



HAL
open science

Incidence du mode de préparation des catalyseurs performants dans l'oxydation ménagée et la déshydrogénation oxydante du propane

Odile Mouffron-Lezla

► **To cite this version:**

Odile Mouffron-Lezla. Incidence du mode de préparation des catalyseurs performants dans l'oxydation ménagée et la déshydrogénation oxydante du propane. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Technologie de Compiègne, 1994. Français. NNT : 1994COMP692 . tel-03130557

HAL Id: tel-03130557

<https://theses.hal.science/tel-03130557v1>

Submitted on 3 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UTC



SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS



UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

INCIDENCE DU MODE DE PREPARATION
DES CATALYSEURS PERFORMANTS
DANS L'OXYDATION MENAGEE
ET LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

par Odile LEZLA

SOUTENUE LE 8 AVRIL 1994 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M. P. COURTINE (Président)
MME Y. BARBAUX (Rapporteur)
M. F. TRIFIRO (Rapporteur)
MME E. BORDES
M. G. HECQUET



THESE PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'UTC



SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS



UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE COMPIEGNE

INCIDENCE DU MODE DE PREPARATION
DES CATALYSEURS PERFORMANTS
DANS L'OXYDATION MENAGEE
ET LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

par Odile LEZLA

SOUTENUE LE 8 AVRIL 1994 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M. P. COURTINE (Président)
MME Y. BARBAUX (Rapporteur)
M. F. TRIFIRO (Rapporteur)
MME E. BORDES
M. G. HECQUET

A mes parents,

A ma soeur,

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Département de Génie Chimique de l'Université de Technologie de Compiègne, Division Physicochimie et Analyses des Procédés Industriels en collaboration avec la Société ELF-ATOCHEM.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. COURTINE pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a manifesté à mes travaux tout au long de cette étude.

Je suis heureuse de témoigner à Monsieur S. DELAVARENNE, Conseiller Scientifique de la Division Intermédiaires Organiques de Synthèse, et à Monsieur G. HECQUET, Délégué Recherche Développement et Innovation de la Société ELF-ATOCHEM, ma très sincère reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée. Monsieur G. HECQUET me fait l'honneur de participer au Jury, je l'en remercie vivement.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle Y. BARBAUX, Professeur, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour avoir accepté d'être rapporteur et membre du Jury.

Je suis très honorée de la présence dans ce Jury, de Monsieur F. TRIFIRO, professeur. Je le remercie d'avoir examiné ce travail de façon approfondie.

Que Madame E. BORDES reçoive le témoignage de ma sincère reconnaissance pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi cette étude ainsi que pour l'aide morale et scientifique qu'elle m'a apportée.

Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous les thésards et autres membres du Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Compiègne pour leur sympathie.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

I. INTRODUCTION

L'acide acrylique, l'acroléine et l'acrylonitrile, qui sont d'importants composés de base pour la synthèse des polymères, sont produits à partir du propylène. Sachant que le coût du propane est bien inférieur à celui du propylène (de l'ordre de la moitié du prix), il est aisé d'imaginer à quel point un procédé où l'on produirait l'acroléine, l'acide acrylique ou l'acrylonitrile directement à partir du propane serait rentable. L'enjeu a déjà suscité de nombreux travaux de par le monde. En France, Elf-Atochem a entrepris des recherches dans ce domaine, notamment en collaboration avec le laboratoire de catalyse de l'Université de Compiègne.

D'une manière générale, l'activation des alcanes est un phénomène difficile à réaliser, comme d'ailleurs à comprendre, car contrairement au cas des alcènes, l'absence de double liaison entraîne une très faible réactivité. Plus particulièrement, dans le cas de l'oxydation ménagée du propane, les conditions réactionnelles de température et de temps de contact (très élevés) ont des conséquences néfastes sur la sélectivité en propylène et en acroléine, qui sont plus réactifs que le produit de départ.

De plus, les critères sur la base desquels se fera le choix des catalyseurs sont *d'autant plus difficiles à établir qu'il n'existe pas encore de règles bien définies* quant à l'efficacité d'un composé donné dans une réaction donnée. Il n'est donc pas surprenant que jusqu'à présent et selon les travaux récents, comme nous allons le voir dans l'étude bibliographique (chapitre I), il n'a pas encore été possible de trouver de catalyseurs très performants dans la production sélective soit de propylène, soit d'acroléine à partir du propane. N. Boisdrion (1) a notamment fait une bonne synthèse bibliographique à partir de laquelle on peut se faire une idée de cette très grande difficulté : répétabilité difficile des expériences d'un laboratoire à un autre, non-reproductibilité, trop grande influence des conditions expérimentales.

II. INTERET DE L'ETUDE ET OBJECTIF

C'est dans ce contexte très difficile que se situe l'objectif de notre travail qui consiste, tout en prenant le plus grand compte de tous les essais antérieurs puisés dans la littérature, à adopter une démarche proche ou nouvelle dans la recherche de catalyseurs susceptibles de convertir le propane en acroléine, en acide acrylique et/ou en propylène.

Nous commencerons donc par quelques observations préliminaires mettant en évidence certains critères à caractère causal, déjà rencontrés dans la littérature, ou proposés par nous-mêmes. Mais, bien entendu, compte tenu de l'état peu avancé des progrès et connaissances actuelles sur le sujet, *nous ferons simultanément par la suite une large place à l'expérience*, grâce à un test catalytique, dont l'analyse est réalisée par chromatographie en ligne des effluents gazeux, aux caractérisations physicochimiques des solides étudiés, et *surtout à l'incidence cruciale du mode de préparation des catalyseurs* sur leurs performances, uniquement lorsque celles-ci se révèlent suffisamment prometteuses.

Ainsi, il est intéressant de rappeler brièvement les différents critères déjà adoptés en catalyse d'oxydation ménagée des oléfines. Ces critères sont relatifs au comportement des catalyseurs au cours de l'acte catalytique vis-à-vis de la nature des ions métalliques qui les composent et de la matrice cristalline (intérieure et de surface) qui les porte ; le but étant de corrélérer ces caractéristiques avec les performances catalytiques.

Si le concept de la théorie électronique de la catalyse, qui a été très développé, a été plus ou moins oublié par la suite (2), c'est que son universalité a rencontré quelques difficultés car, d'une part, les données électroniques (travail d'extraction, largeur de bande interdite) obtenues pour des composés très purs ne peuvent être appliquées à des catalyseurs contenant un nombre d'impuretés incontrôlable, et, d'autre part, le transfert électronique au cours de l'acte catalytique n'est pas forcément l'étape limitante.

D'autres travaux (3, 4) ont introduit le "contrôle de valence" et celui de la stoechiométrie de l'oxyde, les performances catalytiques étant reliées à la coordination du métal, à sa valence, à la nature et au nombre de défauts de réseau. Dans notre laboratoire, P. Courtine (5) a développé l'idée que l'arrangement des motifs structuraux à la surface d'un oxyde catalyseur doit dériver de celui de l'intérieur du solide. Par conséquent, surtout si celui-ci possède une symétrie basse et

une surface spécifique peu élevée, plutôt que de considérer uniquement la surface comme une étendue dans laquelle sont dispersés des ions actifs, on doit pouvoir également utiliser les propriétés de la phase cristalline, propriétés que l'on peut mettre en évidence par différentes méthodes physicochimiques. Ces propriétés sont interdépendantes, mais parmi elles, deux propriétés sont les plus représentatives : les propriétés structurales et thermodynamiques englobent toutes les autres et peuvent donc être considérées en priorité lors des corrélations avec les propriétés catalytiques. C'est ainsi que E. Bordes (6) a pu classer divers types d'oxydes en fonction de :

- leur structure : coordination du métal, type de liaison métal-oxygène, type de motif et plan de clivage ;
- leur mode de réduction : plan de cisaillement ;
- la nature des défauts : étendus ou ponctuels.

D'autre part, on constate que lorsqu'une phase ne présente pas toutes les propriétés catalytiques requises (activité, sélectivité, tenue mécanique), on a souvent recours soit à l'adjonction d'une ou plusieurs autres phases ou d'un support possédant des affinités le plus souvent structurales et texturales avec la phase active, soit à l'utilisation de promoteurs dont les effets sont cependant plus difficiles à expliquer.

III. DEMARCHE ET PLAN

La recherche d'un catalyseur capable d'oxyder le propane de façon sélective peut se faire suivant plusieurs voies.

- 1) Soit on choisit des catalyseurs bien connus en oxydation ménagée des hydrocarbures, et dans ce cas :
 - on s'intéresse à des formulations déjà efficaces dans le cas de l'oxydation du propylène que l'on cherche à adapter au cas du propane ; il est à noter qu'une telle démarche est *quelquefois* justifiée quand on sait, par exemple, que le butane et les butènes sont oxydés sur les mêmes catalyseurs du système V-P-O ;
 - ou on sélectionne des composés connus pour l'oxydation d'autres alcanes comme le méthane, le butane, ou même l'éthylbenzène.

- 2) Soit on considère des solides n'étant pas forcément employés comme catalyseurs d'oxydation ménagée, mais dont les propriétés peuvent être intéressantes, par exemple leur acidité.

Le principe "HSAB" (Hard and Soft Acids and Bases) développé par R.G. Pearson (7) et qualifié par lui-même de "principe phénoménologique qualitatif" semble assez indiqué dans notre cas, dans la mesure où ce principe met face à face le même type de propriétés du substrat et du catalyseur. Basé sur de nombreuses expériences tant en chimie organique qu'en chimie inorganique, il s'applique à la réactivité des composés et peut très bien être utilisé en catalyse solide-gaz. De plus, les concepts auxquels il se réfère (rayon ionique ou dimension des molécules, polarisabilité ou effet polarisant, degré d'oxydation ...) sont couramment employés en catalyse. Selon ce principe, un acide dur préfère s'associer à une base dure et un acide mou à une base douce. Sachant que le propane peut être considéré comme une base dure au sens de Pearson, c'est-à-dire que les électrons de liaison sont très liés et difficilement extractibles de la molécule ; il faudra rechercher des solides contenant non seulement des ions à valence et à coordination variables, mais aussi des sites durs au sens de Pearson. Remarquons toutefois qu'un certain nombre de métaux de transition (V, Mo, W) sont considérés comme des acides durs dans certains états de valence, comme par exemple V^{4+} , $(VO)^{2+}$, Mo^{5+} , MoO_3^+ , W^{4+} qui pourraient être considérés comme autant de sites actifs pouvant attaquer une paraffine telle que le propane.

Au lieu d'envisager une activation du propane par une attaque acide, on pourrait aussi l'envisager sous la forme radicalaire, mais là, le choix d'un catalyseur devient encore plus aléatoire.

Dans un premier chapitre, sera abordée l'étude bibliographique. Nous y traiterons surtout les caractéristiques les plus marquantes des différentes réactions ainsi que les catalyseurs les plus adaptés à l'oxydéshydrogénation et à l'oxydation ménagée.

Puis, dans un second chapitre, seront décrites les différentes techniques expérimentales utilisées.

Nos recherches de phases actives pour la déshydrogénation oxydante du propane feront l'objet du troisième chapitre où seront présentées les principales phases solides dont on attend en principe activité et sélectivité. Nous avons choisi, dans notre étude prospective, des composés de formulation simple mais dont les matrices renferment des ions susceptibles d'être actifs vis-à-vis des paraffines. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux familles de composés suivantes, très différentes les unes des autres :

- les "Nasicons" (voie 1)
- les hétéropolyanions (voie 1)
- les bronzes de vanadium au zinc et au cuivre (voie 2) et oxyde de vanadium (voie 1)
- les molybdates (voie 1)

Le composé s'étant révélé de loin le plus actif, comme nous le verrons par la suite, est le molybdate de nickel, c'est pourquoi nous lui avons consacré une étude particulière qui sera détaillée dans le chapitre IV.

Des essais d'amélioration du système [Ni,Mo-O] (chapitre V) ainsi que d'oxydation ménagée (chapitre VI) ont également été envisagés.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	page
INTRODUCTION	11
I.1 LES REACTIONS D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE	12
1.1 L'ammoxydation	13
1.2 L'oxydation en présence d'oxygène	14
I.2 DISCUSSION	19
CONCLUSION	19

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, d'importants efforts de recherche ont été consacrés au niveau mondial à l'activation des alcanes. Les travaux effectués sur l'oxydation sélective par catalyse hétérogène sont nombreux, notamment en ce qui concerne le méthane et le butane. Pour le propane et l'éthane, le nombre de publications est plus restreint. Les démarches utilisées par les différents auteurs sont les mêmes que celles présentées en introduction générale, c'est-à-dire que le choix des catalyseurs a été effectué selon les voies suivantes :

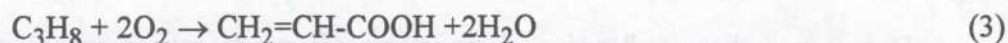
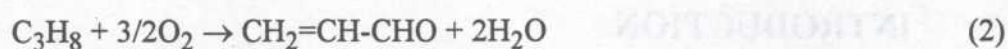
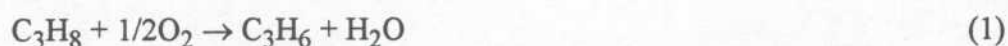
- 1) soit ce sont des catalyseurs bien connus en oxydation ménagée des hydrocarbures, et dans ce cas :
 - les formulations adaptées au cas du propane sont déjà efficaces pour l'oxydation du propylène, ou bien
 - les composés sélectionnés sont connus pour l'oxydation d'autres alcanes comme le méthane, le butane ou même l'éthylbenzène,
- 2) soit ce sont des solides n'étant pas forcément employés comme catalyseurs d'oxydation ménagée, mais dont les propriétés peuvent être intéressantes.

Dans ce chapitre seront décrits successivement les principaux catalyseurs de la littérature utilisés pour les réactions d'oxydéshydrogénation du propane.

I.1 LES REACTIONS D'OXYDESHYDROGENATION DU PROPANE

Actuellement l'acroléine, l'acide acrylique et l'acrylonitrile, produits par ELF-ATOCHEM, sont obtenus à partir du propylène. Les catalyseurs utilisés sont des oxydes multi-composants à base de molybdène, brevetés par NIPPON SHOKUBAI (8).

La production de propène, d'acroléine ou d'acide acrylique peut être envisagée à partir du propane selon les réactions suivantes :



Les rendements de ces trois réactions sont encore beaucoup trop faibles pour que les procédés basés sur elles soient industrialisés.

La formation de propylène à partir du propane peut également être effectuée par déshydrogénation catalytique. Le procédé Houdry est industrialisé depuis longtemps (9), le catalyseur utilisé est un mélange de chrome-alumine. 97 % de propane sont nécessaires pour produire 75 % (en moles) de propylène.

Cependant, ce procédé présente des inconvénients importants auxquels pourrait remédier l'oxydeshydrogénation :

- limitation thermodynamique (équilibre),
- régénération fréquente du catalyseur nécessaire,
- coûts de séparation alcane-alcène-hydrogène élevés.

Les réactions d'oxydeshydrogénation peuvent être réalisées en utilisant différents oxydants : N_2O , les halogènes ou O_2 . Dans les deux premières réactions, la formation de nombreux sous-produits et/ou la corrosion de l'installation sont des inconvénients majeurs. Seules les réactions utilisant l'oxygène comme oxydant seront donc décrites ultérieurement.

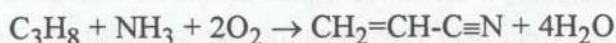
Le choix du matériau du réacteur peut également poser un problème. En effet, dans de nombreux articles, les auteurs utilisent des réacteurs en quartz ou en pyrex qui sont tous deux connus pour ne pas être indifférents au propane, notamment par des effets de

parois (10). Les résultats de la littérature obtenus avec ce type de réacteur sans essai à blanc sont donc à prendre avec une certaine retenue.

1.1 L'ammoxydation

Bien que cette réaction n'ait pas été étudiée dans le cadre de cette thèse, il nous est apparu intéressant de résumer les travaux les plus significatifs, les mécanismes d'oxydation et d'ammoxydation étant voisins.

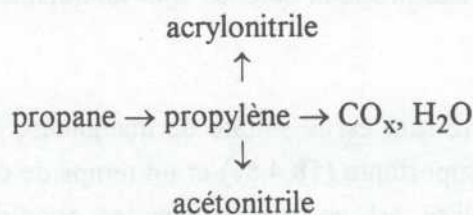
L'acrylonitrile (AC), comme l'acide acrylique, est actuellement produit à partir du propylène avec un bon rendement (75 %). Pour les raisons économiques citées précédemment, il serait avantageux d'ammoxyder directement le propane :



Les publications sur le sujet sont peu nombreuses ; différents solides n'ont donné que de faibles rendements en acrylonitrile (V-, Mo- et Bi-Mo supportés (11) ; Ga-Sb-O (12) ; V-P-O, V-Ti-O, Fe-Sb-O (13)). Les meilleurs catalyseurs sont actuellement des oxydes mixtes de vanadium et d'antimoine, et un grand nombre de brevets (14, 15) ont été déposés sur ce sujet par la STANDARD OIL. Le résultat le plus intéressant est :

Catalyseur	Réf.	T (°C)	C ₃ H ₈ /NH ₃ /O ₂ /N ₂ /H ₂ O	C (%)	S (%) (AC)	Rendement (AC)
VSb ₅ W _{0,5} Te _{0,5} Sn _{0,5} O _x	15	500	6,4/12,9/12,9/48,4/19,3	68,8	56,7	39,0

Centi et coll. (16) proposent le schéma réactionnel suivant pour les V-Sb-O :



L'acrylonitrile et l'acétonitrile (ACN) seraient formés soit par transformation directe du propane, soit par oxydation consécutive du propylène ; la chute des rendements en propène, acétonitrile et acrylonitrile aux conversions élevées serait due à l'oxydation consécutive en oxydes de carbone (16).

Les rendements en acrylonitrile sont nettement supérieurs à ceux de l'oxydation en acroléine ou en acide acrylique. Moro'oka et coll. (17-19) ont comparé les résultats des

tests catalytiques, effectués sur une même série de catalyseurs, pour les réactions d'ammoxydation et d'oxydation en acroléine :

Catalyseur	Ammoxydation en acrylonitrile		Ammoxydation en acroléine	
	C (%)	S (%)	C (%)	S (%)
$\text{Bi}_3\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$	12,8	51,5	14,3	17,0
$\text{Bi}_3\text{GaMo}_2\text{O}_{12}$	10,1	65,3	11,7	34,5
$\text{Ag}_{0,01}\text{Bi}_{0,85}\text{V}_{0,54}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$	13,1	67,0	13,4	63,0

Pour un même catalyseur, il est souvent plus difficile d'oxyder sélectivement le propane que de l'ammoxyder. Ceci peut être expliqué par la différence de stabilité des produits formés. En effet, l'acrylonitrile est plus stable que l'acroléine dans les conditions réactionnelles utilisées (17).

1.2 L'oxydation en présence d'oxygène

Dans le Tableau I-1 sont résumées les meilleures performances catalytiques obtenues avec le propane dans la littérature.

Les sulfates

Osipova et coll. (20) ont tenté de déshydrogéner le propane de façon oxydante en utilisant des sulfates comme catalyseurs, notamment les sulfates des métaux de transition et des alcalino-terreux. Les produits obtenus sont uniquement des oléfines et des oxydes de carbone.

Le système le plus intéressant est le sulfate de manganèse. Il faut noter cependant une sélectivité en éthylène importante (18,4 %) et un temps de contact élevé (0,160 g/Nl/h : 20 s). Le réacteur utilisé est en pyrex mais les conditions réactionnelles ont été optimisées de façon à éviter les réactions homogènes et hétéro-homogènes (dimension du réacteur, ajouts de particules de pyrex à l'intérieur du réacteur).

Les phosphates

Parmi les catalyseurs V-P-O (butane → anhydride maléique) testés sur le propane par différents auteurs (21-26), seul Ai trouve des solides sélectifs en acide acrylique, les meilleurs résultats étant obtenus avec un composé dopé au tellure.

TABLEAU I-1
PERFORMANCES CATALYTIQUES OBTENUES AVEC LE PROPANE DANS LA LITTERATURE

Catalyseur	Réf.	T (°C)	C ₃ H ₈ /O ₂ /H ₂ O/N ₂	C (%)	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄ O	C ₃ H ₄ O ₂	C ₂ H ₄	CO _x
MnSO ₄	20	550	10/10/0/80	31,9	55,6	-	-	18,4	26,0
VP _{1,15} Te _{0,1}	24	360-400	1,85/76/22,15/0	29,0	-	-	30	-	70
B-P-O	21	550	15/15/0/70	22,0	47,0	13	-	?	10
Mn ₂ P ₂ O ₇	22	370	40/20/30/10	21,2	26,5	11,5	-	-	25,6
19V-Mg-O	26-28	540	4/8/0/88	35,8	42,4	-	-	2,3	55,3
V ₂ O ₃ /SiO ₂	40	400-500	2,8/8,4/88,8*	25	53,3	-	-	-	35,0
V-Fe-Nd-Al-O	39-40	580	C ₃ /O ₂ = 2	24,3	59,3	-	-	?	?
V ₂ O ₅	26-28	540	4/8/0/88	22,0	18,0	-	-	-	82,0
V ₂ O ₅ /TiO ₂	1	500	5,0/15/0/80,0	56,5	10,8	-	-	0,1	89,0
V ₂ O ₅ /TiO ₂	45	500	2,0/20,5/0/77,5	20,0	45,7	-	-	-	54,3
V/AlNbO ₄	45-46	500	2,0/20,5/0/77,5	9,2	65,0	-	-	-	35,0
Sb-P-Mo-O	46	340	15/10/35/40	10,0	?	-	19,0	?	?
H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	47	270-330	1,7/25/0/73,3*	50,0	6,2	-	20,0	-	73,8
Ba _{1,85} Bi _{0,1} ϕ _{0,05} (Bi _{2/3} ϕ _{1/3} Te)O ₆	48	390	51,3/23,4/0/25,3	21,0	?	8	-	?	?
Ag _{0,01} Bi _{0,85} V _{0,54} Mo _{0,45} O ₄	49	500	32/59/0/9	13,0	?	64	?	?	?
Te ₂ MoO ₇ /Al ₂ O ₃ (25 % / 75 %)	50	500	?	10,0	?	20	?	?	?
α NiMoO ₄	51-52	560	15/15/0/70	24,8	37,5	3,0	-	2,0	56,8

* He

Le phosphate de bore testé par Otsuka et coll. (21) est intéressant dans la mesure où la sélectivité en oxydes de carbone est peu élevée, mais de nombreux produits (propylène, éthylène, oxydés) sont obtenus.

Takita et coll. (22) ont testé des phosphates métalliques (Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Ce, Vo, ZrO). Seul le pyrophosphate de manganèse forme de l'acroléine en quantité significative. Le réacteur utilisé est en pyrex mais le test à blanc effectué jusqu'à 427°C n'a donné aucune conversion.

Les vanadates et vanadium supportés

D'abord utilisés sur le butane (27), les vanadates de magnésium se sont révélés de bons catalyseurs de déshydrogénation oxydante du propane (27-29). Kung et coll. (27-29) leur ont consacré une étude particulière. Le réacteur en quartz a été préalablement chauffé aux températures de la réaction, sans que le propane soit converti, même à 540°C. Le meilleur catalyseur de cette étude est le composé "19V-Mg-O" comprenant 81,1 % de MgO et 18,9 % de V₂O₅ (% massiques) sous forme d'orthovanadate de magnésium.

Dans une seconde étude, ces mêmes auteurs (30-33) précisent que des mécanismes homogènes et hétéro-homogènes existent à des températures supérieures à 556°C.

Ross et coll. (34) ont effectué un travail similaire sur différents orthovanadates (Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Cs) et ont abouti à la même conclusion que Kung et coll. : l'orthovanadate de magnésium est le composé le plus actif et le plus sélectif.

Volta et coll. (35, 36) ont réalisé un travail de caractérisation important permettant de corrélérer la sélectivité du catalyseur avec la nature des phases présentes : la phase pyrovanadate de magnésium s'avère la plus sélective.

Récemment, lors d'une troisième étude (37, 38), Kung et coll. aboutissent à la conclusion suivante : "L'activité et la sélectivité en propylène sont du même ordre de grandeur pour l'orthovanadate que pour le pyrovanadate de magnésium". D'après eux en effet, à la différence du butane, le propane est de trop petite taille pour réagir en même temps avec les deux groupements VO₄ du pyrovanadate de magnésium, et donc la structure de ces deux solides n'influe pas sur les résultats catalytiques.

Le mécanisme réactionnel qu'ils proposent (39) suppose qu'il y aurait cassure d'une liaison C-H du groupement méthylène du propane pour former un radical alkyle qui s'adsorberait à la surface du catalyseur. Puis, une cassure rapide d'une liaison C-H d'un carbone terminal du propane permettrait la formation de propylène. L'absence de

produits oxydés est attribuée au fait que le catalyseur ne comporte aucune liaison V=O et est basique, ce qui faciliterait la désorption du propylène.

Trifiro et coll; (40) ont étudié différentes teneurs du composé V_2O_5 déposé sur silice et aboutissent à des performances catalytiques en propylène intéressantes dans le domaine de température 450-500°C (20 à 25 % de conversion, 60 à 80 % de sélectivité en propylène).

Un "screening" de catalyseurs à base de vanadium supportés a été effectué par A. Corma et coll. (41) et H. Zuyao et coll. (42). L'activité la plus intéressante est obtenue avec le composé V-Fe-Nd-Al-O (25 % V_2O_5 , % massiques). Les performances de ce dernier système doivent cependant être considérées avec prudence puisqu'il est fort possible que la consommation d'oxygène soit totale.

Les oxydes simples

Divers oxydes ont été essayés (Ni, Mg, Zn, V, Nb, Cr, Cu) (27, 33, 34, 41-44). Les oxydes simples conduisent essentiellement à l'oxydation totale du propane. L'oxyde de niobium supporté sur alumine, étudié par Smits et coll. (44), augmente légèrement la conversion par rapport à l'oxyde simple, mais diminue d'autant la sélectivité en propylène.

N. Boisdrion (1) s'est particulièrement intéressée à l'étude des catalyseurs V_2O_5 déposés sur différents supports de type TiO_2 . Selon elle, la nature du support est importante pour la sélectivité en propylène ; par contre, la quantité de V_2O_5 déposée et la température n'ont que peu d'influence. Le meilleur support obtenu est sous forme anatase. Une étude cinétique des réactions d'oxydeshydrogénation du propane et de dégradation du propylène a montré que l'étape limitante de ces deux réactions est l'attaque de la surface du catalyseur par l'hydrocarbure. La technique du potentiel de surface a permis la détermination des espèces oxygène réactives : O^- pour le propène et O^{2-} pour le propane ; cette même technique, en accord avec le modèle des réactions consécutives : $C_2H_8 \rightarrow C_3H_6 \rightarrow CO_x + H_2O$, montre que le propène est 8 fois plus réactif que le propane pour le catalyseur le plus sélectif.

V. Soenen (45) a également effectué un screening sur le système V_2O_5/TiO_2 . Le catalyseur le plus performant est préparé par imprégnation de TiO_2 anatase par une forte quantité de vanadium (équivalant à 10 couches).

D'autres supports ont également été essayés, en particulier : $AlNbO_4$ (de même structure que TiO_2 (B)), Al_2O_3 , $CoNb_2O_6$ (45, 46). Le résultat le plus significatif a été obtenu avec le composé V_2O_5 déposé sur $AlNbO_4$ préparé par greffage du vanadium sur le

support AlNbO calciné à une température supérieure ou égale à 600°C (présence du mélange de phases : Al₂O₃ et Nb₂O₅).

Les hétéropolyanions

H. Krieger et coll. (47) ont obtenu des performances catalytiques non négligeables en acide acrylique (19 %) sur le composé Sb-P-Mo-O.

Centi et Trifiro (48) ont comparé les résultats obtenus avec les composés H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ et V-P-O. Le catalyseur V-P-O conduit essentiellement à des oxydes de carbone et à une faible sélectivité en propylène alors que l'hétéropolyanion donne des résultats intéressants pour les sélectivités en propylène et en acide acrylique.

Les perovskites

Conner et coll. (49) ont synthétisé puis testé sur le propane des phases perovskites dont la plus réactive est : Ba_{1,85}Bi_{0,1}ϕ_{0,05} (Bi_{2/3}ϕ_{1/3}Te)O₆. Les produits issus de la réaction sont nombreux (méthanol, acétaldéhyde, acroléine, méthane, éthylène, oxydes de carbone), mais il faut noter la présence de l'acroléine, même si elle est obtenue en faible quantité (8 %).

Les molybdates

Ces composés ont été principalement étudiés par Moro'oka et coll. (50). Ils présentent une sélectivité en acroléine intéressante. Le catalyseur le plus sélectif est un vanado-molybdate de bismuth dopé à l'argent : Ag_{0,01}Bi_{0,85}V_{0,54}Mo_{0,45}O₄, et il faut remarquer que la sélectivité en propylène est nulle.

Les telluromolybdates déposés sur support, dopés ou non par des halogénures de cadmium, ont été testés par Giordano et coll. (51). La sélectivité en acroléine est relativement bonne (20 %) par rapport aux autres composés décrits précédemment.

Mazzocchia et coll. (52, 53) ont testé les phases basse (α) et haute température (β) du molybdate de nickel pur. Les conversions sont du même ordre de grandeur pour les deux composés mais la sélectivité en propylène est beaucoup plus élevée pour β NiMoO₄ ($S_{\beta} \text{ NiMoO}_4 = 1,7 \times S_{\alpha} \text{ NiMoO}_4$).

I.2 DISCUSSION

Comme nous venons de le voir, le propane est réactif vis-à-vis de beaucoup de solides de formulations bien différentes. La difficulté du sujet réside donc dans la fonctionnalisation et dans le contrôle des réactions de dégradation.

Il est intéressant de noter qu'un même système catalytique (par exemple V-Mo-O ou V-P-O) peut conduire à des résultats très différents selon les publications, la répartition des produits subissant parfois des modifications importantes. Ceci met en évidence la difficulté de classer les différents systèmes catalytiques utilisés. Soulignons simplement les résultats les plus intéressants pour les trois réactions d'oxydation :

	Système	Réf.	T (°C)	C (%)	S (%)	Rendement
propane → propène	V-Mg-O	27-29	540	35,8	42,4	15,2
propane → acroléine	Ag-Bi-V-Mo-O	49	500	13,0	64,0	8,3
propane → acide acrylique	V-Te-P-O	24-25	360-400	29,0	30,0	8,7

On constate que les rendements restent faibles.

CONCLUSION

Cette étude bibliographique permet de mieux cerner les difficultés du sujet :

- pas de systèmes performants dans la littérature,
- peu de travaux publiés,
- résultats contradictoires pour un même système,
- difficultés de compréhension des mécanismes réactionnels (homogène, hétérogène, hétéro-homogène ?),
- importance de la configuration du réacteur et de la composition du mélange réactionnel en cas de réactions homogènes.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

	page
INTRODUCTION	22
II.1 TEST CATALYTIQUE	22
1.1 Dispositif expérimental	22
1.2 Conditions opératoires	28
1.2.1 Charge du réacteur	28
1.2.2 Conduite de la réaction	28
1.2.3 Définitions et calcul du bilan réactionnel	29
1.2.4 Test du réacteur vide	30
II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA PHASE SOLIDE	32
2.1 Diffraction des rayons X	32
2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge par transmission	32
2.3 Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et dans le visible	33
2.4 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	33
2.5 Microscopie électronique par transmission	34
2.6 Microscopie électronique à balayage	35
2.7 Mesure des surfaces spécifiques	35
2.8 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA)	35
2.9 Résonance paramagnétique électronique	36

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION

Comme nous venons de le voir en introduction générale, nous avons cherché au cours de notre étude sur la déshydrogénation oxydante du propane à relier les propriétés physicochimiques des phases contenues dans les catalyseurs avec leurs propriétés catalytiques, notamment leur activité et leur sélectivité dans une réaction donnée. Diverses techniques expérimentales ont donc été utilisées de façon à déterminer les propriétés structurales, thermodynamiques et l'aspect microscopique et textural des catalyseurs.

Nous nous proposons, dans la première partie de ce chapitre, de présenter le test catalytique, et dans la seconde partie de décrire les différentes méthodes d'analyse de la phase solide.

II.1 TEST CATALYTIQUE

Le mélange réactionnel de composition variable (propane, air comprimé ou oxygène, azote, eau) est envoyé dans un réacteur à lit fixe, placé dans un four régulé à température constante. Les réactifs et les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

1.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental que nous avons réalisé est schématisé Fig. 1. Quatre parties distinctes le composent et sont détaillées dans ce qui suit.

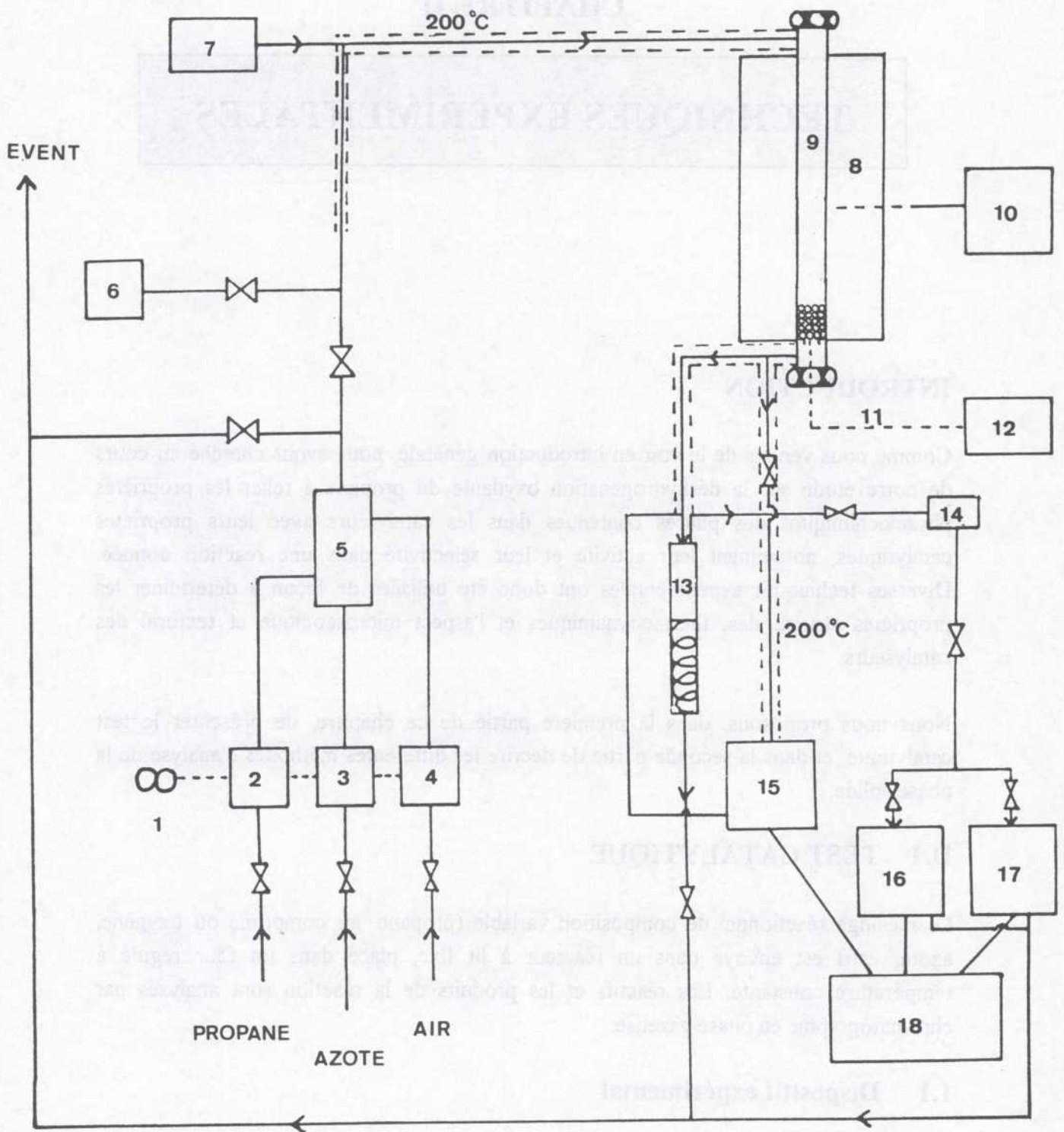


Figure 1

Schéma du test catalytique d'oxydation ménagée du propane

Légende du test catalytique

1	Régulation de débits gazeux (propane, azote, air)
2, 3, 4	Débitmètres massiques
5	Mélangeur des gaz
6	Manomètre à mercure mesurant la perte de charge de l'installation
7	Injecteur d'eau
8	Four permettant le chauffage du réacteur
9	Réacteur en inox (ϕ int. = 1 cm)
10	Régulation du chauffage du réacteur par P.I.D. et thermocouple pour la lecture de la température du four
11, 12	Thermocouple et voltmètre pour la lecture de la température du réacteur au niveau du catalyseur
13	Flacon de lavage des gaz
14	Piège à eau
	Chromatographes pour l'analyse des gaz oxydés (15), des hydrocarbures (16) et des gaz permanents (17)
18	Intégrateur

Les pointillés à l'entrée et à la sortie du réacteur représentent les résistances chauffantes recouvertes d'isolant (bandes de Zeetex : substitut de l'amiante)

1. Alimentation

Les débits de propane, propène, azote et air comprimé (ou oxygène) (Air liquide, qualité N ou U) sont mesurés et régulés par des débitmètres régulateurs massiques Brooks. Les gammes de débit des gaz sont indiquées dans le tableau suivant :

	Propane	Propène	Oxygène	Air	Azote
Débit, l/h	0,3 - 3	0 - 5	0 - 12	0 - 12	0 - 12

L'eau est injectée à l'aide d'une pompe Gilson 302.

2 - Partie réactionnelle

Le mélange gazeux est préchauffé à 180°C par un cordon chauffant et entraîne ainsi l'eau injectée à travers un septum de silicone téfloné par une aiguille hypodermique. Les constituants sont homogénéisés dans un tube en inox chauffé à 180°C avant de pénétrer dans le réacteur où ils passent sur les grains de catalyseur.

Le catalyseur est déposé sur du carbure de silicium, il est situé en bas du réacteur de façon à éviter toutes réactions post-catalytiques.

Le réacteur, en acier inoxydable (ϕ int. = 1 cm ; L = 56,5 cm) est chauffé par un four en matériau réfractaire dans lequel sont placées quatre bougies d'une puissance de 250 Watts chacune. La régulation de la température du four est assurée par un "minicor", le thermocouple étant situé entre les parois du four. Au centre du réacteur se trouve une gaine dans laquelle passe un thermocouple permettant de mesurer la température du réacteur au niveau du catalyseur.

3 - Lavage des gaz

Afin de ne pas perturber l'analyse des hydrocarbures et des gaz permanents, les gaz sont lavés à la sortie du réacteur, ce qui permet la solubilisation éventuelle des éléments lourds comme les oxydés. Les gaz sont séchés sur de la drierite qui présente l'avantage de ne pas absorber les oxydes de carbone et les hydrocarbures.

4 - Analyse

Les différents constituants (hydrocarbures, permanents et produits oxydés) sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse.

A la sortie du réacteur, une partie de l'effluent est dirigée le long d'une canalisation chauffée à 200°C vers un premier chromatographe en phase gazeuse C1 destiné à analyser les produits oxydés (acroléine, acide acrylique...) (Intersmat IGC 120 FL, sensibilité : 1 ppm).

L'autre partie de l'effluent traverse le flacon laveur avant d'être dérivée vers les boucles d'échantillonnage de deux chromatographes C2 et C3 (IGC 120 FL, sensibilité : 1 ppm et FB, sensibilité 10⁻³), pour l'analyse des hydrocarbures (propane, propène, méthane, éthylène) (C2) et des gaz permanents (oxydes de carbone, azote, oxygène) (C3).

Une dérivation est prévue en amont du réacteur pour analyser sur C2 la composition de la charge entrée.

Les caractéristiques des colonnes utilisées et les particularités de chaque type d'analyse sont rassemblées dans le tableau II-1.

Produit à analyser	Chromatographe	Colonne	Particularités
Produits oxydés (acroléine, acide acrylique...)	C1	IGC 120 FL	Sensibilité : 1 ppm
Hydrocarbures (propane, propène, méthane, éthylène)	C2	IGC 120 FL	Sensibilité : 1 ppm
Gaz permanents (oxydes de carbone, azote, oxygène)	C3	IGC 120 FL	Sensibilité : 10 ⁻³

TABLEAU II-1

DONNEES CARACTERISTIQUES DE L'ANALYSE DES COMPOSES
PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Produits analysés Chromatographe	Injecteur T (°C) Type	Détecteur T (°C) Type	COLONNE				
			Phase stationnaire	Diamètre	T (°C)	Longueur (m)	Gaz porteur
Acroléine Acide acrylique Acétone, Acétaldéhyde 15	160 VIG (vanne d'injection)	200 F.I.D.	Colonne semi-capillaire OV 351	0,53 mm	40-180	30	N ₂ (U) air liquide
Propane Propène Ethylène, méthane 16	60 VIG	100 F.I.D.	Squalane 10 % sur Sphérosil XOB-075 DMS 30 %/Sphérosil XOB-075	1/8 pouce 1/8 pouce	35	1 5	N ₂ (U) air liquide
Azote, oxygène Oxydes de carbone 17	60 VIG	100 Catharomètre	Porapak Q, T Tamis moléculaire 5 Å	1/8 pouce 1/8 pouce	50 50	2 7	H ₂ (U) air liquide

1.2 Conditions opératoires

1.2.1 Charge du réacteur

Le catalyseur en pastilles ($d = 2 \text{ mm}$; $L = 2 \text{ mm}$) est pesé et un volume de 3 à 5 ml est introduit dans le réacteur. Il est déposé sur des grains de carbure de silicium (Norton), eux-mêmes déposés sur de la laine de quartz.

1.2.2 Conduite de la réaction

Le réacteur est chauffé à la température choisie (entre 200 et 550°C) sous un débit connu de propane et d'air comprimé (2,8 à 6 NI/h).

L'état stationnaire est considéré comme atteint lorsque les températures du four et du réacteur sont stables pendant au moins une heure.

Le prélèvement de l'effluent sur chacune des trois vannes d'échantillonnage est effectué successivement, l'analyse de la charge propane étant ensuite réalisée sur C2.

Certains catalyseurs ont la particularité de se coker facilement. C'est le cas, par exemple, du molybdate de nickel et de ses dérivés (Cf. chapitre IV). Nous avons remarqué expérimentalement une activation notable du molybdate de nickel après un processus de cokage - régénération. Pour activer les molybdates, nous avons donc procédé de la manière suivante :

- 1) le catalyseur est chauffé sous atmosphère réactionnelle jusqu'à 530°C,
- 2) la température est maintenue à 530°C jusqu'à ce que soit observée une forte diminution du pic d'oxygène sur C3,
- 3) le catalyseur est alors chauffé à 550°C sous un mélange air - eau pendant 12 heures environ,
- 4) il est ensuite refroidi à 500°C puis remis sous atmosphère réactionnelle.

Une étude plus précise sur ce mode d'activation (temps de cokage et de régénération du catalyseur) est présentée au chapitre IV.

1.2.3 Définitions et calcul du bilan réactionnel

* Temps de contact

Il existe deux façons différentes d'exprimer le temps de contact. La première méthode consiste à effectuer le rapport entre la masse du catalyseur et le débit massique du mélange gazeux :

$$\xi = \frac{\text{masse du catalyseur}}{\text{débit massique du mélange gazeux}}$$

La seconde expression correspond à l'inverse de la vitesse spatiale :

$$\xi = \frac{\text{volume du catalyseur}}{\text{débit total volumique du mélange gazeux}}$$

Au cours de ce travail, nous avons préféré utiliser la seconde expression pour le calcul du temps de contact car elle permet de tenir compte de la surface exposée au réactif et non pas de toute la masse du catalyseur.

* Calcul du bilan réactionnel

Établi à partir des résultats chromatographiques, le bilan réactionnel est basé sur le nombre de moles de propane introduites n_i .

Compte tenu du faible taux de transformation du propane, il nous a semblé plus judicieux d'exprimer le nombre de moles converties par la somme des produits formés.

Ainsi, la conversion c s'écrit :

$$c = \frac{\text{nombre de moles de propane converties}}{\text{nombre de moles de propane introduites}} = \frac{\sum a_i}{n_i}$$

a_i étant les nombres de moles respectifs des produits formés suivants : propylène, éthylène, méthane, acroléine, acide acrylique et oxydes de carbone.

Pour le calcul du nombre de moles des oxydes de carbone, nous tenons compte de la formation de CO, CO₂ supposés accompagner la transformation du propane en méthane et en éthylène.

Le rendement ρ_i et la sélectivité s_i en produit a_i formé sont exprimés par :

$$\rho_i = \frac{\text{Nombre de moles de produit } a_i \text{ formé}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}}$$

$$s_i = \frac{\text{Nombre de moles de produit } a_i \text{ formé}}{\text{Nombre de moles de propane converties}}$$

L'expression générale du bilan chromatographique est donc, pour 100 moles de propane entrant :

$$100 = \text{nombre de moles de propane restantes} + \text{nombre de moles de propane converties}$$

Pour tous les composés testés dans la suite de ce travail, le bilan réactionnel est compris entre 96 et 100. Nous l'avons systématiquement rapporté à 100 afin d'effectuer une meilleure comparaison des résultats.

1.2.4 Test du réacteur vide

De façon à s'assurer qu'il n'existe pas de réactions en amont du catalyseur dans les conditions de test que nous utilisons (réactions en phase homogène), des essais ont été réalisés avec le réacteur contenant de la laine de quartz et quelques grains de carbure de silicium. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II-2.

Les performances obtenues (conversion inférieure à 5 % à 550°C) montrent que nous n'avons pas de réactions en phase homogène dans les conditions opératoires choisies.

TABLEAU II-2
PERFORMANCES CATALYTIQUES OBTENUES SUR LE REACTEUR A VIDE

PC ₃ H ₈ /PO ₂ /PH ₂ O/PN ₂	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)					
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂	
*	20/10/0/70	460	0,3	44,0	0,8	--	--	55,2
	20/10/0/70	500	0,9	47,5	1,6	0,5	--	50,3
	20/10/0/70	530	1,9	53,5	3,9	1,8	--	40,7
	20/10/0/70	550	3,3	60,0	8,5	4,8	--	26,7
	30/10/0/60	550	2,9	63,5	8,3	4,9	--	23,3
	30/10/24,9/35,1	550	3,0	59,2	8,2	4,5	--	28,1
**	30/10/24,2/35,8	550	3,3	58,1	8,5	4,6	--	28,8

* Débit total de gaz entrant : 6 NI/h

** Débit total de gaz entrant : 3 NI/h

II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA PHASE SOLIDE

2.1 Diffraction des rayons-X

La diffraction X sur poudres a été utilisée pour identifier la ou les phases présentes dans les catalyseurs et pour suivre leurs évolutions après catalyse. Deux types de diffractomètres ont été employés.

L'appareillage CGR disposé selon le montage Seeman Bohlin par transmission est constitué d'un générateur haute-tension et d'un tube pour la production des rayons X (anticathode en cuivre), muni d'un monochromateur GUINIER à lame de cristal courbe. Le faisceau monochromatique (raie $\text{Cu K}\alpha$) traverse l'échantillon polycristallin et impressionne un film contenu dans une chambre de 180 mm de diamètre. Ce montage permet d'obtenir les spectres très rapidement (1 heure de pose environ) et nécessite de très petites quantités de produit.

L'adjonction d'un étalon interne tel que l'alumine α conduit à une précision de l'ordre de 0,001 Å sur les raies de l'échantillon. L'intensité de ces raies est appréciée visuellement.

Dans le second montage Seeman Bohlin par transmission, le détecteur courbe (Inel) est relié à un micro-ordinateur permettant d'obtenir des spectres en quelques minutes avec une précision très élevée pour les distances réticulaires et pour les intensités relatives des raies. Il fournit une indication qualitative sur l'aspect textural de l'échantillon, en particulier lorsque ce dernier est sous forme de plaquette, puisque l'intensité des raies correspondant aux plans de clivage est artificiellement augmentée.

2.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge par transmission

La caractérisation des phases est complétée par l'étude de leur spectre d'absorption infrarouge ($4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$), qui permet d'identifier un échantillon, même mal cristallisé comme c'est le cas de certains catalyseurs, une solution solide d'un oxyde dans un autre ou un mélange de deux phases. Les fréquences fondamentales de vibration des principaux groupements étant répertoriées dans la littérature, l'analyse des spectres par la méthode du "groupe facteur" conduit généralement à des résultats satisfaisants dans le cas des sels ou de certains oxysels (NiMoO_4 , MoO_3 ...).

Les spectres d'absorption infrarouge à transformés de Fourier (FTIR) ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER 437 ; les échantillons sont broyés et mélangés dans un mortier avec du bromure de potassium KBr (environ 3 % en masse de l'échantillon dans

KBr) ; le mélange est ensuite pastillé en appliquant une pression de 7 t/cm² pendant quelques secondes.

2.3 Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et dans le visible

Deux types de transitions électroniques sont attendues selon l'énergie des photons absorbés : les transitions dans l'ultraviolet dues au transfert de charge entre une ou plusieurs orbitales du ligand (oxygène π donneur) et du métal, et les transitions d-d dans le domaine du visible dues au champ cristallin. Ces dernières mettent en jeu les électrons des orbitales d de l'ion de transition, leur énergie et leur nombre dépendant essentiellement du polyèdre de coordination autour de l'ion.

L'analyse des spectres UV-visibles permet donc, dans le cas de nos catalyseurs, de connaître au moins qualitativement l'état de valence formel du molybdène ou du vanadium par exemple.

Les spectres des différents produits solides ont été enregistrés entre 250 et 2600 nm grâce à un spectrophotomètre BECKMANN DK 2 A équipé d'une sphère de réflexion diffuse, recouverte d'une fine couche de magnésie pour éliminer au maximum la réflexion spéculaire. La source lumineuse est constituée de deux lampes interchangeables. La première, au deutérium, balaie les longueurs d'ondes comprises entre 250 et 500 nm. La seconde est une lampe halogène à filament de tungstène utilisable entre 100 et 2600 nm.

La faible épaisseur de produit soumise à l'absorption conduit à considérer cette méthode comme une méthode d'analyse de la surface des solides.

Les échantillons, purs ou dilués à de la magnésie MgO s'il sont trop absorbants, sont broyés puis déposés sur des plaquettes porte-échantillons ; la référence choisie est en général MgO, parfois l'anatase TiO₂ pour certains catalyseurs supportés sur cet oxyde.

2.4 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

L'appareil d'analyse thermogravimétrique est une microbalance SETARAM MTB 10-8. Les nacelles en quartz sont suspendues aux deux extrémités du fléau par des fils de quartz, placés chacun dans un tube laboratoire : le montage symétrique permet d'annuler le plus possible la poussée d'Archimède et les turbulences. Un thermocouple placé dans une gaine sous la nacelle permet de mesurer la température près de l'échantillon. La gamme de sensibilité moyenne (1 mg) dans laquelle nous travaillons conduit à une précision de l'ordre de 10 mg pour une prise d'échantillon de 20 à 50 mg.

L'échantillon en poudre est placé dans l'une des deux nacelles en quartz (l'autre constituant la référence) et est soumis à une montée linéaire de température de 5°C/min sous air.

Complément de la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle a été utilisée surtout dans l'étude des décompositions des précurseurs du molybdate de nickel.

L'analyseur (SETARAM) est du type "semi-micro" : environ 30 mg de l'échantillon placé dans une nacelle en alumine sont soumis à une montée, puis à une descente de température, en programmation linéaire de 5°C/min. Un courant gazeux d'air comprimé, d'azote (Air Liquide N45) ou d'argon (Air Liquide U) selon l'étude balaie le lit réactionnel (0,5 l/h) afin d'entraîner les gaz produits lors des décompositions et de maintenir une pression d'oxygène (ou d'azote ou d'argon) constante. La gamme de sensibilité choisie pour le signal ΔT est de 0,1 mV, et la précision sur les mesures de température de réaction est évaluée à 5°C. La substance de référence est l'alumine α (Prolabo).

2.5 Microscopie électronique par transmission

Les images obtenues au microscope électronique par transmission (MET) (JEOL 100C) et au microscope haute résolution (JEOL JEM 1200 EX fonctionnant sous 120 kV) indiquent que les catalyseurs, comme les phases "pures", sont bien constituées de microcristaux donnant lieu à des diagrammes de diffraction Laue.

Le composé broyé est mis en suspension dans l'éthanol anhydre puis après agitation dans une cuve à ultrasons ; une goutte est prélevée et déposée sur une grille en or recouverte par un film de carbone. La grille est alors placée dans une colonne comprenant une source d'électrons et une succession de lentilles électro-magnétiques, l'ensemble étant placé sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} Torr.

Le broyage de l'échantillon et la dispersion nécessaire lors de la préparation des grilles empêche souvent l'observation de l'habitus caractéristique du système cristallin auquel il appartient.

D'autre part, l'action intensive du faisceau électronique sur l'échantillon peut provoquer des effets particuliers tels que : la réduction, la déshydratation ou encore l'éclatement de gros cristaux (10 μ) de forme pourtant bien déterminée.

L'utilisation de cette technique permet toutefois d'examiner la morphologie des micro-monocristaux à plus basse échelle que pour la microscopie à balayage et d'évaluer le nombre et le type de plans (hkl) le plus souvent exposés sur le faisceau.

2.6 Microscopie électronique à balayage

L'avantage du microscope électronique à balayage (CAMECA MEB 07 à 30 kV) est la visualisation directe et sans modification de l'état de l'échantillon. L'habitus et la texture moyenne des phases sont ainsi bien caractérisés dans de nombreux cas, ce qui permet souvent de les reconnaître lors de l'observation de catalyseurs avant ou après réaction. Rappelons que l'image provient des électrons secondaires émis par le solide, affectant une profondeur moyenne de 50 à 500 Å de l'échantillon pour une tension de 30 kV. Les échantillons non conducteurs doivent être recouverts d'une fine pellicule conductrice d'or avant l'observation, pour éviter qu'une accumulation de charge à la surface ne modifie la direction du faisceau incident et n'influe ainsi sur l'émission des électrons secondaires.

2.7 Mesure des surfaces spécifiques

La surface spécifique des catalyseurs a été déterminée par la méthode de B.E.T. à l'aide d'un appareil QUANTASORB JUNIOR (Ankersmitt). Les échantillons sont dégazés sous un mélange argon-azote à 493 K et l'azote est ensuite adsorbé à 77 K.

2.8 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (E.S.C.A)

La spectroscopie XPS est sensible aux premières couches de la surface d'un échantillon (15 - 50 Å), elle permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat d'un élément par l'influence de ces paramètres sur l'énergie de liaison.

Les mesures E.S.C.A. ont été effectuées au Laboratoire de Spectrochimie de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (Laboratoire du Professeur Bonnelle).

L'appareil utilisé est un spectromètre du type KRATOS AEI E5 200 B. La source de rayons X est la raie $K\alpha_1\alpha_2$ de l'aluminium. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V.

Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension sont focalisés sur la fente de sortie du spectromètre. La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur, ils peuvent être ainsi traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition). Un vide poussé est nécessaire pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons, il est de l'ordre de 10^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

Les échantillons sont broyés puis pressés sur un support en cuivre recouvert par de l'indium.

2.9 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est, avec la spectroscopie ultraviolet-visible, l'une des seules méthodes d'analyses permettant d'apprécier l'état d'oxydation des éléments métalliques de transition contenus dans les catalyseurs.

Les expériences de R.P.E. ont été réalisées au même laboratoire que les analyses E.S.C.A.

L'échantillon est placé dans un tube en quartz fermé par un robinet et peut être activé sous différentes atmosphères réactionnelles telles que le propane, l'oxygène ou un mélange des deux gaz.

Les spectres sont enregistrés à température ambiante et à la température de l'azote liquide, avec un spectromètre VARIAN E 101 EPR. La largeur spectrale utilisée est en général de 2000 Gauss centré sur 3300 Gauss. La fréquence est d'environ 9 kHz avec une modulation de 100 kHz additionnels du champ magnétique continu de 2 Gauss.

Les facteurs g sont mesurés par rapport au D.P.P.H. ($g_0 = 2,0036$) grâce à l'utilisation d'une double cavité échantillon-référence.

CHAPITRE III

RECHERCHE D'UNE PHASE ACTIVE POUR LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

CHAPITRE III

RECHERCHE D'UNE PHASE ACTIVE POUR LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

	page
INTRODUCTION	40
III - 1 LES PHOSPHATES DE STRUCTURE "NASICON"	42
1.1 Données bibliographiques	42
1.1.1 Structure cristalline	42
1.1.2 Principales propriétés physicochimiques	44
1.2 Préparation et caractérisation des phases solides	45
1.2.1 Préparation	45
1.2.2 Diffraction des rayons X	45
1.2.3 Mesure des surfaces spécifiques	45
1.3 Résultats catalytiques	45
1.4 Discussion	49
1.5 Conclusion	49
III - 2 LES HETEROPOLYANIONS	50
2.1 Données bibliographiques	50
2.1.1 Structure cristalline	50
2.1.2 Principales propriétés physicochimiques	52
2.2 Préparation et caractérisation des phases solides	54
2.2.1 Préparation	54
2.2.2 Diffraction des rayons X	54
2.2.3 Mesure des surfaces spécifiques	55

2.3	Résultats catalytiques	55
2.4	Discussion	57
2.5	Conclusion	57
III - 3 LES VANADATES ET OXYDE DE VANADIUM		57
3.1	Données bibliographiques	57
3.1.1	Structure cristalline	57
3.1.2	Principales propriétés physicochimiques	59
3.2	Préparation et caractérisation des phases solides	62
3.2.1	Préparation	62
3.2.2	Diffraction des rayons X	62
3.2.3	Mesure des surfaces spécifiques	63
3.3	Résultats catalytiques	63
3.4	Discussion	64
III - 4 LES MOLYBDATES ET OXYDES DE MOLYBDENE		65
4.1	Données bibliographiques	65
4.1.1	Structure cristalline	65
4.1.2	Principales propriétés physicochimiques	71
4.1.3	Synthèse	75
4.2	Résultats expérimentaux	76
4.2.1	MoO ₃	76
*	Préparation et caractérisation des phases solides	76
*	Résultats catalytiques	79
4.2.2	Les molybdates des métaux de transition	80
*	Préparation et caractérisation des phases solides	80
*	Résultats catalytiques	82
4.3	Discussion	83
4.4	Conclusion	84

CHAPITRE III

RECHERCHE D'UNE PHASE ACTIVE POUR LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

INTRODUCTION

Comme on ne connaît pas vraiment les critères d'activation des alcanes, nous avons choisi d'étudier et de tester en déshydrogénation oxydante du propane quelques systèmes déjà connus pour l'oxydation ménagée de divers hydrocarbures, la plupart étant des oléfines ou aromatiques :

- 1) les phosphates de structure "Nasicon",
- 2) les hétéropolyanions,
- 3) les vanadates et oxyde de vanadium,
- 4) les molybdates et oxydes de molybdène.

En effet, ces composés possèdent tous des cations susceptibles de fonctionner selon un mécanisme rédox, comme par exemple :



De plus, dans le cas des oléfines, leurs structures électroniques en d^0 ou d^{10} sont responsables de la formation d'intermédiaires π -allyliques très réactifs.

Les composés de structure "Nasicon" ont une formule générale $A_xM_y(\text{PO}_4)_3$ (A étant un élément mono- ou divalent ; M di-, tri-, tétra- ou pentavalent). Ces composés sont principalement connus pour leurs propriétés de conductivité cationique dans la direction des tunnels du réseau zéolitique tridimensionnel covalent formé par les liaisons métal-oxygène et phosphore-oxygène où se situent les ions A^+ (ou A^{2+}). Ils ont été utilisés au

laboratoire pour la réaction d'oxydation du propylène en acroléine et ont fourni de bonnes performances catalytiques (par exemple : $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ donne à 330°C sous les conditions réactionnelles : $p_{\text{C}_3\text{H}_8} = 5\%$, $p_{\text{O}_2} = 5\%$, $p_{\text{N}_2} = 90\%$; temps de contact : 0,15 s ; 31 % de conversion et 61 % de sélectivité en acroléine).

Les hétéropolyanions sont des oxoanions polymérisés résultant de la condensation à pH acide d'au moins deux oxoanions différents. Ils peuvent exister sous forme d'acides ou de sels. A l'état solide, ils sont entourés de cations et d'eau de cristallisation. Ils s'écrivent d'une manière générale suivant la formule chimique : $\text{XM}_{12-x}\text{M}'_x\text{O}_{40}^{n-}$, X pouvant être : P^{V} , Si^{IV} , Ge^{IV} , As^{IV} ... ; M étant Mo^{VI} ou W^{VI} et M' un élément tel que : V, Nb, Ni, Co ... substituant partiellement M. En raison de leurs propriétés structurales et physicochimiques, ils sont utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques dont les plus importantes sont : la déshydratation d'alcools, l'estérification, l'isomérisation, l'oxydation sélective ou encore la déshydrogénation oxydante.

Les "bronzes de vanadium" sont des composés de formule générale $\text{M}_x\text{V}_y\text{O}_z$ ou $\text{M}_x^{n+}\text{V}_{2-nx}^{5+}\text{V}_{nx}^{4+}\text{O}_5$ (x variant entre 0 et une limite supérieure qui dépend de la nature de M) dans lesquels le vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation 4 et 5, M étant un élément inséré dans un réseau de composition $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$. Ils sont principalement connus pour leurs propriétés de conductivité cationique dans la direction des tunnels (ou des feuillettes) du réseau tri(bi)dimensionnel covalent formé par les liaisons métal-oxygène où se situent les ions "dopants". Ils sont conducteurs électroniques n dans la direction perpendiculaire à ces tunnels (feuillettes). Peu de bronzes ont été utilisés en catalyse d'oxydation ménagée car ils favorisent souvent l'oxydation totale. Toutefois, comme on les retrouve parfois dans les catalyseurs après test quand ils se sont formés dans les conditions réactionnelles (par exemple V_2O_5 dopé au Cu, Cd ou à l'Ag), certains auteurs (54) leur attribuent un rôle catalytique non négligeable. D'ailleurs certains présentent des performances tout à fait honorables dans l'oxydation du propylène notamment (55).

L'oxyde de vanadium supporté sur TiO_2 a été principalement utilisé dans l'oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique (56). La sélectivité en anhydride phtalique est nettement améliorée par rapport à la phase V_2O_5 seule, et encore plus si l'anatase (plutôt que le rutile) est utilisée comme support.

Tous les systèmes d'oxydes de la forme : $\text{MoO}_3\text{-A}_x\text{O}_y$, où A est un second métal de transition, appartiennent à la famille des **molybdates** où l'anion MoO_4^{2-} forme un réseau ionocovalent avec le cation A entouré d'oxygènes. Les molybdates sont très connus pour être actifs et sélectifs dans de nombreuses réactions d'oxydation ménagée. Citons l'(amm)oxydation du propène sur molybdates de bismuth, la déshydrogénation oxydante

du butène sur les précédents ou sur d'autres systèmes $M\text{MoO}_4$ en présence de MoO_3 . Certains de ces catalyseurs multicomposants conduisent même à l'anhydride maléique à partir du butène ou du butane ($\text{UO}_2\text{MoO}_4/\text{MoO}_3$, $\text{CoMoO}_4/\text{MoO}_3$) (57).

Nous allons maintenant décrire les principales propriétés de ces systèmes et présenter les résultats catalytiques obtenus en oxydation du propane.

III.1 LES PHOSPHATES DE STRUCTURE "NASICON"

1.1 Données bibliographiques

1.1.1 Structure cristalline

La structure des phosphates de type "Nasicon" a été initialement décrite par L. Hagman et coll. avec la phase $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (58). Par analogie structurale avec cette phase, d'autres composés ont été indexés, en particulier $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (59), $\text{Cu}_{0,45}\text{Pd}_{0,05}\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (60). Ils cristallisent dans le système rhomboédrique $R\bar{3}c$. La maille hexagonale contient six unités moléculaires. Elle peut être décrite comme étant formée d'un réseau tridimensionnel rigide de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres TiO_6 (resp. ZrO_6) liés par les sommets (Fig. 1).

La charpente présente deux sites cationiques distincts pour les ions cuivreux usuellement appelés M(1) et M(2) :

M(1) se trouve au centre d'un octaèdre MO_6 ($M = \text{Cu}$) partageant des faces communes avec deux octaèdres TiO_6 (resp. ZrO_6) voisins (Fig. 1).

Le réseau de $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ peut être considéré comme formé de files infinies : $(\text{O}_3\text{TiO}_3\text{TiO}_3\text{CuO}_3\text{TiO}_3\text{TiO}_3\text{Cu})_\infty$ parallèles à l'axe \bar{c} et reliées entre elles par des tétraèdres PO_4 . Le site M(2) se situe entre les files sur un axe binaire (Fig. 2).

Les études réalisées sur les structures (58) montrent que, à température ambiante, les ions cuivreux occupent tous les sites M(1) du réseau tridimensionnel $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (resp. $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$).

Bussereau et coll. ont étudié la phase $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (63). Elle cristallise dans une maille monoclinique distordue dans laquelle les cations divalents occuperaient une partie des sites M(1) et des sites M(2) précédemment décrits.

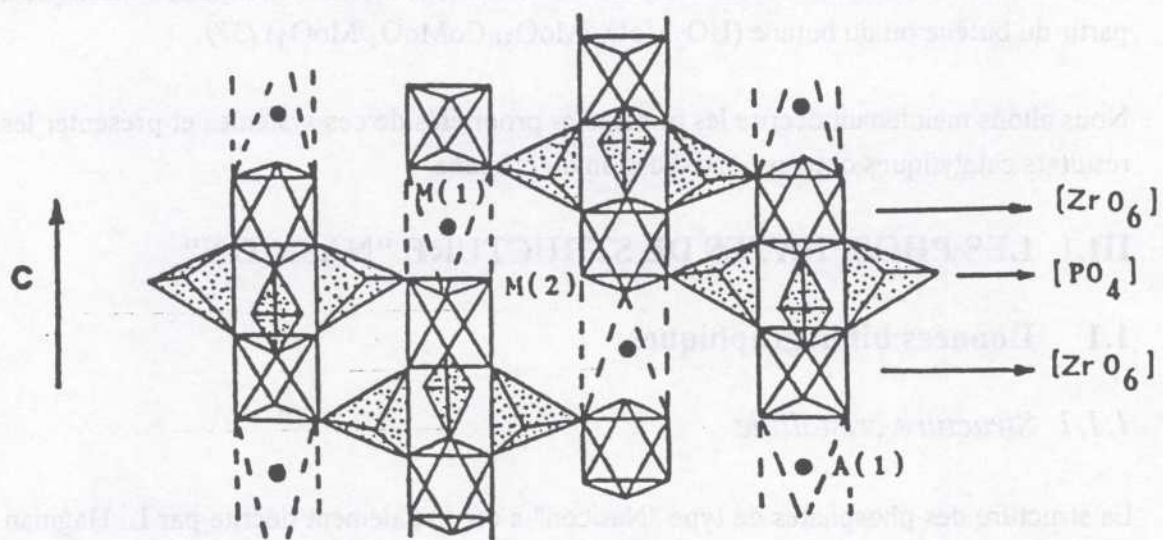


Figure 1

Enchaînement des octaèdres ZrO_6 et des tétraèdres PO_4
dans le réseau de $CuTi_2(PO_4)_3$ (8)

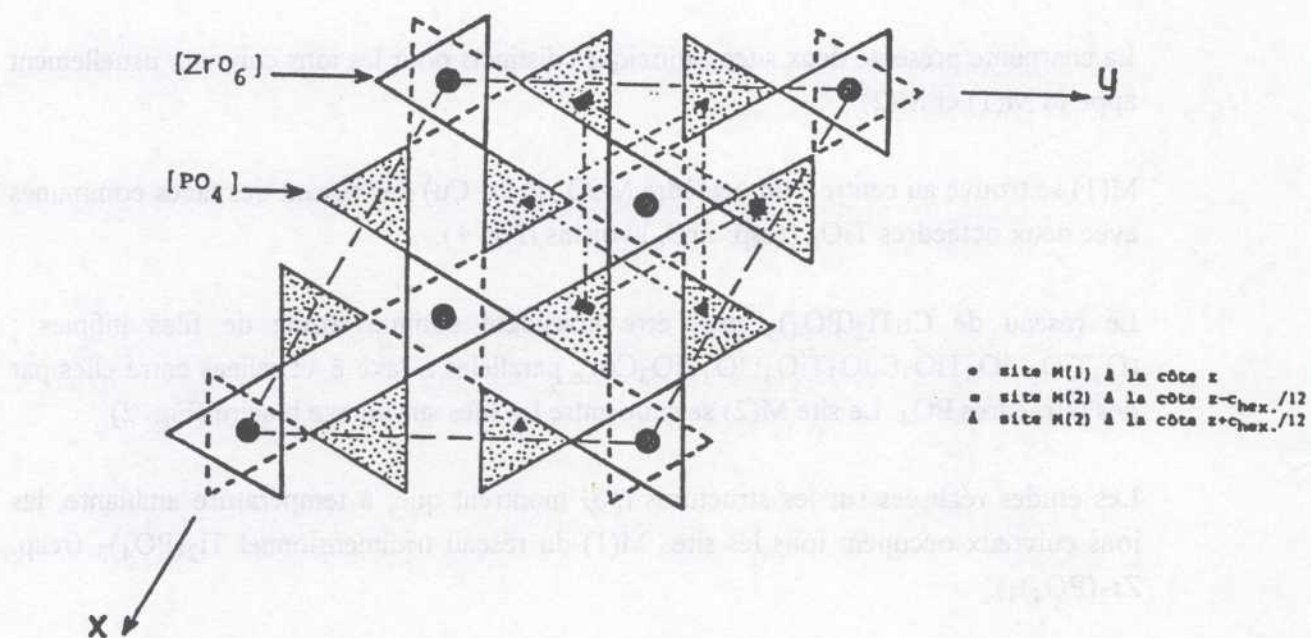


Figure 2

Projection partielle de la structure de type NASICON sur le plan xOy
Seuls les polyèdres $Cu(TiO_6)$, PO_4 et les sites $M(2)$ ont été représentés au voisinage
de la cote $z = 0,25$ (9)

Pour le composé $\text{Cu}_{0.45}\text{Pd}_{0.05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, l'ion Pd^{2+} étant en solution solide avec l'ion cuivreux se situe sans doute également dans les sites M(1) de la structure $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

1.1.2 Principales propriétés physicochimiques

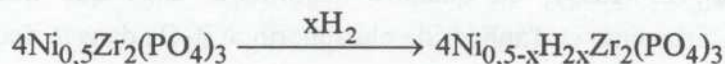
Nous avons synthétisé un nouveau composé, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, à partir de nitrate de nickel et TiCl_4 , HPO_3 (voir annexe page III-53) dont le diagramme DRX a pu être indexé par isotypie avec $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

* Conductivité cationique

D'un point de vue structural, les phosphates de type "Nasicon" ont la particularité de posséder un réseau tridimensionnel rigide [$\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$] (resp. [$\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$]) thermiquement stable. Les tunnels sont présents dans les trois directions de l'espace et permettent la mobilité des cations métalliques à l'intérieur du réseau cristallin, d'où la conductivité cationique.

* Capture d'hydrogène

Le composé $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ possède la particularité de réagir avec l'hydrogène selon la réaction :



L'expérience, décrite par Bussereau et coll. (63), consiste à chauffer le composé $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ dans un courant d'hydrogène-argon (10 % d'hydrogène) à 450°C pendant quinze heures.

La mise en évidence de cette réaction est très intéressante dans la mesure où l'étape déterminante de la déshydrogénation catalytique du propane en propylène exige un départ de l'hydrogène du groupe méthylène au milieu de la chaîne carbonée qui pourrait être fixé à l'état stationnaire par la phase lacunaire $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ pour former un composé intermédiaire.

* Catalyse d'oxydation du propylène en acroléine

$\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$) et $\text{M}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Cu}$) ont été utilisés comme catalyseurs pour la réaction ci-dessus. Comme il n'est pas question d'invoquer la mobilité de l'oxygène du réseau en raison de la rigidité du squelette [$\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$], il a été consi-

déré au laboratoire que les propriétés catalytiques étaient reliées à la mobilité cationique (60) : comme les tunnels débouchent automatiquement à la surface (quelles que soient les faces cristallines), les ions Cu^+ (par exemple) de surface sont réduits en Cu^0 qui se répand au fur et à mesure à la surface de $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$. La formation de tels "whiskers" a été d'ailleurs observée par microscopie électronique. La présence d'oxygène en excès conduit à la formation des oxydes Cu_2O et CuO qui assurent finalement l'activité.

1.2 Préparation et caractérisation des phases solides

1.2.1 Préparation

Il existe trois voies de synthèse des phosphates de structure "Nasicon" : solide (59), liquide (60) et sol-gel (63). Les catalyseurs testés ont été préparés suivant T. Kompany (60) selon le protocole opératoire décrit en annexe, à partir de nitrate de cuivre (Pd, Ni), de TiCl_4 et d'acide phosphorique. La calcination du précipité est effectuée en deux étapes :

- a) par chauffage sous air à 300°C pendant trois heures,
- b) par chauffage sous azote à 530°C pendant quatre heures.

1.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Selon les composés préparés les spectres DRX révèlent la présence de $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cu}_{0,45}\text{Pd}_{0,05}\text{Zr}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ en quantité majoritaire, ainsi que des traces de pyrophosphate de zirconium et d'anhydride phosphorique P_2O_5 dans le deuxième cas.

La phase $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ a été indexée par isotypie avec $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, étudiée par Bussereau et coll. (63) (Tableau III-1).

Aucune modification des spectres DRX n'a été observée après test.

1.2.3 Mesure des surfaces spécifiques (Tableau III-2)

On constate pour ces catalyseurs que la surface spécifique se situe dans une bonne moyenne par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

1.3 Résultats catalytiques

Les catalyseurs ont été testés dans les conditions suivantes : temps de contact $\tau = 1,8$ s ($0,70$ g/Nl/h) ; pressions partielles de propane, d'oxygène et d'azote respectivement : $p_{\text{C}_3\text{H}_8} = 20$ %, $p_{\text{O}_2} = 10$ %, $p_{\text{N}_2} = 70$ % pour un débit total de gaz entrant de 6 Nl/h ;

température $\leq 400^\circ\text{C}$. Les variations de conversion et de sélectivité en propylène et en oxydes de carbone en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{CuTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}_{0,45}\text{Pd}_{0,05}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, sont présentées dans le Tableau III-3.

TABLEAU III-1

INDEXATION DU SPECTRE $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
DANS LE SYSTEME MONOCLINIQUE

$\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (63)			$\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$		
$d_{\text{calc}} \text{ \AA}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{obs}} \text{ \AA}$	I/I_0	dcalc
7,560	20	11-1	7,562	20	7,565
7,190	20	110 ; 002	7,192	20	7,194
6,210	20	11-2 ; 200	6,212	20	6,217
5,630	20	21-2	5,634	20	5,635
5,100	10	30-2	5,103	10	5,105
4,810	10	11-3	4,813	10	4,814
4,410	100	020 ; 31-2	4,412	100	4,412
3,960	50	21-4 ; 12-2	3,963	50	3,966
3,770	80	022 ; 11-4	3,772	80	3,777
3,610	10	40-4 ; 220	3,615	10	3,619
3,470	50	113	3,476	50	3,477
3,340	10	32-2	3,345	10	3,346
3,130	80	22-4	3,132	80	3,132
3,100	80	400	3,103	80	3,105
3,040	50	32-4 ; 50-4	3,044	50	3,045
2,870	50	51-4 ; 005	2,875	50	2,877
2,790	50	024	2,793	50	2,794
2,740	50	131	2,744	50	2,745
2,560	80	51-6 ; 33-2	2,566	80	2,567
2,410	10	33-4	2,412	10	2,413
2,210	10	040	2,213	10	2,216
2,120	10	22-7	2,124	10	2,126
1,980	80	53-6	1,985	80	1,987
1,960	50	40-9 ; 70-8	1,962	50	1,962
1,870	20	80-4 ; 61-9	1,873	20	1,875

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$:

Groupe d'espace : $C2/c$; monoclinique

Paramètres de maille : $a = 15,31 \text{ \AA}$; $b = 8,84 \text{ \AA}$; $c = 18,29 \text{ \AA}$; $\beta = 123,9^\circ$

Densité : $d = 3,24 \text{ g/cm}^3$

TABLEAU III-2

**SURFACES SPECIFIQUES DES PHOSPHATES
DE STRUCTURE "NASICON"**

Echantillon	Surface spécifique avant test (m ² /g)
CuTi ₂ (PO ₄) ₃	4,2
Cu _{0,45} Pd _{0,05} φ _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	5,1
Ni _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	2,7

TABLEAU III-3

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHOSPHATES DU TYPE "NASICON"

Phase active	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
CuTi ₂ (PO ₄) ₃	200	0,09	11,7	0,9	--	--	87,4
	250	0,12	13,5	6,6	--	traces	79,7
	300	0,16	20,1	9,9	--	traces	69,9
	350	0,42	18,4	2,2	--	traces	79,4
	400	1,20	11,8	0,6	--	6,6	80,9
Cu _{0,45} Pd _{0,05} φ _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	200	0,22	9,8	0,2	--	traces	89,9
	250	0,32	5,8	0,2	0,2	traces	93,8
	300	0,93	1,7	0,4	0,2	traces	97,6
	350	1,50	1,2	0,2	0,1	traces	98,7
	400	10,10	0,4	0,1	0,1	traces	99,7
Ni _{0,5} Zr ₂ (PO ₄) ₃	200	0,20	10,0	--	--	--	90,0
	250	0,14	12,5	--	--	--	87,5
	300	0,13	14,6	--	--	--	85,4
	400	0,40	22,7	0,4	--	--	76,9

Conditions de test : τ = 0,70 g/Nl/h, 1,8 s ; C₃/O₂/N₂ = 20/10/70

On constate d'une manière générale que ces catalyseurs sont très peu actifs et peu sélectifs en propylène. Les principaux produits formés au cours de la réaction sont les oxydes de carbone CO, CO₂. Une seule conversion est notable : 10 % pour le composé Cu_{0,45}Pd_{0,05}φ_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ à 400°C mais l'oxydation du propane est alors totale.

1.4 Discussion

Compte tenu des résultats précédents et des caractérisations physicochimiques avant et après test, on constate que de façon générale la conversion est très faible et la sélectivité en oxydes de carbone importante.

Le seul composé présentant une activité intéressante est : Cu_{0,45}Pd_{0,05}φ_{0,5}Zr₂(PO₄)₃. A 400°C la conversion atteint 10 % mais elle est due aux particules de palladium métallique formées à la surface du catalyseur.

Nous avons rappelé que dans le cas de l'oxydation ménagée du propylène en acroléine, la migration des ions cuivreux vers la surface du catalyseur serait responsable de l'activité dans la mesure où l'hydrocarbure réduisant les ions cuivreux en cuivre métallique, la réoxydation du cuivre métallique est assurée par l'oxygène gazeux.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées dans le cas du propane, où l'atmosphère est nettement plus réductrice (C₃/O₂ = 2). Outre le fait que l'alcane est peu réactif, il est également possible que le propane adsorbé soit dégradé en oxydes de carbone sur des sites métalliques Cu⁰, Ni⁰, Pd⁰ formés avant les oxydes correspondants. En particulier ceci est valable pour le palladium Pd⁰ pour lequel la formation de l'oxyde est difficile (64, 65).

Dans le cas où l'oxyde se serait formé (Cu_xO, NiO), la dégradation du propane peut alors provenir de la réaction d'oxydation avec ces composés (66).

1.5 Conclusion

Les résultats obtenus avec les phosphates de structure "Nasicon" sont décevants. Nous n'avons donc pas poursuivi cette étude.

III.2 LES HÉTÉROPOLYANIONS

2.1 Données bibliographiques

2.1.1 Structure cristalline

On distingue une structure primaire (structure des hétéropolyanions mêmes) et une structure secondaire (arrangement tridimensionnel des hétéropolyanions, contre-ions et eau de cristallisation).

Structure primaire

Les 12-hétéropolyanions cristallisent selon la structure de Keggin de symétrie tétraédrique (Fig. 3). Le tétraèdre central XO_4 est entouré par douze groupements octaédriques MO_6 . Les octaèdres sont séparés en quatre groupes M_3O_{13} liés par les sommets entre eux et avec le tétraèdre central.

Les octaèdres d'un même groupe sont connectés par trois arêtes. Il y a quatre types d'atomes d'oxygène dans la structure :

- O_a (4 oxygènes internes reliant X et M),
- O_b (12 oxygènes liant les différents groupes M_3O_{13} par les sommets),
- O_c (12 oxygènes liant les différents octaèdres d'un même groupe par les arêtes),
- O_d (12 oxygènes terminaux liés à un seul atome métallique M).

Structure secondaire

C'est l'arrangement tridimensionnel des hétéropolyanions, des cations et des molécules d'eau de cristallisation. En opposition avec la rigidité de la structure moléculaire des 12-hétéropolyanions, la structure secondaire est en général flexible, cette caractéristique étant particulièrement intéressante lorsque ces composés sont utilisés comme catalyseurs. La structure secondaire varie en effet avec la composition chimique, les conditions de synthèse et le traitement thermique.

On distingue une structure primaire (structure des hétéropolyvaux isolés) et une structure secondaire (arrangement tridimensionnel des hétéropolyvaux, 2-ions de valence élevée).

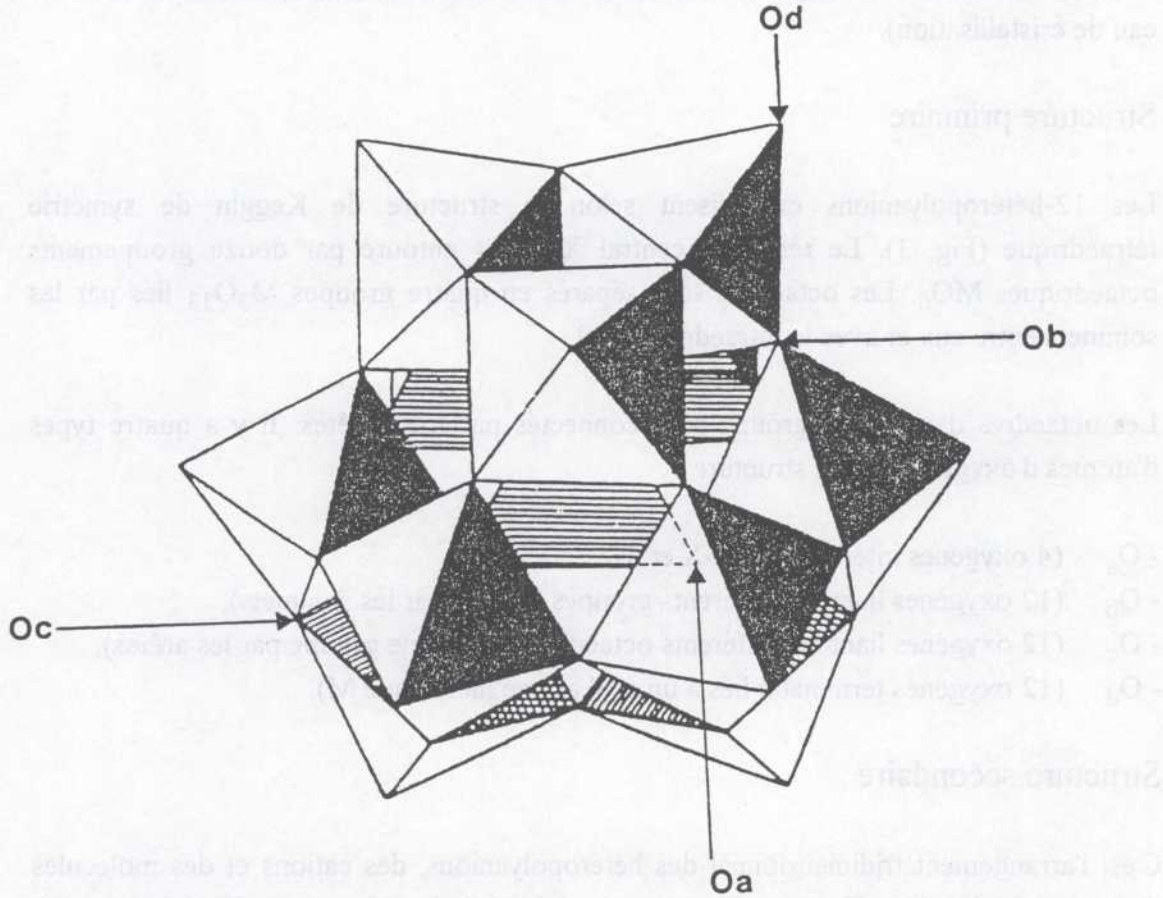


Figure 3

Schéma de la structure de l'anion 12-molybdophosphate (14)

2.1.2 Principales propriétés physicochimiques

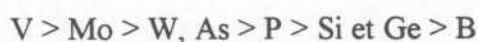
Les hétéropolyanions en solution sont des acides de Brønsted plus forts que les acides minéraux usuels tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Cette forte acidité est due d'une part à la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes du polyanion et d'autre part à la polarisation des liaisons externes : $M-O_d$.

A l'état solide, la force d'acidité des hétéropolyacides est du même ordre de grandeur que celle mesurée en solution. Les deux types d'acidité proviennent dans ce cas :

- des protons des sels d'acides (acidité de Brønsted),
- des protons issus d'une hydrolyse partielle des composés durant la préparation,
- de la dissociation de l'eau de constitution,
- des protons formés pour compenser la réduction des cations métalliques,
- de l'acidité de Lewis des ions métalliques.

On observe non seulement une acidité de surface, mais aussi une participation de toute la masse aux propriétés acides. Ces dernières (types de sites, densité et force des sites) dépendent non seulement de la nature des éléments constituant l'anion mais aussi des contre-ions et même du degré d'hydratation.

A l'état solide comme en solution, les hétéropolyanions sont des oxydants puissants. Ils sont facilement réduits en donnant des produits intensément colorés, les "hétéropoly-blues", qui conservent généralement la structure de Keggin. Leurs propriétés oxydantes dépendent de la nature des ligands et de l'atome central. Le pouvoir oxydant augmente de gauche à droite, selon :



Ces composés sont des cristaux moléculaires contenant beaucoup d'atomes d'oxygène susceptibles d'une grande activité en catalyse d'oxydation totale ou ménagée. La Figure 4 (68) suffit pour comprendre ce fait.

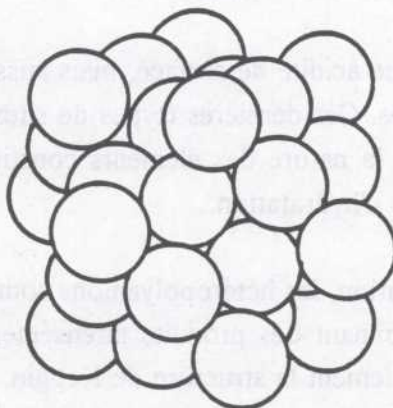
Les hétéropolyanions en solution sont des entités bien définies qui possèdent une structure cristalline particulière. Cette structure est déterminée par la charge négative et la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes du polyanion et d'autre part à la polarisation des liaisons covalentes (M-O).

A fortiori, la force d'attraction des hétéropolyanions est du même ordre de grandeur que celle observée en solution. Ces deux types d'attraction prévalent dans ce cas.

Les groupes des sels à la fois (cation et anion) des hétéropolyanions sont donc des entités bien définies qui possèdent une structure cristalline particulière. Cette structure est déterminée par la charge négative et la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes du polyanion et d'autre part à la polarisation des liaisons covalentes (M-O).

On observe non seulement une structure cristalline particulière, mais aussi une structure moléculaire particulière. Cette structure est déterminée par la charge négative et la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes du polyanion et d'autre part à la polarisation des liaisons covalentes (M-O).

A fortiori, la force d'attraction des hétéropolyanions est du même ordre de grandeur que celle observée en solution. Ces deux types d'attraction prévalent dans ce cas.



$V > M > W, A > P > S, R < O > B$

Ces composés sont des cristaux moléculaires hétéropolyanioniques. Ils possèdent une structure cristalline particulière. Cette structure est déterminée par la charge négative et la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble des atomes du polyanion et d'autre part à la polarisation des liaisons covalentes (M-O).

Structure des cristaux moléculaires hétéropolyanioniques montrant les atomes d'oxygène en surface (7)

2.2 Préparation et caractérisation des phases solides

2.2.1 Préparation

Les hétéropolyanions ont été synthétisés au laboratoire par M.J. Bartoli.

La méthode utilisée pour préparer $H_4PMo_{11}VO_{40}$ a été élaborée dans le laboratoire du Professeur Hervé à l'Université de Paris VI ; elle-même inspirée de la méthode décrite par Coutin (69, 70).

Elle consiste à acidifier par un acide fort un mélange phosphate-vanadate en présence de molybdate dans les conditions stoechiométriques (Cf. Annexe page III-53).

L'hétéropolyacide est extrait par le diéthyl-oxyde et la solution obtenue est mise à cristalliser à 4°C. De gros cristaux rouges efflorescents se déposent au bout de 48 heures. On obtient l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ à $29H_2O$ qui, abandonnés à l'air ambiant, se déshydratent pour donner l'acide à $13H_2O$.

$H_6PMo_9V_3O_{40}$ a été préparé selon la méthode de G.A. Tsigdinos et C.F. Hallada (71). Le principe est le même que pour $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (Cf. Annexe page III-53).

L'hétéropolyanion $(VO)H_2PMo_{11}VO_{40}$ a été synthétisé par substitution à partir de $H_4PMo_{11}VO_{40}$. La méthode employée est celle des sulfates. Elle consiste à neutraliser les protons par l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2$ puis à précipiter le baryum Ba^{2+} par le sulfate du contre-ion à introduire. Après filtration du sulfate de baryum, une solution aqueuse de l'hétéropolyanion $(VO)H_2PMo_{11}VO_{40}$ est obtenue, que l'on traite comme précédemment.

L'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ a été déposé sur du carbure de silicium (Aldrich) pur à plus de 99 %. Le dépôt de la phase active sur le support s'effectue selon la méthode dite de "dépôt à humidité naissante" (Cf. Annexe page III-53).

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les hétéropolyanions ayant évolué au cours du temps, les spectres de diffraction X ne nous donnent pas de renseignements complémentaires.

2.2.3 Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques sont présentées dans le Tableau III-4. Les valeurs sont suffisantes par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

TABLEAU III-4

SURFACES SPECIFIQUES DES HETEROPOLYANIONS ET DES MELANGES D'OXYDES ISSUS DE LA DECOMPOSITION DES HETEROPOLYANIONS PAR CHAUFFAGE A HAUTE TEMPERATURE

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /SiC *Mélange des oxydes	7,0 (avant test) 6,0 (après test)
H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀ *Mélange des oxydes	5,2 (avant test) 5,0 (après test)
(VO)H ₂ PMo ₁₁ VO ₄₀ *Mélange des oxydes	5,6 (avant test) 6,1 (après test)

* Aux températures supérieures à 400°C, les HPA se décomposent et la formulation correspond probablement à un mélange des oxydes.

2.3 Résultats catalytiques

Les catalyseurs ont été testés dans les conditions suivantes : temps de contact $\tau = 0,8$ s ; pressions partielles de propane, d'oxygène et d'azote choisies respectivement $p_{C_3H_8} = 10$ %, $p_{O_2} = 10$ %, $p_{N_2} = 80$ %, pour un débit total de gaz entrant de 13,5 NI/h ; température $\leq 548^\circ\text{C}$. Le Tableau III-5 présente les variations de conversion et de sélectivités en propylène, en acroléine et en oxydes de carbone pour les composés : H₄PMo₁₁VO₄₀ déposé sur SiC ; H₆PMo₉V₃O₄₀ ; (VO)H₂PMo₁₁VO₄₀ et les mélanges d'oxydes issus de leur décomposition par chauffage à haute température.

D'une manière générale, on constate que ces catalyseurs sont très peu actifs (conversion ≤ 3 %) et peu sélectifs en propylène. La majeure partie des produits formés est constituée par les oxydes de carbone, que ce soit pour les hétéropolyanions ou les mélanges d'oxydes. Il faut noter cependant la présence non négligeable de produits oxydés, en particulier de l'acroléine : 8,3 % à 400°C pour le composé H₄PMo₁₁VO₄₀ déposé sur SiC.

TABEAU III-5
PERFORMANCES CATALYTIQUES DES HETEROPOLYANIONS

Phase active	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ déposé sur SiC	250	0,28	0,14	17,7	--	--	--	82,2
	270	0,28	0,17	27,3	--	--	--	72,7
	300	0,28	0,23	36,6	--	--	--	63,4
	330	0,28	0,65	44,1	--	--	--	55,8
	400	0,28	1,60	53,4	0,6	--	8,3	37,6
	450	0,64	0,95	57,3	0,3	--	--	42,3
	500	0,64	2,16	42,7	0,6	--	--	56,6
Mélange des oxydes	530	0,64	4,13	27,1	0,6	0,1	--	72,1
	250	0,29	0,26	20,0	0,8	--	--	79,1
	287	0,29	0,78	14,1	0,9	--	--	84,9
H ₆ PMo ₉ V ₃ O ₄₀	316	0,29	1,17	19,1	0,9	--	--	80,0
	330	0,29	1,50	19,0	1,2	0,1	5,4	74,1
	400	0,29	3,00	28,1	1,6	--	5,9	64,4
	450	0,65	4,85	44,7	0,4	--	--	54,8
	500	0,65	2,50	28,8	0,6	--	--	70,5
Mélange des oxydes	530	0,65	2,55	29,5	0,6	0,1	2,2	67,5
	250	0,30	0,18	17,5	0,2	--	--	82,2
	282	0,30	0,23	13,2	--	--	--	86,8
VOH ₂ PMo ₁₁ VO ₄₀	302	0,30	0,22	17,1	--	--	--	82,9
	324	0,30	0,24	21,5	0,4	--	--	78,1
	352	0,30	0,28	24,5	--	--	--	75,5
	384	0,30	0,41	27,2	0,2	--	1,5	71,1
	400	0,30	0,45	30,9	0,2	0,1	1,6	67,0
	452	0,68	1,05	32,4	0,6	0,1	2,7	64,2
Mélange des oxydes	501	0,68	1,91	32,8	1,0	0,1	2,8	63,1
	548	0,68	3,60	23,0	3,8	0,9	1,5	70,8

2.4 Discussion

Compte tenu des résultats précédemment présentés, on constate une activité de craquage à basse température ($< 400^{\circ}\text{C}$).

Les essais ont été effectués sans vapeur d'eau, ce qui peut entraîner une régénération difficile des hétéropolyanions comme il a été noté par différents auteurs.

Le composé $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ déposé sur le support SiC convertit plus que les deux autres hétéropolyanions. On peut en conclure qu'il est plus dispersé et réagit donc mieux. Il est possible également que les transferts de chaleur s'effectuent mieux.

Au-delà de 400°C , les hétéropolyanions sont décomposés en un mélange d'oxydes. On observe alors une augmentation de la quantité de propylène formé et de celle des oxydes de carbone : donc ils sont plus actifs.

2.5 Conclusion

Malgré la faible activité des composés étudiés, la présence d'acroléine pour l'hétéropolyanion $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est non négligeable à 400°C . Donc ces catalyseurs pourraient être potentiellement intéressants pour l'oxydation ménagée du propane.

III.3 LES VANADATES ET OXYDE DE VANADIUM

3.1 Données bibliographiques

3.1.1 Structure cristalline

- Le métavanadate de zinc $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $\text{C}2/m$. La structure déterminée par Ng (72) est constituée d'octaèdres VO_6 distordus joints par les arêtes et connectés aux octaèdres ZnO_6 (Fig. 5).

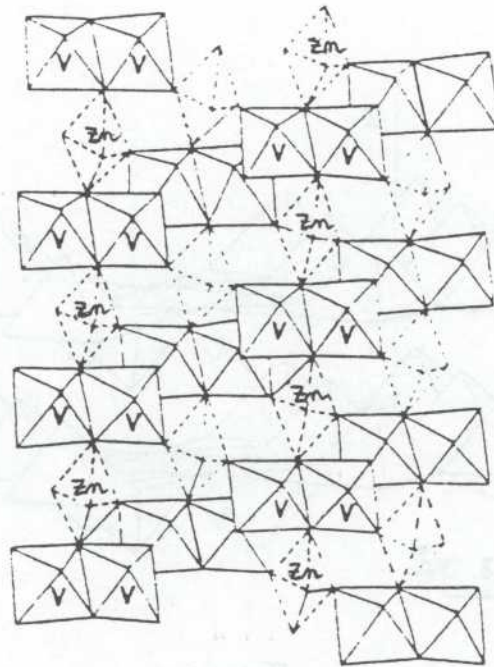


Figure 5

Structure de $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$

- Les phases $\text{Zn}_{1,95}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$, $\text{Zn}_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$ et CuV_2O_5 appelées "bronzes oxygénés de vanadium", cristallisent respectivement dans les systèmes orthorhombiques D_{2h}^{26} et D_{2h}^{13} . La structure de $\text{Zn}_{0,03}\text{V}_2\text{O}_5$ (resp. $\text{Zn}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$) est constituée de feuillets parallèles formés par les atomes de vanadium et leur environnement oxygéné, dont la cohésion est assurée par les ions Zn insérés.
- L'oxyde de vanadium V_2O_5 cristallise dans le système orthorhombique D_{2h}^{13} . La structure lamellaire est constituée de rangées d'octaèdres liés par les arêtes (Fig. 6). La Fig. 7 montre l'environnement octaédrique distordu du vanadium dans la structure. La liaison correspondant au vanadyle $\text{V}=\text{O}$ est plus courte que les autres (1,54 Å). Il en résulte une anisotropie responsable de l'arrangement en feuillets de la structure avec formation du plan de clivage (001).
- L'anatase TiO_2 cristallise dans le système tétragonal D_{4h} . Sa structure peut être représentée par un empilement pseudo-cubique à faces centrées d'oxygènes ; les atomes de titane occupant la moitié des sites octaédriques (Fig. 8).

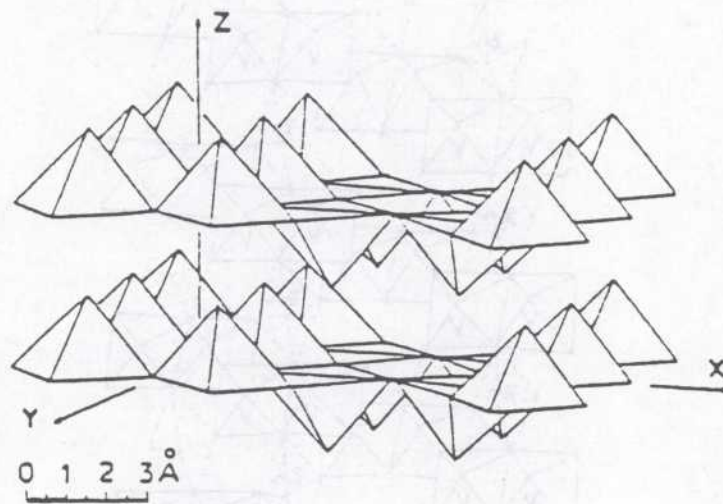


Figure 6

Perspective cavalière de V_2O_5 (3)

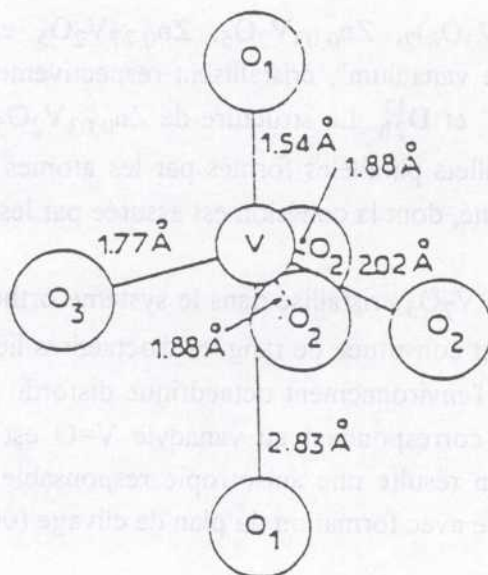


Figure 7

Environnement de V_2O_5 (3)

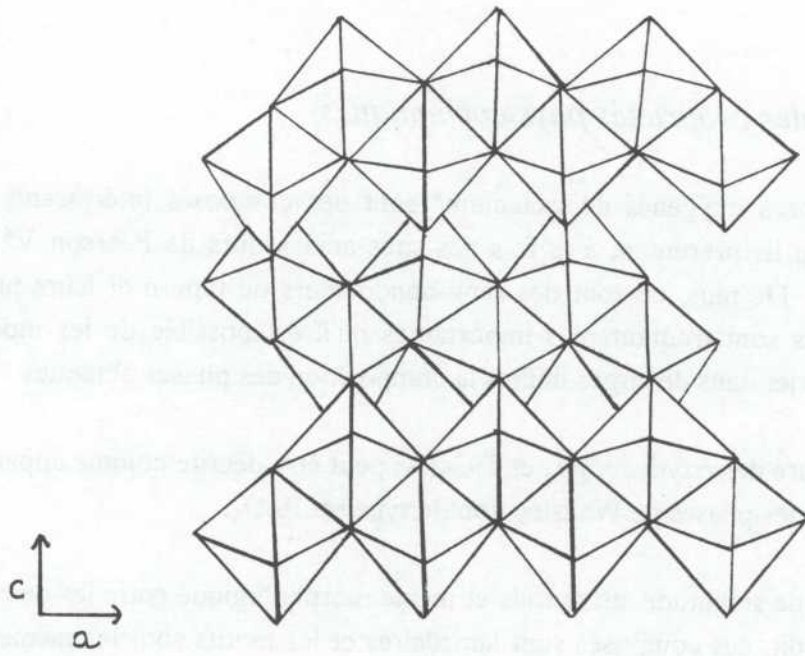


Figure 8

Structure de TiO_2 anatase (3)

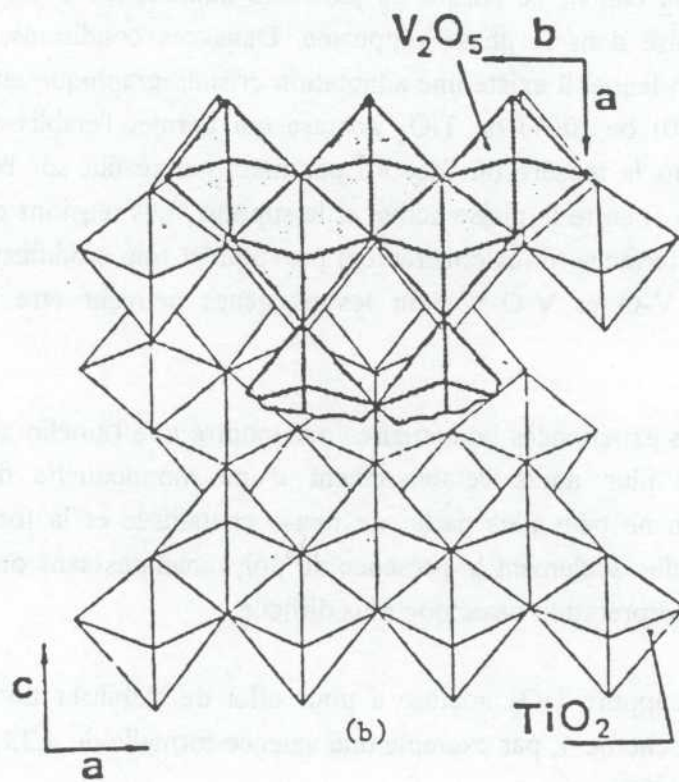


Figure 9

Adaptation cristallographique entre les plans (001) de V_2O_5 et (001) de TiO_2 anatase (3)

3.1.2 Principales propriétés physicochimiques

- Les "bronzes oxygénés de vanadium" sont des composés intéressants dans la mesure où ils présentent à la fois des sites acides durs de Pearson V^{4+} et des sites V^{5+} . De plus, ce sont des semi-conducteurs de type n et leurs propriétés électriques sont d'autant plus importantes qu'il est possible de les modifier en faisant varier dans de larges limites la composition des phases obtenues.
- La structure des oxydes V_2O_5 et $TiO_2(A)$ peut être décrite comme appartenant à la famille des phases de Wadsley dont le type est ReO_3 .

Il existe une grande similitude structurale et même morphologique entre les deux oxydes (56). Autrement dit, ces composés sont lamellaires et les motifs sont les mêmes sur les plans statistiquement présents en surface (Fig. 9).

Lors des études consacrées au laboratoire sur le système $[V_2O_5-TiO_2]$, catalyseur d'oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique, les proportions adoptées à l'époque de V_2O_5/TiO_2 étaient de l'ordre de plusieurs monocouches permettant d'observer du V_2O_5 cristallisé dans la phase supportée. Dans ces conditions, un modèle avait été proposé selon lequel il existe une adaptation cristallographique entre les plans (001) de V_2O_5 et (010) ou (001) de TiO_2 anatase qui permet l'établissement d'une "pseudo-épitaxie" (dans la mesure où l'accord paramétrique se fait sur l'étendue de très petits microdomaines) entre la phase active et le support. Les tensions et les compressions au niveau des interfaces (dites cohérentes) provoquent une modification de la polarisation des liaisons V-O et V-O-V dont les oxygènes peuvent être impliqués dans l'acte catalytique.

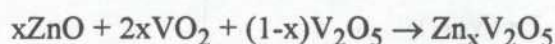
En réalité, les expériences postérieures ont montré que l'amélioration des performances n'augmentent plus après l'établissement d'une monocouche de V_2O_5 : dans ces conditions on ne peut plus parler de phase cristallisée et la forte interaction avec le support entraîne seulement la présence de polyvanadates sans ordonnancement, ce qui rend toute interprétation beaucoup plus difficile.

De plus, le support TiO_2 anatase a pour effet de stabiliser un degré d'oxydation du vanadium proche de 4, par exemple une valence formelle de 4,33, ce qui correspond au sous-oxyde V_6O_{13} .

3.2 Préparation et caractérisation des phases solides

3.2.1 Préparation

- Les phases $Zn_{0,03}V_2O_5$, $Zn_{0,27}V_2O_5$, CuV_2O_5 ont été préparées en ampoule à sceller sous vide, par action de quantités appropriées de ZnO (resp. CuO), VO_2 et V_2O_5 . Deux chauffages à $630^\circ C$ de 24 heures chacun ont été réalisés, séparés par un broyage fin destiné à homogénéiser le produit obtenu après le premier traitement. L'équation de réaction s'écrit :



- Le métavanadate de zinc a été synthétisé sous vide en ampoule à sceller à $630^\circ C$ à partir d'oxyde de zinc et d'anhydride vanadique en proportions stoechiométriques.
- La phase $Zn_{1,95}(V_3O_8)_2$ s'obtient en ampoule scellée sous vide et chauffée à $630^\circ C$ par action du métal zinc sur un mélange de composition ZnO et V_2O_5 en quantités appropriées.
- La synthèse de V_2O_5 déposé sur TiO_2 (A) a été effectuée selon la méthode décrite par J. Papachryssanthou (56). L'oxyde de titane (*Tham et Mulhouse, AT1, Bayertitan A*) est mis en suspension dans une solution de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 acidifiée par de l'acide oxalique ($pH = 1$). Le mélange est évaporé à sec sur plaque chauffante et le résidu solide séché à $110^\circ C$ pendant une heure. Le solide est calciné à $450^\circ C$ sous oxygène pendant 12 heures.

3.2.2 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des différents catalyseurs avant et après test sont conformes à ceux donnés antérieurement dans la littérature (73). On remarque que les "bronzes oxygénés de vanadium au zinc" ont tendance à se décomposer en anhydride vanadique pour les phases $Zn_{0,03}V_2O_5$ et $Zn_{0,27}V_2O_5$ et en métavanadate de zinc pour la phase $Zn_{1,95}(V_3O_8)_2$.

3.2.3 Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des différents composés sont présentées dans le Tableau III-9.

TABLEAU III-6
MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Echantillon	Surface spécifique avant test (m ² /g)
Zn (VO ₃) ₂	6,0
Zn _{0.03} V ₂ O ₅	7,5
Zn _{0.27} V ₂ O ₅	7,7
Zn _{1.95} (V ₃ O ₈) ₂	10,0
CuV ₂ O ₅	6,5
V ₂ O ₅ /TiO ₂	13,0

On remarque pour ces catalyseurs que la surface spécifique se situe dans une bonne moyenne par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

3.3 Résultats catalytiques

Les catalyseurs ont été testés dans les conditions suivantes : temps de contact : $\tau = 1,8$ s ; pressions partielles de propane, d'oxygène, d'eau et d'azote respectivement $p_{C_3H_8} = 20$ %, $p_{O_2} = 10$ %, $p_{H_2O} = 30$ % $p_{N_2} = 40$ %, pour un débit total de gaz entrant de 6 NI/h ; température $\leq 507^\circ\text{C}$.

Le Tableau III-7 résume les principales variations de conversion et de sélectivité en propylène pour l'oxyde de vanadium déposé sur TiO₂, le métavanadate de zinc et les différents "bronzes oxygénés du vanadium".

TABLEAU III-7

— PERFORMANCES CATALYTIQUES OPTIMALES DES COMPOSES AU VANADIUM

Type de phase testée	τ (g/Nl/h) (1,8 s)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
				C3H6	CO, CO2	Oxydés
Zn (VO ₃) ₂	1,17	454	8	53,0	45,5	1,0
Zn _{0,03} V ₂ O ₅	1,07	409	8,5	41,0	58,5	-
Zn _{0,27} V ₂ O ₅	1,15	410	5,5	24,0	76,0	-
Zn _{1,95} (V ₃ O ₈) ₂	1,20	200	43 *	100,0	-	-
CuV ₂ O ₅	1,18	507	8	7,5	91,5	-
V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,82	409	12	48,0	51,5	-

* Les performances chutent au bout de 10 minutes et deviennent très faibles (1 %) après une heure de test

Pour CuV₂O₅ et les "bronzes au zinc" : Zn_{0,03}V₂O₅ et Zn_{0,27}V₂O₅ on observe une faible activité et une sélectivité importante en oxydes de carbone.

Le métavanadate de zinc et l'oxyde de vanadium déposé sur TiO₂(A) sont plus actifs (8 à 13 % de conversion) et relativement sélectifs en propylène (49 % à 53 %), la sélectivité en acroléine restant faible (< 2 %).

La phase Zn_{1,95}(V₃O₈)₂ est très active (jusqu'à 43 % de conversion) et très sélective en propylène (100 %) à 200°C mais la conversion chute au cours du temps et devient très faible au bout d'une heure (1 %).

3.4 Discussion

Compte-tenu des résultats précédents et des caractérisations physicochimiques après test, les "bronzes oxygénés de vanadium au zinc" ne sont pas stables par chauffage en milieu réactionnel, ce qui présente un inconvénient certain.

Les résultats obtenus pour V₂O₅ déposé sur TiO₂(A) montrent que, comme pour l'oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique, il existe un effet de synergie pour l'instant difficilement explicable quantitativement. Ces résultats peuvent être améliorés en particulier en étudiant la nature du support et la quantité d'oxyde de vanadium à

déposer sur le support. Cette étude a été effectuée au laboratoire de Lille par N. Boisdrion (1), et a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- a) La nature du support TiO_2 est importante pour l'activité et la sélectivité du catalyseur. Le support qui permet d'obtenir la sélectivité la plus élevée en propène est sous forme anatase, a une faible aire spécifique, et comporte des impuretés superficielles. La forme anatase ne peut expliquer à elle seule l'augmentation de sélectivité.
- b) La quantité de V_2O_5 déposée n'a que très peu d'influence sur la sélectivité en propène dans la gamme de concentration utilisée (de 2 à 37 monocouches théoriques).

III.4 LES MOLYBDATES ET OXYDES DE MOLYBDENE

4.1 Données bibliographiques

4.1.1 Structure cristalline

* Les oxydes de molybdène

Le trioxyde de molybdène cristallise dans les systèmes orthorhombique Pbnm et hexagonal.

La structure cristalline de MoO_3 orthorhombique est une structure lamellaire constituée par un enchaînement d'octaèdres $[\text{MoO}_6]$ plus ou moins déformés se tenant par les sommets dans la direction x et par les arêtes et les sommets dans la direction z (Fig. 10).

La structure hexagonale est détaillée par Olenkova et coll. (74). Elle est également lamellaire et formée d'un enchaînement d'octaèdres $[\text{MoO}_6]$ distordus se tenant par les arêtes dans la direction z (Fig. 11).

Pour les deux systèmes, l'environnement du molybdène est présenté Figs. 12 et 13. Nous observons que la double liaison $\text{Mo}=\text{O}$ est plus longue pour MoO_3 hexagonal. De même, il faut noter un raccourcissement de la liaison $\text{Mo}-\text{O}_3$ entre l'oxyde orthorhombique et hexagonal et une élongation de la liaison opposée MoO_3' ce qui se traduit par une coordination tendant à devenir pentaédrique.

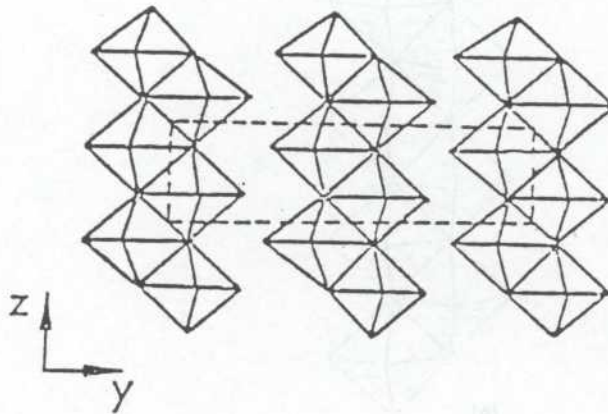
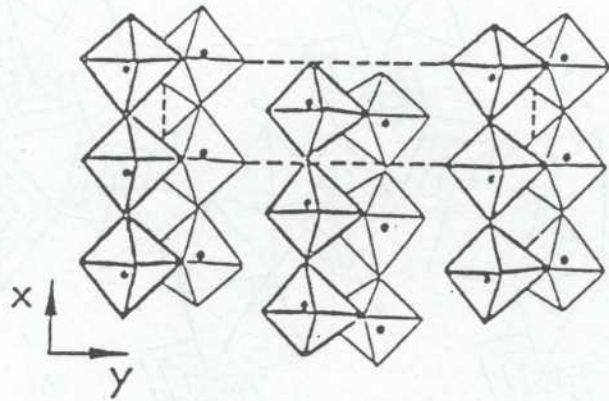
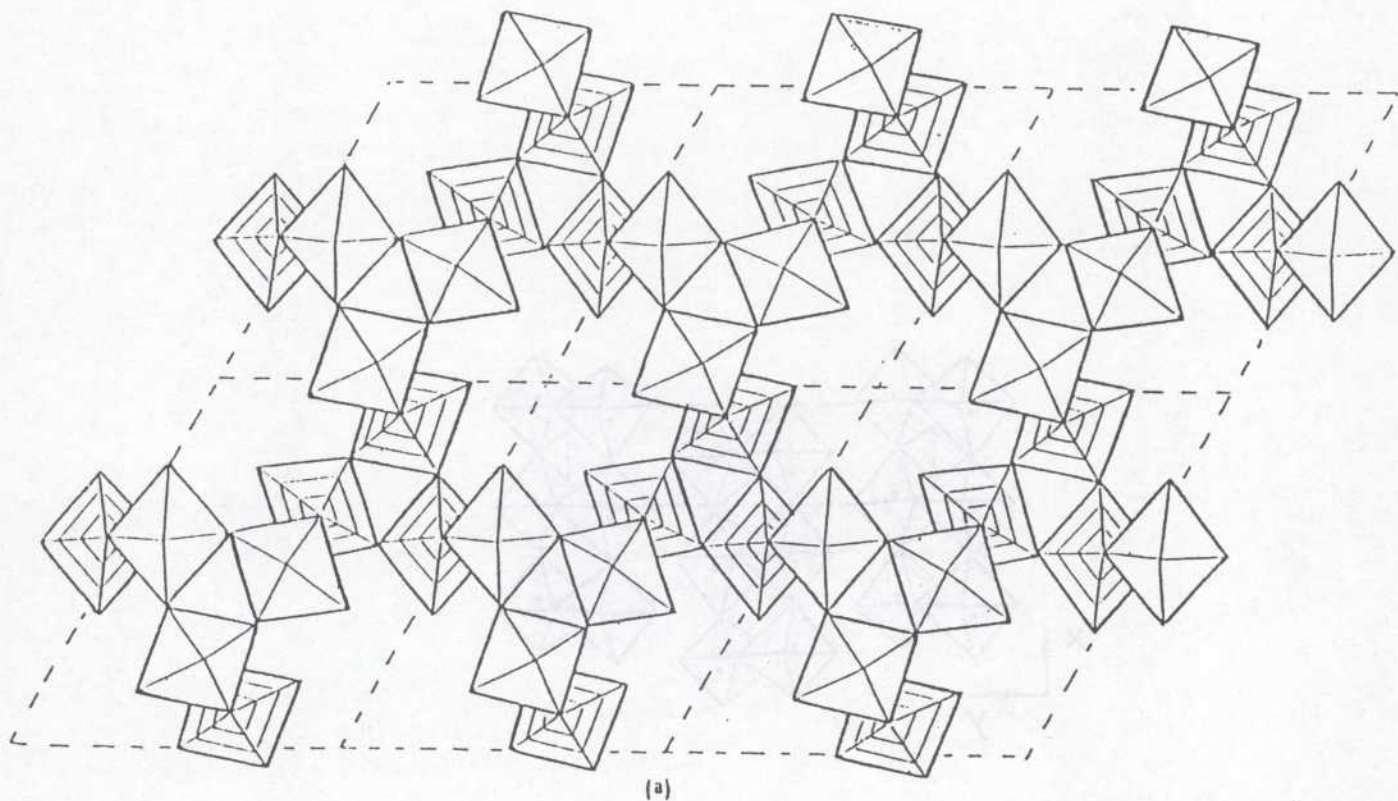
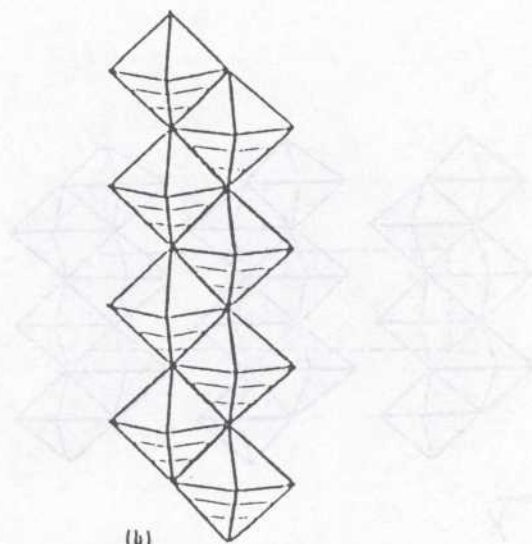


Figure 10

Structure cristalline de MoO₃ orthorhombique (23, 24)



(a)



(b)

Figure 11

Structure de MoO_3 hexagonal (22)

- a) **Projection sur xy**
- b) **Enchaînement des octaèdres selon z**

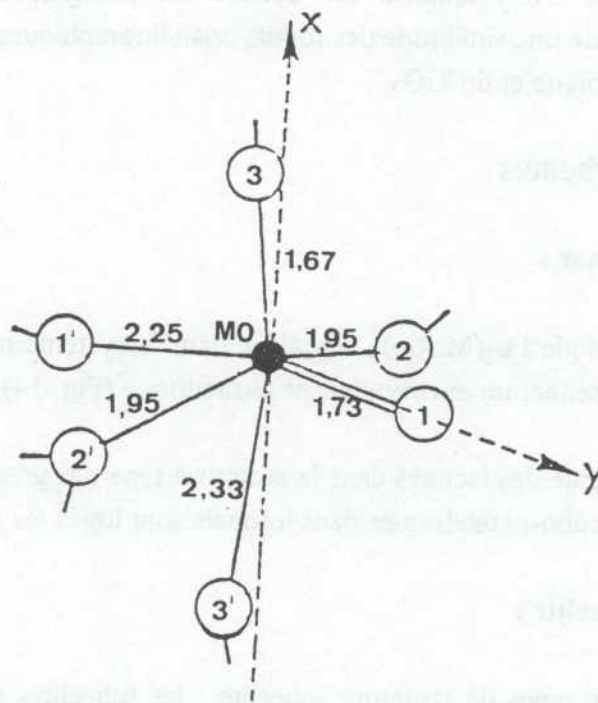


Figure 12

Environnement de MoO₃ orthorhombique (23, 24)

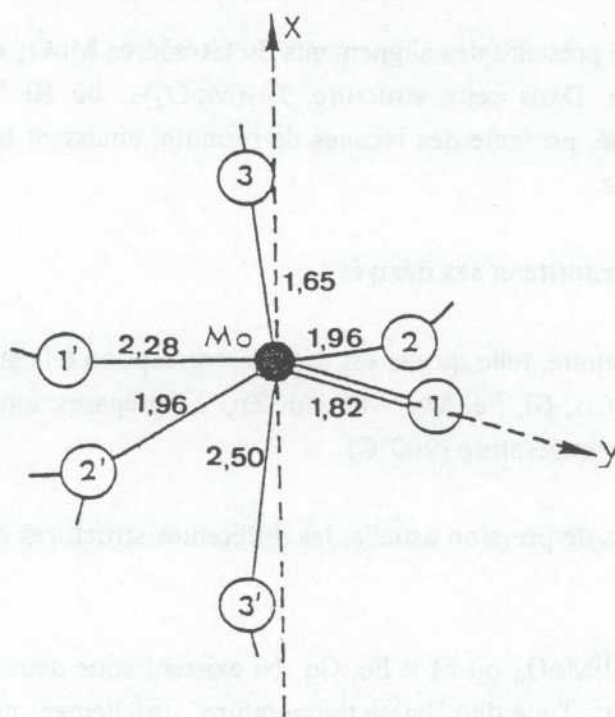


Figure 13

Environnement de MoO₃ hexagonal (22)

La description de TiO_2 anatase est donnée au paragraphe 3.1.1. Comme pour $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, il existe une similitude des motifs cristallographiques des plans de clivage de MoO_3 orthorhombique et de TiO_2 .

* Les molybdates

La structure grenat :

Le molybdate ferrique $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ cristallise dans le système monoclinique $P2_1/a$. Les ions ferriques possèdent un environnement tétraédrique (Fig. 14).

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ présente des lacunes dans la structure type des grenats : $A_3^{\text{II}} B_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$. En effet, les sites cubo-octaédriques dans lesquels sont logés les ions A^{II} sont vides.

La structure scheelite :

On distingue deux types de structure scheelite : les scheelites idéales du type $A^{\text{II}}\text{BO}_4$ (CaWO_4) et les scheelites lacunaires $A_2^{\text{III}}\square(\text{BO}_4)_3$ où \square représente une lacune ordonnée de cation par rapport à la structure idéale. Le molybdate de bismuth $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ appartient au deuxième type de structure (Fig. 15).

La structure idéale présente des alignements de tétraèdres MoO_4 et de cations dans une maille quadratique. Dans cette structure, $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, où Bi^{3+} est octacoordiné et Mo^{6+} tétracoordiné, présente des lacunes de bismuth, abaissant la symétrie qui devient monoclinique $P2_1/c$.

La structure wolframite et ses dérivés :

La structure wolframite, telle qu'elle est définie, correspond à la structure des composés $M^{\text{II}}\text{MoO}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}, \dots$) préparés sous haute pression ($P = 60$ kbars) et haute température (900°C).

Dans les conditions de pression usuelle, les différentes structures obtenues sont dérivées de la wolframite.

Les molybdates $M^{\text{II}}\text{MoO}_4$ où $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ existent sous deux variétés allotropiques monocliniques $C2/m$, l'une dite "basse température" usuellement notée dans la littérature α , l'autre dite "haute température" et notée β .

La variété α est la plus proche de la structure wolframite.

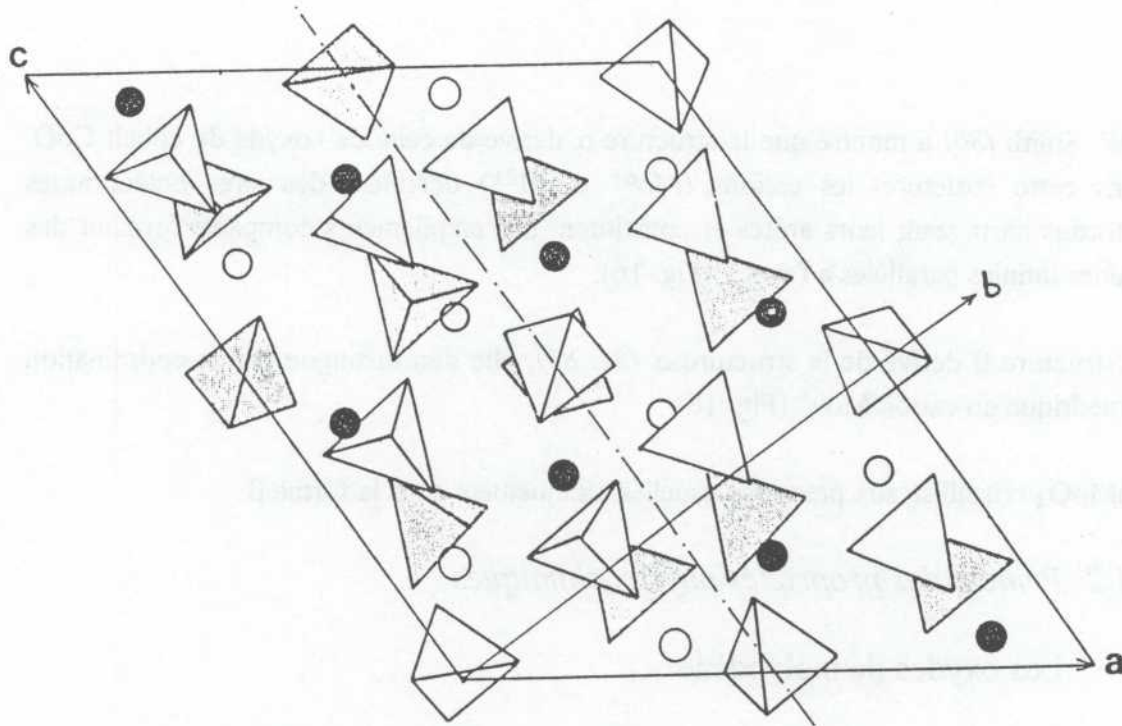


Figure 14

Projection de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sur le plan (010) (25, 26)
(les ions Fe^{3+} sont représentés par les cercles)

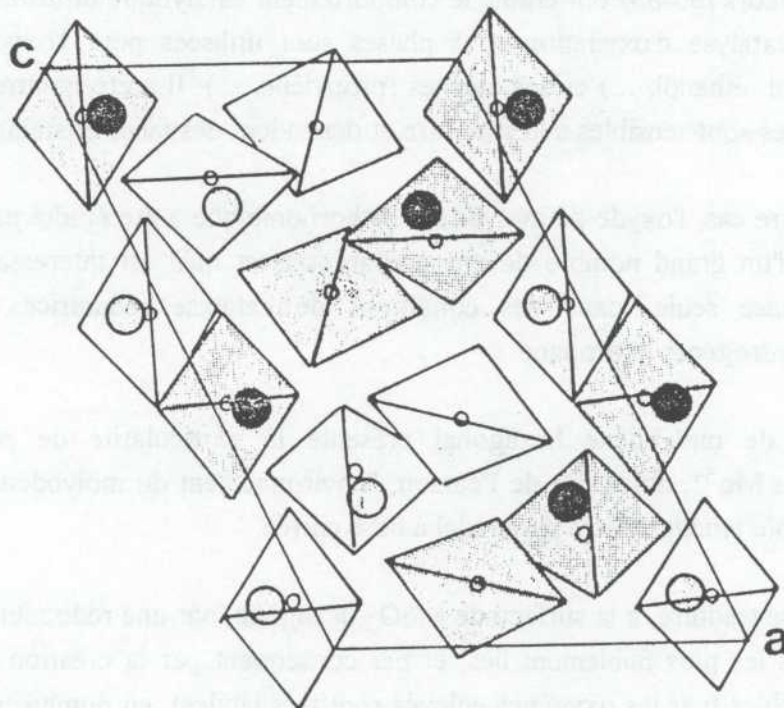


Figure 15

Projection de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ sur le plan (010) (27)
(les ions Bi^{3+} sont représentés par les grands cercles
et les ions Mo^{6+} par les petits cercles)

G.W. Smith (80) a montré que la structure α dérive de celle de l'oxyde de cobalt CoO. Dans cette structure, les cations (Mo^{6+} et M^{2+}) occupent des sites octaédriques distordus partageant leurs arêtes et constituent des empilements compacts formant des chaînes infinies parallèles à l'axe \bar{c} (Fig. 16).

La structure β dérive de la structure α (81, 82), elle s'en distingue par la coordination tétraédrique du cation Mo^{6+} (Fig. 16).

MnMoO_4 cristallise aux pressions usuelles, uniquement sous la forme β .

4.1.2 Principales propriétés physicochimiques

* Les oxydes de molybdène

Les oxydes de molybdène peuvent être apparentés à des phases de Wadsley du type ReO_3 . Rarement utilisés seuls en catalyse d'oxydation, ils constituent pourtant la base d'un très grand nombre de catalyseurs industriels (Bi-Mo-O, Fe-Mo-O, V-Mo-O, ...).

Peu d'auteurs (83-88) ont étudié le comportement catalytique du trioxyde de molybdène pur en catalyse d'oxydation. Ces phases sont utilisées pour l'oxydation des alcools (méthanol, éthanol, ...) et des alcènes (propylène, ...). Il a été montré que les réactions impliquées sont sensibles à la structure et dépendent des faces cristallines exposées.

Dans notre cas, l'oxyde de molybdène orthorhombique a été étudié parce qu'il constitue la base d'un grand nombre de nos préparations et qu'il est intéressant de contrôler si cette phase seule, dans des conditions de catalyse réductrices, ne suffit pas à oxydeshydrogéner le propane.

L'oxyde de molybdène hexagonal présente la particularité de posséder des sites potentiels Mo^{5+} , acide dur de Pearson, l'environnement du molybdène dans la structure hexagonale tendant à être pyramidal à base carrée.

Cela va se traduire, à la surface de MoO_3 hexagonal par une réductibilité importante des oxygènes les plus faiblement liés, et par conséquent par la création de sites acides de Lewis faibles (car les oxygènes enlevés sont très labiles), en nombre plus important que pour MoO_3 orthorhombique. Il est, d'autre part, vraisemblable que l'augmentation de la longueur de la double liaison $\text{Mo}=\text{O}$ puisse permettre aussi sa réduction au cours de la réaction : le départ de l'oxygène créant alors un site acide fort de Lewis (89) (car l'oxygène enlevé est doublement lié).

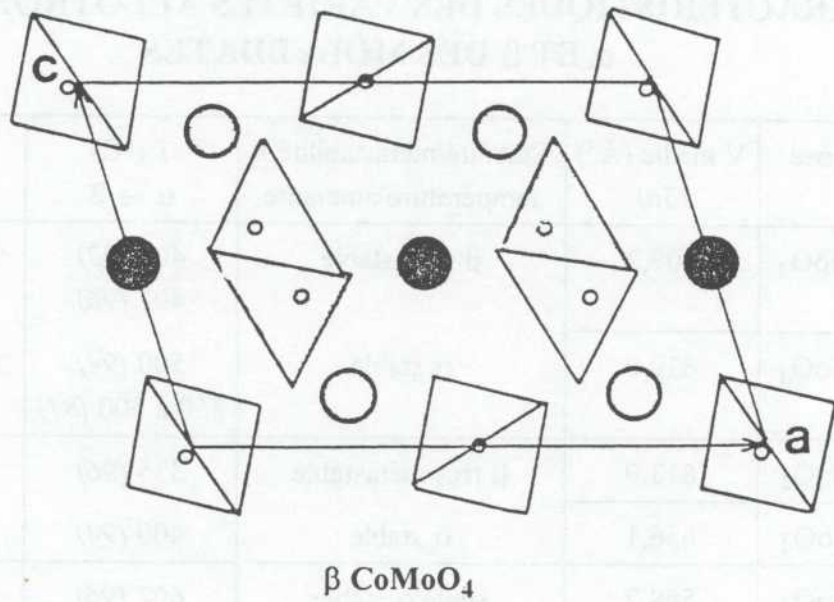
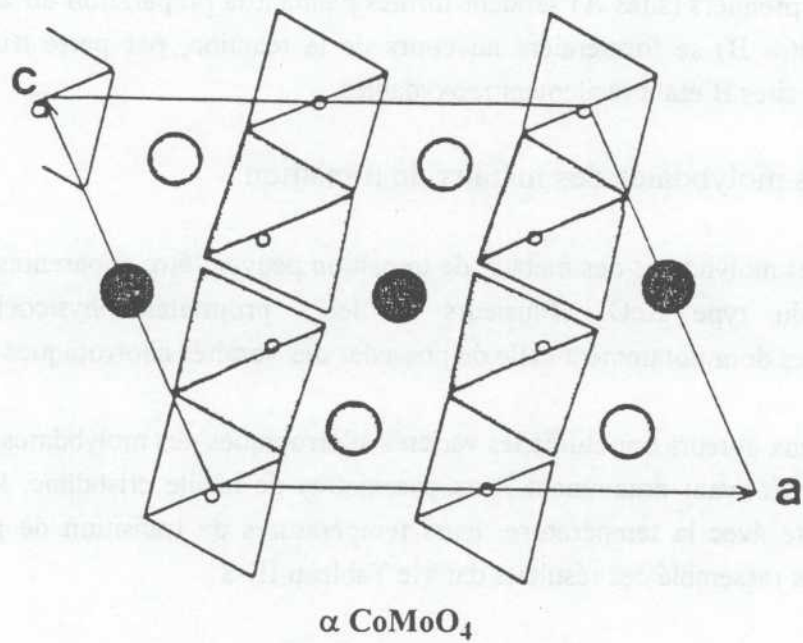


Figure 16

Projection sur (010) des phases haute et basse température (resp. α et β) du molybdate de cobalt (38)

(les grands cercles représentent les ions Co^{2+} , les petits cercles les molybdènes (décentrés dans les tétraèdres de symétrie C_3))

MoO₃ déposé sur TiO₂ anatase contient selon Akimoto et coll. (91) deux types de sites Mo⁵⁺ : les premiers (sites A) seraient formés pendant la préparation du catalyseur et les seconds (sites B) se formeraient au cours de la réaction, par perte d'un oxygène du réseau, ces sites B étant facilement réoxydables.

* Les molybdates des métaux de transition

Certains des molybdates des métaux de transition peuvent être apparentés aux phases de Wadsley du type ReO₃. Plusieurs de leurs propriétés physicochimiques sont intéressantes dont notamment celle de posséder des variétés allotropiques différentes.

De nombreux auteurs ont étudié les variétés allotropiques des molybdates des métaux de transition, décrivant notamment leurs paramètres de maille cristalline, leur stabilité et métastabilité avec la température, leurs températures de transition de phase $\alpha \rightleftharpoons \beta$. Nous avons rassemblé ces résultats dans le Tableau III-8.

TABLEAU III-8

**CARACTERISTIQUES DES VARIETES ALLOTROPIQUES
 α ET β DES MOLYBDATES**

Composé	V maille (Å ³) (50)	Stabilité/métastabilité à température ambiante	T (°C) $\alpha \rightarrow \beta$	T (°C) $\beta \rightarrow \alpha$
α CoMoO ₄	607,2	β métastable	400 (92) 407 (96)	100 à 25 (92)
β CoMoO ₄	639,0	α stable	500 (94) 350 à 500 (81)	95 à -25 (82)
α FeMoO ₄	613,9	β très métastable	335 (96)	-195 (111)
β FeMoO ₄	656,1	α stable	400 (94)	
α NiMoO ₄	588,7	seule α stable	602 (96) 680 (93)	220 (93)
β NiMoO ₄	630,0	(β non métastable)	690 (94)	
β MgMoO ₄	642,1	β stable	-	-
β MnMoO ₄	683,1	β stable	-	-

L'abondance des résultats, ne se recoupant parfois que très approximativement, est le reflet de multiples particularités dont sont à l'origine ces molybdates, et dont il est nécessaire de connaître l'existence.

Stabilité et métastabilité :

Bien que la phase β CoMoO_4 soit la plus stable à haute température et sous pression usuelle, il est possible d'obtenir cette même phase à température ambiante, à la suite d'un simple refroidissement après avoir dépassé la température de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette phase est donc métastable à température ambiante. Cette métastabilité peut être rompue par une simple contrainte mécanique exercée sur la phase β . Il est donc fréquent d'obtenir pour CoMoO_4 un mélange des phases α et β à température ambiante.

En ce qui concerne NiMoO_4 , la phase β n'a par contre jamais été isolée à température ambiante et ne montre donc pas de caractère de métastabilité.

Peu d'explications de ce caractère de métastabilité ont été avancées. Par contre, en ce qui concerne les diagrammes stables, Sleight et Chamberland (94) interprètent les différences de stabilité des variétés allotropiques entre les cations M^{II} (Mn, Co, Ni, Mg, Fe) plutôt par leur électronégativité que par leur taille. Les plus électropositifs (Mg, Mn) favorisent la coordination tétraédrique du molybdène, donc la stabilité de la phase β MMoO_4 .

Caractéristiques des transitions de phases $\alpha \rightleftharpoons \beta$

Dès 1955, Coleuille (81) a observé que la température de transition α $\text{CoMoO}_4 \rightarrow \beta$ CoMoO_4 varie entre 350°C et 500°C, selon la température et la durée du traitement thermique préalable. Ce fait expérimental a été attribué à la présence d'oxyde de molybdène résiduel, disparaissant lorsque la durée ou la température augmentent.

Mazzocchia et coll. (93) ont également montré qu'un excès de molybdène sous forme MoO_3 abaisse la température de transition du molybdate de nickel, par contre un excès de nickel NiO empêche toute transition entre les deux phases. D'autre part, la plupart des auteurs ont observé que les molybdates de cobalt, de nickel et de fer, portés à haute température, donnent lieu au refroidissement, à une désintégration parfois violente des cristaux. L'intensité de cette désintégration décroît dans l'ordre des cations Ni, Co, et Fe et pour un cation donné, est d'autant plus forte et rapide lors du refroidissement que l'échantillon a été préalablement porté à plus haute température.

J. Chojnacki et coll. (92) ont précisé, pour CoMoO_4 , les conditions d'obtention de cette désintégration. Celle-ci, observée entre 100°C et 25°C pour CoMoO_4 , et conduisant à la variété α , n'apparaît que lorsque l'échantillon a été porté au-delà de 900°C . Cette température correspondrait à l'apparition irréversible d'une phase α considérée comme dérivée de la phase β CoMoO_4 (95) par distorsion et caractérisée par une distribution aléatoire des cations Co^{2+} et Mo^{6+} dans les vides du réseau des oxygènes. En-dessous de 930°C , la phase β CoMoO_4 conserverait sa structure et deviendrait métastable au refroidissement, ne se transformant en α CoMoO_4 que sous l'effet d'une contrainte mécanique.

Une interprétation a été donnée par P. Courtine et coll. (96) pour la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ des molybdates de Fe, Co, Ni axée sur l'énergie de stabilisation du champ cristallin, en se servant des mesures DRX, de spectroscopie UV-visible par réflexion diffuse et de mesures thermiques (ATD). Pour ces auteurs, la température de transition et la variation d'enthalpie correspondante croissent dans l'ordre des énergies de stabilisation.

Enfin, Saito et coll. (82) ont observé par dilatométrie, un effet de la taille des particules sur les températures de transition α $\text{CoMoO}_4 \rightleftharpoons \beta$ CoMoO_4 . Sur un échantillon préparé à 1300°C , ils ont constaté que si la température de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ reste invariablement égale à 350°C , la température de la transition inverse diminue de 95°C à -25°C lorsque la taille des cristallites diminue.

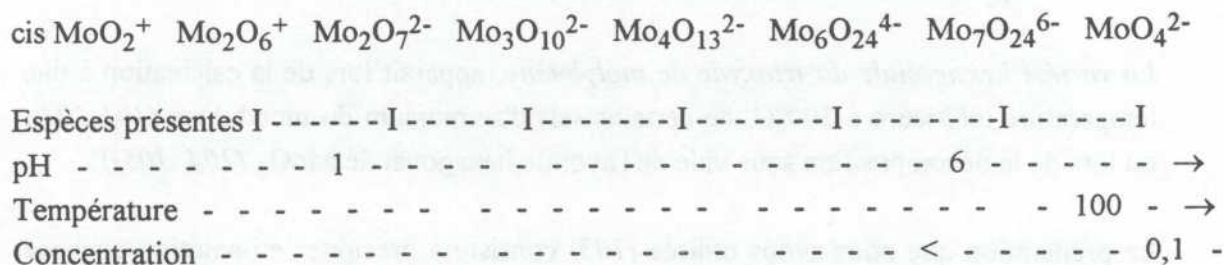
En ce qui concerne NiMoO_4 , il a été établi (97) que la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ augmente et que celle de la transition inverse diminue lorsque la durée ou la température du traitement thermique augmente. Ces faits expérimentaux ont été interprétés par un effet de relâchement des contraintes internes des cristallites lorsque l'on augmente la température.

4.1.3 Synthèse

De nombreuses méthodes de synthèse des molybdates sont décrites dans la littérature. La préparation de ces catalyseurs reste cependant délicate à réaliser.

En effet, dans les méthodes les plus couramment utilisées, les phases molybdates sont souvent précipitées ou copécipitées en solution aqueuse. Or, les anions molybdates ont des domaines de stabilité en solution qui dépendent du pH, de la température et de la concentration.

Ils peuvent s'associer entre eux pour former des anions complexes : les isopolymolybdates. Les domaines d'existence des isopolymolybdates en fonction de la concentration, du pH et de la température (98-100) peuvent être résumés par le schéma suivant (100) :



Ainsi l'ion heptamolybdate Mo₇O₂₄⁶⁻, souvent employé lors des préparations de catalyseurs molybdates, peut être dépolymérisé en solution de plusieurs façons pour donner l'espèce molybdate MoO₄²⁻. Synthèse en milieu dilué, élévation de température (proche de l'ébullition), addition d'ammoniaque sont autant de méthodes, classées par ordre d'efficacité, pour favoriser la formation de l'ion MoO₄²⁻, elles sont souvent utilisées simultanément.

Outre ces isopolyanions, d'autres espèces comme des hétéropolyanions au molybdène peuvent également être formées pendant la précipitation.

Compte-tenu des nombreuses espèces chimiques présentes en solution aqueuse, il est difficile a priori de contrôler la formulation des précurseurs finaux car les espèces les moins solubles ne sont pas forcément majoritaires mais elles précipitent en premier. Cette technique est donc souvent décevante quant à son résultat. Des études physico-chimiques sont nécessaires pour contrôler la préparation du molybdate obtenu.

D'autres méthodes de synthèse, plus simples et aussi plus fiables au niveau de la formulation des précurseurs finaux, peuvent également être mises en oeuvre : par exemple les synthèses par évaporation à sec, imprégnation, ou encore par voie solide ou sol-gel.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 MoO_3

* Préparation et caractérisation des phases solides

La variété hexagonale du trioxyde de molybdène, apparaît lors de la calcination à une température inférieure à 300°C, de certains sels d'ammonium du molybdène (101-103), ou lors de la décomposition sous vide de l'hydrate hexagonal de MoO_3 (104, 105)).

La préparation que nous avons utilisée (103) consiste à précipiter en solution aqueuse chaude (environ 80°C) l'heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ par de l'acide nitrique. Le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau déminéralisée puis évaporé à sec à l'évaporateur rotatif. Il est calciné à 250°C sous air pendant cinq heures.

L'oxyde de molybdène de variété orthorhombique a été préparé par décomposition de l'heptamolybdate d'ammonium à 400°C sous air pendant cinq heures.

La méthode de dépôt de l'oxyde de molybdène orthorhombique sur du dioxyde de titane sous forme anatase, choisie est donné par M. Akimoto et coll. (91). Du dioxyde de titane est ajouté à une solution aqueuse contenant 0,04 mol/l d'acide molybdique et 0,5 mol/l d'acide oxalique. Le mélange est évaporé à sec à l'évaporateur rotatif. La calcination du produit résiduel est effectuée sous air à 500°C pendant cinq heures.

Diffraction des rayons X

L'échantillon calciné à 250°C est formé d'oxyde de molybdène hexagonal, son spectre de diffraction X étant conforme aux données de la littérature (103-105, 107, 108).

L'échantillon calciné à 400°C est l'oxyde de molybdène orthorhombique.

Les phases décelées par diffraction des rayons X pour l'oxyde de molybdène supporté sont MoO_3 orthorhombique et TiO_2 anatase.

Mesure des surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques avant test des divers échantillons sont rassemblées dans le Tableau III-9.

TABLEAU III-9

MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Echantillon	Surface spécifique avant test (m ² /g)
MoO ₃ orthorhombique	1,2
MoO ₃ hexagonal	2,0
MoO ₃ /TiO ₂	5,7

Ces valeurs sont faibles (< 10 m²/g) mais suffisantes par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

Résonance paramagnétique électronique

Cette technique a permis de mettre en évidence les sites Mo⁵⁺ contenus dans MoO₃ déposé sur TiO₂ anatase (Fig. 17 et 18).

La comparaison des spectres à température ambiante et à la température de l'azote liquide a permis de mettre en évidence l'existence de deux signaux (A) et (B) :

$$\begin{array}{ll} \text{signal A : } g_{IIA} = 1,8887 & g_{\perp A} = 1,950 \\ A_{IIA} = 125 \text{ G} & A_{\perp A} = 29 \text{ G} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{signal B : } g_{IIB} = 1,8674 & g_{\perp B} = 1,962 \\ A_{IIB} = 125 \text{ G} & A_{\perp B} = 30 \text{ G} \end{array}$$

A température ambiante, les deux signaux sont de même intensité. A 77 K, le signal B devient plus intense que le signal A.

D'autre part :

$$\begin{array}{l} \Delta GA = g_{\perp A} - g_{IIA} = 0,0613 \\ \Delta GB = g_{\perp B} - g_{IIB} = 0,0946 \end{array}$$

Puisque $\Delta GA < \Delta GB$, Mo_A⁵⁺ doit être entouré par plus de ligands oxygènes que Mo_B⁵⁺. Autrement dit, Mo_B⁵⁺ a une symétrie octaédrique mais plus lacunaire que Mo_A⁵⁺.

Probablement, ces sites sont Mo_{6c}⁵⁺ et Mo_{5c}⁵⁺ et pas Mo_{4c}⁵⁺ puisque ce dernier n'est observable qu'à 77 K.

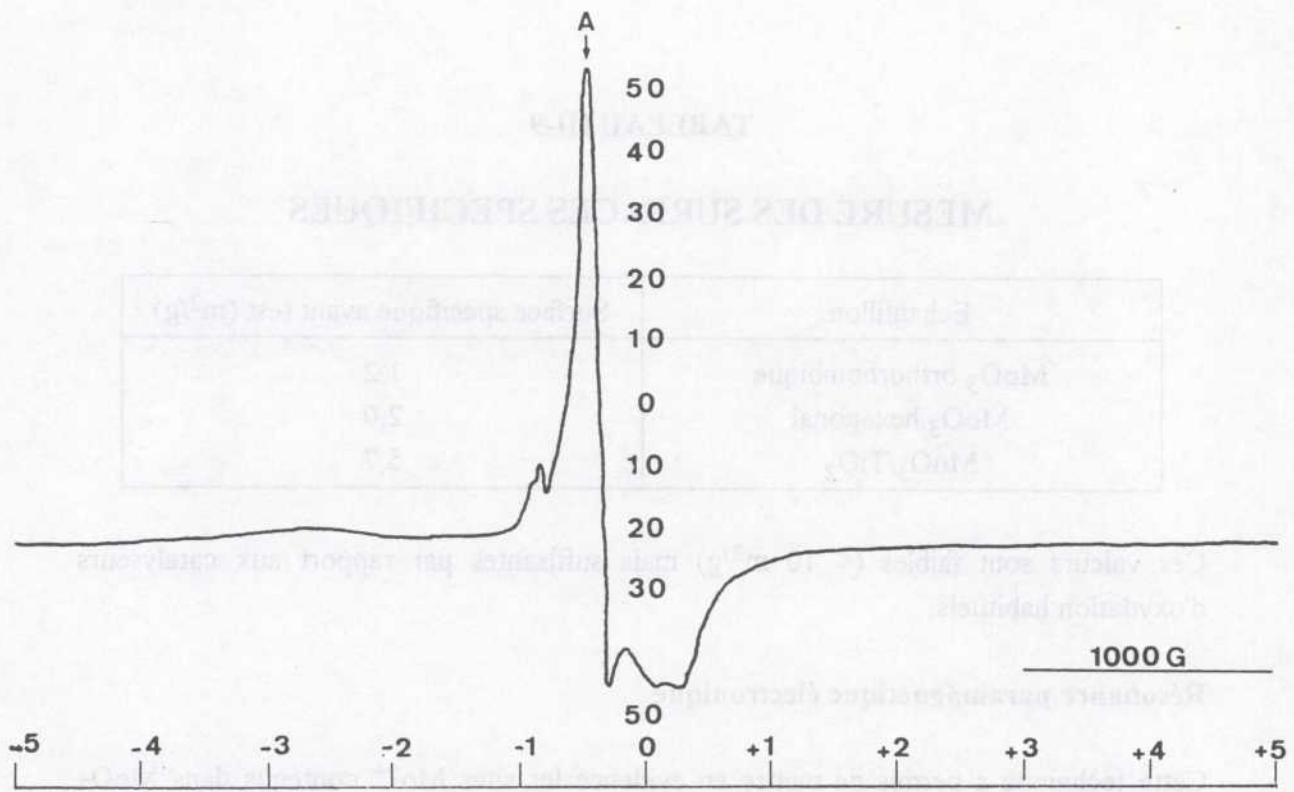


Figure 17

Spectre RPE de MoO₃/TiO₂ à température ambiante

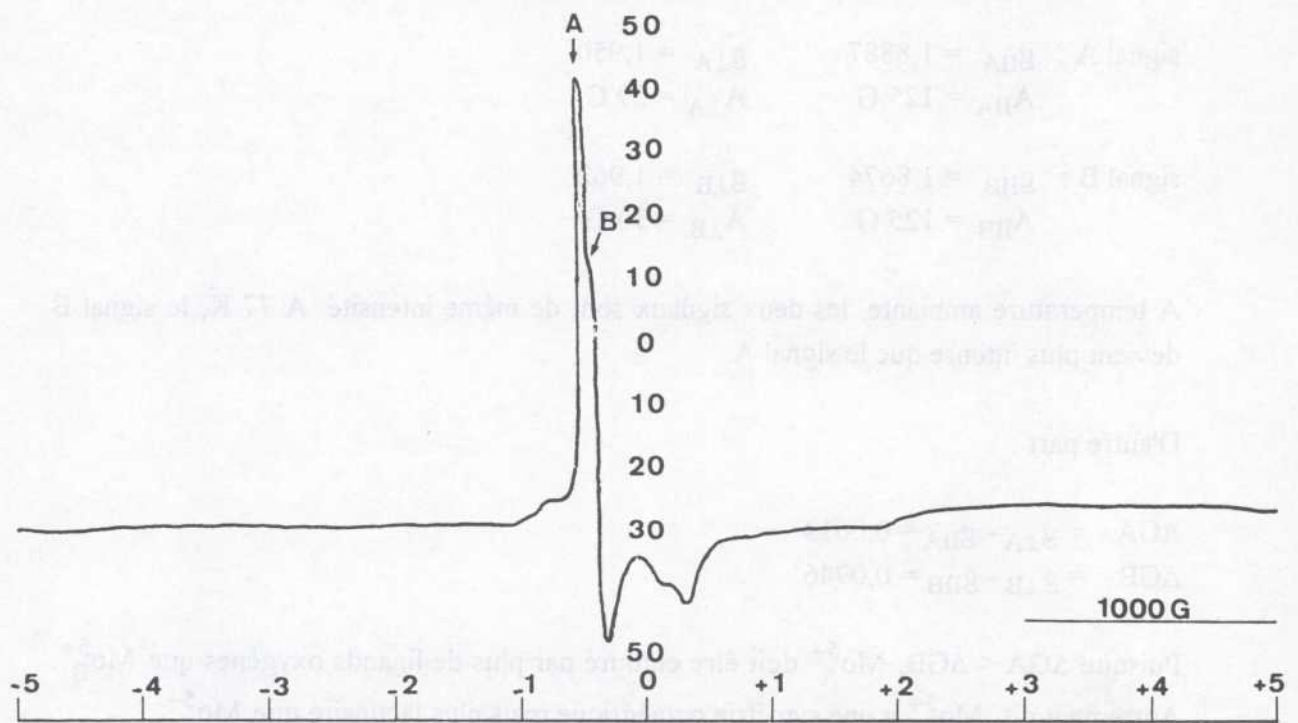


Figure 18

Spectre RPE de MoO₃/TiO₂ (A) à la température de l'azote liquide

Comme le signal A s'observe mieux à 77 K qu'à température ambiante, il est fort probable que ce soit le Mo_{5c}^{5+} alors que le signal B serait Mo_{6c}^{5+} .

* Résultats catalytiques

Comme pour les autres systèmes catalytiques, le temps de contact utilisé est faible, $\tau = 1,8$ s, et les conditions de pressions partielles de propane et d'oxygène choisies sont telles que $p_{\text{C}_3\text{H}_8}/p_{\text{O}_2} = 2$.

Le Tableau III-10 représente les variations de conversion et de sélectivité en propylène et en oxydes de carbone en fonction de la température pour les divers oxydes de molybdène étudiés.

TABLEAU III-10

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES OXYDES DE MOLYBDENE

Phase testée	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₃ H ₄ O	CO, CO ₂
MoO ₃ ortho-rhombique	503	0,1	49,4	--	--	2,2	48,4
	530	0,7	55,4	--	--	2,3	42,3
MoO ₃ hexagonal	320	0,1	25,2	--	--	--	74,7
	355	0,2	18,9	--	--	--	81,0
	406	0,3	25,1	--	--	0,2	74,6
	454	0,4	34,2	--	--	0,4	65,3
	503	1,0	32,6	0,5	--	--	66,8
MoO ₃ /TiO ₂	466	0,4	53,7	0,4	0,1	--	45,8
	502	0,85	55,5	0,7	0,2	1,75	41,8
	530	1,6	59,2	1,7	0,8	2,1	36,0
	550	2,5	62,0	4,0	2,4	2,4	29,2
	550*	2,4	61,5	3,0	1,6	1,5	32,4

Conditions de test : 1,8 s ; C₃/O₂/N₂ = 20/10/70

* Après activation du catalyseur selon les conditions décrites chapitre II, § 1.2.2.

De façon générale, ces catalyseurs sont très peu actifs (conversion inférieure ou égale à 2,5 % à 550°C) même à haute température.

Excepté pour la variété hexagonale de l'oxyde de molybdène MoO₃(B), la sélectivité en propylène est relativement bonne (55 à 60 %).

Un essai d'activation du catalyseur MoO₃ déposé sur TiO₂ anatase a été réalisé dans les conditions décrites au chapitre II, paragraphe 1.2.2. Aucune amélioration n'a été notée.

4.2.2 Les molybdates des métaux de transition

* Préparation et caractérisation des phases solides

La synthèse (109) consiste à préparer à partir d'une solution de nitrate de nickel (resp. Co, Mn, Fe) de concentration 0,4 M et d'heptamolybdate d'ammonium de concentration 0,0571 M un précurseur dont la formule chimique peut s'écrire de façon générale xNiOyMoO₃zH₂OtNH₃, x, y, z et t étant fonction du pH et de la température de la solution ainsi que de la quantité d'ammoniaque ajoutée.

Dans notre cas, nous avons synthétisé des phases pures en utilisant les conditions expérimentales suivantes pendant l'addition de l'heptamolybdate d'ammonium et la précipitation du précurseur :

- NiMoO₄ : pH = 6, T = 63°C
- CoMoO₄ : pH = 5,5, T > 80°C
- MnMoO₄ : pH = 5,5, T > 80°C
- Fe₂(MoO₄)₃ : pH = 1,8, T > 80°C, long vieillissement de la solution.

Un séchage à 110°C suivi d'une calcination à 800°C permettent d'obtenir le molybdate requis.

Le molybdate de bismuth Bi₂(MoO₄)₃ a été préparé selon la méthode de Ph. A. Batist et coll. (110). La synthèse consiste à ajouter à la solution incolore du molybdate de bismuth acidifiée par de l'acide nitrique, une solution d'heptamolybdate d'ammonium dans les conditions stoechiométriques. On observe la formation d'un précipité blanc. Le résidu de la solution est évaporé à sec sur plaque chauffante et le précipité obtenu est calciné à 450°C pendant 24 heures sous air.

Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction X révèlent la présence des phases NiMoO_4 (resp. CoMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, MnMoO_4 , $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$).

Analyse élémentaire

Les résultats d'analyse élémentaire présentés dans le Tableau III-11 montrent que les différents composés étudiés sont des phases pures (absence d'oxyde de molybdène en excès/ AMoO_4).

TABLEAU III-11

ANALYSE ELEMENTAIRE

Echantillon	% M	% Mo	% O
α NiMoO_4	29,31	47,90	31,95
β CoMoO_4	26,37	42,93	28,64
MnMoO_4	24,31	42,45	28,32
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	18,07	46,56	31,06
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	45,21	31,13	20,77

(M = Ni, Co, Mn, Fe, Bi)

Mesure des surfaces spécifiques

Les mesures des surfaces spécifiques sont rassemblées dans le Tableau III-12.

Composé	Surface spécifique (m ² /g)
α NiMoO_4	12,5
β CoMoO_4	11,8
MnMoO_4	10,2
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	15,7
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	18,3

TABLEAU III-12

MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Echantillon	Surface spécifique avant test (m ² /g)
α NiMoO ₄	19,0
β CoMoO ₄	17,6
Fe ₂ (MO ₄) ₃	10,5
MnMoO ₄	12,0
Bi ₂ (MoO ₄) ₃	15,1

Les valeurs obtenues sont moyennes mais suffisantes par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

* Résultats catalytiques

Le temps de contact utilisé est $\tau = 1,8$ s et les pressions partielles de propane, d'oxygène et d'azote sont, respectivement : $p_{C_3H_8} = 10 \%$, $p_{O_2} = 10 \%$, $p_{N_2} = 80 \%$, pour un débit total de gaz entrant de 6 NI/h.

Les variations de conversion et de sélectivité en propylène et en oxydes de carbone en fonction de la température pour les différents molybdates sont présentées au Tableau III-13.

TABLEAU III-13

PERFORMANCES CATALYTIQUES OPTIMALES DES PHASES MOLYBDATES PURES

Type de phase testée	τ (g/NI/h) (1,8 s)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
				Propène	CO, CO ₂	Oxydés
α NiMoO ₄	0,71	460	3,5	52	48	0
β CoMoO ₄	0,88	465	1,1	31	69	0
		487	3	22	78	0
Fe ₂ (MO ₄) ₃	0,46	515	0,4	29,5	63	7,5
MnMoO ₄	0,45	505	0,7	36	64	0
Bi ₂ (MoO ₄) ₃	0,58	504	0,8	21	74,5	4,5

Les résultats montrent que d'une manière générale, excepté le molybdate de nickel, ces catalyseurs sont peu actifs et très peu sélectifs en propylène.

Le molybdate de nickel est le seul composé à présenter une certaine activité à la température de 460°C.

4.3 Discussion

Compte-tenu des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, on remarque que les oxydes de molybdène ne sont pas de bons catalyseurs de déshydrogénation oxydante du propane.

Parmi les molybdates, le molybdate de nickel est le seul à présenter une activité relativement satisfaisante. Pour rendre compte de ce résultat on peut faire intervenir à la fois la labilité de l'environnement du molybdène et donc du nickel dans la forme α de NiMoO_4 d'une part et l'énergie de stabilisation du champ cristallin du nickel d'autre part.

En effet, il a été montré que l'enthalpie de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ des molybdates des métaux Fe, Co, Ni, transition au cours de laquelle l'environnement pseudo-octaédrique du molybdène devient tétraédrique, varie dans le même sens que la valeur de l'énergie de stabilisation du champ cristallin quand on passe de Fe à Ni (96).

Si l'on considère les ions à la surface, ceux-ci ont tendance à une diminution de la coordination du molybdène (tendance à la tétraédrie) et indépendamment à une diminution de la coordination du nickel selon la nature des plans réticulaires superficiels de bas indice. Globalement on assiste, à la température de l'acte catalytique à une déstabilisation de certains sites d'oxygène en surface. Au cours du cycle redox dans l'étape de réoxydation du mécanisme Mars et Van Krevelen, la chimisorption d'oxygène à la surface de NiMoO_4 entraîne la restauration de l'environnement normal octaédrique de Ni^{2+} , ce qui dans le cas où l'on passe de la tétraédrie à l'octaédrie de ce même ion, entraîne un gain d'énergie de stabilisation d'environ 1 à 8,5 Dq par atome d'oxygène selon le plan réticulaire superficiel de NiMoO_4 (112, 113). On retombe dans le même cas que celui de NiO de l'expérience initiale de Stone et Haber (112), à ceci près que l'instabilité de l'environnement du molybdène accentue le phénomène qui correspond bien à une activation de l'oxygène de surface. Le fait que le cobalt et le fer aient une énergie de stabilisation moindre que le nickel tend à montrer pourquoi le phénomène d'activation n'est sensible qu'avec le nickel.

Il est également intéressant de remarquer qu'au-delà d'une certaine température (entre 350°C et 500°C suivant les échantillons), α NiMoO₄ devient très actif mais pour ne produire que des composés de craquage (méthane, éthylène, oxydes de carbone).

Donc, plus on s'approche de la température de transition, plus on remarque que le molybdate est actif. Ce dernier phénomène peut être interprété comme dû à la relaxation du système au cours de laquelle la réactivité de α NiMoO₄ est maximum au point d'aboutir à une réduction et à une démixion. L'analyse par diffraction X du catalyseur après test montre en effet que α NiMoO₄ s'est réduit en NiO et MoO₂. Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises sur la forme α de la phase pure de NiMoO₄.

4.4 Conclusion

Parmi tous les catalyseurs testés au cours de ce "screening", le molybdate de nickel est le système le plus performant.

Nous lui avons donc consacré une étude particulière qui fera l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME [Ni,Mo-O]

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME [Ni-MoO]

	page
INTRODUCTION	89
IV.1 PREPARATIONS	89
IV.2 PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES	92
2.1 Analyses thermiques	92
2.2 Diffraction des rayons X	98
2.2.1 Précurseurs	98
2.2.2 Phases actives avant et après test	98
2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge	104
2.3.1 Précurseurs	104
2.3.2 Phases actives avant et après test	107
2.4 Analyse élémentaire	109
2.5 Microscopie électronique à balayage	109
2.6 Microscopie électronique par transmission	112
2.7 Mesure des surfaces spécifiques	112
2.8 Résonance paramagnétique électronique	115
2.9 Spectroscopie des photo-électrons	115

IV.3 RESULTATS CATALYTIQUES 117

3.1	Performances des phases α NiMoO ₄ pures et contenant de l'oxyde de molybdène en excès	118
3.2	Comparaison entre les formes α et β NiMoO ₄ /13 % MoO ₃	119
3.3	Optimisation de la quantité de MoO ₃	119
3.4	Influence des méthodes de préparation et d'activation	122
3.4.1	La méthode de préparation	122
3.4.2	Influence de la "flash-calcination" sur la surface spécifique et l'activité catalytique	122
3.4.3	Influence de l'activation	127

IV.4 DISCUSSION 129

4.1	Influence de la préparation	129
4.2	Rôle de MoO ₃ en excès	130
4.3	Relations interfaciales entre les systèmes [Ni,Mo-O] et MoO ₃	133
4.3.1	Généralités	133
4.3.2	Réactions test	134
4.3.3	Calcul des désaccords paramétriques	136
4.3.4	Résumé et interprétation de la genèse du catalyseur définitif	137
4.4	Activation	141
4.5	Conclusion	141

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME [Ni,Mo-O]

INTRODUCTION

Ce chapitre concerne l'étude réalisée sur le molybdate de nickel. Notre choix s'est porté sur cet oxysel, car celui-ci répond parfaitement aux critères rappelés dans notre introduction : cette matrice est apparentée au type ReO_3 et comporte des ions Mo^{6+} qui peuvent être réduits en ions Mo^{5+} après catalyse. Divers sites acides et basiques de Pearson plus ou moins durs sont donc présents. De plus, les performances catalytiques obtenues avec cette phase décrite au chapitre précédent sont intéressantes. Enfin, une hypothèse de travail consiste à supposer que l'on doit s'attendre à des relations interfaciales entre microdomaines de NiMoO_4 d'une part et de MoO_3 (en excès) issu aussi d'une structure ReO_3 , d'autre part.

IV.1 PREPARATIONS

Comme nous l'avons rappelé au Chapitre III, § 4.1.3, la synthèse des molybdates est difficile à maîtriser. De façon à comparer les différents précurseurs et phases actives obtenus au niveau de leur formulation et de leurs performances catalytiques, nous avons employé différentes méthodes de synthèse pour préparer le molybdate de nickel (précipitation, évaporation à sec, imprégnation, voies solide et sol-gel). Cinq méthodes (A-E) sont proposées et plusieurs catalyseurs ont été préparés dans chaque catégorie :

Méthode A (Précipitation, Mazzocchia (114)) (catalyseurs a) à m))

Le molybdate est obtenu par décomposition thermique des précurseurs solvatés : (X) $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; (Y) $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Divers paramètres de précipitation ont été choisis de manière à obtenir, d'une part, les précurseurs X et Y isolément et, d'autre part, des quantités différentes des précurseurs X et Y dans chaque échantillon (Tableau IV-1) :

TABLEAU IV-1

SYNTHESE DU SYSTEME [Ni,Mo-O] SUIVANT LA METHODE A

Echantillon	T (°C)	C (M)	pH	Temps de vieillissement de la solution	T _{filtration} (°C)	T _{calcination} (°C)
a (précurseur X)	85	0,1	5,4	--	65	320°C pendant 1 h 30 puis 2 h à 520°C
t (précurseur Y)	ambiante	0,4	5,2	1 nuit	ambiante	"
b à d	85	0,1	entre 4,4 et 5,6	--	65	"
e à h	95	0,1	entre 4,0 et 5,0	--	65	"
i à m	85	0,4	entre 4,4 et 5,4	--	65	"

Méthode B (Evaporation à sec, Wolfs (115)) (catalyseurs n, o, s et u) (Tableau IV-2)

TABLEAU IV-2

SYNTHESE DU SYSTEME [Ni,Mo-O] SUIVANT LA METHODE B

Catalyseur	Matières premières	Mode de préparation
n, s, u	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (0,4 M ; 80°C) (NH ₄) ₂ O.4MoO ₃ HNO ₃ NH ₃ (jusqu'à pH = 5)	évaporation à sec
o	"	"

Le précurseur obtenu est traité de manière différente selon le catalyseur :

n et s	o
séché 12 h à 110°C	séché 12 h à 110°C
↓	↓
broyé	broyé
↓	↓
calciné 1 h 30 à 320°C sous air	calciné 1 h 30 à 320°C sous air
↓	↓
broyé	broyé
↓	↓
calciné 2 h à 520°C sous air	calciné 2 h à 520°C sous air
	↓
	15 minutes à 720°C
	↓
	trempe à l'air

Méthode C (Sol-gel, Delmon (116)) (catalyseur p) (Tableau IV-3)

TABLEAU IV-3

SYNTHESE DU SYSTEME [Ni,Mo-O] SUIVANT LA METHODE C

Catalyseur	Matières premières	Mode de préparation
p	acide citrique (1 équivalent d'ion citrate par mole d'ions métalliques en solution) Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (0,4 M ; température ambiante) (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .3H ₂ O (0,4 M) (addition lente)	sol-gel

La solution obtenue est traitée de la manière suivante :

p
évaporation à sec jusqu'à obtention d'un gel puis d'un solide
↓
broyage
↓
calcination 24 h à 500°C sous air

Méthode D (Imprégnation, Ozkan, Grzybowska (117-120)) (catalyseur q) et
Méthode E (Mélange mécanique, Grzybowska (120)) (catalyseur r) (Tableau IV-4)

TABLEAU IV-4

**SYNTHESE DU SYSTEME [Ni,Mo-O]
 SUIVANT LES METHODES D ET E**

Catalyseur	Matières premières	Mode de préparation	Mode de calcination
q	$\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2 \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ (précurseur a) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$ (0,016 M ; pH = 5)	imprégnation (D)	séchage 110°C ↓ broyage ↓ calcination 2 h à 520°C sous air
r	$\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2 \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ MoO_3	mélange mécanique (E)	--

* En quantité telle que le produit final contienne théoriquement 18 % en masse d'oxyde de molybdène en excès (c'est-à-dire, en moles, Mo/Ni = 1,27)

IV.2 PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES

Afin de contrôler la préparation des différents molybdates de nickel synthétisés (Cf. § IV-1), des analyses physicochimiques (RX, IR, ATD, ATG, BET, RPE, analyse élémentaire, ESCA, microscopies électroniques à balayage et par transmission) ont été effectuées sur chacun des précurseurs ainsi que sur les phases actives.

De plus, nous allons voir que seules les analyses thermiques permettent de différencier les précurseurs, que nous noterons par la suite de types I, II ou III, car les mêmes méthodes de synthèse sont utilisées et les mêmes phases sont présentes avant calcination en diffraction X.

2.1 Analyses thermiques

Les analyses thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) ont été effectuées sur les précurseurs a : $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$, t : $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et sur les différents échantillons du molybdate de nickel avant calcination, sous air et à une vitesse de chauffe de 5°C/min jusqu'à 800°C.

Par décomposition thermique, on observe : (Tableau IV-5) (Figures 1-5)

TABLEAU IV-5

CARACTERISATION DES PRECURSEURS PAR ATD

Précurseur	Domaine de température (°C)	Nature du pic ATD
Type I (a, b, c, i, j, n, s, t, u)	60-260	Perte d'eau de cristallisation, de constitution et départ d'ammoniac
	280	Décomposition de NH_4NO_3 et cristallisation de MoO_3
	450-500	Cristallisation de NiMoO_4
Type II (d, f, h, k, o, q, r)	60-280	Perte d'eau de cristallisation, de constitution et départ d'ammoniac
	380	Cristallisation de MoO_3
	450-500	Cristallisation de NiMoO_4
Type III (e, g, l, m, p)	60-390	Perte d'eau de cristallisation, de constitution et départ d'ammoniac

Lors de la décomposition thermique des précurseurs de type III, les pics de cristallisation de NiMoO_4 et de MoO_3 sont absents.

En ATG, la perte de poids correspondant au départ de MoO_3 pour les différents échantillons a été chiffrée (Tableau IV-6).

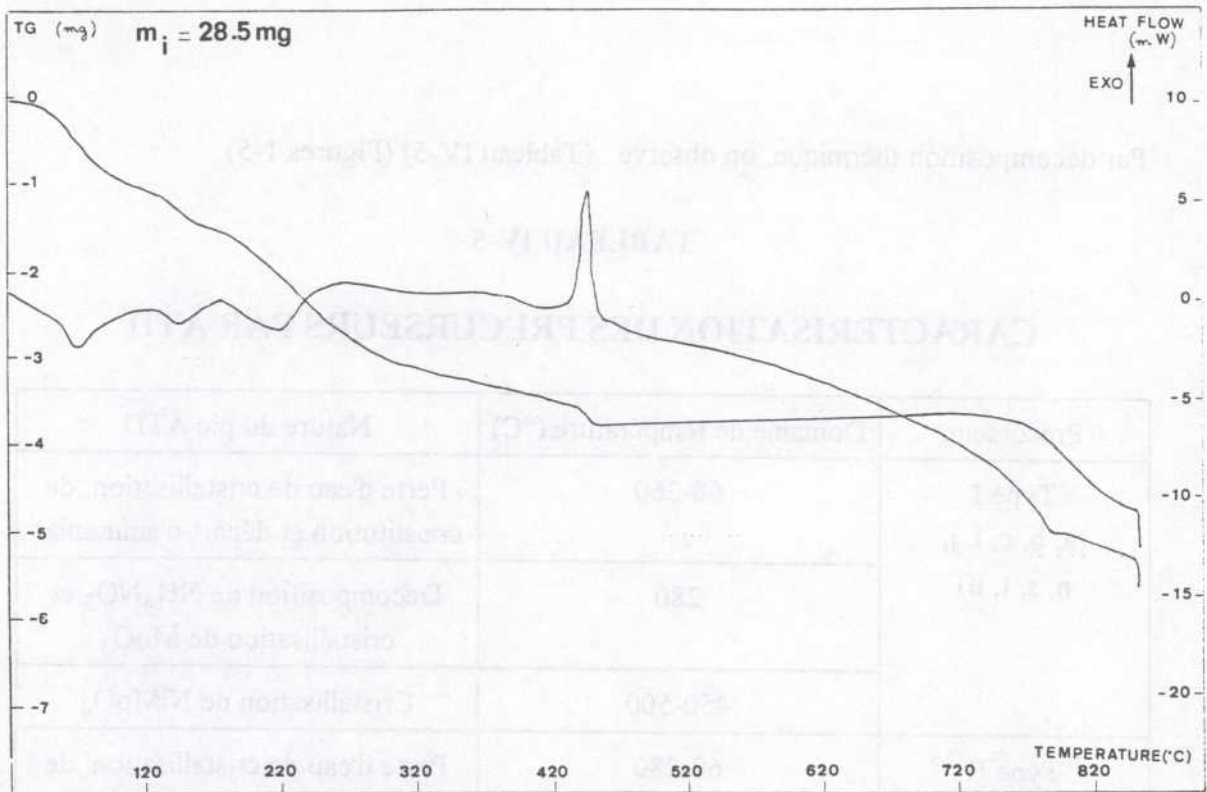


Figure 1

Décomposition thermique et thermogravimétrie du précurseur a) :
 $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

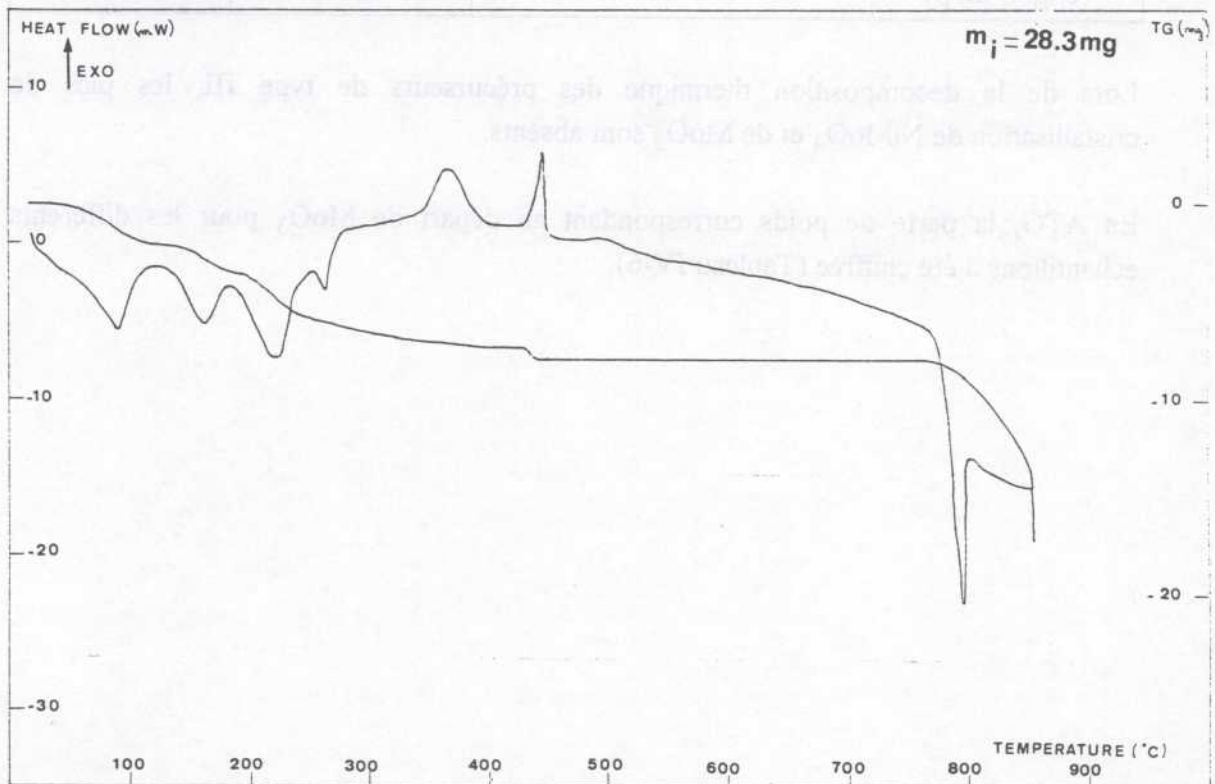


Figure 2

Décomposition thermique et thermogravimétrie du précurseur t) :
 $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

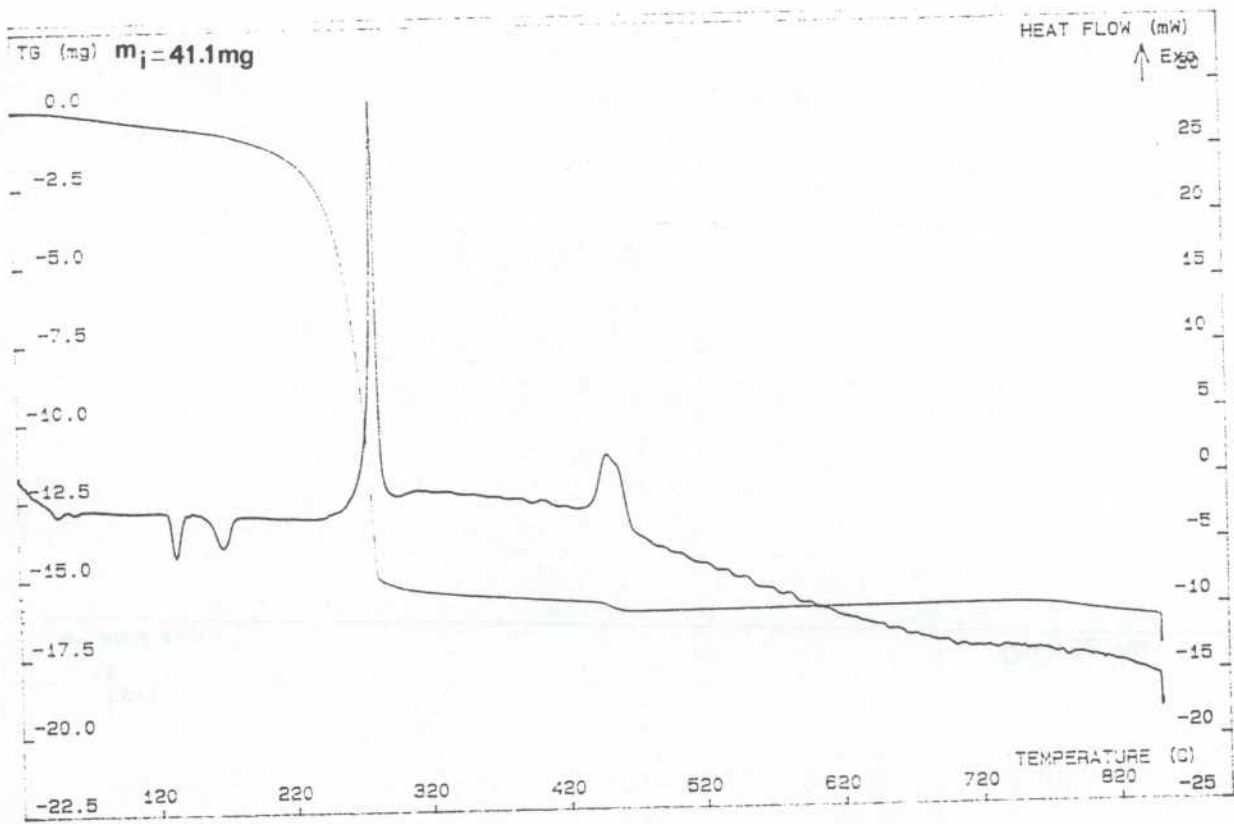


Figure 3

Décomposition thermique et thermogravimétrie d'un précurseur de type I

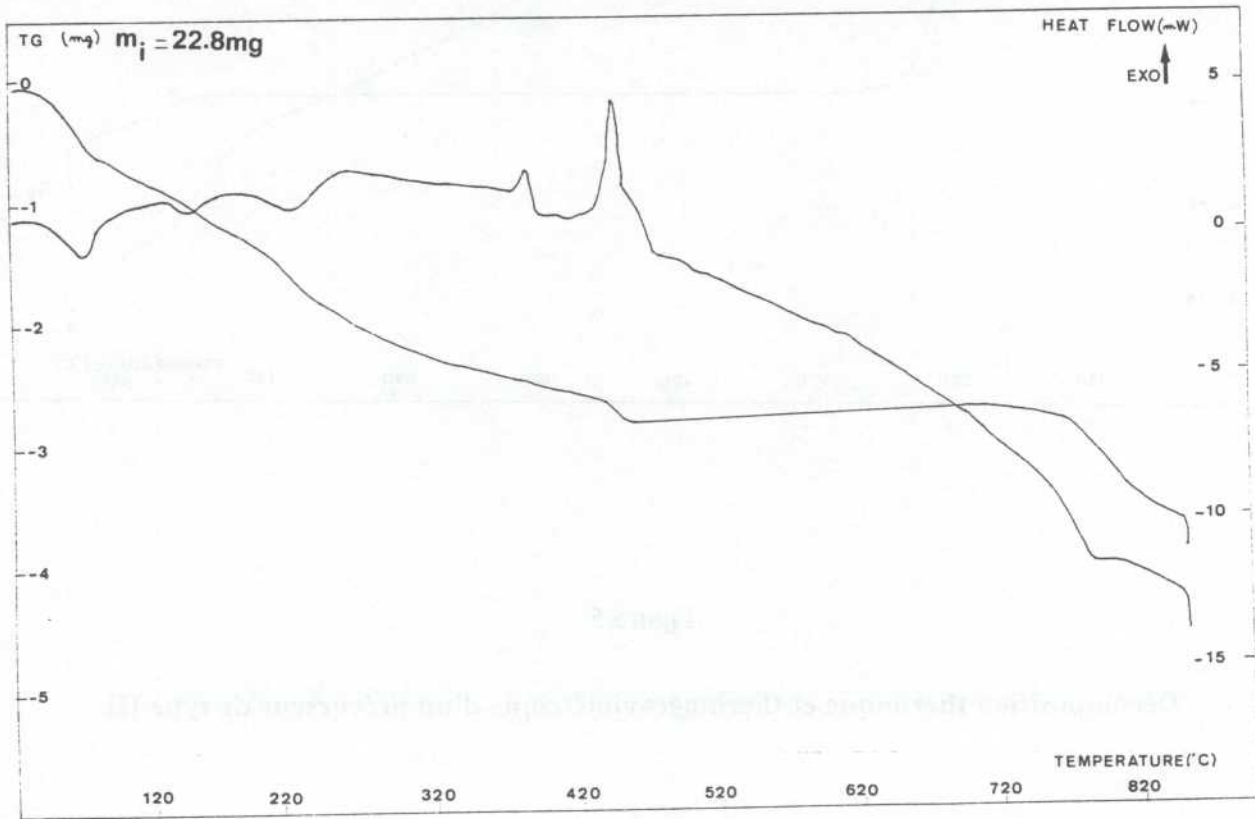


Figure 4

Décomposition thermique et thermogravimétrie d'un précurseur de type II

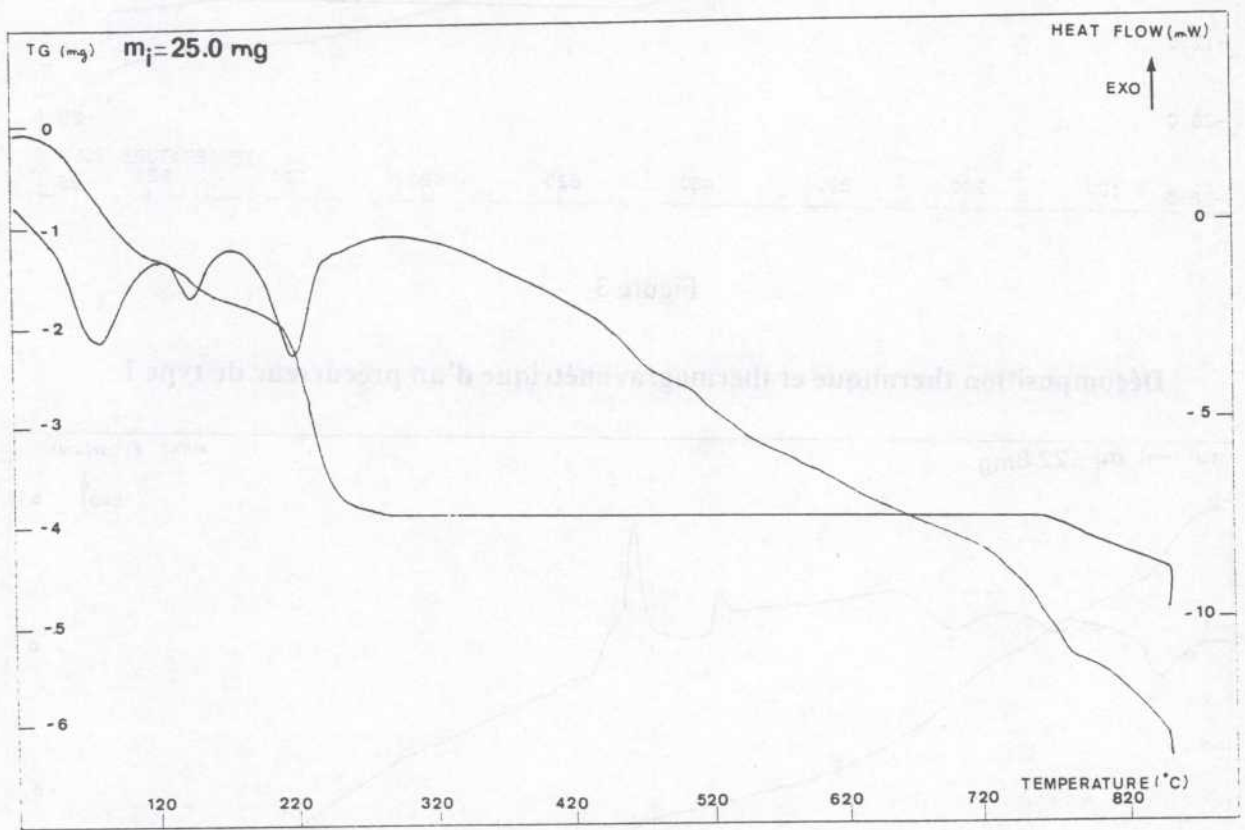


Figure 5

Décomposition thermique et thermogravimétrie d'un précurseur de type III

TABLEAU IV-6

**CARACTERISATION DES PRECURSEURS ET
DES PHASES ACTIVES (ATG, ANALYSE ELEMENTAIRE)**

Méthode de préparation	% MoO ₃ en excès avant calcination (en masse) (analyse élémentaire)	% MoO ₃ en excès après calcination (en masse) (analyse élémentaire)	% MoO ₃ perdu sur le précurseur (en masse) (ATG)	Précurseur	
Précipitation	a)	3,5	0,2	1,6	Type I
	b)	22,0	22,5	11,0	
	c)	19,0	16,5	9,5	
	i)	4,5	5,0	1,6	
	j)	17,5	18,0	7,8	
	t)	76,0	75,8	3,0	
Précipitation	d)	5,5	6,5	6,0	Type II
	f)	14,0	15,0	13,0	
	h)	17,0	17,0	15,0	
	k)	23,5	26,5	27,0	
Précipitation	e)	4,0*	3,5*	--	Type III
	g)	2,5*	18,0*	--	
	l)	2,5*	1,5*	--	
	m)	2,5*	1,5*	--	
Evaporation à sec	n)	2,8	2,7	0,5	Type I
	s)	32,5	32,0	1,5	
	u)	13,0	13,0	1,0	
Evaporation à sec	o)	6,1	6,0	5,9	Type II
Sol-gel	p)	-	2,1*	-	Type III
Solide	q)	-	-	20,0	Type II
Imprégnation	r)	-	-	17,0	Type III

* % NiO en excès pour les précurseurs de type III.

L'oxyde de molybdène commence à se sublimer de façon notable à partir de 600°C. Pour les catalyseurs de type I, une partie de cet oxyde est incorporée au molybdate de nickel, ce qui rend sa sublimation difficile. D'ailleurs, ce phénomène n'est pas nouveau car la présence de MoO₃ a été observée sur du molybdate de cobalt calciné à 1200°C (120).

En ce qui concerne les catalyseurs de type II, la totalité de l'oxyde de molybdène est sublimée par chauffage.

Les précurseurs de type I, II ou III sont donc classés en fonction de la rétention de MoO₃ ou non par NiMoO₄.

2.2 Diffraction des rayons X

2.2.1 Précurseurs

Les diagrammes DRX des composés (NH₄)₄NiH₆Mo₆O₂₄·5H₂O et NH₄Ni₂(MoO₄)₂OH,H₂O que nous avons indexés sont présentés dans les Tableaux IV-7 et IV-8.

Catalyseurs a) à o) avant calcination

Ces précurseurs caractérisés par analyse aux rayons X sont un mélange des phases (NH₄)₄NiH₆Mo₆O₂₄·5H₂O et NH₄Ni₂(MoO₄)OH,H₂O isotype de la natrochalcite NaCu₂(SO₄)₂OH,H₂O en quantités plus ou moins importantes selon les composés.

Les Figures 6 et 7 montrent l'arrangement des environnements des cations pour les deux types de phases.

2.2.2 Phases actives avant et après test

Les diagrammes DRX avant et après test sont identiques. Seules deux phases sont présentes : NiMoO₄ et MoO₃ orthorhombique, excepté pour les catalyseurs issus des précurseurs de type III où il faut noter également la présence de la phase β NiMoO₄. Les intensités des raies restent semblables pour tous les échantillons (Fig. 8).

TABLEAU IV-7
INDEXATION DU PRECURSEUR (NH₄)₄NiH₆Mo₆O₂₄·5H₂O

dobs (Å)	dcalc (Å)	I/I ₀	hkl
10,8	10,8	37	010
7,9	7,9	51	100
7,2	7,1	19	001
5,82	5,79	46	10-1
5,40	5,39	30	020
5,05	5,05	80	11-1
3,74	3,73	35	20-1
3,12	3,12	42	031
3,02	3,01	100	211
2,77	2,78	24	21-2
2,71	2,70	33	040
2,62	2,62	22	03-2
2,55	2,56	11	122
2,499	2,494	20	310
2,425	2,422	16	14-1
2,356	2,352	8	3-11
2,316	2,316	18	1-1-3
2,280	2,281	11	3-1-3
2,246	2,246	17	3-30
2,230	2,229	21,5	23-2
2,068	2,066	11	321
1,866	1,867	20,5	331
1,7930	1,7933	15	133
1,7345	1,7360	12	3-51
	1,7321		0 2-4
1,7100	1,7106	15,5	2-1-4
	1,7103		2 5-2
1,6843	1,6845	8,6	104
	1,6844		4-40
1,6435	1,6434	12,9	2-43
1,6272	1,6279	9	161
1,5694	1,5686	13,5	124
1,5416	1,5421	11	3-6-1
1,5210	1,5209	12,7	1-7-1
1,4359	1,4366	10	441
1,3843	1,3841	9,7	36-2
1,3523	1,3521	10	30-5

Groupe d'espace : P $\bar{1}$; Triclinique

Paramètres de maille : a = 8,05 Å, b = 10,86 Å, c = 7,25 Å

$\alpha = 93,02^\circ$, $\beta = 99,01^\circ$, $\gamma = 95,73^\circ$

Densité : $\rho = 2,26 \text{ g/cm}^3$

TABLEAU IV-8

INDEXATION DU PRECURSEUR $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

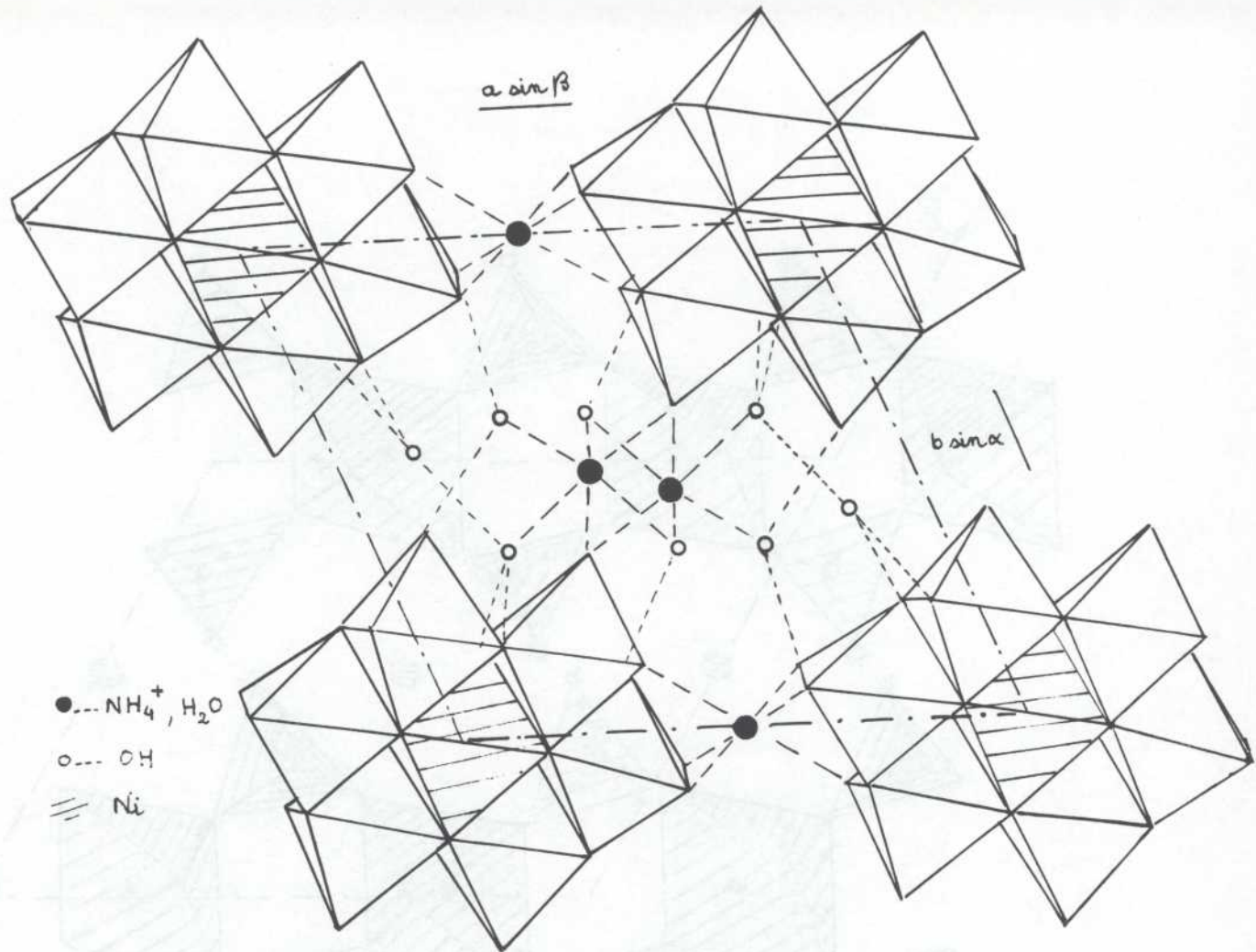
dexp (Å)	dcalc (Å)	I/I ₀	hkl
8,2	8,2	25	001
5,0	4,9	14	11-1
4,30	4,33	20	200
4,11	4,08	26	002
3,35	3,33	37	201
3,28	3,26	100	020
3,02	3,03	85	021
2,814	2,826	24	31-1
2,700	2,705	20	31-2
	2,700		11-3
2,479	2,479	20	22-2
2,219	2,213	15	113
2,064	2,055	18	004
1,910	1,914	16	40-4
1,737	1,722	25	330
1,685	1,687	13	11-5
1,6531	1,6475	13	33-3
1,6478			42-4
1,5152	1,5110	11	042
1,5133			33-4
1,4846	1,4835	11	422
1,4844			20-6
1,4454	1,4500	10	31-6
1,4452			600
1,4397	1,4303	11	40-6
1,4231			53-2
1,3120	1,3122	8	71-2

Groupe d'espace : $C2/m$, C_{2h}^3

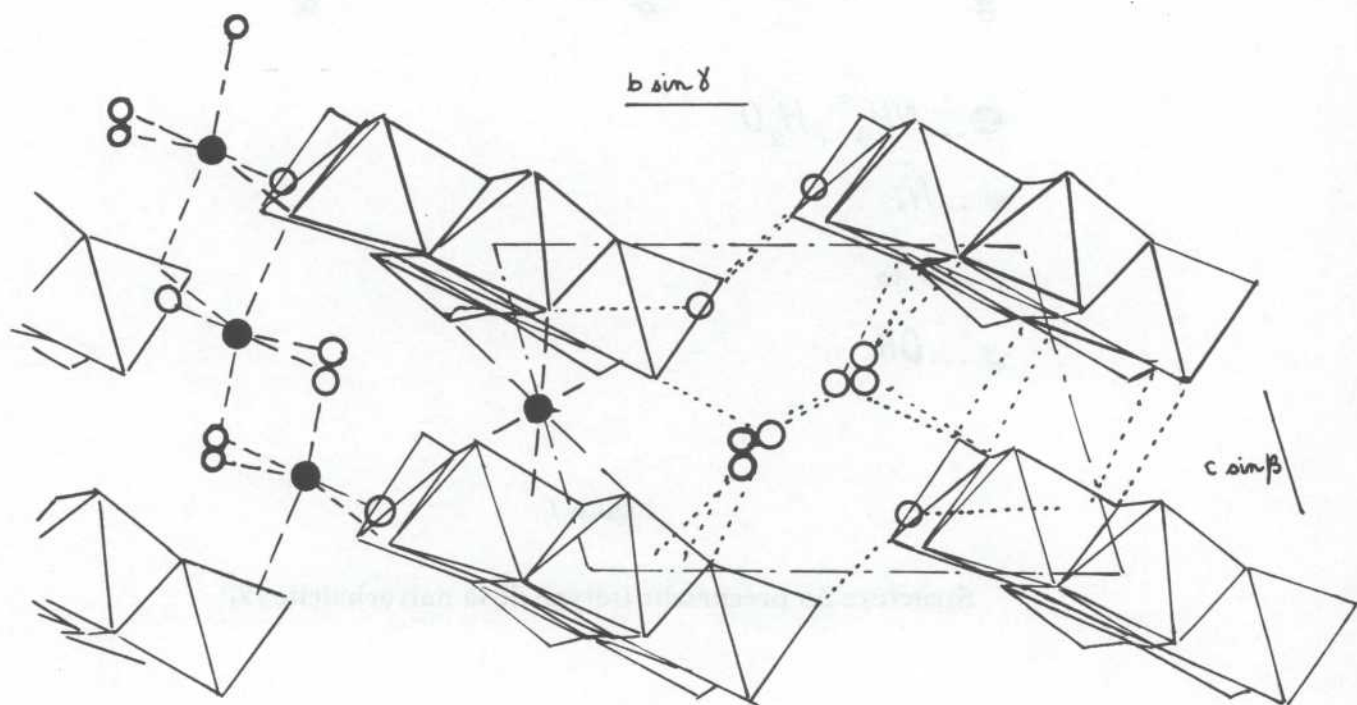
Paramètres de maille : $a = 9,3723 \text{ \AA}$, $b = 6,5115 \text{ \AA}$, $c = 8,9394$

$\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 113,31 \text{ \AA}$, $\gamma = 90,00 \text{ \AA}$

Densité : $3,156 \text{ g/cm}^3$



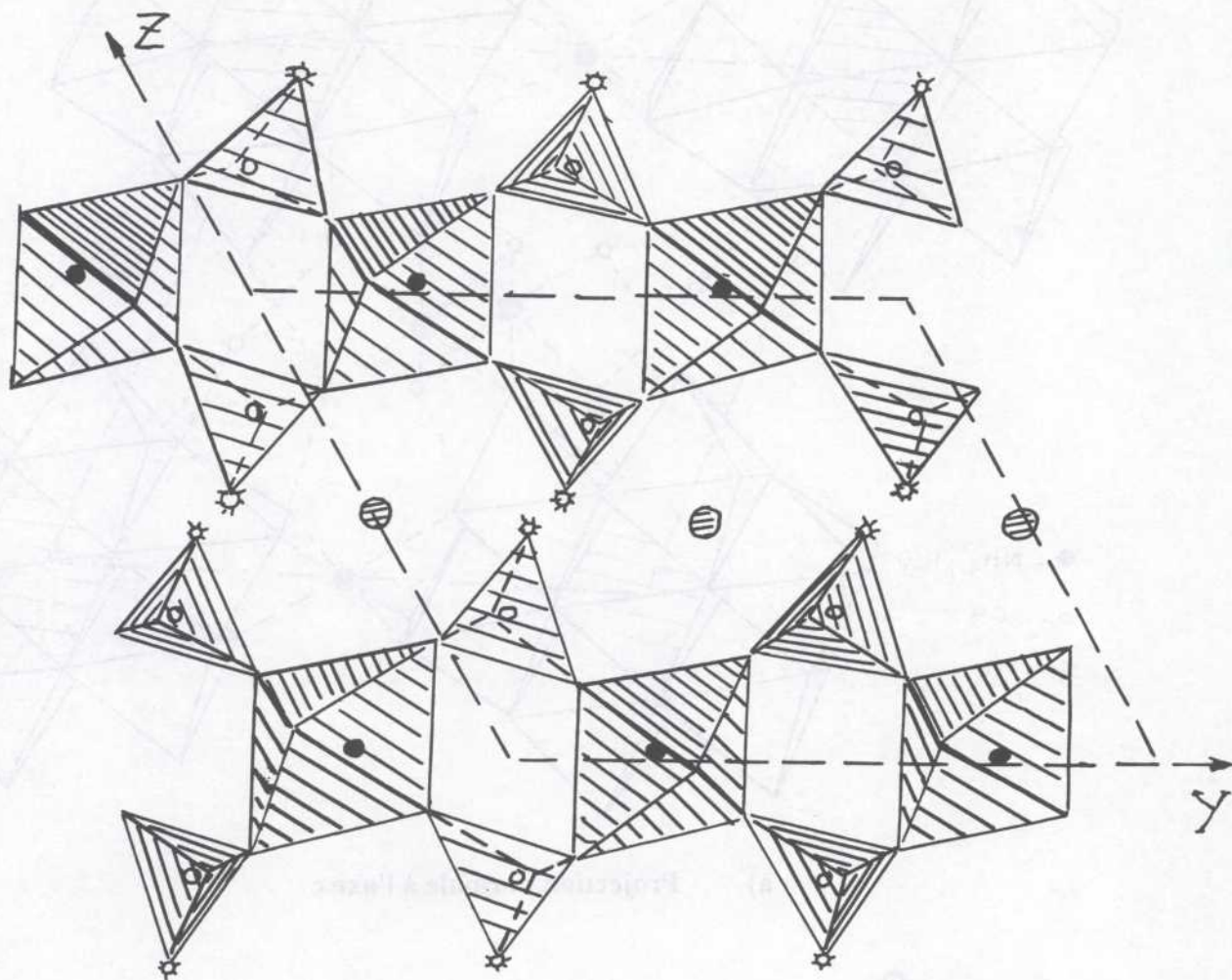
a) Projection normale à l'axe c



b) Projection normale à l'axe a

Figure 6

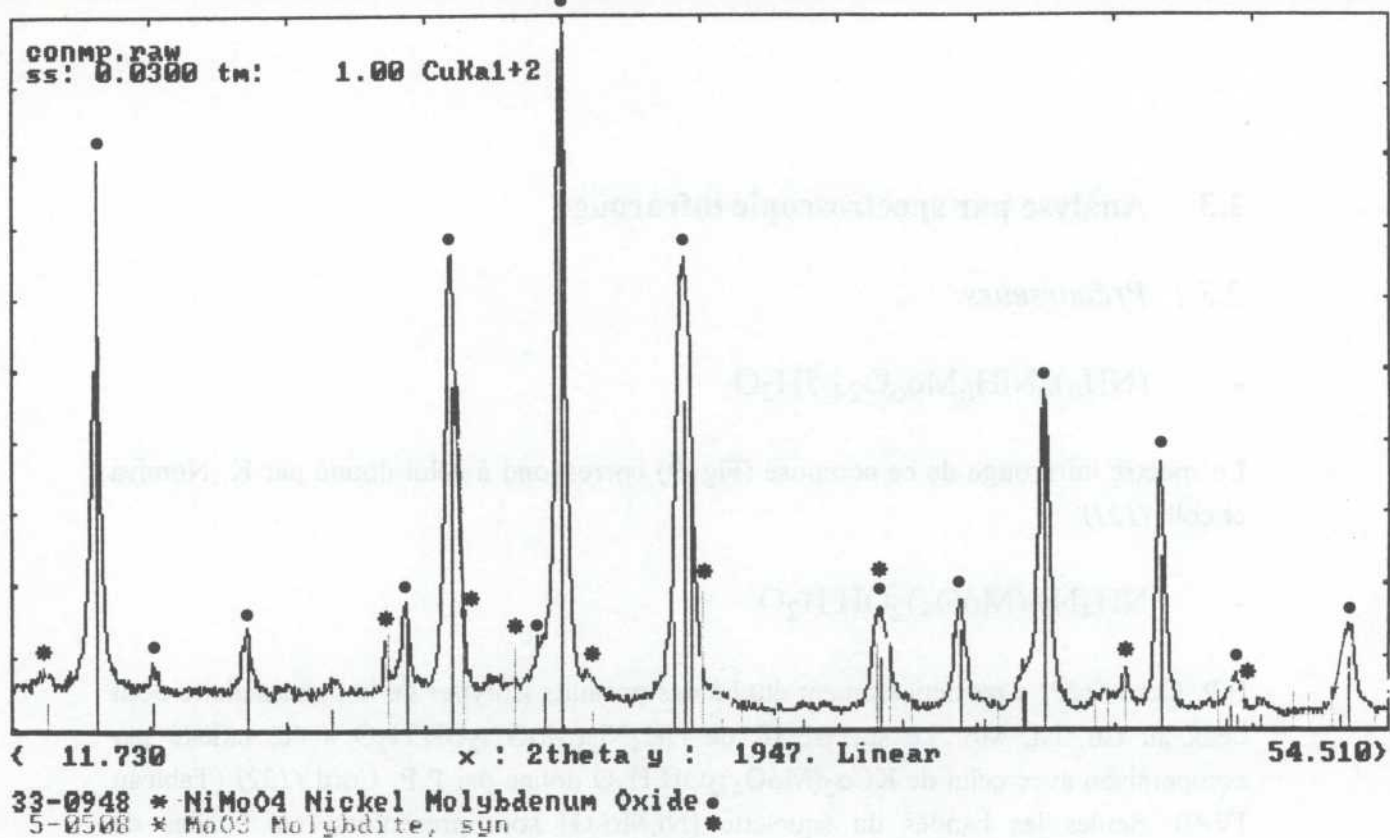
Structure du précurseur polyanionique



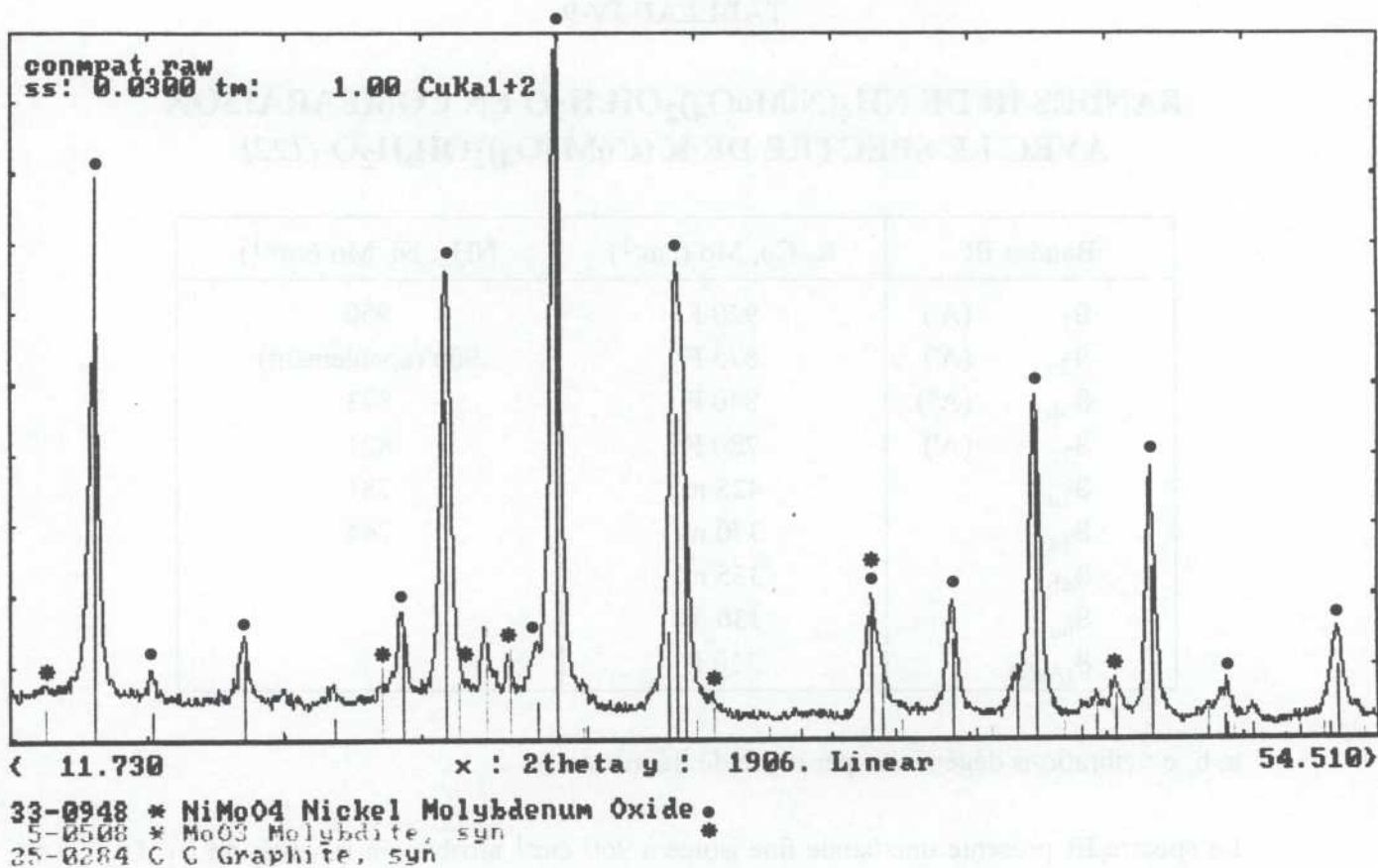
- ⊙ ... NH_4^+ , H_2O
- ... Ni
- ... Mo
- * ... OH

Figure 7

Structure du précurseur isotype de la natrochalcite (9)



a) Spectre DRX du composé j) avant test



b) Spectre DRX du composé j) après test

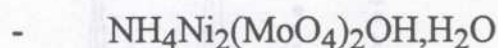
Figure 8

2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge

2.3.1 Précurseurs



Le spectre infrarouge de ce composé (Fig. 9) correspond à celui donné par K. Nomiya et coll. (121).



P.P. Cord (122) a particulièrement étudié des produits isotypes de la natrochalcite dont ceux au Co, Ni, Mo. Le spectre IR de $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a été indexé par comparaison avec celui de $\text{KCo}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ donné par P.P. Cord (122) (Tableau IV-9). Seules les bandes du squelette [Ni,Mo-O] sont présentées, les bandes de déformation OH-H₂O ayant déjà été décrites par P.P. Cord (122) (Fig. 10).

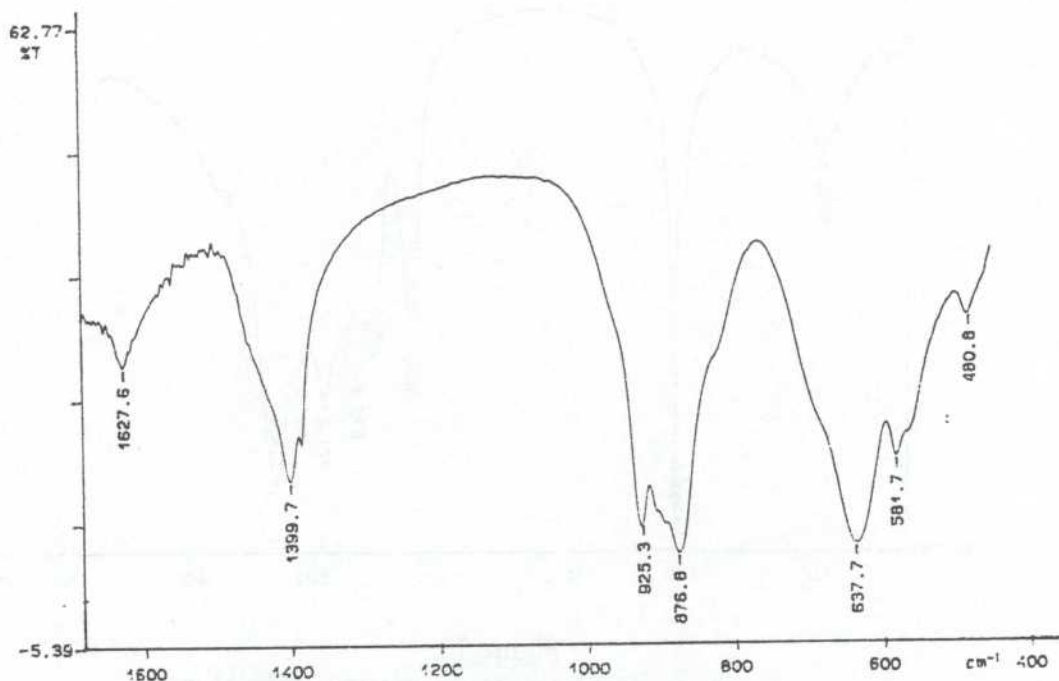
TABLEAU IV-9

BANDES IR DE $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ EN COMPARAISON AVEC LE SPECTRE DE $\text{K}(\text{CoMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (122)

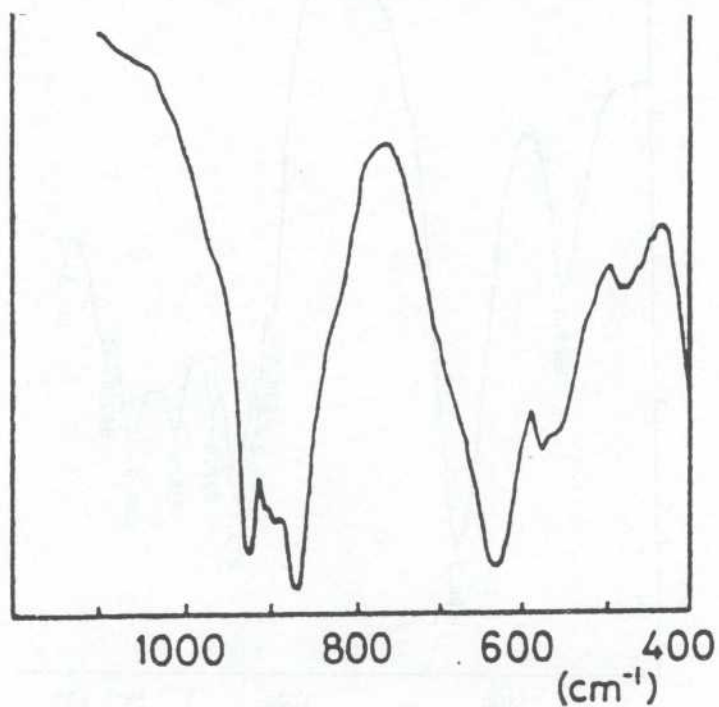
Bandes IR	K, Co, Mo (cm ⁻¹)	NH ₄ , Ni, Mo (cm ⁻¹)
ϑ_1 (A')	920 F	960
ϑ_{3a} (A')	875 F	906 (épaulement)
ϑ_{3b} (A'')	840 F	873
ϑ_{3c} (A')	780 F	821
ϑ_{2a}	425 m	781
ϑ_{4a}	370 m	744
ϑ_{4b}	355 m	
ϑ_{ac}	330 m	
$\vartheta_{(A-O)}$	330 F	

a, b, c : vibrations dégénérées par ordre de fréquence.

Le spectre IR présente une bande fine isolée à 960 cm⁻¹ attribuée à la vibration ϑ_1 . La vibration ϑ_3 (T₂) de l'ion libre éclate en trois bandes.



a) Spectre IR de $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{MoO}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ observé



b) Spectre IR de $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{MoO}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ donné dans la littérature (8)

Figure 9

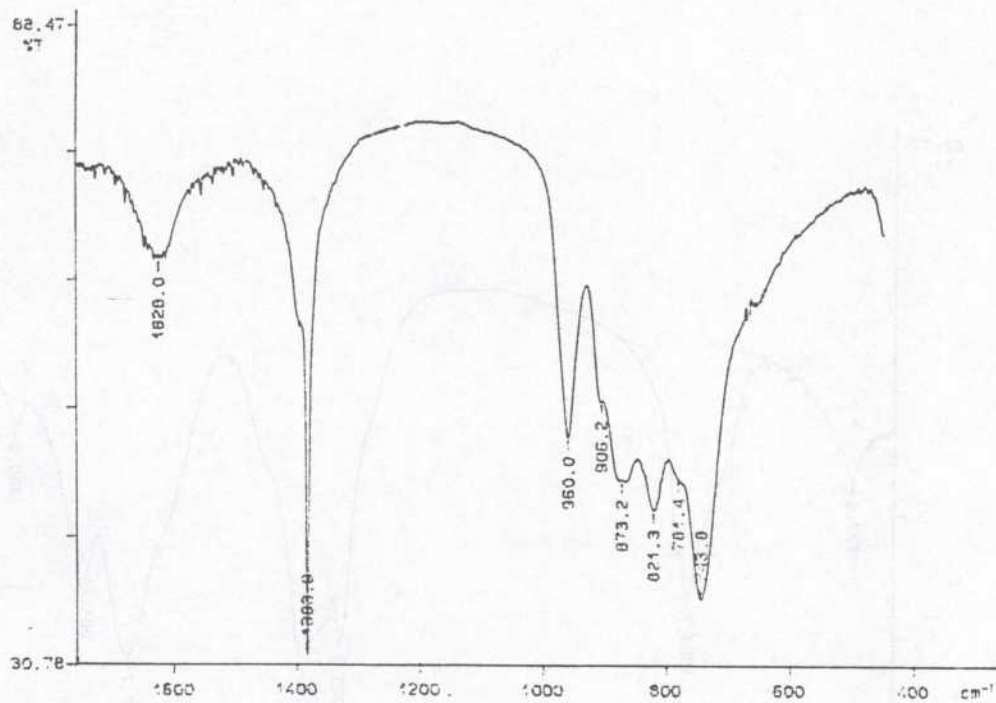


Figure 10
Spectre IR de $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

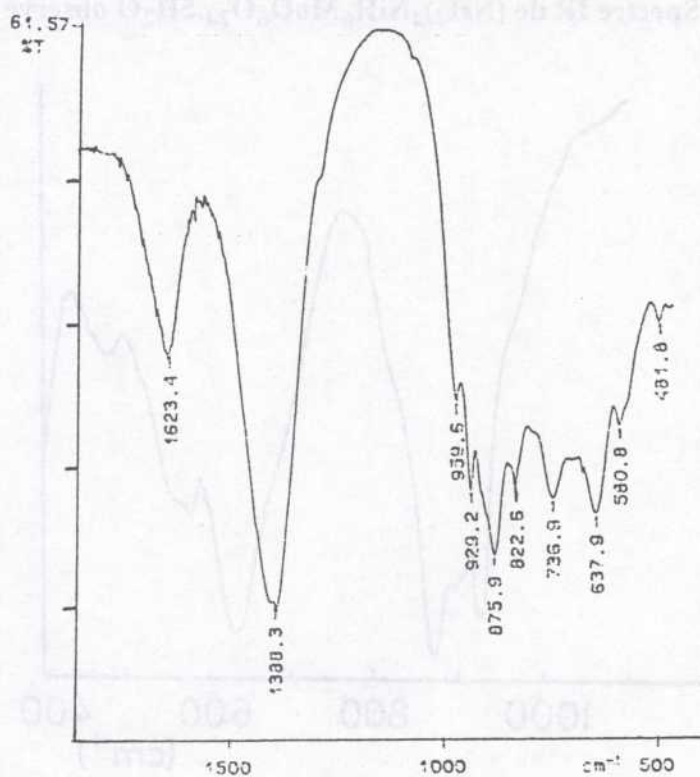


Figure 11
Spectre IR du catalyseur j) avant calcination

* Catalyseurs a) à o) avant calcination :

Le spectre IR de ces composés correspond à celui des deux précurseurs ensemble : $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 11).

2.3.2 Phases actives avant et après test

Dans NiMoO_4 (α), il existe deux groupes de distance Mo-O : les distances courtes (1,72 Å) et les distances longues (1,90 Å). Le spectre d'absorption infrarouge (Fig. 12) présente deux massifs distincts, l'un situé dans le domaine 900-1000 cm^{-1} , l'autre dans le domaine 600-700 cm^{-1} .

Les deux liaisons courtes de chaque tétraèdre de symétrie C_s donnent naissance à deux vibrations actives en IR, l'une *symétrique* de mode B_u , l'autre *antisymétrique* de mode A_u .

De même, pour le groupe des deux liaisons courtes de tétraèdre de symétrie C_2 , on trouve une vibration *symétrique* A_u et une *antisymétrique* B_u . Lors de son étude, P. Ph. Cord n'a pu distinguer valablement entre les deux attributions (I) et (II) suivantes :

	970 cm^{-1}	B_u (C_s)
(I)	955 cm^{-1}	A_u (C_2)
	930 cm^{-1}	A_u (C_s)
	920 cm^{-1}	B_u (C_2)
et		
	970 cm^{-1}	B_u (C_s)
(II)	955 cm^{-1}	A_u (C_s)
	930 cm^{-1}	A_u (C_2)
	920 cm^{-1}	B_u (C_2)

Parmi les autres absorptions, seule celle située vers 700 cm^{-1} a pu être attribuée à la liaison Mo-O de longueur 1,89 Å de mode B_u . Quant au massif de bandes à 610 cm^{-1} il contient les trois autres bandes B_u (C_s), A_u (C_2) et B_u (C_2).

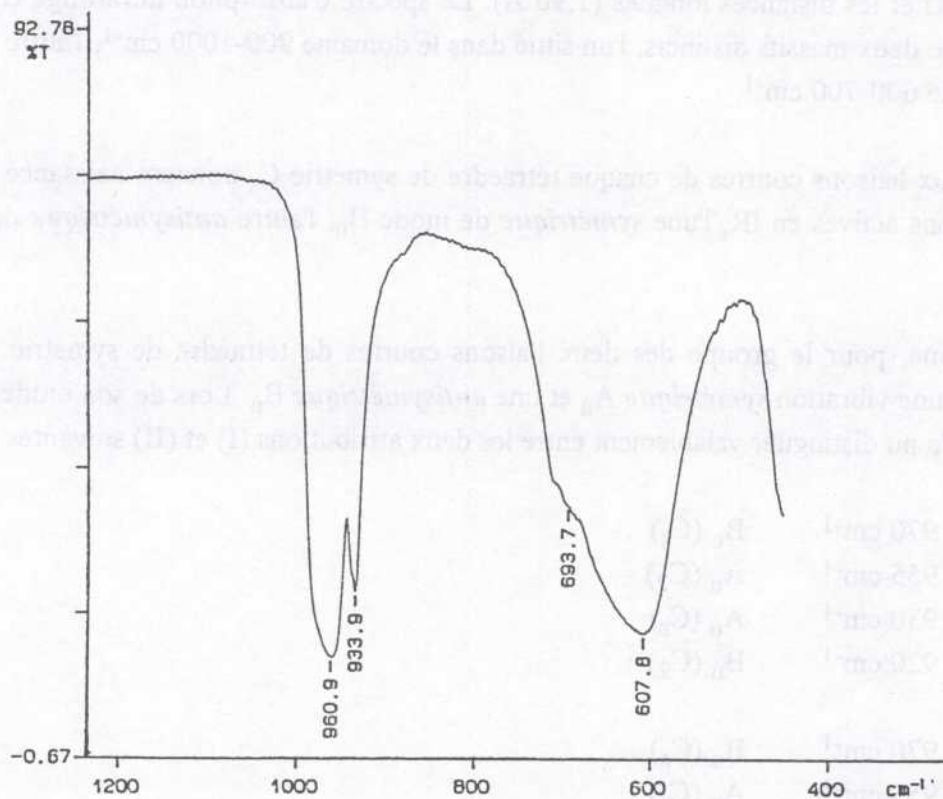


Figure 12

Spectre IR de α -NiMoO₄

TABLEAU IV-10

SPECTRE DE VIBRATION DE NiMoO₄ (cm⁻¹)

Bu (Cs)	970 F (épaulement)
Au (C2)	955 TF
Au (Cs)	930 F
Bu (C2)	920 F (épaulement)
Bu (Cs)	690 (m. large)
Bu (Cs) ; Au, Bu (C2)	610 F large
	440 F
	410 TF
δ (o-B-o)	370 m
	345 f (épaulement)
	340 m
	325 f (épaulement)
δ (A-o)	300 F
	260 F
	240 F

Au-dessus de 400 cm⁻¹, il y a couplage des vibrations de déformation avec celle du massif 700-600 cm⁻¹.

2.4. Analyse élémentaire

Le dosage élémentaire des différents molybdates de nickel nous a permis de calculer les pourcentages de MoO₃ en excès avant calcination, c'est-à-dire calculés à partir de la décomposition des précurseurs en faisant l'hypothèse que tout l'oxyde de molybdène est resté dans la structure de NiMoO₄, et observés après calcination.

Dans le cas des catalyseurs issus des précurseurs de type III, nous avons calculé les pourcentages d'oxyde de nickel (Tableau IV-6).

2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les précurseurs de types I et II se différencient par MEB (Figs. 13 et 14) :

- le précurseur de type I est lamellaire et correspond probablement au précurseur (NH₄)₄NiH₆Mo₆O₂₄.5H₂O, compte tenu de sa ressemblance avec celui indiqué par Ozkan (117) ;

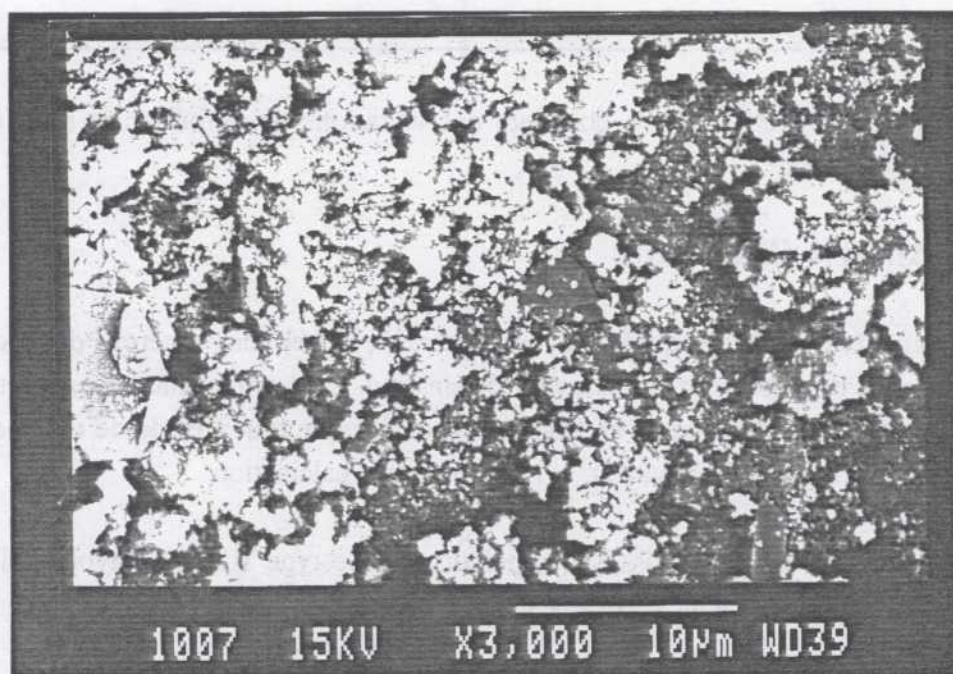
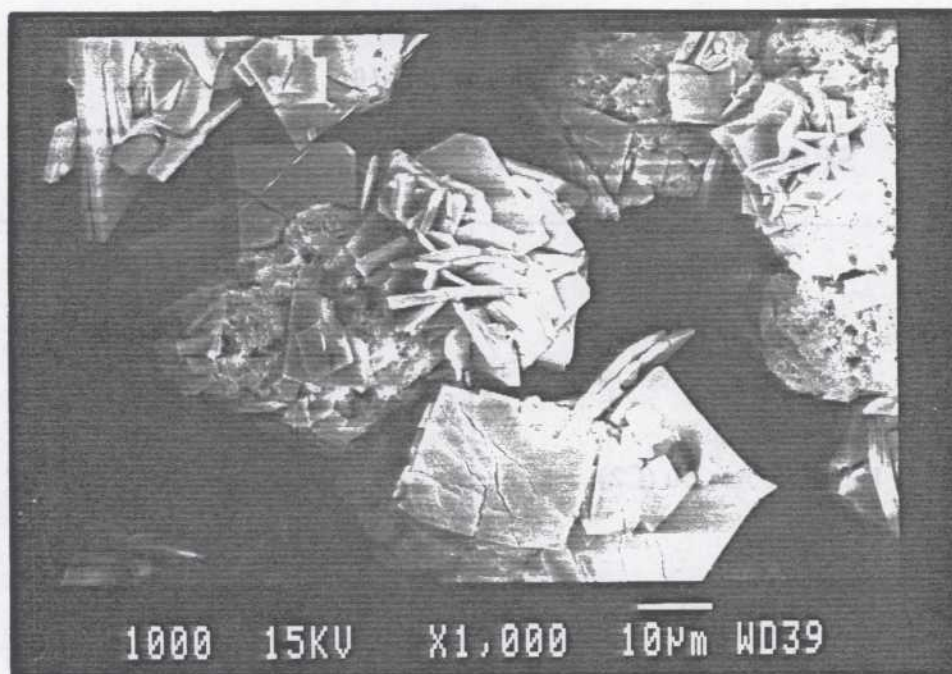


Figure 13

Microscopie électronique à balayage des précurseurs de type I

- a) Précurseur
- b) Phase active

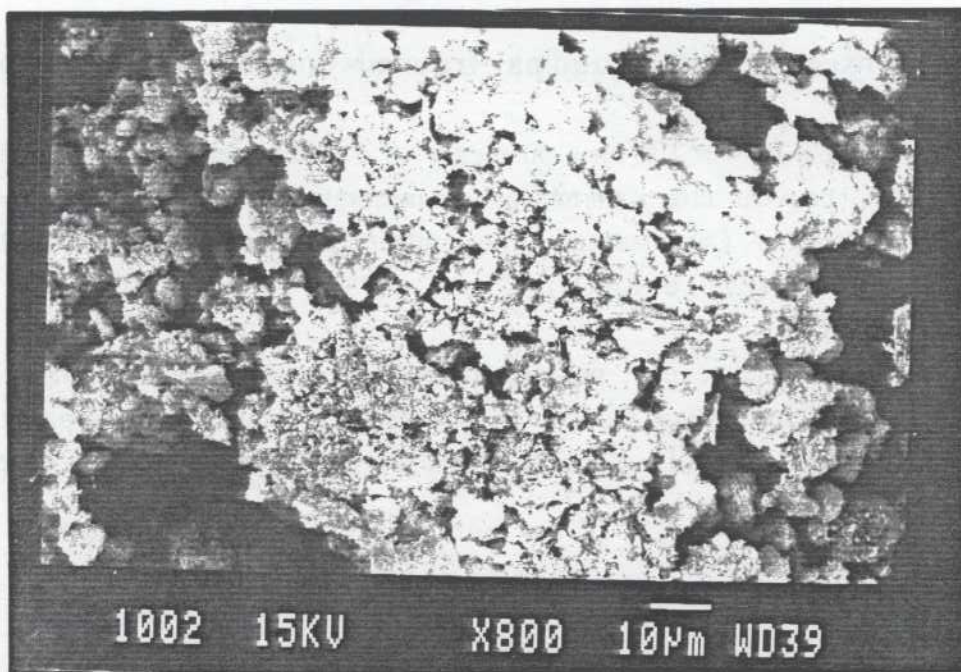
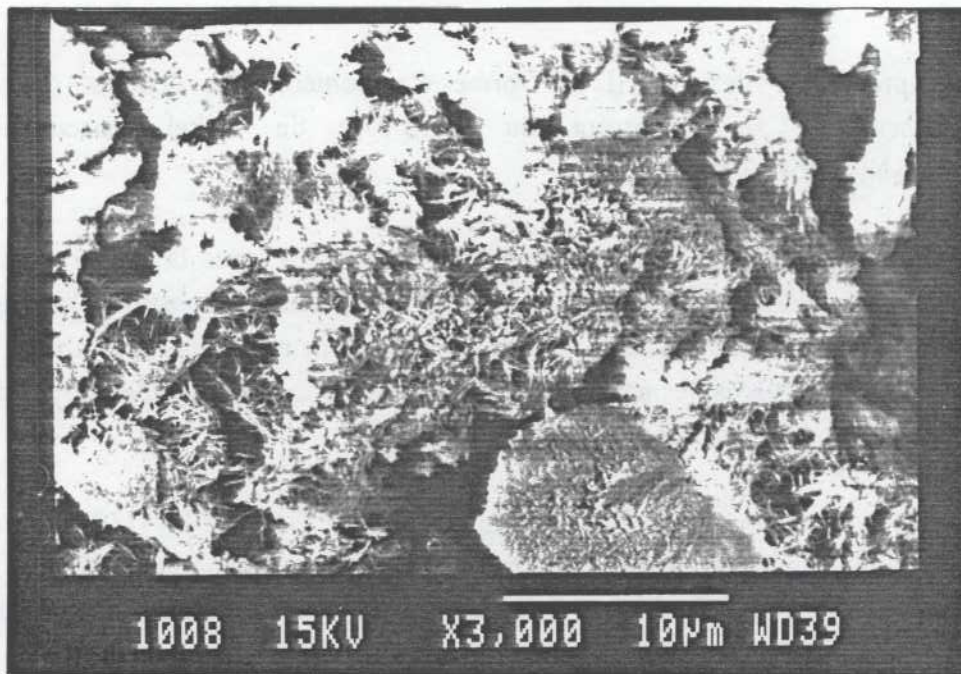


Figure 14

Microscopie électronique à balayage des précurseurs de type II

- a) Précurseur
- b) Phase active

- le précurseur de type II est formé d'agglomérats de cristaux mal définis ressemblant au précurseur du molybdate de nickel stoechiométrique $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Après calcination, l'oxyde de molybdène libre se présente sous la forme de cristaux hexagonaux bien définis alors que le molybdate de nickel est constitué d'agrégats de particules rondes et macroporeuses. On observe également certains cristaux de MoO_3 sur lesquels sont déposées des particules de molybdate de nickel. Ces dernières adoptent des formes nettes et cristallisées.

Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, Ozkan (117-119, 124-129) a beaucoup étudié l'influence de l'oxyde de molybdène en excès sur les molybdates. C'est à ce dernier type de cristaux qu'elle attribue l'existence d'un contact entre les deux phases.

Les précurseurs de type III se présentent sous la forme d'agrégats de brins longs et fins enchevêtrés les uns aux autres. L'hydroxyde de nickel qui, d'après Pézerat, est constitué de cristallites plats et très minces, n'est pas détecté sur le précurseur. La phase active est formée de cristaux de formes mal définies, agglomérés en de larges clusters.

2.6 Microscopie électronique par transmission (MET) : catalyseur j)

A un grossissement de 4×10^6 on a pu mettre en évidence deux cristaux superposés dont les faces peuvent être déterminées en mesurant la distance entre les plans réticulaires sur le cliché. Ces distances correspondent respectivement à $4,37 \text{ \AA}$ ((020) de NiMoO_4) et à $1,98 \text{ \AA}$ ((200) de MoO_3).

Comme ce phénomène ne peut pas être interprété par un effet d'optique dû à la superposition de deux cristaux de MoO_3 (phénomène de moiré), il s'agit plutôt d'une interface entre (200) de MoO_3 et (020) de NiMoO_4 correspondant à une adaptation structurale entre ces plans.

2.7. Mesure des surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques des divers échantillons avant et après test sont rassemblées dans le Tableau IV-11.

TABLEAU IV-11

MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	
	Avant test	Après test
a)	25,7	25,7
b)	28,3	24,3
c)	19,6	20,2
d)	18,5	20,8
e)	23,1	22,0
f)	22,8	23,1
g)	22,9	27,7
h)	24,8	22,6
i)	24,1	22,7
j)	24,4	24,3
k)	17,8	18,2
l)	22,2	24,1
m)	18,5	19,5
n)	31,2	30,5
o)	4,9	4,5
p)	20,5	22,0
q)	24,0	23,9
r)	23,8	22,9
s)	22,5	22,8
t)	20,5	21,0
u)	21,0	21,1

Aucune différence n'apparaît entre les catalyseurs avant test et après test.



Figure 15

Adaptation structurale entre les plans (020) de NiMoO_4 et (200) de MoO_3

2.8. Résonance paramagnétique électronique

* *Après test*

La résonance paramagnétique électronique est l'une des seules méthodes d'analyse permettant d'apprécier l'état d'oxydation des éléments métalliques contenus dans les catalyseurs.

Le spectre RPE obtenu à température ambiante sur le composé j) (NiMoO_4 - 18 % MoO_3) après test est caractéristique d'un Mo^{5+} (Fig. 16). Il semble difficile de connaître l'environnement du molybdène car le signal observé, large et isotrope ($g_{\text{iso}} = 1,519$), est dû aux interactions entre les différents Mo^{5+} qui ne sont pas isolés.

2.9 Spectroscopie des photo-électrons

Pour le catalyseur j) avant test (catalyseur le plus actif et le plus sélectif, NiMoO_4 - 18 % MoO_3), la composition de Mo et Ni est identique à la composition massique. Par contre, le même catalyseur après test fait apparaître une forte ségrégation superficielle du nickel.

Dans les deux cas, la surface est toujours sous-stoechiométrique en oxygène par rapport à la composition massique (Tableau IV-12).

Les énergies de liaison avant et après test ne sont pas modifiées, ce qui semble signifier qu'il n'y a pas d'espèces réduites. Toutefois, il est fort probable que le stockage à l'air pendant au moins deux mois avant analyse ait entraîné la réoxydation de ce catalyseur. Le même phénomène a d'ailleurs été observé par Thorsteinson (130) sur des catalyseurs de type $(\text{MoVNb})\text{O}_x$ utilisé pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane.

TABLEAU IV-12

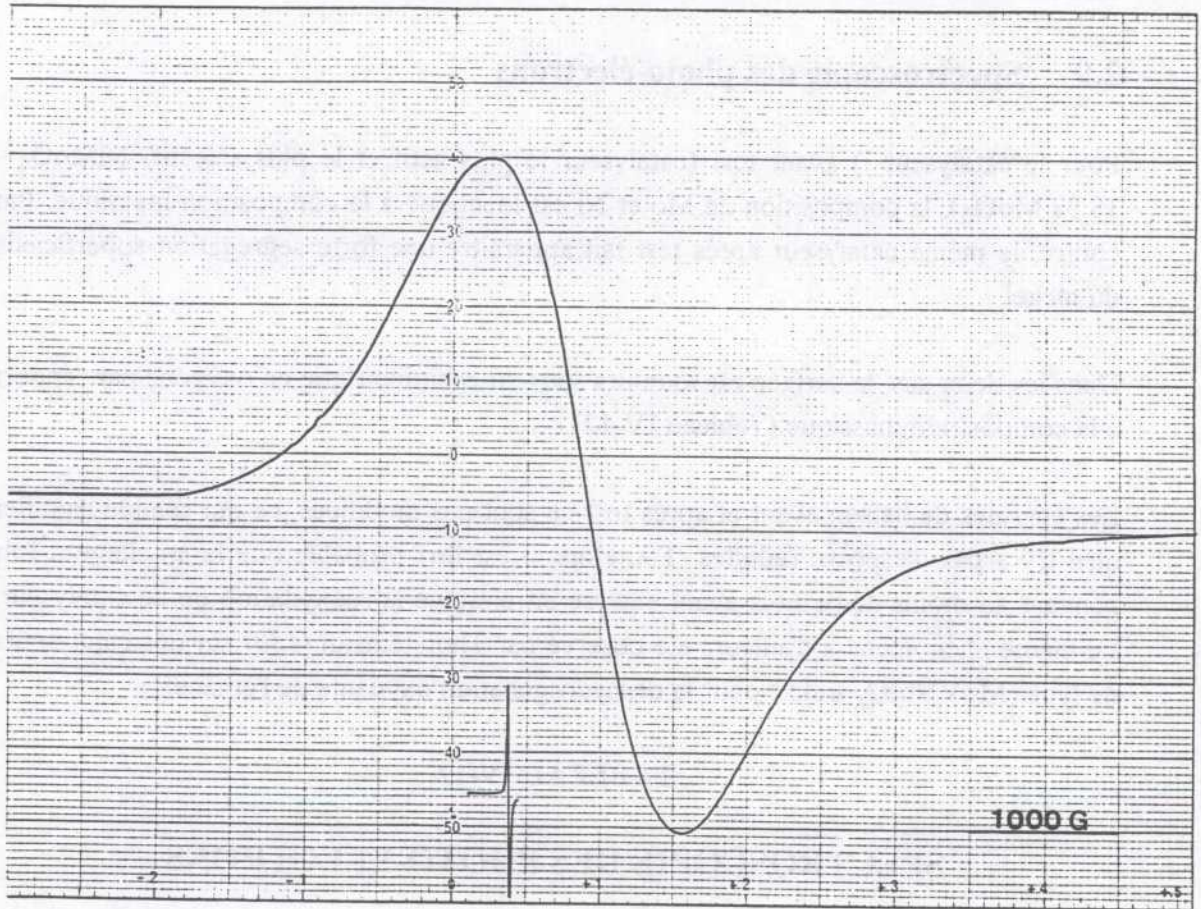
SPECTROSCOPIE DES PHOTO-ELECTRONS

Echantillon	Surface XPS		Massique	
	Ni/Mo	O/Mo	Ni/Mo	O/Mo
j) (NiMoO_4 - 18 % MoO_3) avant test	0,76	3,24	0,75	3,75
j) (NiMoO_4 - 18 % MoO_3) après test	0,94	3,32	0,75	3,75

après test

Le spectre RPE obtenu à température ambiante du composé j) (NiMoO₄ - 18 % MoO₃) après test est caractérisé par deux raies (Fig. 16). Il s'agit d'un signal de type "a" (g = 2,00) et d'un signal de type "b" (g = 2,25) qui est attribué aux ions Ni²⁺ et Mo⁵⁺ respectivement.

Le spectre RPE obtenu à température ambiante du composé j) (NiMoO₄ - 18 % MoO₃) après test est caractérisé par deux raies (Fig. 16). Il s'agit d'un signal de type "a" (g = 2,00) et d'un signal de type "b" (g = 2,25) qui est attribué aux ions Ni²⁺ et Mo⁵⁺ respectivement.



Composé	g	Intensité	Attribution
NiMoO ₄ - 18 % MoO ₃	2,00	45	Ni ²⁺
NiMoO ₄ - 18 % MoO ₃	2,25	35	Mo ⁵⁺

Figure 16

**Spectre RPE du composé j)
(NiMoO₄ - 18 % MoO₃) après test**

IV.3 RESULTATS CATALYTIQUES

Introduction

Une étude préliminaire avec le catalyseur u) (NiMoO_4 - 13 % MoO_3) a montré (Tableau IV-14) qu'un rapport C_3/O_2 pauvre en oxygène ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 2$ ou 3) est bénéfique à la conversion et à la sélectivité en propylène ($T = 537^\circ\text{C}$; $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/10/70$; débit total : 2,5 NI/h : $\tau = 3,8$ s).

Par ailleurs, la présence de vapeur d'eau dans l'alimentation (30 % pour un débit total de 2,8 NI/h) modifie les performances de façon différente suivant le temps :

- au début, la conversion de propane augmente de 20 à 30 %, mais la sélectivité en propylène diminue de moitié ; en effet, après quelques heures sous une atmosphère telle que $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2 = 2$ ou 3, l'ajout d'eau provoque une nette augmentation de CO_2 , accompagnée d'une forte diminution d' O_2 restant ;
- petit à petit les performances se rétablissent (conversion : 20 %, sélectivité en propylène : 65 %) et restent stables pendant plus de 48 heures (Tableau IV-13).

TABLEAU IV-13

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU COMPOSE u) (NiMoO_4 , 13 % MoO_3)

PC_3H_8 (%)	PO_2 (%)	PH_2O (%)	PN_2 (%)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
					Propylène	Acroléine	CO, CO_2
10	10	0	80	12,0	62,0	--	38,0
20	10	0	70	13,5	72,0	5,0	22,0
10	15	0	75	12,8	60,0	6,5	34,0
* 10	10	30	50	21,0	50,0	6,0	44,0
20	10	30	40	20,0	65,0	4,0	31,0

température : 537°C ; temps de contact : 1,38 g/NI/h (3,8 s)

* Mesures faites après activation du catalyseur.

On peut penser qu'en absence d'eau le catalyseur se coke petit à petit et que l'un des effets de l'eau est d'éviter ce cokage, qui est connu pour NiMoO_4 (131). Lorsqu'on

travaille de façon à éviter ce cokage, c'est-à-dire lorsque l'on ajoute l'eau dès que la conversion d'oxygène augmente exagérément, la conversion n'atteint jamais plus de 10 % alors qu'elle est, dans les mêmes conditions, de l'ordre de 20 % après régénération du catalyseur coké.

Comme nous allons le détailler dans la suite de cette étude, le catalyseur s'est activé au cours du processus cokage-régénération.

Après avoir déterminé les performances de NiMoO_4 pur, la phase (α ou β) la plus active en catalyse et optimisé la quantité d'oxyde de molybdène en excès à utiliser, nous verrons l'influence des méthodes de préparation et d'activation.

3.1 Performances des phases α NiMoO_4 pure et contenant de l'oxyde de molybdène en excès

Comme nous l'avons envisagé, la phase stoechiométrique en nickel et en molybdène α NiMoO_4 est moins active et moins sélective que la phase contenant 13 % d'oxyde de molybdène en excès (Tableau IV-14).

En fait, comme nous l'avons déjà remarqué (Cf. chapitre III, § 4.3), au-delà d'une certaine température (entre 350 et 500°C suivant les échantillons), α NiMoO_4 devient très actif (conversion = 40 %) mais ne produit que des composés de craquage (méthane, éthylène, oxydes de carbone). L'analyse par DRX du catalyseur après test montre que α NiMoO_4 s'est démixé et que Mo^{6+} s'est réduit en NiO et MoO_2 . Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises avec la forme α de la phase pure, mais jamais avec β NiMoO_4 , ni avec α et β en présence de 13 % d'oxyde de molybdène en excès.

TABLEAU IV-14

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES COMPOSES α NiMoO_4 PUR ET α NiMoO_4 - 13 % MoO_3

Phase active	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Propylène	Acroléine	CO, CO_2
α NiMoO_4	460	2,5	52,0	--	48,0
α NiMoO_4 - 13 % MoO_3	503	4,0	73,0	6,5	20,0

temps de contact : 0,69 g/Ni/h (1,8 s) ; $\text{PC}_3\text{H}_8/\text{PO}_2 = 1$

3.2 Comparaison entre les formes α et β NiMoO₄/13 % MoO₃

Le catalyseur α NiMoO₄/13 % MoO₃ a été porté à 720°C sous air dans le réacteur, puis refroidi in situ à 300°C de façon à éviter la transformation retour $\beta \rightarrow \alpha$ qui se produit vers 200°C. Les résultats catalytiques obtenus dans des conditions expérimentales voisines (C₃H₈/O₂/N₂ = 10/10/80 ; τ = 1,8 s ; T = 537°C pour α NiMoO₄ et T = 555°C pour β NiMoO₄ (Tableau IV-15) sont bien meilleurs dans le cas de la phase α (7 % de conversion et 72 % de sélectivité en propylène pour 0,5 % de conversion et 61 % de sélectivité en propylène).

TABLEAU IV-15
PERFORMANCES CATALYTIQUES DES FORMES
 α ET β NiMoO₄

Phase active	T (°C)	Conversion (%)	Rendement en propène	Sélectivités (%)		
				Propylène	Acroléine	CO, CO ₂
α NiMoO ₄ 13 % MoO ₃	537	7,0	5,0	72,0	6,5	21,0
β NiMoO ₄ 13 % MoO ₃	555	0,5	0,3	61,0	4,0	34,0

PC₃H₈/PO₂ = 1 ; temps de contact : 0,69 g/Nl/h (1,8 s)

L'activation du propane se fait donc mieux avec la forme α (basse température).

3.3 Optimisation de la quantité de MoO₃

Dans le but d'obtenir une meilleure comparaison entre les divers échantillons contenant différents pourcentages de MoO₃ en excès, des mesures en cinétique initiale ont été réalisées sur les catalyseurs du type I à 500°C dans les conditions réactionnelles suivantes : C₃H₈/O₂/H₂O/N₂ = 20/10/30/40 ; débit total : 5,4 Nl/h ; temps de contact : 0,2 s (0,317 g de catalyseur) au bout de 15 heures de façon à ce que l'état stationnaire soit atteint.

La conversion augmente avec le taux d'oxyde de molybdène et passe par un maximum pour C = 18 % (Figure 17).

Le meilleur catalyseur obtenu j) a été testé à un temps de contact plus grand (1,8 s) de manière à connaître les performances catalytiques optimales du système [Ni,Mo-O] (Fig. 18).

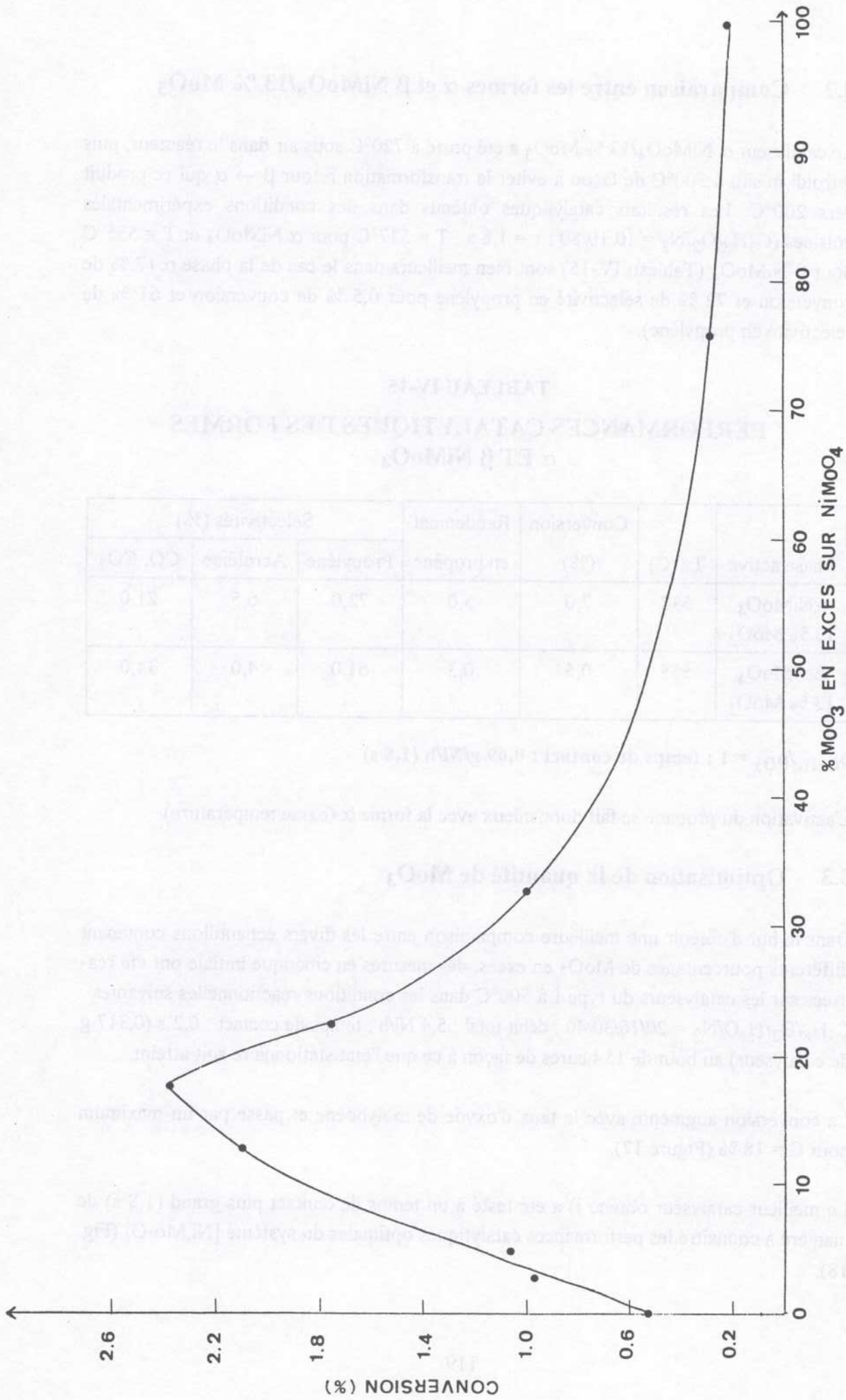


Figure 17

Conversion sur les systèmes [Ni,Mo-O] du type I en fonction du taux d'oxyde de molybdène contenu dans ces échantillons

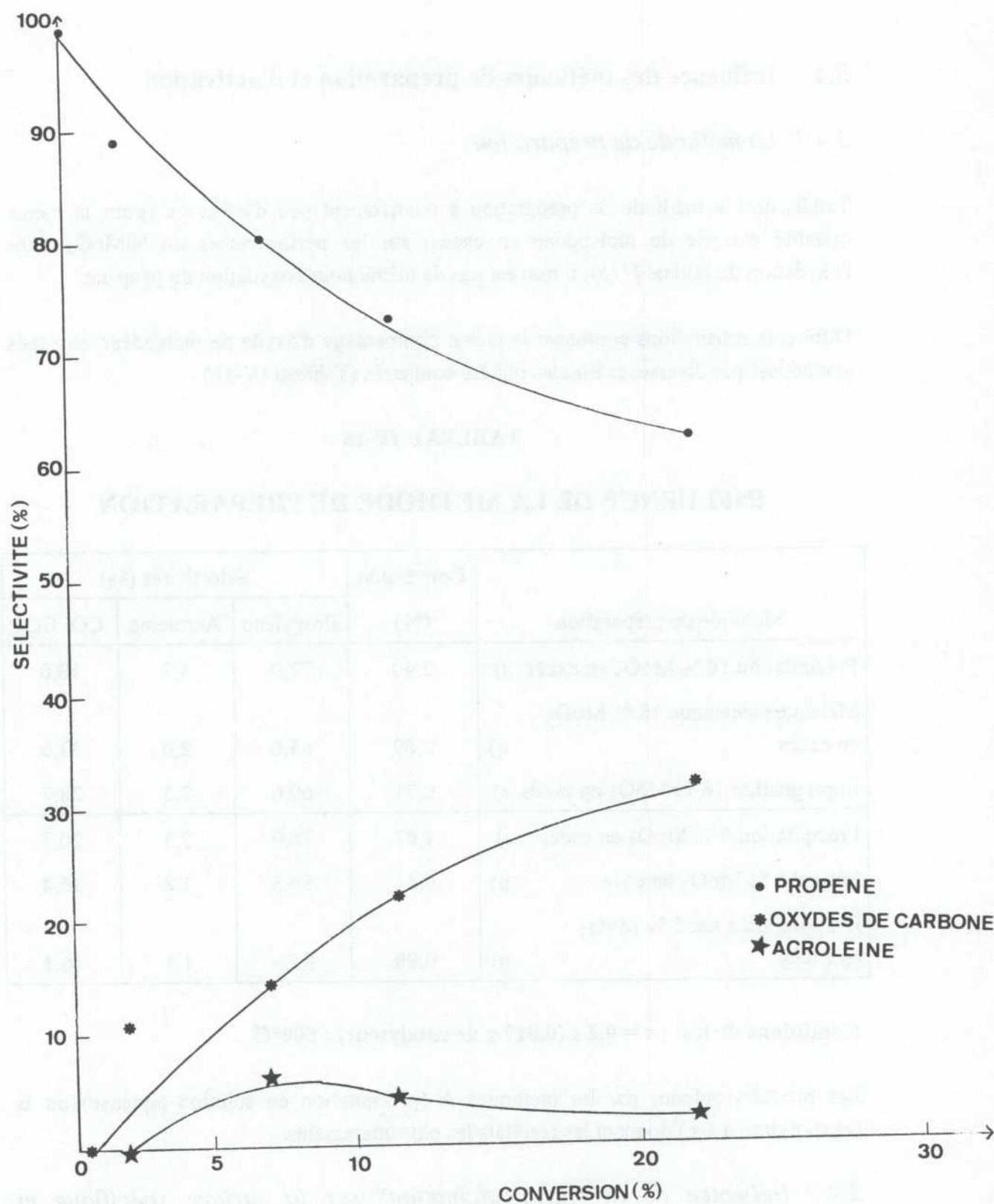


Figure 18

Performances catalytiques du composé j)
 ($\text{NiMoO}_4 - 18\% \text{MoO}_3$)

3.4 Influence des méthodes de préparation et d'activation

3.4.1 La méthode de préparation

Tandis que la méthode de préparation a relativement peu d'influence (pour la même quantité d'oxyde de molybdène en excès) sur les performances de NiMoO₄ dans l'oxydation du butène (118), il n'en est pas de même pour l'oxydation du propane.

Différents échantillons contenant le même pourcentage d'oxyde de molybdène en excès synthétisés par diverses méthodes ont été comparés (Tableau IV-16).

TABLEAU IV-16

INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION

Méthode de préparation	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Propylène	Acroléine	CO, CO ₂
Précipitation 18 % MoO ₃ en excès j)	2,40	77,9	3,3	18,0
Mélange mécanique 18 % MoO ₃ en excès q)	0,69	65,0	2,0	33,0
Imprégnation 18 % MoO ₃ en excès r)	0,71	69,0	2,3	28,7
Précipitation 5 % MoO ₃ en excès i)	1,07	76,0	2,3	20,7
Sol-gel 5 % MoO ₃ en excès p)	0,41	59,5	1,8	36,4
Evaporation à sec 5 % MoO ₃ en excès n)	0,98	81,6	1,1	16,1

Conditions de test : $\tau = 0,2$ s (0,317 g de catalyseur) ; 500°C

Les produits obtenus par les méthodes A (précipitation en solution aqueuse) ou B (évaporation à sec) donnent les résultats les plus intéressants.

3.4.2 Influence de la "flash-calcination" sur la surface spécifique et l'activité catalytique

Le catalyseur n) a été "flash-calciné", c'est-à-dire qu'il a subi une trempe à l'air au cours du refroidissement, de sorte que la transformation retour $\beta \rightarrow \alpha$ est très brutale. Ce catalyseur o) de type II est tel que la totalité de l'oxyde de molybdène en excès se

sublime par chauffage à haute température. Comme pour tous les catalyseurs de type II, la conversion et la sélectivité en propylène sont moins bonnes que pour ceux de type I (les phases de type III étant elles-mêmes moins bonnes que celles de type II) (Tableaux IV-17 à IV-19). De plus, la surface spécifique de ce catalyseur est faible (4,9 m²/g). La "flash-calcination" n'est donc pas une méthode appropriée pour obtenir de bonnes conversion et sélectivité en propylène.

Quantité de catalyseur : 0,122 g (0,2 g de catalyseur)

Phase	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Yield (g)	Surface (m ² /g)	Temp. (°C)	Time (h)	Velocity
1	45	70	0,5	4,9	400	1	0,5
2	40	65	0,4	4,9	400	1	0,4
3	35	60	0,3	4,9	400	1	0,3
4	30	55	0,2	4,9	400	1	0,2
5	25	50	0,1	4,9	400	1	0,1
6	20	45	0,05	4,9	400	1	0,05
7	15	40	0,02	4,9	400	1	0,02
8	10	35	0,01	4,9	400	1	0,01
9	5	30	0,005	4,9	400	1	0,005
10	0	25	0	4,9	400	1	0

REACTOR: 100 ml. CATALYST: 0,122 g. TEMPERATURE: 400°C. TIME: 1 h. VELOCITY: 0,5 ml/min.

TABLE IV-17

TABLEAU IV-17

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES ACTIVES
ISSUES DE LA DECOMPOSITION DES PRECURSEURS DU TYPE I

Méthode de préparation	% MoO ₃ en excès après calcination	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
Précipitation a)	0,2	0,54	74,5	0,9	0,45	2,6	21,5
Evaporation à sec n)	2,7	0,98	81,6	0,8	0,3	1,1	16,1
Précipitation i)	5,0	1,07	76,0	0,7	0,3	2,3	20,7
Précipitation j)	18,0	2,40	77,9	0,6	0,1	3,3	18,0
Précipitation b)	22,5	1,76	77,7	0,6	0,1	2,6	19,0
Evaporation à sec s)	32,0	1,00	78,1	0,5	0,2	2,5	18,7
Evaporation à sec u)	13,0	2,10	77,0	0,6	0,1	2,8	19,5
Précipitation t)	75,8	0,38	76,5	0,6	0,1	2,0	20,8

Conditions de test :

0,058 g/Ni/h (0,2 s) ; 500°C

PC₃H₈/PO₂/PH₂O/PN₂ = 20/10/30/40

Mesures faites en cinétique initiale

TABLEAU IV-18

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES ACTIVES
ISSUES DE LA DECOMPOSITION DES PRECURSEURS DU TYPE II

Méthode de préparation	% MoO ₃ perdu sur le précurseur (ATG)	% MoO ₃ en excès après calcination	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
Précipitation d)	6,0	6,5	0,69	76,0	0,9	0,4	2,2	20,4
Précipitation f)	13,0	15,0	0,46	69,4	1,0	0,5	2,5	26,6
Précipitation h)	15,0	17,0	0,42	69,3	1,5	0,7	2,0	26,5
Précipitation k)	27,0	26,5	0,41	63,4	1,2	0,6	2,0	32,8
Evaporation à sec o)	6,0	6,0	0,68	65,8	1,1	0,5	4,2	28,3
Solide q)	20,0	-	0,69	65,0	-	-	2,0	33,0
Imprégnation r)	17,0	-	0,71	69,0	-	-	2,3	28,7

Conditions de test :

0,058 g/Nl/h (0,2 s) ; 500°C

PC₃H₈/PO₂/PH₂O/PN₂ = 20/10/30/40

Mesures faites en cinétique initiale

TABLEAU IV-19

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES ACTIVES
ISSUES DE LA DECOMPOSITION DES PRECURSEURS DU TYPE III

Méthode de préparation	% NiO en excès après calcination	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine CO, CO ₂	
Précipitation e)	3,5	0,67	75,5	0,8	0,3	1,0	22,2
Précipitation g)	18,0	0,43	69,1	1,0	0,5	2,2	27,1
Précipitation l) calciné 470°C	1,5	0,40	63,4	1,2	0,6	2,6	32,2
Précipitation m) calciné 520°C	1,5	0,39	63,4	1,2	0,5	1,5	33,3
Sol-gel p)	2,1 *	0,41	59,5	1,5	0,6	1,8	36,4

Conditions de test : 0,058 g/Ni/h (0,2s) ; 500°C
PC₃H₈/PO₂/PH₂O/PN₂ = 20/10/30/40
Mesures faites en cinétique initiale

* % MoO₃

3.4.3 Influence de l'activation

L'activation des catalyseurs est une étape importante pour obtenir de meilleures activités et sélectivités. Le molybdate de nickel possède la particularité de se coker facilement. Nous avons remarqué expérimentalement une activité notable du molybdate de nickel après un processus de cokage-régénération (Tableau IV-13). Comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre II, § 1.2, pour activer le molybdate de nickel, nous avons procédé de la manière suivante :

- 1) le catalyseur est chauffé sous atmosphère réactionnelle jusqu'à 530°C,
- 2) la température est maintenue à 530°C jusqu'à ce que soit observée une forte diminution d'O₂ restant sur C3,
- 3) le catalyseur est alors chauffé à 550°C sous un mélange air-eau pendant 12 heures environ,
- 4) il est ensuite refroidi à 500°C puis remis sous atmosphère réactionnelle.

Ce phénomène a été étudié de façon plus approfondie :

Plusieurs temps de cokage ont été successivement essayés sur un catalyseur issu d'un précurseur de type I (catalyseur s), suivi après chaque essai d'une régénération sous air-eau à 550°C pendant 1 heure 30 (Tableau IV-20).

TABLEAU IV-20

CONVERSION ET SELECTIVITES DU CATALYSEUR s) (NiMoO₄, 32,5 % MoO₃) EN FONCTION DU TEMPS DE COKAGE

Temps de cokage (s)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Propylène	CO, CO ₂	Acroléine
1800	8,1	75,4	21,7	1,5
3600	7,2	79,4	17,9	1,3
5400	6,2	76,2	21,0	1,2
7200	6,0	80,3	16,7	1,3
9000	5,6	77,6	19,1	1,3

Des cokages successifs entraînent une désactivation du catalyseur. C'est le premier temps de cokage qui importe. Chaque catalyseur a un temps de cokage qui lui est propre ; il dépend essentiellement de la quantité d'oxyde de molybdène contenue dans l'échantillon. Il est d'autant plus long que le catalyseur contient plus d'oxyde de molybdène et qu'il est issu d'un précurseur de type II au lieu de I.

Le temps de cokage du catalyseur est déterminé expérimentalement. En effet, lorsque le catalyseur se coke, on observe une augmentation de la température de l'échantillon ainsi que de la perte de charge et de CO₂ suivi d'une consommation importante d'oxygène. Lorsque la totalité de l'oxygène est consommée, on régénère le catalyseur. La température de l'échantillon et la perte de charge redeviennent alors progressivement normales, ainsi que les taux de CO₂ et d'O₂.

Après régénération, il devient nécessaire de travailler avec de l'eau de façon à éviter un nouveau cokage du catalyseur. Le temps de régénération du catalyseur est également important. Nous avons effectué une étude de l'activité du catalyseur en fonction du temps de régénération (Tableau IV-21). Nous remarquons que la conversion et la sélectivité en propylène passent par un maximum au bout de 18 heures de régénération sous air-eau à 550°C. Plusieurs autres essais ont été réalisés sur différents échantillons. Chaque catalyseur possède un temps de régénération plus ou moins long suivant l'échantillon étudié.

TABLEAU IV-21

**CONVERSION ET SELECTIVITES DU CATALYSEUR i)
(NiMoO₄ - 5 % MoO₃)
EN FONCTION DU TEMPS DE REGENERATION**

Temps de régénération (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Propylène	CO, CO ₂	Acroléine
1,5	15,0	46,2	52,6	1,2
3	15,5	47,0	51,5	1,5
7	16,6	48,8	47,4	1,1
10	18,3	49,6	49,1	1,3
15	19,0	51,4	47,4	1,2
18	21,3	53,3	42,8	1,4
20	20,6	50,7	48,1	1,2
22	18,9	49,0	49,9	1,1

IV.4 DISCUSSION

4.1 Influence de la préparation

Méthodes A-E

Les méthodes D (imprégnation) et E (réaction à l'état solide) ne permettent pas de fixer correctement l'oxyde de molybdène sur le molybdate de nickel. La méthode C (sol-gel) fournit des composés contenant la phase β NiMoO_4 , sans doute à cause de la présence d'impuretés organiques non éliminées pendant la calcination (température de calcination trop basse).

Les produits obtenus par les méthodes A (précipitation en solution aqueuse) ou B (évaporation à sec) donnent les résultats les plus intéressants. L'une des conditions pour que l'oxyde de molybdène reste dans la masse du catalyseur est donc la précipitation en solution aqueuse des précurseurs : $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

"Flash-calcination"

Lors de la *"flash calcination"* réalisée sur le catalyseur o) (NiMoO_4 - 6 % MoO_3), les remarques suivantes ont été notées :

- d'une part, la totalité de l'oxyde de molybdène en excès se sublime par chauffage à haute température, et
- d'autre part, la surface spécifique de ce catalyseur diminue et passe de 30 m^2/g (avant calcination) à 4,9 m^2/g .

La grande variation de volume et d'enthalpie qui accompagne la transition polymorphique retour lors du refroidissement provoque habituellement l'éclatement des cristallites, et l'on aurait pu s'attendre au contraire à une augmentation notable de la surface spécifique. Seulement, pour obtenir cet éclatement, il faut chauffer le composé à une température élevée ($> 700^\circ\text{C}$), ce qui a pour effet de diminuer la surface spécifique par le frittage des particules notamment.

Compte-tenu de la perte d'oxyde de molybdène en excès qui connaît un début de sublimation dès 600°C , la *"flash-calcination"* peut donc ainsi devenir une sérieuse source de non reproductibilité des résultats.

Plusieurs autres essais ont été réalisés et les mêmes résultats ont été obtenus. La "flash-calcination" n'est donc pas une bonne méthode pour obtenir des catalyseurs plus actifs et plus sélectifs en propylène.

Corrélation avec l'ATD des précurseurs

En analyse thermique différentielle, un pic très exothermique est observé à 280°C uniquement pour les précurseurs de type I (Figure 1). Ce sont aussi ceux qui, une fois calcinés, nous donnent les meilleures performances catalytiques. Ce pic peut être interprété par l'existence de deux phénomènes simultanés : d'une part la décomposition thermique du nitrate d'ammonium (132) et d'autre part la cristallisation de l'oxyde de molybdène. En effet, l'analyse par diffraction X effectuée sur l'un des composés de type I après chauffage à 290°C puis refroidissement sous air jusqu'à la température ambiante (Figure 19) met en évidence les raies de MoO₃ orthorhombique.

En fait, nous pensons que la décomposition du nitrate d'ammonium qui est une réaction très exothermique fournit suffisamment de chaleur à l'intérieur des grains solides pour que l'oxyde de molybdène cristallise à une température aussi basse. Il se pourrait même que l'apport de chaleur soit suffisamment important pour provoquer la sublimation de MoO₃ qui se redéposerait alors sur le molybdate de nickel suivant certains plans bien particuliers, comme nous l'avons constaté en microscopie électronique (cf. page 112).

4.2 Rôle de MoO₃ en excès

Les résultats obtenus montrent que la présence de MoO₃ en excès sur la phase α NiMoO₄ a pour effets :

- d'éviter la réduction-démixion de α NiMoO₄ en MoO₂ et NiO,
- de rendre le catalyseur plus actif et plus sélectif.

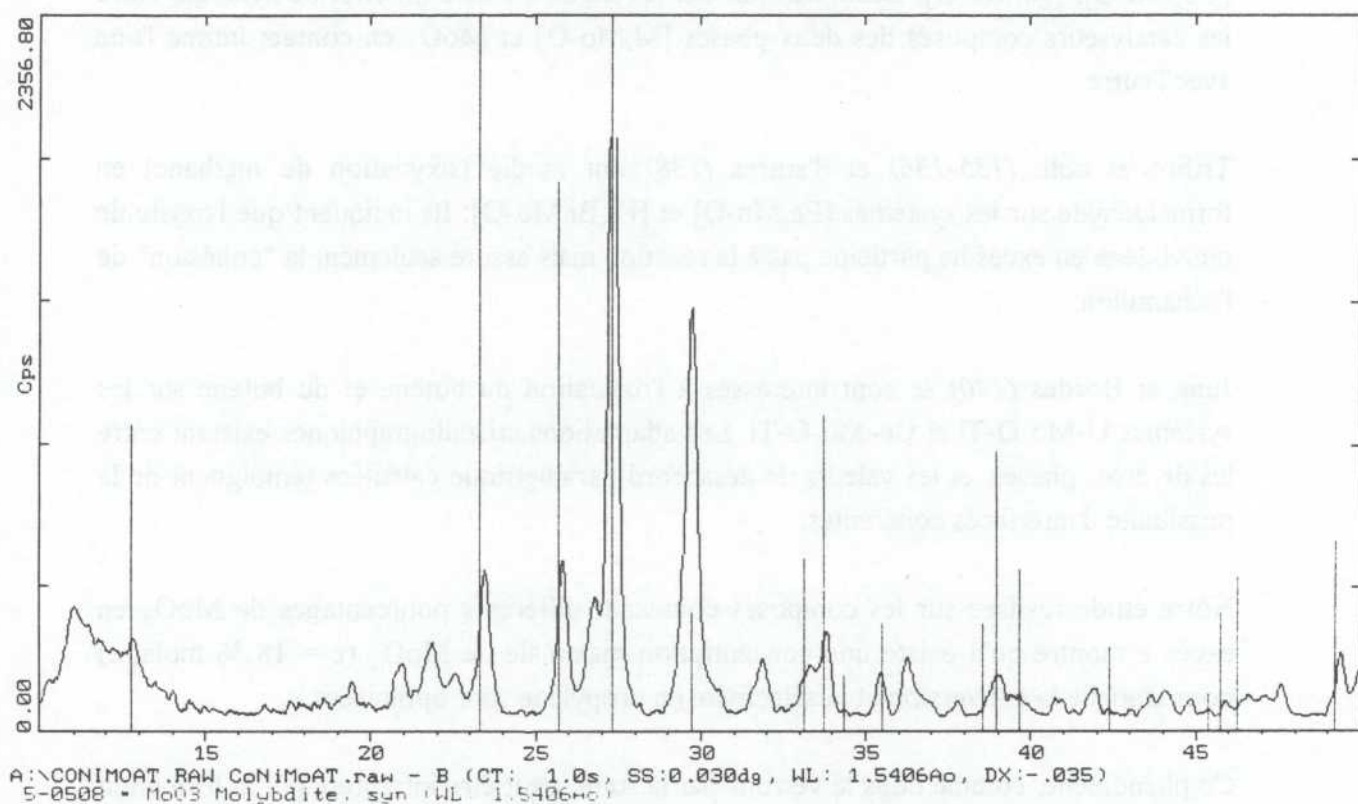


Figure 19

DRX d'un composé de type I après chauffage à 290°C puis refroidissement sous air jusqu'à la température ambiante

Rappelons que de nombreux auteurs ont étudié l'influence d'un excès d'oxyde de molybdène sur les molybdates (118, 119, 124-129, 133-139) et sur d'autres composés.

Grzybowska et coll. (133-134) ont travaillé sur la transformation du propylène en acide acrylique sur le système [Co,Mo-O] contenant de l'oxyde de molybdène en excès. L'amélioration de l'activité du composé par rapport à la phase pure CoMoO_4 serait due à la structure même du catalyseur constituée d'un noyau de MoO_3 entouré d'un dépôt de molybdate de cobalt en fine couche situé à la surface des grains. Elle est également liée aux propriétés acido-basiques du catalyseur.

Ozkan et coll. (118, 119, 124-129, 139) ont tenté d'oxyder le butène, le butadiène, l'anhydride maléique et la furane sur les systèmes suivants : [Cd,Mo-O], [Mn,Mo-O], [Co,Mo-O], [Ni,Mo-O]. Leurs travaux ont révélé qu'il existe un effet de synergie entre les catalyseurs composés des deux phases [M,Mo-O] et MoO_3 en contact intime l'une avec l'autre.

Trifiro et coll. (135-136) et d'autres (138) ont étudié l'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur les systèmes [Fe,Mo-O] et [Fe,Bi,Mo-O]. Ils indiquent que l'oxyde de molybdène en excès ne participe pas à la réaction mais assure seulement la "cohésion" de l'échantillon.

Jung et Bordes (140) se sont intéressés à l'oxydation du butène et du butane sur les systèmes U-Mo-O-Ti et Co-Mo-O-Ti. Les adaptations cristallographiques existant entre les diverses phases, et les valeurs de désaccord paramétrique calculées témoignent de la possibilité d'interfaces cohérentes.

Notre étude réalisée sur les composés contenant différents pourcentages de MoO_3 en excès a montré qu'il existe une concentration maximale de MoO_3 ($c = 18\%$ molaire) pour laquelle la conversion et la sélectivité en propylène sont optimisées.

Ce phénomène, comme nous le verrons par la suite, peut être interprété par la formation de microdomaines de MoO_3 en interfaces cohérentes avec NiMoO_4 compte-tenu de l'analogie structurale existant entre les deux phases qui sont toutes deux issues d'un arrangement cubique compact.

Autrement dit, tout ce qui peut exalter la métastabilité du système sans pour autant permettre la relaxation dans les conditions de l'état stationnaire devrait être en faveur d'une augmentation de l'activité.

Une autre hypothèse serait que, comme dans le cas du propylène et du butène, la présence d'ammoniac et d'oxyde de molybdène dans le précurseur favorise la présence de certains sites bien spécifiques Mo(V) (126) capables d'activer le propane.

4.3 Relations interfaciales entre les systèmes [Ni,Mo-O] et MoO₃

4.3.1 Généralités

Certains types de supports, en améliorant la dispersion de la phase active, permettent d'augmenter l'activité catalytique. Ils ont également un effet indirect sur la sélectivité. Par exemple, V₂O₅ supporté par TiO₂ anatase a été très étudié dans la réaction d'oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique (141). Les effets interfaciaux entre microdomaines permettent en outre d'expliquer comment les catalyseurs travaillent à l'état stationnaire (141).

Les conditions nécessaires pour observer des effets interfaciaux entre deux ou plusieurs phases ont été établies par Courtine (142) et vérifiées sur divers exemples de catalyseurs d'oxydation ménagée de façon indirecte.

Ces phases appartiennent à l'une des deux familles structurales définies l'une comme les oxydes du type ReO₃ et l'autre comme les oxysels A_nBO₄ contenant des groupements oxygénés BO₄, étant entendu que les structures intermédiaires telles que VOPO₄ sont également envisagées. Ces familles ont des propriétés thermodynamiques (basse température de Tamman, métastabilité, existence d'un rédox du type Mars et Van Krevelen (143)) et structurales, qui permettent la formation de microdomaines à frontières cohérentes entre les phases considérées. De chaque côté de ces frontières ou interfaces, les ions sont dans un état excité (comparé à celui du réseau interne), et sont considérés comme les sites actifs. De plus, comme les réseaux sont de même nature structurale, au moins localement, des microdomaines d'une phase à l'intérieur d'une autre peuvent exister (144, 145), caractérisés par des tensions interfaciales.

Alors que, dans un processus simple de réduction thermique, ces tensions peuvent être éliminées par relaxation mécanique (dislocations, plans de cisaillement ...) à l'état stationnaire en catalyse, cet excès d'énergie est transmis par le réseau aux molécules de substrat gazeux. On conçoit que le type de réseau, le nombre et l'étendue des microdomaines dont dépendent les tensions interfaciales sont autant de facteurs jouant sur la sélectivité finale.

Une condition théorique pour s'attendre à l'existence d'interfaces cohérentes est donc la ressemblance structurale des motifs cristallins des deux phases en présence et

l'adaptation cristallographique au moins selon une direction de l'espace. Rappelons que le pourcentage de désaccord paramétrique limite pour observer une croissance épitaxiale d'un solide sur un autre est d'environ 20 % et qu'il ne s'agit que de l'adaptation locale des réseaux sur une étendue limitée à des microdomaines, et non une véritable épitaxie. Les adaptations cristallographiques peuvent se faire suivant différents plans de clivage dont la présence influe sur les performances catalytiques : par exemple, dans le cas de V_2O_5 déposé sur TiO_2 anatase, plusieurs plans de TiO_2 s'adaptent avec le plan (010) de V_2O_5 . La sélectivité en anhydride phtalique se trouve améliorée par le fait que, d'une part, ce plan présente des liaisons $V=O$ perpendiculairement à la surface du catalyseur et que ce type d'oxygène a été considéré comme étant une espèce active et sélective, et d'autre part, comme le réseau de V_2O_5 est légèrement distordu, les atomes sont dans un état excité, donc réagissent plus facilement. En effet, la formation des ions V^{4+} est facilitée et entraîne la réoxydation du catalyseur par l'oxygène moléculaire.

En-dehors de la catalyse, on peut observer des réactions notamment de réduction. Par exemple, Courtine et Vējux (141) ont montré que V_2O_5/TiO_2 se réduit en V_6O_{13} à $580^\circ C$ sous azote alors que V_2O_5 seul ne se réduit pas dans les mêmes conditions. De plus, l'anatase se rutilise à cette température.

En généralisant à d'autres couples réactifs, on peut utiliser l'une des propriétés, par exemple les transitions polymorphiques, de façon à voir s'il existe un effet de synergie entre les phases.

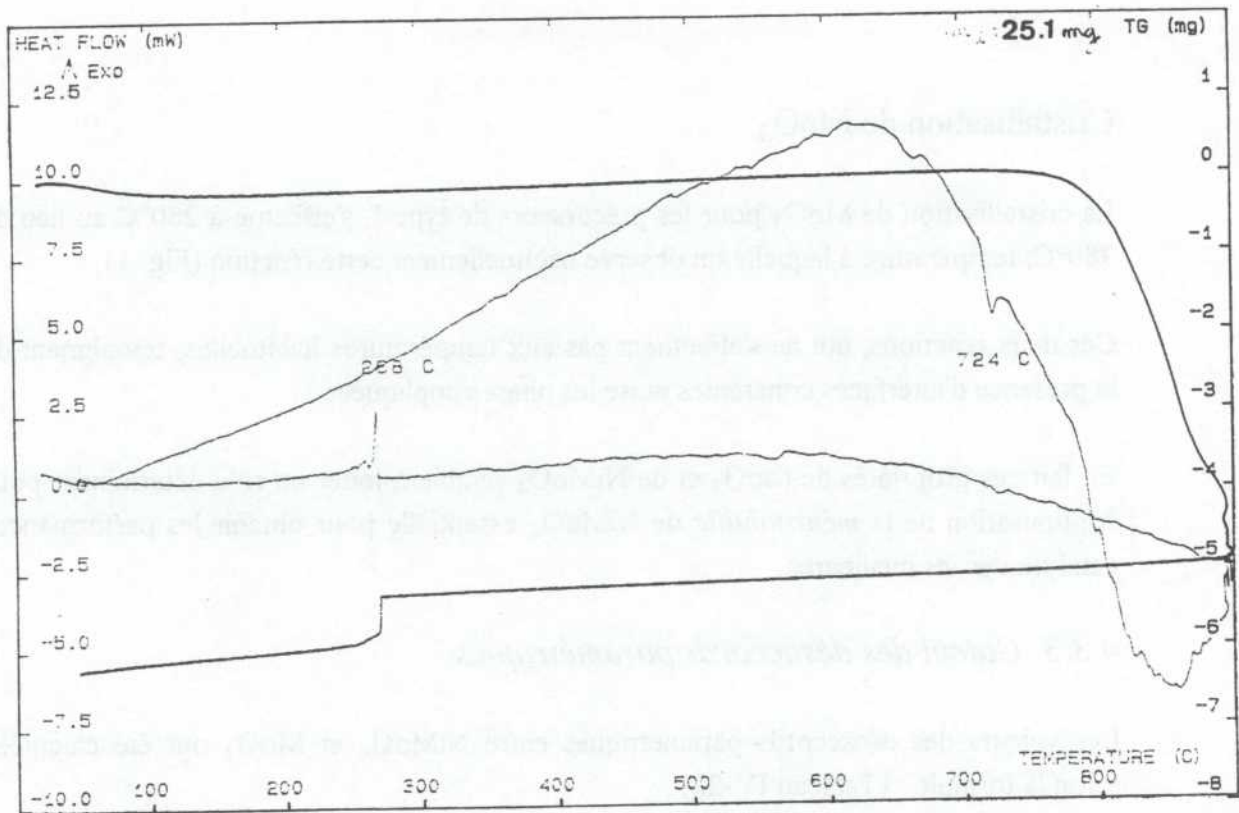
4.3.2 Réactions test

Transition polymorphique

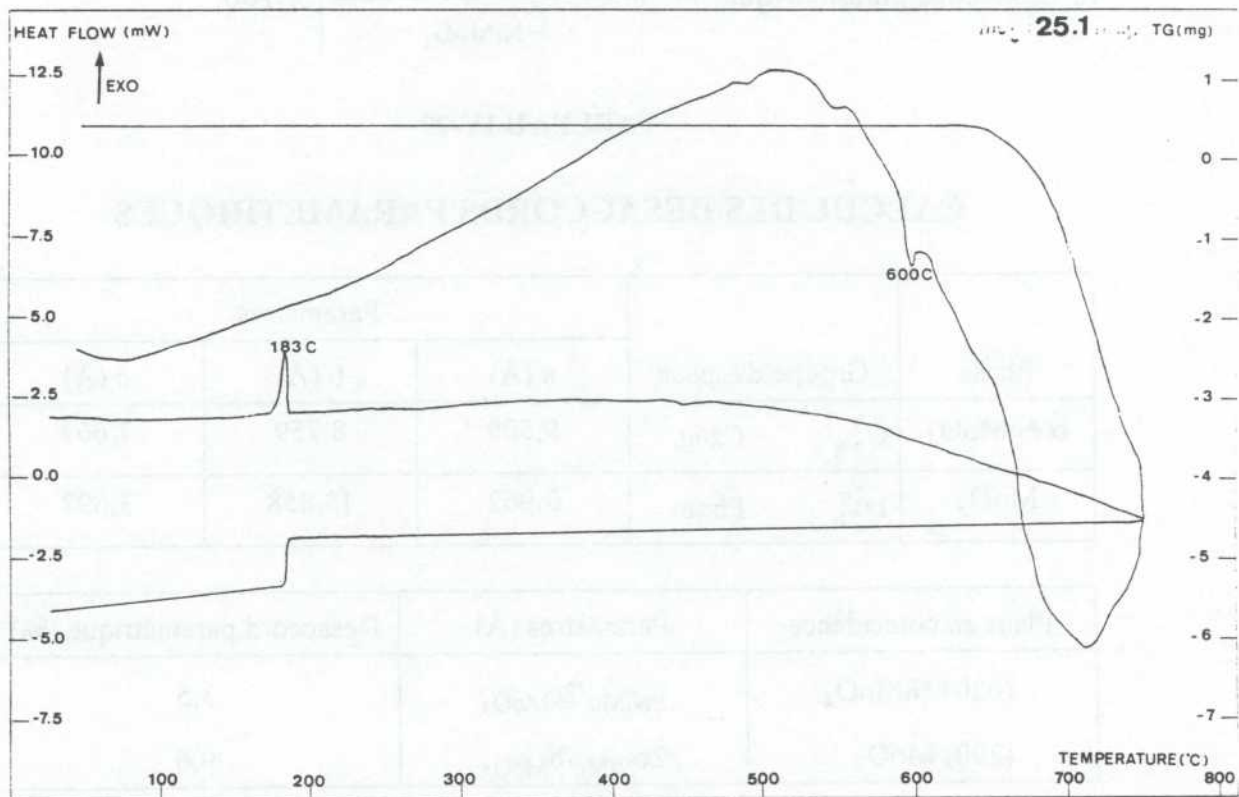
La transition polymorphique $\alpha \rightarrow \beta$ du molybdate de nickel pur s'effectue à $720^\circ C$. En présence de MoO_3 , cette température est abaissée à $600^\circ C$ (Fig. 20).

MoO_3 favorise donc la transition polymorphique $\alpha \rightarrow \beta$. L'explication donnée à ce phénomène peut provenir de la coordination tétraédrique du molybdène dans la phase β $NiMoO_4$ comme dans MoO_3 . La structure réelle de MoO_3 est en effet décrite comme composée d'un assemblage de tétraèdres (MoO_4), chaque couche étant tenue par des liaisons de Van der Waals.

Néanmoins dans les conditions de catalyse, $NiMoO_4$ supposé formé en intercroissance avec MoO_3 , demeure à l'état *métastable* sous forme α sans relaxation du réseau.



a) Phase pure



b) Phase contenant de l'oxyde de molybdène en excès

Figure 20

Transition polymorphique du molybdate de nickel

Cristallisation de MoO₃

La cristallisation de MoO₃ pour les précurseurs de type I, s'effectue à 280°C au lieu de 380°C, température à laquelle on observe habituellement cette réaction (Fig. 1).

Ces deux réactions, qui ne s'effectuent pas aux températures habituelles, témoignent de la présence d'interfaces cohérentes entre les phases impliquées.

En fait ces propriétés de MoO₃ et de NiMoO₄ semblent jouer un rôle déterminant pour l'optimisation de la *métastabilité* de NiMoO₄ essentielle pour obtenir les performances catalytiques les meilleures.

4.3.3 Calcul des désaccords paramétriques

Les valeurs des désaccords paramétriques entre NiMoO₄ et MoO₃ ont été calculées selon la formule : (Tableau IV-22) :

$$\% \text{ désaccord paramétrique} = \left| \frac{C_{\text{NiMoO}_4} - 2C_{\text{MoO}_3}}{C_{\text{NiMoO}_4}} \right| \times 100$$

TABLEAU IV-22

CALCUL DES DESACCORDS PARAMETRIQUES

Phase	Groupe d'espace	Paramètres		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
α NiMoO ₄	C _{2h} ³ C2/m	9,509	8,759	7,667
MoO ₃	D _{2h} ¹⁶ Pbnm	3,962	13,858	3,697

Plans en coïncidence	Paramètres (Å)	Désaccord paramétrique (%)
(020) NiMoO ₄ /	c _{NiMo} /2c _{MoO₃}	3,5
(200) MoO ₃	2c _{NiMo} /b _{MoO₃}	9,6

On constate que ces valeurs sont faibles.

Par ailleurs, il existe des ressemblances structurales entre les deux phases. Les structures des phases MoO_3 et NiMoO_4 ont déjà été présentées au chapitre III, § 4.1.1. Rappelons que MoO_3 orthorhombique est du type ReO_3 et est constitué d'octaèdres déformés MoO_6 liés par les sommets et/ou les arêtes selon les trois directions de l'espace. La forme des cristaux est lamellaire, ceux-ci présentant en surface le plan (200). La structure de NiMoO_4 dérive de celle de CoO (146). Selon l'axe c, on observe des chaînes d'octaèdres ayant une arête commune et alternativement remplies par les cations Ni et Mo. Chacune de ces chaînes est entourée de quatre autres chaînes identiques reliées à la première par les sommets des octaèdres. Entre ces chaînes "remplies", on observe des chaînes octaédriques vides.

Les clichés de microscopie électronique par transmission (Fig. 13) révèlent une adaptation structurale des réseaux de MoO_3 et de NiMoO_4 entre les plans (200) de MoO_3 et (020) de NiMoO_4 . Ces plans présentent entre eux une frontière commune que l'on peut idéaliser par la Fig. 21.

4.3.4 *Résumé et interprétation de la genèse du catalyseur définitif;*

Les résultats précédemment présentés (Cf. chapitre IV, § 2.2.1 et 2.3.1) ont montré que les précurseurs obtenus par coprécipitation en solution aqueuse ou par évaporation à sec sont constitués de deux phases ; l'hétéropolymolybdate d'ammonium (Y) $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et le molybdate de nickel hydraté (X) $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ isotype de la natrochalcite.

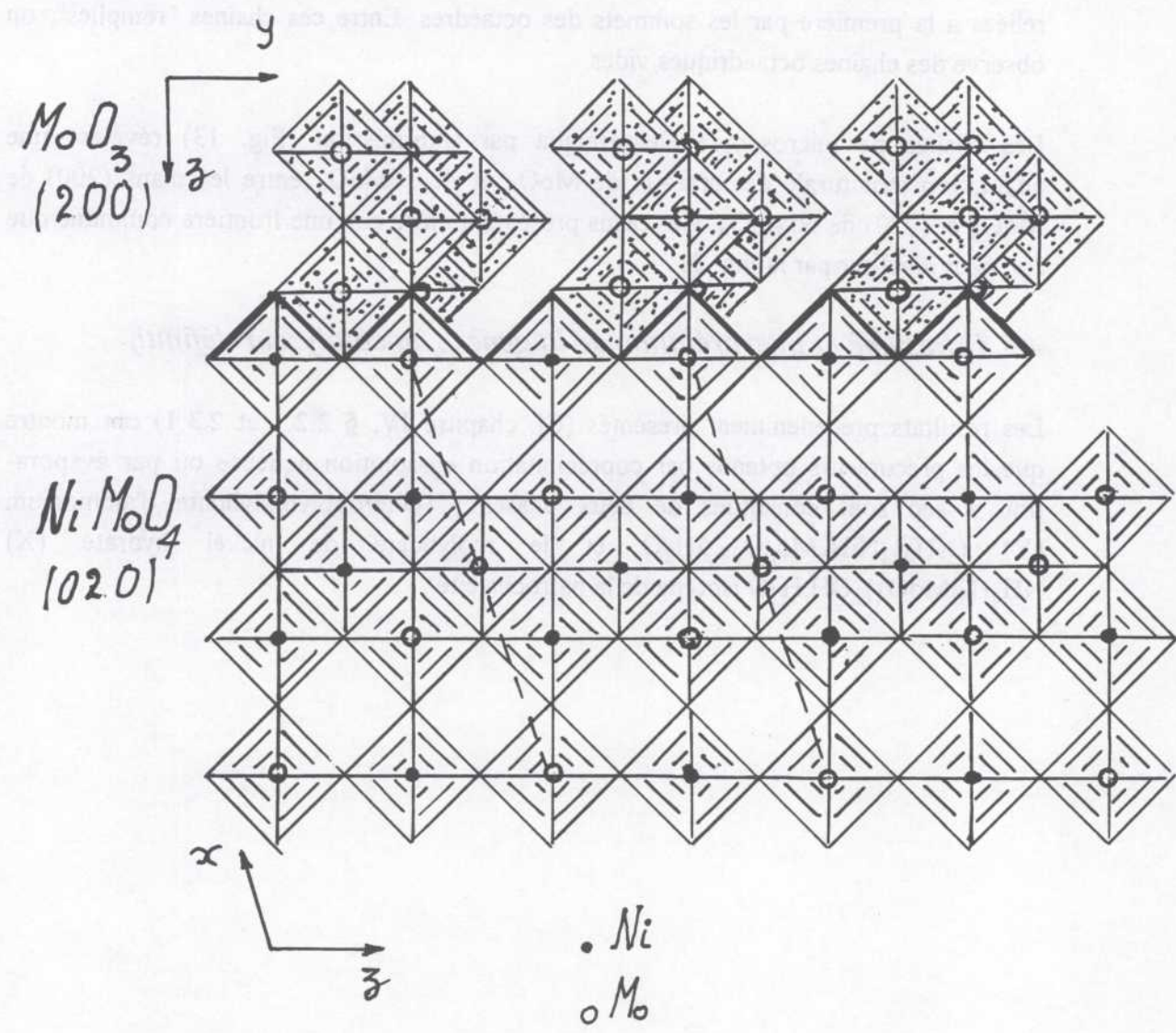


Figure 21

Schéma idéalisant les intercroissances entre MoO_3 et $NiMoO_4$

En outre, l'étude de la décomposition thermique de ces deux phases réalisée tout d'abord séparément puis sur le précurseur constitué des deux phases ensemble, a abouti aux observations suivantes :

- a) Pour la phase (Y), le départ successif de l'eau de cristallisation, de l'ammoniac et de l'eau de constitution conduit à la nucléation et à la cristallisation de l'oxyde MoO_3 . Celui-ci se présente sous forme de microdomaines lamellaires issus des entités polyanioniques Mo_6O_{24} (hexagonal compact), le nickel qui se trouve au centre du polyanion se ségrègeant en nucléant des microdomaines de NiMoO_4 .
- b) Pour la phase (X), une étude antérieure réalisée au laboratoire sur le composé isotype $\text{NH}_4(\text{CoMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a montré que sa décomposition est topotactique et qu'elle est évidemment provoquée par le départ successif de l'eau de cristallisation, des groupements OH et de l'ammoniac. Cette décomposition laisse alors à découvert une charpente formée de couches composées de motifs NiMoO_4 . Par rapprochement progressif de ces couches, NiMoO_4 se nucléé et cristallise (Fig. 22).
- c) L'analyse ATD-ATG des deux phases ensemble constituant le précurseur, montre que la décomposition de la phase (Y) précède celle de la phase (X) (épaulement dans l'ATD).

De ces observations, il est possible de déduire une interprétation plausible relative au mécanisme de formation du catalyseur définitif : ce mécanisme se traduirait dans la nucléation coopérative de cristallites de NiMoO_4 formé en intercroissances au sein de fines lamelles de MoO_3 qui vient juste de cristalliser. Comme il a été vu antérieurement, les clichés de microscopie électronique du catalyseur ainsi formé suggèrent une adaptation structurale des plans superficiels (200) et (020) des microdomaines de MoO_3 et de NiMoO_4 respectivement.

Compte tenu des résultats catalytiques obtenus sur ce système et sur tous les autres passés en revue dans les deux chapitres qui suivent, seul le mécanisme que nous venons de décrire et qui engage un ensemble de conditions bien précises, conduit à *la rétention de MoO_3 dans le catalyseur* (intercroissance et cohérence des réseaux) et par voie de conséquence une nette amélioration de ses performances.

Ces faits montrent manifestement, s'il en était besoin, la très grande importance de l'histoire du solide catalyseur, c'est-à-dire de sa préparation.

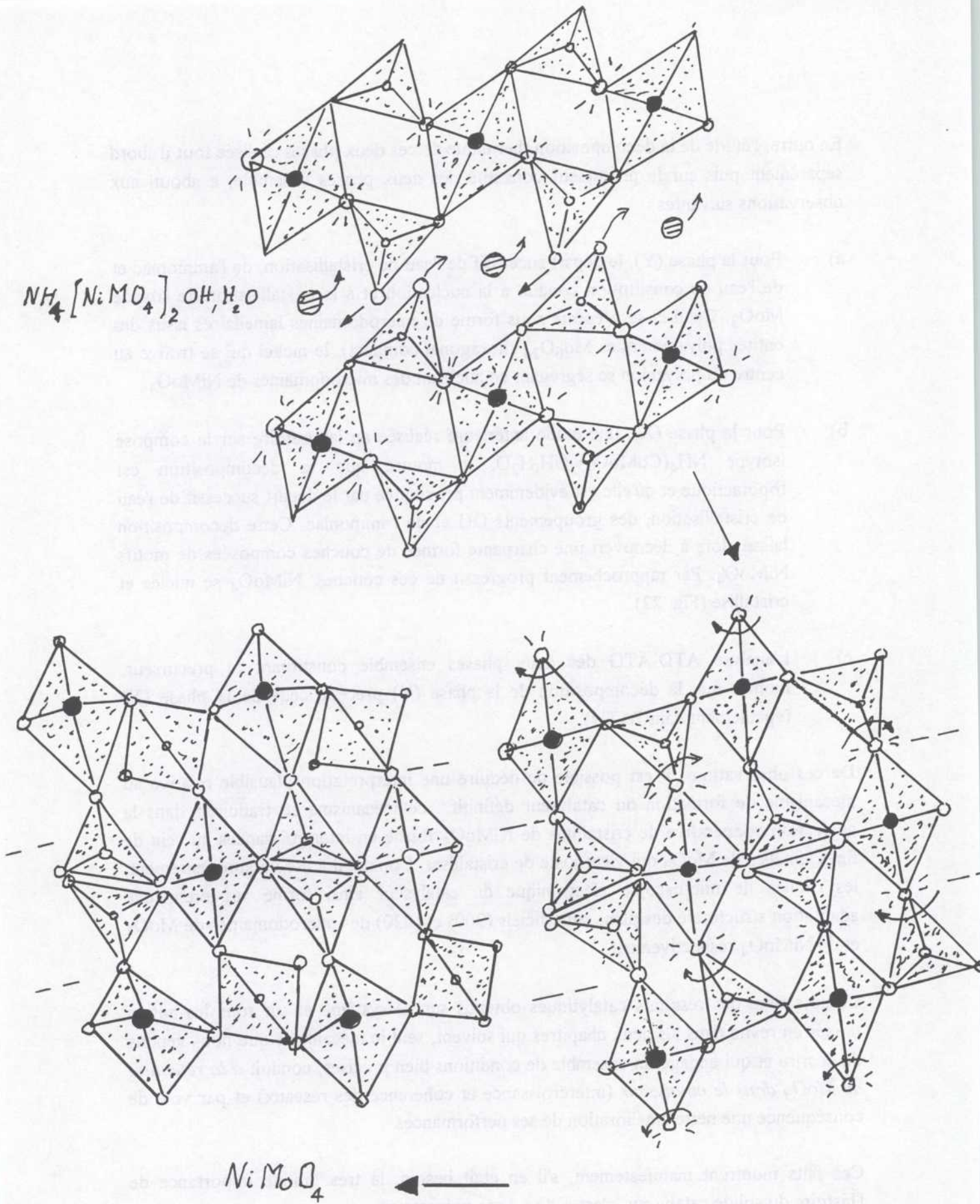


Figure 22

Modèle simplifié de la décomposition topotactique de $NH_4(NiMoO_4)_2OH \cdot H_2O$
 (C2/m) en $NiMoO_4$ (C2/m) (9)

4.4 Activation

L'étude réalisée sur l'activation du molybdate de nickel a révélé que la présence de coke est nécessaire pour obtenir de meilleures performances catalytiques.

En fait, il est probable que le coke induise la présence de sites réduits Mo(V), d'ailleurs révélés en RPE, à la surface du catalyseur, sites potentiellement existants pendant la préparation par le départ de l'ammoniac contenu dans les précurseurs sous forme d'ions ammonium.

La présence de ces sites Mo^{5+} (ou MoO^{3+}) conduit à penser que les oxygènes de surface autour de Mo^{5+} (ou MoO^{3+}) sont des bases dures capables d'extraire du propane (acide très dur) un ou plusieurs protons.

4.5 Conclusion

Les résultats catalytiques obtenus sur le molybdate de nickel sont intéressants. Des essais d'amélioration des performances de ce système, soit en propylène, soit en acroléine, ont donc été tentés et font l'objet des chapitres V et VI.

L'annexe II page 224 réunit en les explicitant les points importants dégagés au cours de ce chapitre, contribuant à l'acte catalytique du système $[\alpha\text{-NiMoO}_4\text{-MoO}_3]$. Ceci nous conduit à proposer des mécanismes possibles, soit pour la formation du propylène, soit pour celle de l'acroléine.

CHAPITRE V

ESSAIS D'AMELIORATION DU SYSTEME [Ni-MoO]

CHAPITRE V

ESSAIS D'AMELIORATION DU SYSTEME [Ni-MoO]

	page
INTRODUCTION	144
V.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES	145
1.1 Préparation	145
1.2 Diffraction des rayons X	146
1.3 Mesure des surfaces spécifiques	146
1.4 Analyse élémentaire	146
1.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse	150
V.2 RESULTATS CATALYTIQUES ET DISCUSSION	154
2.1 Effet du vanadium dans [Ni,Mo-O]	161
2.2 Effet du palladium dans [Ni,Mo-O]	163
2.3 Effet du calcium dans [Ni,Mo-O]	163
2.4 Substitution de l'ion Ni ²⁺ par l'ion Co ²⁺ dans [Ni,Mo-O]	165
2.5 Substitution de l'ion Ni ²⁺ par les ions Mg ²⁺ et Mn ²⁺	165
CONCLUSION	165

CHAPITRE V

ESSAIS D'AMELIORATION DU SYSTEME [Ni-MoO]

INTRODUCTION

Nous venons de voir, au chapitre IV, qu'une façon d'améliorer les performances de NiMoO_4 consistait à l'ajout de MoO_3 par les méthodes de coprécipitation ou d'évaporation à sec de précurseurs bien définis. Cette procédure revenait déjà à l'amélioration des performances de NiMoO_4 seul. Il serait alors intéressant de savoir si l'on peut optimiser davantage ces résultats soit en ajoutant des promoteurs en très faible quantité, soit en substituant le nickel en partie par d'autres cations.

- *Parmi les promoteurs*, nous avons choisi le cation acide dur Ca^{2+} , le métal Pd^0 de façon à aider à la réduction de Mo^{6+} , ou encore l'ajout de cations tels que V^{5+} ou V^{4+} acides durs ayant des propriétés rédox.
- *Parmi les substituants de Ni^{2+}* , les cations acides durs Mg^{2+} et Mn^{2+} et acide intermédiaire Co^{2+} ont été essayés.

Dans le premier cas, en effet, nous savons que l'introduction d'un corps étranger dans la matrice du molybdate de nickel abaisse la température de transition polymorphique, $\alpha \rightarrow \beta$, ce qui sous-entend que la température de Tamman est plus basse et par conséquent, on peut s'attendre à ce que le composé soit actif à plus basse température.

De plus, dans le cas plus spécifique des composés contenant du vanadium, nos résultats précédents (Cf. Chapitre III, § 3.3) ont montré que les vanadates sont actifs à plus basse température que les molybdates.

En outre, de bonnes sélectivités en acide acrylique à partir du propylène ont également été obtenues avec le molybdate de cobalt en présence de MoO_3 en excès ($\text{Co/Mo} = 1,2$

molaire) et de faibles quantités de vanadium ($< 5\%$ atomique, c'est-à-dire le rapport molaire $V/Mo < 0,052$) sous forme d'oxyde V_2O_5 (147, 148). La présence de vanadium a alors pour effet d'augmenter le pouvoir oxydant du catalyseur en créant des sites de surface, favorisant la formation d'acide acrylique alors que le catalyseur non dopé fournit de l'acroléine.

Nous avons choisi aussi le palladium parce qu'il possède des propriétés physico-chimiques analogues à celles du nickel.

De plus, dans l'oxydation ménagée de l'éthane, il a été montré au laboratoire (149) que de faibles quantités de palladium introduites sous forme métallique sur V_2O_5 ou $VOPO_4$ catalysent la réduction de ces oxydes, respectivement en sous-oxydes intermédiaires V_6O_{13} et $(VO)_2P_2O_7$. Nous avons pensé que le palladium pourrait induire la présence de certains sites réduits bien spécifiques $Mo(V)$ capables d'activer le propane.

Le calcium a été utilisé parce que, comme le magnésium et le manganèse, c'est un acide dur au sens de Pearson (Cf. *Introduction Générale*).

Dans le deuxième cas, nous avons étudié quelques solutions solides $NiMoO_4-MeMoO_4$ (où Me représente Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) parce qu'elles ont donné de bonnes performances catalytiques dans le cas de l'oxydation du propylène (150, 151) et qu'elles possèdent des sites $Mo(V)$ (151).

V.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

1.1 Préparation

La synthèse des catalyseurs a été effectuée selon la méthode B décrite au chapitre IV, § IV-1. Les promoteurs ont été introduits au cours de la préparation en très faible proportion :

- 1) le vanadium (de 0,5 à 15 % atomiques, c'est-à-dire, en moles, $V/Mo = 0,005$ à $V/Mo = 1,76$) sous forme de NH_4VO_3 ,
- 2) le palladium (50 ppm et 500 ppm atomiques, c'est-à-dire, en moles, $Pd/Mo = 5 \cdot 10^{-5}$ à $Pd/Mo = 5 \cdot 10^{-4}$) sous forme de chlorure de palladium,
- 3) le calcium, soit sous forme de carbonate de calcium (1 % en masse) en imprégnant le précurseur calciné à $320^\circ C$ et la phase active, soit sous forme de

nitrate de calcium (1 % en masse) en précipitant directement le molybdate en solution aqueuse.

1.2 Diffraction des rayons X

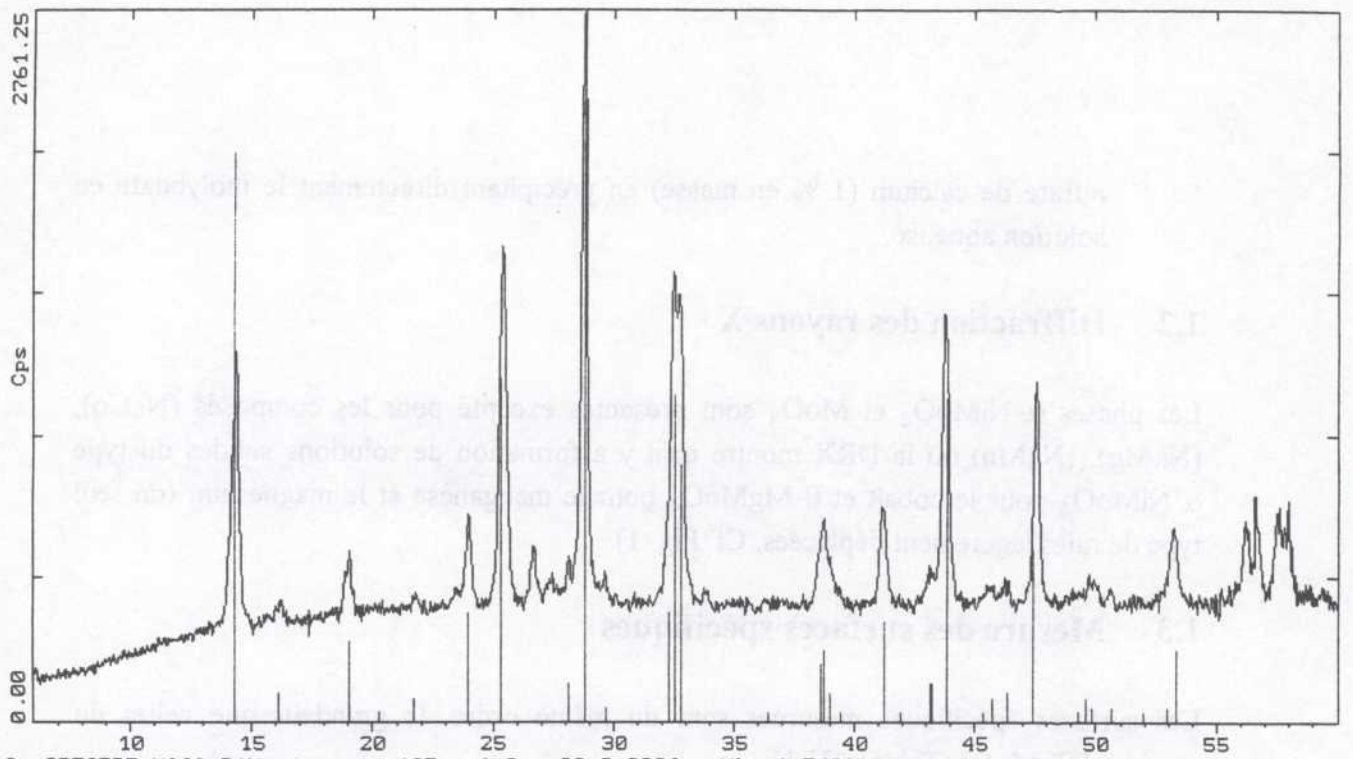
Les phases α NiMoO₄ et MoO₃ sont présentes excepté pour les composés (Ni,Co), (Ni,Mg), (Ni,Mn) où la DRX montre qu'il y a formation de solutions solides du type α NiMoO₄ pour le cobalt et β MgMoO₄ pour le manganèse et le magnésium (un seul type de raies légèrement déplacées, Cf. Fig. 1).

1.3 Mesure des surfaces spécifiques

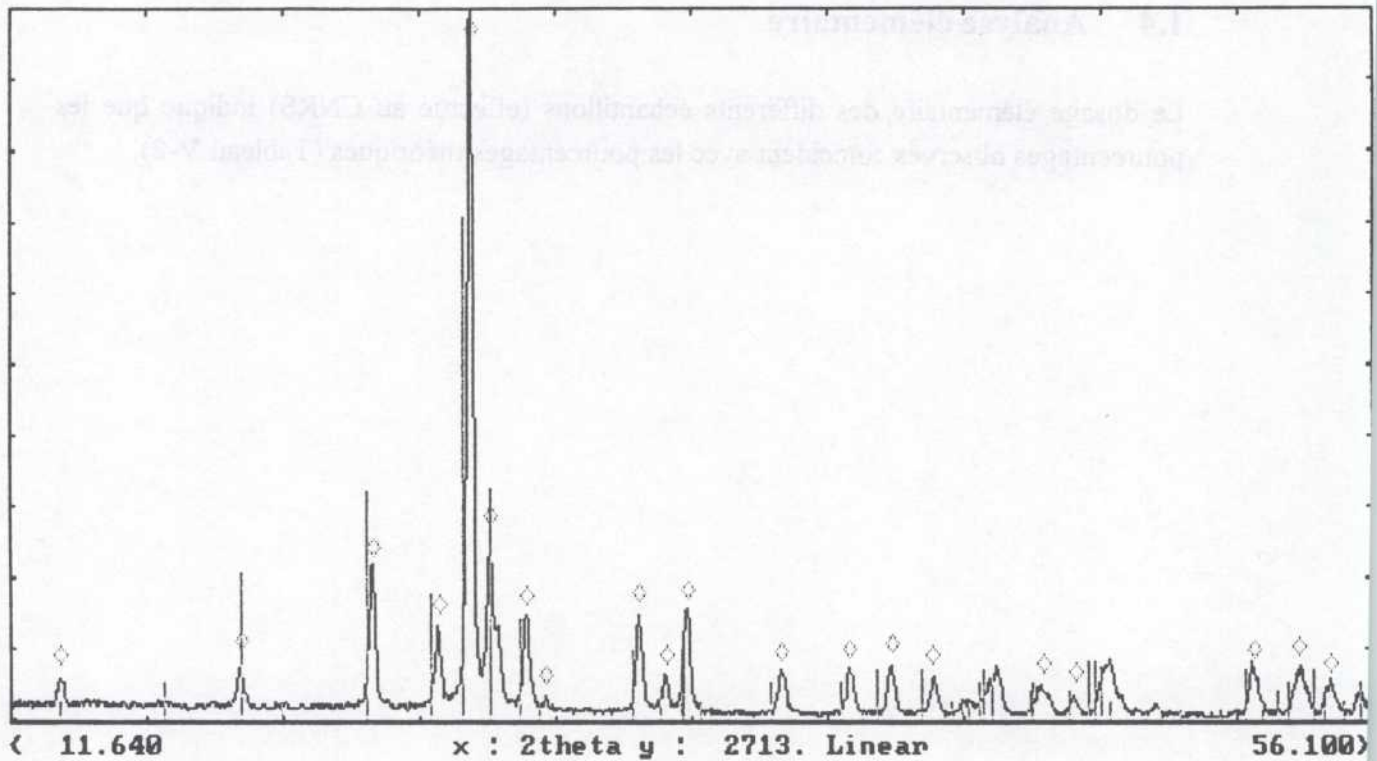
Les surfaces spécifiques mesurées sont du même ordre de grandeur que celles du système [Ni-MoO] (Tableau V-1).

1.4 Analyse élémentaire

Le dosage élémentaire des différents échantillons (effectué au CNRS) indique que les pourcentages observés coïncident avec les pourcentages théoriques (Tableau V-2).



a) C:\SPECTRE\NICO.RAW nico.raw (CT: 1.0s, SS:0.0300g, WL: 1.5406Ao)
 33-0948 * NiMoO4 Nickel Molybdenum Oxide (WL: 1.5406Ao)



b) 21-0961 * MgMoO4 Magnesium Molybdenum Oxide

Figure 1

Exemple de spectres X de solutions solides

- a) $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MoO}_4$
- b) $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MoO}_4$

TABLEAU V-1

SURFACES SPECIFIQUES DES COMPOSES TESTES

Composés		Surface spécifique avant test (m ² /g)	Surface spécifique après test (m ² /g)
NiMoO ₄ -MoO ₃ - V ₂ O ₅ (en moles)	V/Mo = 0,005	19,2	20,1
	V/Mo = 0,020	24,8	23,9
	V/Mo = 0,052	26,0	25,7
	V/Mo = 0,111	24,0	24,1
	V/Mo = 0,136	24,1	23,8
	V/Mo = 0,176	23,9	23,7
NiMoO ₄ -MoO ₃ - Pd - Pd/Mo = 5.10 ⁻⁵		32,4	31,9
NiMoO ₄ -MoO ₃ - Pd - Pd/Mo = 5.10 ⁻⁴		31,9	32,0
NiMoO ₄ -MoO ₃ - 1 % Ca (massique) obtenu par précipitation		15,3	14,5
NiMoO ₄ -MoO ₃ - 1 % Ca (massique) obtenu par imprégnation du précurseur		13,2	12,8
NiMoO ₄ -MoO ₃ - 1 % Ca (massique) obtenu par imprégnation de la phase active		21,6	19,6
Co _{0,1} Ni _{0,9} MoO ₄		21,0	20,5
Mn _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄		8,5	8,3
Mg _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄		7,6	7,4

TABLEAU V-2

ANALYSE ELEMENTAIRE

Echantillon	% Ni	% Mo	% M (V, Ca, Co, Mn, Mg)	% O
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	27,14	56,32	% V : 0,15	35,69
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	26,96	55,95	% V : 0,59	35,80
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	27,41	56,88	% V : 1,57	37,16
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	27,73	57,55	% V : 3,39	39,01
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	27,91	57,92	% V : 4,18	39,87
NiMoO ₄ - MoO ₃ - V ₂ O ₅	28,49	59,12	% V : 5,52	41,68
NiMoO ₄ - MoO ₃ - Pd	21,41	44,43	--	28,06
NiMoO ₄ - MoO ₃ - Pd	23,34	48,44	--	30,59
Co _{0,1} Ni _{0,9} MoO ₄	21,56	49,22	% Co : 2,16	29,86
Mg _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄	20,74	53,59	% Mg : 2,10	33,96
Mn _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄	21,67	56,00	% Mn : 4,97	35,48
NiMoO ₄ - MoO ₃ - 1 % Ca obtenu par précipitation	22,00	42,76	% Ca : 1,00	27,39

Ces échantillons contiennent 18 % MoO₃ (massique) en excès, excepté le composé au calcium où le taux d'oxyde de molybdène en excès n'est que de 13 %.

1.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse

Cette technique d'analyse a été utilisée dans le but de mettre en évidence les espèces Mo^{5+} contenues dans les échantillons. Ainsi, les spectres U.V.-visibles obtenus en réflexion diffuse du système $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ seul et contenant de faibles quantités de vanadium ainsi que des solutions solides (Ni, Co) et (Ni, Mn), ont été analysés (Fig. 2 et 3). Ces spectres présentent une grande complexité due à la faible symétrie du cristal et à la présence de deux ou trois sites cristallographiques pour le cation divalent dans les sels de structure α ou β .

L'attribution des bandes a été réalisée par comparaison avec celles de NiMoO_4 données par H. Kasper (152) et P.P. Cord (153) pour le système $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ et avec celles de l'ion divalent en solution aqueuse (symétrie octaédrique) pour les autres composés (Tableau V-3).

Théoriquement, le spectre des produits au nickel se compose de trois transitions permises de spin : ${}^3\text{T}_{2g}$, ${}^2\text{T}_{1g}(\text{F})$ et ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ respectivement situées dans les domaines : 769-1429 nm, 500-909 nm et 370-526 nm et de deux transitions interdites de spin : ${}^1\text{E}_g$ et ${}^1\text{T}_{2g}$ dans les domaines 580 - 680 nm et 450-480 nm qui sont fréquemment observées. On retrouve ces transitions pour tous les composés analysés.

Le Mo^{5+} présente une bande d'absorption vers 920-930 nm (154). Il est observé pour le système $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ après test et pour les solutions solides (Ni, Co), (Ni, Mn) après test.

En ce qui concerne les composés au vanadium, aucun changement notable avant et après test n'est observé. Le vanadium est donc resté en d^0 dans la limite de l'expérimentation. Il n'y a pas de Mo^{5+} .

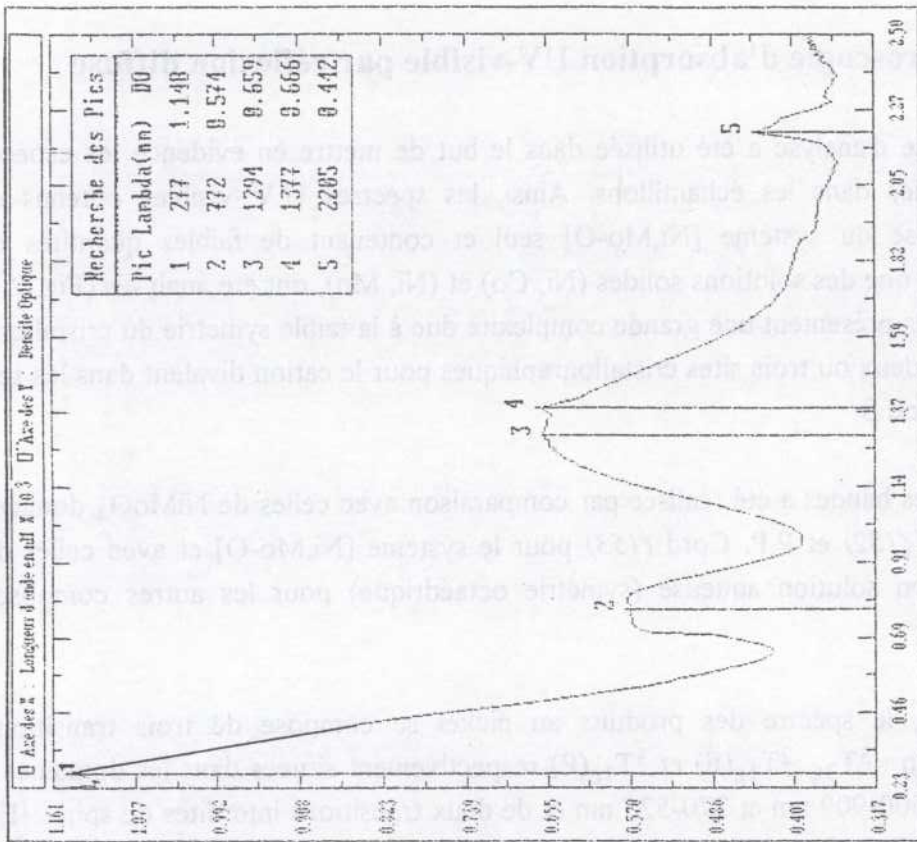
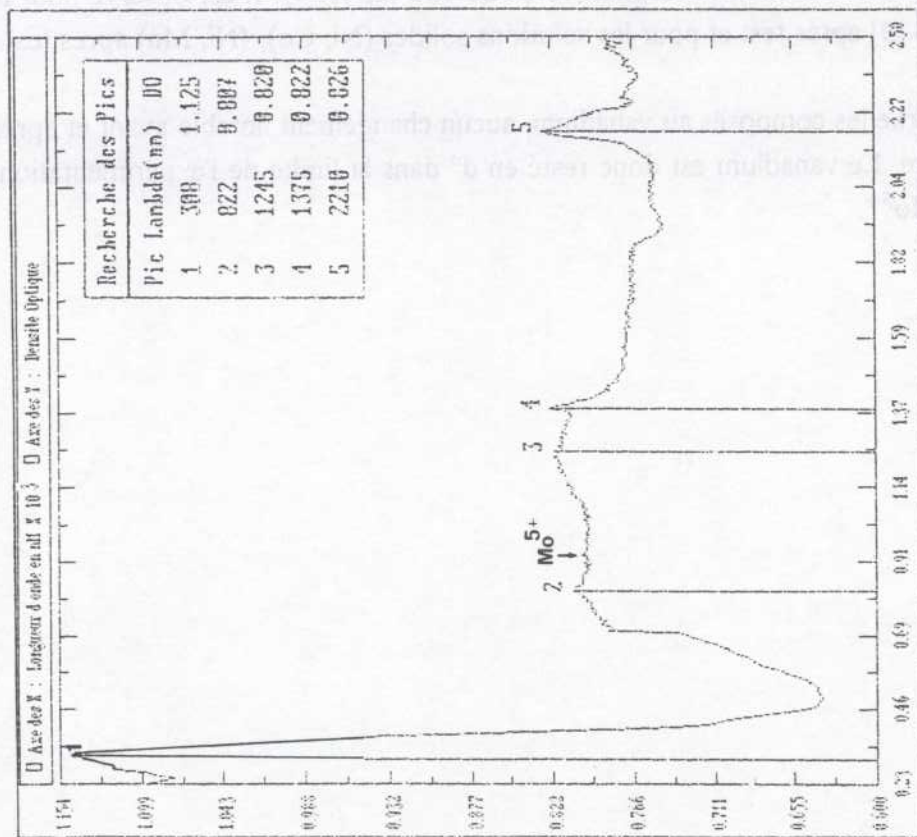


Figure 2

Spectre UV-visible par réflexion diffuse

- a) **du système [Ni,Mo-O]**
- b) **du système [Ni,Mo-O] contenant 10 % (atomique) de vanadium**

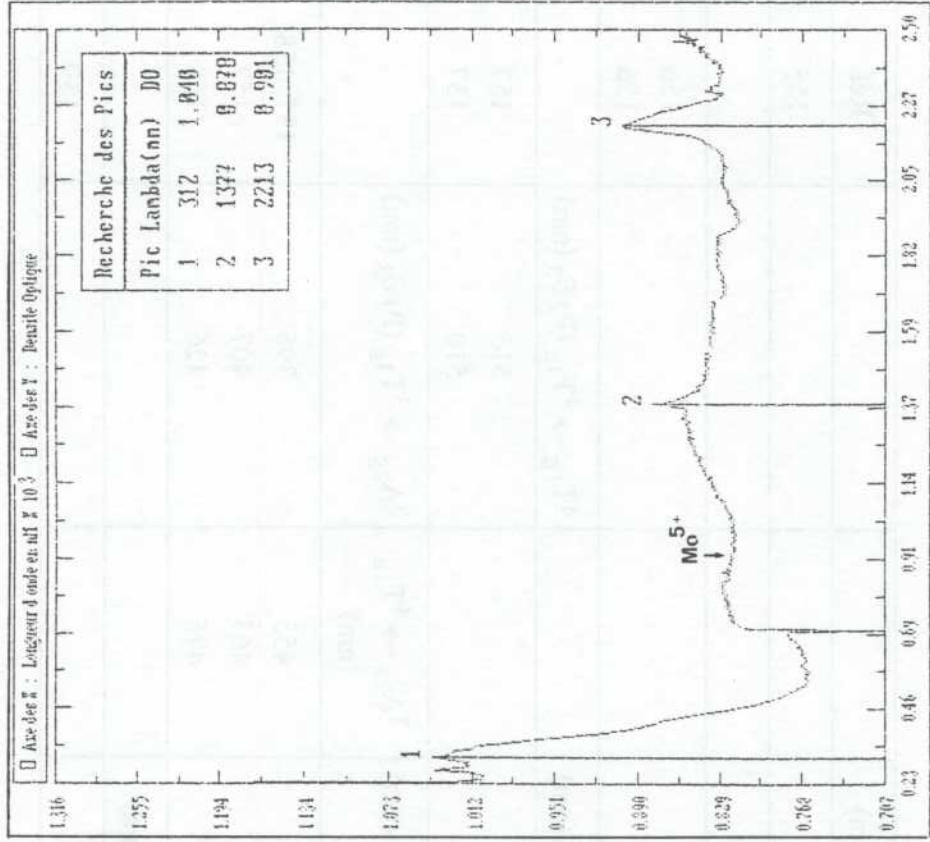
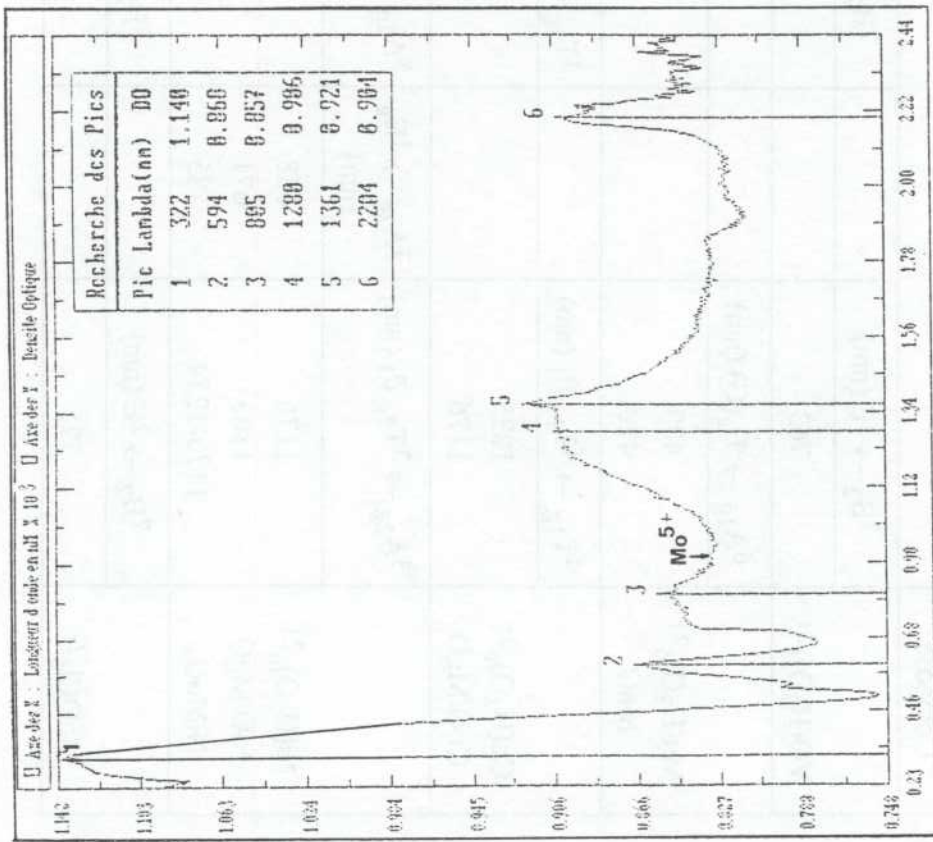


Figure 3

Spectre UV-visible par réflexion diffuse des solutions solides

- a) (Ni, Co)
- b) (Ni, Mn)

TABLEAU V-3

SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPOSES METALLIQUES HEXA- ET PENTACOORDINES

Composé	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (nm)	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (nm)				Réf.
$VO(H_2O)_5^{2+}$	763	625				155
	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g(G)$ (nm)					
$Mn(H_2O)_6^{2+}$ MnO	400 420					156 156
	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} \partial_1$ (nm)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} \partial_2$ (nm)			${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) \partial_3$ (nm)	
$Co(H_2O)_6^{2+}$ CoO/MgO	1235 1176	625 581			515 510	157 157
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} \partial_1$ (nm)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} \partial_2$ (nm)			${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P) \partial_3$ (nm)	
$Ni(H_2O)_6^{2+}$ NiO/MgO NiMoO ₄	1176 1163 1176-1274	658 671 585	725 741 714-775	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ (nm)	395 407 426	157, 158 157 153
	${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ (nm)					
	725	435				159

V-2 RESULTATS CATALYTIQUES ET DISCUSSION

Les résultats catalytiques pour les composés [Ni,Mo-O] contenant les promoteurs V, Pd, Ca en très faible quantité et pour les solutions solides (Ni,Co), (Ni,Mg), (Ni,Mn) sont présentés dans les Tableaux V-4 à V-9.

Les conditions de test sont précisées et seuls les résultats obtenus dans les meilleures conditions opératoires sont donnés.

Composé	Température (°C)	Pression (atm)	Conversion (%)	Activité (g/h)	Conditions de test
Ni-Mo-O	400	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	450	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	500	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	550	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
Ni-Mo-O-V	400	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	450	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	500	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	550	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
Ni-Mo-O-Pd	400	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	450	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	500	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	550	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
Ni-Mo-O-Ca	400	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	450	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	500	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%
	550	10	100	100	100°C, 10 atm, 100%

TABLEAU V-4

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE NICKEL
"DOPE" AU VANADIUM

% atomique de vanadium introduit (en moles)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
0,5 (V/Mo = 5.10 ⁻³)	11,0	34,6	4,7	--	2,0	58,5
2,0 (V/Mo = 2.10 ⁻²)	13,8	35,0	2,3	0,5	0,5	61,6
5,0 (V/Mo = 5.2.10 ⁻²)	15,7	35,7	0,7	1,0	--	62,5
10,0 (V/Mo = 11.1.10 ⁻²)	19,6	43,8	0,4	--	--	55,7
12,0 (V/Mo = 13.6.10 ⁻²)	10,0	47,6	0,5	--	--	41,9
15,0 (V/Mo = 17.6.10 ⁻²)	5,7	55,9	0,4	0,3	0,25	43,0
β NiMoO ₄ + 13 % MoO ₃	Pas de conversion dans ces conditions					
α NiMoO ₄ + 13 % MoO ₃ (503°C)	4,0	73,0	--	--	6,5	20,0

Conditions de test : 0,59 g/Nl/h (1,8 s)
C₃/O₂/H₂O/N₂ = 20/10/30/40 ; T = 460°C

TABLEAU V-5

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE NICKEL
"DOPE" AU PALLADIUM

% atomique de palladium introduit (en moles)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en CO ₂ (%)
0,05 (Pd/Mo = 5.10 ⁻⁴)	320 à 400	24,6	100
		12,0	
		2,5	
		26,0	
		11,5	
		2,7	
0,005 (Pd/Mo = 5.10 ⁻⁵)	< 380	Pas de conversion	100
		7,0	
		5,9	
		3,8	
		1,5	
		6,6	
0,005 (Pd/Mo = 5.10 ⁻⁵)	380 à 450	4,0	100

Conditions de test : 0,38 g/Ni/h (0,8 s)
C₃H₈/O₂/N₂ = 10/10/80

TABLEAU V-6

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE NICKEL
"DOPE" AU CALCIUM (1 % massique), OBTENU PAR PRECIPITATION

p.propane/p.oxygène/p.eau/p./azote	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
20/10/0/70	460	0,74	1,2	50,6	0,7	0,1	0,4	48,2
20/10/0/70	500	0,74	2,75	45,5	1,3	0,2	0,6	52,3
20/10/0/70	530	0,74	4,7	43,5	2,7	0,6	1,0	52,2
Après activation à 530°C sous 1 % de propane dans l'azote								
20/10/30/40	530	0,74	10,0	63,7	2,2	0,6	0,8	32,6
20/10/30/40	530	1,57	13,8	55,7	2,7	1,0	0,7	39,9
20/10/30/40	530	0,33	5,3	75,0	1,5	0,4	0,8	22,2

TABLEAU V-7

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE NICKEL "DOPE" AU CALCIUM (1 % massique), OBTENU PAR IMPREGNATION DU PRECURSEUR

p.propane/p.oxygène/p.azote (%)	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
20/10/70	470	0,59	0,50	49,8	0,5	0,1	2,2	47,4
20/10/70	478	0,59	0,60	50,5	0,6	0,1	2,8	45,9
20/10/70	500	0,59	0,85	52,7	0,8	0,2	3,1	43,1
20/10/70	520	0,59	1,30	55,5	1,4	0,6	3,5	38,9
Redescente à 460°C sous 20 % propane/10 % oxygène/70 % azote								
20/10/70	460	0,26	0,20	53,7	0,3	0,2	3,5	42,4
20/10/70	500	0,26	0,40	61,1	0,8	0,3	3,5	34,2
20/10/70	530	0,26	0,80	64,5	1,9	1,1	3,7	28,7

TABLEAU V-8

PERFORMANCES CATALYTIQUES DU MOLYBDATE DE NICKEL "DOPE" AU CALCIUM (1 % massique), OBTENU PAR IMPREGNATION DE LA PHASE ACTIVE

p. propane/p. oxygène/p. eau/p. azote (%)	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
10/10/0/80	350	0,75	0,7	20,1	0,4	--	0,85	78,6
10/10/0/80	400	0,75	1,6	22,9	--	--	0,8	76,2
10/10/0/80	460	0,75	2,7	42,7	0,3	--	0,6	56,3
20/10/0/70	500	1,60	3,3	60,0	0,6	0,1	2,1	37,6
20/10/0/70	530	1,60	6,0	54,2	1,5	0,7	2,1	41,4
20/10/30/40	530	0,33	2,7	69,9	1,5	0,7	2,5	25,4
20/10/30/40	530	0,75	3,4	68,1	1,8	1,0	1,5	27,4
20/10/30/40	530	1,60	5,9	62,7	2,7	1,5	1,6	31,5
20/10/0/70	530	0,33	3,5	62,6	1,0	0,3	3,7	32,3
20/10/0/70	530	0,75	3,9	60,9	1,2	0,5	2,9	34,5

TABLEAU V-9

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES Co-Ni, Mg-Ni, Mn-Ni

Phase active	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			C ₃ H ₆	Acroléine	CO, CO ₂
Co _{0,1} Ni _{0,9} MoO ₄	400	0,6	79,0	1,5	19,5
	460	1,5	77,0	2,5	20,5
	500	4,5	74,5	3,0	22,5
	535	8,0	69,0	3,4	27,6
	550	12,0	67,5	1,5	31,0
Mn _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄	535	10,0	72,5	2,0	25,5
Mg _{0,6} Ni _{0,4} MoO ₄	535	8,0	75,7	1,1	23,2
Mg _{0,4} Ni _{0,6} MoO ₄	537	11,0	74,5	1,5	24,0
Mg _{0,2} Ni _{0,8} MoO ₄	537	14,0	73,2	1,3	25,5

Conditions de test : 1,38 g/Nl/h (3,8 s)
 $C_3H_8/O_2/H_2O/N_2 = 20/10/30/40$

2.1 Effet du vanadium dans le système [Ni,Mo-O]

Nous avons cherché à comparer les résultats obtenus avec le composé contenant 10 % de vanadium avec ceux du système [Ni,Mo-O]. Les courbes conversion = f(sélectivité) sont présentées Fig. 4.

Comme on pouvait s'y attendre, les composés testés sont actifs à plus basse température que le système [Ni,Mo-O] (460°C au lieu de 537°C).

Un abaissement d'environ 100°C de la température de réaction a aussi été observé par Margolis (147) sur le molybdate de cobalt contenant du vanadium en très faible quantité.

La conversion et la sélectivité en propylène augmentent avec le taux de vanadium contenu dans l'échantillon, et passent par un maximum compris entre 10 % et 12 % (pourcentages atomiques, c'est-à-dire en moles : $V/Mo = 0,111$ et $V/Mo = 0,136$).

D'autre part, les analyses par diffraction des rayons X de ces composés indiquent en plus des phases α NiMoO₄ et MoO₃, la présence de la phase β NiMoO₄ en proportion relative (par rapport à la phase α NiMoO₄) croissant avec le taux de vanadium introduit. Lorsqu'il y a trop de phase β dans l'échantillon (à partir de 12 %), la conversion chute mais la sélectivité en propylène continue à augmenter.

Comme nous l'avions déjà remarqué, la phase β NiMoO₄ est moins active que la phase α NiMoO₄ ; elle est aussi plus sélective, comme d'ailleurs il a été constaté avec le propylène (160).

L'introduction de vanadium dans un réseau molybdate peut difficilement être envisagée comme aboutissant à une phase vanado-molybdate, donc il se trouve dans une phase de type V₂O₅.

Il est possible que le vanadium ait formé avec le molybdène (du MoO₃ en excès sur NiMoO₄) une solution solide du type MoV₂O₈ (161) ou Mo₆V₉O₄₀ (162) ou encore que l'on assiste effectivement à un effet de "dopage" de V₂O₅ dans MoO₃ (163), étant donné le faible taux de vanadium introduit.

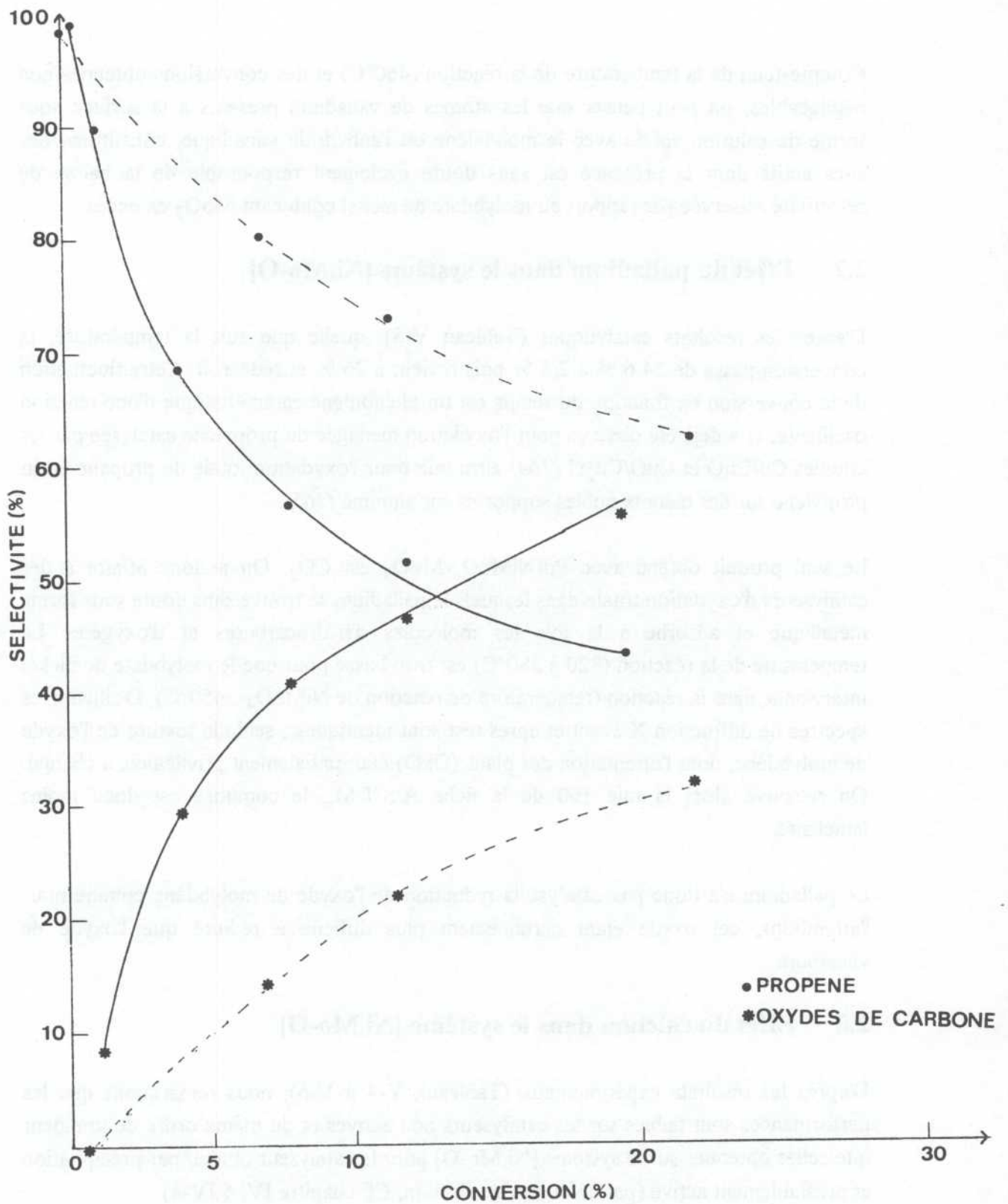


Figure 4

Comparaison des résultats catalytiques obtenus entre le composé contenant 10 % atomique (-) de vanadium et le système [Ni,MO-O] (--)

Compte-tenu de la température de la réaction (460°C) et des conversions obtenues non négligeables, on peut penser que les atomes de vanadium présents à la surface sous forme de solution solide avec le molybdène ou l'anhydride vanadique, constituent des sites actifs dont la présence est sans doute également responsable de la baisse de sélectivité observée par rapport au molybdate de nickel contenant MoO₃ en excès.

2.2 Effet du palladium dans le système [Ni,Mo-O]

D'après les résultats catalytiques (Tableau V-5), quelle que soit la température, la conversion passe de 24,6 % à 2,5 % puis revient à 26 % et redécroit. Cette fluctuation de la conversion en fonction du temps est un phénomène caractéristique d'une réaction oscillante, et a déjà été observé pour l'oxydation ménagée du propylène catalysée par les couples Cu/CuO et CuO/Cu₂O (164) ainsi que pour l'oxydation totale du propane et du propylène sur des métaux nobles supportés sur alumine (165).

Le seul produit obtenu avec Pd-NiMoO₄-MoO₃ est CO₂. On a donc affaire à des catalyseurs d'oxydation totale dans lesquels le palladium se trouve sans doute sous forme métallique et adsorbe à la fois les molécules d'hydrocarbures et d'oxygène. La température de la réaction (320 à 380°C) est trop basse pour que le molybdate de nickel intervienne dans la réaction (température de réaction de NiMoO₄ : 450°C). D'ailleurs les spectres de diffraction X avant et après test sont identiques ; seule la texture de l'oxyde de molybdène, dont l'orientation des plans (OkO) était initialement privilégiée, a changé. On retrouve alors la raie 100 de la fiche A.S.T.M., le composé est donc moins lamellaire.

Le palladium n'a donc pas catalysé la réduction de l'oxyde de molybdène comme nous l'attendions, cet oxyde étant certainement plus difficile à réduire que l'oxyde de vanadium.

2.3 Effet du calcium dans le système [Ni,Mo-O]

D'après les résultats expérimentaux (Tableaux V-4 à V-6), nous remarquons que les performances sont faibles sur les catalyseurs non activés et du même ordre de grandeur que celles obtenues sur le système [Ni,Mo-O] pour le catalyseur obtenu par précipitation et préalablement activé (par cokage-régénération, Cf. chapitre IV, § IV-4).

Le calcium n'a donc aucun effet sur la réaction catalytique.

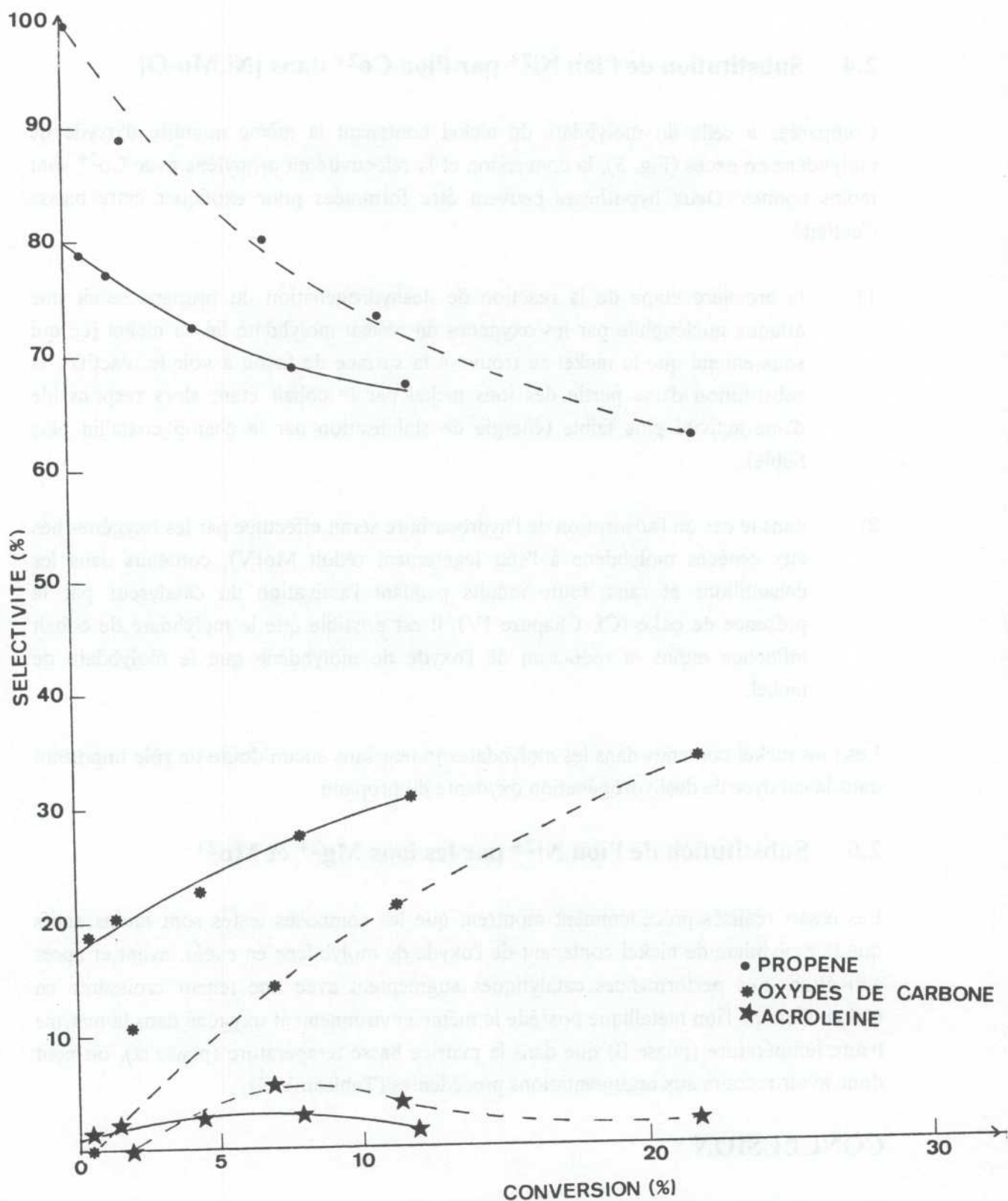


Figure 5

Comparaison des résultats catalytiques obtenus entre la solution solide $Ni_{0.9}Co_{0.1}MoO_4$ (-) et le système $[Ni,Mo-O]$ (--)

2.4 Substitution de l'ion Ni^{2+} par l'ion Co^{2+} dans $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$

Comparées à celle du molybdate de nickel contenant la même quantité d'oxyde de molybdène en excès (Fig. 5), la conversion et la sélectivité en propylène avec Co^{2+} sont moins bonnes. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette baisse d'activité :

- 1) la première étape de la réaction de déshydrogénation du propane serait une attaque nucléophile par les oxygènes du réseau molybdate lié au nickel (ce qui sous-entend que le nickel se trouve à la surface de façon à voir le réactif) ; la substitution d'une partie des ions nickel par le cobalt étant alors responsable d'une activité plus faible (énergie de stabilisation par le champ cristallin plus faible) ;
- 2) dans le cas où l'adsorption de l'hydrocarbure serait effectuée par les oxygènes liés aux espèces molybdène à l'état légèrement réduit Mo(V) , contenus dans les échantillons et sans doute induits pendant l'activation du catalyseur par la présence de coke (Cf. Chapitre IV), il est possible que le molybdate de cobalt influence moins la réduction de l'oxyde de molybdène que le molybdate de nickel.

Les ions nickel contenus dans les molybdates jouent sans aucun doute un rôle important dans la catalyse de déshydrogénation oxydante du propane.

2.5 Substitution de l'ion Ni^{2+} par les ions Mg^{2+} et Mn^{2+}

Les essais réalisés précédemment montrent que les composés testés sont moins actifs que le molybdate de nickel contenant de l'oxyde de molybdène en excès, avant et après activation. Les performances catalytiques augmentent avec une teneur croissante en nickel. Comme l'ion métallique possède le même environnement oxygéné dans la matrice haute température (phase β) que dans la matrice basse température (phase α), on peut donc avoir recours aux argumentations précédentes (Tableau V-9).

CONCLUSION

D'une manière générale, force est d'admettre que ces composés sont plutôt moins performants que le système $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ seul.

Seuls les produits contenant du vanadium en très faible quantité montrent une activité satisfaisante mais la sélectivité en propylène est moins bonne. Les tentatives

d'amélioration du système [Ni,Mo-O] par les différents composés présentés n'ont donc pas donné les résultats escomptés. Il faut remarquer à ce propos que la préparation des catalyseurs passe par des étapes intermédiaires plus complexes qui ne permettent pas de caractériser des précurseurs aussi bien définis que ceux rencontrés au chapitre IV, et donc qui n'aboutissent pas aux synergies remarquables rencontrées pour [Ni,Mo-O].

CHAPITRE VI

ESSAIS D'OXYDATION MENAGEE DU PROPANE EN ACROLEINE

CHAPITRE VI

ESSAIS D'OXYDATION MENAGEE DU PROPANE EN ACROLEINE

	page
INTRODUCTION	169
VI.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES	170
1.1 Préparations	170
1.2 Diffraction des rayons-X	171
1.3 Mesure des surfaces spécifiques	171
VI.2 RESULTATS CATALYTIQUES	173
2.1 Mélanges mécaniques	173
2.2 Systèmes multiphasiques contenant [Ni,Mo-O]	176
2.2.1 Méthodes de préparation	176
2.2.2 Choix des conditions opératoires	176
2.2.3 Activation	188
2.2.4 Influence d'un excès de MoO ₃	188
2.2.5 Influence de SiO ₂	188
2.2.6 Influence de l'ajout d'autres ions	189
VI.3 DISCUSSION	189
3.1 Mélanges mécaniques	189
3.2 Influence des méthodes de préparation	189
3.3 Effets d'autres cations métalliques	190
CONCLUSION	192

CHAPITRE VI

ESSAIS D'OXYDATION MENAGEE DU PROPANE EN ACROLEINE

INTRODUCTION

Les performances catalytiques obtenues précédemment sur le molybdate de nickel en présence d'un excès d'oxyde de molybdène (22 % de conversion ; 63 % de propylène ; 2,5 % d'acroléine ; 34,5 % de CO, CO₂ ; 537°C ; temps de contact 1,8 s (0,70 g/Nl/h) ; débit total 6 Nl/h) (Cf. Chapitre IV, § 4.3) ont montré que ce catalyseur est capable de déshydrogéner le propane en propylène.

Or, le but recherché est soit l'oxydeshydrogénation, soit la transformation directe du propane en acroléine, cette dernière réaction étant plutôt préférée.

Nous nous sommes donc intéressés à des systèmes plus complexes que le système [Ni,Mo-O], connus dans la littérature, dans le but de transformer en acroléine le propylène formé lors de la première étape de la réaction par NiMoO₄.

Diverses formulations ont été préparées et testées :

- 1) des mélanges mécaniques entre le molybdate de nickel et le catalyseur Co₄FeBiMo₁₂Si_{1,7}K_{0,04}O_x utilisé par ELF ATOCHEM pour la réaction propylène-acroléine ;
- 2) quelques catalyseurs multiphasiques dont les formulations renferment les molybdates de base des multicomposants classiques : nickel, bismuth, cobalt, fer, magnésium.

VI.1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

1.1 Préparations

Diverses méthodes de préparation ont été utilisées, en particulier pour les multiphasiques (Ni, Bi), de façon à obtenir une répartition différente des molybdates de nickel et de bismuth à la surface du catalyseur synthétisé.

Méthode A (Evaporation à sec, Wolfs (166))

De l'acide molybdique en poudre est ajouté à une solution 0,4 M de nitrates métalliques (Ni, Bi, Co, Fe, Mg) chauffée à 80°C et acidifiée par HNO₃. La solution est ensuite tamponnée à pH 5 par l'ammoniaque puis évaporée à sec jusqu'à obtention d'une pâte visqueuse qui est séchée à 110°C.

Le produit recueilli est alors broyé puis précalciné à 320°C sous air pendant 1 h 30. Après un second broyage, il est calciné sous air à 520°C pendant 2 heures.

Méthode B (Sol-gel, Delmon (167))

De l'acide citrique (1 équivalent d'ions citrate par mole d'ions métalliques en solution) est mélangé à une solution acidifiée de nitrates de nickel et de bismuth de concentration 0,4 M à température ambiante.

On ajoute alors lentement de l'heptamolybdate d'ammonium (0,4 M) ; l'addition est lente de façon à éviter la formation d'un précipité. Cette solution est évaporée à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un gel puis progressivement d'un solide. Le produit recueilli est calciné à 500°C sous air pendant 24 heures.

Méthode C

Le précurseur (NH₄Ni₂(MoO₄)₂OH, H₂O), (NH₄)₄NiH₆Mo₆O₂₄.5H₂O) est imprégné par une solution de nitrate de bismuth et d'heptamolybdate d'ammonium acidifiée par de l'acide nitrique.

Le mélange est évaporé à sec puis calciné à 520°C sous air pendant 2 heures.

Méthode D (Passage par des hétéromolybdates d'ammonium, Courtine (168))

On ajoute à une solution d'heptamolybdate d'ammonium contenant de la silice colloïdale (solution à 30 %) et de l'acide orthophosphorique (solution à 85 %), chauffée à 60°C, une solution de nitrates de nickel et de bismuth acidifiée par de l'acide nitrique. Pendant toute la durée de la précipitation, on maintient la température à 60°C et une agitation vigoureuse.

La température est ensuite portée à 80°C jusqu'à l'obtention d'un gel d'hydroxydes que l'on évapore à sec.

La calcination du produit recueilli s'effectue sous air à 520°C pendant 24 heures.

1.2 Diffraction des rayons X

Après calcination des différents précurseurs, le même diagramme DRX est toujours obtenu. Un certain nombre de phases rassemblées dans le Tableau VI-1 est observé suivant les cations ajoutés, qui correspondent aux molybdates de ces cations : Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Bi³⁺.

TABLEAU VI-1

PHASES OBSERVEES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X POUR LES MOLYBDATES MULTICOMPOSANTS

Composés	Groupe d'espace	Type de structure	Références
Bi ₂ (MoO ₄) ₃	P2 ₁ /c	Scheelite	Kohlmuller (170)
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	P2 ₁ /a	Scheelite	Plyasova (170)
CoMoO ₄	C2/m	A (β)	Courtine (171)
NiMoO ₄	I2/m	B (α)	N.S.B. (172)
MgMoO ₄	C2/m	A (β)	N.B.S. (173)
MnMoO ₄	C2/m	A (α)	Abrahams (174)

1.3 Mesures des surfaces spécifiques

Les valeurs des surfaces spécifiques des divers échantillons avant et après test sont rassemblées dans le Tableau VI-2. On constate qu'elles restent moyennes, mais suffisantes par rapport aux catalyseurs d'oxydation habituels.

TABLEAU VI-2

MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES
POUR LES MOLYBDATES MULTICOMPOSANTS

Composés	Méthode de préparation des composés	Surface spécifique (m ² /g) avant test	Surface spécifique (m ² /g) après test
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃	A	10,5	9,9
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃	A	13,3	12,8
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃	B	12,7	13,0
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃	C	8,0	9,1
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃	D	10,3	10,5
NiMoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃ déposé sur SiO ₂	A	25,4	25,7
(Mg,Ni)MoO ₄ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃	A	4,7	5,1
NiMoO ₄ - Fe ₂ (MoO ₄) ₃ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃	A	4,8	7,1
(Co,Ni)MoO ₄ - Fe ₂ (MoO ₄) ₃ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃	A	4,9	5,0
(Ni,Co)MoO ₄ - Fe ₂ (MoO ₄) ₃ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃	A	4,4	4,3
(Ni,Co)MoO ₄ - Fe ₂ (MoO ₄) ₃ - Bi ₂ (MoO ₄) ₃ - MoO ₃ - SiO ₂	A	23,3	24,0

VI.1 RESULTATS CATALYTIQUES

2.1 Mélanges mécaniques

La préparation des phases molybdates étant délicate à maîtriser (Cf. chapitre III, § 4.1.3), quelques mélanges mécaniques entre le système [Ni,Mo-O] et le composé $\text{Co}_4\text{FeBiMo}_{12}\text{Si}_{1,7}\text{K}_{0,04}\text{O}_x$ (utilisé pour la réaction propylène-acroléine^(*)), ont été testés dans le but de s'assurer que la transformation du propylène formé en produits oxydés est possible.

Les proportions (% massiques) des phases mélangées sont respectivement :

90 % (NiMoO_4 - 18 % MoO_3) - 10 % $\text{Co}_4\text{FeBiMo}_{12}\text{Si}_{1,7}\text{K}_{0,04}\text{O}_x$

50 % (NiMoO_4 - 18 % MoO_3) - 50 % $\text{Co}_4\text{FeBiMo}_{12}\text{Si}_{1,7}\text{K}_{0,04}\text{O}_x$

Les résultats catalytiques pour ces deux mélanges 90/10 et 50/50 présentés au Tableau VI-3 ont été obtenus dans les conditions suivantes :

$\text{PC}_3\text{H}_8/\text{PO}_2/\text{PH}_2\text{O}/\text{PN}_2 = 10/10/27,6/52,4$; débit total 13,5 NI/h et 6 NI/h ; temps de contact $\tau = 0,8$ s et $\tau = 1,8$ s.

Ces phases ont été testées en présence de vapeur d'eau de façon à limiter le cokage et améliorer la désorption des produits formés au cours de la réaction.

Pour ces deux catalyseurs, on constate que la conversion est faible mais reste du même ordre de grandeur que pour $\text{NiMoO}_4\text{-MoO}_3$ avant activation pour des températures aussi basses (Tableaux VI-3 et VI-4). Par contre, la sélectivité en C_3H_6 diminue (19 % au lieu de 79 % pour $\text{NiMoO}_4\text{-MoO}_3$) et celle en CO_x augmente (63 % au lieu de 20 %).

Dans les deux cas, on constate la formation d'acroléine dont la sélectivité se situe vers 8-10 % pour le premier catalyseur (90/10) et 12-17 % avec le second (50/50) dans les mêmes conditions expérimentales.

L'augmentation du temps de contact (mélange 50/50) conduit à l'augmentation des CO_x aux dépens du propylène.

(*) Performances obtenues sur ce catalyseur dans les conditions de test suivantes : $\text{PC}_3\text{H}_6 = 5$ % ; $\text{PO}_2 = 11,3$ % ; $\text{PH}_2\text{O} = 40$ % ; $\text{PN}_2 = 43,7$ % ; $T = 360^\circ\text{C}$; $\tau = 0,44$ g/Nl/h ; 78 % de conversion et 97,5 % de sélectivité en acroléine ; 2,5 % de CO, CO_2

TABLEAU VI-3

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES MELANGES MECANIQUES

Phases mélangées	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
90 % NiMoO ₄ - 18 % MoO ₃ +	400	0,50 (0,8 s)	0,6	54,0	--	--	9,5	36,5
	460	0,50 (0,8 s)	2,5	45,0	--	--	8,2	46,8
10 % Co ₄ FeBiMo ₁₂ Si _{1,7} K _{0,04} O _x +	480	0,50 (0,8 s)	3,1	43,2	1,0	--	7,5	48,3
	500	0,50 (0,8 s)	5,0	44,2	0,9	--	8,6	46,3
50 % NiMoO ₄ - 18 % MoO ₃ +	400	0,35 (0,8 s)	0,7	28,7	2,8	--	17,3	51,0
	460	0,35 (0,8 s)	3,2	19,3	3,8	--	13,5	63,3
	480	0,35 (0,8 s)	3,9	18,8	3,5	--	12,7	64,8
	500	0,35 (0,8 s)	5,0	19,2	3,0	--	13,5	63,5
50 % Co ₄ FeBiMo ₁₂ Si _{1,7} K _{0,04} O _x +	*							
NiMoO ₄ - 13 % MoO ₃	460	0,80 (1,8 s)	3,8	12,0	3,8	--	12,0	72,1
	474	0,80 (1,8 s)	4,5	11,4	3,5	--	12,7	72,3
NiMoO ₄ - 13 % MoO ₃	503	0,69 (1,8 s)	5,5	79,0	--	--	6,5	14,0

Conditions de test : C₃H₈/O₂/H₂O/N₂ = 10/10/27,6/52,4

* Au-delà de 500°C le catalyseur se coke de façon irréversible

TABLEAU VI-4

PERFORMANCES CATALYTIQUES DE NiMoO₄ - 13 % MoO₃ AVANT ACTIVATION

p. propane/p. oxygène/p. eau/p. azote	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
10/10/0/80	400	--	--	--	--	--	--
10/10/0/80	460	2,5	80,0	--	--	5,0	15,0
10/10/0/80	503	4,0	73,0	--	--	6,5	20,0
10/10/27,6/52,4	503	5,5	79,0	--	--	6,5	14,0
10/10/0/80	537	7,0	72,0	--	--	6,5	21,0

Temps de contact utilisé : 0,69 g/Nl/h (1,8 s)

Lorsque la température de test devient supérieure à 500°C (mélange 50/50), le catalyseur se coke de façon irréversible. Il paraît donc impossible d'activer le molybdate de nickel par cokage-régénération comme nous l'avons fait précédemment (Cf. chapitre II, § 1.2.2) et donc d'obtenir au cours de la première étape de la réaction des rendements plus importants en propylène (22 % de conversion, 62,5 % de sélectivité).

2.2 Systèmes multiphasiques contenant [Ni,Mo-O]

Diverses méthodes ont été utilisées pour préparer plusieurs systèmes multiphasiques à base de molybdates de bismuth, nickel, cobalt, fer, magnésium.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les Tableaux VI-5 à VI-15.

2.2.1 Méthodes de préparation

Les diverses méthodes A à D déjà décrites ont été utilisées pour préparer les molybdates de (Ni, Bi). Les résultats catalytiques (Tableaux VI-6 à VI-9) ayant montré que les performances sont semblables quelle que soit la méthode utilisée, nous avons choisi d'utiliser systématiquement la méthode A (évaporation à sec).

2.2.2 Choix des conditions opératoires

Comme pour le système [Ni,Mo-O] seul, un rapport C_3/O_2 pauvre en oxygène ($PC_3H_8/pO_2 = 3$ ou 2) est bénéfique à la sélectivité en propylène et en acroléine (Tableaux VI-9 et VI-13).

L'ajout de vapeur d'eau dans l'alimentation conduit, avant activation, à une diminution légère de la conversion et une augmentation de la sélectivité en C_3H_6 (Cf. Tableaux VI-11 et VI-13). Après activation, la présence d'eau augmente la conversion et les sélectivités en propylène et en acroléine (Cf. Tableaux VI-12, VI-14 et VI-15).

L'augmentation du temps de contact et la diminution de la température devraient favoriser la formation d'acroléine et éviter sa dégradation. Cependant, dans l'essai effectué (Cf. Tableau VI-5), la conversion redevient très faible dès que la température descend, et la proportion d'acroléine n'est pas augmentée pour autant.

TABLEAU VI-5

**PERFORMANCES CATALYTIQUES DE NiMoO₄-Bi₂(MoO₄)₃
PREPARE SELON LA METHODE DE WOLFS**

p.propane/p.oxygène/ p.eau/p.azote	T (°C)	τ (g/Nl/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
20/10/0/70	458	0,99 (1,8 s)	0,9	23,6	0,65	--	16,5	59,1
20/10/0/70	500	0,99 (1,8 s)	1,6	21,6	1,5	--	22,2	54,6
30/10/0/60	500	0,99 (1,8 s)	1,4	27,7	1,6	--	25,1	45,5
30/10/0/60	528	0,99 (1,8 s)	2,7	20,0	1,0	--	24,7	54,4
* 30/10/22,4/37,6	530	0,99 (1,8 s)	3,7	52,2	3,0	0,7	17,3	26,7
30/10/0/60	530	0,99 (1,8 s)	2,7	42,4	2,3	0,5	18,2	36,5
30/10/0/60	500	2,77 (5,0 s)	3,0	33,0	2,7	0,5	14,3	49,4
30/10/0/60	480	2,77 (5,0 s)	2,1	39,6	2,2	--	13,3	44,8
30/10/0/60	530	0,99 (1,8 s)	2,6	41,7	2,4	0,5	18,8	36,6
** 30/10/22,4/37,6	533	0,99 (1,8 s)	5,2	59,6	1,8	0,5	11,2	26,8
** 30/10/22,4/37,6	504	0,99 (1,8 s)	2,35	61,6	2,0	0,6	11,2	24,5
** 30/10/22,4/37,6	504	2,77 (5,0 s)	4,5	50,2	2,0	0,6	10,5	36,6
** 30/10/22,4/37,6	528	2,77 (5,0 s)	6,0	44,4	3,7	1,0	14,3	36,5
*** 30/10/22,4/37,6	532	0,99 (1,8 s)	4,7	57,2	2,0	0,5	11,5	28,7
**** 30/10/22,4/37,6	533	0,99 (1,8 s)	4,7	56,2	2,3	0,6	12,4	28,4
**** 30/10/22,4/37,6	501	0,99 (1,8 s)	2,3	62,3	1,0	--	11,8	24,8
**** 30/10/22,4/37,6	501	2,77 (5,0 s)	4,95	47,3	3,0	0,2	10,7	38,8
**** 30/10/22,4/37,6	460	2,77 (5,0 s)	2,2	59,0	1,0	--	9,0	31,0

% massiques : 70 % NiMoO₄ - 30 % Bi₂(MoO₄)₃

Après activations successives du catalyseur sous 1 % de propane dans l'azote à 530°C :

* pendant 11 heures
 ** pendant 24 heures
 *** pendant 19 heures
 **** pendant 17 heures

TABEAU VI-6

**PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES NiMoO₄-Bi₂(MoO₄)₃-MoO₃
PREPARE SELON LA METHODE DE WOLFS**

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
402	--	--	--	--	--	--
460	0,7	50,3	0,3	--	2,2	47,5
501	1,5	52,2	0,7	--	3,3	43,8
531	2,6	53,0	1,6	0,6	4,4	40,4
547	3,7	54,7	3,2	1,6	4,8	35,7

% massiques : 70 % NiMoO₄ - 30 % Bi₂(MoO₄)₃ - 18 % MoO₃

Conditions de test : C₃H₈/O₂/N₂ = 20/10/70

Temps de contact utilisé : 0,67 g/Nl/h (1,8 s)

TABLEAU VI-7

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES $\text{NiMoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$
PREPARE SELON LA METHODE DE DELMON

p. propane/p. oxygène/ p. eau/p. azote	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C_3H_6	C_2H_4	CH_4	Acroléine	CO, CO_2
20/10/70	464	0,77 (1,8 s)	0,7	61,3	0,3	0,2	4,1	34,1
20/10/70	504	0,77 (1,8 s)	1,5	58,3	0,6	0,1	6,8	34,2
30/10/60	504	0,77 (1,8 s)	1,4	63,7	0,7	0,2	6,0	29,4
20/20/60	504	0,77 (1,8 s)	1,2	59,8	0,7	0,1	4,4	34,9
20/5/75	504	0,77 (1,8 s)	1,0	65,0	0,5	0,2	5,5	28,2
20/10/70	504	1,62 (3,8 s)	1,95	52,9	0,8	0,1	4,2	41,9
20/10/70	504	2,14 (5,0 s)	2,5	48,9	0,9	0,1	4,0	46,1

% massiques : 70 % NiMoO_4 - 30 % $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ - 18 % MoO_3

TAB
TABLEAU VI-8

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES NiMoO_4 - $5\% \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $18\% \text{MoO}_3$
PREPARE PAR IMPREGNATION

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)					CO, CO ₂
		C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine		
402	--	--	--	--	--	--	--
453	0,6	47,4	0,3	--	1,7	50,0	
461	0,65	53,2	0,3	--	2,6	43,7	
500	1,5	54,3	0,7	0,2	4,3	40,5	
528	2,5	57,6	1,5	0,6	5,1	35,1	

% massiques : $95\% \text{NiMoO}_4$ - $5\% \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $18\% \text{MoO}_3$

Conditions de test : $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/10/70$

Temps de contact utilisé : $0,67 \text{ g/Nl/h}$ (1,8 s)

TABLEAU VI-9

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES $\text{NiMoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$
PREPARE SELON LA METHODE DE COURTINE

p. propane/p. oxygène/ p. eau/p. azote	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C_3H_6	C_2H_4	CH_4	Acroléine	CO, CO_2
20/10/0/70	405	0,67 (1,8 s)	--	--	--	--	--	--
20/10/0/70	461	0,67 (1,8 s)	1,0	58,3	0,3	--	3,4	38,0
20/10/0/70	503	0,67 (1,8 s)	2,0	60,1	0,6	0,1	4,7	34,5
30/10/0/60	503	0,67 (1,8 s)	1,8	66,9	0,7	0,2	5,1	27,1
* 30/10/24,9/35,1	500	0,67 (1,8 s)	2,8	53,5	0,6	-0,2	1,5	44,1
* 30/10/26,2/33,8	500	1,41 (3,8 s)	4,1	58,6	1,0	0,3	3,5	36,7

% massiques : 70 % NiMoO_4 - 30 % $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ - 18 % MoO_3

* Après activation du catalyseur sous 5 % de propane dans l'azote à 550°C pendant 13 heures

TABLEAU VI-10

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES $\text{NiMoO}_4\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$
DEPOSEES SUR SILICE

p. propane/p. oxygène/p. azote	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)					
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂	
20/10/70	407	--	--	--	--	--	--	--
20/10/70	459	0,75	51,0	0,3	--	3,4	45,2	
20/10/70	501	1,7	50,7	0,7	0,1	5,7	42,7	
30/10/60	501	1,5	57,5	0,8	0,2	6,4	35,0	
10/10/80	501	1,75	43,1	0,6	--	5,4	50,8	
5/10/85	501	1,9	36,5	0,5	--	5,1	57,9	
2/10/88	501	2,3	35,0	0,4	--	5,2	59,3	

% massiques : 35 % NiMoO_4 - 15 % $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ - 18 % MoO_3 ; 50 % SiO_2
Temps de contact utilisé : 0,28 g/Nl/h (1,8 s)

TABLEAU VI-II

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES (Mg,Ni)MoO₄-Bi₂(MoO₄)₃

p. propane/p. oxygène/p. eau/p. azote	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
10/10/0/80	460	1,1	20,5	1,1	0,1	9,5	58,7
10/10/31/49	460	0,5	45,3	1,4	0,3	14,0	39,0
20/10/31/39	460	0,7	52,4	1,6	0,2	15,9	29,9
20/10/31/39	505	1,7	51,0	2,8	0,2	20,8	25,2
20/10/31/39	530	3,1	43,4	6,3	0,6	20,2	29,4
20/10/31/39	560	6,7	30,9	15,1	4,9	17,8	31,2

% massiques : 80 % (Mg,Ni)MoO₄ - 20 % Bi₂(MoO₄)₃

Temps de contact utilisé : 0,65 g/Nl/h (1,8 s)

TABLEAU VI-12

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES $\text{NiMoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

p. propane/p. oxygène/ p. eau/p. azote	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C_3H_6	C_2H_4	CH_4	Acroléine	CO, CO_2
10/10/0/80	460	0,79 (1,8 s)	0,7	21,6	--	--	6,1	72,0
10/10/0/80	480	0,79 (1,8 s)	0,8	21,4	--	--	7,1	71,4
10/10/0/80	500	0,79 (1,8 s)	1,2	17,8	0,5	--	8,8	72,8
20/10/0/70	500	0,79 (1,8 s)	1,2	20,5	0,5	0,2	13,5	65,2
30/10/0/60	500	0,79 (1,8 s)	1,3	22,8	0,6	0,2	18,7	59,6
30/10/0/60	500	1,66 (3,8 s)	2,4	18,4	0,8	0,2	10,7	69,8
* 30/10/22,4/37,6	503	0,79 (1,8 s)	5,3	10,9	1,3	--	25,3	62,5
* 30/10/22,4/37,6	480	0,79 (1,8 s)	4,0	13,0	0,8	--	27,9	58,3

% massiques : 60 % NiMoO_4 - 20 % $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - 20 % $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

Temps de contact utilisé : 0,68 g/Ni/h (1,8 s)

* Après activation sous 1 % de propane dans l'azote à 530°C pendant 48 heures

TABLEAU VI-13

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES

(Co,Ni)MoO₄-Fe₂(MoO₄)₃-Bi₂(MoO₄)₃

p. propane/p. oxygène/p. eau/p. azote	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)					
			C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂	
10/10/0/80	457	--	--	--	--	--	--	--
10/10/0/80	500	2,8	11,5	0,7	--	7,6	80,1	
20/10/0/70	504	2,3	16,8	0,7	0,1	11,6	70,6	
30/10/0/60	504	2,4	17,5	0,8	0,2	18,0	63,3	
30/10/24,9/35,1	504	1,7	29,1	1,4	0,5	9,1	59,9	
* 30/10/0/60	502	2,2	17,5	--	--	10,0	72,4	

% massiques : 80 % (Ni,Co)MoO₄ - 10 % Fe₂(MoO₄)₃ - 10 % Bi₂(MoO₄)₃

* Après activation sous propylène-azote à 350°C pendant 15 heures

TABLEAU VI-14

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES
(Co,Ni)MoO₄-Fe₂(MoO₄)₃-Bi₂(MoO₄)₃-MoO₃

p. propane/p. oxygène/ p. eau/p. azote	T (°C)	τ (g/Nl/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
10/10/0/80	400	0,75 (1,8 s)	--	--	--	--	--	--
10/10/0/80	460	0,75 (1,8 s)	0,6	29,2	--	--	4,8	66,0
10/10/0/80	500	0,75 (1,8 s)	1,4	27,3	--	--	7,3	65,3
20/10/0/70	500	0,75 (1,8 s)	1,3	33,3	0,6	--	8,3	57,9
30/10/0/60	500	0,75 (1,8 s)	1,25	37,6	0,9	0,4	8,1	53,0
30/10/0/60	530	0,75 (1,8 s)	2,3	37,2	3,3	1,7	5,1	52,5
* 30/10/24,9/35,1	534	0,75 (1,8 s)	2,9	56,8	8,0	5,5	12,4	17,3
* 30/10/24,9/35,1	500	0,75 (1,8 s)	1,4	68,6	4,3	2,5	6,7	17,7
** 30/10/24,9/35,1	550	0,75 (1,8 s)	9,3	50,3	18,2	13,1	15,2	3,1
** 30/10/24,9/35,1	550	0,45 (1,0 s)	6,0	59,7	15,7	11,3	11,2	2,4
** 30/10/24,2/35,8	550	1,46 (3,5 s)	13,5	41,4	22,3	16,9	14,0	5,3
** 30/10/0/60	530	0,75 (1,8 s)	2,1	50,0	4,2	2,6	10,3	32,8
** 30/10/0/60	502	0,75 (1,8 s)	1,0	47,0	1,2	0,5	8,0	43,2

% massiques : 80 % (Ni,Co)MoO₄ - 10 % Fe₂(MoO₄)₃ - 10 % Bi₂(MoO₄)₃ - 18 % MoO₃

Après activations successives du catalyseur sous 1 % de propane dans l'azote à 530°C : * pendant 15 heures
** pendant 48 heures

TABLEAU VI-15

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES PHASES
(Co,Ni)MoO₄-Fe₂(MoO₄)₃-Bi₂(MoO₄)₃-MoO₃ DEPOSEES SUR SILICE

p. propane/p. oxygène/ p. eau/p. azote	T (°C)	τ (g/Ni/h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)				
				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	Acroléine	CO, CO ₂
10/10/0/80	457	0,31 (1,8 s)	0,6	21,2	0,3	--	3,0	75,4
10/10/0/80	477	0,31 (1,8 s)	0,8	21,5	0,4	0,2	5,0	72,8
10/10/0/80	497	0,31 (1,8 s)	1,0	20,6	0,7	0,3	5,9	72,5
20/10/0/70	500	0,31 (1,8 s)	0,7	29,8	1,0	0,5	6,3	62,3
30/10/0/60	500	0,31 (1,8 s)	0,5	37,2	1,8	0,9	6,7	53,3
30/10/0/60	530	0,31 (1,8 s)	1,3	42,0	5,3	3,5	10,9	38,2
* 30/10/24,9/35,1	530	0,31 (1,8 s)	2,35	59,2	6,4	4,4	6,3	23,6
* 30/10/0/60	530	0,31 (1,8 s)	1,9	48,0	3,9	2,5	8,1	37,5
* 30/10/24,9/35,1	500	0,31 (1,8 s)	0,7	54,7	1,6	0,8	5,2	37,7
** 30/10/24,9/35,1	530	0,31 (1,8 s)	2,55	58,5	6,3	4,3	6,7	24,2
*** 30/10/24,9/35,1	530	0,31 (1,8 s)	3,1	53,7	5,8	3,9	7,6	29,0
*** 30/10/0/60	530	0,31 (1,8 s)	2,1	44,8	3,7	2,3	8,4	40,7
*** 30/10/24,2/35,8	479	0,60 (3,5 s)	2,0	32,0	0,7	0,2	7,8	59,3

% massiques : 40 % (Ni,Co)MoO₄ - 5 % Fe₂(MoO₄)₃ - 5 % Bi₂(MoO₄)₃ - 18 % MoO₃ - 50 % SiO₂

Après activation sous 1 % de propane dans l'azote à 530°C :

* pendant 15 heures

** pendant 15 heures

*** pendant 48 heures

2.2.3 Activation

D'après les résultats expérimentaux (Tableaux VI-5, VI-13, VI-14), on constate que :

- Une activation sous propylène, pendant plusieurs heures (Tableau VI-13) ne modifie pas les performances catalytiques.
- Lorsque l'on teste un mélange de 95 % C_3H_8 - 5 % C_3H_6 , seul le propylène réagit sur le catalyseur.
- Après plusieurs activations sous propane-azote à 530°C puis 550°C (Tableaux VI-5 et VI-14), l'amélioration des performances catalytiques se traduit en particulier au niveau de la conversion, mais il apparaît des produits de cracking. Ce phénomène pourrait provenir d'un mécanisme du type hétéro-homogène en phase gazeuse, mais les résultats de test obtenus sur le réacteur à vide (Cf. Tableau II-2) montrent que dans ces conditions il n'y a pas de conversion.

2.2.4 Influence d'un excès de MoO_3

Nous avons précédemment montré (Cf. chapitre IV, § 4.3) qu'une quantité assez importante d'oxyde de molybdène en excès sur $NiMoO_4$ (18 % en masse) améliore les performances catalytiques de la transformation propane-propylène. Dans l'hypothèse d'une même action pour les catalyseurs multiphasiques, deux essais ont donc été effectués, l'un sur le système (Ni, Bi) et l'autre sur le système (Ni, Co, Fe, Bi) (Tableaux VI-6 et VI-14). La conversion du catalyseur avec et sans excès de MoO_3 reste la même, mais par contre un excès de MoO_3 favorise la formation du propylène et diminue d'autant celle de l'acroléine.

2.2.5 Influence de SiO_2

Dans le but d'augmenter leur surface spécifique, certains catalyseurs multiphasiques testés ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) ont été déposés sur un support de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

La silice (Durosil) a été ajoutée au précurseur vers la fin de l'étape d'évaporation à sec. La surface spécifique des composés calcinés est de l'ordre de $25 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tableaux VI-10 et VI-15). Aucune différence significative n'est à remarquer.

2.2.6 Influence de l'ajout d'autres ions

De manière à créer un maximum d'interfaces entre les différentes phases par l'existence d'analogies structurales, donc d'essayer d'obtenir une plus grande activité, nous avons introduit d'autres ions (Mg, Co, Fe) dans le système (Ni, Bi).

Les résultats catalytiques (Tableaux VI-11 à VI-13) montrent qu'aucune augmentation de conversion n'a été obtenue.

VI.3 DISCUSSION

3.1 Mélanges mécaniques

Rappelons que le but recherché avec les mélanges mécaniques était le suivant :



Comme on s'y attendait, il existe effectivement un mécanisme bifonctionnel entre les deux phases catalytiques mises en présence, dans la mesure où de l'acroléine a été formée et que le catalyseur $\text{Co}_4\text{FeBiMo}_{12}\text{Si}_{1,7}\text{K}_{0,04}\text{O}_x$ est inactif dans l'oxydation du propane. Dans le cas présent, le fait que seule une partie du propylène soit oxydée en acroléine est sans doute dû à des contacts en nombre insuffisant entre les phases. Par ailleurs il est possible que les interfaces cohérentes existant dans le cas des multiphasiques classiques ne soient pas efficaces ici. Une des raisons pourrait être que leurs précurseurs respectifs n'ont pas été précipités dans la même solution.

De plus, l'acroléine formée sur $\text{Co}_4\text{FeBiMo}_{12}\text{Si}_{1,7}\text{K}_{0,04}\text{O}_x$ a tendance à être dégradée en oxydes de carbone avant d'avoir été désorbée sans doute à cause des températures utilisées qui sont déjà élevées (transformation du propylène en acroléine sur les multiphasiques classiques : 350-400°C).

3.2 Influence des méthodes de préparation

Dans l'hypothèse d'une réaction consécutive où la première étape (c'est-à-dire l'adsorption du propane et sa transformation en propylène) est la plus déterminante, la faible activité des catalyseurs multiphasiques testés pourrait provenir du fait que le système [Ni,Mo-O] ne se trouve pas en surface du catalyseur, donc que le propane ne trouve pas assez de sites d'adsorption. Diverses méthodes de synthèse ont été essayées

dans le but de remédier à cet état de fait (Cf. chapitre VI, § 1), en particulier pour les molybdates de nickel-bismuth.

Ainsi, les précurseurs obtenus en solution aqueuse par la méthode A (Cf. chapitre VI, § 1) sont des molybdates de nickel et de bismuth hydratés dont la calcination aboutirait (selon Wolfs (166)) à un modèle de particules en couches constituées d'un noyau de NiMoO_4 entouré de particules de $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Avec la méthode B, la présence d'une faible quantité de bismuth (5 % en masse) permettrait d'obtenir essentiellement le molybdate de nickel en surface.

Dans le cas de la méthode C, les précurseurs sont organométalliques et amorphes aux rayons X. Leur décomposition devrait aboutir à une répartition plus homogène des phases molybdates dans le catalyseur.

Par la méthode D, les précurseurs précipités en solution aqueuse sont des hétéropolymolybdates d'ammonium du type $(\text{NH}_4)_3\text{P}_x(\text{HSi})_{1-x}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\cdot(4+y)\text{H}_2\text{O}$ dont la décomposition progressive avec départ d'eau de cristallisation et d'ammoniaque provoque la nucléation et la croissance des germes des différents molybdates se ségréant en particules séparées de NiMoO_4 et $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Cette nucléation serait réalisée par la redistribution des cations Mo^{6+} issus de la décomposition des hétéropolymolybdates d'ammonium aux cations de transition présents sous forme d'hydroxydes amorphes formés au cours de la préparation.

Cependant, comme les résultats catalytiques ne permettent pas de faire la différence entre les méthodes, force est d'admettre que dans ces cas nous n'avons pas réussi à retrouver la même synergie texturale que pour le système simple $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ (sans doute à cause de la disparité structurale des phases ajoutées), ni le protocole optimal de préparation étudié au chapitre IV.

3.3 Effets d'autres cations métalliques

De façon à améliorer la conversion et les sélectivités en propylène et en acroléine d'autres ions (Co, Mg, Fe) ont été ajoutés au système $[\text{Ni},\text{Bi},\text{Mo}-\text{O}]$.

En particulier, le fer est connu, dans les molybdates multicomposants, pour améliorer les performances catalytiques sur les alcènes.

Son rôle, ainsi qu'il est décrit dans la littérature, apparaît extrêmement complexe. H. Ponceblanc (175) a particulièrement étudié ce phénomène. Nous allons en dégager les trois principales interprétations.

Un effet électronique au niveau des contacts entre les différentes phases du catalyseur, comme dans le modèle en couches de Wolf et Batist (176) qui rend compte du recouvrement de la matrice supposée inerte par une phase supposée active du catalyseur.

Le molybdate de bismuth contenant Co^{2+} et portant les sites actifs du catalyseur, serait environné de MoO_3 et disposé de façon discontinue à la surface d'une matrice de CoMoO_4 avec des ions Fe^{3+} en solution solide. Ces derniers, créant des lacunes cationiques dans le réseau, favoriseraient les échanges électroniques à l'intérieur de la matrice du catalyseur, notamment en captant les électrons provenant de la réduction des ions bismuth par l'oléfine.

Inversement, la réoxydation du catalyseur commencerait par les ions Fe^{2+} régénérant ainsi les sites Fe^{3+} . Ce rôle important du fer dans les catalyseurs multicomposants a également été évoqué par Ph. A. Batist (177).

Un effet sur la mobilité des oxygènes de réseau : non seulement le fer présent dans CoMoO_4 favoriserait les transferts mais il serait également responsable d'une meilleure participation des oxygènes du réseau du catalyseur, lors de l'oxydation de l'oléfine, selon le mécanisme de Mars et Van Krevelen généralement admis pour ces catalyseurs (178).

W. Ueda et coll. (179), grâce à des études utilisant l'oxygène $^{18}\text{O}_2$, ont en effet montré que dans le cas des catalyseurs biphasiques $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et MeMoO_4 (où $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}$), seul l'oxygène provenant du réseau de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ est incorporé au propène. Par contre, selon les mêmes auteurs (180), ajoutant aux mélanges biphasiques précédents un molybdate de cation trivalent (Cr^{3+} , Al^{3+} et en particulier Fe^{3+}), ont établi qu'en plus de l'oxygène du réseau de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, celui de la matrice est incorporé à l'oléfine.

Les auteurs en ont conclu que la formation de lacunes cationiques par substitution partielle des ions Co^{2+} par des ions Fe^{3+} accélère la diffusion des oxygènes du réseau dans la matrice CoMoO_4 .

Un effet sur la structure de la matrice : certains des auteurs précédemment cités (176, 181) ont de plus observé que si le contact intime entre molybdate et matrice est nécessaire pour obtenir de bonnes performances en catalyse d'oxydation ménagée, ces performances dépendent directement de la "qualité" de ces contacts entre phases, notamment sur le plan cristallographique.

Leurs conclusions montrent que lorsque la matrice est de type β CoMoO_4 où Mo^{6+} est en environnement tétraédrique, la coïncidence structurale avec $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, où Mo^{6+} possède le même environnement, est favorable à des contacts entre les phases, plus actifs en catalyse. Il n'en est pas de même pour les matrices type α CoMoO_4 , où Mo^{6+} est en environnement octaédrique et dont les performances catalytiques sont médiocres. Une coïncidence structurale, entre $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et β FeMoO_4 a été suggérée, au niveau des plans cristallographiques (010), par J.F. Brazdil et coll. (182), bien que la structure de β FeMoO_4 n'ait pas encore été établie.

CONCLUSION

Les résultats obtenus et relatés dans ce chapitre n'apportent finalement pas d'amélioration marquée, dans la mesure où les phases multiples bien qu'apparentées aux molybdates simples, ne sont pas isotypes et n'offrent pas de cohérences suffisamment nettes et nombreuses entre les microdomaines des différentes phases présentes dans le précurseur. Ici encore on ne retrouve pas les conditions bien particulières de préparation du système plus simple $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ rencontrées au chapitre IV, conditions qui finalement se corrélaient bien aux propriétés catalytiques remarquables de ce système.

CHAPITRE VII

DISCUSSION GENERALE

CHAPITRE VII

DISCUSSION GENERALE

Parmi tous les catalyseurs testés au cours de ce "screening", seul le molybdate de nickel a présenté des performances catalytiques non négligeables (22 % de conversion, 63 % de sélectivité en propylène, 2,5 % de sélectivité en acroléine). Nous avons montré au cours de notre étude que :

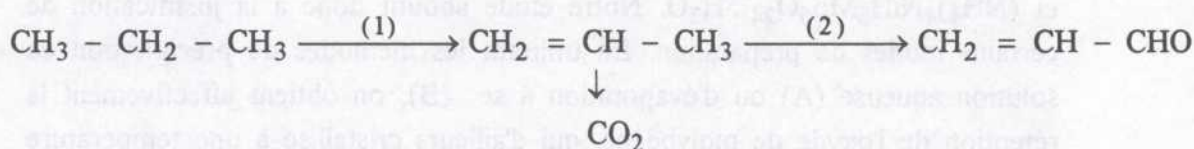
- 1) Le molybdate de nickel est une phase de déshydrogénation oxydante du propane (il n'y a pas formation de produits oxydés).
- 2) Pour obtenir le mélange biphasique stable de NiMoO_4 et de MoO_3 , il est essentiel de disposer d'un couplage spécifique de certains types de précurseurs aboutissant à une phase NiMoO_4 qui retient l'oxyde de molybdène, d'où la nécessité d'avoir en solution aqueuse les précurseurs $\text{NH}_4\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Notre étude aboutit donc à la justification de certains modes de préparation. En utilisant les méthodes de précipitation en solution aqueuse (A) ou d'évaporation à sec (B), on obtient effectivement la rétention de l'oxyde de molybdène, qui d'ailleurs cristallise à une température plus basse : 280°C au lieu de 380°C , pour NiMoO_4 .
- 3) Dans ces conditions, l'oxyde de molybdène, qui a une morphologie lamellaire, est impliqué en tant que phase dans le molybdate de nickel et ces inclusions en intercroissance comportent nécessairement des interfaces entre les plans réticulaires de bas indices des deux phases. *C'est seulement à partir d'une certaine quantité de MoO_3 que l'excédent de ce dernier oxyde peut être considéré comme une phase libre de toutes interactions avec NiMoO_4 , et qui recouvre ainsi ses propriétés de tendance à la sublimation.* D'autre part, le caractère ionocovalent des matrices connu en catalyse d'oxydation ménagée semble généralement indispensable pour de bonnes performances, mais si le caractère covalent de telles matrices n'est pas suffisamment marqué, on pourrait penser que l'adjonction de phase purement covalente telle que MoO_3 formant des microdomaines

interfaciaux avec le molybdate de nickel est une façon de renforcer ce caractère covalent du mélange biphasique.

- 4) Les performances catalytiques de NiMoO₄ peuvent être améliorées grâce à la présence d'une quantité assez importante d'oxyde de molybdène "en excès" (au moins égale à 18 % en masse).
- 5) L'activation (par cokage-régénération du catalyseur) est l'un des éléments essentiels pour augmenter les performances catalytiques de NiMoO₄.
- 6) L'introduction de promoteurs (V, Pd, Ca) dans la matrice du molybdate de nickel ou d'autres ions : Co²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.
- 7) Dans l'hypothèse d'un mécanisme consécutif propane-propène-acroléine, les catalyseurs multiphasiques ont donné des résultats plutôt décevants dans les conditions expérimentales utilisées. Toutefois, celles-ci n'ont pas été totalement explorées et demandent une étude supplémentaire (par exemple, tests sur poudres ...)

Proposition de mécanisme réactionnel

Dans l'hypothèse du mécanisme consécutif suivant :



les propriétés catalytiques du molybdate de nickel peuvent être corrélées pour la première étape de la réaction à la présence de cations acides durs du type Mo⁵⁺ formés pendant la calcination par le départ de l'ammoniac contenu dans les précurseurs sous forme d'ions ammonium ou pendant l'activation du catalyseur. On ne sait pas si ces cations Mo⁵⁺ sont aussi des acides de Lewis, c'est-à-dire comportant une lacune d'oxygène, et s'ils agissent en tant que site d'adsorption, et/ou si c'est l'oxygène associé sous forme MoO³⁺ qui joue le rôle de site. Lorsque seul Mo⁶⁺ est présent, le catalyseur ne fonctionne pas. Néanmoins, ces cations paraissent temporairement nécessaires lors de l'oxydation de l'alcane activé ou de l'intermédiaire en produit. Rappelons que l'oxydation des oléfines nécessite la présence de ces cations Mo⁶⁺, agissant en tant qu'acides de Lewis car comportant une lacune d'oxygène, et que dans ce cas une trop grande quantité de Mo⁵⁺ par exemple conduit à une diminution de la sélectivité (183, 184).

Les oxygènes liés à ces acides durs sont donc des bases dures susceptibles d'attaquer au moins une liaison C-H du propane. Il en résulte la formation d'ions hydroxyles puis d'eau ainsi que de propylène. Le catalyseur doit donc posséder également des sites de Brönsted basiques de façon à désorber plus facilement l'eau et les molécules de propène formées.

Les effets d'un ajout de vapeur d'eau aux réactifs sont négatifs dans le cas d'une faible conversion du catalyseur (< 5 %) et bénéfiques dans le cas d'une plus grande activité (de l'ordre de 20 %). On peut penser que, à basse conversion, l'eau s'adsorbe (sous forme moléculaire ou dissociée) de préférence sur les sites où elle doit se former lors de la réaction, d'où l'inhibition de la réaction catalytique. Dans le cas de conversions plus grandes, l'effet de cet apport d'eau au mélange réactionnel provoque une nette amélioration des performances du catalyseur, notamment au niveau de l'activité.

Les fortes conversions sont obtenues après activation du catalyseur par cokage-régénération. Le rôle de la vapeur d'eau dans ce cas consiste à régénérer le catalyseur coké et permet d'empêcher un nouveau cokage de ce dernier, d'où la nécessité de travailler en présence d'eau après activation du catalyseur. On peut noter que cette action de la vapeur d'eau est bien connue, y compris au laboratoire lorsque des catalyseurs du système Fe-P-O, qui se cokent facilement, sont utilisés pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'AIB en AMA (185)

La seconde hypothèse que nous pouvons formuler pour la première étape de la réaction catalytique est une attaque nucléophile par les oxygènes du réseau molybdate liés au nickel, ce qui sous-entend que le nickel se trouve à la surface de façon à voir le réactif.

Jusqu'à présent, nous n'avons invoqué que la nature des ions capables d'engendrer des mécanismes concertés à l'échelle moléculaire, conduisant à l'extraction des hydrogènes de la paraffine et/ou à l'insertion d'oxygène dans celle-ci : force des acides de Brönsted et dureté des acides de Pearson, basicité des oxygènes de surface. Mais il existe également un rôle plus collectif de la matrice-hôte qui porte ces sites actifs. En effet, elle possède un caractère essentiel : c'est une matrice de Wadsley dans laquelle les ions catalytiques comme Mo^6 , Mo^{5+} sont petits, chargés, polarisants, sous-tendant des liaisons de nature covalente σ et σ - π . Ces liaisons variables en longueur et donc en énergie conduisent à une symétrie basse du système cristallin qui est adopté par cette matrice, de sorte que les microcristaux issus des préparations que nous avons décrites ont une morphologie lamellaire, bien marquée dans le cas de MoO_3 . Il se peut également que, lors de leur réduction à l'état transitoire, il puisse y avoir nucléation de plans de cisaillement pour aboutir à des microdomaines à frontières cohérentes. C'est le cas de MoO_3 dans le système $\text{NiMoO}_4/\text{MoO}_3$. De part et d'autre de ces frontières cohérentes

appartenant à ces microdomaines peuvent donc s'installer des ions catalytiques de valences différentes, correspondant à des simples rédox $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$. Sans la notion de phase thermodynamique unique (que ce soit une matrice-hôte ou des microdomaines à frontières cohérentes), il semble impossible de concevoir que des barrières de potentiel élevées entre les deux phases distinctes (en raison de leur énergie de surface) soient franchissables par des électrons et les autres espèces cationiques ou anioniques.

Compte tenu du grand nombre de paramètres à prendre en compte, il n'est pas étonnant que parmi les nombreux systèmes étudiés dans ce travail, nous n'en ayons finalement trouvé qu'un seul, à savoir le système $[\text{Ni},\text{Mo}-\text{O}]$ qui répond vraiment à pratiquement tous les critères invoqués précédemment et qui, de ce fait, présente des performances encourageantes. *De plus, un des critères les plus importants auxquels doit répondre ce système est le mode particulier de préparation que nous avons décrit plus haut et dont nous avons caractérisé les précurseurs.* Ceci n'est pas surprenant non plus, quand on sait combien "l'histoire de l'échantillon" est primordiale dans l'expression donnant l'énergie libre de formation des phases solides.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consistait en une étude prospective sur les catalyseurs potentiels d'oxydation ménagée du propane, soit en propylène, soit en acroléine ou en acide acrylique.

Or, comme nous l'avons vu au cours de notre étude de diverses formules catalytiques, et contrairement au cas des oléfines qui sont beaucoup plus réactives, nous avons pu montrer que :

- *les phosphates de structure "Nasicon"* sont peu actifs dans l'oxydation du propane. Ils forment principalement des oxydes de carbone, même à basse température ;
- *les hétéropolyanions* sont très peu actifs, mais ce sont les seuls composés à fournir une quantité non négligeable de produits oxydés, en particulier de l'acroléine ;
- *les "bronzes de vanadium au zinc"* ne sont pas stables en milieu réactionnel ;
- *les oxydes de molybdène* convertissent peu mais favorisent essentiellement la réaction de déshydrogénation oxydante du propane en propylène ;
- *l'anhydride vanadique* déposé sur de l'anatase est relativement actif et sélectif en propène ;
- parmi les divers molybdates testés, *le molybdate de nickel* présente les meilleures performances catalytiques.

Comme déjà dit, il était pratiquement inévitable qu'une phase devant remplir simultanément de nombreuses conditions : attaque d'un alcane, sélectivité en propylène ou en acroléine, degré d'ionocovalence de la matrice-hôte, acidité des sites de Brønsted, de Lewis et de Pearson, adaptée aux propriétés correspondantes du substrat est extrêmement difficile à

trouver. Dans ces conditions, il était tout aussi inévitable qu'il faille chercher un assemblage bi- ou multiphasique répondant aux différents critères précédemment définis (Cf. chapitre VII) et notamment comportant des microdomaines interfaciaux cohérents sans lesquels toute transition électronique et vibrationnelle entre les phases présentes est interdite. L'étude expérimentale précédemment décrite a abouti au fait que le molybdate de nickel assorti d'une certaine quantité d'oxyde de molybdène s'est avéré le meilleur catalyseur parmi tous ceux que l'on a pu tester. C'est pourquoi, une étude sur le système [Ni,Mo-O] plus approfondie a été réalisée. Elle a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- les performances catalytiques de NiMoO_4 peuvent être améliorées grâce à la présence d'une quantité assez importante d'oxyde de molybdène "en excès" (de l'ordre de 18 % en masse) ;
- en utilisant les méthodes de précipitation en solution aqueuse (A) ou d'évaporation à sec (B), on fixe l'oxyde de molybdène à la surface de NiMoO_4 , d'où une meilleure activité. Rappelons que cette préparation particulière se singularise par deux étapes :
 - 1) une coprécipitation de deux précurseurs de type bien défini qui sont : d'une part le sel hétéropolyanionique $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et le sel de nickel isotype de la natrochalcite $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ d'autre part, dont les entités NH_4^+ , OH^- , H_2O sont enfermées dans des feuillettes constituées entre autres du squelette définitif ($\text{NiMoO}_4, \text{MoO}_3$) ;
 - 2) lors de la calcination des précurseurs, ces entités s'échappent de façon topotactique des deux phases précurseurs lamellaires en permettant la nucléation du catalyseur définitif par accollement coopératif des feuillettes. Ces derniers sont eux aussi de morphologie lamellaire et sont constitués de microdomaines d'oxydes MoO_3 ou NiMoO_4 en intercroissance. L'oxyde de molybdène peut être ainsi retenu dans le molybdate de nickel, grâce à la cohérence des réseaux des deux phases, contrairement aux cas rencontrés dans toutes nos autres tentatives (chapitres V et VI) ;
- l'activation (par cokage-régénération du catalyseur) est l'une des opérations essentielles à conduire pour augmenter les performances catalytiques de NiMoO_4 .

Il est encore possible de valider les règles générales concernant les catalyseurs d'oxydation ménagée des oléfines, à condition de les amender de la façon suivante pour les alcanes tels que le propane :

a) *Propriétés spécifiques des ions actifs :*

a-1) Présence de cations de transition à l'état réduit possédant un nombre restreint d'électrons d (V^{4+} , Mo^{5+}) à valence et à coordination variables. Autrement dit :

- des cations considérés comme des acides durs de Pearson, mais capables aussi de fournir un électron ;
- des anions oxygènes, capteurs de protons, considérés comme des bases dures vis-à-vis de la paraffine, elle-même considérée alors comme un acide de Brönsted.

a-2) Présence d'un rédox, par exemple du type V^{5+}/V^{4+} ou Mo^{6+}/Mo^{5+} .

b) *Certaines propriétés spécifiques des matrices-hôtes portant des ions, à savoir :*

- Présence de phases oxygénées ionocovalentes dont certaines des liaisons métal-oxygène sont essentiellement covalentes, ou mieux à fort degré de conjugaison de doubles liaisons, au niveau ou près de la surface du solide. Cette dernière condition devrait conduire à une meilleure activité. Si tel n'était pas le cas, l'ajout d'autres éléments de transition, soit à l'état d'ions en substitution dans le solide, soit à l'état métallique en insertion, paraît nécessaire.
- Ces matrices doivent être de symétrie relativement basse, conférant une morphologie particulière aux cristallites, le plus souvent lamellaires. Cette morphologie doit permettre :
 - i) d'exhiber des plans réticulaires de bas indice à la surface des cristallites, entraînant des "réactions sensibles à la structure", et avec, si possible, des analogies entre la symétrie de site des ions actifs et celles des réactifs et des produits gazeux ;
 - ii) de délivrer une texture avec des surfaces spécifiques des catalyseurs légèrement plus élevées que dans le cas des oléfines, conférant ainsi une activité superficielle accrue.
- Ces matrices doivent être dérivées généralement de structure c.f.c. comme c'est le cas des matrices de type ReO_3 . Ceci implique, éventuellement à l'état transitoire, une nucléation de plans de cisaillement qui aboutit, à l'état stationnaire, à l'établissement de microdomaines à interfaces cohérents. De part et d'autre de ceux-

ci peuvent alors coexister divers cations en interaction. En outre, près de la surface du solide :

- i) les transferts vibrationnels et électroniques sont facilités,
- ii) plusieurs rédox peuvent coexister et se compenser,
- iii) une possibilité, de modification des environnements oxygénés des cations entraînant une modification des liaisons (métal-oxygène) dans la zone interfaciale. Ceci a pour conséquence, surtout dans le cas de mécanisme Mars et Van Krevelen, un renforcement ou un affaiblissement de ces liaisons, pouvant jouer ainsi un rôle déterminant sur l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Perspectives

Le temps qui nous était imparti pour notre travail de thèse ne nous a pas permis d'envisager d'autres extensions de notre prospection de catalyseurs actifs et sélectifs en propylène, acroléine ou acide acrylique.

Nous dirons toutefois que :

- 1) le catalyseur ($\text{NiMoO}_4, \text{MoO}_3$) n'est performant qu'en adoptant les méthodes de préparation décrites précédemment. Toutefois, il est assez difficile de contrôler la proportion des deux précurseurs précipités. Une méthode plus rigoureuse et plus reproductible serait de précipiter X : $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et Y : $(\text{NH}_4)_4\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de façon séparée et de réaliser des mélanges dans des proportions définies. Un calcul simple fournit très facilement la composition molaire du mélange des deux précurseurs qui conduit au meilleur catalyseur. En effet, si x représente la fraction molaire du précurseur X, et $1-x$ celle du précurseur Y, on obtient pour un pourcentage de MoO_3 en excès de 18 %, $x = 0,116$ et $1-x = 0,884$. *On a donc par cette méthode une procédure reproductible et fournissant la composition exacte du catalyseur* (il faudrait bien entendu optimiser la quantité de NH_4NO_3 à ajouter aux précurseurs X et Y) ;
- 2) en examinant la littérature, l'insertion de l'élément tellure dans les molybdates pour préparer des molybdotellurates de nickel pourrait être une voie prometteuse. Il existe en effet des précurseurs contenant l'ion hexamolybdotellurate dans les complexes avec l'acide tellurique du type : $[(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}\cdot \text{Te}(\text{OH})_6\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aussi définis et connus que les précurseurs étudiés ici, dont la décomposition conduirait à des molybdotellurates. Ces derniers,

notamment pour améliorer la sélectivité en acroléine, devraient retenir l'attention, mais aucune publication n'en traite pour l'instant. Néanmoins, cette voie pourrait constituer un intéressant prolongement de ce travail.

Les molybdotellurates, surtout ceux en solution solide avec $NiMoO_4$ et de même groupe d'espace, pourraient en effet, comme dans le système [Ni,Mo-O], recouvrer les propriétés d'intercroissance avec l'oxyde MoO_3 qu'il faudrait de toute façon ajouter en excès, à condition d'adopter le même mode de préparation que celui donné au chapitre IV pour le système [Ni,Mo-O].

Si de tels essais étaient tentés, il conviendrait évidemment de vérifier la stabilité dans le temps de tels types de catalyseurs. Mais de toute façon, avec ou sans tellure, le critère porteur que nous avons dégagé au cours de cette étude demeure, sans contexte, *le mode de préparation du catalyseur définitif*, tous les autres critères énoncés pour l'obtention de bonnes performances, étant nécessaires mais non point suffisants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) N. Boisdrion, *Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres - Artois, "Oxydation sélective du propane : performances catalytiques des systèmes oxydes et étude mécanistique de l'oxydéshydrogénation en propène", 1991*
- (2) Wolkenstein, *"Théorie électronique de la catalyse", Masson, 1968*
- (3) L. Stone, *J. sol. State. Chem.*, 12, 271, 1975
- (4) Cimino, Indova, Pepe, *Gazz. Chim. Ital.*, 103, 935, 1973
- (5) P. Courtine, *ACS Symp. Series*, 279, 37, 1985, R. Grasselli, J.F. Brazdil Ed.
- (6) E. Bordes, *Thèse d'Etat de l'Université de Technologie de Compiègne, "Propriétés structurales des phases catalytiques à l'état stationnaire, application aux systèmes (V-P-O), (V-Mo-O), (U-Mo-O) sélectifs dans l'oxydation du butène en anhydride maléique", 1979*
- (7) R.G. Pearson : *"Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson & Ross Inc., Stroudsburg, Pensylv. USA, 1973*
- (8) NIPPON SHOKUBAI, *Fr. 2.093.773, 1971 et Fr. 2.222.349, 1974*
- (9) G.F. Hornaday : *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, 4, 451-488, 1961
- (10) S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, S.V. Ketchik ; *Kinetika i Kataliz*, 29 (1), 222, 1988
- (11) G. Minow, K.H. Schnabel, G. Ohlman ; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 22, 399, 1983
- (12) Z. Ozipova, V.D. Sokolovskii ; *Kinet. Katal.*, 20, 510, 1979 et 20, 910, 1979
- (13) G. Centi, D. Pesheva, F. Trifiro ; *Appl. Catal.*, 33, 343-359, 1987

- (14) L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Toft (STANDARD OIL), US 4.767.739, 4.769.355, 4.783.545, 1988 ; US 4.801.727, 4.835.125, 4.837.191, 4.837.233, 4.871.706, 4.874.738, 1989
- (15) J.F. Brazdil, A.T. Guttmann, R.K. Grasselli (STANDARD OIL), EP 337.028, 1988
- (16) G. Centi, R.K. Grasselli, E. Patane, F. Trifiro ; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 55, 515, 1990 (Editeurs : G. Centi & F. Trifiro)
- (17) Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro'oka ; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 55, 491, 1990 (Editeurs : G. Centi & F. Trifiro)
- (18) Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro'oka ; *Chem. Lett.*, 531-534, 1989
- (19) Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro'oka ; *Chem. Lett.*, 2173-2176, 1989
- (20) S.B. Ushkov, Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, S.V. Ketchik ; *Kinet. Katal.*, 29 (1), 222-226, 1988
- (21) T. Komatsu, Y. Uragami; K. Otsuka ; *Chem. Lett.*, 1903-1906, 1988
- (22) Y. Takita, H. Yamashita, .K. Moritaka ; *Chem. Lett.*, 1733-1746, 1989
- (23) G. Centi, F. Trifiro ; *Catal. Today*, 3, 151-162, 1988
- (24) M. Ai ; *J. Catal.*, 101, 389-395, 1986
- (25) G. Centi, F. Trifiro, G. Busca, J.R. Ebner, J.T. Gleaves ; *International Congress of Catalysis*, 9th, 4, 1538, 1988
- (26) M. Ai ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 786, 1986
- (27) M.A. Chaar, D. Patel, M.C. Kung, H.H. Kung ; *J. Catal.*, 105, 483-498, 1987
- (28) M.A. Chaar, D. Patel, H.H. Kung ; *J. Catal.*, 109, 463-467, 1988
- (29) H.H. Kung, M.A. Chaar, US 4.777.319, 1988
- (30) D. Patel, H.H. Kung ; *Proc. Int. Congress on Catalysis*, 9th, 4, 1554-1561, 1988
- (31) K.T. Nguyen, H.H. Kung ; *J. Catal.*, 122, 415-428, 1990
- (32) K.T. Nguyen, H.H. Kung ; *Chemical Industries*, 46, 285-305, 1992

- (33) K.T. Nguyen, H.H. Kung ; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 352-361, 1991
- (34) K. Seshan, H.M. Swaan, R.H.H. Smits, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross ; *New Developments in Selective Oxidation*, p. 505, 1990 (Editeurs G. Centi, F. Trifiro)
- (35) D. Siew Hew Sam, V. Soenen, J.C. Volta ; *J. Catal.*, 123, 417-435, 1990
- (36) A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J.M. Herrmann, J.C. Volta ; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 72, 203-212, 1992
- (37) O.S. Owen, M.C. Kung, H.H. Kung ; *Catal. Lett.*, 12, 45-50, 1992
- (38) P.M. Michalakos, M.C. Kung, I. Jahan, H.H. Kung ; *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 37 (4), 1201-1206, 1992
- (39) M.C. Kung, K.T. Nguyen, D. Patel, H.H. Kung ; *Chem. Ind.*, 40, 289-300, 1990
- (40) G. Bellussi, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro ; *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 37 (4), 1242, 1992
- (41) A. Corma, J.M. Lopez-Nieto, N. Paredes, H. Pérez, Y. Shen, H. Cao, S.L. Suib ; *New developments in Selective Oxidation*, Louvain 8-10/4/91, Preprints
- (42) H. Zuyao, Y. Jingen, Z. Guotai ; *J. of East China Institute of Chemical Technology*, 14 (4), 512, 1988
- (43) I.M. Hoodless, R.A. Ross, R. Swaminathan ; *Can. J. Chem.*, 59 (5), 865-869, 1981
- (44) R.H.H. Smits, K. Seshan, J.R.H. Ross ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 558, 1991
- (45) V. Soenen, *Thèse de l'Université de Lyon*, 1991
- (46) P.G. Pries de Oliveira, J.G. Eon, J.C. Volta ; *J. Catal.*, 137, 257, 1992
- (47) H. Krieger, L.S. Kirch (ROHM & HAAS) ; *US 4.260.822*, 1981
- (48) G. Centi, F. Trifiro ; *Cat. Sci. Techn. Proc., Tokyo Conf. 1st*, 225-230, 1990 (pub. 1991)

- (49) *W.C. Conner, S. Soled, A. Signorelli ; Studies in Surface Science and Catalysis, 7B, 1224, 1981 (Editeurs : T. Seiyama et K. Tanabe)*
- (50) *Y.C. Kim, W. Ueda, Y. Moro'oka ; Studies in Surface Science and Catalysis, 55, 491, 1990 (Editeurs : G. Centi, F. Trifiro)*
- (51) *N. Giordano, J.C.J. Bart, P. Vitarelli, S. Cavallaro ; Oxidation Communications, 7, 99-111, 1984*
- (52) *C. Mazzocchia, C. Aboumrad, C. Diagne, E. Tempesti, J.M. Herrmann, G. Thomas ; Cat. Lett., 10, 181-192, 1991*
- (53) *C. Mazzocchia, E. Tempesti, C. Aboumrad, Fr. patent 89-00522, 18 janvier 1989 to Norsolor*
- (54) *E. Dziluma, S. Giller, V. Slavinska, V. Evgrashin, D. Kreile, A. Strautina, I. Milman : Preparation of catalysts, B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, 187, 1976*
- (55) *M. Forissier, Ng. Ching Fai, M. Ganne, M. Tournoux ; Bull. Soc. Chim. Fr., N° 6, 745, 1989*
- (56) *T. Papachryssanthou, thèse à l'Université de Paris VI, "Influence synergique du support sur les propriétés de catalyseurs d'oxydation : application à l'oxydation ménagée de l'orthoxylène en anhydride phtalique", 1986*
- (57) *Jung, thèse à l'Université de Technologie de Compiègne, "Propriétés interfaciales de catalyseurs multiphasiques en relation avec leur sélectivité catalytique", 1984*
- (58) *L. Hagman, P.K. Kierkegaard, Acta Chem. Scand., 22, 1822, 1968*
- (59) *A. Mbandza, thèse à l'Université de Technologie de Compiègne, "Etude des propriétés électriques et catalytiques des nouveaux phosphates du système Cu-Ti-P-O de structure "Nasicon"", 1987*
- (60) *T. Kompany, thèse à l'Université de Technologie de Compiègne, "Synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques de phosphates de structure Nasicon à base de cuivre, palladium et argent ; application à l'oxydation ménagée des oléfines", 1990*
- (61) *M. Sljukie, B. Matkovie, B. Prodie, Croat. Chem. Acta, 39, 145, 1967*

- (62) F. Cherkaoui, G. Villeneuve, C. Delmas, P. Hagenmuller, *J. Solid. State Chem.*, 65, 293, 1986
- (63) I. Bussereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem, P. Hagenmuller, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 26, 383, 1989
- (64) J.F. Le Page, *Catalyse de contact*, Editions Technip, 1978
- (65) A.B. Anderson, R.K. Grasselli, J. Brazdil, *J. Catal.*, 96, 222-233, 1985
- (66) I.M. Hoodless, R.A. Ross, R. Swaminathan, *Can. J. Chem.*, 59, 865, 1981
- (67) G.A. Tsigdinos ; *Topics Curr. Chem.*, 76, 1, 1978
- (68) V. Ernst, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne*, 1987
- (69) P. Coutin, F. Chaveau, P. Souchay, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 258, 1247, 1964
- (70) P. Coutin, *Rev. Chim. Minér.* 8; 75, 1971
- (71) G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada, *Inorganic Chemistry*, vol. 7, N° 3, 437-441, 1968
- (72) H.N. Ng, C. Calvo ; *Canad. J. Chem.* 50, 3619, 1972
- (73) J. Galy, *Thèse de l'Université de Bordeaux*, "Sur quelques nouvelles familles de composés non-stoechiométriques du vanadium", 1966
- (74) I.P. Olenkova, L.M. Plyasova, S.D. Kirik, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16 (1), 81, 1981
- (75) L. Kihlberg, *Arkiv für Kemi*, 21, 357, 1963
- (76) H.A. Eich, L. Kihlberg ; *Acta. Chem. Scand.*, 20, 1658, 1966
- (77) K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Lo-Ialono, *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 1805-1816, 1965
- (78) M.H. Rapposh, J.B. Anderson, E. Kostiner, *Inorg. Chem.*, 19, 3531-39, 1980
- (79) A.F. Van den Elzen, G.D. Rieck, *Acta Cryst.*, B29, 2433-2436, 1973
- (80) G.W. Smith et J.A. Ibers, *Acta Cryst.*, 19, 269-275, 1965
- (81) Y. Colleuille, *Thèse de l'Université de Lyon*, 1955
- (82) Y. Saito, T. Maruyama, M. Ito, *Yogyo Kyokaishi*, 88, 693-699, 1980

- (83) N. Pernicone, G. Liberti, L. Ersini, *4th Int. Congres on Catal., Moscou 1968, preprint N° 21*
- (84) N. Pernicone, F. Lazzerin, G. Liberti, G. Lanzavecchia, *J. Catal.*, **14**, 391, 1969
- (85) J. Novakova, P. Jiru, V. Zavadil, *J. Catal.*, **17**, 93, 1970
- (86) Y.V. Belokopytov, N.D. Konovalova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **10**, 89, 1979
- (87) Y. Iizuka, Y. Onishi, T. Tamura, T. Hamamura, *J. Catal.*, **64**, 437, 1980
- (88) Y. Iizuka, Y. Onishi, T. Tamura, T. Hamamura, *J. Catal.*, **70**, 264, 1981
- (89) D. Bianchi, J.M. Tatibouët, J.E. Germain, S.F. Teichner, *5e colloque Franco-Soviétique sur la Catalyse, Lille, 1980*
- (90) P.P. Cord, P. Courtine, G. Pannetier, J. Guillermet, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 1601-1613, 1972
- (91) M. Akimoto, E. Echigoya, *J. Catal.*, **29**, 191-199, 1973
- (92) J. Chojnacki, R. Kozlowski, J. Haber, *J. Solid State Chem.*, **11**, 106-113, 1974
- (93) C. Mazzocchia, R. Del Rosso, P. Centola, *J. Calorim. Anal. Therm.*, **11**, 3-12-1/3-12-7, 1980
- (94) A.W. Sleight, B.L. Chamberland, *Inorg. Chem.*, **7**, 1672-1675, 1968
- (95) J. Chojnacki, R. Kozlowski, *J. of Solid State Chem.*, **14**, 117-121, 1975
- (96) P. Courtine, J.C. Daumas, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **C268**, 1568-1570, 1969
- (97) F. Di Renzo, C. Mazzocchia, *Thermochimica Acta*, **85**, 139-142, 1985
- (98) K.Y. Simon Ng, E. Gulari, *Polyhedron*, **3**, 1001-1011, 1984
- (99) G.A. Tsigdinos, H.Y. Chen, B.J. Strensand, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 619-623, 1981
- (100) F. Trifiro, P. Forzatti, P.L. Villa, "Preparation of catalysts", B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Edit. 1976, p. 148, Elsevier Pub, Amsterdam
- (101) J.M. Tatibouët, J.E. Germain, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **290**, C, 321, 1980
- (102) I.P. Olenkova, D.V. Tarasova, G.N. Kustova, G.I. Aleshina, E.L. Mikhailenko, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **9** (2), 221, 1978

- (103) I.P. Olenkova, L.M. Plyasova, S.D. Kirik, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16 (1), 81, 1981
- (104) N. Sotani, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 46 (1), 1, 1976
- (105) N. Sotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (6), 1820, 1975
- (106) J.M. Tatibouët, *Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon, "Oxydation catalytique du méthanol et de l'éthanol sur diverses préparations de trioxyde de molybdène"*, 1982
- (107) J. Guidot, Y. Arnaud, J.E. Germain, *Colloque Franco-Soviétique sur la catalyse, Lille, 1980*
- (108) *Fiche A.S.T.M.*, 21-569, 1967
- (109) U. Ozkan, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 95, 120-136, 1985
- (110) Ph. A. Batist, J.F.H. Bouwens, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 25, 1-11, 1972
- (111) A.W. Sleight, B.L. Chamberland, J.F. Weiher, *Inorg. Chem.*, 7, 1093-1098, 1968
- (112) D.A. Dowden, D. Wells, *"Actes du deuxième congrès de catalyse"*, p. 1494, Editions Technip Paris, 1961
- (113) J. Haber, F.S. Stones, *Trans. Farad. Soc.*, 59, 192, 1963
- (114) C. Mazzocchia, R. Del Rosso, P. Centola ; *Revista portuguesa de quimica*, 69, 61, 1977
- (115) M.W.J. Wolfs, J.H.C. Van Hooff, *"Preparation of Catalysts"*, B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet, Edit. 1976, p. 161, Elsevier Pub., Amsterdam
- (116) B. Delmon, *"Solid state chemistry in catalysis"*, 1976
- (117) U. Ozkan, G.L. Schrader ; *J. Catal.*, 95, 120, 1985
- (118) U. Ozkan, G.L. Schrader ; *J. Catal.*, 95, 137, 1985
- (119) U. Ozkan, G.L. Schrader ; *J. Catal.*, 95, 147, 1985
- (120) B. Grzybowska, A. Mazurkiewicz ; *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, vol. XXVII N° 2, 141, 1979

- (121) K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, *Polyedron*, vol. 6, N° 2, 213-218, 1987
- (122) P.P. Cord, *Thèse de l'Université de Paris VI, "Contribution à l'étude des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$ de la série magnésienne"*, 1972
- (123) P.P. Cord, P. Courtine, G. Pannetier, J. Guillermet ; *Spectrochimica Acta*, vol. 28A, 1601-1613, 1972
- (124) U.S. Ozkan, G.L. Schrader ; *Appl. Catal.*, 23, 327, 1986
- (125) U.S. Ozkan, R.C. Gill, M.R. Smith ; *J. Catal.*, 116, 171, 1989
- (126) U.S. Ozkan, R.C. Gill, M.R. Smith ; *Appl. Catal.*, 62, 105, 1990
- (127) U.S. Ozkan, E. Moctezuma, S.A. Driscoll ; *Appl. Catal.*, 58, 305, 1990
- (128) U.S. Ozkan, M.R. Smith, S.A. Driscoll ; *J. Catal.*, 123, 173, 1990
- (129) U.S. Ozkan, S.A. Driscoll, L. Zhang, K. Ault ; *J. Catal.*, 124, 183, 1990
- (130) E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kassai ; *J. Catal.*, 52, 116, 1978
- (131) a) C. Mazzocchia, R. Del Rosso, P. Centola ; *J. Cal. Therm., Barcelona* 3-12-1, 1980
b) J. Laine, J. Bristo, R. Gonzalez ; *Proc. 4th Int. Conf. Chem.*, 358, 1982
- (132) J. Belkouch, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, "Le système Fe-P-O dans le procédé d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique ; influence de la vapeur d'eau et des ions promoteurs sur la réactivité et la catalyse"*, 1991
- (133) B. Grzybowska, A. Mazurkiewicz ; *Bull. Acad. Pol. Sci., série des sciences chimiques*, vol. XXVII, N° 2, p. 141, 1979
- (134) B. Grzybowska, A. Mazurkiewicz ; *Bull. Acad. Pol. Sci., série des sciences chimiques*, vol. XXVII, N° 2, p. 149, 1979
- (135) G. Alessandrino, L. Cairati, P. Forzatti, P.L. Villa, F. Trifiro ; *J. Less-Common Metals*, 54, 373-386, 1977
- (136) M. Carbucchio, F. Trifiro ; *J. Catal.*, 45, 77-85, 1976

- (137) P. Forzatti, N. Kotzev, L. Gencheva, I. Pasquon, D. Shopov, P.L. Villa ; *J. Catal.*, 65, 369-373, 1980
- (138) Nguyen Van Truong, P. Tittarelli, P.L. Villa ; *17e congrès international des moteurs à combustion, Varsovie*, 161, 1979
- (139) U.S. Ozkan ; *J. Catal.*, 122, 452-456, 1990
- (140) Jung, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne*, "Propriétés interfaciales de catalyseurs multiphasiques en relation avec leur sélectivité catalytique", 1984
- (141) A. Vejux et P. Courtine ; *J. Solid State Chem.*, 23, 93, 1978
- (142) Van Den Bussche, F. Jouy, P. Courtine ; *VIe Coll. Franco-Polonais sur la catalyse, Compiègne*, 1977
- (143) J. Mars et D.W. Van Krevelen ; *Chem. Eng. Sci.*, 3, 41, 1954
- (144) "The Chemistry of Non Extended Defects", North Holland, 1970
- (145) A.R. Ubbelohde ; *J. Chim. Phys.*, 62, 3, 1966
- (146) G.W. Smith, J.A. Ibers ; *Acta Cryst.*, 19, 269-275, 1965
- (147) L. Ya Margolis, M. Yu Kutyrev, A.A. Firsova, O.S. Morozova, A.A. Kadushin, G.W. Keulks ; *Kinetics and Catalysis*, 595, 1979
- (148) M. Yu Kutyrev, B.V. Rozentuller, O.V. Isaev, L. Ya Margolis ; *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 527, 1977
- (149) M. Merzouki, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne*, "Recherche de catalyseurs sélectifs dans l'oxydation ménagée de l'éthane en acide acétique", 1992
- (150) J. Haber, *Zeitschrift für physikalische Chemie neue Folge, Bd. 144-S*, 69, 1985
- (151) C. Mazzocchia, R. Del Rosso, P. Centola ; *Revista portuguesa de quimica*, 19, 61, 1977
- (152) H. Kasper, *Monatsh. Chem.*, 99, 1090, 1968
- (153) P.P. Cord, *Thèse de l'Université de Paris VI*, "Contribution à l'étude des composés du type $A^{II}B^{VI}O_4$ de la série magnésienne", 1972

- (154) E. Bordes, *Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne*, "Propriétés structurales des phases catalytiques à l'état stationnaire ; application aux systèmes (V-P-O), (V-Mo-O), (U-Mo-O) sélectifs dans l'oxydation du butène en anhydride maléique", 1979
- (155) C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 73, 1957
- (156) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier publishing Company, 1968
- (157) C.K. Jorgensen, *Advan. Chem. Phys.*, 5, 33, 1963
- (158) A. Bose, R. Chatterjee, *Proc. Phys. Soc.*, 83, 23, 1963
- (159) H.B. Gray, C.R. Hare, *Inorg. Chem.*, 1, 363, 1962
- (160) P. Boutry, J.C. Daumas, R. Montarnal, P. Courtine, G. Pannetier ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 124, 183, 1990
- (161) G. Tridot, J. Tudo, G. Leman-Delcour, M. Nolf, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 260, 3410, 1965
- (162) R.H. Munch, E.D. Pierron, *J. Catal.*, 3, 406, 1964
- (163) J. Grussenmeyer, *Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon*, "Corrélations entre les propriétés catalytiques et cristallochimiques d'oxydes mixtes de vanadium et molybdène, tellure et molybdène", 1978
- (164) O. Benali, *Thèse de l'Université de Nancy I*, "Etude des interactions entre un catalyseur et son environnement réactionnel : cas de l'oxydation du propène sur oxydes de cuivre", 1987
- (165) H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Eujitani ; *Applied Catal.*, 49, 195, 1985
- (166) M.W.J. Wolfs, J.H.C. van Hoof, *Preparation of Catalysts*, B. Delmon, P.A. Jacobs et G. Poncelet, 1976, p. 161
- (167) C. Marcilly, B. Delmon, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser C*, 1969, p. 268
- (168) A.M. Chaze, P. Courtine, *J. Chem. Res.*, 1980 (5) 96 (M) pages 954-970
- (169) Kohlmuller, Badaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3434, 1969
- (170) L. Plyasova, *Russ. J. Struct. Chem. (Eng. Translation)*, 17647, 1976

- (171) P. Courtine, P.P. Cord, G. Pannetier et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4816, 1968
- (172) *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* 25, 1962, 1982
- (173) *Natl. Bur. Stand. (US) Monogr.* 25, 728, 1969
- (174) Abrahams, Reddy, *J. Chem. Phys.*, 43, 2533, 1965
- (175) H. Ponceblanc, Thèse à l'Université Claude Bernard, Lyon I, "Influence du fer III et d'ajouts cationiques sur les interactions entre les phases molybdates dans la catalyse d'oxydation ménagée du propylène en acroléine", 1990
- (176) M.W.J. Wolfs, Ph. A. Batist, *J. Catal.*, 32, 25-36, 1974
- (177) Ph. A. Batist, *Surface Technology*, 9, 443-446, 1979
- (178) L.D. Krenzke, G.W. Keulks, *J. Catal.*, 64, 295-302, 1980
- (179) W. Ueda, Y. Moro'oka, T. Ikawa, *J. Catal.*, 70, 409-417, 1981
- (180) W. Ueda, Y. Moro'oka, T. Ikawa, I. Matsuura, *Chem. Lett.*, 1365-1368, 1982
- (181) I. Matsuura, "Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis", Tokyo, 1980, Edit. T. Seiyama et K. Tanabe, part. B, Kodanska-Elsevier, p. 1099, 1981
- (182) J.F. Brazdil, M. Mehircic, L.C. Glaeser, M.A.S. Hazle, R.K. Grasselli, "Catalyst Characterization Science", ch. 3, p. 26, 1985
- (183) L. Khilborg, "The Crystal Chemistry of Molybdeum Oxides", in "Non Stoichiometric Compounds", *Adv. Chem., Series 39*, R.F. Gould Edit., p. 37-45, 1963
- (184) A. Magnelli, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.*, 24A, N° 2, 1946
- (185) J. Belkouch, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, "Le système Fe-P-O dans le procédé d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique ; influence de la vapeur d'eau et des ions promoteurs sur la réactivité et la catalyse", 1991

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	3
I. Introduction	4
II. Intérêt de l'étude et objectif.....	5
III. Démarche et plan	6
Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	11
I.1 Les réactions d'oxydéshydrogénation du propane.....	12
1.1 L'ammoxydation.....	13
1.2 L'oxydation en présence d'oxygène.....	14
I.2 Discussion ...	19
Conclusion ..	19
Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
Introduction ..	22
II.1 Test catalytique.....	22
1.1 Dispositif expérimental	22
1.2 Conditions opératoires.....	28
1.2.1 Charge du réacteur.....	28
1.2.2 Conduite de la réaction.....	28
1.2.3 Définitions et calcul du bilan réactionnel.....	29
1.2.4 Test du réacteur vide	30

II.2	Techniques d'analyses de la phase solide	32
2.1	Diffraction des rayons X	32
2.2	Spectroscopie d'absorption infrarouge par transmission.....	32
2.3	Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et dans le visible...	33
2.4	Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	33
2.5	Microscopie électronique par transmission.....	34
2.6	Microscopie électronique à balayage.....	35
2.7	Mesure des surfaces spécifiques	35
2.8	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ESCA)..	35
2.9	Résonance paramagnétique électronique	36

Chapitre III : RECHERCHE D'UNE PHASE ACTIVE POUR LA DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE

Introduction	40
III.1 Les phosphates de structure "Nasicon"	42
1.1 Données bibliographiques	42
1.1.1 Structure cristalline.....	42
1.1.2 Principales propriétés physicochimiques.....	44
1.2 Préparation et caractérisation des phases solides	45
1.2.1 Préparation	45
1.2.2 Diffraction des rayons X.....	45
1.2.3 Mesure des surfaces spécifiques	45
1.3 Résultats catalytiques.....	45
1.4 Discussion....	49
1.5 Conclusion	49
III.2 Les hétéropolyanions	50
2.1 Données bibliographiques	50
2.1.1 Structure cristalline.....	50
2.1.2 Principales propriétés physicochimiques.....	52
2.2 Préparation et caractérisation des phases solides	54
2.2.1 Préparation	54
2.2.2 Diffraction des rayons X.....	54
2.2.3 Mesure des surfaces spécifiques	55
2.3 Résultats catalytiques.....	55
2.4 Discussion....	57
2.5 Conclusion	57

III.3	Les vanadates et oxyde de vanadium.....	57
3.1	Données bibliographiques	57
3.1.1	Structure cristalline.....	57
3.1.2	Principales propriétés physicochimiques.....	59
3.2	Préparation et caractérisation des phases solides	62
3.2.1	Préparation	62
3.2.2	Diffraction des rayons X.....	62
3.3.3	Mesure des surfaces spécifiques	63
3.3	Résultats catalytiques	63
3.4	Discussion.... ..	64
III.4	Les molybdates et oxydes de molybdène.....	65
4.1	Données bibliographiques	65
4.1.1	Structure cristalline.....	65
4.1.2	Principales propriétés physicochimiques.....	71
4.1.3	Synthèse	75
4.2	Résultats expérimentaux.....	76
4.2.1	MoO ₃	76
*	Préparation et caractérisation des phases solides.....	76
*	Résultats catalytiques	79
4.2.2	Les molybdates des métaux de transition	80
*	Préparation et caractérisation des phases solides ..	80
*	Résultats catalytiques.....	82
4.3	Discussion.... ..	83
4.4	Conclusion	84

Chapitre IV : ETUDE DU SYSTEME [Ni,Mo-O]

Introduction	89
IV.1 Préparations	89
IV.2 Propriétés physicochimiques.....	92
2.1 Analyses thermiques	92
2.2 Diffraction des rayons X	98
2.2.1 Précurseurs	98
2.2.2 Phases actives avant et après test	98
2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge	104
2.3.1 Précurseurs	104
2.3.2 Phases actives avant et après test	107
2.4 Analyse élémentaire	109

2.5	Microscopie électronique à balayage	109
2.6	Microscopie électronique par transmission	112
2.7	Mesure des surfaces spécifiques	112
2.8	Résonance paramagnétique électronique	115
2.9	Spectroscopie des photo-électrons	115
IV.3	Résultats catalytiques	117
3.1	Performances des phases α NiMoO ₄ pures et contenant de l'oxyde de molybdène en excès	118
3.2	Comparaison entre les formes α et β NiMoO ₄ /13 % MoO ₃	119
3.3	Optimisation de la quantité de MoO ₃	119
3.4	Influence des méthodes de préparation et d'activation	122
3.4.1	La méthode de préparation	122
3.4.2	Influence de la "flash-calcination" sur la surface spécifique et l'activité catalytique	122
3.4.3	Influence de l'activation	127
IV.4	Discussion	129
4.1	Influence de la préparation	129
4.2	Rôle de MoO ₃ en excès	130
4.3	Relations interfaciales entre les systèmes [Ni,Mo-O] et MoO ₃	133
4.3.1	Généralités	133
4.3.2	Réactions test	134
4.3.3	Calcul des désaccords paramétriques	136
4.3.4	Résumé et interprétation de la genèse du catalyseur définitif	137
4.4	Activation	141
4.5	Conclusion	141

**Chapitre V : ESSAIS D'AMELIORATION DU SYSTEME
 [Ni,Mo-O]**

Introduction	144
V.1 Préparation et caractérisation des phases solides	145
1.1 Préparation... ..	145
1.2 Diffraction des rayons X	146
1.3 Mesure des surfaces spécifiques	146
1.4 Analyse élémentaire	146
1.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible par réflexion diffuse.....	150

V.2	Résultats catalytiques et discussion.....	154
2.1	Effet du vanadium dans [Ni,Mo-O].....	161
2.2	Effet du palladium dans [Ni,Mo-O].....	161
2.3	Effet du calcium dans [Ni,Mo-O].....	163
2.4	Substitution de l'ion Ni ²⁺ par l'ion Co ²⁺ dans [Ni,Mo-O].....	165
2.5	Substitution de l'ion Ni ²⁺ par les ions Mg ²⁺ et Mn ²⁺	165
Conclusion		165
 Chapitre VI : ESSAIS D'OXYDATION MENAGEE DU PROPANE EN ACROLEINE		
Introduction		169
VI.1	Préparation et caractérisation des phases solides.....	170
1.1	Préparations	171
1.2	Diffraction des rayons-X.....	171
1.3	Mesure des surfaces spécifiques.....	171
VI.2	Résultats catalytiques.....	173
2.1	Mélanges mécaniques.....	173
2.2	Systèmes multiphasiques contenant [Ni-Mo-O].....	176
2.2.1	Méthodes de préparation	176
2.2.2	Choix des conditions opératoires	176
2.2.3	Activation.....	188
2.2.4	Influence d'un excès de MoO ₃	188
2.2.5	Influence de SiO ₂	188
2.2.6	Influence de l'ajout d'autres ions	189
VI.3	Discussion	189
3.1	Mélanges mécaniques.....	189
3.2	Influence des méthodes de préparation	189
3.3	Effets d'autres cations métalliques.....	190
Conclusion		192
 Chapitre VII : DISCUSSION GENERALE.....		
CONCLUSION GENERALE		199
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		204

ANNEXES

ANNEXE I

SYNTHESES DES CATALYSEURS

I LES PHOSPHATES DE STRUCTURE "NASICON"

Il existe trois voies de synthèse des phosphates de structure "Nasicon" : solide (59), liquide (60) et sol-gel (61). Les catalyseurs testés ont été préparés suivant T. Kompany (60), selon le protocole opératoire décrit ci-dessous.

- 1) Une solution molaire de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (resp. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est réduite par de l'hydrate d'hydrazine (3 %) puis mélangée stoechiométriquement à une solution (environ 2 M) de TiCl_4 hydrolysé (resp. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).
- 2) Après addition d'acide phosphorique (3 M) et de l'hydrate d'hydrazine (3 %), la solution obtenue est portée à ébullition jusqu'à obtention d'un précipité.
- 3) Ce précipité est filtré, lavé puis séché à 100°C pendant 12 heures.
- 4) Le composé obtenu est broyé puis calciné en deux étapes :
 - a) par chauffage sous air à 300°C pendant 3 heures,
 - b) par chauffage sous azote à 530°C pendant 4 heures.

II LES HETEROPOLYANIONS

Les hétéropolyanions ont été synthétisés au laboratoire par M.J. Bartoli. La méthode utilisée pour préparer $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a été élaborée dans le laboratoire du Professeur Hervé à l'Université de Paris VI, elle-même inspirée de la méthode décrite par Coutin

(65, 66). Elle consiste à acidifier par un acide fort un mélange de phosphate-vanadate en présence de molybdate dans les conditions stoechiométriques.

Trois solutions sont successivement préparées :

- 1) 12,2 g de métavanadate de sodium sont dissous dans 500 ml d'eau bouillante. On ajoute alors 17,8 g d'hydrogénophosphate disodique bihydraté et on laisse la solution refroidir.
- 2) 246 g de molybdate de sodium bihydraté (Prolabo) sont dissous dans 500 ml d'eau à température ambiante.
- 3) On prépare 400 ml d'acide chlorhydrique concentré.

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

Après retour de la solution de synthèse à la température ambiante, l'acide est extrait par le diéthyl-oxyde en ajoutant un excès d'éther tel que trois phases liquides coexistent : la première est l'éther en excès, la seconde la solution aqueuse et enfin la phase inférieure huileuse de couleur rouge foncé, l'éthérate de l'acide. Cette phase est récupérée par décantation.

On ajoute à la solution de l'éthérate obtenue la moitié de son volume en eau distillée. L'excès d'éther déplacé est évaporé à l'air pendant une dizaine d'heures et la solution aqueuse obtenue est mise à cristalliser à 4°C. De gros cristaux rouges efflorescents se déposent au bout de 48 heures. On obtient l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ à $29H_2O$ que l'on recueille sur plaque filtrante après 3 à 4 jours.

Abandonnés à l'air ambiant, les cristaux de l'acide $29H_2O$ s'effleurissent et virent au jaune-orangé pour donner l'acide à $13H_2O$.

$H_6PMo_9V_3O_{40}$ a été préparé selon la méthode de G.A. Tsigdinos et C.J. Hallada (67).

7,10 g d'hydrogénophosphate de di-sodium dihydraté sont dissous dans 100 ml d'eau et 145 g de molybdate de di-sodium hydraté sont dissous dans 220 ml d'eau. Ces deux solutions sont mélangées puis acidifiées par 85 ml d'acide sulfurique concentré et agitées vigoureusement. La solution est alors de couleur jaune intense. L'hétéropolyacide est ensuite extrait par le diéthyl-éther. L'éthérate est repris par deux fois son volume d'eau

distillée. L'éther est évaporé à température ambiante pendant une nuit, puis l'hétéropolyacide est cristallisé à 4°C. L'acide ainsi obtenu contient une trentaine de molécules d'eau de cristallisation. Laissés à l'air ambiant, ces cristaux se déshydratent et conduisent à l'hydrate stable $13\text{H}_2\text{O}$.

L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a été déposé sur du carbure de silicium (Aldrich) pur à plus de 99 %.

Le dépôt de la phase active sur le support s'effectue selon la méthode dite de "dépôt à humidité naissante".

Avant imprégnation, le support est finement broyé dans un mortier en agate. On détermine tout d'abord la quantité exacte de liquide (solution d'alcool polyvinylique) que le support est capable d'absorber, puis on dissout la quantité voulue d'hétéropolyanion dans le volume d'alcool polyvinylique déterminé précédemment.

Cette solution est déposée avec une pipette Pasteur et est homogénéisée à l'aide d'une baguette de verre.

Le catalyseur est ensuite placé dans un dessicateur et la suite des opérations est identique au procédé utilisé dans le cas des catalyseurs massiques.

ANNEXE II

PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL

I HYPOTHESE DE LA FORMATION DE QUELQUES MONO-COUCHES DE $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ A LA SURFACE DE $\alpha\text{-NiMoO}_4$

Nous avons vu que la cohérence possible entre les réseaux de microdomaines de $\alpha\text{-NiMoO}_4$ et MoO_3 peut se traduire par l'accolement par les arêtes des environnements octaédriques de $\alpha\text{-NiMoO}_4$ et de MoO_3 . Cette adaptation cristallographique ne se conçoit qu'avec un partage d'arêtes de ces environnements et donc qu'avec un départ simultané, près des interfaces, d'atomes d'oxygène. Lors de la décomposition thermique finale du précurseur, composé, rappelons-le, des deux phases : $(\text{NH}_4)_4(\text{NiH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ceci se traduit par une légère perte de poids vers 450°C , dès la cristallisation de $\alpha\text{-NiMoO}_4$. D'après les calculs, cette perte de poids pourrait correspondre à une légère réduction de MoO_3 au premier sous-oxyde $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, en interface avec $\alpha\text{-NiMoO}_4$. Toutefois, la formation de ce sous-oxyde ne peut rester qu'hypothétique puisque la faible concentration de $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ dans le catalyseur ne permet pas une évidence définitive de sa présence dans les spectres de diffraction X du catalyseur et qu'il n'est pas exclu que la perte de poids observée en ATG puisse également correspondre au départ d'ions hydroxyde OH ou ammonium résiduels dans le catalyseur.

Mais, plusieurs autres faits vont dans le sens de cette hypothèse :

- 1) Tout d'abord, il y a présence de tétraèdres (MoO_4) dans les deux phases : dans la structure de $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, il y a une position tétraédrique du molybdène tous les 18

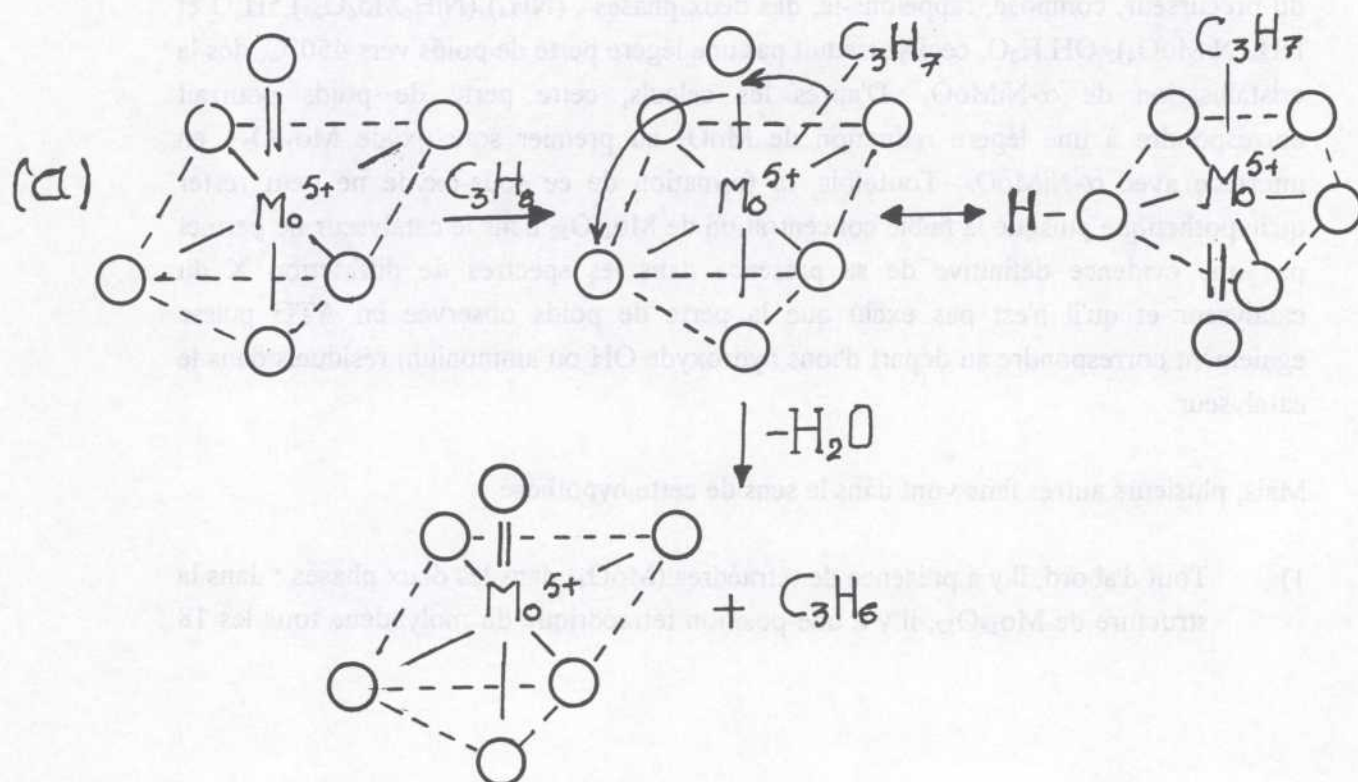
octaèdres (MoO_6) d'une lignée (Cf. Fig. 23 représentant une fraction de ces lignées).

- 2) Dans la structure de $\alpha\text{-NiMoO}_4$, à la température de catalyse proche de celle correspondant à la transition $\alpha\text{-NiMoO}_4 \rightarrow \beta\text{-NiMoO}_4$, il y a une tendance à la tétraédrie du molybdène, du moins en surface, à cause de l'énergie de stabilisation de Ni^{2+} . Ceci signifie qu'à l'interface $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}|\alpha\text{-NiMoO}_4$, il y a une grande tendance à la labilité des ions oxygène.
- 3) De plus, l'analyse RPE des échantillons issus du traitement thermique du précurseur révèle la présence d'ions Mo^{5+} , de configuration électronique d^1 .

L'ensemble de ces faits nous conduit à proposer au moins deux mécanismes possibles de la réaction catalytique, du moins dans ses premières étapes.

II HYPOTHESE D'UNE ADSORPTION DISSOCIATIVE DU PROPANE SUR UN SEUL SITE SUPERFICIEL DE MOLYBDENE Mo^{5+} , SUIVIE D'UN REARRANGEMENT

Suivant le schéma (a), on passerait ainsi de la coordination 6 du molybdène à une coordination 7 pour le complexe activé qui prendrait la configuration géométrique bipyramide à base pentagonale. On remarque, en passant, que cette coordination est souvent présente dans certains sous-oxydes de molybdène, comme par exemple Mo_5O_{14} et $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$.



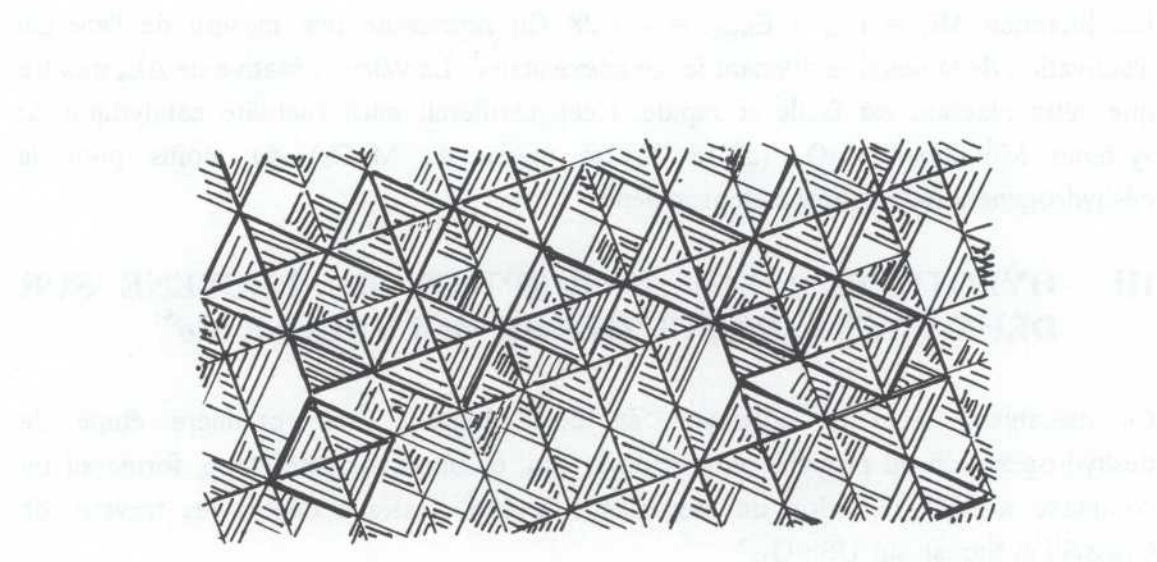
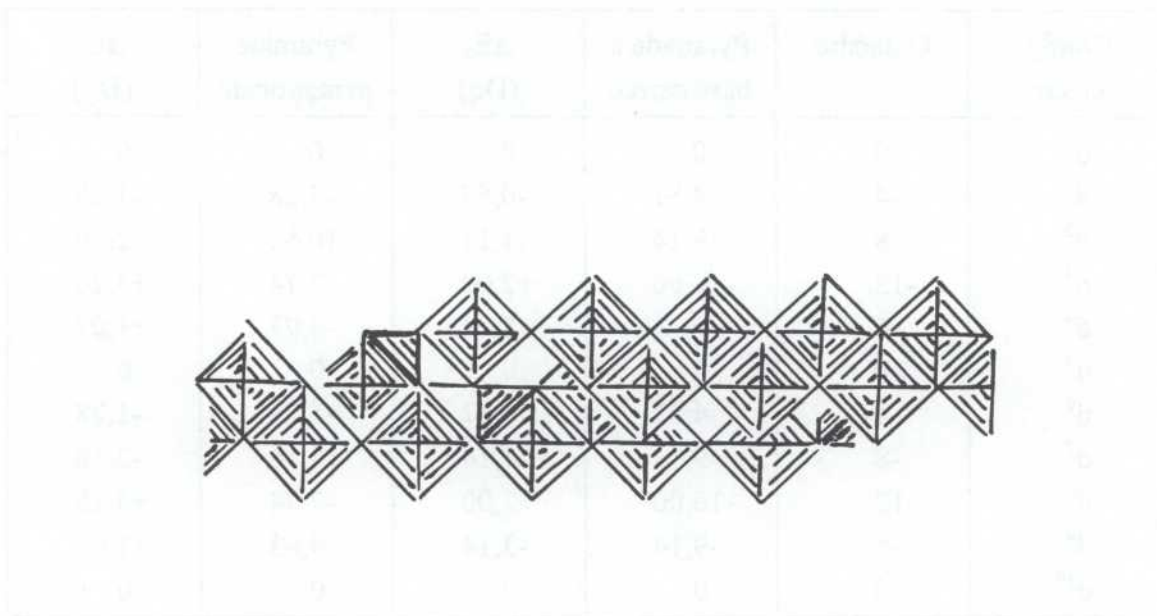


Figure 23

Structure de $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$: les positions tétraédriques du molybdène sont indiquées

Or, pour cette dernière coordination de Mo^{5+} (configuration d^1), on sait calculer l'énergie de stabilisation du champ des ligands¹, qui est de - 5,28 Dq (cf. tableau ciaprès). Ceci signifie que, lors de la formation du complexe activé, on passe d'une énergie de stabilisation de - 4 Dq pour la coordination octaédrique originelle du molybdène, à - 5,28 Dq pour la coordination bipyramide à base pentagonale.

Config. élect.	Octaèdre	Pyramide à base carrée	ΔE_a (Dq)	Pyramide pentagonale	ΔE_a (Dg)
d^0	0	0	0	0	0
d^1	-4	-4,57	-0,57	-5,28	-1,28
d^2	-8	-9,14	-1,14	-10,56	-2,56
d^3	-12	-10,00	+2,00	-7,74	+4,26
d^4	-6	-9,14	-3,14	-4,93	+1,07
d^5	0	0	0	0	0
d^6	-4	-4,57	-0,57	-5,28	-1,28
d^7	-8	-9,14	-1,14	-10,56	-2,56
d^8	-12	-10,00	+2,00	-7,74	+4,26
d^9	-6	-9,14	-3,14	-4,93	+1,07
d^{10}	0	0	0	0	0

La différence $\Delta E_a = E_{\text{oct.}} - E_{\text{bipyr.}} = - 1.28 \text{ Dq}$ représente une mesure de l'énergie d'activation de la réaction donnant le complexe activé. La valeur négative de ΔE_a montre que cette réaction est facile et rapide. Ceci justifierait ainsi l'activité catalytique du système $\text{MoO}_3/\alpha\text{-NiMoO}_4$ (à 18 % en masse de MoO_3) du moins pour la déshydrogénation du propane en propylène.

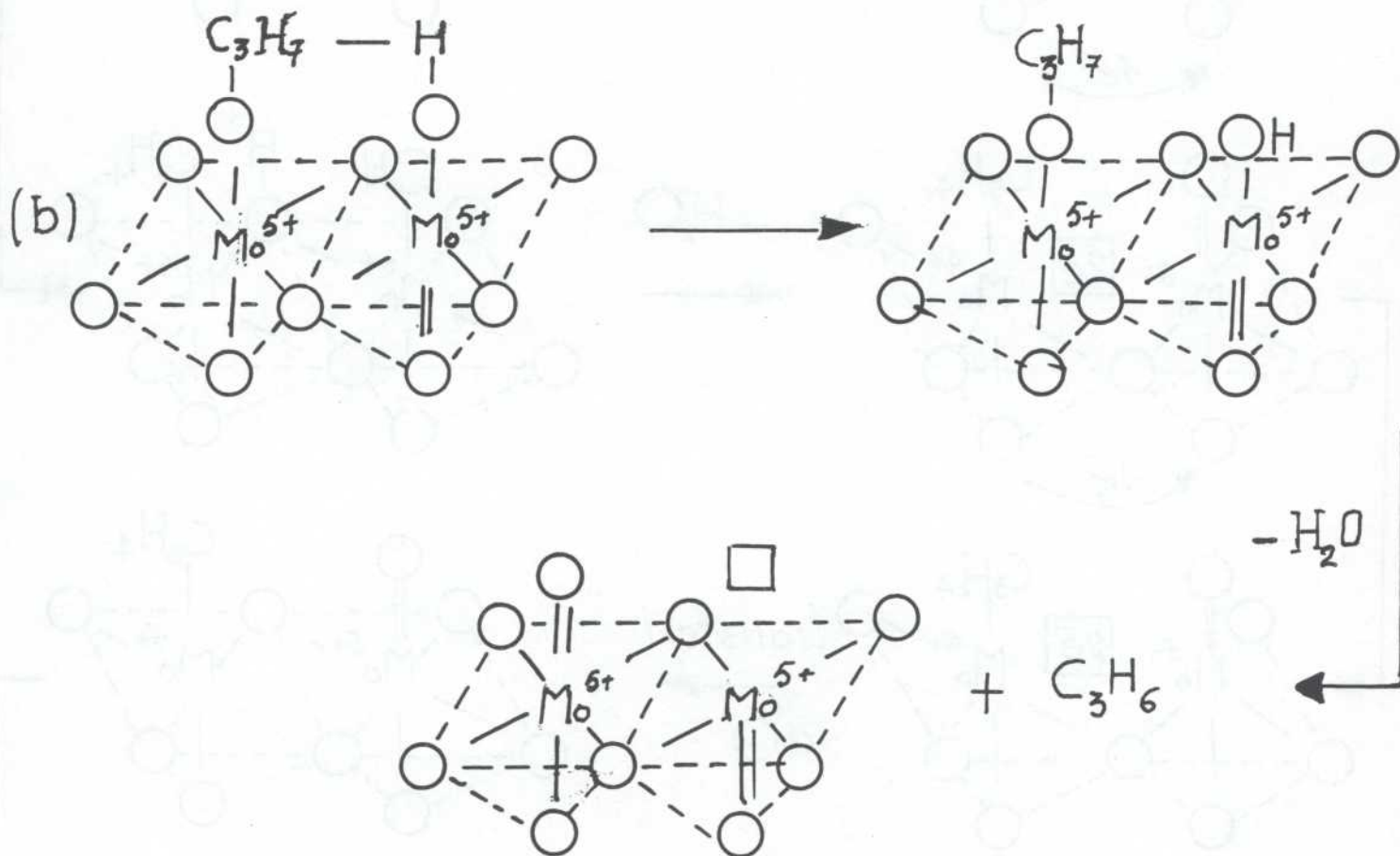
III HYPOTHESE D'UNE ADSORPTION DU PROPENE SUR DEUX SITES CONSECUTIFS DE MOLYBDENE Mo^{5+}

Ce mécanisme peut se concevoir en deux étapes : une première étape de déshydrogénation du propane en propylène, qui, en une deuxième étape, formerait un complexe π -allylique, selon un mécanisme devenu classique depuis les travaux de Grasselli et Suresh sur $\text{USb}_3\text{O}_{10}^{2-}$.

1 H.L. Schlafer et G. Gliemann : "Basic principles of ligand field theory". Pp. 147 et 183-185, Wiley Interscience (1969).

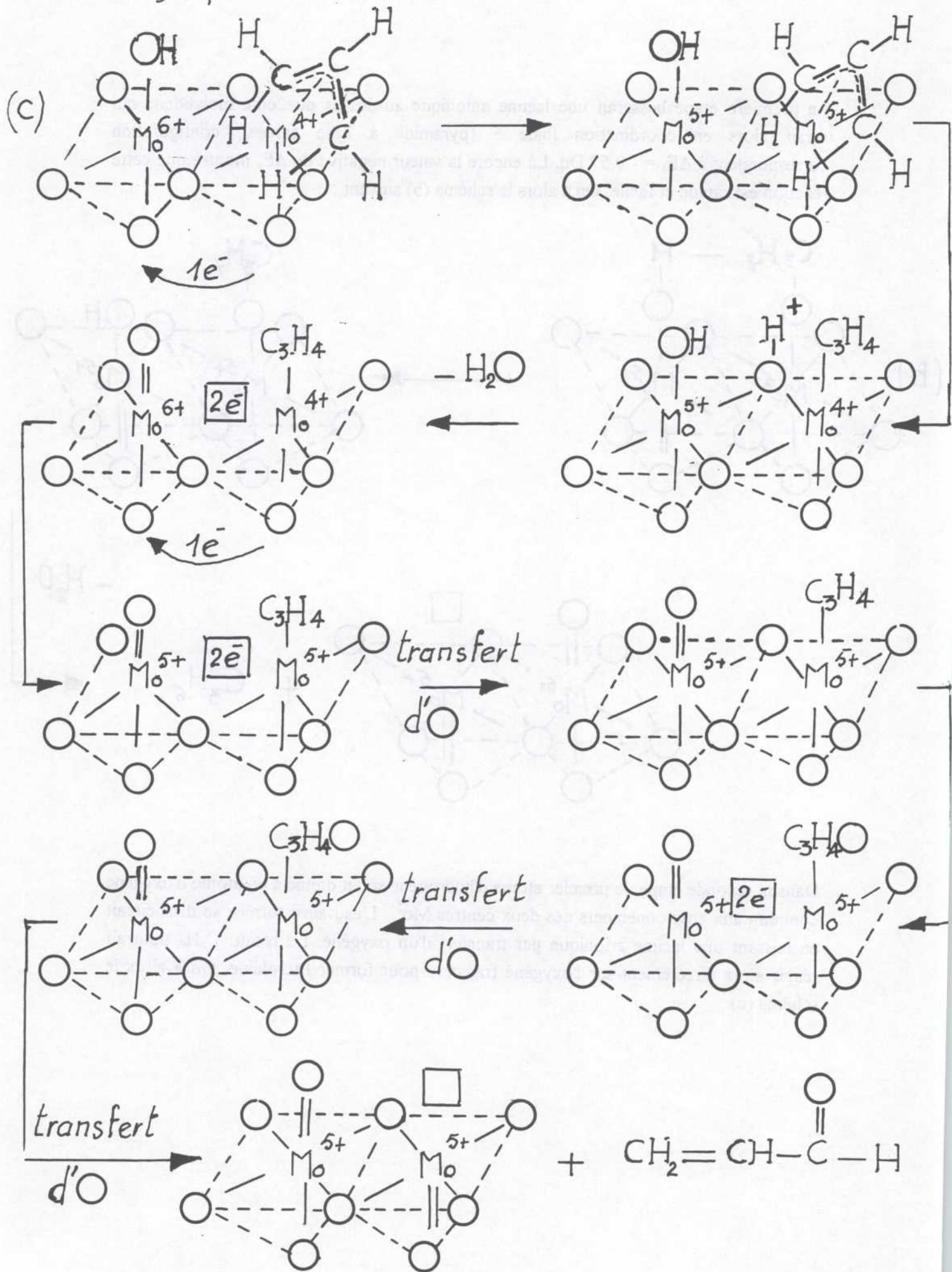
2 R.K. Grasselli et D.D. Suresh, J. Catal., 25, 273 (1972).

La première étape laisserait une lacune anionique au-dessus du 2ème molybdène qui serait alors en coordination finale 5 (pyramide à base carrée), configuration correspondant à $\Delta E_a = -0,57 \text{ Dq}$. Là encore la valeur négative de ΔE_a montre que cette réaction est rapide et facile. On a alors le schéma (b) suivant :



Dans la seconde étape, le premier atome d'hydrogène serait donné à un atome d'oxygène commun aux environnements des deux centres Mo⁵⁺. L'eau ainsi formée se dissocierait en laissant une lacune anionique par transfert d'un oxygène. Le résidu C₃H₄ pourrait réagir alors directement sur l'oxygène transféré pour former l'acroléine. On a alors le schéma (c) :

π -allylique



En réalité, si ce deuxième type de mécanisme a toutes les chances de se produire, néanmoins la température déjà bien élevée à laquelle nous avons été conduits pour réaliser nos essais *entraîne inévitablement une dégradation des produits*, habituellement obtenus à plus basse température. Ceci justifie la faible sélectivité en acroléine que nous observons.

Autrement dit, si l'activation du propane est tout à fait possible, *les températures élevées qu'il faut utiliser limitent toujours le rendement en produits d'oxydation ménagée*, par rapport à la production de propylène, cas fréquemment observé pour les alcanes excepté pour l'oxydation du butane en anhydride maléique sur le système [V-P-O]

RESUME EN FRANCAIS :

L'objet de ce mémoire consiste à :

1) rechercher des catalyseurs capables de transformer le propane en grands intermédiaires de la chimie : propène, acroléine ;

2) explorer différentes exploitations du molybdate de nickel de façon à voir leur incidence sur les performances catalytiques de ce composé.

Les divers systèmes étudiés sont peu actifs mais ils orientent la réaction vers différents produits : les phosphates de structure «Nasicon» produisent l'oxydation totale, les hétéropolyanions, l'acroléine, les oxydes de molybdène, de vanadium et les molybdates, le propylène, les bronzes de vanadium au cuivre et au zinc ne sont pas stables. Parmi les nombreux essais réalisés, le molybdate de nickel est le composé le plus performant. L'ajout d'oxyde de molybdène augmente considérablement la conversion et la sélectivité en propylène, notamment pour la phase β NiMoO₄. Cet effet dépend de la quantité d'oxyde de molybdène ajoutée, les performances passent par un maximum pour une teneur de 18 % en masse, mais surtout, la manière d'ajouter cet excès a une très grande importance et montre qu'il s'agit vraiment d'un phénomène structural. Ce phénomène peut être interprété par une intercroissance des oxydes MoO₃ et NiMoO₄ en feuillets.

Un mécanisme de la genèse de ces microdomaines est proposé. Les catalyseurs ainsi préparés peuvent être activés par traitement de cokéfaction et de régénération sous air-eau pendant plusieurs heures, ce qui les rend plus actifs.

MOTS-CLES :

Propane
Déshydrogénation oxydante
Oxydation ménagée
Catalyse
Molybdate de nickel
Mode de préparation