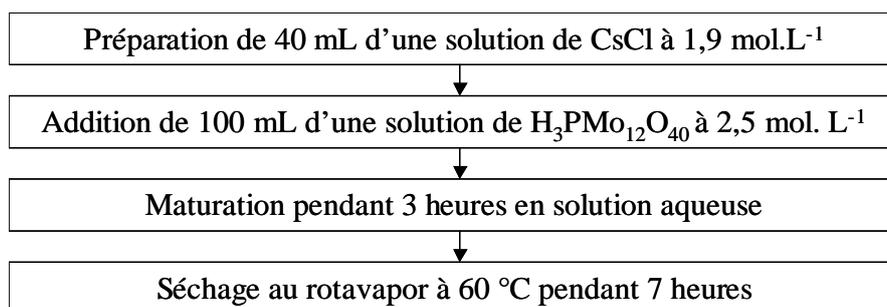


Figure 3.3 : Mode de synthèse de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$

I.1.e. Type $Cs_3H_6PMo_{11}VO_{40}$

Parallèlement, un sel réduit de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique est synthétisé afin de mesurer l'impact du degré de réduction sur les performances catalytiques. Une méthode de préparation similaire à celle de $(Cs_3H_4)_2$ est utilisée. Elle est schématisée sur la figure 3.4.

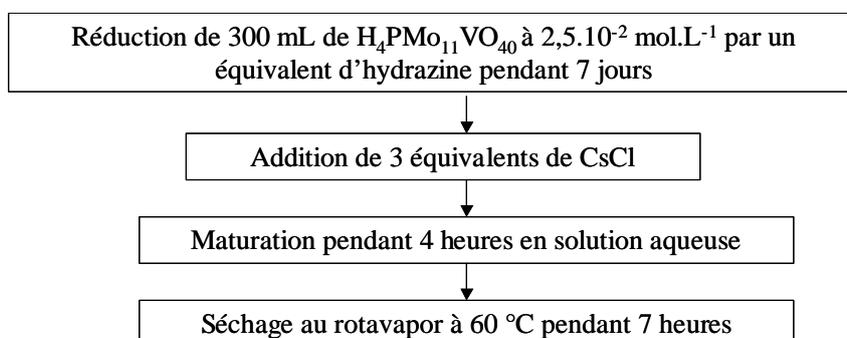


Figure 3.4 : Mode de synthèse de $Cs_3H_6PMo_{11}VO_{40}$

I.2. Catalyseurs

L'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique est déposé sur les différents sels de césium utilisés comme support. Dans une solution de l'hétéropolyacide, on ajoute le sel de césium considéré. La solution est laissée à maturation pendant 7 heures puis évaporée sous pression réduite à 60 °C pendant 7 heures à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le rapport molaire entre la teneur en molybdène provenant de l'hétéropolyacide et la teneur en molybdène total est fixé à 40 %. Cette valeur est celle précédemment utilisée par M. Sultan et al.. Ces catalyseurs seront notés $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_a\text{H}_b)_i$.

Dans la suite, quatre catalyseurs sont choisis afin d'étudier plus précisément la répartition des sous-produits d'oxydation de l'isobutane : $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$. L'enjeu de cette étude est de préciser le type d'isomérisation possible. On réalise donc des essais comparatifs d'oxydation du n-butane et du but-1-ène sur les mêmes catalyseurs.

I.3. Conclusion

Quatre types de sel de césium ont été synthétisés en fonction de la teneur en vanadium et du degré de réduction du molybdène. Le mode de préparation de ces sels peut influencer sur la texture des catalyseurs. En effet, la concentration de l'agent précipitant (CsCl) et de l'hétéropolyacide peuvent influencer sur la taille des particules d'hétéropolysel. En outre, le chlorure de césium peut jouer un éventuel rôle de liant².

II. Caractérisation structurale

II.1. Etat de la solution de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$

Les solutions de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et de l'acide 12-molybdophosphorique ont été étudiées au chapitre 2. L'hétéropolyanion est présent respectivement à 92,2 % et 100 % molaire. En revanche, il est nécessaire de préciser l'état de la solution de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{5-}$. Le spectre RMN ^{31}P d'une solution à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en atomes de phosphore est illustré sur la figure 3.5. Ses caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 3.1.

Contrairement à la solution de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, le spectre RMN ^{31}P de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{5-}$ présente plusieurs signaux. Le pic à $-6,27 \text{ ppm}$ est probablement la forme α de $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{5-}$. L'importance de la forme α de $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et de la forme β de $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ conduit à penser qu'en cours de réduction, une partie du vanadium passe à l'état d'oxydation +4 et sort de la structure de Keggin. L'hydrazine a donc probablement réduit le vanadium au degré d'oxydation +4 sous une forme d'ion VO^{2+} , dont l'effet paramagnétique peut expliquer l'élargissement des raies comparativement à la largeur du signal de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (égale à 4 Hertz) du chapitre 2.

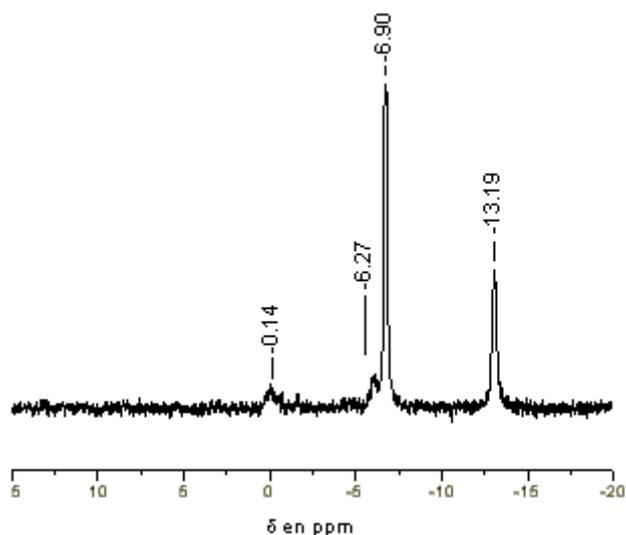


Figure 3.5 : Spectre RMN ^{31}P d'une solution de l'acide $\text{H}_9\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Composé	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a.)	Largeur à mi-hauteur (en Hz)
HPO_4^{2-}	-0,14	13	70
Anonyme	-6,27	16	43
$\alpha\text{-H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-6,90	100	27
$\beta\text{-H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	- 13,19	55,4	77

Tableau 3.1 : Identification possible des constituants du spectre RMN ^{31}P de $\text{H}_9\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

II.2. Bilan massique

II.2.a. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'USTL (Université des Sciences et Technologies de Lille). Les éléments comme le molybdène, le phosphore et le vanadium sont dosés sur un appareil Varian Liberty 200 par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP/AES). Le césium est quantifié par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP/MS) à l'aide d'un appareil Thermofinnigan car la méthode d'ICP/AES n'est pas assez sensible pour les gammes de concentration de nos échantillons. Environ 15 milligrammes de l'échantillon à analyser sont mis en suspension dans 20 mL d'eau régale et laissés sous agitation plusieurs jours jusqu'à dissolution totale. Le volume est ensuite ajusté à 100 mL et la solution stockée à 4 °C jusqu'à analyse (environ 60 mg.L^{-1} en molybdène).

Le tableau 3.2 rassemble les rapports molaires Cs/P, Mo/P et V/P obtenus pour les sels de césium et les catalyseurs frais, et après réaction catalytique (AR) avec l'isobutane, le n-butane ou le but-1-ène. Les valeurs théoriques des rapports Cs/P, Mo/P et V/P des mélanges entre l'acide

1-vanado-11-molybdophosphorique et les divers sels de césium sont présentées dans le tableau 3.3 et pour comparaison entre parenthèses dans le tableau 3.2.

Composé	Cs/P	V/P	Mo/P
(Cs ₃ H) ₁	4,3 (3)	1,0 (1)	12,3 (11)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₁	1,8 (1,8)	1,0 (1)	11,7 (11)
AR n-butane	1,4	1,0	12,4
AR but-1-ène	1,7	0,8	12,5
(Cs ₃ H) ₂	3,8 (3)	1,0 (1)	12,0 (11)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₂	2,3 (1,8)	1,0 (1)	12,6 (11)
AR isobutane	2,0	1,0	12,2
(Cs ₃ H) ₃	2,0 (3)	1,0 (1)	12,1 (11)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₃	1,4 (1,8)	0,7 (1)	11,0 (11)
AR isobutane	1,4	0,7	10,3
(Cs ₃ H ₆)	2,5 (1,8)	0,6 (1)	11,3 (11)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	1,6 (1,8)	0,6 (1)	11,8 (11)
AR isobutane	1,3	0,5	11,5
AR n-butane	1,4	0,5	11,3
AR but-1-ène	1,4	0,3	11,5
(Cs ₃ H ₄) ₁	2,0 (3)		12,8 (12)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₁	1,6 (1,7)	0,4 (0,4)	12,5 (11,6)
AR isobutane	1,1	0,4	11,6
(Cs ₃ H ₄) ₂	3,1 (3)		13,1 (12)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	1 (1,7)	0,5 (0,4)	13,0 (11)
AR n-butane	1,4	0,6	12,4
AR but-1-ène	1,4	0,5	12,7
(Cs ₃ H ₄) ₃	2,7 (3)		13,7 (12)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₃	1,4 (1,7)	0,5 (0,4)	12,7 (11,6)
AR isobutane	1,5	0,4	12,9
(Cs ₃) ₁	3,3 (3)		13,2 (12)
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	1,4 (1,7)	0,3 (0,4)	11,5 (11,6)
AR isobutane	1,4	0,2	11,6
AR n-butane	1,4	0,3	11,6
AR but-1-ène	1,3	0,3	11,6

AR : Après réaction

Tableau 3.2 : Résultats des analyses élémentaires des sels de césium et des catalyseurs qui leur sont associés avant et après test catalytique. Sont indiquées entre parenthèses les valeurs théoriques attendues

Catalyseur	Cs/P	V/P	Mo/P
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H)	1,8	1,0	11,0
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	1,8	1,0	11,0
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄)	1,7	0,4	11,6
PMo ₁₁ V/(Cs ₃)	1,7	0,4	11,6

Tableau 3.3 : Valeurs théoriques des rapports Cs/P, Mo/P et V/P des différents catalyseurs

On notera l'absence des catalyseurs PMo₁₁V/(Cs₃H)₁ et PMo₁₁V/(Cs₃H₄)₂ après la réaction d'oxydation de l'isobutane. Ces catalyseurs ont été endommagés par remontée dans le réacteur de l'eau distillée du piège.

Avant réaction catalytique, le rapport molaire Mo/P est toujours surestimé par rapport à la formulation théorique. Les rapports V/P sont proches des valeurs attendues à l'exception de (Cs₃H₆), PMo₁₁V/(Cs₃H₆) et PMo₁₁V/(Cs₃H)₃. Une plus grande variabilité est observée pour le rapport Cs/P. Aux incertitudes de dosage près, on peut considérer que pour un même type de mélange hétéropolyacide/sel de césium, les formules brutes restent comparables.

Après réaction catalytique, les catalyseurs de formule PMo₁₁V/(Cs₃H)_i, PMo₁₁V/(Cs₃H₆), et PMo₁₁V/(Cs₃H₄)₁ ont un rapport Cs/P qui diminue. Cette tendance peut être la conséquence de la formation d'un sel de césium entraîné par la vapeur d'eau lors de la réaction et dissout dans la solution de piégeage. Le rapport Mo/P diminue pour PMo₁₁V/(Cs₃H)₃, PMo₁₁V/(Cs₃H₆), PMo₁₁V/(Cs₃H₄)_{1,2}. Une explication est la perte de molybdène sous forme d'un composé organométallique volatil lors de la réaction d'oxydation. En revanche, pour les deux catalyseurs PMo₁₁V/(Cs₃H)_{1,2}, le rapport Mo/P augmente et peut être associé à la perte de phosphore par formation de diméthylphosphite par exemple.

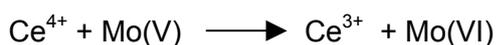
II.2.b. Dosage total du molybdène (V) et du vanadium (IV)

Ce dosage est réalisé dans le cas des catalyseurs utilisés dans l'étude de la répartition des sous-produits d'oxydation de l'isobutane avant et après test catalytique.

II.2.b.1. Principe du dosage

On réalise le dosage potentiométrique d'une solution contenant du vanadium (IV) et du molybdène (V) en utilisant une électrode de platine comme électrode de mesure et une électrode au calomel comme électrode de référence. Il s'agit d'un titrage direct par une solution de sulfate de cérium IV à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹. La solution à doser contient de l'acide sulfurique (environ 1 mol.l⁻¹ dans la solution de dosage) pour éviter la précipitation d'hydroxyde de cérium qui entraînerait une surestimation du « titre » rédox.

Les réactions de dosage peuvent être schématisées comme suit :



II.2.b.2. Etude préliminaire

Afin d'identifier l'allure des courbes potentiométriques pour des solutions contenant des hétéropolyanions réduits et des composés de vanadium (IV), des dosages préliminaires sont réalisés sur des solutions contenant $H_7PMo_{12}O_{40}$, du sulfate de vanadyle $VOSO_4$ et un mélange de ces deux composés. Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 représentent l'allure des courbes obtenus.

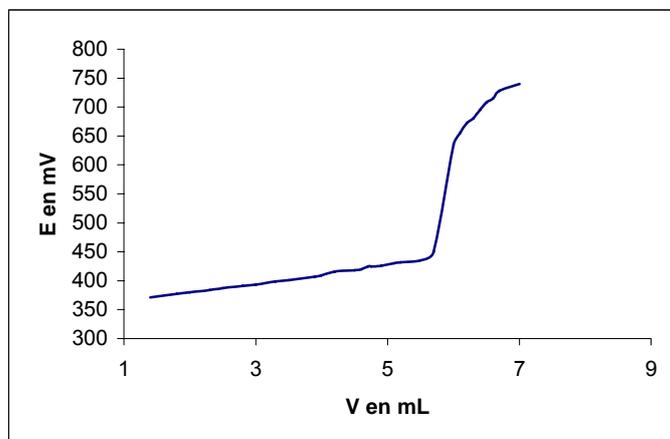


Figure 3.6 : Dosage de $1,46 \cdot 10^{-4}$ moles de $H_7PMo_{12}O_{40}$ (environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de sulfate de cérium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

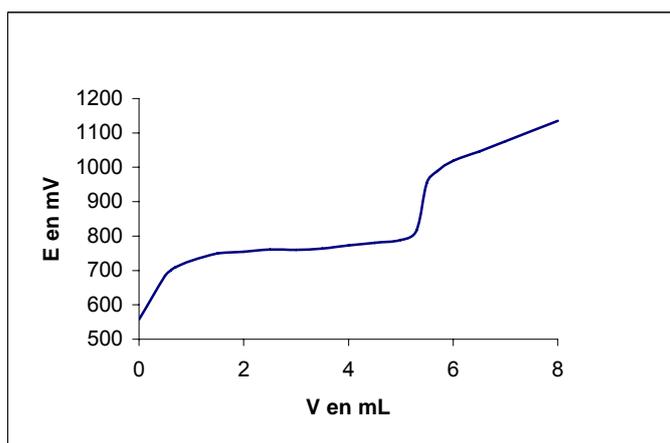


Figure 3.7 : Dosage de $5,7 \cdot 10^{-4}$ moles de $VOSO_4$ (environ $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de sulfate de cérium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

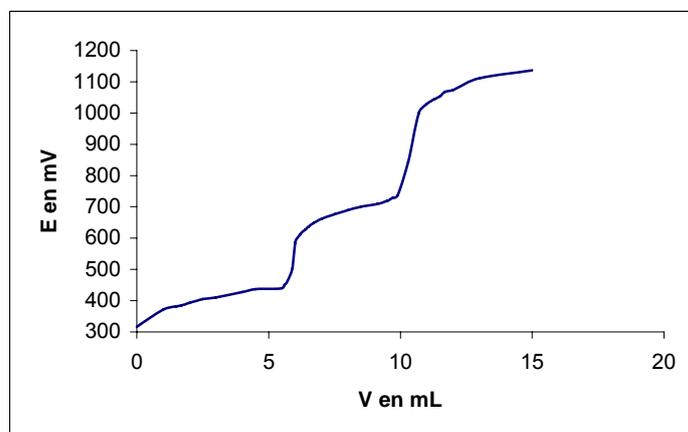


Figure 3.8 : Dosage d'un mélange contenant $1,4 \cdot 10^{-4}$ moles de $H_7PMo_{12}O_{40}$ (environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et $4,6 \cdot 10^{-4}$ moles de $VOSO_4$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de sulfate de cérium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Le titrage du molybdène (V) est matérialisé par des potentiels d'oxydation compris entre 400 et 700 mV, alors que celui du vanadium(IV) est observé dans une zone de potentiel compris entre 800 et 1100 mV. Cette étude préliminaire renseigne sur la fiabilité des résultats obtenus. La solution de $H_7PMo_{12}O_{40}$ ne présentait qu'un seul pic en RMN ^{31}P , indiquant la présence d'une seule espèce en solution. La quantité de Mo(V) introduite dans la solution dosée est égale à $5,8 \cdot 10^{-4}$ moles. Le dosage indique un volume équivalent de 5,8 mL : le dosage est donc fiable. De même, pour la solution de sulfate de vanadyle, le volume équivalent est de 5,5 mL alors que la quantité introduite pour le dosage est de $5,7 \cdot 10^{-4}$ moles, ce qui indique une incertitude de l'ordre de 3 % lors du dosage du vanadium(IV). Le dosage simultané des deux éléments n'induit donc pas d'incertitudes supérieures à 3 %.

II.2.b.3. Résultats des dosages de molybdène (V) et de vanadium (IV) sur les catalyseurs

Les résultats des dosages potentiométriques sont répertoriés dans le tableau 3.4. Les calculs des nombres de moles de molybdène (V) et vanadium (IV) attendus à partir des formules théoriques sont indiqués dans l'annexe 3.

Une réoxydation partielle des sels de césium réduits $(Cs_3H_4)_2$ et Cs_3H_6 est mise en évidence par potentiométrie. En effet, dans $(Cs_3H_4)_2$, la teneur en molybdène (V) qui devrait être de 4/12, soit 33 %, n'est que de 25 %, soit 3/12. De même, tout le vanadium de (Cs_3H_6) devrait être au degré d'oxydation IV et 4/11 (27 %) du molybdène devrait présenter un degré d'oxydation de V. Or, seuls 30 et 7 % des atomes de vanadium et de molybdène sont à l'état réduit. Le nombre d'électrons échangés entre un équivalent d'hydrazine et un équivalent d'hétéropolyanion est impair ici (3). Ceci implique que les solides sont constitués d'un mélange des formes 2α et 4β . Le séchage des sels de césium à 60°C pendant une journée à l'évaporateur rotatif provoque donc une réoxydation partielle. Par ailleurs, la présence simultanée de vanadium (V) et de molybdène (V) suggère que le vanadium se trouve dans une phase différente du molybdène (V). Comme observé en polarographie, le vanadium ayant un potentiel d'oxydoréduction plus positif que celui du molybdène, il est nécessaire de réduire tout le vanadium présent dans l'hétéropolyanion avant de commencer la réduction du molybdène.

➤ Catalyseurs frais

Lorsqu'on réalise le mélange entre l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et le support réduit $(Cs_3H_4)_2$, un transfert d'électrons entre le molybdène V du sel de césium et le vanadium de l'hétéropolyacide a lieu, comme le montre l'annexe 3. De plus, une réoxydation du molybdène (V) se produit lors de séchage à 60 °C du catalyseur frais.

En revanche, ceci n'est pas observé pour le support Cs_3H_6 . Comme justifié dans l'annexe 3, les atomes de molybdène (V) du sel de césium ont réagi entièrement avec le vanadium de l'hétéropolyacide pour former du vanadium (IV). La composition $PMo_{11}V^{IV}O_{40}^{5-}$ est en fait un hétéropolymolybdate avec des atomes de vanadium (IV) hors de la structure de Keggin.

Catalyseur	Conditions	Degré d'oxydation du molybdène (en % molaire)	Degré d'oxydation du vanadium (en % molaire)
(Cs ₃ H) ₁	frais	100 % Mo ^{VI}	100 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₁	frais	100 % Mo ^{VI}	100 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₁	AR n-butane	100 % Mo ^{VI}	29 % V ^{IV} 71 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H) ₁	AR but-1-ène	100 % Mo ^{VI}	77 % V ^{IV} 33 % V ^V
Cs ₃ H ₆	frais	10 % Mo ^V (27 % théor.) 90 % Mo ^{VI}	30 % V ^{IV} (100 % théor.) 70 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	frais	100 % Mo ^{VI}	23 % V ^{IV} 80 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	AR isobutane	100 % Mo ^{VI}	79 % V ^{IV} 21 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	AR n-butane	2 % Mo ^V 98 % Mo ^{VI}	31 % V ^{IV} 69 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	AR but-1-ène	20 % Mo ^V 80 % Mo ^{VI}	100 % V ^{IV}
(Cs ₃ H ₄) ₂	frais	25 % Mo ^V (33 % théor.) 75 % Mo ^{VI}	
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	frais	100 % Mo ^{VI}	82 % V ^{IV} 18 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	AR n-butane	3 % Mo ^V 97 % Mo ^{VI}	31 % V ^{IV} 69 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	AR but-1-ène	4 % Mo ^V 96 % Mo ^{VI}	68 % V ^{IV} 32 % V ^V
(Cs ₃) ₁	frais	100 % Mo ^{VI}	100 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	frais	100 % Mo ^{VI}	100 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	AR isobutane	2 % Mo ^V 98 % Mo ^{VI}	32 % V ^{IV} 68 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	AR n-butane	4 % Mo ^V 96 % Mo ^{VI}	32 % V ^{IV} 68 % V ^V
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	AR but-1-ène	3 % Mo ^V 97 % Mo ^{VI}	100 % V ^{IV}

Tableau 3.4: Degré d'oxydation du molybdène et du vanadium dans les solides

Le catalyseur doit être considéré comme l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ déposé sur $Cs_3PMo_{12}O_{40}$, solide dans lequel les atomes de vanadium (IV) sont engagés dans une phase différente.

➤ Catalyseurs après réaction

Après l'oxydation du but-1-ène, les catalyseurs présentent une teneur totale en vanadium (IV) plus grande que lors de l'oxydation des alcanes (isobutane et butane). En moyenne, 30 % du vanadium est réduit au degré d'oxydation IV après oxydation d'un alcane, contre 80-90 % avec l'oléfine. Un peu de molybdène (V) (quelque pourcents) se forme après réaction avec les butanes et le but-1-ène.

Deux comportements différents se manifestent pour $PMo_{11}V/(Cs_3H_6)$. D'une part, après oxydation de l'isobutane, 79 % du vanadium est au degré d'oxydation IV. D'autre part, après oxydation du but-1-ène, 20 % du molybdène est réduit. Ceci met clairement en évidence le pouvoir réducteur du but-1-ène.

II.2.c. Dosage protométrique

II.2.c.1. Principe du dosage

Environ 15 mg de catalyseur sont mis en suspension dans 20 mL d'eau. Les variations de pH sont mesurées en fonction du volume de soude ajouté. On déduit alors l'acidité protonique du solide ramenée au nombre de moles de phosphore (déterminé par analyse élémentaire).

La figure 3.9 présente le type de courbe expérimentale obtenu lors du dosage de 21 mg $PMo_{11}V/(Cs_3H_4)_2$ ($3,5 \cdot 10^{-6}$ moles de vanadium) après la réaction d'oxydation du but-1-ène par de la soude à $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

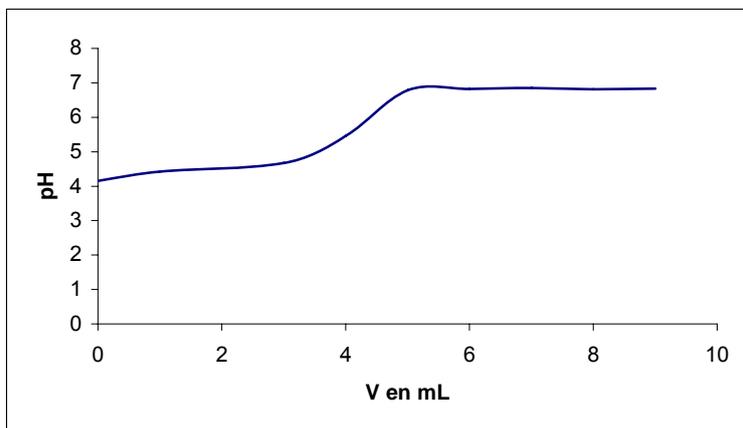


Figure 3.9 : Dosage protométrique de $PMo_{11}V/(Cs_3H_4)_2$ après la réaction d'oxydation du but-1-ène

II.2.c.2. Résultats

Les acidités ainsi dosées sont regroupées dans le tableau 3.5 et comparées aux valeurs théoriques attendues, en supposant que chaque acidité est forte.

Catalyseur	Conditions	Acidité expérimentale	Acidité théorique
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	frais	1,9	2,2
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	après l'oxydation du n-butane	1,0	2,2
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	après l'oxydation du but-1-ène	0,6	2,2
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	frais	2,3	4,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	après l'oxydation de l'isobutane	2,7	4,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	après l'oxydation du n-butane	2,1	4,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	après l'oxydation du but-1-ène	1,8	4,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	frais	2,2	4
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	après l'oxydation du n-butane	2,5	4
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	après l'oxydation du but-1-ène	2,1	4
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	frais	3,4	1,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	après l'oxydation de l'isobutane	2,3	1,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	après l'oxydation du n-butane	3,6	1,6
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	après l'oxydation du but-1-ène	2,1	1,6

Tableau 3.5 : Acidité des catalyseurs frais et après réaction

Pour le solide $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, l'acidité dosée sur le catalyseur frais est proche de l'acidité attendue. En revanche, après réaction avec le n-butane ou le but-1-ène, elle est divisée par 2 voire 3. Les valeurs d'acidité obtenues pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ sont nettement inférieures aux valeurs attendues. Il est possible qu'aient été formés des sels du type $\text{Cs}_5\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_6\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. À l'inverse, l'acidité mesurée pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ est plus importante que celle prévue théoriquement. Il est possible que l'acide chlorhydrique formé lors de la précipitation du sel de césium n'ait pas été entièrement éliminé lors du séchage, ou que l'acide déposé (40% molaire) se soit dégradé en polymolybdates ou décavanadates (la réaction consommerait alors 7 équivalents de HO^- par mole de phosphore).

Les acidités sont sensiblement identiques avant et après réaction catalytique. Une exception est toutefois à noter : $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$. L'acidité diminue après l'oxydation de l'isobutane et du but-1-ène, mais pas lors de l'oxydation du n-butane. Ceci est en relation avec l'élimination de l'acide chlorhydrique encore présent dans le solide en cours de réaction pour former des produits comme les acides transchloroacrylique et p-chlorobenzoïque.

II.2.c. Conclusion

D'après l'analyse élémentaire, les dosages du molybdène (V) et du vanadium (IV), le tableau 3.6 présente une formule élémentaire, ramenée à l'atome de phosphore (y compris comme mélanges hétérophasiques), des sels de césium et de chaque catalyseur, frais et après réaction.

Composé	Composition élémentaire
$(\text{Cs}_3\text{H})_1$	$\text{Cs}_{4,3}\text{PMo}^{\text{VI}}_{12,3}\text{V}^{\text{V}}_{1,0}$
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	$\text{Cs}_{1,8}\text{PMo}^{\text{VI}}_{11,7}\text{V}^{\text{V}}_{1,0}$
AR du n-butane	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{VI}}_{12,4}\text{V}^{\text{V}}_{1,0}$
AR du but-1-ène	$\text{Cs}_{1,7}\text{PMo}^{\text{VI}}_{12,5}\text{V}^{\text{V}}_{0,8}$
(Cs_3H_6)	$\text{Cs}_{2,5}\text{PMo}^{\text{V}}_{1,1}\text{Mo}^{\text{VI}}_{10,2}\text{V}^{\text{IV}}_{0,18}\text{V}^{\text{V}}_{0,42}$
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	$\text{Cs}_{1,6}\text{PMo}^{\text{VI}}_{11,8}\text{V}^{\text{IV}}_{0,54}\text{V}^{\text{V}}_{0,06}$
AR de l'isobutane	$\text{Cs}_{1,3}\text{PMo}^{\text{VI}}_{11,5}\text{V}^{\text{IV}}_{0,4}\text{V}^{\text{V}}_{0,1}$
AR du n-butane	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,2}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11,1}\text{V}^{\text{IV}}_{0,15}\text{V}^{\text{V}}_{0,35}$
AR du but-1-ène	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{2,3}\text{Mo}^{\text{VI}}_{9,2}\text{V}^{\text{IV}}_{0,3}$
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	$\text{Cs}_{3,1}\text{PMoV}_{3,3}\text{Mo}^{\text{VI}}_{9,8}$
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	$\text{Cs}_{1,0}\text{PMo}^{\text{VI}}_{13,0}\text{V}^{\text{IV}}_{0,41}\text{V}^{\text{V}}_{0,09}$
AR du n-butane	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,4}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12,0}\text{V}^{\text{IV}}_{0,19}\text{V}^{\text{V}}_{0,41}$
AR du but-1-ène	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,5}\text{Mo}^{\text{VI}}_{12,1}\text{V}^{\text{IV}}_{0,34}\text{V}^{\text{V}}_{0,16}$
$(\text{Cs}_3)_1$	$\text{Cs}_{3,3}\text{PMo}^{\text{VI}}_{13,2}$
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{VI}}_{11,5}\text{V}^{\text{V}}_{0,3}$
AR de l'isobutane	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,2}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11,4}\text{V}^{\text{IV}}_{0,06}\text{V}^{\text{V}}_{0,14}$
AR du n-butane	$\text{Cs}_{1,4}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,5}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11,1}\text{V}^{\text{IV}}_{0,1}\text{V}^{\text{V}}_{0,2}$
AR du but-1-ène	$\text{Cs}_{1,3}\text{PMo}^{\text{V}}_{0,3}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11,3}\text{V}^{\text{IV}}_{0,3}$

Tableau 3.6 : Formule globale des sels de césium et des catalyseurs choisis pour l'approfondissement du schéma réactionnel d'oxydation de l'isobutane

II.3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges sont enregistrés dans des conditions analogues à celles des spectres des hétéropolyacides du chapitre 2. On distinguera dans la suite les hétéropolysels de césium des catalyseurs frais et des solides après réaction catalytique.

II.3.a. Sels de césium

II.3.a.1. Type $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Les spectres infrarouges des trois sels de césium du type $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ sont comparés à celui de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique comme l'illustre la figure 3.10. Les fréquences des bandes associées sont répertoriées dans le tableau 3.7.

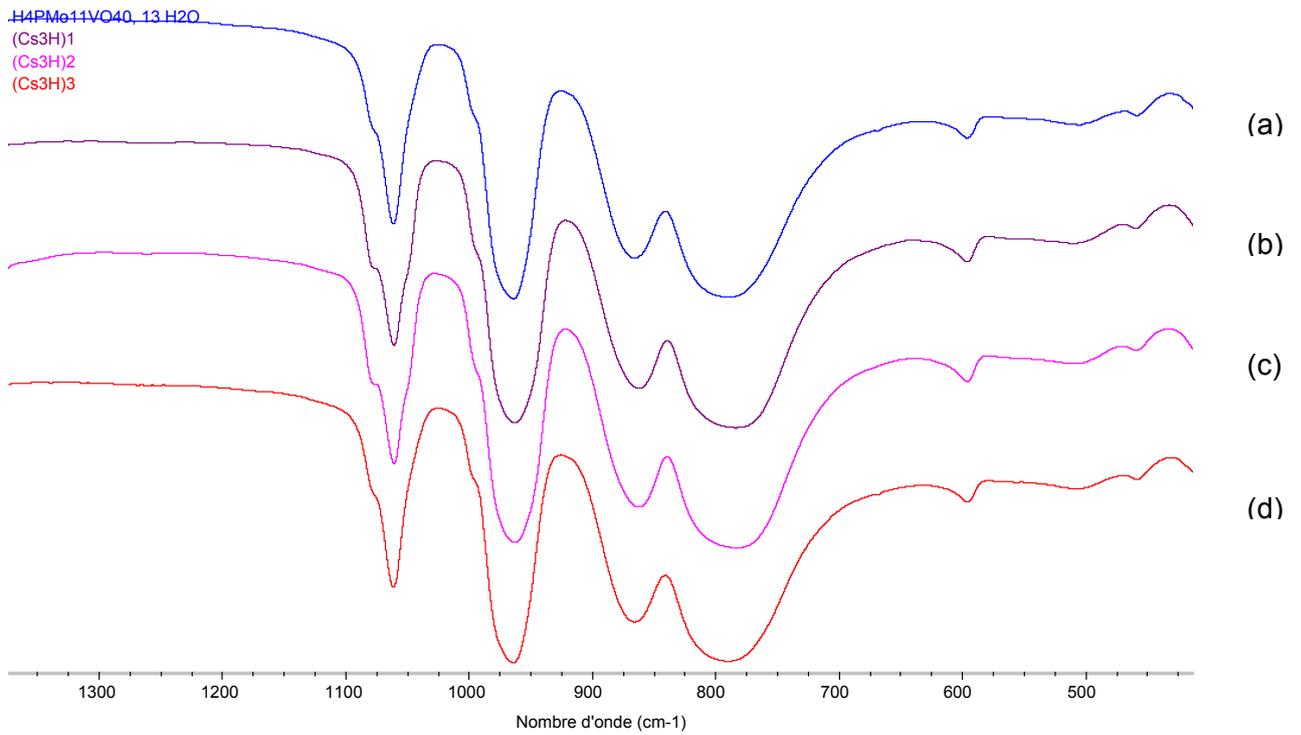


Figure 3.10 : Spectres infrarouges de (a) $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, (b) $(\text{Cs}_3\text{H})_1$,
(c) $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $(\text{Cs}_3\text{H})_3$

Les trois hétéropolysels de césium préparés de façons différentes présentent des spectres infrarouges identiques entre eux et à l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique. Il n'y a pas de modification des fréquences suite à la substitution d'un proton par un cation Cs^+ . Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un sel de potassium de comportement proche de celui du sel de césium, lors du pastillage de l'acide avec le bromure de potassium.

Composé	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_d$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	Vibrations du Squelette
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1063 ép. 1078	964 ép. 995	865	787	379-339
$(\text{Cs}_3\text{H})_1$	1063 ép. 1078	964 ép. 995	865	787	379-340
$(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1063 ép. 1078	966 ép. 995	865	787	380-339
$(\text{Cs}_3\text{H})_3$	1064 ép. 1079	964 ép. 995	865	788	379-338

Tableau 3.7 : Fréquences des bandes des spectres infrarouges de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et des sels de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ en cm^{-1}

II.3.a.2. Type Cs₃PMo₁₂O₄₀

Le spectre infrarouge de (Cs₃)₁ est comparé à celui de l'acide 12-molybdophosphorique comme l'illustre la figure 3.11. Le tableau 3.9 en résume les fréquences.

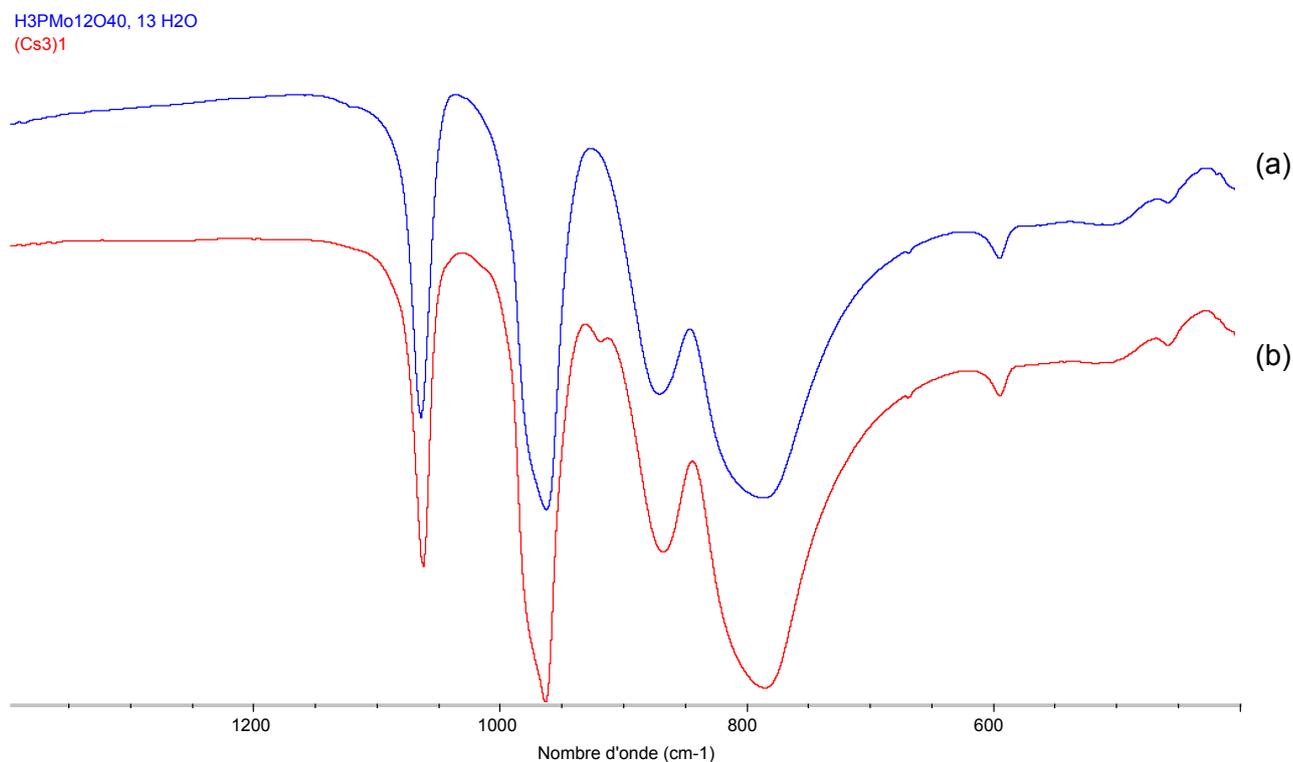


Figure 3.11 : Spectres infrarouges de (a) H₃PMo₁₂O₄₀ et (b) (Cs₃)₁

Les spectres infrarouges sont analogues à l'exception d'une petite bande supplémentaire à 921 cm⁻¹ sur le spectre du sel de césium. Cette bande de faible intensité se retrouve également sur les spectres infrarouges de (TBA)₂Mo₂W₄O₁₉ et de (TBA)₂MoW₅O₁₉. (TBA : TétrabutylAmmonium)¹. Il s'agit d'une meilleure résolution de la vibration Mo-O_d de type F₂.

Composé	ν_{as} P-O _a	ν_{as} Mo-O _d	ν_{as} Mo-O _b -Mo	ν_{as} Mo-O _c -Mo	Vibrations du Squelette
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	1063	964	868	785	378-338
(Cs ₃) ₁	1062	963 921	869	786	380-340

Tableau 3.8 : Fréquences des bandes des spectres infrarouges de H₃PMo₁₂O₄₀ et de (Cs₃)₁ en cm⁻¹

¹ Spectres enregistrés dans le cahier de Laboratoire de M. Fournier lors de sa thèse

II.3.a.3. Type Cs₃H₄PMo₁₂O₄₀

Les spectres infrarouges sont illustrés sur la figure 3.12 et les fréquences des vibrations sont résumées dans le tableau 3.9.

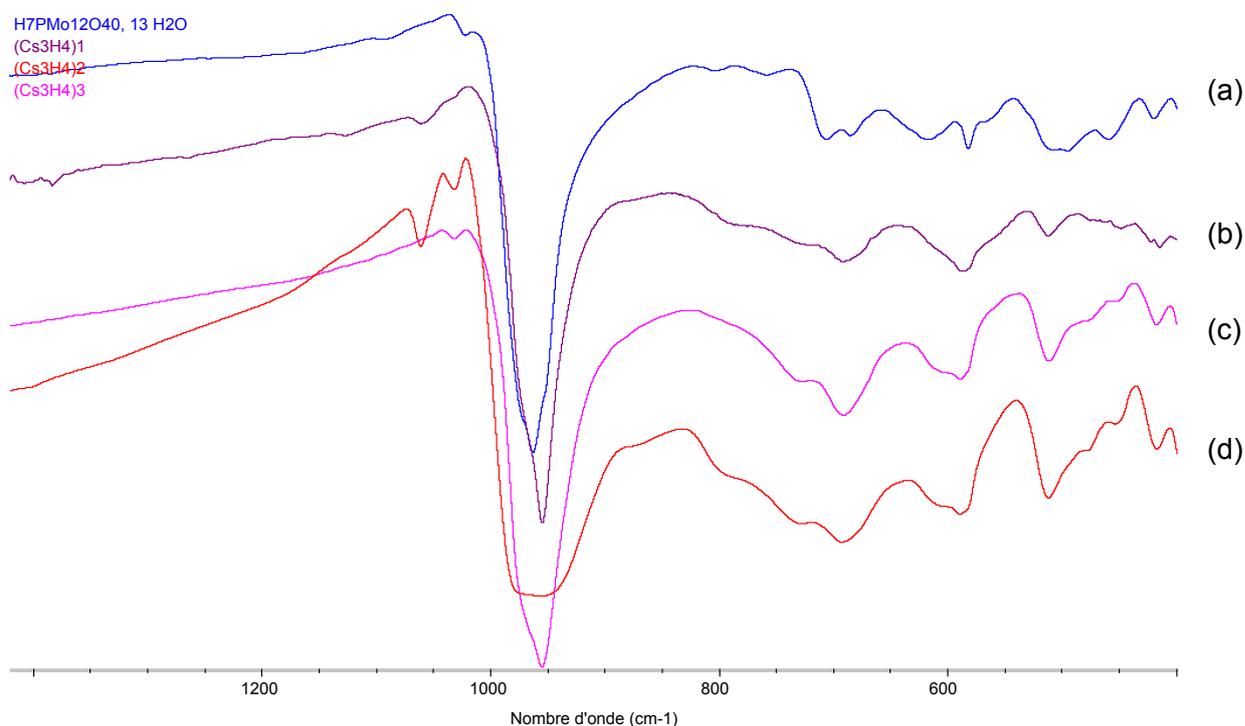


Figure 3.12 : Spectres infrarouges de (a) H₇PMo₁₂O₄₀, (b) (Cs₃H₄)₁, (c) (Cs₃H₄)₃ et (d) (Cs₃H₄)₂

Composé	ν_{as} P-O _a	ν_{as} Mo-O _d	ν_{as} Mo-O _b -Mo	ν_{as} Mo-O _c -Mo	Vibrations du Squelette
H ₇ PMo ₁₂ O ₄₀		964	Non observées		
(Cs ₃ H ₄) ₁		964	Non observées		
(Cs ₃ H ₄) ₂	1061 1032	964 955	Non observées		
(Cs ₃ H ₄) ₃		964	Non observées		

Tableau 3.9 : Fréquences des bandes des spectres infrarouges de H₇PMo₁₂O₄₀ et de (Cs₃H₄)_i en cm⁻¹

Les deux sels de césium (Cs₃H₄)₁ et (Cs₃H₄)₃ présentent un spectre infrarouge identique à celui de l'acide H₇PMo₁₂O₄₀. La délocalisation électronique sur les atomes de molybdène est également visible pour les deux hétéropolysels. En revanche, (Cs₃H₄)₂ présente deux bandes supplémentaires de faible intensité à 1061 et 1032 cm⁻¹, ce qui confirme une réoxydation partielle du

solide. Ceci est en accord avec le dosage du molybdène (V) qui indique que seuls trois atomes de molybdène sur 12, au lieu de 4, sont au degré d'oxydation +5. Le spectre infrarouge ne laisse pas apparaître de bandes liées aux vibrations des atomes d'oxygène pontés comme c'est le cas dans $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]^3$ (composé réduit à un électron). On peut donc en conclure qu'il existe un couplage vibronique résultant d'une délocalisation par bipolaron. $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ semble donc constitué d'un mélange équimolaire de $\text{II}\alpha$ (réduction à 2 électrons de l'hétéropolyanion sous la forme α) et de $\text{IV}\beta$ (réduction à 4 électrons de l'hétéropolyanion sous la forme β), ce qui conduit alors à un spectre infrarouge comportant essentiellement une bande à 964 cm^{-1} .

II.3.a.4. Type $\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Le spectre infrarouge de (Cs_3H_6) est comparé à celui de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ comme le montre la figure 3.13. Le tableau 3.10 en résume les caractéristiques.

Composé	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_d$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	Vibrations du Squelette
(Cs_3H_6)	1063	965 997	866	788	378-340
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$		964			

Tableau 3.10 : Fréquences des bandes des spectres de la figure 3.13 en cm^{-1}

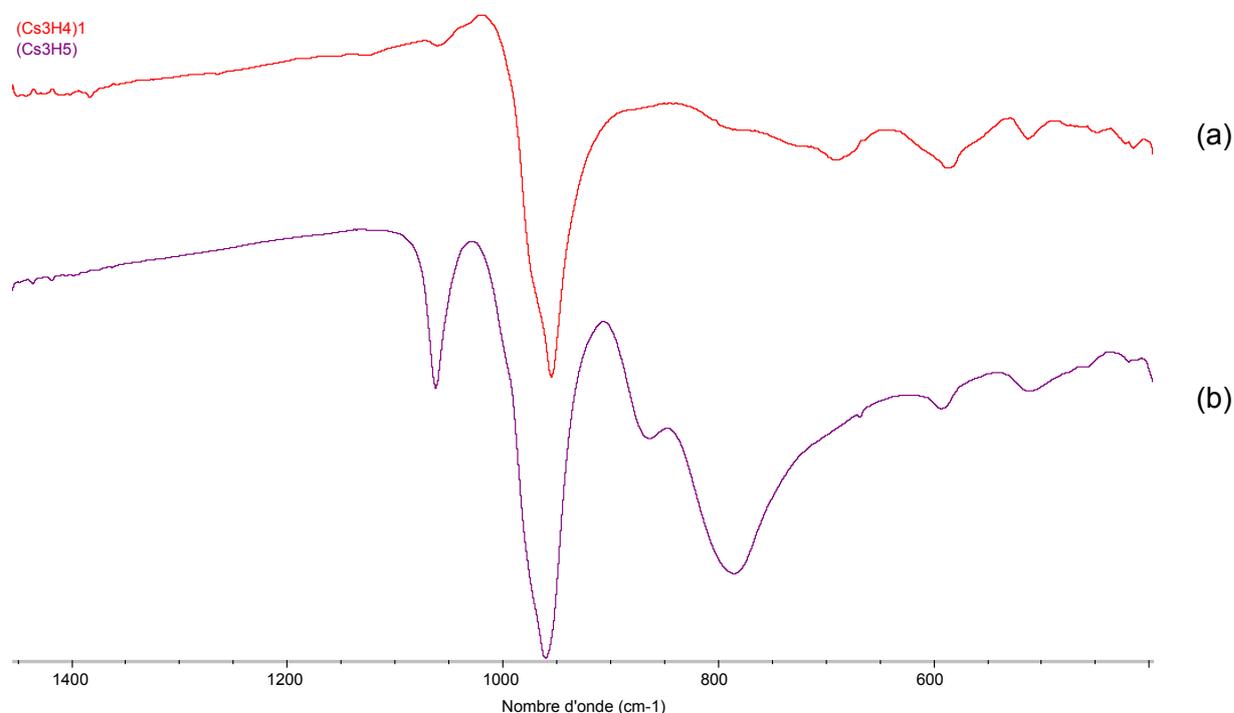


Figure 3.13 : Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et (b) (Cs_3H_6)

Le sel (Cs_3H_6) est un composé assez fortement réoxydé comme le montre l'observation des bandes caractéristiques de la structure de Keggin. Toutefois, ces bandes sont larges ce qui suggère un état partiellement réduit du composé. Ceci est en accord avec le dosage de molybdène (V) et de vanadium (IV) du composé. Par ailleurs, la bande de vibration PO_a ne présente pas d'épaule à 1080 cm^{-1} typique d'un engagement de l'atome de vanadium dans la structure de Keggin. Cette observation confirme l'hypothèse avancée lors du dosage potentiométrique du molybdène (V) et du vanadium (IV). Le vanadium est sous une forme réduite dans une phase distincte de l'hétéropolyssel.

II.3.b. Catalyseurs frais

II.3.b.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$

Le mélange entre l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et les différents sels de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ fournit un spectre infrarouge identique à celui des sels de césium et de l'hétéropolyacide. Le vanadium reste donc bien engagé dans la structure de l'hétéropolyanion.

II.3.b.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Les spectres infrarouges de $(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ sont comparés sur la figure 3.14. Ils ne diffèrent que par une petite bande à 921 cm^{-1} existante sur le spectre de $(\text{Cs}_3)_1$ mais très atténuée sur le catalyseur dont il dérive. Cette bande est présente sur des composés oxo du molybdène (par comparaison avec les spectres infrarouges du cahier de laboratoire de M. Fournier). Elle peut donc traduire la formation de polymolybdates par exemple. On notera l'absence d'épaule sur la bande de vibration P-O_a pour le catalyseur frais. L'atome de vanadium de l'hétéropolyacide n'est donc plus engagé dans la structure de l'hétéropolyanion. Il peut alors se trouver présent sous une forme anionique de type phosphovanate, polyvanadate ou encore molybdovanadate, ou dans une phase distincte. Ce relargage du vanadium s'accompagne alors nécessairement de la formation d'espèces phosphates, polyphosphates ou molybdophosphates et de l'anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]^{(4,5,6)}$.

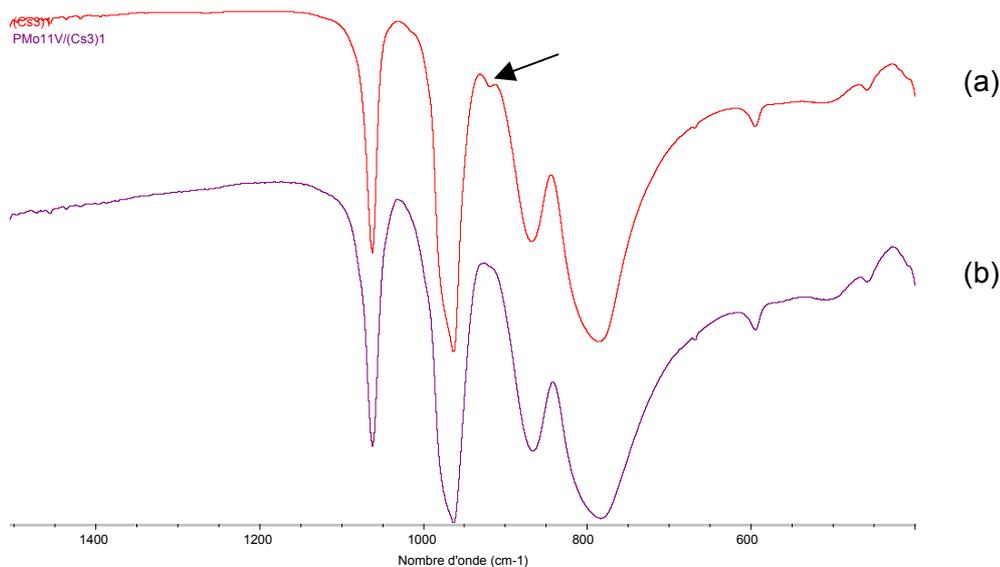


Figure 3.14 : Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3)_1$ et (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

II.3.b.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

La figure 3.15 illustre les spectres infrarouges des catalyseurs frais $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ comparés à celui de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. Les fréquences des diverses vibrations sont classées dans le tableau 3.11.

Composé	$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_d$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	Vibrations du Squelette
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$		964			
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$	1063 ép.1043	968 ép. 1000	869	790	381-339
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	1063 ép.1043	967 ép. 1000	869	791	381-340
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$	1064 ép. 1043	969 ép. 1000	869	787	380-339

Tableau 3.11 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 3.15 en cm^{-1}

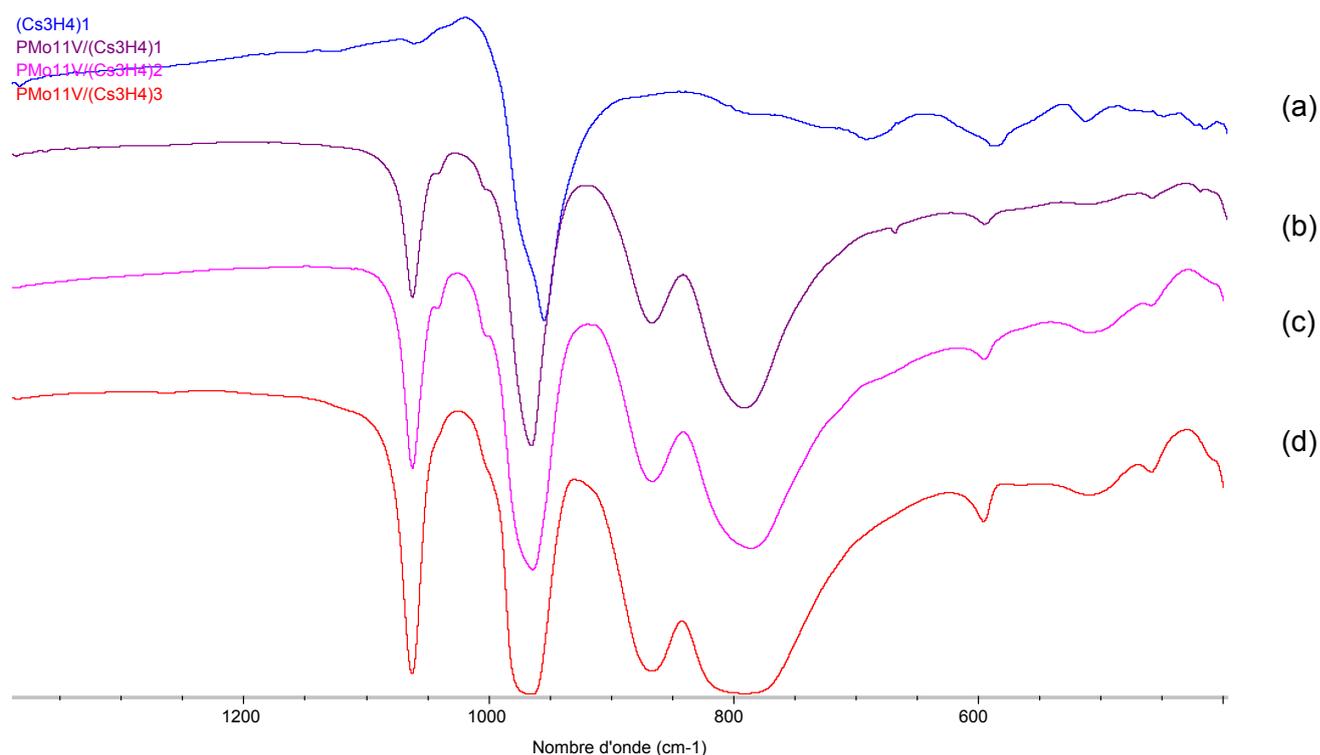


Figure 3.15 : Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et (d) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$

Les spectres des catalyseurs frais présentent les bandes de vibration typiques d'une structure de Keggin. Ceci est en accord avec une réoxydation des catalyseurs comme observé lors du dosage

potentiométrique de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$: tout le molybdène est au degré d'oxydation +6. Bien que les catalyseurs frais contiennent 40 % d'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique, aucun épaulement n'est observé vers 1080 cm^{-1} . L'atome de vanadium n'est donc plus engagé dans la structure de l'hétéropolyanion. Il est sans doute sous une forme anionique majoritairement réduit (le vanadium est à 82 % molaire à l'état d'oxydation +4), dans une phase distincte.

Un épaulement est présent à 1000 cm^{-1} sur les catalyseurs frais. Comme expliqué dans le chapitre 2, les trois bandes attribuées à Mo-O_d , $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ sont en réalité les résultantes de plusieurs modes de vibration plus ou moins couplés selon les solides considérés. Une bande à 1040 cm^{-1} apparaît sur les trois catalyseurs frais. Ce phénomène a déjà été mis en évidence sur des sels comme $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ou $(\text{NH}_4)_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ⁷ avec l'apparition d'une bande supplémentaire vers 1050 cm^{-1} . Cette abaissement de symétrie est interprété par une déformation de la structure de Keggin. Il est possible aussi que cette bande soit liée à la formation du pentamolybdodiphosphate $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ ⁶⁻ (comparaison avec le spectres du cahier de laboratoire de M. Fournier) issu de la décomposition de l'anion lacunaire $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ ⁷⁻ produit lors du relargage du vanadium. Cet anion se réarrange pour former l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ³⁻ et des polyphosphates (ou phosphates), mais également le pentamolybdodiphosphate.

II.3.b.4. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

La comparaison du spectre du catalyseur frais avec celui du sel de césium (Cs_3H_5) est possible à l'aide de la figure 3.16.

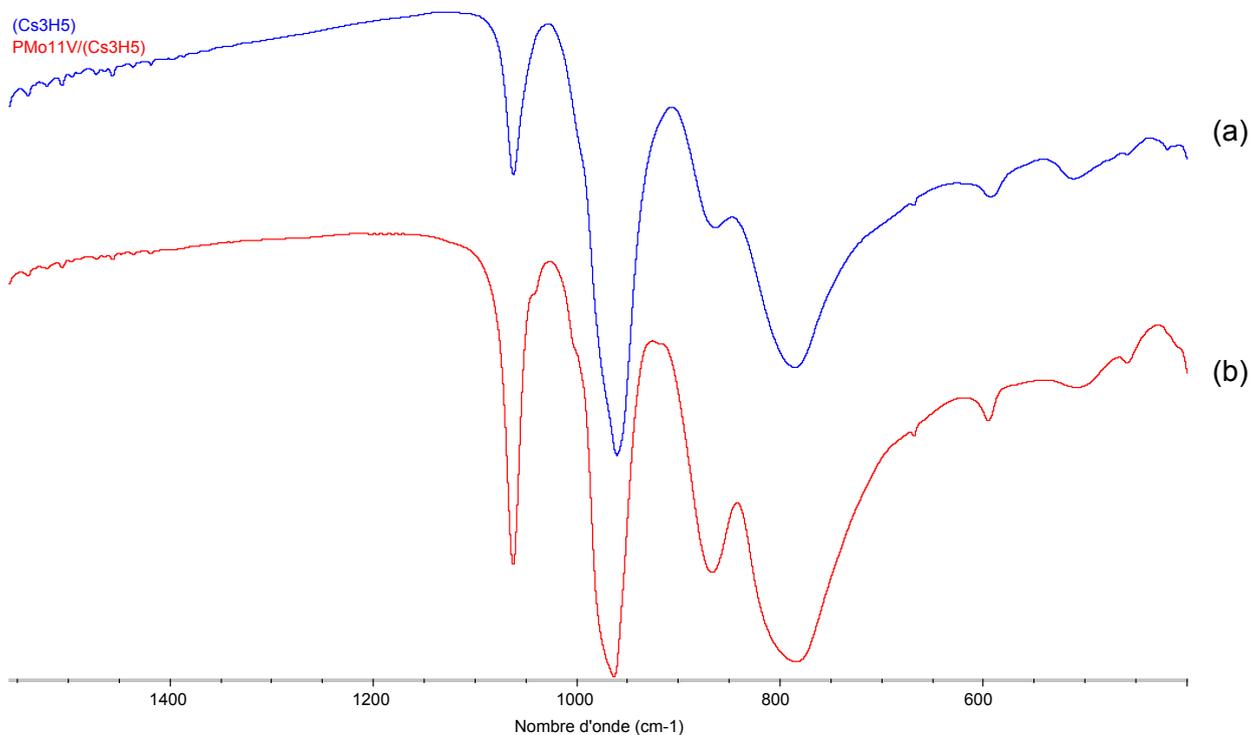


Figure 3.16 : Spectres infrarouges de (a) (Cs_3H_6) et (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

Les deux spectres sont analogues à la différence près d'un épaulement à 1040 cm^{-1} sur le spectre du catalyseur frais. On notera également une meilleure résolution pour les deux résultantes

des bandes de vibration Mo-O-Mo. De nouveau, l'absence d'épaulement à 1080 cm^{-1} sous entend que le vanadium est hors de la structure de Keggin. Comme précédemment, l'épaulement à 1040 cm^{-1} est associé au pentamolybdodiphosphate.

II.3.b.5. Conclusion

Le dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique sur les sels de césium comme $(\text{Cs}_3)_1$, $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ et (Cs_3H_5) conduit, sur les spectres infrarouges, à la disparition de l'épaulement de la bande P-O_a vers 1080 cm^{-1} typique de l'engagement du vanadium dans la structure de l'hétéropolyanion. Par ailleurs, les catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$ conservent l'épaulement de la vibration PO_a : le sel de césium stabilise l'hétéropolyacide lorsqu'il est de même nature que lui.

II.3.c. Après réaction catalytique

II.3.c.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$

Les spectres infrarouges des catalyseurs avant et après réaction catalytique sont présentés sur les figures 3.17, 3.18 et 3.19 respectivement pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et $\text{PMo}_{11}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$. Après réaction catalytique, l'épaulement vers 1080 cm^{-1} n'est plus identifiable alors qu'une petite bande à 1034 cm^{-1} est observée. Le vanadium n'est donc plus impliqué dans la structure de l'hétéropolyanion. Une bande à 1035 cm^{-1} a déjà été observée dans la littérature sur des catalyseurs à base d'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique. Elle serait associée à des vibrations V=O du même type que celles rencontrées dans V_2O_5 . Dans cet oxyde, la fréquence de vibration est de 1020 cm^{-1} , mais elle serait déplacée à 1035 cm^{-1} dans le cas d'hétéropolyanions⁸. Cette interprétation est contestable dans la mesure où le vanadium extra-polyanion est vraisemblablement sous forme de polyvanates et non sous forme de contre ion VO_2^+ . La bande à 1034 cm^{-1} est plutôt liée à la formation de pentamolybdophosphite $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}^{6-}$ issu de la réduction des atomes de phosphore de l'anion $\text{P}^{\text{V}}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ formé dans la décomposition de l'anion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{3-}$ lors du relargage du vanadium, comme expliqué précédemment. L'état réduit du phosphore est une conséquence de l'oxydation de l'isobutane ou d'un des produits minoritaires formés en cours de réaction.

II.3.c.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Les spectre infrarouges du catalyseur frais et après réaction catalytique sont présentés sur la figure 3.20. Après l'oxydation du n-butane et du but-1-ène, une petite bande à 1034 cm^{-1} , absente dans le catalyseur frais, apparaît. Ceci suggère également l'apparition de $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}_5^{\text{VI}}\text{O}_{21}^{6-}$ lors des cycles d'oxydoréduction du catalyseur sous flux réactionnel. Conjointement, d'autres espèces se forment : une phase inconnue contenant du vanadium, l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et des polyphosphates (ou phosphates).

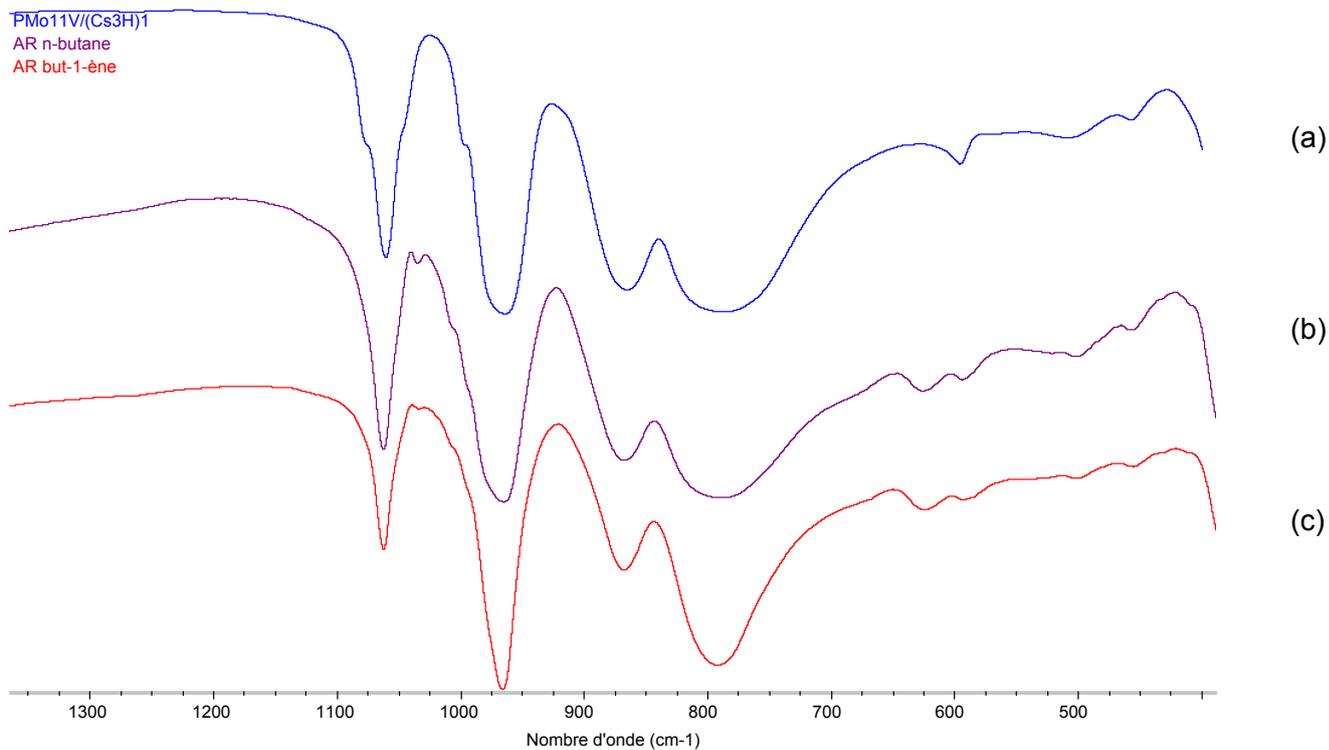


Figure 3.17 : Spectres infrarouges de (a) PMo₁₁V/(Cs₃H)₁, (b) AR du n-butane et (c) AR du but-1-ène

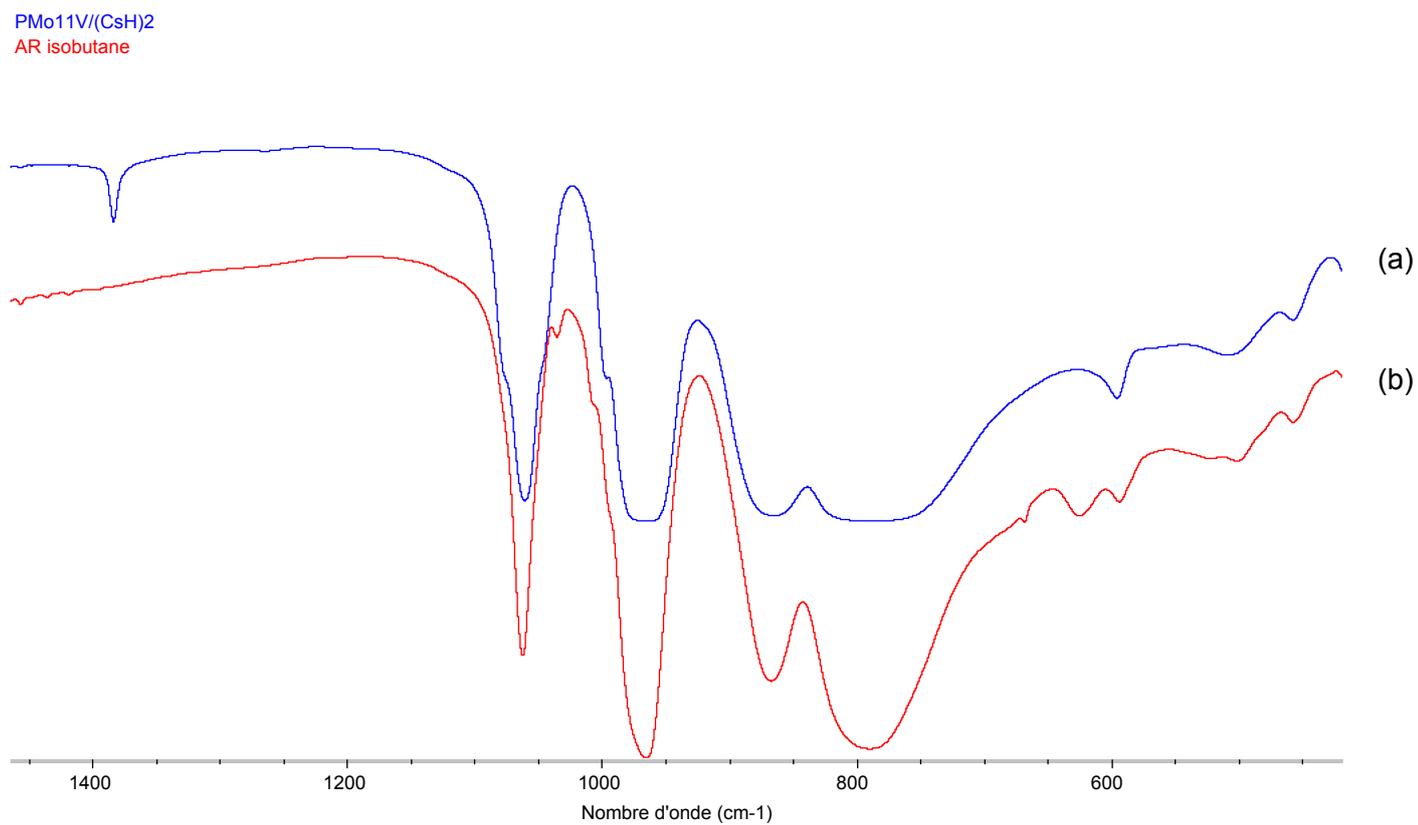


Figure 3.18 : Spectres infrarouges de (a) PMo₁₁V/(Cs₃H)₂ et (b) AR de l'isobutane

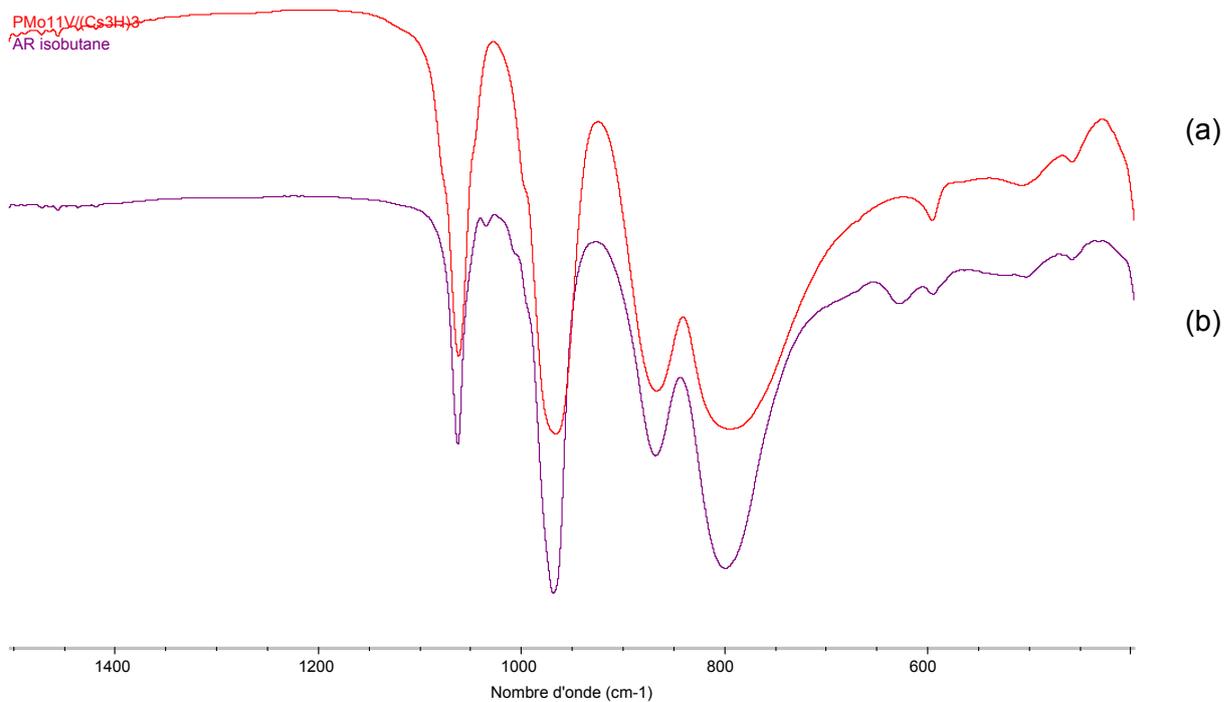


Figure 3.19 : Spectres infrarouges de (a) PMo₁₁V/(Cs₃H)₃ et (b) AR de l'isobutane

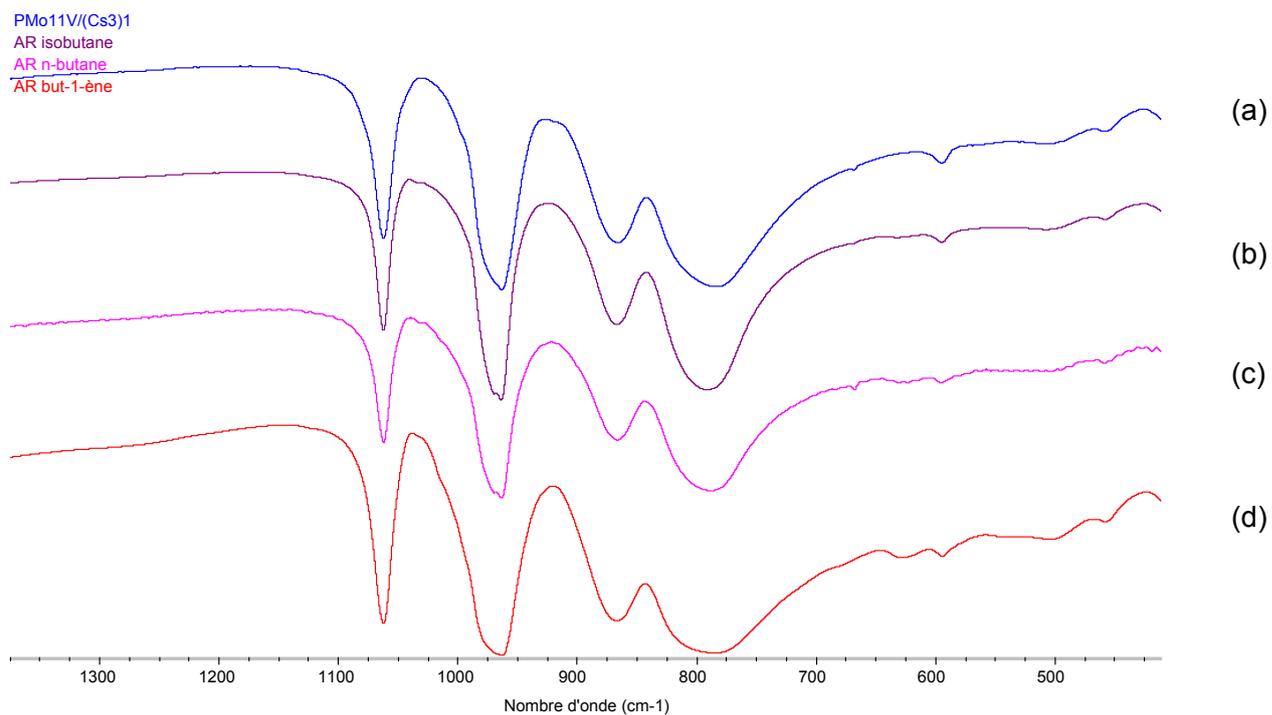


Figure 3.20 : Spectres infrarouges de (a) PMo₁₁V/(Cs₃)₁, (b) AR avec l'isobutane, (c) AR avec le n-butane et (d) AR avec le but-1-ène

II.3.c.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Les figures 3.21, 3.22 et 3.23 reportent les spectres infrarouges de chaque catalyseur avant et après réaction catalytique. Le tableau 3.12 présente les différences observées avant et après réaction pour chaque catalyseur.

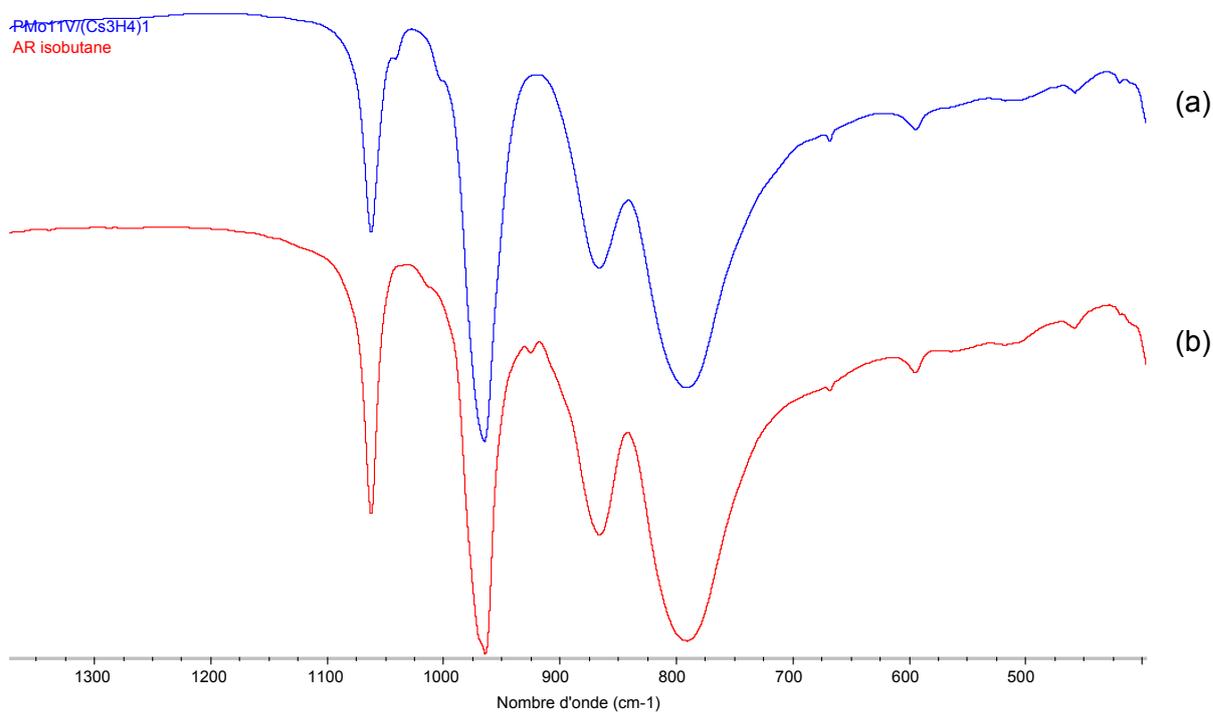


Figure 3.21 : Spectres infrarouges de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et (b) AR de l'isobutane

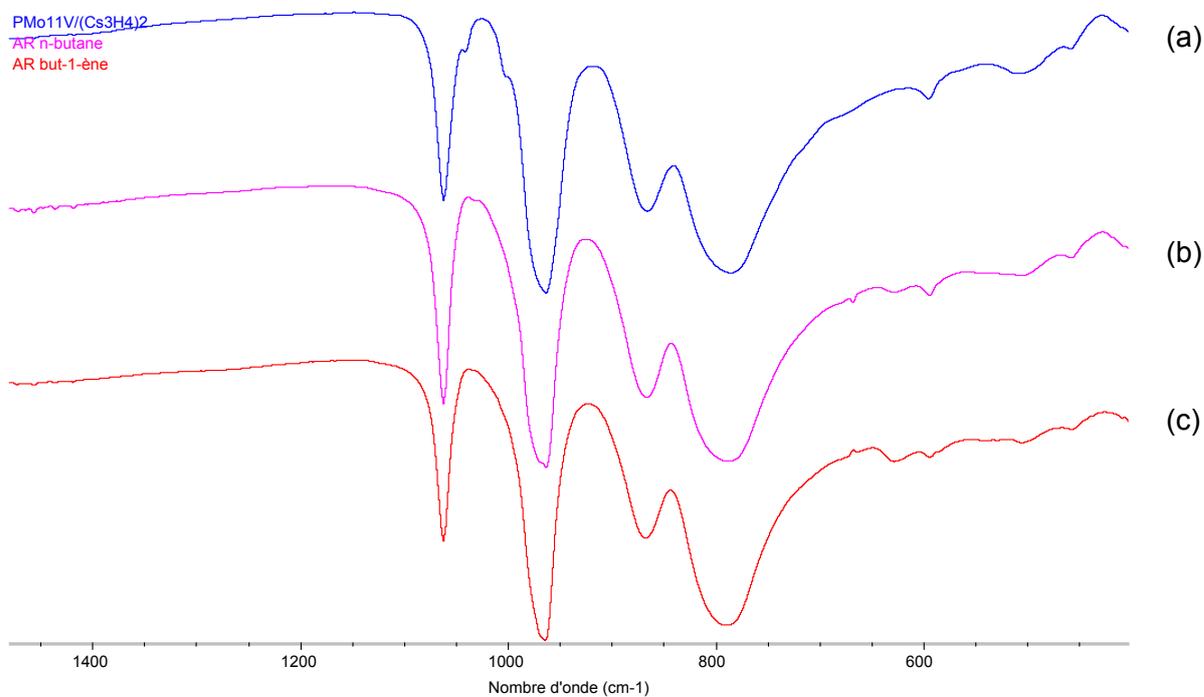


Figure 3.22 : Spectres infrarouges de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, (b) AR avec le n-butane et (c) AR avec le but-1-ène

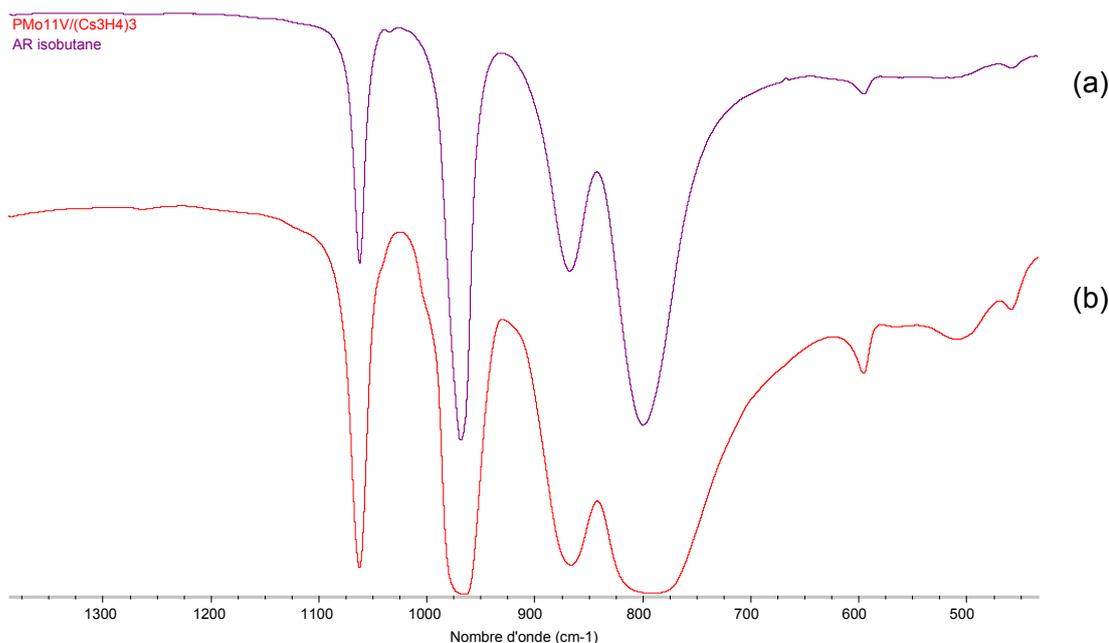


Figure 3.23 : Spectres infrarouges de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ et (b) AR avec l'isobutane

Composé	Observations
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$	Une petite bande à 925 cm^{-1} est observée après réaction avec l'isobutane L'épaule à 1043 cm^{-1} disparaît après réaction avec l'isobutane
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	L'épaule à 1043 cm^{-1} disparaît après réaction avec le n-butane et le but-1-ène Une petite bande à 1033 cm^{-1} apparaît après réaction avec le n-butane
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$	Une petite bande à 1033 cm^{-1} apparaît après réaction avec l'isobutane L'épaule à 1043 cm^{-1} disparaît après réaction avec l'isobutane

Tableau 3.12 : Principales différences présentées par les spectres infrarouges des catalyseurs frais du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ avant et après réaction catalytique

Pour le catalyseur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ après l'oxydation de l'isobutane, l'apparition d'une bande à 925 cm^{-1} révèle la formation de phases polymolybdates. Par ailleurs, la disparition de l'épaule à 1043 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 1033 cm^{-1} illustrent l'évolution du pentamolybdophosphate lors des phénomènes d'oxydoréduction mis en jeu lors la réaction d'oxydation des hydrocarbures. Le pentamolybdophosphate réagit avec l'isobutane ou ses produits et le phosphore se réduit après 24 heures de réaction.

II.3.c.4. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

Après réactions catalytiques avec l'isobutane, le n-butane et le but-1-ène, une petite bande à 1034 cm^{-1} est observable sur les spectres infrarouges. Toutes les autres bandes sont identiques à celles du spectre du catalyseur frais, comme le montre la figure 3.24. Ceci suggère que également que le pentamolybdophosphate se réduit lors des différentes réactions d'oxydation des hydrocarbures.

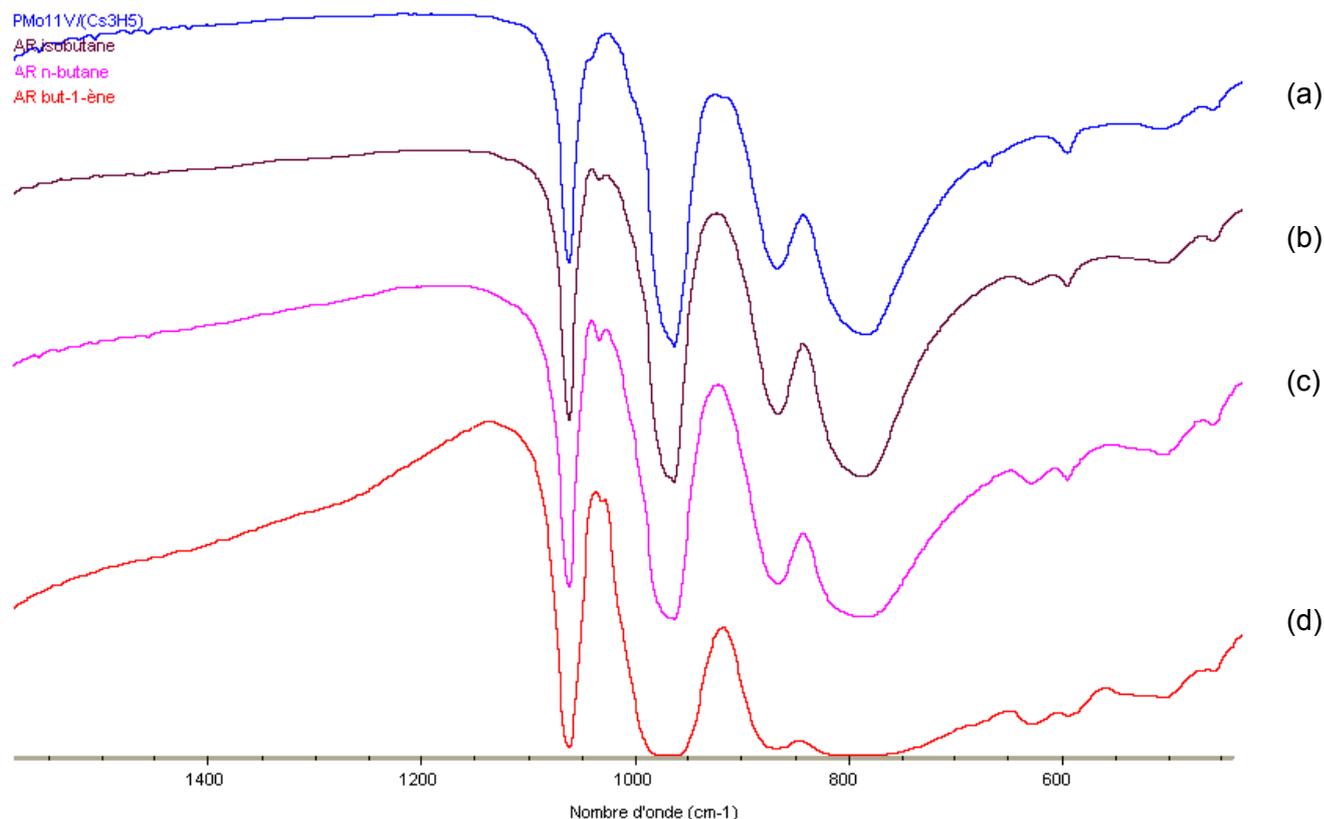


Figure 3.24 : Spectres infrarouges de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$, (b) AR avec l'isobutane, (c) AR avec le n-butane et (d) AR avec le but-1-ène

II.3.d. Conclusion sur l'analyse par spectroscopie infrarouge

En dépit de modes de synthèse différents, les sels de césium du type $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ présentent des spectres infrarouges identiques entre eux et à celui de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique. Ces spectres restent semblables après le dépôt de l'hétéropolyacide. En revanche, une nouvelle bande de faible intensité à 1034 cm^{-1} apparaît après réaction. Elle met en évidence la décomposition de l'hétéropolyanion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ en $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}^{6-}$, en polyphosphates, en $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Les sels du type $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ ne sont pas identiques entre eux. En effet, alors que $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ présentent un spectre infrarouge typique d'un hétéropolyanion à délocalisation électronique marquée. $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ montre des bandes supplémentaires suggérant un état fortement oxydé en accord avec le dosage potentiométrique. Après dépôt, le vanadium sort de la structure de l'hétéropolyanion sous un état réduit. Un échange électronique entre le molybdène (V) du sel de césium et le

vanadium de l'hétéropolyacide a lieu, suivi d'une restructuration du catalyseur. Après réaction, la bande à 1035 cm^{-1} réapparaît, traduisant la réduction du pentamolybdophosphate.

Le cas de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ est intéressant : après le dépôt de l'hétéropolyacide, aucun épaulement n'est observable sur la bande de vibration P-O_a. Le vanadium est alors sous la forme de polyvanadates ou de phosphovanadates. Après réaction, ces espèces vanadiques forment une phase partiellement réduite.

Enfin, le dépôt de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sur (Cs_3H_6) induit également un échange électronique entre le molybdène (V) et le vanadium (V). Le vanadium de l'hétéropolyacide se réduit et sort également de la structure de Keggin.

Dans chaque cas de relargage du vanadium, l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se forme, accompagné de (poly)phosphates.

II.4. Diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction des rayons X sont enregistrés dans des conditions identiques à celles du chapitre 2.

II.4.a. Sels de césium

II.4.a.1. Type $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $(\text{Cs}_3)_1$

Les diffractogrammes des trois sels de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ sont caractéristiques d'une structure isotype à celle de $(\text{Cs}_3)_1$. La figure 3.24 illustre le cliché de diffraction obtenus pour ces composés. Le tableau 3.13 compare les paramètres de maille affinés avec ceux de la littérature. Il s'agit d'une maille cubique.

Composé	Paramètre de maille affiné	Données de la littérature ⁹
$(\text{Cs}_3)_1, (\text{Cs}_3\text{H})_i$	$a = 11,74$	$a = 11,65$

Tableau 3.12: Paramètre de maille de $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $(\text{Cs}_3)_1$ en Å

La différence entre les valeurs des paramètres de maille mesurées et attendues peut s'expliquer par un affinement des paramètres de mailles moins pointu que celui de la littérature.

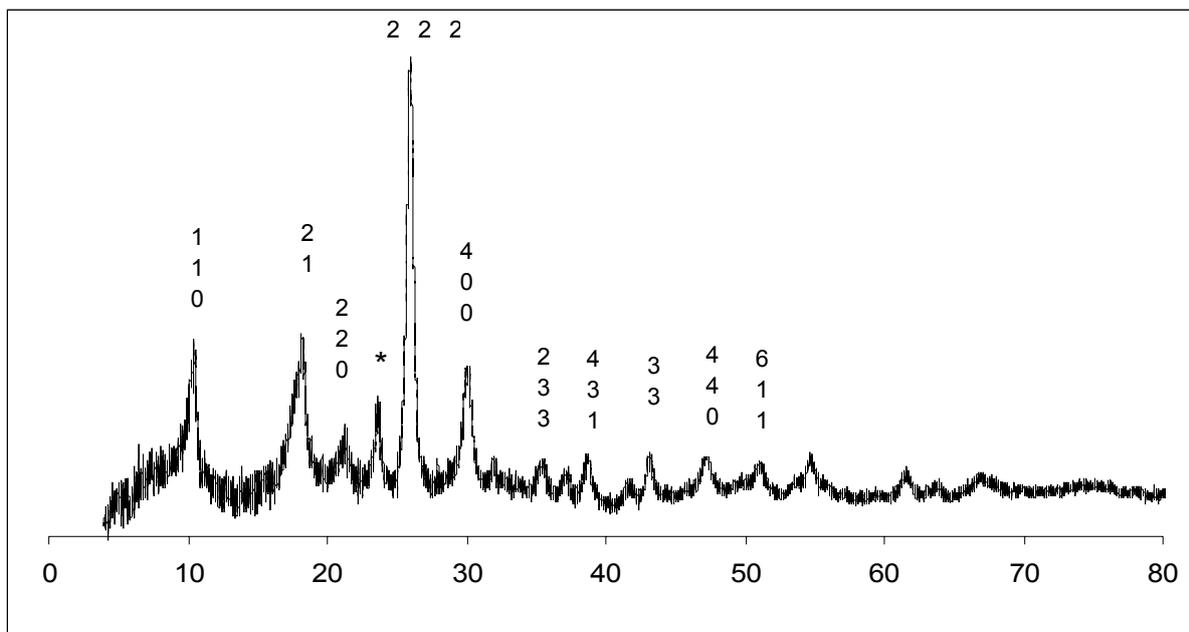


Figure 3.25 : Diffractogramme commun à $(\text{Cs}_3)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ présentant une indexation des raies. L'astérisque représente une raie parasite intrinsèque à l'appareil de mesure

II.4.a.2. Type $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Les diffractogrammes des trois sels de césium sont représentés sur la figure 3.26. Ils sont proches mais différent par la présence de deux phases supplémentaires : l'oxychloromolybdate de césium $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ (dont les raies sont repérées par *, fiche JCPDS 018-0372) présent dans $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, ainsi qu'une deuxième phase dans $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ non identifiable à partir de la banque de données du logiciel EVA (dont les raies sont marquées +).

Pour l'hétéropolysel $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, l'oxychloromolybdate est un anion utilisé en excès lors de la préparation de l'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'oxychloromolybdate peut donc provenir d'une opération de lavage insuffisante et se combiner avec le césium provenant du chlorure de césium utilisé pour la précipitation de l'hétéropolysel. En revanche, le séchage à l'évaporateur rotatif du sel de césium $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ semble induire une décomposition partielle de l'anion réduit en oxychloromolybdate de césium due à des surchauffes locales du solide, en présence d'acide chlorhydrique non totalement éliminé. Cette décomposition n'a pas lieu lors de la séparation du sel de césium avec la solution aqueuse par filtration.

Une tentative de détermination de la maille cristalline du sel de césium a été effectuée à l'aide du logiciel Winplotr, mais n'a pas fourni de résultats probants.

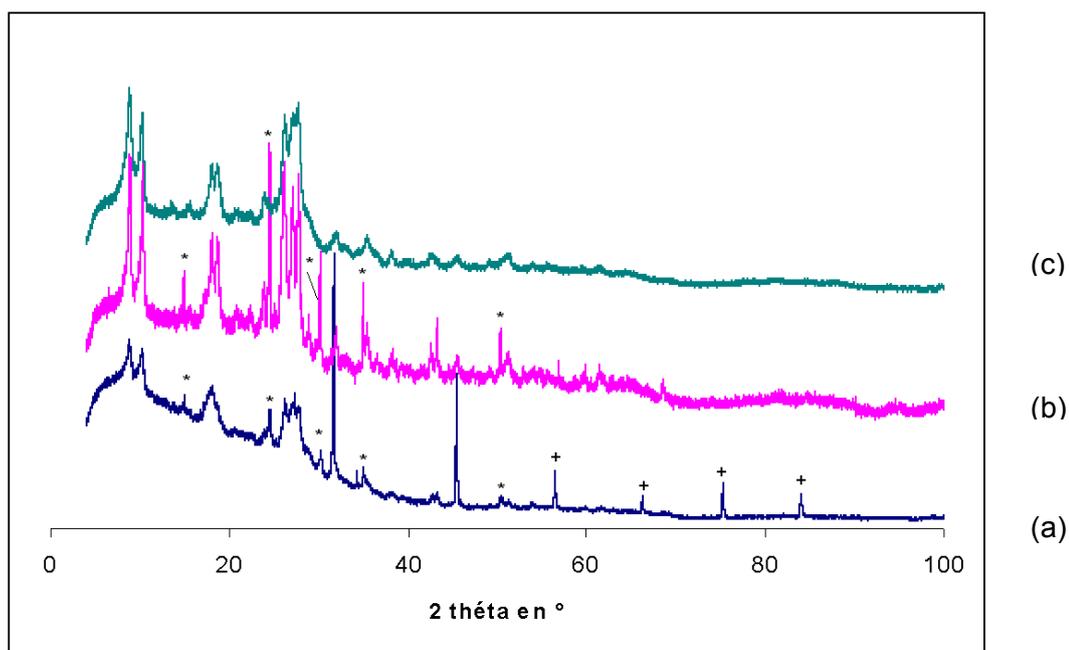


Figure 3.26 : Diffractogrammes de (a) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (b) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et (c) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$
 Notations : * $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$, + phase de dégradation

II.4.a.3. Type (Cs_3H_6)

Le diffractogramme de (Cs_3H_6) est comparé à celui de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ (absence de phases de dégradation) comme le montre la figure 3.27. Les deux clichés sont très proches à l'exception de deux raies supplémentaires sur le cliché de (Cs_3H_6) attribuable à $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$.

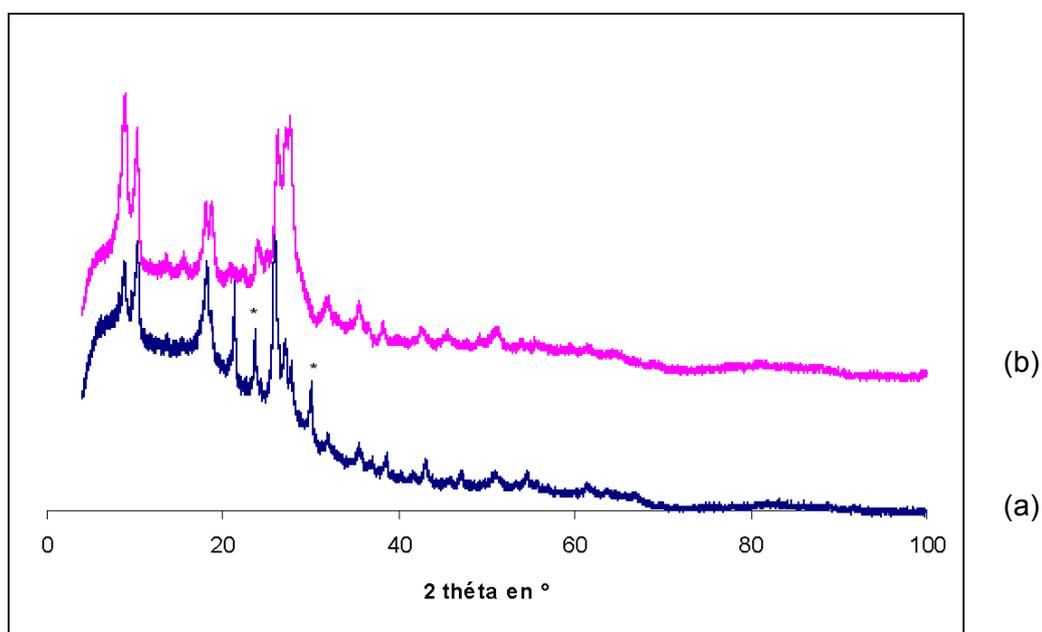


Figure 3.27 : Diffractogrammes de (a) (Cs_3H_6) et (b) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$
 Notation : * $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$

II.4.b. Catalyseurs frais

II.4.b.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Les clichés de diffraction des rayons X des catalyseurs frais du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ sont identiques entre eux et à ceux des sels de césium. De prime abord, l'absence des raies de la phase $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O est surprenante compte tenu de sa teneur importante dans le catalyseur. Toutefois, ce phénomène a déjà été signalé précédemment par plusieurs équipes. Ainsi, Black et al.¹⁰ ont étudié des systèmes du type $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Pour une valeur de x comprise entre 0 et 2 (strictement inférieure à 2), les clichés de diffraction des rayons X présentent les structures de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O et de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Plus la valeur de x augmente, moins les raies associées à la structure de l'hétéropolyacide sont intenses. Pour une valeur de x supérieure ou égale à 2, seule la structure du sel de potassium est observée. Okuhara et al.¹¹ ont rapporté la même tendance sur des mélanges du type $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calcinés à 300 °C. Pour une valeur de x supérieure ou égale à 2, un seul jeu de clichés de diffraction est observé : celui de $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Langpape et al.¹² ont rapporté la même observation pour des systèmes du type $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à température ambiante.

Dans le cas des catalyseurs frais, la valeur de x est de 1,7 pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et de 1,8 pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$. L'observation d'un seul diffractogramme correspondant à celui du support (hétéropolysel) se manifeste donc dès une valeur de 1,7, bien que pour x égal à 1,5 les raies relatives à l'hétéropolyacide soient présentes^{9,10,11}. Ceci est en accord avec les observations de M.Sultan¹ pour un mélange $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})$ avec une valeur de x égale à 1,8.

II.4.b.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Après dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique, la diffraction des rayons X fait apparaître une empreinte unique analogue à $(\text{Cs}_3)_1$. Une exception est cependant observée : $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. En effet, deux pics larges à 7,49 ° et 8,78 ° sont observés et correspondent aux raies les plus intenses de la structure cristalline de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, x H_2O . Un autre pic à 4,64° d'intensité plus faible pourrait être associé à la structure d'un mélange $(\text{H}_2\text{MoO}_5 \text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_4\text{OH}_2)\text{H}_2\text{O}$ (fiche JCPDS 041-0060). Les autres pics d'intensités plus faibles de cette phase sont à 10,10°, 27,60° et 28,80 ° et sont confondus avec des raies de la structure cubique du type de $(\text{Cs}_3)_1$. Cependant, une telle phase est manifestement une espèce peroxy, ce qui est peu crédible pour un solide réduit. Comme il est illusoire de pouvoir identifier une phase à l'aide d'une seule raie, nous nous garderons de proposer une attribution. Enfin, la phase repérée par le symbole '+' sur la figure 3.26 est toujours présente. L'hétéropolyacide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ peut également se trouver sous une forme d'anhydride amorphe dans $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$.

Une restructuration s'opère lors du mélange entre le sel de césium réduit et l'hétéropolyacide mettant en jeu des échanges ioniques, à l'instar des échanges protoniques entre l'hétéropolyacide et le sel de césium, pour former $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'absence des raies correspondant à l'oxychloromolybdate de césium laisse également supposer des échanges ioniques.

Les figures 3.28 et 3.29 illustrent les clichés de diffraction de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_{2,3}$ et de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$.

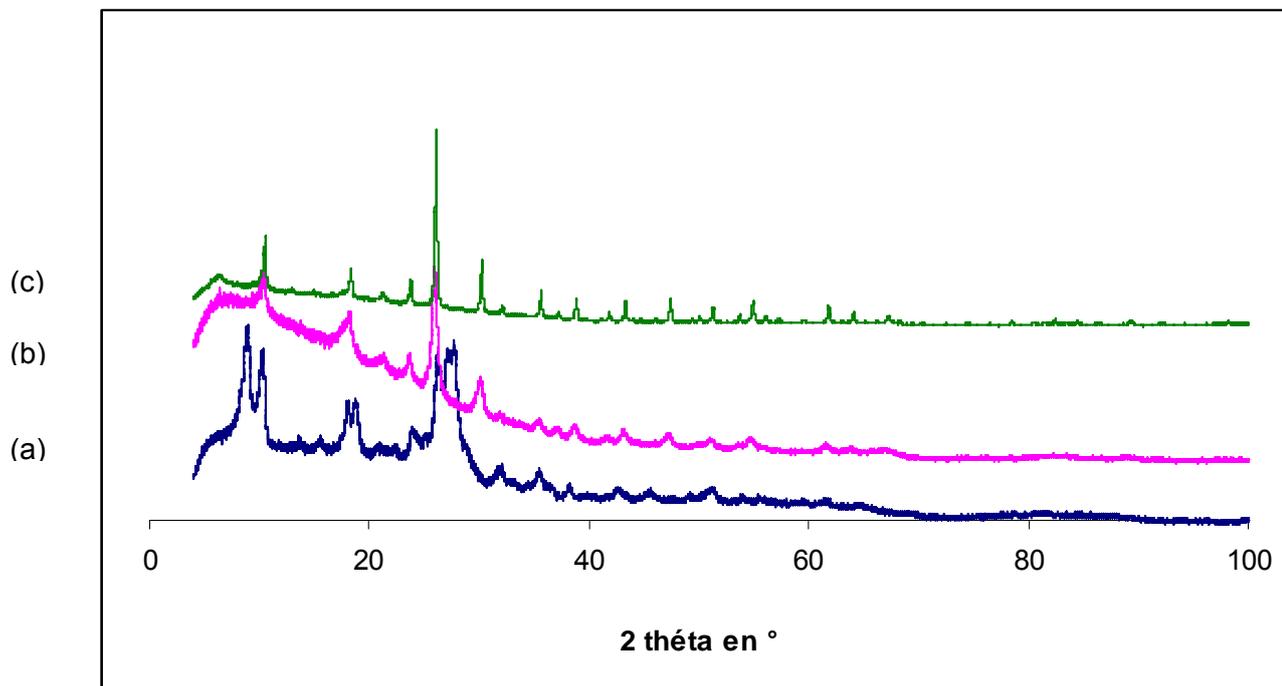


Figure 3.28 : Diffractogrammes de (a) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$, (b) $(\text{Cs}_3)_1$ et (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_{2,3}$

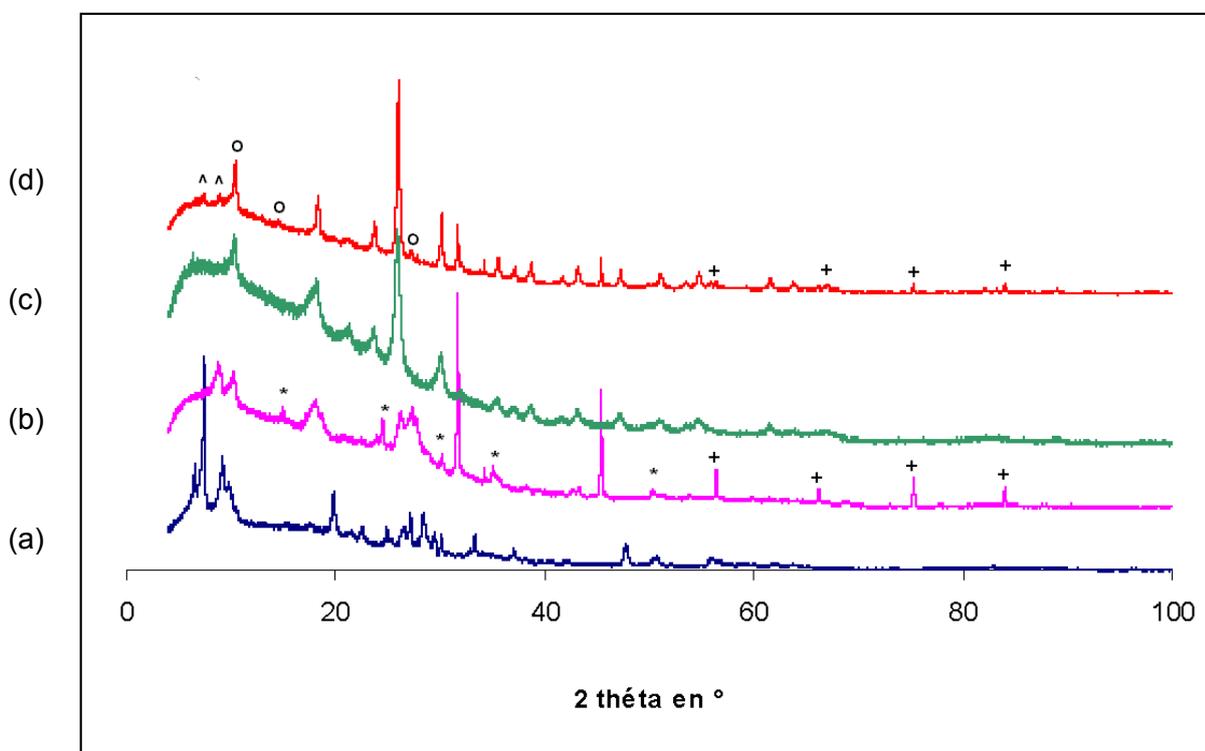


Figure 3.29 : Diffractogrammes de (a) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$, (b) $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (c) $(\text{Cs}_3)_1$ et (d) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$

Notations : ^ $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$, o « $(\text{H}_2\text{MoO}_5\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_4\text{OH}_2)\text{H}_2\text{O}$ », * $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ et + phase de dégradation

II.4.b.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

Le cliché de diffraction de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ est identique à ceux de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et de $(\text{Cs}_3)_1$. Les raies de l'oxychloromolybdate de césium ne sont plus observées après dépôt de l'hétéropolyacide. De nouveau, une restructuration par échange ionique s'opère.

II.4.c. Après réaction catalytique

II.4.c.1. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Après test catalytique, aucune modification des clichés de diffraction n'est à noter : on observe toujours la structure cubique de $(\text{Cs}_3)_1$.

II.4.c.2. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Pour les catalyseurs $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_{2,3}$, aucune modification n'est observée. En revanche, les différentes phases notées sur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ (à savoir l'oxychloromolybdate de césium et la phase de dégradation inconnue) ne sont plus présentes après l'oxydation de l'isobutane.

II.4.c.3. Type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

Après la réaction d'oxydation de l'isobutane et du n-butane, le diffractogramme reste inchangé. En revanche, une nouvelle phase apparaît après l'oxydation du but-1-ène : il s'agit de l'oxyde VO_2 (fiche JCPDS n° 043-1051). Dans cette phase, le degré de réduction du vanadium est de +IV, ce qui est en accord avec les dosages potentiométriques. La figure 3.30 présente le cliché de diffraction du catalyseur avant et après réaction avec le but-1-ène.

II.4.d. Conclusion

La diffraction des rayons X confirme que les structures cristallines de $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $(\text{Cs}_3)_1$ sont identiques. En revanche, le mode de préparation influe sur la pureté des sels de césium réduits. Les solides $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ présentent, outre le sel de césium, d'autres phases cristallines. On trouve également l'oxychloromolybdate de césium et une phase de dégradation inconnue. Il en va de même pour (Cs_3H_6) . La séparation entre l'eau et le solide, par évaporation et séchage à l'évaporateur rotatif à 60 °C, induit donc une dégradation partielle difficilement contrôlable des composés.

Après dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique, tous les catalyseurs frais conservent la structure cubique de $(\text{Cs}_3)_1$. La phase cristalline de l'hétéropolyacide n'est pas observée. Ce phénomène surprenant a déjà été mis en évidence dans la littérature pour des mélanges du type $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Dans tous les cas, pour une valeur de x strictement inférieure à 2, seule la phase de l'hétéropolysel est observée.

$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ est un cas particulier formé, outre d'une structure cubique typique de $(\text{Cs}_3)_1$, de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Ceci suggère un échange ionique entre les protons de l'hétéropolyacide et l'anion $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Une restructuration se produit donc pour tous les catalyseurs. Après réaction catalytique, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ ne présente que la structure cubique de $(\text{Cs}_3)_1$. Par ailleurs, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ est également formé de VO_2 après l'oxydation du but-1-ène, ce qui suggère l'existence de phases polyvanadates dans le catalyseur frais.

La restructuration, après imprégnation, des sels de césium réduits s'accompagne d'une réoxydation partielle comme le montrent la spectroscopie infrarouge et les dosages potentiométriques. En effet, après dépôt de l'hétéropolyacide, les bandes typiques d'une structure d'un composé oxydé de type Keggin sont observées. De même, le dosage potentiométrique montre que le molybdène est au degré d'oxydation +6.

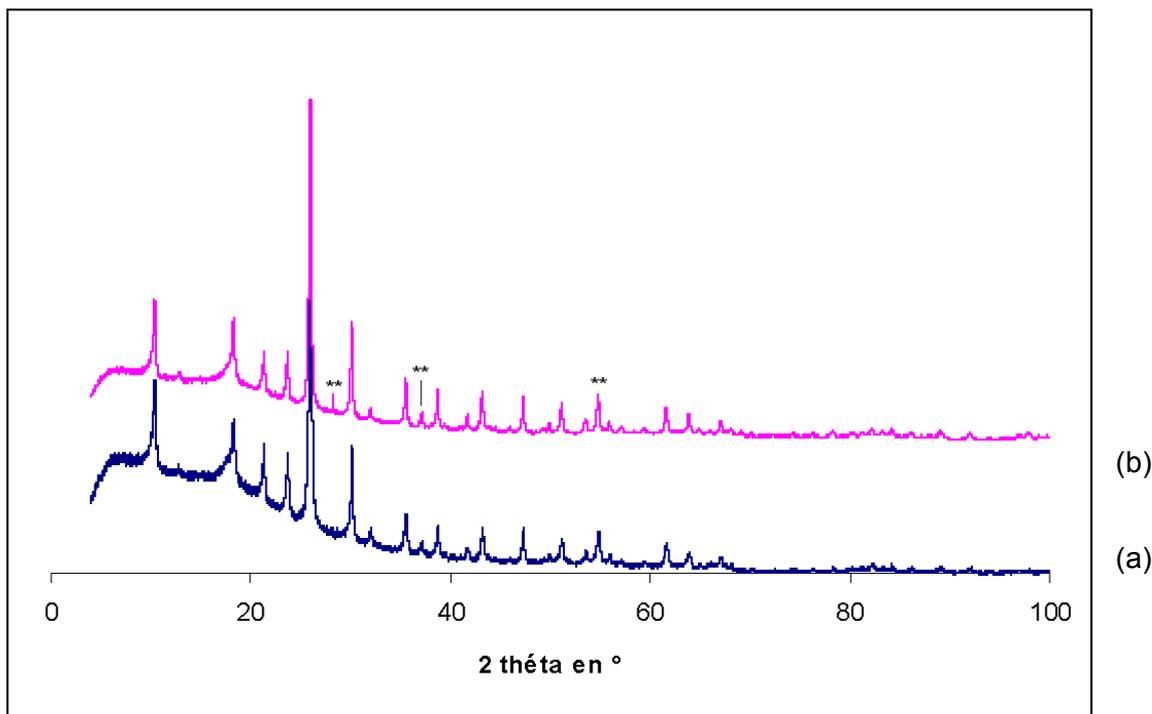


Figure 3.30 : Diffractogrammes de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ frais et (b) AR isobutane
Notation : ** VO_2

II.5. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Afin d'obtenir plus d'informations sur l'état d'oxydation du molybdène et du vanadium et de leur interaction éventuelle, une étude par résonance paramagnétique électronique a été réalisée sur $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et sur le catalyseur après la réaction d'oxydation de l'isobutane. Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Bruker E580 ELEXYS à 4 K. La RPE pulsée est utilisée pour enregistrer les spectres 2D-HYSCORE en utilisant la séquence écho fonction de t_1 et t_2 : $(\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2)$.

II.5.a. $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

II.5.a.1. RPE à onde continue

La figure 3.31 présente le spectre RPE de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ enregistré à 4 K. On observe un spectre typique d'espèces Mo^{5+} . Le pic central, très intense, est attribué à l'isotope 96 non magnétique du

molybdène ($I = 0$) dont l'abondance est de 75 %. Une structure hyperfine entre l'électron célibataire d^1 de Mo^{5+} et les isotopes ^{95}Mo (16 % d'abondance) et ^{97}Mo (9 % d'abondance) du molybdène, de spins nucléaires respectivement égaux à $5/2$ et de moments magnétiques voisins, est repérée par l'astérisque. Le signal est légèrement anisotrope et de symétrie axiale. La valeur de la constante de couplage hyperfin est évaluée à 80 G. Cette légère anisotropie a déjà été observée en solution sur les spectres RPE de l'espèce réduite à 1 électron $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ^{12, 13}. En revanche, l'existence d'un couplage hyperfin suggère que la mobilité électronique est moins grande que dans l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ en solution. Lorsque $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est réduit par un nombre pair d'électrons, aucun spectre n'est observable car il existe un phénomène de délocalisation des paires d'électrons couplés antiferromagnétiquement sur l'ensemble du polyanion¹⁴.

Comme le dosage potentiométrique du molybdène (V) de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ montre que globalement seuls 3 atomes de molybdène sur 12 au lieu des 4 attendus sont au degré d'oxydation V, il est possible de penser que l'anion $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ soit partiellement réoxydé à l'état solide pour former une forme réduite à 3 électrons. Toutefois, si on prend en considération l'étude par RMN ^{31}P de l'évolution d'une solution de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduit par l'hydrazine à 1, 2, 3 et 4 équivalents du chapitre 2, on constate qu'une solution contenant $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduite par 3 équivalents conduit à un mélange des formes 2α et 4β . Or, ces formes réduites à nombre pair d'électrons n'induisent pas l'observation de signal RPE. Il est donc plus probable que le signal observé soit celui d'espèces Mo^{5+} , extrapolyanion, très minoritaires. Ceci est confirmé par l'examen des valeurs des facteurs de Landé $\langle g \rangle$ qui sont très différentes de celles de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en solution^{12,13}.

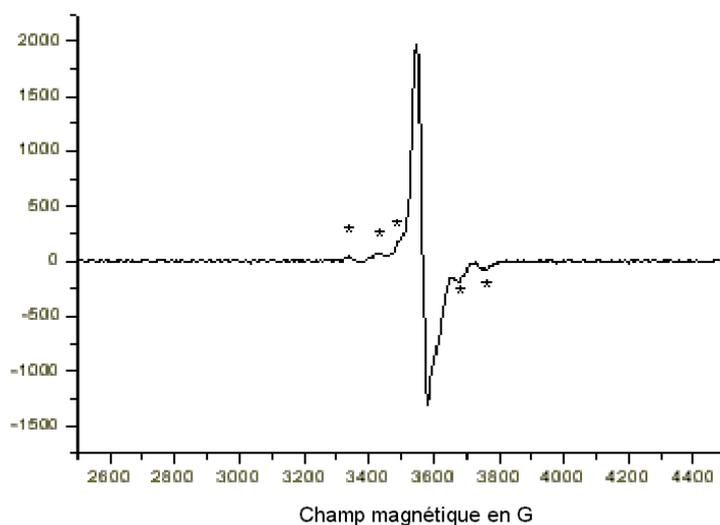


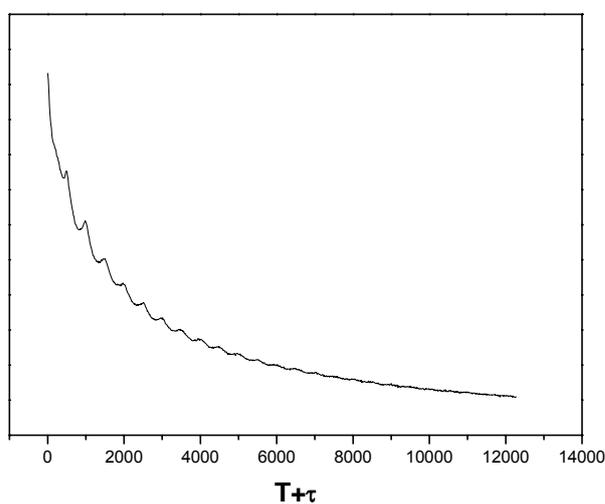
Figure 3.31 : Spectre RPE de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

II.5.a.2. RPE pulsée

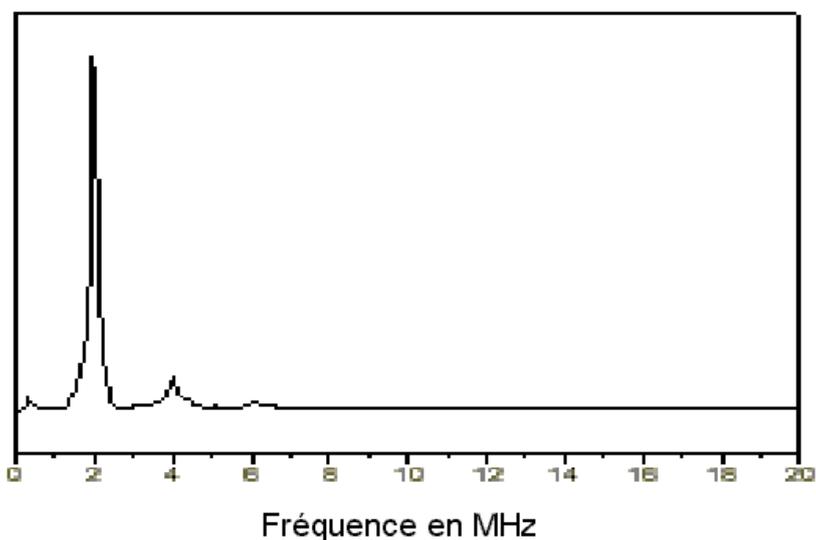
La modulation de l'enveloppe de l'écho de spin électronique (ESEEM : Electron Spin Echo Envelope Modulation) est utilisée pour déterminer les couplages de spin entre noyaux (couplages hyperfin et quadripolaires) se situant à proximité du centre paramagnétique mais non résolus dans le cas de la RPE « classique ». C'est le cas pour l'observation du noyau ^{133}Cs . Cette méthode permet

de détecter des transitions nucléaires du type RMN au travers des transitions RPE. Des pulses micro-ondes intenses et courts (de l'ordre de 10 ns) permettent d'exciter de façon cohérente des transitions RPE autorisées, interdites ou semi-interdites. Parmi ces transitions RPE, des transitions RMN sont également observées. Il s'agit d'un transfert de cohérence électron-noyau via le tenseur anisotrope hyperfin noté [A]. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'observation de faibles couplages hyperfins nucléaires de l'ordre de la fréquence de Larmor du noyau considéré.

Le spectre de modulation de l'enveloppe de l'écho de spin électronique enregistré à partir du signal RPE de la figure 3.31 présente une forte modulation de 507 ns autour du noyau du césium 133, comme l'illustre la figure 3.32. La transformée de Fourier dans ce domaine spectral conduit principalement à un pic centré autour de la fréquence de Larmor du césium (1,98 MHz). D'autres pics de plus faibles intensités sont également observés à 4 et 6 MHz et correspondent à 2 et 3 fois la fréquence de Larmor du césium.



(a)



(b)

Figure 3.32 : Spectre ESEEM de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ (a) et sa transformée de Fourier (b)

Afin de préciser l'interaction entre l'électron du molybdène (V) et le noyau de l'atome de ^{133}Cs , une autre méthode de RPE pulsée, la méthode 2D-HYSCORE est utilisée.

Le noyau de l'atome de césium possède un spin nucléaire I égal à $7/2$. Les niveaux électroniques correspondant aux valeurs du nombre quantique magnétique m_s égales à $+1/2$ et $-1/2$, issus de la levée de dégénérescence, par effet Zeeman, de l'énergie magnétique de l'électron d^1 de Mo^{5+} , sont également chacun en interaction avec le spin nucléaire (couplage S/I). $(2I + 1)$ valeurs d'énergie correspondant à m_I égal à $-7/2, -5/2 \dots 5/2, 7/2$ sont donc observées soit huit niveaux attendus équidistants. Cependant, en raison du couplage quadripolaire nucléaire, les niveaux énergétiques ne sont pas équidistants mais décalés proportionnellement aux valeurs de $(m_I)^2$. Ainsi, le spectre HYSCORE associé à un spin électronique de $1/2$ et un spin nucléaire de $7/2$ comporte théoriquement $2(2I)^2$ raies, soit 98 raies correspondant à des transitions autorisées $\Delta m_I = 1$, mais également des transitions interdites $\Delta m_I = 2$ et 3 . Toutefois, l'intensité de la majorité des pics est très faible. Aussi, il est possible d'obtenir une bonne résolution d'un spectre HYSCORE avec un système de spin nucléaire supérieur à 1 . On suppose, pour le système étudié, un tenseur électronique $[g]$ fonction des termes isotrope et dipolaire $[A_{\text{iso}}]$ et $[T_{\perp}]$ liés au couplage hyperfin avec un noyau de spin $I=7/2$. Une simulation d'un spectre HYSCORE du noyau du ^{133}Cs à la fréquence de Larmor de $1,94$ MHz met clairement en évidence l'influence du couplage hyperfin sur la forme et la position des tâches de corrélation. Afin d'étudier plus précisément l'impact du couplage hyperfin du césium, l'effet du couplage quadripolaire du noyau est négligé dans les simulations. Cette approximation est acceptable car le moment quadripolaire électrique du noyau Cs est très faible par rapport à celui des autres noyaux de spin nucléaire supérieur à $1/2$. Le nombre de pics correspondant à des transitions $\Delta m_I = 1$ dans un quadrant est ainsi réduit à deux tâches de corrélation.

La figure 3.34 illustre le spectre HYSCORE de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ enregistré avec une valeur de τ de 128 ns. Il présente une contribution du césium dans les quadrants $(+,+)$ et $(-,+)$. Dans le quadrant $(-,+)$, une paire de tâches de corrélation est observée à $(-1,22, 5,17)$ et $(-5,17, 1,22)$. Elle est associée à un fort couplage isotrope A_{iso} très largement supérieur à 2 fois la fréquence de Larmor de ^{133}Cs . La valeur de A_{iso} est de 6 MHz. Dans le quadrant $(+,+)$, des raies correspondant à des transitions $\Delta m_I = 1$ et 2 sont observées. Les largeurs des tâches de corrélation sont liées aux valeurs de A et T . L'approximation point-dipole permet d'écrire le tenseur $A^{133\text{CS}}$ sous la forme $(A_{\text{iso}} - T, A_{\text{iso}} + T, A_{\text{iso}} + 2T)$ avec A_{iso} la constante de couplage hyperfin isotrope. Le tenseur de couplage dipolaire s'écrit :

$$T = \frac{g_e g_n \beta_e \beta_n}{h} \times \frac{1}{\langle r^3 \rangle} \quad \text{où } r \text{ est la distance électron-noyau.}$$

La valeur du tenseur dipolaire hyperfin peut être évaluée, à partir de la figure 3.34, à $T^{133\text{Cs}} = 0,5$ MHz à $0,1$ MHz près. Ceci correspond à une distance entre le molybdène (V) et le césium de $2,75$ Å. Une distance $r_{\text{Mo-Cs}}$ peut être calculée à partir de la figure 3.33, en supposant que l'ion Cs^+ est au contact des atomes d'oxygène en pont entre deux atomes de molybdène.

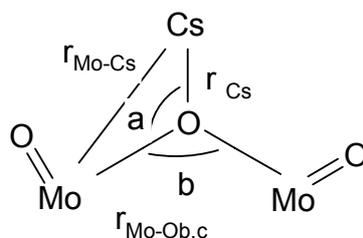


Figure 3.33 : Schéma de l'interaction possible entre l'atome de molybdène et l'atome de césium
L'équation de Pythagore généralisée nous indique :

$$r_{Mo-Cs}^2 = r_{Cs}^2 + r_{Mo-Ob,c}^2 - 2r_{Cs}r_{Mo-Ob,c}\cos(a) \quad \text{où } a = (360-b)/2.$$

D'après les données de la thèse de R. Thouvenot¹⁵, $b = 151^\circ$ pour Mo-O_b-Mo et 127° pour Mo-O_c-Mo, $r_{Mo-Ob,c} = 1,90 \text{ \AA}$. Le rayon ionique du césium est pris égal à $1,67 \text{ \AA}$. On calcule alors une distance r_{Mo-Cs} égale à $2,81$ et $3,0 \text{ \AA}$ respectivement pour un contact sur les atomes d'oxygène O_b et O_c. La valeur déterminée à partir de la RPE est donc proche de celles calculées théoriquement. L'atome de césium serait donc en interaction avec une phase de molybdène (V) extra-polyanion formant une phase polymolybdate réduite, à jonction de type Mo-O_b-Mo.

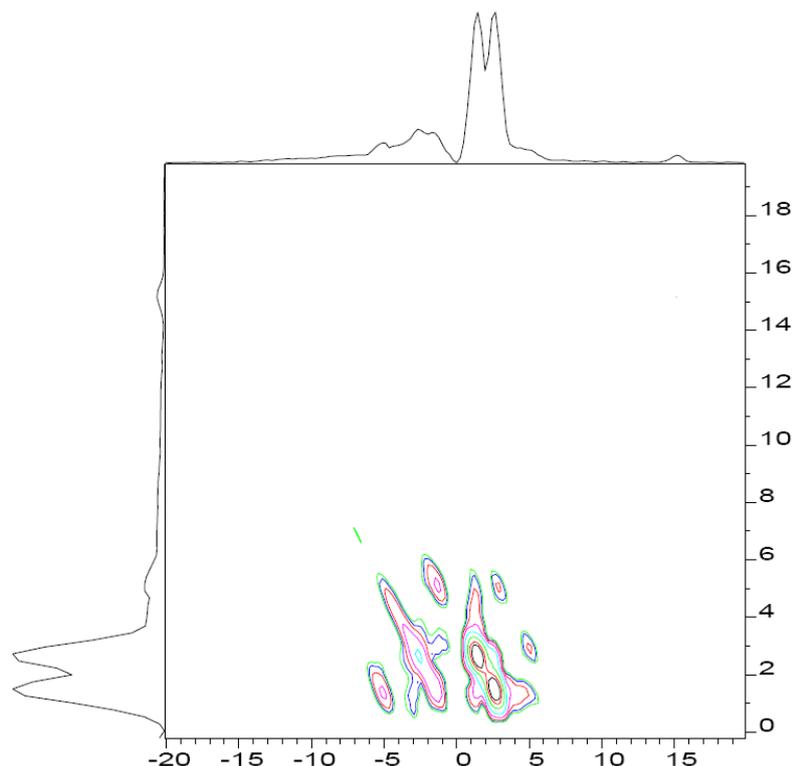


Figure 3.34: Spectre 2D-HYSCORE de $(Cs_3H_4)_2$ à 4 K

II.5.b. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

II.5.b.1. RPE à onde continue

L'atome de vanadium possède un spin nucléaire non nul. Le vanadium ^{50}V a un spin I de 6 (abondance isotopique de 0,2 %) tandis que le vanadium ^{51}V possède un spin I égal à 7/2 (abondance isotopique de 99,8 %). Un couplage hyperfin entre un électron de spin S égal à $\frac{1}{2}$ et noyau de spin égal à 7/2 induit la présence de 8 raies. C'est ce que l'on observe sur la figure 3.35. Ce spectre RPE de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, très anisotrope et à distorsion orthorombique, est caractéristique d'un électron d^1 de l'atome de vanadium avec les valeurs des composantes des tenseurs suivantes : $g_x = 1,987$, $g_y = 1,981$ et $g_z = 1,955$, $A_{xy} = 68,4$ et $A_z = 204$ G. Ces valeurs sont comparées à celles de la littérature^{7,16, 17,18} dans le tableau 3.13 :

Composé	V^{IV}	g_x	g_y	g_z	A_{xy}	A_z
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O	I	1,966	1,966	1,926	49	165
	II	1,982	1,982	1,930	78	205
	III	1,980	1,980	1,926	60	194
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$		1,987	1,981	1,955	68	204

Tableau 3.13: Différents sites possibles du vanadium dans $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et ses sels

Les sites I et II sont observés pour l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et ses sels à température ambiante. Lorsque l'hétéropolyanion se dégrade sous l'effet d'un traitement thermique (à partir de 220 °C), le signal du site III devient de plus en plus intense⁷.

On constate que les valeurs des composantes des tenseurs [g] et [A] de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ sont proches des valeurs de g_x , g_y et A_z du site II, mais g_z et A_{xy} sont différents. Le vanadium n'est donc pas sous la forme d'un contre-cation VO^{2+} ou engagé dans la structure de Keggin comme supposé dans la littérature. La présence d'un signal fin, bien résolu, est en faveur de la présence d'espèces V^{4+} dispersées. En effet, seules 8 raies sont observées, ce qui montre qu'il n'y a pas d'interaction entre le vanadium (IV) et le vanadium (V). Il n'existe pas non plus d'interaction entre les atomes de vanadium (IV) comme c'est le cas dans le sulfate de vanadyle car on devrait observer un signal sous-jacent large.

Aucune trace de molybdène (V) n'est détectée, en accord avec les dosages potentiométriques où le molybdène est au degré d'oxydation VI et 82 % du vanadium au degré d'oxydation +IV.

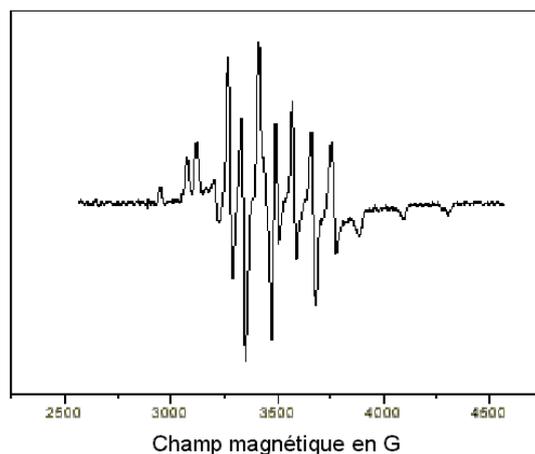


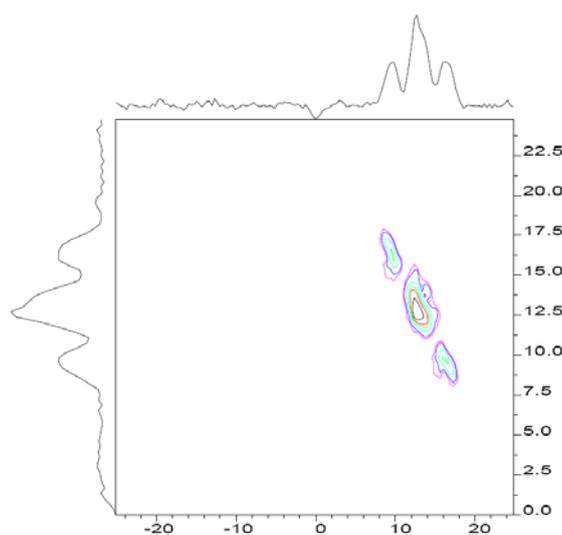
Figure 3.35 : Spectre RPE à onde continue de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

II.5.b.2. RPE pulsée

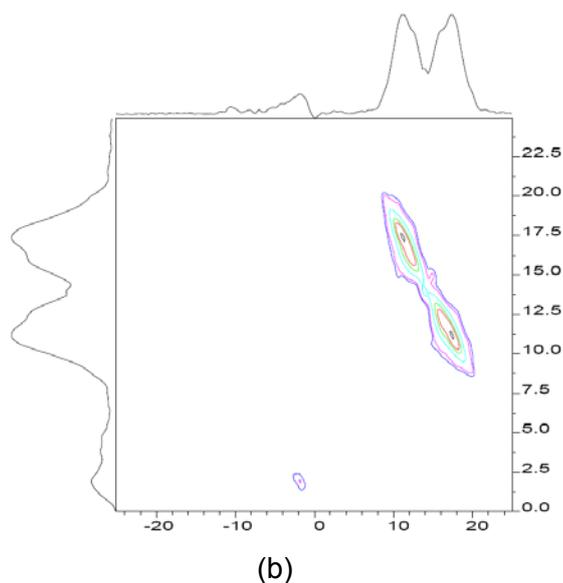
Les spectres 2D-HYSCORE sont enregistrés avec une valeur de τ de 136 ns selon différentes orientations de l'axe de la liaison VO par rapport à la direction du champ magnétique. Ils sont représentés sur la figure 3.36. La fréquence de Larmor du noyau de césium n'est plus observée. Ceci suggère que cet atome est, soit très loin de l'atome de vanadium, soit présent dans une phase autre que le vanadium, ce qui confirme l'observation précédente.

En revanche, un couplage avec les protons est observé dans le quadrant (+,+) avec une tâche étendue à (9,21, 21,9) pour le spectre enregistré le long de l'axe central. Des valeurs analogues sont mesurées pour un spectre réalisé avec le champ magnétique perpendiculaire à l'axe de la liaison VO, alors qu'elles sont inférieures à 2 MHz si le champ magnétique adopte une orientation parallèle à l'axe VO. Les coordonnées sont alors (10,2, 20,10). Ceci semble en faveur d'une distribution isotrope des protons autour des espèces vanadyles.

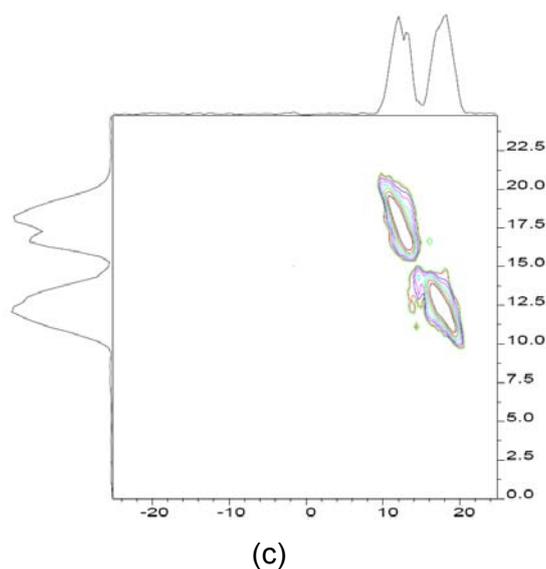
Toutes les données obtenues en RPE sont donc en faveur de la formation de polyvanadates (IV).



(a)



(b)



(c)

Figure 3.36 : Spectres 2D-HYSCORE de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ pour 3 orientations :
 (a) parallèle à VO (-7/2), (b) parallèle à VO (3/2) et (c) l'axe central de toutes les orientations

II.6. MAS-RMN à l'état solide

II.6.a. RMN ^{51}V

Les spectres MAS-RMN ^{51}V à l'état solide ont été enregistrés en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Bruker de 400 MHz du Centre Commun de Mesures Magnétiques de l'USTL. Les déconvolutions de certains signaux sont réalisées à l'aide du logiciel WINMR en utilisant des formes lorentziennes et gaussiennes. Dans les deux cas les valeurs d'intégration sont comparables. C'est pourquoi la forme gaussienne a été retenue pour évaluer l'intensité relative des signaux. Toutefois, en RMN ^{51}V , la présence de bandes de rotation dont l'intensité n'est pas prise en compte ne permet qu'une évaluation approximative de l'intensité des signaux. Quant à la RMN ^{31}P , l'évaluation de l'intensité des signaux peut être surestimée en raison de l'influence d'atomes V^{4+} à proximité d'atomes de phosphore non visibles sur le spectre.

II.6.a.1. $H_4PMo_{11}VO_{40}, 13 H_2O$

Il a déjà été rapporté l'influence d'une vitesse de rotation élevée sur les spectres MAS d'hétéropolyanions. En particulier, N. Calin⁷ a mis en évidence l'effet de la vitesse de rotation sur

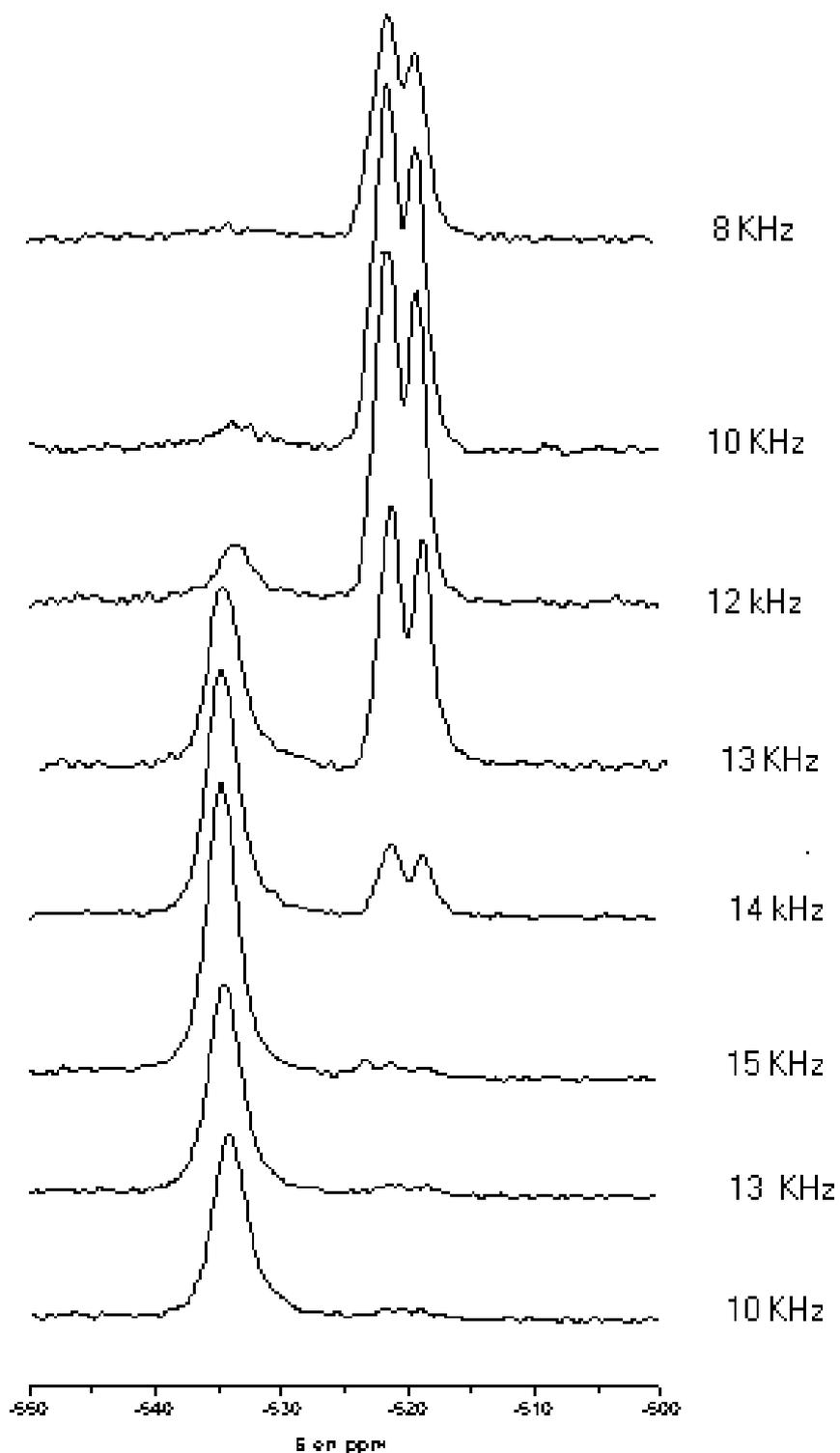


Figure 3.37 (a) : Evolution du spectre MAS-RMN ^{51}V en fonction de la vitesse de rotation

l'écart entre deux composantes du signal de phosphore des sels $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O et $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O . Dans notre cas, après un premier enregistrement du signal RMN de ^{51}V de l'hétéropolyacide, un changement de couleur du solide a indiqué une évolution éventuelle de l'échantillon. Il est connu que la rotation rapide du rotor induit une élévation de température de l'échantillon conséquente (de l'ordre de 50°C). Dans le but d'évaluer les effets thermiques sur le comportement de l'échantillon, les spectres sont enregistrés à différentes vitesses de rotation. Dans un premier temps, la vitesse varie de 8 à 15 KHz. Le spectre évolue avec la vitesse de rotation. Entre 8 et 12 KHz, un doublet apparaît à $-520,7$ et $-523,2$ ppm. Entre 13 et 15 kHz, un singulet supplémentaire apparaît à -536 ppm au détriment du doublet. A 15 kHz, seul le singulet est observé. Pour vérifier la renversabilité du phénomène et le retour possible à l'état initial, la vitesse de rotation est ramenée progressivement à 10 KHz. Dans ces conditions, seul le singulet reste observable sans réapparition du doublet. Le phénomène est donc totalement irréversible et traduit une évolution chimique forte de l'échantillon sous l'effet de la température (figure 3.37 a).

La figure 3.37 b représente les deux types de signaux observés sur le spectre MAS-RMN ^{51}V de l'hétéropolyacide à 13 KHz et l'évolution des spectres en fonction de la vitesse de rotation du rotor. Le tableau 3.14 en résume les caractéristiques essentielles.

L'allure du doublet reste identique quelle que soit la vitesse de rotation. Ceci suggère une explication comparable à celle proposée par N. Calin⁷ pour l'observation des doublets en RMN ^{31}P sur des composés analogues. La présence du doublet peut être reliée à l'existence de deux sites cristallographiques du vanadium magnétiquement inéquivalents, comme déjà signalé par I. Andrieu¹⁹ et J. F. Moisan²⁰. Un tel effet est habituellement rapporté sur les sels acides du type $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O où la maille étant triclinique (2 anions par maille), les sites cristallographiques occupés par les cations H_5O_2^+ ne sont pas identiques à ceux occupés par les ions Na^+ . Les ions H_5O_2^+ en forte interaction avec le polyanion, par liaison hydrogène, induisent alors une meilleure relaxation du noyau magnétique proche, donc une largeur de signal plus grande.

Il reste à expliquer l'origine de cette anisotropie cristalline dans notre cas puisqu'a priori seuls les cations H_5O_2^+ , mobiles, sont présents dans l'échantillon. Il est possible que, dès des vitesses de l'ordre de 10 KHz, une déshydratation partielle de l'échantillon se produise conduisant au composé anhydre¹⁷, de maille orthorombique, et dans laquelle les protons, fixés sur les atomes d'oxygène du polyanion, ne sont plus mobiles. Une autre explication pourrait être la présence de deux formes différentes de l'anion dans la maille : une espèce totalement déprotonée $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$ analogue à $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et une espèce diprotonée $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{2-}$ par protonation de ponts Mo-O-V-O-Mo (la maille contient alors toujours 6 ions hydroxoniums H_5O_2^+). Dans ces conditions, les deux noyaux de vanadium sont supposés posséder des temps de relaxation spin-spin (T_2) un peu différents. L'espèce diprotonée est attendue moins blindée et relaxe plus vite.

L'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique initialement orange lors de son introduction dans le rotor apparaît rouge après ces manipulations. A la température produite par la rotation rapide du rotor, le vanadium engagé dans la structure de Keggin sort de l'hétéropolyanion pour former, non pas

l'oxyde de vanadium V_2O_5 comme la couleur rouge pourrait le suggérer (le déplacement chimique du vanadium serait alors de -609 ppm) mais des polyvanadates²¹ du type $H_2V_{10}O_{28}$.

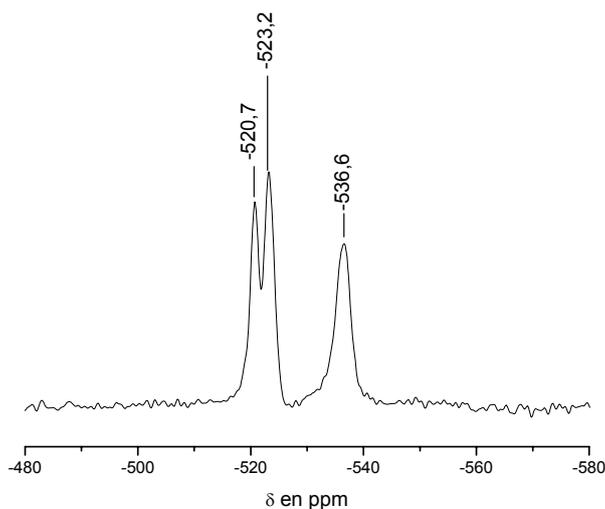


Figure 3.37 (b) : Spectre MAS-RMN ^{51}V de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, 13 H_2O à 13 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire relative en u.a.
-520,7	149	24
-523,2	193	38
-536,6	258	38

Tableau 3.14 : Caractéristiques des signaux des spectres de la figure 3.37

II.6.a.2. $(Cs_3H)_1$

La figure 3.38 illustre le spectre de $(Cs_3H)_1$ enregistré avec une vitesse de rotation de 8 kHz. Les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3.15. On observe deux raies à $-521,3$ et $-525,7$ ppm, ainsi qu'un signal majoritaire à $-532,9$ ppm. Les deux raies peuvent être associées aux deux espèces précédemment détectées pour l'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$. Le pic à $-532,9$ ppm serait représentatif du vanadium engagé dans le sel de césium. Compte tenu du rapport entre les aires du « doublet » et du singulet, on peut penser qu'il s'agit d'un mélange diphasique du sel $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$ et de l'hétéropolyacide.

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-521,3	246	8
-525,7	633	15
-532,9	745	77

Tableau 3.15 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.38

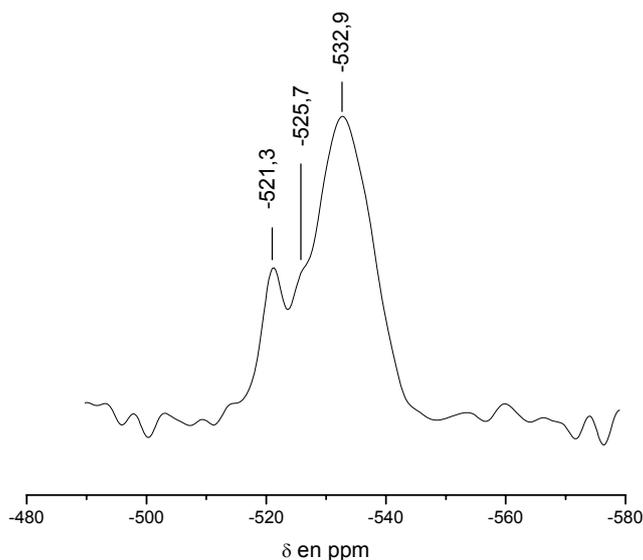


Figure 3.38 : Spectre MAS-RMN ^{51}V de $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ à 8 KHz

II.6.a.3. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

Le spectre MAS-RMN ^{51}V de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ est présenté sur la figure 3.39. Les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 3.16. Ce composé contenant une grande quantité de vanadium (IV), seul le vanadium (V) loin du vanadium paramagnétique (IV) est analysé.

Deux signaux de faible intensité sont observés à $-561,4$ et $-533,4$ ppm, plus blindés que ceux de $(\text{Cs}_3\text{H})_1$. Le déplacement chimique du pic à $-533,4$ ppm est proche du déplacement chimique du singulet observé pour $(\text{Cs}_3\text{H})_1$. La faible sensibilité associée à une largeur très grande des signaux ne permet pas de distinguer le « doublet » d'intensité plus faible. Elle est liée à une réduction importante du vanadium initialement au degré d'oxydation +5. En revanche, un deuxième signal vers les hauts champs est présent. Ce phénomène a déjà été observé par I. Andrieu¹⁹ lors de l'étude des sels d'ammonium ou de potassium de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique (deux signaux à -541 ppm et -566 ppm apparaissent). Deux hypothèses étaient alors avancées :

- la localisation d'un proton sur un atome d'oxygène du polyanion favorise un rapprochement des unités de Keggin dans une direction privilégiée conduisant à une maille qui n'est pas parfaitement cubique,
- la formation d'un mélange d'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et de sel de césium.

Ces hypothèses ne sont pas en accord avec l'analyse précédente. En effet, le spectre RMN du sel de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ ne présente pas de pic vers -560 ppm, mais dans la région de -530 ppm. Le signal à $-533,4$ ppm est donc en accord avec la formation d'un sel de césium par échange ionique de l'hétéropolyacide avec le sel de césium préalablement réduit.

En revanche, la comparaison des données expérimentales avec celles de la littérature²¹ suggère que le deuxième signal, bien distinct, est associé à un vanadium en coordinence tétraédrique du type CsVO_3 . Il y aurait décomposition partielle de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ lors de l'imprégnation sur le sel de césium réduit.

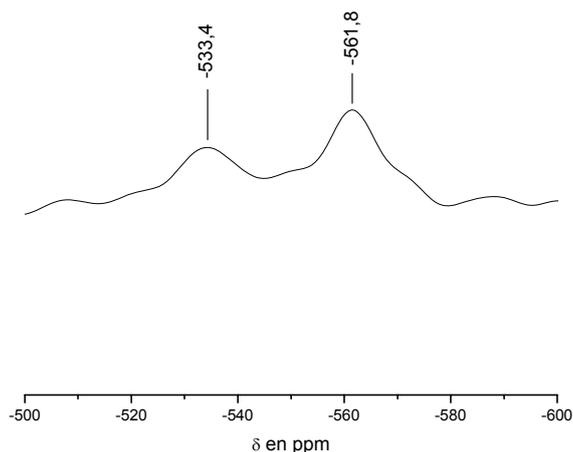


Figure 3.39 : Spectre MAS-RMN ^{51}V de $\text{PMo}_{11}\text{V}(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ à 13 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-533,4	2750	50
-561,8	2180	50

Tableau 3.16 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.39

II.6.b. RMN ^{31}P

II.6.b.1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O

Le spectre MAS-RMN ^{31}P de l'acide 12-molybdophosphorique est présenté sur la figure 3.40. Le tableau 3.17 résume les caractéristiques des signaux. Les trois signaux à -4,1, -4,2 et -4,3 ppm sont relatifs à l'atome de phosphore de l'hétéropolyanion. Ce type de spectre a déjà été observé par Ganapathy et al.²² en RMN ^1H sur le même hétéropolyacide traité thermiquement. Les trois signaux observés ont été attribués à des microphases constituées de l'hétéropolyacide anhydre, de l'hétéropolyacide dans un état partiellement réduit et à un polyanion déficitaire en atomes d'oxygène. Dans notre cas, le composé n'a pas subi de traitement thermique autre que l'échauffement par rotation. Il est plus vraisemblable de penser à une espèce constituée de deux sites inéquivalents (cas du réseau quadratique) responsable d'un doublet à -4,1 et -4,2 ppm. Le signal à -3,7 ppm serait associé à l'hydrate à 13 molécules d'eau. La valeur de ce déplacement chimique est d'ailleurs proche de la valeur obtenue en RMN ^{31}P en solution. Enfin, la formation de l'espèce anhydre s'accompagne d'une faible décomposition matérialisée par le signal à -4,3 ppm.

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-3,7	11	7
-4,1	18	42
-4,2	16	42
-4,3	6	9

Tableau 3.17 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.40

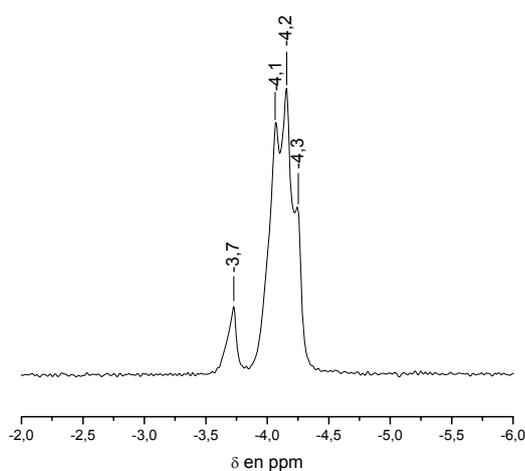


Figure 3.40 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O à 10 kHz

II.6.b.2. $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O

Le spectre de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique enregistré à une vitesse de rotation de 5 KHz est présenté sur la figure 3.41 et ses propriétés répertoriées dans le tableau 3.18. Le pic à $-4,3$ ppm est relatif à l'atome de phosphore engagé dans la structure de Keggin de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Le signal minoritaire à $-3,7$ ppm est associé à la forme hydratée de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Dans ce cas, un léger blindage du noyau de phosphore est également observé, comme dans le cas des solutions.

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-3,7	27	5
-4,3	24	95

Tableau 3.18 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.41

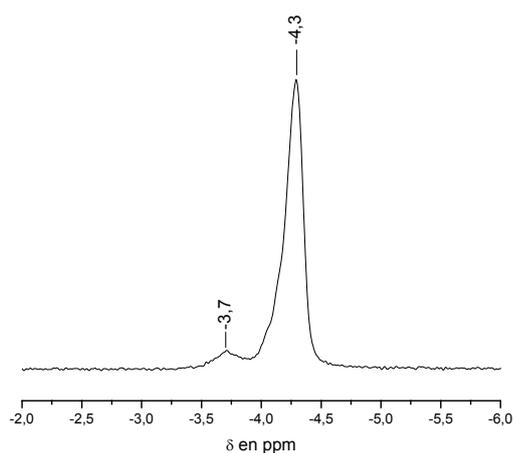


Figure 3.41 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O à 5 KHz

La figure 3.42 et le tableau 3.19 présentent respectivement le spectre MAS-RMN ^{31}P de l'hétéropolyacide après dégradation partielle induite par la vitesse de rotation, et les caractéristiques des signaux. L'échauffement induit par la rotation rapide du rotor entraîne une déshydratation de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O (-4,3 ppm) en une espèce anhydre (-4,1 ppm). Enfin, une dégradation plus importante de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ en $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est notée (signal à -3,7 ppm).

Ces observations peuvent être rapprochées de l'évolution du spectre MAS-RMN ^{51}V de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_{40}$, 13 H_2O en fonction de la vitesse de rotation du rotor qui mettait en évidence la formation d'un produit de dégradation du type $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$.

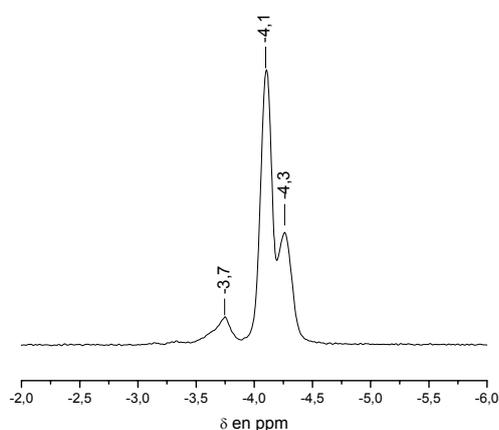


Figure 3.42 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O à 13 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-3,7	29	10
-4,1	15	65
-4,3	17	25

Tableau 3.19 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.42

II.6.b.3. (Cs₃H)₁

Le spectre MAS-RMN ³¹P est illustré sur la figure 3.43. Le tableau 3.20 en répertorie les caractéristiques.

Un élargissement des raies est observé. Le signal large à -4,7 ppm est relatif à l'atome de phosphore engagé dans la structure de Keggin du sel de césium. Le spectre MAS-RMN ⁵¹V indiquait que (Cs₃H)₁ était peut être composé de Cs₄PMo₁₁VO₄₀ et de H₄PMo₁₁VO₄₀, 13 H₂O. Le signal à -4,7 ppm pourrait donc être constitué de deux composantes : celles de Cs₄PMo₁₁VO₄₀ et de H₄PMo₁₁VO₄₀, 13 H₂O. Ce mélange de phases se décompose partiellement en H₃PMo₁₂O₄₀, 13 H₂O comme le montre le signal à -3,8 ppm. Le blindage de l'atome de phosphore du sel de césium est en accord avec les données obtenues par N. Calin⁷ sur des sels d'ammonium et de sodium dérivés de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique. Ces conclusions indiquent qu'une petite quantité de vanadium extra-réseau n'est pas détecté en RMN MAS-⁵¹V.

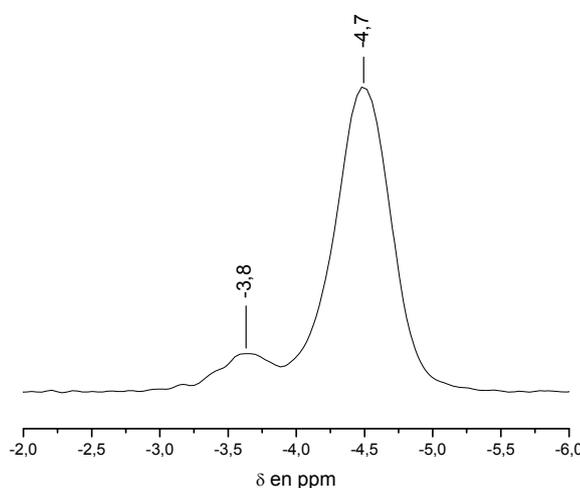


Figure 3.43 : Spectre MAS-RMN ³¹P de (Cs₃H)₁ à 10 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-3,8	54	6
-4,7	63	94

Tableau 3.20 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.43

II.6.b.4. PMo₁₁V/(Cs₃H)₁

La figure 3.44 et le tableau 3.21 montrent respectivement le spectre MAS-RMN ³¹P de PMo₁₁V/(Cs₃H)₁ à 10 KHz et ses caractéristiques.

Le signal à -4,5 ppm est relatif à Cs₄PMo₁₁VO₄₀ qui peut contenir un peu d'acide H₄PMo₁₁VO₄₀, 13 H₂O. Une contribution importante de H₃PMo₁₂O₄₀, 13 H₂O (-3,7 ppm) indique une dégradation importante de l'hétéropolyacide déposé sur (Cs₃H)₁. Le signal à -3,4 ppm pourrait être lié à Cs₆P₂Mo₁₈O₆₂ pour lequel les atomes de phosphore sont plus déblindés que ceux de

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O . La somme des aires relatives aux deux signaux à $-4,5$ ppm et $-3,4$ ppm est en accord avec la fraction molaire de phosphore provenant de $(\text{Cs}_3\text{H})_1$.

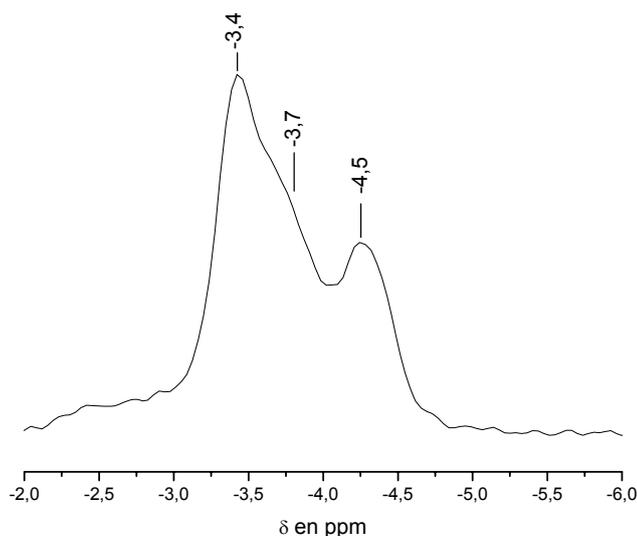


Figure 3.44 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ à 10 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-3,4	42	34
-3,7	45	40
-4,5	52	26

Tableau 3.20 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.44

II.6.b.5. $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

Comme le montrent la figure 3.45 et les données du tableau 3.21, le sel de césium se trouve à l'état solide dans un état partiellement réoxydé. En effet, l'atome de phosphore de $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (associé au signal à $-12,9$ ppm, valeur proche de celle de la forme 4β du spectre en solution) ne représente que 70 % de la teneur en phosphore totale. Le solide contient également 15% de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($-4,7$ ppm) et 12% de $\text{Cs}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($-6,6$ ppm). Le dosage potentiométrique indiquait que 3 atomes de molybdène sur 12 étaient au degré d'oxydation +5. Cette détermination paraît confirmée par l'examen de la répartition des espèces réduites 2α (12 %) et 4β (70 %). Pour ce solide, la RPE a mis en évidence du molybdène (V) dans une autre phase. Le paramagnétisme moyen induit par cette phase peut expliquer le déblindage du signal 4β et l'élargissement des raies.

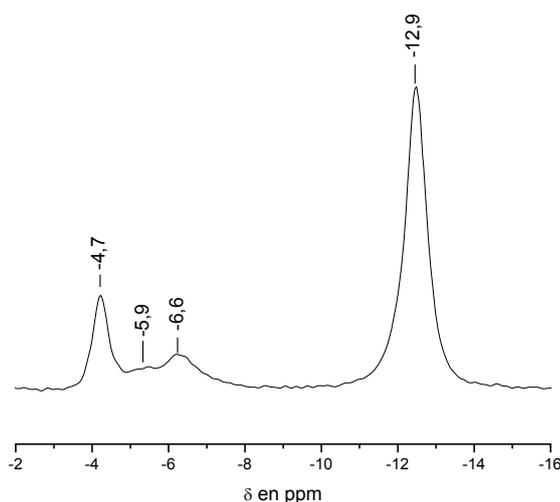


Figure 3.45 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ à 10 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-4,7	70	15
-5,9	115	3
-6,6	160	12
-12,9	98	70

Tableau 3.21 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.45

II.6.b.6. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

Le spectre de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ est présenté sur la figure 3.46. Le tableau 3.22 en répertorie les caractéristiques. Le pic majoritaire à $-4,7$ ppm correspond à l'atome de phosphore du sel de césium $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce signal peut masquer le pic relatif à $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O issu de la dégradation de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, 13 H_2O comme confirmée par l'allure du spectre MAS-RMN ^{51}V . Le signal à $-12,3$ ppm pourrait être associé à l'espèce $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Toutefois, la potentiométrie indique que l'échantillon est constitué exclusivement de molybdène (VI). Ce signal est donc plus vraisemblablement relié à une autre phase de dégradation. L'élargissement des raies est du à la présence en quantité importante de vanadium (IV) extrapolyanion comme l'indique l'étude RPE. L'effet paramagnétique se manifeste donc essentiellement sur le temps de relaxation spin-spin, ce qui est de nouveau en faveur d'une phase contenant du vanadium (IV) différente de la phase du polyanion.

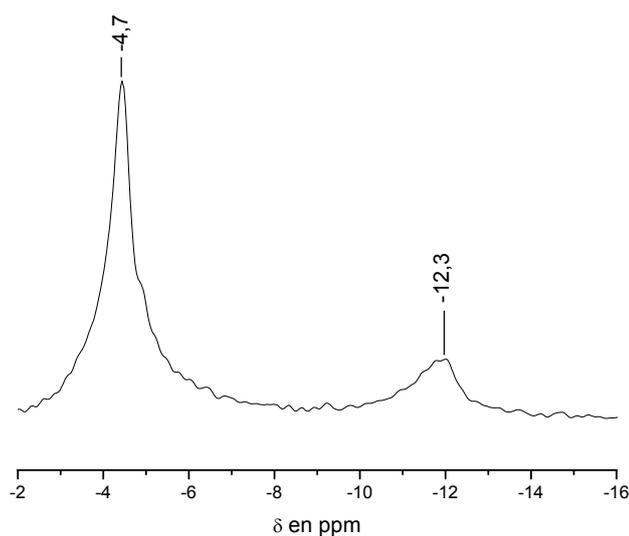


Figure 3.46 : Spectre MAS-RMN ^{31}P de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ à 10 KHz

Déplacement chimique en ppm	Largeur à mi-hauteur en Hz	Aire en u.a.
-4,7	144	79
-12,3	165	21

Tableau 3.22 : Caractéristiques des pics du spectre de la figure 3.46

II.6.c. Conclusion

L'étude par RMN du solide apporte des informations complémentaires sur l'évolution des composés après imprégnation de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Le solide $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ est composé de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et de $\text{Cs}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Après imprégnation, le sel de césium se dégrade partiellement pour former $\text{Cs}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$, tandis que l'hétéropolyacide évolue pour former l'acide 12-molybdophosphorique. Concernant $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, l'étude par RMN confirme la réoxydation partielle du solide. Après imprégnation, une restructuration importante du solide se produit.

II.7. Spectroscopie de photoélectrons X (SPX)

Les méthodes analytiques précédemment utilisées fournissent des informations sur les échantillons massiques. La catalyse est un phénomène de surface et il est capital de connaître la composition de surface des catalyseurs avant et après réaction pour tenter de corrélérer cette composition à la répartition des produits observés.

Les énergies de liaison des niveaux électroniques analysés sont répertoriées dans le tableau 3.23. Les compositions surfaciques et massiques des catalyseurs frais et après réaction sont comparées dans le tableau 3.24.

Le vanadium, bien que présent dans les formulations des catalyseurs, n'est pas observé dans ces analyses compte tenu de sa faible sensibilité. On peut donc supposer également que sa teneur en surface est donc faible.

Etat	Cs3d _{5/2}	P2p	O1s	Mo3d _{5/2}
Energie de liaison	742,6	134,1	531,0	233,3 Mo ^{VI} 231,9 Mo ^V

Tableau 3.23 : Energie de liaison (en eV) des différents niveaux électroniques analysés

Les intensités relatives entre les pics de l'état 3d_{5/2} des atomes de molybdène au degré d'oxydation +5 et +6 sont obtenues après déconvolution du signal.

Composé	Analyse de surface	Analyse élémentaire	Composition théorique attendue
(Cs ₃ H ₄) ₂	Cs _{3,4} PMo ^V ₅ Mo ^{VI} ₇ O _{33,0}	Cs _{3,0} PMo _{13,1}	Cs ₃ PMo ^V ₄ Mo ^{VI} ₈ O ₄₀
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₄) ₂	Cs _{1,8} PMo _{10,0} O _{26,8}	Cs _{1,4} PMo _{13,0}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
AR n-butane	Cs _{1,3} PMo ^{VI} (1) _{3,2} Mo ^{VI} (2) _{5,8} O _{23,6}	Cs _{1,4} PMo _{12,4}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
AR but-1-ène	Cs _{1,2} PMo _{8,4} O _{26,1}	Cs _{1,4} PMo _{12,7}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
(Cs ₃) ₁	Cs _{3,4} PMo _{9,7} O _{25,2}	Cs _{3,2} PMo _{13,0}	Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀
PMo ₁₁ V/(Cs ₃) ₁	Cs _{1,6} PMo _{8,7} O _{23,3}	Cs _{1,4} PMo _{11,5}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
AR isobutane	Cs _{1,5} PMo _{10,0} O _{28,1}	Cs _{1,4} PMo _{11,6}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
AR n-butane	Cs _{1,1} PMo _{9,0} O _{28,5}	Cs _{1,4} PMo _{11,6}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
AR but-1-ène	Cs _{1,0} PMo _{8,4} O _{28,9}	Cs _{1,4} PMo _{11,6}	Cs _{1,73} PMo _{11,56} O ₄₀
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	Cs _{2,0} PMo _{10,0} O _{28,1}	Cs _{1,6} PMo _{11,8}	Cs _{1,8} PMo _{11,0} O ₄₀
AR isobutane	Cs _{2,1} PMo _{10,7} O _{28,5}	Cs _{1,3} PMo _{11,5}	Cs _{1,8} PMo _{11,0} O ₄₀
AR n-butane	Cs _{1,7} PMo _{9,4} O _{25,0}	Cs _{1,4} PMo _{11,3}	Cs _{1,8} PMo _{11,0} O ₄₀
AR but-1-ène	Cs _{1,7} PMo _{9,1} O _{26,9}	Cs _{1,4} PMo _{11,5}	Cs _{1,8} PMo _{11,0} O ₄₀

Tableau 3.24 : Formules « surfaciques » et globales de quelques catalyseurs frais et après réaction

La différenciation de deux états de molybdène VI différents pour PMo₁₁V/(Cs₃H₄)₂ après oxydation du n-butane provient de l'observation d'énergies de liaison à 233,9 et 235,3 eV.

➤ Sels de césium

Les deux hétéropolysels de césium (Cs₃H₄)₂ et (Cs₃)₁ présentent un léger excès de césium en surface par rapport à la teneur théorique globale. La concentration en molybdène (V) de surface dans (Cs₃H₄)₂ est supérieure à celle attendue théoriquement.

➤ Catalyseurs frais et après réaction

Un déficit en atomes d'oxygène est observé pour chaque échantillon. Il se peut que l'analyse sous vide des hétéropolycomposés induise la formation de vacances en ions oxo probablement par élimination d'eau de constitution.

En SPX, l'incertitude sur les mesures des concentrations est évaluée à 10 % maximum pour le molybdène, et moins de 5 % pour les autres éléments. Alors que la teneur en césium est en accord avec la valeur théorique dans les catalyseurs frais (à l'incertitude de la mesure près), un déficit en césium apparaît après l'oxydation du n-butane et du but-1-ène. Ce déficit n'est pas observé après l'oxydation de l'isobutane.

Comparativement au phosphore pris comme composition de référence, tous les catalyseurs, avant et après réaction, montrent un déficit en molybdène. En considérant une incertitude de 10 % sur une valeur de rapport de 12, une valeur minimale de 10,8 est acceptable. Aussi, le déficit en césium s'accompagne également d'un déficit en molybdène pour les catalyseurs après réaction avec le n-butane et le but-1-ène. Le cas de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ frais qui présente un déficit important en molybdène semble lié au sel de césium qui présente aussi ce déficit.

Ces déficits de surface en césium et en molybdène ont déjà été observés par Langpape et al.²³ sur des mélanges $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ contenant différents métaux comme le cuivre ou le fer. Coulston et al.²⁴ ont étudié par SPX l'évolution du rapport V/P sur des phosphovanadates. Ces auteurs affirment que les écarts de mesures par rapport aux valeurs théoriques sont liés à des hétérogénéités des phases de surface, sans précision sur la nature de ces phases.

Deux explications peuvent justifier ces observations :

- une phase contenant du phosphore, exempte de molybdène, se forme en surface. Compte tenu du fait que, d'après la spectroscopie infrarouge, le vanadium est extra-réseau, la formation en surface de phosphovanadates est possible et ceci d'autant plus que ces phases sont reconnues comme très actives en oxydation du butane et des butènes.
- une phase contenant du phosphore et du molybdène, mais dans des proportions autres que 12 ou 11, est présente dans les échantillons : il peut alors s'agir de pentamolybdodiphosphate $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}^{6-}$ ou de nouveaux phosphomolybdates analogues au phosphotungstates décrits dans les réactions d'époxydation en phase homogène²⁵.

Ces phases sont probablement amorphes car elles ne sont pas détectées sur les clichés de diffraction des rayons X et suffisamment minoritaires pour ne pas perturber de manière significative les spectres infrarouges.

Un cas particulier est l'état de surface de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ après l'oxydation du butane. Deux types d'atomes de molybdène au degré d'oxydation +6 sont identifiés. Il pourrait s'agir d'un effet de charge lié à un excédent d'électrons autour du molybdène VI dans $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}^{6-}$.

II.8. Influence de la calcination sur la structure des catalyseurs

Deux catalyseurs « standards », $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, ont été calcinés dans des conditions identiques à celles utilisées lors du déroulement d'un essai catalytique. Les clichés de diffraction des rayons X sont analogues avant et après calcination. En revanche, la spectroscopie infrarouge met en évidence, dans les deux cas, la présence d'une raie à 1033 cm^{-1} . L'épaule vers 1080 cm^{-1} n'est plus observé sur le spectre infrarouge de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Ces observations indiquent que lors de la mise sous température des catalyseurs, une dégradation partielle de l'hétéropolyanion s'opère, conduisant à la formation de $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}^{6-}$ dans un état réduit. Cette dégradation s'accompagne de la formation de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, de (poly)phosphates et de polyvanadates. Cette transformation n'est donc pas directement reliée à la réaction, mais au traitement thermique préliminaire dans le réacteur.

II.9. Conclusion de l'analyse structurale

Le mode de préparation influe peu sur la structure des sels de césium du type $(\text{Cs}_3\text{H})_i$ qui sont tous similaires. Il en va de même pour les catalyseurs qui en dérivent avant et après réaction catalytique. En revanche, les sels de césium réduits du type $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ ne sont pas semblables. Alors que $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ sont composés, outre le sel de césium, de phases comme l'oxychloromolybdate de césium et d'une phase de dégradation inconnue, $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ ne montre pas de dégradation apparente par diffraction des rayons X. Après le dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique, les catalyseurs présentent une structure cubique typique de $(\text{Cs}_3)_1$. Une restructuration s'opère. Elle s'accompagne d'échanges ioniques comme le suggère la formation d'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ issu d'échanges protoniques entre $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. De plus, certaines phases de dégradation comme $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_5$ disparaissent lors du dépôt. Cette restructuration se manifeste en diffraction des rayons X par la présence exclusive du diffractogramme typique de la maille cubique de $(\text{Cs}_3)_1$, bien que l'hétéropolyacide soit en quantité non négligeable.

Le séchage à l'évaporateur rotatif à 60 °C induit une réoxydation partielle des sels de césium réduits comme l'illustrent les dosages potentiométriques. Le mélange entre ces hétéropolysels et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ s'accompagne d'un échange électronique entre les atomes de molybdène (V) et de vanadium (V). Sur les catalyseurs frais du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ ou $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$, le molybdène est à l'état d'oxydation +6 et une partie du vanadium est à l'état d'oxydation +4.

Le dépôt entraîne également un relargage du vanadium de la structure de l'hétéropolyanion pour les composés comme $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ probablement sous la forme de polyvanadates plus ou moins réduits (comme le confirment les données de la RMN et de la RPE à l'état solide). Après test catalytique, une phase oxyde VO_2 cristalline est d'ailleurs observée lors de l'oxydation du but-1-ène sur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$. Après traitement thermique dans le réacteur, une dégradation du polyanion a lieu pour former $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, des polyphosphates, $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{21}^{6-}$ ainsi que des polyvanadates pour les catalyseurs de formule $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$.

Après réaction catalytique, 30 % et 90 % du vanadium est au degré d'oxydation +4 respectivement après l'oxydation des alcanes et de l'oléfine. Quelques pourcents du molybdène est au degré d'oxydation +5. Il ne concerne pas le molybdène de surface, exclusivement sous la forme +6 comme le montre l'étude par SPX, mais une phase exempte de vanadium contenue dans le cœur du catalyseur. Par rapport au phosphore, des déficits en césium et en molybdène sont constatés en surface après l'oxydation du n-butane et du but-1-ène. La formation de phases amorphes, outre le pentamolybdodiphosphate, comme des phosphovanadates est possible.

III. Caractérisation texturale

III.1. Rappels bibliographiques

III.1.a. Hétéropolyacides et hétéropolysels contenant de petits cations

Les hétéropolyacides et les hétéropolysels formés à partir des cations Na^+ ou Mg^{2+} et préparés par voie aqueuse ont des surfaces spécifiques faibles variant de 1 à 15 m^2/g , en accord avec leur hydrosolubilité²⁶. B.Chelighem²⁷ a réalisé une étude sur l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température. Le tableau 3.25 illustre ses résultats.

Acide	Surface spécifique BET en m^2/g					
	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,4	15,0	12,0	10,0	6,0	4,0
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	10,0	12,0	18,0	7,0	5,2	3,0
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3,3	4,6	7,2	6,7	6,0	6,6
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,5	6,0	5,0	3,5	3,0	2,0
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1,2	1,1	8,0	7,5	6,2	5,9

Tableau 3.25 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la température de quelques hétéropolyacides.

Les surfaces spécifiques les plus grandes sont obtenues pour des traitements thermiques compris entre 150 et 250 °C, ce qui correspond à des composés hydratés à 6-8 molécules d'eau pour les composés à base de tungstène, ou anhydres pour les solides contenant du molybdène. Au delà de 150 °C pour les composés molybdiques et 200 °C pour les composés tungstiques, un phénomène de frittage apparaît. On notera que pour $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, ce phénomène a lieu à 200 °C. Au delà de cette température, l'évolution de la surface spécifique est semblable à celle de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sans doute parce qu'à cette température, le vanadium est relargué de la structure anionique et que l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se forme.

III.1.b. Hétéropolysels de cations peu polarisants

Les hétéropolysels synthétisés par voie sèche sont formés de particules cubiques plus ou moins déformées et sont aporeux. Les hétéropolysels de césium et d'ammonium préparés par voie

aqueuse présentent des surfaces spécifiques variant de 50 à 200 m²/g²⁶. Dès l'introduction du cation dans la solution aqueuse, de fines particules se forment instantanément.

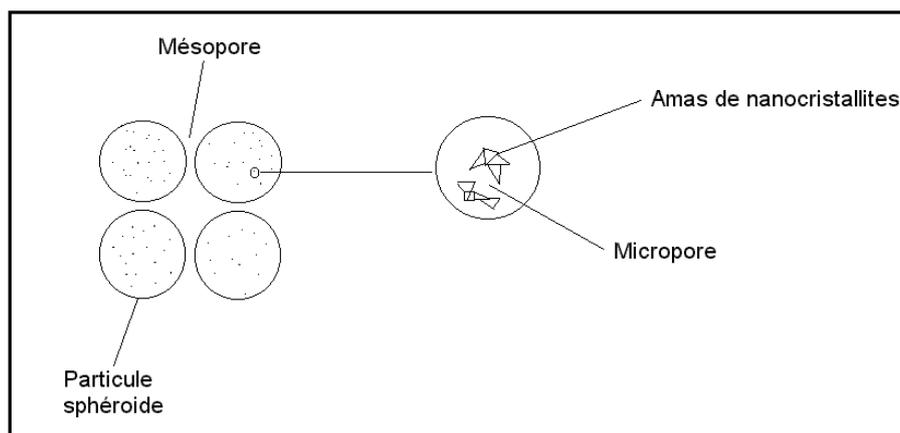


Figure 3.30 : Schéma général des différentes porosités dans les hétéropolysels synthétisés par voie aqueuse

Les conditions de synthèse de ces composés conditionnent grandement les propriétés texturales. Moffat et al.²⁸⁻³⁴ ont beaucoup étudié ces systèmes. Ces sels sont des solides très microporeux, possédant également de la mésoporosité, comme schématisé sur la figure 3.30, en particulier dans le cas des sels de césium. Un traitement thermique entraîne une diminution de la microporosité. Un excès de cation lors de la synthèse conduit à une augmentation de la microporosité. F. Moisan³⁵ a conforté ces résultats.

Après des résultats antérieurs douteux, Misono et al.³⁶ confirment que les pores sont interparticulaires et non intracristallins. Ils réfutent ainsi le modèle de Moffat selon lequel les pores sont liés à la structure cristalline.

La maîtrise de la texture lors de la synthèse par voie aqueuse est hasardeuse. Il est nécessaire de maîtriser parfaitement les cinétiques de nucléation et de croissance. Une étude menée par B. Chelingham²⁷ a montré que la surface spécifique croît lorsqu'un réactif précipitant, comme CsCl, se trouve en excès dès le début de la précipitation. La taille des particules est alors plus faible.

Une nouvelle méthode de préparation de A₃PMo₁₂O₄₀ (A étant Cs⁺, NH₄⁺, Rb⁺ ou K⁺) conduisant à une bonne reproductibilité et une grande surface spécifique (de l'ordre de 210 m²/g) a été proposée. Elle consiste en l'introduction goutte à goutte d'une solution aqueuse d'hétéropolyacide dans une solution contenant l'agent précipitant ACl. Le rapport entre le nombre de moles du contre-ion sur le nombre de moles de l'hétéroélément est de 5, soit un excès de 60 % d'agent précipitant. Le précipité d'hétéropolysel se forme instantanément. La solution est laissée sous agitation pendant une journée environ. Après centrifugation, le solide est lavé à l'eau. Il est de nouveau séparé par centrifugation. Tant que la partie surnageante contient des ions chlorure, mis en évidence par précipitation au nitrate d'argent, le solide est lavé abondamment et centrifugé à nouveau. Il est ensuite séché par lyophilisation. B. Chelingham a ainsi mis en évidence la faible

influence de la nature du cation sur la porosité, contrairement à l'effet du mode de précipitation. C'est la concentration des réactifs et leur mode d'introduction qui conditionnent le rapport de sursaturation et imposent les vitesses de nucléation et de croissance. Les composés obtenus sont alors homodisperses.

On peut résumer l'influence du mode de préparation par les aspects suivants.

- si la concentration de l'hétéropolyacide ou de l'agent précipitant est grande, le rapport de sursaturation augmente et la vitesse de nucléation également.
- Si on ajoute rapidement l'hétéropolyacide dans une solution contenant l'agent précipitant, on favorise la vitesse de nucléation : de petites particules sont obtenues, ce qui induit une grande surface spécifique et une monodispersion en taille.
- Si on ajoute lentement l'hétéropolyacide dans une solution contenant l'agent précipitant, on favorise la vitesse de croissance : des particules de tailles plus grandes sont obtenues.

Les sels de césium et d'ammonium de type $A_3PMo_{12}O_{40}$ conservent leurs propriétés texturales sous traitement thermique jusqu'à des températures voisines de 300 °C. Au delà, un frittage s'opère. Pour les sels du type $A_3PMo_{11}VO_{40}$, la surface spécifique décroît de 250 à 75 m²/g dès 300 °C.

I. Andrieu¹⁹ a confirmé les résultats précédents. Deux lots du sel $K_3PMo_{12}O_{40}$ sont préparés : l'un en introduisant goutte à goutte l'hétéropolyacide dans une solution contenant un excès d'agent précipitant, l'autre en l'introduisant rapidement dans la solution de chlorure de potassium. Les deux solides sont alors centrifugés et lavés de la même manière que celle proposée par B. Chelingham. La surface spécifique du deuxième lot est plus importante que celle du premier à température ambiante, mais elle diminue rapidement par élévation de température, passant de 247 à 105 m²/g entre 20 et 330 °C. Le premier lot possède une surface spécifique de 140 m²/g, constante jusque 330 °C.

L. Zaïr² a souligné le rôle du lavage dans la synthèse des sels de césium du type $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$. La présence de chlorure de césium dans l'hétéropolysel peut diminuer fortement la surface spécifique en jouant le rôle de liant. Les propriétés texturales sont alors mal maîtrisées.

Une autre manière d'influer sur la vitesse de nucléation est de modifier la tension superficielle entre la solution et le solide. L. Zaïr a étudié cette influence au moyen de tensioactifs afin d'augmenter la mésoporosité. Une augmentation de la surface spécifique a été observée, mais également une diminution du volume poreux liée à la présence de tensioactif résiduel.

III.1.c. Mélanges hétéropolyacide/hétéropolysel

Les mélanges hétéropolyacide/hétéropolysel sont très utilisés en catalyse car l'hétéropolysel définit les propriétés texturales alors que l'hétéropolyacide « dessine » les sites actifs. Misono^{16,27} a étudié les systèmes du type $Cs_xH_{3+y-x}PM_{12-y}V_yO_{40}$, $y = 0$ ou 1 , M étant du molybdène ou du tungstène. La teneur en césium influe sur la surface spécifique. Les surfaces BET des sels $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ sont respectivement de 6 ; 1 ; 1,2 ; 135 et 156 m²/g pour $x = 0 ; 1 ; 2,5 ; 3$. De même, $Cs_xH_{4-x}PMo_{11}VO_{40}$ présente des surfaces spécifiques de 2,6 ; 11,2 ; 10 ; 130 ; 134 et 103 m²/g pour $x = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3,5$ et 4. La taille des pores est alors dépendante de la teneur en césium. Après mélange entre un

hétéropolyacide et un sel de césium, on constate exclusivement une diminution de la surface spécifique, liée à un colmatage des pores du sel par l'hétéropolyacide. Cette tendance est observée pour les systèmes de type $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ou $Cu_{0,5}H_3PMo_{11}VO_{40}/K_3$ (ou $Cs_3PMo_{12}O_{40}^{25}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}^1$, $H_7PMo_{12}O_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}^2$).

III.2. Présentation des différents paramètres définissant la texture³⁷

Les propriétés texturales des catalyseurs sont des paramètres influençant les performances catalytiques au même titre que les caractéristiques structurales. On peut les caractériser à deux échelles :

- de façon microscopique par microscopie électronique à balayage, afin d'en déduire la taille des grains, des micrograins et leur localisation dans l'espace.
- de façon macroscopique par adsorption d'un gaz à la surface des solides, afin d'en déduire la surface spécifique et les propriétés poreuses (volume poreux et taille des pores).

Plusieurs caractéristiques définissent les propriétés texturales :

- la surface spécifique par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes et internes des grains,
- le volume poreux qui est le volume des espaces vides laissés entre les grains ou les cristallites,
- la taille et la répartition des pores qui est la répartition du volume poreux ou de l'aire spécifique en fonction de la taille des pores.

Suivant la taille des pores, différents termes sont utilisés. La microporosité est associée à un diamètre de pores inférieur à 20 Å. Entre 20 et 500 Å, on parle de mésoporosité. Au delà de 500 Å, il s'agit de macroporosité. Ces paramètres sont déterminés à l'aide de la mesure de l'aptitude des catalyseurs à adsorber un gaz comme l'azote.

III.2.a. Définition et propriétés des isothermes d'adsorption et de désorption³⁷

III.2.a.1. Définition

L'adsorption est définie comme la capacité de fixation de molécules de gaz ou de liquides (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Selon le type d'interactions mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant, on parle d'adsorption physique ou chimique. La désorption est le phénomène inverse.

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles de type Van Der Waals comme dans le procédé de liquéfaction. Elle se produit, en général, à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante et est favorisée aux basses températures.

L'adsorption chimique fait intervenir de véritables liaisons chimiques. Elle est irréversible et engendre la formation d'une couche moléculaire à la surface du solide.

L'adsorbat peut également pénétrer au cœur du solide et on parle alors d'absorption.

Dans le cadre des déterminations de propriétés texturales des solides, c'est l'adsorption physique de diazote qui est le plus souvent utilisée. L'isotherme d'adsorption est la courbe

représentant, à une température donnée, la quantité de diazote adsorbée à la surface du solide en fonction de la pression d'équilibre P exprimée comme une pression relative P/P_0 , où P_0 est la tension de vapeur saturante. Une fois la pression P_0 atteinte, une diminution de pression permet de tracer l'isotherme de désorption.

II.2.a.2. Propriétés des isothermes

Il existe différents types d'isotherme d'adsorption-désorption. En général, un phénomène d'hystérésis est observé, typique de la porosité.

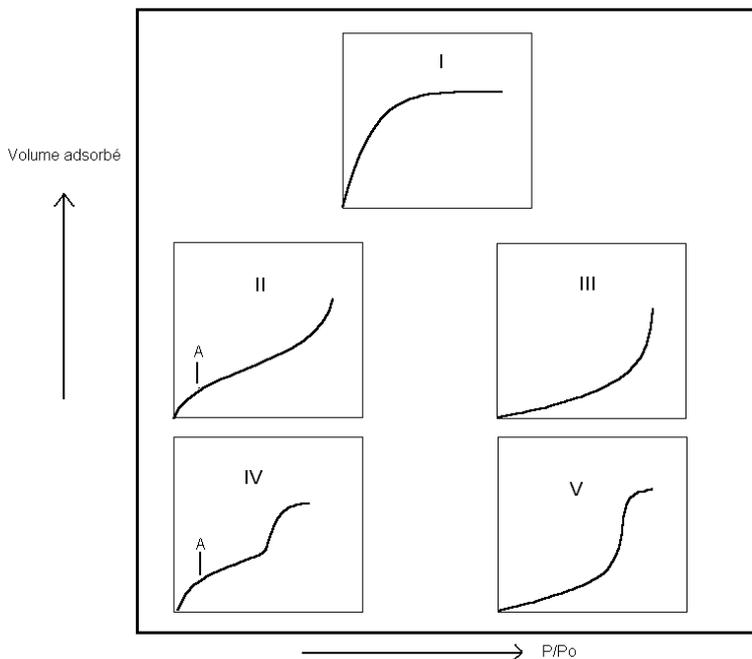


Figure 3.47 : Différents types d'isothermes d'adsorption possibles retenus par l'IUPAC

La figure 3.47 indique les différentes classes d'isotherme retenues par l'IUPAC.

L'isotherme de type I, également appelée isotherme de Langmuir, est caractéristique des solides microporeux. Quand la quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression relative, on observe la formation d'une monocouche. Lorsque le palier est atteint, il y a un phénomène de saturation. Les isothermes de type II et III sont obtenues avec des solides macroporeux. Pour P/P_0 compris entre 0 et 0,35, une monocouche de diazote se forme. Lorsque le volume de gaz augmente, un phénomène de condensation capillaire se produit. Le diazote s'étant liquéfié, d'autres molécules de gaz peuvent à nouveau s'adsorber dans les pores.

Les isothermes de types IV et V sont relatives aux composés mésoporeux.

A partir du point A illustré sur les isothermes II et IV, la formation de multicouches de gaz s'opère.

Enfin, il est à noter que le phénomène d'hystérésis est caractéristique de la mésoporosité.

III.2.b. Mesure de l'aire spécifique

III.2.b.1. Méthode BET généralisée

L'aire spécifique est mesurée par la méthode BET³⁸ qui repose sur trois hypothèses :

- l'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante.

Cette méthode s'applique bien dans le cadre d'isothermes de type II.

L'équation BET linéarisée est définie d'après la relation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

avec P : pression de diazote à l'équilibre

P_0 : pression de vapeur saturante

V : volume de diazote adsorbé

V_m : volume d'une monocouche de diazote dans les conditions normales de température et de pression ramené à l'unité de masse du solide

C_{BET} : constante BET, caractéristique de l'affinité entre le gaz et le solide

Cette équation n'est valable que dans le cas d'une adsorption monocouche, c'est-à-dire pour des pressions relatives inférieures à 0,35.

La courbe $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ est une fonction affine. Elle permet de déterminer la valeur de V_m .

Sachant que la surface, σ , occupée par une molécule de diazote est de $16,2 \text{ \AA}^2$, la surface S_{BET} par unité de masse du catalyseur est calculable d'après la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_a \sigma}{V_{mol}}$$

avec V_m : volume d'une monocouche de diazote par unité de masse du solide

V_{mol} : volume molaire dans les conditions normales de température et de pression

N_a : le nombre d'Avogadro

σ la surface occupée par une molécule d'azote.

III.2.b.2. Mesure de la surface BET en un point

Dans certains cas, il est possible de mesurer, avec une précision acceptable, la surface spécifique de solides en réalisant une seule mesure à température et pression fixées. On considère que la constante C_{BET} est très grande devant 1. Le terme $\frac{1}{V_m C_{BET}}$ tend alors vers 0 et $\frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}}$ tend vers $\frac{1}{V_m}$. L'équation BET généralisée se simplifie comme suit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

III.2.c. Répartition de la taille des pores

Lors de l'adsorption d'une vapeur sur un solide poreux, il apparaît un phénomène de condensation, pour une pression P inférieure à P_0 , dans les pores de rayons r suivant la loi de Kelvin :

$$-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{GfV_{mol}\cos\theta}{RT_r}$$

avec r : rayon des pores

G : tension superficielle de l'azote égale à $8,85 \cdot 10^{-5} \text{ N.cm}^{-1}$

f : facteur de forme dépendant de la géométrie du capillaire

V_{mol} : volume molaire dans les conditions normales de température et de pression

θ : angle de mouillage entre le support et le liquide

R : constante des gaz parfaits

T : température

Dans le cas d'une monocouche, on considère que θ vaut 90° .

Lorsqu'on augmente progressivement la pression du gaz au dessus du solide poreux, les pores de plus petits diamètres se remplissent les premiers du gaz qui se condense. Dans l'étape de désorption, ce sont les plus gros pores qui se vident de l'adsorbant les premiers.

III.2.d. Méthode BJH et détermination du volume poreux

La méthode BJH³⁹ prend en compte la décomposition de l'isotherme de désorption en plusieurs étapes de désorption (entre 30 et 60). Lors de la première étape, les pores dont le diamètre est le plus important se vident du condensat. Toutefois, une certaine épaisseur de film t reste adsorbé sur les parois des pores. Lors des étapes suivantes, deux phénomènes se produisent :

- la libération de l'adsorbant des pores dont le rayon suit la loi de Kelvin,
- la diminution Δt du film adsorbé d'épaisseur t .

La distribution du volume poreux en fonction du rayon du pore suit la relation :

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

$$\text{avec } (r_{pm})_{ij} = \frac{r_{pi} + r_{pj}}{2} \quad \text{et} \quad c = \frac{r_p + t}{r_p}$$

r_k : rayon du pore vidangé

r_p : rayon total du pore tel que $r_p = r_k + t$

$(\Delta V_p)_{ij}$: variation du volume poreux entre les étapes i et j

$\Delta V_{ij\text{isotherme}}$: variation du volume poreux lu sur l'isotherme expérimentale

Δt_{ij} : variation de l'épaisseur du film entre les étapes i et j

$\sum_0^i (cS)_i$: surface réelle de film relative à la surface S des pores débouchés

III.2.e. Méthode du t-plot

Différentes relations sont décrites dans la littérature³⁸ mais la plus utilisée reste la relation de De Boer :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$$

avec t : épaisseur du film

P : pression à l'équilibre

P_0 : pression de vapeur saturante

L'isotherme d'adsorption du solide étudié est comparée à l'isotherme « standard » déterminée à partir d'un solide non poreux. On trace la courbe reliant la valeur du volume d'azote en fonction de l'épaisseur t du film, obtenu pour la même pression relative, en l'absence de condensation capillaire (solide non poreux). Ce diagramme peut prendre trois allures présentées figure 3.48 :

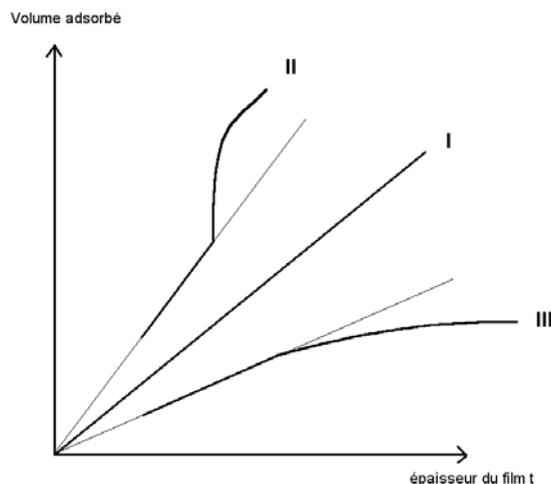


Figure 3.48 : Trois formes possibles de la courbe « t-plot »

- La courbe mesurée expérimentalement correspond à la droite standard passant par l'origine (type I) : le solide analysé est non poreux.
- La courbe expérimentale se confond avec la droite standard pour de faibles valeurs de t , mais lorsque t augmente (donc la pression relative), le volume adsorbé devient plus important que le volume relatif à l'isotherme standard (type II). Une condensation capillaire s'opère. Après remplissage de tous les pores, le solide adopte de nouveau le comportement d'un solide non poreux : le volume adsorbé varie de façon linéaire avec t .
- La courbe mesurée expérimentalement suit la loi de l'isotherme standard pour de faibles pressions mais, lorsque la pression augmente, le volume adsorbé devient moins important que le volume relatif à l'isotherme standard (type III). La surface accessible à l'adsorbat diminue. La présence de micropores favorise ce phénomène car la condensation capillaire n'est alors pas possible.

III.3. Application aux sels de césium et aux catalyseurs

III.3.a. Morphologie observée par microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux sels de césium « standards », $(\text{Cs}_3)_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Ces composés sont tous les deux formés de particules primaires de diamètre variant entre 20 et 50 nm qui s'agglomèrent en billes de quelques centaines de nanomètres. Ces billes peuvent elles-mêmes constituer des amas dont la taille caractéristique est de l'ordre de 0,8-1 μm (voir figure 3.49). La taille des billes est la plus homogène dans le cas de $(\text{Cs}_3)_1$.

$(\text{Cs}_3\text{H})_1$ présente une grande dispersion dans la taille des billes, laissant apparaître de nombreuses petites particules primaires isolées entourant de grands amas de billes.

Après mélange avec l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique, la morphologie est fortement modifiée pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$. Les amas sont recouverts d'une sorte de gangue de l'hétéropolyacide. Leur diamètre caractéristique est proche du micron (voir figure 3.50). Ce phénomène n'est pas observé sur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$. Les particules sont beaucoup plus petites, de l'ordre de 200 nm.

Après calcination sous hélium une nuit à 320 °C, les billes de 200 nm s'agrègent entre elles pour former des amas de 0,8 µm environ. Après la réaction d'oxydation du n-butane par exemple, ces amas sont reliés entre eux par des « ponts » constitués de billes agglomérées. Les clichés mettent en évidence le phénomène de frittage entre les billes (voir figure 3.51), en accord avec les données de B. Chelingham et I. Andrieu dès la température de 300 °C. Ce frittage se manifeste par une diminution de la surface spécifique du catalyseur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ frais et après calcination. La surface spécifique diminue ainsi de 53 à 20 m²/g alors que celle $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ varie de 91 à 46 m²/g.

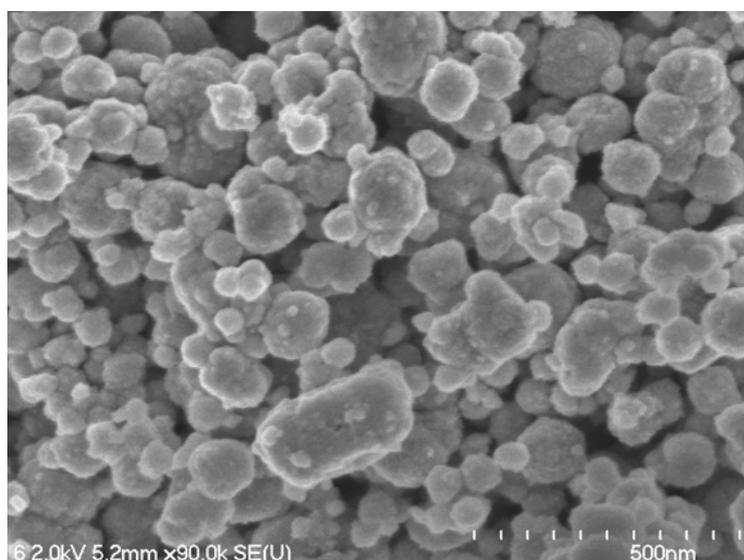
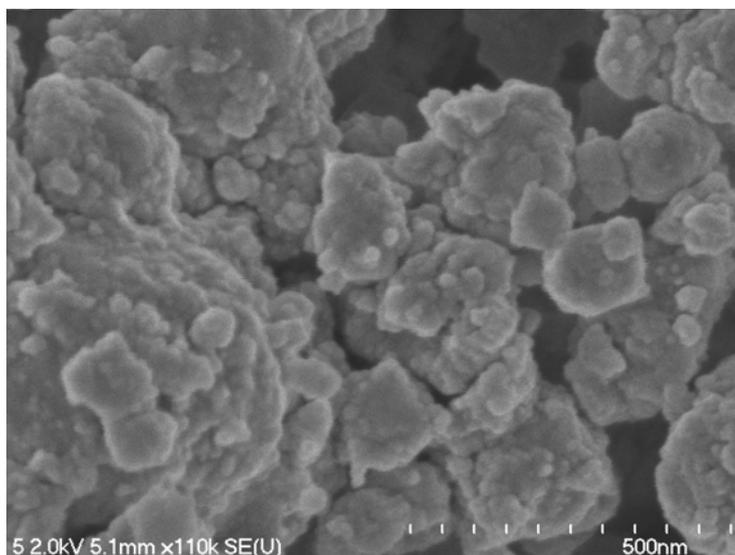


Figure 3.49: Clichés de $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ en haut et de $(\text{Cs}_3)_1$ en bas

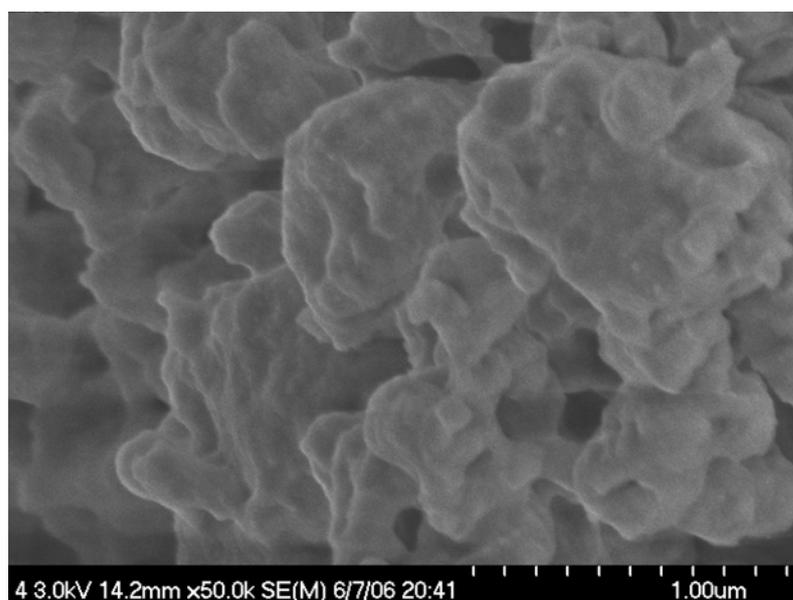
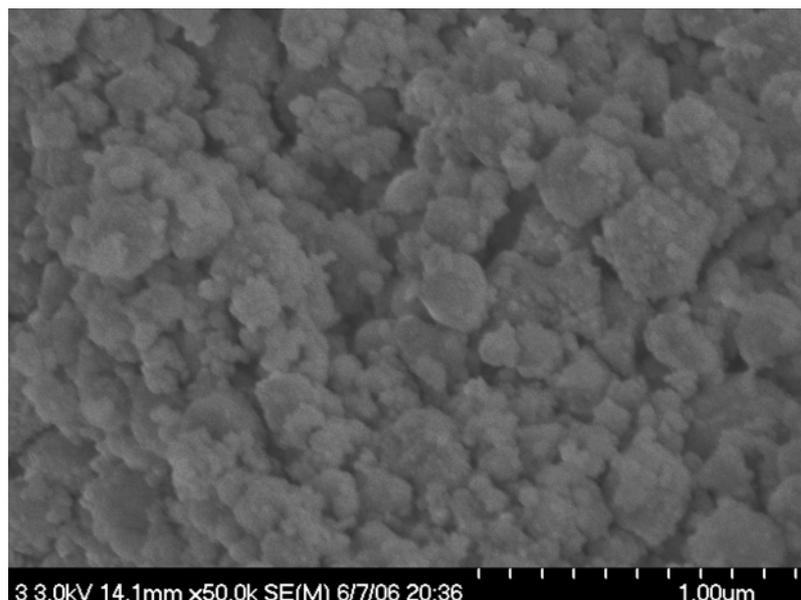
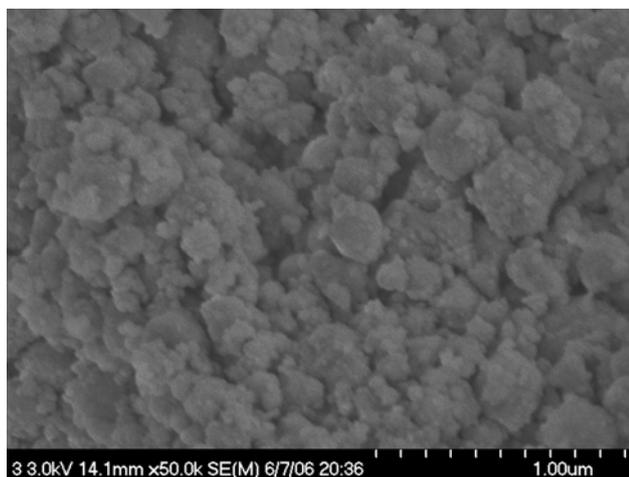


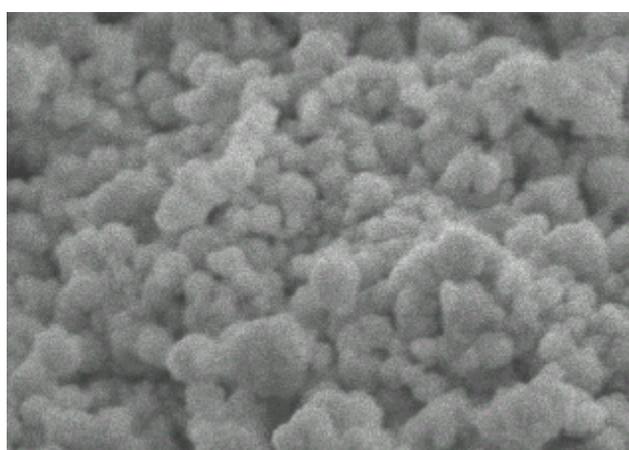
Figure 3.50 : Clichés de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ en haut et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ en bas

III.3.b. Caractéristiques texturales définies à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote

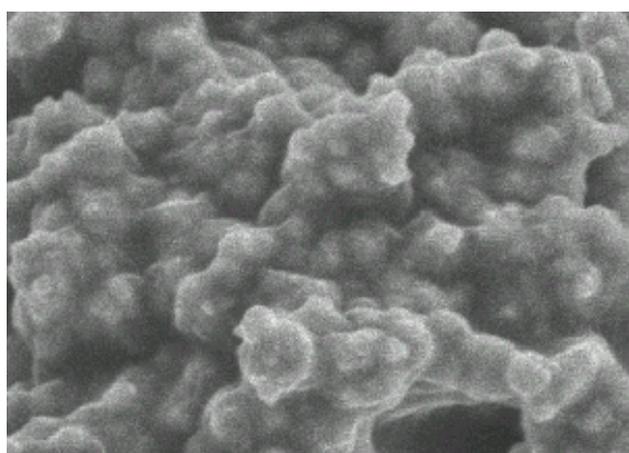
Comme présenté paragraphe III.1, les sels de césium peuvent présenter une microporosité et une mésoporosité. Les isothermes d'adsorption liées à ces porosités diffèrent : une isotherme de type I est observable pour une microporosité alors que les isothermes de type IV ou V sont obtenues pour des solides mésoporeux. L'isotherme liée à la mésoporosité peut donc cacher une microporosité. Par ailleurs, cette dernière est difficilement observable par utilisation de la méthode BJH car les pores de rayon inférieur à 20 Å ne sont pas identifiés sur les courbes de répartition de volume poreux. Il est donc utile de tracer les courbes « t-plot » et d'en déduire la présence d'une éventuelle microporosité.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.51: $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ frais (a), après calcination (b) et après réaction avec un alcane (c) (l'échelle est la même pour les 3 clichés)

III.3.b.1. Résultats obtenus sur les sels de césium

➤ Généralités

Les mesures sont réalisées sur un appareil MICROMETRICS ASAP 2010 à la température de l'azote liquide. Les échantillons sont préalablement dégazés à 80 °C pendant cinq heures sous flux d'hélium.

Toutes les isothermes d'adsorption-désorption des sels de césium présentent une allure de type IV comme l'illustre la figure 3.52. Elles sont en accord avec une mésoporosité. Les courbes « t-plot » présentent également toutes la même allure générale. Elles sont de type III, mettant ainsi en évidence une microporosité. La figure 3.53 présente un exemple de ce type de courbe.

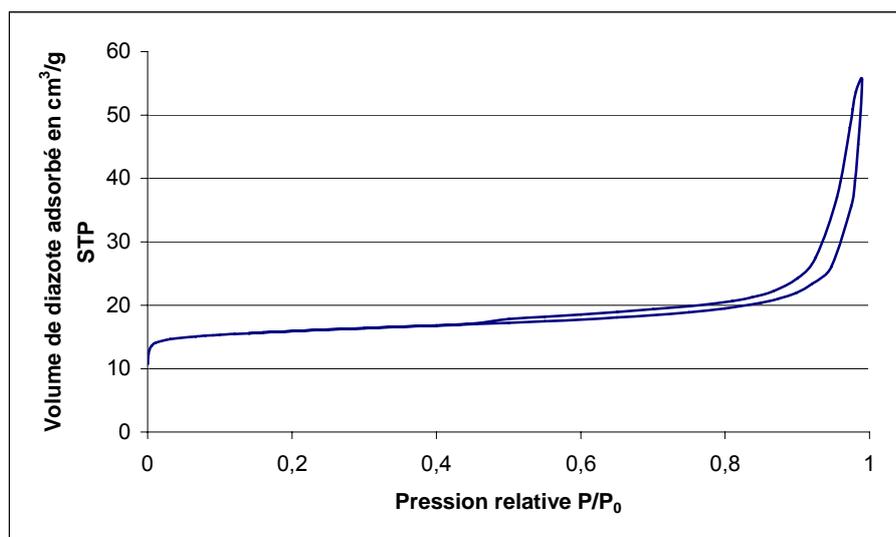


Figure 3.52 : Isotherme typique des sels de césium

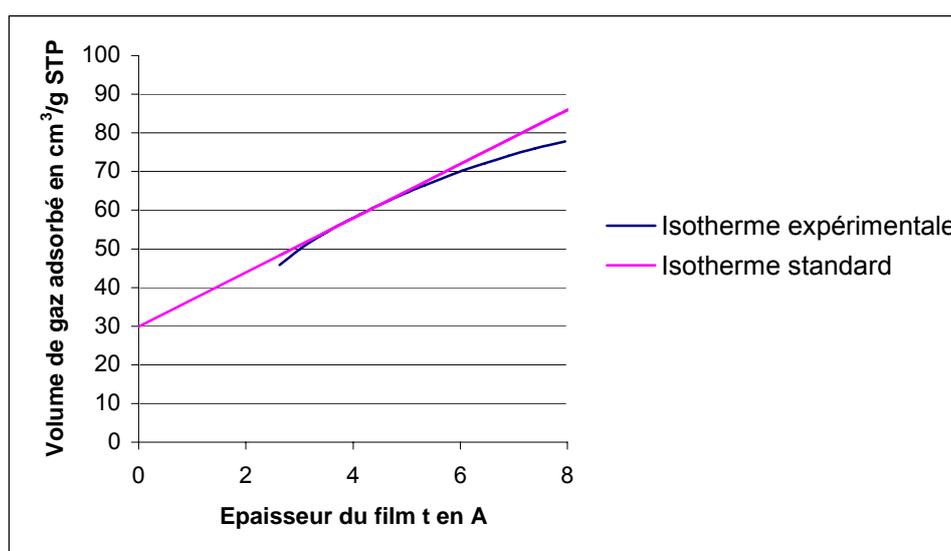


Figure 3.53 : Courbe « t-plot » de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

➤ Sels du type $(Cs_3H_4)_i$

La surface spécifique, le volume poreux et la répartition de la taille des pores sont résumés dans le tableau 3.26 et sur la figure 3.54.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 A	2r ε[30-60] A	2r > 60 A	
$(Cs_3H_4)_1$	3	0,006	11 %	74 %	16 %	Non mesurable
$(Cs_3H_4)_2$	26	0,057	0 %	93 %	7 %	0,0017
$(Cs_3H_4)_3$	0,15	-	-	-	-	-

'-' inexistant

Tableau 3.26 : Caractéristiques texturales des sels du type $(Cs_3H_4)_i$

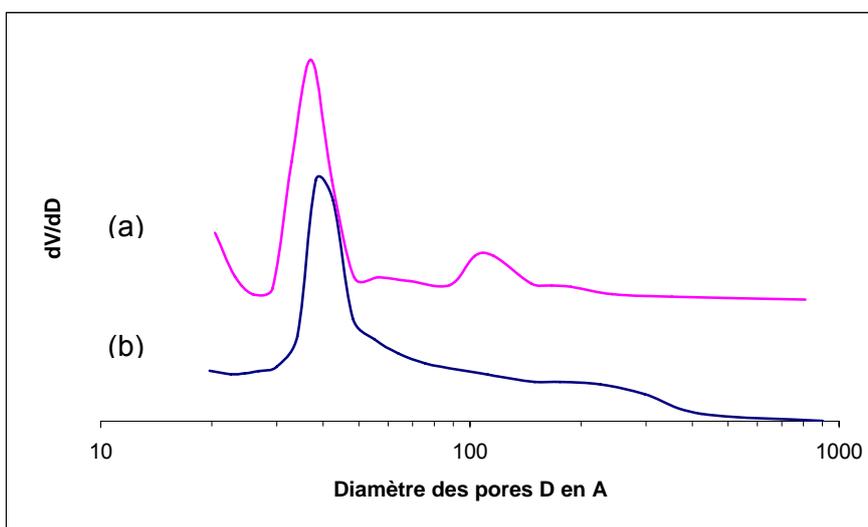


Figure 3.54 : Répartition de la taille des pores de (a) $(Cs_3H_4)_1$ et (b) $(Cs_3H_4)_2$

Selon le mode de préparation du sel de césium les caractéristiques texturales diffèrent. Alors que $(Cs_3H_4)_3$ ne présente pas de surface spécifique notable, $(Cs_3H_4)_1$ présente une faible surface spécifique et un volume poreux 10 fois plus faible que $(Cs_3H_4)_2$. La filtration du sel de césium n'est donc pas souhaitable pour l'obtention d'une porosité car les particules s'agrègent entre elles sans permettre aux pores de se former. Le césium en excès joue alors le rôle de liant. En revanche, cette voie de synthèse évite une dégradation partielle de l'hétéropolysel. Un compromis est donc à trouver.

La différence entre les solides $(Cs_3H_4)_1$ et $(Cs_3H_4)_2$ réside dans la source de l'hétéropolyacide réduit $H_7PMo_{12}O_{40}$. Les concentrations des solutions dans lesquelles le chlorure de césium est ajouté sont identiques. La répartition poreuse est proche, mais l'aire spécifique et le volume poreux diffèrent.

Le séchage à l'évaporateur rotatif ne semble pas la méthode adéquate de séchage. En effet, outre une dégradation partielle en oxychloromolybdate de césium aporeux, il entraîne une mauvaise

maîtrise de la taille des particules. La pression de vapeur d'eau à la surface du solide n'est pas contrôlée, ce qui induit des modifications dans la taille et dans le processus d'agglomération des particules de sel. En outre, suivant la labilité des protons du solide, les ions chlorure sont éliminés totalement ou partiellement sous forme de chlorure d'hydrogène.

➤ Sel du type $(Cs_3)_1$

Le tableau 3.27 et la figure 3.55 rassemblent les propriétés texturales et la répartition de taille des pores. Le sel de césium $(Cs_3)_1$ possède une surface spécifique et un volume poreux beaucoup plus important que ses homologues réduits. L'addition rapide de l'hétéropolyacide dans la solution de chlorure de césium favorise la nucléation : les particules sont donc plus petites et la surface spécifique augmente. Toutefois, l'aire BET est plus faible que celle du phosphomolybdate de césium synthétisé par B. Chelinghem selon la méthode décrite dans le paragraphe III.1. L'excès de chlorure de césium favorise également la nucléation et les particules formées doivent être plus petites.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 A	2r ∈ [30-60] A	2r > 60 A	
$(Cs_3)_1$	150	0,142	72	9	19	0,022

Tableau 3.27: Caractéristiques texturales de $(Cs_3)_1$

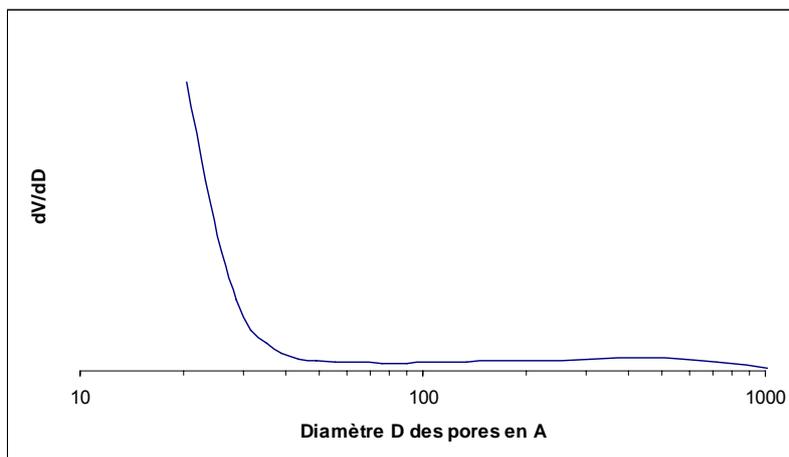


Figure 3.55 : Répartition de la taille des pores de $(Cs_3)_1$

➤ Sels du type $(Cs_3H)_i$

Les propriétés texturales des trois sels de césium, ainsi que la répartition de la taille des pores, sont illustrées dans le tableau 3.28 et sur la figure 3.56.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % du volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 Å	2r ∈ [30-60] Å	2r > 60 Å	
(Cs ₃ H) ₁	211	0,241	10 %	74 %	16 %	0,052
(Cs ₃ H) ₂	219	0,206	31 %	64 %	5 %	0,046
(Cs ₃ H) ₃	167	0,126	100 %	0 %	0 %	0,025

Tableau 3.28: Caractéristiques texturales du type (Cs₃H)_i

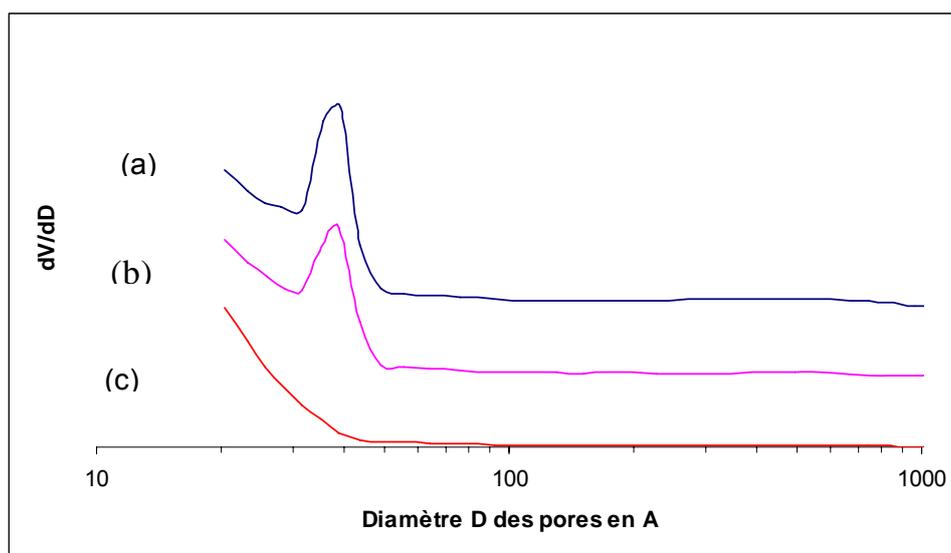


Figure 3.56 : Répartition de la taille des pores de (a) (Cs₃H)₁, (b) (Cs₃H)₂ et (c) (Cs₃H)₃

La surface spécifique des deux premiers hétéropolysels est voisine de 250 m².g⁻¹, comme déterminée par B. Chelingham. Les deux sels de césium (Cs₃H)₁ et (Cs₃H)₂ présentent des propriétés texturales proches comparativement à celles de (Cs₃H)₃. Du chlorure de césium ajouté en grand excès augmente davantage le « pouvoir » de sursaturation. De plus, les lavages successifs à l'eau permettent d'éliminer toute trace de chlorure de césium qui n'aurait pas réagi avec l'hétéropolyacide et qui jouerait un rôle de liant entre les particules. Ces conditions de synthèse sont donc propices à une grande vitesse de nucléation (ajout rapide de l'hétéropolyacide, sursaturation, lavages) et les surfaces spécifiques sont donc élevées. L'addition d'une quantité stœchiométrique de chlorure de césium conduit à une surface BET plus faible (un seul paramètre favorisant la nucléation au lieu de deux précédemment) et à une répartition poreuse différente, favorisant une répartition diffuse des pores autour d'une valeur de 30 Å. Il s'en suit une maîtrise plus hasardeuse de la taille des pores.

➤ Sel du type (Cs₃H)₆

Les propriétés texturales et la répartition de la taille des pores de (Cs₃H)₆ sont présentées dans le tableau 3.29 et sur la figure 3.57. Cet hétéropolysel possède une surface spécifique plus faible que

ses homologues oxydés. Une explication possible est la dégradation partielle du composé en une phase inconnue et en oxychloromolybdate de césium aporeux.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 A	2r ∈ [30-60] A	2r > 60 A	
Cs ₃ H ₅	112	0,079	47 %	0 %	53 %	0,012

Tableau 3.29 : Caractéristiques texturales de (Cs₃H₆)

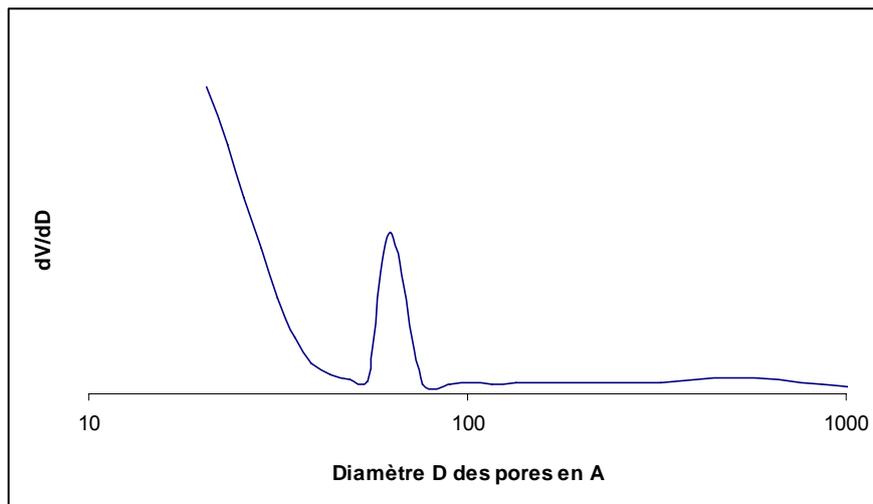


Figure 3.57 : Répartition de la taille des pores de (Cs₃H₆)

➤ Conclusion

Comme attendu, le mode de préparation influe sur les propriétés texturales des catalyseurs. Les composés oxydés possèdent une surface spécifique élevée, conséquence d'une nucléation favorisée par les conditions de sursaturation des réactifs et par un ajout rapide de l'hétéropolyacide dans la solution de sel de césium. L'addition d'une quantité stoechiométrique d'agent précipitant entraîne une répartition plus diffuse de la taille des pores et une surface spécifique plus faible que lors de la synthèse en présence d'un excès de chlorure de césium.

Les composés réduits possèdent des surfaces spécifiques plus faibles que leurs homologues oxydés du fait d'une dégradation partielle en produits aporeux.

III.3.b.2. Résultats obtenus sur les catalyseurs avant et après réaction catalytique

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont des isothermes de type IV. Les courbes « t-plot » ont une allure identique à celle des sels de césium : tous les catalyseurs manifestent donc une microporosité.

➤ Catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Les caractéristiques texturales des solides du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ avant et après réaction catalytique sont résumées dans le tableau 3.30. La répartition poreuse des catalyseurs frais est illustrée sur la figure 3.58. Les surfaces spécifiques, déterminées à l'aide de la méthode BET en un point des catalyseurs après réaction catalytique, sont répertoriées dans le tableau 3.31.

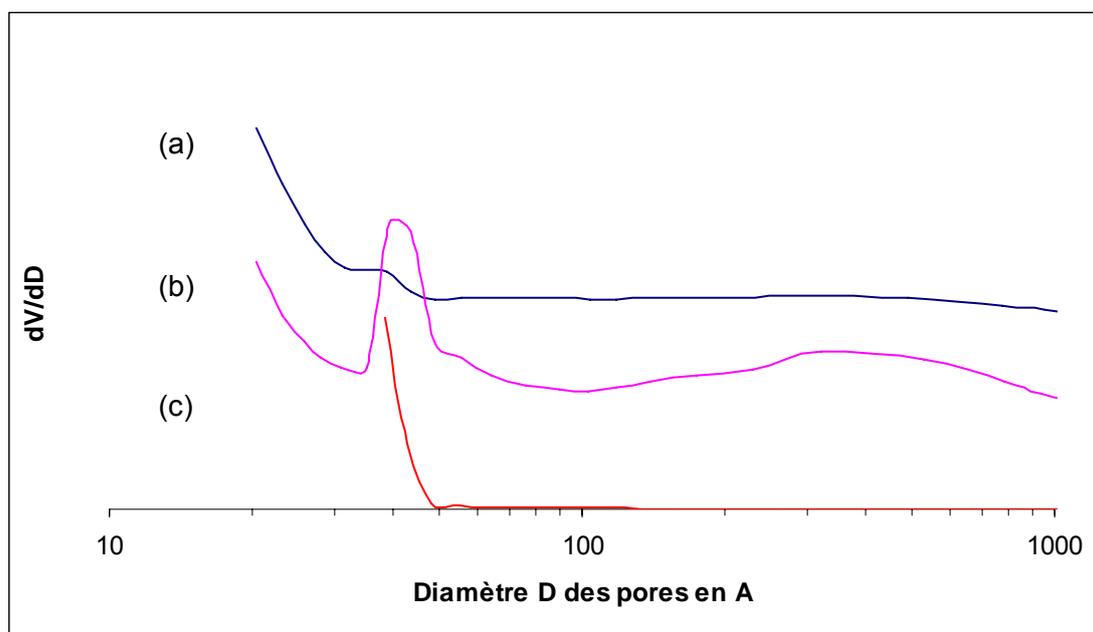


Figure 3.58 : Répartition de la taille des pores de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$

Composé	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Répartition poreuse en % du volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm^3/g)
			$2r < 30 \text{ \AA}$	$2r \in [30-60] \text{ \AA}$	$2r > 60 \text{ \AA}$	
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$	45	0,074	56 %	13 %	31 %	0,011
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	55	0,085	54 %	38 %	8 %	0,019
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$	77	0,074	100 %	0 %	0 %	0,026

Tableau 3.30 : Caractérisations texturales des catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$

Composé	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$
AR isobutane	8	nd	5
AR n-butane	-	6	-
AR but-1-ène	-	7	-

'nd' non disponible ; '-' inexistant ; AR après réaction

Tableau 3.31 : Surface BET en un point des catalyseurs après réaction catalytique

Le mélange entre le sel de césium et l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique induit une modification profonde des propriétés texturales. Comparé au sel de césium $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ possède une surface spécifique et un volume poreux multipliés par plus de 10. Ces caractéristiques sont alors semblables à celles de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ bien que la répartition poreuse diffère. Le diamètre moyen des pores majoritaires est plus faible après mélange avec l'hétéropolyacide, sa valeur diminuant d'environ 30 Å. Enfin, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ possède une surface spécifique et un volume poreux comparables à ceux des deux autres catalyseurs, alors que le sel de césium dont il dérive est aporeux. Ce solide ne présente que de petits mésopores (diamètre inférieur à 30 Å), contrairement aux deux autres catalyseurs qui sont caractérisés par une mésoporosité de diamètres de pores supérieurs à 30 Å. La formation plus importante d'une mésoporosité de faible diamètre est la conséquence de phénomènes de redissolution du sel de césium, de l'imprégnation en solution et du séchage à l'évaporateur rotatif. Cette mésoporosité est responsable également d'une augmentation du volume poreux. Les particules de sel de césium se désagrègent lors de la mise en suspension dans la solution d'hétéropolyacide.

Après réaction catalytique, les surfaces spécifiques chutent considérablement. Un phénomène de frittage apparaît lors de la réaction catalytique, probablement liée à la température du test et à la présence de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

➤ Catalyseur du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Les propriétés texturales sont représentées sur les tableaux 3.32 et 3.33 et sur la figure 3.59. La répartition poreuse de $(\text{Cs}_3)_1$ est rapportée à titre de comparaison.

Le dépôt de l'hétéropolyacide sur le sel de césium induit de nouveau une modification de la texture. La surface BET est divisé par 3 et le volume poreux divisé par 10. Trois diamètres moyens de pores sont observés: 22, 30 et 42 Å. Cette diminution des valeurs de surface spécifique et de volume poreux s'explique par le remplissage des micropores et des mésopores de diamètres inférieur à 30 Å par la phase d'hétéropolyacide. L'aire spécifique est comparable à celle de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$. Ceci est en accord avec les images observées en microscopie électronique à balayage.

Après réaction catalytique, la surface spécifique diminue considérablement à cause du frittage.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 Å	2r ∈ [30-60] Å	2r > 60 Å	
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	53	0,063	47 %	13 %	66 %	0,017

Tableau 3.32 : Caractéristiques texturales de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

Composé	AR isobutane	AR n-butane	AR but-1-ène
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	7	5	7

Tableau 3.33 : Surface BET en un point des catalyseurs après réaction catalytique

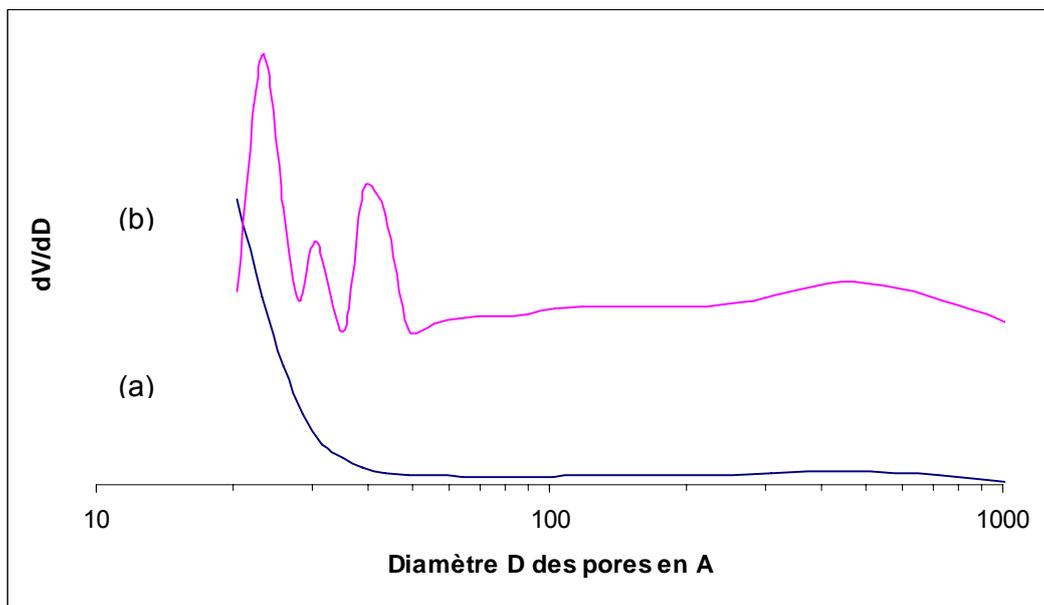


Figure 3.59 : Répartition de la taille des pores de (a) $(\text{Cs}_3)_1$ et (b) $(\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1)$

➤ $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$

La figure 3.60 et les tableaux 3.34 et 3.35 se réfèrent à la nature texturale des catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$.

Composé	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Répartition poreuse en % du volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm^3/g)
			$2r < 30 \text{ \AA}$	$2r \in [30-60] \text{ \AA}$	$2r > 60 \text{ \AA}$	
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	57	0,072	6 %	54 %	40 %	0,015
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	91	0,125	5 %	2 %	93 %	0,030
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$	121	0,027	100 %	0 %	0 %	0,021

Tableau 3.34 : Caractéristiques texturales des catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$

Composé	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$
AR isobutane	nd	17	12
AR n-butane	11	-	-
AR but-1-ène	5	-	-

Tableau 3.35 : Surfaces BET en un point des catalyseurs après réaction catalytique

Alors que $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ présentent des propriétés texturales similaires, les deux catalyseurs qui en dérivent diffèrent. Les surfaces spécifiques sont divisées respectivement par 4 et 2 et les volumes poreux par 2. On observe une répartition très diffuse du diamètre des pores pour des valeurs supérieures à 60 Å. Le volume microporeux diminue après mélange. Cette évolution est la conséquence du remplissage des pores par l'hétéropolyacide. La dispersion de la mésoporosité indique que le dépôt d'hétéropolyacide sur toutes les particules de sel de césium n'est pas uniforme. Le séchage à l'évaporateur rotatif, après le mélange entre l'hétéropolyacide et le sel de césium, entraîne une mauvaise reproductibilité des caractéristiques texturales bien que les sels de césium soient texturalement proches.

Enfin, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$ présente une surface spécifique plus faible que $(\text{Cs}_3\text{H})_3$, pour une répartition poreuse identique.

Après réaction catalytique, les surfaces spécifiques sont très faibles, conséquence d'un phénomène de frittage important.

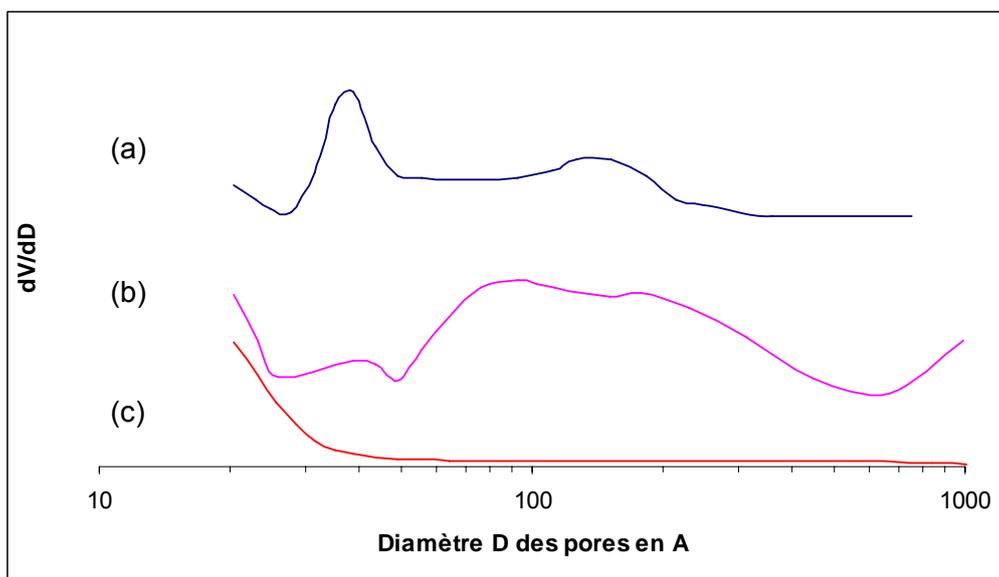


Figure 3.60: Répartition de taille des pores de (a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$

➤ $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

Les tableaux 3.36 et 3.37 et la figure 3.61 rassemblent les données texturales de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$. Après dépôt de l'hétéropolyacide sur le sel de césium, le volume poreux est multiplié par 2 alors que la surface spécifique reste constante. Cette augmentation est liée à une augmentation de la taille moyenne des pores. La dispersion de la mésoporosité est probablement la conséquence d'un dépôt inhomogène de l'hétéropolyacide.

Après réaction catalytique, la surface spécifique chute. Pour les solides du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40})$, on constate que les valeurs des surfaces spécifiques après réaction catalytique sont plus importantes que celles des solides du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, en accord avec les plus grandes valeurs de surfaces BET observées après réaction.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 Å	2r ∈ [30-60] Å	2r > 60 Å	
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	105	0,173	26	1	73	0,029

Tableau 3.36 : Caractéristiques texturales de PMo₁₁V/(Cs₃H₆)

Composé	AR isobutane	AR n-butane	AR but-1-ène
PMo ₁₁ V/(Cs ₃ H ₆)	14	19	17

Tableau 3.37: Surface BET en un point des catalyseurs après réaction catalytique

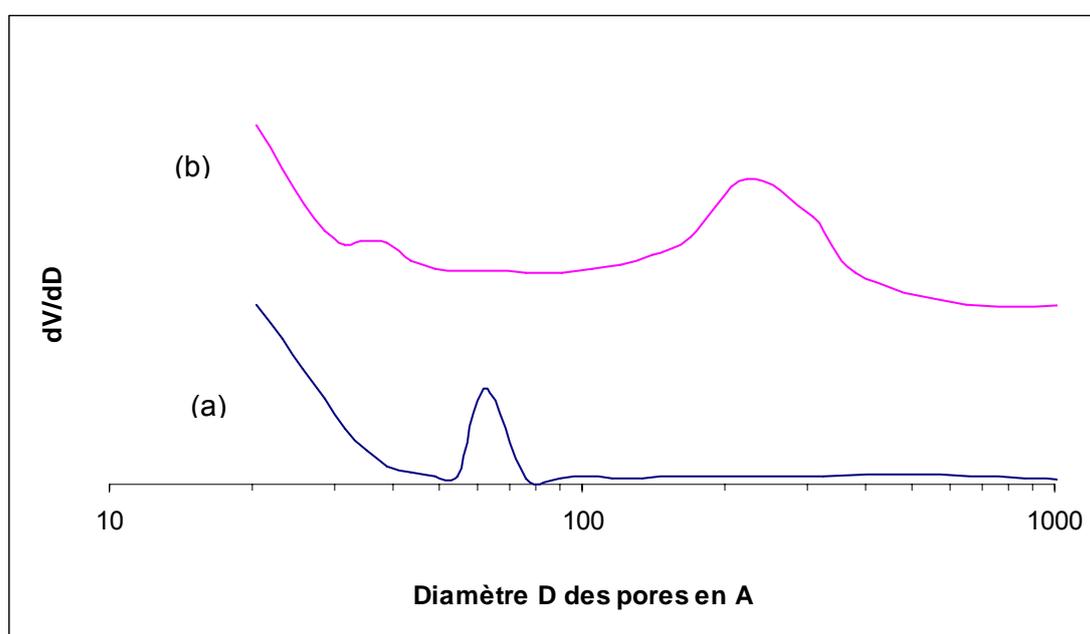


Figure 3.61 : Répartition de la taille des pores de (a) Cs₃H₅ et (b) PMo₁₁V/(Cs₃H₆)

III.3.b.3. Conclusion sur les caractérisations texturales

Comme attendu, le mode de synthèse influe donc sur les propriétés texturales des sels. Pour les composés du type (Cs₃H)_i, les sels obtenus à partir d'un excès de chlorure de césium sont similaires texturalement, contrairement à (Cs₃H)₃. De même, les sels réduits (Cs₃H₄)_i ont des surfaces spécifiques et une porosité très différentes d'un composé à l'autre. Alors que la filtration entraîne une agglomération des particules et une absence de pores, le séchage à l'évaporateur rotatif favorise une faible porosité.

Les facteurs favorisant une grande surface spécifique et une porosité contrôlée semblent être corrélés. Il s'agit de l'augmentation de la sursaturation par l'usage d'un excès d'agent précipitant,

d'une introduction rapide de l'hétéropolyacide dans la solution de chlorure de césium pour augmenter la vitesse de nucléation ou encore le lavage abondant de l'hétéropolysel après ajout d'un excès d'agent précipitant. L'addition d'une quantité stœchiométrique d'agent précipitant favorise une plus grande dispersion de la taille des pores.

Les composés réduits possèdent des surfaces spécifiques très faibles car ils sont agglomérés par les phases de dégradation lors du séchage.

Après dépôt de l'hétéropolyacide, les catalyseurs dérivés de sels contenant du vanadium ont des surfaces spécifiques plus importantes. La restructuration des catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ s'accompagne d'une réorganisation texturale observable par l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. Les trois catalyseurs ont alors des propriétés texturales comparables. À l'inverse, les deux catalyseurs dérivés des sels $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ sont différents texturalement alors que les hétéropolysels sont identiques.

Après réaction catalytique, les surfaces spécifiques diminuent considérablement (de l'ordre de $10 \text{ m}^2/\text{g}$) par frittage.

IV. Retour sur le type d'interaction entre $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et l'hétéropolysel de césium

IV.1. Synthèse bibliographique

Black et al.¹⁰ ont analysé des mélanges $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ / $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, notés globalement $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en oxydation sélective de l'acroléine en acide acrylique. Une image en microscopie électronique à balayage avec une échelle de $1 \mu\text{m}$ présente un état de surface du sel $\text{K}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ qui paraît uniforme. Une analyse fine, par microscopie électronique à transmission à haute résolution associée à la microdiffraction électronique, montre que le mélange $\text{K}_1\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné est en réalité un agglomérat d'une phase mal cristallisée constituée de quelques cristallites de l'oxyde MoO_3 orthorhombique (phase α), de cristaux du sel $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ de taille plus petite, mais surtout de produits de décomposition de l'hétéropolyacide de mailles monoclinique ou orthorhombique. Une étude de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné montre également la formation de MoO_3 , de produits de décomposition cristallisant dans un système monoclinique identiques à ceux observés dans la phase $\text{K}_1\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, mais également l'existence de quelques cristallites isolés présentant une maille cubique identique à celle de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ces données, associées aux clichés de diffraction des rayons X et à une étude en spectroscopie de photoélectrons X montrant un déficit de potassium à la surface des catalyseurs, conduit les auteurs à conclure que pour des valeurs de x inférieures à 2,5, le sel de potassium est dispersé dans une matrice d'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de ses différents produits de dégradation. Pour une valeur de x égale à 2,5, l'hétéropolyacide formerait une couche épitaxiale isostructurale de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cependant, aucune preuve directe de l'épitaxie n'est clairement apportée par microscopie électronique associée à la diffraction électronique.

Bruckman et al.⁴¹ ont étudié des mélanges entre $\text{H}_{3+n}\text{PMo}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$, n variant de 0 à 3, et le sel $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Une comparaison des clichés de diffraction des rayons X des composés calcinés seuls et après mélange montre que seul le cliché du sel de potassium est observé. Il en va de même pour

la spectroscopie infrarouge. Les auteurs concluent donc hâtivement qu'une couche épitaxiale isostructurale du sel de potassium est également formée lors des mélanges entre $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ et $K_3PMo_{12}O_{40}$. Toutefois, aucune preuve détaillée par microscopie électronique n'est apportée. Cette hypothèse sera soutenue dans d'autres travaux ultérieurs réalisées par cette équipe^{42,43,44}.

Komaya et Misono⁴⁵ ont étudié sur l'influence de la substitution des protons de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par différents cations dont le césium. Ils associent ces mélanges à des solutions solides. Okuhara et al.¹¹ étudient la morphologie et la texture de solides du type $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$. Les auteurs supposent que ces mélanges proviennent de la formation de cristallites de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ sur lesquels s'adsorbe l'hétéropolyacide. Après séchage et/ou calcination, une couche épitaxiale de l'hétéropolyacide se formerait sur le sel de césium. Misono utilise ce modèle pour expliquer ses résultats dans d'autres travaux^{35,46}.

Enfin, Langpape et al.²³ ont étudié des systèmes du type $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$. Ils prétendent que ces composés sont constitués de deux phases : l'hétéropolyacide et le sel de césium. Lors de la préparation, le sel de césium précipiterait et l'hétéropolyacide recouvrirait les particules. Comme le proposent Black et al., l'hétéropolyacide serait hydraté à 8 molécules d'eau au lieu de 13 dans le solide initial. Cet hydrate serait stabilisé en surface du sel de césium par échange entre les protons de l'hétéropolyacide et les cations Cs^+ de l'hétéropolysel. Toutefois, aucune preuve directe de l'épitaxie par microscopie électronique n'est apportée et l'argumentation de Black et al.¹⁰ n'est pas convaincante. Pour les mélanges de valeurs de x supérieures à 2, il est possible que l'hétéropolyacide ou ses produits de décomposition soient sous une forme amorphe, comme le montre le cliché de diffraction des rayons X de $H_3PMo_{12}O_{40}$, $0,2 H_2O$ présenté dans la publication. Toutefois, l'image par microscopie électronique à balayage est présentée à une trop grande échelle pour permettre une estimation visuelle précise de l'état de la surface des billes du sel de césium. La combinaison de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge pour des mélanges entre $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$, n variant de 0 à 3, et $K_3PMo_{12}O_{40}$ n'est pas suffisante pour démontrer la formation de couche épitaxiale pour ce type de composé.

I. Andrieu¹⁹ a réalisé une étude par spectroscopie de dispersion d'ions (ISS) à différentes teneurs sur des mélanges entre $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $K_3PMo_{12}O_{40}$ qui montre qu'il n'y a pas de recouvrement total du sel de potassium par l'hétéropolyacide, mais plutôt l'existence de sites d'accrochage préférentiels de l'hétéropolyacide sur le sel. Elle propose deux explications :

- l'hétéropolysel ne stabilise pas l'acide,
- des échanges ioniques entre les ions K^+ et H^+ se produisent.

En revanche, M. Sultan¹ met en avant l'effet stabilisant de l'hétéropolysel sur l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ dans des mélanges $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$. Une couche de l'hétéropolysel se formerait à la surface du sel et serait stabilisée par ce dernier. Le taux de recouvrement est évalué à 80% à partir d'une étude ISS, en supposant un recouvrement en pavés, comme le propose I. Andrieu.

IV.2. Etude sur les composés synthétisés par microscopie électronique à transmission

Afin de vérifier la formation d'une couche épitaxiale de l'acide 1-vanado-11-molybdosporique sur $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, une étude en microscopie électronique à transmission à haute résolution a été réalisée. A cette fin, deux échantillons ont été choisis :

- $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ noté $(\text{Cs}_3)_1$
- Un mélange équimolaire d'hétéropolyacides constitué de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et de $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ déposé sur $(\text{Cs}_3)_1$ noté $(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{Cs}_3)_1$. Le choix du tungstène en substitut du molybdène permet d'apprécier une éventuelle migration de l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ dans le sel de césium.

Le microscope électronique utilisé est un microscope Philips CM 30 à 300 kV.

IV.2.a. Analyse de $(\text{Cs}_3)_1$

La microscopie électronique à transmission en haute résolution permet de distinguer nettement les plans atomiques de cristallites et d'enregistrer le cliché de diffraction électronique des cristaux observés. La figure 3.62 montre les billes d'hétéropolysel précédemment mises en évidence par microscopie électronique à balayage. Une observation plus fine d'une bille permet de déterminer la taille des nanoparticules la constituant : de l'ordre de 2-3 nm, comme l'illustre la figure 3.63. Une recherche attentive de phases cristallisées a permis l'enregistrement de microgrammes comme celui de la figure 3.64. La mesure de la distance entre deux plans fournit une valeur de 1,16 nm, valeur proche de la valeur du paramètre de maille (11,74 Å). Toutefois, ce type de microgramme reste rare. La taille caractéristique de la particule cristallisée est d'une dizaine de nanomètres. Dans la plupart des zones balayées, on observe des microgrammes sans plans atomiques visibles et ne diffractant pas les électrons. Cependant, un cliché de diffraction des rayons X sur poudre, associé à une maille cubique, a pu être enregistré. Il est donc nécessaire de confronter les deux techniques. La longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre utilisée, pour la diffraction des rayons X, est égale à 1,5405 Å. Celle des électrons peut être calculée par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{où } v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Où λ est la longueur d'onde en nm
 v est la vitesse de l'électron en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
 e est la charge de l'électron en C
 m est la masse de l'électron
 U la tension à laquelle est soumis l'électron

La longueur d'onde associée au faisceau d'électrons est alors de $2,2 \cdot 10^{-2}$ Å. La microdiffraction électronique permet donc, en principe, d'observer des cristallites de tailles plus petites que celles nécessaires à l'observation d'un cliché de diffraction de rayons X classique. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que la diffraction électronique est réalisée à partir d'une méthode d'analyse locale rendue difficile par la présence éventuelle d'amas de cristallites

désordonnés et empilés les uns sur les autres, alors que la diffraction des rayons X sur poudre est un méthode d'analyse globale. Ceci est en accord avec la faible taille des nanocristallites présents dans les billes. La relation de Debye-Scherrer permet de déterminer la taille moyenne t des nanocristaux observés par diffraction des rayons X d'après l'équation :

$$t = \frac{\lambda}{\Delta\theta \cos\theta}$$

avec t taille des cristallites en Å

λ longueur d'onde en Å

θ angle de diffraction en °

En appliquant cette relation à la raie la plus intense (2 2 2) observée dans les diffractogrammes de poudre, une taille moyenne des cristallites de 6 Å est calculée. Cette valeur montre que les amas de nanoparticules observées en TEM ne constituent pas des domaines cristallins.

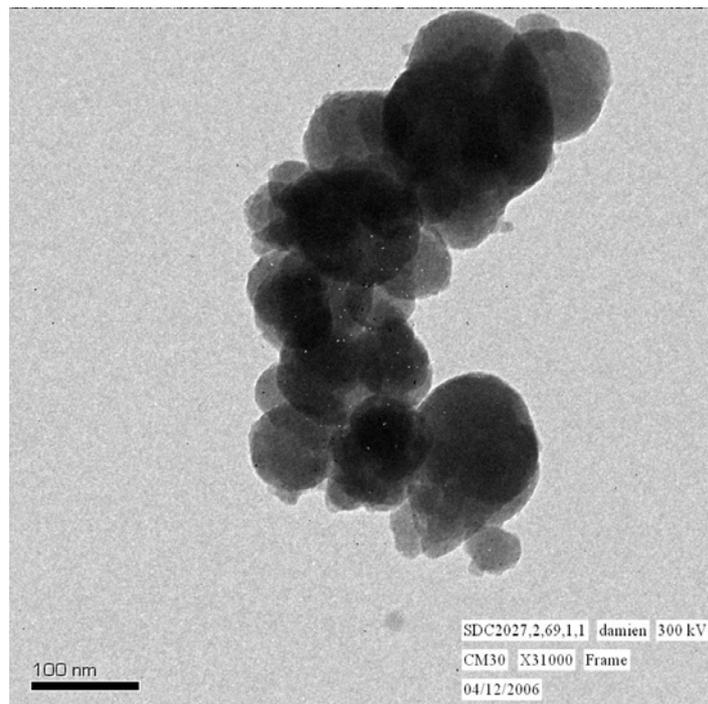


Figure 3.62 : Vue d'ensemble des billes constituant $(\text{Cs}_3)_1$ par METHR

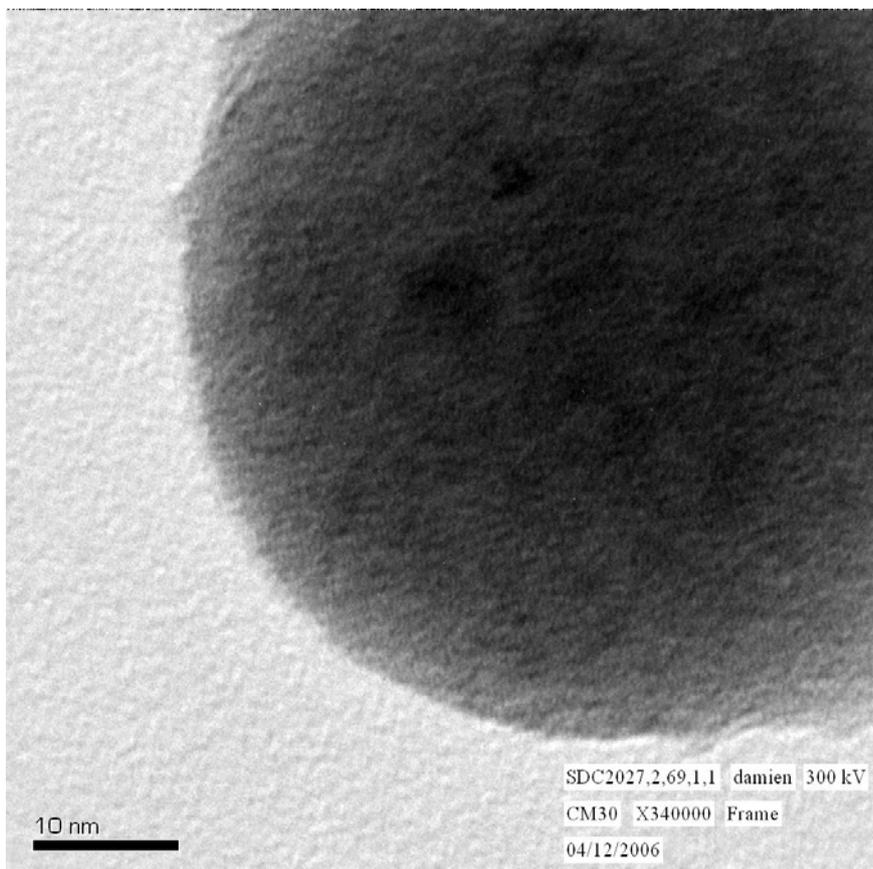


Figure 3.63 : Vue de l'intérieur d'une bille par METHR

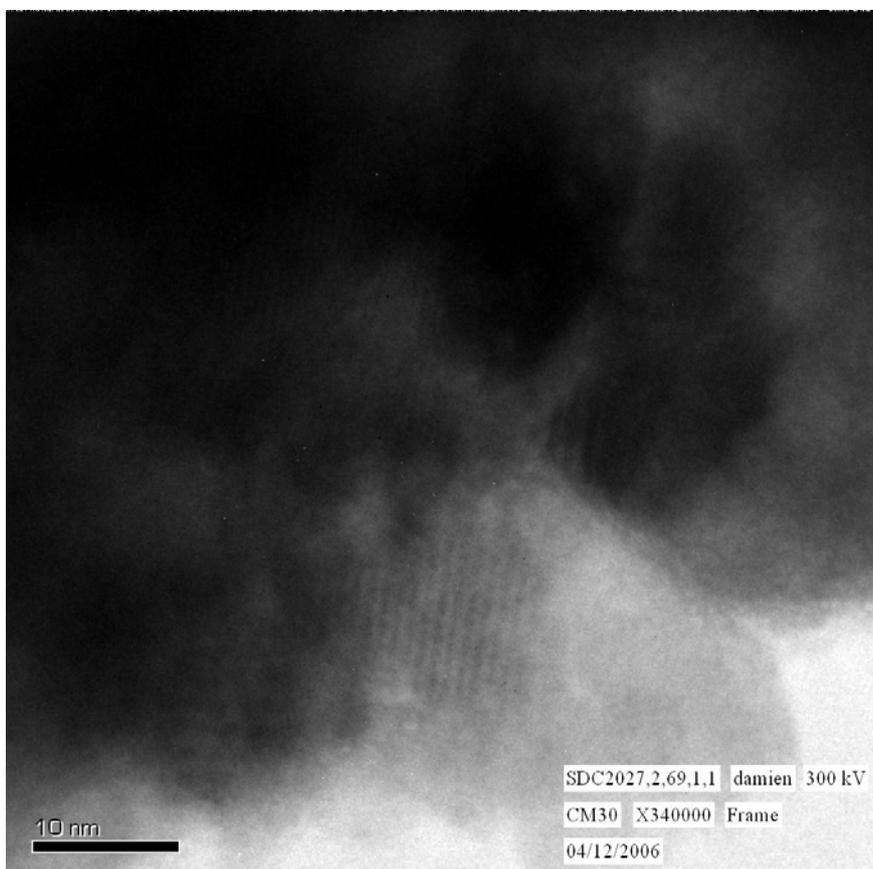


Figure 3.64 : Partie cristallisée de $(Cs_3)_1$ par METHR

IV.2.b. Analyse de $(PW_{11}V)_{0,5}/(PMo_{11}V)_{0,5}/(Cs_3)_1$

Comme l'illustre le cliché de la figure 3.65, les particules ne sont plus sphériques. Des ponts de la phase déposée sur l'hétéropolysel apparaissent entre les billes de sel de césium recouvertes d'une couche qui semble assez homogène. Ce cliché est en accord avec l'observation en MEB où une sorte de gangue semblait enrober les billes de sel de césium. Cependant, aucune figure de microdiffraction n'est observée.

Ces données sont loin de correspondre à la formation d'une couche épitaxiale entre l'hétéropolyacide et son sel de césium. Cette observation, combinée à la diffraction des rayons X qui présente uniquement le cliché du sel de césium, laisse plutôt supposer la formation d'une gangue amorphe ou faiblement cristallisée dérivée de l'hétéropolyacide.

Il est possible d'évaluer sommairement l'épaisseur de la gangue à partir des clichés de la figure 3.66. En représentant une bille enrobée de gangue par une sphère de diamètre moyen égal à 208 nm et une épaisseur de gangue estimée à 23 nm, il est possible de calculer le nombre d'unités de polyanion présentes dans la bille de sel et dans la gangue. En supposant qu'une unité de Keggin est représentée par un cube d'arête de 1 nm, soit un volume de 1 nm^3 , le volume occupé par la bille de sel de césium est égal à $4,7 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$. Celui occupé par la croûte de gangue est égal à $2,5 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$. Le rapport molaire entre le sel de césium et la gangue dérivée est alors de 65 %, valeur en accord avec la valeur théorique de 58 %.

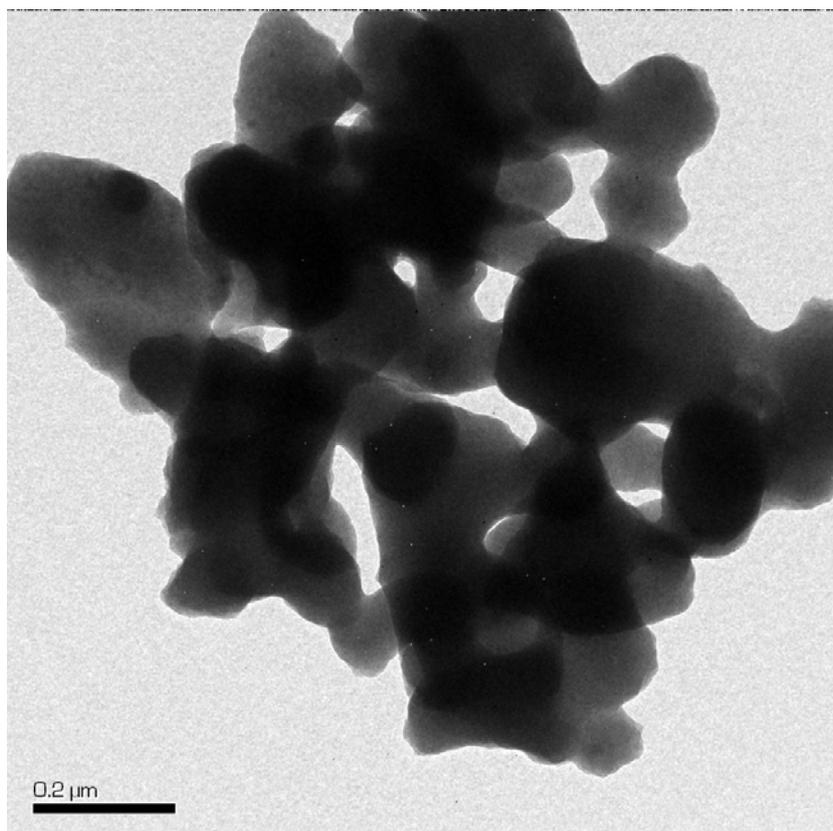


Figure 3.65 : Vue d'ensemble des billes constituant $(PW_{11}V)_{0,5}/(PMo_{11}V)_{0,5}/(Cs_3)_1$ par METHR

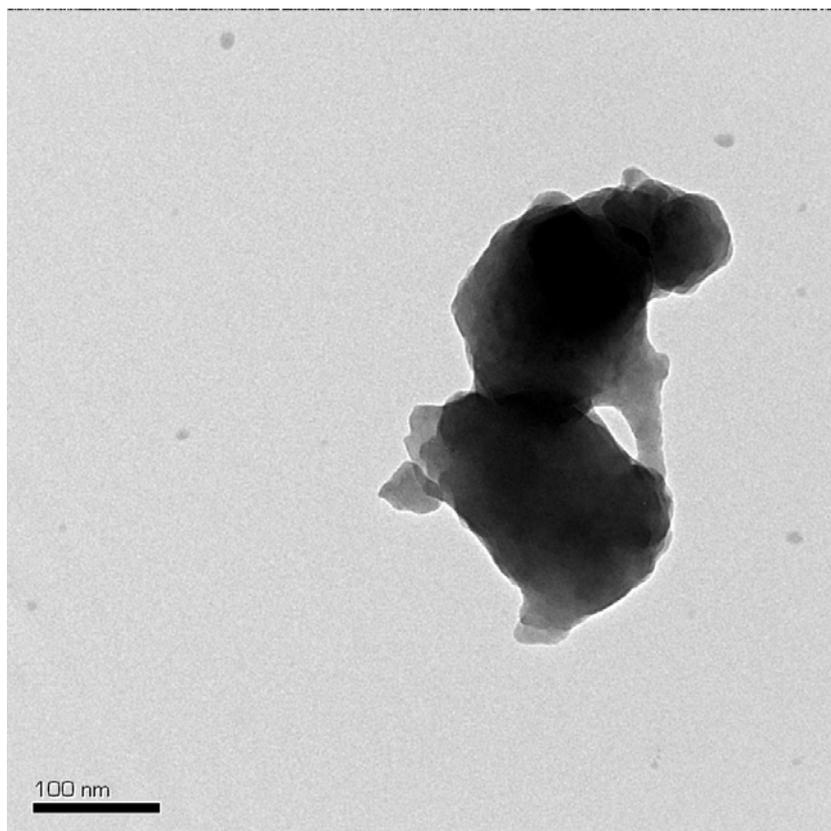


Figure 3.66 : Vue de deux billes de $(PW_{11}V)_{0,5}/(PMo_{11}V)_{0,5}/(Cs_3)_1$ par METHR

Conclusion

Afin d'étudier l'influence du degré de réduction et de la teneur en vanadium sur les performances catalytiques et la répartition des produits d'oxydation dans des composés du type $PMo_{11}V/Cs_xH_yPMo_{12-z}V_zO_{40}$, différents catalyseurs ont été synthétisés. Plusieurs modes de synthèse sont utilisés pour les sels $Cs_3H_4PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$, afin de modifier les propriétés texturales.

D'un point de vue structural, on constate que les sels de césium réduits $(Cs_3H_4)_1$, $(Cs_3H_4)_2$ et (Cs_3H_6) sont partiellement dégradés en oxychloromolybdate de césium ou (et) en une phase non caractérisée. Le dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique engendre une restructuration qui se manifeste par des échanges électroniques entre le vanadium (V) et le molybdène (V) ou (et) protoniques entre l'hétéropolyacide et le sel de césium. Un réarrangement textural se produit, générant alors une texture proche de $PMo_{11}V/(Cs_3)_1$. Cette restructuration est également observée sur les catalyseurs oxydés pour lesquels on constate en diffraction des rayons X uniquement la maille cubique de $Cs_3PMo_{12}O_{40}$. La microscopie électronique à transmission indique qu'il n'y a pas de formation d'une couche épitaxiale entre le sel de césium et l'hétéropolyacide, mais plutôt le dépôt assez uniforme d'une gangue amorphe sur les billes d'hétéropolysel. La cristallinité est essentiellement liée à la présence de nanocristallites de taille caractéristique proche de 6 Å.

Le vanadium est présent dans les catalyseurs sous diverses formes: initialement engagé dans la structure de type Keggin dans l'hétéropolyacide ou dans les sels supports et les catalyseurs dérivés de $(Cs_3H)_i$, il pourrait se trouver sous une forme anionique de type polyvanadates, dans un état plus ou moins réduit selon le catalyseur étudié. Ce relargage du vanadium s'accompagne de la formation d'un polyanion lacunaire $PMo_{11}O_{39}^{7-}$ qui se réarrange en anion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ et en polyphosphates. Il peut aussi se dégrader en $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$.

Après réaction catalytique, une autre phase contenant du molybdène (V) est présente dans le cœur des catalyseurs. Alors qu'après l'oxydation des alcanes, le vanadium est à 30 % au degré d'oxydation +4. Des phosphomolybdates et des phosphovanates semblent se former en surface.

Enfin, la calcination des catalyseurs entraîne un phénomène de frittage d'autant plus accentué après travail pendant 48 heures du catalyseur sous flux réactionnel.

Les polyoxométallates subissent donc de nombreuses transformations lors du dépôt de l'hétéropolyacide, lors de la calcination ou encore lors de la réaction catalytique, conduisant à des mélanges de phases cristallisées non réellement identifiées comme le sel de césium, $A_xPMo_{12}O_{40}$ (A= Cs ou H) et différentes phases amorphes comme des polyvanadates, des polyphosphates, et une phase contenant du molybdène (V).

Références

- ¹ M. Sultan, *Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique : méthodologie de sélection et de design de nouveaux catalyseurs*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **1999**
- ² L. Zaïr, *Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques. Influence de la texture sur les performances catalytiques*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **2003**
- ³ M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L. P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 223, p. 297, **1994**
- ⁴ K. Inumaru, A. Ono, H. Kubo, M. Misono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 94, p. 1765, **1998**
- ⁵ C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 87, p. 3913, **1991**
- ⁶ B. Taouk, D. Ghousoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Aboukais, R. Decressain, M. Fournier, M. Guelton, *J. Chim. Phys.*, Vol. 89, p. 435, **1992**
- ⁷ N. Calin, *Etude thermique de quelques sels d'hétéropolymolybdates. Mise en évidence d'interactions anion-anion et anion-cation à l'état solide*, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **2001**
- ⁸ N. Misono, D. J. Suh, W. Han, T. Kudo, *J. Mol. Catal. Chem: A*, Vol. 114, p. 309, **1996**
- ⁹ C. Rabia, M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys.*, Vol. 92, p. 1442, **1995**
- ¹⁰ J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough, *J. Catal.*, Vol. 106, p. 1, **1987**
- ¹¹ T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono, *Chem. Mater.*, Vol. 12, p. 2230, **2000**
- ¹² J. P. Launay, M. Fournier, C. Sanchez, J. Livage, M. T. Pope, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol. 16, p. 257, **1980**
- ¹³ C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 104, p. 3194, **1982**
- ¹⁴ M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L. P. Kazansky, *Chem. Phys. Letters*, p. 297, **1994**
- ¹⁵ R. Thouvenot, *Etude par spectrométrie de vibration de polyanions du tungstène VI et du molybdène VI*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **1978**
- ¹⁶ C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, *J. Chim. Phys.*, Vol. 94, p. 1859, **1997**
- ¹⁷ C. Feumi-Jantou, *Caractérisation, stabilité thermique de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique et des sels de pyridinium. Etude de l'adsorption de l'acide isobutyrique par spectroscopie RPE et IR*, thèse de doctorat, Université de Paris VI, **1989**
- ¹⁸ P. Rabette, D. Olivier, *J. Less-Common Metals*, Vol. 36, p. 299, **1974**
- ¹⁹ I. Andrieu, *Analyses texturales et caractérisations par résonances magnétiques (RMN ⁵¹V et RPE) de catalyseurs polyoxométallates performants pour la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, **1997**

- ²⁰ J. F. Moisan, Synthèse de polyoxométallates. *Caractérisation par la RMN du vanadium en solution à l'état solide. Application à la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **1997**
- ²¹ H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, Vol. 93, P; 6796, **1989**
- ²² S. Ganapathy, M. Fournier, J. F. Paul, L. Delevoeye, M. Guelton, J. P. Amoureux, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, p. 7821, **2001**
- ²³ M. Langpape, J. M. M. Millet, U. S. Ozkan, M. Boudeulle, *J. Catal.*, Vol. 181, p. 80, **1999**
- ²⁴ G. W. Coulston, E. A. Thompson, N. Herron, *J. Catal.*, Vol. 163, p. 122, **1996**
- ²⁵ L. Salles, J. M. Brégeault, R. Thouvenot, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC Chimie*, Vol. 3, p. 183, **2000**
- ²⁶ N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, vol. 98, p. 199, **1998**
- ²⁷ B. Chelingham, *Contribution à l'étude d'hétéropolycomposés à structure de Keggin : synthèse, caractérisation, texture et réactivité dans la conversion de l'isopropanol*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, **1997**
- ²⁸ J. B. MacMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 101, p. 479, **1984**
- ²⁹ D. B. Taylor, J. B. MacMonagle, J. B. Moffat, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 108, p. 278, **1985**
- ³⁰ J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, Vol. 52, p. 169, **1989**
- ³¹ D. Lapham, J. B. Moffat, *Langmuir*, Vol. 7, p. 2273, **1991**
- ³² J. B. MacGarvey, J. B. Moffat, *J. Catal.*, Vol. 130, p. 483, **1991**
- ³³ D. Lapham, J. B. MacGarvey, J. B. Moffat, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 73, p. 261, **1992**
- ³⁴ J. L. Bonardet, J. Fraissard, J. B. Macgarvey, J. B. Moffat, *J. Catal.*, Vol. 151, p. 147, **1995**
- ³⁵ F. Moisan, *rapport de D.E.A.*, Université Pierre et Marie curie, **1994**
- ³⁶ M. Misono, *Chem. Commun.*, p. 1141, **2001**
- ³⁷ J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Editions Technip
- ³⁸ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, p.309, **1938**
- ³⁹ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 73, p. 373, **1951**
- ⁴⁰ B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.*, Vol. 4, p. 319, **1965**
- ⁴¹ K. Bruckman, J. Haber, E. Lalik, E. M. Serwicka, *Catal. Lett.*, Vol 1, p. 35, **1988**
- ⁴² K. Bruckman, J. Haber, E. M. Serwicka, E. N. Yurshenko, T. P. Lazarenko, *Catal. Lett.*, vol. 4, p. 181-189, **1990**
- ⁴³ E. M. Serwicka, K. Bruckman, J. Haber, *App. Catal.*, Vol. 73, p. 153, **1991**
- ⁴⁴ J. B. Goodenough, *Sol. Stat. Ion.*, Vol. 26, p. 87, **1988**
- ⁴⁵ T. Komaya, M. Misono, *Chem. Lett.*, p.1117, **1983**

**Chapitre 4 : Performances des mélanges du type
 $H_4PMo_{11}VO_{40}/Cs_xH_yPMo_{12-z}V_zO_{40}$ en oxydation sélective de
l'isobutane- Proposition de schéma réactionnel**

Introduction

Ce chapitre se divise en deux parties :

- la comparaison des performances catalytiques des différents solides étudiés au chapitre 3 en fonction :
 - du mode de préparation des sels de césium,
 - de la présence du vanadium,
 - du degré de réduction du vanadium et du molybdène.
- Une proposition de schéma réactionnel pour l'oxydation sélective de l'isobutane à partir d'une analyse fine des sous-produits d'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène obtenus sur 4 catalyseurs.

I. Performances catalytiques

I.1. Test catalytique

I.1.a. Présentation

I.1.a.1. Composition de l'alimentation

Les essais sont réalisés dans un réacteur tubulaire isotherme à lit fixe. La composition de l'alimentation prend en compte deux aspects :

- le risque d'inflammabilité de l'isobutane,
- une éventuelle industrialisation du procédé.

Pour des raisons de sécurité, il est indispensable de travailler en dehors de la zone d'inflammabilité de l'isobutane. En excès d'oxygène et sous une faible teneur en hydrocarbure, un taux de conversion quasi total d'isobutane peut être obtenu, mais il est alors impossible de recycler la faible quantité d'hydrocarbure non transformé car cela induirait des coûts trop importants. A l'opposé, un excès d'alcane interdit un taux de conversion total et la voie du recyclage est alors envisageable, ce qui peut être intéressant d'un point de vue industriel¹. Aussi, la composition de l'alimentation utilisée est :

- 14 % d'isobutane,
- 7 % de dioxygène,
- 6,5 % d'eau,
- 72,5 % d'hélium contenant du krypton (utilisé comme étalon interne).

En annexe 1 est illustré, sur un diagramme ternaire, le point représentatif de l'alimentation utilisée en comparaison des autres alimentations retenues par d'autres équipes de recherche.

De l'eau est ajoutée au mélange réactionnel car elle favorise la désorption des produits formés, au détriment de leur oxydation complète en CO_x . Elle améliore également les performances catalytiques et l'activité du catalyseur.

La réaction est menée à température constante et à pression atmosphérique. Le choix de la température dépend grandement de la stabilité et de l'activité du catalyseur ainsi que des sélectivités

recherchées. Elle est fixée à 320 °C en fonction des données de la littérature telles que rapportées au chapitre 1.

I.1.a.2. Le lit catalytique

Comme toutes les réactions d'oxydation, la réaction d'oxydation de l'isobutane est une réaction fortement exothermique. Dans un réacteur à lit fixe, une augmentation locale de température du lit catalytique peut apparaître. Ce phénomène est indésirable car il peut conduire à un emballement thermique du réacteur et à une destruction locale du catalyseur. Pour pallier à cet inconvénient, le catalyseur est dilué dans du carbure de silicium de granulométrie voisine de celle du catalyseur. Le réacteur est rempli de carborundum de trois granulométries différentes afin d'éviter la présence de volume mort propice aux réactions d'oxydation en phase homogène qui conduisent principalement à deux CO_x. En tenant compte de la géométrie du réacteur et de la granulométrie du catalyseur, la composition suivante est choisie (de bas en haut) :

- 4 mL de SiC à 1,68 mm de diamètre,
- 3 mL de SiC à 0,484 mm de diamètre,
- 2 mL de SiC à 0,250 mm de diamètre,
- mélange du catalyseur et d'un volume équivalent de SiC à 0,250 mm,
- 2 mL de SiC à 0,250 mm de diamètre,
- 3 mL de SiC à 0,484 mm de diamètre,
- Volume restant (de 8 mL pour 2 mL de catalyseur) de SiC de 1,68 mm de diamètre.

I.1.a.3. Le montage réactionnel

➤ Descriptif

Le montage réactionnel est constitué de trois parties : la réalisation du mélange réactionnel, le réacteur et le chromatographe en phase gaz. La figure 4.1 représente le schéma du dispositif.

Le mélange réactionnel est réalisé en amont du réacteur à l'aide de régulateurs de débit massique. Un pourcentage de consigne correspond à un débit donné. On obtient « l'alimentation sèche » constituée d'isobutane, d'oxygène et d'un gaz inerte (He/Kr). La ligne d'isobutane est chauffée afin d'éviter la condensation du gaz au niveau du régulateur, ce qui induirait des erreurs de composition dans l'alimentation.

L'alimentation sèche peut alors :

- soit être analysée en ligne à l'aide du « bypass » (schématisé en pointillés sur la figure 4.1)
- soit être dirigée directement vers le réacteur.

Une pompe à eau de type HPLC est utilisée pour délivrer une quantité connue d'eau. Cette eau est alors mélangée à l'alimentation sèche dans un vaporisateur maintenu à 110°C pour donner une alimentation humide chauffée.

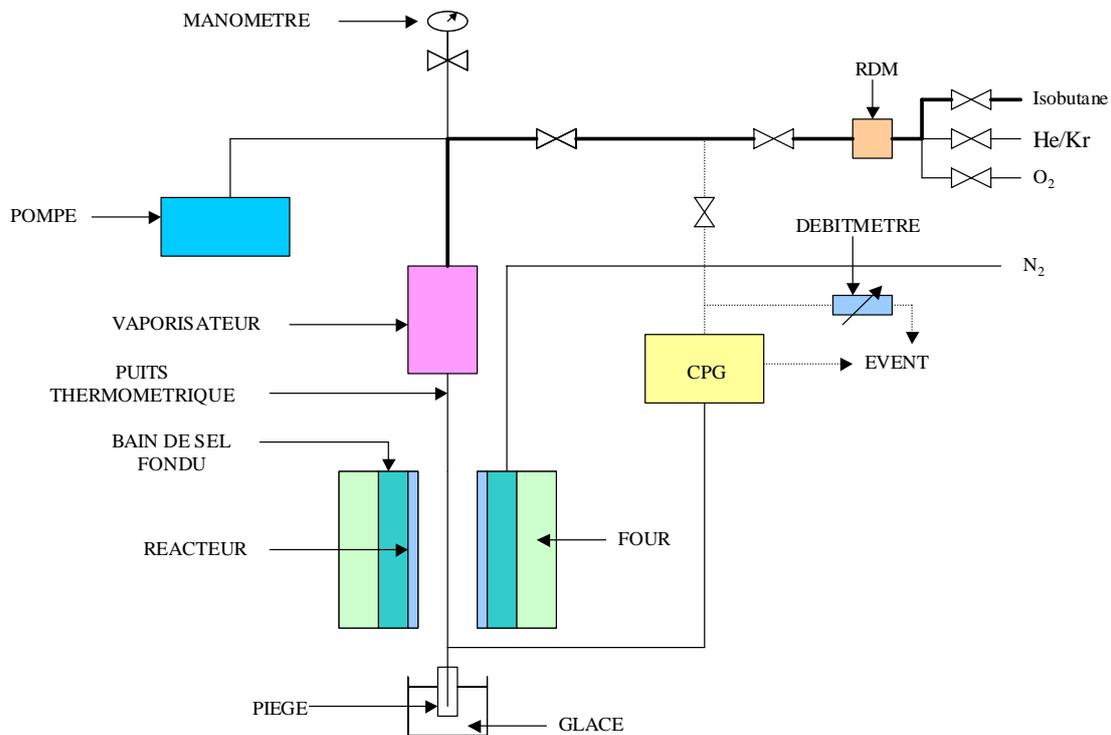


Figure 4.1 : Schéma du montage du test catalytique

Légende :

RDM : régulateur de débit massique

CPG : chromatographie en phase gaz

— : ligne à température ambiante

— : ligne chauffée à 40 °C

⊗ : vanne

Le réacteur est constitué d'un tube en acier inox (de diamètre externe égal à 18 mm, de diamètre interne égal à 13 mm et de longueur égale à 58 cm) plongé dans un bain de sel fondu. Le tout est chauffé par un four électrique. Un courant d'azote bullant dans le bain de sel fondu (eutectique : 53% KNO₃, 40% NaNO₂ et 7% NaNO₃ en masse) assure l'homogénéité de la température. Le déplacement d'un thermocouple dans un puits thermométrique permet de connaître le profil axial de température dans le réacteur.

En sortie de réacteur, les gaz insolubles dans l'eau sont, soit dirigés vers les événements, soit analysés en ligne. Les autres gaz, solubles, sont piégés dans de l'eau maintenue dans un bain de glace. Cette solution est ensuite soumise aux analyses.

➤ **Partie analytique**

Plusieurs analyses sont effectuées à différents niveaux du montage à l'aide d'un chromatographe en phase gaz HP 5890 :

- l'analyse de l'alimentation sèche en amont du réacteur,
- l'analyse des gaz insolubles dans l'eau,

- l'analyse des gaz solubles dans l'eau.

1. Analyse des gaz

L'analyse des gaz est réalisée en régime isotherme à 80°C avec deux colonnes différentes :

- une colonne à tamis moléculaire qui permet de détecter les petites molécules comme O₂, Kr, CO...
- une colonne semi-capillaire apolaire SILICAPLOT pour le CO₂, l'isobutane et l'isobutène.

L'injection est assurée par deux vannes VALCO six voies équipées de deux boucles de 1 mL permettant de s'affranchir de toute variation du volume injecté (comme cela se produirait avec l'utilisation d'une seringue). Les boucles sont, soit en mode remplissage (la boucle se remplit alors du gaz à analyser), soit en mode « injection dans la colonne ». Une temporisation programmée commande la position de ces deux vannes. La boucle d'injection associée au tamis moléculaire est en mode injection entre 0 et 1,9 minutes, puis repasse en mode remplissage. De même, la boucle d'injection de la colonne SILICAPLOT est en mode injection entre 3 et 7 minutes.

Le détecteur utilisé est un catharomètre, adapté à ce type d'analyse. Sa température est de 240°C.

Cinq analyses sont réalisées avec ces colonnes mais seules les quatre dernières sont retenues. La première « prépare » chaque colonne à recevoir les produits mais n'est pas suffisamment fiable d'un point de vue quantitatif. La figure 4.2 présente le type de chromatogramme obtenu en sortie de réacteur.

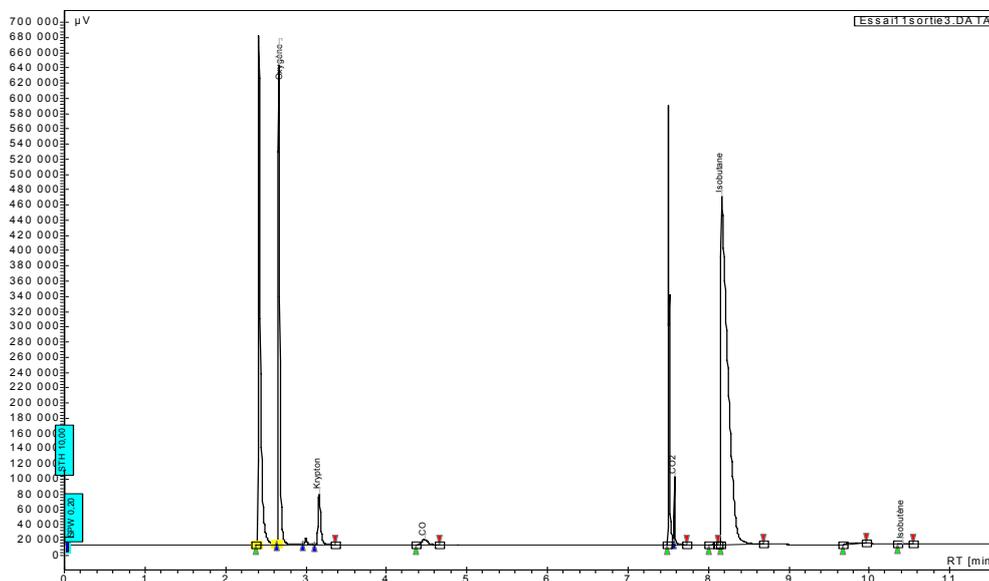


Figure 4.2 : Type de chromatogramme obtenu lors de l'analyse en sortie du réacteur

2. Analyse de la solution

Parallèlement, la solution de piégeage est récupérée et analysée par chromatographie. On utilise cette fois une colonne capillaire polaire EC 1000 qui sépare tous les produits oxygénés (de C₂ à C₄) autres que les CO_x et l'eau. L'injecteur est un injecteur SPLIT maintenu à 150°C. Une programmation de température du four du chromatographe aide à la séparation des produits : la colonne est maintenue à 40°C pendant deux minutes, puis subit une rampe de température de

10°C/min jusque 210°C avant stabilisation à cette dernière température pendant une minute. L'injection est réalisée à l'aide d'une microsiringue de 1 µL. Pour pallier au manque de reproductibilité du volume injecté, un étalon interne est utilisé : l'acide valérique. Le détecteur est un détecteur à ionisation de flamme (FID) plus sensible que le TCD. Sa température est maintenue à 240 °C.

Huit analyses sont réalisées sur cette colonne. Les trois premières sont réalisées avec une rampe de température de 70°C/min. Elles ont pour seul objectif de préparer la colonne à détecter les produits injectés et éventuellement à « relarguer » des composés précédemment retenus. Seules les quatre dernières analyses sont utilisées, la quatrième analyse présentant des pics parasites.

La figure 4.3 illustre le type de chromatogramme obtenu avec la colonne EC 1000.

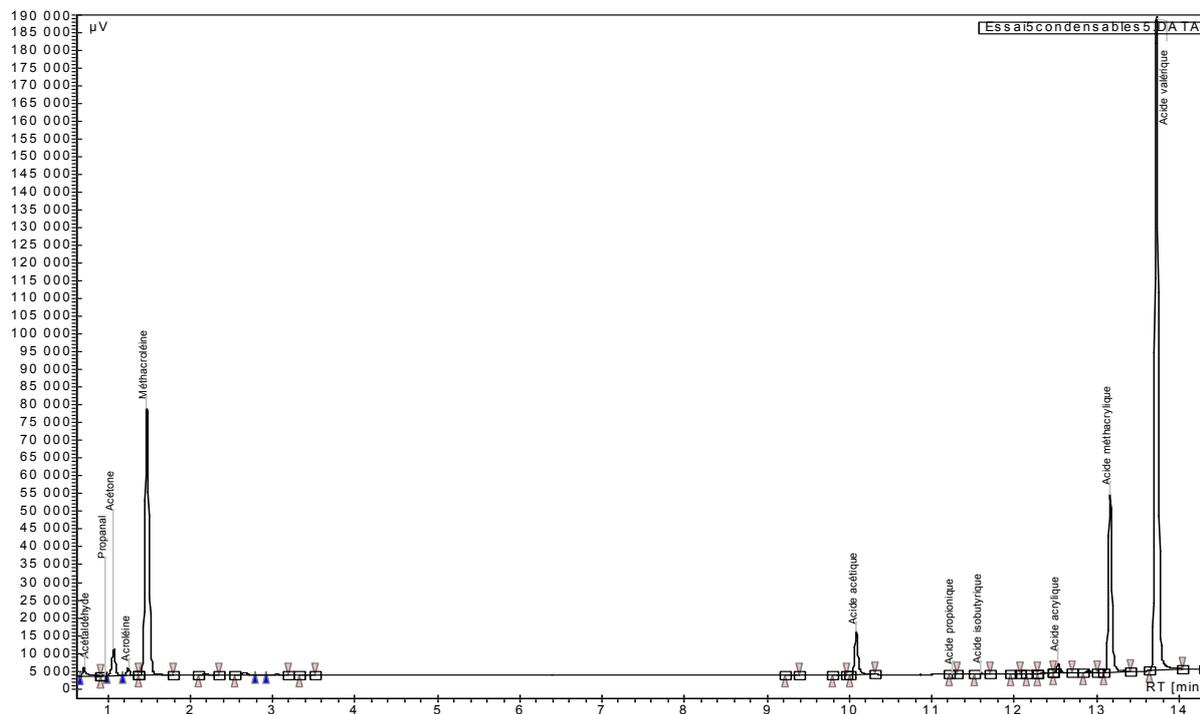


Figure 4.3 : Type de chromatogramme obtenu lors de l'analyse de la solution piégée

Les produits analysés sont, dans l'ordre d'apparition : l'acétaldéhyde, le propanal, l'acétone, l'acroléine, la méthacroléine, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide isobutyrique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide valérique. Notons que des pics de faibles intensités, dont les temps de rétention sont compris entre 2 et 13 minutes, n'ont pas été identifiés.

Pour comparaison, un dosage de l'acidité de la solution est réalisé par de la soude 0,02 mol.L⁻¹, avec la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Trois prélèvements de 10 mL sont dosés et présentent une bonne reproductibilité. Un écart entre le nombre de moles d'acide obtenues par chromatographie et le nombre de moles d'acide déterminées par titrage est souvent constaté. Ce dernier est souvent supérieur au premier (0,45 mmoles par dosage par rapport à 0,40 mmoles par chromatographie, en se référant à l'annexe), sans doute à cause de la formation de produits acides minoritaires non identifiés.

3. Etalonnage

La quantification des composés détectés impose un étalonnage précis.

Pour les gaz, différents mélanges O₂/isobutane/hélium sont réalisés. Par la suite, l'utilisation de deux bouteilles de mélanges étalons O₂/Kr/Hélium et Isobutane/Isobutène/CO/CO₂ ont permis à des étalonnages plus fiables.

Pour les composés oxygénés, trois solutions mères sont préparées :

- l'une contenant uniquement la méthacroléine, l'acétaldéhyde et l'acroléine, car ce sont des composés peu stables (vieillessement de la solution par polymérisation),
- une autre contenant tous les autres produits de réaction,
- une dernière contenant l'acide valérique.

L'étalonnage est une étape délicate car plusieurs produits sont volatils à température ambiante (acétaldéhyde, propanal et acétone), ce qui rend la prise volumique délicate. En outre d'autres produits sont instables (méthacroléine et acroléine).

➤ Bilans C et O

Les bilans C et O reposent sur une hypothèse contraignante qui suppose l'identification de tous les produits formés. Toutefois, les produits majoritaires étant connus et les produits non identifiés étant très minoritaires, les valeurs des bilans C et O, des conversions et des sélectivités restent utilisables.

1. Quelques définitions

- Taux de conversion d'un composé R : c'est le rapport entre le nombre de moles de réactif R qui a réagi et le nombre de moles de réactif R initialement introduit

$$(1) \quad X_R = \frac{n_{R\text{réagi}}}{n_{R0}}$$

- Sélectivité d'un composé i : c'est le rapport entre le nombre de moles d'un réactif R qui a réagi pour donner i sur le nombre total de moles de R qui ont réagi :

$$(2) \quad S_i = \frac{n_{R \rightarrow i}}{n_{R\text{réagi}}}$$

- Taux de transformation unitaire d'un réactif ou rendement : pour une réaction donnée, c'est le rapport entre le nombre de moles du réactif R_j et le nombre de moles de réactif R initialement introduit

$$(3) \quad TTU(R) = \frac{n_{Rj}}{n_{R0}}$$

Un lien direct existe entre la sélectivité, le taux de transformation unitaire et le taux de conversion :

$$(4) \quad S_i = \frac{TTU(R)}{X_R}$$

2. Calculs des bilans C et O à partir des données analytiques

A partir des 4 analyses de l'alimentation sèche, il est possible de déterminer le nombre de moles de dioxygène et d'isobutane initialement introduits, en utilisant le krypton comme étalon interne. L'expression, en millimoles, des quantités de composés entrant est alors:

$$(5) \quad n_{Kr}(\text{entrant}) = \frac{Q_{He/Kr}(\text{entrant}) \times C_{Kr} \times t_{\text{piégeage}}}{22,4}$$

$$(6) \quad n_i(\text{entrant}) = \frac{n_{Kr}(\text{entrant}) \times \%_i(\text{entrant})}{\%_{Kr}(\text{entrant})}$$

avec Q_i le débit de i en NmL/min (conditions normales)

n_i le nombre de millimoles de i

C_{Kr} la teneur en Kr dans l'Hélium/Kr

$t_{\text{piégeage}}$ le temps de piégeage en minutes

$\%_i$ le pourcentage molaire de i

Les pourcentages molaires sont calculés comme le produit de la surface moyenne des 4 pics par le coefficient de réponse.

Ces relations sont valables aussi bien pour déterminer les quantités de matière des réactifs dans l'alimentation que celles des gaz en sortie (il suffit de remplacer le terme entrant par sortant) car le krypton est un gaz « spectateur » qui se retrouve en même quantité à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Il n'en est pas de même des composés oxygénés condensés dans l'eau. En effet, l'acide valérique est utilisé comme étalon interne. On ne raisonne plus en terme de fraction molaire dans le mélange mais en terme de masse, en μg , de composé condensé par gramme de solution. On ajoute ainsi une quantité précise de solution mère d'acide valérique dans le mélange à analyser. Ce mélange est injecté dans le chromatographe et l'on mesure 4 aires de pics. Pour chaque composé i , on calcule le rapport entre l'aire du pic i sur l'aire du pic de l'acide valérique, ce qui permet de s'affranchir des incertitudes sur le volume injecté. Enfin, en multipliant la moyenne de ces rapports d'aires par le coefficient de réponse relatif à i et par la concentration en acide valérique, on obtient la concentration de i .

Pour résumer, on peut écrire :

$$(7) \quad C_i = C_{\text{acidevalérique}} \times K_{i/\text{acidevalérique}} \times \left(\frac{A_i}{A_{\text{acidevalérique}}} \right)_{\text{moyenne}}$$

avec C_i concentration massique de i

$K_{i/\text{acidevalérique}}$ le coefficient de réponse relatif de i

A_i l'aire du pic de i

L'obtention du nombre de millimoles de i s'obtient aisément par :

$$(8) \quad n_i = \frac{C_i \times m_{solution} \times 10^{-3}}{M_i}$$

avec n_i le nombre de millimoles de i
 M_i la masse molaire de i en g/mol
 $m_{solution}$ la masse de la solution en g

Les taux de transformation unitaires en C et O sont calculés selon l'équation (3) en tenant compte des coefficients stœchiométriques de chaque composé.

Les bilans C et O sont la somme des taux de transformation de chaque composé oxygéné et carboné. La conversion en isobutane (respectivement en oxygène) est la différence entre le bilan C (respectivement O) et le TTU(C) de l'isobutane (respectivement TTU (O) de l'oxygène).

Il est alors possible de calculer la sélectivité de chaque composé à partir de l'équation (4). Un exemple de feuille de calcul des bilans C et O est reporté en annexe 4.

I.1.a.4. Protocole expérimental

Le déroulement du test se divise en quatre étapes : le test de fuite, la calcination du catalyseur, la stabilisation en régime permanent et la réaction.

➤ Test de fuite

Après chargement du lit catalytique, un flux d'hélium traverse le lit. La sortie du réacteur est alors fermée pour que la pression interne atteigne 0,3 bars. La vanne d'entrée est alors fermée. La pression interne doit rester constante pendant au moins 30 minutes. On considère alors qu'il n'y a pas de fuite dans le montage.

➤ Calcination du catalyseur

Le catalyseur est activé sous hélium pendant une nuit à la température de réaction. La montée en température passe par un palier à 250°C pendant 30 minutes, puis la température de consigne du four est fixée à 320 ou 350°C. La montée en température est progressive et dépend entièrement de l'inertie thermique du four.

➤ Stabilisation en régime permanent

On réalise l'alimentation en mesurant à l'aide du bypass les débits d'hélium/krypton, d'isobutane et d'oxygène. L'alimentation sèche est analysée à l'aide du chromatographe. Elle est ensuite mélangée à la vapeur d'eau et dirigée vers le réacteur pendant une heure et demie, temps nécessaire pour obtenir un régime permanent.

Catalyseur	A	B	C	Moyenne	Incertitude relative	A	B	C	Moyenne	Incertitude relative
Sel de césium	(Cs ₃ H) _{1'}	(Cs ₃ H) _{1''}	(Cs ₃ H) _{1'''}	-	-	(Cs ₃ H) _{1'}	(Cs ₃ H) _{1''}	(Cs ₃ H) _{1'''}	-	-
Temps (h)	4 h	4 h	4 h	4 h	4 h	24 h	24 h	24 h	24 h	24 h
CO	6,2	8,6	6,9	7,2	19,4	5,2	6,8	5,9	6,0	13,3
CO ₂	51,5	44,2	40,3	45,3	13,7	43,7	38,0	37,5	39,8	9,8
Propane	0,01	0	0,01	0,01	100,0	0,01	0	0,01	0,01	100,0
Propène	0,3	0,1	0,2	0,2	50,0	0,3	0,1	0,2	0,2	50,0
Isobutène	0,7	0,7	0,9	0,8	25,0	0,7	0,7	1,0	0,8	25,0
Acétaldéhyde	0,9	0,8	0,9	0,9	12,5	1,0	0,9	1,0	1,0	10,0
Propanal	0,02	0,01	0,02	0,02	50,0	0,02	0,01	0,02	0,02	50,0
Acétone	0,5	0,4	0,5	0,5	20,0	0,6	0,4	0,5	0,5	20,0
Acroléine	0,7	0,4	0,4	0,5	40,0	0,8	0,4	0,4	0,5	60,0
Méthacroléine	8,1	7,9	9,0	8,3	8,4	9,4	8,7	10,9	9,7	12,3
Acide acétique	8,0	9,1	8,1	8,4	8,3	9,2	9,8	8,0	8,9	10,1
Acide propionique	0,2	0,2	0,2	0,2	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0
Acide isobutyrique	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0
Acide acrylique	1,7	1,6	1,5	1,6	6,2	2,1	1,7	1,4	1,7	23,5
Acide méthacrylique	21,1	25,9	30,9	26,0	11,5	26,6	32,3	32,8	30,6	13,1
Bilan C	104,0	100,6	98,7	101,0	3,0	99,2	99,2	103,4	100,6	2,8
Bilan O	89,0	81,0	85,1	85,0	4,7	89,5	86,2	93,8	89,8	4,4
Conversion de l'oxygène	38,8	38,5	32,1	36,5	12,0	32,0	32,4	26,8	30,4	11,8
Conversion de l'isobutane	7,4	7,7	6,7	7,3	8,2	6,6	7,0	5,9	6,5	9,2
Rendement en produits valorisables	2,1	2,6	2,7	2,5	12,0	2,4	2,9	2,6	2,6	11,5

Tableau 4.1 : Comparaison des résultats catalytiques des trois lots de catalyseurs A, B et C et estimation des incertitudes relatives en ‰ des taux de conversion, de sélectivités et de rendements en produits valorisables en %

➤ La réaction d'oxydation

Le piège utilisé lors de l'étape de stabilisation est remplacé par un nouveau piège taré, contenant une quantité connue d'eau. Après deux heures de piégeage, les gaz de sortie sont envoyés vers le chromatographe et le débit de sortie mesuré. On arrête alors le piégeage et on commence l'analyse de la solution, après avoir pesé le piège en fin de réaction. L'alimentation est remplacée par un flux d'hélium et l'on choisit de monter la température du four en vue d'un deuxième test le lendemain, ou de baisser la température en vue du déchargement.

I.1.b. Fiabilité des essais catalytiques

Avant d'exploiter les résultats des tests, il est primordial de répondre aux questions suivantes :

- Peut-on avoir une idée de la reproductibilité des résultats ?
- Quelle est la contribution des parois du réacteur et des réactions en phase homogène sur la réaction d'oxydation de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique ?
- Travaillons-nous en régime chimique ou en régime diffusionnel interne ou externe ?

I.1.b.1. Reproductibilité

Afin d'estimer la reproductibilité des résultats du test catalytique combinée à celle du mode de préparation, trois lots de catalyseur du type $\text{PMo}_{0.1}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ notés A, B et C sont synthétisés. Deux sels de césium notés $(\text{Cs}_3\text{H})_{1'}$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_{1''}$ sont préparés de la même manière que $(\text{Cs}_3\text{H})_1$. Les lots B et C sont constitués du même sel de césium. Ce protocole permet de différencier l'influence de la méthode de dépôt sur un même sel de césium de celle de la synthèse totale du catalyseur. La comparaison des résultats repose sur l'intervalle de répartition des mesures ramené en pourcentage de la valeur arithmétique moyenne. Plus précisément, on calcule la moyenne arithmétique m de n mesures X_i d'une grandeur μ comme

$$(9) \quad m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

On en déduit ensuite la valeur maximale des différences entre cette moyenne m et chaque valeur X_i . On exprime cette valeur, considérée comme une incertitude relative, en pourcentage de la valeur moyenne. Il ne serait pas correct d'utiliser des calculs d'écart-type pour seulement 3 données expérimentales. Le tableau 4.1 répertorie les valeurs des sélectivités et des taux de conversion des trois essais catalytiques réalisés au bout de 4 et 24 heures sous flux réactionnel.

Si on compare les résultats obtenus entre les solides A et B ou A et C par rapport à B et C, la nature du support n'induit pas une grande variabilité. En outre, les incertitudes relatives sur les taux de conversion de l'isobutane et de l'oxygène sont respectivement de l'ordre de 8,5 et 12%, ce qui est satisfaisant au regard des valeurs généralement rencontrées dans la littérature.

Les incertitudes relatives sur les sélectivités des produits majoritaires sont de l'ordre de 13 % à l'exception de celle sur le monoxyde de carbone qui atteint 19 %.

Pour les produits minoritaires, compte tenu des faibles quantités détectées, les erreurs sont plus importantes, notamment pour le propène. Ceci est en relation directe avec le type de détecteur utilisé : le catharomètre est un détecteur moins sensible que le détecteur à ionisation de flamme.

On gardera donc comme critères de comparaison des résultats les deux suivants :

- Les incertitudes sur les taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène sont de 8,5 et 12%,
- L'incertitude sur les sélectivités des produits majoritaires est de l'ordre de 13 %.

I.1.b.2. Test à blanc

Le catalyseur est remplacé par du carborundum de 0,25 mm de diamètre. Le temps de contact est fixé à 2,8 secondes. Au bout de 4 heures sous flux réactionnel, les taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène sont respectivement de 0,2 et 0,4 %. Les produits détectés sont le monoxyde de carbone et l'isobutène, ainsi que des traces de dioxyde de carbone. Les sélectivités des deux premiers produits sont respectivement de 12,6 et 56,9 %. On peut donc considérer que les contributions des parois du réacteur et des réactions en phase homogène sont négligeables.

I.1.b.3. Régime cinétique ou diffusionnel ?

Il nous faut différencier le régime diffusionnel externe du régime diffusionnel interne.

- Régime diffusionnel interne^{2,3}

Le schéma d'étapes élémentaires régissant la loi cinétique n'est pas connu. Toutefois, pour des raisons de simplicité, et en accord avec la littérature, nous pouvons supposer une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à l'isobutane :

$$(10) \quad r_{\text{apparente}} = k_{\text{apparente}} \times C_{\text{isobutane}} = -\frac{dC_{\text{isobutane}}}{dt}$$

où $r_{\text{apparente}}$ est la vitesse de réaction apparente,
 $k_{\text{apparente}}$ est la constante de vitesse apparente,
 $C_{\text{isobutane}}$ est la concentration en isobutane.

Après intégration, on obtient :

$$(11) \quad \frac{1}{t_c} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{isobutane}}}\right) = k_{\text{apparente}}$$

où t_c est le temps de contact,
 $X_{\text{isobutane}}$ est le taux de conversion en isobutane

Il est donc possible de calculer la vitesse apparente pour chaque temps de contact et d'évaluer le module de Thiele modifié pour chaque essai par la formule :

$$(12) \quad \Phi = \frac{d_p^2 \times k_{\text{apparente}}}{D}$$

où d_p , le diamètre des particules, de l'ordre de 1 mm,

D , le coefficient de diffusion moléculaire, est évalué à 2.10^{-4} m²/s à partir d'un logiciel de simulation,

$k_{apparente}$, la constante de vitesse apparente, est calculée d'après l'équation (11).

Avec ces données, le module de Thiele modifié est compris entre $1,9.10^{-4}$ et 2.10^{-4} , donc largement inférieure à 1. Il ne semble donc pas y avoir de limitation diffusionnelle interne. Toutefois, dans le cas d'une réaction d'oxydation totale importante, on ne peut pas exclure complètement la diffusion interne pour une taille de grain petite.

➤ Régime diffusionnel externe

Il est possible d'évaluer le coefficient de transfert externe à partir de la relation en lit fixe³ suivante :

$$(13) \quad Sh = 2 + 1,8 \times \sqrt{Re} \times \sqrt[3]{Sc}$$

avec Sh le nombre de Sherwood,

Re le nombre de Reynolds,

Sc le nombre de Schmidt

définis par :

$$(14) \quad Sh = \frac{k_d \times d_p}{D} \quad (15) \quad Re = \frac{d_p \times u_F \times \rho_F}{\mu_F} \quad (16) \quad Sc = \frac{\mu_F}{\rho_F \times D}$$

où k_d coefficient de transfert en s⁻¹

u_F , la vitesse linéaire du fluide en Nm³/s

ρ_F la masse volumique du fluide, est évaluée à 0,263 kg/m³ à partir de l'alimentation décrite en I.1.a.2.

μ_F , la viscosité du fluide, est évaluée à 2,8.10⁻⁵ Pa.s

La vitesse linéaire du fluide dépend du débit total et est donnée par la relation :

$$(17) \quad u_F = \frac{Q_F}{S \varepsilon_L}$$

où Q_F est le débit total entrant en m³/s

S est la section du réacteur en m²

ε_L est le degré de vide du réacteur évalué à 40 %

Le coefficient de transfert externe est calculé et comparé à la constante cinétique $k_{apparente}$ d'après la relation de Carberry⁴ :

$$(18) \quad C_a = \frac{k_{apparente} \times d_p}{6k_d}$$

Le nombre de Carberry varie entre $1,2.10^{-5}$ et $1,5.10^{-5}$. En supposant une réaction d'ordre 1, on constate qu'il est largement inférieur à 0,05. Il ne semble donc pas y avoir de problème de diffusion externe.

I.2. Résultats catalytiques

I.2.a. En terme de performances recherchées

L'évolution des taux de conversion de l'isobutane, du dioxygène et du rendement en produits valorisables (acide méthacrylique et méthacroléine) est représenté sur les figures 4.4, 4.5 et 4.6. Les lettres de (a) à (h) sont associées respectivement à PMo₁₁V/(Cs₃H₄)₁, PMo₁₁V/(Cs₃H₄)₂,

$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$.

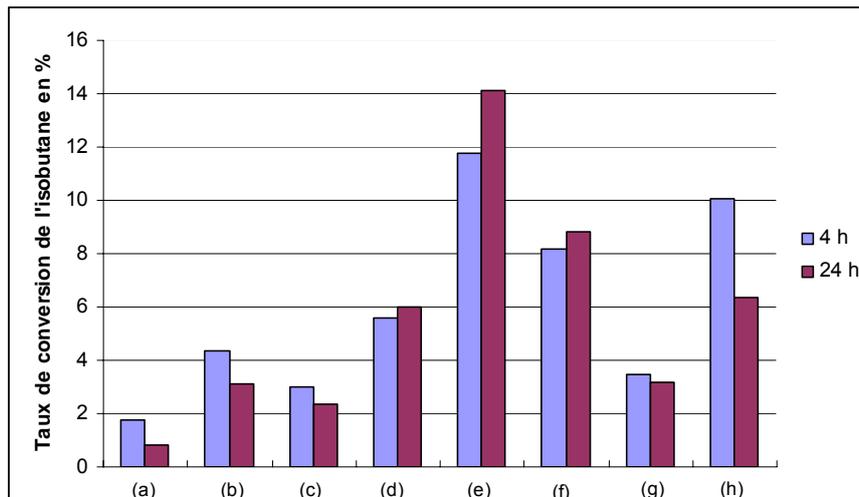


Figure 4.4 : Evolution du taux de conversion de l'isobutane en fonction de la formulation des catalyseurs

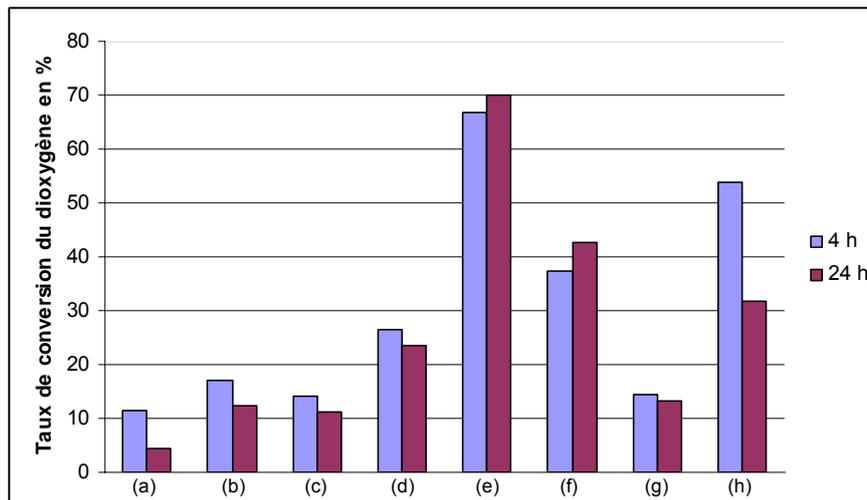


Figure 4.5 : Evolution du taux de conversion du dioxygène en fonction de la formulation des catalyseurs

(a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$, (d) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$,
 (e) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, (f) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (g) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$, (h) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

On constate que les catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$ sont deux fois moins actifs que leur homologue oxydé ou que les autres familles de catalyseurs contenant du vanadium dans le sel de césium. Le catalyseur le plus actif est $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$. Les rendements en produits valorisables sont similaires pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$. Les taux de conversion sont comparables au bout de 4 et 24 heures sous flux réactionnel. En revanche, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ sont plus sélectifs en méthacroléine et acide méthacrylique au bout de 24 heures. Enfin, les rendements les plus significatifs sont de l'ordre de 3 % pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ au bout de 24 et 4 heures respectivement.

Les faibles conversions de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_i$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$ peuvent être mises en relation avec les propriétés texturales de ces solides. Ces catalyseurs possèdent en effet une grande contribution d'une mésoporosité de faible diamètre (inférieur à 30 Å), qui limite probablement l'accès des réactifs aux sites catalytiques.

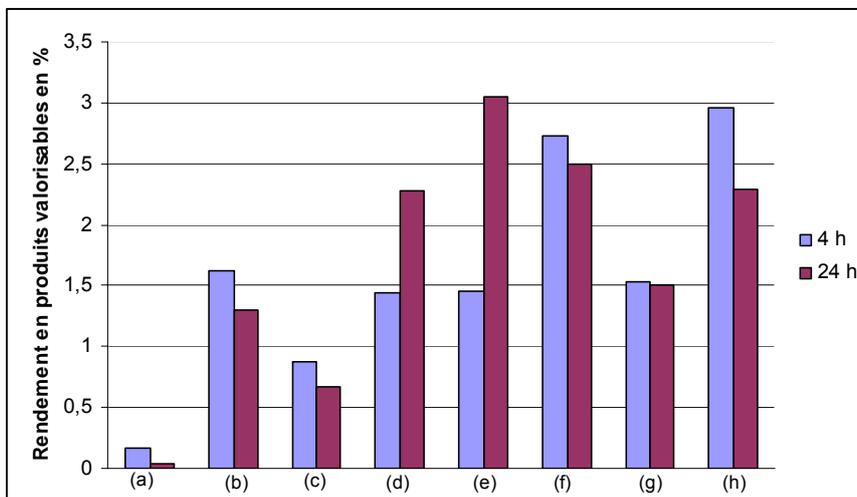


Figure 4.6 : Evolution du rendement en produits valorisables (acide méthacrylique et méthacroléine) en fonction de la formulation des catalyseurs

I.2.b. En terme de sélectivités

➤ Comparaison des sélectivités

Les figures 4.7 et 4.8 illustrent l'évolution des sélectivités des produits majoritaires (CO , CO_2 , isobutène, méthacroléine, acide acétique, acide méthacrylique et acide acrylique) et des produits minoritaires (acétaldéhyde, propanal, acétone, acroléine, acide propionique et acide isobutyrique) en fonction de la formulation des catalyseurs.

$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ présente un comportement catalytique très différent des autres catalyseurs. Alors que les produits majoritaires, outre le monoxyde et le dioxyde de carbone, sont l'isobutène, la méthacroléine et l'acide propionique, la sélectivité en acide méthacrylique est négligeable (inférieure à 0,2 %). A l'inverse, les autres catalyseurs conduisent à des valeurs de sélectivités en acides méthacrylique, acrylique et acétique plus conséquentes que $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. Ce dernier possède donc des caractères d'(oxy)déshydrogénation et d'oxydation totale plus marqués, au détriment de l'oxydation sélective en méthacroléine et acide méthacrylique.

En comparant les performances catalytiques des deux autres catalyseurs de la même famille, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ présente des sélectivités plus grandes en monoxyde de carbone et en méthacroléine, alors que $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$ a un caractère d'oxydation totale plus important. Enfin, la comparaison entre le sel oxydé $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et les composés réduits $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_{2,3}$ indique que les répartitions des produits d'oxydation sont comparables pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$.

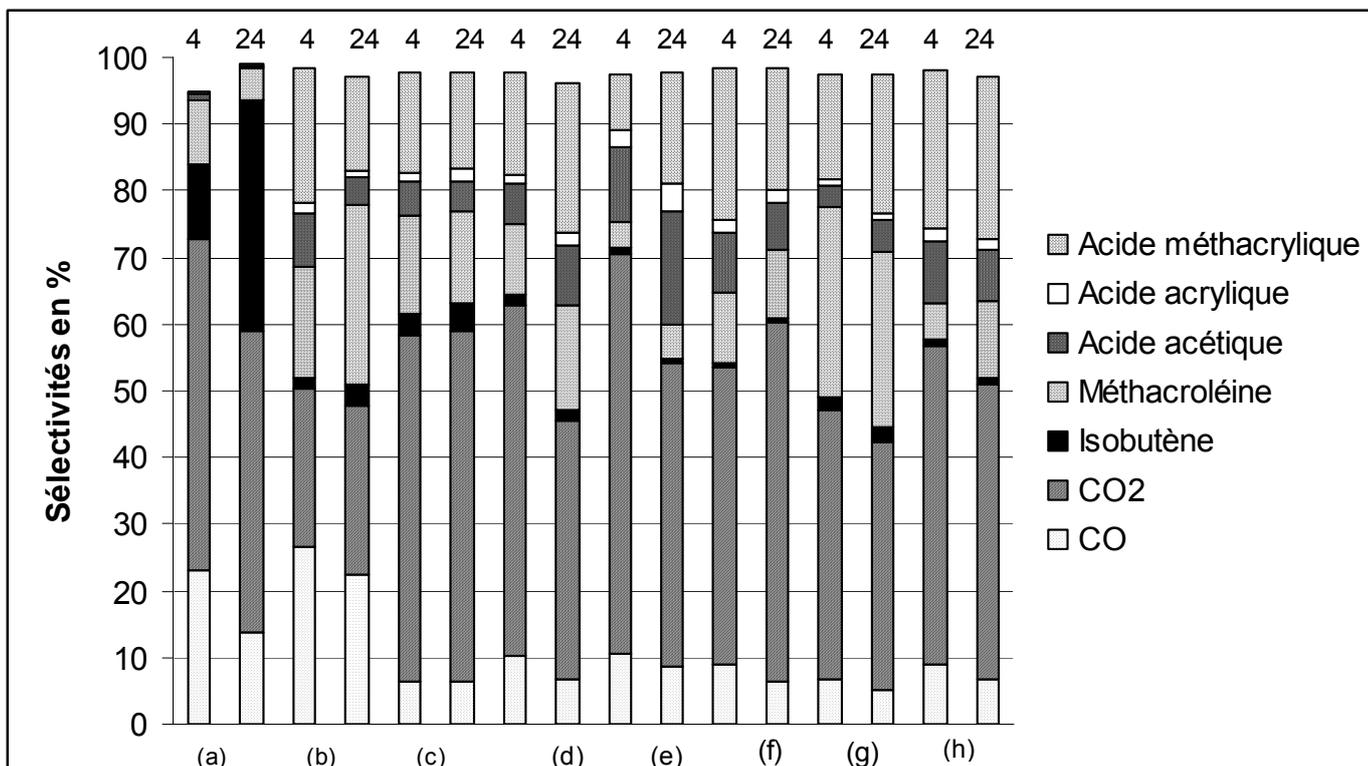


Figure 4.7 : Evolution des sélectivités des produits majoritaires en fonction de la formulation des catalyseurs

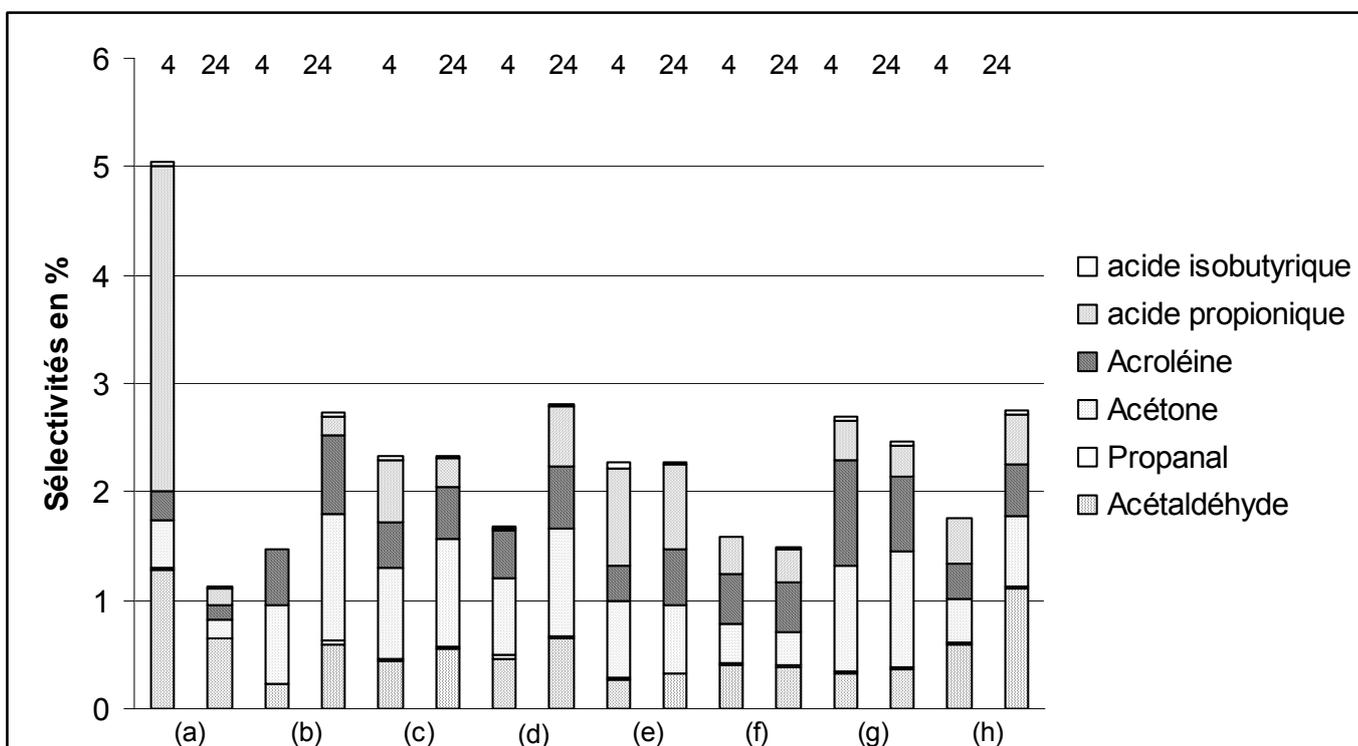


Figure 4.8 : Evolution des sélectivités des produits minoritaires en fonction de la formulation des catalyseurs :

(a) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, (c) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$, (d) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$,
 (e) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$, (f) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (g) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$, (h) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

La seule différence entre ces catalyseurs réside dans le pouvoir de conversion deux fois plus importante pour le composé oxydé.

En ce qui concerne les catalyseurs contenant du vanadium dans l'hétéropolysel de césium, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ se distingue des autres catalyseurs. Il est effectivement plus sélectif en méthacroléine, isobutène, acétone et acroléine mais moins actif. Les trois autres catalyseurs plus actifs sont également plus sélectifs en acides acrylique et acétique.

Entre 4 et 24 heures, des différences de sélectivités apparaissent. Ainsi, la sélectivité en isobutène augmente considérablement au bout de 24 heures au détriment de celles de CO et de la méthacroléine pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. De même, la sélectivité en dioxyde de carbone diminue globalement au profit de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique.

➤ Lien avec les propriétés texturales et structurales

De prime abord, la différence de comportement de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ vis-à-vis des autres catalyseurs ne semble pas directement reliée à la texture qui diffère fortement pour les deux autres composés de la même famille mais plutôt à la différence de structure. Effectivement, la diffraction des rayons X indique que des phases comme $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ou la phase inconnue notée + sont exceptionnellement présentes dans $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$. La première phase contenant du molybdène (V) peut être responsable d'un caractère oxydant moins marquée.

Par ailleurs, aucune différence n'est observée par spectroscopie infrarouge ou par diffraction des rayons X pour les trois catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$. La divergence de comportement de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_3$ est relié à des taux de conversion plus faibles et à une mésoporosité de diamètre inférieure à 30 Å beaucoup plus marquée.

I.3. Conclusion

Le mode de préparation des sels de césium influe sur les performances catalytiques des composés qui en dérivent. Alors que $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$ est très peu actif et plutôt sélectif en isobutène et méthacroléine, les autres catalyseurs sont plus sélectifs en acides méthacrylique et acétique. Les composés du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_i$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ sont deux fois plus actifs que leurs homologues pauvres en vanadium. Les faibles taux de conversion semblent être reliés à une faible mésoporosité (inférieure à 30 Å).

Pour l'étude plus fine de la caractérisation et de la quantification de sous produits minoritaires, quatre des 7 catalyseurs précédemment utilisés ont été choisis. Parmi les trois « familles » de formulation identiques, le catalyseur retenu est celui qui induit le rendement le plus grand en produits valorisables : $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ sont également étudiés afin de déduire l'influence de l'état d'oxydation sur les sélectivités et le schéma réactionnel.

II. Analyse des sous produits minoritaires pour l'étude du schéma réactionnel

II.1. Démarche expérimentale, conditions de réaction et d'analyses

II.1.a. Choix des expériences et conditions des essais catalytiques

Comme rapporté dans le chapitre 1, une isomérisation du squelette carboné lors de l'oxydation de l'isobutane sur des catalyseurs à base d'HPA se produit, comme le montre la formation d'anhydride maléique mis en évidence par Busca et al.⁵ et L. Zaïr⁶. Cette observation a orienté notre démarche pour l'étude du schéma réactionnel. Trois réactifs sont étudiés : l'isobutane, le n-butane et le but-1-ène.

Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique, à une température de 320 °C et avec un temps de contact de 2,8 secondes. L'alimentation composée du n-butane est identique à celle de l'isobutane, mais elle diffère pour l'oxydation du but-1-ène. En effet, on peut considérer que cette oléfine n'est pas présente en grande quantité dans le réacteur car les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 1 montrent que le but-1-ène s'isomériser facilement en but-2-ène. Par ailleurs, il proviendrait de l'oxydéshydrogénation du n-butane ou de l'isomérisation de l'isobutène qui est un intermédiaire réactionnel très réactif compte tenu de la faible teneur détectée en sortie de réacteur. Enfin, les oléfines s'oxydent plus rapidement que les paraffines.

Toutes ces considérations nous ont conduit à choisir pour l'oxydation du but-1-ène une alimentation constituée de :

- 1,7 % de but-1-ène,
- 4,9 % de dioxygène,
- 6,5 % d'eau,
- 86,9 % d'un mélange inerte composé d'azote, d'hélium et de krypton.

Ce mélange est situé en dehors de la zone d'inflammabilité du but-1-ène comme le confirme le diagramme ternaire « but-1-ène, dioxygène et inerte » présenté en annexe.

Après un traitement thermique d'une nuit sous hélium à la température de réaction, les taux de conversion et les sélectivités sont déterminés au bout de 4 heures sous flux réactionnel.

Entre 4 et 7 heures, les effluents solubles sont récupérés dans un minimum d'eau deutérée pour réaliser des analyses en RMN et en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS).

Au bout de 7 heures, cet échantillonnage représente une image à un instant t de la répartition des sous produits d'oxydation. Effectivement, les sélectivités et les activités varient légèrement (variations significatives par rapport à l'incertitude relative) entre deux mesures prises à 20 heures d'intervalle comme le montre le paragraphe précédent.

Pour l'oxydation de l'isobutane, les sélectivités et les taux de conversion sont calculés comme indiqué précédemment, en considérant les rendements unitaires de chaque produit. Cette méthode implique la connaissance de tous les produits d'oxydation, du moins les produits majoritaires. Il est évident qu'un produit présentant une sélectivité de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} % n'aura pas un impact énorme sur les bilans C et O.

Pour l'oxydation du n-butane et du but-1-ène, les conversions et les sélectivités sont calculées directement à partir des données chromatographiques. Pour le réactif considéré i , on calcule directement la conversion à partir des nombres de moles :

$$(19) X_i = \frac{\%_{\text{entrant}} \times Q_{\text{entrant}} - \%_{\text{isortant}} \times Q_{\text{sortant}}}{\%_{\text{entrant}} \times Q_{\text{entrant}}}$$

avec $\%_{\text{entrant}}$: pourcentage molaire de i dans l'alimentation

$\%_{\text{isortant}}$: pourcentage molaire de i dans la sortie

Q_i : débit en NL/h

Les pourcentages sont déterminés à partir du krypton.

Comme dans le cas de l'isobutane, la sélectivité est calculée comme le rapport entre le rendement unitaire et la conversion.

II.1.b. Partie analytique

II.1.b.1. RMN ^1H et ^{13}C

Le spectromètre utilisé est un spectromètre Bruker 300 MHz. Le tableau 4.2 résume les paramètres d'acquisition utilisés.

L'identification des pics est possible par comparaison aux spectres des produits purs enregistrés dans les mêmes conditions ou bien à l'aide de fiches SDBS. En ce qui concerne les produits déjà détectés par chromatographie gazeuse, l'identification est réalisée en se basant sur l'intensité des raies expérimentales et l'ordre de déblindage des raies dans le deutérotrichlorométhane (données des fiches SDBS), bien que l'effet du solvant ne soit pas anodin, notamment pour les protons échangeables.

Pour les produits mis en évidence par GCMS, leur présence est confirmée par comparaison du spectre RMN théorique au spectre enregistré.

Noyau	^1H	^{13}C
D1 temps entre chaque pulse (s)	0,1	0,1
NS nombre de scans	32	17000
LB coefficient de lissage (Hz)	0,2	2
R0 vitesse de rotation (Hz)	20	20
AQ temps d'acquisition (s)	6,84	1,82

Tableau 4.2 : Paramètres d'acquisition des spectres RMN ^1H et ^{13}C

II.1.b.2. GC-MS

Le spectromètre de masse est un polarisQ muni du logiciel Excalibur. L'injecteur est un injecteur split de division 1/5. Le volume injecté varie de 0,25 à 0,5 μL . La colonne chromatographique est également une colonne EC1000 mais son diamètre est de 0,25 mm, plus adapté pour la spectrométrie de masse. La programmation de température est la même que pour l'analyse chromatographique du test catalytique à l'exception de la température finale qui est de

240 °C au lieu de 210 °C. La source d'ionisation est une source à impact d'électrons. L'analyseur est une trappe ionique. Pour éviter de détériorer le filament de la source, l'alimentation électrique est volontairement coupé entre 4 et 7 minutes car l'eau élue dans cette zone.

Chaque spectre de masse obtenu est comparé à ceux de la bibliothèque du logiciel Excalibur, mais également aux fiches SDBS.

II.2. Analyse qualitative des produits d'oxydation

Lors de l'oxydation de l'isobutane, tous les produits listés dans le paragraphe I. sont détectés. Lors de l'oxydation du n-butane, on observe également la formation de tous ces produits dans des proportions différentes, dont l'acide méthacrylique, la méthacroléine et l'isobutène. On observe également la formation du but-1-ène et du but-2-ène. Enfin, lors de l'oxydation du but-1-ène, les mêmes produits sont formés. Dans tous les cas, le propène est produit.

Les résultats confirment l'isomérisation de la chaîne carbonée linéaire en chaîne carbonée ramifiée lors de l'oxydation du n-butane et du but-1-ène. Cette tendance a déjà été observée par Lorences et al.⁷ lors de l'oxydation du n-butane sur des catalyseurs VPO où l'acide méthacrylique avait été détecté. Mais qu'en est-il de l'oxydation de l'isobutane ?

II.2.a. GC-MS

De nombreux produits sont détectés par GC-MS. On retrouve tout d'abord les produits d'oxydation de l'isobutane identifiés et quantifiés par chromatographie gazeuse. D'autres produits plus minoritaires sont identifiés au cours de l'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène. Par souci de clarté, ne sont représentés ci-après que les produits d'oxydation de ces alcanes communs à au moins deux catalyseurs ou pour le même catalyseur. De nombreux autres produits sont détectés lors de l'oxydation du but-1-ène, mais seuls ceux déjà détectés lors de l'oxydation d'un des deux butanes sont retenus. Les autres produits sont des dérivés oxydés de la chaîne carbonée linéaire en C₄ ainsi que de nombreux composés aromatiques mono, bi ou trisubstitués par des chaînes alkyles, des alcools, des aldéhydes et des cétones.

Les tableaux 4.3, 4.4 et 4.5 dressent respectivement la liste des produits d'oxydation (autres que les produits mis en évidence par chromatographie gazeuse) linéaires, cycliques non aromatiques et aromatiques. Un exemple de chromatogramme enregistré en GC-MS est représenté en annexe 5.

Dans le but de connaître plus précisément par quelle réaction d'oxydation ces produits minoritaires sont obtenus, le tableau 4.6 rapporte les produits formés lors des différentes réactions.

On constate que, dans leur majorité, les produits d'oxydation minoritaires sont formés avec les trois réactifs. Des différences apparaissent toutefois :

- la crotonaldéhyde et le furane ne sont observés que lors de l'oxydation du but-1-ène,
- le diméthylphosphite (provenant d'une réaction avec le phosphore de l'hétéropolyanion) et l'acide trans-chloroacrylique ne sont pas détectés lors de l'oxydation de l'isobutane,
- l'anhydride 2,3-diméthylmaléique n'est pas formé lors de l'oxydation du but-1-ène,
- le p-tolualdéhyde, l'acide p-toluique et le p-crésol ne sont observés que lors de l'oxydation de l'isobutane.

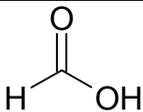
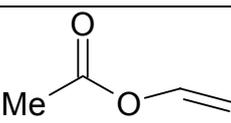
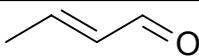
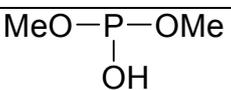
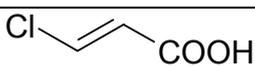
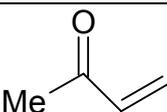
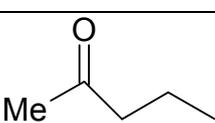
Produit	Formule chimique	Rapport m/z des ions majoritaires
Méthanol	CH ₃ OH	29,31,33
Acide formique		44, 45, 46
Acétate de vinyle		43
Crotonaldéhyde		39, 69, 70
Diméthylphosphite		47, 59, 79, 80
Acide transchloroacrylique		44, 61, 72, 89, 107
Méthylvinylcétone (MVK)		24, 43, 55, 71, 86
Méthylpropylcétone (MPK)		43, 71, 86

Tableau 4.3 : Caractéristiques des spectres de masse des produits minoritaires linéaires

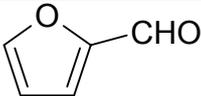
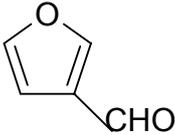
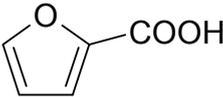
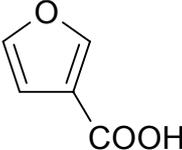
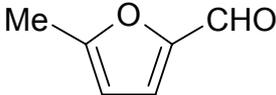
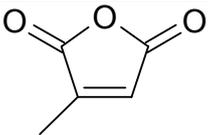
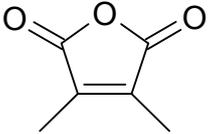
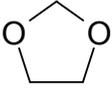
Produit	Formule chimique	Rapport m/z des ions majoritaires
2-furaldéhyde		39, 95, 96
3-furaldéhyde		39, 95, 96
4-cyclopentene-1,3-dione		42, 50, 68, 96
Acide 2-furoïque		39, 95, 112, 113
Acide 3-furoïque		39, 95, 112, 113
5-méthyl-2-furaldéhyde		28, 43, 44, 55, 99, 100, 101
Anhydride citraconique		39, 40, 69, 87
Anhydride 2,3-diméthylmaléique		39, 40, 68, 96
Ethylméthyldioxane		44,73
furane		39, 68

Tableau 4.4 : Caractéristiques des spectres de masse des produits minoritaires cycliques non aromatiques

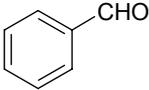
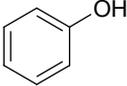
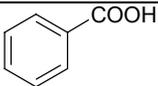
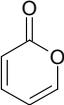
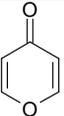
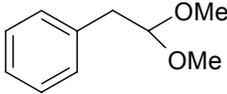
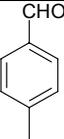
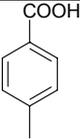
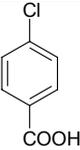
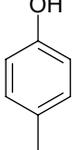
Produit	Formule chimique	Rapport m/z des ions majoritaires
Benzaldéhyde		50, 76, 92, 103
Phénol		39, 50, 66, 94, 95
Acide benzoïque		50, 51, 77, 105, 122, 123
Pyran-2-one		68, 69, 96
Pyran-4-one		68, 69, 96
Diméthoxyéthylbenzène		75, 135
p- tolualdéhyde		39, 40, 69, 91, 119
Acide p-toluique		39, 46, 63, 91, 119, 136
Benzène		50, 77, 78
Acide p-chlorobenzoïque		75, 111, 139, 141, 156
p-crésol		39, 50, 53, 109, 110

Tableau 4.5 : Caractéristiques des spectres de masse des produits minoritaires aromatiques

Produit	Isobutane	n-butane	But-1-ène
Méthanol	+	+	+
Acide formique	+	+	+
Acétate de vinyle	+	+	+
Crotonaldéhyde			+
Diméthylphosphite		+	+
Acide transchloroacrylique		+	+
Méthylvinylcétone (MVK)	+	+	+
Méthylpropylcétone (MPK)	+	+	+
2-furaldéhyde	+	+	+
3-furaldéhyde	+	+	+
4-cyclopentene-1,3-dione	+	+	+
Acide 2-furoïque	+	+	+
Acide 3-furoïque	+	+	+
5-méthyl-2-furaldéhyde	+	+	+
Anhydride citraconique	+	+	+
Anhydride 2,3-diméthylmaléique	+	+	
Ethylméthylidioxane		+	
furane			+
Benzaldéhyde	+	+	+
Phénol	+	+	+
Acide benzoïque	+	+	+
Pyran-2-one	+	+	+
Pyran-4-one	+	+	+
Diméthoxyéthylbenzène	+	+	+
p- tolualdéhyde	+		
Acide p-toluique	+		
Benzène		+	+
Acide p-chlorobenzoïque	+	+	+
p-crésol	+		

Tableau 4.6 : Voies de formation des produits d'oxydation minoritaires

II.2.b. RMN ^1H et ^{13}C

Les spectroscopies RMN du proton et du carbone sont utilisées conjointement car elles apportent des informations complémentaires. La RMN du proton est quantitative et rapide, mais la gamme de déplacements chimiques est peu étendue, ce qui peut induire des interférences de pics attribuables à des protons dont l'environnement est proche. En revanche, la RMN ^{13}C possède une gamme de déplacements chimiques beaucoup plus grande, mais ce noyau est beaucoup moins sensible que le proton, ce qui implique des temps d'accumulation très grand. Enfin, du fait du découplage proton, la RMN ^{13}C n'est pas quantitative.

II.2.b.1. RMN ^1H

L'allure du spectre RMN ^1H enregistré pour chaque échantillon est compatible avec les données obtenues par GCMS. La figure 4.9 représente l'allure des spectres observés.

Quatre domaines de déplacements chimiques peuvent être distingués :

- une zone entre 1,6 et 2,2 ppm relative aux protons des groupes méthyles en α d'une fonction carbonyle,
- une zone entre 5,5 et 6,4 ppm relatives aux protons éthyléniques en α d'une fonction carbonyle,
- une zone entre 6,5 et 7,4 ppm relatives aux protons benzéniques ou éthyléniques engagés dans un cycle,
- une zone entre 9,2 et 9,4 ppm relative aux protons aldéhydiques

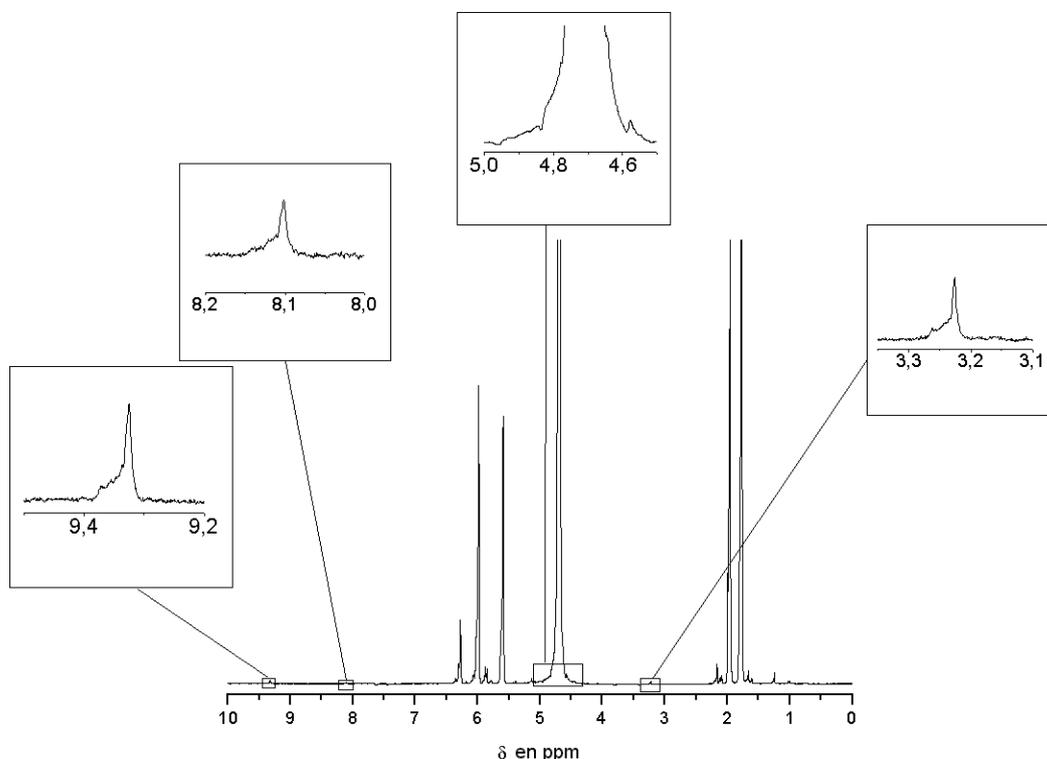


Figure 4.9 : Spectre RMN ^1H des effluents solubles dans D_2O lors de l'oxydation de l'isobutane

Le tableau 4.10 résume les caractéristiques des produits clairement identifiés en RMN ^1H . La formation de méthanediol et d'acide maléique est, en particulier, mise en évidence.

Produit	Déplacements chimiques (en ppm)
Acétone	CH_3 , s, 2,12
Acroléine	H gem de $\text{C}=\text{O}$, dd, 6,30, 6,35, sous le pic majoritaire à 6,27 ; H aldéhydique, s, 9,33
Méthacroléine	CH_3 , s, 1,77, H en position cis e $\text{C}=\text{O}$, s, 6,02 ; H en position trans de $\text{C}=\text{O}$, 5,59, H aldéhydique, s, 9,32
Acide acétique	CH_3 , s, 2,09
Acide acrylique	H en position trans de $\text{C}=\text{O}$, dd, 5,78 ; 5,85, 5,88, 5,92, H en position cis de $\text{C}=\text{O}$, dd, 6,07, 6,18 et sous le pic majoritaire à 5,98 ; H gem de $\text{C}=\text{O}$, dd, 6,30, 6,35 et sous le pic majoritaire à 6,27 ppm
Acide méthacrylique	CH_3 , s, 1,96, H en position cis de $\text{C}=\text{O}$, s, 6,02 ; H en position trans de $\text{C}=\text{O}$, s, 5,59
méthanol	CH_2 , s, 3,26
méthanediol	CH_2 , s, 4,57
Acide formique	CH, s, 8,10
Acide maléique	CH, s, 6,27

Tableau 4.10 : Caractéristiques des produits clairement identifiés en RMN ^1H

Des multiplets sont observés dans la région des protons des cycles benzéniques ou de cycles comprenant une liaison éthylénique ou encore entre 2,2 et 2,4 ppm et sont compatibles avec la présence des produits mis en évidence par GC-MS. Il n'est toutefois pas possible d'attribuer chaque pic à un produit déterminé.

II.2.b.2. RMN ^{13}C

La figure 4.10 et le tableau 4.11 illustrent respectivement l'allure des spectres RMN ^{13}C ainsi que les caractéristiques des produits clairement identifiés.

Quatre zones peuvent être différenciées :

- une zone entre 0 et 300 ppm relative aux atomes de carbone des groupes méthyles et méthylènes,
- une zone entre 60 et 100 ppm relative au carbone en α d'un atome d'oxygène,
- une zone entre 110 et 150 ppm relative aux atomes de carbone engagés dans une liaison éthylénique,
- une zone entre 160 et 180 ppm relative au carbone d'une fonction carbonyle.

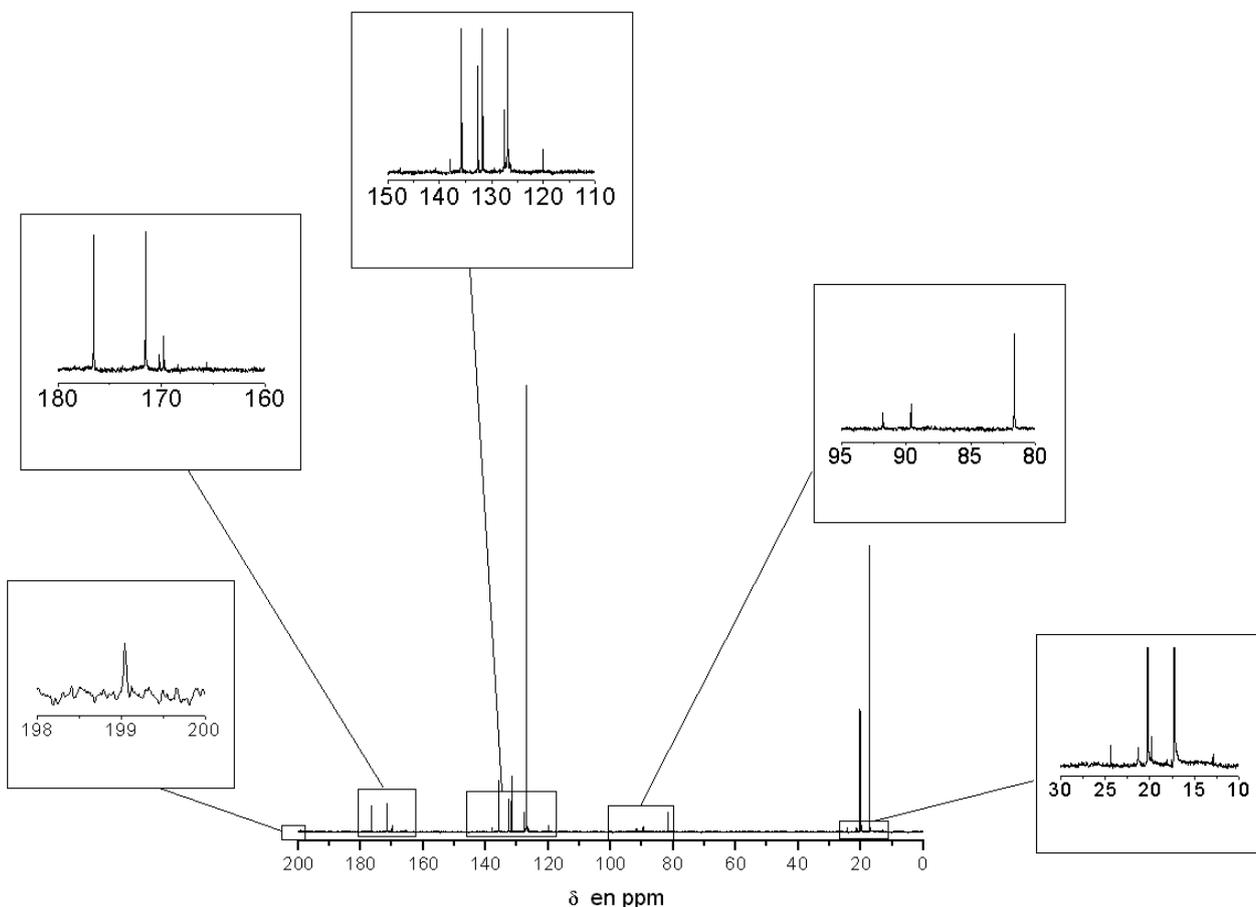


Figure 4.11 : Allure des spectres RMN ^{13}C

Produit	Déplacement chimique (en ppm)
Acétone	CH_3 , s, 21,30. C=O non observable
Méthacroléine	CH_3 , s, 17,26, CH, s, 132,63 ; CH, s, 147,74. C=O, s, 147,74., C=O, s, 199,04
Acide méthacrylique	CH_3 , s, 17,26 ; CH, s, 126,95, CH, s, 135,83 ; C=O, s, 171,52
Acide acétique	CH_3 , s, 20,27 ; C=O, s, 176,53
Dérivés du formaldéhyde	81, 89, 92

Tableau 4.11 : Caractéristiques des produits d'oxydation clairement identifiés par RMN ^{13}C

Des produits dérivés du formaldéhyde comme le méthanediol, le polyoxométhylène et le 1,3,3 trioxane sont ainsi mis en évidence. Ces pics peuvent également être associés à des formes dioxanes comme l'éthylméthyldioxane identifié par GC-MS.

D'autre part, l'allure du spectre est également en accord avec la présence des composés benzéniques mis en évidence par GC-MS.

II.2.c. Conclusion

La GC-MS et la RMN sont deux méthodes complémentaires efficaces pour identifier les sous-produits minoritaires de l'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène. On distingue des composés oxydés linéaires, des composés aromatiques et des composés cycliques insaturés. Des produits d'oxydation communs sont formés avec les trois hydrocarbures. La spectroscopie RMN fait apparaître d'autres produits qui n'éluent pas dans les colonnes chromatographiques comme l'acide maléique, le méthanediol ou d'autres dérivés du formaldéhyde. Les spectres RMN sont en accord avec la nature des produits identifiés par GC-MS.

Les résultats obtenus confirment qu'une isomérisation de la chaîne carbonée lors de l'oxydation de l'isobutane a bien lieu. On observe en effet la formation d'acide maléique et de méthylvinylcétone. Il en va de même lors des oxydations du n-butane et du but-1-ène : l'isobutène, la méthacroléine et l'acide méthacrylique sont produits.

II.3. Explication de la formation des sous-produits d'oxydation

Ce paragraphe se divise en 6 parties suivant la nature des produits d'oxydation :

- Produits d'oxydation dérivés d'intermédiaires à 1 ou 2 atomes de carbone,
- Produits d'oxydation dont le squelette carboné linéaire est composé de 4 atomes de carbone,
- Produits d'oxydation à 5 atomes de carbone,
- Produits d'oxydation possédant un noyau aromatique,
- Autres produits.

II.3.a. Dérivés d'intermédiaires à 1 ou 2 atomes de carbone

- Méthanol, acide formique et dérivés du formaldéhyde

À partir de réactifs à 4 atomes de carbone des produits à 3 atomes de carbone comme l'acroléine, l'acide acrylique, le propanaldéhyde et l'acide propanoïque ainsi que l'acétone se forment. Il est raisonnable de penser qu'une coupure oxydante sur une liaison éthylénique de l'isobutène ou du butène entraîne la formation de ces produits, ainsi que la libération de méthanol, de formaldéhyde et d'acide formique. Le formaldéhyde étant un composé instable en solution aqueuse, il forme rapidement le méthanediol, le polyoxométhylène ou le 1,3,3 trioxane.

Pour l'acroléine et l'acide acrylique, la présence d'une autre liaison éthylénique peut provenir d'une oxydeshydrogénation du propanaldéhyde et de son acide ou bien encore de la formation de butadiène.

- Ethylméthylidioxane, acétate de vinyle

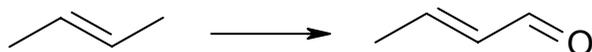
Ils proviennent de la combinaison d'espèces oxydées à 1 ou 2 atomes de carbone en phase adsorbée. La présence d'espèces à 2 atomes de carbone s'explique par une coupure oxydante sur le but-2-ène ou l'espèce adsorbée associée. On explique également la formation d'acide acétique et d'acétaldéhyde. Notons que l'oxydation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique peut induire

également la formation de ces composés : il s'agirait alors de la succession de deux coupures oxydantes.

II.3.b. Dérivés dont le squelette carboné linéaire est à 4 atomes de carbone

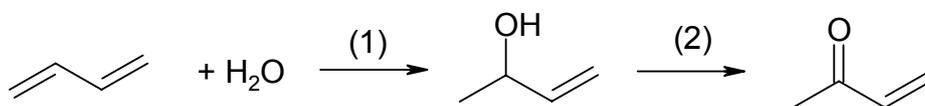
➤ Crotonaldéhyde

Sa formation s'explique par une oxydation allylique du but-2-ène.



➤ Méthylvinylcétone

Elle peut s'expliquer par la formation de butadiène (compatible avec la formation de l'acroléine et de son acide), une hydratation d'une liaison éthylénique et une oxydation de l'alcool.



(1) hydratation

(2) oxydation

Ces réactions ont lieu à la surface du catalyseur. Les sites acides de l'HPA permettent la formation d'un carbocation stabilisé par mésomérie. Une molécule d'eau peut alors venir se greffer aisément. Par contre, l'oxydation a lieu sur les sites oxydants.

Une hydratation en phase aqueuse est également envisageable mais n'explique pas l'oxydation de l'alcool en cétone qui nécessite un agent oxydant puissant tel que KMnO₄.

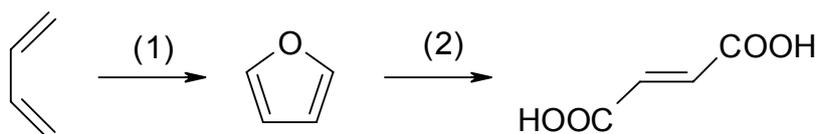
L'oxydation allylique du but-1-ène est aussi possible à la surface du catalyseur :



Toutefois, les données thermodynamiques montrent que le but-1-ène n'est pas le produit majoritaire. Cette voie apporte donc une contribution faible.

➤ Furane et acide maléique

Ils sont issus de l'oxydation du butadiène.



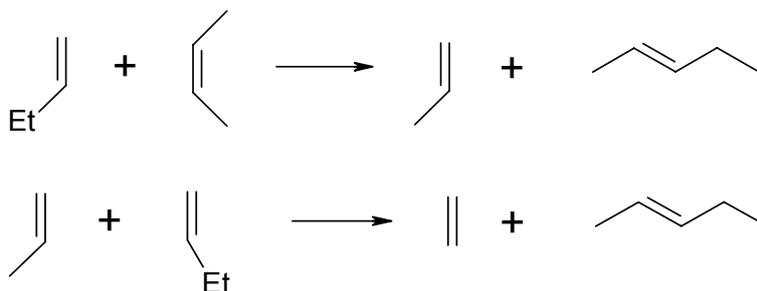
(1) oxydation

(2) oxydation

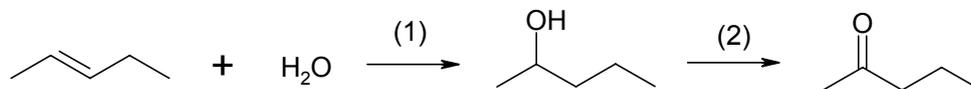
II.3.c.Dérivés à 5 atomes de carbone

➤ Pentan-2-one (méthylpropylcétone)

En phase gazeuse, des réactions péricycliques thermiquement favorisées peuvent avoir lieu entre les oléfines :



Le pent-2-ène peut ensuite s'oxyder de façon analogue au butadiène :

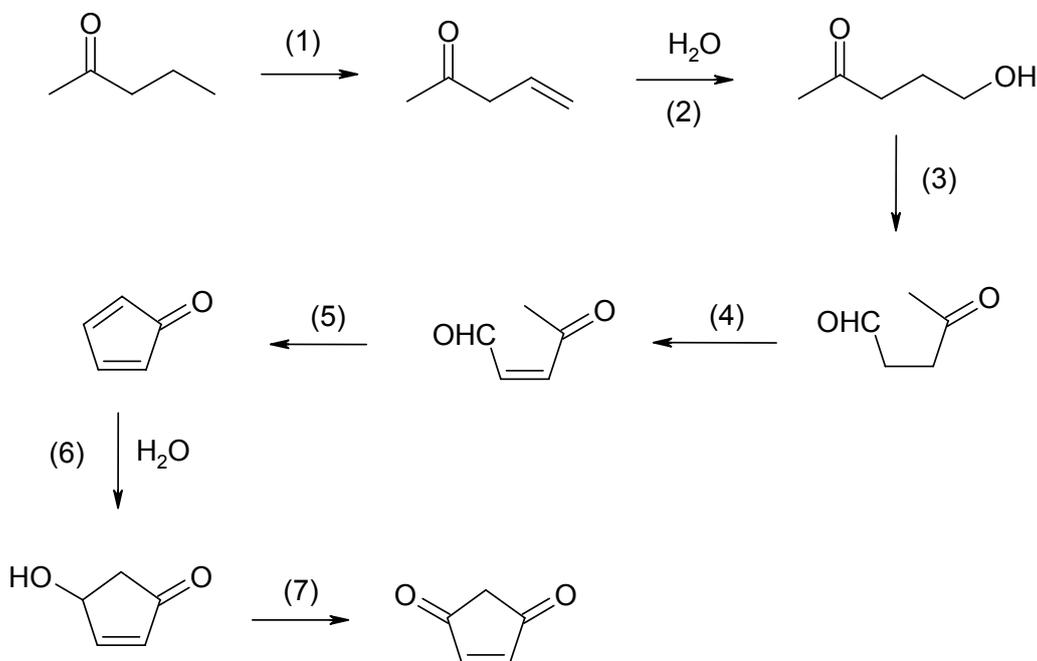


(1) hydratation

(2) oxydation

➤ 4-Cyclopentène-2,3-dione

Elle peut s'expliquer par la formation de la pentan-2-one. Toutes les réactions ont lieu à la surface du catalyseur.



(1) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide

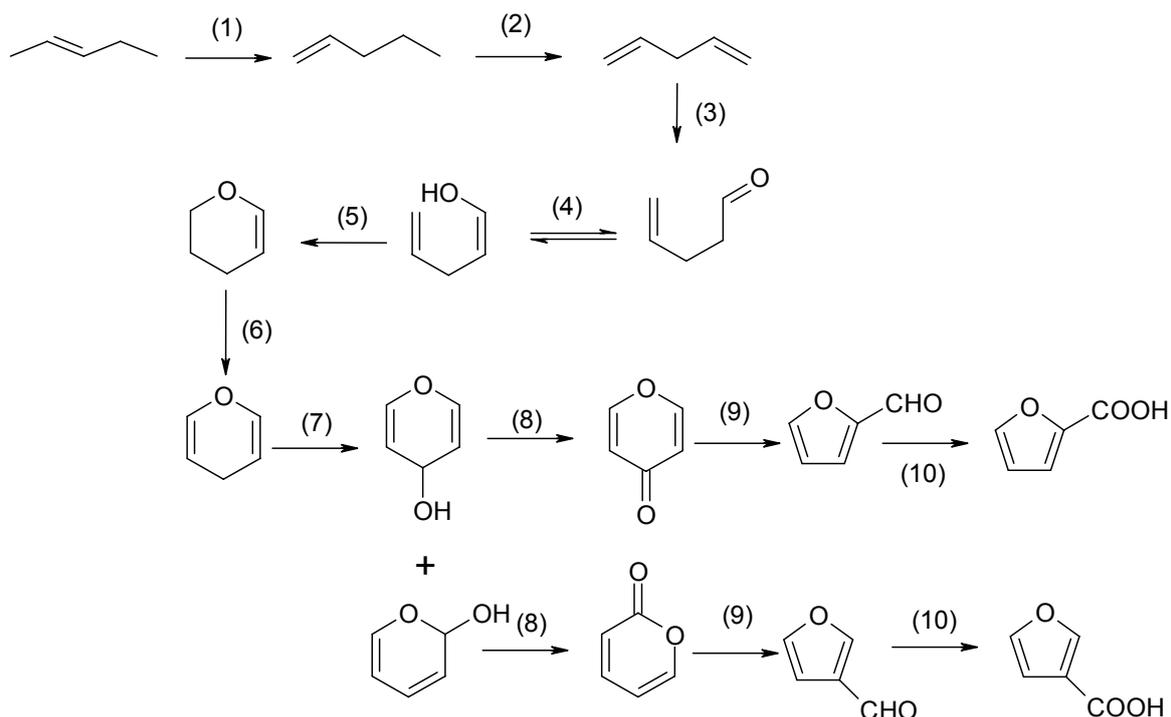
(2) hydratation

(3) oxydation

- (4) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide
- (5) condensation aldolique suivie d'une crotonisation favorable à haute température
- (6) hydratation
- (7) oxydation

➤ Pyran-2-one, pyran-4-one, 2-furaldéhyde, 3-furaldéhyde, acides 2 ou 3-furoïque

La formation de tous ces produits passe par un intermédiaire commun : le pent-2-ène. Celui-ci peut s'isomériser en pent-1-ène. Par oxydeshydrogénation, le pent-1,4-diène se forme. Après oxydation et réarrangement moléculaire, on obtient les pyranones, les furaldéhydes et leurs homologues acides.



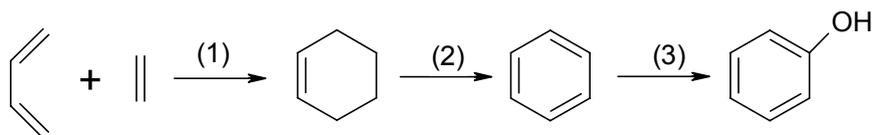
- (1) isomérisation
- (2) déshydrogénation par voie acide ou oxydeshydrogénation
- (3) hydratation et oxydation
- (4) tautomérisation
- (5) addition nucléophile intramoléculaire
- (6) déshydrogénation par voie acide ou oxydeshydrogénation
- (7) hydratation
- (8) oxydation
- (9) réarrangement intramoléculaire
- (10) oxydation

II.3.d. Dérivés possédant un noyau aromatique

➤ Benzène et phénol

La formation de la méthylvinylcétone et de la méthylpropylcétone suppose la production de butadiène. Une réaction de Diels-Alder entre le butadiène et l'éthylène produit par des réactions

péricycliques, comme celles précédemment exposées, forme le cyclohex-1-ène. Le benzène est obtenu par déshydrogénéation.



(1) réaction de Diels-Alder

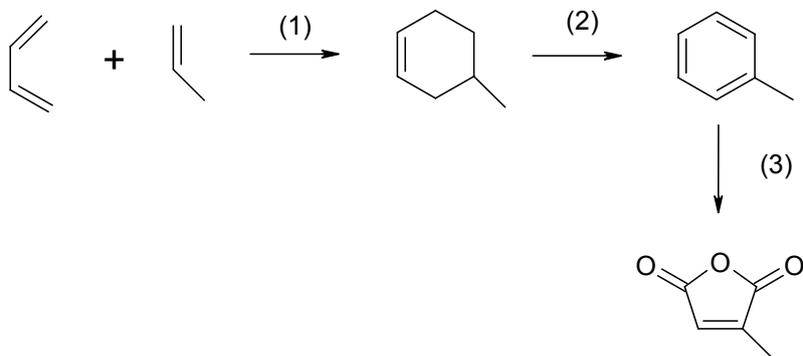
(2) Déshydrogénéation par voie acide ou oxydéshydrogénéation

(3) Hydratation

Le phénol se forme alors facilement par hydratation à la surface du catalyseur.

➤ Anhydride citraconique

Une réaction de Diels-Alder peut avoir lieu entre le butadiène et le propène. Par déshydrogénéation, le toluène se forme. Par oxydation, l'acide citraconique est produit. Sous l'effet de la température, la libération d'eau et de monoxyde de carbone entraîne la formation d'anhydride citraconique.



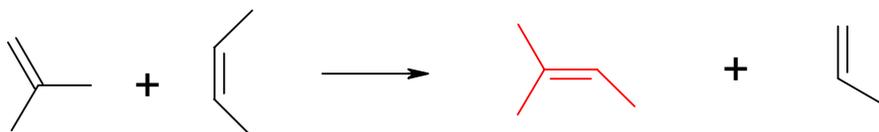
(1) réaction de Diels-Alder

(2) oxydéshydrogénéation ou déshydrogénéation par catalyse acide

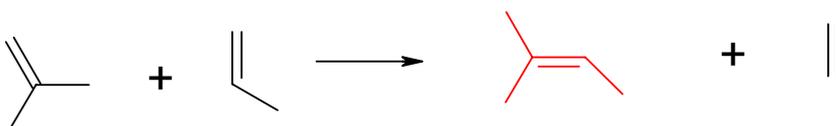
(3) oxydation et libération de CO₂ et H₂O

Un autre intermédiaire peut conduire à la formation d'anhydride citraconique à partir de l'isobutène. Il s'agit du 3-méthylbut-2-ène.

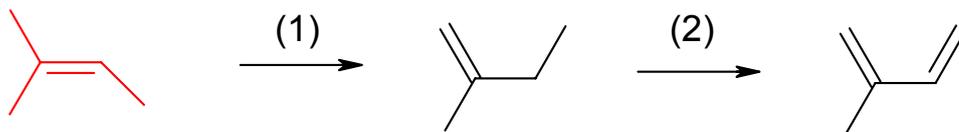
Deux réactions péricycliques peuvent conduire à sa formation. Elles ont lieu en phase gazeuse :



ou



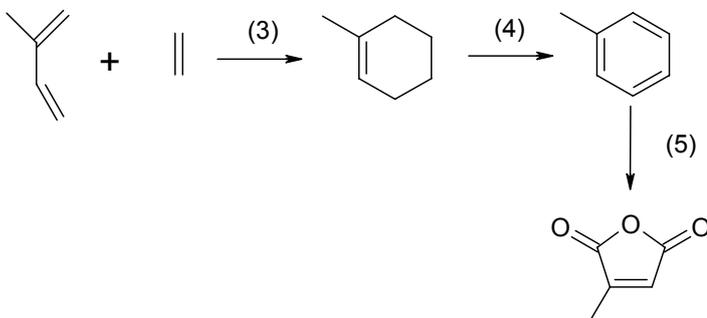
Cet intermédiaire peut s'isomériser et se déshydrogérer pour conduire au 2-méthylbutadiène.



(1) isomérisation par catalyse acide à la surface du catalyseur

(2) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide

Le 2-méthylbutadiène peut ensuite subir une réaction de Diels-Alder en phase homogène, s'adsorber sur un site oxydant pour synthétiser l'anhydride citraconique.



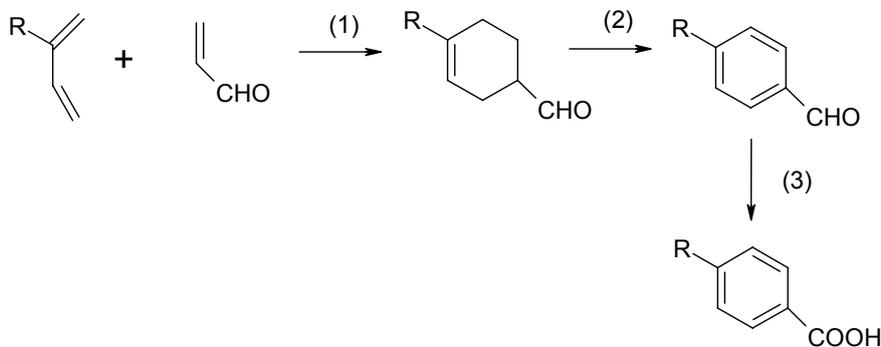
(3) réaction de Diels-Alder

(4) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide

(5) oxydation et libération de CO_2 et H_2O

➤ p-tolualdéhyde, acide p-toluique, benzaldéhyde et acide benzoïque

Le schéma de réaction est similaire pour ces composés : il est résumé ci-après, R étant un hydrogène ou un groupement méthyle. Notons que l'on passe donc par le 2-méthylbutadiène.



(1) réaction de Diels-Alder

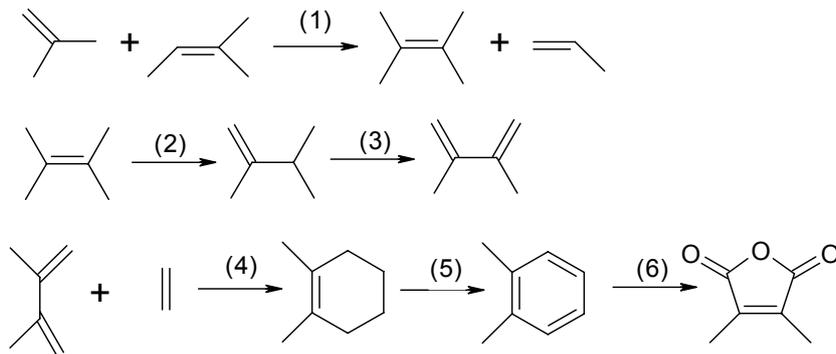
(2) Oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide

(3) oxydation

➤ Anhydride 2,3 diméthylmaléique

Le schéma de formation de l'anhydride 2,3 diméthylmaléique est identique à celui de l'anhydride citraconique. La réaction de Diels-Alder a alors lieu entre le butadiène et le but-2-ène.

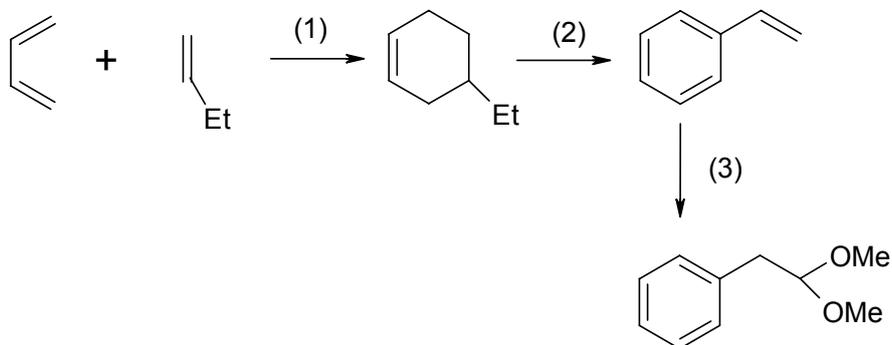
Une autre voie est aussi envisageable. Une réaction péricyclique entre l'isobutène et le 3-méthylbut-2-ène (nécessaire pour la formation de l'anhydride citraconique et acide p-toluique) produit le 2,3-diméthylbut-2-ène. Après déshydrogénation et réaction de Diels-Alder, l'o-xylène se forme. Par oxydation, on obtient l'anhydride 2,3-diméthylmaléique.



- (1) réaction péricyclique
- (2) isomérisation
- (3) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide
- (4) réaction de Diels-Alder
- (5) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide
- (6) oxydation et libération de H₂O et CO₂

➤ Diméthoxyéthylbenzène

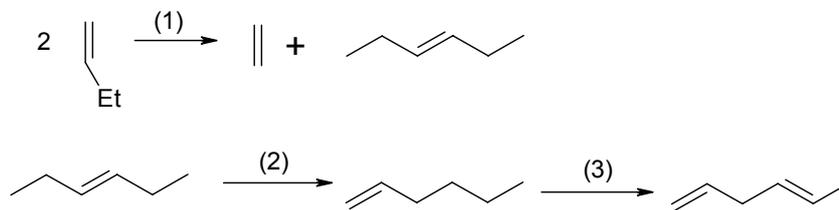
Le diméthoxyéthylbenzène provient de la réaction de Diels-Alder entre le butadiène et le but-1-ène. Le 4-éthyl-cyclohex-1-ène ainsi formé subit une déshydrogénation et est oxydé par le méthanol pour former le diméthoxyéthylbenzène.



- (1) réaction de Diels Alder
- (2) oxydeshydrogénation ou déshydrogénation par voie acide
- (3) oxydation avec le méthanol

➤ 5-méthyl-2-furaldéhyde

Il provient de la formation de l'hex-3-ène issu d'une réaction péricyclique entre deux molécules de but-1-ène. Après isomérisation et déshydrogénéation, l'hex-1,5-diène se forme. Des réactions d'aldolisation et d'oxydation analogues à la formation des 2,3 furaldéhydes conduit à la production du 5-méthyl-2-furaldéhyde.



(1) réaction péricyclique

(2) isomérisation

(3) déshydrogénéation par voie acide ou oxydéshydrogénéation

II.3.e. Autres composés

➤ acide transchloroacrylique, acide p-chlorobenzoïque

Ces produits proviennent de la chloration de l'acide acrylique et de l'acide benzoïque. Ils démontrent que des traces de chlorures sont encore présentes dans le catalyseur.

➤ Diméthylphosphite

Il provient de la dégradation de l'hétéropolyacide déposé sur le sel de césium. Il est en accord avec la carence en phosphore observée en SPX et la formation de molybdophosphates du type $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ participant aux réactions d'oxydoréduction.

II.4. Proposition d'un schéma réactionnel pour l'oxydation de l'isobutane

Compte tenu des arguments exposés pour expliquer la formation des divers sous produits de réaction, un schéma réactionnel est proposée figure 4.11. Les sites A désignent respectivement les sites acides de type Lewis nécessaires à l'arrachement d'un hydrure alors que les sites B désignent des sites acides de Bronsted nécessaires à la protonation d'une liaison éthylénique pour la formation d'un carbocation. A ce niveau, aucune hypothèse ne sera faite sur la nature de ces sites pour les catalyseurs étudiés. L'isobutane s'adsorberait sur un site A et formerait un carbocation par arrachement d'un hydrure. Une oxydation serait alors possible et conduirait à l'acide isobutyrique, la méthacroléine et l'acide méthacrylique. Tous les réarrangements peuvent alors s'effectuer sur les sites oxydants. Par souci de simplification, ne sont pas indiqués un troisième type de sites que sont les sites oxydants.

Une coupure oxydante produit l'acétone, le méthanol, l'acide formique et les COx.

Une oxydéshydrogénéation permet de former l'isobutène qui s'adsorberait ensuite sur les sites B. L'isobutène peut également s'oxyder en méthacroléine et acide méthacrylique, ou encore subir une oxydation pour produire l'acétone et les autres dérivés en C₁.

Deux isomérisations de la chaîne carbonée pourraient se produire:

- une isomérisation sur les sites A,
- une isomérisation sur les sites B.

Les carbocations secondaires peuvent alors réagir selon 3 voies :

- une voie oxydante qui produit l'acide maléique, le furane et la méthylvinylcétone,
- une oxyscission pouvant se produire sur la première ou sur la deuxième liaison C-C, formant respectivement le propanal, l'acide propanoïque et les composés en C₁, ou bien encore l'acétaldéhyde et l'acide acétique.
- Une oxydéshydrogénation ou une déshydrogénation formant les carbocations π -allyles adsorbés sur les sites A et B. Par désorption sur les sites A, les butènes formés qui peuvent ensuite s'adsorber sur les sites B ou rester en phase gazeuse pour réagir lors de réactions péricycliques ou de Diels-Alder.

Par désorption des sites B, on forme le butadiène.

Se forment ensuite tous les produits secondaires minoritaires précédemment répertoriés.

Les carbocations π -allyles s'oxydent de deux façons :

- par oxyscission pour produire l'acroléine, l'acide acrylique et les dérivés en C₁,
- par oxydation pour former l'acide maléique, le furane et la méthylvinylcétone.

II.5. Conclusion

L'identification des produits minoritaires par GC-MS et RMN montre qu'une complémentarité existe entre des réactions à la surface du catalyseur et d'autres en phase gaz. Un équilibre semble exister entre les oléfines adsorbées à la surface du catalyseur et celles en phase gaz. Cet équilibre permet les réactions de Diels-Alder et des réactions péricycliques en phase homogène. Les produits s'adsorbent :

- soit sur des sites acides pour se déshydrogéner, s'isomériser, s'hydrater
- soit sur des sites oxydants.

La succession des processus catalysés par des sites acides et des sites oxydants permet d'envisager deux hypothèses :

- les sites acides et les sites oxydants sont structuralement voisins chimiquement (groupe hydroxyle directement lié à un atome de molybdène présentant un oxygène ponté par exemple).
- les propriétés texturales du catalyseur et d'écoulement du gaz favorisent des phénomènes de transport entre deux sites différents. Le volume poreux est tel que toutes les réactions peuvent se produire dans le même grain de catalyseur, c'est-à-dire sans transfert de matière entre le grain de catalyseur et la phase gazeuse loin du grain. Ceci pourrait être relié au caractère microporeux des catalyseurs.

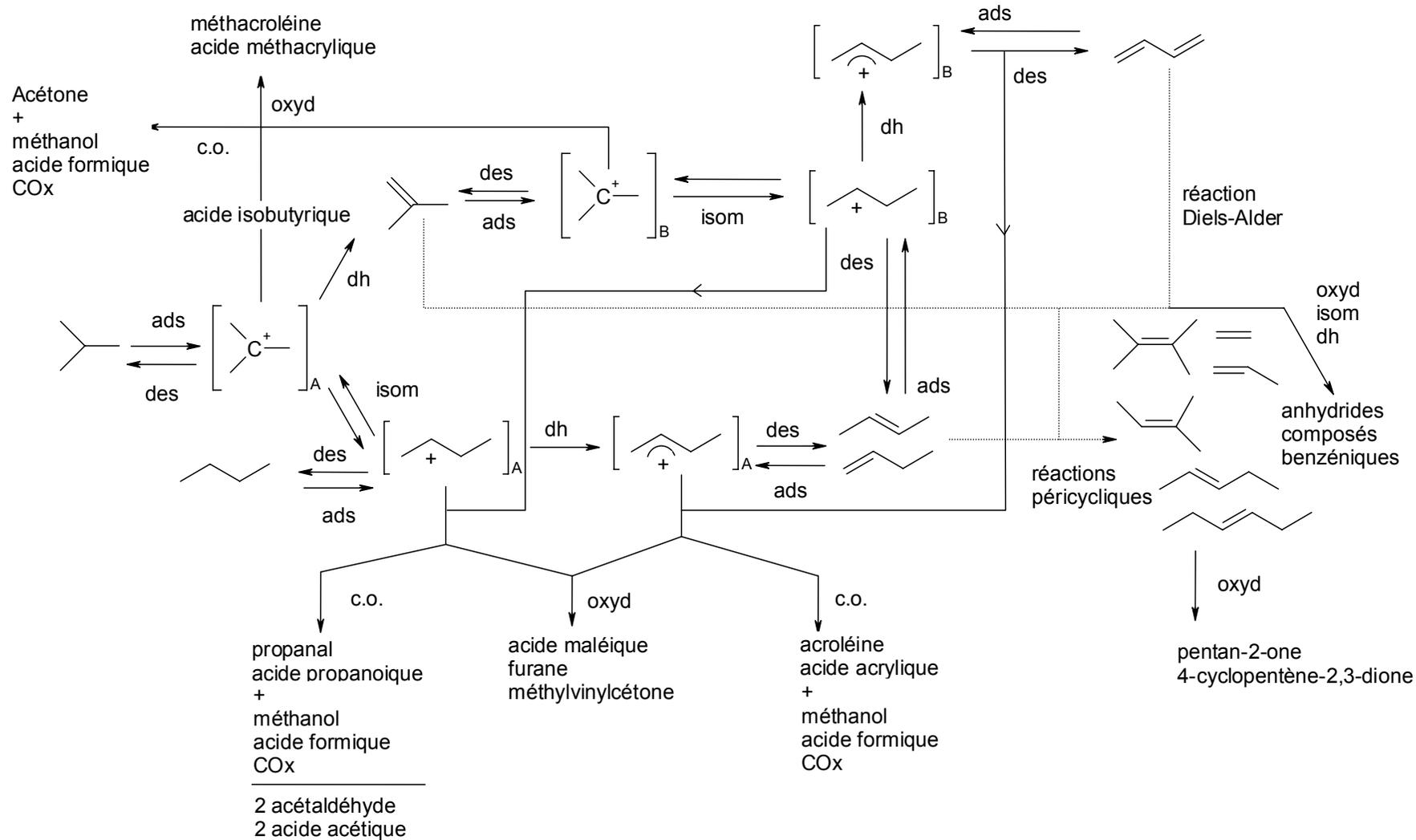


Figure 4.11 : Proposition d'un schéma réactionnel de l'oxydation sélective de l'isobutane

- ▶ : réaction en phase hétérogène isom : isomérisation ads : adsorption des : désorption
▶ : réaction en phase homogène oxyd : oxydation c. o. : coupure oxydante dh : déshydrogénation

La formation d'alcools comme le méthanol et le p-crésol montre clairement que l'eau doit être considérée comme un réactif au même titre que le dioxygène.

III. Analyse quantitative des produits d'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène

Dans ce paragraphe, les taux de conversion et les sélectivités seront comparés pour l'oxydation des trois réactifs. Sur cette base, une discussion sera menée pour évaluer la part d'isomérisation de l'alcane ou de l'alcène.

III.1. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

III.1.a. Taux de conversion

Les taux de conversion des hydrocarbures et du dioxygène sont comparés au bout de 4 heures (figure 4.12). Dans la suite, on suppose qu'un régime permanent est atteint entre 4 et 7 heures de réaction, période durant laquelle les produits sont condensés dans le piège.

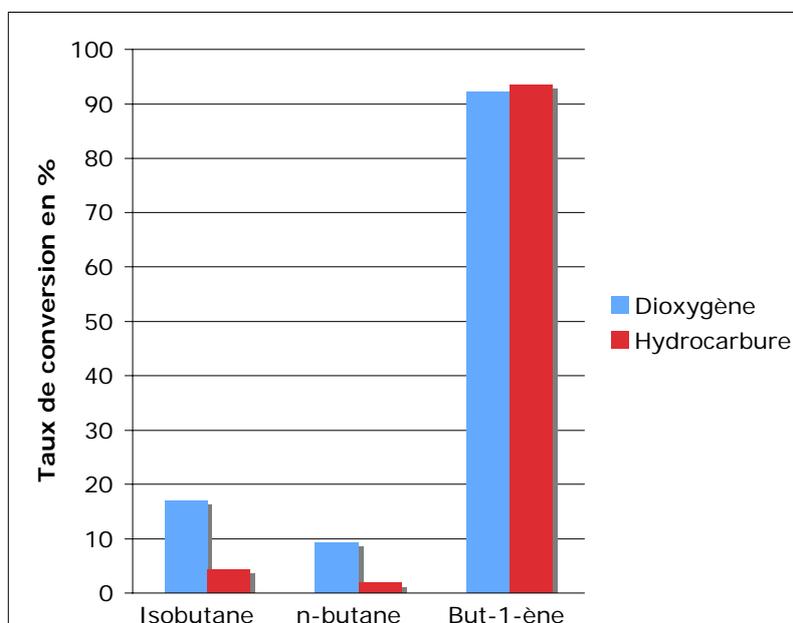


Figure 4.12 : Taux de conversion de l'isobutane, du n-butane du but-1-ène et du dioxygène en %

Une propriété triviale, habituellement rapportée dans la littérature, est confirmée lors de ces essais : le but-1-ène est plus réactif que les alcanes en C_4 correspondant. Par ailleurs, le taux de conversion de l'isobutane est deux fois plus important que celui du n-butane : la vitesse d'oxydation du n-butane paraît donc deux fois plus faible.

III.1.b. Sélectivités

Les variations des sélectivités en produits majoritaires et en produits minoritaires communs à au moins deux des hydrocarbures testés sont représentées sur les figure 4.13 et 4.14. Le tableau 4.13 résume les sélectivités des sous-produits détectés par GC-MS et RMN.

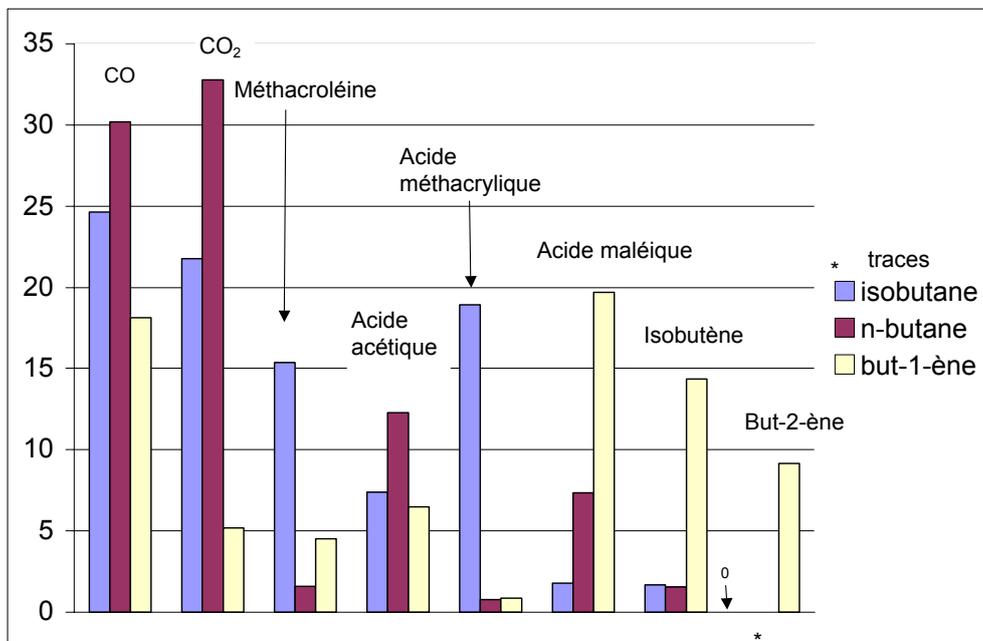


Figure 4.13 : Sélectivités des produits majoritaires communs à au moins deux réactifs en %

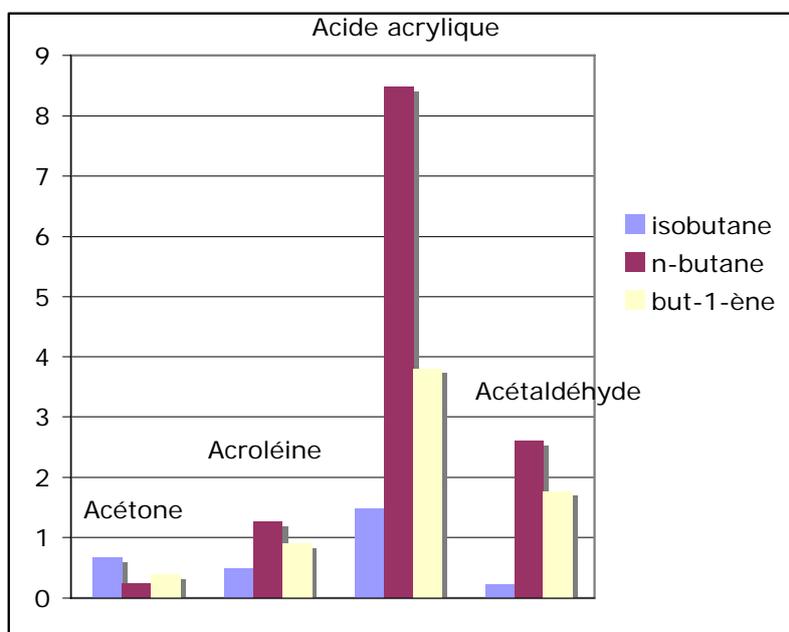


Figure 4.14 : Sélectivités des produits minoritaires communs à au moins deux réactifs en %

Les sélectivités en acide maléique, en acide formique et en méthanol sont déterminées à partir du spectre RMN ¹H. On détermine le rapport entre les intensités des signaux correspondant aux protons choisis et à l'intensité du signal CH₃ de la méthacroléine. Pour les autres produits, l'échantillon à analyser est injecté en chromatographie et on détermine les concentrations dans chaque échantillon à partir de droites d'étalonnage. Ces concentrations sont rapportées à la concentration en acide propanoïque qui est un produit minoritaire. Le choix de cet acide est une minimisation des incertitudes de détermination des sélectivités liées à un rapport entre une concentration élevée et une concentration très faible.

Produit	Isobutane	n-butane	But-1-ène
Méthanol	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Acide formique	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Méthylvinylcétone	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$
Méthylpropylcétone	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0	$2,5 \cdot 10^{-2}$
4-cyclopentène-1,3-dione	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Anhydride citraconique	2,7	0	0
Anhydride 2,3-diméthylmaléique	1,0	0	0
Phénol	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
p-crésol	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0	0
Acide benzoïque	1,7	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$
Acide p-toluique	$5,8 \cdot 10^{-1}$	0	0
Diméthoxyéthylbenzène	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$
benzaldéhyde	0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
2-furaldéhyde	0	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
3-furaldéhyde	0	1,6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Pyran-2-one	0	$2,7 \cdot 10^{-1}$	1,4
Pyran-4-one	0	0	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Propanaldéhyde	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$
Acide propionique	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	1,6
Acide isobutyrique	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4.13 : Sélectivités des produits ultra minoritaires en %

Ces données apportent quelques éclaircissements sur le schéma réactionnel. Les tests catalytiques réalisés avec le n-butane et le but-1-ène sont supposés être effectués dans des conditions de réaction proches de celle de l'oxydation de l'isobutane. Toutefois, la teneur utilisée en but-1-ène est majorée par rapport à celle obtenue lors de l'oxydation de l'isobutane. Il est donc possible qu'une limitation de l'oxydation des butènes ait lieu si le taux de conversion en dioxygène est de 100%.

Lors de l'oxydation du but-1-ène, le taux de conversion du dioxygène atteint 92,1 %. Il n'y a donc pas de limitation de l'oxydation par manque de réactif. Les produits majoritaires sont le but-2-ène, l'isobutène, l'acide maléique, le monoxyde de carbone et l'acide acétique. On peut alors supposer que les vitesses d'isomérisation sont plus importantes que les vitesses d'oxydation des oléfines.

Lors de l'oxydation du n-butane, les produits majoritaires sont les CO_x , l'acide maléique, l'acide acétique et l'acide acrylique. Les deux carbocations en C_4 linéaires se forment et les produits d'oxydation qui en dérivent sont la somme des contributions de l'oxydation des deux carbocations

adsorbés sur les sites A et B. En comparant la répartition des produits d'oxydation des deux hydrocarbures linéaires, on peut déduire quel carbocation est formé en plus grande quantité. La sélectivité en acide acétique représente 1,5 fois la sélectivité en acide maléique, alors qu'elle n'est que de l'ordre du quart de la sélectivité en acide maléique pour l'oxydation du but-1-ène. En supposant que tout l'acide maléique formé lors de l'oxydation de l'isobutane ne provient que d'un carbocation adsorbé sur un site B (type but-1-ène), la formation d'autant d'acide acétique lors de l'oxydation de l'isobutane est difficile à justifier : il y aurait donc formation d'acide acétique à partir de l'oxydation du carbocation adsorbé sur le site A. De même, si on suppose que l'acide maléique provient essentiellement de l'oxydation du carbocation sur les sites A (voie butane), alors cette explication n'est pas suffisante pour expliquer la formation de l'acide acétique. Une autre voie possible est donc la dégradation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique comme mis en évidence E. Etienne dans sa thèse⁸.

Lors de l'oxydation du n-butane, une déshydrogénation en but-1-ène peut se produire. Il est utile de déterminer quelle est la contribution de cette voie à la formation des acides maléique, acétique et acrylique. En supposant que tout l'acide maléique produit lors de l'oxydation du n-butane provient exclusivement de l'oxydation des butènes, le rapport des sélectivités en acide maléique et en acide acrylique doit être d'environ 5. Or, la sélectivité en acide maléique est de 7 et celle en acide acrylique proche de 9, valeur très éloigné de 7/5. L'acide acrylique se forme donc majoritairement par la voie du type A.

D'après ces observations, on peut conclure à une contribution beaucoup plus importante de l'isomérisation paraffinique.

Pour les autres produits d'oxydation, on constate que les produits reportés tableau 4.13 présentent des sélectivités de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} %, à l'exception des anhydrides 2,3-diméthylmaléique, citraconique et de l'acide benzoïque. Ceci conduit à prendre en compte une contribution des réactions péricycliques. Ces trois produits proviennent en effet de la formation du 2-méthylbut-2-ène et 2,3-diméthylbut-2-ène. La formation de l'acide benzoïque résulte de la réaction entre le butadiène et l'acroléine. On constate que la sélectivité en acroléine est plus faible lors de l'oxydation de l'isobutane. Une explication plausible est la réactivité plus grande du butadiène pour produire l'acide maléique lors de l'oxydation du n-butane et du but-1-ène, alors que ce diène réagit davantage avec l'acroléine lors de l'oxydation de l'isobutane.

III.2. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$

III.2.a. Taux de conversion

La figure 4.15 illustre les taux de conversion des trois hydrocarbures et du dioxygène. Le taux de conversion initial du n-butane est comparable à celui de l'isobutane. Contrairement à $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$, la vitesse d'oxydation du n-butane ne semble pas plus grande que celle de l'isobutane. Toutefois ce rapport tend vers 2 pour les taux de conversion du dioxygène. Lors de l'oxydation du but-1-ène, le dioxygène est le réactif limitant.

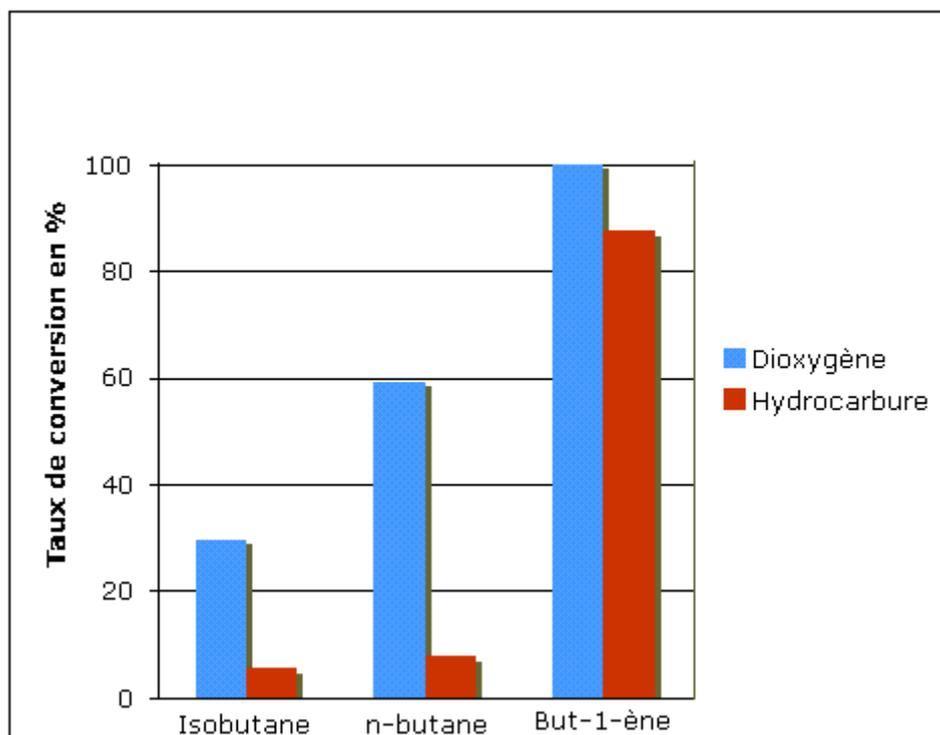


Figure 4.15 : Taux de conversion de l'isobutane, du n-butane, du but-1-ène et du dioxygène en %

III.2.b. Sélectivités

Les sélectivités en produits d'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène sont présentées sur les figures 4.16, 4.17 et le tableau 4.14.

Le taux de conversion du dioxygène étant de 100 % pour la réaction du but-1-ène, la répartition des sélectivités des produits d'oxydation doit être considérée avec beaucoup de précaution. Il est possible qu'une quantité plus grande de dioxygène ait conduit à des sélectivités plus grandes en acides acétique, maléique et acrylique ou encore en CO_x . Toutefois, lors de l'oxydation du n-butane, les deux types de carbocations issus de l'adsorption du butane ou des butènes sont formés. Les sélectivités en acides maléique, acétique et acrylique mesurées sont ainsi la somme des contributions oxydantes des deux voies. Dans ce cas, on constate que la sélectivité en acide maléique est proche de la sélectivité en acide acétique, mais beaucoup plus grande que celle en acide acrylique. Comme lors de l'oxydation de l'isobutane, la sélectivité en acide maléique est de 0,5 % alors que celle en acide acétique est nettement plus significative.

Ceci conduit à supposer que :

- d'une part, la contribution de la voie isomérisante est négligeable devant l'oxydation totale et l'oxydation en méthacroléine, acides méthacrylique et acétique,
- D'autre part, l'acide acétique se forme par une autre voie que l'oxyscission du squelette carboné linéaire, par exemple la dégradation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique.

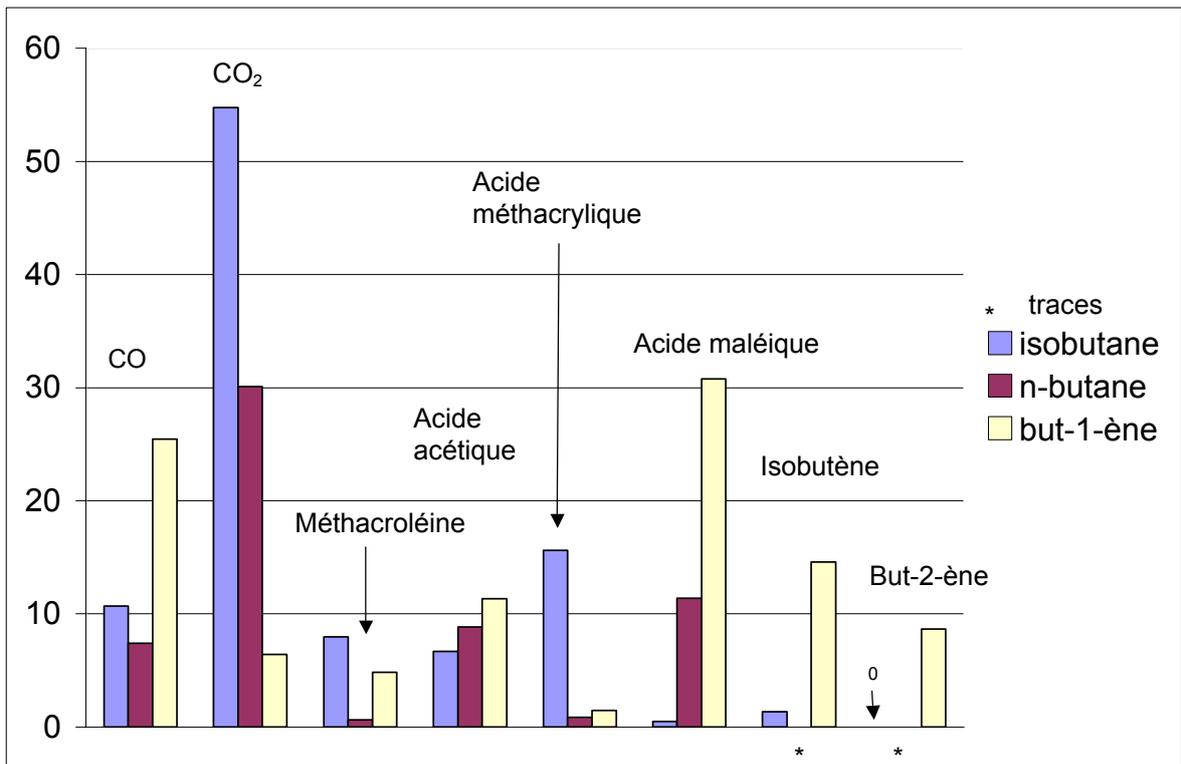


Figure 4.16 : Sélectivités des produits majoritaires communs à au moins deux réactifs en %

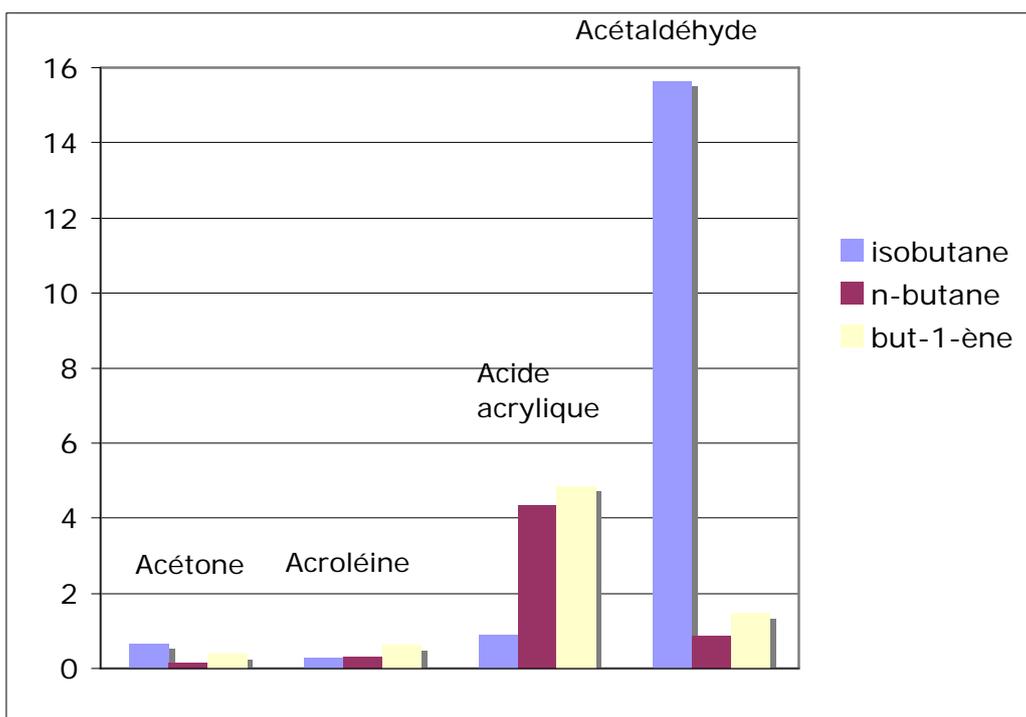


Figure 4.17 : Sélectivités des produits minoritaires communs à au moins deux réactifs en %

Cette hypothèse est en accord avec une forte sélectivité en acétaldéhyde lors de l'oxydation de l'isobutane, contrairement aux deux autres hydrocarbures.

Par ailleurs, lors de l'oxydation de l'isobutane, la sélectivité en acide acrylique est de 0,9 % alors qu'elle dépasse 4 % pour le butane et le butène. Sachant que le rapport entre la sélectivité de l'acide maléique et de l'acide acrylique est de l'ordre de 2,5 pour l'oxydation du n-butane, on conclut

également à une autre voie de formation de l'acide acrylique lors de l'oxydation de l'isobutane ; l'oxydéshydrogénation de l'acide propionique n'est pas à exclure.

La sélectivité plus grande en acétone lors de l'oxydation de l'isobutane est en accord avec sa production à partir de l'isobutène ou de l'isobutane par coupure oxydante.

Les sélectivités des produits issus de réactions de Diels-Alder comme l'acide benzoïque, dont la sélectivité était importante comparativement à celle des mêmes produits issus du butane et du but-1-ène, confirme la faible contribution de la voie isomérisante lors de l'oxydation de l'isobutane sur $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$.

Compte tenu de la limitation induite par le dioxygène, il n'est pas possible de conclure avec certitude sur les contributions respectives de l'isomérisation paraffinique ou oléfinique. Toutefois, lors de l'oxydation du n-butane, en supposant que tout l'acide maléique provient de la voie oléfinique, alors , en conservant les rapports de sélectivités entre l'acide maléique et les acide acétique et acrylique, les sélectivités en acides acétique et acrylique devraient être respectivement divisées par 3 et 4. La contribution de la voie oléfinique paraît donc beaucoup plus faible que celle de la voie paraffinique.

Produit	Isobutane	n-butane	But-1-ène
Méthanol	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Acide formique	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Méthylvinylcétone	0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
4-cyclopentène-1,3-dione	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$
Phénol	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Acide benzoïque	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
Diméthoxyéthylbenzène	$7,7 \cdot 10^{-1}$	1,5	$4,5 \cdot 10^{-1}$
benzaldéhyde	0	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
2-furaldéhyde	0	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
3-furaldéhyde	0	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Pyran-2-one	0	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Propanaldéhyde	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
Acide propionique	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-1}$
Acide isobutyrique	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4.14 : Sélectivités des produits ultra-minoritaires en %

III.3. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

III.3.a. Taux de conversion

Comme l'illustre la figure 4.18, les taux de conversion de l'isobutane et du n-butane sont comparables et de l'ordre de 10 %. Comme attendu, le taux de conversion du but-1-ène est

nettement plus important que celui des deux alcanes. Le taux de conversion du dioxygène atteint 100 %, soulignant le caractère limitant du dioxygène.

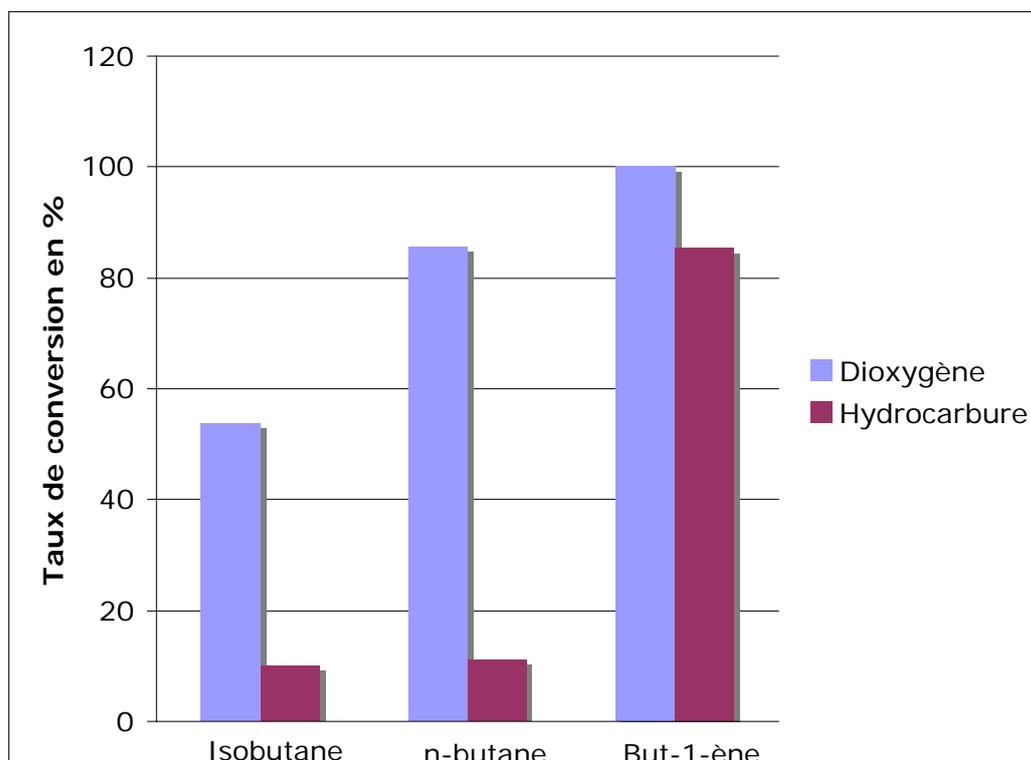


Figure 4.18 : Taux de conversion de l'isobutane, du n-butane, du but-1-ène et du dioxygène en %

III.3.b. Sélectivités

Les sélectivités en produits d'oxydation des trois hydrocarbures sont représentées sur les figures 4.19 et 4.20 ainsi que sur le tableau 4.15.

Comme précédemment, la limitation par le dioxygène ne permet pas une comparaison fiable entre les comportements du but-1-ène et du n-butane. Toutefois, un raisonnement analogue à celui du paragraphe III.2.b. conduit à supposer que, lors de l'oxydation de l'isobutane, la contribution de la voie isomérisante est faible (sélectivité en acide maléique très faible) et que l'acide acétique provient d'une autre voie que l'oxycission de la chaîne carbonée linéaire. Il n'est pas possible de conclure quant à l'importance respective de l'isomérisation paraffinique ou oléfinique. Cependant, la comparaison des sélectivités en acides maléique, acétique et acrylique pour les deux hydrocarbures linéaires laisse supposer une contribution importante de la voie oléfinique. En effet, lors de l'oxydation du but-1-ène, le rapport entre les sélectivités en acide maléique et acide acétique est de l'ordre de 3,8. Lors de l'oxydation du n-butane, ce rapport est de l'ordre de 3,1. Ces deux acides se forment donc majoritairement à partir de l'oléfine.

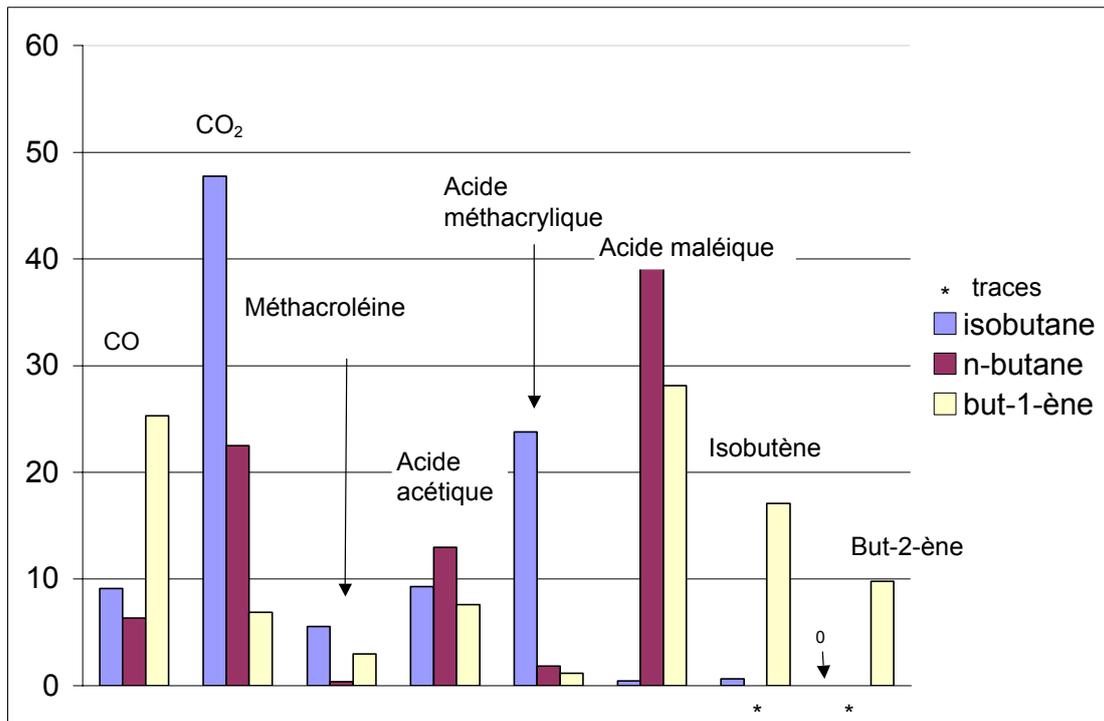


Figure 4.19 : Sélectivités des produits majoritaires communs à au moins deux réactifs, en %

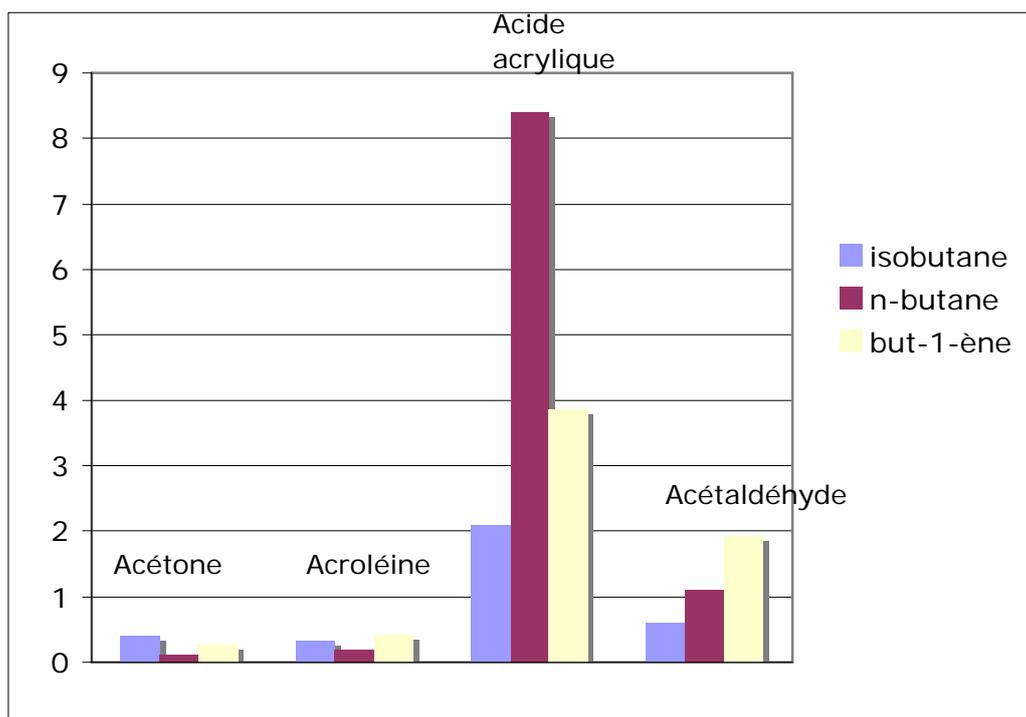


Figure 4.20 : Sélectivités des produits minoritaires communs à au moins deux réactifs, en %

Par ailleurs, l'acide acrylique provient probablement majoritairement d'une autre voie majoritaire que celle des composés π -allyles. La sélectivité plus grande d'acétone à partir de l'isobutane confirme sa formation à partir de l'isobutène ou de l'isobutane. La formation du p-tolualdéhyde et de l'anhydride 2,3-diméthylmaléique à partir de l'isobutane confirme la formation du

2-méthylbut-2-ène et du 2,3-diméthylbut-2-ène à partir de réactions péricycliques, plutôt que par la voie des butènes.

Enfin, les sélectivités des produits ultra-minoritaires sont du même ordre de grandeur pour les trois hydrocarbures.

Produit	Isobutane	n-butane	But-1-ène
Méthanol	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Acide formique	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Méthylvinylcétone	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
4-cyclopentène-1,3-dione	0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Phénol	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Anhydride 2,3-diméthylmaléique	$4,9 \cdot 10^{-1}$	0	0
p-tolualdéhyde	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0	0
Acide benzoïque	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$
Diméthoxyéthylbenzène	$1,2 \cdot 10^{-1}$	5,3	1,1
benzaldéhyde	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
2-furaldéhyde	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$
3-furaldéhyde	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0	0
Pyran-2-one	0	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Propanaldéhyde	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Acide propionique	$4,1 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	1,8
Acide isobutyrique	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4.15 : Sélectivités des produits ultra-minoritaires en %

III.4. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$

III.4.a. Taux de conversion

Les taux de conversion des trois hydrocarbures et du dioxygène sont présentés figure 4.21. Lors de l'oxydation des alcanes, les taux de conversion en hydrocarbure et en dioxygène sont comparables. Le taux de conversion du but-1-ène est plus significatif. On constate que pour cet hydrocarbure, le taux de conversion du dioxygène est proche de 95 % mais n'est pas limitant.

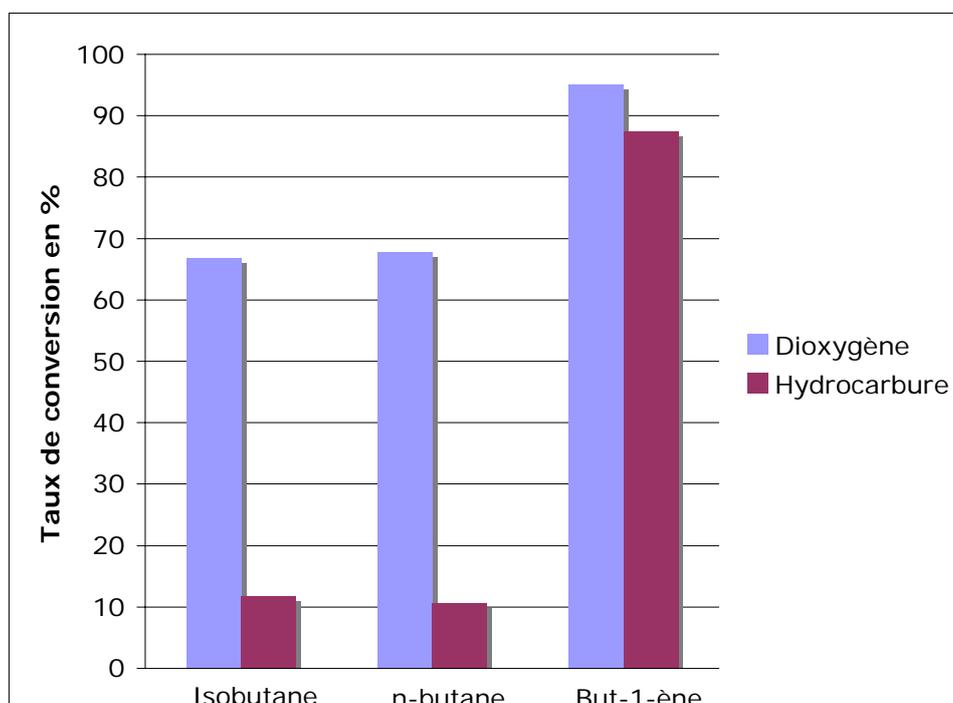


Figure 4.21 : Taux de conversion de l'isobutane, du n-butane, du but-1-ène et du dioxygène en %

III.4.b. Sélectivités

Les sélectivités en produits d'oxydation des trois hydrocarbures sont illustrées figures 4.22 et 4.23, ainsi que tableau 4.16.

Produit	Isobutane	n-butane	But-1-ène
Méthanol	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Acide formique	0	0	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Méthylvinylcétone	0	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
Méthylpropylcétone	0	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0
4-cyclopentène-1,3-dione	0	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Phénol	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
crotonaldéhyde	0	0	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Acide benzoïque	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
Diméthoxyéthylbenzène	$8,8 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$
benzaldéhyde	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
2-furaldéhyde	0	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Pyran-2-one	0	$1,9 \cdot 10^{-2}$	7,9
Propanaldéhyde	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Acide propionique	$9,1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,0
Acide isobutyrique	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$

Tableau 4.16 : Sélectivités des produits ultra-minoritaires en %

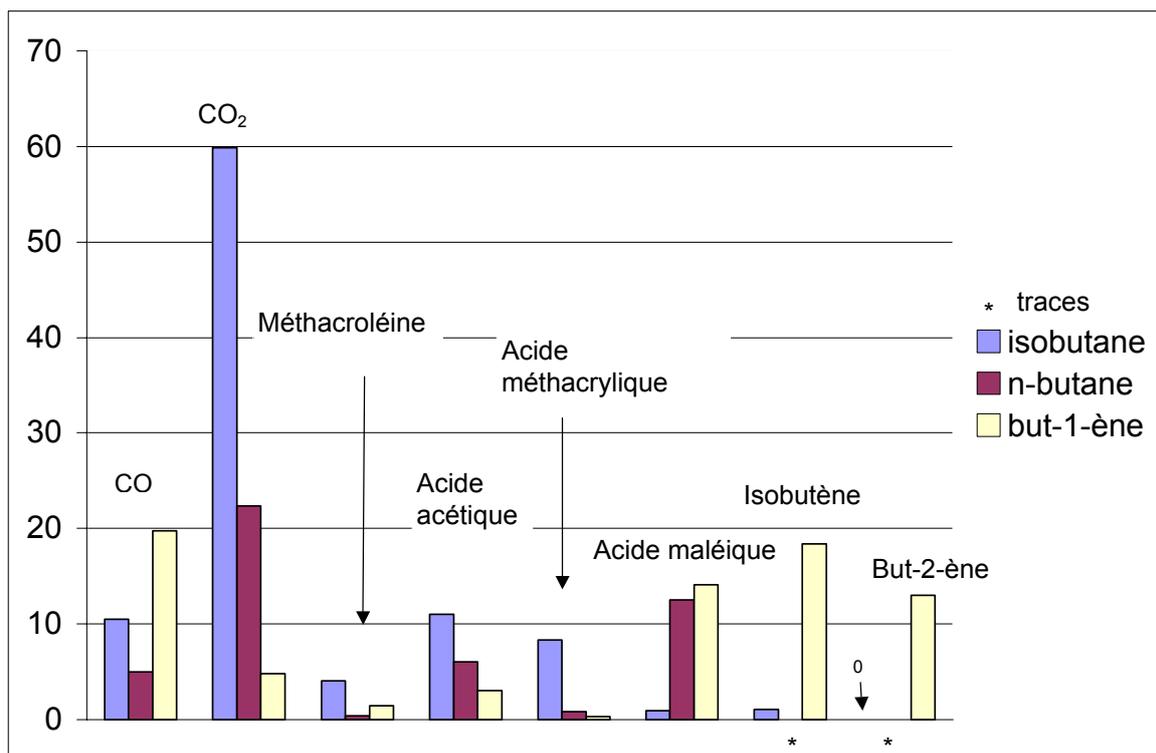


Figure 4.22 : Sélectivités des produits majoritaires communs à au moins deux réactifs en %

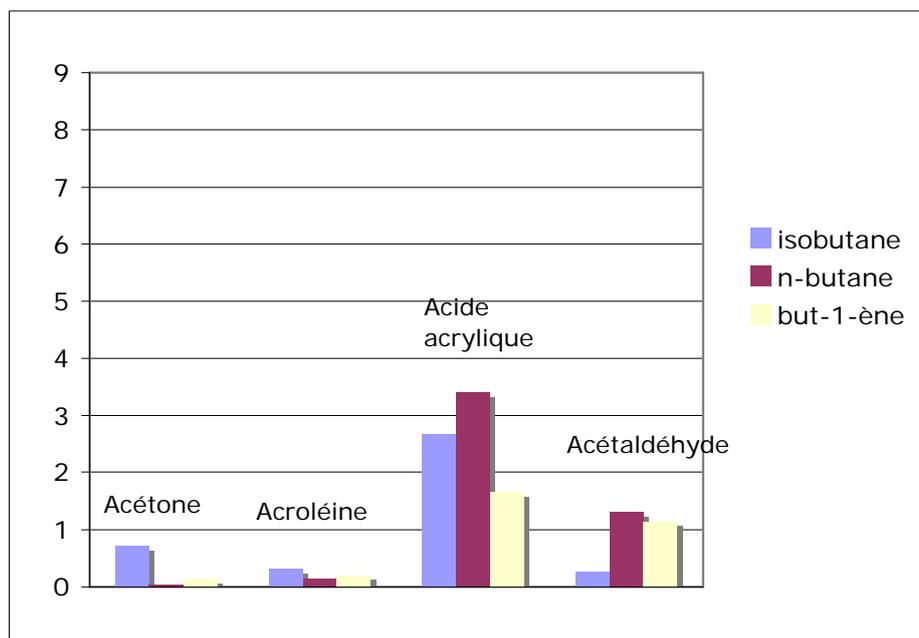


Figure 4.23 : Sélectivités des produits minoritaires communs à au moins deux réactifs en %

Lors de l'oxydation du n-butane, en supposant que la totalité de l'acide maléique provient de l'oxydation du carbocation adsorbé sur les sites B (voie but-1-ène), les sélectivités en acides acétique et acrylique devraient être divisées par 2. On peut donc supposer que la moitié de l'acide maléique formé lors de l'oxydation du n-butane provient de l'oxydation du carbocation sur les sites B.

En comparant les sélectivités en acide maléique et en acide acétique pour l'oxydation de l'isobutane, on constate que l'oxycission de la chaîne carbonée linéaire contribue faiblement à la formation de l'acide acétique. Ce dernier se forme donc par une autre voie comme la dégradation de la méthacroléine et de son acide. Il est de même pour l'acide acrylique.

On peut conclure à une contribution significative de l'isomérisation lors de l'oxydation de l'isobutane : environ la moitié de cette isomérisation s'effectuerait sur les sites B et l'autre sur les sites A.

Quand on compare les sélectivités de ce produit pour les 3 hydrocarbures, l'acétone paraît bien un produit d'oxydation de la chaîne carbonée ramifiée. La faible valeur des sélectivités des produits aromatiques comme l'acide benzoïque confirme la faible contribution de l'isomérisation.

III.5. Conclusion

Selon la formulation du catalyseur, la contribution et la nature de la voie isomérisante varient. Alors que les catalyseurs $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ présentent une faible contribution de la voie isomérisante, $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ induit une isomérisation de nature paraffinique, mais $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$ présente une voie isomérisante dont les contributions oléfinique et paraffinique sont équivalentes. La formation de l'acide acétique se produirait majoritairement par une autre voie que l'oxycission de la chaîne carbonée en C_4 linéaire, comme la dégradation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique. Il en va de même pour l'acide acrylique qui se formerait par une autre voie que la voie allylique, comme l'oxydation du propène.

IV. Relation structure / schéma réactionnel

Dans le but de comparer les propriétés des catalyseurs avec la répartition des sous produits d'oxydation, les propriétés des quatre catalyseurs, ainsi que la nature et la contribution de la voie isomérisante sont rapportées sur les tableaux 4.17 et 4.18 au travers de la sélectivité en acide maléique. La sélectivité en acide acétique, quant à elle, apporte une idée de la contribution de la voie de dégradation de l'acide méthacrylique et de la méthacroléine.

D'un point de vue structural, d'après la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, les quatre catalyseurs sont massivement similaires. D'après les mesures SPX, les deux catalyseurs $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ qui favorisent l'isomérisation de type paraffinique présentent un déficit en oxygène. Ceci est en accord avec une catalyse sur des sites acides de Lewis pour l'isomérisation paraffinique. On peut donc supposer que les phases actives pour l'oxydation de l'isobutane sont des microphases de surface identifiables en spectroscopie infrarouge par les bandes de faibles intensités à 1040 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} .

Les catalyseurs $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ présentent des états d'oxydation du molybdène et du vanadium identiques, ainsi qu'une acidité protonique comparable. Ces deux solides, structurellement proches, induisent des sélectivités en acidité acétique et en méthacroléine très différentes, alors que la sélectivité en acide méthacrylique est comparable.

Catalyseur	Spectroscopie infrarouge	Diffraction des rayons X	SPX	Dosages protométrique et rédox
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : type PMo_{12} +1040 cm^{-1} - AR : 1035 cm^{-1} mais pas 1040 cm^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : type $(\text{Cs}_3)_1$ - AR : pas de modification 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : $\text{Cs}_{1,8}\text{PMo}_{10,0}\text{O}_{26,8}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Acidité par moles de phosphore : 2,2 - Rédox : 100 % Mo^{VI} 82 % V^{IV}
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	<ul style="list-style-type: none"> - Frais: type PMo_{12} - AR : 1035 cm^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : type $(\text{Cs}_3)_1$ - AR : pas de modification 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : $\text{Cs}_{1,6}\text{PMo}_{8,7}\text{O}_{23,3}$ - AR : $\text{Cs}_{1,5}\text{PMo}_{10,0}\text{O}_{28,1}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Acidité par moles de phosphore : 3,4 - Rédox : 100 % Mo^{VI} 100 % V^{V} AR : 2 % Mo^{V} 32 % V^{IV}
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	<ul style="list-style-type: none"> - Frais: type PMo_{12} - AR : 1035 cm^{-1} + 1040 cm^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : type $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ - AR : pas de modification 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : $\text{Cs}_{2,0}\text{PMo}_{10,0}\text{O}_{28,1}$ - AR : $\text{Cs}_{2,1}\text{PMo}_{10,7}\text{O}_{28,5}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Acidité par moles de phosphore : 2,3 - Rédox : 100 % Mo^{VI} 90 % V^{IV} AR : 100% Mo^{VI} 79 % V^{IV}
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	<ul style="list-style-type: none"> - Frais: type PMo_{11}V AR : 1035 cm^{-1} 	<ul style="list-style-type: none"> - Frais : type $(\text{Cs}_3\text{H})_1$ - AR : pas de modification 		<ul style="list-style-type: none"> - Acidité par moles de phosphore : 1,9 - Rédox : 100 % Mo^{VI} 100 % V^{V}

Tableau 4.17 : Propriétés structurales des quatre catalyseurs choisis pour l'étude du schéma réactionnel

Catalyseur	Isomérisation Sélectivité en acide maléique (%)	Sélectivité en acide acétique (%)	Sélectivités en méthacroléine et acide méthacrylique (%)
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	Type paraffinique S = 1,8	8,0	MACO = 16,6 AMA = 20,5
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$	Isomérisation faible Plutôt paraffinique S = 0,4	6,3	MACO = 10,5 AMA = 15,3
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$	Isomérisation faible Plutôt oléfinique S = 0,5	9,3	MACO = 5,5 AMA = 23,8
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_1$	Isomérisation à contribution équivalente oléfinique et paraffinique S = 0,9	11,0	MACO = 4,0 AMA = 8,0

Tableau 4.18 : Caractéristiques réactionnelles pour les quatre catalyseurs choisis

AR : après réaction catalytique avec l'isobutane

MACO : méthacroléine

AMA : acide méthacrylique

La sélectivité plus grande en acide acétique peut être corrélée à la diminution de la sélectivité en méthacroléine. Ceci confirmerait la dégradation de la méthacroléine en acide acétique. alors que L'acide méthacrylique reste en répartition identique. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$ posséderait donc plus de sites basiques que $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$. Il n'existe cependant pas de relation évidente entre la structure de ces catalyseurs et le schéma réactionnel. Une catalyse par des microphases de surface non identifiées est possible, sans nécessairement suivre un mécanisme du type Mars et Van Krevelen.

Conclusion

L'étude du schéma réactionnel, sur 4 catalyseurs, confirme une isomérisation de la chaîne carbonée lors de l'oxydation de l'isobutane. L'acide acétique n'est pas formé majoritairement par oxyscission de la chaîne carbonée linéaire, comme supposée de prime abord, mais pourrait être produit par dégradation de la méthacroléine ou de l'acide méthacrylique. De même, l'acide acrylique ne se forme pas majoritairement par oxydation d'un carbocation π -allylique, mais plutôt par oxydation du propène.

Des microphases de surface, contenant ou non du vanadium à divers degrés de réduction seraient, les phases actives lors de l'oxydation de l'isobutane, et non la structure de type Keggin qui caractérise le catalyseur massif. L'influence de la texture sur le schéma réactionnel n'est pas clairement établie. Il est possible que la catalyse d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique soit grandement améliorée avec des solides permettant un mécanisme de type Mars et Van Krevelen, comme supposé pour l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique.

Références

- ¹ F. Cavani, F. Trifiro, P. Arpentinier, *The technology of catalytic oxidations*, Editions TECHNIP, **2001**
- ² D. Schweich, *Génie de la réaction chimique Traité de génie des procédés*, Editions Tec&Doc, **2001**
- ³ O. Levenspiel, J. Wiley, *Chemical Reaction Engineering*, N. Y., **1962**
- ⁴ J. Pérez-Ramirez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Catal. Tod.*, Vol. 60, p. 93, **2000**
- ⁵ G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Selleri, F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A : Gen.*, Vol. 114, p. 343, **1996**
- ⁶ L. Zair, *Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques. Influence de la texture sur les performances catalytiques*, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et des Techniques de Lille, **2003**
- ⁷ M. J. Lorences, G. S. Patience, F. V. Diez, J. Coca, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, p. 6730, **2003**
- ⁸ E. Etienne, *Oxydation sélective de l'isobutane sur catalyseurs à base d'hétéropolyanions*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et des Techniques de Lille, **1995**

Chapitre 5 : Etude de l'influence de l'acidité de Lewis sur les performances catalytiques de mélanges du type $H_4PMo_{11}VO_{40}/H_4PW_{11}VO_{40}/Cs_3PMo_{12}O_{40}$ et $A_xPMo_{12}O_{40}/Cs_3H_xPMo_{12-x}V_xO_{40}$ (A=Cu, Fe, Al)

Introduction

Le chapitre 4 a suggéré une isomérisation du squelette carboné lors de la réaction d'oxydation de l'isobutane. Les sites possibles de cette isomérisation sont des sites acides de Lewis. Afin d'étudier l'influence de l'acidité de Lewis sur l'étape d'isomérisation, différents composés supposés dotés de tels sites acides ont été synthétisés. Tout d'abord, des mélanges d'acides 1-vanado-11-molybdophosphorique et 1-vanado-11-tungstophosphorique enrobant le 12-molybdophosphate de césium, support, ont été testés. Par la suite, trois cations métalliques, Cu^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} , ont été introduits en tant que contre-ion dans l'acide 12-molybdophosphorique réduit déposé sur le 12-molybdo- ou le 1-vanado-11-molybdophosphates de césium. On ne dressera pas une échelle d'acidité de Lewis pour ces trois cations métalliques car l'échelle communément admise est réalisée à partir des ions libres et non des cations engagés dans le solide.

I. Etude de la teneur en acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ dans des mélanges $[\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}/\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]/\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Différents mélanges d'acides 1-vanado-11-molybdophosphorique et 1-vanado-11-tungstophosphorique sont utilisés pour enrober le 12-molybdophosphate de césium. Le remplacement du molybdène par le tungstène dans les hétéropolyacides permet, en principe, d'augmenter les acidités de Lewis et de Bronsted. Le sel de césium dérivé de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est utilisé préférentiellement au sel de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ pour étudier uniquement l'influence du vanadium provenant de l'hétéropolyacide supporté. Le rapport entre le nombre d'atomes de molybdène et de tungstène provenant des hétéropolyacides et le nombre total d'atomes de molybdène et de tungstène dans le catalyseur est fixé à 40 %, comme dans le chapitre 3. Le rapport entre le nombre de moles d'atomes de vanadium provenant de l'hétéropolyacide sur le nombre d'atomes de molybdène et de tungstène est également maintenu constant. En revanche, la source du vanadium varie. Le rapport entre le nombre total d'atomes de vanadium provenant de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ et le nombre total d'atomes de vanadium présents dans le catalyseur sera noté x . Cinq valeurs de x ont été choisies : 1, 5, 20, 50 et 100 %.

Le principe de la synthèse des catalyseurs est analogue à celui décrit chapitre 3. Le support utilisé est le sel $(\text{Cs}_3)_1$. Dans la suite, ces catalyseurs seront notés $[(\text{PW}_{11}\text{V})_x/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{1-x}]/(\text{Cs}_3)_1$.

I.1. Caractérisation structurale

I.1.a. Etude préliminaire

➤ Principe de la démarche

Pour vérifier la formation éventuelle de solution solide entre les acides $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, un mélange équimolaire de ces hétéropolyacides est réalisé. Pour ce faire, une solution de ces hétéropolyacides dans l'eau, à la concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est préparée. Après deux heures d'agitation, l'eau est évaporée à 60°C à l'évaporateur rotatif et le solide obtenu séché 4 heures sous air. Il sera noté $M_{\text{rot}}\text{PMoW}$.

Parallèlement, un mélange mécanique équimolaire des deux hétéropolyacides est effectué. Le solide obtenu est noté $M_{\text{méc}}\text{PMoW}$. Les deux solides sont ensuite analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. La même démarche est utilisée pour comparer dans les mêmes proportions un mélange mécanique des acides $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et du sel $(\text{Cs}_3)_1$ avec le catalyseur $(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{Cs}_3)_1$. Le premier mélange est noté $M_{\text{méc}}\text{CsPWMo}$. Ces solides sont également comparés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.

➤ Analyse des mélanges équimolaires $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$

La figure 5.1 présente les spectres infrarouges des deux hétéropolyacides, de $M_{\text{méc}}\text{PMoW}$ et $M_{\text{rot}}\text{PMoW}$. Le tableau 5.1 en résume les caractéristiques.

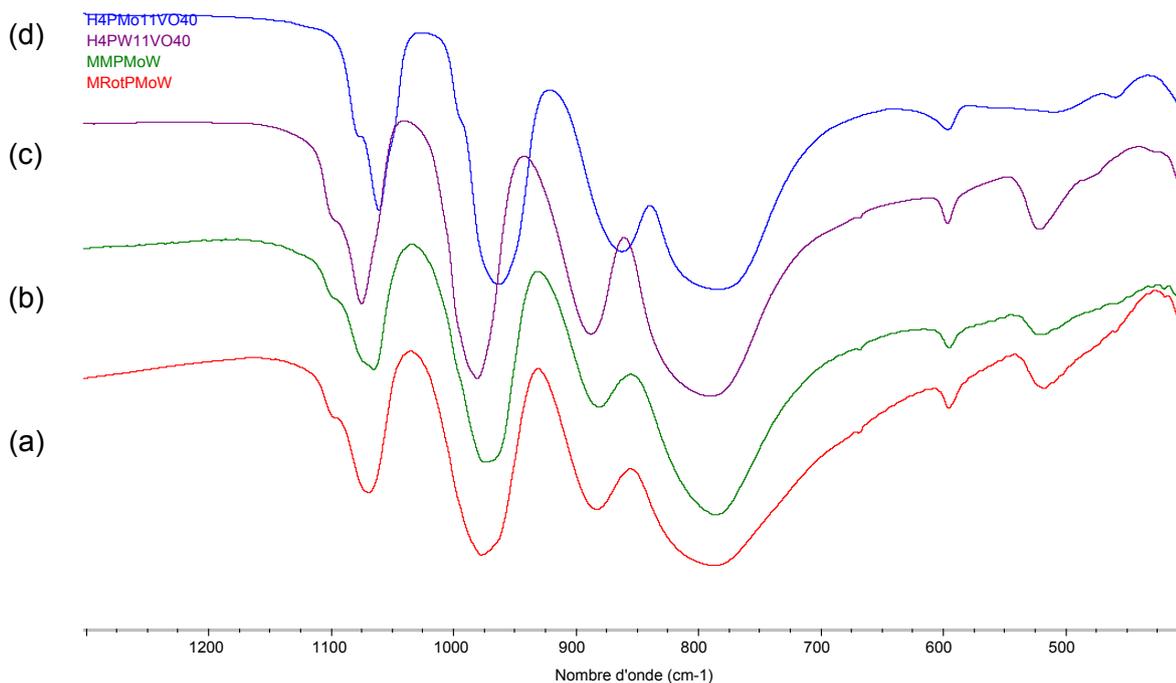


Figure 5.1 : Spectres infrarouges de (a) $M_{\text{rot}}\text{PMoW}$, (b) $M_{\text{méc}}\text{PMoW}$, (c) $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ et (d) $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Attribution des bandes	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$	$M_{\text{méc}}\text{PMoW}$	$M_{\text{rot}}\text{PMoW}$
$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	1063 ép. 1078	1075 ép. 1096	1065 ép. 1098 et 1075	1066 ép. 1097 et 1075 (faible)
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_d$	964 ép. 995	981	970 ép. 996	970 ép. 997
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_b\text{-M}$	865	888	882	882
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_c\text{-M}$	787	790	787	786
Vibration de squelette	379 339	380 338	375 336	374 337

Tableau 5.1 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.1 en cm^{-1}

Selon le composé étudié, M représente un atome de molybdène ou de tungstène. Pour les mélanges, les fréquences sont les valeurs du maximum des bandes observées.

Les spectres infrarouges des mélanges peuvent être considérés comme identiques entre eux et différents de chacun des acides les constituants, à l'exception des épaulements de la bande P-O_a pour le mélange mécanique.

La figure 5.2 présente les diffractogrammes des deux hétéropolyacides, des deux mélanges et de la somme algébrique pondérée des deux diffractogrammes des hétéropolyacides pour comparaison. Les figures 5.3 et 5.4 illustrent les zones entre 6° et 10° et entre 25° et 32°. Le tableau 5.2 rassemble la position des différentes raies. Alors que le mélange mécanique présente un diffractogramme comparable à la somme pondérée des deux hétéropolyacides, il n'est pas de même pour le mélange M_{rot}PWMo. Son diffractogramme présente certaines raies, repérées en gras, décalées par rapport à celles des autres diffractogrammes. Si une solution solide entre les deux hétéropolyacides se forme, en supposant que le groupe d'espace est conservé, alors les raies du cliché de diffraction des rayons X devraient être associées à des valeurs d'angle 2 θ intermédiaires entre les valeurs des raies des hétéropolyacides purs. Bien que la spectroscopie infrarouge soit compatible avec la formation d'une telle solution solide, la diffraction des rayons X montre plutôt qu'il s'agit d'un mélange des phases acides pour M_{méc}PWMo et d'une nouvelle phase pour M_{rot}PWMo.

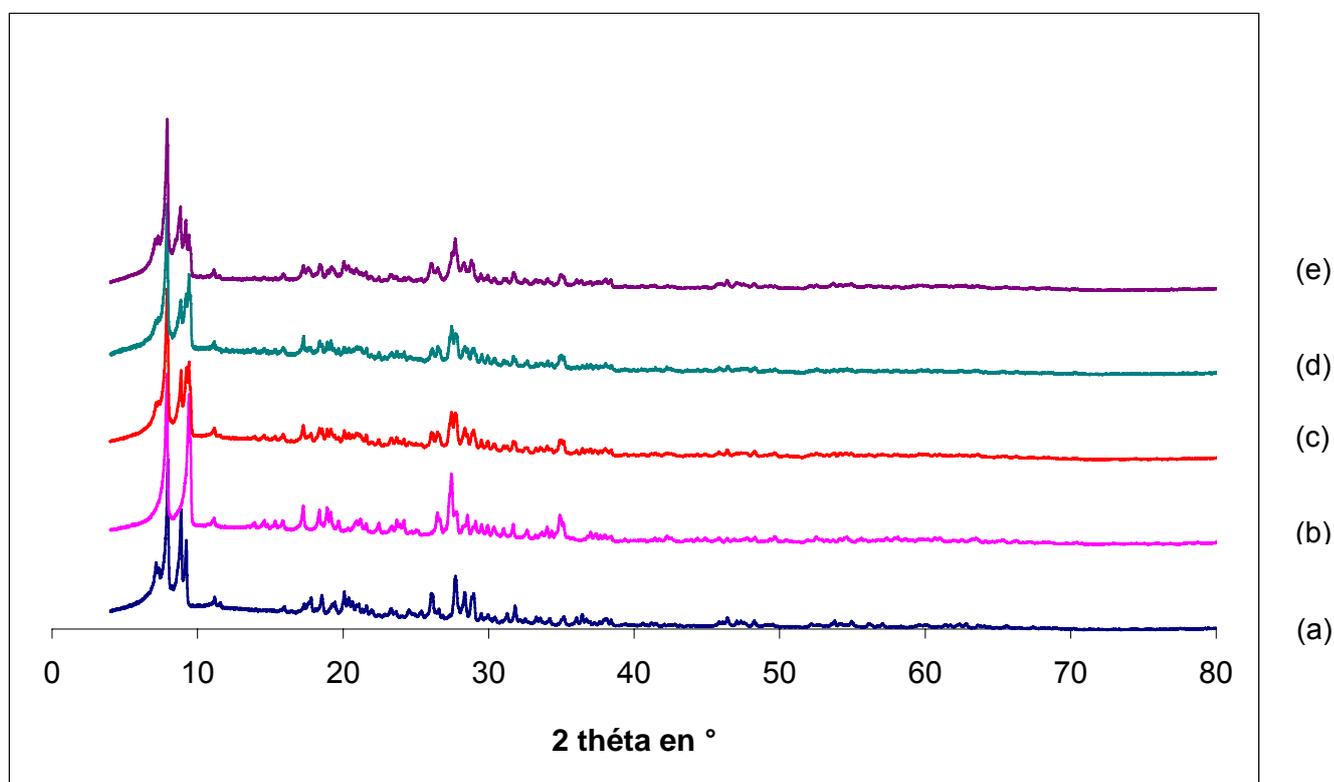


Figure 5.2 : Diffractogrammes de (a) $H_4PMo_{11}VO_{40}$, 13 H_2O , (b) $H_4PW_{11}VO_{40}$, 13 H_2O , (c) somme algébrique des deux hétéropolyacides, (d) $M_{méc}PWMo$ et (e) $M_{rot}PWMo$

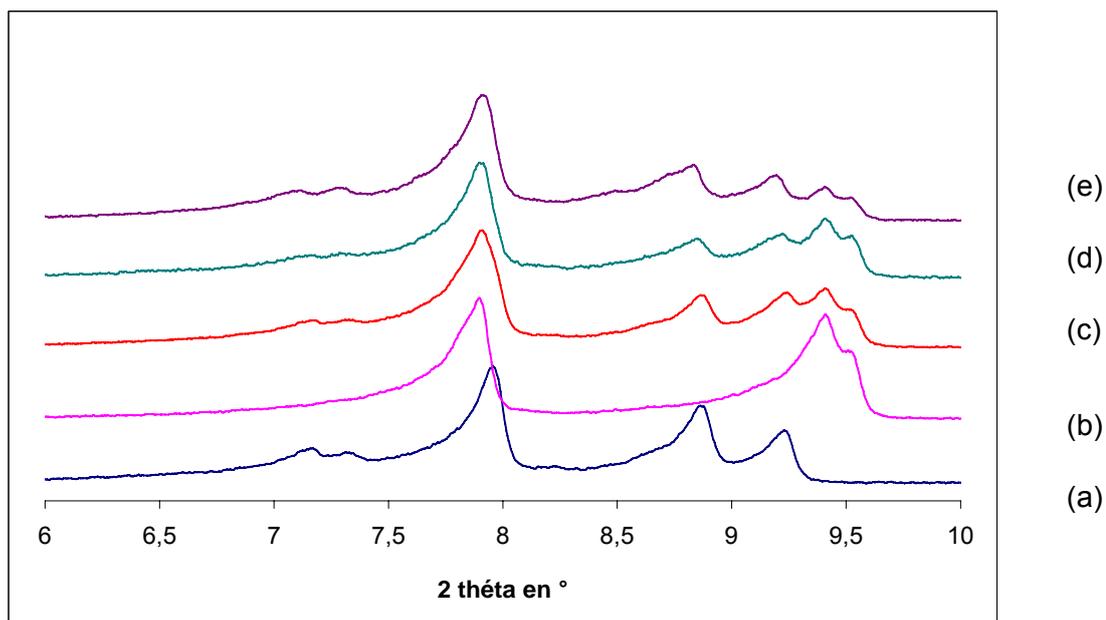


Figure 5.3 : Zoom de la zone 6-10° de la figure 5.2 (mêmes notations)

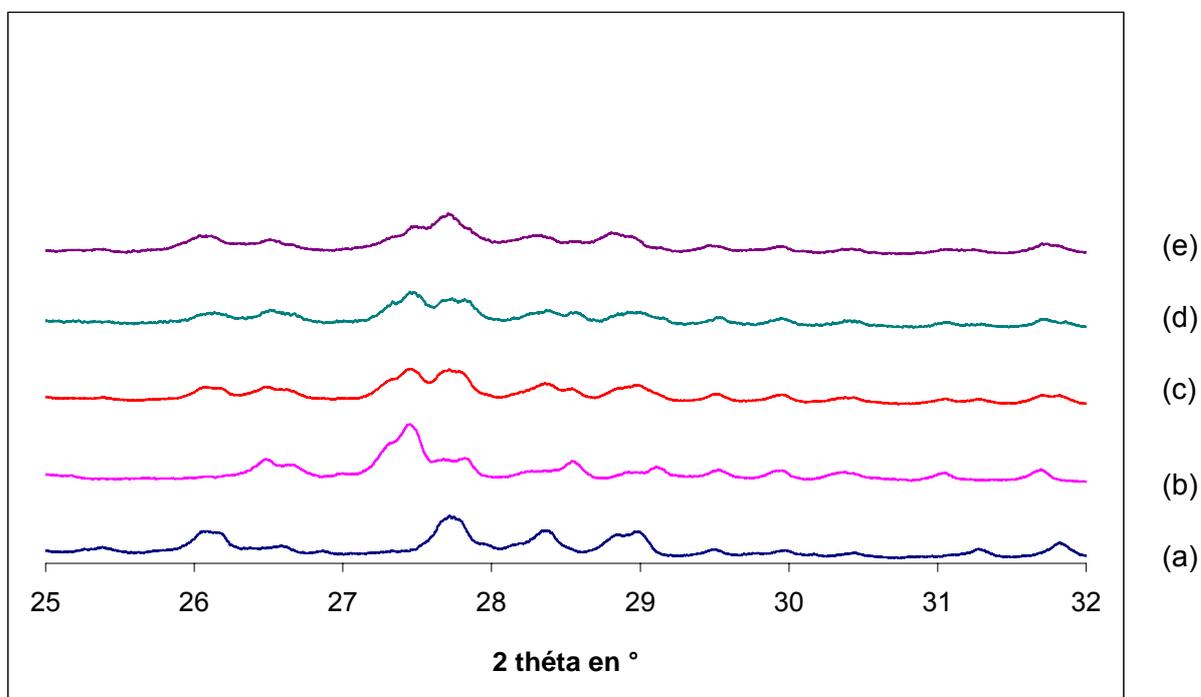


Figure 5.4 : Zoom de la zone 35-32° de la figure 5.3 (mêmes notations)

H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	7,17 ; 7,35 ; 7,95 ; 8,88 ; 9,24 ; 26,12 ; 26,62 ; 26,90 ; 27,78 ; 28,39 ; 28,88 ; 29,01 ; 29,53 ; 30,00 ; 30,45 ; 31,29 ; 31,85
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	7,90 ; 9,42 ; 9,53 ; 26,52 ; 26,67 ; 27,02 ; 27,34 ; 27,47 ; 27,71 ; 27,86 ; 28,28 ; 28,57 ; 29,15 ; 29,56 ; 29,96 ; 30,40 ; 31,05 ; 31,72
Somme théorique pondérée	7,17 ; 7,34 ; 7,92 ; 8,88 ; 9,25 ; 9,42 ; 9,53 ; 26,13 ; 26,53 ; 26,67 ; 27,35 ; 27,48 ; 27,76 ; 28,39 ; 28,56 ; 28,97 ; 29,54 ; 29,97 ; 30,44 ; 31,07 ; 31,31 ; 31,72 ; 37,85
M _{méc} PWMo	7,18 ; 7,34 ; 7,92 ; 8,86 ; 9,23 ; 9,42 ; 9,53 ; 26,14 ; 26,54 ; 27,37 ; 27,49 ; 27,70 ; 27,85 ; 28,42 ; 28,60 ; 29,00 ; 29,56 ; 29,98 ; 30,43 ; 31,07 ; 31,74 ; 31,88
M _{rot} PWMo	7,14 ; 7,29 ; 7,92 ; 8,84 ; 9,21 ; 9,42 ; 9,53 ; 26,12 ; 26,54 ; 27,37 ; 27,50 ; 27,72 ; 28,34 ; 28,59 ; 28,84 ; 29,24 ; 29,51 ; 29,97 ; 30,43 ; 31,09 ; 31,74 ; 31,88

Tableau 6.2 : Position des raies des différents diffractogrammes des figures 5.3 et 5.4

➤ Analyse des mélanges H₄PMo₁₁VO₄₀/H₄PW₁₁VO₄₀/(Cs₃)₁

La figure 5.5 présente les spectres infrarouges du mélange mécanique M_{méc}CsPWMo et du catalyseur [(PW₁₁V)_{0,5}/(PMo₁₁V)_{0,5}]/(Cs₃)₁. Le tableau 5.3 en résume les caractéristiques principales.

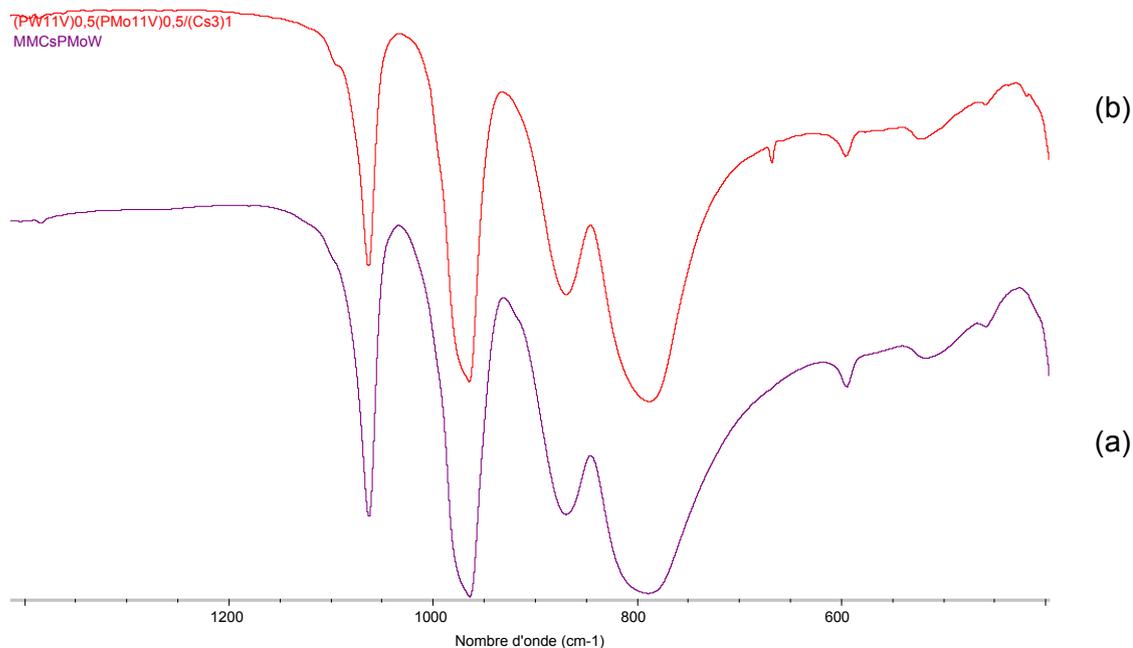


Figure 5.5 : Spectres infrarouges de (a) $M_{\text{méc}}\text{CsPMoW}$ et (b) $[(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,5}]/(\text{Cs}_3)_1$

Attribution des bandes	$M_{\text{méc}}\text{CsPWWo}$	$[(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,5}]/(\text{Cs}_3)_1$
$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	1065 ép. 1098 (très faible)	1066 ép. 1099
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_d$	970 ép. 996	970 ép. 997
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_b\text{-M}$	882	882
$\nu_{\text{as}} \text{M-O}_c\text{-M}$	787	785
Vibration de squelette	375	375
	336	335

Tableau 5.3 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.5 en cm^{-1}

Les spectres infrarouges sont identiques à ceux des mélanges $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ à l'exception de l'épaule à 1075 cm^{-1} qui n'est plus observable. Cette tendance peut être reliée à la quantité importante de sel de césium $(\text{Cs}_3)_1$. La conservation de l'épaule à 1098 cm^{-1} semble indiquer que le vanadium est resté engagé dans la structure de $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$.

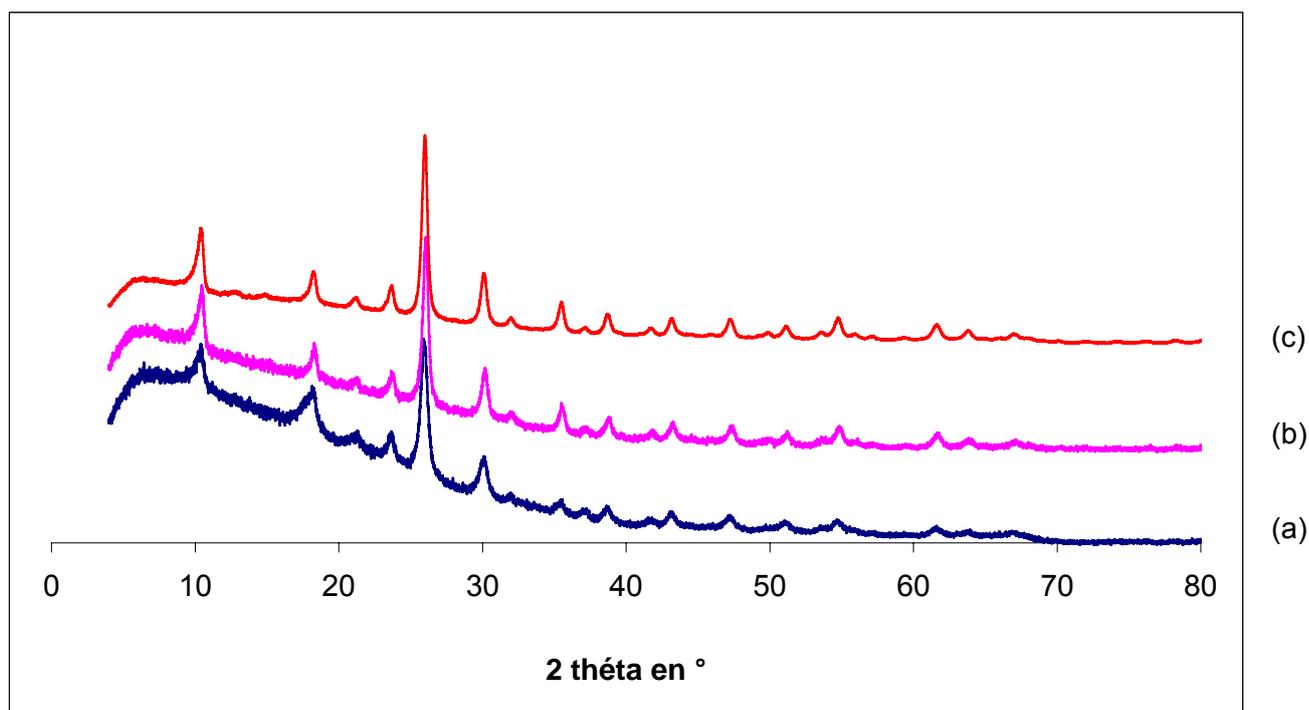


Figure 5.6 : Diffractogrammes de (a) $(\text{Cs}_3)_1$, (b) $M_{\text{méc}}\text{CsPWWo}$ et (c) $[(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,5}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,5}]/(\text{Cs}_3)_1$

Les diffractogrammes du $M_{\text{méc}}\text{CsPWWo}$, du catalyseur et du support $(\text{Cs}_3)_1$ sont représentés sur la figure 5.6. Ils sont tous les trois analogues. On notera une meilleure cristallinité pour le catalyseur. Cette observation montre qu'un simple mélange mécanique est suffisant pour créer une interaction forte entre les trois phases. Les échanges ioniques entre $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sont probablement plus rapides qu'avec $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$. Ces échanges s'accompagnent alors d'un « relargage » du vanadium de la structure de Keggin. Il se peut également que le sel de césium soit recouvert d'un dépôt amorphe des hétéropolyacides comme déjà supposé au chapitre 3 à partir des clichés de microscopie électronique à transmission.

I.1.b. RMN ^{31}P

L'état des solutions d'hétéropolyacides utilisées pour l'imprégnation est vérifié par spectroscopie RMN ^{31}P . La préparation des catalyseurs nécessite l'utilisation d'une gamme de concentration en acide 1-vanado-11-molybdophosphorique de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les faibles valeurs de x . Il a été montré dans le chapitre 2 qu'une solution $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de cet hétéropolyacide ne présentait pas de taux de décomposition supérieur à 8 % molaire. Par ailleurs, pour l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, le spectre RMN ^{31}P d'une solution de concentration $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ne présente qu'un unique pic associé à l'ion $\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$. La RMN ^{31}P confirme donc l'état peu dégradée des solutions d'imprégnation avant leur mélange avec le sel $(\text{Cs}_3)_1$.

I.1.c. Analyse élémentaire

Les valeurs des rapports molaires Cs/P et V/P, obtenus respectivement par ICP/MS et ICP/AES des catalyseurs frais et après réaction avec l'isobutane sont résumées dans le tableau 5.4. Il n'est malheureusement pas possible de déterminer les teneurs en molybdène et en tungstène car il existe des interférences entre les transitions atomiques de ces deux éléments. Théoriquement, les valeurs des rapports Cs/P et V/P sont de 1,7 et 0,4.

Composé	X (en %)	Cs/P (1,7 théoriquement)	V/P (0,4 théoriquement)
$(PW_{11}V)_{0,01}/(PMo_{11}V)_{0,99}/(Cs_3)_1$	1	1,6	0,3
AR isobutane	1	1,5	0,2
$(PW_{11}V)_{0,05}/(PMo_{11}V)_{0,95}/(Cs_3)_1$	5	1,5	0,3
AR isobutane	5	1,2	0,2
$(PW_{11}V)_{0,2}/(PMo_{11}V)_{0,8}/(Cs_3)_1$	20	1,4	0,3
AR isobutane	20	1,5	0,3
$(PW_{11}V)_{0,5}/(PMo_{11}V)_{0,5}/(Cs_3)_1$	50	1,3	0,3
AR isobutane	50	1,4	0,3
$PW_{11}V/(Cs_3)_1$	100	1,4	0,4
AR isobutane	100	1,2	0,4

Tableau 5.4 : Rapports molaires Cs/P et V/P obtenus d'après l'analyse élémentaire

Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs attendues, à l'exception des données en gras. En ce qui concerne les catalyseurs frais, les valeurs un peu faible du rapport Cs/P pourraient être la conséquence d'une perte de césium lors de l'imprégnation du support. Après test catalytique, il s'agit de la formation possible d'un sel de césium soluble entraîné par la vapeur d'eau lors du test catalytique.

I.1.d. Spectroscopie infrarouge

I.1.d.1. Catalyseurs frais

Les différents spectres infrarouges sont présentés sur la figure 5.7. Les fréquences des bandes caractéristiques sont reportées tableau 5.5. Le spectre du sel de césium permet d'évaluer les éventuelles différences observés lors du mélange avec les hétéropolyacides.

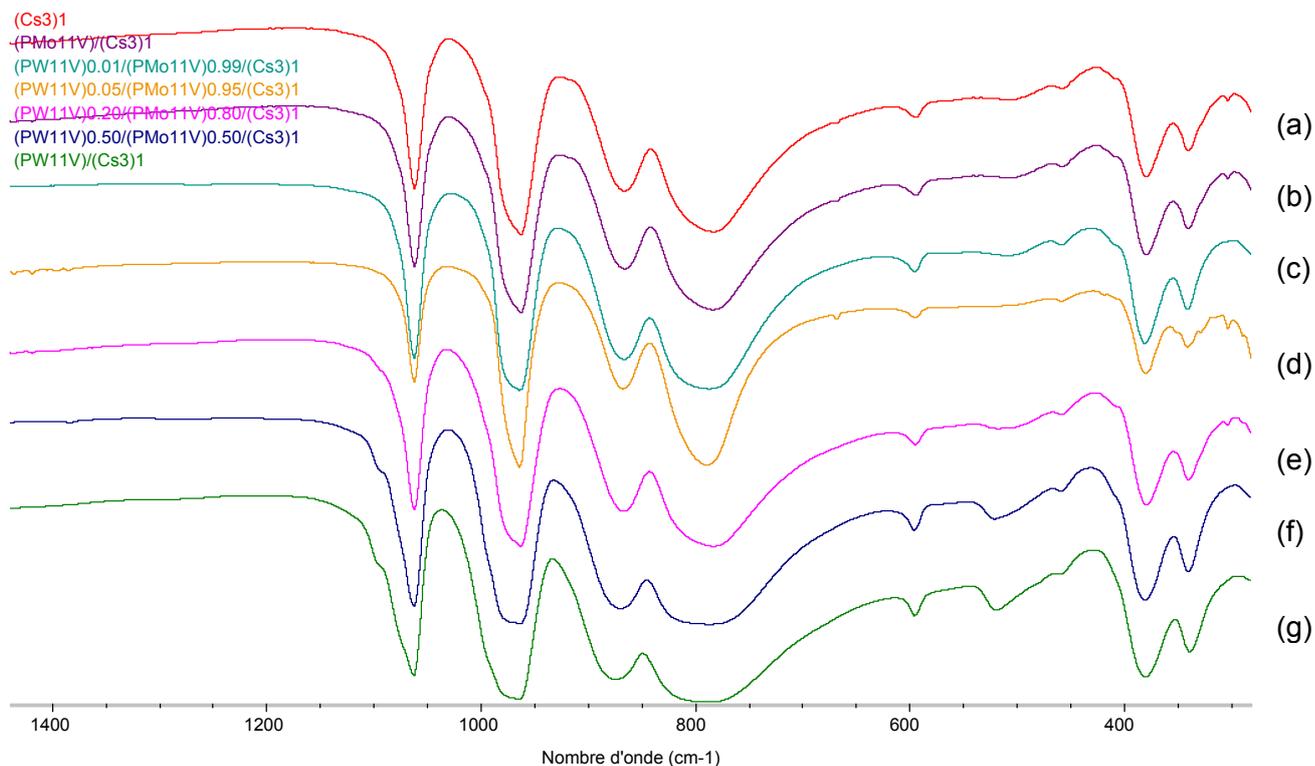


Figure 5.7 : Spectres infrarouges de (a) $(Cs_3)_1$ et des catalyseurs frais avec différentes valeurs de x :
 (b) x = 0, (c) x = 1, (d) x = 5, (e) x = 20, (f) x = 50 et (g) x = 100 %

Composé	$(Cs_3)_1$	X = 0	X = 1	X = 5	X = 20	X = 50	X = 100
$\nu_{as} P-O_a$	1063	1062	1063	1063	1063 ép. 1095	1063 ép. 1096	1063 ép. 1096
$\nu_{as} Mo-O_d$	963	963	964	964 ép. 994 ép. 973	963 ép. 994 ép. 973	964 ép. 996 ép. 973	965 ép. 996 ép. 978
$\nu_{as} Mo-O_b-Mo$	868	866	867	867	867	870	875
$\nu_{as} Mo-O_c-Mo$	785	784	787	789	784	787	789
Vibrations du Squelette	378 337	380 338	380 341	380 340	379 339	380 340	380 338

Tableau 5.5 : Fréquences des bandes des spectres infrarouges de la figure 5.7 en cm^{-1}

Les bandes caractéristiques de la structure du 12-molybdophosphate de césium sont observées pour tous les catalyseurs, ainsi que les vibrations du squelette qui lui sont associées.

Pour des rapports molaires, x , supérieurs ou égaux à 20 %, un épaulement à 1096 cm^{-1} est présent. Il est associé à l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$. En revanche, pour de plus faibles valeurs de x , aucune bande vers 1075 cm^{-1} attribuable à $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ n'est observée. On peut donc penser que le vanadium ressort de la structure de Keggin pour $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ mais pas pour son homologue à base de tungstène. Par ailleurs, il est étonnant de ne pas observer, pour des valeurs de x supérieures à 20 %, les fréquences caractéristiques de l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ déplacées d'environ 20 cm^{-1} par rapport à celles de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. Le spectre traduit essentiellement la présence du sel de césium, comme déjà observé avec $\text{M}_{\text{méc}}\text{PWMo}$ et $\text{M}_{\text{rot}}\text{PWMo}$ lors de l'étude préliminaire.

I.1.d.2. Après réaction catalytique

Après réaction catalytique, un état partiellement réduit du catalyseur entraîne un élargissement des raies de vibration Mo-O_d. L'épaulement à 1095 cm^{-1} de la vibration P-O_a n'est plus observé pour des valeurs de x supérieures ou égales à 20 %, ce qui signifie que l'atome de vanadium n'est plus présent dans la structure primaire, qu'elle soit à base de molybdène ou de tungstène.

I.1.e. Diffraction des rayons X

I.1.e.1. Catalyseurs frais

Les diffractogrammes de tous les catalyseurs frais sont analogues à celui du 12-molybdophosphate de césium. Ces solides présentent une maille cubique avec un paramètre de maille voisin de $11,73\text{ \AA}$.

I.1.e.2. Après réaction catalytique

Après réaction catalytique, tous les catalyseurs présentent un cliché de diffraction des rayons X analogue à celui des catalyseurs frais. Le rapport signal/bruit diminue, signe d'une meilleure cristallinité du catalyseur. La figure 5.8 illustre la conservation de la maille cubique après dépôt des hétéropolyacides et après test catalytique.

I.1.f. Conclusion

Le mélange des acides $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ déposé sur $(\text{Cs}_3)_1$ est peut être constitué d'une solution solide entre les hétéropolyacides. La spectroscopie infrarouge met en évidence des comportements différents : alors que $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ pourrait interagir avec le sel de césium par échanges ioniques et relargage de l'atome de vanadium, $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ ne semble pas participer à l'échange d'ions. Les résultats de diffraction des rayons X sont semblables à ceux des mélanges entre les différents sels de césium et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ étudié au chapitre 3. Le mélange des hétéropolyacides est sans doute présent sous forme d'une phase amorphe.

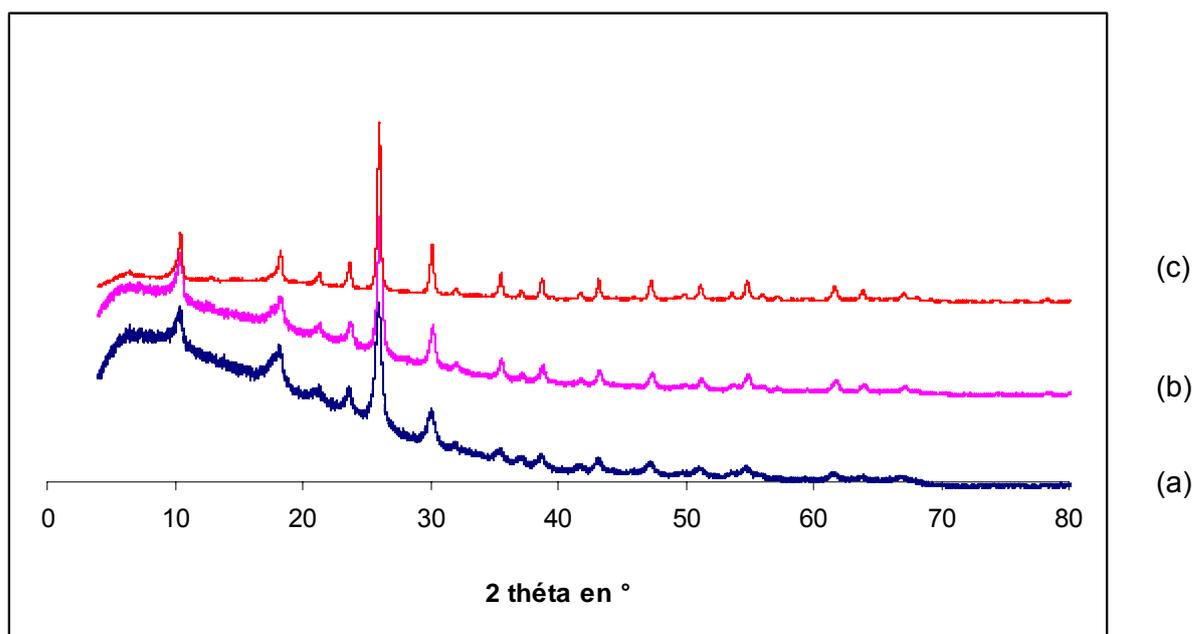


Figure 5.8 : Diffractogrammes des rayons X de (a) $(\text{Cs}_3)_1$, (b) $(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,05}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,95}/(\text{Cs}_3)_1$ et (c) le catalyseur après réaction catalytique

I.2. Caractérisation texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption sont de type IV. Les courbes « t-plot » ont la même allure que celles des sels de césium du chapitre 3. Tous les catalyseurs, de formule générale $[(\text{PW}_{11}\text{V})_x/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{1-x}]/(\text{Cs}_3)_1$, possèdent une microporosité. Les tableaux 5.6 et 5.7 ainsi que la figure 5.9 rassemblent les caractéristiques texturales des différents catalyseurs et du sel de césium $(\text{Cs}_3)_1$.

Composé	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm^3/g)
			$2r < 30 \text{ \AA}$	$2r \in [30-60] \text{ \AA}$	$2r > 60 \text{ \AA}$	
$(\text{Cs}_3)_1$	150	0,142	72	9	19	0,022
X = 0	53	0,063	47	13	66	0,017
X = 1	62	0,095	19	4	77	0,015
X = 5	71	0,075	24	2	74	0,025
X = 20	60	0,077	17	4	79	0,015
X = 50	65	0,063	13	0	87	0,024
X = 100	51	0,039	50	0	50	0,018

Tableau 5.6: Caractéristiques texturales de $(\text{Cs}_3)_1$ et des catalyseurs frais $(\text{PW}_{11}\text{V})_x/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{1-x}/(\text{Cs}_3)_1$

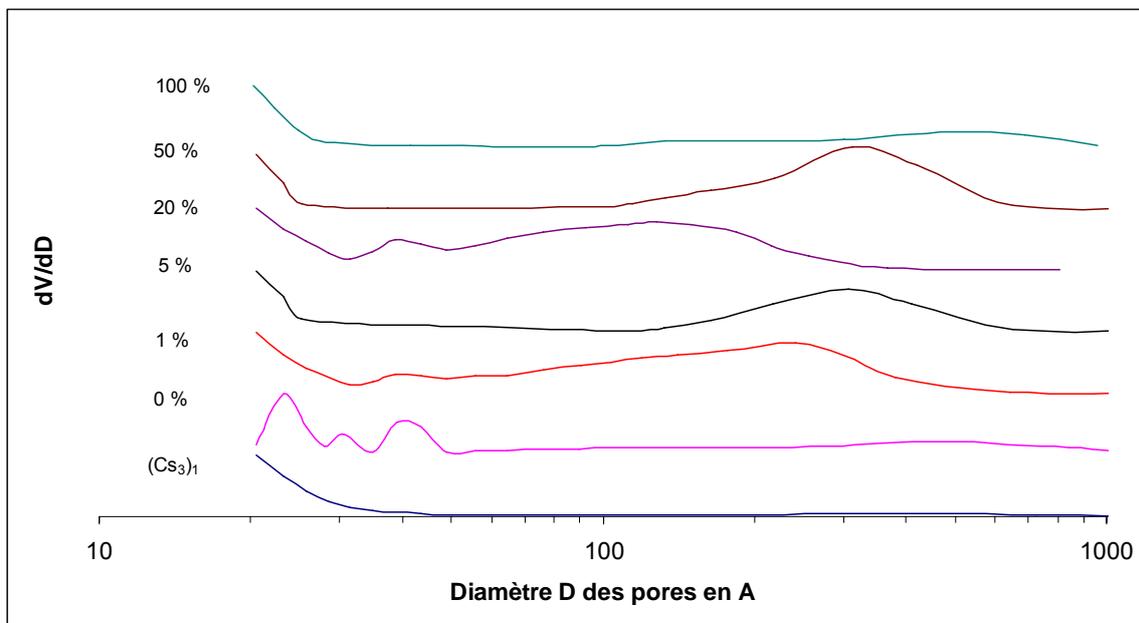


Figure 5.9 : Répartition poreuse de $(Cs_3)_1$ et de $(PW_{11}V)_x/(PMo_{11}V)_{1-x}/(Cs_3)_1$

Composition	X = 0	X = 1	X = 5	X = 20	X = 50	X = 100
AR isobutane	7	10	6	6	16	14

Tableau 5.7 : Surface BET en $m^2.g^{-1}$ des catalyseurs après réaction catalytique

Lorsque le sel de césium $(Cs_3)_1$ est mélangé avec les acides 1-vanado-11-molybdophosphorique ou 1-vanado-11-tungstophosphorique, la surface spécifique et le volume poreux sont respectivement divisés par 3 et 2. La microporosité de ces solides varie peu, contrairement à la mésoporosité. Dès l'introduction de 1% d'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique, la mésoporosité devient très dispersée et évolue en macroporosité pour des valeurs de x supérieures à 20 %. Les particules de sel de césium se désagrègent en partie lors de la mise en suspension dans la solution d'hétéropolyacides. L'étalement de la mésoporosité est la conséquence d'une grande variabilité de la taille moyenne des agrégats. Celle-ci se répercute sur la taille des pores puisque les mésopores sont les espaces libres entre les agrégats. La méthode d'imprégnation ne permet donc pas une maîtrise de la texture des catalyseurs. Après réaction catalytique, les surfaces spécifiques des catalyseurs sont très faibles, de l'ordre de $10 m^2.g^{-1}$. Cette tendance est probablement la conséquence d'un frittage.

I.3. Résultats catalytiques

Les catalyseurs sont testés dans les conditions expérimentales identiques à celles du chapitre 4.

I.3.a. En terme de performances recherchées

Sur les figures 5.10 et 5.11, la variation de la teneur en atomes de tungstène, x, par rapport à celle en atomes de molybdène est comparée aux taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène

déterminés après 4 et 24 heures de réaction. Les taux de conversion évoluent de façon similaire en fonction de x. Pour de très faibles valeurs de x (entre 0 et 1 %), les taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène sont améliorés comparativement à ceux obtenus pour x égal à 0. Cette tendance s'inverse très rapidement dès les valeurs de x voisines de 5 %. En revanche, le taux de conversion de l'oxygène augmente à nouveau avec x, alors que celui de l'isobutane se stabilise autour de 5 %. Le taux de conversion du dioxygène obtenu avec $PW_{11}V/(Cs_3)_1$ est plus important que celui associé à $PMo_{11}V/(Cs_3)_1$, alors que les taux de conversion de l'isobutane sont sensiblement les mêmes pour les deux catalyseurs.

Pour des valeurs de x comprises entre 1 et 20 %, on observe une désactivation des catalyseurs. En revanche, à partir d'une valeur de x de 50 %, les taux de conversion en réactifs sont semblables au bout de 4 et 24 heures.

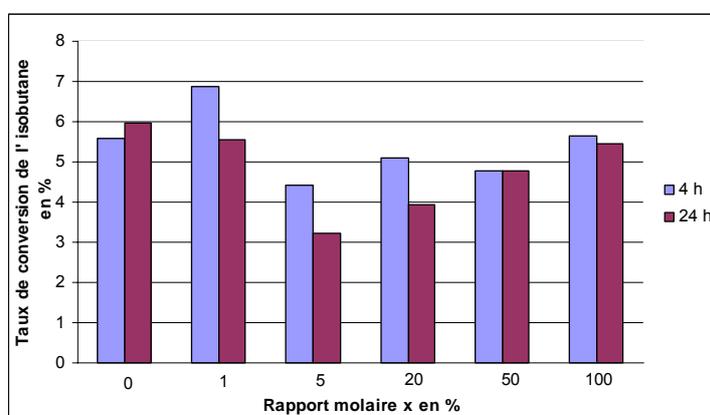


Figure 5.10 : Taux de conversion de l'isobutane en fonction du rapport molaire x

Les rendements en méthacroléine et en acide méthacrylique sont un autre facteur important pour évaluer les performances des catalyseurs. La figure 5.12 représente l'évolution du rendement en produits valorisables en fonction du rapport molaire x après 4 et 24 heures.

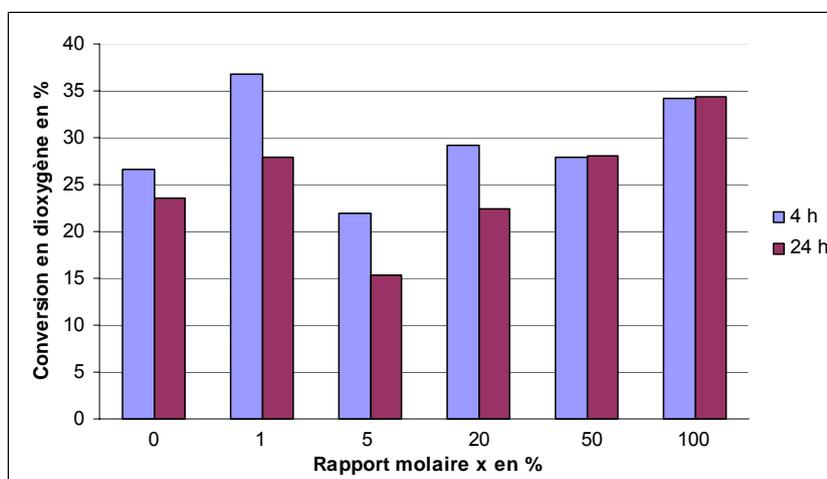


Figure 5.11 : Taux de conversion du dioxygène en fonction du rapport molaire x

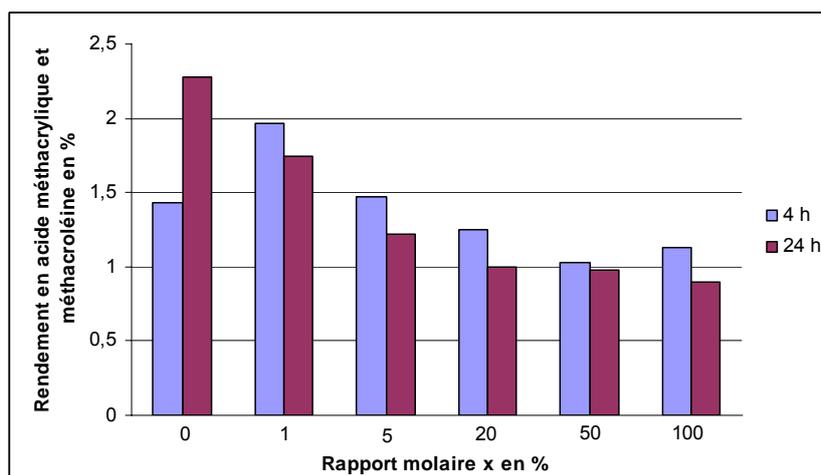


Figure 5.12 : Rendements en produits valorisables en fonction du rapport molaire x

Le catalyseur exempt de tungstène induit un rendement en produits valorisables une fois et demi plus conséquent au bout de 24 heures de réaction. Les autres catalyseurs ne montrent pas d'évolutions notables au cours du temps. Le rendement est initialement meilleur avec 1 % de tungstène. Il diminue fortement pour des valeurs de x variant de 1 à 5 %, puis se stabilise autour de 1 % pour des valeurs de x variant de 20 à 100 %.

I.3.b. En termes de sélectivités

L'influence du rapport molaire x sur la répartition des produits d'oxydation est évaluée à partir des figures 5.13 et 5.14. La première résume la variation, en fonction de x, des sélectivités des produits majoritaires : monoxyde et dioxyde de carbone, méthacroléine et acides acétique et méthacrylique. La seconde rapporte la variation des sélectivités des produits secondaires : propane, propène, isobutène, acroléine, acétaldéhyde, acétone et acide acrylique.

On note que le propanal, le méthanol et les acides formique, propionique et isobutyrique sont formés lors de ces essais mais avec des sélectivités de l'ordre de 10^{-2} %, valeurs si faibles que toute discussion sur leurs variations serait irréaliste.

La figure 5.13 montre que de faibles valeurs de x favorisent des sélectivités plus importantes en acides méthacrylique et acétique, contrairement à la sélectivité en dioxyde de carbone qui augmente considérablement avec une augmentation de l'acidité de Lewis du catalyseur. La sélectivité en monoxyde de carbone est sensiblement constante quel que soit le catalyseur : ce produit est probablement formé en phase homogène lors d'une combustion incomplète d'un produit de réaction comme l'isobutène. Il ne peut s'agir de l'isobutane car le test à blanc (sans catalyseur) conduit à un taux de conversion très faible.

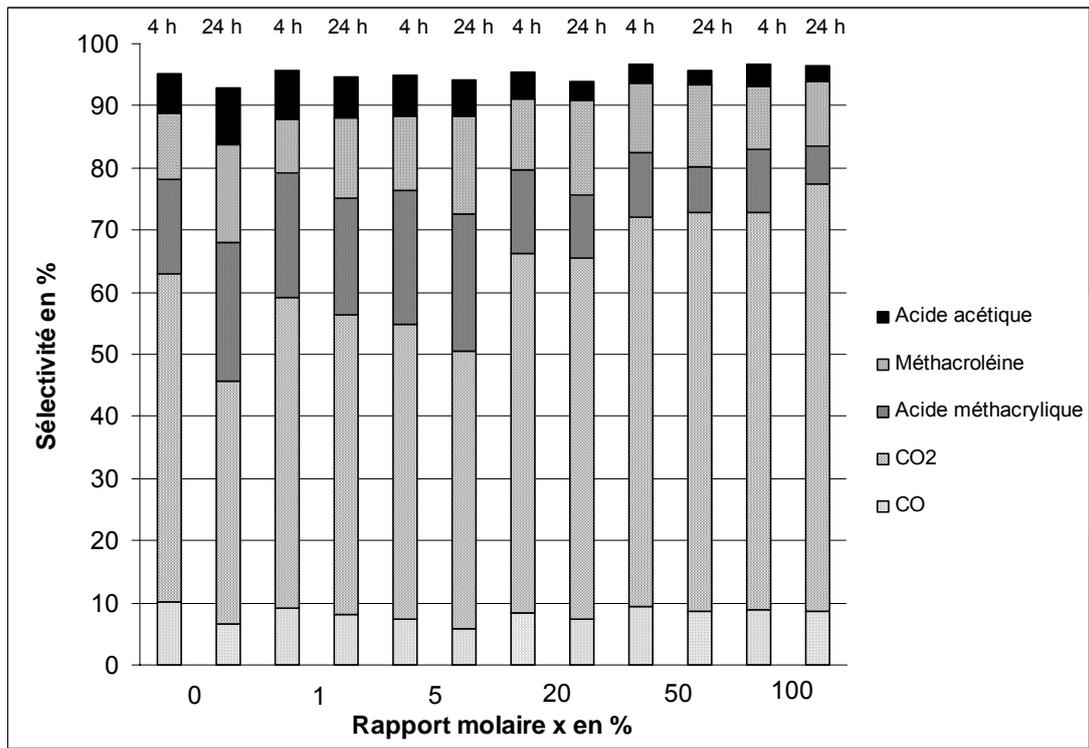


Figure 5.13 : Sélectivités des produits majoritaires en fonction du rapport molaire x après 4 et 24 heures

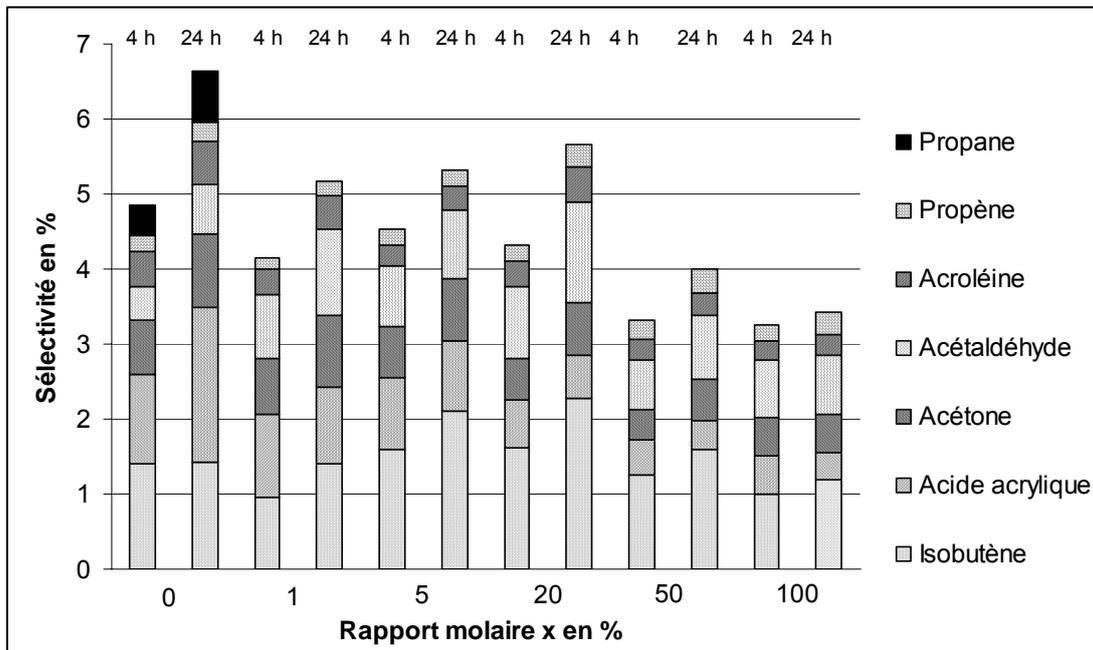


Figure 5.14 : Sélectivités des produits minoritaires en fonction du rapport molaire x au bout de 4 et 24 heures

Au cours du temps et quelle que soit la valeur de x , la sélectivité en méthacroléine augmente. En revanche, les sélectivités en acides acétique et méthacrylique diminuent pour les grandes valeurs de x (au delà de 20 %). Le monoxyde et le dioxyde de carbone présentent des sélectivités sensiblement constantes au cours du temps. L'évolution des produits minoritaires suit la même tendance que celle des produits majoritaires : les faibles valeurs de x favorisent des sélectivités plus importantes en acide acrylique. La sélectivité des autres produits varie peu en fonction de la teneur en tungstène.

Les sélectivités en isobutène et en acétaldéhyde augmentent légèrement au cours du temps, alors que les autres produits évoluent peu.

Dès l'introduction de tungstène dans le catalyseur, même si la teneur est très faible, le propane n'est plus détecté. La chaîne carbonée à trois atomes de carbone n'est plus détectée que par le propène. On peut supposer que l'augmentation de l'acidité de Lewis favorise une (oxy)déshydrogénation du propane.

Si on relie ces résultats à la variation des taux de conversion des réactifs pour des valeurs de x comprises entre 5 et 100 %, on constate que l'augmentation de la sélectivité en dioxyde de carbone et la diminution des sélectivités en acides acétique, acrylique et méthacrylique en fonction de la valeur de x est en lien étroit avec l'augmentation des taux de conversion en fonction de x : les plus forts taux de conversion favorisent l'oxydation totale de l'isobutane et l'oxydation totale des acides. Toutefois, la sélectivité en méthacroléine reste constante. Ceci suggère que la vitesse d'oxydation totale de la méthacroléine est plus faible que celle de l'acide méthacrylique. Ce résultat paraît surprenant car ces deux composés présentent une structure proche. On peut donc supposer l'existence de deux sites oxydants différents pour la formation des aldéhydes et des acides carboxyliques. Enfin, l'augmentation des sélectivités en isobutène et en méthacroléine au cours du temps est à relier avec la diminution du taux de conversion en oxygène : le catalyseur a alors un pouvoir oxydant moins grand.

I.3.c. Influence de la texture

Tous les catalyseurs présentent une grande dispersion de la mésoporosité, différente d'un solide à l'autre. On constate que, pour des valeurs de x supérieures à 20 %, les taux de conversion de l'isobutane ainsi que la sélectivité en dioxyde de carbone augmentent avec x . Une augmentation de mésoporosité, voire de macroporosité a un effet positif sur l'oxydation totale. La variation de la teneur en tungstène influe sur le nombre de sites acides de Lewis du catalyseur. Celui-ci devrait augmenter avec la valeur de x . Ce type d'acidité a-t-il réellement un impact sur l'isomérisation de la chaîne carbonée ?

I.3.d. Evaluation de la voie isomérisante en fonction de l'acidité de Lewis

La quantification, au chapitre 4, des sous-produits minoritaires montre que les produits issus de l'isomérisation ont une sélectivité de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} % à l'exception de celle de l'acide maléique qui est de 1 à 2 %.

En première approximation, on tentera d'évaluer la contribution de la voie isomérisante à l'aide de la sélectivité en acide maléique.

La figure 5.15 représente l'évolution de la sélectivité en acide maléique en fonction du rapport molaire x .

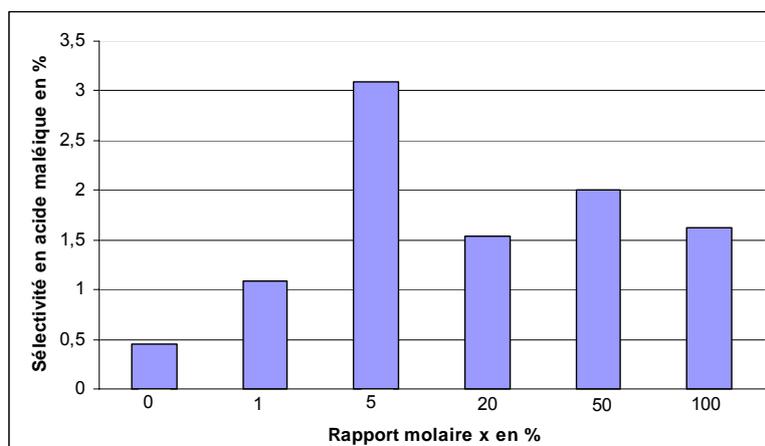


Figure 5.15 : Sélectivité en acide maléique en fonction du rapport molaire x

Pour de faibles teneurs, l'introduction de tungstène conduit à une augmentation rapide de la sélectivité en acide maléique: celle-ci est doublée pour une valeur de x de 1 % et sextuplée pour $x = 5$ %. L'introduction de 1 % de tungstène dans le catalyseur semblerait augmenter la sélectivité de 0,5 %. Pour des valeurs plus importantes (supérieures à 20 %), la sélectivité en acide maléique se stabilise vers 1,7 %. En considérant que le taux de conversion de l'isobutane est stable (de l'ordre de 5 %) pour des teneurs importantes en tungstène, on peut relier cette tendance à la stagnation de la sélectivité en acide maléique. Ceci suggère l'existence d'une teneur limite au delà de laquelle le nombre de sites acides de Lewis présents en surface reste constant.

En revanche, pour de faibles teneurs, l'évolution du taux de conversion ne suffit pas à expliquer la forte contribution de la voie isomérisante. Certes, le taux de conversion de l'isobutane n'est que de 4,4 % pour x égal à 5 % alors qu'il atteint 6,9 % pour x égal à 1 %, mais la différence de taux de conversion est faible par rapport à l'augmentation d'un facteur 3 de la sélectivité en acide maléique. Il en est de même pour les taux de conversion de l'isobutane obtenus sans et avec 1 % de tungstène : l'introduction de cet élément augmente la conversion de 5,6 % à 6,9 %, alors que la sélectivité en acide maléique est multipliée par 2. La diminution de la sélectivité en acide maléique pour de fortes valeurs de x semble en relation avec l'augmentation de la sélectivité en dioxyde de carbone. Comme précédemment avec les acides méthacrylique, acétique et acrylique, les catalyseurs ont un pouvoir oxydant accru quand x croît.

Ceci n'exclut pas l'hypothèse d'une augmentation de la contribution de la voie isomérisante en fonction de x . Cette contribution de la voie isomérisante ne se traduirait pas par la valeur de la sélectivité en acide maléique. Cet acide présenterait une vitesse d'oxydation totale qui serait une fonction croissante de x . Toutefois, la constance de la sélectivité suggère que cette tendance a un impact limité sur la sélectivité en acide maléique.

L'introduction dans le solide d'une faible quantité de tungstène en remplacement du molybdène entraîne ainsi une augmentation significative de la sélectivité en acide maléique et révélatrice d'une contribution plus grande de l'étape d'isomérisation. Ce phénomène est accentué entre 1 et 5 %, mais semble s'atténuer aux plus grandes teneurs en tungstène : la sélectivité en acide maléique est alors de 1,7 %, soit 3 fois plus importante que pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$. Cette différence entre les faibles et les plus hautes teneurs est en partie due à un pouvoir d'oxydation totale des catalyseurs plus grand.

Toutefois, la structure du catalyseur doit aussi être prise en compte : la répartition du tungstène à la surface du catalyseur n'est pas la même aux faibles et aux plus hautes valeurs de x . Il est possible que la teneur en tungstène en surface soit plus importante aux faibles valeurs de x , ce qui augmenterait considérablement le nombre de sites acides de Lewis en surface et donc la voie isomérisante. Toutefois, il n'a pas été possible matériellement de réaliser une estimation par SPX compte tenu du grand nombre d'échantillons préalablement analysés.

I.3.e. Conséquences sur le schéma réactionnel

L'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique est à priori un acide de Lewis plus fort que son homologue à base de molybdène mais aussi un composé légèrement moins oxydant. En outre, son acidité de Bronsted est plus forte. La comparaison de la contribution de la voie isomérisante entre $[(\text{PW}_{11}\text{V})_{0,01}/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{0,99}]/(\text{Cs}_3)_1$ et $(\text{PMo}_{11}\text{V})/(\text{Cs}_3)_1$ est « saisissante » : l'apport de 1 % molaire de tungstène entraîne une multiplication par 2 de la sélectivité en acide maléique. L'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique a donc un pouvoir isomérisant très fort. Le pouvoir oxydant de ces deux catalyseurs, évalué à partir des potentiels d'oxydoréduction de l'échange $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$ est sensiblement le même. Rappelons que l'acidité de Lewis est indispensable pour activer l'isobutane par arrachement d'une espèce hydruce et favoriser l'isomérisation. Le caractère (oxy)déshydrogénant permet la formation de l'isobutène qui peut ensuite subir une isomérisation par voie acide de type Bronsted. A partir de ces observations, il est possible de déterminer la nature de l'isomérisation. La figure 5.16 présente un schéma simplifié des deux types d'isomérisation. A est relatif à un site acide de Lewis et B à un site acide de Bronsted.

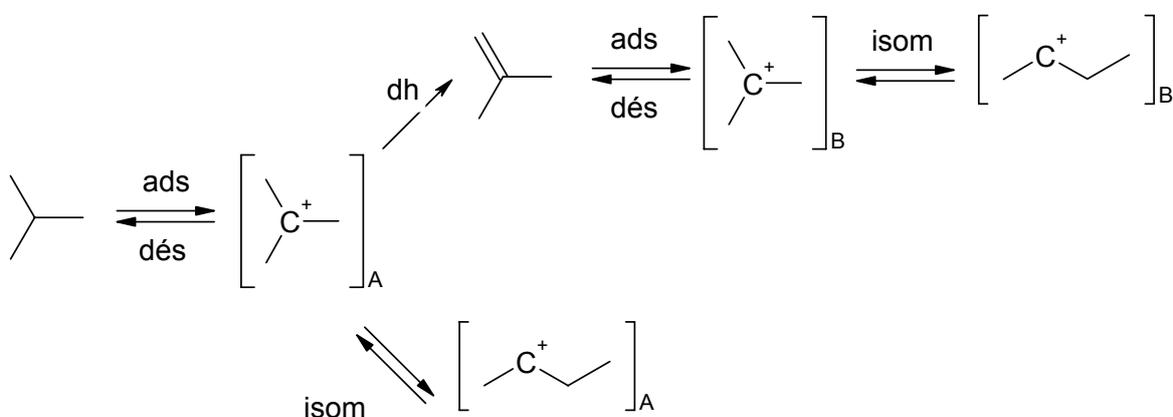


Figure 5.16 : Les deux types d'isomérisation possible de la chaîne carbonée

Notation : ads : adsorption, dés : désorption, dh : déshydrogénation, isom : isomérisation

Aux faibles valeurs de x, la sélectivité en isobutène est sensiblement constante quelle que soit la valeur de x. Par ailleurs, la force acide de Bronsted peut être supposée constante compte tenu des faibles valeurs de x. On peut donc supposer que la contribution de la voie isomérisante à partir de la voie impliquant les sites B est constante. Or, la sélectivité en acide maléique augmente quand x croît. La contribution de la voie isomérisante augmente quand x augmente. On peut donc en déduire que l'isomérisation paraffinique est majoritaire pour les faibles valeurs de x. Aux plus hautes teneurs en x, il est plus difficile de conclure sur le type d'isomérisation mise en jeu. Lorsque la teneur x augmente, les acidités massiques de type Lewis et Bronsted augmentent aussi. Toutefois, le caractère d'oxydation totale devient prépondérant et empêche toute discussion fiable sur la nature de l'isomérisation.

I.4. Conclusion

L'étude de l'influence de l'acidité de Lewis par remplacement d'atomes de molybdène par des atomes de tungstène a été menée sur des formules du type $[(PW_{11}V)_x/(PMo_{11}V)_{1-x}]/(Cs_3)_1$. Pour différentes valeurs de x, les composés sont structuralement proches. La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ne font apparaître que les empreintes typiques de l'hétéropolysel $(Cs_3)_1$. Le mélange des ces deux hétéropolyacides ne conduit vraisemblablement pas à la formation d'une solution solide, mais plutôt à un dépôt amorphe polyphasique des deux hétéropolyacides en interaction. Après réaction, pour des valeurs de x supérieures ou égales à 20%, l'atome de vanadium est extra-réseau. Texturalement, la surface spécifique et le volume poreux sont divisés par 2 et 3 par rapport à ceux de $(Cs_3)_1$. Une grande dispersion de la mésoporosité apparaît lors du dépôt des hétéropolyacides, conséquence d'une grande dispersion du diamètre des particules et soulignant l'absence de contrôle de la taille des pores, pour un même protocole de synthèse. Enfin, les performances catalytiques restent proches pour cette famille de catalyseur. L'addition d'une faible quantité de $H_4PW_{11}VO_{40}$ entraîne une plus grande contribution de l'isomérisation par voie paraffinique. Pour de fortes valeurs de x, l'isomérisation atteint un palier car le pouvoir d'oxydation totale plus grand se manifeste également. Il n'existe pas d'influence franche de la texture des catalyseurs sur les performances catalytiques.

II. Etude de l'influence du cuivre en tant que contre-ion sur des mélanges $Cu_{3/2}PMo_{12}O_{40}/Cs_3H_xPMo_{12-x}V_xO_{40}$ et $Cu_2H_3PMo_{12}O_{40}/Cs_3H_xPMo_{12-x}V_xO_{40}$ (x = 0 ou 1)

Le cuivre II est un cation présent dans de nombreuses formulations de catalyseurs brevetées. C'est un acide de Lewis. Deux types de 12-molybdophosphates de cuivre sont utilisés afin d'étudier, simultanément, l'influence de l'acidité de Bronsted et du degré de réduction du molybdène avec la teneur en cuivre. Il s'agit de $Cu_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ et $Cu_2H_3PMo_{12}^{VI}Mo_{4}^V O_{40}$.

Le vanadium est un élément souvent introduit dans les catalyseurs d'oxydation de l'isobutane car il est supposé participer indirectement aux échanges électroniques entre le molybdène et le substrat. Deux sels de césium sont donc retenus pour réaliser les mélanges avec les dérivés du cuivre : le 12-molybdo- et le 1-vanado-11-molybdophosphates de césium. Il seront notés respectivement $(\text{Cs}_3)_2$ et $(\text{Cs}_3\text{H})_2$.

II.1. Préparation des mélanges $\text{Cu}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cs}_3\text{H}_x\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$

II.1.a. Préparation des solutions de 12-molybdophosphate de cuivre

Les préparations diffèrent selon le degré de réduction du molybdène.

II.1.a.1. Solution de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$

Cette préparation repose sur la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par le cuivre métallique :



10 grammes ($4,85 \cdot 10^{-3}$ moles) d'acide 12-molybdophosphorique sont dissous dans 100 mL d'eau préalablement dégazée. On ajoute alors 0,63 grammes ($9,71 \cdot 10^{-3}$ moles) de tournure de cuivre. De l'argon bulle dans le milieu réactionnel pendant une dizaine de minutes avant de réaliser l'étanchéité du milieu. Rapidement, la solution vire du jaune à bleu nuit, signe que la réaction d'oxydoréduction a débuté. La solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 19 jours (l'évolution de l'état de la solution est suivie par RMN ^{31}P). Le pH final de la solution est de 2,1. La concentration de la solution est du même ordre de grandeur que celle utilisée lors de la préparation des sels de césium réduits $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_x$.

II.1.a.2. Solution de $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}$

La synthèse est réalisée à partir de l'acide 12-molybdophosphorique. L'échange des protons par des ions cuivriques est possible par la méthode indirecte « au sulfate de baryum »¹. Elle consiste à former intermédiairement le 12-molybdophosphate de baryum par addition stoechiométrique d'hydroxyde de baryum à l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'ajout ultérieur de sulfate d'un ion $\text{M}^{\text{n}+}$ permet l'échange entre les ions Ba^{2+} et les ions $\text{M}^{\text{n}+}$ par précipitation du sulfate de baryum. Après filtration de ce dernier, on obtient une solution de $\text{M}^{\text{n}+}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

13,4 grammes ($6,5 \cdot 10^{-3}$ moles) d'acide 12-molybdophosphorique hydraté à 13 molécules d'eau sont dissous dans 80 mL d'eau. On ajoute par portions 3,1 grammes ($9,75 \cdot 10^{-3}$ moles) d'hydroxyde de baryum en s'assurant que le pH ne dépasse pas 3, valeur au delà de laquelle l'hétéropolyanion se décompose partiellement. On ajoute alors directement 2,4 grammes ($9,75 \cdot 10^{-3}$ moles) de sulfate de cuivre pentahydraté. Le sulfate de baryum précipite immédiatement et est filtré sur papier Whatman n° 5. Le filtrat récupéré est ensuite complété à 100 mL. Le pH de la solution est de 2,4.

II.1.a.3. Préparation de solutions témoins

Afin de comparer l'influence du cuivre, en tant que contre-ion sur les performances catalytiques, avec celle du proton, deux solutions de la forme oxydée (notée 0α) et de la forme réduite à quatre électrons (notée 4β) de l'acide 12-molybdophosphorique sont préparées. La première est obtenue par dissolution de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en solution aqueuse afin d'obtenir une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH est de 1,8. La seconde provient de la réduction de l'acide par l'hydrazine comme décrite dans le chapitre 2. Enfin, l'imprégnation de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique sur $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ est réalisée de façon à obtenir un précurseur témoin qui rende compte des différences entre chaque sel de césium. La concentration de la solution est fixée à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.1.b. Préparation des sels de césium

Le 12-molybdophosphate de césium $(\text{Cs}_3)_2$ est préparé de façon analogue à $(\text{Cs}_3)_1$. Le 1-vanado-11-molybdophosphate de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ est synthétisé comme pour $(\text{Cs}_3\text{H})_1$.

II.1.c. Préparation des mélanges $\text{Cu}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cs}_3\text{H}_x\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$

Le mode de préparation est le même quels que soient la solution d'imprégnation et le sel de césium. Le sel de césium est mis en suspension dans la solution contenant le 12-molybdophosphate de cuivre, réduit ou non, pendant une nuit. Le solide obtenu est ensuite séparé et séché par évaporation à l'évaporateur rotatif à 60°C pendant une journée. Dans la suite ces catalyseurs seront notés $\text{Cu}_x\text{PMo}_{12}/\text{Cs}_3\text{H}_x$.

II.2. Caractérisation structurale

II.2.a. RMN ^{31}P

- Solution de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$

La figure 5.17 présente le spectre RMN ^{31}P de la solution de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ à la concentration de $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le tableau 5.8 résume les déplacements chimiques, les intensités et les largeurs des pics à mi-hauteur. A titre de comparaison, les caractéristiques du spectre de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ pour une concentration identique, sont présentées.

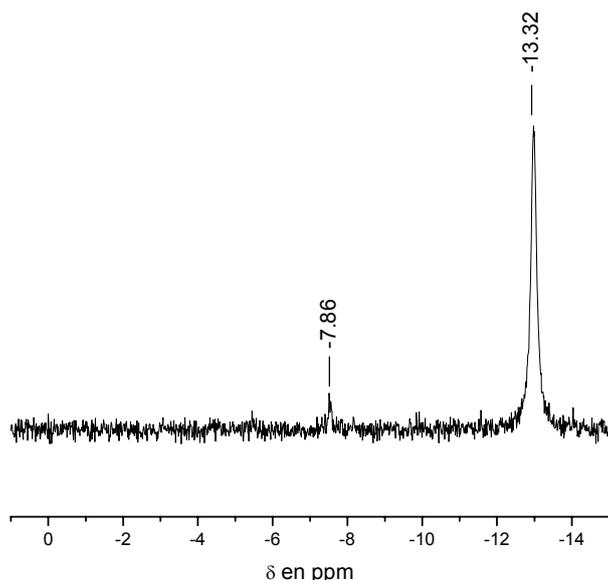


Figure 5.17 : Spectre RMN ^{31}P de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ à une concentration de $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

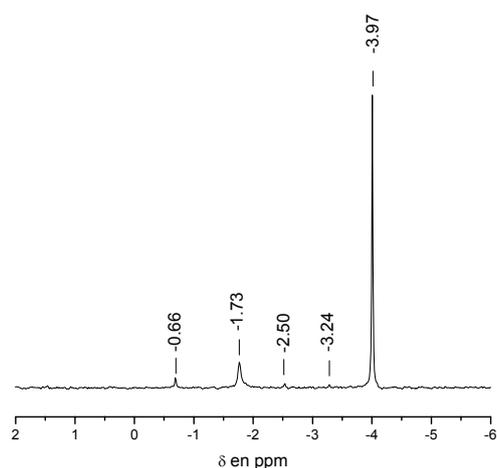
Composé	Identification	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a)	Largeur à mi-hauteur (en Hz)
$\text{H}_7\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$	$4\beta \text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-13,18	100,0	2,6
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$	$2\alpha \text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-7,86	5,5	20,8
	$4\beta \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	-13,32	100,0	12,0

Tableau 5.8 : Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P de $\text{H}_7\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$

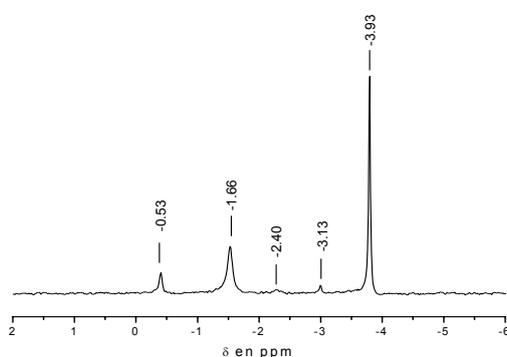
L'espèce majoritaire de la solution aqueuse du solide $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ est $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (94,8 % molaire). La présence de l'ion cuivrique engendre un faible effet paramagnétique qui se manifeste essentiellement par un élargissement des raies. Cet effet paramagnétique devrait se manifester également par un léger déblindage des signaux comparés à ceux de la solution de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cet effet peut être masqué par l'effet de l'élévation de pH de la solution. Toutefois, si l'on remarque que le noyau cuivre est un noyau magnétique de spin $I = 3/2$ pour les deux isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu , de moment quadrupolaire négatif (-0,20), une interaction magnétique complexe du type quadruple-dipole peut peut-être expliquer ces légères variations.

➤ Solution de $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les figures 5.18 (a) et (b) présentent respectivement les spectres RMN ^{31}P de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ déjà rapporté au chapitre 2 et de $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, enregistrés avec les mêmes paramètres d'acquisition. Les caractéristiques des spectres sont répertoriées dans le tableau 5.9.



(a)



(b)

Figure 5.18 : Spectres RMN ^{31}P de (a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

L'espèce majoritaire est l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ présent à 73,2 % et 54,5 % respectivement dans les solutions de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Le paramagnétisme de l'ion cuivrique entraîne un faible élargissement et un faible déplacement de toutes les raies d'environ 0,07 ppm à l'exception de H_2PO_4^- , signal pour lequel un déplacement de 0,13 ppm est observé. Le déplacement de la raie de H_2PO_4^- est lié à un pH plus élevé pour la solution contenant du cuivre. Il est connu que les solutions d'ions phosphates présentent des déplacements chimiques sensibles au pH en raison des équilibres acide-base entre espèces et de l'échange rapide du proton.

L'hétéropolyanion s'est dégradé en composé anonyme 1 à environ 25 % molaire comparé à l'anion de départ. Pour savoir si, en dépit des précautions prises, la dégradation provient de l'addition de l'hydroxyde de baryum ou du sulfate de cuivre, les spectres RMN ^{31}P de solutions fraîchement préparées contenant de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 1,5 équivalents d'hydroxyde de baryum ou 1,5 équivalents de sulfate de cuivre sont enregistrés et présentés figures 5.19 et 5.20 tableau 5.10. Les pH de ces solutions sont respectivement de 2,5 et 1,8.

Composé	Identification	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a)	Largeur à mi-hauteur (en Hz)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	$H_2PO_4^-$	-0,66	5,6	3,0
	$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	-3,98	100,0	2,3
	Anonyme 1	-1,73	28,2	7,3
	Anonyme 2	-2,49	1,7	2,8
	$P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	-3,24	1,0	2,9
$Cu_{3/2}PMo_{12}O_{40}$	$H_2PO_4^-$	-0,53	16,3	7,6
	$PMo_{12}O_{40}^{3-}$	-3,93	100,0	3,6
	Anonyme 1	-1,66	55,5	12,1
	Anonyme 2	-2,40	5,7	15,1
	$P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	-3,13	5,8	5,8

Tableau 5.9 : Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P de $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $Cu_{3/2}PMo_{12}O_{40}$

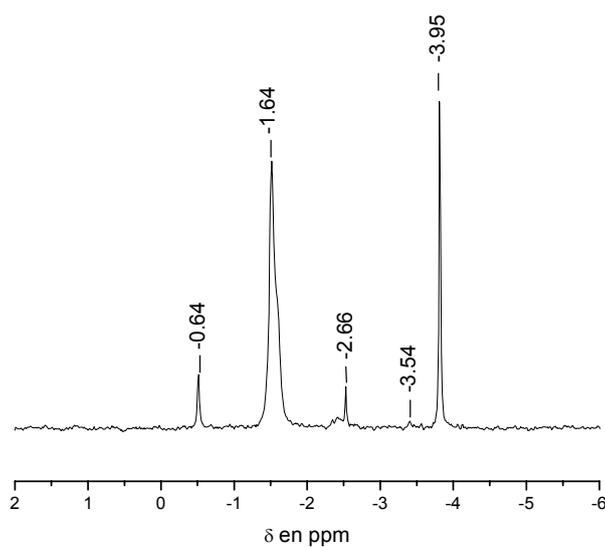


Figure 5.19 : Spectre RMN ^{31}P d'une solution de $H_3PMo_{12}O_{40}$ à une concentration de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ contenant 1,5 équivalents d'hydroxyde de baryum

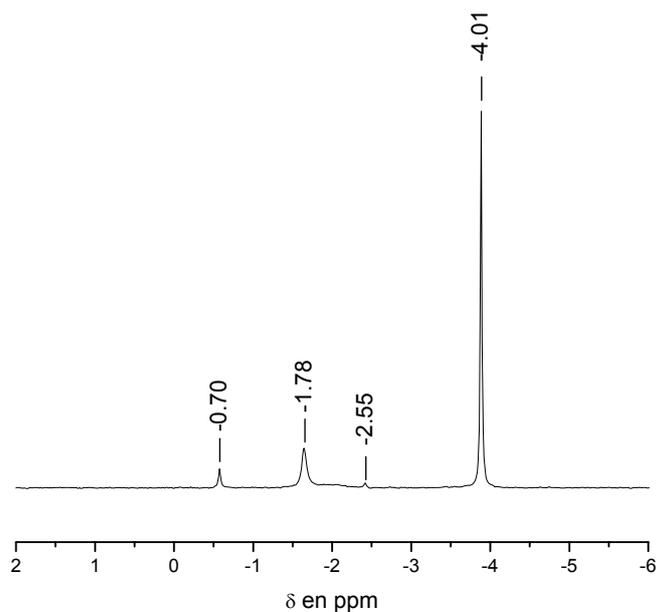


Figure 5.20 : Spectre RMN ^{31}P d'une solution de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant 1,5 équivalents de sulfate de cuivre

Composé	Identification	Déplacement chimique (en ppm)	Aire (en u.a)	Largeur à mi-hauteur (en Hz)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + 1,5 équivalents de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pH = 2,5	HPO_4^{2-}	-0,64	21,6	3,5
	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-3,95	100,0	2,3
	Anonyme 1	-1,64	300,0	12,3
	Anonyme 2	-2,66	18,3	2,9
	$\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	-3,54	4,0	4,8
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ + 1,5 équivalents de CuSO_4 pH = 1,8	HPO_4^{2-}	-0,70	7,0	3,7
	$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-4,01	100,0	2,6
	Anonyme 1	-1,78	35,7	8,4
	Anonyme 2	-2,55	2,2	4,0

Tableau 5.10 :Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P des mélanges de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration de $6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 1,5 équivalents d'hydroxyde de baryum ou de sulfate de cuivre

Ainsi, c'est bien l'addition d'hydroxyde de baryum qui entraîne une dégradation de l'hétéropolyanion. Le mélange d'hydroxyde de baryum solide avec l'acide 12-molybdophosphorique montre une teneur significative en composé anonyme 1 (67,6 % molaire contre 22,5 % en hétéropolyanion). Cette espèce anonyme est probablement une espèce lacunaire. En revanche, l'introduction de sulfate de cuivre ne modifie en rien l'allure du spectre de l'acide initial.

Comme observé précédemment, le signal associé à H_2PO_4^- est sensible au pH de la solution. Le déplacement chimique de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est en revanche peu sensible au pH (hors de la zone de dégradation). Si on rapporte les déplacements chimiques de cet anion à celui de HPO_4^{2-} , il est égal à $-3,31$ ppm pour les deux solutions. Ceci indique un effet de calibration en fréquence (lock) lié au magnétisme des solutions.

II.2.b. Analyse élémentaire

Les valeurs des rapports Cs/P, Mo/P, V/P et Cu/P des catalyseurs frais et après réaction d'oxydation de l'isobutane sont reportées dans le tableau 5.11. Le tableau 5.12 présente les valeurs théoriques attendues qui sont également reportées entre parenthèses dans le tableau 5.11.

Les rapports Mo/P sont supérieurs aux valeurs attendues, alors que le rapport Cu/P est sous-estimé. Les valeurs expérimentales des rapports Cs/P et V/P sont proches des valeurs théoriques, à l'exception de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Après réaction catalytique, le rapport Mo/P augmente. Il y a donc perte de phosphore sans doute sous la forme de diméthylphosphite ou de composés de même nature lors de la réaction d'oxydation. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'oxydation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. En revanche, le rapport Cs/P diminue légèrement après réaction catalytique, bien qu'il y ait une perte de phosphore. Il pourrait se former des sels de césium solubles dans l'eau entraînés par la vapeur d'eau et dissous dans la solution de piégeage.

Composé	Cs/P	Mo/P	V/P	Cu/P
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,6 (1,8)	12,1 (12,0)		0,4 (0,8)
AR isobutane	1,4	12,7		0,4
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	2,0 (1,9)	11,8 (11,3)	0,5 (0,6)	0,3 (0,8)
AR isobutane	2,0	11,9	0,5	0,4
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,3 (1,2)	12,3 (12,0)		0,5 (0,6)
AR isobutane	1,1	12,7		0,3
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,6 (1,9)	12,2 (11,3)	0,5 (0,6)	0,4 (0,6)
AR isobutane	1,8	11,2	0,5	0,5
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,9 (1,8)	12,3 (12,0)		
AR isobutane	1,3	12,2		
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,7 (1,9)	11,9 (11,3)	0,4 (0,6)	
AR isobutane	1,3	12,4	0,4	
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,4 (1,8)	12,6 (12,0)		
AR isobutane	1,3	12,5		
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,8 (1,9)	12,3 (11,3)	0,5 (0,6)	
AR isobutane	1,5	11,8	0,5	

Tableau 5.11 : Rapports molaires Cs/P, Mo/P, V/P et Cu/P des mélanges $\text{Cu}_x\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H}_x)$

Composé	Cs/P	Mo/P	V/P	Cu/P
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,8	12,0		0,8
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,9	11,3	0,6	0,8
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,8	12,0		0,6
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,9	11,3	0,6	0,6
$\text{H}_x\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	1,8	12,0		
$\text{H}_x\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	1,9	11,3	0,6	

La valeur de x est égale à 3 ou 7 suivant l'hétéropolyacide déposée.

Tableau 5.12 : Valeurs théoriques des rapports molaires Cs/P, Mo/P, V/P et Cu/P des mélanges $\text{Cu}_x\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H}_x)$

II.2.c. Spectroscopie infrarouge

II.2.c.1. Catalyseurs frais

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

La figure 5.21 présente les spectres infrarouges de $(\text{Cs}_3)_2$ et des différents catalyseurs qui en dérivent. Le tableau 5.13 en résume les principales caractéristiques.

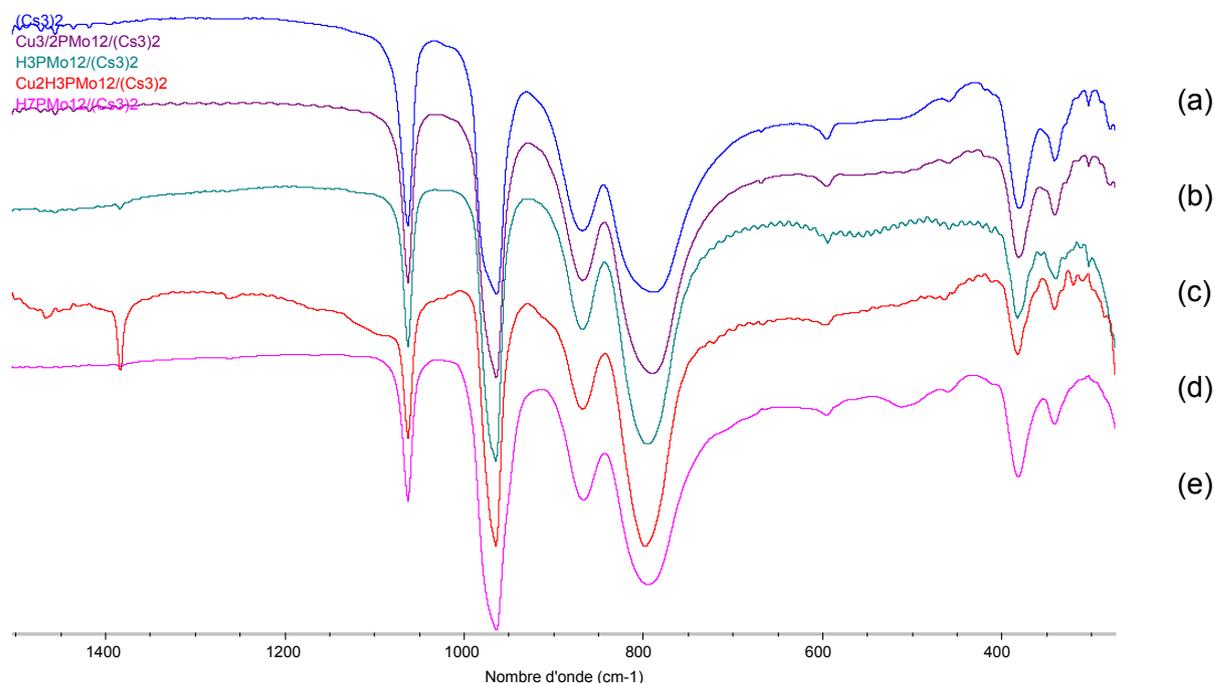


Figure 5.21: Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (d) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (e) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

Composé	(Cs ₃) ₂	Cu _{3/2} PMo ₁₂ /(Cs ₃) ₂	H ₃ PMo ₁₂ /(Cs ₃) ₂	Cu ₂ H ₃ PMo ₁₂ /(Cs ₃) ₂	H ₇ PMo ₁₂ /(Cs ₃) ₂
v _{as} P-O _a	1063 ép. 1022	1063	1063	1063	1063
v _{as} Mo-O _d	964	964 ép. 968	964	965 ép. 970	964
v _{as} Mo-O _b -Mo	868	868	867	868	867
v _{as} Mo-O _c -Mo	788	790	795	798	795
Vibrations de squelette	380 340	380 341	381 341	382 341	381 341

Tableau 5.13 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.21 de (Cs₃)₂ et des mélanges avec Cu_xH_yPMo₁₂

Tous les catalyseurs présentent les bandes de vibration caractéristiques d'une structure de type Keggin. Une réoxydation de Cu₂H₃PMo₁₂/(Cs₃)₂ s'est donc produite. Dans le cas contraire, des bandes mal résolues, dues à la présence d'un hétéropolycomposé réduit, devraient être observées.

➤ Dérivés de (Cs₃H)₂'

Les spectres infrarouges de (Cs₃H)₂' et des catalyseurs apparentés sont présentés sur la figure 5.22. Le tableau 5.14 rapporte les fréquences caractéristiques.

Composé	(Cs ₃ H) ₂ '	Cu _{3/2} PMo ₁₂ /(Cs ₃ H) ₂ '	H ₃ PMo ₁₂ /(Cs ₃ H) ₂ '	Cu ₂ H ₃ PMo ₁₂ /(Cs ₃ H) ₂ '	H ₇ PMo ₁₂ /(Cs ₃ H) ₂ '
v _{as} P-O _a	1062 ép. 1080	1062 ép. 1078	1062 ép. 1079	1062 ép. 1078	1062 ép. 1042
v _{as} Mo-O _d	964	965 ép. 995 ép. 976	964 ép. 999	965 ép. 996	964 ép. 1005
v _{as} Mo-O _b -Mo	864	866	866	865	866
v _{as} Mo-O _c -Mo	784	789	790	789	790
Vibrations de squelette	380 340	381 341	381 341	381 340	380 340

Tableau 5.14 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.22 de de (Cs₃H)₂ et des mélanges avec Cu_xH_yPMo₁₂

Après mélange entre le sel de césium $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et les dérivés du type $\text{Cu}_x\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, les divers modes de vibration de la structure de Keggin sont conservés. L'épaule à 1080 cm^{-1} de la bande de vibration asymétrique P-O_a apparaît pour tous les mélanges à l'exception du solide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Dans tous ces catalyseurs, l'atome de vanadium est engagé dans la structure de Keggin. Pour $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, l'épaule à 1080 cm^{-1} est absente. En revanche, une bande à 1040 cm^{-1} est observée. Le vanadium n'est donc plus impliqué dans la structure de Keggin (y compris dans le support) mais sous forme d'espèces polyvanadates, molybdovanadates ou de contre-ion. Le relargage de l'atome de vanadium s'accompagne également de la formation de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, d'espèces polyphosphates et de diphosphopentamolybdate (épaule à 1040 cm^{-1}).

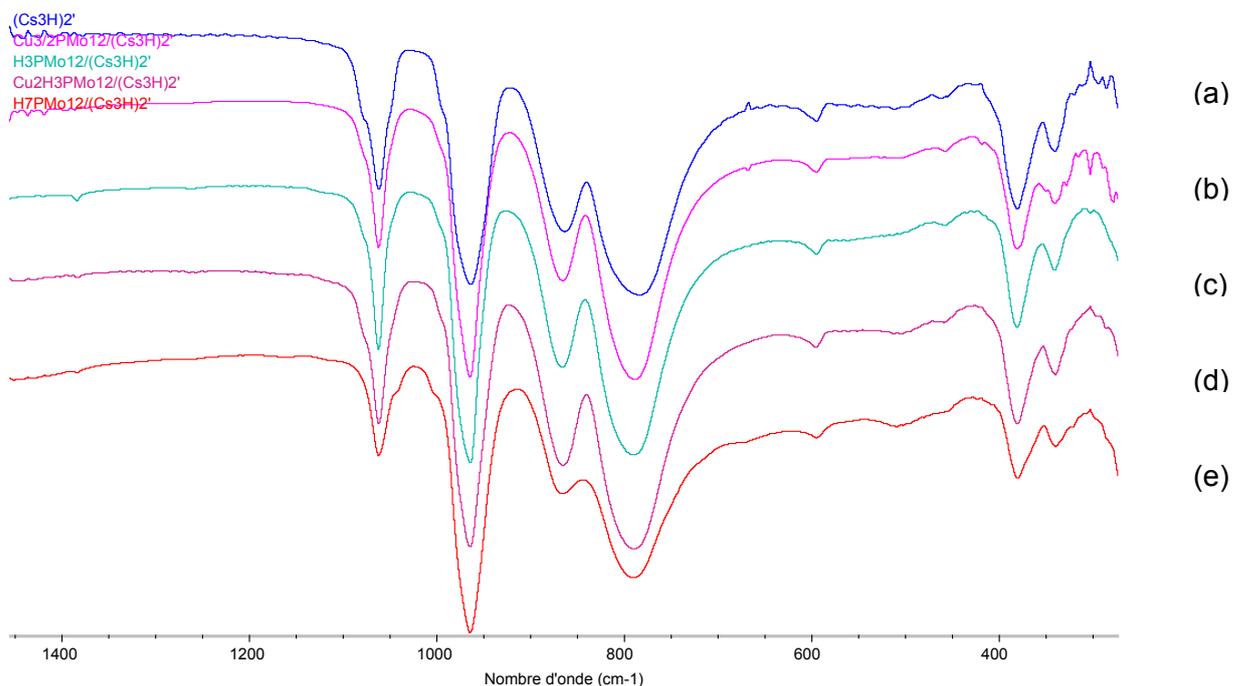


Figure 5.22 : Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (d) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (e) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$.

II.2.c.2. Après réaction catalytique

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Après la réaction d'oxydation de l'isobutane, les spectres infrarouges des catalyseurs ne sont pas modifiés à l'exception de celui du solide $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ pour lequel une bande de faible intensité apparaît à 1018 cm^{-1} (voir figure 5.23). Elle pourrait être associée à une phase de dégradation de l'hétéropolyanion de type polyvanadates. La zone entre 500 et 700 cm^{-1} montre également que des phases de dégradation du type oxyde de molybdène ou polymolybdates se sont formées.

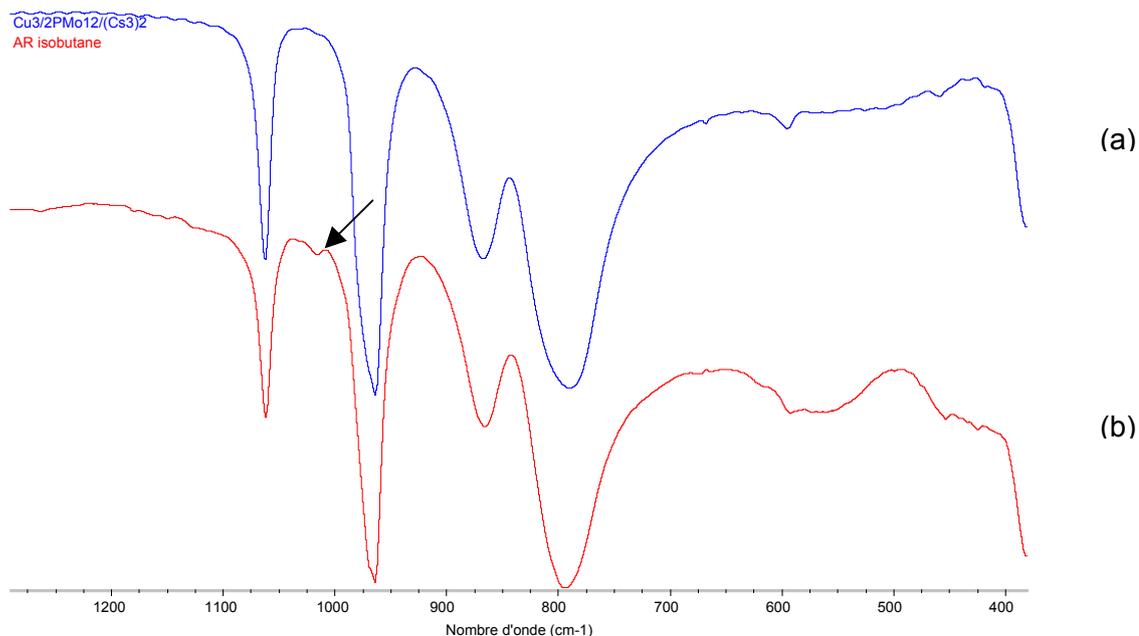


Figure 5.23 : Spectres infrarouges de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ frais et (b) après test catalytique

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Les spectres infrarouges des catalyseurs sont conservés à l'exception de deux modifications pour $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Dans le premier cas, l'épaule de la bande P-O_a disparaît après réaction, alors que pour le deuxième composé une bande à 1034 cm^{-1} se dessine comme le montre la figure 5.24. La bande à 1034 cm^{-1} est liée à l'espèce anionique $\text{P}^{\text{III}}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{10-}$.

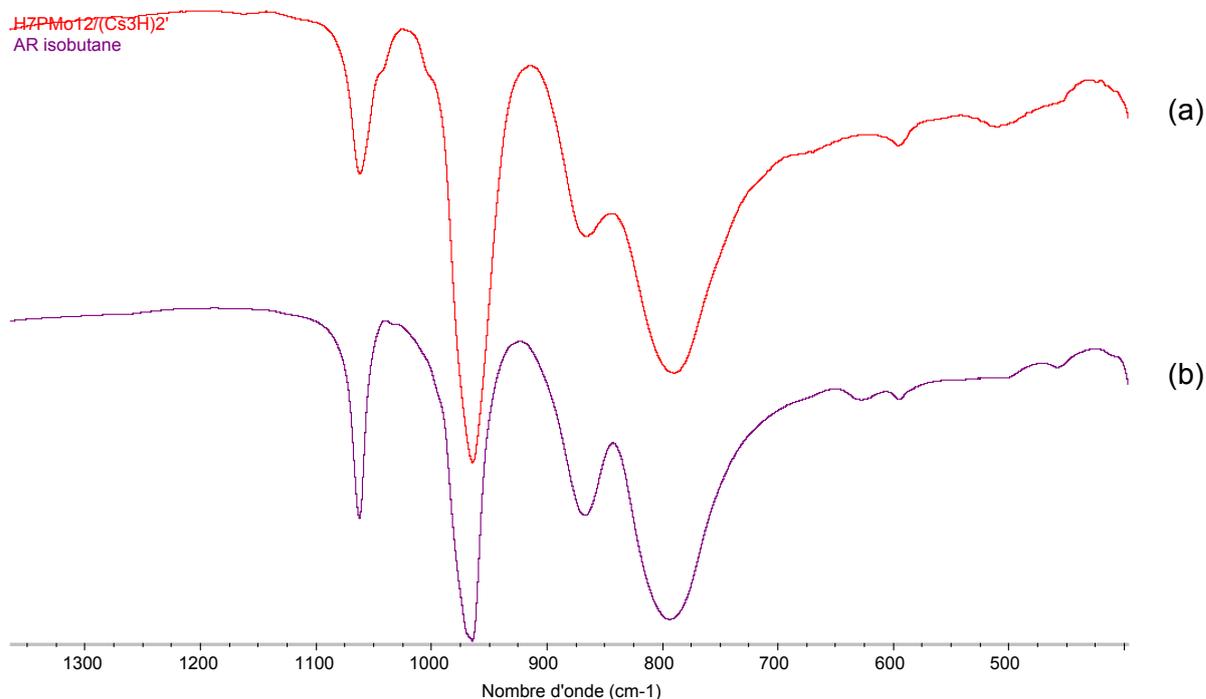


Figure 5.24 : Spectres infrarouges de (a) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ frais et (b) après test catalytique

II.2.d. Diffraction des rayons X

II.2.d.1. Catalyseurs frais

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Les clichés de diffraction des rayons X montrent que les catalyseurs dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$ possèdent une maille cristalline identique à celle du sel de césium $(\text{Cs}_3)_2$, lui-même isomorphe du sel $(\text{Cs}_3)_1$. Cette tendance a déjà été rapportée chapitre 3. Par ailleurs, le solide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ présente, aux faibles angles, les raies les plus intenses de l'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ repérées par des flèches sur la figure 5.22. Aucune phase cristallisée contenant du cuivre n'a été mise en évidence par comparaison avec la bibliothèque du logiciel EVA.

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Les catalyseurs frais présentent également la structure cubique de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, isomorphe de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$. De plus, le solide $\text{Cu}_2\text{H}_3/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ est constitué d'une deuxième phase, repérée par une flèche sur la figure 5.26. De même, $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H}_2)$ est constitué, outre la phase cubique du sel de césium, de l'acide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$.

II.2.d.2. Après réaction catalytique

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Après oxydation de l'isobutane, les catalyseurs conservent la structure cristalline de $(\text{Cs}_3)_2$. Le solide $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ est toujours constitué de la phase hydratée de l'hétéropolyacide réduit, mais l'intensité des raies aux petits angles diminue considérablement et est proche du bruit de fond. En outre, une phase inconnue se forme sur $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ après réaction comme le montre la figure 5.24 (la flèche repère la phase de dégradation).

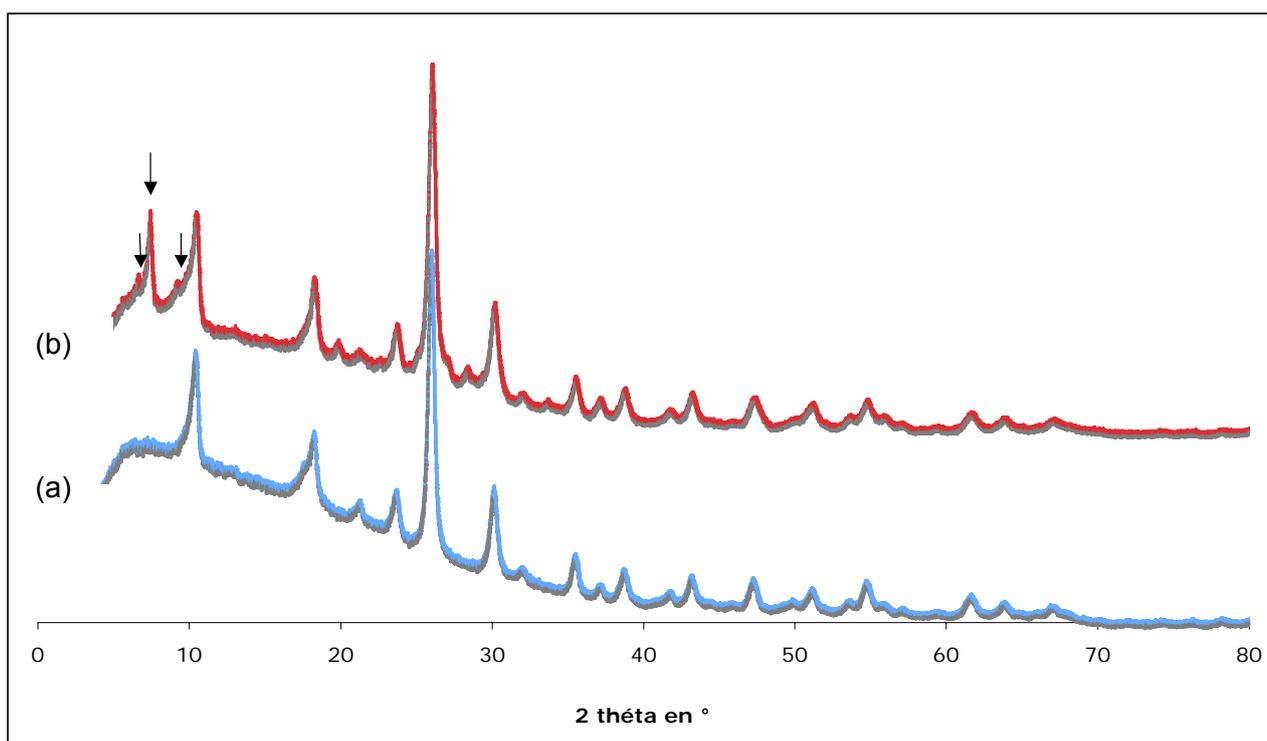


Figure 5.25 : Diffractogrammes de (a) $(\text{Cs}_3)_2$ et (b) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2'$

Les clichés de diffraction des rayons X montrent que les catalyseurs conservent tous la structure cubique du support après réaction catalytique. Toutefois, les phases cristallines initialement observées sur les catalyseurs $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$ et $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$ frais ne sont plus visibles après la réaction.

II.2.e. Conclusion

La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X indiquent que les signatures des catalyseurs évoluent peu suivant la nature du dépôt sur les sels de césium. Dans le cas des dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$, les spectres infrarouges sont typiques d'une structure de Keggin de type $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (comme déjà observée dans le paragraphe I.) alors que ceux des catalyseurs dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2'$ conservent l'épaule typique de la présence de vanadium dans la structure de l'hétéropolyanion. Une observation curieuse est à noter : la RMN ^{31}P indiquait que la solution de $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ était dégradée à 25 %. Pourtant, aucune modification n'apparaît dans les spectres infrarouges et les clichés de diffraction des rayons X. Il n'en est pas de même avec $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dont la structure cristalline apparaît sur les clichés de diffraction et qui présente un comportement différent en spectroscopie infrarouge. Une différence trop grande de structure entre cet hétéropolyacide et les sels de césium ne permet pas une interaction entre celui-ci et l'hétéropolysel, contrairement aux dérivés de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

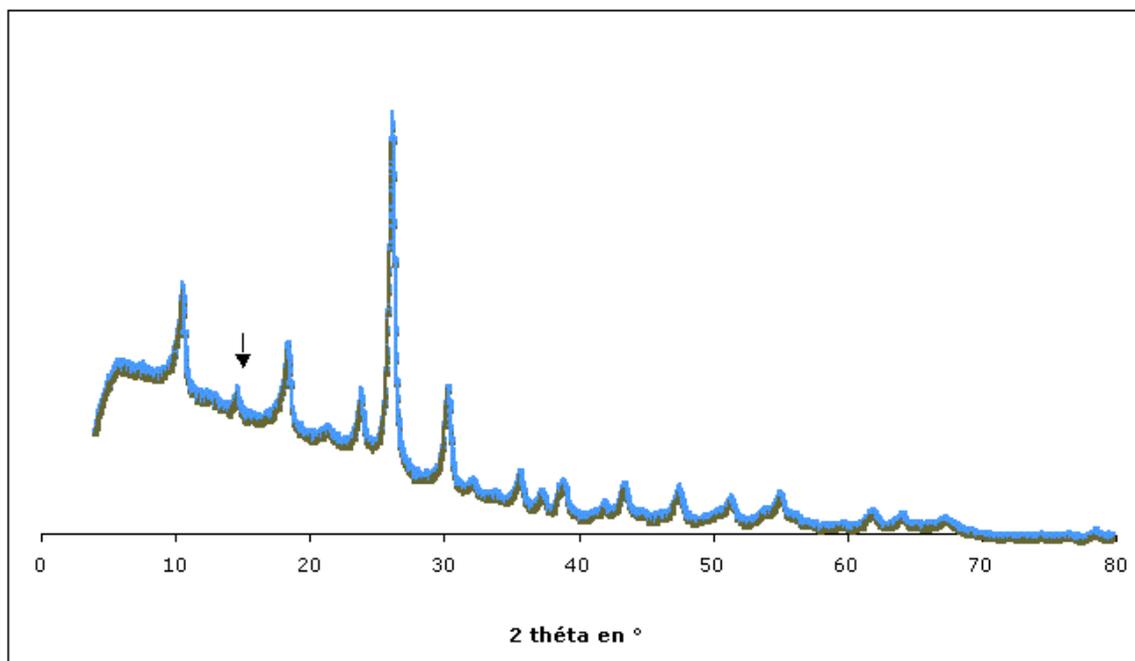


Figure 5.26 : Diffractogramme de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$

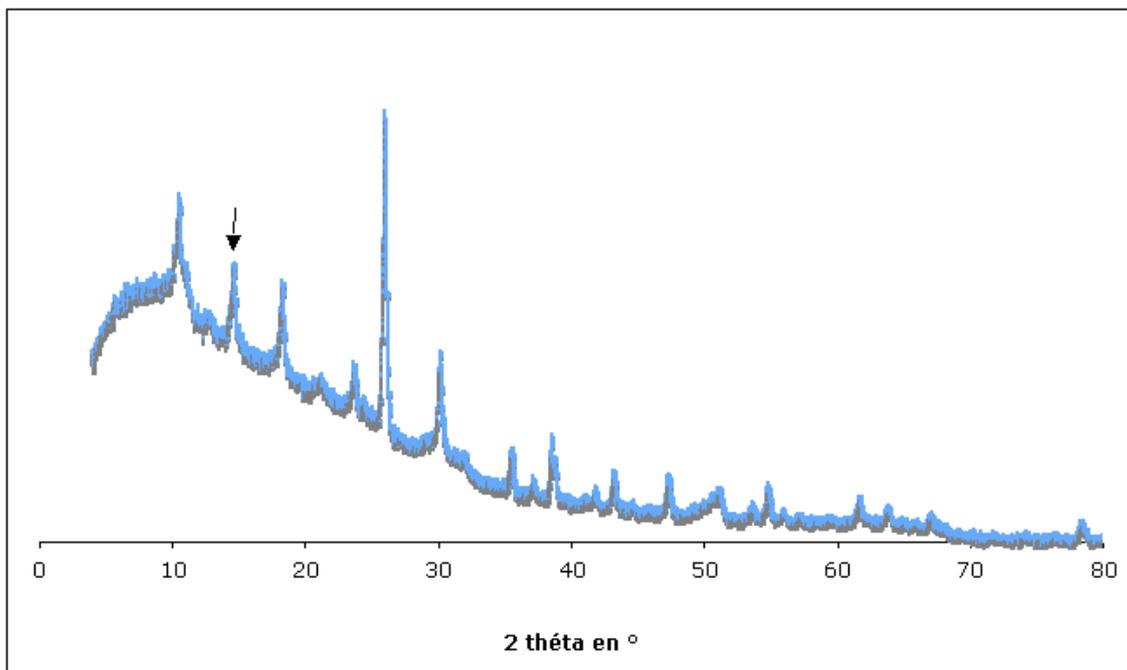


Figure 5.27 : Diffractogramme de $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ après test catalytique

II.3. Analyse texturale

Les isothermes de cette famille de catalyseur sont encore de type IV. Les courbes « t-plot » sont caractéristiques d'un solide microporeux. La microporosité de chaque catalyseur sera donc caractérisée à l'aide du volume microporeux.

II.3.a.Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Les paramètres texturaux de $(\text{Cs}_3)_2$ et de ses dérivés sont illustrés à l'aide des tableaux 5.15 et 5.16 et de la figure 5.25.

Composé	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm^3/g)
			$2r < 30 \text{ \AA}$	$2r \in [30-60] \text{ \AA}$	$2r > 60 \text{ \AA}$	
$(\text{Cs}_3)_2$	163	0,186	78 %	7 %	15 %	0,029
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	81	0,079	42 %	6 %	52 %	0,024
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	68	1,128	50 %	0 %	50 %	0,023
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	80	0,145	45 %	27 %	28 %	0,014
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	86	0,106	70 %	11 %	19 %	0,017

Tableau 5.15 : Propriétés texturales de $(\text{Cs}_3)_2$ et des catalyseurs frais

Composé	$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$	$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$
AR isobutane	16	14	16	11

Tableau 5.16 : Surface BET des catalyseurs après test catalytique

Après mélange entre $(\text{Cs}_3)_2$ et les différentes phases actives, la surface spécifique est divisée par 2. Le sel de césium possède une mésoporosité de faible diamètre (inférieur à 30 Å). Après mélange, les catalyseurs, à l'exception de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, développent une mésoporosité dont le diamètre moyen est supérieur à 30 Å. Pour ces trois catalyseurs, le dépôt des phases actives induit un remplissage des pores qui entraîne, logiquement, une diminution du volume poreux et de la surface spécifique. La formation d'une mésoporosité plus importante est le résultat d'une agrégation plus grande des particules de sel de césium. Dans le cas particulier de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, l'augmentation du volume poreux provient d'une grande dispersion de la mésoporosité. Le volume microporeux est plus faible pour $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$. Après réaction catalytique, toutes les surfaces spécifiques ont fortement diminuées. Ceci est le résultat d'un phénomène de frittage, déjà observé précédemment (chapitre 3 et paragraphe I). La méthode de synthèse des catalyseurs à partir du même sel de césium est identique mais la dispersion de volume poreux est très différente d'un catalyseur à l'autre : la méthode d'imprégnation ne permet pas un contrôle précis de la taille et de la distribution des pores.

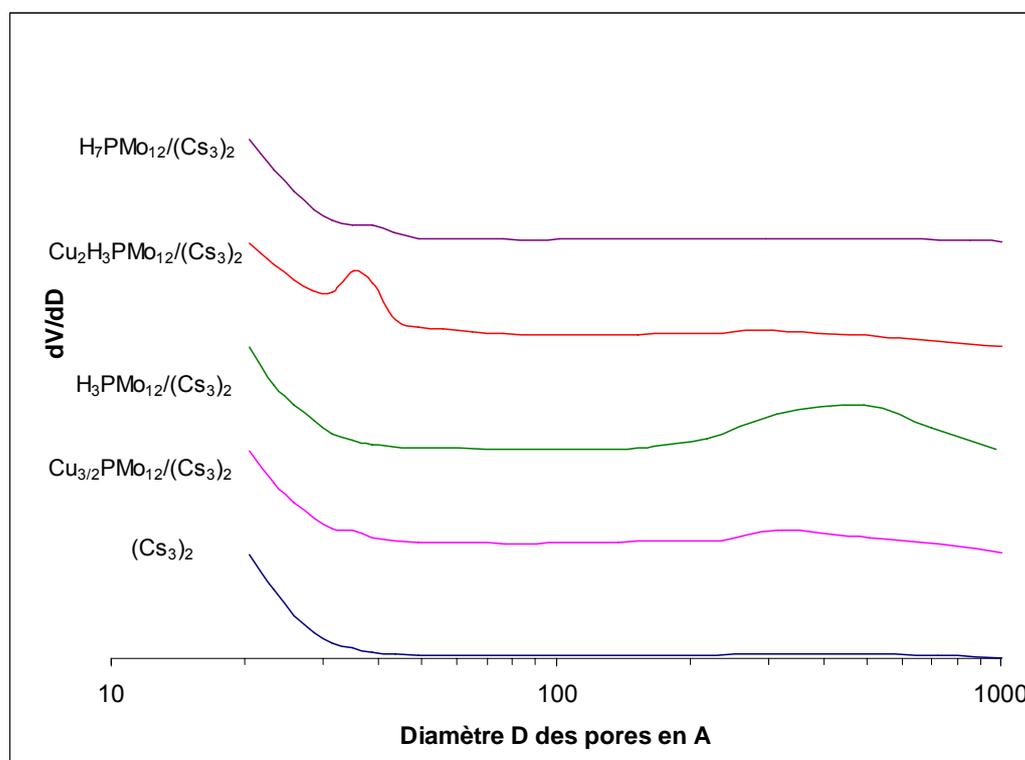


Figure 5.28 : Répartition poreuse de $(\text{Cs}_3)_2$ et de ses dérivés

II.3.b. Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Les caractéristiques texturales des dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ sont présentées dans les tableaux 5.17 et 5.18 et la figure 5.29. Après mélange avec $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, la surface spécifique diminue de 20 % et le volume poreux augmente légèrement. $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ est une exception avec une surface spécifique et un volume poreux divisés respectivement par 2 et 2/3. La microporosité reste conséquente après dépôt des phases actives et une grande dispersion de la répartition poreuse est présente. Ceci suggère un dépôt inhomogène des phases actives accompagné d'une distribution large de la taille des agrégats de particules. Ici encore, bien que la méthode d'imprégnation du même sel de césium soit identique pour chaque catalyseur, la distribution poreuse est large et non maîtrisée.

Après la réaction d'oxydation de l'isobutane, la surface spécifique des catalyseurs diminue par frittage, mais présente des valeurs plus grandes que pour les dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$ dont les surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur. Le phénomène de frittage n'est donc pas le même suivant le sel de césium utilisé comme support.

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$ sont environ deux fois plus faibles que celles des dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Les analyses par microscopie électronique à balayage présentées au chapitre 3 indiquaient que l'imprégnation par l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ d'un hétéropolysel du type $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ induisait la formation de particules fines et sphériques, contrairement à celle de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ où une gangue se formait autour des particules de sel. Il est possible que le même phénomène ait lieu avec cette série de catalyseurs.

Dans le cas des dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, la répartition mésoporeuse est plus dispersée. Elle est en relation directe avec un plus grand étalement de la mésoporosité sur le sel de césium même $(\text{Cs}_3\text{H})_2$.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 Å	2r ∈ [30-60] Å	2r > 60 Å	
$(\text{Cs}_3\text{H})_2$	215	0,165	30 %	44 %	26 %	0,048
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	148	0,200	53 %	26 %	21 %	0,031
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	171	0,181	38 %	20 %	50 %	0,036
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	164	0,238	25 %	34 %	41 %	0,043
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	103	0,111	64 %	13 %	57 %	0,022
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$	176	0,181	27 %	9 %	61 %	0,046

Tableau 5.17: Caractéristiques texturales de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et de ses dérivés

Composé	AR isobutane
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$	45
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$	34
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$	67
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$	20
$\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2'$	15

Tableau 5.18: Surfaces BET des catalyseurs après test catalytique

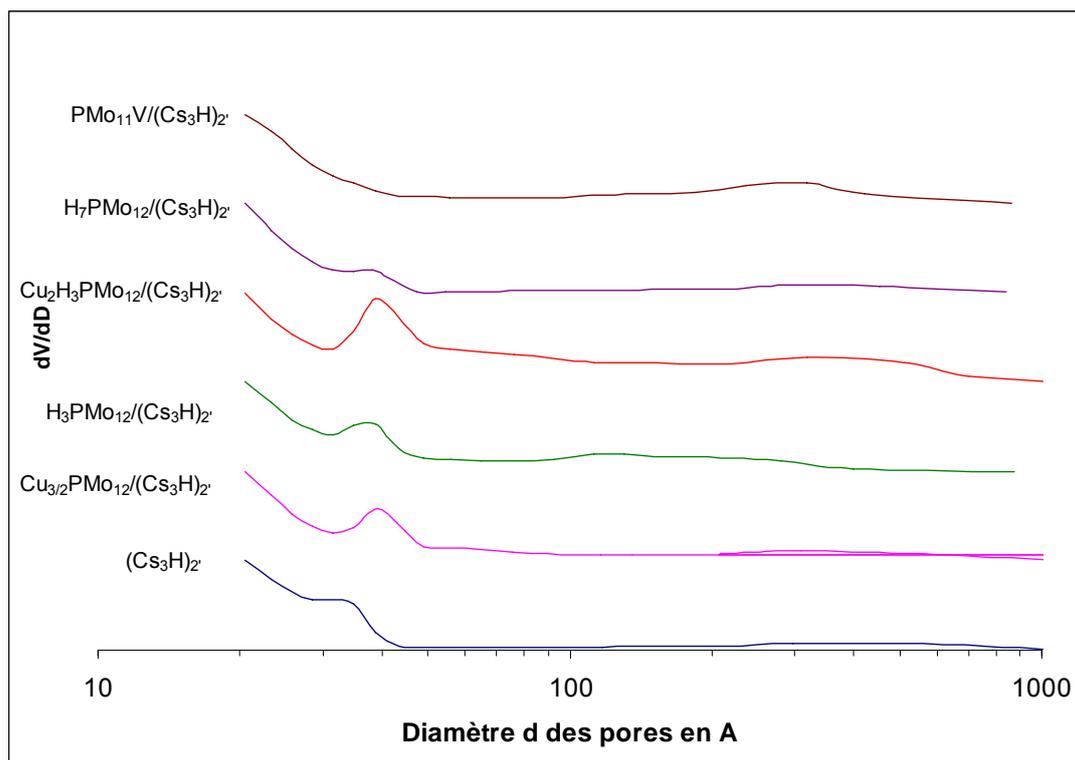


Figure 5.29 : Répartition poreuse de $(\text{Cs}_3\text{H})_2'$ et de ses dérivés

II.3.c. Conclusion

Pour un sel de césium donné, une même méthode d'imprégnation conduit cependant à la formation de catalyseurs possédant une surface spécifique plus faible que le sel considéré, mais surtout une répartition poreuse aléatoire et très dispersée d'un catalyseur à l'autre, résultat d'un dépôt inhomogène. Ceci rappelle les résultats obtenus au paragraphe précédent. Les dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2'$ possèdent un volume poreux et une surface spécifique deux fois plus importante que ceux des dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$. Par ailleurs, le phénomène de frittage mis en lumière après réaction catalytique est semblable pour les dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$, mais diffère d'un composé à l'autre pour les dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2'$.

II.4. Résultats catalytiques

Les conditions de test catalytique sont identiques à celles du chapitre 4. On distinguera les résultats obtenus en fonction du sel de césium utilisée.

II.4.a. En termes de performances recherchées

II.4.a.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$

Les variations des taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène au bout de 4 et 24 heures sont représentées sur les figures 5.30 et 5.31. Le taux de conversion de l'isobutane varie entre 10 et 12 % pour tous les catalyseurs à l'exception de $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ pour lequel il est de 7,2 %. Une désactivation est observée pour $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$. Le taux de conversion du dioxygène atteint 100% pour les deux catalyseurs contenant du cuivre : l'oxygène est donc alors le réactif limitant. De nouveau, $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ présente un taux de conversion deux fois plus faible que ses homologues dérivés de $(Cs_3)_2$.

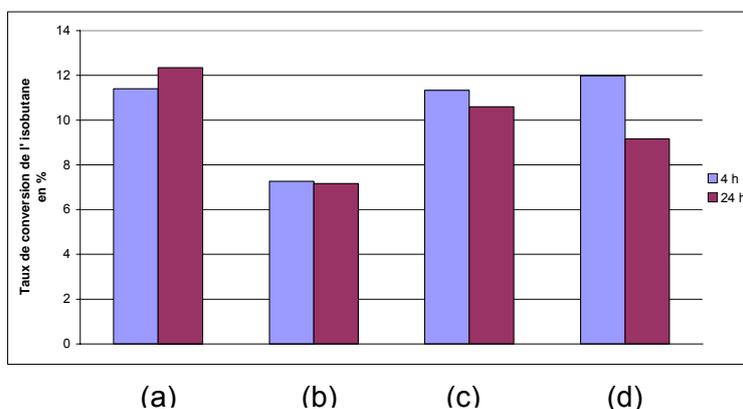


Figure 5.30 : Taux de conversion de l'isobutane de (a) $Cu_{3/2}PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (b) $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (c) $Cu_2H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ et (d) $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$

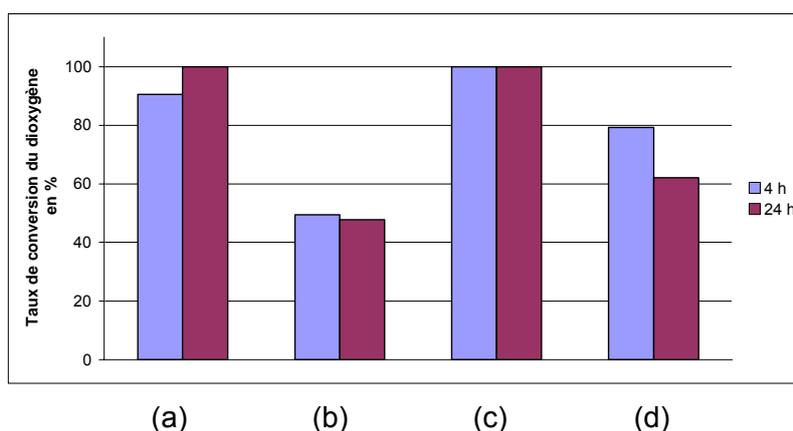


Figure 5.31 : Taux de conversion du dioxygène de (a) $Cu_{3/2}PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (b) $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (c) $Cu_2H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ et (d) $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$

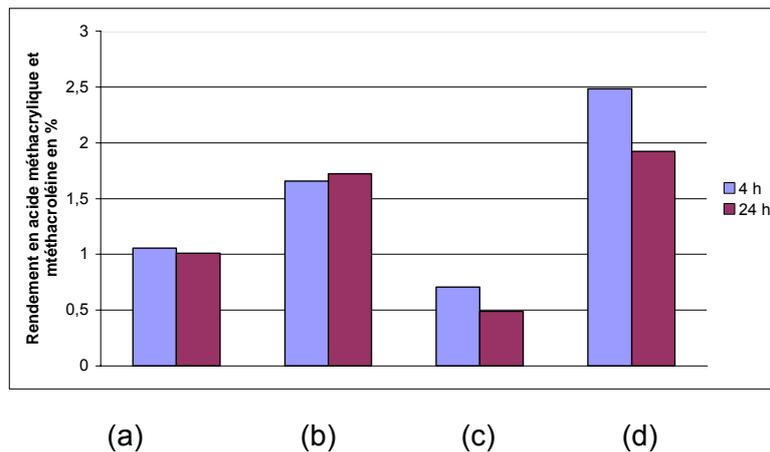


Figure 5.32 : Rendements en produits valorisables de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

La figure 5.32 représente l'évolution des rendements cumulés en acide méthacrylique et en méthacroléine pour les dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$. La substitution des protons par des ions Cu^{2+} diminue le rendement en acide méthacrylique et en méthacroléine. Ce rendement diminue de moitié lorsque le molybdène est totalement oxydé et est divisé par 3 lorsqu'il est partiellement réduit. Cette diminution du rendement pour les formes oxydées est d'autant plus significative que le taux de conversion est multiplié par 2.

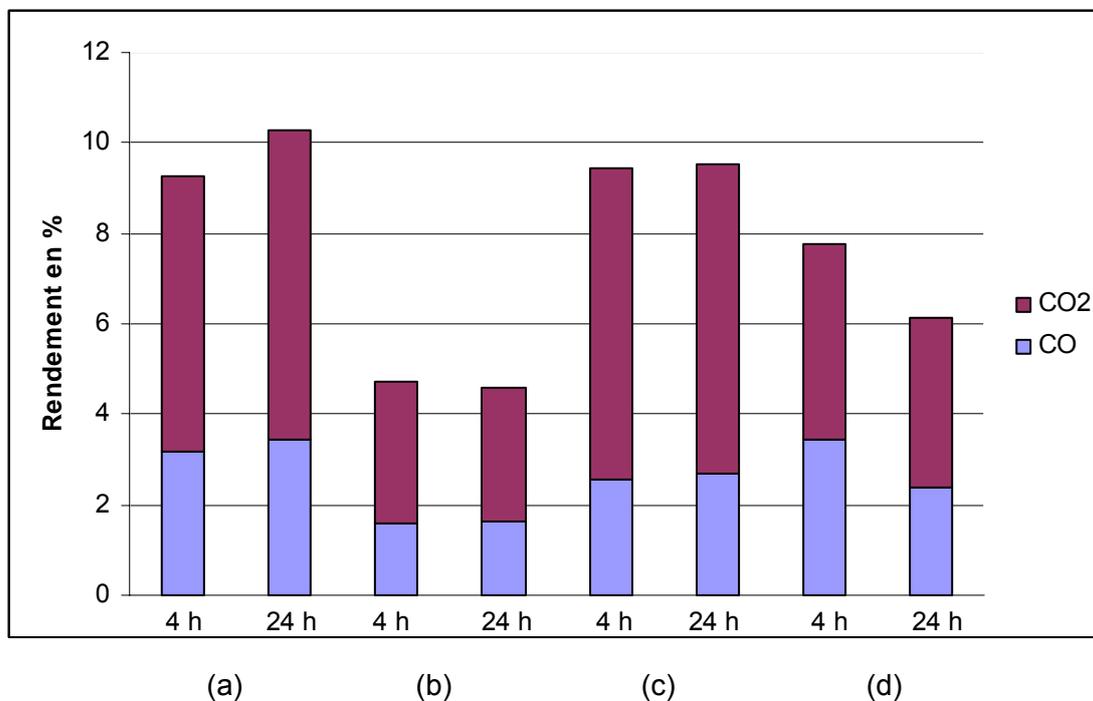


Figure 5.33 : Rendements en CO_x de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

Cette perte de performances catalytiques peut être reliée à un pouvoir d'oxydation totale important. La figure 5.33 représente les rendements en CO_x . Le rendement en dioxyde de carbone est plus significatif pour les composés contenant du cuivre. En revanche, le rendement en monoxyde de carbone est plus dépendant du taux de conversion d'isobutane que de la formulation du catalyseur. Les ions cuivriques agissent directement sur l'oxydation totale de l'isobutane et de ses produits d'oxydation totale.

Pour les formes acides, le nombre total de protons des catalyseurs augmente quand le degré d'oxydation du molybdène diminue. Toutefois, leur force acide diminue également de façon significative. Dans la suite de l'étude, on supposera donc que l'acidité de Bronsted de tous les catalyseurs est comparable. Si on compare les formes acides, la réduction partielle des atomes de molybdène induit des sélectivités identiques en produits valorisables.

II.4.a.2. Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Les variations des taux de conversion en fonction de la nature des catalyseurs sont schématisées sur les figures 5.34 et 5.35. A titre de comparaison, les performances de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, pris comme témoin, sont reportées. Ses propriétés structurales sont analogues à celles de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$.

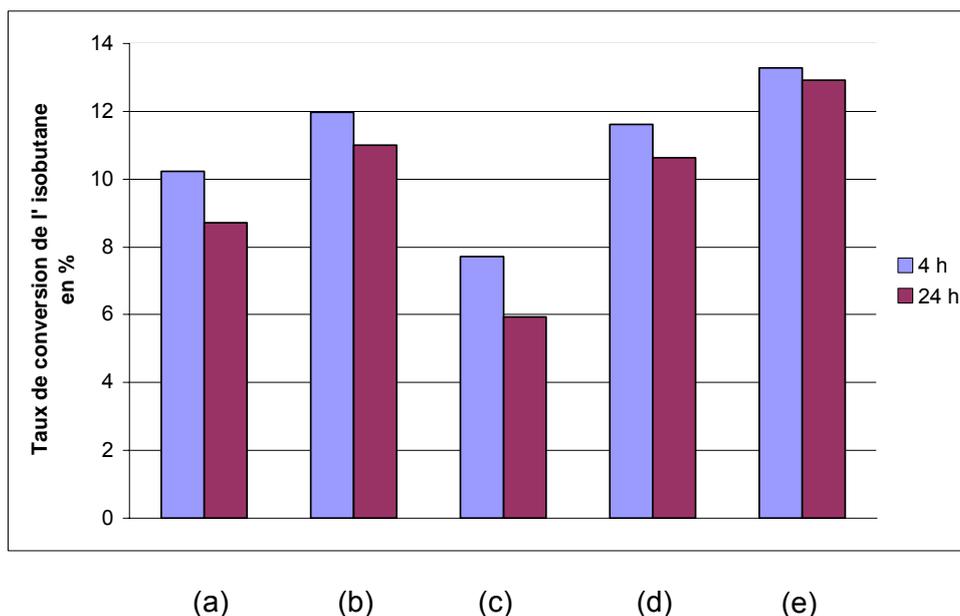


Figure 5.34 : Taux de conversion de l'isobutane de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (e) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

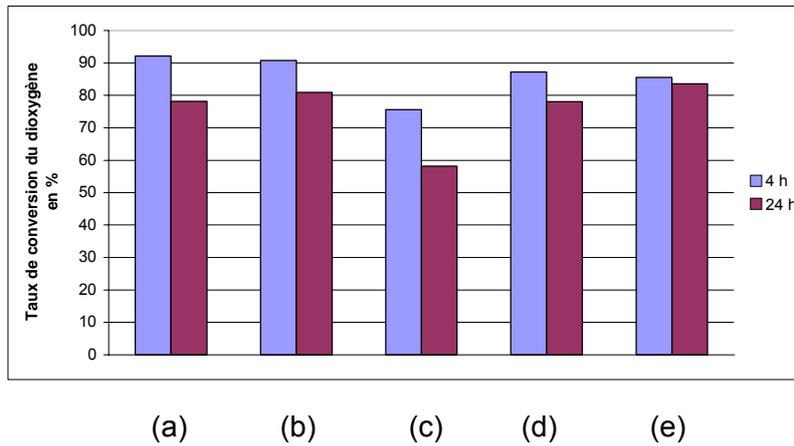


Figure 5.35 : Taux de conversion du dioxygène de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (e) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

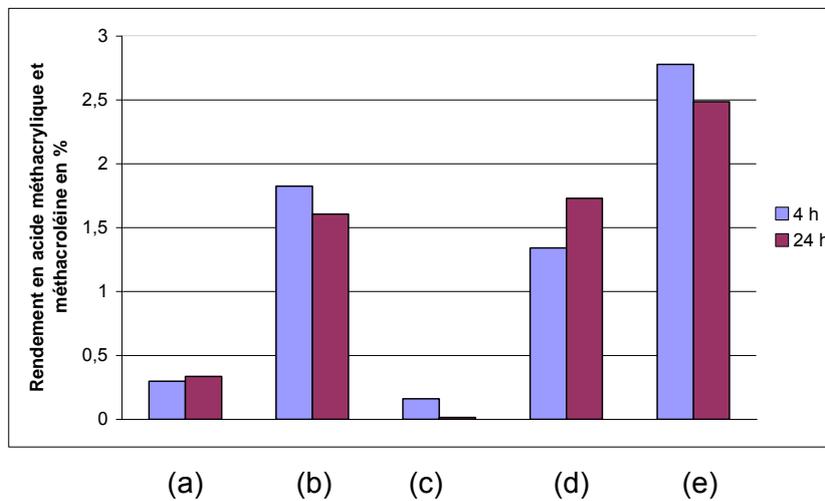


Figure 5.36 : Rendements en produits valorisables de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (e) $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Comparativement à leur homologue acide, le taux de conversion de l'isobutane est plus faible pour les catalyseurs contenant du cuivre. Il varie entre 10 et 12 %, à l'exception de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ qui affiche une conversion de 5,9 % au bout de 24 heures. Le taux de conversion du dioxygène est le même pour tous les catalyseurs et de l'ordre de 90 %, à l'exception également de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ pour lequel il est légèrement plus faible. Cette diminution est en accord avec le taux de conversion de l'isobutane, également plus faible. La réduction du molybdène n'entraîne pas de consommation supplémentaire de dioxygène. Enfin, une légère désactivation peu significative se produit entre 4 et 24 heures.

Les rendements en produits valorisables sont représentés sur la figure 5.36. Le rendement en acide méthacrylique et en méthacroléine chute brutalement lors de la substitution des protons par des ions Cu^{2+} : il est divisé par 4 pour les formes oxydées et par 5 pour les formes réduites. Ces variations ne peuvent pas être expliquées uniquement par l'abaissement du taux de conversion de

l'isobutane (2 % pour les formes oxydées et de 4 % pour les formes réduites). Cette chute de rendement est aussi à mettre en relation avec les rendements en CO_x présentés sur la figure 5.37.

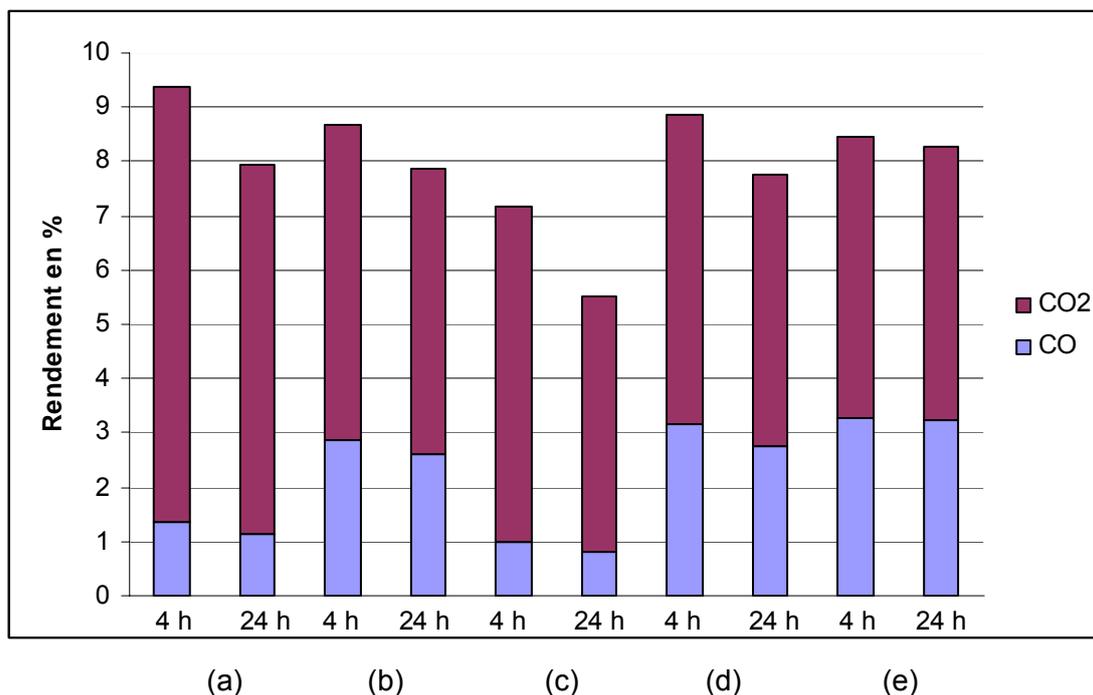


Figure 5.37 : Rendements en CO_x de (a) Cu_{3/2}PMo₁₂/(Cs₃H)₂', (b) H₃PMo₁₂/(Cs₃H)₂', (c) Cu₂H₃PMo₁₂/(Cs₃H)₂', (d) H₇PMo₁₂/(Cs₃H)₂' et (e) PMo₁₁V/(Cs₃H)₂'

Le rendement en dioxyde de carbone est environ deux fois plus important pour les composés contenant du cuivre alors que celui en monoxyde de carbone diminue environ de moitié. Ceci confirme le pouvoir d'oxydation totale induit par les ions cuivriques au détriment de l'oxydation ménagée. Cette oxydation totale est issue de l'oxydation totale en phase homogène d'un ou plusieurs produits de réaction. Ce pouvoir d'oxydation totale est plus grand que pour les dérivés de (Cs₃)₂. Le vanadium (V) extra-réseau favorise l'oxydation totale et se réduit alors en vanadium (IV) dont la réoxydation peut être catalysée par les ions Cu²⁺. La réduction partielle des atomes de molybdène n'induit pas de changement de comportement catalytique notable. En outre, une teneur plus grande en vanadium favorise des taux de conversion des réactifs et des rendements en produits valorisables plus importants.

II.4.a.3. Influence du vanadium dans le sel de césium

La comparaison des résultats obtenus pour Cu_{3/2}PMo₁₂O₄₀ mélangé aux deux sels de césium montre que, pour des taux de conversion d'isobutane proches (11% et 10% respectivement pour (Cs₃)₂ et (Cs₃H)₂'), le rendement en méthacroléine et acide méthacrylique est divisé par 3. De même, ce rendement est divisé par 5 pour les mélanges Cu₂H₃PMo₁₂O₄₀ avec (Cs₃)₂ et (Cs₃H)₂'. En revanche, l'introduction de vanadium par substitution d'un molybdène au niveau de l'hétéropolyacide induit des taux de conversion et des rendements en produits valorisables plus importants. Il existe donc un effet négatif de l'apport de vanadium dans un catalyseur contenant à la fois du cuivre en

contre-ion et une structure de Keggin. Ceci est probablement en liaison avec la présence de phases polyvanadates extra-réseau, phases qui induisent un caractère très fortement oxydant, catalysé par des espèces Cu(II).

II.4.b. En terme de sélectivités

II.4.b.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$

Les produits majoritaires sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, la méthacroléine et les acides acétique et méthacrylique. Les produits minoritaires sont nombreux. On distingue le propène, l'isobutène, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acroléine et l'acide acrylique. Le propanal, les acides propionique et isobutyrique se forment à chaque essai à des sélectivités de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} % mais les variations restent faibles et de l'ordre des incertitudes expérimentales. Le propane est produit avec le solide $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$. Les variations des sélectivités en fonction de la nature des catalyseurs sont répertoriées sur les figures 5.38 et 5.39.

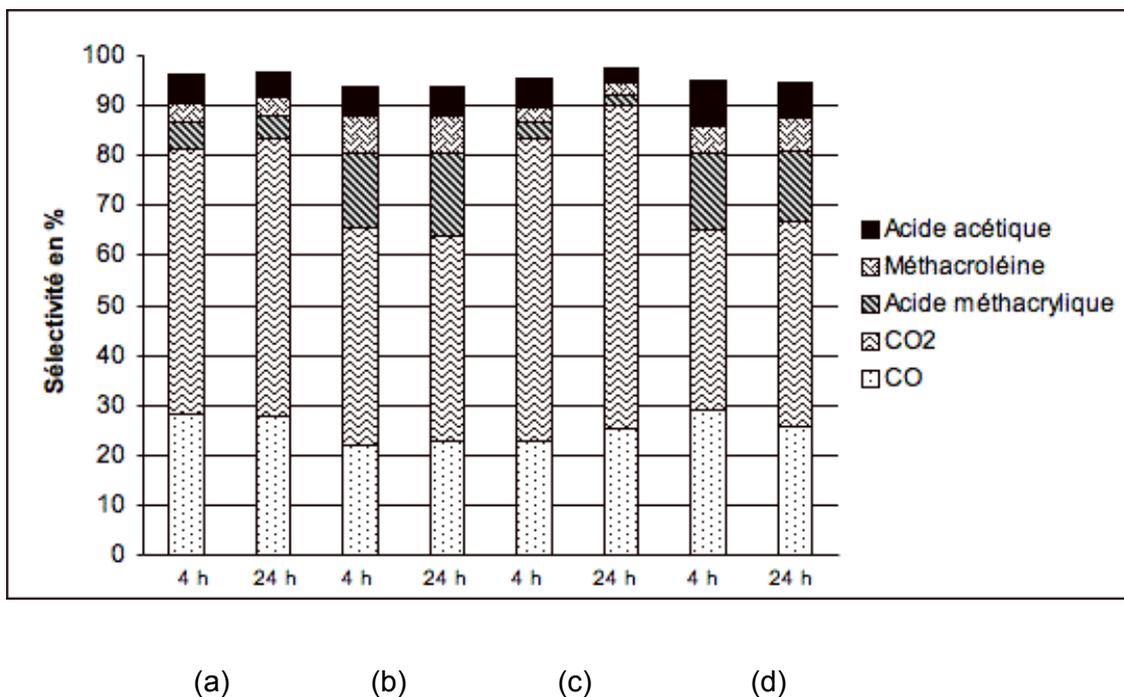


Figure 5.38 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $Cu_{3/2}PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (b) $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$, (c) $Cu_2H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ et (d) $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$

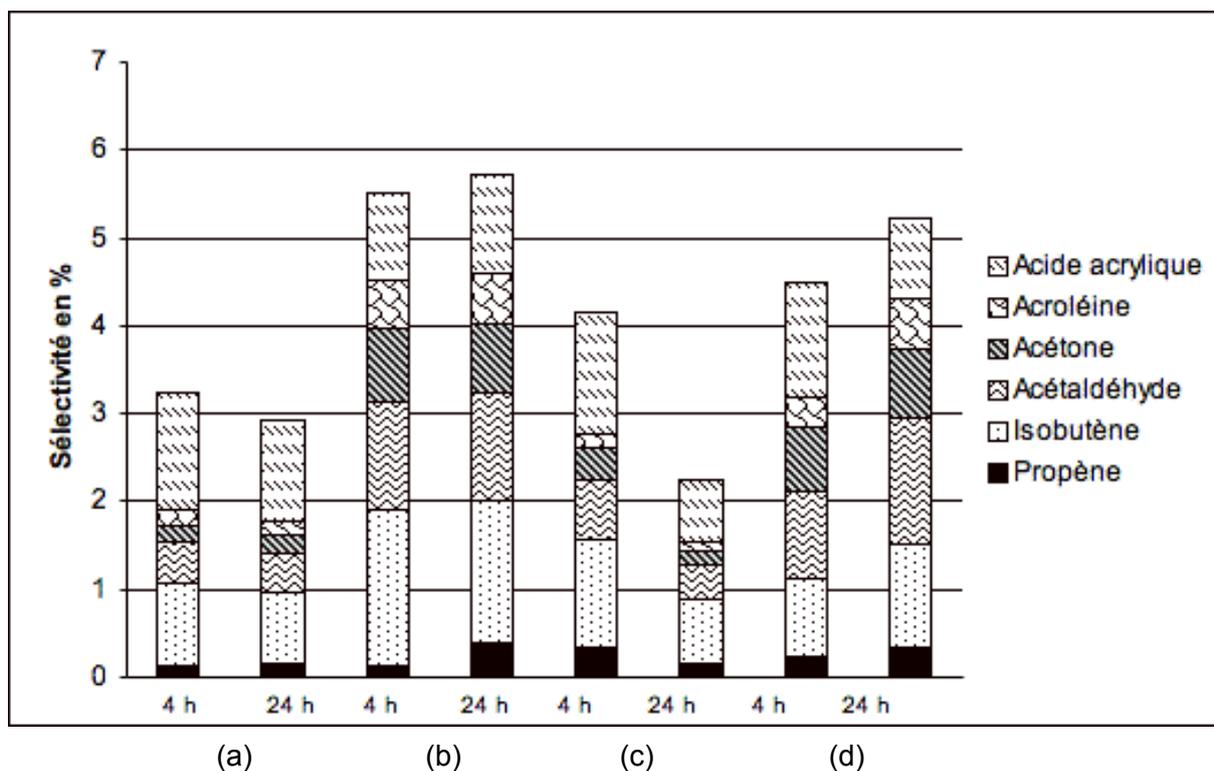


Figure 5.39 : Sélectivités des produits minoritaires de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

Les catalyseurs contenant du cuivre forment plus de dioxyde de carbone que leur homologue acide comme montré dans le paragraphe précédent : la différence de sélectivité est de l'ordre de 10-15 %. Ce caractère d'oxydation totale défavorise la formation d'acide méthacrylique, de méthacroléine, d'acétaldéhyde, d'acroléine, d'acétone et de propène dont la sélectivité diminue avec la teneur en cuivre. La sélectivité de l'acide acétique est la même pour les catalyseurs oxydés mais elle diminue avec la présence de cuivre pour les formes réduites. Enfin, les formations du monoxyde de carbone et de l'acide acrylique ne sont pas influencées par la nature du catalyseur.

Il n'y a pas d'effet notable du temps sur la répartition des sélectivités à l'exception du caractère oxydant plus marqué de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ qui se traduit par une augmentation de la sélectivité en dioxyde de carbone et une diminution des sélectivités des autres produits.

Pour les formes acides des catalyseurs, la réduction du molybdène induit une formation plus importante en acide acétique et plus faible en isobutène. La répartition des autres produits de réaction est la même alors que les taux de conversion augmentent (multipliés par 2) avec le degré de réduction. C'est donc le taux de productivité qui est amélioré lorsque le degré de réduction du molybdène augmente. Paradoxalement, on met en évidence un caractère oxydant plus fort lorsque le catalyseur contient des atomes de molybdène (V). Il est possible que lors de l'état stationnaire, la phase $\beta\text{-H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ identifiée dans le solide travaille en fait à l'état oxydé. La phase est alors plus oxydante que celle constituant le catalyseur sous sa forme α . Ce caractère oxydant est marqué par une sélectivité en isobutène (produit primaire) plus faible et en acide acétique plus grande. Ceci

confirme alors que l'acide acétique peut provenir de la dégradation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique.

II.4.b.2. Dérivés de $(C_3H)_2$

La nature des produits majoritaires et minoritaires est identique à celle du paragraphe précédent. Les variations de sélectivités sont illustrées sur les figures 5.40 et 5.41.

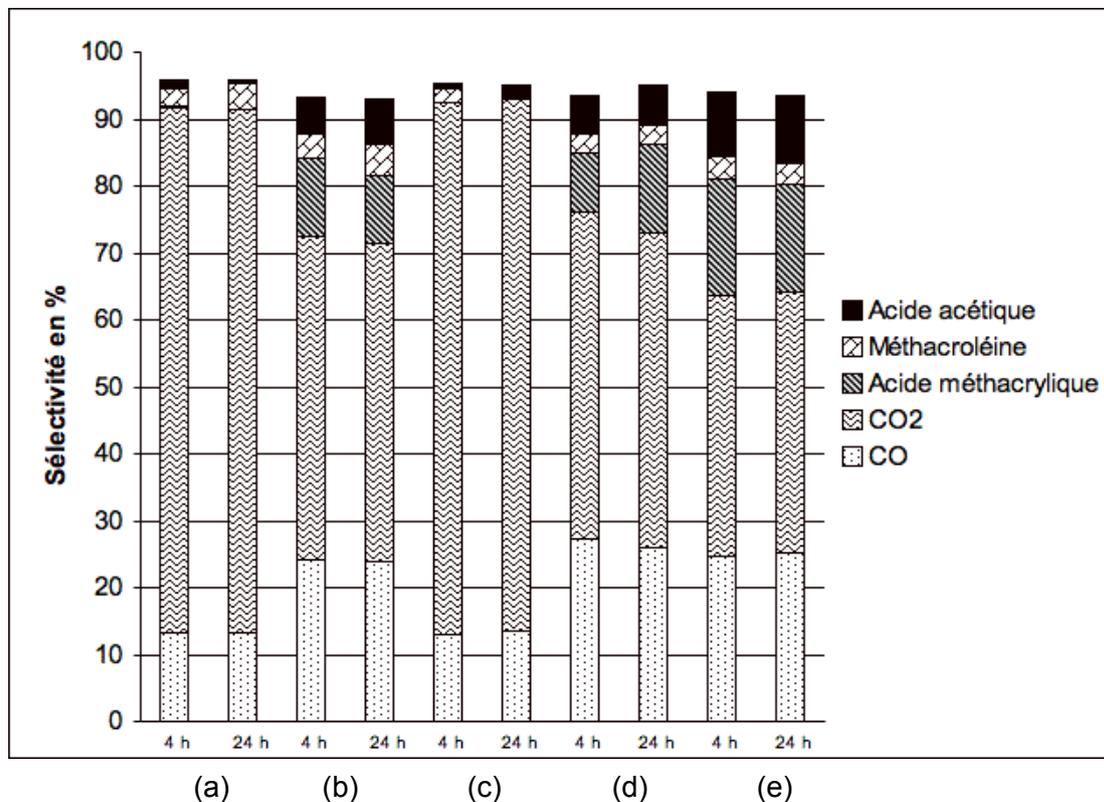


Figure 5.40 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $Cu_{3/2}PMo_{12}/(C_3H)_2$, (b) $H_3PMo_{12}/(C_3H)_2$, (c) $Cu_2H_3PMo_{12}/(C_3H)_2$, (d) $H_7PMo_{12}/(C_3H)_2$ et (e) $PMo_{11}V/(C_3H)_2$

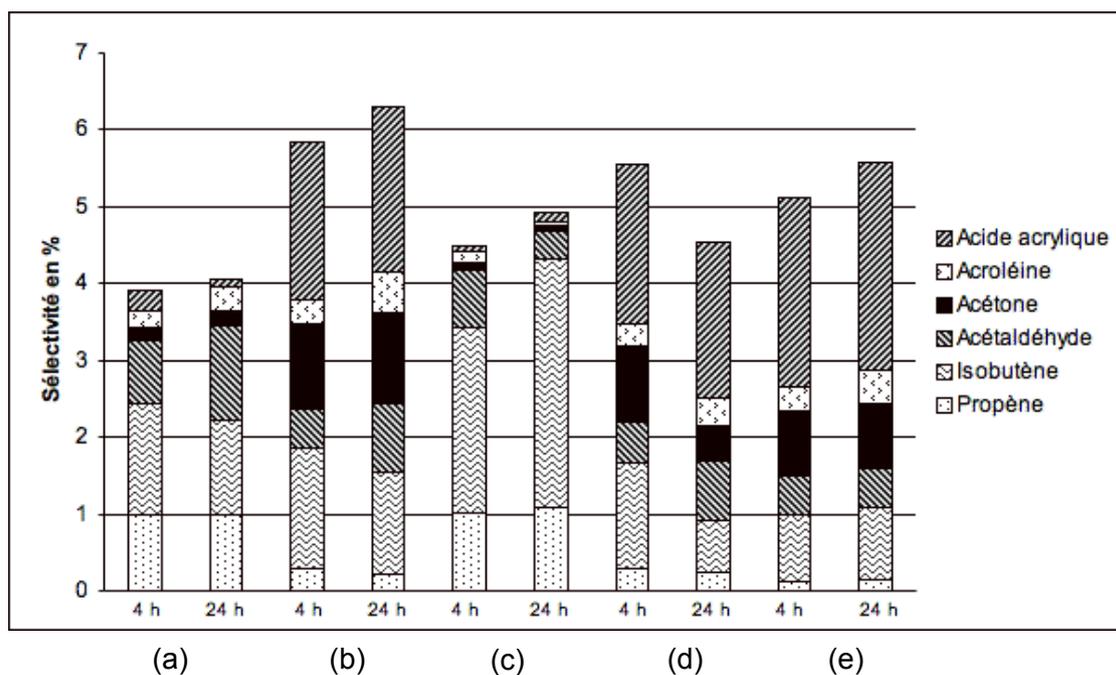


Figure 5.41 : Sélectivités des produits mineurs (mêmes notations que figure 5.40)

Le pouvoir oxydant marqué du cuivre se manifeste par une sélectivité très importante en dioxyde de carbone au détriment des sélectivités en acides acétique, acrylique, méthacrylique et en acétone. Les sélectivités en propène et en isobutène augmentent. En revanche, les sélectivités en aldéhydes restent sensiblement identiques. Le caractère oxydant se manifeste donc par une oxydation totale favorisant le dioxyde de carbone au détriment des acides et par une (oxy)déshydrogénation de l'isobutane en isobutène. Le propène est un produit dérivé de l'isobutène provenant de la combinaison de réaction de métathèse avec des réarrangements de carbocations obtenus par catalyse acide. La vitesse d'oxydation totale des aldéhydes semble moins importante que celle des acides associés alors que ces composés présentent des structures moléculaires proches. Ce phénomène a déjà été observé au paragraphe I. : lorsque le taux de tungstène augmente, le pouvoir d'oxydation totale augmente au détriment des sélectivités en acides, alors que les sélectivités en aldéhydes restent sensiblement identiques. Il semble plausible de croire que les aldéhydes et les acides carboxyliques se forment sur des sites oxydants différents.

Les performances catalytiques restent semblables dans le temps à l'exception de celles obtenues avec $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ pour lequel les sélectivités en aldéhydes chutent beaucoup alors que les quantités d'isobutène et d'acide acétique augmentent.

L'augmentation du degré de réduction du molybdène n'induit pas de grandes variations dans la répartition des produits de réaction pour les formes acides des catalyseurs. On notera juste un léger abaissement de la sélectivité en méthacroléine.

II.4.b.3. Influence du vanadium dans le sel de césium

En comparant les résultats catalytiques de $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, on constate que la substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium dans la forme déposée sur le sel de césium entraîne une production plus grande en acides acétique, acrylique et méthacrylique associée à une quantité plus faible d'isobutène et de dioxyde de carbone. On note alors le caractère bénéfique du vanadium hétéropolyanionique qui diminue le pouvoir d'oxydation totale au profit de l'oxydation sélective en acide carboxylique.

Les figures 5.42 et 5.43 rassemblent les sélectivités des produits de réaction sur les catalyseurs contenant les hétéropolyacides. Lorsqu'on substitue un atome de molybdène par un atome de vanadium dans le sel de césium, la sélectivité en dioxyde de carbone augmente d'environ 10 % au détriment des produits valorisables. En revanche, la sélectivité en acide acrylique augmente. Les sélectivités des autres produits varient peu. Le vanadium provenant du support a donc également un pouvoir d'oxydation totale.

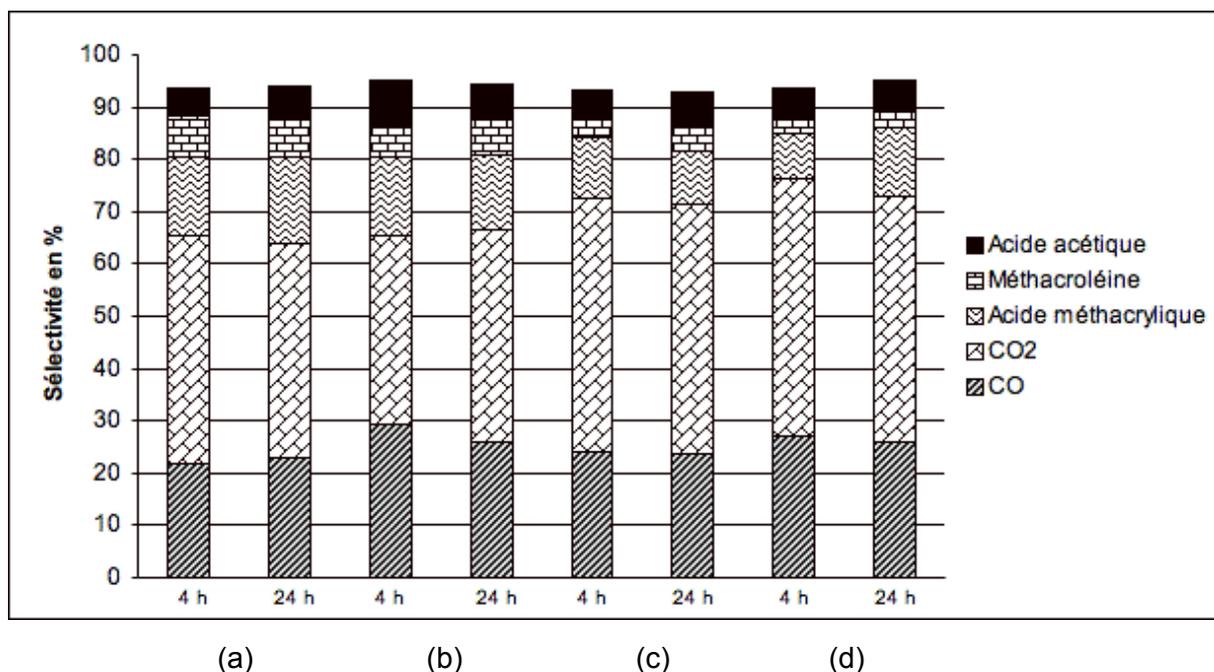


Figure 5.42 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ (b) $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$ (c) $H_3PMo_{12}/(Cs_3H)_2$ et (d) $H_7PMo_{12}/(Cs_3H)_2$

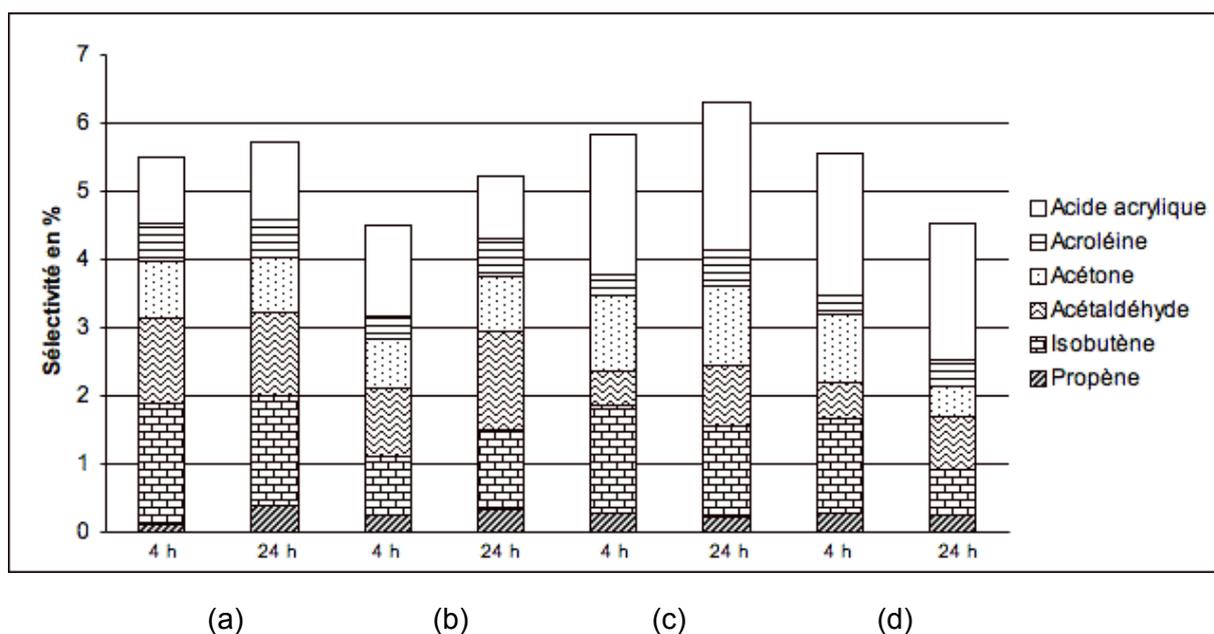


Figure 5.43 : Sélectivités des produits minoritaires de (a) $H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$ (b) $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$ (c) $H_3PMo_{12}/(Cs_3H)_2$ et (d) $H_7PMo_{12}/(Cs_3H)_2$

Les figures 5.44 et 5.45 illustrent la répartition des sélectivités des produits majoritaires des catalyseurs contenant du cuivre.

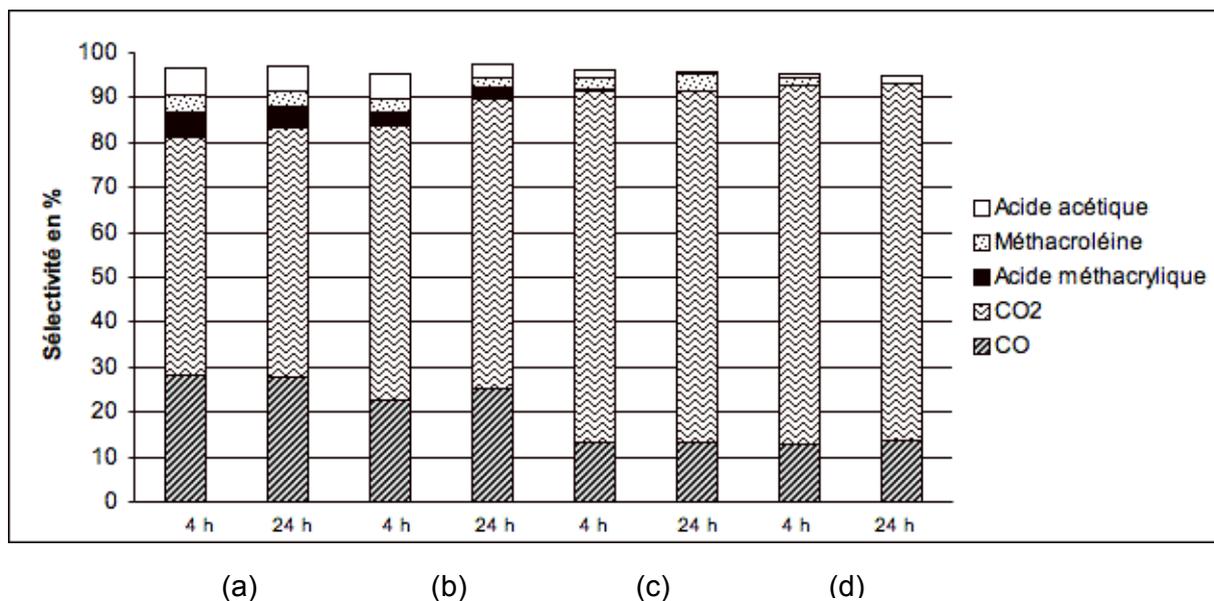


Figure 5.44 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

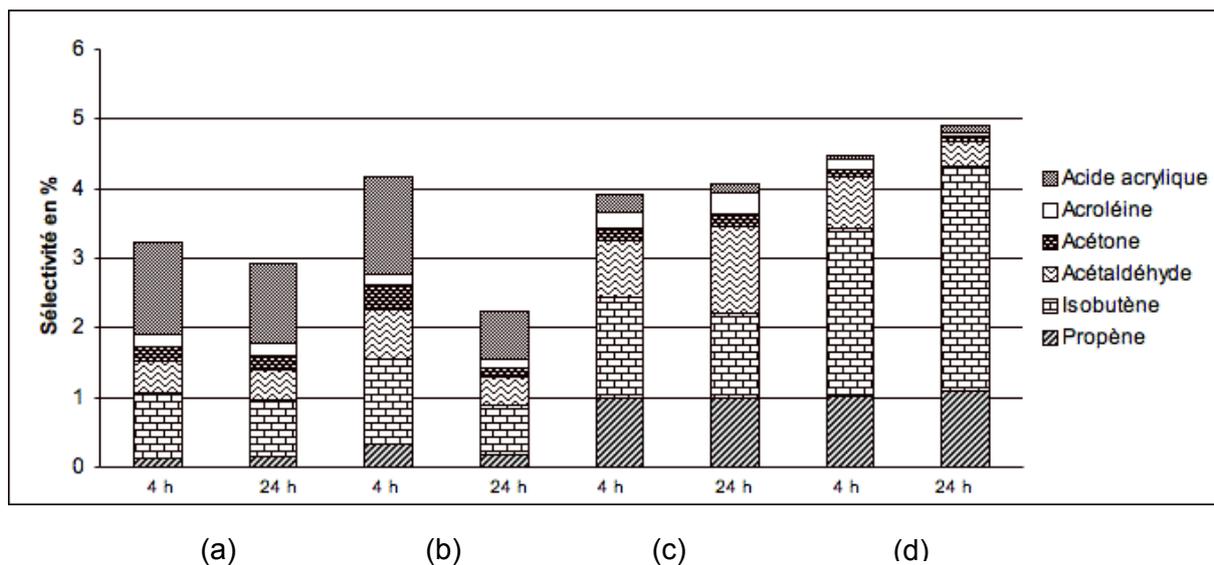


Figure 5.45 : Sélectivités des produits minoritaires de (a) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Pour les catalyseurs à base de cuivre, l'apport de vanadium dans le sel de césium entraîne une augmentation de sélectivité de l'ordre de 15 % en dioxyde de carbone et une diminution de 10 % en monoxyde de carbone. La sélectivité en acide méthacrylique chute brutalement de 3-5 % à moins de 0,4 %, tandis que celle de la méthacroléine diminue de 1 %. Les teneurs en acides acétique et acrylique baissent également alors que celles en isobutène et en propène s'amplifient. L'influence du vanadium issu du support est exalté par le caractère oxydant du cuivre : ce dernier réoxyde le vanadium, initialement au degré d'oxydation IV après catalyse de l'oxydation totale et d'(oxy)déshydrogénation.

L'analyse structurale présentée au chapitre 3 a mis en évidence la sortie du vanadium de la structure de Keggin pour des catalyseurs du type $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3)_1$ ou $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$. Ce phénomène est conforté par l'apparition de divers pics en spectroscopie infrarouge après réaction catalytique. On peut expliquer les effets opposés, sur les performances catalytiques, du vanadium provenant de l'hétéropolyacide par rapport à celui provenant du support par l'état différent des formes de vanadium dans les deux cas : ou bien sous la forme d'un ion dispersé ou sous la forme d'une phase distincte, donc « clusterisée ».

II.4.b.4. Influence de la texture

La surface spécifique et le volume poreux des dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ sont environ deux fois supérieurs à ceux des dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$. En terme de taux de conversion des réactifs, ces différences texturales ne jouent pas un rôle déterminant. On notera toutefois que $\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ présente un taux de conversion d'isobutane égal à la moitié de ceux des autres catalyseurs (de l'ordre de 11 %). Or, ce dernier possède un volume poreux deux fois supérieur à celui des autres catalyseurs. En terme de sélectivités, il n'existe pas de relation évidente entre la répartition poreuse et les paramètres texturaux. Il semble donc qu'une taille optimale de pores ne soit pas indispensable pour obtenir les produits valorisables. Les propriétés structurales paraissent avoir davantage d'influence.

II.4.c. Conclusion

La substitution des protons par des ions cuivriques entraîne une augmentation notable du pouvoir d'oxydation totale des catalyseurs. L'introduction de vanadium dans le support augmente également ce pouvoir d'oxydation totale. L'association de ces deux paramètres est additive. Les ions Cu^{2+} participeraient à la réoxydation du vanadium extra-réseau, responsable de l'oxydation totale. En revanche, l'apport de vanadium par l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique augmente le rendement en acides carboxyliques et plus particulièrement en produits valorisables. L'origine du vanadium et la nature des phases qui le contiennent sont donc primordiales.

III. Etude de l'influence de l'aluminium et du fer en contre-ion dans des mélanges $\text{M}_x\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Cs}_3\text{H}_x\text{PMo}_{12-x}\text{O}_{40}$ ($x = 0$ ou 1 , $x' = 2$ ou $4/3$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ou Fe^{2+})

Deux autres acides de Lewis sont choisis parmi les cations métalliques : le fer et l'aluminium. Les composés étudiés sont des mélanges $\text{M}_x\text{H}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ avec deux types de sel de césium : $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Le rapport molaire entre le nombre d'atomes de molybdène provenant de $\text{M}_x\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sur le nombre total d'atomes de molybdène est toujours fixé à 40 %. Compte tenu de l'effet bénéfique de l'augmentation du degré de réduction sur la productivité des dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$, le degré de réduction du molybdène est conservé pour ces 12-molybdophosphates .

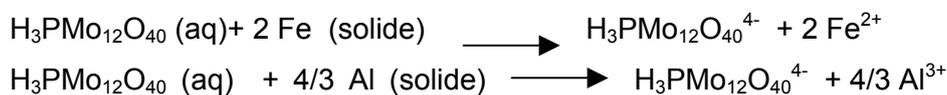
Dans le paragraphe II, l'accroissement de la teneur en cuivre impliquait un pouvoir d'oxydation totale plus marqué, notamment pour les mélanges combinés avec $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$. On

diminue donc la fraction molaire en métal dans ces mélanges en fixant l'apport du nombre d'atomes de molybdène provenant de $M_xH_3PMo_{12}O_{40}$ sur le nombre total de molybdène à 4 %, les 36 % restant étant apportés sous la forme de $H_7PMo_{12}O_{40}$.

III.1. Préparation des mélanges

III.1.a. Synthèse des solutions de 12-molybdophosphate de fer et d'aluminium

La synthèse est analogue à celle réalisée avec le cuivre :



10 grammes d'acide 12-molybdophosphorique ($4,85 \cdot 10^{-3}$ moles) sont dissous dans environ 80 mL d'eau préalablement dégazée. On ajoute 0,559 grammes de limaille de fer ($9,70 \cdot 10^{-2}$ moles) ou 0,174 grammes d'aluminium en poudre ($6,48 \cdot 10^{-2}$ moles) et on complète le volume de la solution à 100 mL. De l'argon bulle dans le milieu réactionnel pendant une dizaine de minutes avant de réaliser l'étanchéité du montage. La solution est agitée à température ambiante pendant 8 et 6 jours respectivement pour le fer et l'aluminium. La fin de réaction est déterminée par suivi du degré d'avancement par RMN ^{31}P .

III.1.b. Préparation des catalyseurs

Le 12-molybdophosphate de césium utilisé est $(Cs_3)_2$. Un autre lot de 1-vanado-11-molybdophosphate de césium est synthétisé dans des conditions analogues à $(Cs_3H)_{2,2'}$ et sera noté $(Cs_3H)_{2''}$. Le mélange entre les hétéropolysels et les solutions contenant du 12-molybdophosphate de fer ou d'aluminium est identique à celui décrit au paragraphe II. La solution de $H_7PMo_{12}O_{40}$ utilisée pour diminuer la teneur en cation métallique, à degré de réduction constant, est préparée « classiquement » par la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par de l'hydrazine. Les mélanges seront notés dans la suite $[(M_xH_3PMo_{12})_x/(H_7PMo_{12})_{0,4-x}]/(Cs_3H)_y$. Le rapport entre le nombre d'atomes de molybdène provenant de la phase déposée sur le nombre total d'atomes de molybdène est toujours égal à 40 %.

III.2. Caractérisation structurale

III.2.a. RMN ^{31}P

III.2.a.1. Solution de 12-molybdophosphate d'aluminium

Le spectre RMN ^{31}P de la solution de 12-molybdophosphate d'aluminium est représenté sur la figure 5.46. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 5.19.

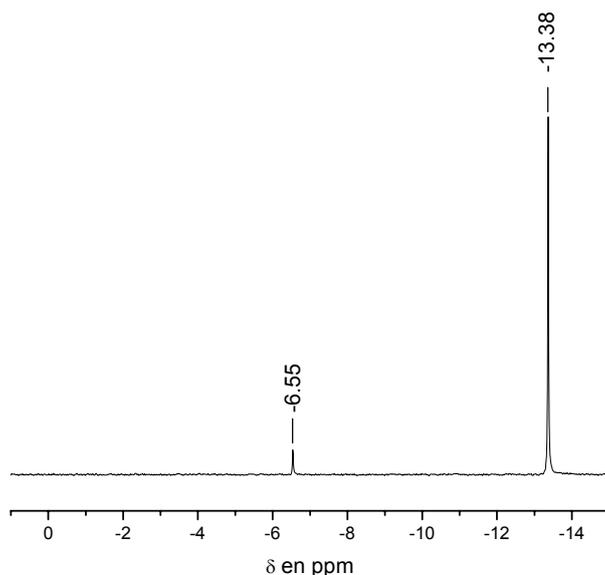


Figure 5.46 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de 12-molybdophosphate d'aluminium à une concentration de $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Composé	Déplacement chimique (ppm)	Aire (u.a)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
$2\alpha \text{ H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-6,55	7,0	3,0
$4\beta \text{ H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	-13,38	100,0	2,6

Tableau 5.19 : Caractéristiques du spectre RMN ^{31}P de la solution de 12-molybdophosphate d'aluminium

Deux pics sont observés à $-6,55$ (très minoritaire) et $-13,38$ ppm respectivement associés aux formes réduites à 2 électrons $\text{H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et à 4 électrons $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. La réduction de l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ par l'aluminium métal est donc quantitative et l'anion $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est synthétisé à 93,5 % molaire. L'ion Al^{3+} n'étant pas paramagnétique, les raies restent fines. On constate une augmentation du déplacement chimique de l'anion réduit à 2 électrons de $-7,86$ à $-6,55$ ppm quand le contre-ion Cu^{2+} est remplacé par Al^{3+} .

Il est connu qu'en solution, les déplacements chimiques peuvent être affectés par la présence, à proximité du noyau observé, d'un noyau quadripolaire. Les noyaux ^{27}Al et ^{63}Cu , ^{67}Cu sont des noyaux de ce type mais avec des valeurs de moments quadripolaires opposées ($Q = +0,16$ pour ^{27}Al et $-0,20$ pour $^{63,65}\text{Cu}$). C'est peut être ce qui explique l'effet observé.

III.2.a.2. Solution de 12-molybdophosphate de fer

Le spectre de la solution de 12-molybdophosphate de fer est représenté sur la figure 5.47. Le tableau 5.20 en résume les caractéristiques.

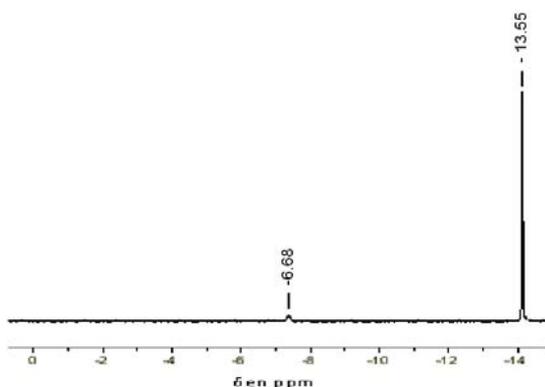


Figure 5.47 : Spectre RMN ^{31}P de la solution de 12-molybdophosphate de fer à une concentration de $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Composé	Déplacement chimique (ppm)	Aire (u.a)	Largeur à mi-hauteur (Hz)
$2\alpha \text{ H}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	-6,68	7,9	8,8
$4\beta \text{ H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	-13,55	100	2,3

Tableau 5.20 : Caractéristiques du spectre RMN ^{31}P de la solution de 12-molybdophosphate de fer

La forme réduite à 4 électrons $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est l'espèce majoritaire (93,1 % molaire). La réduction de la solution d'acide 12-molybdophosphorique par le fer métal peut donc être considérée comme totale. Le décalage des valeurs des déplacements chimiques comparées à celles de la solution de Al^{3+} s'explique vraisemblablement par un effet du magnétisme de la solution sur la calibration en fréquence (lock) du spectromètre. En effet, les différences entre les déplacements chimiques des espèces réduites 2α et 4β restent similaires et d'environ 6,85 ppm dans les deux cas. Notons que le noyau ^{57}Fe est un noyau dipolaire sans moment quadripolaire.

III.2.b. Analyse élémentaire

Les rapports molaires Cs/P, Mo/P, V/P, Fe/P et Al/P des catalyseurs frais et après réaction catalytique sont présentés dans le tableau 5.21.

Les rapports molaires théoriques sont présentés dans le tableau 5.22. M représente le fer ou l'aluminium. Ces rapports sont également reportés entre parenthèses dans le tableau 5.21.

On constate que les rapports molaires déterminés par analyse élémentaire ne sont pas toujours en accord avec ceux attendus. Les rapports Cs/P et Fe/P sont sous estimés, alors que Mo/P et Al/P sont surestimés. En revanche, le rapport V/P est en accord avec les valeurs attendues. Après réaction catalytique, on observe un léger déficit en césium. Comme déjà rapporté, ce dernier peut former un sel soluble entraîné par la vapeur d'eau par lessivage de la surface du catalyseur et dissout dans la solution de piégeage.

Composé	Cs/P	Mo/P	V/P	Fe/P	Al/P
$(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	1,4 (1,8)	12,5 (12,0)			0,8 (0,5)
AR isobutane	1,6	12,1			0,6
$(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_{2''}$	1,8 (1,9)	12,1 (11,3)	0,5 (0,6)		0,8 (0,5)
AR isobutane	1,8	12,3	0,5		0,8
$(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_{2''}$	1,8 (1,9)	11,8 (11,3)	0,5 (0,6)		0,1 (0,05)
AR isobutane	1,6	11,8	0,5		0,1
$(Fe_2PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	1,6 (1,8)	12,8 (12,0)		0,7 (0,8)	
AR isobutane	1,3	12,6		0,7	
$(Fe_2PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_{2''}$	1,3 (1,9)	12,2 (11,3)	0,4 (0,6)	0,6 (0,8)	
AR isobutane	1,5	12,0	0,5	0,6	
$(Fe_2PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_{2''}$	1,5 (1,9)	12,3 (11,3)	0,6 (0,6)	0,1 (0,08)	
AR isobutane	1,8	12,0	0,5	0,1	

Tableau 5.21 : Rapports molaires Cs/P, Mo/P, V/P, Fe/P et Al/P des différents mélanges



Composé	Cs/P	Mo/P	V/P	Fe/P	Al/P
$M_xPMo_{12}/(Cs_3)_2$	1,8	12		0,8	0,5
$(M_xPMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_{2''}$	1,9	11,3	0,6	0,8	0,5
$(M_xPMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_{2''}$	1,9	11,3	0,6	0,08	0,05

Tableau 5.22 : Rapports molaires théoriques Cs/P, Mo/P, V/P, Fe/P et Al/P des différents mélanges



III.2.c. Spectroscopie infrarouge

III.2.c.1. Catalyseurs frais

On distinguera les catalyseurs à base d'aluminium de ceux contenant du fer.

➤ Catalyseurs à base d'aluminium

1. Dérivé de $(Cs_3)_2$

La figure 5.48 présente les spectres infrarouges de $(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$ et de $(Cs_3)_2$. Le tableau 5.23 en répertorie les fréquences caractéristiques en cm^{-1} .

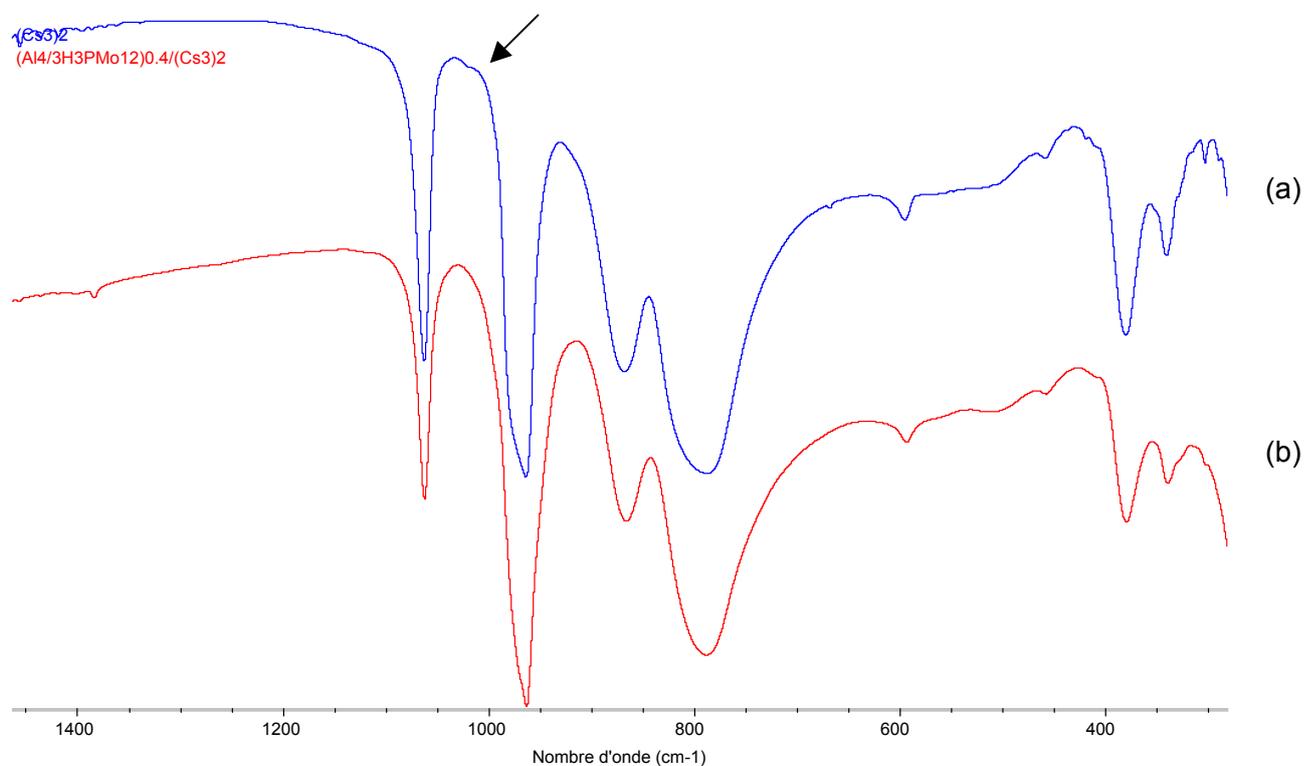


Figure 5.48 : Spectres infrarouges de (a) $(Cs_3)_2$ et (b) $(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$

Composé	ν_{as} P-O _a	ν_{as} Mo-O _d	ν_{as} Mo-O _b -Mo	ν_{as} Mo-O _c -Mo	Vibrations de squelette
$(Cs_3)_2$	1063	964 ép. 1022	868	788	380 340
$(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	1063	964 ép. 970	866	788	379 339

Tableau 5.23 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.48 en cm^{-1}

Le précurseur $(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$ possède une structure de Keggin similaire à celle du sel de césium $(Cs_3)_2$. Les bandes de ce catalyseur ne s'élargissent pas comme on pourrait le supposer pour un composé contenant du molybdène (V). Ceci suggère une réoxydation totale du catalyseur lors de l'étape d'évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif. Il y a alors de l'aluminium en excès qui se trouve sans doute dans une phase distincte non identifiée sur le spectre infrarouge.

2. Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Les spectres infrarouges des deux catalyseurs contenant de l'aluminium sont comparés à celui de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$ à l'aide de la figure 5.49 et du tableau 5.24.

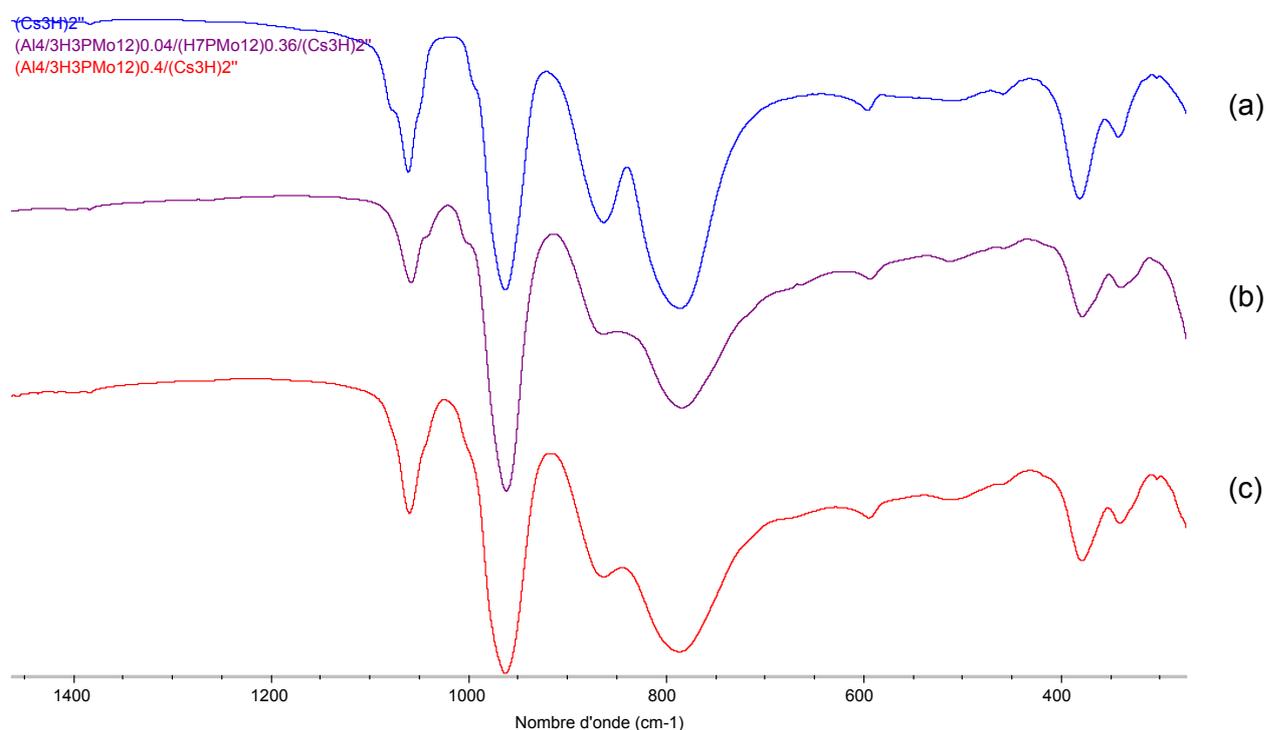


Figure 5.49 : Spectres infrarouges de (a) $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (c) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Composé	$(\text{Cs}_3\text{H})_2$	$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/$ $(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/$ $(\text{Cs}_3\text{H})_2$	$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/$ $(\text{Cs}_3\text{H})_2$
$\nu_{\text{as}} \text{P-O}_a$	1061 ép. 1080 et 1040 (faible)	1058 ép. 1040	1060 ép. 1040
$\nu_{\text{as}} \text{Mo-O}_d$	963 ép. 995	962 ép. 1002	963 ép. 1004
ν_{as} $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	863	861	864
ν_{as} $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	786	784	787
Vibrations de squelette	381	378	379
	341	339	380

Tableau 5.24 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.49 en cm^{-1}

Le sel de césium $(Cs_3H)_2^{2-}$ présente une empreinte de structure de type Keggin. L'épaulement de la bande asymétrique de la liaison P-O_a indique que l'atome de vanadium participe à la structure. Les deux autres dérivés de $(Cs_3H)_2^{2-}$ contenant de l'aluminium présentent un spectre infrarouge proche de celui du sel de césium. Les bandes associées aux vibrations asymétriques Mo-O_b-Mo et Mo-O_c-Mo sont élargies et moins résolues pour les catalyseurs comparativement au support $(Cs_3H)_2^{2-}$. Ceci est une caractéristique des composés de type Keggin très partiellement réduit. Toutefois, l'épaulement à 1080 cm⁻¹ disparaît alors qu'une petite bande à 1040 cm⁻¹ apparaît nettement. Deux informations sont alors à retirer. D'une part, le vanadium n'est plus impliqué dans la structure de Keggin mais se trouve probablement sous la forme d'un polyvanadate ou d'un molybdovanadate, à l'état partiellement réduit (après réoxydation du molybdène (V) de l'hétéropolyanion initial par le vanadium). D'autre part, la bande à 1040 cm⁻¹ est probablement associée à la formation de l'anion $P^V_2Mo_5O_{23}^{6-}$.

➤ Catalyseurs à base de fer

1. Dérivé de $(Cs_3)_2$

Les spectres infrarouges de $(Cs_3)_2$ et $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$ sont comparés à l'aide de la figure 5.50 et du tableau 5.25.

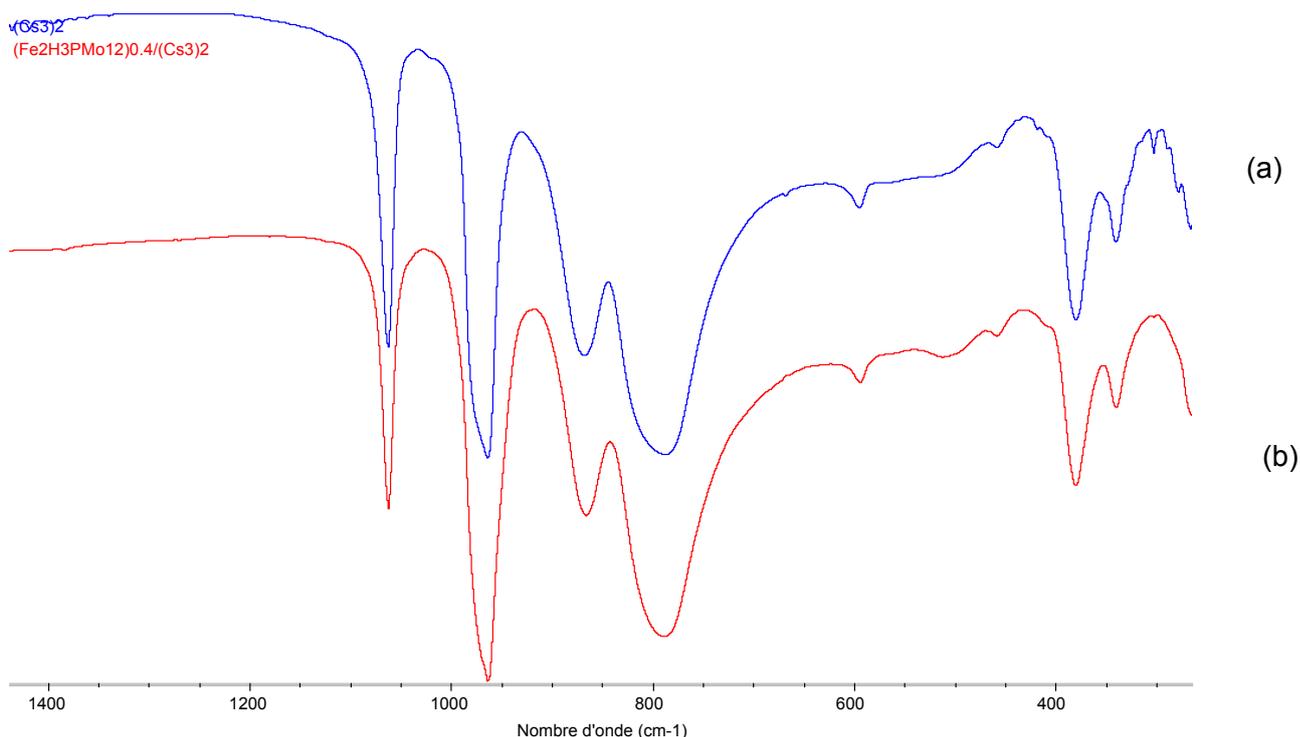


Figure 5.50 : Spectres infrarouges de (a) $(Cs_3)_2$ et (b) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$

Les spectres infrarouges du sel de césium et du catalyseur frais sont identiques. Il y a donc conservation de la structure de Keggin lors du mélange avec la solution de 12-molybdophosphate de fer réduite. Le composé s'est donc également réoxydé. L'oxydation est probablement liée à l'étape

d'évaporation de l'eau à l'aide de l'évaporateur rotatif. Comme pour l'aluminium, le fer est alors en excès et forme une phase distincte de l'hétéropolyacide.

Composé	ν_{as} P-O _a	ν_{as} Mo-O _d	ν_{as} Mo-O _b -Mo	ν_{as} Mo-O _c -Mo	Vibrations de squelette
(Cs ₃ H) ₂	1063	964 ép. 1022	868	788	380 340
(Fe ₂ H ₃ PMo ₁₂) _{0,4} /(Cs ₃ H) ₂	1063	964 ép. 970	866	789	380 340

Tableau 5.25 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.50 en cm⁻¹

1.. Dérivés de (Cs₃H)₂

La figure 5.51 illustre les spectres infrarouges de (Cs₃H)₂, (Fe₂H₃PMo₁₂)_{0,4}/(Cs₃H)₂ et (Fe₂H₃PMo₁₂)_{0,04}/(H₇PMo₁₂)_{0,36}/(Cs₃H)₂. Le tableau 5.26 en résume les caractéristiques essentielles.

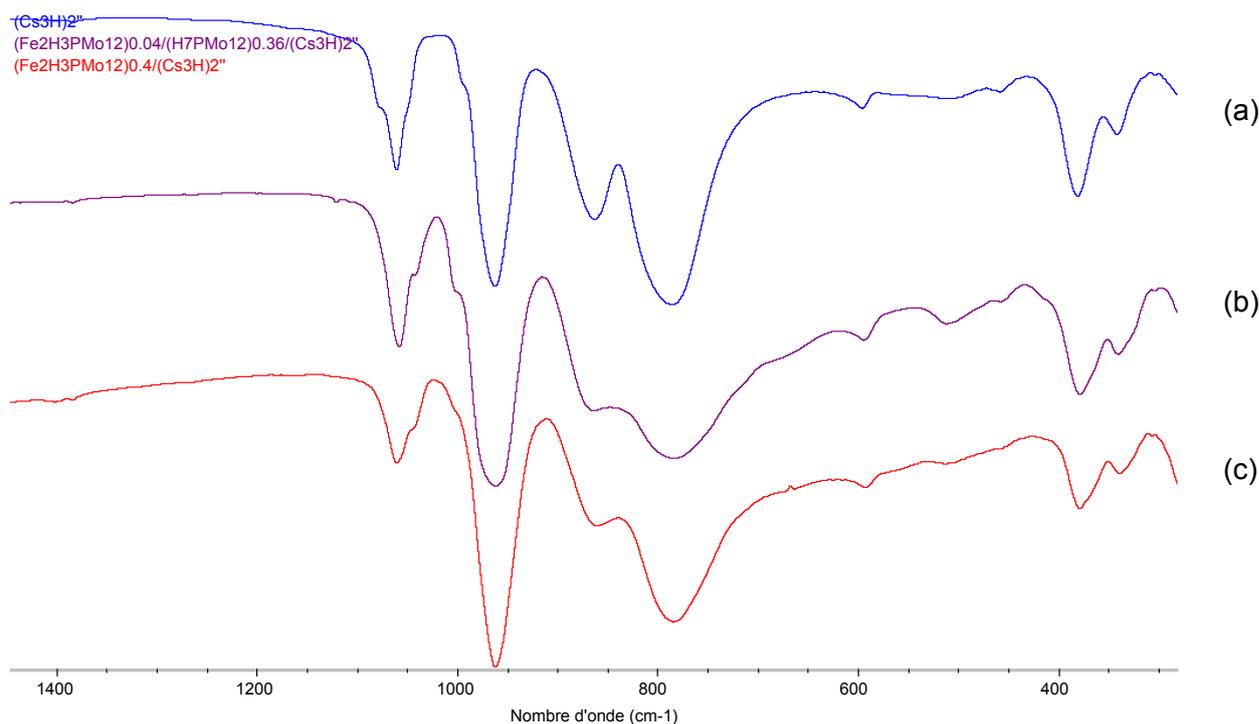


Figure 5.51 : Spectres infrarouges de (a) (Cs₃H)₂, (b) (Fe₂H₃PMo₁₂)_{0,4}/(Cs₃H)₂ et (c) (Fe₂H₃PMo₁₂)_{0,04}/(H₇PMo₁₂)_{0,36}/(Cs₃H)₂

Le mélange du 1-vanado-11-molybdophosphate de césium avec les solutions de Fe₂H₃PMo₁₂O₄₀ et H₇PMo₁₂O₄₀ s'accompagne également d'un relargage de l'atome de vanadium de la structure de Keggin qui se trouve alors dans une phase de type polyvanadates ou

molybdovanadates. Parallèlement, l'anion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, des polyphosphates et surtout l'anion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ se forment au cœur de catalyseur.

La présence de bandes de Mo-O_b-Mo et Mo-O_c-Mo élargies indique que les catalyseurs frais sont dans un état partiellement réduit. L'apparition d'une bande vers 1044 cm⁻¹ est probablement liée à la formation de l'anion $\text{P}^{\text{V}}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$.

Composé	(Cs ₃ H) ₂ '	(Fe ₂ H ₃ PMo ₁₂) _{0.04} / (H ₇ PMo ₁₂) _{0.36} / (Cs ₃ H) ₂ '	(Fe ₂ H ₃ PMo ₁₂) _{0.4} / (Cs ₃ H) ₂ '
ν_{as} P-O _a	1061 ép. 1080	1058 ép. 1044	1060 ép. 1044
ν_{as} Mo-O _d	963 ép. 995	962 ép. 998	962 ép. 996
ν_{as} Mo-O _b -Mo	863	864	861
ν_{as} Mo-O _c -Mo	786	784	784
Vibrations de squelette	381 341	378 339	378 339

Tableau 5.26 : Caractéristiques des spectres infrarouges de la figure 5.51 en cm⁻¹

III.2.c.2. Après réaction catalytique

Les spectres infrarouges subissent peu de modifications après oxydation catalytique de l'isobutane. Trois catalyseurs présentent un spectre infrarouge sur lequel la bande à 1043 cm⁻¹ a disparu: (Fe₂H₃PMo₁₂)_{0.4}/(Cs₃H)₂', (M_xH₃PMo₁₂)_{0.04}/(H₇PMo₁₂)_{0.36}/(Cs₃H)₂' avec M = Fe ou Al. Ceci laisse supposer une participation de l'espèce $\text{P}^{\text{V}}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ à la réaction d'oxydation de l'isobutane.

III.2.d. Diffraction des rayons X

III.2.d.1. Catalyseurs frais

➤ Dérivés de (Cs₃)₂

Les deux catalyseurs dérivés de (Cs₃)₂ possèdent des clichés de diffraction des rayons X identiques. Outre les raies caractéristiques du sel (Cs₃)₂, on observe, très proche du bruit de fond, les raies les plus intenses aux petits angles de la structure cristalline de la phase H₇PMo₁₂O₄₀, x H₂O. L'acide H₇PMo₁₂O₄₀, x H₂O cristallisé peut se former. Les cations Fe³⁺ et Al³⁺ disparaîtraient sous forme d'autres phases de type oxydes amorphes. Une partie de l'hétéropolyacide réduit peut également se déshydrater pour former l'anhydride amorphe^{4,5}.

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Tous les catalyseurs montrent la présence de la structure cristalline de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$, isotype de $(\text{Cs}_3\text{H})_{2,2}$. Par ailleurs, on observe pour $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ les raies les plus intenses de la structure cristalline du type $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ ainsi qu'une des raies non identifiée comme observé sur la figure 5.52.

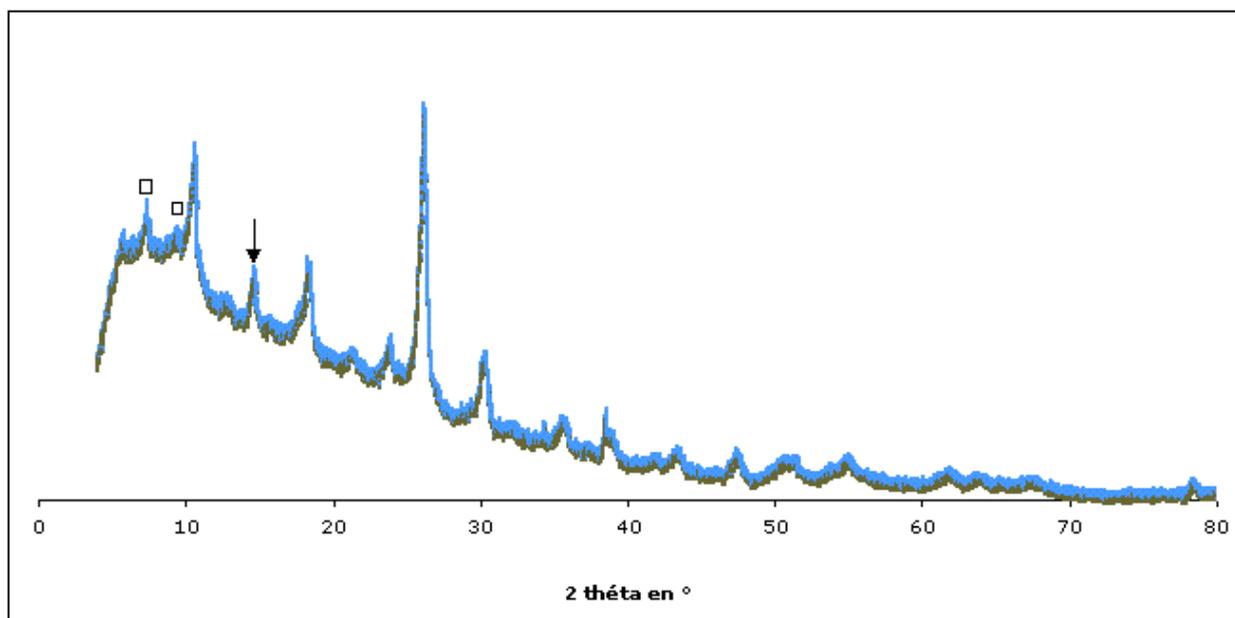


Figure 5.52 : Diffractogramme de $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Le carré repère une structure du type $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et la flèche $(\text{H}_2\text{MoO}_5\text{H}_2\text{O}/\text{MoO}_4\text{OH}_2)\text{H}_2\text{O}$

III.2.d.2. Après réaction catalytique

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Le diffractogramme de $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$ est identique à celui du sel de césium. Les raies de la structure de type $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, x \text{H}_2\text{O}$ disparaissent. L'hétéropolyacide a pu se décomposer en phases amorphes. En revanche, le diffractogramme de $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$ reste identique avant et après réaction.

➤ Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Après réaction catalytique, les diffractogrammes de tous les catalyseurs sont identiques à celui du sel de césium. $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ ne conserve pas les deux autres phases cristallines précédemment mises en évidence sur la figure 5.52.

III.2.e. Conclusion

Les catalyseurs dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$ possèdent une structure de Keggin semblable à celle du sel de césium. Une réoxydation totale du molybdène (V) est mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Cette réoxydation entraîne la présence d'un excès de cations métalliques qui forment

alors une phase distincte de l'hétéropolyanion. Une structure cristalline de type $H_7PMo^V_4Mo^{VI}_8O_{40}, x H_2O$ est détectée en faible proportion sur les catalyseur frais, comme pour $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$. En revanche, pour $Cu_2H_3PMo_{12}/(Cs_3)_2$, cette phase cristalline n'était pas identifiée. Elle peut être sous sa forme d'anhydride non cristallin, ou bien s'être dégradée en phases amorphes.

Les catalyseurs dérivés de $(Cs_3H)_2$ présentent également une structure de Keggin dans laquelle le vanadium n'est plus engagé dans la structure de l'hétéropolyanion, comme pour $Cu_2H_3PMo_{12}/(Cs_3H)_2$. Le vanadium se trouve alors sous la forme de polyvanadates ou de molybdovanadates. Ces solides conservent un certain degré de réduction, contrairement aux catalyseurs contenant $(Cs_3)_2$. $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ peut aussi se former. La phase cristalline de type $H_7PMo_{12}O_{40}, x H_2O$ n'est observée que pour $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$.

Ces conclusions suggèrent qu'il se produit encore une restructuration du catalyseur lors du mélange de la phase active et du sel de césium, ce qui conduit à un mélange très complexe de phases.

III.3. Caractérisation texturale

Les isothermes enregistrées sont toujours de type IV. Les courbes « t-plot » sont typiques d'un solide microporeux. Cette microporosité sera évaluée à partir du volume microporeux.

III.3.a. Dérivés de $(Cs_3)_2$

Les propriétés texturales de $(Cs_3)_2$ et des solides dérivés sont regroupées dans le tableaux 5.27. La répartition poreuse est représentée sur la figure 5.53. Les surfaces BET des catalyseurs après réaction catalytique sont présentées dans le tableau 5.28.

Composé	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm ³ /g)
			2r < 30 Å	2r ∈ [30-60] Å	2r > 60 Å	
$(Cs_3)_2$	163	0,186	78 %	7 %	15 %	0,029
$(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	73	0,134	42 %	28 %	30 %	0,013
$(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	101	0,131	65 %	0,5 %	34,5%	0,022

Tableaux 5.27 : Propriétés texturales de $(Cs_3)_2$ et de ses dérivés

Après dépôt des phases actives, la surface spécifique est divisée respectivement par 1,5 et 2 pour le dérivé contenant de l'aluminium et pour celui contenant du fer, alors que le volume poreux, initialement identique pour les deux solides, subit une légère diminution. Cette tendance s'accompagne d'une dispersion plus grande de la mésoporosité et d'une contribution plus importante des pores de diamètre supérieur à 30 Å. À l'inverse, la microporosité diminue. La dispersion de la mésoporosité est le reflet d'un dépôt inhomogène de la phase active associée à une grande

dispersion de la taille des agrégats qui augmente globalement. Il est clair que la méthode d'imprégnation n'est pas reproductible.

Après réaction catalytique, la surface spécifique est divisée par 2 environ. Un frittage s'opère également lors de la calcination et de la réaction catalytique.

Composé	$(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$	$(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$
AR isobutane	28	35

Tableaux 5.28 : Surfaces BET en $m^2.g^{-1}$ des catalyseurs après réaction catalytique

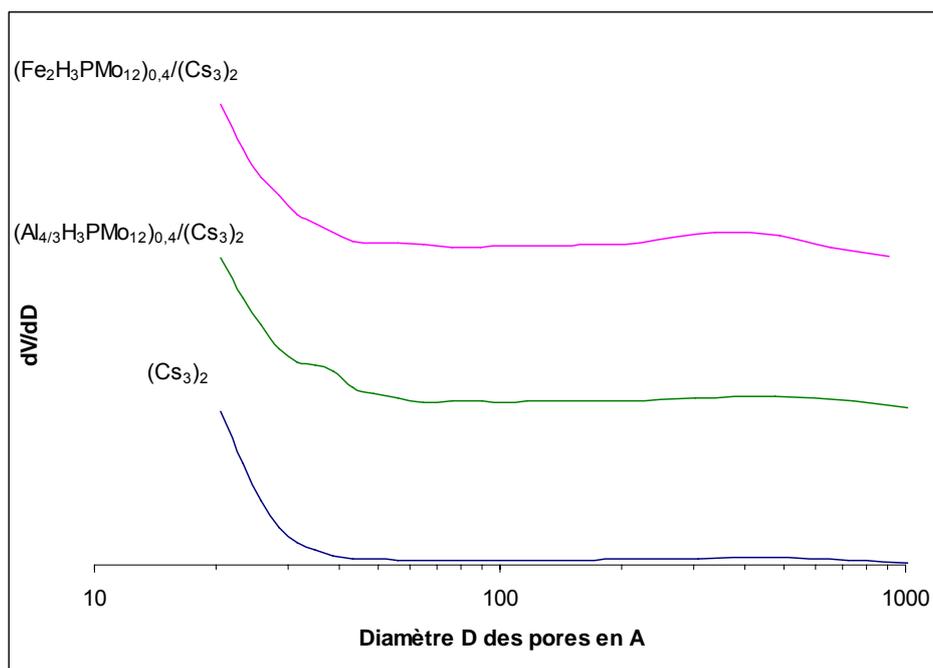


Figure 5.53 : Répartition poreuse de $(Cs_3)_2$ et de ses dérivés

III.3.b. Dérivés de $(Cs_3H)_2$

Les propriétés texturales de $(Cs_3H)_2$ et de ses dérivés sont regroupées dans le tableau 5.29. La répartition poreuse est illustrée sur la figure 5.54. Les surfaces BET après réaction catalytique sont reportées dans le tableau 5.30.

Selon la teneur en aluminium ou en fer, les propriétés texturales diffèrent. Pour de grandes teneurs, la surface spécifique est divisée par 2 et le volume poreux divisé par 2 et 4 respectivement. Aux faibles teneurs en aluminium et en fer, seule la répartition poreuse varie. Davantage de mésoporosité de plus grand diamètre est observée.

Pour une quantité fixée de cation métallique, la nature du sel de césium n'induit pas de grande modification du volume poreux et de la surface spécifique qui restent du même ordre de grandeur. Une exception est à noter : $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$ dont le volume poreux est le tiers de la valeur rencontrée pour les autres solides.

Après réaction catalytique, la surface spécifique des catalyseurs à base d'aluminium diminue jusqu'à une valeur de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$ devient très peu poreux après test catalytique, contrairement à $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$ dont la surface varie très peu. Le phénomène de frittage est donc dépendant du catalyseur considéré.

Composé	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Répartition poreuse en % de volume (Mésoporosité)			Volume microporeux (cm^3/g)
			$2r < 30 \text{ \AA}$	$2r \in [30-60] \text{ \AA}$	$2r > 60 \text{ \AA}$	
$(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	172	0,206	49 %	31 %	21 %	0,034
$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	85	0,095	94 %	0 %	6 %	0,028
$(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	65	0,032	52 %	0 %	48 %	0,025
$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	151	0,208	39 %	13 %	48 %	0,038
$(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	135	0,184	27 %	14 %	59 %	0,034

Tableau 5.29: Propriétés texturales de $(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$ et de ses dérivés

Composé	AR isobutane
$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	59
$(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	7
$(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	60
$(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2''}$	140

Tableau 5.30 : Surfaces BET en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ des catalyseurs après réaction catalytique

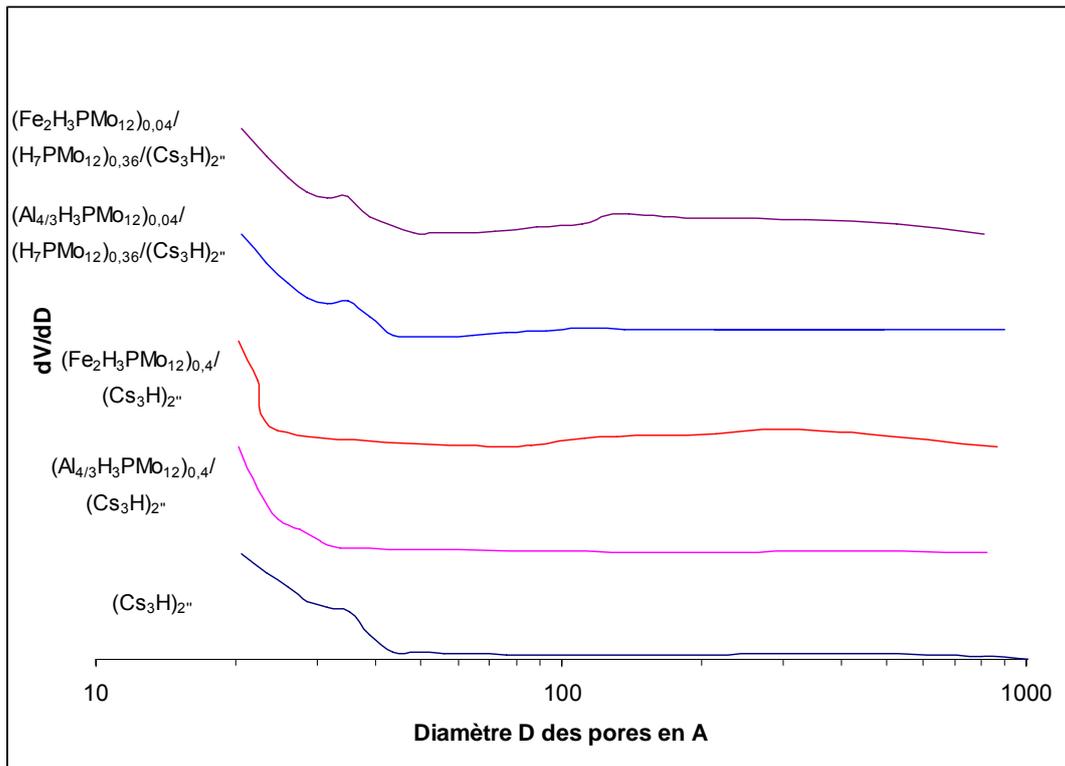


Figure 5.54 : Répartition poreuse de $(\text{Cs}_3\text{H})_2''$ et de ses dérivés

III.3.c. Conclusion

Une tendance générale, déjà rapportée dans les paragraphes I. et II., est de nouveau vérifiée : la méthode d'imprégnation mise en œuvre ne permet pas la maîtrise de la répartition poreuse qui est par ailleurs très dispersée. En revanche, la nature du sel de césium n'influe pas sur les valeurs du volume poreux et de la surface spécifique, contrairement aux catalyseurs contenant du cuivre. Enfin, alors que le phénomène de frittage est semblable pour les dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$, il est fonction de la nature du catalyseur pour les solides contenant $(\text{Cs}_3\text{H})_2''$, à l'instar des composés à base de cuivre.

III.4. Résultats catalytiques

III.4.a. En terme de performances recherchées

III.4.a.1. Dérivés de $(\text{Cs}_3)_2$

Dans le but de comparer l'impact du contre-ion sur les taux de conversion, les variations des taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène en fonction de la nature du catalyseur sont représentées sur les figures 5.55 et 5.56, en comparaison des performances catalytiques de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$. La figure 5.57 représente la variation des rendements en produits valorisables en fonction de la nature du catalyseur.

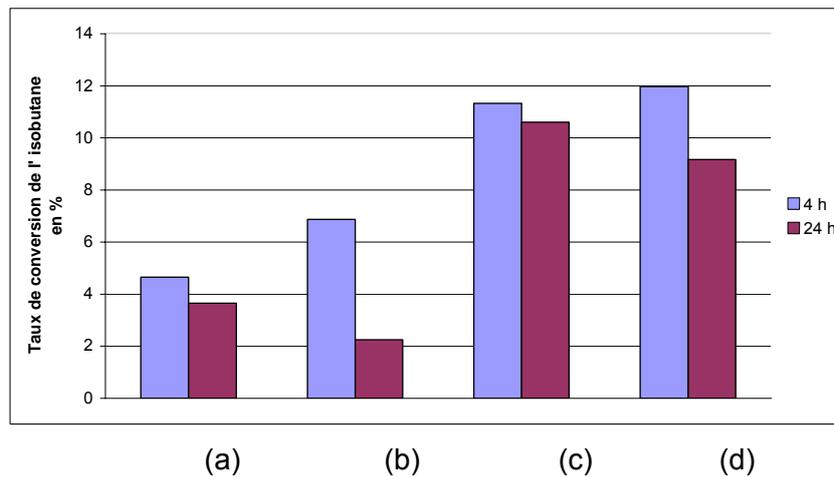


Figure 5.55 : Taux de conversion de l'isobutane de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

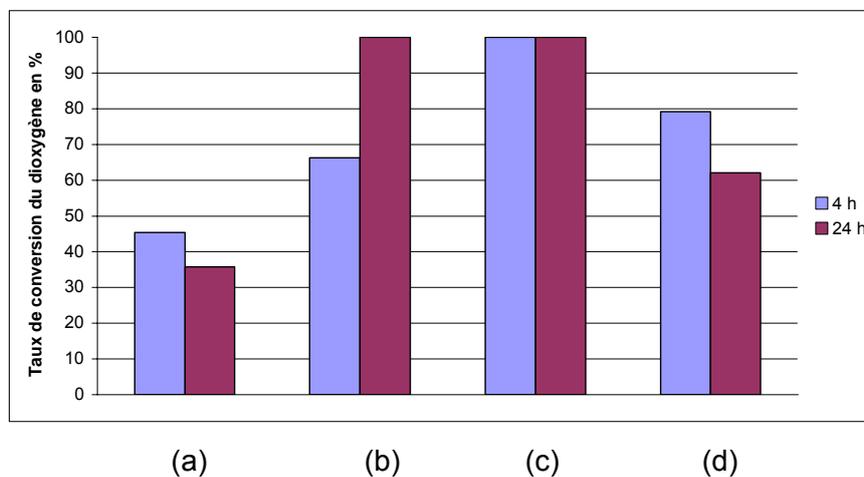


Figure 5.56 : Taux de conversion du dioxygène de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

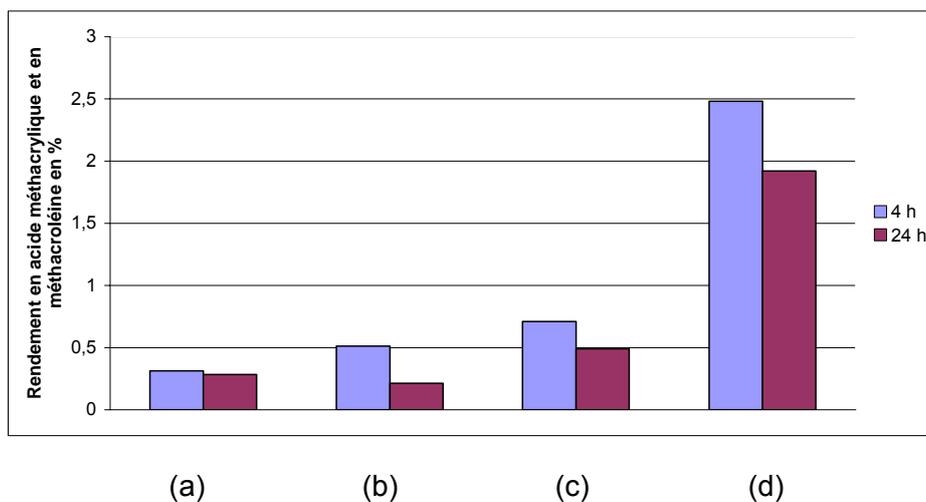


Figure 5.57 : Rendement en produits valorisables de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

La nature du contre-ion influe sur les taux de conversion des réactifs : tandis que le composé contenant du fer induit des taux de conversion de l'isobutane et du dioxygène de l'ordre de 5 % et de 50 % respectivement, ceux contenant le cuivre et l'hétéropolyacide présentent des taux de conversion doubles. Le composé contenant l'aluminium est particulier : alors que le taux de conversion de l'isobutane chute de 6 à 2 % entre 4 et 24 heures, le taux de conversion du dioxygène suit une logique inverse et augmente de 67 à 100 % entre 4 et 24 heures. Langpape et al.² ont mis en évidence l'effet positif du cuivre sur le taux de conversion de l'isobutane pour des formules du type $\text{Cs}_2\text{Cu}_x\text{H}_{3-2x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ici, en considérant que les formulations des composés de Langpape et al. et de $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ sont proches, on constate qu'il n'y a pas de grandes modifications des taux de conversion lors du remplacement des protons par le cuivre. La réduction partielle du molybdène peut alors jouer un rôle négatif sur l'activité catalytique. Cependant, la spectroscopie infrarouge indique que ce catalyseur s'est réoxydé totalement. Ce sont donc les conditions d'alimentation qui influeraient sur le rôle des cations métalliques.

En revanche, Langpape et al. ont montré que pour les mêmes formulations contenant du fer (III), l'activité est sensiblement identique à celle du catalyseur sans cation métallique. Ici encore, les taux de conversion diminuent lors de la substitution des protons par des cations Fe^{3+} . Le degré d'oxydation du fer n'a pas été déterminé avec certitude, mais le catalyseur contient vraisemblablement une majorité de fer (III), on peut déduire que le rôle du degré de réduction du fer n'est pas primordiale sur l'activité catalytique.

Au cours du temps, les catalyseurs se désactivent légèrement, à l'exception du catalyseur contenant de l'aluminium.

La substitution des protons par des cations métalliques entraîne une perte considérable de production en acide méthacrylique et en méthacroléine. Ainsi, pour des taux de conversion semblables, la substitution de protons par des ions cuivriques induit une diminution du rendement en méthacroléine et acide méthacrylique d'un facteur 5. Ce rendement est très faible et analogue pour les trois catalyseurs contenant des ions métalliques: de l'ordre de 0,5 %. Ces dernières observations sont en accord avec les conclusions de Mizuno et al.³ qui ont rapporté l'effet négatif du cuivre (II) sur le rendement en produits valorisables pour des formulations du type $\text{M}^{n+}_{0,08}\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5-0,08n}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. En revanche, alors que Langpape et al. ont montré l'effet bénéfique du fer (III) sur le rendement en produits valorisables, les essais menés ici semblent prouver le contraire.

III.4.a.2. Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

Comme l'illustrent les figures 5.58 et 5.59, les catalyseurs à base d'aluminium convertissent plus les réactifs que ceux contenant du fer. Pour les catalyseurs ne contenant pas d'hétéropolyacide, les différences de taux de conversion sont plus marquées que pour les catalyseurs contenant $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

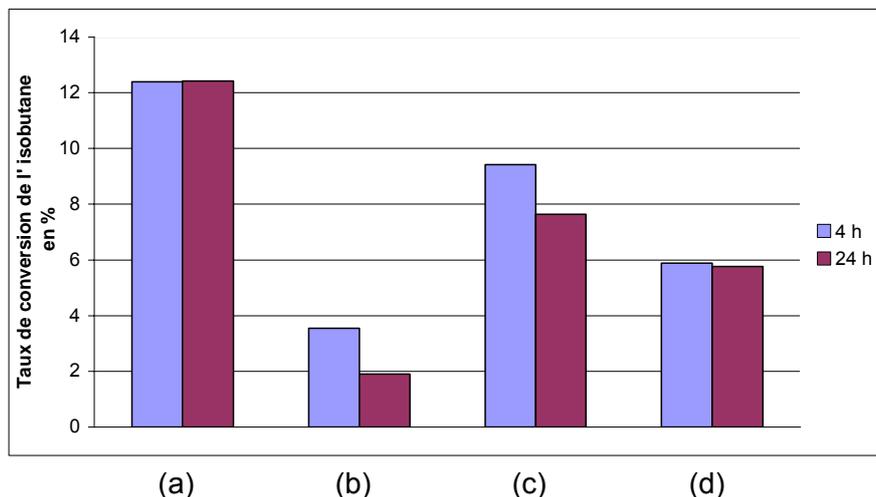


Figure 5.58 : Taux de conversion de l'isobutane de (a) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (b) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (c) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$ et (d) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$

En terme de rendement en acide méthacrylique et en méthacroléine (voir figure 5.59), $(Al_{4/3}H_3PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$ est le catalyseur qui se distingue des autres après 24 heures car il permet d'atteindre un rendement deux fois supérieur à celui obtenu avec les autres catalyseurs. Ce rendement, semblable à celui obtenu précédemment avec les dérivés de $(Cs_3)_2$, reste extrêmement faible en comparaison des résultats obtenus au chapitre 4 et au paragraphe I.

La substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium dans le sel de césium n'induit pas de modification notable en terme de taux de conversion pour les dérivés à base de fer, alors qu'il apparaît un facteur 2 pour les dérivés à base d'aluminium lors de l'introduction du vanadium.

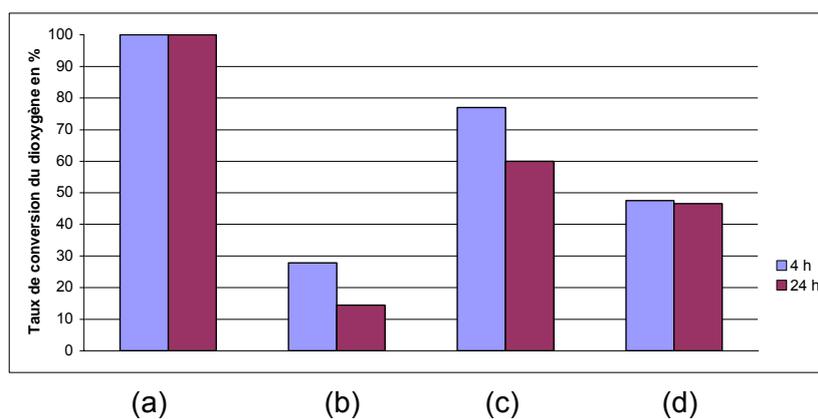


Figure 5.59 : Taux de conversion du dioxygène de (a) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (b) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (c) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$ et (d) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$

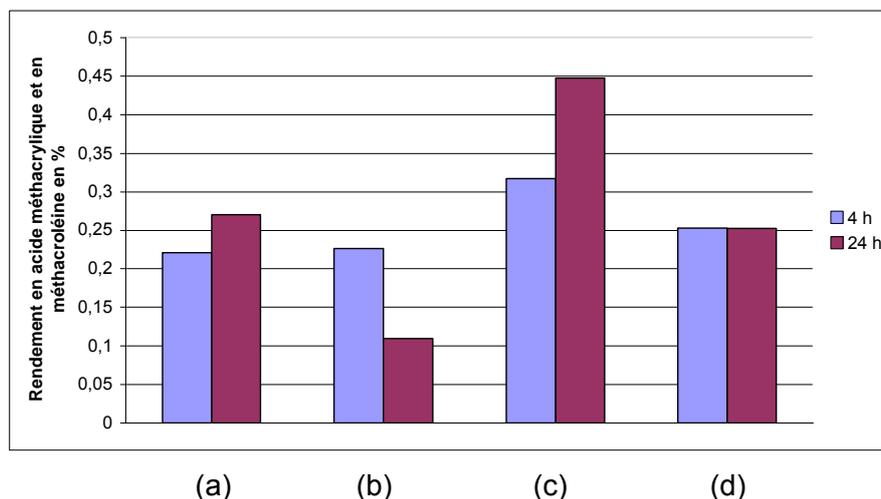


Figure 5.59 : Rendements en produits valorisables de (a) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (b) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3H)_2$, (c) $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$ et (d) $(Fe_2H_3PMo_{12})_{0,04}/(H_7PMo_{12})_{0,36}/(Cs_3H)_2$

III.4.b. En termes de sélectivités

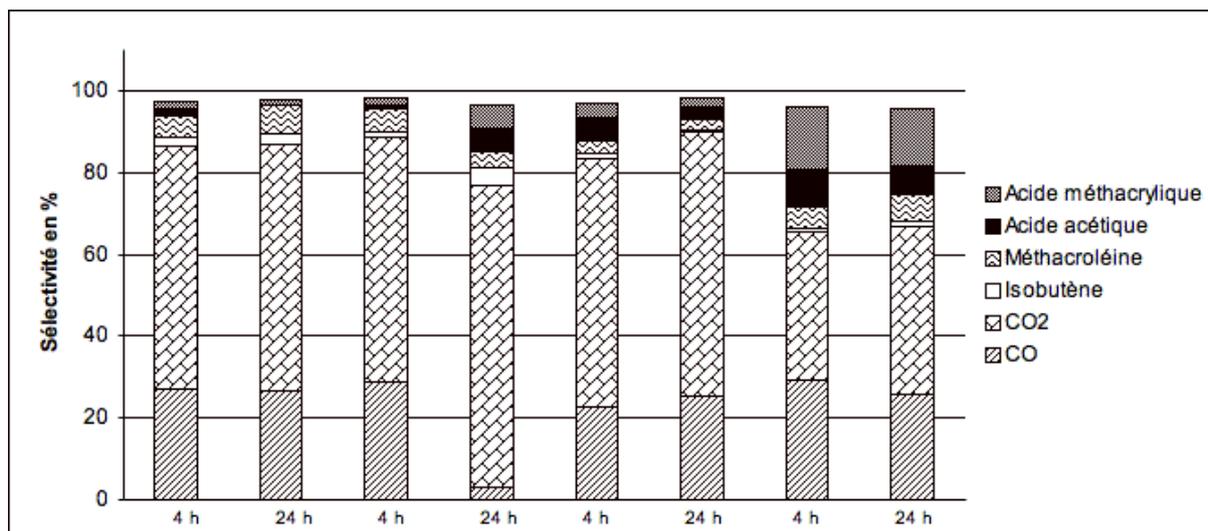
III.4.b.1. Dérivés de $(Cs_3)_2$

Les produits majoritaires obtenus sont le monoxyde et le dioxyde de carbone, l'isobutène, la méthacroléine et les acides acétique et méthacrylique. La variation des sélectivités de ces produits en fonction du type de catalyseur est représentée sur la figure 5.60. Les produits minoritaires détectés sont le propène, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone et l'acide acrylique, dont les sélectivités sont illustrées sur la figure 5.61. Le propanal et les acides propionique et isobutyrique sont également détectés mais en quantités trop faibles pour discuter raisonnablement de leur variabilité en fonction du type de catalyseur.

Il est utile de garder à l'esprit que les composés contenant du fer et de l'aluminium ont des taux de conversion des réactifs (isobutane et dioxygène) du même ordre de grandeur que ceux des dérivés contenant du cuivre ou l'hétéropolyacide.

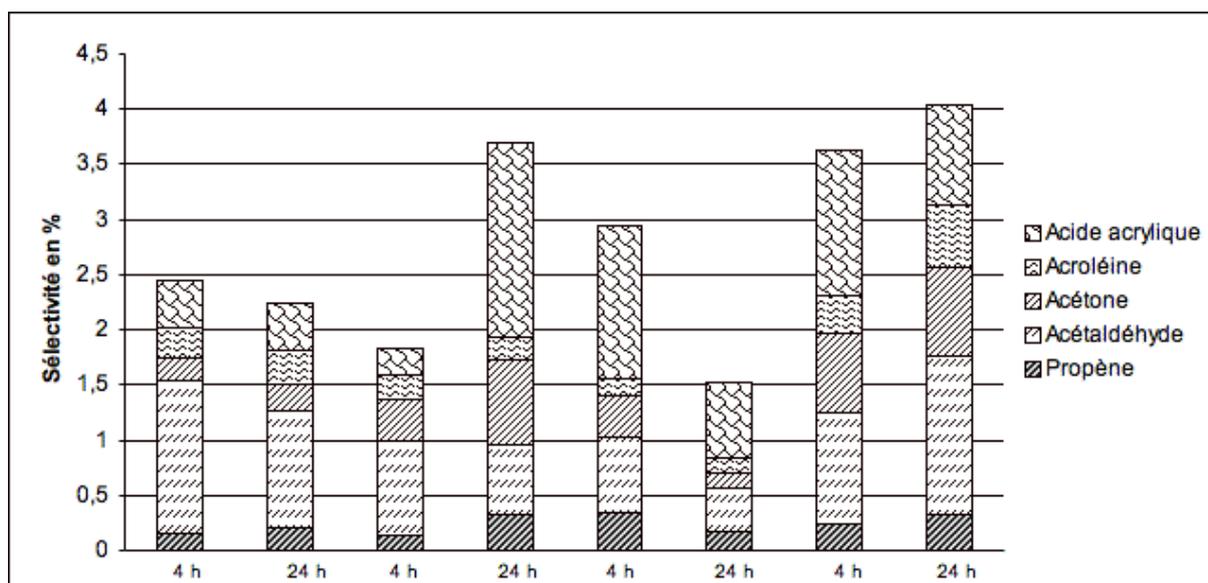
La sélectivité en monoxyde de carbone est sensiblement la même quelle que soit la nature du catalyseur (à l'exception de $(Al_{4/3}PMo_{12})_{0,4}/(Cs_3)_2$ après 4 heures de réaction), alors que celle du dioxyde de carbone est plus importante, environ 20 %, pour les catalyseurs contenant un contre-ion métallique comparativement à celle de $H_7PMo_{12}/(Cs_3)_2$. L'introduction d'un cation métallique en substitution des protons diminue la sélectivité en espèces acides (acrylique, acétique, méthacrylique) au profit du dioxyde de carbone. Ceci met en évidence l'influence oxydante de ces cations, même pour l'aluminium Al^{3+} dont le potentiel rédox n'est pourtant pas positif (-1.66 V).

Les sélectivités en acides acétique, acrylique et méthacrylique sont plus importantes pour le dérivé à base de cuivre que pour les dérivés à base de fer et d'aluminium. En revanche, les sélectivités en acétaldéhyde, méthacroléine et acroléine suivent une évolution inverse. Seule la sélectivité en isobutène est plus grande pour le dérivé contenant du fer par rapport à celui contenant de l'aluminium. Hormis ces différences, ces deux catalyseurs présentent des sélectivités et des taux de conversion semblables.



(a) (b) (c) (d)

Figure 5.60 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$



(a) (b) (c) (d)

Figure 5.61 : Sélectivités des produits minoritaires de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ et (d) $\text{H}_7\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$

La sélectivité en propène est sensiblement la même quel que soit le catalyseur, comme pour le monoxyde de carbone : ces deux produits proviennent respectivement d'une oxydation totale et de réactions péricycliques mettant en jeu un (des) produit(s) d'oxydation de l'isobutane, potentiellement l'isobutène.

III.4.b.2. Dérivés de $(\text{Cs}_3\text{H})_2$

La répartition des produits minoritaires et majoritaires est la même que celle rapportée dans le paragraphe précédent. Le propanal et les acides isobutyrique et propionique sont également détectés à l'état de traces. Les figures 5.62 et 5.63 illustrent la variation des sélectivités en fonction du type de catalyseur utilisé.

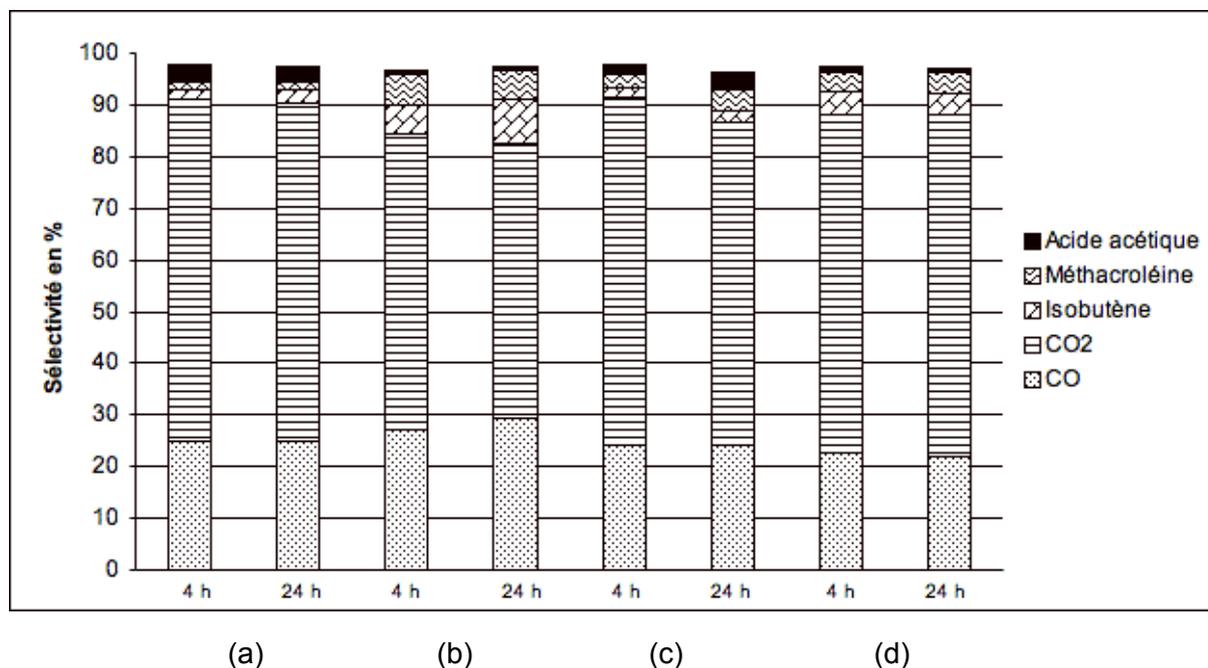


Figure 5.62 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

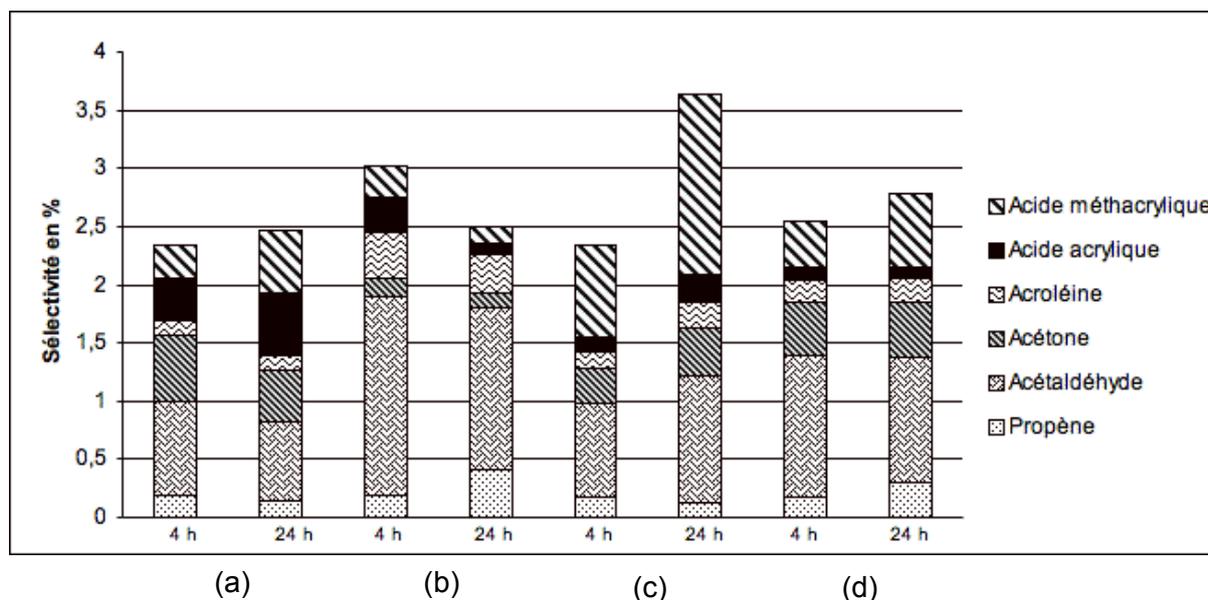


Figure 5.63 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (b) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$, (c) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,04}/(\text{H}_7\text{PMo}_{12})_{0,36}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

La sélectivité en monoxyde de carbone varie peu en fonction de la nature du catalyseur, alors que celle en dioxyde de carbone est plus faible avec $(\text{Fe}_2\text{H}_3)_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_{2^+}$. Cette tendance s'accompagne de sélectivités en méthacroléine et isobutène plus importantes sur ce catalyseur que pour ses homologues. Ceci est à relier aux taux de conversion d'isobutane et de dioxygène plus faibles. Ceci n'est pas surprenant si on considère que plus les taux de conversion sont faibles, plus les sélectivités des produits d'oxydation ménagée sont significatifs.

Par ailleurs, les dérivés contenant de l'aluminium induisent des sélectivités en acides acétique et méthacrylique plus grandes que les composés contenant du fer. A l'inverse, ces derniers présentent des sélectivités en isobutène et en méthacroléine plus importantes que les dérivés à base d'aluminium.

De façon surprenante, la diminution de la teneur en cation métallique a peu d'influence sur la répartition des produits : on constate une légère augmentation de la sélectivité en acide méthacrylique au détriment de l'acide acrylique. L'oxydation totale est probablement catalysée par le vanadium extra-réseau, qui se réduit, mais qui est rapidement réoxydé par l'oxygène de la phase gaz, catalysée par les cations Al^{3+} et Fe^{3+} , même si leur teneur n'est qu'à hauteur de 4 % molaire. C'est en terme de productivité que la substitution des protons par des cations métalliques joue un rôle : elle diminue pour les dérivés à base d'aluminium mais est améliorée pour les produits à base de fer. Enfin, il n'y a pas d'effet notable du temps sur les sélectivités.

III.4.b.3. Influence du vanadium dans le sel de césium

Les figures 5.64 et 5.65 illustrent les variations des sélectivités des produits en fonction de la nature du sel de césium utilisé. L'introduction du vanadium dans le sel de césium des catalyseurs à base d'aluminium n'a qu'une très faible influence sur les taux de conversion des réactifs et la sélectivité des produits. On notera seulement une augmentation de la sélectivité en isobutène lors de l'introduction du vanadium. Par contre, la présence de vanadium dans le sel de césium des solides à base de fer multiplie par 2 les taux de conversion des réactifs. Elle induit une augmentation des sélectivités en isobutène au détriment de l'acide méthacrylique. L'interaction entre le vanadium et les centres métalliques présents s'exprime donc essentiellement en terme d'activité catalytique plutôt qu'en terme de sélectivité.

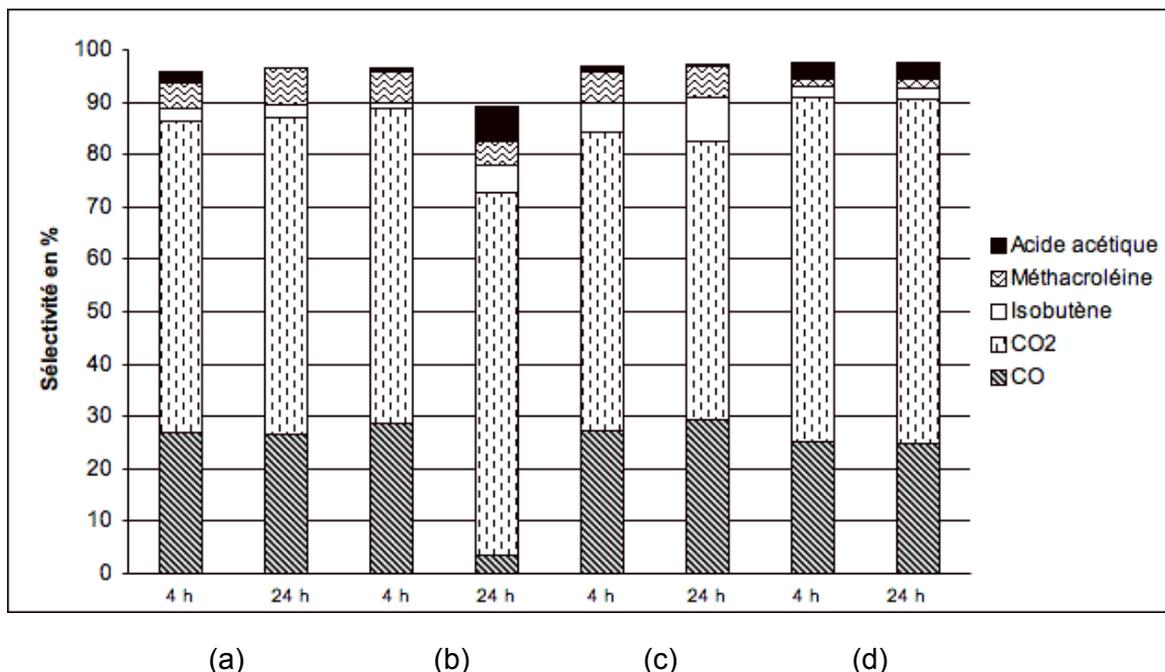


Figure 5.64 : Sélectivités des produits majoritaires de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

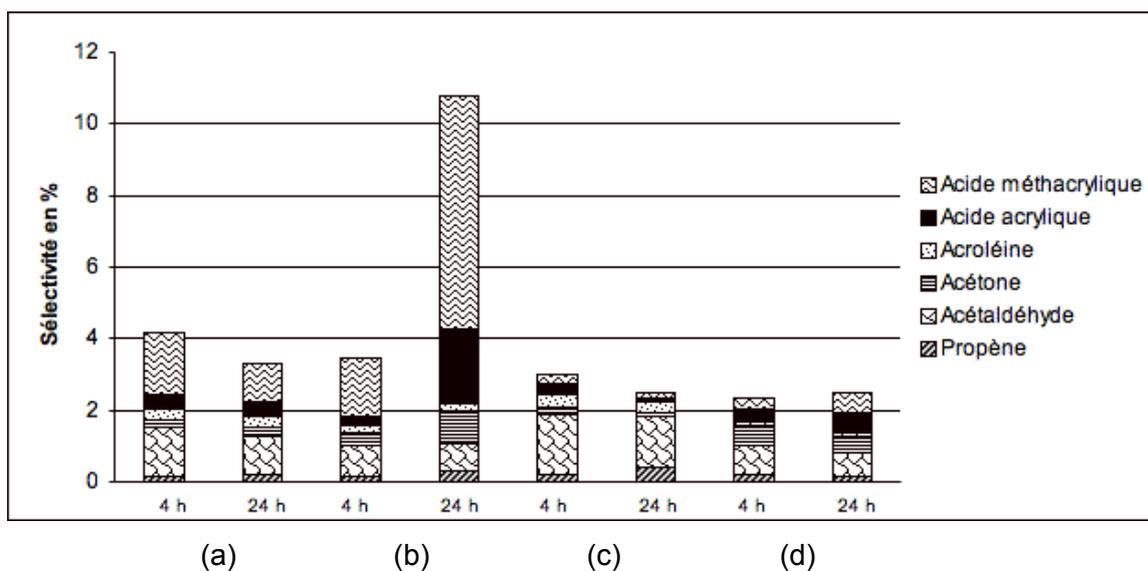


Figure 5.65 : Sélectivités des produits minoritaires de (a) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3)_2$, (b) $(\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12})/(\text{Cs}_3)_2$, (c) $(\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$ et (d) $(\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}_{12})_{0,4}/(\text{Cs}_3\text{H})_2$

III.4.b.4. Influence de la texture

La texture a peu d'influence sur les performances catalytiques. En effet, quand la teneur en cation métallique est faible, le volume poreux et la surface spécifique sont plus grands. Or, les taux de conversion, les rendements en produits valorisables et les sélectivités n'évoluent pas dans ce sens et ne semblent donc pas corrélés.

III.4.c. Conclusion partielle

La substitution des protons par des cations métalliques comme Cu^{2+} , Fe^{3+} ou Al^{3+} dans des composés du type $\text{X}_n\text{H}_3\text{PMo}_{12}/(\text{Cs}_3)_2$ s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité en dioxyde de carbone au détriment des sélectivités en acides. Le catalyseur contenant du cuivre présente des taux de conversion en réactifs semblables au catalyseur contenant l'hétéropolyacide, mais avec des sélectivités en produits d'oxydation ménagée très faibles. Le cuivre se distingue du fer et de l'aluminium par les taux de conversion et les sélectivités importantes en acides. Par contre, l'aluminium et le fer ont des comportements catalytiques analogues à l'exception d'une production plus importante en isobutène pour le fer.

L'introduction de vanadium dans le sel de césium entraîne des modifications des performances catalytiques des composés à base de fer et d'aluminium. Tout d'abord, les taux de conversion des réactifs sont plus importants pour l'aluminium que pour le fer et cette tendance est accentuée pour de plus faible teneur en cation métallique. Le fer favorise la formation d'isobutène et de méthacroléine alors que l'aluminium privilégie la formation des acides. Par contre, la diminution des teneurs en cations métalliques modifie très peu la répartition des produits, mais influe sur les taux de conversion.

Conclusion

L'étude de l'influence du dépôt de différentes phases actives, présentant potentiellement une acidité de Lewis, sur des sels du type $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a été menée. Les analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X ont mis en évidence différents comportements des mélanges entre les phases actives et les hétéropolysels. Les structures détectées à l'aide de ces deux méthodes sont les structures des sels de césium.

Lorsque la phase déposée contient initialement du molybdène (V), le catalyseur qui en dérive

- se réoxyde lors de l'évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif, lorsqu'il contient $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,
- contient un mélange de phases lorsque le support est $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$: le vanadium est alors extra-réseau sous une forme probablement réduite. Le sel de césium de type $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ qui en dérive est partiellement réduit, et des échanges cationiques s'opèrent se concrétisant par l'apparition d'une structure de type $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $x \text{H}_2\text{O}$, combinée à la formation de phases contenant les cations métalliques.

Lorsque la phase déposée est oxydée comme $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, l'hétéropolyacide recouvre le sel de césium en formant un dépôt amorphe. Des échanges entre le césium et les protons s'opèrent, de même que le relargage du vanadium de l'hétéropolyacide. Par contre, lorsque l'hétéropolyacide est suffisamment différent du support, comme pour l'acide $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$, l'atome de vanadium reste engagé dans la structure de Keggin.

Après traitement thermique, en début de test catalytique, les catalyseurs à base de $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sont constitués du solide $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et d'une phase contenant le vanadium, comme montré dans le chapitre 3. Par ailleurs, après réaction catalytique, des bandes apparaissent en spectroscopie infrarouge, ainsi que de nouvelles phases cristallisées, tandis que d'autres

disparaissent. Après réaction, les catalyseurs sont des mélanges complexes de phases amorphes et cristallisées.

D'un point de vue textural, en dépit de l'utilisation d'une même méthode d'imprégnation, des différences importantes de répartition poreuse sont obtenues. Ceci confirme le caractère non reproductible de la méthode de séchage à l'évaporateur rotatif. Les surfaces spécifiques des catalyseurs après réaction sont comparables pour les dérivés de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, alors qu'elles divergent beaucoup pour $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

L'augmentation de l'acidité de Lewis des solides étudiés s'accompagne d'une augmentation des propriétés d'oxydation totale. Pour les catalyseurs du type $[(\text{PW}_{11}\text{V})_x/(\text{PMo}_{11}\text{V})_{1-x}]/(\text{Cs}_3)_1$, le pouvoir isomérisant est fortement augmenté pour les faibles valeurs de la teneur en tungstène x . Cette isomérisation est de nature paraffinique. Pour de fortes valeurs de x , il est difficile de conclure car le caractère trop oxydant du catalyseur nivelle la sélectivité en acide maléique.

Les catalyseurs à base de cuivre sont oxydants, les produits majoritaires étant les CO_x . Comme les catalyseurs à base de tungstène, ils favorisent la sélectivité en dioxyde de carbone, au détriment des acides, alors que les sélectivités en aldéhydes restent constantes. Ceci suggère l'existence de deux sites d'oxydation distincts : l'un favorisant la formation des acides, et l'autre celle des aldéhydes. Pour les dérivés contenant du vanadium, le caractère oxydant est encore plus marqué : les cations Cu^{2+} favoriseraient la réoxydation du vanadium (IV) en vanadium (V) responsable de ce caractère oxydant.

Les catalyseurs à base de fer et d'aluminium présentent également un caractère d'oxydation totale plus marqué que leur homologue acide, bien que l'aluminium Al^{3+} possède un potentiel rédox négatif. L'ajout de fer et d'aluminium dans les catalyseurs diminue l'activité comparativement aux catalyseurs contenant du cuivre ou des protons.

Enfin, l'introduction de vanadium dans les catalyseurs a un effet bénéfique s'il provient de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, mais accentue le pouvoir très oxydant quand il est introduit dans le support. Cette tendance est encore accentuée quand le vanadium est associé à des phases contenant des cations métalliques comme le cuivre, le fer et l'aluminium.

Références

- ¹ A. Griboval, P. Blanchart, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol.106, p.181, **1997**
- ² M. Langpape, J. M. M. Millet, U. S. Ozkan, P. Delichère, *J. catal.* Vol. 182, p. 148, **1999**
- ³ N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Catal.*, Vol. 163, p. 87, **1996**
- ⁴ C. Marchal-Roch, R. Bayer, J. F. Moisan, A. Tézé, G. Hervé, *Topics in Catalysis*, Vol. 3, p. 407, **1996**
- ⁵ R. Bayer, C. Marchal-Roch, F. X. Liu, A. Tézé, G. Hervé, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, Vol. 110, p. 65, **1996**

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse était préciser les connaissances sur le schéma réactionnel de l'oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et en acide méthacrylique, sur des solides à base de molybdène et de vanadium. A cette fin, une étude fine des performances catalytiques et de la répartition des sous-produits d'oxydation a été menée sur des catalyseurs constitués d'un dépôt de l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique sur quatre types de sel de césium, avec ou sans vanadium et de degré d'oxydation du molybdène variable : $\text{Cs}_3\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{HPMo}^{\text{VI}}_{11}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{H}_5\text{PMo}^{\text{V}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_9\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$. Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge de ces solides sont typiques de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, à l'exception de $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ qui conserve l'atome de vanadium dans la structure de Keggin de l'hétéropolysel.

Une restructuration du catalyseur frais s'opère :

- des échanges électroniques entre le molybdène (V) et le vanadium (V) ont lieu, accompagnés d'une réoxydation du catalyseur due à l'évaporation à l'évaporateur rotatif,
- des échanges cationiques ont également lieu entre le césium, les protons et le vanadium.

Cette restructuration se manifeste par la présence de phases de dégradation. Ces phases constituent la masse du catalyseur.

L'hétéropolyacide déposé forme une gangue amorphe enrobant les billes de l'hétéropolysel support et dont l'épaisseur est plus ou moins homogène selon l'échantillon considéré.

Rapportée à l'atome de phosphore, la surface de ces solides présente un défaut en molybdène et en césium comparativement à la composition de l'hétéropolysel. Elle est donc probablement constituée de phosphovanadates, de phosphomolybdates et de phases déficitaires en molybdène.

Après traitement thermique, les catalyseurs sont constitués d'une phase contenant du vanadium du type des polyvanadates ou molybdovanadates. Lors de la réaction catalytique, des phases disparaissent et d'autres apparaissent. Les catalyseurs sont donc constitués d'un cœur contenant un sel de césium de type $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, de phases de dégradation comme l'acide 12-molybdophosphorique, l'oxychloromolybdate de césium, des polyphosphates et d'autres phases contenant du vanadium dans un état de réduction moyen plus ou moins grand. En surface, ce sont des microphases non caractérisées qui assurent l'activité catalytique.

L'analyse fine par GC-MS et RMN des sous-produits d'oxydation de l'isobutane sur 4 catalyseurs types a clairement établi qu'une isomérisation de la chaîne carbonée avait lieu. En effet, des produits d'oxydation constitués d'une chaîne carbonée linéaire comme la méthylvinylcétone et l'acide maléique ont été détectés. L'analyse de l'ensemble de ces sous-produits a permis de proposer un schéma réactionnel assez complexe mettant en jeu :

- des réactions péricycliques en phase gaz permettant la formation d'oléfines comme le propène, l'éthylène ou encore des dérivés de butènes à 4, 5 ou 6 atomes de carbone,
- des réactions d'(oxy)déshydrogénation des oléfines catalysées par les solides produisant des diènes,
- des réactions de Diels-Alder en phase homogène formant des composés aromatiques,
- l'oxydation de ces oléfines, diènes et composés aromatiques en phase hétérogène aboutissant à la formation de nombreux produits d'oxydation intermédiaires,

- l'alternance de réaction d'(oxy)déshydrogénation et de réactions d'oxydation en phase homogène.

Ce système réactif complexe, combinant des réactions en phase homogène et en phase hétérogène, alternativement sur des sites oxydants ou acides, suggère une bonne diffusion des produits au sein du grain de catalyseur, ou encore la proximité, à l'échelle atomique, des deux types de sites.

Une étude comparative des produits d'oxydation de l'isobutane, du n-butane et du but-1-ène sur les 4 catalyseurs a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques :

- la nature de l'isomérisation (oléfinique ou paraffinique) suivant le type de catalyseur,
- l'origine de la formation de l'acide acétique ou de l'acétaldéhyde par une voie majoritaire autre que l'oxyscission d'un carbocation linéaire, comme l'oxydation non sélective de la méthacroléine ou de l'acide méthacrylique,
- l'origine de la formation de l'acide acrylique ou de l'acroléine par une voie majoritaire autre que l'oxyscission de carbocation π -allylique, comme l'oxydation du propène ou l'(oxy)déshydrogénation de l'acide propanoïque et du propanal.

Les microphases catalysant toutes ces réactions n'étant pas identifiées, il est difficile de proposer une corrélation entre la structure et le schéma réactionnel.

Dans un deuxième temps, afin de limiter l'étape d'isomérisation qui limite la formation des produits valorisables, une étude de l'influence de l'acidité de Lewis sur le schéma réactionnel a été menée. Des catalyseurs du type $[(PW_{11}V)_x/(PMo_{11}V)_{1-x}]/(Cs_3)_1$ ont été synthétisés pour des valeurs de x égales à 0, 1, 5, 20, 50 et 100 %. L'augmentation de l'acidité de Lewis s'accompagne d'un accroissement de la contribution de la voie isomérisante, mais également du caractère d'oxydation totale. Pour de faibles valeurs de x, l'isomérisation est de nature paraffinique. Pour les plus hautes valeurs, il est difficile de conclure compte tenu du caractère oxydant marqué de l'acide de Lewis utilisé.

L'introduction de cations à caractère métallique comme Cu^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} dans des formules réduites ou oxydées dérivées de $H_3PMo_{12}O_{40}$ déposées sur $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ et $Cs_3HPMo_{11}VO_{40}$ confirme le lien étroit entre l'introduction d'acide de Lewis et le caractère plus oxydant du catalyseur. L'association du cuivre avec le vanadium du support augmente la sélectivité en dioxyde de carbone. Les cations Cu^{2+} doivent catalyser la réoxydation du vanadium extra-réseau responsable de l'oxydation totale. Cette tendance est également observée pour les dérivés contenant du fer et de l'aluminium. Ces derniers sont moins oxydants que le cuivre, mais également moins actifs.

Lors de l'augmentation de l'acidité de Lewis, une augmentation de la sélectivité en dioxyde de carbone au détriment de celles en acides est observée. Les sélectivités en aldéhydes restent constantes. Ceci suggère l'existence de deux sites oxydants permettant soit l'oxydation en aldéhyde, soit l'oxydation en acide carboxylique.

Une étude cinétique et mécanistique à isoconversion apporterait des éléments importants de réflexion en vue d'optimiser une formulation industrielle.

L'étude de l'influence de l'acidité sur les performances catalytiques devrait être poursuivie afin d'imaginer une formulation réellement utilisable à l'échelle industrielle. Cette acidité n'est pas facilement fixable. Il faut une acidité suffisante pour activer l'isobutane et favoriser la désorption des produits valorisables, mais elle ne doit pas être trop grande pour éviter la dégradation des produits.

Les contraintes antagonistes de stabilité thermique du solide et de métastabilité de la phase active, restent à optimiser. L'utilisation d'autres supports que les sels de césium d'hétéropolycomposés, thermiquement stables mais jouant un rôle de piège des espèces polyvanadiques, doit être envisagée. L'utilisation de solides mésoporeux, de porosité stable et reproductible, permettant une bonne dispersion et une bonne stabilisation dynamique de la phase active serait une perspective intéressante. En effet, la contribution trop importante de la microporosité des catalyseurs a conduit à une oxydation totale importante. Enfin, Il serait utile de déterminer plus précisément la nature des microphases responsables de l'activité catalytique en oxydation de l'isobutane à l'aide de méthodes fines d'analyses de surface en cours de réaction. Une fois ces dernières identifiées, la démarche analytique utilisée pour étudier le schéma réactionnel pourrait être appliquée en association avec des méthodes opérando.

Annexe 1

Diagrammes d'inflammabilité des hydrocarbures

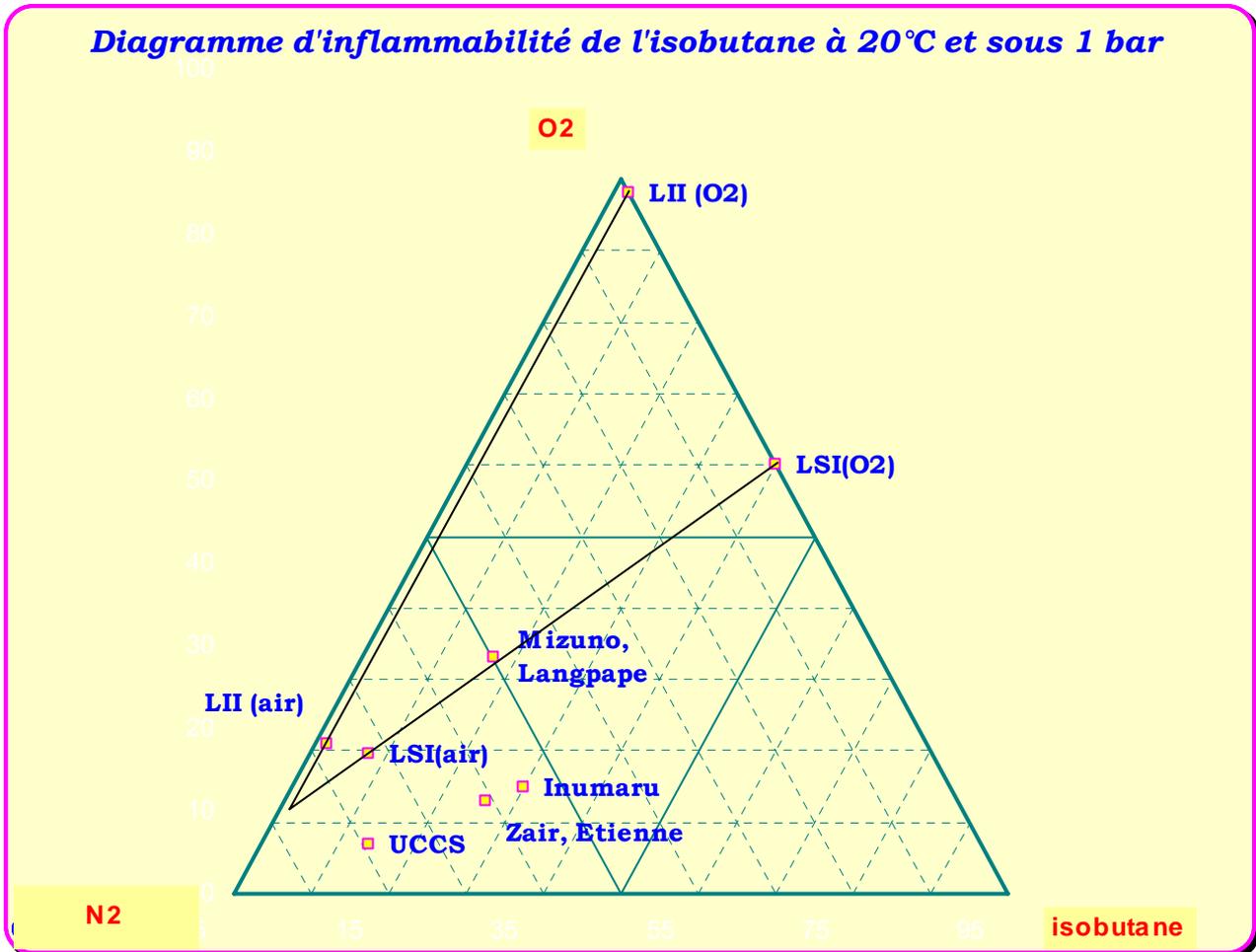


Figure 1 : Diagramme d'inflammabilité de l'isobutane à 20 °C sous une pression de 1 bar

Le point représentatif de l'alimentation utilisée est repéré par « UCCS ».

Les autres points correspondent aux conditions expérimentales utilisées par les autres équipes de recherche.

LII (O₂) : Limite Inférieure d'Inflammabilité dans l'oxygène

LII (air) : Limite Inférieure d'Inflammabilité dans l'air

LSI (O₂) : Limite Supérieure d'Inflammabilité dans l'oxygène

Diagramme inflammabilité n-butane à 20°C et sous 1 bar

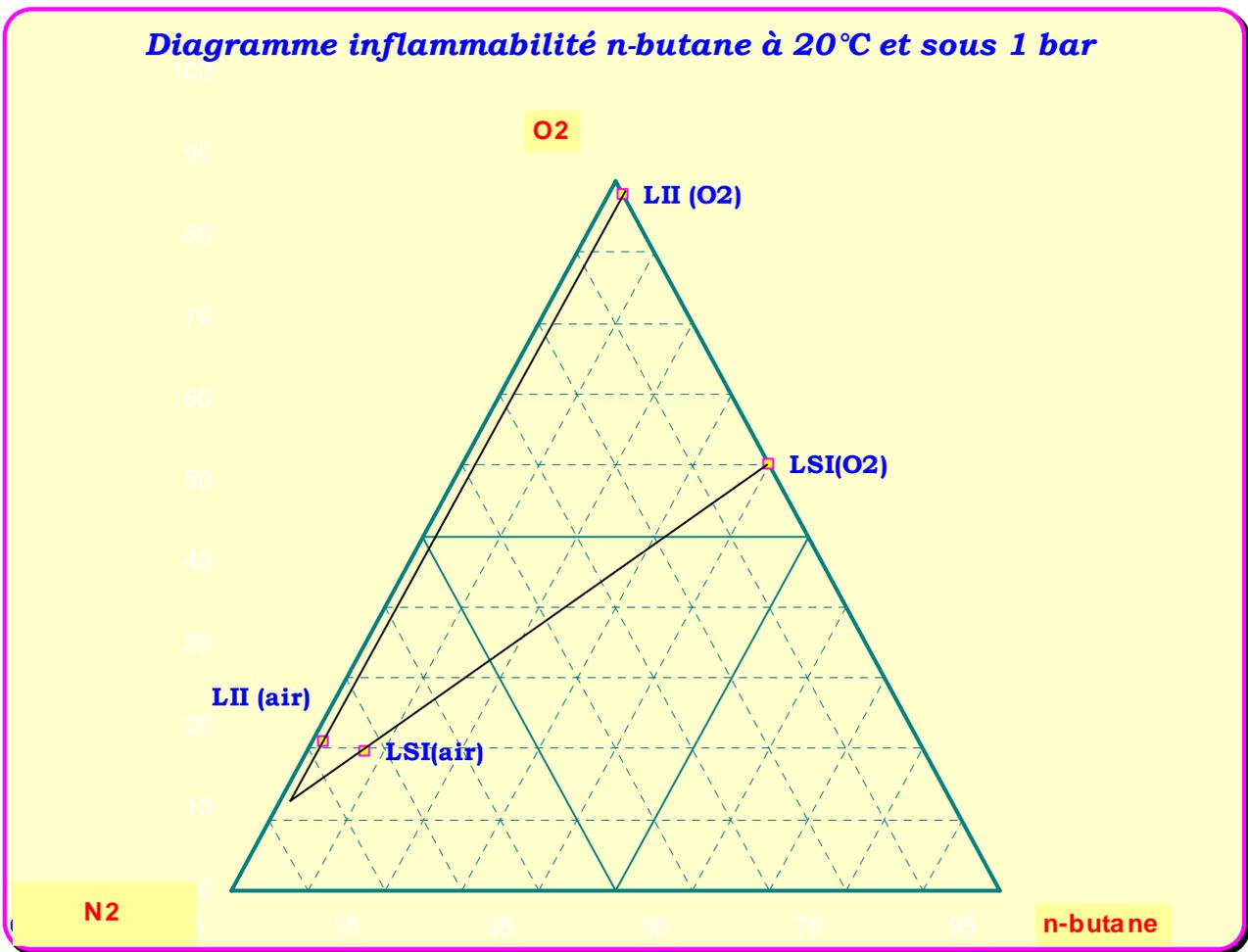


Figure 2 : Diagramme d'inflammabilité du n-butane à 20 °C et sous une pression de 1 bar

Diagramme d'inflammabilité du but-1-ène à 25°C sous 1 bar

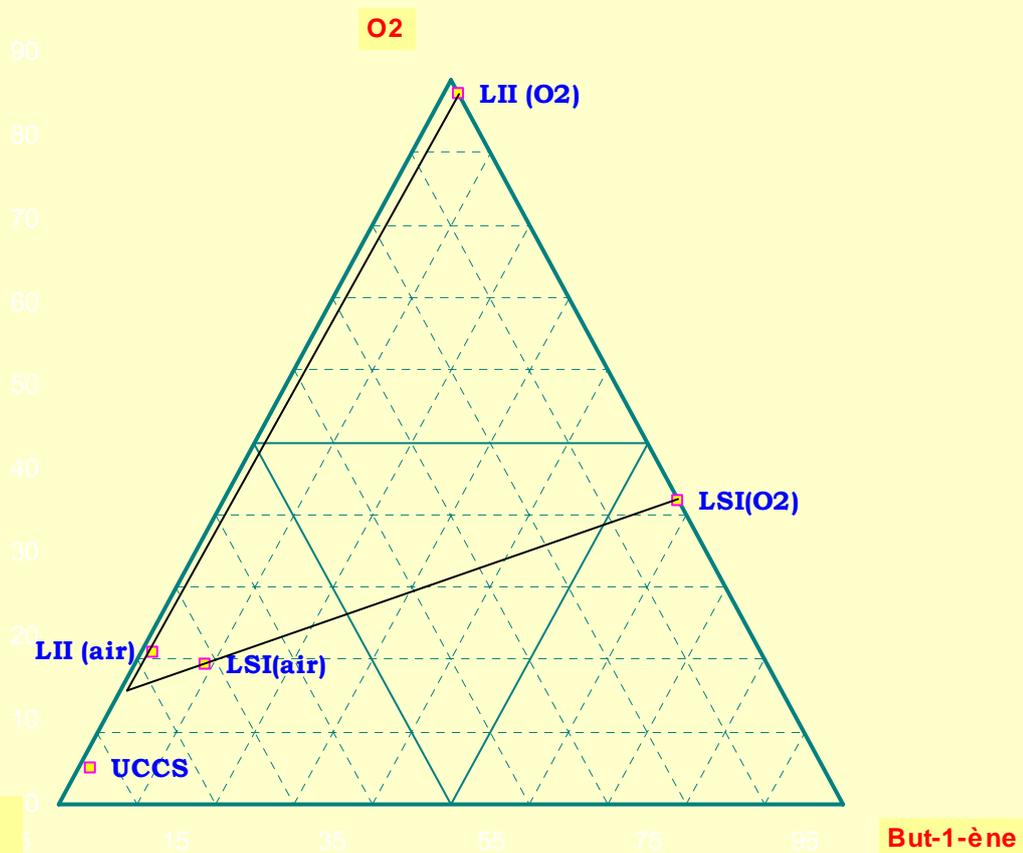


Figure 3 : Diagramme d'inflammabilité du but-1-ène à 25 °C et sous une pression de 1 bar

Annexe 2

Evolution des capacités calorifiques standards de réaction en fonction de la température

Les courbes sont modélisées par une fonction affine.

➤ Isomérisation isobutane / n-butane

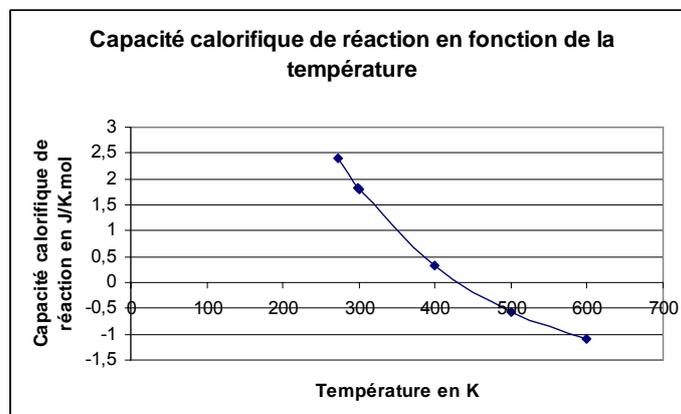


Figure 1 : Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction isobutane / n-butane en fonction de la température

$$\Delta_r c_p^\circ(T) = -0,0119 T + 5,37 \text{ entre } 298,15 \text{ et } 623,15\text{K}$$

➤ Isomérisation isobutène / but-1-ène

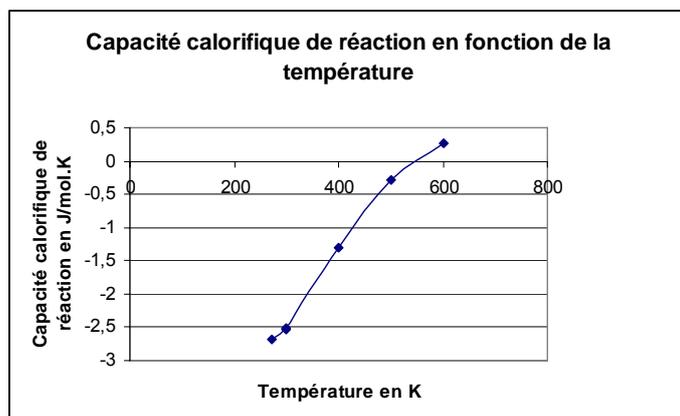


Figure 2 : Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction isobutène / but-1-ène en fonction de la température

$$\Delta_r c_p^\circ(T) = -0,0111 T - 5,84 \text{ entre } 298,15 \text{ et } 623,15\text{K}$$

➤ Isomérisation isobutène / cis but-2-ène

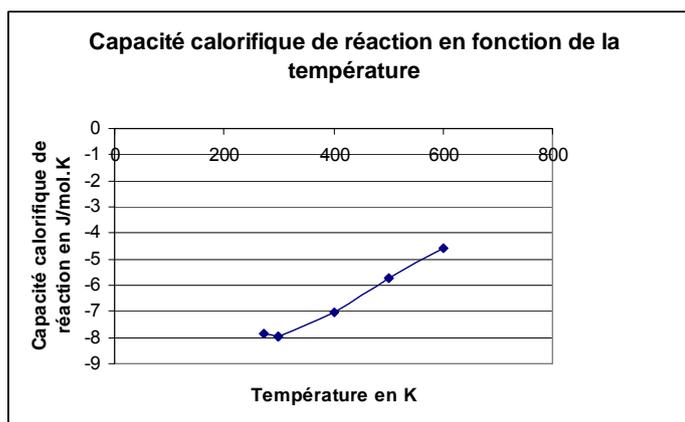


Figure 3: Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction isobutène / cis but-2-ène en fonction de la température

$$\Delta_r c_p^\circ(T) = 0,0112 T - 11,3 \text{ entre } 298,15 \text{ et } 623,15\text{K}$$

➤ Isomérisation isobutène / trans but-2-ène

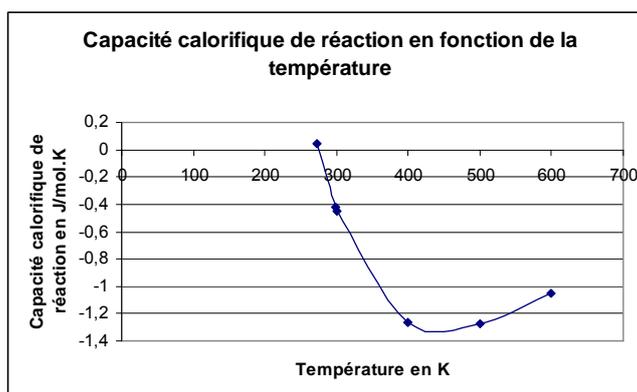


Figure 4 : Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction isobutène / trans but-2-ène en fonction de la température

$$\Delta_r c_p^\circ(T) = -0,102 T + 2,82 \text{ entre } 298,15 \text{ et } 450\text{K}$$

$$\Delta_r c_p^\circ(T) = 0,002 T - 2,37 \text{ entre } 450 \text{ et } 623,15\text{K}$$

➤ Isomérisation but-1-ène / cis but-2-ène

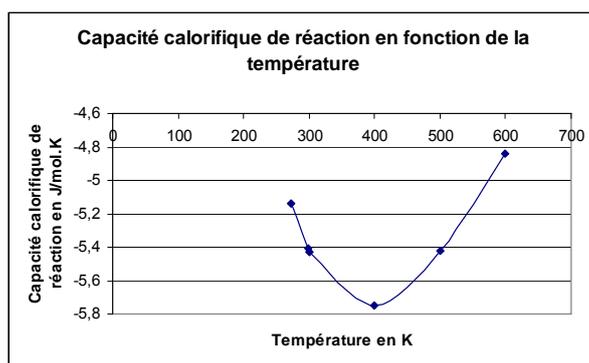


Figure 5 : Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction but-1-ène/ cis but-2-ène en fonction de la température

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = -0,0048 T - 3,83 \text{ entre } 298,15 \text{ et } 400\text{K}$$

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = 0,0045 T - 7,5 \text{ entre } 400 \text{ et } 623,15\text{K}$$

➤ Isomérisation but-1-ène / trans but-2-ène

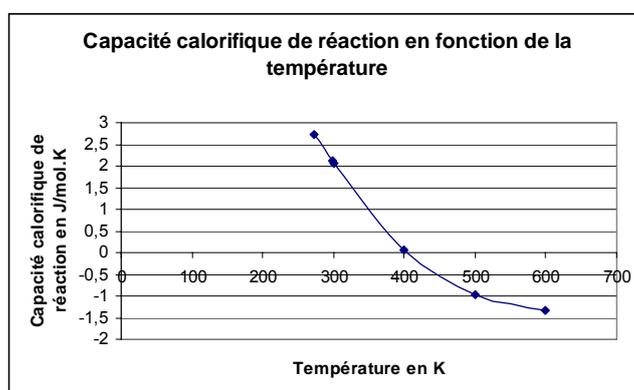


Figure 6 : Evolution de la capacité calorifique standard de la réaction but-1-ène/ trans but-2-ène en fonction de la température

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = -0,015 T + 6,56 \text{ entre } 298$$

Annexe 3

**Démonstration par calcul de la réoxydation des catalyseurs dont
les précurseurs sont réduits**

1. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_6)$

D'après la polarographie, le vanadium a un potentiel d'oxydoréduction plus positif que celui du molybdène : il se réduit donc en premier dans l'hétéropolyanion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$.

Si on considère 1 mole du sel de césium, alors on a 0,66 moles d'hétéropolyacide (le rapport entre le nombre d'atomes de molybdène provenant de l'hétéropolyacide sur le nombre total de moles d'atomes de molybdène du catalyseur est égal à 40 %).

Initialement, 30 % du vanadium du sel de césium est au degré d'oxydation +4, soit 0,3 moles
et 10 % du molybdène du sel de césium est au degré d'oxydation +5, soit 0,1 moles.

Ce sel de césium peut donc échanger potentiellement 0,4 moles d'électrons avec l'hétéropolyacide.

Dans le catalyseur final, 23 % du vanadium est au degré d'oxydation +4, c'est à dire

$$0,23 \times (0,66 + 1), = 0,38 \text{ moles.}$$

Aux incertitudes près, on déduit que les 0,1 moles de molybdène V du support ont réduit une partie de vanadium de l'hétéropolyacide.

2. $\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$

Si on considère 1 mole de sel de césium, alors le nombre de moles d'hétéropolyacide est de 0,73 moles.

Dans le catalyseur final, le nombre de moles de vanadium (IV) est de 82% molaire, soit

$$0,82 \times 0,73 = 0,62 \text{ moles.}$$

Le vanadium est réduit dans le catalyseur par échange électronique avec le molybdène (V) de $(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$ qui représente 25% molaire de la teneur en molybdène dans le sel de césium. On échange donc théoriquement

$$0,25 \times 12 \times 1 = 3 \text{ moles.}$$

Il y a donc eu une réoxydation des atomes de molybdène (V) et du vanadium (IV) de l'échantillon.

Annexe 4

**Exemple de feuille de calcul des bilans C et O, des sélectivités et
des taux de conversion**

Essai 54											
						Nombre de millimoles de Kr à l'entrée t (en min)	1,151599565 86,45			T réaction	320
						Q sec (en Nml/min) entrant	37,23554638			tc (en s)	2,8
Alimentation						Q He/Kr entrant (en Nml/min)	29,95584488				
A en µV/min											
Produit	A1	A2	A3	A4	A moyenne	Coefficient de réponse (en %/µVmin)	%	nombre de millimoles à partir du Kr			
Oxygène	14943,8	15097,2	15103,9	15706	15212,725	6,35E-04	9,66E+00	1,51E+01			
Isobutane	33841,4	33809	34066,8	34501	34054,475	3,02E-04	1,03E+01	1,61E+01			
Krypton	2307,3	2361,2	2359,6	2481,3	2377,35	3,10E-04	7,37E-01	1,15E+00			
Sortie											
Produit	A1	A2	A3	A4	A moyenne	Coefficient de réponse (en %/µVmin)	%	Nombre de millimoles à partir de Kr	TTUC	TTUO	Sélectivité
Oxygène	9990,2	9950,2	10099,7	10070	10027,625	6,35E-04	6,37E+00	1,03E+01		6,82E+01	
CO	1145,2	1170,2	1113,5	1131,3	1140,05	1,40E-04	1,60E-01	2,58E-01	4,01E-01	1,92E+00	6,71791872
CO2	1443,2	1456,4	1449,8	1421,6	1442,75	6,40E-04	9,23E-01	1,49E+00	2,32E+00	1,61E+01	3,89E+01
Propane	8,4	6,2	9,2	6	7,45	7,30E-04	5,44E-03	8,79E-03	4,10E-02		6,87E-01
Propène	2,9	1,7	2,5	3,3	2,6	7,30E-04	1,90E-03	3,07E-03	1,43E-02		2,40E-01
Isobutane	32260,7	33048,1	32689,6	32868	32716,575	3,02E-04	9,88E+00	1,60E+01		9,94E+01	
Isobutène	25	25,4	28,5	23,7	25,65	3,30E-04	8,46E-03	1,37E-02	8,51E-02		1,43E+00
Krypton	2295,4	2294,2	2303,6	2298,9	2298,025	3,10E-04	7,12E-01	1,15E+00			
masse solution CPG	4,122										
masse solution CPG+ a val	4,192										
masse solution totale de P1	25,867										
Condensables											
						C' dans solut analysée					
Produit	A1	A2	A3	A4	A moyenne	Coefficient de réponse	C (ppm)	Nombre de millimoles	TTUC	TTUO	Sélectivité
Acétaldéhyde	0,075211	0,07188	0,0742865	0,0733	0,073661161	1,854545455	20,99494163	0,01234264	0,0384017	0,061326	0,64274072
Propanal	0,007571	0,00716	0,010574	0,0085	0,008459913	6,55E-01	0,851028975	0,000379544	0,0017713	0,0022	0,02964705
Acétone	0,167845	0,17095	0,1792643	0,1781	0,174026891	1,054545455	28,20462283	0,012578775	0,0587046	0,072915	0,98255616
Acroléine	0,089761	0,0794	0,0761683	0,0753	0,080154263	1,327272727	16,35028876	0,007552374	0,0352466	0,068795	0,58993271
Méthacroléine	2,065086	1,95553	2,0068551	1,9708	1,999574177	1,327272727	407,8836734	0,150724671	0,9379	1,497781	15,6979195
Acide acétique	1,076625	1,11617	1,1337874	1,1232	1,112449905	2,345454545	401,0016097	0,172878477	0,5378772	1,431606	9,00261516
Acide propionique	0,005108	0,00647	0,0042117	0,0084	0,006060976	1,327272727	1,236349912	0,000432171	0,0322708	0,003937	0,54012558
Acide isobutyrique	0,00301	0,00486	0,0033156	0,0064	0,004407484	1,181818182	0,800534497	0,000287603	0,0013422	0,003572	0,02246532
Acide acrylique	0,167161	0,25086	0,19517	0,2622	0,218844426	1,963636364	66,04427669	0,019864736	0,1236104	0,2632	2,06890502
Acide méthacrylique	4,184356	4,19646	4,1366549	4,174	4,172869716	1,145454545	734,6006651	0,215930857	1,3436523	2,145747	22,4891199
Acide valérique	2192,5	2347,5	2231,9	2248,8			0	TTUL	3,110777	5,551079	52,0660271
C acide valérique en ppm									151,121		
									TTUC total:	1,05E+02	
									TTUO total:	91,734126	
acidité par CPG					0,409393845						
acidité par dosage					0,455860027						
									Conversion oxygène	23,542752	
									Conversion isobutane	5,9746771	
									Rendement AMA +MACO	2,2815523	
									Sélectivité AMA+MACO	38,187039	

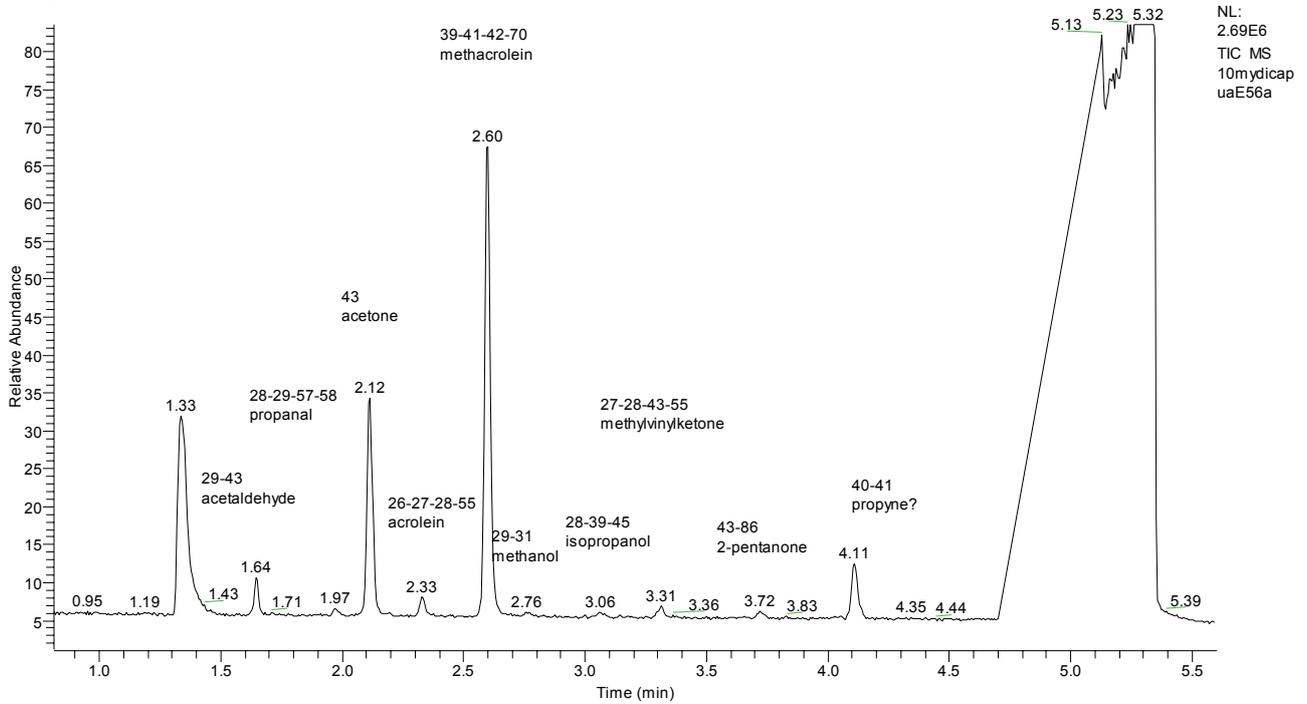
Annexe 5

**Exemple de chromatogramme enregistré par GC/MS
($\text{PMo}_{11}\text{V}/(\text{Cs}_3\text{H}_5)$ en oxydation de l'isobutane)**

Pour chaque pic chromatographique, on associe les masses des pics ioniques majoritaires du spectre de masse du produit concerné.

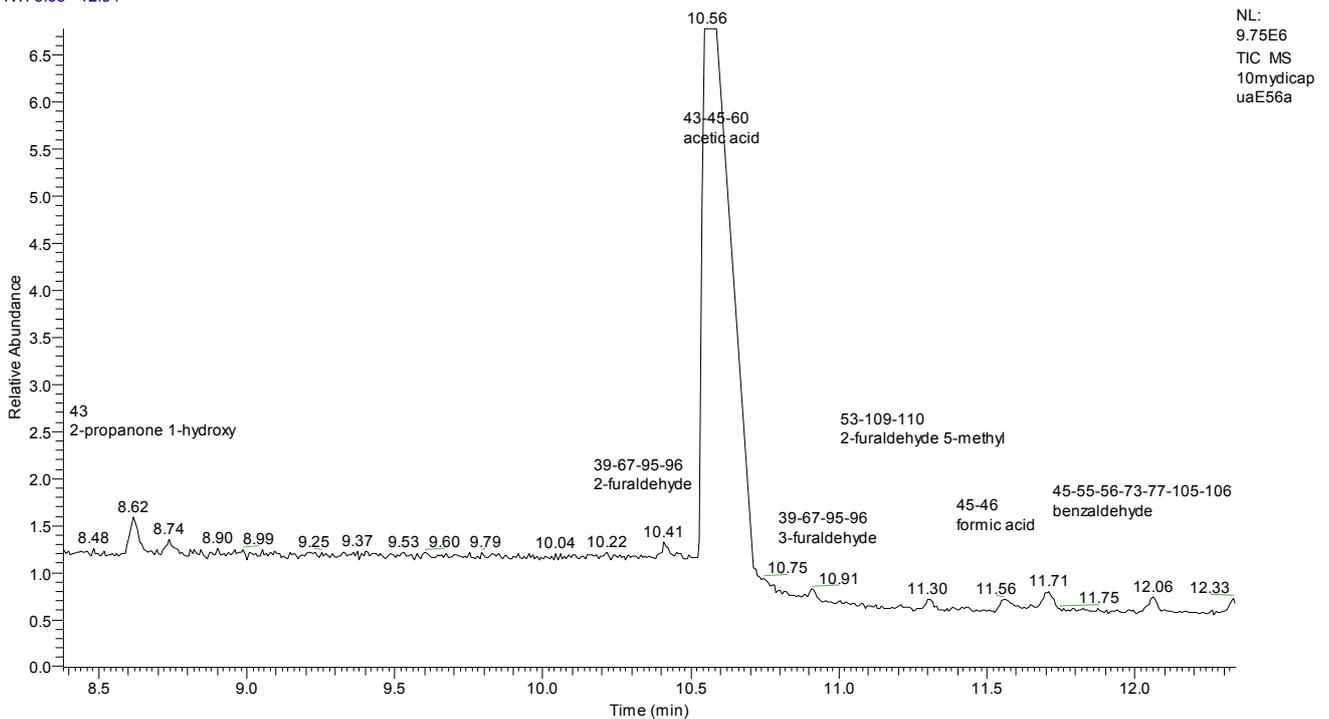
D:\datapolaris\...10mydicapuaE56a 05/11/2005 03:17:39 PM
 E56 sln RMN /D2O ? 0.25ul split 1/75 EC1000_0.25 method C

RT: 0.81 - 5.60



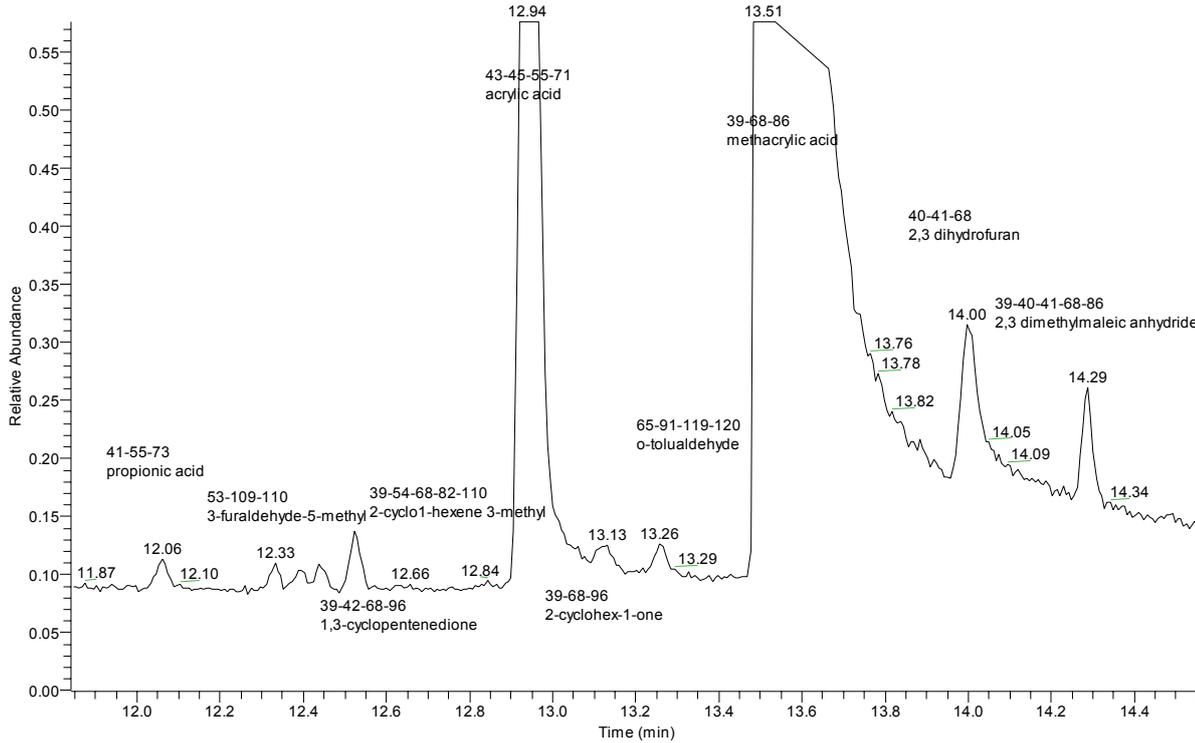
D:\datapolaris\...10mydicapuaE56a 05/11/2005 03:17:39 PM
 E56 sln RMN /D2O ? 0.25ul split 1/75 EC1000_0.25 method C

RT: 8.38 - 12.34



RT: 11.84 - 14.56

NL:
6.47E7
TIC MS
10mydicap
uaE56a

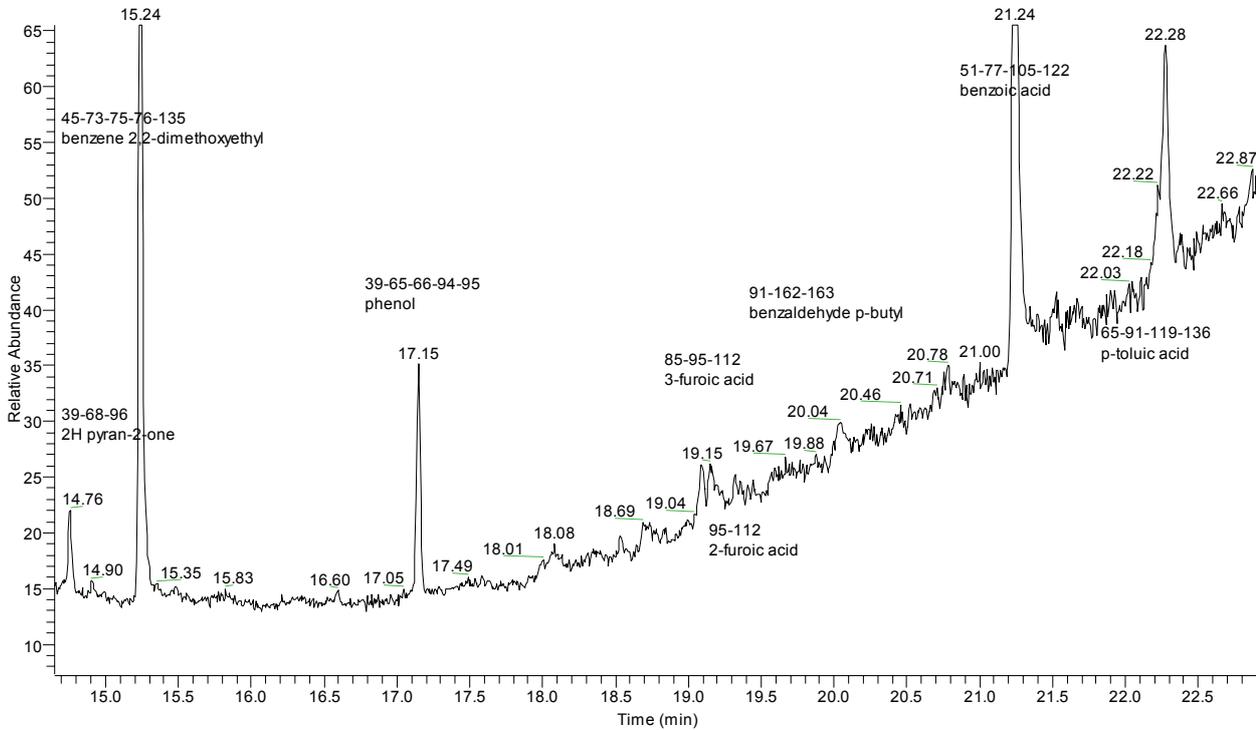


D:\datapolaris\...10mydicapuaE56a
E56 sIn RMN /D2O ? 0.25ul split 1/75 EC1000_0.25 method C

05/11/2005 03:17:39 PM

RT: 14.65 - 22.93

NL:
5.87E5
TIC MS
10mydicap
uaE56a



Annexe 6 :
Origine et caractéristiques des produits utilisés pour les synthèses

Produit	Origine	Pureté	conditionnement	Prix (en euros)
$\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %	500 g	102,5
H_3PO_4 (liquide)	Aldrich	85 % dans l'eau	1 L	36
HPClO_4	Sigma-Aldrich	60 %	500 mL	53,2
HCl	Sigma-Aldrich	37 %	2,5 L	78
Ether	Fluka	> 99,8 %	2,5 L	64,5
N_2H_4	Fluka	25 %	250 mL	18,4
$\text{NaWO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %	500 g	123,5
CsCl	Fluka	> 99 %	50 g	54,9
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Aldrich	95 %	1 Kg	111
$\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$	Fluka	99,95 %	50 g	59

Aide-mémoire des notations employées pour désigner les composés

Formule	Désignation
$(\text{Cs}_3\text{H})_1$	$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ lavé et centrifugé plusieurs fois Excès de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3\text{H})_{2,2',2''}$	$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ lavé et filtré plusieurs fois Excès de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3\text{H})_3$	$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ séché directement au rotavapor sans lavage Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_1$	$\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ par synthèse directe Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_2$	$\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ par réduction à l'hydrazine et séchage au rotavapor Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3\text{H}_4)_3$	$\text{Cs}_3\text{H}_4\text{PMo}^{\text{VI}}_8\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{O}_{40}$ par réduction à l'hydrazine et filtration Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
$(\text{Cs}_3)_{1,2}$	$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par séchage au rotavapor Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
(Cs_3H_6)	$\text{Cs}_3\text{H}_6\text{PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_7\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_{40}$ par réduction à l'hydrazine et séchage au rotavapor Quantité stœchiométrique de chlorure de césium
PMo_{11}V	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
PW_{11}V	$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{H}_7\text{PMo}_{12}$	$\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}$	$\text{Cu}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par la méthode au sulfate de baryum
$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}$ par réduction de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par le cuivre métal
$\text{Al}_{4/3}\text{PMo}_{12}$	$\text{Al}_{4/3}\text{H}_3\text{PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}$ par réduction de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par l'aluminium métal
$\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	$\text{Fe}_2\text{H}_3\text{PMo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_8\text{O}_{40}$ par réduction de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par le fer métal

Oxydation sélective de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique sur des hétéropolyanions de type Keggin à base de Mo-P-V. Etude du schéma réactionnel

Le méthacrylate de méthyle est un monomère largement utilisé dans l'industrie pour la fabrication du polyméthacrylate de méthyle. Les procédés les plus utilisés actuellement présentent toutefois des inconvénients des points de vue économique et écologique. L'oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique est une alternative intéressante qui pallie à ces inconvénients.

Les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont des hétéropolycomposés de type Keggin à base de Mo-V-P. Cependant, leurs performances ne sont pas suffisantes pour une application industrielle. Aussi, une étude fine du schéma réactionnel a été menée sur 4 catalyseurs types afin d'établir un lien entre les caractéristiques du catalyseur et la réaction d'oxydation. Une étape d'isomérisation a été mise en évidence par l'analyse fine des sous produits d'oxydation. L'isomérisation étant une réaction catalysée par des sites acides, des sites de Lewis de différentes natures ont été étudiés : des atomes de tungstène ou encore des cations métalliques comme Al^{3+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} . Le caractère acide de Lewis s'accompagne également d'un caractère oxydant très fort, attribué à une synergie entre le pouvoir oxydant d'une phase polyvanadate ou molybdovanadate et le pouvoir d'activation de la molécule de dioxygène par les cations des métaux de transition.

Mots-clés : Oxydation, isobutane, méthacroléine, acide méthacrylique, mécanisme, isomérisation, acidité de Lewis, Keggin

Selective oxidation of isobutane into methacrolein and methacrylic acid catalysed by Mo-P-V-Keggin heteropolycompounds. Study of the mechanistic pathway

Methylmethacrylate is a monomer widely used in the industry to produce its polymer polymethylmethacrylate. Two processes are commonly used to produce it : the ACH (Acetone CyanHydrine) process and the selective oxidation of isobutene. Nonetheless, several disadvantages are known as the use of toxic products and pollutants and the cost of the equipment due to numerous process steps.

The selective oxidation of isobutane into methacrylic acid is an interesting alternative due to the low number of steps and the use of an abundant raw material.

The most common used catalysts are based on Mo-P-V Keggin heteropolycompounds. Their activity and the yields are not high enough for an industrial use. Therefore, it is worth understanding the mechanistic pathway of this reaction so as to correlate the mechanism with the structure and the texture of the catalysts. Four different catalysts were studied and a fine analysis of the by-products highlighted an isomerization of the carbon-backbone. Such a reaction is catalysed by acid sites. Different metallic cations like Al^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} were introduced in the catalyst-formula. The substitution of molybdenum atoms by tungsten atoms was also realized in heteropolyacid 1-vanado-11-molybdenophosphoric acid. A significant oxidative potential was observed in addition to the acid properties.

Key-words: Oxidation, Isobutane, Methacrolein, Methacrylic acid, mechanism, isomerization, Lewis acidity, Keggin