

Propriétés physico-chimiques et catalytiques des oxydes mixtes d'éléments de transition de type K-Nb-W-As-O et des phosphovanadomolybdates supportés

Ce travail comporte deux grandes parties : La première partie est consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques et catalytiques des polycristallins de structure moléculaire $K_xNb_yW_{1-x-y}As_zO_n$ avec des rapports stoechiométriques de Nb-W-As : (3:1:2), (4:1:2) et (3:1:3). Il a été montré par spectroscopie Raman et DRX que le rapport stoechiométrique Nb-W-As de (3:1:2) conduit à une phase pure de formule $K_{2,62}Nb_{3,08}W_{1,81}As_{1,81}O_x$ isotype de celle du niobiotungstophosphate $K_3Nb_3WP_2O_{17}$ et pour les autres rapports, un mélange de phases a été obtenu, constitué de $K_{2,62}Nb_{3,08}W_{1,81}As_{1,81}O_x$ et Nb_2O_5 . L'étude sur la réduction des oxydes par l'hydrogène moléculaire à température programmée (RTP) a montré que la présence de As diminue la température de réduction de l'oxyde. Les résultats catalytiques obtenus à partir de la décomposition de l'isopropanol ont montré un caractère acide prédominant à basse température de réaction et une activité déshydrogénation oxydante plus importante à température de réaction plus élevée pour l'ensemble des oxydes. La seconde partie porte sur la caractérisation physico-chimique et la réactivité dans l'oxydation du propène, des hétéropolyacides phosphovanadomolybdiques de type Keggin et de formule $H_3+xPMo_{12}V_xO_{40}$ ($x = 0\text{ à }3$) supportés sur des matériaux mésoporeux (HMS, CMI-1 ou SBA-15). Trois méthodes de préparation ont été utilisées, imprégnations sèche et humide et mélange mécanique. Il a été montré par analyse spectroscopique (FT-IR, DRIFT et Raman) et par diffraction des RX que la structure de l'anion de Keggin $[PMo_{12}V_xO_{40}]_n$ et celle des hétéropolyacides $H_3+xPMo_{12}V_xO_{40} \cdot nH_2O$ ($x = 0\text{ à }3$) ont été conservées en présence des différents supports (HMS, CMI-1 ou SBA-15). Les imprégnations sèche et humide conduisent à une bonne dispersion des espèces hétéropolyanioniques, suite à une interaction entre les groupements silanols et les protons de l'acide conduisant ainsi à la formation des espèces de surface ($SiOH_2^+$) ($H_2+xPMo_{12}V_xO_{40}$) contrairement au mélange mécanique où des agglomérats d'hétéropolyacide se déposent à la surface du support. L'étude thermique a montré que le support stabilise l'entité hétéropolyanionique. L'ensemble des résultats catalytiques obtenu avec la série d'hétéropolyacides, $H_3+xPMo_{12}V_xO_{40}/HMS$ ($x = 0\text{ à }3$) met en évidence l'importance du support et de la quantité d'acide déposée sur les performances catalytiques des acides.