

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

PAR : **M^{me} AKROUR née HADDAD Naima**

Thème

**STRUCTURE ET REACTIVITE, DANS L'OXYDATION
MENAGEE DE L'ETHANE, DES CATALYSEURS A
BASE DE MOLYBDENE MODIFIES PAR LE
VANADIUM ET LE PHOSPHORE**

Soutenue le 08 juillet 2008, devant le Jury composé de :

Mme. F. BALEGROUNE, Professeur, USTHB
Mme A. BARAMA, Professeur, USTHB
Mr. M. NABIEV, Professeur, U. Boumerdès
Mme E. BORDES-RICHARD, Professeur, U. Lille
Mr. Y. BOUCHEFFA, Professeur, EMP
Mr. S. HOCINE, Maître de Conférences, U. Tizi-Ouzou
Mlle A. BENADDA, Maître de Conférences, USTHB

Présidente
Directeur de thèse
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur A. Barama, Directeur de Recherche et Professeur à la Faculté de Chimie de L'USTHB. Je tiens à la remercier, pour avoir bien voulu m'encadrer, pour avoir inspiré et suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, son soutien et sa confiance ont permis l'accomplissement de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Madame le Professeur F. Balegroune pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

Je prie Madame E. Bordes-Richard, Professeur à l'université de Lille, qui a bien voulu se soustraire à ses nombreuses activités pour être présente dans ce jury, d'accepter l'expression de ma reconnaissance respectueuse. Je la remercie pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. Nabiev, Professeur à l'université de Boumerdès, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Y. Boucheffa, Professeur à l'EMP, qui a bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur S. Hocine, Maître de Conférences à l'université de Tizi-Ouzou, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.

Je remercie enfin Mademoiselle A. Benadda, Maître de Conférences à l'USTHB, d'accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, que l'ensemble des chercheurs des laboratoires LM3CO d'Alger et LMSPC de Lille, qui ont contribué à rendre les journées de travail plus agréables, trouvent ici l'expression de ma sympathie et de mon amitié.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	5
I.I. Production de l'éthylène	5
I.I.1. Le vapocraquage	5
I.I.2. La déshydrogénation catalytique de l'éthane	6
I.I.3. La déshydrogénation oxydante de l'éthane	6
I.II. Les systèmes catalytiques étudiés dans l'oxydation ménagée de l'éthane	
I.II.1. En présence de H_2O_2	7
I.II.2 En présence de N_2O	7
I.II.3 En présence de O_2	8
I.II.3.1. catalyseurs à base d'oxydes non réductibles	8
I.II.3.2. cartalyseur à base d'oxydes réductibles	9
I.III. Structure et propriétés des oxydes de molybdène et de vanadium	
I.III.1. Structure des oxydes de molybdène	11
I.III.1.1. Les oxydes de molybdène MoO_3	11
I.III.1.2. Les sous oxydes de molybdène	12
I.III.1.3. L'oxyde de molybdène MoO_2	14
I.III.2. Structure des oxydes de vanadium	15
I.III.2.1. Les oxydes de vanadium V_2O_5	15
I.III.2.2. Les sous oxydes de vanadium	16
I.III.3. Les oxydes mixtes V-Mo	17
I.IV Mécanismes réactionnels	
I.IV.1 Mécanisme de Mars et Van Krevelen	18
I.IV.2 Mécanisme radicalaire	19
I.IV.3 Mécanisme passant par un groupement éthoxy	20
Références bibliographiques	22

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Préparation des catalyseurs	27
II.2. Caractérisations des catalyseurs	28
II.2.1. Mesure de surface spécifique	29
II.2.2. Spectroscopie de photoémission X	29
II.2.3. Microscopie électronique à balayage, analyse E.D.X.	33
II.2.4. Diffraction des rayons X à température ambiante et à haute Température	33
II.2.5. Analyse thermique	34
II.2.6. Spectroscopie laser Raman (SLR)	34
II.2.7. Réduction en température programmée	36
II.3 Mesure de l'activité catalytique des solides dans l'oxyreforming de l'éthane	
II.3.1. Description du montage du test catalytique	37
II.3.2. Analyse des produits de réaction	39
II.3.3. Exploitation des résultats : grandeurs calculées	41
Références bibliographiques	43

CHAPITRE III : CHARACTERISATION DES CATALYSEURS

Introduction	43
III.I. ETUDE DES OXYDES MASSIQUES MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x	
III.I.1. Evolution de la surface spécifique	44
III.I.2. Diffraction des rayons X	44
III.I.3. Spectroscopie laser Raman (SLR)	47
III.I.4. Analyses thermiques	50
III.I.5. propriétés redox des catalyseurs	54
III.I.5.1. Diffraction des rayons X à haute température (HT-XRD)	54
III.I.5.2. Spectroscopie de photoémission induite par rayons X à haute température (HT-XPS)	59
III.I.5.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs en température programmée (TPR)	71
Conclusions	76
III.II. ETUDE DES OXYDES SUPPORTES MoO_x/Al₂O₃, Mo₁₁VO_x/Al₂O₃ et Mo₁₁VPO_x/Al₂O₃	
III.II.1. Evolution de la surface spécifique	77
III.II.2. Diffraction des rayons X (DRX)	78
III.II.3. Spectroscopie laser Raman (SLR)	80
III.II.4. Analyse thermique (ATG)	82

III.II.5. Analyses par microscopie à balayage et E.D.X	85
III.II.6. Comportement redox des catalyseurs	
III.II.6.1. Diffraction des rayons X à haute température (HT-XRD)	87
III.II.6.2. Spectroscopie de photoémission induite par rayons X à haute température (HT-XPS)	91
III.II.6.3. Réduction en température programmée (TPR)	100
Conclusions	105
Références bibliographiques	108

CHAPITRE IV : REACTIVITE DES CATALYSEURS

Introduction	112
IV.I Décomposition de l'isopropanol	112
IV.I.1 Réactivité de l'isopropanol sur les catalyseurs massiques MoO _x , Mo ₁₁ VO _x et Mo ₁₁ VPO _x	113
IV.I.2. Réactivité de l'isopropanol sur les catalyseurs supportés sur l'alumine MoO _x /Al, Mo ₁₁ VO _x /Al et Mo ₁₁ VPO _x /Al	115
Discussion	117
IV.II Oxydéshydrogénation de l'éthane	119
IV.II. 1 Méthodes de calcul et procédures expérimentales utilisées	119
IV.II.1.1 Méthodes de calcul	120
IV.II.1.2 Procédures expérimentales utilisées	121
IV.II. 2 Réactivité des catalyseurs massiques MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x	122
IV.II.2.1 Activation et réaction de l'éthane en absence d'oxygène	122
IV.II.2.2 Activation et réaction de l'éthane en présence d'oxygène	126
Discussion	128
IV.II.2.3. Etude des performances du catalyseur Mo ₁₁ VPO _x – Détermination des paramètres optimaux de la réaction	131
IV.II.2.3.1 Influence du prétraitement	132
IV.II.2.3.2 Influence de la température de réaction	133
IV.II.2.3.3 Influence du temps de contact	134
IV.II.2.3.4 Influence du rapport C ₂ H ₆ /O ₂	136

Discussion	137
IV.II. 3 Réactivité des catalyseurs supportés MoO_x/Al, Mo₁₁VO_x/Al et Mo₁₁VPO_x/Al	
IV.II.3.1 Activation et réaction de l'éthane en absence d'oxygène	140
IV.II.3.2. Activation et réaction de l'éthane en présence d'oxygène	145
Discussion	145
IV.II.3.3. Etude des performances du catalyseur Mo ₁₁ VPO _x /Al – Détermination des paramètres optimaux de la réaction	149
IV.II.3.3.1 Influence de la nature du prétraitement	149
IV.11.3.3.2 Influence de la température de réaction	150
IV.II.3.3.3 Influence du temps de contact	151
IV.II.3.3.4 Influence du rapport C ₂ H ₆ /O ₂	152
Conclusions du chapitre et discussion	155
Références bibliographiques	159

CONCLUSION GENERALE

La fonctionnalisation des alcanes légers, en oléfines correspondantes ou en composés oxygénés, est importante et présente un grand intérêt aussi bien sur le plan économique que scientifique.

Sur le plan économique, les hydrocarbures saturés sont disponibles en grandes quantités un peu partout dans le monde et en Algérie en particulier. Ils sont peu coûteux et pour le moment, la fraction C₂-C₃ est vendue au prix de la calorie. Leur transformation en produits chimiques utiles pour l'industrie pétrochimique apporterait une plus grande valeur ajoutée.

Sur le plan scientifique l'activation de la liaison C-H est une opération challenge; en effet, elle a longtemps été considérée comme un défi à cause de la faible stabilité des produits formés (oléfines ou oxygénés) comparée à celle des alcanes de départ. Ce point faible des procédés d'oxydation des alcanes est amplifié quand l'oxygène est utilisé comme agent oxydant. La faible stabilité des produits obtenus favorise la formation de produits secondaires tels que les produits d'oxydation totale (CO, CO₂) et diminue la sélectivité en produits désirés.

L'utilisation de l'oxygène, comparé à d'autres agents oxydants, présente cependant quelques avantages majeurs; en présence de cet oxydant, la réaction est exothermique, la formation de coke est limitée et la régénération des catalyseurs n'est quasiment pas nécessaire.

Pour ces deux raisons et également pour tenter de satisfaire une demande croissante en produits de base pour l'industrie, l'oxydation ménagée et la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures sont devenus des procédés de plus en plus étudiés pendant ces dernières décennies. C'est ainsi que des procédés hautement sélectifs ont été développés pour l'oxydation ménagée des oléfines telles que les butènes, le butadiène, le propylène et l'éthylène [1-5]. Par contre, la transformation oxydante des paraffines légères, à l'exception du n-butane, n'a pas connu autant de succès jusqu'à l'heure actuelle, compte tenu de leur inertie chimique comparée à celle des oléfines. L'oxydation du n-butane, en anhydride maléique sur des catalyseurs de type VPO ((VO)₂P₂O₇) [6], est le seul procédé industriel connu pour l'oxydation partielle d'un alcane.

L'éthane est relativement important dans le gaz naturel, son oxydation ménagée en éthylène est favorisée à la surface d'un catalyseur qui présente à la fois des propriétés redox et acido-

basiques et fonctionnant à des températures relativement basses. De nombreuses formulations catalytiques à base de molybdène et de vanadium (système MoVOx), de vanadium et de phosphore (système VPOx) dopés ou non, massiques ou supportés, ont été citées dans la littérature comme étant actives dans les réactions d'oxydation partielle et de déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes à des températures inférieures à 400°C. En absence de connaissance précise d'un mécanisme d'activation sélective des alcanes et de l'éthane en particulier, les critères retenus pour choisir des catalyseurs parmi les très nombreuses formulations possibles sont les suivants :

- Un système bifonctionnel comportant des sites redox (par exemple V^{5+}/V^{4+} ou Mo^{6+}/Mo^{5+} ou d'autres cations à valences multiples) capables de fonctionner selon un mécanisme du type Mars –Van-Krevelen et des sites acides pouvant favoriser une désorption rapide des intermédiaires réactionnels et augmenter la sélectivité en oléfine.
- Les matrices cristallines sont souvent lamellaires, et par conséquent les arrangements de surface correspondant aux plans de clivage peuvent être déduits des plans cristallographiques. Ceci permet de se faire une idée des interactions possibles en surface.
- Les liaisons dans les matrices sont ionocovalentes et favorisent les délocalisations électroniques lors du transfert électroniques existant au cours de la réaction substrat-produit à la surface, une variation de densité électronique locale peut être répartie sans que les environnements des sites actifs soient fortement modifiés.

L'objectif de notre travail est d'élaborer et de caractériser un catalyseur efficace pour la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène. Nous nous intéresserons aux catalyseurs à base de molybdène massiques et supportés modifié par le vanadium et le phosphore. Au cours de notre travail, nous tenterons de corréler la structure, les propriétés acido-basiques et redox aux propriétés catalytiques des différentes formulations envisagées. L'influence du vanadium et du phosphore sur les propriétés structurales, acido-basiques et catalytiques sera abordée.

Ce travail comporte quatre chapitres:

- Le premier chapitre donne un aperçu sur les données de la littérature dans l'oxydeshydrogénation des alcanes et sur les systèmes catalytiques utilisés et les mécanismes réactionnels proposés dans cette réaction
- Le deuxième chapitre sera consacré à la préparation des catalyseurs MoO_x , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ massiques et supportés sur l'alumine et à la description des techniques physico-chimiques ayant permis leurs caractérisations.
- le troisième chapitre s'intéressera à l'étude physico-chimiques des différents systèmes catalytiques préparés.
- Le quatrième chapitre rapportera les résultats de la réactivité des matériaux dans la réaction de décomposition de l'isopropanol et dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane par l'air.

Références bibliographiques:

- [1]: H. H. Kung, Adv. In Catal., 40 (1990) 1-40.
- [2]: E. Bordes, P. Courtine, J. Catal., 57 (1979) 237-252.
- [3]: R. Boutry, J. C. Daumas et R. Montarnal, C. R. Acad. Sci., (1967) 264.
- [4]: M. Catala, J. E. Germain, Bull. Soc. Chim., (1971) 2167.
- [5]: J. L. Séoane, P. Boutry, R. Montarnal, J. Catal., 63 (1980) 182.
- [6] : D. Arunabha, D. Soumen, A. Monika, Brevet N° EP1581340 (A1) (2005).

Introduction :

La production de l'éthylène à partir de l'éthane connaît actuellement un intérêt croissant, principalement à cause de son utilisation comme produit de départ pour la fabrication de nombreux composés dérivés du pétrole. Les procédés les plus connus consistent à opérer par vapocraquage, par déshydrogénation catalytique à haute température ou par oxydéshydrogénation (ODH).

Un grand nombre de catalyseurs ont été considérés. L'ensemble des résultats publiés ont montré qu'il existe une corrélation entre les caractéristiques du catalyseur et ses performances catalytiques, celles-ci dépendent à la fois de la nature des ions métalliques qui le composent, de leurs coordinations, leurs valences et de la matrice cristalline qui le porte. Plusieurs auteurs ont développé l'idée que l'arrangement des motifs structuraux à la surface d'un oxyde doit dériver de celui de l'intérieur du solide. Plutôt que de considérer la surface comme une étendue dans laquelle sont dispersés des ions actifs, on doit pouvoir également utiliser les propriétés de la phase cristalline, à savoir, les propriétés structurales et thermodynamiques. Ces propriétés peuvent être considérées en priorité lors des corrélations avec les propriétés catalytiques.

Le but de cette étude bibliographique est de donner un aperçu sur :

- Les différentes voies de production de l'éthylène et les différents systèmes catalytiques utilisés dans la déshydrogénation de l'éthane.
- Les structures des oxydes de molybdène et de vanadium et des oxydes mixtes Mo-V-O, actuellement très utilisés dans les réactions d'oxydation ménagée des alcanes légers et qui ont fait l'objet de notre travail
- Les principaux types de mécanismes réactionnels intervenant dans la réaction de déshydrogénation de l'éthane

I.I Production de l'éthylène :

I.I.1 Le vapocraquage :

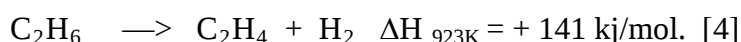
Le vapocraquage est le principal moyen de fabrication des intermédiaires de première génération. Il consiste à casser les molécules de la charge, par traitement thermique, pour obtenir des molécules plus petites. De plus, il est réalisé en présence de vapeur d'eau qui sert à

diluer les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites d'aromatisation des cycloalcanes aboutissant à la formation de goudrons et de coke par condensation.

Le vapocraquage de l'éthane est une technologie mature en perpétuelle amélioration par les différents industriels. Sundaram [1, 2] estime une conversion de l'éthane de 75% avec une sélectivité en éthylène de 80% soit un rendement de 60% tandis que Zimmermann [3] rapporte des rendements de 52% avec des conversions comprises entre 60 et 70%.

I.1.2 La déshydrogénation catalytique de l'éthane :

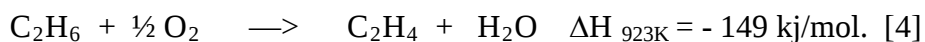
L'éthylène peut être également produit par déshydrogénation catalytique de l'éthane selon la réaction suivante [4]:



Cette réaction est hautement endothermique et la conversion de l'éthane est thermodynamiquement limitée vers les basses températures. Pour augmenter le rendement de l'opération et obtenir une conversion de l'éthane acceptable, des températures élevées et de faibles pressions sont indispensables [5]. Les catalyseurs usuellement employés pour cette réaction sont des métaux nobles ou des oxydes d'étain ou de chrome supportés sur l'alumine, la zircone ou la silice [6-8]. Ce procédé, bien qu'il conduise à des rendements très intéressants, rencontre de nombreux inconvénients. En plus de l'endothermicité de la réaction, il nécessite des régénérations régulières de la masse catalytique dues à l'empoisonnement de la surface par dépôt de coke. A cause de toutes ces contraintes, des procédés de déshydrogénation oxydante ont été envisagés.

I.1.3 La déshydrogénation oxydante de l'éthane :

Parmi les différents procédés utilisés dans l'industrie pétrochimique, les procédés basés sur les réactions d'oxydation partielle, utilisant l'air ou l'oxygène, sont très importants et économiquement plus intéressants; ils interviennent dans la synthèses de nombreux produits et intermédiaires chimiques tels que l'acide acétique, l'acrylonitrile, les anhydrides maléique et phtalique, etc... L'oxydéshydrogénation de l'éthane, en présence d'oxygène ou d'un autre agent oxydant, est une réaction exothermique, la formation d'eau rend cette réaction très favorable thermodynamiquement [9]. Pour tous ces avantages, la déshydrogénation oxydante de l'éthane, pour produire de l'éthylène, peut être dans le futur une alternative aux procédés conventionnels de déshydrogénation et de craquage.



Parmi les avantages de l'oxydation déshydrogénante, on peut citer :

(i) l'utilisation du gaz naturel (C1-C4) comme source de matière première abondante et peu coûteuse comparé au pétrole.

(ii) la formation de coke, principale cause de désactivation des catalyseurs, est relativement faible voir négligeable dans ce type de réaction.

Ce procédé souffre cependant de quelques inconvénients parmi lesquels on peut mentionner :

- les effets thermiques, liés à la forte exothermicité de la réaction, qui peuvent entraîner la désactivation du catalyseur.

- le choix du rapport alcane/agent oxydant est limité, il faut éviter les rapports situés dans les régions dangereuses d'inflammabilité et d'explosivité du mélange réactionnel

- enfin un point très important est la grande réactivité des produits obtenus, les oléfines en l'occurrence, par rapport aux alcanes. Il faut envisager des conditions réactionnelles permettant de travailler à basses températures pour limiter les réactions compétitives telles que les réactions d'oxydation totale avec formation des oxydes de carbone ($\text{CO} + \text{CO}_2$) [10] responsables de la baisse de sélectivité des catalyseurs.

I.II Les systèmes catalytiques étudiés dans l'oxydation ménagée de l'éthane :

Plusieurs travaux de la littérature ont étudié l'oxydation ménagée de l'éthane en utilisant différents agents oxydants dont les principaux sont H_2O_2 , N_2O ou O_2 .

I.II.1 En présence de H_2O_2 :

Les travaux publiés sur l'oxydation ménagée de l'éthane en présence de H_2O_2 sont rares. Parmi ces travaux on citera ceux de Elchyan [11] qui a étudié le rôle de H_2O_2 dans cette réaction. En effet, ce rôle consisterait à former des sites peroxydiques en surface tel que Z-OH et $\text{Z-O}_2\text{H}$. L'éthane réagirait avec ces sites à partir de 420°C pour former des radicaux alkylperoxydiques qui à leur tour donneraient soit l'acétaldéhyde soit le méthanol.

I.II.2 En présence de N_2O :

Iwamoto [12] a étudié plusieurs oxydes comme catalyseurs dans l'oxydation de l'éthane en éthylène et acétaldéhyde en présence de N_2O . D'après l'auteur, seuls V_2O_5 et MoO_3 , supportés sur la silice, sont capables d'activer l'éthane. Le système MoO_3 supporté sur

silice a été aussi étudié par Ward [13]. Cet auteur rapporte qu'en présence de ce système, N_2O et la vapeur d'eau conduisent à l'activation de l'éthane à partir de $280^\circ C$. L'analyse du solide par ESCA et RPE montre que le molybdène (V^+) formé durant la réduction serait responsable de l'activité du solide MoO_3 /silice. Par ailleurs, Solymosi et coll [14] observent une augmentation du rendement en éthylène lorsque V_2O_5/SiO_2 est promu par un sel de potassium KVO_3 . Cette augmentation est plus significative si le dopant est déposé directement sur SiO_2 . A $550^\circ C$ et avec ce mélange réactionnel dans les proportions $C_2H_6 : H_2O : N_2O : He = 21 : 40 : 20 : 20$, la conversion atteint 7,7% avec des sélectivités respectives en éthylène et acétaldéhyde de 30,6 et 20,7%. Dans un autre travail, ces mêmes auteurs ont comparé l'activité du système V_2O_5/SiO_2 en présence d' O_2 et N_2O . Les résultats, en terme de conversion de l'éthane, sont meilleurs en présence de O_2 (30% contre 8% en présence de N_2O). Cependant en terme de sélectivité en éthylène, N_2O est légèrement plus sélectif (30% en présence de N_2O contre 22% en présence de O_2).

I.II.3 En présence de O_2 :

C'est l'agent oxydant le plus couramment utilisé sur des catalyseurs généralement de type oxydes ou de mélanges d'oxydes à base d'éléments de transition ou de terres rares dopés ou non dopés par des oxydes d'éléments alcalins ou alcalino-terreux. Deux principales classes de catalyseurs peuvent être répertoriées.

I.II.3.1 Catalyseurs contenant des oxydes non réductibles :

Ce sont essentiellement les oxydes de terres rares et les oxydes d'alcalinoterreux.

La série des oxydes de terres rares a été largement étudiée [15-19]. Bernai et coll. [19] ont montré que Sm_2O_3 et La_2O_3 sont actifs dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane à $500^\circ C$. Une sélectivité en C_2H_4 de 54% est obtenue en présence de Sm_2O_3 . Sur La_2O_3 , les auteurs [19] signalent l'effet néfaste de la carbonatation de l'oxyde de lanthane ($La_2O_2CO_3$) sur la formation de C_2H_4 dont la sélectivité ne dépasse pas 6,7%. Dans tous ces essais, la formation de CO et CO_2 reste importante avec des sélectivités allant de 37 à 92%.

Par ailleurs, Kennedy et coll. [16], en étudiant la transformation de l'éthane en présence des oxydes La_2O_3 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} et CeO_2 , ont rapporté le classement suivant de ces catalyseurs selon leur sélectivité en C_2H_4 : La_2O_3 (74%) > Sm_2O_3 (68%) > CeO_2 (57%) > Pr_6O_{11} (53%).

L'addition du fluor aux oxydes de terres rares a été examinée par Luo et coll. [20]. Les auteurs ont montré que la présence du fluor avait une influence sur les performances

catalytiques des oxydes. En présence de LaOF, ils obtiennent de l'éthylène avec une sélectivité de 71,3% et en présence de SmOF, la sélectivité est de 57,3%. Sur le système binaire $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{LaF}_3$, dont le rapport est 1/1, une nette augmentation de la sélectivité en C_2H_4 est observée (89,7%). Cette augmentation est due à la présence d'une nouvelle phase $\text{Sm}_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{OF}$ formée au cours de la réaction. L'addition de BaF_2 , au système binaire précédent, améliore la conversion de C_2H_6 qui passe de 22,1 à 42%.

Les orthovanadates de terres rares (CeVO_4 , PrVO_4 , NdVO_4) ont également été étudiés [21]. Ils présentent peu d'intérêt dans l'oxydation ménagée de l'éthane. Sur ces oxydes la sélectivité en C_2H_4 ne dépasse pas 17%.

Dans la série des oxydes alcalino-terreux, les catalyseurs MgO et Li/MgO, en particulier, ont été largement étudiés [22-24]. Morales et Lunsford [23] signalent que les systèmes MgO et Li/MgO sont actifs dans la déshydrogénation de l'éthane. L'activité du système Li/MgO dépend de la teneur en lithium. En effet, quand la teneur en lithium augmente de 3 à 7%, la conversion de l'éthane passe de 39,3 à 55,3% et la production de CO_2 augmente de 17,7 à 30,9 % au détriment de la sélectivité en C_2H_4 qui diminue de 74,8 à 56,7%.

Le catalyseur La/CaO a été testé par Ji et Liu. [25] à 600°C. Une sélectivité en C_2H_4 de 75% pour une conversion d'éthane de 48,8% est obtenue. L'addition de Li à ce catalyseur augmente considérablement la sélectivité en C_2H_4 (93,8%).

I.II.3.2 Catalyseurs à base d'oxydes réductibles :

Les travaux portant sur les oxydes réductibles sont plus nombreux dans l'activation de l'éthane. La plupart des systèmes catalytiques, dans cette catégorie, font intervenir des cations de valences multiples tels que le vanadium, le molybdène, le niobium, le tellure et le bismuth [26-32]. D'autres systèmes réductibles, incluant dans leur formulation des éléments comme le Cr, Fe, V, Co, Ni et Pt, ont été également étudiés. Ils sont utilisés sous forme d'oxydes à l'état massif ou supporté. La plupart de ces systèmes, en particulier les systèmes contenant le vanadium, sont utilisés aussi bien dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène que dans l'oxydation de l'éthane en produits oxygénés et en acide acétique en particulier. Ainsi, Erdöheley et coll. [33] ont montré, sur des solides à base de vanadium $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{KVO}_3/\text{SiO}_2$, que la formation de l'éthylène est accompagnée par celle de l'acide acétique. Sur ces catalyseurs, la conversion de C_2H_6 est faible, elle ne dépasse pas 9,2% à 500°C. Le catalyseur $\text{KVO}_3/\text{SiO}_2$, contenant un élément alcalin, est plus sélectif en CH_3CHO (15,3 % contre 4,8% pour le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$).

Par ailleurs, les systèmes de type VPO, actifs et sélectifs dans l'oxydation ménagée de l'éthane, ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature [34-35]. Milberger et coll. [34] ont obtenu, à 400°C, une conversion de l'éthane de 30% et une sélectivité en éthylène de 60% sur le catalyseur VPOx. Ce même système a été étudié par Merzouki [35]. Les résultats, obtenus à 433°C, avec un rapport $O_2/C_2H_6 = 0,5$ et un temps de contact de 3,8s, montrent un système relativement peu actif (environ 12 % de conversion) mais très sélectif avec des sélectivités de 90% en éthylène et 3% en acide acétique.

Le système MoVNbOx a été largement étudié dans la littérature [36-38]. En effet, Thorsteinson et coll. [36] ont montré qu'il est actif dans la déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène à partir de 200°C. Différentes compositions du mélange ont été envisagées, les meilleures performances sont obtenues avec les formulations suivantes: $Mo_{0,73}V_{0,18}Nb_{0,09}$ massique et $Mo_{0,61}V_{0,31}Nb_{0,08}$ déposé sur l'alumine. Ces systèmes sont actifs (environ 10% de conversion) et très sélectifs (100% de sélectivité) à des températures ne dépassant pas 300°C et peuvent conduire à la formation de l'acide acétique lorsqu'ils sont soumis à des pressions dépassant 20 atmosphères.

Sur des solides à base de bismuth $PbBi_3O_4Cl_3$ et $SrBi_3O_4Cl_3$, Udea et coll. [39] ont montré le rôle bénéfique du plomb dans l'oxydation ménagée de l'éthane (51% de conversion pour une sélectivité en C_2H_4 de 87,6%). Ce catalyseur subit, cependant, une désactivation vers les hautes températures due probablement à la décomposition du solide et à la perte de plomb par sublimation. Pour le catalyseur contenant le strontium, l'activité catalytique est faible (environ 24% de conversion de C_2H_6), mais la présence de l'élément alcalino-terreux semble avoir une bonne influence sur la stabilité du système catalytique dont la structure ne varie pas au cours de la réaction.

Parmi les catalyseurs à base d'éléments de transition, utilisés dans l'oxydation de l'éthane, on peut citer les oxydes de Fe, Co, Ni [40] et Cr [41-42]. Les trois premiers présentent une bonne activité (jusqu'à 40% de conversion de l'éthane) et conduisent principalement à la formation de l'éthylène (jusqu'à 60% de sélectivité). En revanche, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , dont les propriétés oxydantes sont relativement fortes, favorise essentiellement la formation des oxydes de carbone CO et CO_2 avec une sélectivité de 93% [41]. Vedrine et coll. [43] ont montré qu'une modification de cet oxyde, par addition de phosphore et de zirconium, améliorerait considérablement la sélectivité en C_2H_4 qui passe de 7% sur Cr_2O_3 à 60% sur Cr/ZrP. Par ailleurs, une nouvelle génération de catalyseurs, composés de phosphates de zirconium lamellaires où sont incorporés des ions Cr^{3+} , ont été

proposés par Loukah et coll. [41], ils présentent une bonne sélectivité en éthylène (jusqu'à 60%).

I.III Structure et propriétés des oxydes de molybdène et de vanadium :

I.III.1 Structure des oxydes de molybdène :

I.III.1.1 Les oxydes de molybdène MoO_3 :

A faibles températures deux variétés de MoO_3 peuvent exister [44-45] :

- MoO_3 orthorhombique ($\alpha\text{-MoO}_3$)
- MoO_3 hexagonal (h-MoO_3)

a- MoO_3 orthorhombique

Sa structure est décrite par une maille élémentaire orthorhombique contenant 4 motifs MoO_3 [46] (figure I.1). MoO_3 possède une structure en couches. Chaque couche peut être décrite par un empilement de chaînes d'octaèdres à deux niveaux. Tous les octaèdres de la couche sont reliés par leurs sommets. Les couches adjacentes sont liées entre elles par des forces de Van der Waals.

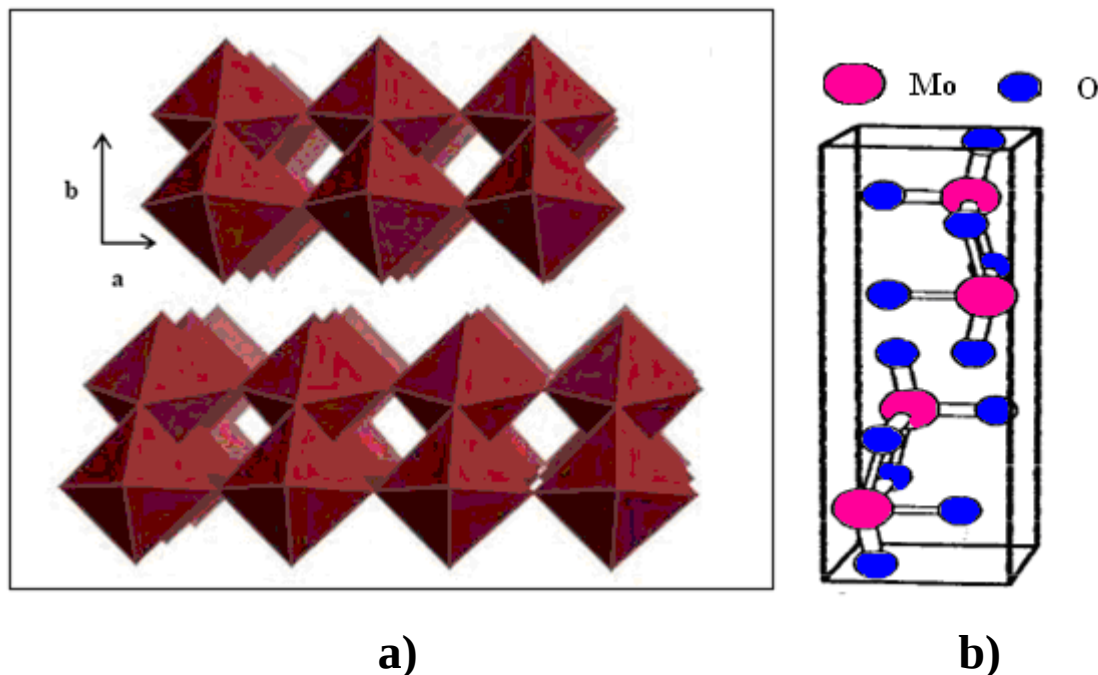


Figure.I.1 : a) Structure de MoO_3 projetée suivant la direction [001] b) Maille élémentaire de MoO_3 .

b- MoO₃ hexagonal

La phase h-MoO₃ est répertoriée dans les fiches ASTM (21-569). Les paramètres de maille sont: $a = 10,531 \text{ \AA}$; $c = 14,876 \text{ \AA}$ (figure I.2)

Cette phase, obtenue par décomposition de l'heptamolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4H₂O vers 210°C, est métastable. Au dessus de 340°C, elle se transforme en phase α -MoO₃ orthorhombique, cette transition est irréversible. De nombreux auteurs s'accordent pour dire que cette phase hexagonale est stabilisée en présence d'ions cationiques [44, 47-48]. En effet, au cours de la synthèse, le milieu réactionnel peut contenir des ions cationiques tels que (Na⁺, Ag⁺, K⁺, NH₄⁺, Rh⁺, Cs⁺); ces derniers peuvent être emprisonnés dans les tunnels de la structure hexagonale et confèrent à la structure une certaine stabilité. Pour conserver l'électroneutralité, ces molybdates possèdent une structure lacunaire. Dans le cas où le cation est un ion NH₄⁺, on obtiendra une formule de type (NH₄)H_{6x-1}[□_{Mo}]_xMo_{6-x}O₁₈ [47-50].

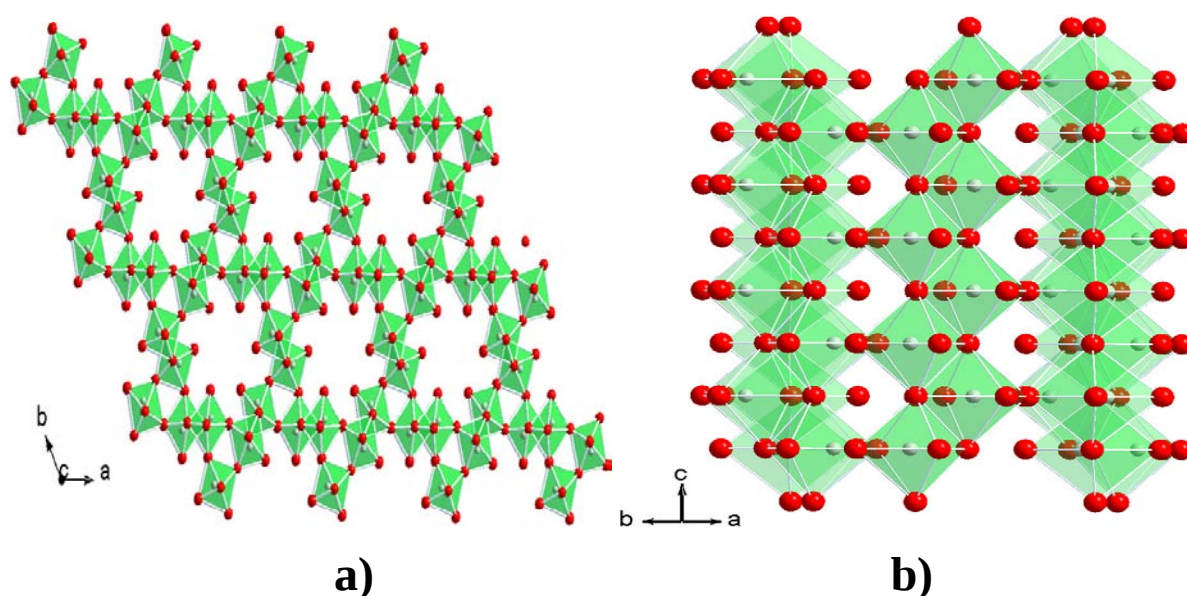


Figure.I.2 : Représentation de la structure MoO₃ hexagonal dans le plan a-b (a) et vue selon la direction c (b)

I.III.1.2. Les sous oxydes de molybdène :

Les premiers résultats de l'étude des phases du système molybdène-oxygène ont été publiés par Hägg et coll. en 1944 [51]. Ils rapportent alors l'existence de trois phases de compositions comprises entre MoO₂ (oxyde δ) et MoO₃ (oxyde α) appelées phases β , β' et γ . Par diffraction des rayons X, Magnéli a établi de façon précise la structure de ces trois oxydes [52] :

- Oxyde $\beta = \text{Mo}_8\text{O}_{23}$ (monoclinique)
- Oxyde $\beta' = \text{Mo}_9\text{O}_{26}$ (monoclinique)
- Oxyde $\gamma = \text{Mo}_4\text{O}_{11}$ (orthorombique)

Plusieurs autres formulations MoO_{3-x} , comprises entre MoO_3 et MoO_2 , ont été rapportées par de nombreux auteurs [51-54]. A l'équilibre, ces phases ont été classées comme suit :

- A des températures inférieures à 580°C , mélange de MoO_3 et de la phase γ - Mo_4O_{11} (orthorhombique).
- Entre 600 et 650°C , mélange de MoO_3 et de la phase intermédiaire β - Mo_8O_{23} .
- Entre 650 et 700°C , la phase β - Mo_8O_{23} est remplacée par la phase β' - Mo_9O_{26} .
- Au dessus de 750°C , seuls les deux oxydes α - MoO_3 et δ - MoO_2 sont stables.

Une nouvelle phase métastable de composition voisine de Mo_5O_{14} et de structure quadratique, appelée oxyde θ , a été mise en évidence par Kihlberg [54] à partir de 450°C .

Pour tous ces oxydes, le métal possède une valence moyenne légèrement inférieure à 6. La structure de ces oxydes dérive de celle de ReO_3 (enchaînement d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par les sommets) avec des lacunes d'oxygène se reproduisant périodiquement. Ces carences en oxygène sont compensées par la mise en commun d'arêtes entre des octaèdres voisins (Figure.I.3). Ces octaèdres constituent les plans de cisaillement [55].

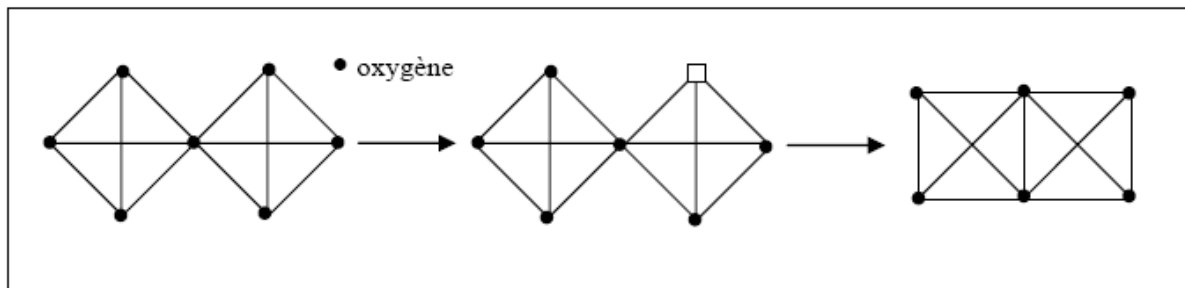


Figure.I.3: Mécanisme de compensation des lacunes d'oxygène dans l'oxyde de molybdène.

La stoechiométrie de ces oxydes est de type $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ où n dépend du nombre d'octaèdres séparant deux plans de cisaillement successifs. Cependant, les sous oxydes de

molybdène ne possèdent pas tous une structure comportant des plans de cisaillement. Par exemple, la structure de l'oxyde Mo_5O_{14} ne possède pas de plans de cisaillement [56].

La phase Mo_5O_{14} :

Sa structure est décrite par un enchainement d'octaèdre $[\text{MoO}_6]$ et de bipyramides pentagonales $[\text{MoO}_7]$ [57]. Cette structure présente une particularité par rapport aux autres sous-oxydes de molybdène car l'un des atomes métalliques possède la coordination 7. Cet atome est entouré par des atomes d'oxygène situés aux sommets d'une bipyramide pentagonale ; les arêtes du pentagone étant mises en commun avec 5 octaèdres voisins (Figure.I.4).

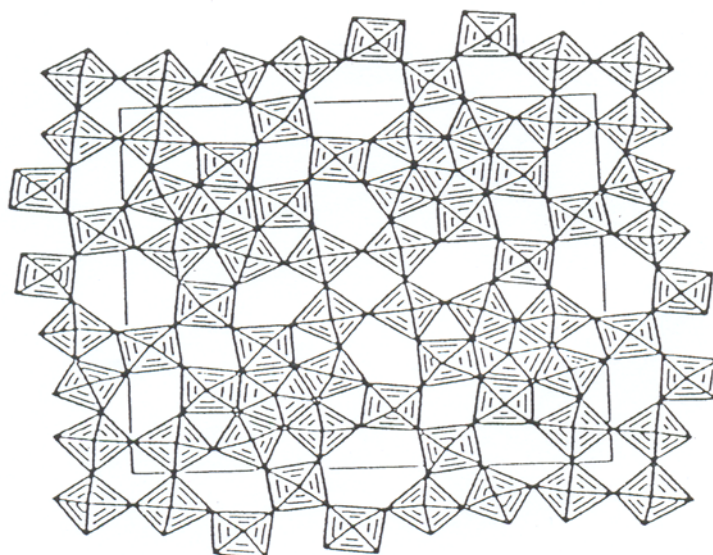


Figure I.4 : Structure type Mo_5O_{14} observée selon l'axe $[001]$.

Dans le cas des phases substituées au vanadium et/ou niobium [35, 58-62], il est probable que V et/ou Nb occupent ces sites pentaédriques. Ces phases substituées ont été étudiées par Ekström [59-61].

I.III.1.3 L'oxyde de molybdène MoO_2 :

Sa structure a été étudiée par Magnéli [62]. Il possède une structure cristalline du type rutile déformée [62-64]. Le réseau cristallin est constitué d'octaèdres MoO_6 reliés entre eux par la mise en commun d'arêtes. Le long d'une chaîne d'octaèdres, les distances Mo-Mo sont alternativement plus courtes et plus longues que la distance Mo-Mo dans le métal. Pour les distances les plus courtes, il existe des interactions fortes entre les deux cations métalliques. Ces effets confèrent à l'oxyde des propriétés métalliques [65].

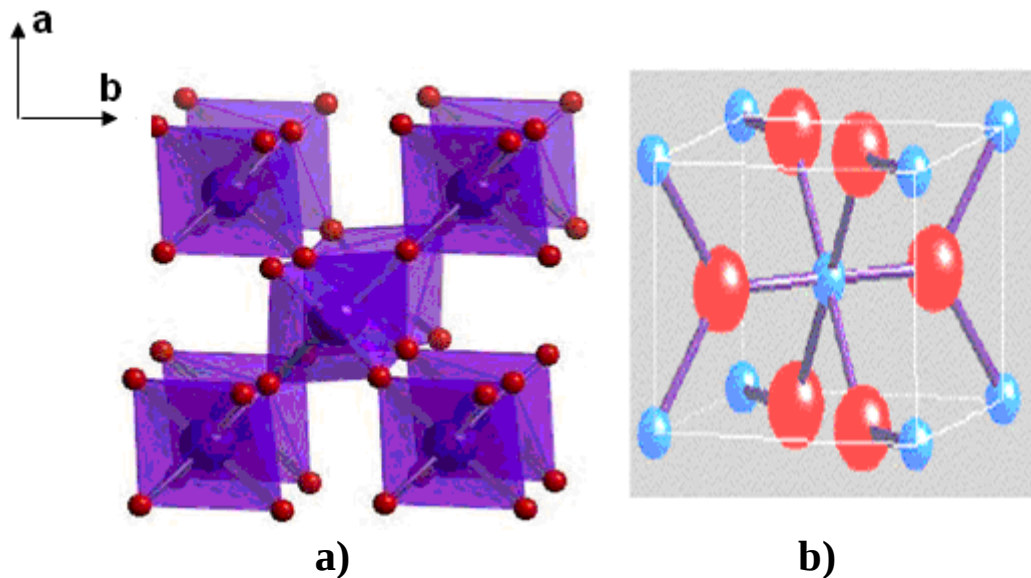


Figure.I.5 : a) Structure de MoO_2 projetée suivant la direction $[001]$. b) maille élémentaire de MoO_2



I.III.2 Structure des oxydes de vanadium

I.III.2.1 Les oxydes de vanadium V_2O_5

Il existe deux variétés de V_2O_5 [66-67]:

- L'oxyde $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, de structure orthorhombique avec les paramètres $a = 11,512 \text{ \AA}$, $b = 3,564 \text{ \AA}$, $c = 4,368 \text{ \AA}$ (figure.I.6).
- L'oxyde $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$, de structure quadratique avec les paramètres $a = 14.259 \text{ \AA}$ et $c = 12.576 \text{ \AA}$. Il est obtenu à partir de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ par chauffage à 600°C à 9GPa [68].

Dans les conditions normales, l'oxyde $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ est stable jusqu'à 300°C .

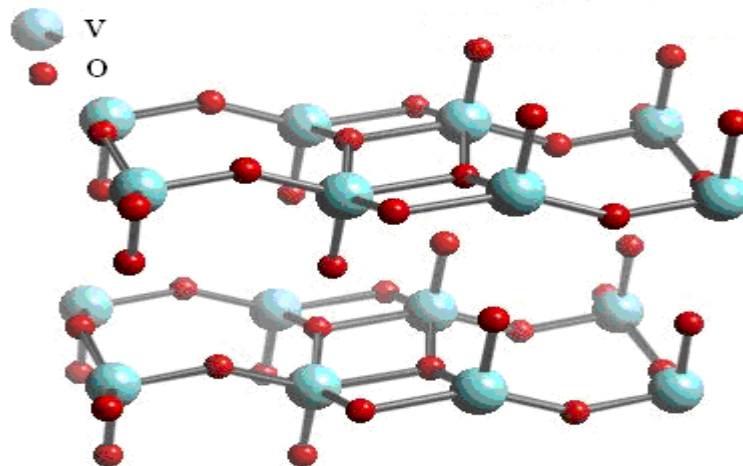


Figure.I.6 : Représentation de la structure de V_2O_5 .

I.III.2.2 Les sous oxydes de vanadium (VO_2)

Il existe sous deux variétés : VO_2 (monoclinique) et VO_2 (rutil). Les deux variétés diffèrent principalement par les distances entre les atomes de vanadium. La transition de VO_2 (monoclinique) en VO_2 (rutil) se fait aux alentours de 400°C sous vide [35].

La maille contient quatre motifs VO_2 et l'environnement du vanadium est pseudo octaédrique. Trois arêtes d'un octaèdre sont communes à trois octaèdres voisins et chaque octaèdre partage un sommet avec un autre octaèdre (Fig. I.7).

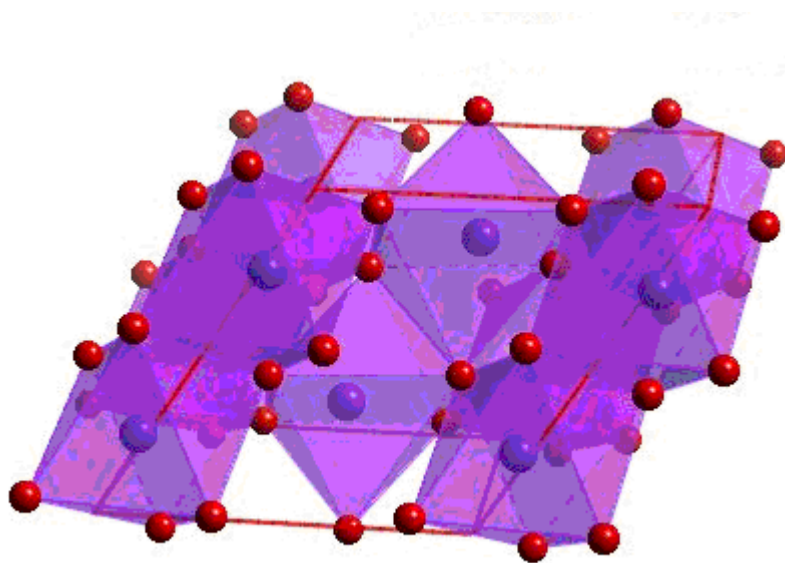


Figure I.7 : Représentation de la structure de V_2O_4 .

Selon Gillis [69], qui considère la projection de V_2O_5 selon la direction $[10\bar{3}]$ (figure I.8), le mécanisme de réduction de V_2O_5 en VO_2 , en passant par V_6O_{13} , se fait par "plans de cisaillement cristallographique". En supprimant un plan d'oxygène sur trois, on aboutit à la composition V_6O_{13} dont le passage à VO_2 est accompli grâce à un nouveau départ d'atomes d'oxygène tous les deux octaèdres. V_2O_5 , V_6O_{13} et VO_2 ont ainsi un plan en commun, correspondant au plan (100) de la structure de V_2O_5 .

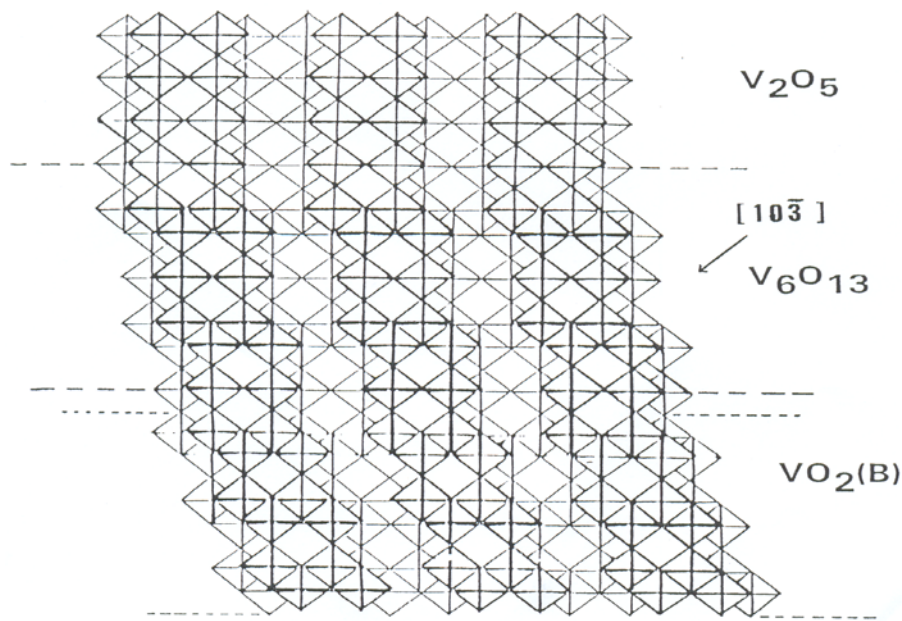


Figure I.8 : Réduction progressive de V_2O_5 en $VO_2(B)$ monoclinique par cisaillement selon la direction $[10\bar{3}]$ de V_2O_5

I.III.3 Les oxydes mixtes V-Mo

De nombreux auteurs ont étudié les oxydes mixtes V-Mo-O. Plusieurs phases mixtes ont été mises en évidence [26-32, 70-71]. Nous nous intéressons ici aux phases mixtes riches en molybdène telles que $(Mo_{1-x}V_x)O_{2,8}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) [72-74], $V_xMo_{1-x}O_2$ [75] et la phase $(V_{0,13}Mo_{0,87})O_{2,935}$ [76]

a/ Les phases $(Mo_{1-x}V_x)O_{2,8}$

Selon Ekström [73], cette série d'oxydes a la même structure que la phase θ - Mo_5O_{14} ($\equiv MoO_{2,8}$). Cette phase existe vers $500^\circ C$, elle est métastable et se décompose en $Mo_{17}O_{47}$ et MoO_3 lorsqu'on augmente la durée de chauffage. A la différence de θ - Mo_5O_{14} , les phases mixtes $(Mo_{1-x}V_x)_5O_{14}$, présentent une meilleure stabilité même à des températures élevées ($600-700^\circ C$) [73, 77]. La structure quadratique de $(V_xMo_{1-x})O_{2,8}$, où le molybdène serait substitué par le vanadium [77], subit des variations de paramètres de maille en fonction de la

teneur en vanadium. La phase $(V_xMo_{1-x})O_{2,8}$ est obtenue pour des valeurs de x comprises entre 0,06 et 0,11 [78].

b/ La phase $V_{0,13}Mo_{0,87}O_{2,935}$

C'est une phase de type MoO_3 , elle est de structure hexagonale avec des paramètres : $a=10,593 \text{ \AA}$ et $c= 3,694 \text{ \AA}$. Elle a été préparée à partir de l'hydrate $H_{0,13}V_{0,13}Mo_{0,87}O_3 \cdot nH_2O$ par chauffage à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [76]. Le but recherché par les auteurs, en préparant cette phase, est d'obtenir une phase de type MoO_3 avec le minimum d'impuretés dans les canaux. La solution est de combler les lacunes de la structure pour limiter le nombre d'ions insérés.

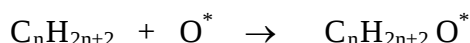
I.IV Mécanismes réactionnels

Plusieurs schémas réactionnels ont été proposés pour expliquer la formation des oléfines, des composés oxygénés, des oxydes de carbone CO_x et de CH_4 dans les réactions d'oxydation des alcanes. En phase hétérogène, faisant intervenir la surface d'un solide, ces mécanismes doivent en principe dépendre du catalyseur utilisé.

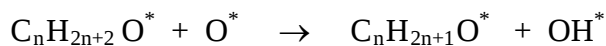
I.IV.1 Mécanisme de Mars et Van Krevelen

Le mécanisme redox de Mars et Van Krevelen [79] a été développé pour rendre compte des réactions d'oxydation ménagée ; il est généralement utilisé dans les réactions de l'ODH des alcanes. L'étape cinétiquement déterminante est l'activation de la liaison C-H de la molécule de l'alcane. Les étapes suivantes [80] ont été proposées pour l'oxydation du propane sur des catalyseurs de type VO_x/TiO_2 mais pourrait être généralisées à d'autres alcanes légers :

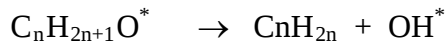
- La première étape consiste en une adsorption de l'alcane par interaction avec les atomes d'oxygènes du réseau (notés O^*) selon



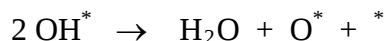
- Au cours de la deuxième étape aura lieu l'activation de la molécule de l'alcane adsorbé par rupture de la liaison C-H, en utilisant un atome d'oxygène du réseau:



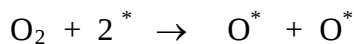
- Formation et désorption de l'oléfine



- Recombinaison des groupes OH pour former de l'eau et un site de métal réduit (*)



- Réoxydation du site de métal par chimisorption dissociative de O_2

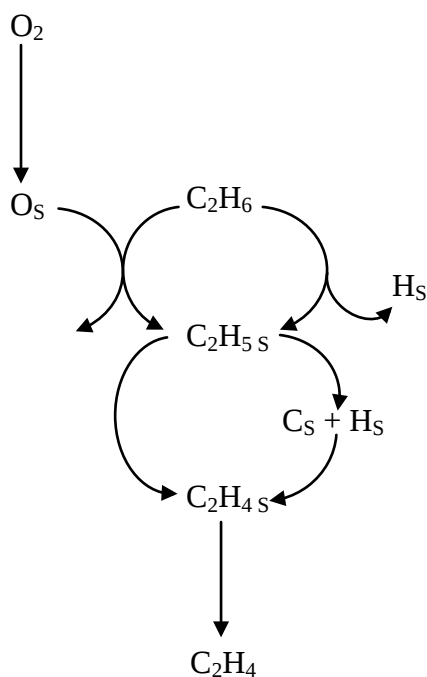
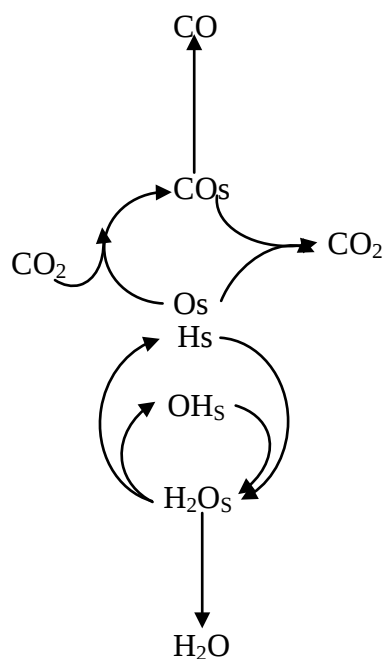


Dans ce schéma, O^* est un oxygène du réseau dans les groupements $M=O$ ou $M-O-M$ des oxydes MO_x (M : Mo, V), OH^* représente les groupements hydroxyles dans $M-OH$, $C_nH_{2n+1}O^*$ représente un groupement éthoxy lié au métal par un oxygène, * est une lacune de surface associée à un atome de métal réduit dans le réseau MO_x .

I.IV.2 Mécanisme radicalaire

La déshydrogénation de l'éthane en éthylène se ferait selon un mécanisme proche de celui proposé pour l'activation de méthane [81]. Elle serait initiée par la formation d'un radical $C_2H_5^\cdot$.

Les schémas réactionnels suivants, proposés par Derrick et al. [82], décrivent la formation de C_2H_4 , CO , CO_2 et H_2O dans la transformation de l'éthane en présence de l'oxygène.

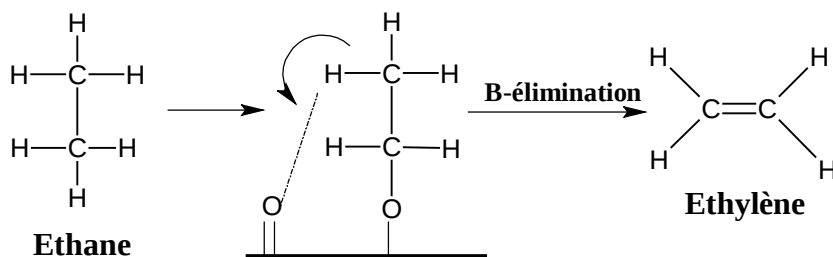
**Schéma I****Schéma II**

Le schéma II explique la formation de CO, CO_2 , H_2O à partir du carbone de surface formé.

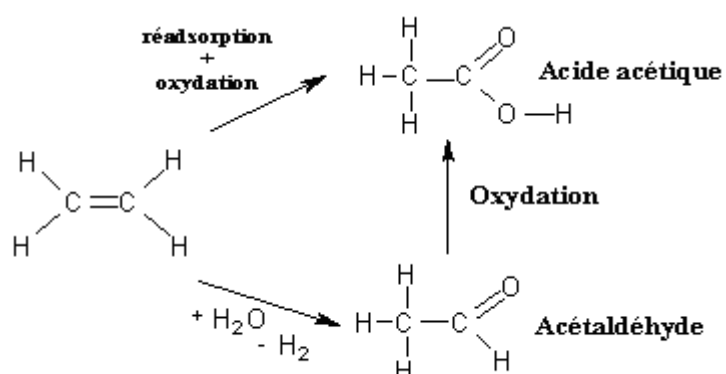
I.IV.3 Mécanisme passant par un groupement éthoxy :

La molécule d'éthane est adsorbée sur la surface du catalyseur sous forme de groupement éthoxy (C_2H_5O -surface). Cette idée a été développée par Oyama dans le cas du vanadium (V^V) [83] et par Thomsteinson [84] et Merzouki [85] dans le cas du (Mo^{VI}).

L'abstraction d'un atome d'hydrogène en position β du groupement éthoxy conduit à la formation de l'éthylène selon le schéma réactionnel suivant :



Selon Merzouki [85], l'éthylène formé peut conduire à la formation de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique selon le schéma réactionnel suivant :



L'acétaldéhyde formé à partir de l'oxydation de l'éthylène en présence de l'eau, implique l'éthanol comme produit intermédiaire [85].

Références bibliographiques:

1. K.M. Sundaram, J.M. Fernandez-Baujin, and M.J. Maddock. in UPSIDC. 1989. New Delhi.
2. K.M. Sundaram, J.V. Albano and K. Goldmann, Erdol, Erdgas, Kohle, 111(3) (1995) 125.
3. H.Zimmermann, R.Walzl. "Ethylene" in "ullmann's Encyclopaedia of industrial chemistry"; ed.t.edition. Vol XXII. 2003: Wiley VCH (Weinheim) 1.
4. Kiyoharu Nakagawa, Chiaki Kajita, Kimito Okumura, Na-Okilkenega, Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Tetsuhiko Kobayashi and Toshimitsu Suzuki. Journal of Catalysis 203 (2001) 87.
5. JE.Germain, Catalytic Conversion of Hydrocarbons, ed. A. Press. 1969, London.
6. B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Cat. Today, 51(2) (1999) 223.
7. B.M.Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Chem. Rev., 96 (1996) 3327.
8. H.Yang, L. Xu, Q. Wang, L. Lin, Kinetics Reaction and Catalysis Letters, 76(1) (2002) 151.
9. M. Madan Bhasin, Topics in Catalysis, (23) (2003) 1.
10. T. Giornelli, Thèse de doctorat; Université de Technologie Compiègne UTC, (2007).
11. A. M. Elchyan, G. L. Grigoryan, Kinet. Katal., 30 (2) (1989) 466.
12. M. Iwamoto, T.Tagawa, S. Kagawa, Chem. Lett., (1982) 1469.
13. M. B. Ward, M. J. Lin, J.H. Lunsford, J. Catal., 50 (1977) 306.
14. A. ErdÖhelyi, F. Solymosi, Applied Catal., 39 (1988) L11.
15. J. L. Dubois, C.J. Cameron, App. Catal. 67 (1990) 49.
16. E.M. Kennedy, N.W. Cant, Appl catal. 75, (1991) 321.
17. E.M. Kennedy, N.W. Cant, Appl catal. A.87, (1992) 171.
18. S. J. Korf, J. A. Roos, J. M. Diphoorn, R. Vechof, J.G. Van Ommen, J. R. H. Ross, Catal. Today, 4 (1989) 279.
19. S. Bernai, G. A. Martin, P. Moral, V. Perrichon, Catal. Lett. 6 (1990) 231.
20. J. Z. Luo, X. P. Zhou, Z. S. Chao, H. L. Wan, App. Catal. A: General 159 (1997) 9.
21. J. R. Castiglioni Alonso, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1993).
22. H. Swaan, A. S. Toebes, K. Shan, J. G. Van Ommen, F.R.H Ross, Catal. Today, 13 (1992) 629.
23. E. Morales, J. H. Lunsford, J. of Catalysis, 118 (1989) 225.

24. Balkrishna Tope, Yongzhong Zhu, Johannes A. Lercher, *Catalysis Today*, 123, Issues 1-4 (2007)113.
25. L. Ji, J. Liu, *Chem. Commun.*, 10 (1996) 1203.
26. Y. Zhu, Weimin Lu, Han Li, Huilin Wan, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 382.
27. H. Murayama, D.Vitry, W.Ueda, G.Fuchs, M.Anne, J.L.Dubois, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 137.
28. M. Florea, A. S. Mamede, P. Eloy, V. I. Parvulescu, E. M. Gaigneaux, *Catalysis Today* 112 (2006) 139.
29. I. Sack, V. Balcaen, M. Olea, H. Poelman, G. B. Marin *Catalysis Today* 112 (2006) 68.
30. R. M. Feng, X. J. Yang, W. Jie. Ji, Hai –Yang Zhu, X. Dong Gu, Yi Chen, Scott Han, Hartmut Hibst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267 (2007) 245.
31. J. Holmberg, Robert Haggblad, Arne Andersson *Journal of Catalysis* 243 (2006) 350.
32. C. Huang, W. Guo, X. Yi, W. Weng, H. Wan, *Catalysis Communications* 8 (2007) 162.
33. Erdöheley, F. Solymosi, *J. of Catalysis*, 123, 3 (1990) 1.
34. E. C. Milberger, U. S. Patent, Standant Oil Company (1982) 252.
35. M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes and P. Courtine, in "proceedings, 10 th International Congress on Catalysis, July 19-24 1992, Buda Pest, Hungary" Elsevier Science, Amesterdam (1993) 753.
36. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kassai, *J. Catal.*, 52 (1978) 116.
37. Martial Roussel, Michel Bouchard, Khalid Karim, Saleh Al-Sayari, Elisabeth Bordes-Richard, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 62.
38. Xuebing Li, Enrique Iglesia, *Applied Catalysis A: General* 334 Issues 1-2 (2008) 339.
39. W. Udea, S. W. Lin, I. Tohmoto, *Catal. Letters.* 44, 3-4 (1997) 241.
40. Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, G. A. Martin, *Applied Catalysis A : General* 163 (1997) 227.
41. M. Loukah, G. Coudurier, J.C. Vedrine, III European workshop Meeting «New Developments in Selective Oxidation» Louvain-La-Neuve (Belgium) 1991.
42. Licheng Liu, Huiquan Li, Yi Zhang, *Catalysis Today*, 115 Issues 1-4 (2006) 235.
43. Jacquesc. Vedrine, Gisèle Coudurier, Mostapha Loukah, *New Developments in Selective Oxidation by Hétérogeneous Catalysis*, Ruiz and B. Delman (editors), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 72 (1992) 191.
44. T. Ressler , A. Walter, Z.-D. Huang, W. Bensch, *Journal of Catalysis* 0 (2008) 1.

45. H. Murayama, D. Vitry, W. Ueda, G. Fuchs, M. Anne, J. L. Dubois, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 137.
46. L. Kihlborg, *Ark. Kemi.* 21 (1963) 357.
47. Y. T. Hu, P. K. Davies, *J. Solid State Chem.*, 105 (1993) 489.
48. E. M. McCarron, D. M. Thomas, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 370.
49. A. Ch .Gurlo, M. I .Ivanovskaya, *Inorg. Mat.*, 34 (1998) 1237.
50. N. A. Caiger, S. Crouch-Baker, P. G. Dickens, G. S. James, *J. Solid State Chem.*, 67 (1987) 369.
51. G. Hagg, A. Magnéli, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, A19, N°2 (1944).
52. A. Magnéli, *Acta Chem.Scand.*, 2 (1948) 501.
53. O. Glemser, H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 263 (1950) 2.
54. L. Kihlborg, A. Magnéli, *Acta. Chem. Scand.*, 9 (1955) 471.
55. A. D. Wadsley, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5 (1955) 165.
56. N. Yamazoe, L. Kihlborg, *Acta Cryst.*, B31 (1975) 1666.
57. L. Khilborg, "The crystal Chemistry of Molybdenum Oxides", in "non stoichiometric compounds", *Adv. Chem.*, Series 39, R. F. Gould Edit (1963) 37.
58. M. Bouchard, M. Roussel, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today*, 99 (2005) 77.
59. T. Ekström, *Acta. Chem.Scand.*, 25 (1971) 2591.
60. T. Ekström, M. Nygren, *Acta.Chem.Scand.*, 26(1972) 1827.
61. T. Ekström, *Acta.Chem.Scand.*, 26 (1972) 1843.
62. A. Magnéli, *Arkiv.Kemi.Mineral.Geol.*, 24 A, N°2 (1946).
63. A. Magnéli, G. Anderson, *Acta Chem.Scand.*, 9 (1955) 1378.
64. B. G. Brandt, A. C. Skapski. *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 661.
65. J. B. Goodenough, *Progr. Solid State Chem.*, 5 (1971) 145.
66. A. Byström, K. A. Wilhelmi, O. Brotzen, *Acta Chem.Scand.*, 4 (1950) 1119.
67. J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, *Applied Catalysis A: General*, 157 (1997) 3.
68. V. L. Volkov, B. G. Golovkin, A. S. Fedyukov, Yu. G. Zainulin, *Izvetiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materaly*, 24 (11) (1988) 1836.
69. E. Gillis, C. R. Acad. A. Trunschke , G. A. Zenkovets, G. N. Kryukova, R. Schlögl , T. Ressler, *Catalysis Today* 126 (2007) 112.
70. Andreas H. Adams, Frank Haaß, Thorsten Buhrmester, Jan Kunert, Jörg Ott , Herbert Vogel, Hartmut Fuess, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216 (2004) 67.
71. L. Kihlborg, *Acta Chem.Scand.*, 23 (1969) 1834.

72. T. Ekström , M. Nygren, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 1827.
73. L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 2495.
74. B. O. Marinder, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 909.
75. Y. T. Hu, P. K. Davies, L. *Solid State Chem*, 105 (1993) 489.
76. L. Kihlborg, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 954.
77. M. Loukah, G. Coudurier et J. Védrine, "New Developments in Selective Oxidation", 8-10 avril 1991, Louvain La Neuve.
78. P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*, 3 (1951) 41.
79. D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevkaya, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 713
80. Sylvie Lacombe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, octobre (1993).
81. Derrick, W. Flick et Marilyn C. Huff, *Catalysis Letters*, 47, 9 (1997) 1.
82. S. T. Oyama, *J. Catal*, 128, (1991) 210.
83. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young and P. H. Kasai, *J. of Catalysis*, 52 (1978) 116.
84. M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes et P. Courtine, III European Workshop Meeting. «New Developments in Selective Oxidation» Louvain La Neuve (Belgium) (1991).

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les préparations des catalyseurs ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées. Dans une deuxième partie, nous présenterons le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques ainsi que les méthodes d'exploitation des résultats obtenus.

II.1. PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Les catalyseurs que nous avons étudiés sont à base de molybdène modifiés par du vanadium ($\text{Mo/V} = 11$) et du phosphore ($\text{Mo/P} = 11$) sous forme d'oxydes massiques ou d'oxydes supportés sur l'alumine.

- Les sels précurseurs que nous avons utilisés sont l'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), le métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) et le diammonium hydrogène phosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) (de chez Strem Chemicals). Le choix de ces sels est motivé par l'élimination facile des ions ammonium pendant la calcination.

- L'alumine γ est de type Ketjin CK-300 ayant les caractéristiques suivantes :

- Surface BET : $135\text{m}^2/\text{g}$
- Volume poreux : $0,5\text{cm}^3/\text{g}$

a/ Préparation des catalyseurs massiques MoO_x , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$

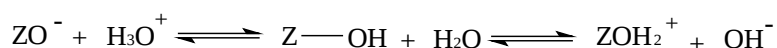
Les systèmes massiques ont été préparés suivant le protocole de synthèse préconisé par Thorsteinson [1]. Les précurseurs $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sont dissous séparément dans l'eau distillée à une concentration connue avec un rapport molaire $\text{Mo/V} = 11$, $\text{Mo/P} = 11$. Le mélange est maintenu pendant 2 heures sous agitation à température ambiante. Après évaporation totale de l'eau sous agitation permanente à 80°C , le solide obtenu est séché à l'étuve à 120°C pendant 16 heures puis calciné à 400°C sous flux d'air pendant 6 heures.

b) Préparation des catalyseurs supportés MoO_x/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$

Les catalyseurs supportés ont été préparés par une imprégnation classique du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suivant la méthode d'Ippatieff [2]. Le support est mis en contact avec les solutions des précurseurs ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) de concentration connue avec un rapport molaire $\text{Mo/V} = 11$ et $\text{Mo/P} = 11$ et un pH de solution d'environ 6. Le sel se dépose à la surface du support par échange ionique. Le mélange est maintenu pendant 2 heures sous agitation à température ambiante pour «maturation». L'excès de solvant est évaporé, sous agitation permanente à 80°C . Le produit obtenu (sous forme de pâte) est séché à

l'étuve pendant une nuit à 120°C. Les poudres sont ensuite calcinées, sous flux d'air, à 600°C pendant 6 heures.

Nous rappelons que les caractéristiques d'échangeur ionique du support dépendent du pH de la solution d'imprégnation. En effet, la surface des oxydes, habituellement utilisés comme supports en catalyse hétérogène, est recouverte de groupes hydroxyles OH et lorsque ces supports sont mis en solution, leur caractère amphotère se traduit par deux ionisations possibles selon que le milieu est acide ou basique. Cette propriété acido-basique peut être schématisée par les équilibres suivants :



Z représente l'oxyde amphotère et O un atome d'oxygène de surface lié au métal par une seule liaison.

A faible pH, le caractère échangeur anionique du support, dû à une forte concentration de charges négatives à la surface, est prédominant. En revanche, à des pH élevés, le support devient échangeur cationique. Il existe un pH appelé point isoélectrique (IEP) pour lequel le nombre de charges négatives et le nombre de charges positives à la surface sont équivalents. Le point isoélectrique de l'alumine est de 8 [3].

L'imprégnation, réalisée à des pH < IEP, conduit à l'établissement d'interactions très fortes entre les groupements métallates et la surface du support. Ces fortes interactions favorisent la formation de monocouche et conduisent à une grande dispersion des espèces métallates pour des teneurs en molybdène inférieures à celles requises pour former une monocouche.

II.2. CARACTÉRISATIONS DES CATALYSEURS

Les catalyseurs élaborés (massiques et supportés) ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyse. La méthode BET pour la détermination des surfaces spécifiques, la spectroscopie de photoémission X, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse des rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la spectroscopie laser Raman (SLR) et la réduction en température programmée (TPR)

II.2.1. Mesure de surface spécifique

Cette technique est basée sur la physisorption de molécules de gaz de taille connue sur un échantillon de surface inconnue. La quantité de gaz adsorbée est fonction de la nature du gaz, de la pression du gaz et de la température à laquelle se fait l'adsorption.

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption.

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées dans un appareil automatique Coulter SA3100. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C. La masse de catalyseur utilisée est variable et comprise entre 100 et 500 mg. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 200°C pendant 1 heure.

II.2.2. Spectroscopie de photoémission X

✓ Intérêt et Principe de la technique

Cette technique, basée sur l'effet photoélectrique, fournit des informations sur la composition élémentaire de la surface d'un solide. Elle permet de déterminer les pourcentages ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments constituant la surface du solide.

Le principe consiste à irradier un échantillon, placé sous vide, au moyen d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$. La source de rayons X, couramment utilisée, est formée d'une anode en aluminium (d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV) ou en magnésium ($h\nu = 1253,6$ eV). Les photons, absorbés par l'échantillon, provoquent une émission d'électrons (ou photoélectrons) issus des niveaux énergétiques des différents éléments constituant l'échantillon. Tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie des photons incidents seront arrachés. La figure II.1 schématise le processus de photoémission X.

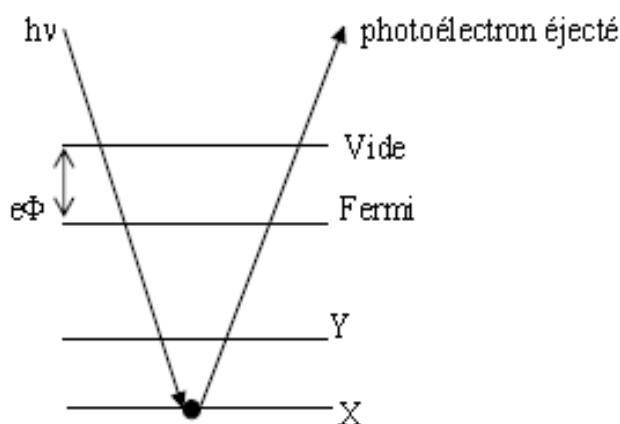


Figure II.1 : Schéma du processus de photoémission X.

L'énergie cinétique du photoélectron, émis au cours du processus de photoémission, est directement liée à l'énergie de liaison de l'électron éjecté d'un niveau X (par rapport au niveau de Fermi pris comme référence : niveau d'énergie = 0 eV).

L'équation suivante exprime la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron émis et l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome:

$$E_c = h\nu - EI(X) - e\Phi$$

Où :

E_c : énergie cinétique du photoélectron émis (valeur mesurée par le spectromètre).

$h\nu$: énergie du rayonnement incident

$EI(X)$: énergie de liaison de l'électron dans son niveau d'énergie (X) dans l'atome.

$e\Phi$: potentiel d'extraction ou barrière de potentiel que l'électron doit franchir pour être éjecté dans le vide.

Tous les photoélectrons émis sont analysés en nombre et en énergie par le spectromètre. La mesure de l'énergie cinétique permet d'accéder à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de l'atome (niveaux de coeur et de valence) et de remonter à la nature même des éléments constituant la surface de l'échantillon grâce à des tables donnant les valeurs des énergies de liaison des niveaux électroniques des différents éléments chimiques.

Les énergies de liaison des électrons des niveaux de coeur sont spécifiques à l'atome et sont sensibles à l'environnement de celui-ci. Un changement dans l'environnement chimique

d'un atome entraîne un déplacement des énergies de liaison des niveaux électroniques ce qui permet d'accéder aux degrés d'oxydation des différents éléments.

✓ Appareillage

Le spectromètre que nous avons utilisé est un spectromètre Leybold Heraeus LHS10.

L'appareillage, schématisé sur la figure II.2, comporte :

- Deux chambres séparées par une vanne tiroir, l'une d'analyse et l'autre de préparation. La chambre de préparation est équipée d'un système d'introduction des gaz et d'un chauffage de l'échantillon, par effet Joule.
- Un système de pompage pour un ultra vide.
- Une source de rayons X.
- Un analyseur en énergie des électrons (analyseur hémisphérique).
- Un système de détection: un multiplicateur d'électrons de type Channeltron et un amplificateur.
- Un enregistreur.

Cet équipement permet une analyse in-situ des solides après différents traitements.

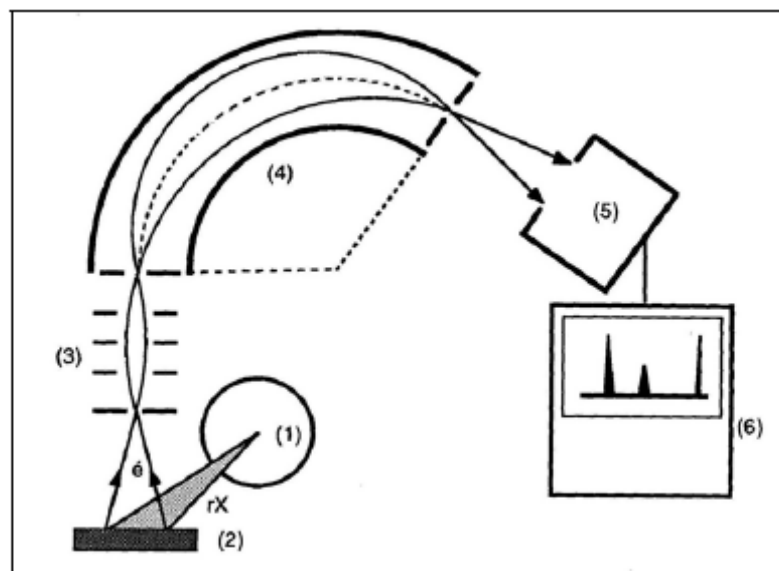


Figure II.2 : Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X.

(1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ;
(4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition
et de traitement des données.

✓ Préparation et traitement de l'échantillon

Les surfaces brutes, réduites (sous C_2H_6/N_2 à $450^\circ C$) et réoxydées (sous O_2/N_2 à $450^\circ C$) de l'ensemble des catalyseurs ont été analysées par XPS. L'échantillon est préparé sous forme de pastille, placé sur un porte échantillon et introduit dans la chambre de préparation pour subir différents traitements in-situ. Le chauffage de l'échantillon se fait par effet Joule. La température est contrôlée par un thermocouple (chromel-alumel).

✓ Conditions d'analyse

Nous avons travaillé sous ultravide (10^{-9} mm de Hg) pour une bonne résolution des spectres, une meilleure sensibilité de l'analyse et pour éviter la contamination de la surface. Nous avons utilisé, comme source de rayons X, la raie $K\alpha$ de l'aluminium (13kV, 20mA).

✓ Exploitation des résultats XPS

Correction de l'effet de charge

Tandis que l'énergie d'un photoélectron d'une surface conductrice est compensée par un électron venant de la masse, celle ci n'est pas totalement compensée dans le cas d'un mauvais conducteur ou d'un isolant. Dans ce dernier cas, il y a apparition de charges positives à la surface qui ralentiront un électron voulant quitter cette surface. Le spectre de photoémission sera alors déplacé vers les hautes énergies de liaison.

Pour corriger cet effet de charge, on utilise souvent une référence interne. Pour notre étude, le pic de l'oxygène O1s à 531 eV et celui du carbone C1s à 284,6 eV ont été utilisés respectivement pour les catalyseurs massiques et supportés.

Déconvolution des pics

La déconvolution des pics consiste à construire une courbe théorique la plus proche de la courbe expérimentale tout en respectant les paramètres physiques et chimiques.

Cette déconvolution a été réalisée grâce à un programme établi à partir des données de Doniach-Sunjic [4] nous permettant de faire varier, après soustraction du bruit de fond selon la méthode de Shirley [5], les paramètres suivants :

- Le nombre de composantes individuelles.
- L'énergie E_i de ces contributions.
- L'intensité (I) de ces contributions.
- Le coefficient γ .

- le facteur α .

II.2.3 Microscopie électronique à balayage, analyse EDX

La microscopie électronique à balayage est réalisée sur un microscope électronique Hitachi S800. Cette technique de caractérisation offre en particulier la possibilité de contrôler l'état de surface des catalyseurs. Un faisceau d'électrons est focalisé à la surface de l'échantillon et balaye une zone de l'échantillon. L'interaction de ces électrons avec l'échantillon implique l'émission de radiations de différentes natures (électron primaires rétro diffusés, secondaires, Auger, transmis, Rayon X). La détection des électrons secondaires permet la reconstruction de la topographie de la surface, puisque seuls ceux émis proches de la surface ($< 10\text{nm}$) peuvent s'échapper.

L'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est basée sur l'analyse des photons X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis, ceci permet donc de déterminer la composition de nos solides d'un point de vue qualitatif sur la zone balayée par le faisceau. L'appareil utilisé pour cette analyse, est un Joel JMS840A couplé à un détecteur Princeton Gamma-Tech.

II.2.4 Diffraction des rayons X à température ambiante et à haute température:

Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes dans nos échantillons et permet également d'avoir une idée sur le degré de cristallinité de l'échantillon.

La diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante a été réalisée sur un diffractomètre Huber D5000 utilisant la raie $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$).

Un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière et d'un détecteur à localisation spatiale X'Celerator a été utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes en température sous pression partielle d'hydrogène ou d'oxygène contrôlée.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des angles (2θ) compris entre 8° et 70° avec un pas de $0,02^\circ$.

Une chambre réacteur chauffant HTK 1200 Anton Parr device avec porte-échantillon à lit traversé a été utilisée.

Lors de la première analyse, la poudre a été balayée par un flux de H_2/N_2 . La vitesse de montée en température était de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Un palier de 30 min a été effectué avant chaque diffractogramme enregistré à $T = \text{Amb}$, 300, 350, 400, 450, 500 et 550°C . Enfin après un palier de 30 min à 550°C , un autre diffractogramme à température ambiante a été enregistré.

Pour la seconde analyse, la poudre réduite a été balayée par un flux de O_2/N_2 . Les mêmes montée et descente en température ont été employées.

L'exploitation des résultats (indexation des raies de diffraction et identification des phases) a été faite grâce à un logiciel DIFFRACTAT comprenant une banque de données des fiches JCPDS.

II.2.5 Analyse thermique

Les analyses thermiques permettent de suivre l'évolution d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre de marque SETARAM 10⁻⁸. L'échantillon de masse de 40 mg a été analysé dans la gamme de température 30-500 °C.

- **Analyse thermogravimétrique (ATG)** variation de la masse ; elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétique de la réaction.
- **Analyse thermique différentielle (ATD)** variation de la différence de température entre l'échantillon et une référence ; elle permet d'identifier les phénomènes exothermiques ou endothermiques lors de la montée en température : évaporation, fusion, cristallisation, oxydation, transition de phase, etc.

II.2.6 Spectroscopie laser Raman (SLR)

En spectroscopie laser Raman, l'échantillon est soumis à une source lumineuse monochromatique de type laser. Porté à un niveau énergétique, il émet une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de même longueur d'onde. Toutefois, des photons, dans un nombre très limité de cas, peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Principe

Le principe de la spectroscopie laser Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à analyser. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie permet de produire des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (Figure II.3) :

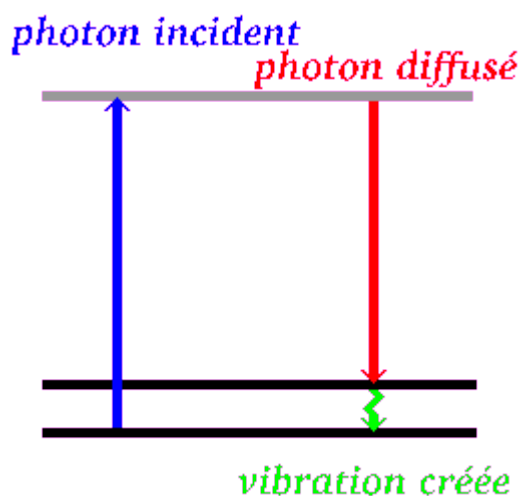


Figure II.3 : Schéma représentant le principe de la spectroscopie laser Raman

Appareillage et conditions opératoires

Les analyses SLR ont été effectuées sur l'appareillage Dilor.Jobin Yvon.spex. Au début, on dépose l'échantillon sur une plaque de verre. Le Laser passe par des filtres, qui ont pour rôle de diminuer la puissance initiale du Laser. Cette chaleur (en milliwatt) chauffe la surface du catalyseur. Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion, exprimée en cm^{-1} .

Conditions

- La longueur d'onde excitatrice utilisée est la raie à 532 nm d'un laser vert monochromatique à argon de type ND-YAG.
- Temps de chaque analyse = 3 fois 60 s;
- Puissances du Laser à la sortie du filtre :
 - Sans filtre = >4,06 mW ,

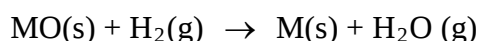
- Filtre $D_{0,3} = 4,06 \text{ mW}$,
- Filtre $D_{0,6} = 1,05 \text{ mW}$,
- Filtre $D_1 = 0,33 \text{ mW}$,
- Filtre $D_2 = 0,24 \text{ mW}$,
- Filtre $D_3 = 0,18 \text{ mW}$,
- Filtre $D_4 = < 0,1 \text{ mW}$.

II.2.7 Réduction en température programmée :

La technique TPR est largement utilisée comme moyen de caractérisation chimique dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elle consiste à suivre la réduction d'un catalyseur par de l'hydrogène dilué en fonction de la température.

Principe

Une masse connue d'échantillon solide est traversée par un flux gazeux contenant de l'hydrogène et est soumise à une montée en température contrôlée. La réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée. Nous avons opté pour la mesure de l'hydrogène consommé, car l'eau n'est pas forcément désorbée dès sa formation, ce qui peut créer un décalage en température entre les pics de réduction réels et ceux enregistrés.

Le nombre de moles d'hydrogène consommé par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les courbes de TPR. Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal (taux de réduction) est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

Appareillage

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures TPR est un appareil automatisé 2910 Micromeritics. Tous les gaz utilisés sont purifiés en amont de l'appareil par passage sur des tamis moléculaires. L'hydrogène consommé est mesuré au moyen d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD).

Protocole expérimental

La masse du catalyseur est soumise à un flux gazeux d'hydrogène dilué à 5 % dans l'argon (35ml/min), de 25°C jusqu'à 800°C avec une montée en température de 5°C/min et un palier de 2 heures à 800°C.

La masse du catalyseur et le flux du gaz réducteur sont choisis de façon à avoir une bonne résolution des pics de réduction [7].

II.3 Mesure de l'activité catalytique des solides dans l'oxyreforme de l'éthane

II.3.1 Description du montage du test catalytique

Les différentes réactions d'activation de l'éthane ont été réalisées à la pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit ci-dessous. Les tests catalytiques ont été réalisés sur un appareil de type « Sotalem » RDP 830 schématisé sur la figure II.3. Le banc catalytique comporte trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs,
- Le réacteur catalytique en quartz,
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

L'alimentation en C_2H_6/O_2 est réalisée à la pression atmosphérique à l'aide de manodétendeurs (2 bar) fixés sur les bouteilles de gaz. La régulation précise des débits se fait par un débitmètre massique de type Brooks 5878. Le mélange gazeux est homogénéisé avant d'aller dans la zone de réaction.

La masse du catalyseur utilisée est de 100 mg. Le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, capillaires, canalisation) est assuré par quatre enceintes thermostatées.

Le système utilisé permet l'introduction des gaz selon deux directions : soit l'injection des gaz dans le réacteur soit l'envoi direct vers l'analyse afin de les quantifier avant la réaction (injection à blanc) :

- Quand V_{14} , V_{15} fermées et V_{11} , V_{16} , V_{22} , V_{23} ouvertes, les réactifs sont analysés sans passer par le réacteur (injection à blanc).
- Quand V_{16} fermée et V_{11} , V_{14} , V_{15} , V_{22} , V_{23} ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.

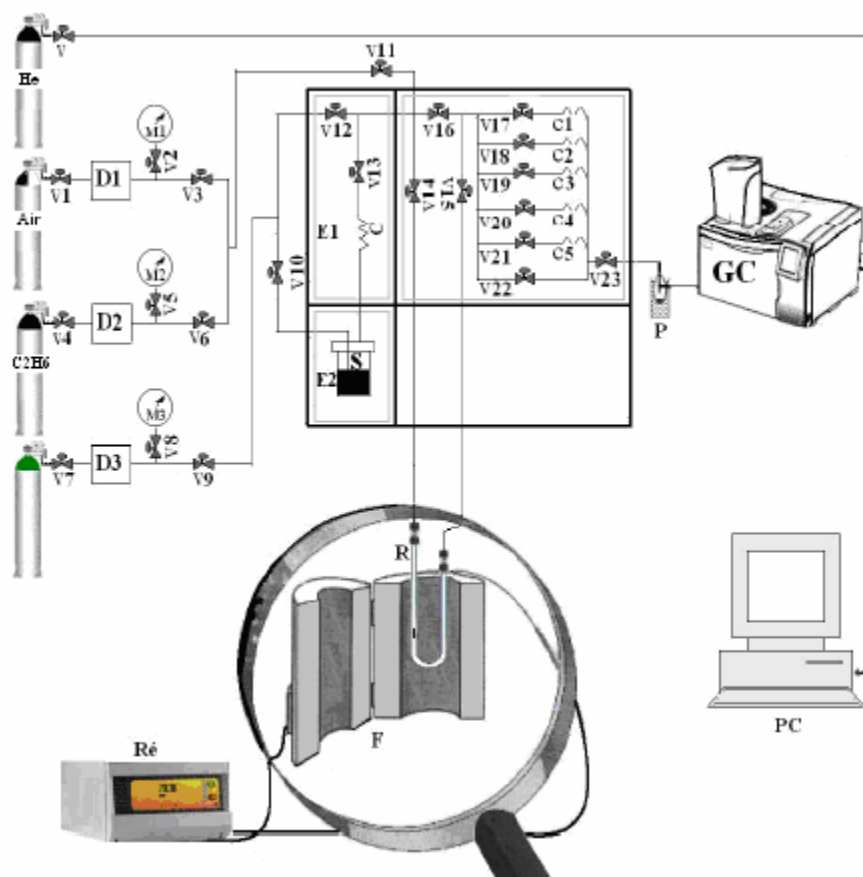


Figure II.3 : Schéma du bâti catalytique.

R : Réacteur contenant le catalyseur

GC : Chromatographe en phase gazeuse

Ré : Régulateur de la température du four

C1, C2,... : Capillaires

E : Enceintes thermostats

P : Piège à eau

D : Débitmètre

S : Saturateur

C : Condenseur

V : Vanne

F : Four

M_i : Manomètre

Les mélanges gazeux (réactifs) sont envoyés dans le réacteur en quartz de forme U (0,8cm de diamètre interne), dans lequel est placé l'échantillon entre deux morceaux de laine de quartz. Ensuite le réacteur est placé verticalement le long d'un four tubulaire équipé d'un programmeur de température à sonde de platine (Figure II.4).

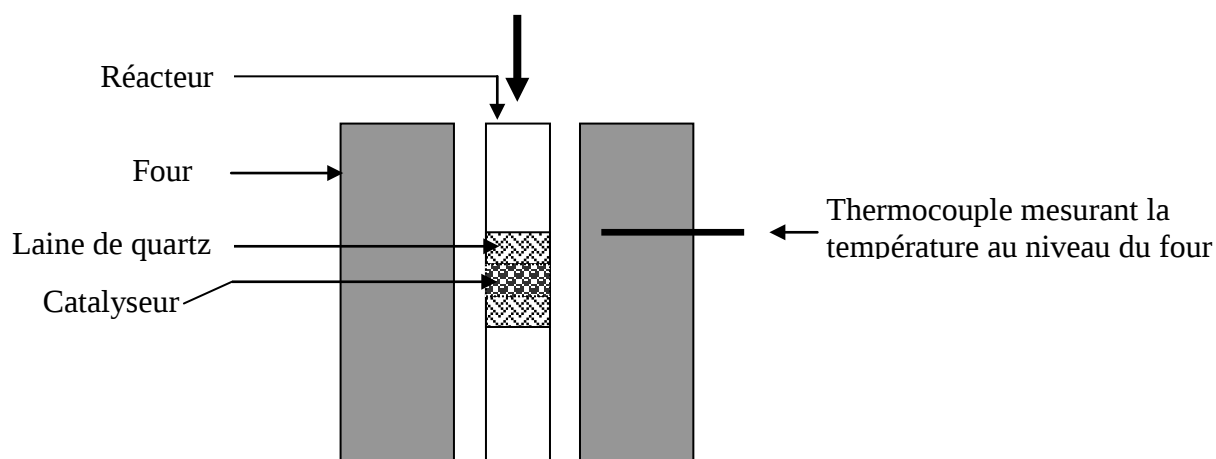


Figure II.4 : Schéma du réacteur lit fixe utilisé.

II.3.2. Analyse des produits de réaction

La détection et la quantification des gaz issus de la réaction de conversion de l'éthane est effectuée par chromatographie en phase gazeuse ("Perkin Elmer" type GC Clarus 500) pilotée par un ordinateur permettant l'analyse ainsi que l'enregistrement. Il est nécessaire de piéger l'eau avant l'analyse à cause des interférences entre les différents signaux. L'eau est enlevée du mélange gazeux par un piège (Figure II.3) refroidi dans un bain de glace qui condense l'eau formée au cours de la réaction, il est monté en série et placé en aval du réacteur.

Le chromatographe utilisé est équipé d'une colonne carboxene-1000 (longueur 15m, diamètre 1/8 pouces) contenant un tamis moléculaire de 60/80 mesh. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (détecteur à conductibilité thermique) dont le principe consiste à mesurer la tension de déséquilibre d'un pont de Whengestone. La réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. L'hélium ($0,9 \text{ l.h}^{-1}$) est utilisé comme gaz vecteur. Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire du produit

dans le mélange. Cependant, la réponse du catharomètre, basée sur la différence de conductibilité thermique, varie en fonction de la nature du gaz considéré. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz, grâce à

la formule suivante :
$$f_i = \frac{X_i \cdot D}{S_{i(moy)}} \cdot 10^4$$

Où :

f_i : facteurs de réponse molaires du détecteur en fonction des gaz.

$S_{i(moy)}$, X_i , D : sont respectivement la surface moyenne du pic chromatographique du gaz i , le pourcentage volumique du gaz i dans le mélange étalon et le débit total du gaz.

La figure II.5 représente le chromatogramme des différents gaz que nous avons étalonné.

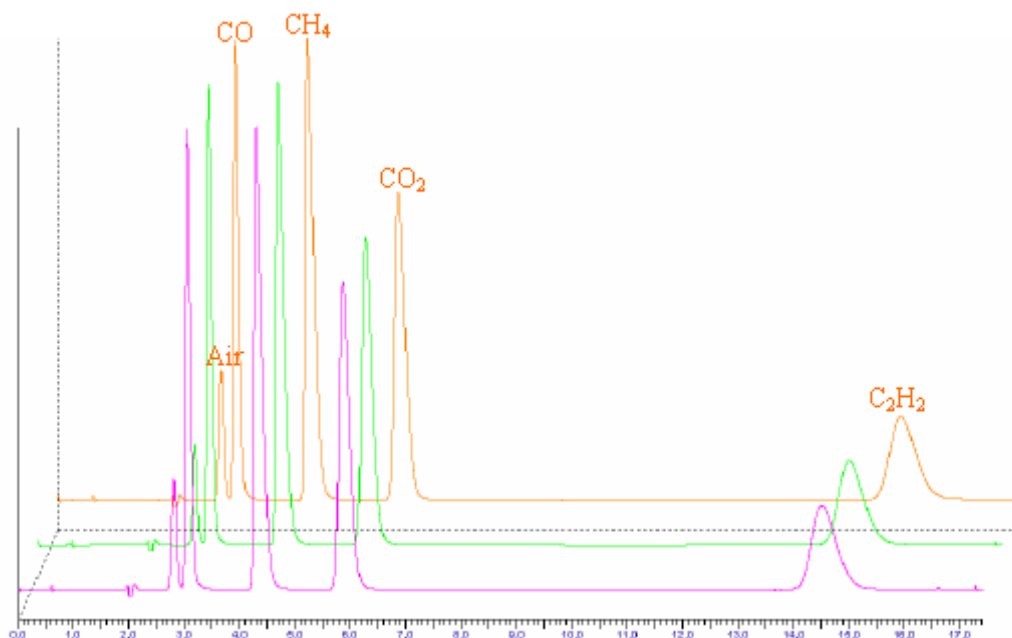


Figure II.5 : Chromatogrammes du mélange étalon (CO, CH₄, CO₂, C₂H₂).

Tableau II.1 : Composition du mélange étalon.

	Proportion des gaz (%)	Surface		
CO	10	5702302,58	5702302,58	5702302,58
CH ₄	20	9206711,91	9206711,91	8206711,91
CO ₂	12	7951981,27	7951981,27	7951981,27
C ₂ H ₂	49	5318302,97	5318302,97	5318302,97
N ₂	80	1450687,22	1450687,21	1450687,22
O ₂	20	627590,37	627590,37	627590,37

Les facteurs de réponse molaires des gaz détectés sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Facteurs de réponse molaires des gaz analysés par CPG.

Gaz analysés par CPG	Facteur de réponse molaire du gaz i (fi)
CO	0,01753678
CH ₄	0,02172328
CO ₂	0,01509058
C ₂ H ₂	0,09213465
C ₂ H ₄	0.09312646

Ces valeurs ont été obtenues en injectant un mélange gazeux de composition connue

II.3.3. Exploitation des résultats : grandeurs calculées

Les formules générales que nous avons utilisées pour calculer l'activité des catalyseurs (évaluée par la conversion de l'éthane) et les sélectivités en CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ sont données ci-dessous. Le chromatogramme du catalyseur Mo₁₁VPOx/Al est illustré sur la figure II.6.

$$\%Conv(C_2H_6) = \frac{n(C_2H_6)_{introduit} - n(C_2H_6)_{restant}}{n(C_2H_6)_{introduit}} * 100 = \frac{S(C_2H_6)_{introduit} - S(C_2H_6)_{restant}}{S(C_2H_6)_{introduit}} * 100$$

La sélectivité d'un catalyseur en produit i correspond au pourcentage de produit i formé au cours de la réaction sur l'ensemble des produits formés «i = CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄» en respectant la stoechiométrie de la réaction. Les sélectivités des produits i = (CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄) sont notées %Sel.(CO), %Sel.(CH₄), %Sel.(CO₂), et %Sel.(C₂H₄) respectivement. Elles ont été calculées par la relation suivante :

$$\%Sel. \text{ en produit}(i) = \frac{\text{Nombre de moles de produit } (i)}{\sum \text{Nombre de moles des produits } (i)} * 100 = \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum S_i * f_i * a_i} * 100$$

Dans ces formules, nous avons utilisé les symboles suivants :

- ✓ $n(C_2H_6)_{introduit}$, $n(C_2H_6)_{restant}$: nombres de moles respectivement pour C₂H₆ introduit et C₂H₆ n'ayant pas réagi (restant).
- ✓ $S(C_2H_6)_{introduit}$, $S(C_2H_6)_{restant}$: aires obtenues par CPG pour C₂H₆ introduit et C₂H₆ restant et S_i : aires obtenues pour le gaz i «i = CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄».
- ✓ f_i : facteurs de réponse en chromatographie du gaz i «i = CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄»

✓ a_i : coefficients stoechiométriques du gaz i « $i = \text{CO}, \text{CH}_4, \text{CO}_2$ et C_2H_4 » dans l'équation de réaction.

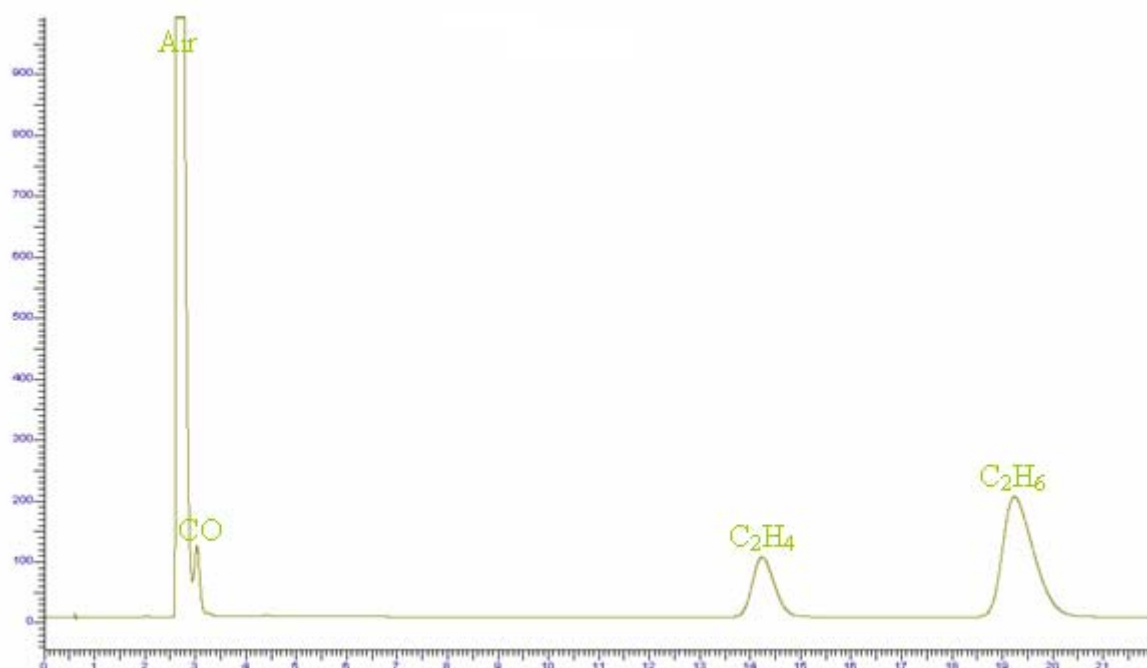


Figure II.6 : Exemple de chromatogramme obtenu sur le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ calciné à 600°C , $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1$ et $T = 550^\circ\text{C}$.

Références bibliographiques

1. E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, F. G. Young, P. H. Kassai, J.Catal., 52 (1978) 116.
2. H. Pines, R. Olberg, V. Ipattieff, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 537.
3. G. A. Parks, Chem. Rev. 65 (1965) 177.
4. S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C3 (1970) 285.
5. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak and D. A. Shirley, Phys. Rev. B 9 n°2 (1974) 381.
6. D. A. Monti et A. Baiker, J. Catal. 83 (1983) 323.
7. P. Malet and A. Caballero, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I 84 (1988) 2369.

INTRODUCTION.

D'après de nombreux travaux de la littérature (chapitre I), les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène peuvent posséder des propriétés catalytiques différentes selon que ces catalyseurs soient modifiés par le vanadium (système V-Mo-O) ou par d'autres éléments tels que le niobium (V-Mo-Nb), le tellure (V-Mo-Te) ou le tungstène (V-Mo-W).

En raison du grand nombre d'applications que le système V-Mo-O peut trouver en catalyse hétérogène, celui-ci a fait l'objet de nombreuses publications dans des revues spécialisées. L'étude de ce système a permis de mettre en évidence l'existence de nombreuses phases mixtes [1-4] parmi lesquelles la phase V-Mo de structure hexagonale de type $h\text{-MoO}_3$ [5-6]. Cependant, les résultats ne sont pas tous concordants voire controversés et particulièrement en ce qui concerne le domaine d'existence et de stabilité thermique de cette solution solide.

Si les oxydes binaires MoV, Mo-P et V-P ont été largement décrits dans la littérature [7-11], l'oxyde ternaire VMoP a été peu étudié et seule une étude de caractérisation a été faite [12].

Le comportement catalytique de ces oxydes mixtes Mo-V, Mo-P, V-P et VMoP semble fortement dépendant du degré d'oxydation du molybdène et du vanadium, de la teneur en phosphore ainsi que de la nature et de la force des sites acides et basiques.

Dans ce chapitre, nous allons étudier ex-situ et in-situ les propriétés physico-chimiques de deux séries de catalyseurs avant et après leur réaction dans l'oxydation partielle de l'éthane :

- les catalyseurs massiques : Mo_{11}O_x , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$
- les catalyseurs supportés sur la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\text{Mo}_{11}\text{O}_x/\text{Al}$, $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$

Au cours de cette étude, nous tenterons de mettre en évidence le rôle du phosphore et l'influence du support sur la structure et la composition de la surface du système ternaire $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ massique et supporté.

III.I. ETUDE DES OXYDES MASSIQUES MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x :

Les oxydes de molybdène, modifiés par le vanadium et le phosphore, ont été caractérisés par :

- leur surface spécifique
- la diffraction des rayons X (DRX)
- la spectroscopie laser Raman (SLR)
- analyse thermique gravimétrique (ATG)
- par leurs propriétés redox utilisant :
 - la diffraction des rayons X à haute température (HT-DRX)
 - la spectroscopie des photoélectrons X à haute température (HT-XPS)
 - la réduction en température programmée (RTP)

III.I.1. Evolution de la surface spécifique :

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées ex-situ avant et après le test catalytique. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Evolution des surfaces spécifiques des systèmes massiques Mo₁₁O_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x après calcination à 400°C et après réaction à 550°C.

Système catalytique	MoO _x	Mo ₁₁ VO _x	Mo ₁₁ VPO _x
S (m ² /g) Après calcination	2	5	6
S (m ² /g) Après réaction	1	2	3

Les résultats des surfaces spécifiques sont faibles, elles varient entre 2 et 6 m²/g pour les systèmes calcinés. Après le test catalytique elles subissent une légère diminution (1 et 3), ces valeurs sont trop faibles et ne peuvent faire l'objet d'une discussion.

III.I.2. Diffraction des rayons X :

Les figures III.1 et III.2 représentent les diffractogrammes des oxydes massiques MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x (Mo/V = 11 et V/P = 1) avant et après réaction.

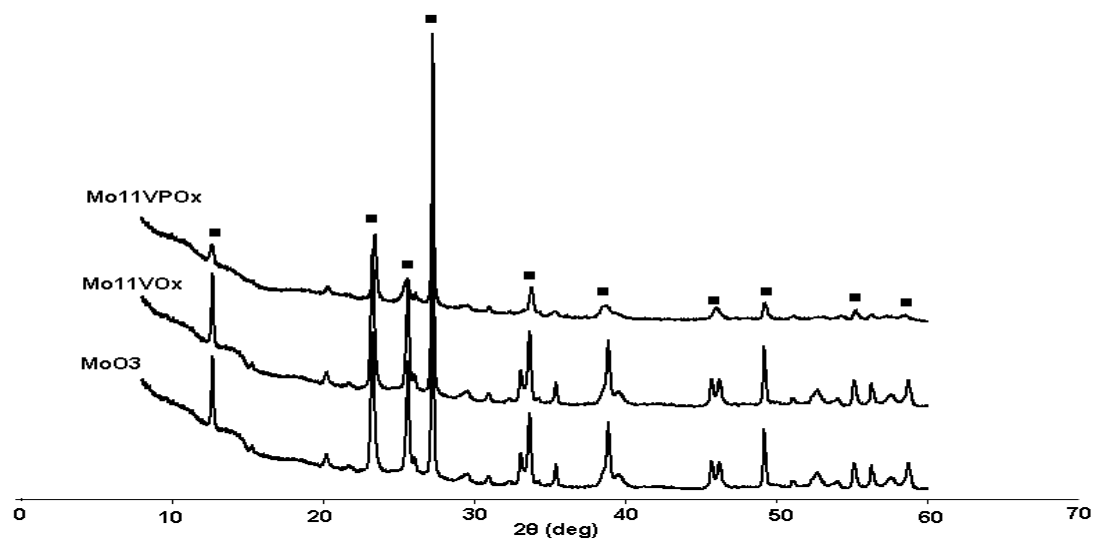


Figure III.1: Spectres DRX des catalyseurs MoO_3 , Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ calcinés à 400°C

■ : MoO_3

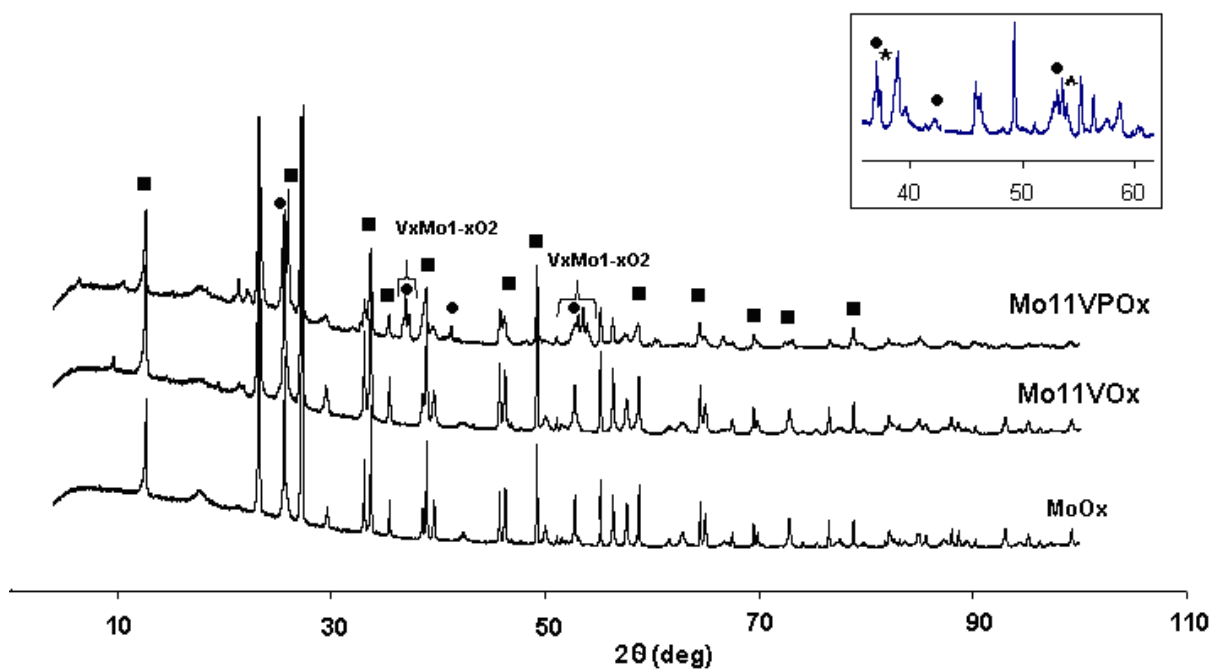


Figure III.2 : Spectres DRX des catalyseurs MoOx , Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ usés à 550°C :

■ : MoO_3 , ● : MoO_2 , * : $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ [7]

Les principaux résultats obtenus au cours de cette analyse sont les suivants :

Catalyseurs calcinés :

- ✓ Le diffractogramme de MoOx est identique à celui de Mo₁₁VOx où seule la phase MoO₃ est observée (Fig. III.1).
- ✓ Les catalyseurs MoOx et Mo₁₁VOx présentent une meilleure cristallinité comparés au catalyseur contenant le phosphore Mo₁₁VPOx. Celle-ci se traduit, sur le diffractogramme de Mo₁₁VPOx, par une faible intensité et un élargissement des raies avec une résolution moindre.
- ✓ Pour l'ensemble des catalyseurs calcinés, nous n'avons mis en évidence aucune phase mixte entre le molybdène, le vanadium ou le phosphore. Les diffractogrammes des solides ne présentent que les raies caractéristiques de la phase MoO₃ orthorhombique (JCPDS 76-1003). Pour le solide Mo₁₁VPOx, on note un déplacement de la plupart des raies vers les faibles distances réticulaires ($2\theta \sim -0,02$ à $+0,05$). Ce shift pourrait être dû à un changement des paramètres cristallographiques de la structure de MoO₃ causé par l'incorporation du vanadium et/ou du phosphore dans la maille ou par la formation de lacune d'oxygène de structure MoO_{3-x} [7]. Aucune phase cristalline contenant les oxydes de vanadium ou de phosphore n'est détectée. Ceci pourrait être dû soit à la petite taille des cristallites (<4nm) à cause probablement de la faible teneur de ces deux éléments.

Catalyseurs usés :

- ✓ Après le test catalytique dans l'oxydation partielle de l'éthane, les catalyseurs MoOx et Mo₁₁VOx ne subissent aucun changement structural, on retrouve les raies de diffraction caractéristiques de la phase MoO₃ orthorhombique. Cependant, pour le catalyseur contenant le phosphore, on observe l'apparition de nouvelles raies situées à ($2\theta \sim 26,0, 37,0, 41,5, 53-54^\circ$); elles sont caractéristiques de la phase MoO₂. La réduction in-situ de l'oxyde de molybdène (MoO₃ $\leftrightarrow$ MoO₂) par le mélange réactionnel serait donc assistée par le phosphore. Deux épaulements, situés à $37,8^\circ$ et $54,3^\circ$ dans la montée des raies 37 et 54° , sont attribués, selon les données de la littérature [7, 8], à la phase mixte V_xMo_{1-x}O₂ ($x_{\max} = 0,12$).

III.1.3. Spectroscopie laser Raman (SLR) :

Pour l'étude de nos échantillons, nous avons également utilisé la spectroscopie Raman. Cette technique donne des informations qui, dans certains cas, peuvent compléter celles fournies par la diffraction des rayons X. En effet, elle permet l'identification de diverses espèces présentes en monocouche ou en multicouche. Dans le tableau III.2 nous avons regroupé les principales raies Raman de vibration caractéristiques des espèces de molybdène, vanadium et phosphore observées par plusieurs auteurs. Elles vont nous servir de référence pour l'interprétation de nos résultats SLR.

Tableau III.2 : Les principales raies Raman de vibrations caractéristiques des espèces de vanadium, molybdène et phosphore relevées dans la littérature.
F: forte, M: moyenne, f: faible

	($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Référence
MoO ₃ orthorombique	999 (F) 820 (F) 672 (M) 383 (f) 342 (f) 290 (M) 250 (f) 163 (f)	[7, 9-11]
MoO ₂	742 (f) 572 (f) 498 (f) 362 (M) 344 (f) 229 (M) 200 (F)	[11, 13]
V ₂ O ₅	994 (F) 701 (M) 525 (f) 409 (M) 295 (f) 285 (f) 143 (f)	[7, 14-15]
P ₂ O ₅	1424 (f) 1390 (f) 724 (F) 560(M) 425 (M)	[16]

Les spectres Raman des catalyseurs massiques MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x, enregistrés après une calcination à 400°C et après le test catalytique (C₂H₆/O₂= 1) à 550°C, sont illustrés sur les figures III.3 et III.4.

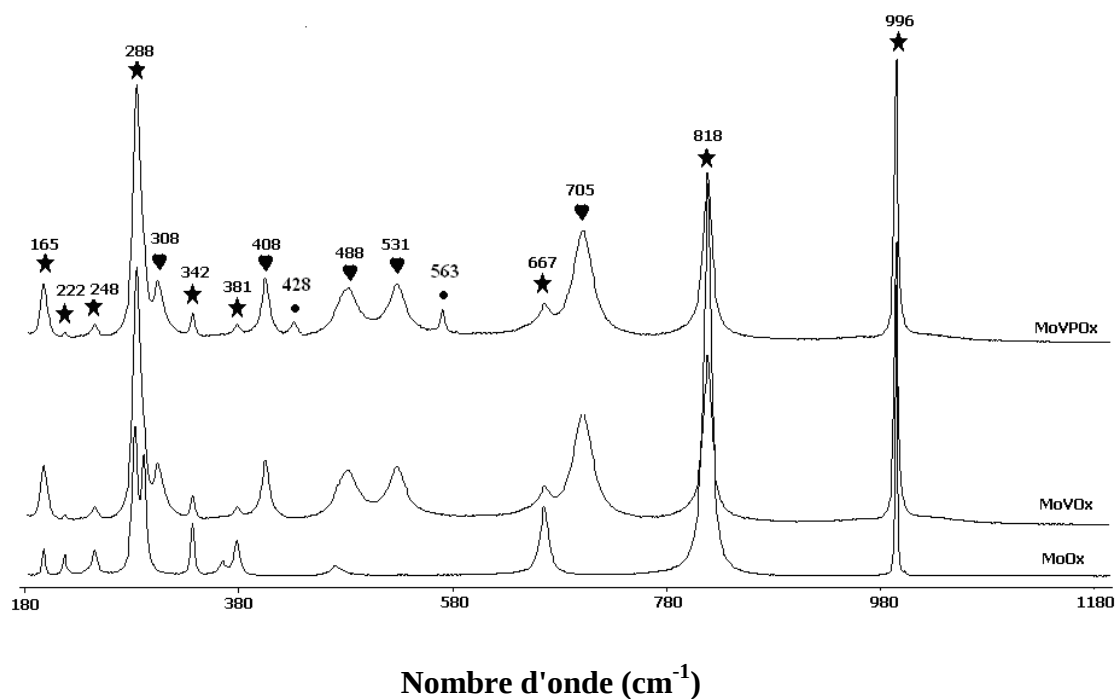


Figure III. 3 : Spectre Raman des catalyseurs MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx calcinés à 400°C. ★ : MoO₃, ♥ : V₂O₅, ● : P₂O₅

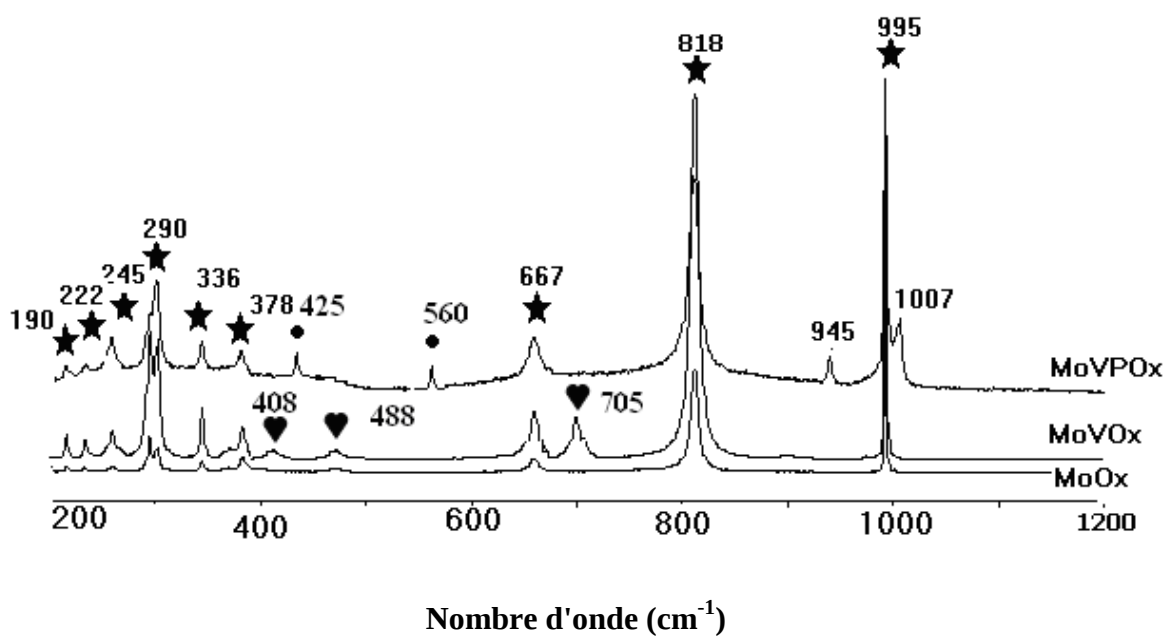


Figure III. 4 : Spectre Raman des catalyseurs MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx après le test catalytique à 550°C. ★ : MoO₃, ♥ : V₂O₅, ● : P₂O₅

L'examen des spectres obtenus nous a permis de faire les observations suivantes :

- ✓ Pour l'ensemble des échantillons analysés après une calcination à 400°C, les spectres Raman des particules examinées (en moyenne 10 particules pour chaque échantillon) sont analogues. Exceptée l'intensité relative des signaux qui peut être différente, les spectres présentent les mêmes bandes de vibrations traduisant ainsi, pour les particules analysées, des compositions quasiment similaires et dans une première approximation une bonne homogénéité des échantillons analysés.
- ✓ Les catalyseurs MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx calcinés à 400°C (Figure III.3) présentent les bandes de vibration à 996, 818, 667, 342, 288, 248 et 165 cm⁻¹ caractéristiques de la phase α -MoO₃ [7, 9-11]. Les bandes de vibration à 705, 531, 408 et 308, observées dans le cas des catalyseurs Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx et celles à 425, 560 cm⁻¹ dans le cas de Mo₁₁VPOx, sont attribuées respectivement à la phase V₂O₅ [7, 14-15] et P₂O₅ [16]. Ces dernières phases n'ont pas été observées par DRX (chapitre III § I.1). L'absence des raies DRX, correspondant à V₂O₅ et P₂O₅, peut suggérer, à notre avis, que ces deux oxydes existent sous forme de particules finement dispersées dans l'échantillon (faible taille des cristallites) où ils se trouvent en faible teneur (Mo/V = 11).
- ✓ Après le test catalytique (Figure III.4), on note la disparition des bandes caractéristiques de V₂O₅ et l'apparition de deux nouvelles raies situées à 945 et 1007 cm⁻¹ sur le spectre Raman du catalyseur contenant le phosphore Mo₁₁VPOx. La raie à 1007 cm⁻¹ est attribuée à M=O stretching mode [15, 17-18]. Quant à la raie située à 945 cm⁻¹, elle correspondrait, d'après les travaux de Mestl [10,17], à des vibrations des groupements Mo-V-O liés. Lors de son étude faite sur le système Mo-V-Nb-Pd-O, Roussel [18] a suggéré que de telles vibrations (des groupements Mo-V-O liés) pourraient témoigner de la présence de la phase Mo₅O₁₄ dopée par le vanadium ou de l'oxyde de molybdène de structure hexagonale ou orthorhombique partiellement substitué par le vanadium (e.g. Mo_{1-x}V_xO_{3-x/2}, x_{max}=0,13). D'après Banares [19], les espèces d'oxygène, formées au cours du cycle catalytique redox dans l'oxydation des hydrocarbures, favoriseraient les interactions entre Mo et V puis la formation de sous oxydes mixtes Mo-V-O ayant des sites de molybdène ou de vanadium à l'état réduit [11, 13].

D'après nos résultats DRX et Raman, nous pouvons conclure, en accord avec Banares, que les interactions entre Mo et V, améliorées au cours du test catalytique, favorisent la formation de la phase oxyde mixte Mo-V-O, telle que la phase Mo_{1-x}V_xO_{3-x/2} ou

$V_xMo_{1-x}O_2$, observée par DRX sur le catalyseur contenant le phosphore. L'absence de cette phase, dans le cas du catalyseur $Mo_{11}VO_x$ ne contenant pas de phosphore, met bien en évidence l'influence de cet élément sur les interactions entre le molybdène et le vanadium ainsi que son rôle dans la formation de l'oxyde mixte Mo-V-O.

III.I.4. Analyses thermiques

Le comportement thermique des précurseurs des oxydes MoO_x , $Mo_{11}VO_x$ et $Mo_{11}VPO_x$ (notés respectivement Mo, MoV et MoVP) a été étudié par thermogravimétrie. Les résidus de masse récupérée après analyse ATG ont été analysés par DRX. Les pertes de masse, observées au cours du traitement thermique, et les spectres DRX obtenus sont donnés sur les figures III.5-8 et dans le tableau III.3.

Les thermogrammes obtenus mettent en évidence trois principales zones de pertes de masse :

- ✓ La première perte de masse, observée vers 190-203°C, correspond à la perte d'eau de structure, le phénomène associé à cette perte de masse est endothermique.
- ✓ la seconde perte de masse, ayant lieu vers 230-244°C pour les précurseurs Mo et $Mo_{11}V$ et vers 270-293°C pour le précurseur $Mo_{11}VP$. Elle correspond à l'élimination des espèces NH_4^+ . Les effets thermiques associés à cette perte de masse sont endothermiques. Notons que cette étape correspond à la plus grande perte de poids pour le précurseur contenant le phosphore. Ainsi, ce résultat laisse penser que la plus grande quantité de NH_4^+ dans le précurseur contenant le phosphore est éliminée au cours de la deuxième étape.
- ✓ Enfin, la dernière perte de masse, enregistrée vers 270-330°C pour les précurseurs Mo et MoV est due à l'élimination totale de l'ammonium n'ayant pas été éliminée au cours des deux étapes précédentes. Elle conduit à la formation de oxydes de Mo, V et P. Pour le solide $Mo_{11}VPO_x$, cette étape est différente, elle est accompagnée par un effet exothermique (signal centré à 448°C) et correspond à une perte de poids relativement faible par rapport à la perte de poids totale. Ce phénomène exothermique pourrait être attribué à la transformation de la phase de type h- MoO_3 métastable en phase α - MoO_3 orthorhombique. Rappelons que la phase hexagonale est stabilisée uniquement en présence de NH_4^+ ou/et de protons qui sont situés dans les larges tunnels orientés suivant

l'axe c de la structure hexagonale. Une fois ces ions éliminés, la structure hexagonale évolue vers la formation de α -MoO₃ ou de la phase mixte Mo_{1-x}V_xO_{3-x/2} [7, 18, 21-22]. Pour déterminer la nature des gaz issus de la décomposition de la phase hexagonale h-MoO₃, Mougin [21] a utilisé un spectromètre de masse couplé à la thermobalance. L'étude a été réalisée sur le système V-Mo. Les résultats, ont montré la présence de : NH₃, N₂ et NO. En effet, les oxydes mixtes V-Mo et l'oxyde α -MoO₃, présents en grande quantité après décomposition de la phase hexagonale, ont la faculté d'oxyder l'ammoniac en N₂, et parfois en NO et/ou N₂O [23-24]. Ces observations confirment la présence d'ions ammonium dans la structure hexagonale et rejoignent les résultats donnés par Darriet [25], Hu [26], Dupont [27] ou Olenkova [28] qui ont conclu que la formule de la phase hexagonale est du type A_xV_xMo_{1-x}O₃ avec A= NH₄⁺ ou H⁺.

- ✓ L'analyse par DRX des résidus (obtenus après analyse ATG) montre, pour les trois solides, des diffractogrammes similaires où seule la phase α -MoO₃ est observée. Aucune phase cristalline contenant les oxydes de vanadium ou de phosphore n'est détectée.

L'ensemble de ces résultats montre une fois de plus l'effet structurant du phosphore observé par DRX et Raman. En effet, la décomposition thermique du précurseur Mo₁₁VPO_x passe par la formation de la phase hexagonale h-MoO₃ métastable qui se décompose, lors d'un phénomène exothermique (à 448°C), en phase α -MoO₃ ou en solution solide Mo_{1-x}V_xO_{3-x/2} orthorhombique.

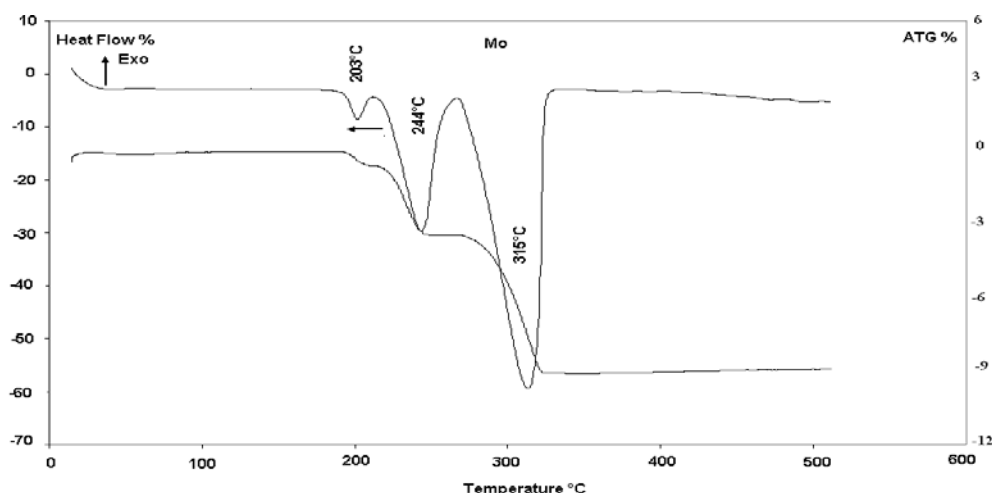


Figure III.5 : Analyse thermique du précurseur de Mo

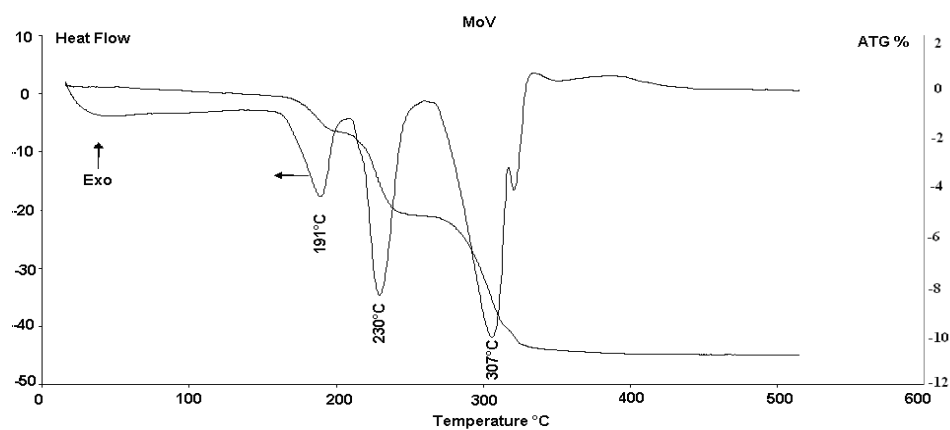


Figure III.6 : Analyse thermique du précurseur de MoV

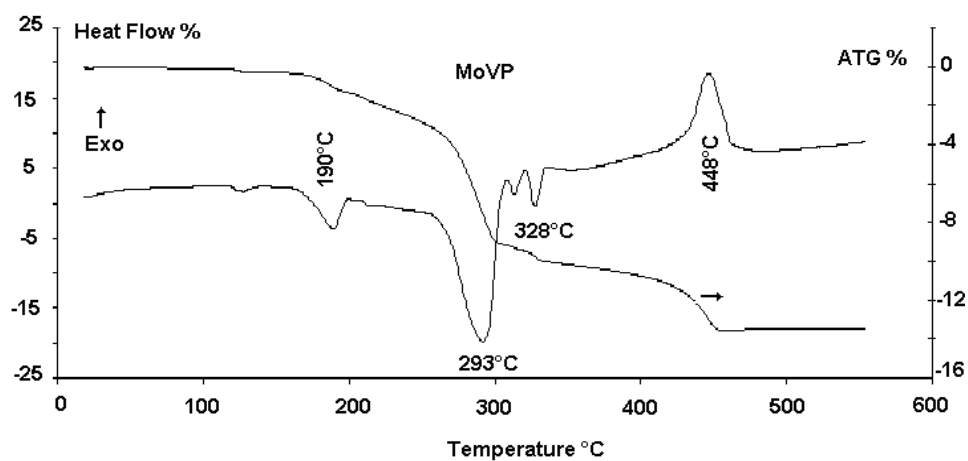


Figure III.7 : Analyse thermique du précurseur de MoVP

Tableau III.3 : Les pertes de masse observées au cours du traitement thermique des précurseurs Mo, MoV et MoVP.

Précurseur	Δm		Attribution
1 ^{ère} étape	Mo	-1%	perte de molécules d'eau de structure
	MoV	-1.5%	
	MoVP	-1,5%	
2 ^{ème} étape	Mo	-3 %	élimination des espèces NH_4^+
	MoV	-3,5%	
	MoVP	-7,5%	
3 ^{ème} étape	Mo	-5 %	élimination totale des espèces NH_4^+ suivie de la décomposition des précurseurs en oxydes correspondants MoO_3 , V_2O_5 , P_2O_5 et/ou MoV
	MoV	-5,5%	
	MoVP	-3%	
Perte Globale	Mo	-9%	
	MoV	-10,5%	
	MoVP	-12%	

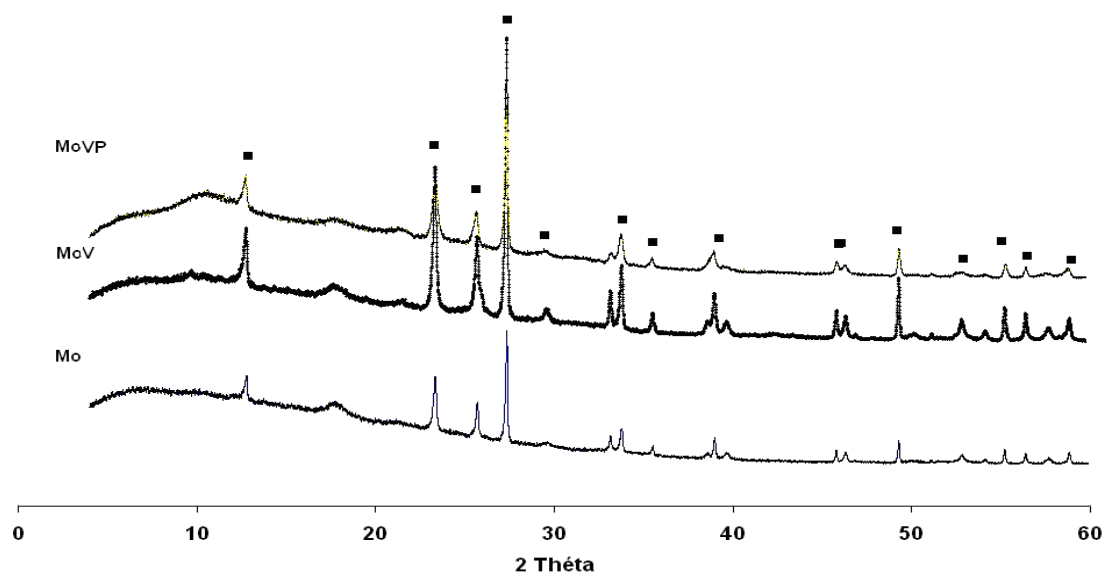


Figure III.8 : Les diffractogrammes des résidus obtenus après ATG de Mo, MoV et MoVP .

III.1.5. Propriétés redox des catalyseurs:

III.1.5.1. Diffraction des rayons X à haute température (HT-XRD)

Nous avons étudié, par HT-DRX dans le domaine de températures 25-550°C, le comportement redox des solides Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ en les réduisant avec H_2/N_2 puis en les réoxydant avec l'air à différentes températures de réduction et d'oxydation. La durée, pour chaque traitement (réducteur ou oxydant), est de 30 mn. Les figures III.9-12 montrent les spectres DRX obtenus à différentes températures de prétraitement (réduction ou réoxydation). Cette étude est menée in-situ.

a/

réduction :

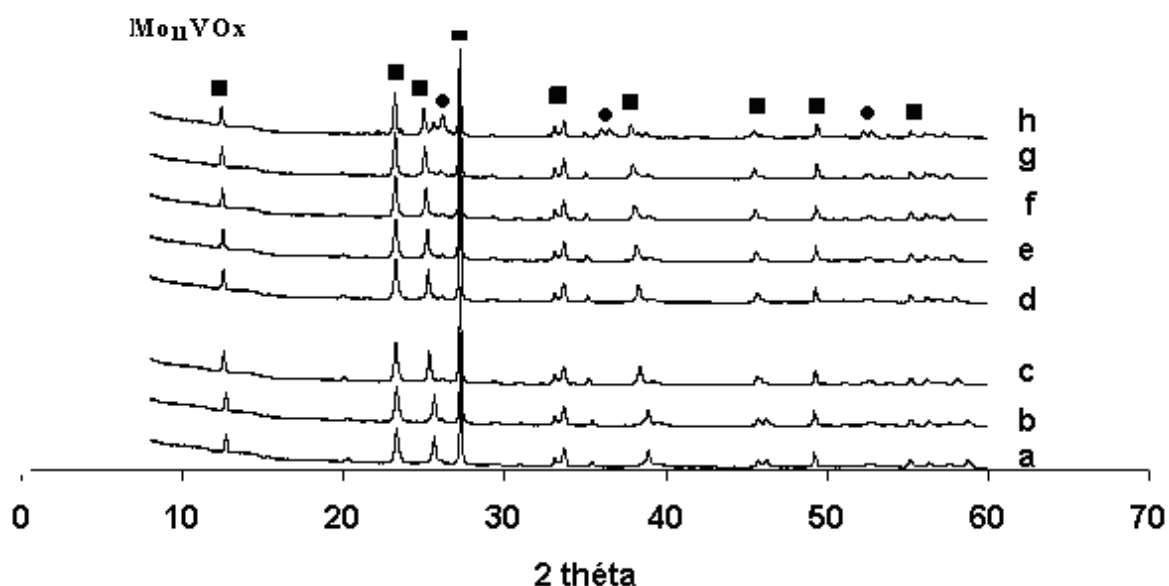


Figure III.9 : Diffractogrammes du catalyseur Mo_{11}VOx calciné à 400°C et réduit par H_2/N_2 à différentes températures de réduction entre 25 et 550°C. a : après calcination à 400°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C

■ : MoO_3 , ● : MoO_2

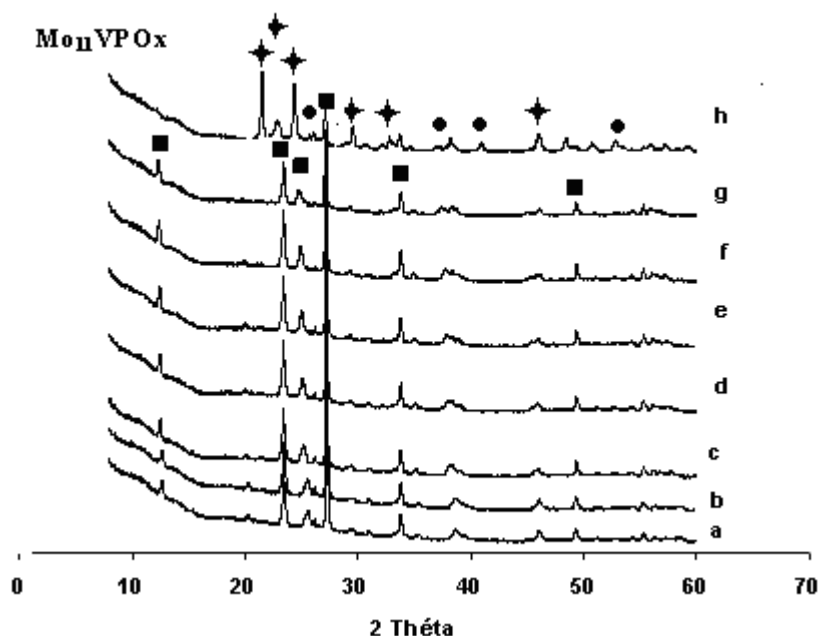


Figure III.10 : Diffractogrammes du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ calciné à 400°C et réduit par H_2/N_2 à différentes températures entre 25 et 550°C . a : après calcination à 400°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C

■ : MoO_3 , ● : MoO_2 , ★ : Mo_5O_{14}

D'après l'allure des diffractogrammes obtenus (figures III.9 et III.10), les deux échantillons Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ n'ont pas le même comportement vis à vis du traitement réducteur.

- Jusqu'à 500°C , les spectres DRX du catalyseur Mo_{11}VOx , obtenus après différents traitements réducteurs par H_2/N_2 , ne présentent aucune différence avec celui du catalyseur calciné non réduit (figure III.9 a). A partir de 550°C , le traitement réducteur conduit à la formation de la phase MoO_2 ($\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Mo}^{4+}$) caractérisée par les raies de diffraction $2\theta = 26,0, 37,0, 53-54^\circ$ (JCPDS 78-1073). Pour ce catalyseur, la réduction n'a mis en évidence aucune phase cristalline contenant le vanadium.
- Dans le cas du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ à base de phosphore, la réduction commence également à partir de 550°C (figure III.10) mais avec la disparition quasi totale des raies de diffraction de MoO_3 sur le spectre DRX. Cette réduction semble beaucoup plus avancée que dans le cas du catalyseur Mo_{11}VOx . A cette température de réduction, on

note, en plus des raies de diffraction correspondant à la phase MoO_2 , l'apparition de nouvelles raies, caractéristiques d'une phase de type Mo_5O_{14} . La présence de la phase Mo_5O_{14} est identifiée, dans la littérature, par les raies les plus intenses situées à $d(\text{\AA})/2\theta^\circ = 3,99/22,2$ et $3,56/24,94$ (JCPDS 31-1437) [1, 6, 11, 23-24]. D'après Ekstrom [25], la phase Mo_5O_{14} a la structure des oxydes $(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_{2,8}$. Cependant, Mo_5O_{14} et $(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_{2,8}$ diffèrent par leur stabilité. La phase Mo_5O_{14} est métastable, elle se forme vers 500°C et lorsqu'on augmente la durée de chauffe à cette même température, elle subit une transformation en $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ et MoO_3 . Par contre, les phases $(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)_5\text{O}_{14}$ présentent une bonne stabilité même à des températures relativement plus élevées (600 - 760°C), leur structure est maintenue même si on prolonge le temps de chauffe pendant plusieurs semaines [25, 26]. Par ailleurs, dans une étude effectuée sur le système MoVWO_x , Dieterle et coll. [6] rapportent qu'une phase de type $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$, analogue à celle que nous avons détectée, cristallise dans le domaine de température 530 - 550°C . Ce résultat va tout à fait dans le sens de nos analyses. En plus de la phase ayant la structure de $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$, les auteurs ont également observé des oxydes du type MoO_2 monoclinique et MoO_3 orthorhombique. Ces deux types d'oxydes sont différents des oxydes purs MoO_3 et MoO_2 . Les mailles des deux oxydes type MoO_x semblent avoir subi des déformations comparées à celles des oxydes purs. Pour l'oxyde type- MoO_3 , comparé à l'oxyde pur MoO_3 , la maille semble avoir subi une elongation suivant les axes a et c et une contraction suivant l'axe b . Pour l'oxyde type- MoO_2 , l'analyse montre une contraction suivant l'axe c . Les différences, observées entre les paramètres de l'oxyde pur MoO_x et ceux de l'oxyde type- MoO_x , sont interprétées par une incorporation de V et/ou de W dans la maille cristalline de l'oxyde MoO_x créant ainsi des déformations. Dans une étude réalisée sur MoVW , Kihlberg [23] rapporte que la formation de matériau cristallisé de type Mo_5O_{14} (association de molybdène VI et du molybdène IV) nécessite la présence des oxydes type- MoO_3 et de MoO_2 .

D'après les différents travaux de la littérature et nos propres résultats expérimentaux, sur le comportement redox des matériaux à base de molybdène, nous pouvons suggérer que la formation de la phase, ayant la même structure que l'oxyde $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$, que nous avons observée au cours du traitement réducteur du solide contenant le phosphore ($\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$), est liée à la présence de cet élément. L'absence de raies de diffraction, caractéristiques de cette phase sur le spectre DRX de l'échantillon

sans phosphore (Mo_{11}VOx), conforte cette idée. Par ailleurs, la bonne stabilité de cette phase, comparée à celle de l'oxyde $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$, vis à vis du traitement réducteur, laisse penser qu'elle contient du vanadium et serait du type oxyde mixte $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$ [7]. La formation de cet oxyde mixte se ferait par substitution du molybdène par le vanadium, et serait favorisée en présence du phosphore.

b/ réoxydation :

- La réoxydation, par l'air à différentes températures entre 25 et 550°C, de l'échantillon sans phosphore Mo_{11}VOx a lieu vers 400°C. A cette température, la principale phase identifiée est $\alpha\text{-MoO}_3$. La phase MoO_2 , résiduelle à 400°C, disparaît complètement à 450°C (Figure III.11).
- La réoxydation, dans les conditions précédentes, de l'échantillon contenant le phosphore montre que l'oxyde de type $\theta\text{-Mo}_5\text{O}_{14}$ (assimilé à la phase $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$) est stable sous oxygène jusqu'à 400°C (Figure III.12), à partir de cette température, il se transforme en MoO_3 . A 350°C, on note également la disparition du dioxyde de molybdène MoO_2 . A 500°C, le diffractogramme de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, réduit par H_2/N_2 puis réoxydé par l'air, ne présente aucune différence avec celui du trioxyde de molybdène MoO_3 . En se basant sur les résultats de la littérature [30], on suggère que le traitement oxydant de ce type de phase $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$ conduirait à sa disproportionation en MoO_3 (ou en $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ de même structure que MoO_3) et MoO_2 .

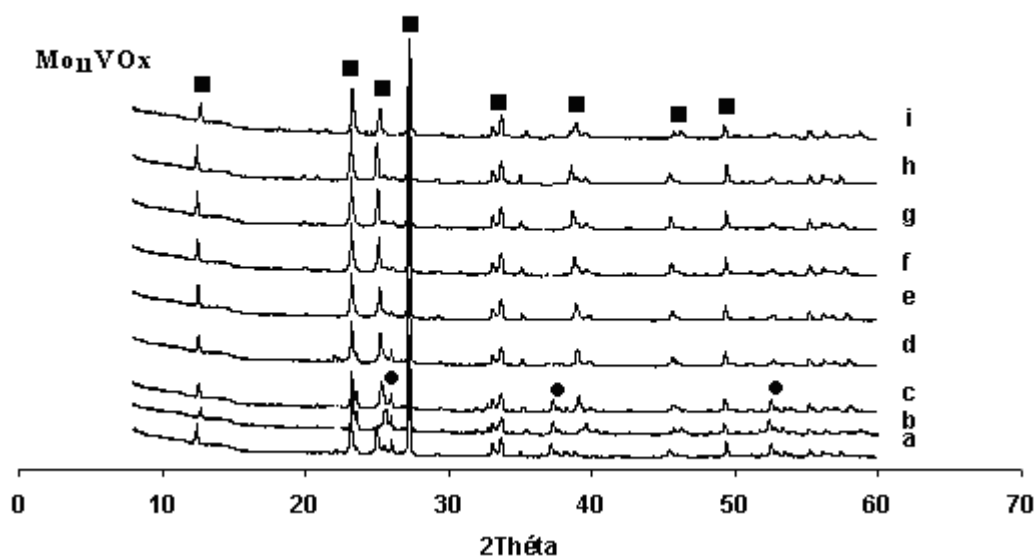


Figure III.11 : Les diffractogrammes à différentes températures de réoxydation du catalyseur Mo_{11}VOx réduit à 550°C. a : après réduction à 550°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C ; i : après refroidissement à température ambiante ; ■ : MoO_3 , ● : MoO_2

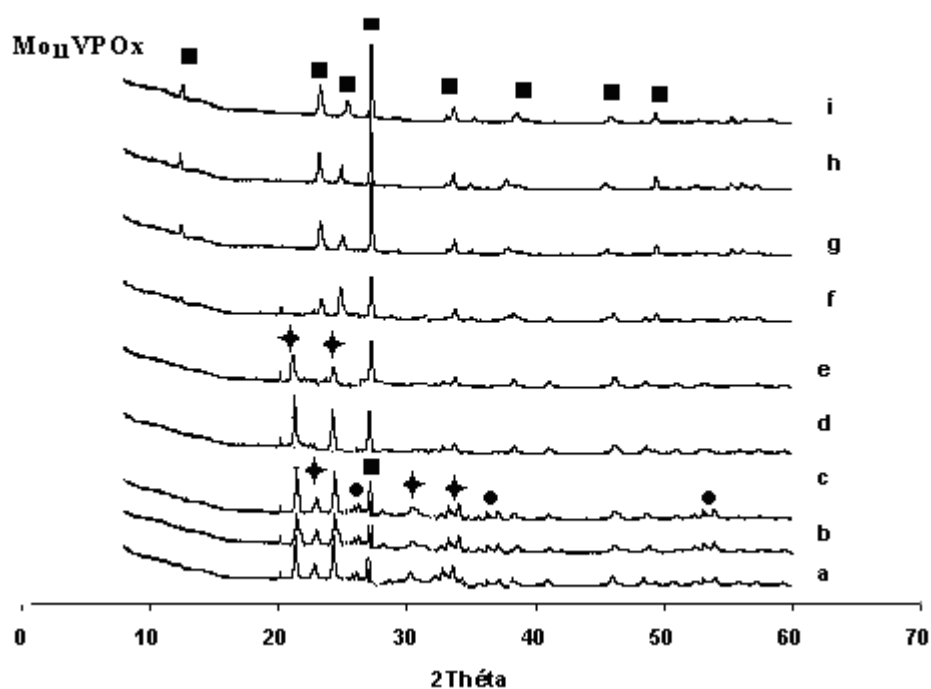


Figure III.12 : Les diffractogrammes à différentes températures de réoxydation du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ réduit à 550°C. a : après réduction à 550°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C ; i : après refroidissement à température ambiante ; ■ : MoO_3 , ● : MoO_2 , ✦ : Mo_5O_{14}

III.I.5.2. Spectroscopie de photoémission induite par rayons X à haute température (HT-XPS)

La photoémission X fournit des informations sur la composition élémentaire de la surface d'un solide. L'une des applications de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X est la détermination des concentrations relatives des différents éléments en surface et leur degré d'oxydation. Dans le cas de notre étude, elle a été utilisée pour suivre l'évolution de la surface des catalyseurs Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ pendant les différents traitements thermiques. Nos échantillons ont été analysés après une calcination à 400°C puis après une réduction en isotherme à 450°C et enfin après une réoxydation en isotherme à 450°C dans les conditions décrites ci-dessous.

- La réduction a été menée in situ sous éthane dilué dans l'azote ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$: 20/80) à la température de 450°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite refroidi sous vide dans la chambre d'analyse pendant 16 heures jusqu'à la température de 130°C puis analysé.
- La réoxydation a été conduite in situ sous air à 450°C pendant une heure, puis l'échantillon est refroidi jusqu'à la température d'analyse qui est de 130°C .

Notons que pour l'étude de ces systèmes, nous avons analysé les raies suivantes : la raie 3d du molybdène, la raie 2p du vanadium, la raie 2p du phosphore et la raie 1s de l'oxygène. Pour tous les spectres, la raie de l'oxygène O1s, située à 530.2 eV, a été utilisée pour corriger l'effet de charge et avoir une mesure précise de l'énergie de liaison de l'électron dans son orbitale atomique. L'effet de charge est dû à l'apparition de charges positives qui accompagne la photoémission. En général, cet excès de charge, qui peut ne pas être compensé dans le cas des isolants ou des semi-conducteurs, s'accompagne par un accroissement de l'énergie de liaison du photoélectron voulant quitter la surface. Cet effet se traduit par un déplacement du pic photoélectrique vers les hautes énergies de liaison et un élargissement du signal

- **Les raies 3d du molybdène :** ce sont les raies les plus intenses du spectre de photoémission du molybdène [32]. Elles sont composées du doublet $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ dû au couplage spin-orbite dont la valeur est $(3,2 \pm 0,1)$ eV [33-35] et le rapport des intensités est de $I(3d_{5/2})/I(3d_{3/2})=3/2$, valeur semblable à la valeur théorique. Les positions des raies

en énergie de liaison du doublet 3d varient en fonction du degré d'oxydation du cation de molybdène.

Les énergies de liaison des raies du molybdène dans ses différents états d'oxydation, références pour l'analyse de nos résultats XPS, sont reportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs des énergies de liaison des niveaux 3d (raie 3d_{5/2}) du molybdène en fonction du degré d'oxydation selon la littérature.

D.O	EL (eV)	Références
Mo ⁰	226,8-227,9	[34]
Mo ²⁺	227,2-228,2	[34]
Mo ⁴⁺	228,3-229,6	[34-37]
Mo ⁵⁺	230,1-231,4	[34-37]
Mo ⁶⁺	232,6-233,1	[34-37]

D'après les résultats, rapportées dans la littérature, et les spectres expérimentaux que nous avons obtenus dans notre travail, les valeurs des énergies de liaison pour le niveau 3d (raie 3d_{5/2}) du molybdène, utilisées comme référence lors de la décomposition des spectres, sont portées dans le tableau III.5.

Etat de Mo	6+	5+	4+
EL (eV)	233,1± 0,2	231,4±0,2	229,4±0,2
γ (eV)	0,6±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1

Les demi-largeurs à mi-hauteur des raies (γ) et la gaussienne (1 ± 0.1) ont été déterminées expérimentalement lors de l'étude de l'oxyde MoO₃ et maintenues constantes lors de la décomposition des spectres

- **La raie 2p du vanadium :** c'est la raie la plus intense du spectre de photoémission du vanadium, elle se présente sous forme d'un singulet (raie 2p_{3/2}). La position de cette raie en énergie de liaison varie en fonction du degré d'oxydation du Vanadium.

Les énergies de liaison des raies du vanadium dans ses différents états d'oxydation, qui nous ont servies de référence sont reportées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Energie de liaison du niveau 2p du vanadium dans les différents états d'oxydation

D.O	EL (eV)	Références
V ⁵⁺	516,4-517,4	[38]
V ⁴⁺	515,4-515,70	[38]
V ³⁺	514,3-515,7	[38]

- **La raie 1s de l'oxygène :** dans le cas de nos systèmes, le spectre de l'oxygène se présente sous forme d'une raie unique dont l'énergie de liaison, située à 530.2 eV, servira de référence pour la position des autres raies dans le cas des oxydes. Elle a déjà été utilisée comme référence [7, 18] et correspond à l'oxygène du réseau.
- **La raie 1s du carbone :** son énergie de liaison, située à 284,6eV±0,1, correspond à du carbone amorphe de contamination [34]. Dans le cas de nos systèmes, le carbone se présente en trop faible quantité pour être quantifié.
- **La raie 2p du phosphore :** le spectre du phosphore se présente sous forme d'une raie unique, dont l'énergie de liaison est à 134,3 eV.

a/ Analyse de la surface après calcination à 400°C (surface brute) :

Les figures III.13-18 représentent respectivement les spectres de photoémission X des niveaux 3d du molybdène, 2p du vanadium, 1s de l'oxygène et 2p du phosphore pour les échantillons Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx calcinés à 400°C. Le tableau III.6 regroupe les pourcentages des espèces de molybdène, vanadium et phosphore, présentes à la surface des solides dans différents états d'oxydation.

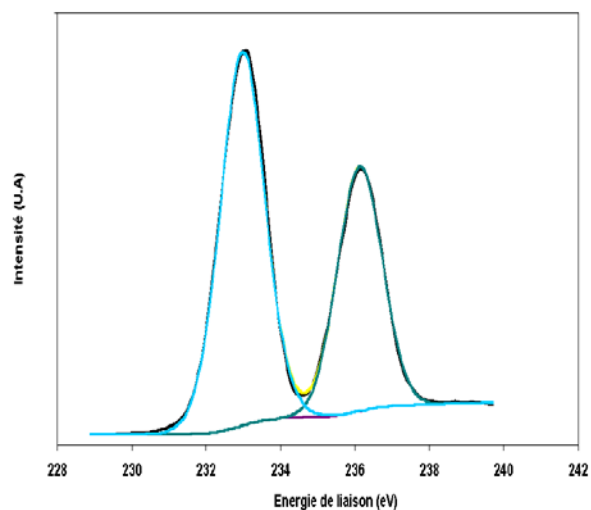


Fig.III.13 : Spectre de photoémission des raies Mo 3d dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ calciné à 400°C .

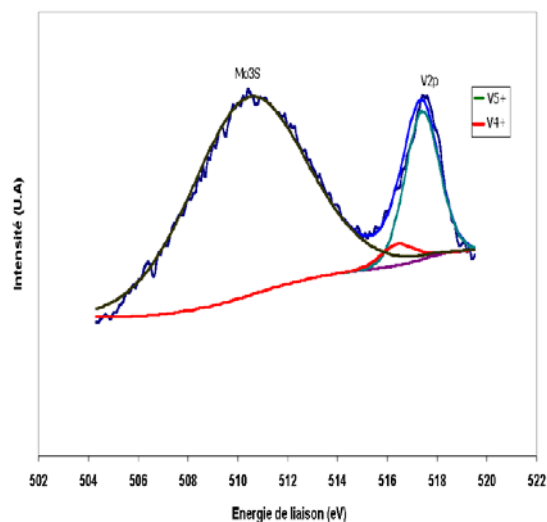


Fig.III.14 : Spectre de photoémission de la raie V2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ calciné à 400°C .

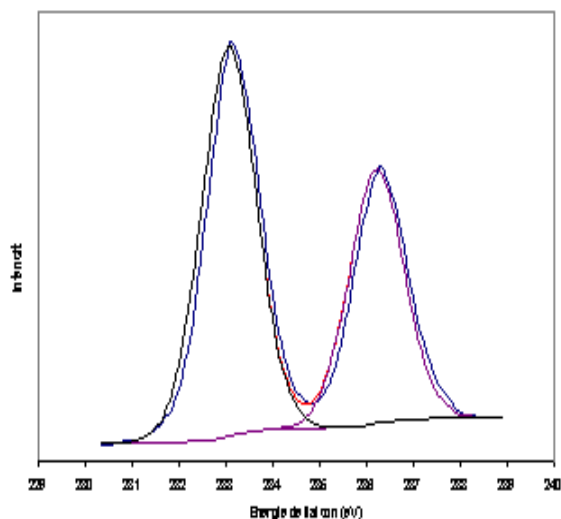


Fig.III.15 : Spectre de photoémission des raies Mo 3d dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ calciné à 400°C .

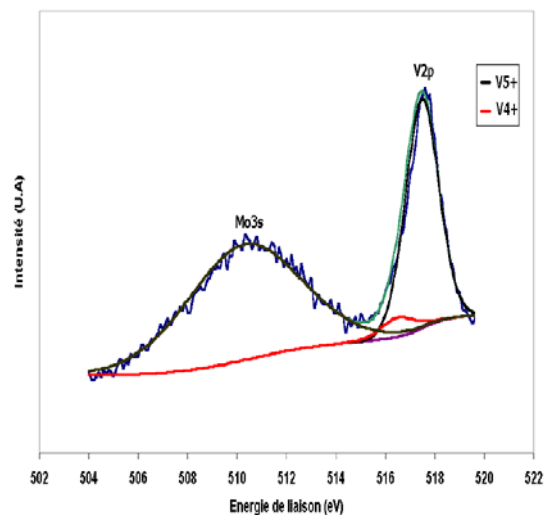


Fig.III.16 : Spectre de photoémission du niveau V2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ calciné à 400°C

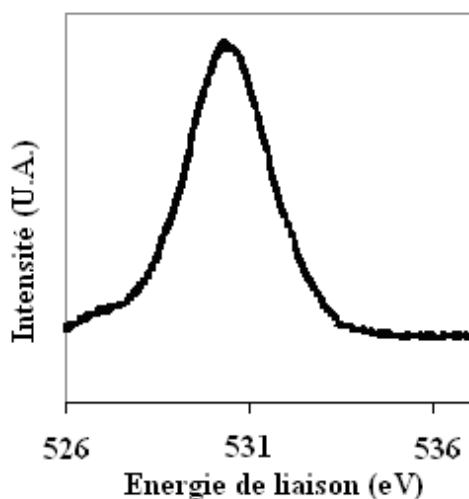


Fig.III.17 : Spectre de photoémission de la raie O1s dans le système Mo₁₁VPOx calciné à 400°C.

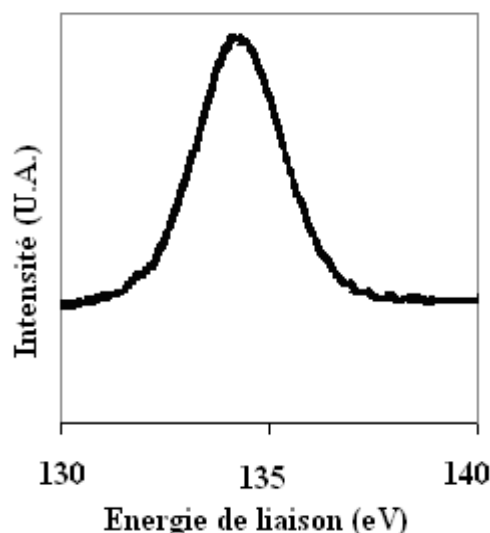


Fig.III.18 : Spectre de photoémission de la raie P2p dans le système Mo₁₁VPOx calciné à 400°C.

Les niveaux Mo3d :

Le spectre de photoémission des raies Mo3d, dans le cas des deux catalyseurs calcinés à 400°C, présente un doublet dont la position en énergie (EL= 233,0eV) est caractéristique de MoO₃ massique. Il est attribué à l'espèce Mo⁶⁺. Pour les deux catalyseurs, le spectre est composé exclusivement du molybdène Mo⁶⁺, aucun effet dû à l'environnement chimique du molybdène n'est observé, ni le vanadium ni le phosphore ne semble influencer l'allure du spectre. Les valeurs des énergies de liaison observées pour Mo⁶⁺, le couplage spin orbite ($3,2 \pm 0,1$ eV), la demi largeur à mi-hauteur de la raie ($\gamma=0,7$) et la gaussienne (0,9), sont en accord avec les données de la littérature obtenues pour MoO₃ massique [34-37].

La raie V2p du vanadium:

Le signal du vanadium se présente sous forme de deux pics. Ils sont caractéristiques des espèces V⁵⁺ (517,4 eV) et V⁴⁺ (516,4 eV). Les valeurs des énergies de liaison correspondant aux deux espèces, le couplage spin orbite ($1 \pm 0,1$ eV), la demi largeur à mi-hauteur ($\gamma = 1,64$) et la gaussienne, sont en accord avec les données de la littérature [38]. La présence du vanadium V⁴⁺ dans l'échantillon calciné est probablement due à un départ d'oxygène dans la chambre d'analyse. Andersson [39], a montré que les espèces vanadium se réduisaient rapidement sous vide et sous l'effet des rayons X, formant ainsi des espèces V⁴⁺.

Pour les deux catalyseurs Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx calcinés à 400°C (tableau III.6), la proportion en surface du vanadium V⁵⁺ est relativement plus importante en présence du

phosphore ($V^{4+}/V^{5+} = 0,09$ pour $Mo_{11}VPOx$ contre $V^{4+}/V^{5+}=0,15$ pour $Mo_{11}VOx$). Le phosphore semble donc stabiliser les espèces V^{5+} en surface.

Tableau III.6 : Pourcentages relatifs des différentes espèces de molybdène, de vanadium à la surface des catalyseurs $Mo_{11}VOx$ et $Mo_{11}VPOx$ calcinés à 400°C.

échantillons	Mo^{6+}	V^{5+}	V^{4+}	V^{4+}/V^{5+}
$Mo_{11}VOx$	100	87	13	0,15
$Mo_{11}VPOx$	100	91,7	8,3	0,09

b/ Analyse des surfaces de $Mo_{11}VOx$ et $Mo_{11}VPOx$ après exposition à C_2H_6 dilué à 20% dans N_2 à 450°C

Les figures III.19-23 représentent respectivement les spectres de photoémission des niveaux 3d du molybdène et 2p du vanadium pour les échantillons $Mo_{11}VOx$ et $Mo_{11}VPOx$ après un traitement réducteur « in-situ » par C_2H_6/N_2 (pourcentage en volume : 20/80). Le tableau III.7 donne les concentrations relatives des différentes espèces de molybdène et de vanadium présentes en surface après une heure de traitement.

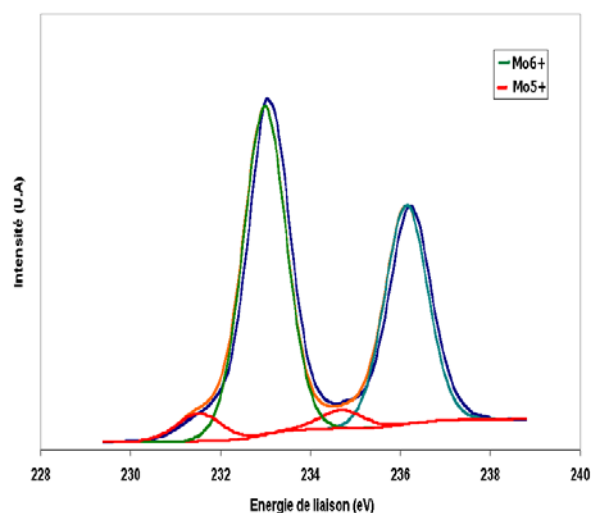


Fig.III.19 : Spectre de photoémission des raies Mo 3d dans le système $Mo_{11}VOx$ réduit.

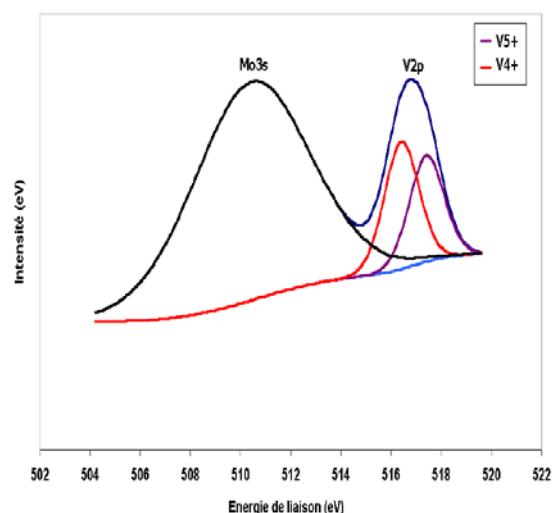


Fig.III.20 : Spectre de photoémission de la raie V2p dans le système $Mo_{11}VOx$ réduit

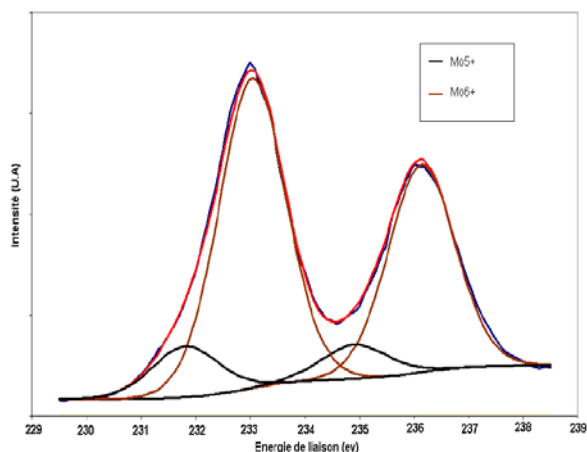


Fig.III.21 : Spectre de photoémission des raies Mo 3d dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ réduit.

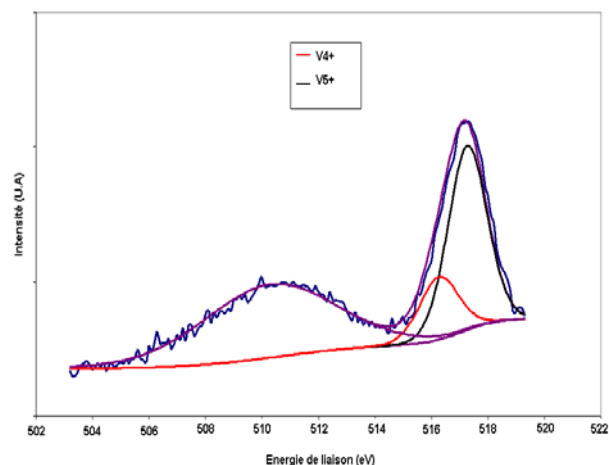


Fig.III.22 : Spectre de photoémission de la raie V2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ réduit.

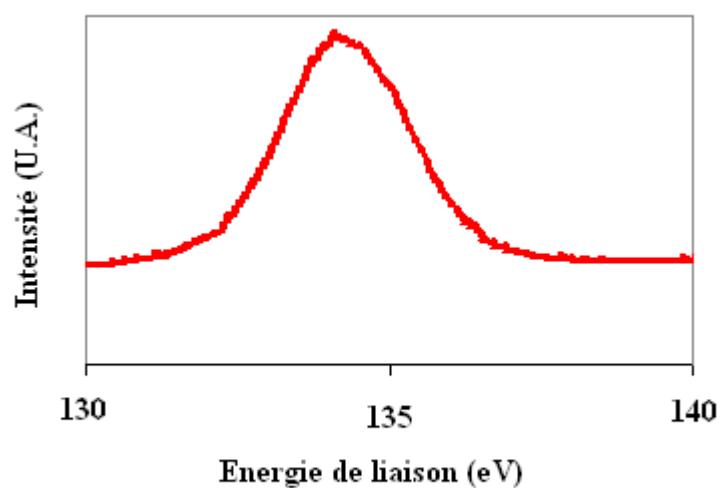


Fig.III.23 : Spectre de photoémission de la raie P2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ réduit.

Tableau III.7: Contribution en (%) des différentes espèces de molybdène et de vanadium à la surface des catalyseurs Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ réduits à 450°C par C_2H_6 dilué à 20% dans N_2

Echantillons	Mo^{6+}	Mo^{5+}	V^{5+}	V^{4+}	$\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$	$\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$
Mo_{11}VOx	92	8	44	56	0,087	1,27
$\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$	86	14	74	26	0,16	0,35

Les résultats illustrés ci-dessus montrent que :

Les niveaux Mo3d :

Après une heure de traitement réducteur par C_2H_6/N_2 à $450^\circ C$, le spectre est constitué, en plus du doublet correspondant à l'espèce Mo^{6+} , de deux autres pics à 231,6 et 234,7 eV assignés aux espèces de molybdène pentavalent (Mo^{5+}) résultant de la perte d'un oxygène à partir des octaèdres MoO_6 . L'absence des raies, caractéristiques de Mo^{4+} , signifie que les conditions de prétraitement réducteur utilisées ne sont pas suffisantes pour permettre la réduction $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$; ceci semble confirmer les analyses HT-DRX qui ont montré que la formation des espèces Mo^{4+} , lors du traitement réducteur, n'a lieu qu'à partir de $550^\circ C$.

La réduction du molybdène $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ est plus prononcée dans le cas du catalyseur contenant le phosphore $Mo_{11}VP$ avec une proportion de 14% des espèces Mo^{5+} formées contre 8% pour le catalyseur sans phosphore $Mo_{11}VOx$ (tableau III.7). Ce résultat corrobore celui que nous avons obtenu par DRX (figure III.2) qui a montré une meilleure réductibilité du solide contenant le phosphore. Le phosphore semble donc aider à la réduction du molybdène.

La raie V2p du vanadium :

Le traitement réducteur entraîne une augmentation du signal correspondant à l'espèce V^{4+} . Le pourcentage du vanadium V^{4+} augmente de 13,4% à 56% pour le catalyseur $Mo_{11}VOx$ et de 8,3 % à 26% pour le catalyseur $Mo_{11}VPOx$. La quantité de l'espèce V^{4+} en surface, formée au cours de la réduction, est plus importante sur le catalyseur sans phosphore (catalyseur $Mo_{11}VOx$). Comme nous l'avons déjà mentionné, pour les catalyseurs calcinés, le phosphore doit probablement jouer un rôle qui tend à stabiliser des espèces V^{5+} (§ I.5.2.1), sa présence retarde la formation du vanadium (+IV).

La raie 1s de l'oxygène

La décomposition du spectre dans la région 526-536 eV montre une seule composante, située à 530,2 eV attribuée à l'oxygène du réseau.

La raie 2p du phosphore

Le phosphore ne subit pas de réduction, son spectre est constitué d'une seule composante située à 134.3 eV (fig. III.23).

c/ Analyse de la surface réduite de Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ après une réoxydation par l'air

Les figures III.24-27 représentent respectivement les spectres des raies 3d du molybdène et 2p du vanadium pour les échantillons Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ après une réoxydation « in-situ » par l'air à 450°C pendant une heure.

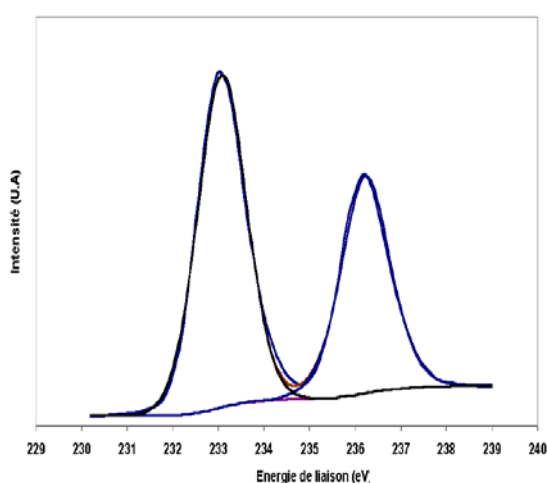


Fig.III.24 : Spectre de photoémission des raies Mo3d dans le système Mo_{11}VOx réduit puis réoxydé à 450°C par l'air.

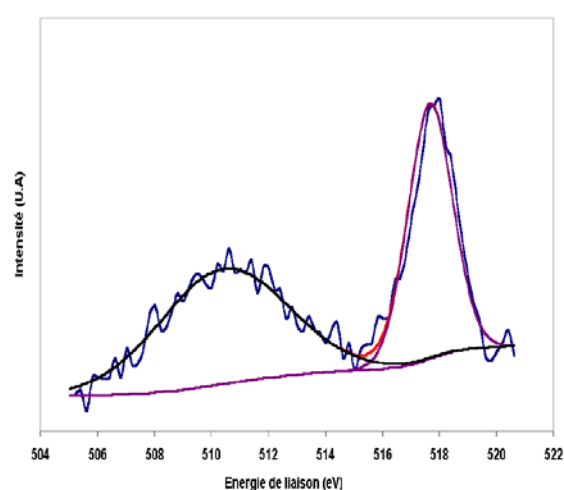


Fig.III.25 : Spectre de photoémission de la raie V2p dans le système Mo_{11}VOx réduit puis réoxydé à 450°C par l'air.

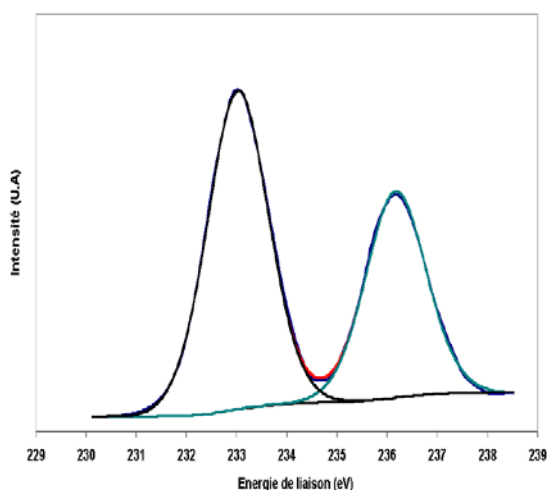


Fig.III.26 : Spectre de photoémission des raies Mo 3d dans le système Mo_{11}VP réduit puis réoxydé à 450°C par l'air.

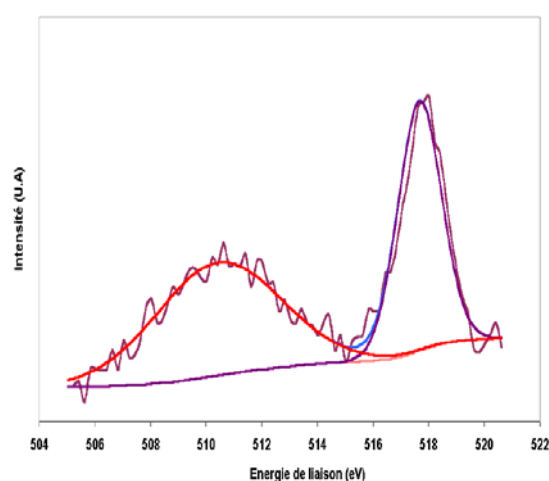


Fig.III.27 : Spectre de photoémission de la raie V2p dans le système Mo_{11}VP réduit puis réoxydé à 450°C par l'air.

Les surfaces des échantillons Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, réduites à 450°C sous $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$ puis réoxydées sous air à la même température, sont totalement oxydées ($\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ et $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$). Les espèces de vanadium V^{4+} , observées initialement à la surface des deux échantillons calcinés (13% pour Mo_{11}VOx et 8% pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$), ne sont plus détectées. L'une des explications possibles, selon la littérature [39], est un changement structural des espèces vanadium monomériques (observées après calcination) en espèces polymériques difficilement réductible sous vide.

d/ Conclusion et discussion des résultats XPS obtenus :

Le tableau suivant regroupe les concentrations atomiques relatives des éléments Mo, V, P et O pour les catalyseurs $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ et Mo_{11}VOx au cours des différents traitements.

Tableau III.8 : Concentrations atomiques relatives des différentes espèces en surface et stœchiométrie.

Catalyseur		V/Mo	P/Mo	$\text{V}^{5+}/\text{V}_{\text{tot}}$	$\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{tot}}$	Stoichiométrie de Surface
$\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$	calciné	0,09	0,39	0,93	0	$\text{Mo}_{11}\text{V}_{0,93}^{5+}\text{V}_{0,07}^{4+}\text{P}_{4,31}\text{O}_{40,14}$
	réduit	0,15	0,52	0,73	0,19	$\text{Mo}_{8,93}^{6+}\text{Mo}_{2,07}^{5+}\text{V}_{1,23}^{5+}\text{V}_{0,44}^{4+}\text{P}_{5,82}\text{O}_{44,02}$
	réoxydé	0,10	0,63	1	0	$\text{Mo}_{11}\text{V}_{1,18}^{5+}\text{P}_{6,98}\text{O}_{44,6}$
	théorique	0,09	0,09			
Mo_{11}VOx	calciné	0,04	-	0,86	0	$\text{Mo}_{11}\text{V}_{0,39}^{5+}\text{V}_{0,06}^{4+}\text{O}_{31,03}$
	réduit	0,057	-	0,42	0,07	$\text{Mo}_{10,1}^{6+}\text{Mo}_{0,87}^{5+}\text{V}_{0,27}^{5+}\text{V}_{0,36}^{4+}\text{O}_{32,55}$
	réoxydé	0,06	-	1	0	$\text{Mo}_{11}\text{V}_{0,66}^{5+}\text{O}_{30,6}$
	théorique	0,09	-			

$$\text{V}_{\text{tot}} = \text{V}^{5+} + \text{V}^{4+}, \text{Mo}_{\text{tot}} = \text{Mo}^{6+} + \text{Mo}^{5+}$$

L'examen de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

➤ Pour les catalyseurs calcinés :

- Le vanadium, dans le système Mo_{11}VOx , est faiblement présent en surface comme en témoigne le rapport atomique ($\text{V}/\text{Mo} = 0,04$) comparé au rapport théorique ($\text{V}/\text{Mo}=0,09$). Pour ce solide, le vanadium est essentiellement localisé dans le bulk. En revanche, pour l'échantillon $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, contenant le phosphore, ce rapport

correspond exactement au rapport atomique théorique ($V/Mo = 0,09$). Dans le cas de ce système, la concentration relative du vanadium, en surface, est environ deux fois plus importante que dans le cas précédent. La différence entre les rapports atomiques V/Mo , pour les deux solides, montre parfaitement l'influence du phosphore sur la composition de la surface. L'addition du phosphore au catalyseur $Mo_{11}VOx$ empêche la diffusion du vanadium vers le bulk et contribue à sa stabilisation en surface.

- La valeur relativement forte du rapport atomique P/Mo (0.39), comparée à la valeur théorique ($P/Mo = 0.09$), laisse penser que le phosphore est essentiellement localisé à la surface et non dans le bulk. Par ailleurs, la valeur du rapport atomique ($V/P=0.23$), comparé à la valeur théorique ($V/P=1$), montre que le phosphore est plus présent en surface que le vanadium.
 - Le degré d'oxydation du vanadium est sensible à la présence du phosphore. En effet, l'ajout du phosphore entraîne une augmentation du rapport V^{5+}/V_{tot} de 0.87 (cas de $Mo_{11}VOx$) à 0.93 (cas de $Mo_{11}VPOx$). Une hypothèse serait qu'une interaction entre le phosphore et l'espèce V^{5+} stabiliserait le degré d'oxydation (+V) du vanadium et limiterait sa réduction.
- La réduction a un effet significatif sur les proportions des espèces en surface et sur le degré d'oxydation des éléments vanadium et molybdène. Cependant, cet effet dépend de la composition du système (présence ou absence du phosphore) :
- Pour le solide $Mo_{11}VPOx$, la réduction entraîne une redispersion des éléments Mo, V et P comme en témoignent les valeurs des rapports atomiques V/Mo et P/Mo (ils passent de 0,09 à 0,15 et de 0,39 à 0,52 respectivement). La réduction entraîne une migration du vanadium et du phosphore vers la surface. Par contre pour le solide sans phosphore ($Mo_{11}VOx$), la réduction ne semble pas beaucoup modifier la dispersion du vanadium ont la teneur en surface reste pratiquement inchangée ($V/Mo = 0,04$ après calcination contre $V/Mo=0,057$ après réduction). Ce résultat met en évidence, une fois de plus, le rôle du phosphore sur la composition de la surface et semblerait confirmer l'hypothèse d'un lien entre le phosphore et le vanadium.

- Le rapport V^{5+}/V_{tot} diminue au cours de la réduction, il passe de 0,93 à 0,73 pour le solide $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ (environ 18 % de taux de réduction) et de 0,86 à 0,42 pour Mo_{11}VOx (environ 43 % de taux de réduction). La présence du phosphore est donc peu favorable à la réduction du vanadium ($V^{5+} \rightarrow V^{4+}$). Pour le molybdène, on observe un effet inverse comme l'indique la variation du rapport $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{tot}}$ qui augmente de 0 à 0,19 pour l'échantillon $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ (19 % de taux de réduction) et de 0 à 0,07 pour Mo_{11}VOx (7% de taux de réduction). Ces variations indiquent clairement une meilleure réductibilité du molybdène ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) en présence du phosphore. De l'ensemble de ces résultats, il ressort que le phosphore stabilise le degré d'oxydation +V, sa présence limite la réduction du vanadium (+V) mais améliore celle du molybdène (+VI).

A partir de ces résultats, on suggère que le phosphore pourrait être responsable d'une part de la migration du vanadium en surface et d'autre part de l'augmentation de la réductibilité du Mo au détriment de celle du V.

- La réoxydation modifie la surface. En effet, les surfaces, préalablement réduites et soumises à un traitement oxydant à 450°C, sont totalement réoxydées ($V^{5+}/V_{\text{tot}} = 1$ et $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}_{\text{tot}} = 0$). Les concentrations des éléments molybdène et vanadium n'ont pas beaucoup évolué contrairement à la concentration relative du phosphore qui a subi une nette augmentation (augmentation du rapport P/Mo de 0,52 à 0,63).

L'ensemble de nos observations sur le rôle du phosphore et des différents traitements thermiques rejoignent les résultats de la littérature [7, 40-44].

- ❖ Ainsi, plusieurs auteurs ont montré que l'incorporation de dopants tels que le tungstène [40-41], le cuivre [42-43], le niobium ou le tellure [7, 44-46] et les alcalins (Na, K, Cs) [47] dans le système V-Mo-O peut modifier sa composition de surface (l'état d'oxydation des éléments et leurs proportions). D'après Kuznetsova et coll [42], le cuivre intègre la structure de l'oxyde V-Mo-O en s'intercalant dans l'espace interlamellaire des octaèdres de $\text{VMo}_3\text{O}_{11+x}$, provoquant leur déformation. Au cours d'une activation thermique de ce système, le dopant stabilise les degrés d'oxydations V^{4+} et Mo^{6+} . Par ailleurs, Guerrero-Pérez [48] a montré par XPS que l'ajout de W au système V-Mo-O

conduit à la réduction de V^{5+} en V^{4+} . Ce même comportement a été aussi observé en présence du Nb ou Te [49-51]. Si les dopants cités précédemment favorisent la réduction du vanadium, les alcalins, par contre, jouent le même rôle que le phosphore dans notre travail en diminuant la teneur en espèces V^{4+} .

- ❖ L'effet du traitement thermique sous différentes atmosphères a été étudié par de nombreux auteurs. Mestl [52] a montré par XPS que l'activation thermique sous oxygène du système V-Mo-W-O conduit à l'augmentation de la teneur du vanadium en surface. Un résultat semblable a été rapporté par Hung [53], qui a confirmé par XPS que le traitement thermique sous gaz inerte de $MoVTeO_x$ conduit à la formation de Mo^{5+} et à une forte abondance de V en surface. Par ailleurs, Brückner [54] a étudié l'effet du traitement thermique sur la composition de la surface de l'hétéropolyanion $PMo_{11}VO_{40}$ sous azote à une température dépassant 350°C; il a constaté que ce traitement conduit à une réduction partielle et à une désintégration des sites de vanadium de la structure de Keggin suivie de leur condensation à la surface.

III.I.5.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs en température programmée (T.P.R.)

La réductibilité des catalyseurs massiques MoO_x , $Mo_{11}VO_x$ et $Mo_{11}VPO_x$ a été étudiée en température programmée entre 25 et 800°C. Les conditions (masse du catalyseur, montée en température, choix de la composition du gaz réducteur et durée du palier à 800°C) ont été déterminées en se basant sur les travaux de Monti [55], de Malet [56] et de notre laboratoire [57, 58] de manière à obtenir la meilleure définition possible des pics de réduction. La réduction a été réalisée sous flux d'un mélange gazeux composé d'hydrogène et d'argon dans les proportions: H_2 : 5% et Ar: 95% avec un débit total de 35ml/min. Elle a été effectuée sur une masse d'échantillon préalablement calciné à 400°C, la montée en température et la durée du palier à 800°C étant respectivement de 5°C/min et 2h. Pour une bonne comparaison des profils de TPR, nous avons calculé la masse de l'échantillon à traiter de façon à avoir la même quantité de MoO_3 ($3,4 \cdot 10^{-4}$ mole) pour les trois solides.

Sur la figure III.28 sont données les courbes de consommation d'hydrogène observées pour les échantillons massiques MoO_x , $Mo_{11}VO_x$ et $Mo_{11}VPO_x$ calciné à 400°C. Dans le tableau III.9 sont portés les maxima de réduction, la consommation totale de H_2 et le rapport entre l'hydrogène consommé et la quantité d'oxyde présent dans l'échantillon.

ΔNR désigne le rapport du nombre de moles d'hydrogène consommé par l'échantillon au nombre total de moles d'oxyde réductible présent dans l'échantillon ($\Delta NR = \text{nombre de moles de H}_2 / \text{nombre total de moles de MoO}_3 \text{ (ou MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)$).

$\Delta NR_{\text{théorique}}$ (noté ΔNR_{Th}) correspond à une réduction de Mo(+VI) en Mo(0) et de V(+V) en V(+IV).

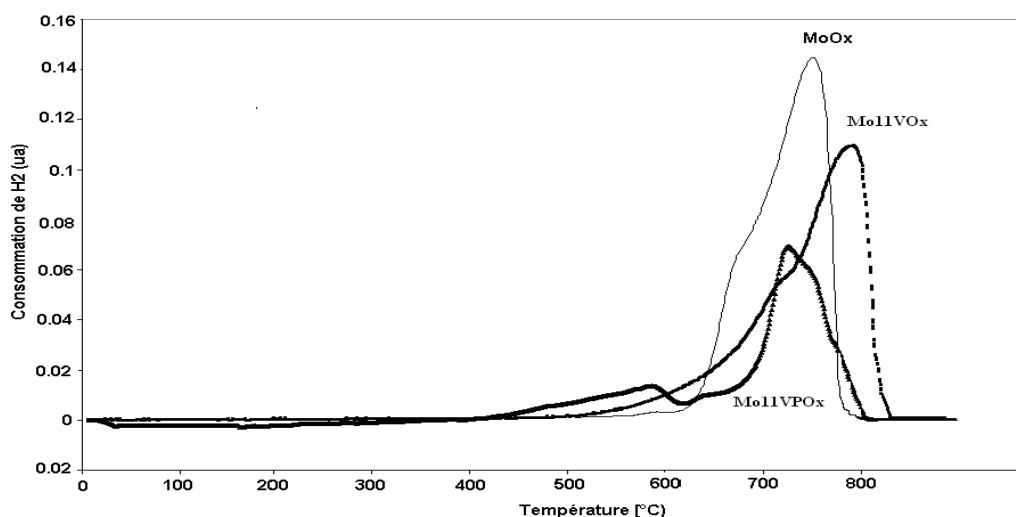


Figure III.28 : profils TPR des systèmes MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx

Tableau III.9 : Valeurs des maxima de réduction et des quantités d'hydrogène consommées sur les échantillons MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx

catalyseur	Masse	Maxima de température (°C)	Consommation en Hydrogène	ΔNR (ΔNR_{th})	Taux de réduction (%)
MoOx	49mg	670 (ep)- 740	$9.67 * 10^{-4}$	2.82 (3)*	94.8
Mo ₁₁ VOx	51,7mg	710 (ep) - 798	$7.52 * 10^{-4}$	2.1 (2.9)**	72.6
Mo ₁₁ VPOx	53,8mg	590 -630 -720-750(ep)	$6.27 * 10^{-4}$	1.7 (2.9)**	60.5

()* (ΔNR_{th}) correspond à la réduction de MoO₃ en Mo.

()** (ΔNR_{th}) correspond à la réduction de MoO₃ en Mo et V₂O₅ en V₂O₄

D'après les profils de TPR (figure III.28), la réduction des échantillons massiques MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx a lieu entre 590 et 800°C.

- ❖ Le profil de TPR du catalyseur MoOx indique deux pics de réduction mal résolus. Le pic, correspondant à la plus forte consommation d'hydrogène, est situé à 740°C et le pic, de moindre intensité, apparaît à 670°C sous forme d'épaulement dans la montée du pic principal. La quantité d'hydrogène consommée ($9,67 \cdot 10^{-4}$ mole/g soit un rapport ΔNR de l'ordre de 2,82), enregistrée pour ce catalyseur, est proche de la quantité nécessaire pour réduire l'oxyde de molybdène MoO₃ en molybdène métallique.
- ❖ La courbe de TPR, du catalyseur contenant le vanadium Mo₁₁VOx, a la même allure que celle de MoOx. On note, comme pour MoOx, un pic principal de réduction précédé d'un épaulement, le pic principal étant situé vers les hautes températures. Cependant, en présence du vanadium, les maxima des deux pics de consommation de H₂ sont déplacés vers les hautes températures (déplacement de 740 à 798°C pour le pic principal et de 670 à 710°C pour le pic secondaire). Ce déplacement des pics et la faible consommation d'hydrogène pour ce solide ($7,52 \cdot 10^{-4}$ mole/g soit un rapport ΔNR de l'ordre de 2,1), comparés à la valeur stœchiométrique ($\Delta NR = 2,9$) et à celle de MoOx, traduisent une baisse de la réductibilité.
- ❖ Le profil de TPR du catalyseur massique Mo₁₁VPOx est plus complexe que les deux précédents. Il présente trois maxima de réduction centrés à 590, 630, 720°C et un épaulement situé à 745°C dans la descente du pic principal. En présence du phosphore, on note une baisse de la consommation d'hydrogène (de $7,52 \cdot 10^{-4}$ à $6,27 \cdot 10^{-4}$ mole/g) accompagnée d'un déplacement de la courbe de TPR vers les basses températures. La présence de plusieurs pics de consommation d'hydrogène peut traduire une réduction en plusieurs étapes avec formation de phases intermédiaires entre le molybdène et le vanadium. Celles-ci, du type (VMo)₅O₁₄ (résultats HT-DRX après réduction) ou Mo_{1-x}V_xO₂ (DRX après test catalytique) seraient favorisées par la présence du phosphore.

Pour interpréter nos profils de TPR et attribuer les différents pics de réduction observés, nous avons fait référence aux travaux de la littérature portant sur les études de réductibilité des oxydes binaires et ternaires à base de Mo, V, Nb, Te [51, 59-60]. Ces travaux

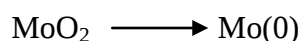
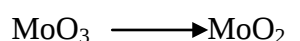
ont montré que l'allure des profils de TPR des systèmes à base de molybdène et de vanadium dépend de la composition du gaz réducteur, de la valeur de la rampe de température, de la masse de l'échantillon utilisée ainsi que des proportions des éléments Mo et V dans le système.

Moulijn [61] a étudié l'influence des conditions opératoires sur la réduction de MoO_3 par H_2 à 67% dans l'argon, ils ont notamment montré que la pression partielle de l'eau, présente dans le mélange réducteur, ou la diffusion de l'eau, formée au cours du processus de réduction, est le facteur qui affecte le plus le nombre et la position des pics de consommation de H_2 . La présence de l'eau, en entraînant une réoxydation rapide des espèces réduites, limite la réduction de l'oxyde MoO_3 et induit une reconstruction de la surface.

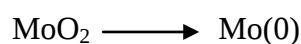
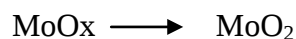
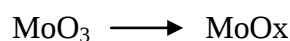
L'influence de la composition du gaz réducteur, sur la réductibilité des solides, a été mise en évidence par K.Ruth [51] lors de la réduction de la phase $\text{Mo}_6\text{V}_9\text{O}_{40}$. Pour un mélange H_2 à 30% dans He, la réduction conduit à la formation des phases $\text{Mo}_4\text{V}_6\text{O}_{25}$ et MoO_2 (détectées par DRX) et uniquement à la phase MoO_2 quand elle est réalisée sous hydrogène pur.

De façon générale, la réduction de MoO_3 en molybdène métallique se fait :

- soit en deux étapes via la formation de MoO_2 [62-64] :



- soit en trois étapes via la formation d'un sous oxyde MoO_x [61]:



Parmi les sous oxydes MoO_x identifiés dans la littérature on peut citer l'oxyde Mo_4O_{11} ($= 3\text{MoO}_3 + \text{MoO}_2$) [65-66] comme intermédiaire dans la réduction de MoO_3 en MoO_2 .

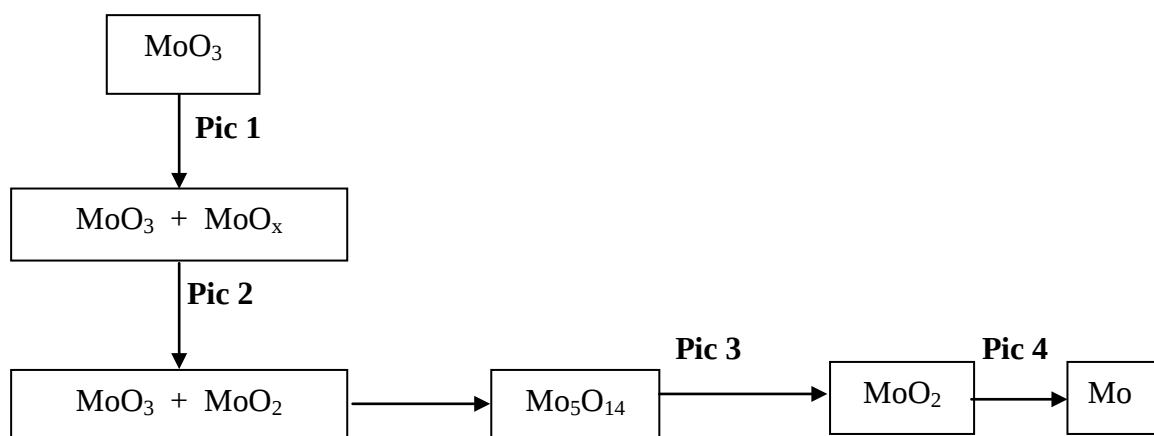
Pour notre part nous pouvons suggérer en nous basant sur l'ensemble des résultats cités que :

- Pour les solides MoO_x et $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$, la présence de deux pics de consommation de H_2 traduit probablement une réduction de MoO_3 en deux étapes ($\text{MoO}_3 \leftrightarrow \text{MoO}_2 \leftrightarrow \text{Mo}^0$).

Les interactions entre le molybdène et le vanadium est l'explication qui nous semble la plus probable pour interpréter la baisse de la réductibilité observée pour le catalyseur Mo_{11}VOx .

- Pour le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ contenant le phosphore, la réduction ayant lieu vers les basses températures, semble plus aisée. Cependant, la consommation de H_2 , notée pour cet échantillon, est plus faible que celles observées pour les solides MoOx et Mo_{11}VOx . Pour interpréter ces deux phénomènes, on peut proposer :
 - ✓ la possibilité de formation de phases intermédiaires de type $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ (ou phases de Magnéli) [61] stables et difficiles à réduire qui ralentissent la réduction du solide et explique ainsi la faible consommation de H_2 . En effet pour notre catalyseur, on a mis en évidence la présence de la phase $(\text{VMo})_5\text{O}_{14}$ qui pourrait avoir le même rôle que les phases de magnéli.
 - ✓ par ailleurs, les résultats XPS ont montré que le phosphore est essentiellement localisé en surface; il rend le molybdène difficilement accessible au gaz réducteur.
- En présence du phosphore, la présence de 3 principaux pics de réduction entre 617 et 757°C et d'un épaulement à 775°C est probablement due à une réduction de MoO_3 en Molybdène métallique qui se fait en quatre étapes en passant par un état d'oxydation intermédiaire qui correspondrait à la formation de la phase $(\text{VMo})_5\text{O}_{14}$ identifiée par HT-XRD.

Le schéma de réduction pourrait être résumé comme suit :



Pour les deux catalyseurs Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ contenant le vanadium, la réduction de l'oxyde de vanadium a certainement eu lieu (voir résultats XPS) sauf qu'il est difficile de distinguer entre le pic de réduction du vanadium ($\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$) et ceux du molybdène ($\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^0$). Selon les travaux de H. Dai [14], l'ajout de vanadium au catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduit au même pic de réduction qui devient plus large en présence du vanadium.

Conclusions :

- Les aires spécifiques des systèmes massiques avant et après le test catalytique sont faibles.
- L'ensemble des catalyseurs présente les raies de diffraction caractéristiques de la phase MoO_3 orthorhombique. Cependant, en présence du catalyseur contenant le phosphore, on note un changement des paramètres cristallographiques de la structure de MoO_3 dû probablement à la formation de la phase $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ par incorporation du vanadium dans la structure. La formation de lacune d'oxygène de structure MoO_{3-x} pourrait également justifier cette évolution des paramètres. Après le test catalytique, la formation de la solution solide $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$ $x_{\text{max}}=0,12$ est observée sur le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$. Le phosphore semble donc jouer un rôle important dans la structure et les propriétés rédox des solides Mo_{11}VOx .
- Sur les spectres DRX des solides Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, les raies caractéristiques des espèces de vanadium et de phosphore restent absentes et ce quel que soit le traitement thermique. Ceci pourrait être dû à une bonne dispersion de ces deux espèces qui, il faut le rappeler, se trouvent en très faibles teneurs dans les solides ($\text{Mo}/\text{V} = \text{Mo}/\text{P} = 11$).
- L'analyse Raman confirme, pour les catalyseurs calcinés, la présence des phases MoO_3 orthorhombique et V_2O_5 . Après le test catalytique, on note la disparition de la phase V_2O_5 et l'apparition d'une raie à 945 cm^{-1} dans le cas de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$. Cette raie est attribuée, dans la littérature, aux vibrations des liaisons dans les groupements Mo-V-O liés. La formation de la phase Mo_5O_{14} dopé par le vanadium ou bien celle de l'oxyde de molybdène de structure hexagonale ou orthorhombique substitué par le vanadium (e.g. $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$, $x_{\text{max}}=0,13$) serait à l'origine de telles vibrations.
- L'analyse thermique gravimétrique confirme les résultats Raman et DRX. En effet, la décomposition du précurseur MoVP , en phase $\alpha\text{-MoO}_3$ ou en solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$, passe par la formation de la phase hexagonale h- MoO_3 métastable. La transition de phase, accompagnée d'un phénomène exothermique, a lieu vers 448°C .

- La réactivité des solides Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, vis à vis du mélange réducteur H_2/N_2 (suivie par HT-XRD) dans le domaine de température 25-550°C, montre la formation de la phase MoO_2 pour les deux solides et la formation de la phase du type $\theta\text{-(Mo)}_5\text{O}_{14}$ dopée par le vanadium (phase $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$) uniquement dans le cas de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$. Cette phase est stable jusqu'à 450°C sous atmosphère oxydante. A partir de cette température elle se décompose en MoO_2 et MoO_3 (ou en $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$).
- L'analyse XPS met clairement le rôle du phosphore. Sa présence augmente la quantité de vanadium en surface et au cours du traitement réducteur elle favorise la diffusion du vanadium du bulk vers la surface. Le phosphore aide à la réduction du molybdène ($\text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$) mais ne semble pas très favorable à celle du vanadium ($\text{V}^{\text{V}} \leftrightarrow \text{V}^{\text{IV}}$).
- L'analyse TPR indique:
 - * Pour Mo_{11}VOx et plus particulièrement pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, une réduction partielle avec $\Delta\text{NR}_{\text{théorique}} > \Delta\text{NR}_{\text{expérimental}}$ tandis que pour MoOx , la réduction semble plus profonde avec $\Delta\text{NR}_{\text{théorique}} \sim \Delta\text{NR}_{\text{expérimental}}$. Les interactions entre Mo, V et P et la formation d'espèces difficilement réductibles pourraient expliquer la faible consommation de H_2 .
 - * Pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, une courbe de TPR assez complexe par rapport à celles de MoOx et Mo_{11}VOx . La présence de plusieurs pics de consommation de H_2 mal résolus témoigne d'un processus de réduction en plusieurs étapes. La phase du type $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$, mise en évidence par HT-XRD et Raman, serait un intermédiaire dans la réduction de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$.

III.II. ETUDE DES OXYDES SUPPORTES $\text{MoOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

Pour les oxydes de molybdène, modifiés par le vanadium et le phosphore et supportés sur la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous avons utilisé les mêmes techniques de caractérisation que pour les solides massiques (BET, DRX, SLR, ATG, HT-DRX, HT-XPS et RTP). En plus de ces techniques, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage associée à une microanalyse par des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour contrôler l'homogénéité de nos échantillons.

III.II.1. Evolution de la surface spécifique :

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées ex-situ avant et après le test catalytique. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Evolution des surfaces spécifiques des systèmes supportés MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al après calcination à 600°C et après réaction à 550°C.

Système catalytique	Al ₂ O ₃	MoOx/Al	Mo ₁₁ VOx/Al	Mo ₁₁ VPOx/Al
S (m ² /g) Après calcination	135	10,1	16	22
S (m ² /g) Après réaction	-	5,6	8,32	13,1
Densité du molybdène et vanadium en surface	-	6,97 Mo/nm ²	6,37 Mo/nm ² 0,14 V/nm ²	5,57 Mo/nm ² 0,13 V/nm ²

Une monocouche est formée théoriquement à partir de 4,8 Mo/nm² et 7,5 V/nm²

A partir de ces résultats, nous constatons que les aires spécifiques des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al sont relativement faibles comparées à l'aire spécifique du support libre. Ce fait pourrait être interprété par la formation de multicouches d'espèces molybdates octaédriques [67], celles-ci pourraient conduire à un blocage des plus petits micropores du support. Les aires spécifiques diminuent au cours de la réaction à cause probablement du frittage de la phase active.

III.II.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Cette étude, menée, ex-situ, sur les trois catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al, nous a permis d'identifier les phases présentes dans les échantillons avant et après le test catalytique dans l'ODH de l'éthane. Les figures III.29 et III.30 représentent les diffractogrammes des solides obtenus respectivement après une calcination à 600°C et après le test catalytique à 550°C.

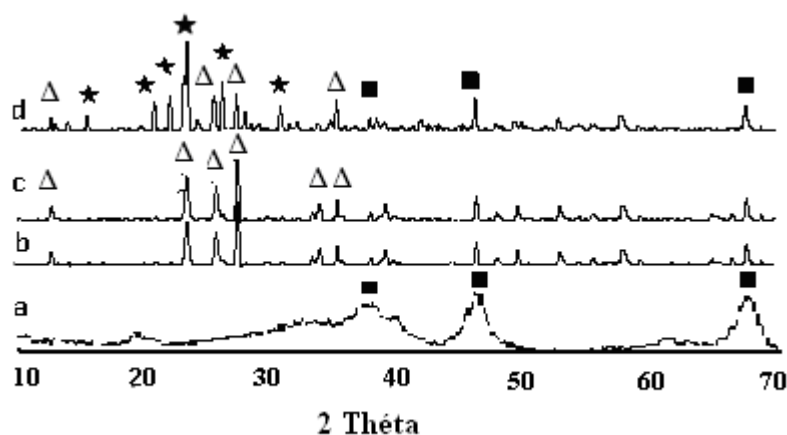


Figure III.29: Spectres DRX des catalyseurs a : γ -Al₂O₃, b : MoOx/Al, c : Mo₁₁VOx/Al et d : Mo₁₁VPOx/Al calcinés à 600°C ; ■ : Al₂O₃, ★ : Al₂(MoO₄)₃, ▲ : MoO₃

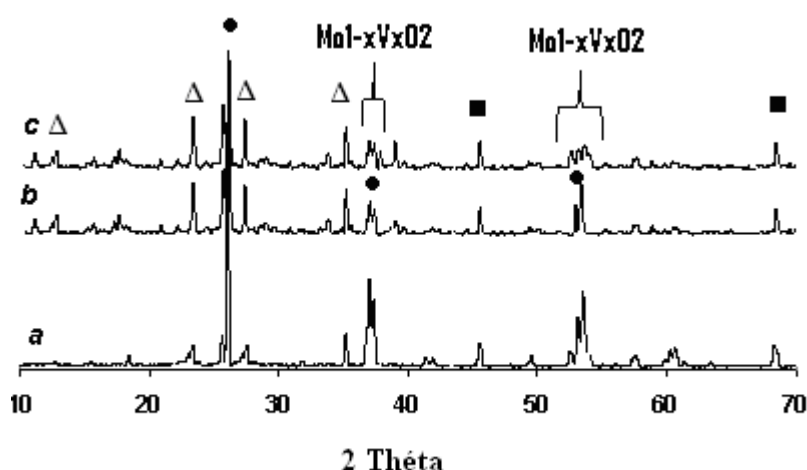


Figure III. 30: Spectres DRX des catalyseurs usés a : MoOx/Al, b : Mo₁₁VOx/Al et c : Mo₁₁VPOx/Al usés ; Tr=550°C ; ■ : Al₂O₃, ◆ : MoO₂, Δ : MoO₃

- L'alumine utilisée est une alumine gamma qui est très peu cristallisée comme le montre la figure III.29 spectre (a).
- Pour l'ensemble des catalyseurs calcinés à 600°C (figure III.29), les raies caractéristiques du support γ -Al₂O₃ (JCPDS 23-1009) et de α -MoO₃ orthorhombique (JCPDS 76-1003) sont observées. Sur le spectre du catalyseur, contenant le phosphore (Mo₁₁VPOx/Al), en plus des phases γ -Al₂O₃ et α -MoO₃, nous observons des raies supplémentaires (à 2θ = 16,2°, 21,4°, 22,7°, 24,6° et 31,0°) qui s'apparentent à la phase mixte entre l'aluminium et le molybdène Al₂(MoO₄)₃ citée dans de nombreux travaux [68-71]. Notre résultat est tout à fait en accord avec les résultats de Dekanio [72] et Chadwich [73] qui ont rapporté que l'addition d'une quantité modérée de phosphore au catalyseur MoOx/Al favorise la formation de la phase molybdate de symétrie tétraédrique (Mo est en position tétraédrique) qui serait un précurseur de l'oxyde mixte Al₂(MoO₄)₃. L'obtention de cette phase mixte entre l'oxyde de molybdène et l'alumine, en quantité relativement importante dans le solide Mo₁₁VPOx/Al, laisse penser que la réaction solide-solide est favorisée.
- Sur l'ensemble des diffractogrammes, nous n'observons aucune raie témoignant de la présence de phases contenant le vanadium et le phosphore. L'absence de ces deux éléments peut suggérer qu'ils existent soit sous forme de phases amorphes ou mal cristallisées, soit sous forme de particules finement dispersées à la surface du support (la taille des cristallites, dans ce cas, est inférieure à 4 nm).

- Après le test catalytique dans l'ODH de l'éthane (figure III.30), les spectres de l'ensemble des catalyseurs présentent, en plus des raies de α - MoO_3 orthorhombique, les raies caractéristiques de MoO_2 situées à $\theta \sim 26,0, 37,0, 41,5, 53-54^\circ$. Elles traduisent une réduction partielle in-situ des systèmes catalytiques sous le mélange réactionnel. Notons que, dans le cas du catalyseur contenant le phosphore, ces raies présentent des épaulements à $37,8^\circ$ et $54,3^\circ$ dans la montée des raies 37 et 54° attribués, dans la littérature [7], à la formation de la solution solide $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$ ($x_{\text{max}}=0,12$) (JCPDS 30-0849).

III.II.3. Spectroscopie laser Raman (SLR) :

Les spectres Raman des catalyseurs MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, enregistrés avant et après le test catalytique, sont représentés sur les figures III.31 et III.32.

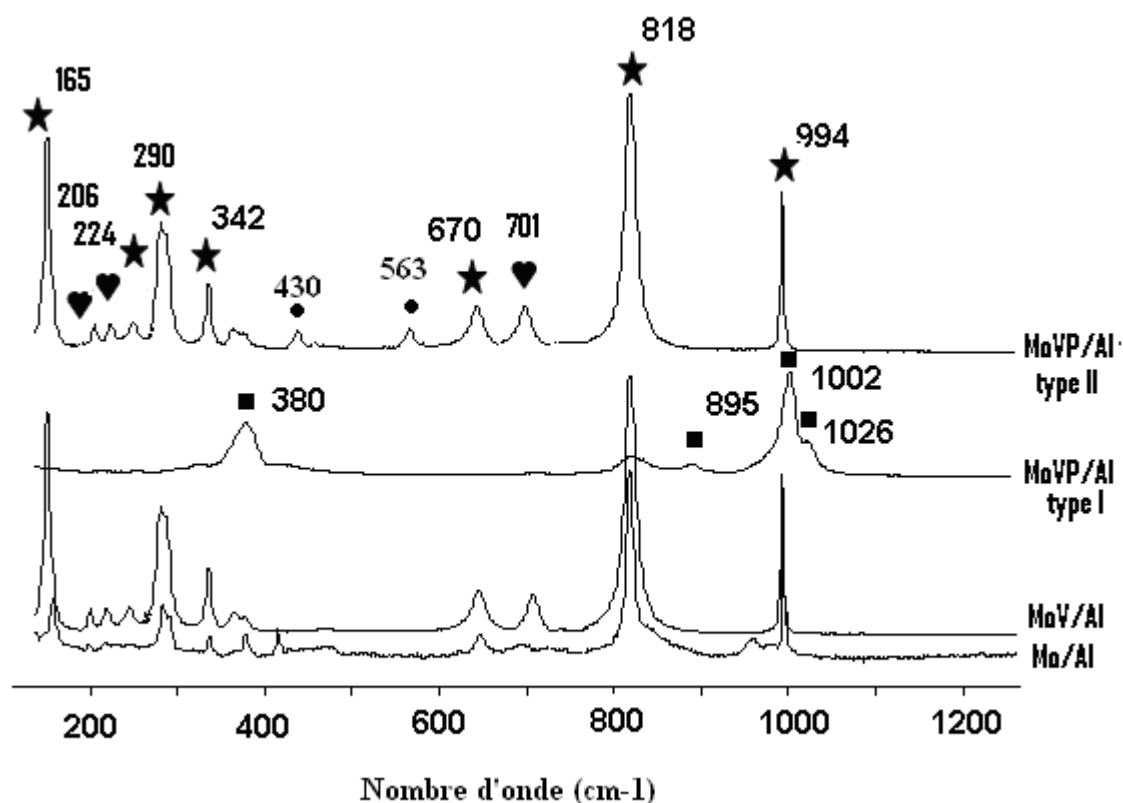


Figure III.31: Spectres Raman des catalyseurs MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ calcinés à 600°C . ★ : MoO_3 , ■ : $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, ♥ : V_2O_5 , ● : P_2O_5

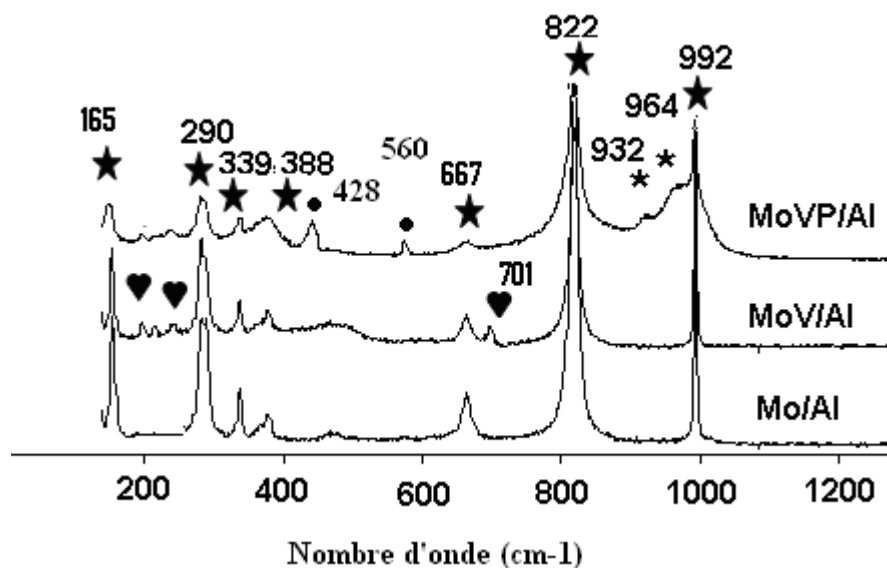


Figure III.32 : Spectres Raman des catalyseurs MoO_x/Al, Mo₁₁VO_x/Al et Mo₁₁VPO_x/Al après test à 550°C , ★: MoO₃ , ♥ : V₂O₅, ● : P₂O₅

- En première approximation, les catalyseurs MoO_x/Al et Mo₁₁VO_x/Al, calcinés à 600°C, présentent le même spectre Raman (figure III.31). Pour ces deux catalyseurs, toutes les particules examinées (en moyenne 10 particules pour chaque échantillon), montrent la même composition excepté l'intensité relative des raies qui peut être différente. En revanche, pour le catalyseur à base de phosphore Mo₁₁VPO_x/Al, on note une composition différente. Pour ce catalyseur, il existe deux types de particules. Les spectres Raman des catalyseurs MoO_x/Al et Mo₁₁VO_x/Al présentent les bandes de vibration à 994, 818, 670, 342, 288 et 165 cm⁻¹ caractéristiques de la phase α-MoO₃ [7, 9-11]. En revanche, le catalyseur Mo₁₁VPO_x/Al présente, en plus des raies apparentées à la phase α-MoO₃, des raies à 1026, 1002, 895, 828, et 380 cm⁻¹ attribuées à la phase mixte Al₂(MoO₄)₃ [68-71] identifiée également par DRX .
- Les spectres Raman des solides Mo₁₁VO_x/Al et Mo₁₁VPO_x/Al montrent également la présence de raies de faible intensité situées à 701, 224 et 206 cm⁻¹. Elles ont été attribuées, par Morris [74] à la présence de traces de V₂O₅. Par ailleurs, les raies, situées à 428, 563 cm⁻¹ observées uniquement dans le cas du système contenant du phosphore, sont attribuées à des traces de P₂O₅ [16]. Ces résultats rejoignent les observations faites par DRX et plaide en faveur d'une bonne dispersion des oxydes de vanadium et de phosphore.

- Après le test catalytique, la composition des catalyseurs MoO_x/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x/\text{Al}$ n'a pas évolué, on retrouve les mêmes bandes Raman. En revanche, dans le cas du solide contenant le phosphore $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$, on observe la disparition des bandes de V_2O_5 et l'apparition de deux nouvelles raies situées à 964 et 932 cm^{-1} . Selon Mestl [10] et Roussel [7, 18], ces bandes de vibration sont caractéristiques du groupement Mo-V-O et sont dues à la présence des phases Mo_5O_{14} et MoO_3 hexagonale ou orthorhombique contenant une faible teneur en vanadium. Selon de nombreux travaux de la littérature [17-18, 75], l'incorporation du vanadium, dans les structures de Mo_5O_{14} et MoO_3 , donnerait lieu à la solution solide Mo-V-O de composition $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x_{\text{max}}=0,12$) ou $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x_{\text{max}} = 0,13$). Compte tenu de cette attribution et de l'absence des raies situées à 964 et 932 cm^{-1} sur le spectre Raman de $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x/\text{Al}$ (sans phosphore), la formation d'une phase mixte entre le molybdène et le vanadium serait favorisée par le phosphore pendant le test catalytique. Le rôle de celui-ci serait de faciliter les interactions entre le molybdène et le vanadium. D'après d'autres travaux de la littérature [19], de telles interactions, au cours du test catalytique, sont prévisibles; elles sont favorisées grâce à la mobilité des espèces d'oxygène au cours du cycle redox.

A la lumière de ces résultats (DRX et Raman), nous constatons que le phosphore a le même effet structurant sur le catalyseur massique ($\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$) et supporté ($\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$). En effet, sa présence dans le système semble améliorer les interactions entre le molybdène et le vanadium en favorisant la formation de la phase oxyde mixte Mo-V-O telle que la phase $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ ou $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$, observée par DRX.

III.II. 4. Analyse thermique (ATG) :

Le comportement thermique des précurseurs des oxydes supportés MoO_x/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$ (notés respectivement Mo/Al, MoV/Al et MoVP/Al) a été étudiés par thermogravimétrie. Les résidus de masse, récupérée après l'analyse ATG, ont été analysés par DRX. Les pertes de masse, observées au cours du traitement thermique et les spectres DRX des résidus sont donnés sur les figures III.33-36 et dans le tableau III.10.

Les thermogrammes (Fig. III.33-35) obtenus montrent, pour les trois solides Mo/Al, $\text{Mo}_{11}\text{V}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VP}/\text{Al}$, une décomposition en trois étapes principales et un comportement similaire à celui des solides massiques Mo, Mo_{11}V et Mo_{11}VP étudiés au paragraphe précédent (§ 1.4).

- La première perte de masse correspond à un phénomène endothermique, elle se produit entre 190-203°C et se prolonge jusqu'à 217°C. Cette perte de masse, située entre 1,16% et 1,86% de la masse totale de l'échantillon traité, correspond à la perte de molécules d'eau de structure.
- La seconde perte de masse, ayant lieu dans le domaine de températures 230-254°C pour les deux précurseurs Mo/Al et Mo₁₁V/Al et vers 266 jusqu'à 307°C pour le précurseur Mo₁₁VP/Al, a été associée à l'élimination des espèces NH₄⁺. Comme dans le cas du précurseur massique MoVP, cette étape correspond à la plus forte perte de masse pour le précurseur contenant le phosphore et supporté.
- Enfin, la dernière étape se produit entre 290-337°C pour les deux précurseurs Mo/Al et Mo₁₁V/Al et entre 337-456°C pour le précurseur Mo₁₁VP/Al. Elle correspond à l'élimination totale de l'ammonium et à la formation des oxydes simples ou mixtes de molybdène, vanadium et phosphore. Cette étape, qui correspond à un phénomène endothermique dans le cas des deux échantillons Mo/Al et Mo₁₁V/Al, est associée à un phénomène exothermique (signal à 450°C) dans le cas de Mo₁₁VP/Al. Pour expliquer ce résultat, nous suggérons que la perte de masse associée à Mo₁₁VP/Al, entre 337-456°C, est accompagnée d'une transition de phase due à la transformation de la phase MoO₃ métastable de structure hexagonale (h-MoO₃) en phase α-MoO₃ stable de structure orthorhombique [21]. Ce phénomène a déjà été observé sur le précurseur massique Mo₁₁VP.
- L'analyse des résidus par DRX montre des diffractogrammes similaires où seule la phase α-MoO₃ est observée. Aucune phase cristalline contenant les oxydes de vanadium ou de phosphore n'est détectée. Nous n'observons pas non plus la phase mixte entre le molybdène et l'aluminium (formée après calcination à 600°C). Les conditions de température de l'ATG semblent donc insuffisantes pour permettre la formation de cette phase.

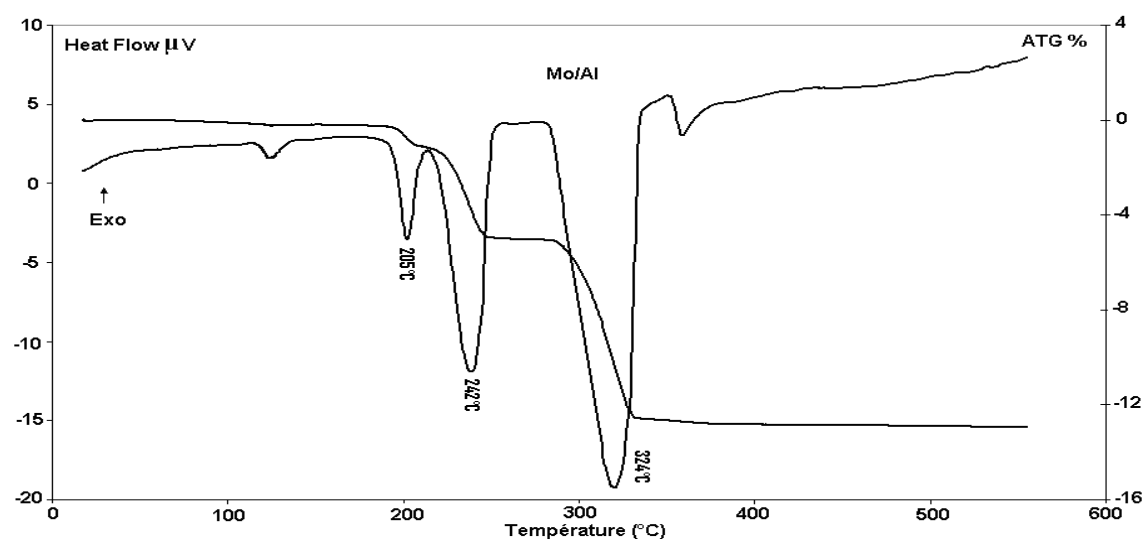


Figure III.33 : Courbe ATG du précurseur Mo/Al

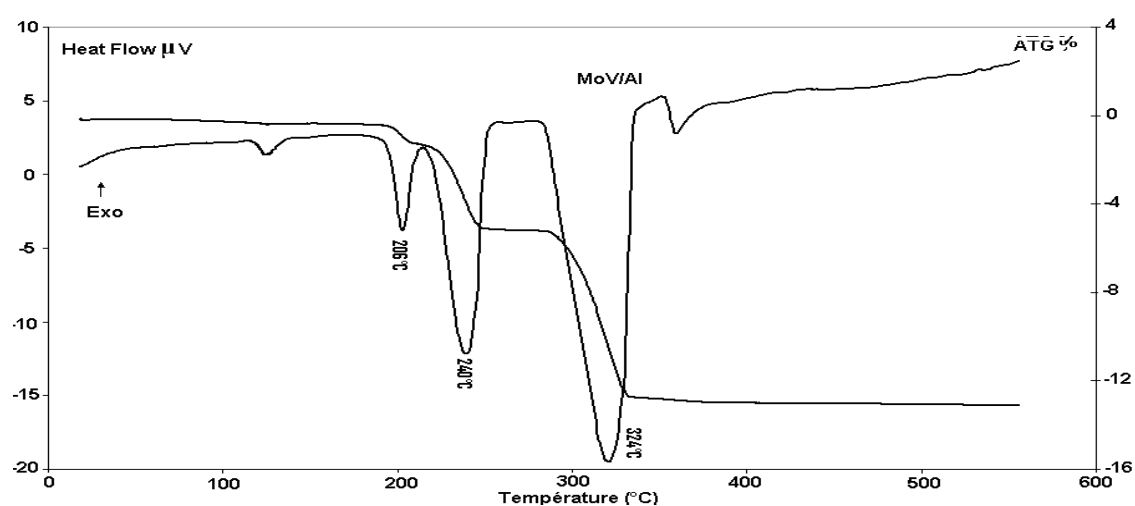


Figure III.34 : Courbe ATG du précurseur Mo₁₁V/Al

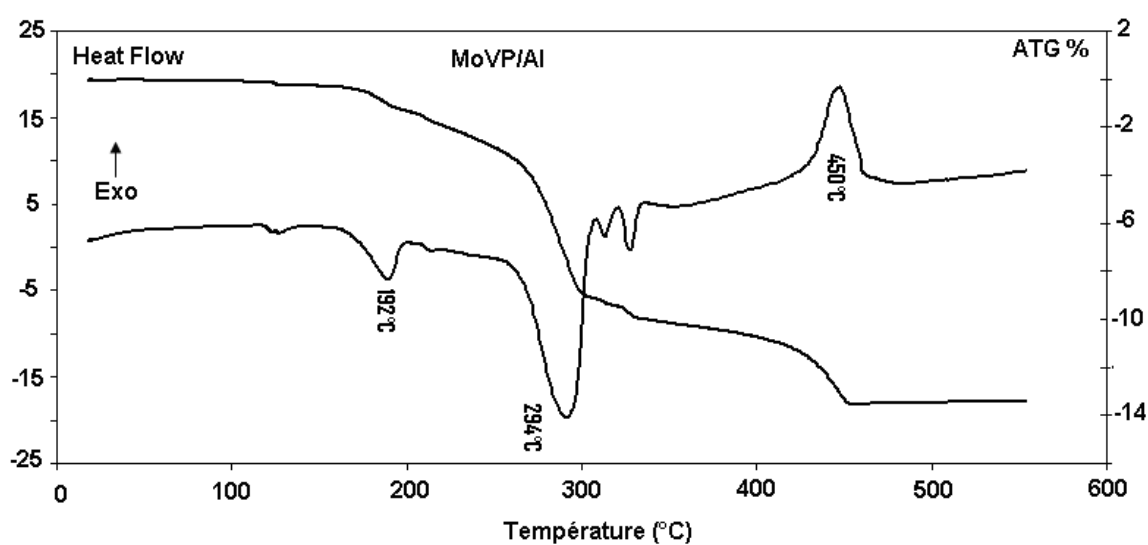


Figure III.35 : Courbe ATG du précurseur Mo₁₁VP/Al

Un récapitulatif des résultats de cette analyse est porté dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : les pertes de masse, observées au cours du traitement thermique des précurseurs Mo/Al, Mo₁₁V/Al et Mo₁₁VP/Al.

Précurseur	Δm %	Attribution
1 ^{ère} étape	Mo/Al -1,16%	perte de molécules d'eau de structure
	Mo ₁₁ V/Al -1,26%	
	Mo ₁₁ VP/Al -1,86%	
2 ^{ème} étape	Mo/Al -3,5%	élimination des espèces NH ₄ ⁺
	Mo ₁₁ V/Al -4,1%	
	Mo ₁₁ VP/Al -7,5%	
3 ^{ème} étape	Mo/Al -7,6%	élimination des espèces NH ₄ ⁺ restantes + la décomposition des précurseurs en oxydes correspondants MoO ₃ , V ₂ O ₅ , P ₂ O ₅ et/ou MoV
	Mo ₁₁ V/Al -8,1%	
	Mo ₁₁ VP/Al -4,5%	
Perte globale	Mo/Al -12,2 %	
	Mo ₁₁ V/Al -13,4%	
	Mo ₁₁ VP/Al -13,8%	

III.II.5. Analyses par microscopie à balayage et E.D.X :

La micromorphologie de nos oxydes, sous forme de poudre, a été examinée par microscopie électronique à balayage type Hitachi 800S couplé avec un analyseur par rayons X à dispersion d'énergie à l'aide d'un appareil du type JEOL JMS840 A (Chapitre II.). Cette méthode peut fournir des informations diverses sur la morphologie et la texture des systèmes catalytiques. En effet elle permet :

- d'avoir une image de la topographie de la surface grâce aux différents signaux électroniques enregistrés;
- d'avoir une information sur la granulométrie par mesure de la taille des particules et sur la dispersion de ces particules dans le catalyseur.

L'analyse E.D.X est un moyen efficace pour contrôler l'homogénéité des échantillons. Cette technique permet, par une analyse ponctuelle en différents endroits de la zone visible de l'échantillon, d'identifier les différents éléments présents dans l'échantillon et de fournir leur pourcentage relatif. La profondeur de l'analyse est de l'ordre du nanomètre. L'image MEB du

catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ et les résultats des analyses E.D.X. des trois échantillons MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, sont illustrés, respectivement, sur les figures III.36 et III.37.

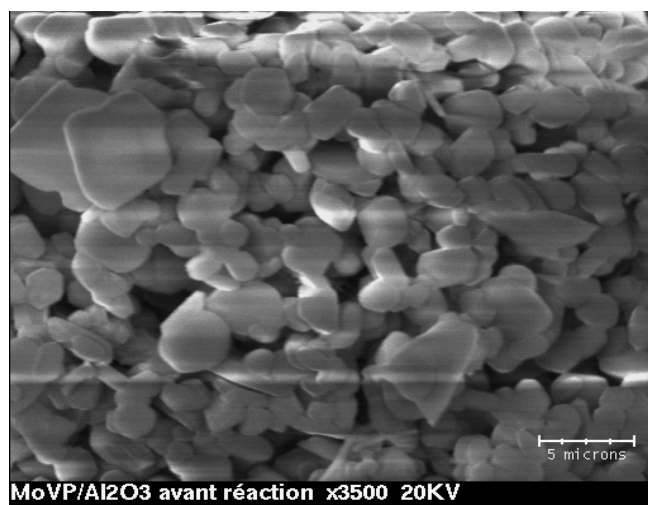


Figure III.36 : Image MEB de la surface du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ calciné à 600°C

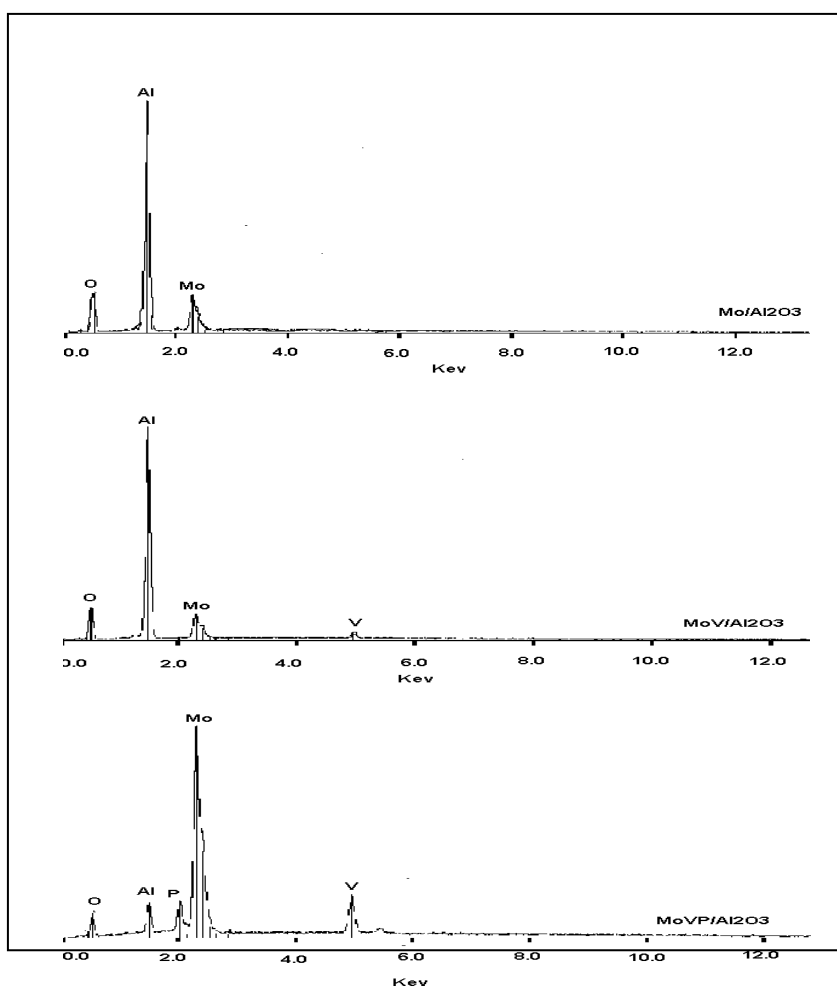


Figure III.36 : Spectres MEB-EDX. obtenus sur les solides $\text{MoOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600°C .

- Le cliché MEB du solide $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ montre une certaine homogénéité de la surface avec des grains pratiquement semblables, plus au moins ordonnés et de tailles définies.
- L'analyse EDX montre la présence des éléments Mo, V, P, Al et O.
- L'intensité du pic de V est plus intense dans le solide $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ que dans $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ suggérant une bonne dispersion du vanadium en présence du phosphore.
- L'intensité du pic de Mo est très intense comparée au pic de Al dans le cas du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$. Ce résultat témoigne d'une présence importante du molybdène en surface dans le catalyseur contenant le phosphore comparé aux deux autres catalyseurs MoOx/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ pour lesquelles une fraction seulement du molybdène est accessible. Nous reviendrons sur ce point dans la partie XPS.

III.II.6. Comportement redox des catalyseurs :

Comme pour les solides massiques, nous avons utilisé la diffraction des rayons et la spectroscopie des photoélectrons X à hautes températures (HT-DRX et HT-XPS) et la réduction en température programmée (TPR) pour suivre l'évolution du comportement redox des catalyseurs supportés. Les analyses ont été effectuées in-situ sur les solides $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$.

III.II.6.1. Diffraction des rayons X à haute température (HT-XRD)

La réduction in-situ des solides $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ par le mélange H_2/N_2 (20/80) et leur réoxydation par l'air ont été effectuées dans le domaine de températures 25-550°C dans les conditions décrites précédemment pour les catalyseurs massiques. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.38-41.

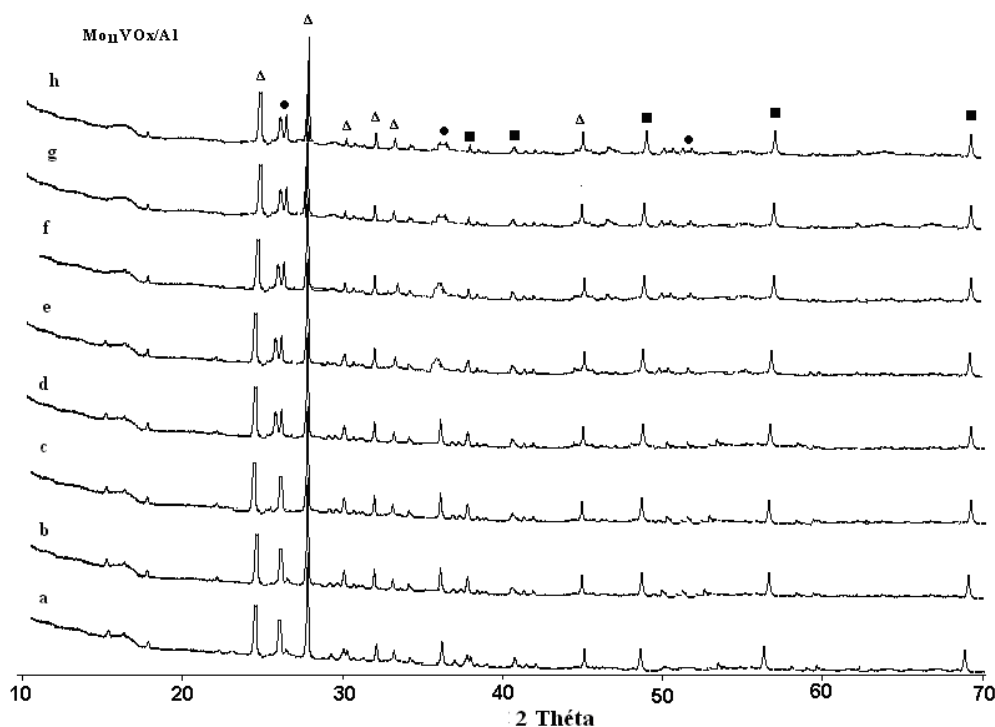


Figure III.38 : Les diffractogrammes du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ calciné à 600°C et réduit par H_2/N_2 à différentes températures de réduction entre 25 et 550°C . a : après calcination à 600°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C ■ : Al_2O_3 ; Δ : MoO_3 , ● : MoO_2

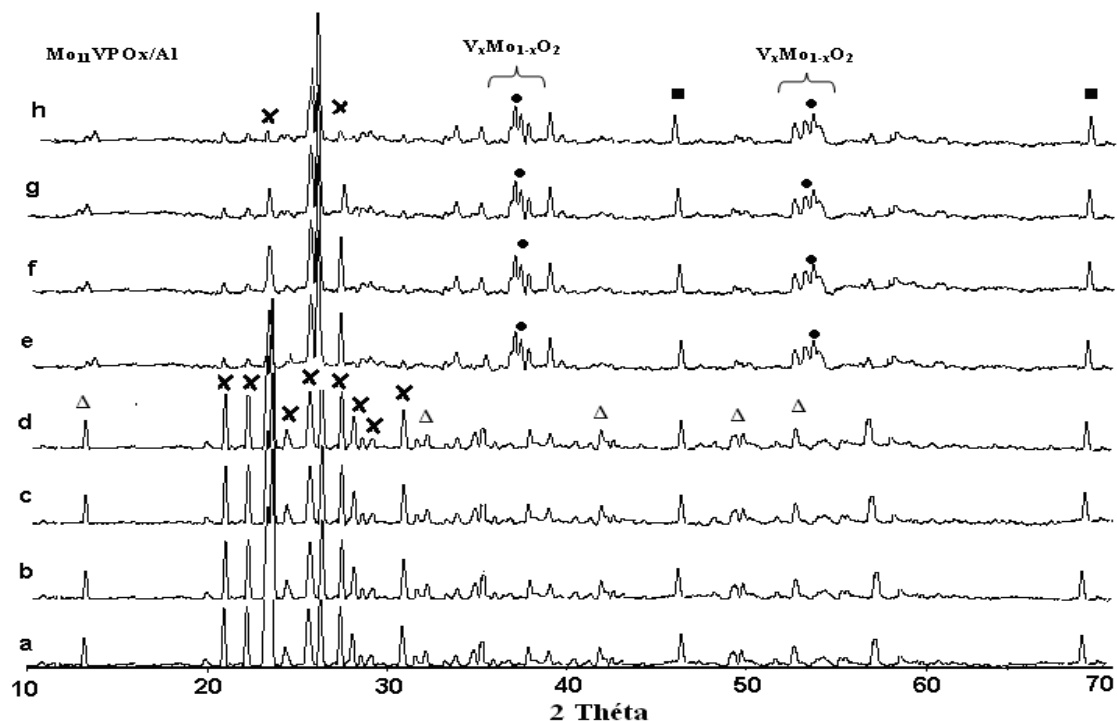


Figure III.39 : Les diffractogrammes du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ calciné à 600°C et réduit par H_2/N_2 à différentes températures de réduction entre 25 et 550°C . a : après calcination à 600°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 400°C ; f : 450°C ; g : 500°C ; h : 550°C ■ : Al_2O_3 ; Δ : MoO_3 , ● : MoO_2 ; X : $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

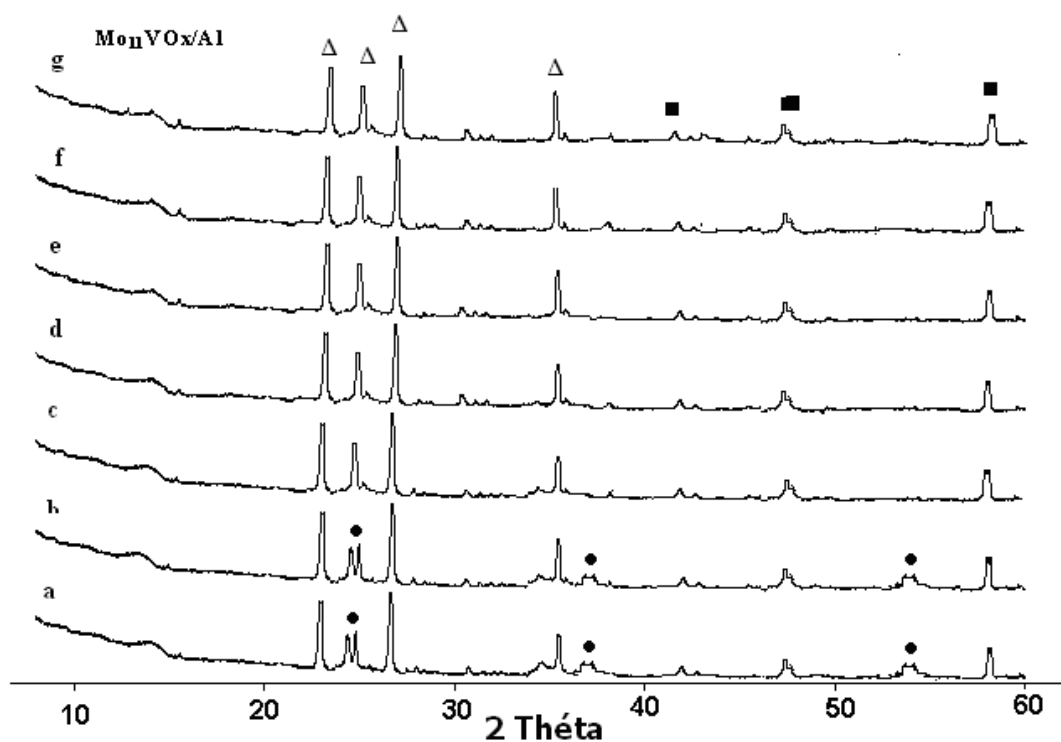


Figure III.40 : Les diffractogrammes à différentes températures de réoxydation du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ réduit à 550°C . a : après réduction à 550°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 450°C ; f : 550°C ; g : après refroidissement à température ambiante, ■ : Al_2O_3 Δ : MoO_3 , ● : MoO_2 ,

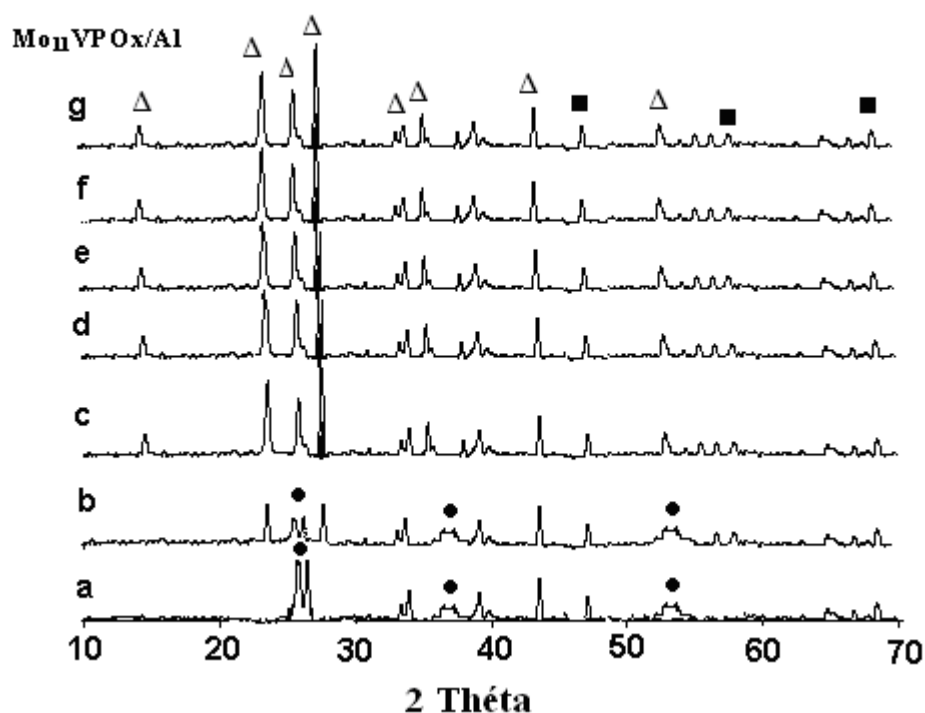


Figure III.41 : Les diffractogrammes à différentes températures de réoxydation du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ réduit à 550°C . a : après réduction à 550°C ; b : 25°C ; c : 300°C ; d : 350°C ; e : 450°C ; f : 550°C ; g : après refroidissement à température ambiante ■ : Al_2O_3 Δ : MoO_3 , ● : MoO_2 ,

Les diffractogrammes obtenus montrent que:

a) après réduction

- La réduction des catalyseurs supportés $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ conduit, de manière analogue à celle des catalyseurs massiques Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, à la formation de la phase réduite MoO_2 caractérisée par les raies: $2\theta \sim 26,0, 37,0, 41,5, 53-54^\circ$. Les raies caractéristiques du dioxyde de molybdène apparaissent, dans le cas du solide supporté à partir de 400°C (contre 550°C pour le solide massique). La réduction de l'oxyde de molybdène à plus basse température, dans le cas des catalyseurs supportés, peut suggérer une bonne dispersion des espèces de molybdène et que les sites réductibles sont plus isolées en présence du support.
- Dans le cas du catalyseur contenant le phosphore, les raies caractéristiques de la phase MoO_2 présentent des épaulements situés à $37,8^\circ$ et $54,3^\circ$. Ces épaulements ont été attribués, dans la littérature, à la phase $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$ ($x_{\text{max}} = 0,12$) [7]. Ce résultat semble en accord avec nos analyses SLR qui ont montré des raies de vibration du groupement Mo-V-O observées sur le spectre Raman de ce catalyseur après le test catalytique. La formation de la solution solide entre le vanadium et le molybdène, du type $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x_{\text{max}} = 0,13$), a déjà été signalée dans la littérature [7] lors du traitement réducteur du système MoVNb à 400°C . Cette phase, qui se forme au cours du traitement réducteur du solide contenant le niobium, n'est pas observée dans le cas du solide MoVO sans niobium. Les auteurs suggèrent que la présence du niobium favorise probablement l'incorporation du vanadium dans la structure de l'oxyde de molybdène. Sur cette base et en accord avec ces résultats, le phosphore, dans le cas de notre catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, pourrait probablement jouer le même rôle que le niobium et être à l'origine de la formation de la solution solide $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$ ou $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x_{\text{max}} = 0,13$).
- La phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, observée dans le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ calciné à 600°C et caractérisée par les raies de diffraction situées à $2\theta = 16,2^\circ, 21,4^\circ, 22,7^\circ, 24,6^\circ$ et $31,0^\circ$, est stable jusqu'à 350°C sous le mélange réducteur H_2/N_2 . Au delà de cette température, on note une diminution de l'intensité des raies de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ au profit des raies du dioxyde de molybdène MoO_2 ($2\theta = 26,0^\circ, 37,0^\circ, 54,0^\circ$) qui apparaissent à partir de 400°C suite à la décomposition $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \leftrightarrow \text{MoO}_2$ et Al_2O_3 . Lorsque la température de traitement augmente jusqu'à 550°C , la réduction se poursuit mais reste incomplète traduisant une faible réductibilité de la phase molybdate d'alumine $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

b) après réoxydation :

- Après réoxydation des deux systèmes, on note, à partir de 300°C, l'apparition des raies à 26,8°, 37,0°, 41,5° et 53,8° caractéristiques de la phase α -MoO₃. A cette température, les raies de MoO₂ disparaissent complètement (Fig.III. 40-41). Les raies caractéristiques du vanadium et du phosphore restent absentes. L'absence de ces raies est due probablement à leur existence soit sous forme de phases mal cristallisées, soit sous forme de particules finement dispersées à la surface du support.
- Pour le catalyseur, contenant le phosphore, la réoxydation ne régénère pas la composition de départ. La phase molybdate d'alumine n'est pas observée même après réoxydation jusqu'à 550°C. Notons que, d'après les résultats de la littérature, l'obtention de la phase molybdate d'alumine a lieu à partir de 580°C [68-69]

III.II.6.2. Spectroscopie de photoémission induite par rayon X à haute température (HT-XPS)

Les surfaces des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al ont été analysées par XPS après calcination à 600°C (surfaces brutes), après un traitement thermique sous le mélange réducteur C₂H₆/N₂ = 20/80 pendant 30 minutes à 450°C (surfaces réduites) et après une réoxydation sous air à 450°C (surfaces réoxydées).

a/ Analyse des surfaces brutes :

Les surfaces calcinées des catalyseurs ont été soumises à l'analyse après un dégazage sous ultravide (10⁻⁷ torr) pendant une nuit.

Les énergies de liaison des raies 3d du molybdène et de la raie 2p du vanadium dans les différents catalyseurs sont regroupées dans le tableau III.11. Les figures III.42-46 illustrent les spectres de photoémission des raies Mo3d et V2p obtenus pour les différentes surfaces brutes. Le tableau III.12 regroupe les pourcentages des espèces de molybdène et de vanadium obtenus, après déconvolution des spectres.

- Pour les trois solides, le spectre de photoémission Mo3d est composé exclusivement des espèces molybdène Mo⁶⁺. Cependant, en présence du support on note une augmentation des énergies de liaisons et un élargissement des raies Mo3d qui sont plus significatif pour le catalyseur contenant le phosphore (tableau III.11 et figure III.42). Nous reviendrons sur ces deux points dans la discussion.

- Le vanadium existe sous forme de deux espèces: les espèces V^{4+} et les espèces V^{5+} . La présence des espèces de vanadium V^{4+} , à la surface de catalyseurs calcinés, a déjà été mise en évidence lors de l'étude des oxydes massiques (§ I.5.2.1). Pour le solide $Mo_{11}VOx/Al_2O_3$, sans phosphore, la composition superficielle en molybdène et vanadium V^{4+} et V^{5+} est identique à celle du solide massique $MoVOx$ (rapport V^{4+}/V^{5+} de l'ordre environ de 0,15) (tableau III.6); le support, dans ce cas, ne semble avoir aucune influence sur les degrés d'oxydation des éléments. En revanche, pour le solide contenant le phosphore $Mo_{11}VPOx/Al_2O_3$, l'influence du support, sur le degré d'oxydation du vanadium, est remarquable, le rapport V^{4+}/V^{5+} augmente considérablement en présence du support, il passe de 0,09 (sur le catalyseur massique $Mo_{11}VPOx$) à 0,5 (sur le catalyseur supporté $Mo_{11}VPOx/Al_2O_3$). Ce résultat montre une fois de plus l'effet du phosphore sur le comportement du solide $Mo_{11}VPOx$ supporté.

Tableau III.11: les énergies de liaison et largeur à mi-hauteur FWHM des catalyseurs à base de Mo calcinés à 600°C.

BE (ev)	Mo ⁶⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺	O1s	FWHM of Mo3d
Mo ₁₁ VPOx/Al	233,5	517,1	516,1	531,1	1,56
Mo ₁₁ VOx/Al	233,2	517,6	516,5	531,3	1,46
MoOx/Al	233,0	-	-	531,0	1,44

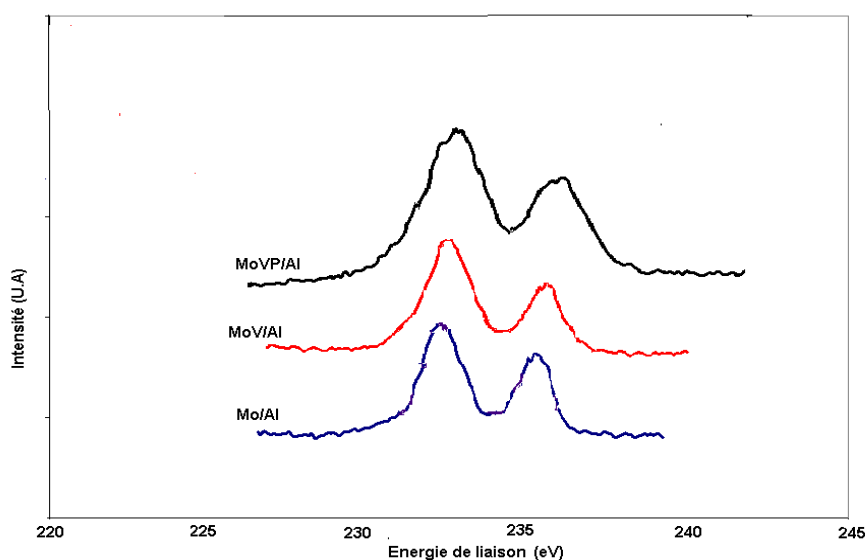


Figure III.42 : Les spectres des raies Mo3d du molybdène des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al calciné à 600°C

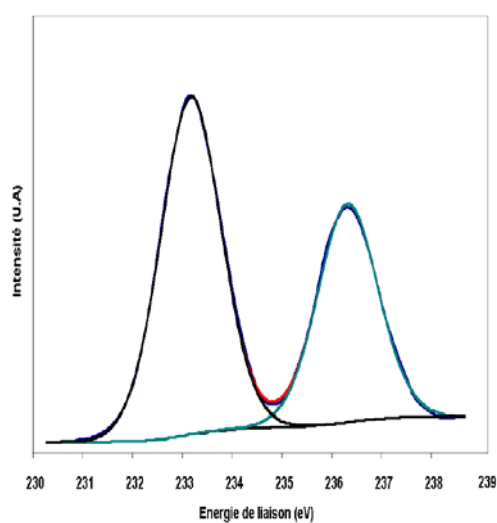


Fig.III.43 : Spectre de photoémission X des raies Mo3d dans Mo₁₁VOx/Al calciné à 600°C

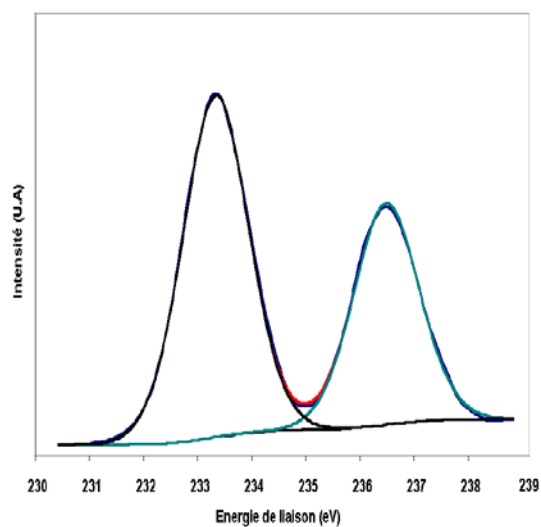


Fig.III.44 : Spectre de photoémission X des raies Mo3d dans Mo₁₁VPOx/Al calciné à 600°C

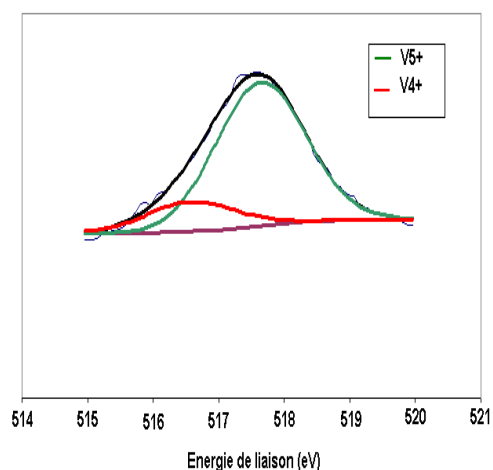


Fig.III.45 : Spectre de photoémission X de la raie V2p dans Mo₁₁VOx/Al calciné à 600°C

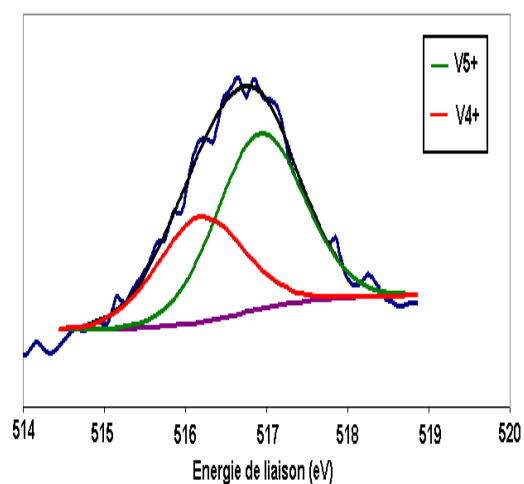


Fig.III.46 : Spectre de photoémission X de la raie V2p dans Mo₁₁VPOx/Al calciné à 600°C

Tableau III.12: Contribution des différentes espèces de molybdène et de vanadium à la surface des catalyseurs brutes (calcinés à 600°C).

échantillons	Espèces de surface %		
	Mo ⁶⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺
MoOx/Al	100	-	-
Mo ₁₁ VOx/Al (Mo ₁₁ VOx)	100	87 (86.6)	13 (13.4)
Mo ₁₁ VPOx/Al (Mo ₁₁ VPOx)	100	67 (91.7)	33 (8.3)

b/ Analyse des surfaces réduites et des surfaces réoxydées :

Les figures III.47-54 représentent les spectres des raies Mo_{3d} et V_{2p} obtenus sur les différents catalyseurs. Le tableau III.13 donne un récapitulatif de tous les états de surface du molybdène, du vanadium, du phosphore et de l'aluminium après les différents traitements subis par les systèmes catalytiques supportés.

* Après une réduction par le mélange $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$ (20/80) à 450°C:

- ❖ Pour les trois solides supportés, le spectre de photoémission des raies Mo_{3d} , obtenu après réduction par $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$ à 450°C, se présente sous forme d'un doublet traduisant uniquement la présence des espèces Mo^{6+} . La comparaison des états de surface des catalyseurs massiques et des catalyseurs supportés montre pour les premiers une réduction du molybdène ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$) avec un taux de réduction compris entre 8 et 14% (tableau III.7) et pour les seconds une absence totale de réduction (figures III.47-48). L'absence de réduction des espèces Mo^{6+} , dans le cas des solides supportés, pourrait traduire l'existence d'interactions entre ces espèces et le support.
- ❖ Le traitement réducteur, conduit, sur $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, à une réduction des espèces de vanadium avec un taux de réduction de 28%. En revanche, sur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le traitement réducteur n'entraîne aucun changement de la surface. Le phosphore inhibe la réduction du vanadium ($\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$) et semble stabiliser le degré d'oxydation (V).

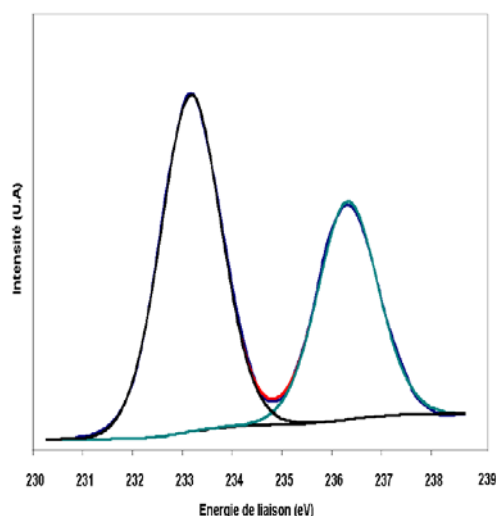


Fig.III.47 : Spectre de photoémission X de des raies Mo_{3d} dans $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ réduit à 450°C

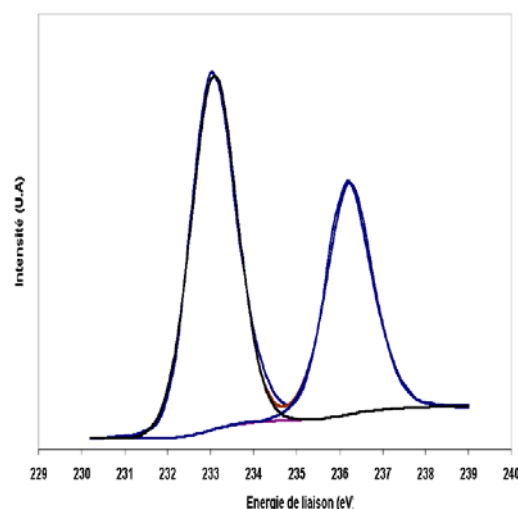


Fig.III.48 : Spectre de photoémission X de la raie Mo_{3d} dans $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ réduit à 450°C

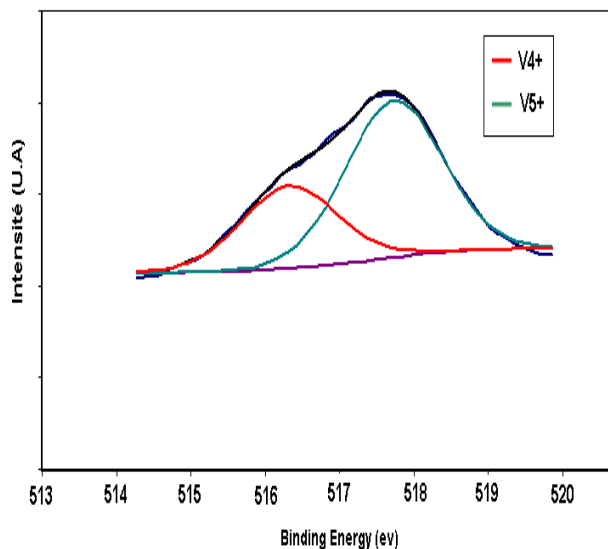


Fig.III.49 : Spectre de photoémission des raies V2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ réduit à 450°C .

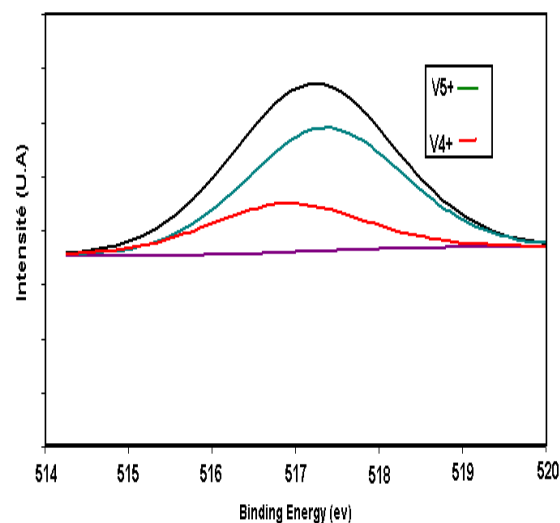


Fig.III.50 : Spectre de photoémission des raies V2p dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ réduit à 450°C .

échantillons	Espèces de surface %		
	Mo^{6+}	V^{5+}	V^{4+}
MoOx/Al	100	-	-
$\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$	100	59 (87)*	41(13)*
$\text{Mo}_{11}\text{VPOx} / \text{Al}$	100	67(67)*	33 (33)*

Tableau III.13 : Contribution des différentes espèces de molybdène et de vanadium à la surface réduite des catalyseurs .
* après calcination à 600°C

*** Après une réoxydation par l'air à 450°C :**

Après réoxydation des surfaces réduites à 450°C sous air, on note une réoxydation des espèces de vanadium ($\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$) mais on ne régénère pas la surface. Les rapports $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, observés après calcination des solides, ne sont pas retrouvés après réduction puis réoxydation. En présence du phosphore, le pourcentage des espèces de vanadium V^{5+} , formées au cours de la réoxydation, est largement supérieur à celui observé après calcination. Ceci semble, une fois de plus, signifier que la présence du phosphore favorise le degré d'oxydation (V) du vanadium au détriment du degré d'oxydation (IV).

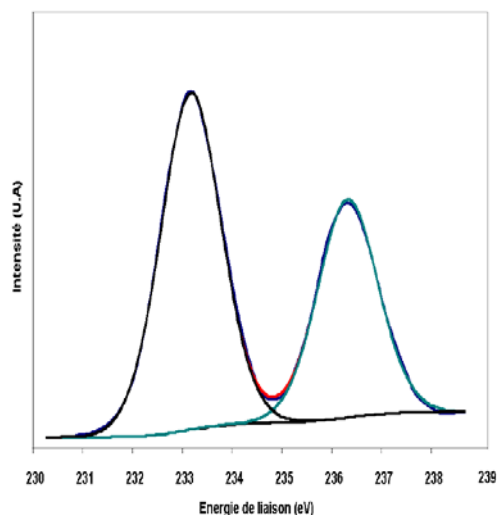


Fig.III.51 : Spectre de photoémission X des raies Mo3d dans Mo₁₁VOx/Al réduit puis réoxydé à 450°C

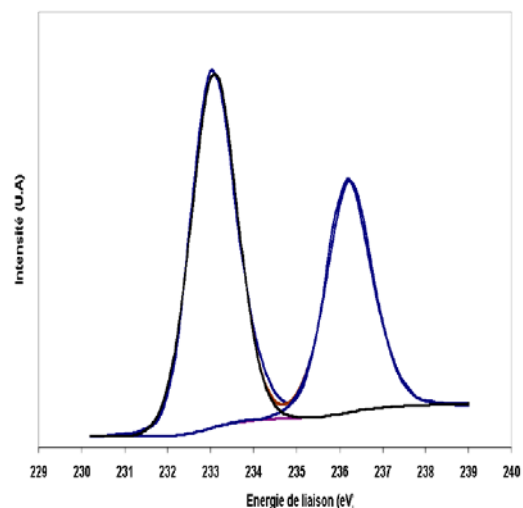


Fig.III.52 : Spectre de photoémission X des raies Mo3d dans Mo₁₁VPOx/Al réduit puis réoxydé à 450°C

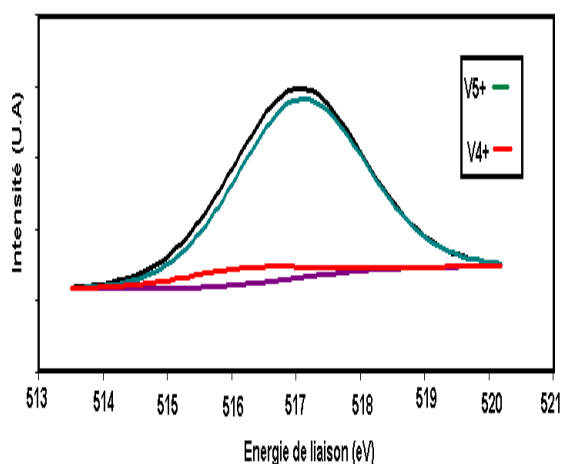


Fig.III.53 : Spectre de photoémission des raies V2p dans le système Mo₁₁VPOx/Al réduit puis réoxydé à 450°C

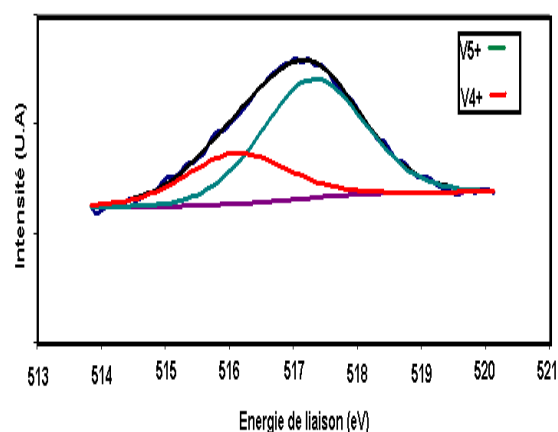


Fig.III.54 : Spectre de photoémission des raies V2p dans le système Mo₁₁VOx/Al réduit puis réoxydé à 450°C

Tableau III.14 : Contribution des différentes espèces de molybdène et de vanadium à la surface réduite puis réoxydée des catalyseurs .

* après calcination

échantillons	Espèces de surface %		
	Mo ⁶⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺
MoOx/Al	100	-	-
Mo ₁₁ VOx/Al	100	72(87)*	28(13)*
Mo ₁₁ VPOx /Al	100	91(67)*	9(33)*

c/ Conclusions et discussion des résultats XPS :

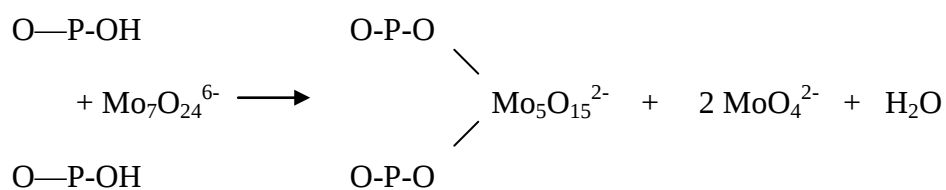
Dans le tableau III.15 , nous avons porté, pour l'ensemble des catalyseurs supportés MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al, les concentrations relatives des différentes espèces de surface de Mo, V, P et Al calculées après calcination, réduction et réoxydation des solides. Ce tableau présente aussi la composition stœchiométrique de surface obtenue après chaque traitement.

Tableau III.15 : Concentrations atomiques relatives des différentes espèces de Mo, V, P et Al en surface pour les catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al après calcination (Tc=600°C), réduction (Tred=450°C) et réoxydation (Treox=450°C)

Catalyst		V/Mo	V/Al	P/Al	Mo/Al	V ⁴⁺ /V _{tot}	Stoichiométrie de la surface
Mo ₁₁ VPOx/Al	calciné	0,08	0,35	0,51	4,34	0,33	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{0.59} V ⁴⁺ _{0.29} P _{1.30} Al _{2.53}
	réduit	0,12	0,49	0,64	3,95	0,33	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{0.88} V ⁴⁺ _{0.44} P _{1.80} Al _{2.78}
	réoxydé	0,20	0,75	0,8	3,66	0,09	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{2.00} V ⁴⁺ _{0.20} P _{2.4} Al _{3.00}
	Th. Ratio	0,09	0,01	0,01	0,07	-	Mo ₁₁ V ⁵⁺ ₁ P ₁ Al _{116.2}
Mo ₁₁ VOx/Al	calciné	0,43	0,12	-	0,23	0,13	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{4.11} V ⁴⁺ _{0.61} Al _{47.8}
	réduit	0,44	0,10	-	0,21	0,41	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{2.85} V ⁴⁺ _{1.98} Al _{52.4}
	réoxydé	0,56	0,12	-	0,21	0,28	Mo ₁₁ V ⁵⁺ _{4.43} V ⁴⁺ _{1.72} Al _{52.4}
	Th. Ratio	0,09	0,01	-	0,08	-	Mo ₁₁ V ⁵⁺ ₁ Al _{137.5}
Mo/Al	calciné	-	-	-	0,34	-	Mo ₁₁ O _{0.53} Al _{32.3}
	réduit	-	-	-	0,43	-	Mo ₁₁ O _{0.51} Al _{25.6}
	réoxydé	-	-	-	0,38	-	Mo ₁₁ O _{0.58} Al ₂₉
	Th. Ratio	-	-	-	0,09	-	Mo ₁₁ Al _{122.2}

- Pour tous les catalyseurs, un effet de charge a été observé, il est compris entre 4,8 et 5,4 eV, les spectres représentés sur les figures III.47-56 ont tous été corrigés par rapport à l'effet de charge. La référence utilisée est la raie 1s du carbone à 284,6 eV.
- Le spectre de photoémission des raies Mo3d de l'ensemble des catalyseurs calcinés, réduits et réoxydés présente un doublet unique dont la position en énergie est caractéristique de MoO₃. Il est attribué à l'espèce Mo⁶⁺.
- La comparaison entre les énergies de liaison des raies 3d du molybdène des différents catalyseurs calcinés montre une légère augmentation en présence du vanadium et du phosphore de 233,0eV (pour MoOx/Al) à 233,2 eV (pour Mo₁₁VOx/Al) à 233,5 eV (pour Mo₁₁VPOx/Al). Selon Reddy [76], il existe une corrélation entre l'énergie de liaison des raies Mo3d et la coordination de l'espèce Mo⁶⁺. L'identification de la phase mixte Al₂(MoO₄)₃ par DRX et Raman dans le cas de Mo₁₁VPOx/Al (El = 233,5 eV) pourrait

être à l'origine de cette augmentation suite au changement de la coordination de Mo^{6+} de la symétrie octaédrique vers la symétrie tétraédrique qui est favorisé en présence du phosphore. Ce résultat a été déjà rapporté par Van Veen [77], cet auteur a vérifié par analyse IR que, durant la préparation de MoP/Al , les espèces heptamolybdates sont en interaction non seulement avec les groupement OH de l'alumine mais aussi avec les groupements P-OH et conduisent ainsi à la formation de groupement MoO_4^{2-} de symétrie tétraédrique selon la réaction suivante :



- Pour les trois solides calcinés, Les raies 3d du molybdène subissent un élargissement dont l'ampleur augmente dans la série comme suit: $\text{MoOx/Al} < \text{Mo}_{11}\text{VOx/Al} < \text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ (FWHM : $1,44 < 1,46 < 1,56$). Cet élargissement pourrait être lié à l'existence de différents états de coordination du molybdène (environnement tétraédrique et/ou octaédrique) à la surface du catalyseur [78-79] ou alors à l'existence d'interactions entre le molybdène et le support.
- Le Vanadium se présente sous forme de deux pics pour l'ensemble des échantillons calcinés, réduits et réoxydés. Ils sont attribués aux deux espèces V^{5+} ($517,4 \pm 0,2$ eV) et V^{4+} ($516,4 \pm 0,2$ eV). La proportion de l'espèce (V^{4+}) dépend à la fois de la composition du catalyseur et du traitement utilisé.
 - Pour les surfaces brutes, la proportion de V^{4+} est importante en présence du phosphore (33% pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ contre 13% pour $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$).
 - Un traitement réducteur des solides, par le mélange $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$ à 450°C , entraîne une réduction de la surface du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ (sans phosphore) avec une augmentation de la proportion de l'espèce V^{4+} de 13% (après calcination) à 41% (après réduction). Ce traitement n'a cependant aucun effet sur la composition de surface du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ contenant le phosphore, celle-ci ne subit

aucune évolution au cours de la réduction, le rapport $V^{4+}/V^{5+} = 0,49$ reste inchangé.

- Un traitement oxydant par l'air à 450°C, effectué sur les deux catalyseurs réduits, ne permet pas une réoxydation totale de la surface. Pour $Mo_{11}VOx/Al$ et aussi bien pour $Mo_{11}VPOx/Al$, l'oxydation ($V^{4+} \rightarrow V^{5+}$) est incomplète dans nos conditions expérimentales. Pour $Mo_{11}VOx/Al$, la proportion des espèces V^{4+} passe de 41% (après réduction) à 28% après réoxydation et sur le solide $Mo_{11}VPOx/Al$, cette proportion passe de 33% à 9%. En présence du phosphore, la surface du solide est essentiellement constituée d'espèces oxydées V^{5+} . Le phosphore semble avoir une affinité pour le vanadium V^{5+} .
- Les valeurs des rapports atomiques M/Al (M : Mo, V, P) à la surface des catalyseurs $MoOx/Al$, $Mo_{11}VOx/Al$ et $Mo_{11}VPOx/Al$ (tableau III.15), sont plus élevées comparée aux valeurs théoriques utilisées lors de la préparation. Ce qui semble indiquer que, quel que soit le traitement utilisé, les éléments Mo, V et P sont localisés plus en surface qu'en volume.
- La valeur du rapport Mo/Al plus élevée dans le cas du solide $Mo_{11}VPOx/Al$ (Mo/Al = 4,34), comparé aux solides $Mo_{11}VOx/Al$ (Mo/Al = 0,23) et $MoOx/Al$ (Mo/Al = 0,34), traduit une meilleure dispersion des espèces molybdène à la surface de l'alumine pour le catalyseur au phosphore. Ce résultat va dans le sens des résultats EDX qui ont mis en évidence, pour le molybdène, un signal d'énergie dépassant largement celui de l'aluminium. L'effet du phosphore, sur la dispersion du molybdène, a également été signalé par Atanasova [80] ; cet auteur suggère que:
 - durant la préparation de $MoP/\gamma-Al_2O_3$, des groupements P-OH acides sont formés en surface, ils favorisent l'adsorption des espèces de Mo sur la surface externe du catalyseur.
 - Les fortes interactions des groupements PO_4^{3-} avec l'alumine conduisent à un blocage des plus petits micropores qui empêche ainsi les espèces de Mo de pénétrer dans la masse catalytique.
- L'effet de la réduction sur la dispersion des éléments Mo, V et P est plus prononcé dans le cas du catalyseur contenant le phosphore. En effet, les rapports atomiques V/Al et P/Al

augmentent considérablement au détriment du rapport Mo/Al. Ce résultat pourrait signifier qu'il y a une migration des espèces de vanadium et du phosphore du bulk vers la surface au cours de la réduction. Par contre, pour le catalyseur sans phosphore, la variation du rapport atomique V/Al est pratiquement négligeable (tableau III.15). Le phosphore favorise la migration du vanadium en surface.

- Le calcul du rapport $\Delta = (V^{4+}_R - V^{4+}_0)/V^{4+}_0$, où V^{4+}_0 et V^{4+}_R représentent respectivement la proportion de V^{4+} avant et après réduction, montre que $\Delta = 0,51$ pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ et $\Delta = 2,24$ pour $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$. Ce résultat confirme bien que la présence du phosphore dans le système catalytique inhibe la réduction du vanadium.
- La réoxydation des systèmes catalytiques sous atmosphère O_2/N_2 conduit non seulement à une réoxydation partielle de V^{4+} en V^{5+} mais aussi à une migration plus prononcée des espèces de Vanadium et de Phosphore du bulk vers la surface de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$.

III.II.6.3. Réduction en température programmée (RTP) :

L'étude de la réductibilité des catalyseurs supportés, MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ calcinés à 600°C , a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment pour les oxydes massiques. Particulièrement, la masse du catalyseur a été choisie de façon à avoir la même quantité de molybdène dans tous les échantillons étudiés. Les profils de TPR obtenus, les maxima des pics de réduction et les quantités d'hydrogène consommées sont portés sur la figure III.57 et dans le tableau III.16.

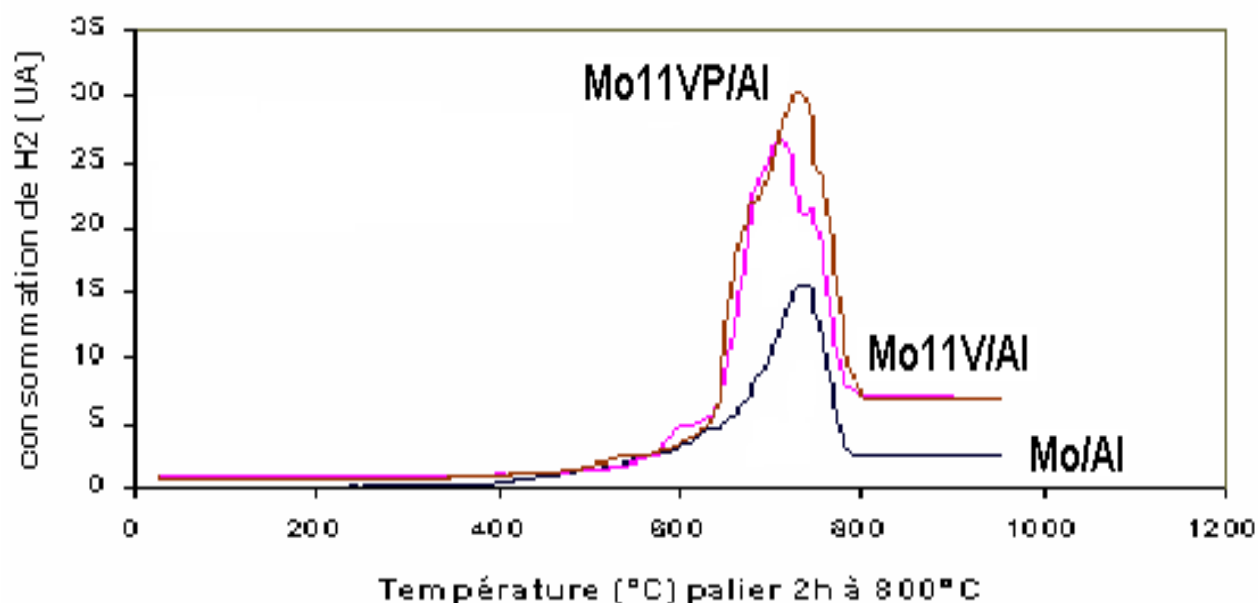


Figure III.57 : Profils TPR des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al
calcinés à 600°C

Tableau III.16: Maxima de réduction, quantités d'hydrogène consommées et taux de réduction pour les échantillons MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al.

catalyseur	Masse	Maxima de température (°C)	Consommation d'hydrogène (10 ⁻⁴ *mole/g)	ΔNR (ΔNRth)	Taux de réduction (%)
MoOx/Al	0,32g	740	6	1,76 (3)*	59
Mo ₁₁ VOx/Al	0,34g	600, 680, 710, 750	7,0	1,97 (2,9)**	67
Mo ₁₁ VPOx/Al	0.36g	520, 670, 730, 760	7,56	2,12 (2,9)**	73

()* (ΔNRth) correspond à la réduction de MoO₃ en Mo.

()** (ΔNRth) correspond à la réduction de MoO₃ en Mo et V₂O₅ en V₂O₄

- Le profil de TPR, associé au catalyseur MoOx/Al, est moins complexe comparé à ceux des catalyseurs contenant le phosphore et/ou le vanadium. En effet, il ne présente qu'un seul maximum de température de réduction à 740°C contre 4 maxima dans le cas de Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al. Le pic de réduction du catalyseur MoOx/Al est large et dissymétrique et pourrait être formé de deux pics mal résolus, le début de la consommation d'hydrogène commence à partir de 400°C et se termine à 800°C.

- Les profils TPR des catalyseurs $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ sont similaires, ils présentent deux principaux pics de réduction accompagnés de deux épaulements, l'intensité du premier pic étant faible, comparée à celle du deuxième pic.
- Le taux de réduction, calculé à partir de la consommation d'hydrogène, augmente dans la série $\text{MoOx}/\text{Al} < \text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al} < \text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ (Tableau III.16). A partir de ce résultat, on peut suggérer que l'ajout du vanadium, élément plus réductible que le molybdène, et du phosphore augmente la réductibilité du système. Nos résultats sont en accord avec ceux de Sajkowski [81] qui a montré par XPS que l'ajout du phosphore au système MoOx/Al favorise la formation des espèces de molybdène facilement réductibles. Ils présument que les fortes interactions, entre le phosphore et l'alumine, fragilisent celles entre le molybdène et l'alumine et rendent, par conséquent, les espèces, contenant le molybdène, plus facilement réductibles. Cette suggestion est confortée par une étude cinétique, réalisée par Lopez Cardero [82] sur des catalyseurs MoP/Al . Cet auteur a montré que la vitesse initiale de réduction des catalyseurs MoP/Al augmente rapidement avec l'augmentation de la quantité de phosphore. Il suggère que le phosphore augmente la quantité d'espèces molybdates facilement réductibles telles que les petites cristallites de MoO_3 .

Discussion des résultats TPR :

Les profils de TPR des catalyseurs au molybdène et/ou au vanadium supportés présentent une grande diversité dans la littérature. L'allure des courbes dépend, non seulement des conditions de la thermo- réduction programmée utilisées mais également de la teneur en molybdène et en vanadium et de la nature du support. Pour une meilleure compréhension de nos profils de TPR et une meilleure interprétation des différents pics de consommation de H_2 observés, un rappel de quelques résultats de la littérature nous semble nécessaire.

* Catalyseurs au molybdène supportés :

Les profils TPR des catalyseurs au molybdène supportés peuvent comporter trois [14, 83] ou deux [84-85] principaux pics de réduction ou encore un seul pic de consommation de H_2 [86]. Ceci est essentiellement dû à la différence entre les conditions de TPR utilisées. En effet, les différentes étapes de réduction peuvent être confondues en une seule étape si les conditions de la TPR utilisées ne sont pas adéquates.

La réduction du molybdène supporté se fait toujours à des températures plus faibles par rapport au molybdène dans l'oxyde massif sauf dans le cas de phases mixtes formées entre le molybdène et le support qui sont difficile à réduire [88-89]

Hongxing Dai [14] a montré que le profil de TPR du catalyseur 18% Mo/Al₂O₃ est constitué de trois pics de réduction dont les maxima sont à 421, 536 et 727°C. Les deux premiers pics sont attribués à la réduction partielle des espèces Mo⁶⁺ en espèces Mo⁴⁺ (Mo⁶⁺ ↔ Mo⁴⁺) où Mo⁴⁺ est dans deux environnements différents. Les espèces Mo⁶⁺, ayant une symétrie tétraédrique, se réduisent à plus faible température (421°C) comparées aux espèces de symétrie octaédrique dont la réduction nécessite des températures plus élevées (536°C). Le troisième pic à 727°C a été attribué à la réduction de MoO₂ en molybdène métallique (Mo⁶⁺ ↔ Mo⁰).

Selon les travaux de Ismail [88], la réduction du catalyseur 12%Mo/Al₂O₃, ayant lieu principalement vers 844°C, conduit à un taux de réduction ne dépassant pas 28%. Ce résultat est contraire à celui de Arnoldy [90] qui avance des taux de réduction de 100% pour une série de catalyseurs Mo/Al₂O₃. Cette divergence pourrait être amputée aux conditions de calcination utilisées dans les différents travaux. En effet, il a été mentionné qu'une température de calcination élevée ou une durée de calcination prolongée favorise la formation de phases mixtes entre le métal et le support difficiles à réduire.

*** Catalyseurs au vanadium supportés :**

Les profils de TPR des catalyseurs au vanadium supportés dépendent des conditions de la TPR et de la teneur en V₂O₅. Selon l'un et l'autre de ces deux paramètres, les courbes de TPR sont constituées soit de deux principaux pics de consommation de H₂ [14] soit d'un seul pic [86].

Heracleous [87] a montré, lors de l'étude de la réductibilité des catalyseurs VO_x/TiO₂, que la consommation d'hydrogène évolue avec la teneur en V₂O₅. Pour des teneurs faibles en V₂O₅ (inférieure à la valeur 7,5 Mo/nm² correspondant à la monocouche), les auteurs observent un signal de réduction vers 445-470°C accompagné d'un épaulement vers 395°C. Cet épaulement, dont l'intensité diminue avec la teneur en V₂O₅, a été attribué à la réduction des espèces monomériques plus faciles à réduire. Par contre, le pic à hautes températures a été associé aux espèces polymériques moins réductibles. Pour des teneurs fortes en V₂O₅ (formation de multicouches), les courbes présentent un seul signal, entre 500-550°C, correspondant à la réduction des oxydes de vanadium.

Des résultats, similaires à ceux de Heracleous, ont été observés par Roozeboom [88] en menant une étude sur le catalyseur $\text{VOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pour des teneurs en V_2O_5 inférieures à 6,6%, les profils de TPR présentent un épaulement à 330°C et un signal à 380°C attribués respectivement à la réduction des espèces vanadates tétraédriques et des espèces polyvanadates octaédriques. Pour des teneurs fortes, un troisième pic apparaît à 430°C que les auteurs associent à la réduction des cristallites de V_2O_5 .

Par ailleurs, Chary [89] a montré que le traitement de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, par H_2 dans le domaine de températures 27-900°C, conduit à une réduction partielle des espèces V^{5+} en espèces V^{4+} , ces dernières seraient stabilisées par l'alumine. Selon les données de la littérature [89, 91-92], la réduction de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ en $\text{V}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ serait due à l'enlèvement d'un oxygène à partir de la liaison V-O-V dans des espèces de vanadium dimériques.

*** Catalyseurs au phosphore supportés :**

La réductibilité des catalyseurs à base de phosphore AlPO_4 et P/Al a été étudiée par de nombreux auteurs. L'ensemble des auteurs sont d'accord sur le fait que la réduction a lieu à partir de 850°C et conduit principalement à la formation de P_2 et P_4 et d'une faible quantité de PH_3 [32, 28]. On peut donc, pour notre travail, dire que le phosphore ne se réduit pas dans nos conditions.

*** Catalyseurs Mo-V supportés :**

La réductibilité des systèmes Mo-V supportés a été étudiée par de nombreux auteurs [1-3]. Le traitement réducteur des catalyseurs Mo/Al , V/Al et MoV/Al , réalisé par Dai [14] dans le domaine de température 27-627°C, a montré, pour les solides 12% Mo/Al et 10.5% V/Al , un seul pic de réduction vers 437°C attribué à la réduction de Mo^{6+} en Mo^{4+} ou de V^{5+} en V^{4+} . L'ajout de vanadium au système Mo/Al conduit à un élargissement du pic situé à 437°C et à l'apparition d'un épaulement vers 417°C que l'auteur a attribué à la réduction des particules de V_2O_5 de taille importante. L'étude de la vitesse de consommation de H_2 , effectuée sur les trois solides Mo/Al , V/Al et MoV/Al , a montré, pour le catalyseur 12% Mo/Al , une faible vitesse de réduction. Celle-ci augmente avec l'ajout du vanadium mais, pour des teneurs de vanadium dépassant la monocouche, elle subit une diminution que l'auteur a interprétée par la faible accessibilité de l' H_2 aux espèces de V et de Mo.

L'analyse des résultats, que nous avons obtenus dans ce travail et de ceux rapportés dans la littérature, nous permet de suggérer les étapes de réduction suivantes :

Pic I (à 650-680°C (Mo₁₁VOx/Al, Mo₁₁VPOx/Al)) : la réduction partielle des espèces Mo⁶⁺ faiblement coordonnées (espèces de Mo de symétrie tétraédrique) en espèces Mo⁴⁺ (Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺).

Pic II (à 700-730°C (Mo₁₁VOx/Al, Mo₁₁VPOx/Al)): la réduction partielle des espèces Mo⁶⁺ fortement coordonnées (espèces de Mo de symétrie octaédrique) en espèces Mo⁴⁺ ou bien celle des cristallites de MoO₃ en MoO₂.

Pic III (à 740-760°C pour les trois catalyseurs étudiés) : la réduction des espèces de molybdène fortement liés au support qui conduit probablement au molybdène métallique
La réduction des espèces de vanadium pourrait correspondre au petit pic à 520°C (cas de Mo₁₁VPOx/Al) et à 600°C (cas de Mo₁₁VOx/Al).

Conclusion :

Cette étude, portant sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al, nous a permis de mettre en évidence l'influence du vanadium et celle du phosphore sur la structure et le comportement redox des solides à base de molybdène.

1. les aires spécifiques des catalyseurs MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al sont relativement faibles comparés à l'aire spécifique du support libre. La formation de multicouches d'espèces molybdates octaédriques qui pourraient conduire à un blocage des plus petits micropores du support pourrait être à l'origine de ce résultat. L'aire spécifiques des trois systèmes supportés subit une diminution au cours du test catalytique due probablement au frittage de la phase active.
2. L'analyse DRX montre, pour tous les catalyseurs calcinés à 600°C, les raies caractéristiques du support Al₂O₃ et de α-MoO₃ orthorhombique. Pour le catalyseur, contenant le phosphore (Mo₁₁VPOx/Al), le spectre DRX présente, en plus des raies de Al₂O₃ et de α-MoO₃ orthorhombique, des raies supplémentaires caractéristiques de la phase mixtes Al₂(MoO₄)₃. Après le test catalytique, les raies, correspondant à la formation de MoO₂ par réduction partielle de MoO₃, sont observées sur les spectres des trois catalyseurs. En présence du phosphore, les raies de MoO₂ sont accompagnées d'épaulements attribués, selon les données de la littérature, à la formation de la solution solide V_xMo_{1-x}O₂ monoclinique (x_{max} = 0,12).
3. La spectroscopie Laser Raman indique, pour tous les solides, la présence de bandes de vibration caractéristiques des phases α-MoO₃ et V₂O₅ (faible signal). Le spectre du catalyseur, contenant le phosphore (Mo₁₁VPOx/Al), montre la présence de raies

supplémentaires caractéristiques de la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ observée également par DRX (§ II-2). Les spectres Raman des catalyseurs MoOx/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ (enregistrés après le test catalytique) sont similaires à ceux des catalyseurs calcinés à 600°C ; cette similitude semble traduire une évolution quasi négligeable de la composition de ces deux solides au cours du test catalytique. Pour le catalyseur contenant le phosphore, la situation est différente, le spectre Raman, présente, en plus des raies observées avant le test catalytique, des raies supplémentaires à 964 et 932 cm^{-1} attribuées aux vibrations de groupement Mo-V-O ou plus particulièrement à la présence des phases Mo_5O_{14} et MoO_3 hexagonal ou orthorhombique contenant une faible quantité de vanadium ($\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ou $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$, $x_{\text{max}} = 0,13$).

4. L'analyse MEB-EDX montre une assez bonne homogénéité de la composition de nos systèmes catalytiques. La comparaison des intensités des pics de Mo et V montre que le molybdène et le vanadium sont plus dispersés dans le catalyseur contenant le phosphore comparé aux deux autres catalyseurs (MoOx/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$). La présence du phosphore semble favoriser la migration des espèces de Mo et de V du bulk vers la surface.
5. Les résultats de l'analyse ATG mettent en évidence trois pertes de masse. La première perte correspond à la perte d'eau de cristallisation. La seconde perte est associée à l'élimination des espèces NH_4^+ . Enfin, la dernière perte de masse, correspond à l'élimination totale de l'ammonium et à la formation des oxydes de Mo, V et P, ou d'oxydes binaires entre les différents éléments. Pour les précurseurs Mo/Al et MoV/Al , les trois pertes de masses sont accompagnées de phénomènes endothermiques. Tandis que pour le précurseur MoVP/Al , la dernière perte de masse intervenant au cours d'un phénomène exothermique, correspondrait à la transformation de la phase type h- MoO_3 métastable en phase α - MoO_3 orthorhombique (ou de la phase hexagonal vers la solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ de structure orthorhombique).
6. L'étude des propriétés rédox des solides $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, suivie par HT-XRD, montre une réduction du molybdène Mo^{6+} à partir de 400°C avec la formation de la phase MoO_2 . Dans le cas du solide, contenant le phosphore, les raies caractéristiques de MoO_2 sont accompagnées de deux épaulements situés à $37,8^\circ$ et $54,3^\circ$ et attribués, dans la littérature, à la solution solide $\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_2$ ($x_{\text{max}} = 0,12$). Ce résultat conforte les analyses Raman qui ont montré, pour le solide $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ utilisé, des raies de vibration dues aux groupements Mo-V-O. La phase molybdate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, observée à température ambiante dans le cas de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, est stable jusqu'à 350°C . Au delà de

cette température (vers 400°C), les raies de MoO_2 apparaissent et leur intensité augmente au détriment de celle des raies de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ suite à la décomposition $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \leftrightarrow \text{MoO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

7. L'analyse XPS a permis de mettre en évidence l'influence du prétraitement (calcination, réduction et réoxydation) et celle du phosphore sur la composition de surface des solides.
- Quels que soient la composition du catalyseur et le traitement subi, le molybdène est détecté sous forme d'espèces Mo^{6+} .
 - Le vanadium existe sous forme de V^{4+} et V^{5+} , la concentration relative de chacun des ions dépend de la composition du catalyseur et du prétraitement effectué : un traitement réducteur conduit à une augmentation des espèces V^{4+} sur le solide sans phosphore mais n'a pas d'effet sur le solide contenant le phosphore.
 - Le phosphore a un effet bénéfique sur la dispersion et la mobilité des éléments. En présence de cet élément, le molybdène est localisé essentiellement à la surface. Par ailleurs, le phosphore favorise la migration du vanadium du bulk vers la surface aux cours des différents traitements (réducteur et oxydant).

Références Bibliographiques :

1. Y. Zhu, Weimin Lu, Han Li, Huilin Wan, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 382.
2. H. Murayama, D.Vitry, W.Ueda, G.Fuchs, M.Anne, J.L.Dubois, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 137.
3. M.Florea, A. S. Mamede, P.Eloy, V.I.Parvulescu, E.M.Gaigneaux, *Catalysis to day* 112 (2006) 139.
4. I.Sack, V.Balcaen, M.Olea, H.Poelman, G.B.Marin *Catalysis to day* 112 (2006) 68.
5. T.V.Andrishkevich, V.M.Bandareva, G.Y.Popova, L.M.Plyasova, *Stud.Surf.Sci. Catal.*, 72 (1992) 91.
6. Y.T.Hu, P.K.Davies, *J.Solid State Chem.*, 105 (1993) 489.
7. M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today*, 99 (2005) 77.
8. A. Magnéli, B. Blomberg, *Acta Chem.. Scand.*, 5, (1951) 585.
9. C. Stinner, R. Prins, Th. Weber, *J. Catal.* 191 (2000) 438.
10. G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 333.
11. G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Deterle, J. Find, D. Herein, J. Jager, Y. Uchida, R. Schlogl, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 463.
12. D.Creaser, B.Andersson, R.R.Hudgins and P.L.Silveston, *Chem. Eng. Scie.*, 54 (1999) 4365.
13. M. Dieterle, G. Mestl, J. Juchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 174 (2001) 169.
14. Hongxing Dai, Alexix T. Bell, Enrique Iglesia, *Journal of catalysis* 221 (2004) 491.
15. D.A. Morris, C. Kaidong, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
16. R. Iwamoto, J. Grimblot, *Advances in Catalysis*, Vol. 44 (1999) 417.
17. G. Mestl, T. K.K. Srinivasen, *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 40 (1998) 451.
18. M. Roussel, M. Bouchard, K. Karim, S. Al-Sayari, E. Bordes-Richard, *Appl. Catal. A:General*, 308 (2006) 62.
19. M.A. Banares, S.J. Khatib, *Catal. Today* 96 (2004) 251.
20. R. Murugan and H. Chang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 3125.
21. O. Mougin, thèse de Doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier (1998)
22. L. Dupont, D. Larcher and M. Touboul, *J. Solid State Chem.*, 143 (1999) 41.
23. J. E. Germain, R. Perez, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1972) 2042.
24. J. E. Germain, R. Perez, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3-4 (1975) II-739.
25. B. Darriet, J. Gally, *J. Solid State Chem.*, 8 (1973) 189.

26. Y. Hu, P. K. Davies, J. Solid State Chem., 119 (1005) 176.
27. L. Dupont, Thèse Université de Picardie (1997).
28. I. P. Olenkova, L. M. Playsova, S. D. Kirik, React. Kinet; Catal. Lett., 16 (1981) 81.
29. L. Kihlberg, Arkiv Kemi 21 (1963) 427.
30. S. Knobl, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, O. Ovsitser, D. Niemeyer, R. Schlögl and G.Mestl, J. Catal. 215 (2003) 177.
31. T. Ekstrom, M. Nygren, Acta Chem. Scand., 26 (1972) 1827.
32. T. Ekstrom, Acta Chem. Scand., 13 (1959) 954.
33. J. H. Scafield J. Electron Spectr. Rel. Phen. 8 (1976) 12.
34. L. E. Firment and A. Ferretti, Surf. Sci., 129 (1983) 155.
35. Climino and B. A. De Angelis, J. Catal., 36 (1975) 11.
36. T. H. Fleish and G. Z. Mains, J. Chem. Phys. 76 (1982) 780.
37. F. Werfel and E. Minni, J. Phys. C: Solid State Phys., 16 (1983) 6091.
38. W. Grunert, A. Y. Stakheev, R. Feldaur, K. Anders, E. S. Shpiro and K. M. Minachev, J. Phys. Chemistry 95 (1991) 122.
39. S.L.T. Andersson, Catal.Lett., 7 (1990) 351.
40. S.Knobl, G.A.Zenkovets, G.N.Kryokova, O.Ovsitser, D.Niemeyer, R.Schlögl, G.Mestl, Journal of Catalysis (2003) 177.
41. Y.Uchida, G.Mestl, O.Ovsister, J.Jäger, A.Blume, R.Schlögl, Journal of molecular Catalysis A: Chemical 187 (2002) 247.
42. T.G.Kuznetsova, T.V.Andrushkevich, L.M. Plyasova, V.M.Bondareva, A.A.Davydov, I.P.Olenkova, A.P.Shepelin, React.Kinit. Catal. Lett., 26 (3-4) (1984) 399.
43. T.V.Andrushkevich, Catal.Rev. – Sci. Eng., 35 (2) (1993) 213.
44. Andreas H. Adamsa,, Frank Haaß, Thorsten Buhrmester , Jan Kunert , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 216 (2004) 67.
45. M. Florea , A.-S. Mamede , P. Eloy , V.I. Parvulescu , E.M. Gaigneaux , Catalysis Today 112 (2006) 139.
46. P. Botella, P. Concepcion, J.M. Lo´pez Nieto, Y. Moreno, Catalysis Today 99 (2005) 51.
47. V.M.Bondareva, T.V.Andrushkevich, E.A.Paukshtis, React.Kinet.Catal.Lett., 32 (1) (1986) 71.
48. M.O.Guerrero-Perez, M.C.Herrera, I. Malpartida, M.A.Larrubia, I.Malpartida, L.J.Alenary, Catalysis Today, 133-135 (2008) 919.
49. S. L. T. Andersson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 75 (1979) 1356.
50. A. Bielanski, M. Najbar, Applied Catalysis A: General 157 (1997) 223.

51. K. Ruth, R. Burch, R. Kieffert, *Journal of Catalysis* 175 (1998) 27.
52. G.Mestl, Ch.Linsmeier, R.Gottschall, M.Dieterle, J.Find, D.Herein, J.Jäger, Y.Uchida, R.Schlögl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 463.
53. C.Huang, Wen Guo, Xiaodong, W. Weng, H. Wan, *Catalysis Communications* 8 (2007) 162.
54. A.Brückner, G.Scholz, D.Heidemann, M.Schneider, D.Herein, U.Bentrop, M.Kant, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 369.
55. D.A. Monti and A. Baiker, *J. Catal.* 83 (1983) 323.
56. P. Malet and A. Caballero, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I* 84 (1988) 2369.
57. A.Djaidja, S. Libs, A.Kiennemann, A.Barama; *Catalysis Today* 113 (2006) 194.
58. A.Benadda, Thèse de Doctorat d'état U.S.T.H.B. (2005).
59. Z. Zhao, Y.Yamada, A.Ueda, H.Sakurai, T.Kobayashi, *Catalysis to Day* 93-95 (2004) 163.
60. R.Ming Feng, Xiu-Juan Yang, Wei-Jie Ji, Hai-Yang Zhu, Xiao-Dong Gu, Yi Chen, Scott Han, H.Hibst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267 (2007) 245.
61. P. Arnoldy, J. C. M. de Jonge and J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
62. T. Matsuda, Y.Hirata, H. Itoh, H. Sakagami and N. Takahashi, *Microporous and Mesoporous Materials* 42 (2001) 337.
63. T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft and T. Neisius, *J. Catal.* 210 (2002) 67.
64. R. Lopez Cordero, F. J. Gil Llambias, A. Lopez Agudo, *Appl. Catal. A* 74 (1991)125.
65. J.Holmberg, R.Häggblad, A. Andersson, *Journal of Catalysis* 243 (2006) 350.
66. M.C.Abello, M.F.Gomez, O.Ferretti, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 421.
67. A.Christidoulakis, E.Heracleous, A.A.Lemonidou, S.Boghosian, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 16.
68. K.Chen, S.Xie, A.T.Bell, E.Iglesia, *Journal of Catalysis*, 198 (2001) 232.
69. E.C.DeCanio, J.C.Edward, T.R.Scalzo, D.A.Storm and J.W.Bruno, *J.Catal.* 132 (1991) 498.
70. D.Chadwich, D.W.Aitchison , R. Badilla-Ohlbaum and L. Josefsson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 16 (1983) 323.
71. D.A. Morris, C. Kaidong, A.T. Bell and E. Iglesia, *J. Catal.* 208 (2002) 139.
72. A. Neiman, S. Barsanov, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 382.
73. B.Reddy, B. Chowdhury, E. Reddy, A. Fernandez, *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 279.

74. J.A.R. VanVeen, P.A.J.M.hendriks, R.R. Romers, E.J.G.M. Romers and A.E.Wilson, J. Phys.Chem. 94 (1990) 5282.
75. T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, Catal. Today, 91-92 (2004) 237.
76. N. K. Nag, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2324.
77. P. Atanasova, J. Uchytel, M. Kraus and T. Halachev, Appl.. Catal. 65 (1990) 53.
78. D.J.Sajkowski, J.T.Miller and G.W.Zajag, Appl. Catal. 62 (1990) 205.
79. A. Lopez-Cordero, N. Esquivel, J. Lazaro, J.L.G. Fierro and A. lopez Agudo, Appl.Catal. 48 (1989) 341.
80. R. Lopez Cordero, A. Lopez Agudo, Appl. Catal. 202 (2000) 23.
81. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell and E. Iglesia, J. Catal. 195 (2000) 244.
82. K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy, Appl. Catal. A 208 (2001) 291.
83. S. K. Maity, M. S. Rana, . K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G. Murali Dhar and T. R. Prasada, Rao, Appl. Catal. A 205 (2001) 215.
84. H. M. Ismail, M. I. Zaki, G. C. Bond and R. Shukri, Appl. Catal. 72 (1971) L1.
85. P. Arnoldy and J. M. Moulijn, J. Catal. 93 (1985) 38.
86. K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy, Appl. Catal. A 208 (2001) 291.
87. Eleni Heracleous, Maria Macheli, Angeliki A.Lemenidou, Iacovos A. Vasalos, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 232 (2005) 29.
88. F. Roozboom., J.A.Moulijn, J.Medema, V.H.J. de Beer, P.J.Gellings, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2783.
89. N. K. Nag, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2324.
90. N.K. Nag, E.E. Massoth, J.Catal.124 (1990) 127.

Introduction:

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit et comparé les propriétés physico-chimiques des catalyseurs MoO_x , $\text{Mo}_{11}\text{VO}_x$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOX}$ massiques et supportés sur l'alumine. Dans ce présent chapitre, nous allons exposer les résultats des mesures d'activité de ces solides dans (i) la décomposition de l'isopropanol et (ii) la transformation oxydante de l'éthane ($\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$).

La décomposition de l'isopropanol, pouvant conduire à la formation du propène, de l'éther et/ou de l'acétone, est une réaction modèle qui permet d'avoir une estimation des propriétés acido-basiques de surface des solides.

Dans l'oxydation de l'éthane, les deux réactions qui peuvent être envisagées sont l'oxy-déshydrogénation (ODH) de l'éthane en éthylène et l'oxydation en acide acétique. La transformation de l'éthane a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres tels que la composition du système catalytique, la nature du prétraitement et les conditions de réaction et de prétraitement (composition du mélange gazeux, temps de contact et températures de réaction). Dans ces conditions expérimentales, nos systèmes catalytiques, en mettant en jeu les couples redox suivants $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{IV}}$ et $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$, favorisent la production de l'éthylène. L'interaction entre l'oxyde métallique, le support et l'additif phosphorique semble avoir une influence remarquable sur la composition de surface du solide, sur sa réductibilité et de ce fait sur son activité et sa sélectivité dans la transformation oxydante de l'éthane.

IV.I. Décomposition de l'isopropanol:

La décomposition de l'isopropanol a été effectuée à 120°C sur 0,1g de catalyseur calciné dans le domaine de température $400\text{-}600^\circ\text{C}$.

L'isopropanol se décompose sur des catalyseurs de type oxyde pour donner du propène (produit de déshydratation), de l'acétone (produit de déshydrogénation) et l'éther diisopropylique (produit de condensation). La distribution des produits (propène et/ou acétone principalement) dépend de la nature et de la force des sites acido-basiques de surface.

Sur nos catalyseurs massiques et supportés sur l'alumine, la décomposition de l'isopropanol conduit à la formation du propène et de l'acétone, le propène constitue le produit majoritaire de la réaction et l'acétone étant le produit secondaire. Nous n'observons pratiquement pas de produit de condensation (l'éther est à l'état de trace).

Afin de pouvoir comparer les vitesses de formation du propène et de l'acétone sur nos échantillons catalytiques, nous avons travaillé à faible conversion (< 15%).

Nous avons utilisé les abréviations suivantes pour désigner les différentes vitesses mesurées:

- rp : vitesse de formation du propène exprimée en $\mu\text{mol/g.s.}$
- ra : vitesse de formation de l'acétone exprimée en $\mu\text{mol/g.s.}$

Les conditions adoptées pour les tests sont les suivantes :

- température de réaction 120°C.
- pression partielle de l'isopropanol : 9 mm Hg.

IV.I.1. Réactivité de l'isopropanol sur les catalyseurs massiques MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x.

Les figures IV. 1-4 illustrent les variations de la conversion de l'isopropanol et des vitesses de formation du propène et de l'acétone en fonction du temps pour les trois systèmes étudiés.

Les résultats présentés ci-dessous montrent que :

Le trioxyde de molybdène, calciné à 400°C, ne présente aucune activité catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol dans les conditions utilisées dans ce travail. Ce résultat a déjà été observé dans des travaux antérieurs du laboratoire [1]. Ceci nous semble, cependant, surprenant quand on sait que plusieurs auteurs [2-5] rapportent que le trioxyde de molybdène possède des propriétés acido-basiques. Cette absence d'activité de MoO₃, dans nos conditions réactionnelles, pourrait provenir de la faible température de réaction utilisée (120°C) et qui serait insuffisante pour activer et décomposer la molécule de l'isopropanol. En

effet, Gervasini et Coll. [5] ne détectent la formation du propène, sur les oxydes de molybdène, qu'à partir de 150°C.

- L'addition du vanadium, au système MoOx, confère une certaine activité au catalyseur qui reste cependant faible (<4%).
- La réaction conduit, sur les deux oxydes contenant le vanadium, principalement à la déshydratation de l'isopropanol avec formation de propène.
- Pour les deux oxydes, la formation de l'acétone est plus lente par rapport à celle du propène, elle est plus favorisée sur le catalyseur contenant le phosphore Mo₁₁VPOx.

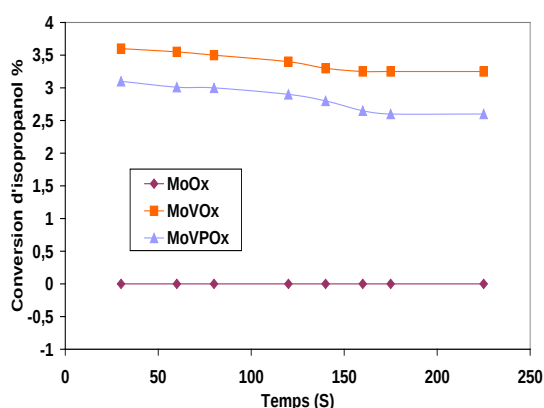


Fig.IV.1 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps pour les systèmes MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx

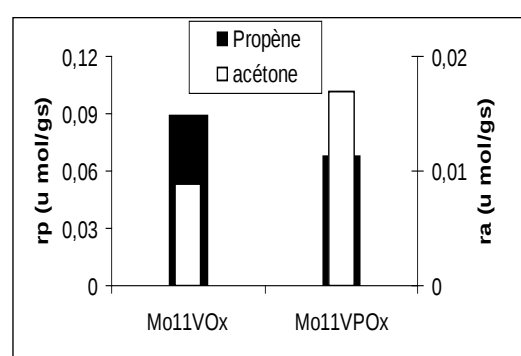


Fig.IV.2 : Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur des systèmes Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx

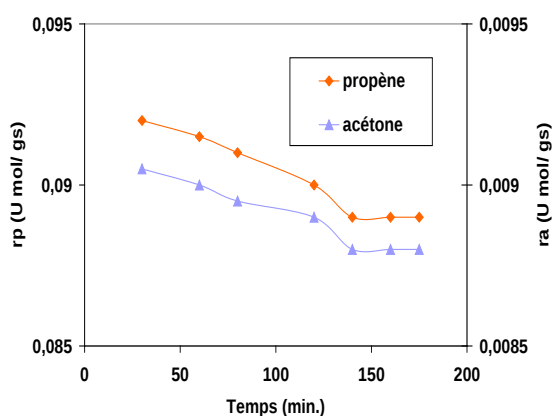


Fig.IV.3 : Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur Mo₁₁VOx en fonction du temps

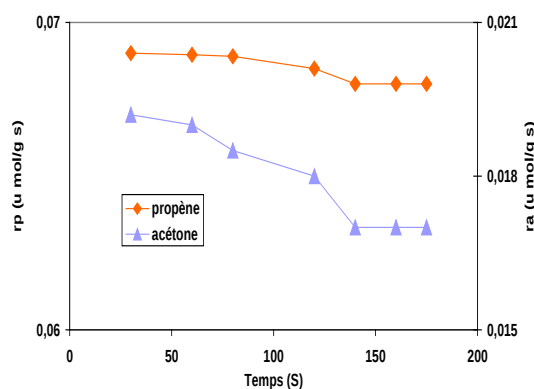


Fig.IV.4 : Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur Mo₁₁VPOx en fonction du temps

En conclusion, si on admet que la formation du propène et de l'acétone, par décomposition de l'isopropanol à la surface d'un oxyde, est une estimation des propriétés acido-basiques de cet oxyde, on peut suggérer que l'addition du vanadium et du phosphore, au système inactif MoOx, développe des propriétés acido-basiques de surface qui favorisent la formation du propène. La formation de l'acétone, traduisant la présence de sites basiques modérés, est plus prononcée sur le catalyseur Mo₁₁VPOx contenant le phosphore.

IV.I.2. Réactivité de l'isopropanol sur les catalyseurs supportés sur l'alumine : MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al.

Les résultats sont donnés sur les figures IV.5-9

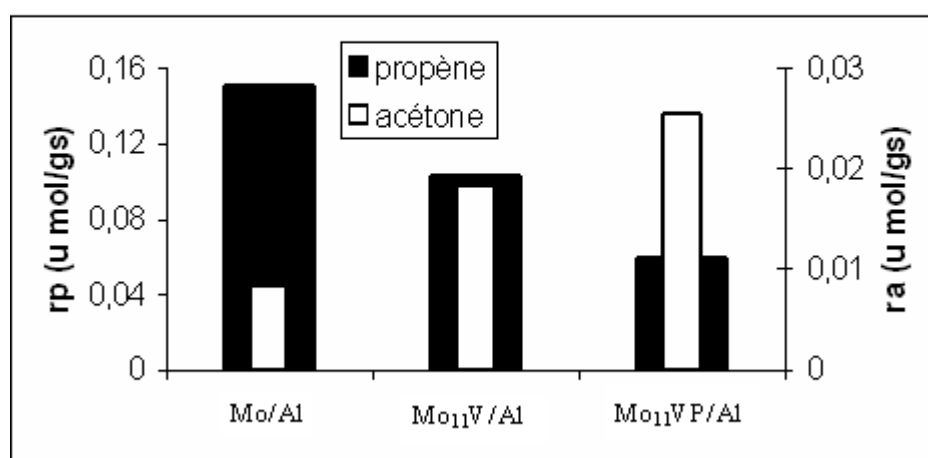


Fig.IV.5: Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur les systèmes MoOx/Al, Mo₁₁VOx/Al et Mo₁₁VPOx/Al

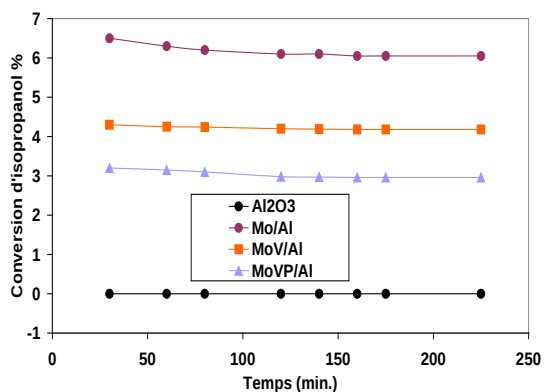


Fig.IV. 6 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps pour les systèmes MoO_x/Al Mo₁₁VO_x/Al et Mo₁₁VPO_x/Al.

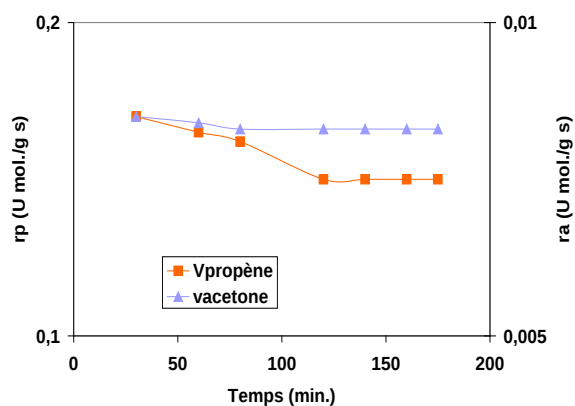


Fig. IV. 7 : Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur MoO_x/Al en fonction du temps.

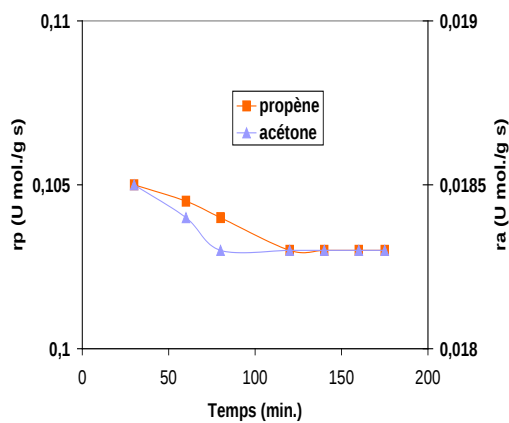


Fig.IV. 8: Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur Mo₁₁VO_x/Al en fonction du temps

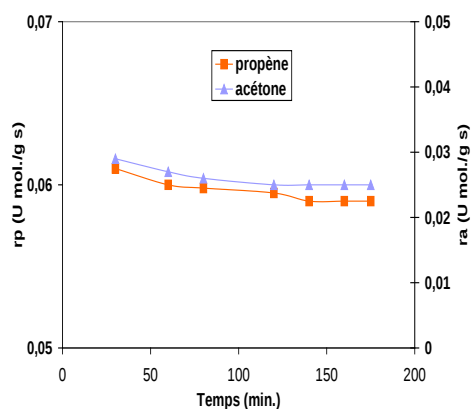


Fig.IV. 9: Evolution des vitesses de formation du propène et de l'acétone sur Mo₁₁VPO_x/Al en fonction du temps

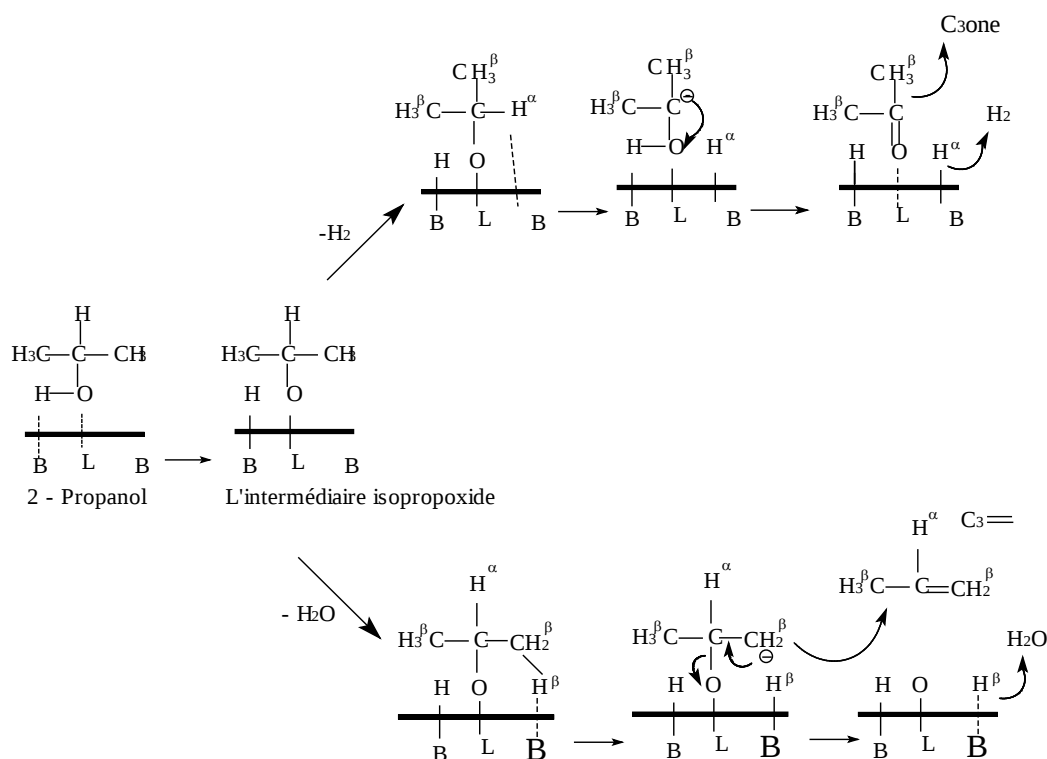
D'après les résultats de la figure IV.6, nous constatons que le support Al_2O_3 n'a pas d'activité catalytique propre dans la décomposition de l'isopropanol bien qu'il possède une acidité de surface qui serait, selon les données de la littérature [6, 7], essentiellement une acidité de Lewis. Ce résultat, qui semble surprenant, pourrait s'expliquer par le fait que les sites acides de l'alumine n'ont pas une force suffisante pour activer la molécule de l'isopropanol à la température de réaction utilisée dans notre travail (120°C).

- nous remarquons que les surfaces des catalyseurs supportés sont plus acides que celles des catalyseurs massiques. Le rôle du support est particulièrement mis en évidence sur le solide MoOx . A l'état massique, ce catalyseur ne présente aucune activité catalytique dans la décomposition de l'isopropanol alors qu'il conduit à la meilleure activité lorsqu'il est supporté. L'amélioration des propriétés acido-basiques en présence du support semble traduire, de manière évidente, la présence d'interactions entre le support et l'oxyde de molybdène qui génère à la surface du matériau des couples acido-basiques favorables à la déshydratation de l'isopropanol.
- Dans la série des solides supportés, l'activité décroît comme suit: $\text{MoOx/Al} > \text{Mo}_{11}\text{VOx/Al} > \text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$. La production de l'acétone est plus significative sur les solides supportés mais, comme pour les solides massiques, elle reste le produit minoritaire. Sa formation est favorisée sur les catalyseurs contenant le phosphore aussi bien en présence ou en l'absence du support.

Discussion:

Les catalyseurs massiques et supportés présentent une faible activité dans la décomposition de l'isopropanol traduisant une faible acidité de surface.

Selon une étude réalisée sur MgO dopé par des éléments alcalins [8], l'activation et la décomposition de l'isopropanol obéit au mécanisme suivant (Schéma IV.1) :



Shéma IV.1: Mécanisme de la décomposition de l'isopropanol en propène et acétone. L= site acide de Lewis moyennement fort, B = base de bronsted moyennement forte, **B**= base forte de Brönsted

La décomposition de l'isopropanol, en propène et acétone, se fait via le même intermédiaire réactionnel: l'isopropoxide. La formation de celui-ci nécessite la présence d'une paire acide de Lewis/base de Brönsted ($\text{L}=\text{cation} / \text{B}=\text{O}^{2-}$) favorable à la rupture de la liaison O-H. La formation du propène ou celle de l'acétone peut se faire par l'abstraction de l'hydrogène H_β ou H_α . La prédominance de l'un ou de l'autre des deux produits dépend de l'acidité relative de H_β ou H_α et des propriétés acido-basiques du matériau [9, 10]. L'hydrogène en position α , étant moins acide, nécessite la présence d'un site actif de Bronsted plus fort.

Sur nos catalyseurs, la décomposition de l'isopropanol, relativement faible, suggère la présence de sites acides et basiques de différentes natures (présence de cations, de groupements OH, d'espèces molybdates, de groupement $\text{V}^{4+}=\text{O}$, d'espèces nucléophiles O^{2-} isolées etc..) dans une faible concentration. La prédominance du propène peut traduire une prédominance de sites

basiques relativement forts tels que les espèces nucléophiles O^{2-} . L'introduction du phosphore, en favorisant la formation de l'acétone par déshydrogénation, semble atténuer les propriétés basiques de surface.

IV.II Oxydéshydrogénation de l'éthane

Cette étude débutera par des généralités. Les méthodes de calculs des conversions, rendements et sélectivités ainsi que les procédures expérimentales utilisées seront précisées. Les performances catalytiques de nos systèmes, seront comparées. Les systèmes, qui auront donné les meilleurs résultats, feront l'objet d'une étude détaillée en fonction des paramètres expérimentaux sus-cités.

IV.II. I Méthodes de calcul et procédures expérimentales utilisées.

La réaction d'oxydéshydrogénation de l'éthane a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit dans le chapitre II. Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont:

- L'activité catalytique, évaluée par le pourcentage de conversion des réactifs
- Le rendement et/ou la sélectivité en produits de la réaction (C_2H_4 , CH_4 , CO_x).
- La formation de carbone.

Le catalyseur est placé dans un réacteur en forme de U, de 8 mm de diamètre interne à la pression atmosphérique. Le débit volumique total des gaz introduits est gardé en général constant (6 l/h) pour 100mg de catalyseur sous forme de poudre.

L'activité et la sélectivité de nos systèmes catalytiques a été examinée en fonction des paramètres suivants:

La composition du système catalytique: les mesures d'activité ont été effectuées sur le solide MoO_x et les solides $Mo_{11}VO_x$ et $Mo_{11}VPO_x$ où le molybdène est partiellement substitué par le vanadium et le phosphore.

La composition du mélange gazeux: l'activité catalytique des solides a été réalisée en l'absence et en présence de l'oxygène dans le mélange réactionnel.

La nature du prétraitement: la réactivité des catalyseurs les plus performants ($\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$) a été évaluée après traitement par différents mélanges gazeux (N_2+O_2 , $\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$ ou N_2+H_2).

Et enfin les conditions expérimentales: l'influence du rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$, du temps de contact et des températures de réaction et de prétraitement a été étudiée. Toutes ces conditions sont résumées dans le tableau suivant:

Température de réaction	Tr	400, 450, 500 et 550°C
Temps de contact	τ	0,9-1,5 S
Rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$	/	0,5, 1, 2,5, 5 et 10
Pression	P	1 atm

IV.II. 1. 1. Méthodes de calcul.

La quantification des résultats de la réaction (conversion de C_2H_6 et sélectivités en CO , CH_4 , CO_2 et C_2H_4) a été déterminée en utilisant les formules données ci-dessous. La technique analytique est donnée dans le chapitre II.

* La formule suivante permet de déterminer la conversion de l'éthane :

$$\% \text{Conv}(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{introduit}} - n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{res tant}}}{n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{introduit}}} * 100 = \frac{S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{introduit}} - S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{res tant}}}{S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{introduit}}} * 100$$

$n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}$ = nombre de moles de C_2H_6 à l'entrée du réacteur ;

$n(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}$ = nombre de moles de C_2H_6 à la sortie du réacteur ;

$S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{entrant}}$ = surface du pic de l'éthane analysé en amont du réacteur (essai à blanc : le réactif est analysé avant son passage par le réacteur) ;

$S(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{sortant}}$ = surface du pic de l'éthane après réaction.

La sélectivité d'un catalyseur en produit (i) correspond au pourcentage du produit (i), formé au cours de la réaction, sur l'ensemble des produits formés « (i) = CO, CH₄, CO₂ et C₂H₄ » en respectant la stoechiométrie de la réaction.

La relation suivante permet de calculer la sélectivité en un produit (i) formé au cours de la réaction:

$$\%Sel. \text{ en produit}(i) = \frac{\text{Nombre de moles de produit } (i)}{\sum \text{Nombre de moles des produits } (i)} * 100 = \frac{S_i * f_i * a_i}{\sum S_i * f_i * a_i} * 100$$

S_i = surface du pic analysé par CPG pour le produit (i) ;

f_i = facteurs de réponse du chromatographe pour le produit (i) ;

a_i = coefficients stoechiométriques de (i) à l'équilibre de la réaction..

IV.II. 1. 2 Procédures expérimentales utilisées:

Nous avons effectué des tests à blanc (en l'absence de catalyseur) pour s'assurer que le réacteur en quartz ne présentait aucune activité catalytique vis-à-vis de l'éthane. Ces tests ont montré une activité quasiment négligeable du quartz jusqu'à 550°C. A cette température, nous n'avons pas de réaction en phase homogène (en phase gaz). Pour cela la température maximale utilisée pour nos tests est en général de 550°C. Cette température, également utilisée dans la littérature [11, 12], a été choisie de telle façon à ne pas avoir une consommation totale d'oxygène.

Deux procédures expérimentales ont été utilisées.

a. Réaction de l'éthane en absence d'oxygène : dans ces essais le catalyseur (massique ou supporté) est traversé par un mélange N₂/C₂H₆ (83/17) avec un débit total 100 ml min⁻¹. Une analyse des gaz est effectuée toutes les 45 minutes. Le réacteur, traversé par le flux gazeux total pendant toute la durée du test, a été soumis à une montée en température entre 20 et 650°C (5°C/min) avec des paliers d'une heure tous les 50°C à partir de 350°C . L'activation du catalyseur, dans ce cas, se fait par le mélange réactionnel au cours de l'acte catalytique.

b. Réaction de l'éthane en présence d'oxygène: dans ces essais le catalyseur est traversé par un mélange $N_2/O_2/C_2H_6$ (66/17/17 ml.min⁻¹). Une analyse des gaz est effectuée toutes les 45 minutes. Le catalyseur calciné est soumis au flux du mélange réactionnel et à un chauffage selon la procédure décrite précédemment.

Pour les tests catalytiques, précédés d'une phase de prétraitement du catalyseur sous N_2+O_2 , $N_2+C_2H_6$ ou N_2+H_2 , le solide, placé sous un flux gazeux de 100 ml/min, est chauffé de la température ambiante jusqu'à la température de prétraitement de 550°C (5°C/min) avec un palier de deux heures à cette température. Après une purge sous azote, le catalyseur activé est soumis au flux du mélange réactionnel. Ces tests préliminaires nous ont permis de sélectionner les meilleures conditions de prétraitement.

IV.II. 2 Réactivité des catalyseurs massiques MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx

IV.II. 2. 1 Activation et réaction de l'éthane en absence d'oxygène :

Réaction à température constante :

Le catalyseur, placé sous le mélange réactionnel $N_2+C_2H_6$ (N_2/C_2H_6 : 83/17 avec un débit total de 100 ml.min⁻¹), est testé à la température de 550°C. Les figures IV.10 et IV.11 représentent l'évolution de la conversion de C_2H_6 et celle de la sélectivité en C_2H_4 en fonction du temps pour les trois solides étudiés.

Pour l'ensemble des catalyseurs MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx, on note une très faible activité initiale (entre 0,4 et 6% de conversion de C_2H_6) due à la participation de l'oxygène du réseau. Celle-ci subit une diminution rapide et devient pratiquement nulle après environ une durée de 60 minutes de réaction. La meilleure activité (6% de conversion de C_2H_6) est observée sur le catalyseur contenant le phosphore Mo₁₁VPOx. La sélectivité en éthylène, pratiquement nulle sur MoOx, atteint environ 90% en présence du vanadium (catalyseurs Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx). Le méthane et les oxydes de carbone, issus de réactions de craquage et d'oxydation totale, sont détectés sous forme de traces.

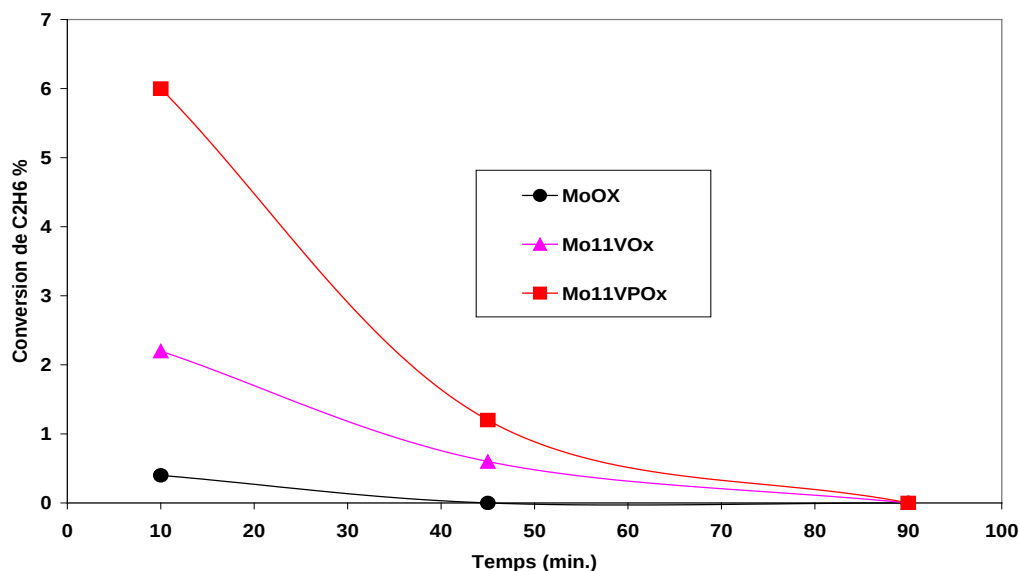


Figure IV.10 : Evolution de la conversion de l'éthane à 550°C en absence d'oxygène

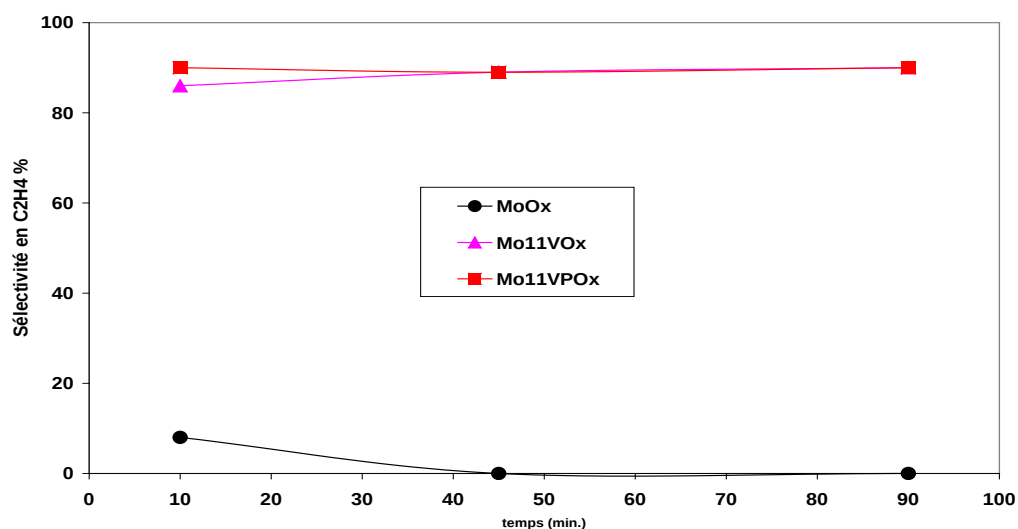


Figure IV.11 : Evolution de la sélectivité en éthylène à 550°C en absence d'oxygène

Parmi ces catalyseurs, le catalyseur contenant le phosphore ($\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$) et à un degré moindre le catalyseur Mo_{11}VOx semblent constituer un réservoir d'oxygène dont une partie serait suffisamment mobile et accessible au réactif. En comparant les trois solides, sur la base de leur activité et sélectivité en éthylène, la présence du phosphore semble jouer un rôle dans l'activité catalytique et celle du vanadium favoriserait la sélectivité en éthylène

Réaction à température programmée :

Dans ces essais, le catalyseur est traversé par un mélange $N_2 + C_2H_6$ avec un débit total 100 ml.min^{-1} ($N_2 : C_2H_6 = 83 : 17$). La température de la réaction est augmentée par palier de 50°C par heure. Les figures IV.12 et IV.13 illustrent l'évolution de la conversion de C_2H_6 et celle de la sélectivité de C_2H_4 en fonction de la température.

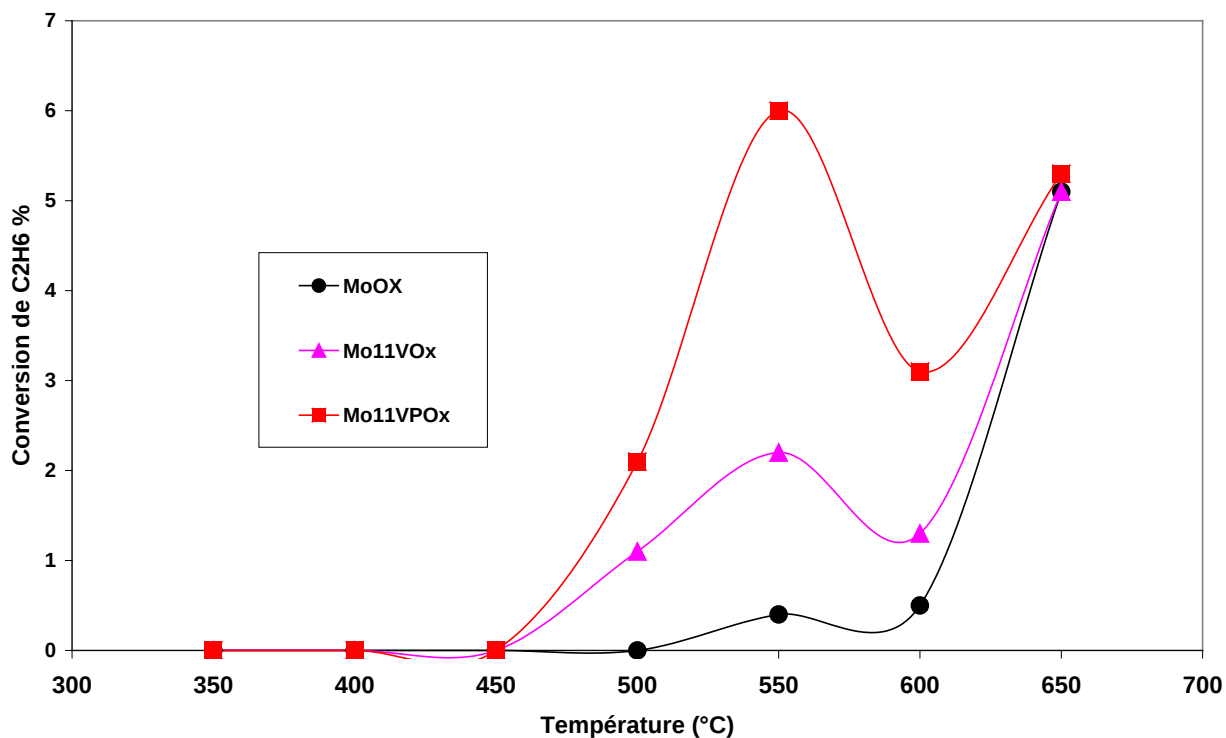


Figure IV.12 : Evolution de la conversion de l'éthane en fonction de la température de réaction en absence d'oxygène

- Pour les trois oxydes massiques étudiés, l'activité catalytique est nulle entre $350-450^\circ\text{C}$; cette température n'étant pas suffisante pour activer la liaison C-H de l'éthane par l'oxygène du réseau.
- Entre $450-550^\circ\text{C}$, l'activité des oxydes augmente avec la température. Pour tous les solides, le maximum de conversion est observé à 550°C . A partir de cette température, l'activité décroît et passe par un minimum situé à 600°C traduisant une consommation quasi-totale des espèces d'oxygène actif et une réduction de la surface. A partir de 600°C , on note de nouveau une

augmentation de la conversion de l'éthane qu'on pourrait interpréter par un changement de mécanisme réactionnel. En effet, comme la surface est appauvrie en oxygène, se sont les réactions de déshydrogénation et de craquage qui interviennent.

- L'évolution de la sélectivité des solides, en fonction de la température de réaction, peut rendre compte de ce changement de mécanisme. Vers les basses températures 450-550°C, les oxydes Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ conduisent principalement à la formation de l'éthylène avec une sélectivité dépassant 90% (figure IV.13), le mécanisme mis en jeu étant l'oxydation partielle de l'éthane impliquant l'oxygène du réseau. Au delà de 550°C, le craquage de l'éthane, avec formation du méthane, se fait au détriment de l'oxydation partielle et devient majoritaire après 600°C. Les oxydes de carbone restent toujours à l'état de trace.
- Pour le catalyseur MoOx , l'activité catalytique, très faible entre 500-600°C, rejoint celle des deux autres catalyseurs à la température de 650°C. Sur ce catalyseur, la production de l'éthylène reste très faible.

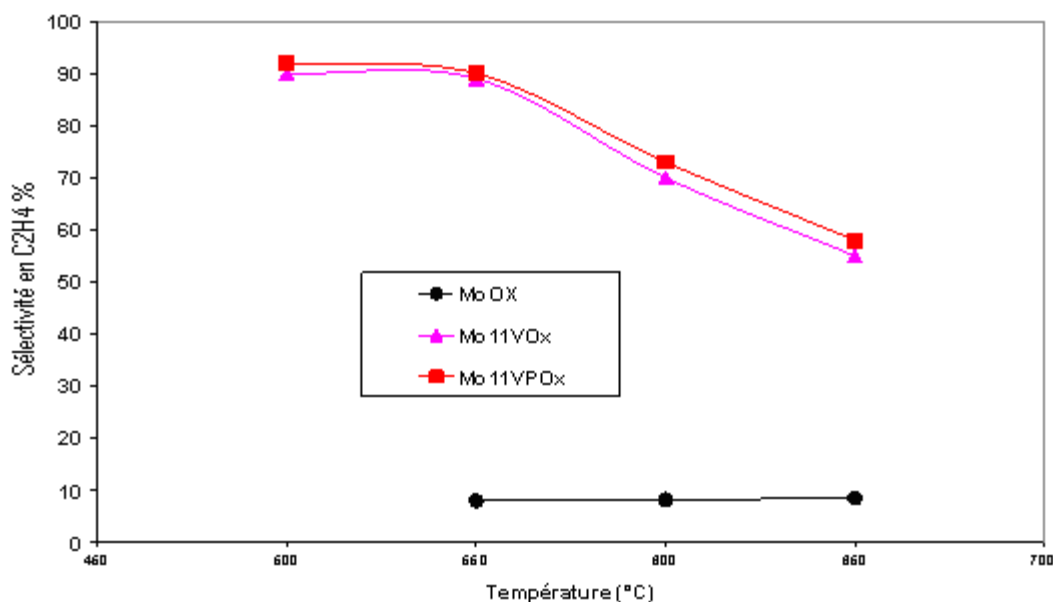


Figure IV.13 : Evolution de la sélectivité en éthylène en fonction de la température en absence d'oxygène

II. 2.2 Activation et réaction de l'éthane en présence d'oxygène :

Dans ces essais le catalyseur (0.1g) est traversé par un mélange $N_2+O_2+C_2H_6$ ($N_2/O_2/C_2H_6$: 66/17/17 avec un débit total de 100 ml/min) à la température de réaction de 550°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.

Table IV.1: Performances des catalyseurs MoOx, Mo₁₁VOx et Mo₁₁VPOx dans la réaction $C_2H_6 + O_2$: $C_2H_6/O_2=1$, Tc=400°C Tr=550°C

Catalyseur	% Conversion C ₂ H ₆	%Conversion O ₂	% Sélectivité (% rendement)		
			C ₂ H ₄	CH ₄	CO+ CO ₂
MoOx	4,6	34,8	9,5 (0,44)	1,3	89,2
Mo ₁₁ VOx	8,7	49,8	52,9 (4,60)	3,6	43,5
Mo ₁₁ VPOx	14,3	57,6	67,7 (8,80)	1,8	30,5

Le catalyseur MoOx présente une faible activité avec une conversion de l'éthane ne dépassant pas 5%. Il est également très peu sélectif en éthylène avec une sélectivité n'excédant pas 10%. Les principaux produits de la réaction, obtenus sur ce catalyseur, sont les oxydes de carbone (CO + CO₂).

La substitution partielle du molybdène par le vanadium (Mo/V=11) améliore légèrement la conversion de l'éthane mais augmente remarquablement la sélectivité en éthylène qui passe de 9,5 à environ 53%. Cette amélioration des performances catalytiques en présence du vanadium, laisse penser qu'il existe une interaction entre le molybdène et le vanadium favorable à l'activation et à la transformation de l'éthane en éthylène au détriment de l'oxydation totale en COx. Le rôle du vanadium, dans l'oxydéshydrogénation des paraffines à courtes chaînes, a été largement prouvé, ce point sera discuté un peu plus loin.

L'ajout du phosphore, au catalyseur Mo_{11}VOx ($\text{Mo/V/P} = 11/1/1$), montre un effet très bénéfique de cet élément aussi bien sur l'activité catalytique que sur la sélectivité en éthylène. Sur l'échantillon $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, contenant le phosphore, la conversion atteint 14,3% avec une sélectivité de 68% environ. Le rendement en éthylène passe de 4,6% sur Mo_{11}VOx à 8,8% sur le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$.

Sur les figures IV.14 et IV.15, nous avons porté l'évolution de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène en fonction du temps. Elles montrent une assez bonne stabilité de la surface des échantillons pendant une durée de la réaction de 6 heures environ.

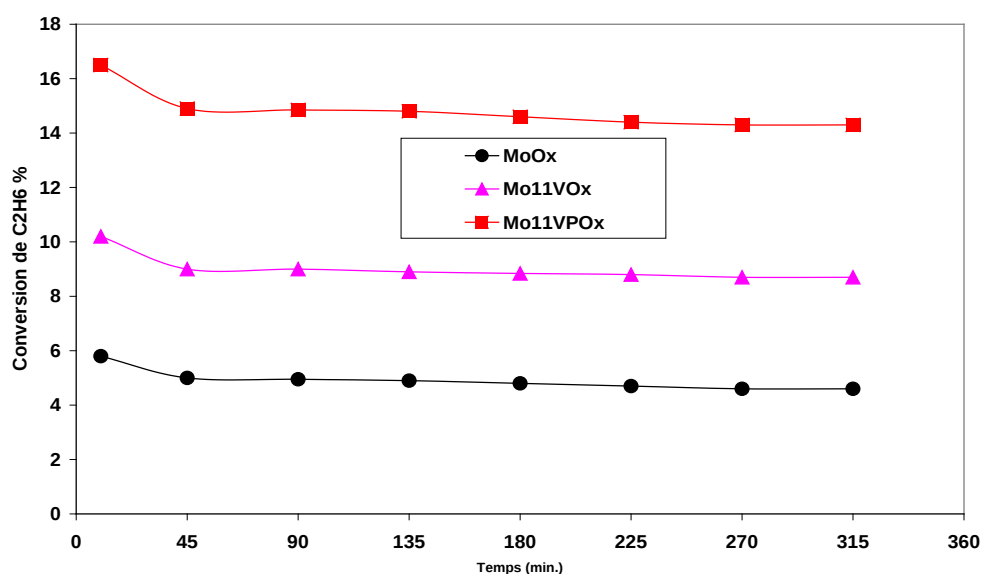


Figure IV.14: Evolution de la conversion de l'éthane à 550°C en présence d'oxygène

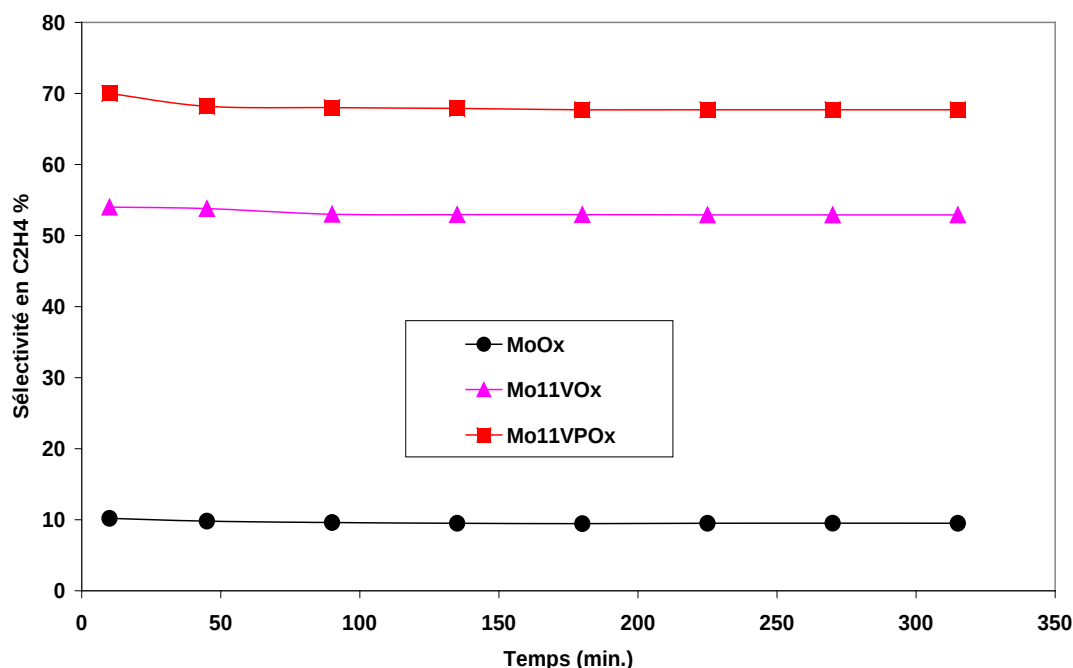


Figure IV.15: Evolution de la sélectivité en éthylène à 550°C en présence d'oxygène

Discussion :

L'ensemble des résultats de la réactivité, obtenus avec ou sans oxygène sur les trois catalyseurs massiques, suit l'ordre suivant:

$$\text{Mo}_{11}\text{VPOx} > \text{Mo}_{11}\text{VOx} > \text{MoOx}.$$

Cette différence d'activité est liée à plusieurs facteurs: la composition chimique et la structure du catalyseur, le degré d'oxydation du métal constituant le catalyseur et la présence d'un promoteur.

- En accord avec les résultats de la littérature [11, 13], le catalyseur massique MoOx est faiblement actif dans l'oxydeshydrogénation de l'éthane. Ce catalyseur, calciné à 400°C, montre, par analyse DRX et Raman, la formation de la phase orthorhombique α -MoO₃. Cette phase, thermodynamiquement stable dans le domaine de températures 20-600°C [14] est, selon Ruth [11] et Merzouki [15], très peu active dans l'oxydation de l'éthane et conduit

essentiellement à la formation de CO_2 et H_2O .

- Bien que les systèmes MoOx et Mo_{11}VOx présentent la même phase cristalline $\alpha\text{-MoO}_3$ (observée par analyses DRX), leurs activités catalytiques sont différentes. Le système, contenant le vanadium, est plus actif et nettement plus sélectif en éthylène.

D'après les études de Bielanski [12] dans l'oxydation du benzène en présence de MoO_3 contenant une petite quantité de vanadium, l'activité et principalement la sélectivité du catalyseur sont directement liées à la présence et à la teneur des espèces V^{4+} . Il a attribué la forte sélectivité du catalyseur en anhydride maléique à la présence de sites de V^{4+} isolés considérés comme sites de Lewis $\square\text{-V}^{4+}$ qui créent des conditions favorables pour l'adsorption de l'oxygène moléculaire et son activation en O^{2-} ou en O_2^- . Cette idée a été reprise dans de nombreux travaux de la littérature [12, 16-18] qui attribuent l'activité des catalyseurs contenant le vanadium à la présence des espèces V^{5+} et V^{4+} . Le groupement $\text{V}^{4+}\text{-O}$ est nécessaire à l'activation de l'alcane et à la rupture de la liaison C-H , tandis que les groupements $\text{V}^{5+}\text{-O}$ (sites acides de Lewis) pourraient activer l'oxygène [12, 18].

Par ailleurs, Roussel [19], en analysant par XPS la surface des systèmes $\text{MoV}_{0.4}\text{Ox}$ et $\text{MoV}_{0.4}\text{NbOx}$ après calcination puis après réaction, a constaté l'enrichissement de la surface par le vanadium au cours de la réaction. La présence du couple redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ dans les couches externes du système favorise la diffusion des espèces O^{2-} vers la surface [12, 19, 20-21]. Ces espèces nucléophiles sont considérées, dans la littérature, comme étant actives dans l'oxydation partielle des hydrocarbures [16].

A partir des résultats cités dans la littérature et nos propres résultats expérimentaux, nous pouvons attribuer l'amélioration de l'activité et particulièrement la sélectivité en éthylène du système Mo_{11}VOx , comparé au système sans vanadium (MoOx), à la présence en surface des espèces V^{4+} et V^{5+} . Nos analyses XPS, effectuées après calcination et après traitement réducteur in-situ par $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2$, ont montré, pour ce système, la présence d'espèces de vanadium V^{4+} et V^{5+} . Par ailleurs, l'analyse Raman confirme la présence de groupements terminaux $\text{V}^{5+}=\text{O}$ caractérisés par les bandes à 992 et 700 cm^{-1} [22-23]. Ces groupements sont mentionnés, dans la bibliographie, comme étant fortement actifs dans l'oxydéshydrogénation des alcanes.

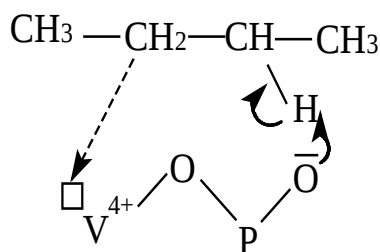
- Bien que le phosphore n'intervient pas dans les réactions redox, sa présence en faible quantité ($\text{Mo/P} = 11$), dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, améliore considérablement l'activité catalytique. Cette amélioration est liée à la formation de phases cristallines actives dans la déshydrogénation de l'éthane et également à l'état de surface de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$. Le phosphore peut être directement ou indirectement responsable du comportement thermique et catalytique du système dans lequel il est incorporé.

Thorsteinson [24], Burch [25] et Merzouki [15] ont fait une corrélation entre l'activité spécifique de leurs catalyseurs dans l'oxydation de l'éthane et l'intensité d'une raie X à $4\text{\AA}^\circ$ ($2\theta = 22,2^\circ$). Or cette dernière est présente pratiquement dans tous les diagrammes DRX des phases réduites dont la stoechiométrie est située entre MoO_3 et MoO_2 . Il en est de même pour les phases mixtes au vanadium et au molybdène du type $(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_y$ tel que Mo_5O_{14} dopée par du vanadium et/ou du niobium [15, 17, 19] dont la raie à $4\text{\AA}$ est très intense. Ces phases mixtes présentent une bonne activité vis-à-vis de l'éthane [15, 17, 19]. Par ailleurs, d'autres critères responsables de l'activité de l'éthane ont été évoqués par Merzouki [15] qui signale un effet de synergie entre les phases MoO_3 et Mo_5O_{14} substitué par V et/ou Nb favorable à l'activité et à la sélectivité en éthylène.

A la lumière des résultats cités dans la bibliographie et nos propres résultats obtenus en présence du système contenant du phosphore, nous pouvons attribuer les performances catalytiques de ce système à :

- La présence en surface des sites Mo^{5+} , V^{4+} et V^{5+} (résultats HT-XPS) qui seraient responsables de l'activité catalytique dans l'oxydation de l'éthane. Les sites réduits assureraient l'activation de l'éthane et l'espèce V^{5+} interviendrait dans l'étape d'oxydation sélective en éthylène [15, 17, 19]. Par ailleurs, l'enrichissement de la surface en espèces de vanadium au cours de la réduction du solide pourrait aussi être à l'origine de cette bonne activité à cause de la meilleure réductibilité du vanadium par rapport au molybdène.
- La diversité des phases de structures différentes telles que $(\text{V},\text{Mo})_5\text{O}_{14}$ ou bien celle de MoO_3 dopé par le vanadium de structure hexagonale ou orthorhombique ($\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$) (voir § III.I.5) crée un effet de synergie favorable à l'activité et la sélectivité du système [27-28].

- La présence d'une quantité importante du phosphore à la surface du système (HT-XPS) peut aussi jouer un rôle dans l'activation de l'éthane :
- Il est connu que les groupements O-P ont un pouvoir abstracteur d'hydrogène plus important que celui de O-V⁴⁺ (P⁵⁺ est un acide plus dur que V⁴⁺). Cette observation a été évoqué dans la littérature [29] pour l'activation du butane sur le système (VO)₂P₂O₇. le schéma IV.2 suivant a été proposé.



Shéma IV.2 : Mécanisme d'activation du butane sur le système VPO [29].

- La présence des groupements phosphate favorise l'adsorption de l'eau qui accompagne la formation de l'éthylène durant la réaction catalytique et confère par conséquent au système une meilleure durée de vie. La meilleure sélectivité en éthylène du catalyseur au phosphore pourrait être associée à un effet "site isolation" des sites de vanadium et/ou de molybdène. Cet effet d'isolation de site est supposé augmenter la sélectivité en éthylène en empêchant son oxydation.

IV.II.2.3. Etude des performances du catalyseur Mo₁₁VPOx – Détermination des paramètres optimaux de la réaction

Afin de mieux comprendre les facteurs régissant l'activité catalytique, une étude de la réactivité du catalyseur Mo₁₁VPOx en fonction des températures de prétraitement et de réaction, du temps de contact et du rapport C₂H₆/O₂ a été effectuée pour déterminer le rôle de chacun de ces paramètres sur l'activité et la sélectivité de ce catalyseur.

IV.II.2.3.1 Influence du prétraitement :

Pour montrer l'influence du prétraitement sur l'activité catalytique nous avons traité le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, pendant 2 heures à 550°C , par différents mélanges gazeux : N_2+O_2 , $\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$ ou N_2+H_2 (débit total $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.2 et la figure IV.16.

Tableau IV.2 : Effet du prétraitement sur l'activité du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, $T_r=550^\circ\text{C}$,
 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2=1$, $\tau=0,9\text{s}$

Traitements	Conversion C_2H_6 %	Sélectivité C_2H_4 %
N_2+O_2	15,4*	67,7 (8,8)
N_2+H_2	6,5*	63 (3,5)
$\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$	1,8*	64 (0,96)

* : activité initiale

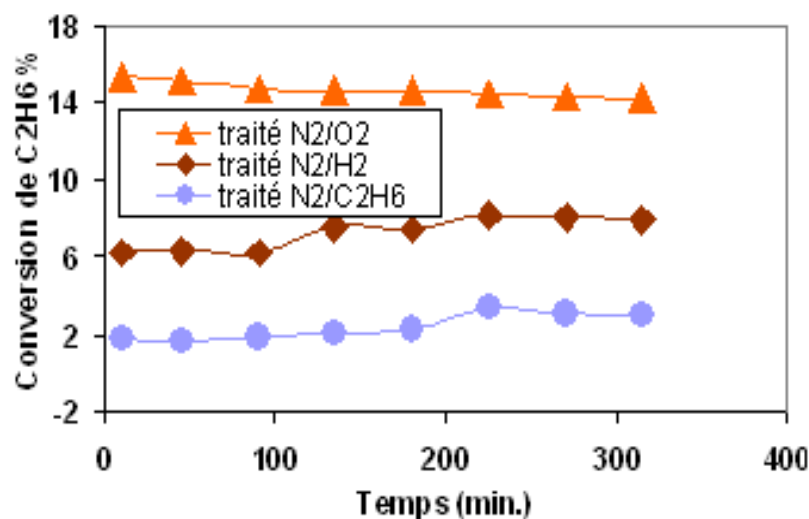


Figure IV.16: Evolution de la conversion de C_2H_6 en fonction du temps pour le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ sous différents traitements. $T_r = 550^\circ\text{C}$, $T_c = 400^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1$, $\tau = 0,9\text{s}$

L'activité catalytique, évaluée par la conversion de l'éthane, dépend de la nature du prétraitement oxydant ou réducteur. Les échantillons, ayant été préalablement soumis à un traitement réducteur par N_2/H_2 et N_2/C_2H_6 , présentent une faible activité initiale ($< 6\%$) qui s'améliore lentement avec le temps. Par contre, le solide ayant subi le traitement oxydant par N_2+O_2 conduit à une conversion de l'éthane dépassant 15%. La faible activité des échantillons réduits serait due à une faible présence de l'oxygène du réseau et son amélioration avec le temps pourrait être expliquée par une régénération de la surface par l'oxygène contenu dans le mélange réactionnel. Pour l'échantillon ayant été traité par le mélange N_2+O_2 , on note une meilleure stabilité de l'activité catalytique comparée à celle des échantillons réduits.

La sélectivité en éthylène, comprise entre 63 et 67%, varie très peu et semble très peu affectée par les différents traitements.

IV.II.2.3.2 Influence de la température de réaction :

Nous avons rassemblé les résultats de la réactivité, en fonction de la température de réaction, obtenus sur le catalyseur $Mo_{11}VPO_x$ dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: évolution de la conversion de C_2H_6 et la sélectivité des produits C_2H_4 , CO_x et CH_4 en fonction de la température de réaction; $C_2H_6/O_2 = 1$, $\tau = 0.9s$

Température (°C)	Conversion %		Sélectivité % (rendement %)			%C
	C_2H_6	O_2	C_2H_4	CH_4	$CO+CO_2$	
450	1,2	9,8	100 (0,9)	0	0	0,3
475	2,3	18,2	100 (1,5)	0	0	0,8
500	7,5	33,8	80,5 (5,3)	1,2	18,3	0,91
525	11,8	45,6	72,7 (7,7)	1,7	25,6	1,2
550	14,3	57,6	67,7 (8,8)	1,8	30,5	1,3
575	21,4	100	61,6 (11,2)	3,2	36,2	3,2
600	30,6	100	55,1 (14,5)	5,5	39,4	4,3

- La conversion des réactifs ($C_2H_6 + O_2$) commence à partir de $450^\circ C$ et croît régulièrement avec la température.
- Sur ce catalyseur, la consommation de l'oxygène est totale à partir de $575^\circ C$.
- Dans tout le domaine de température étudié, l'éthylène reste le produit principal de la réaction. Dans le domaine de température $450-475^\circ C$, il constitue le seul produit de la réaction. Cependant, il est obtenu avec un rendement faible ($< 1,5\%$).
- Le rendement en C_2H_4 augmente régulièrement avec la température, il varie entre 0,9 et 14,5%. Par contre, la sélectivité en éthylène diminue quand la température de réaction augmente. Cette diminution se fait au profit de la formation de produits d'oxydation et de craquage qui sont favorisés à plus haute température. Cette évolution, dans la distribution des produits de la réaction, pourrait traduire un changement de mécanisme réactionnel. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

IV.II.2.3.3 Influence du temps de contact :

Notre dispositif expérimental ne permet de faire varier le temps de contact que dans des limites assez étroites (0,9 à 1,5 secondes environ). Pour cela, nous avons fait varier le débit du mélange réactionnel tout en maintenant constante la composition du mélange ($N_2/O_2/C_2H_6$ 66,6/16,7/16,7 et un débit total variant entre 60 et 100 ml.min^{-1}). Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV-17.

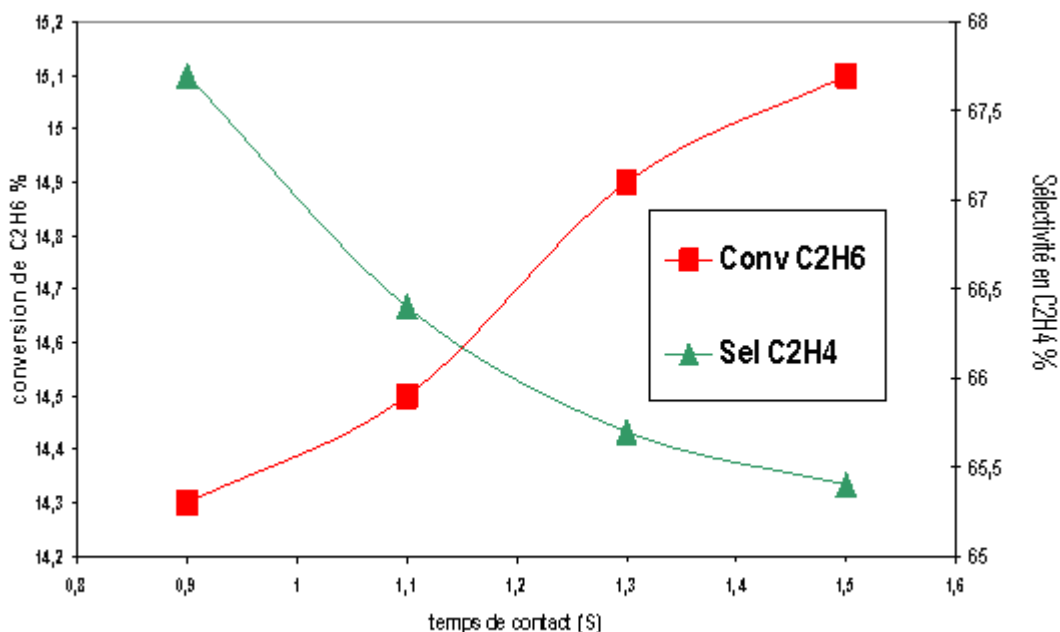


Figure IV.17 : Effet du temps de contact sur la conversion de C_2H_6 et la sélectivité en C_2H_4 , $C_2H_6/O_2 = 1$, $T_r = 550^\circ C$.

L'examen de ces résultats montre que la conversion totale ainsi que la sélectivité en éthylène ne sont que peu affectées par le temps de contact quand celui ci passe de 0,9 à 1,5 secondes. En effet, la conversion augmente légèrement de 14,3 à 15,1% et la sélectivité en éthylène diminue de 67,7 à 65,4% lorsque le temps de contact augmente de 0,9 à 1,5s. Les variations observées restent en effet dans les limites de la reproductibilité des résultats.

Nos résultats confirment les travaux de la littérature qui stipulent qu'une bonne sélectivité en C_2H_4 est favorisée par un temps de contact relativement court.

IV.II.2.3.4 Influence du rapport C_2H_6/O_2 sur la déshydrogénation en présence de $Mo_{11}VPO_x$

Dans ces essais nous avons fait varier le rapport C_2H_6/O_2 de 0,5 à 10 en changeant la composition du gaz de réaction dans lequel les proportions $N_2/O_2/C_2H_6$ passent de (72/18/10) à (26,7/6,6/66,6). Les résultats obtenus sont donnés sur les figures IV.18-19.

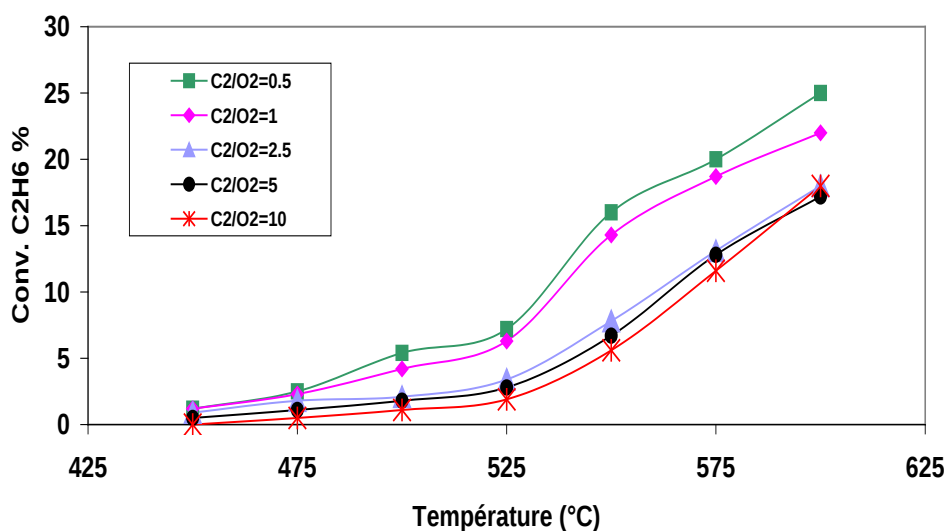


Figure IV.18 : Influence du rapport C_2H_6/O_2 sur la conversion de l'éthane
Catalyseur : $Mo_{11}VPO_x$, $T_c = 400^\circ C$, $\tau = 0,9s$

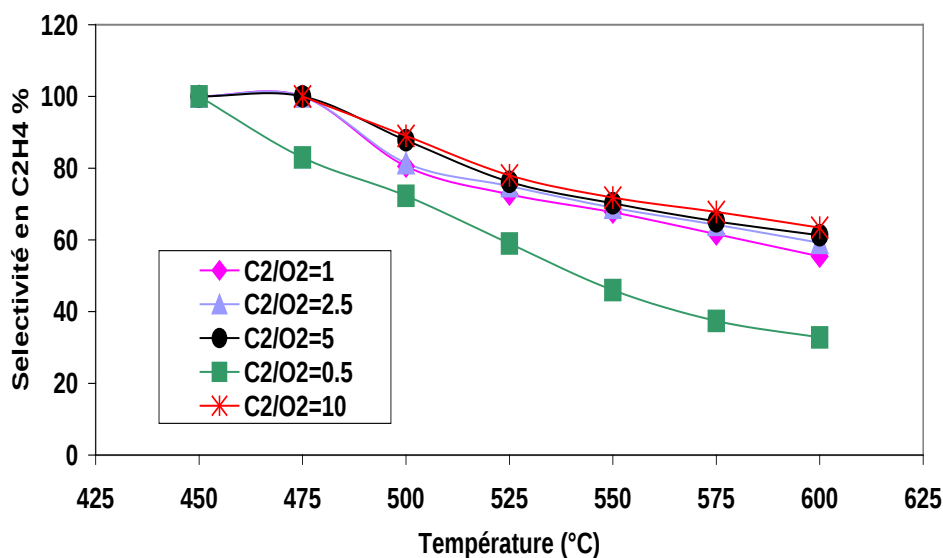


Figure IV.19: Influence du rapport C_2H_6/O_2 sur la sélectivité en éthylène
Catalyseur : $Mo_{11}VPO_x$, $T_c = 400^\circ C$, $\tau = 0,9s$.

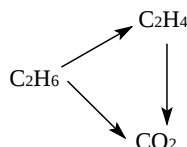
L'ensemble de ces résultats montre que :

- Dans le domaine de températures 450-475°C, la variation du rapport C_2H_6/O_2 n'a pratiquement aucune influence sur la conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène. La conversion de l'éthane reste très faible et ne dépasse pas 2,5%. Dans ce domaine, les températures sont trop faibles pour permettre une activation des réactifs.
- Au delà de 475°C et pour une température donnée, la conversion totale augmente de manière importante avec la teneur en oxygène dans le mélange réactionnel (figure IV.18). Des résultats analogues ont été observés dans la littérature [11, 30-31].
- La sélectivité en C_2H_4 subit au contraire une diminution dans un mélange gazeux riche en oxygène. Cette diminution se fait au profit des produits de l'oxydation CO_x . la sélectivité en C_2H_4 dépend essentiellement de la compétition entre les trois réactions suivantes :
 1. la déshydrogénation oxydante de l'éthane.
 2. l'oxydation totale de l'éthane en CO et CO_2 .
 3. la déshydrogénation par dissociation de la liaison C-H de l'alcane.

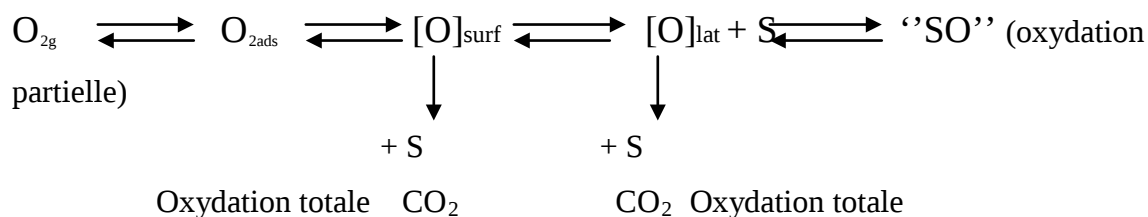
La réaction 1 est favorisée par une diminution de la température de réaction et de la teneur en oxygène dans le mélange réactionnel. En revanche, la réaction 2 est favorisée par une augmentation de la température et de la teneur en oxygène dans le mélange réactionnel. La réaction 3, par contre, n'est favorisée que par une augmentation de la température de réaction [32-33].

Discussion:

L'un des obstacles majeurs de la déshydrogénation oxydante de l'éthane en vue d'un développement industriel reste une faible sélectivité en éthylène du fait de la compétition avec l'oxydation totale.



En effet, si la déshydrogénation de l'éthane en éthylène est exothermique et favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{298K} = -1466 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{298K} = -149 \text{ kJ/mol}$), l'oxydation totale de l'alcène en CO_x est encore plus exothermique et plus favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ_{(298K, \text{CO}_2)} = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [34]. La séquence suivante schématise la compétition entre l'oxydation totale (en CO_2) et l'oxydation partielle (SO) des alcanes:



- O_{2g} : l'oxygène dans la phase gaz ;
- O_{2ads} : l'oxygène moléculaire adsorbé à la surface. Ces espèces subissent une dissociation avec une transformation subséquente en espèces de surface actives ;
- $[\text{O}]_{\text{surf}}$: qui sont en équilibre avec l'oxygène du réseau $[\text{O}]_{\text{lat}}$;
- S : la surface.

Pour limiter l'oxydation totale des hydrocarbures et augmenter la sélectivité en produits de déshydrogénation, il faudrait travailler à basse température. Pour cela, il faudrait élaborer des systèmes catalytiques pouvant fonctionner dans des conditions de températures aussi basses que possible. La littérature rapporte que les catalyseurs qui favorisent l'oxydation totale sont caractérisés par une forte teneur en oxygène activé sur la surface, alors que ceux qui favorisent l'oxydation partielle font intervenir, le plus souvent, l'oxygène du réseau [16]. Le rôle de l'espèce active à la surface ($[\text{O}]_{\text{surf}}$) reste cependant un point important à clarifier.

Rôle de l'oxygène:

L'oxygène gazeux n'est pas sélectif pour la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthane en éthylène [35]. Ainsi, de nombreux types d'oxygène peuvent être présent tels que O^- , O_2^- , O^{2-} [36], et avoir des comportements différents en terme de conversion et de sélectivité [37]. Ainsi, un changement de pression de l'oxygène peut entraîner un changement de stoechiométrie du catalyseur (l'oxyde). Une série d'équilibres peut avoir lieu à la surface de l'oxyde. Ces

équilibres sont établis entre les atomes d'oxygène présents dans le volume et ceux présents dans la phase gazeuse (Figure IV.20).

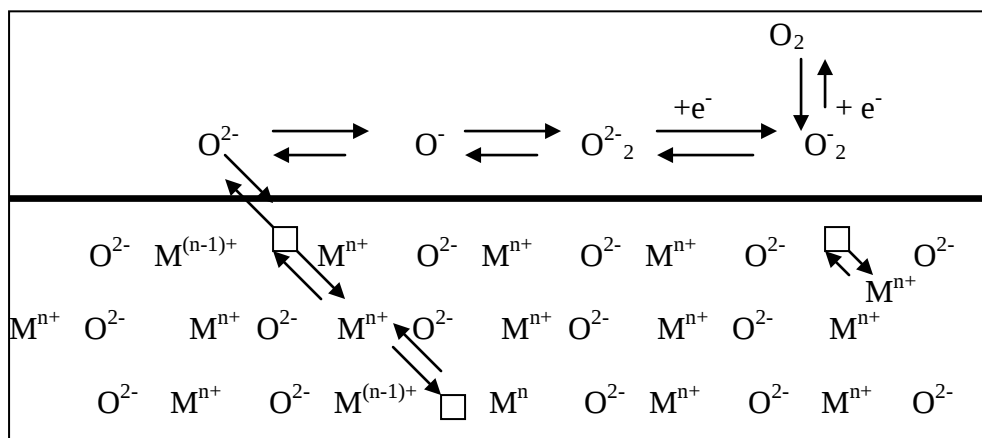
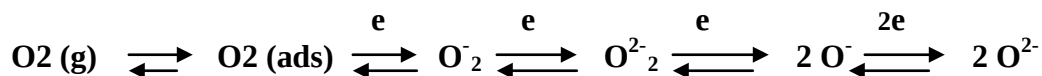


Figure IV.20 : Equilibres de l'oxygène sur la surface d'un oxyde [16].

Ces différents types d'espèces de surface ont été classifiés selon une suggestion faite par Bielanski et Haber [38]. Ce classement est lié au caractère plus ou moins électrophile ou nucléophile des espèces. Généralement d'après la bibliographie, les espèces oxygènes adsorbées de types électrophile (O_2^- , O_2^{-2} , O^-) sont impliquées principalement dans la formation des produits d'oxydation totale, tandis que les atomes d'oxygène de réseau (O^{2-}) à caractère nucléophile agissent de façon plus sélective [39-41]. Ces espèces sont dues aux transferts d'électrons entre le catalyseur et l'oxygène, leur formation dépend du nombre d'électrons que peut fournir l'oxyde pour activer la molécule O_2 .



Les espèces nucléophiles, sélectives dans l'oxydation partielle, seraient favorisées à basses températures alors que les espèces électrophiles, favorisant l'oxydation totale, seraient plus présents à hautes températures [16].

IV.II. 3 Réactivité des catalyseurs supportés MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$

IV.II. 3. 1 Activation et réaction de l'éthane en absence d'oxygène :

Réaction à température constante :

Ces essais sont effectués à 550°C dans les mêmes conditions décrites pour les catalyseurs massiques. L'échantillon est traversé par un mélange $\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ ($\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_6$: 83/17) avec un débit total de 100 ml.min⁻¹. Une analyse des gaz est effectuée toutes les 45 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes IV.21-22.

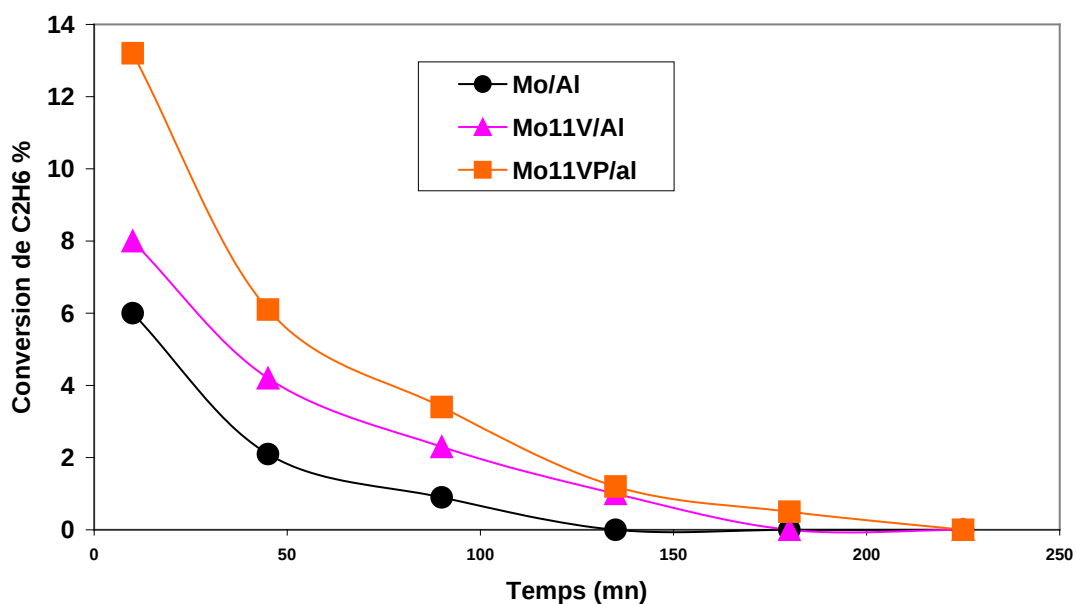


Figure IV.21: Evolution de la conversion de l'éthane à 550°C en absence d'oxygène

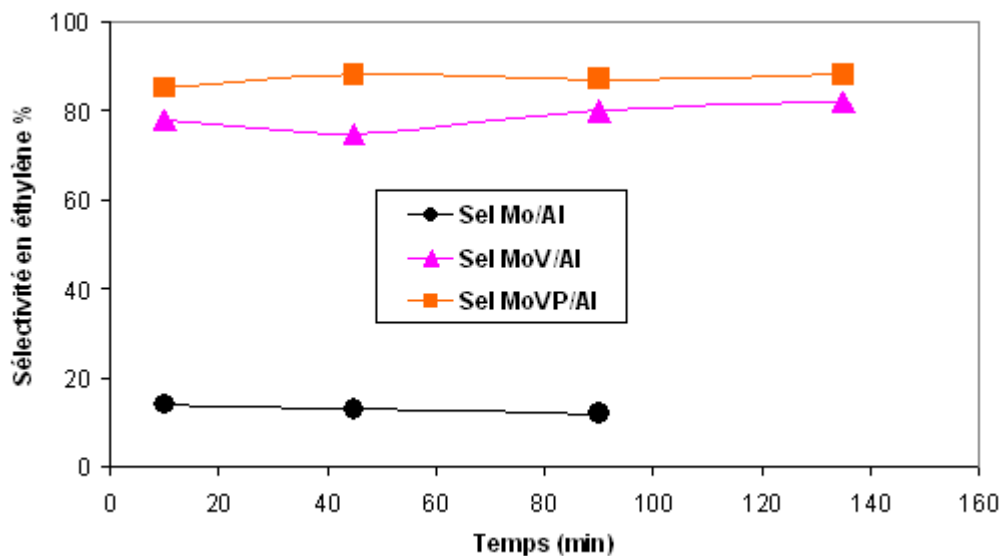


Figure IV.22: Evolution de la sélectivité en éthylène à 550°C en absence d'oxygène

- En l'absence d'oxygène, les trois catalyseurs présentent une faible activité initiale avec une conversion de l'éthane comprise entre 6 et 14%, la meilleure activité étant observée en présence du phosphore. Les catalyseurs ont une très faible durée de vie, ils se désactivent rapidement, la désactivation la plus rapide est observée sur MoOx/Al.
- La sélectivité en éthylène est supérieure à 80% en présence des catalyseurs contenant le vanadium alors qu'elle est inférieure à 20% sur MoOx/Al.
- Les catalyseurs supportés sont plus actifs que les catalyseurs massiques et semblent opposer une meilleure résistance à la désactivation.

Réaction à température programmée :

Dans ces essais le catalyseur est traversé par un mélange $N_2 + C_2H_6$ (N_2/C_2H_6 : 83/17) avec un débit total de 100 ml/min, la température augmente par palier de 50°C toutes les heures. Les figures IV.23-24 résument les résultats obtenus

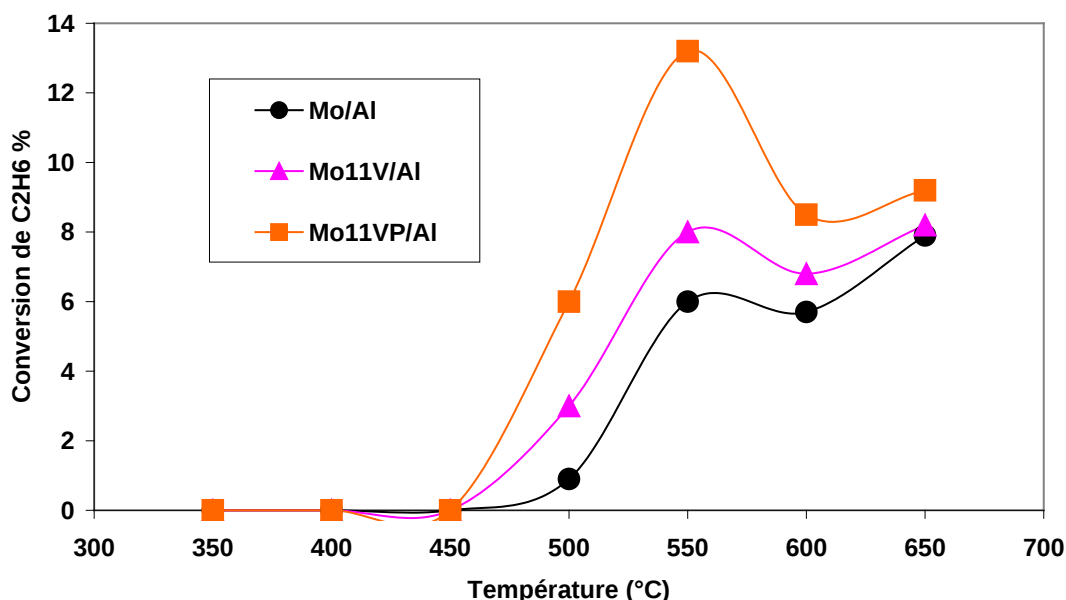


Figure IV.23: Evolution de la conversion de l'éthane en fonction de la température en absence d'oxygène

- Le comportement des catalyseurs supportés est similaire à celui des catalyseurs massiques, on note la même évolution de la conversion de C_2H_6 en fonction de la température de réaction. Comme pour les solides massiques, l'activité catalytique, évaluée par la conversion de l'éthane, commence à partir de 450°C et augmente avec la température; le maximum de conversion est observé à 550°C pour les trois solides. La meilleure activité est observée sur le catalyseur contenant le phosphore dans la série des catalyseurs supportés aussi bien que dans celle des catalyseurs massiques. Les catalyseurs supportés sont plus actifs que les catalyseurs massiques (13,2% de conversion de C_2H_6 pour $Mo_{11}VPOx/Al$ contre 6% pour $Mo_{11}VPOx$). Cette meilleure activité pourrait être justifiée par une bonne dispersion des espèces actives à la surface du support. En effet, l'analyse XPS des surfaces brutes des deux solides $Mo_{11}VPOx$ massique et supporté montre pour ce dernier une meilleure dispersion de sites V^{4+} par rapport

au système massique (33% pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ contre 8,3% pour $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$). Ces sites, sous forme de groupements $\text{V}^{4+}-\text{O}$, sont nécessaires à l'activation de l'alcane et à la rupture de la liaison C-H [15, 42-43]. L'augmentation de la conversion, avec principalement formation de C_2H_4 , observée sur les solides $\text{Mo}_{11}\text{VOx}/\text{Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ entre 450 et 550°C, serait due à une oxydation partielle utilisant l'oxygène du réseau selon le mécanisme réactionnel de Mars-Van Krevelen dans lequel, en absence de l'oxygène moléculaire, seule la déshydrogénation oxydante de l'alcane est observée avec formation exclusive de l'oléfine. La formation des oxydes de carbone COx , qui accompagnent généralement la production des oléfines, relève essentiellement, selon Kung [44], d'une réaction avec l'oxygène gazeux chimisorbé, au cours de la calcination, à la surface du catalyseur.

- A partir de 550°C, la conversion de l'éthane subit une diminution et passe par un minimum situé à 600°C. Cette diminution serait le résultat, comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe précédent (§ II. 2. 1), d'une réduction progressive de la surface par l'éthane et d'un appauvrissement de celle-ci en espèces oxygène actives.
- L'augmentation de la conversion, à partir de 600°C, pourrait être attribuée à un changement de mécanisme qui évolue de l'oxydéshydrogénation (formation de C_2H_4 et/ou COx) vers une déshydrogénation (rupture de liaisons C-H) suivie de réactions de craquage (avec formation de carbone de surface Cs et de CH_4) favorisées à hautes températures et en l'absence d'oxygène comme observé sur la figure IV.25 qui indique une augmentation rapide de CH_4 entre 600 et 650°C.

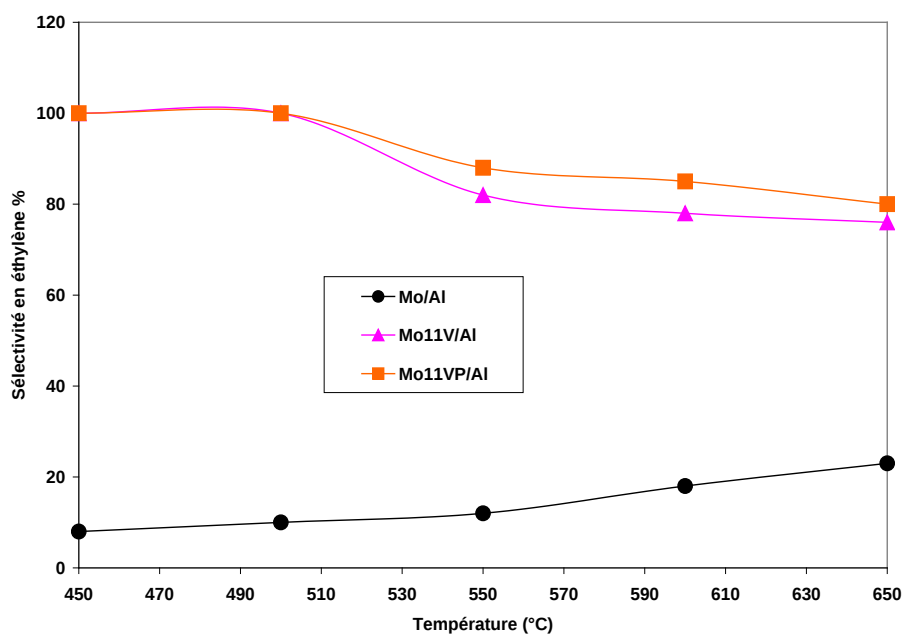


Figure IV.24 : Evolution de la sélectivité en éthylène en fonction de la température en absence d'oxygène

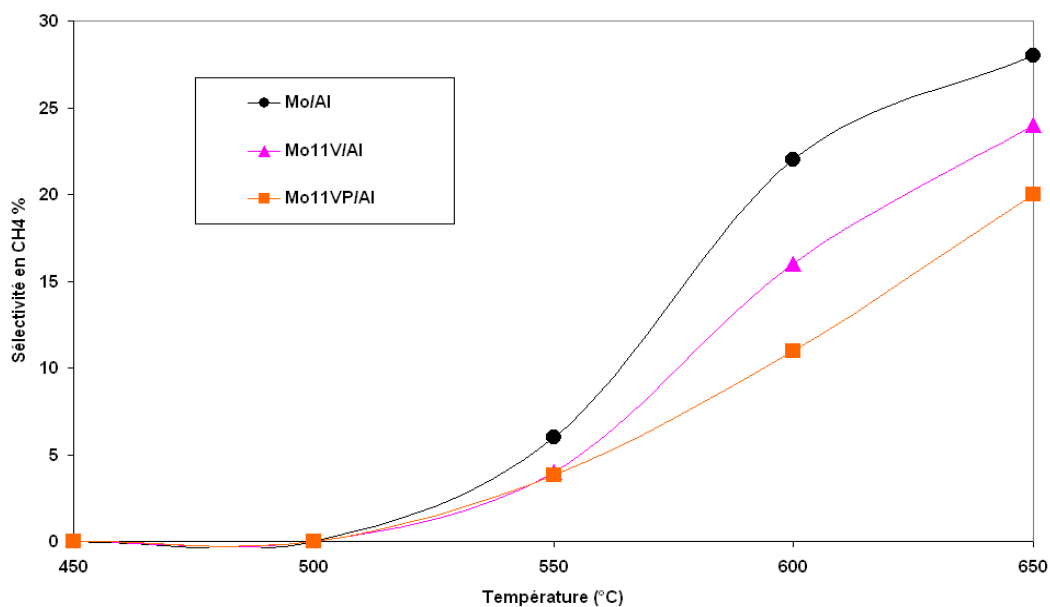


Figure IV.25 : Evolution de la sélectivité en méthane en fonction de la température en absence d'oxygène.

IV.II. 3. 2. Activation et réaction de l'éthane en présence d'oxygène :

Les tests catalytiques ont été effectués à 550°C sous un mélange gazeux $O_2 + C_2H_6$ (débit total de 100 ml/min). Les résultats sont portés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: activité catalytique de $MoOx/Al$, $Mo_{11}VOx/Al$ et $Mo_{11}VPOx/Al$ dans la réaction $C_2H_6 + O_2$: $C_2H_6/O_2 = 1$, $T_c = 600^\circ C$ $T_r = 550^\circ C$, temps de contact : 0,9 s

Catalysts	C_2H_6 Conv. (%)	O_2 Conv. (%)	Selectivity/mol.% (yield/mol.%)		
			C_2H_4	CH_4	$CO + CO_2$
$MoOx/Al$	15,3	43,4	53,0 (7,9)	8,0 (1,2)	38,9 (5,8)
$Mo_{11}VOx/Al$	25,2	55,2	63,8 (15,7)	3,6 (0,9)	32,5 (8,0)
$Mo_{11}VPOx/Al$	32,5	62,3	72,6 (22,8)	1,5 (0,5)	25,8 (8,1)

Les catalyseurs $MoOx/Al$, $Mo_{11}VOx/Al$ et $Mo_{11}VPOx/Al$ sont actifs dans l'ODH de l'éthane dans nos conditions réactionnelles.

- La conversion des réactifs (C_2H_6 , O_2) et la sélectivité en C_2H_4 augmentent dans la série des catalyseurs supportés comme suit : $MoOx/Al < Mo_{11}VOx/Al < Mo_{11}VPOx/Al$. En revanche, un classement inverse est observé pour la sélectivité en COx .
- L'addition du vanadium au système $MoOx/Al$ ($Mo/V = 11$) améliore clairement l'activité, la sélectivité et la production en éthylène. Le rendement en éthylène passe de 7,9 (sur le catalyseur $MoOx/Al$) à 15,7 mol.% (sur $Mo_{11}VOx/Al$). L'amélioration est encore plus significative quand le phosphore est additionné au système $Mo_{11}VOx/Al$ ($Mo/P = 11$). Sur le solide, contenant le phosphore, le rendement en éthylène atteint 22,8 mol.%.

Discussion:

Les différences observées entre les propriétés catalytiques des systèmes $MoOx/Al$, $Mo_{11}VOx/Al$ et $Mo_{11}VPOx/Al$ sont liées à leurs propriétés rédox et acido-basiques, à la dispersion du molybdène et du vanadium et à leurs environnements.

L'influence des propriétés redox et acido-basiques, sur le comportement catalytique des catalyseurs de l'oxydation partielle des alcanes légers et plus particulièrement de l'éthane, a été mentionnée dans de nombreux travaux de la littérature [45-46]. La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que l'oxydation partielle des alcanes légers, sur les oxydes des éléments de transition, procède selon le mécanisme de Mars Van-Krevelen [46-47] qui nécessite la présence de cations d'éléments de transition comme le vanadium, le molybdène et d'autres éléments de valences multiples. Ces propriétés catalytiques peuvent être corrélées à la présence de cations acides durs (acide de Lewis) du type V^{4+} , Mo^{5+} . Ces cations sont des acides de Lewis qui contiennent des lacunes en oxygène, ils agissent en tant que sites d'adsorption permettant d'activer l'oxygène moléculaire et les oxygènes liés à ces acides (tel que VO^{2+} ou MoO^{3+}) sont des bases dures susceptibles d'attaquer la liaison C-H de l'éthane [15, 43, 48]. Le schéma IV.3 suivant, proposé par Abello [49] dans l'oxydation du propane sur le catalyseur Mo/Al_2O_3 , décrit les différentes étapes de l'activation du propane faisant intervenir les sites acido-basiques.

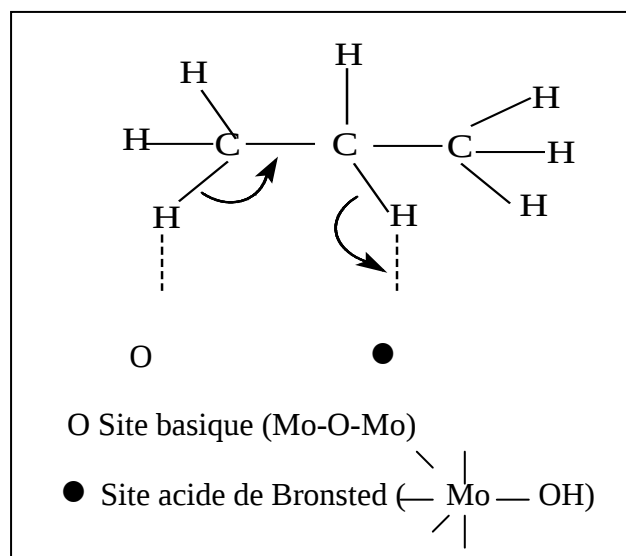


Schéma IV.3 : Activation du propane sur un catalyseur à base de molybdène.

Pour notre part, nous avons montré, en utilisant la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol, que les systèmes MoO_x , $Mo_{11}VO_x/Al$ et $Mo_{11}VPO_x/Al$, conduisant principalement à la formation du propène, possédaient des propriétés acides. La production de

l'acétone, observée en faible proportion par rapport à celle du propène, est favorisée en présence du vanadium et sa formation est encore plus prononcée en présence du phosphore. La présence du phosphore, dans les catalyseurs supportés, semble développer des propriétés acido-basiques modérées et des propriétés redox plus prononcées (résultats TPR III.11.7).

Par ailleurs, la meilleure activité catalytique de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, comparé aux catalyseurs MoOx/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$, pourrait s'expliquer par la bonne dispersion des espèces actives de molybdène et de vanadium. Par analyses XPS et EDX, nous avons montré que le molybdène et le vanadium étaient plus localisés dans les couches externes du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ qu'ils ne le sont pour les catalyseurs sans phosphore $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et MoOx/Al . Ainsi, Smith [50] a observé que, lorsque des groupements Mo-O-Al de surface sont formés (dû par exemple à la formation des molybdates d'aluminium), la dispersion du molybdène est améliorée. La présence de la phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, que nous avons observé par DRX et Raman dans le cas de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, pour lequel la dispersion de Mo est plus forte, est en accord avec ces observations.

La limite de dispersion du métal sur le support est déterminée par la formation d'une couche de molybdène (ou de vanadium) bien dispersée sur toute la surface du support et toute quantité supplémentaire est convertie en MoO_3 (ou V_2O_5). La quantité de molybdène ou de vanadium correspondant à la monocouche peut être calculée théoriquement mais également peut être déterminée expérimentalement par XPS [51], LRS [52] ou adsorption de CO [53]. Le tableau IV.5 regroupe les valeurs de la teneur en molybdène (ou en vanadium) correspondant à la monocouche sur l'alumine rapportées dans la littérature [6, 32, 33].

Tableau IV.5: les valeurs de la teneur en molybdène et en vanadium correspondant à la monocouche

Quantité de molybdène requise pour la monocouche	Support	Technique	Référence
4,5 Mo/nm ²	Al_2O_3	Adsorption de CO	53
4,6 Mo/nm ²	Al_2O_3	Calculé	54
4,8 Mo/nm ²	Al_2O_3	LRS	52
7,5 V/nm ²	Al_2O_3	Calculé	54

De ce point de vue, on voit que la limite de la dispersion du molybdène et du vanadium sur la surface de l'alumine, représentée par la quantité de métal nécessaire pour recouvrir la surface, correspond à une densité de surface en molybdène de $4,8 \text{ Mo/nm}^2$ et $7,5 \text{ V/nm}^2$. Quand cette valeur est dépassée, les oxydes MoO_3 et V_2O_5 peuvent être détectés par LRS et XRD.

Dans le cas de nos systèmes catalytiques supportés sur l'alumine, les calculs ont donné 1,45, 1,32 et 1,16 équivalent-monocouche en molybdène et 0,14 et 0,13 équivalent-monocouche en vanadium respectivement pour les catalyseurs MoOx/Al , $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$. Pour les deux catalyseurs, contenant le vanadium $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, la densité du vanadium est inférieure à l'équivalent monocouche ce qui laisse penser que les deux systèmes ne devraient en principe pas contenir de cristallites de V_2O_5 .

Les analyses DRX et Raman ont montré, pour les deux systèmes MoOx/Al et $\text{Mo}_{11}\text{VOx/Al}$ ayant une densité en Mo supérieure à la monocouche (respectivement 1,45 et 1,32 eq. monocouche), la présence de cristallites de MoO_3 . En revanche, pour le système $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, ayant une teneur en molybdène quasi équivalente à la monocouche, les mêmes analyses ont mis en évidence, en plus de faible quantité de MoO_3 , la présence de la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Cette phase, observée uniquement dans le cas de ce catalyseur, plaide en faveur d'une bonne dispersion du molybdène en surface et conforte les analyses XPS et EDX ; elle a été mentionnée dans la littérature comme étant une phase ayant un effet bénéfique dans l'oxydation des hydrocarbures [45, 55].

Un autre point intéressant et qui mérite d'être souligné est la formation de phases de structure bien définie entre le molybdène, le vanadium et/ou le phosphore dans les systèmes $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ au cours du test catalytique. Selon Banares [56], la mobilité des espèces d'oxygène du réseau du catalyseur augmente les interactions entre le molybdène et le vanadium durant le cycle redox ; ces interactions favorisent la formation de phases de structure définie. Dans le cas de notre solide $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$, la formation de la solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$, observée par HT-XRD et Raman durant le traitement réducteur et après le test catalytique dans l'ODH de l'éthane, traduirait une certaine mobilité de l'oxygène du réseau qui serait favorable à l'activité et à la sélectivité du système catalytique. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà signalé pour le système massique, la diversité de structures, présentes dans le système supporté $\text{Mo}_{11}\text{VPOx/Al}$ ($\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $(\text{V},\text{Mo})_5\text{O}_{14}$ et $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$), joue un rôle bénéfique dans l'activité du catalyseur [15, 17, 19].

IV.II.3.3 Etude des performances du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$ – Détermination des paramètres optimale de la réaction

Une étude du catalyseur supporté $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, similaire à celle du solide massique $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$, a été effectuée pour déterminer l'influence (i) de la nature du prétraitement, (ii) de la température de réaction, (iii) du temps de contact et (iv) du rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ sur l'activité et la sélectivité de ce catalyseur dans la transformation de l'éthane.

IV.II.3.3.1 Influence de la nature du prétraitement

L'influence du prétraitement a été examinée dans les conditions décrites pour le catalyseur massique. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.6 et la figure IV. 26.

Tableau IV.6 : Effet du prétraitement sur l'activité du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, $T_r=550^\circ\text{C}$,

$$\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2 = 1, \tau = 0,9\text{s}$$

Traitements	Conv. C_2H_6 %	Sel. C_2H_4 %
N_2+O_2	32,5 ^a	70,0 (22,8) ^b
N_2+H_2	10,8 ^a	60,8 (6,5) ^b
$\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_6$	10,5 ^a	62,3 (6,5) ^b

^a : activité initiale

^b : Rendement

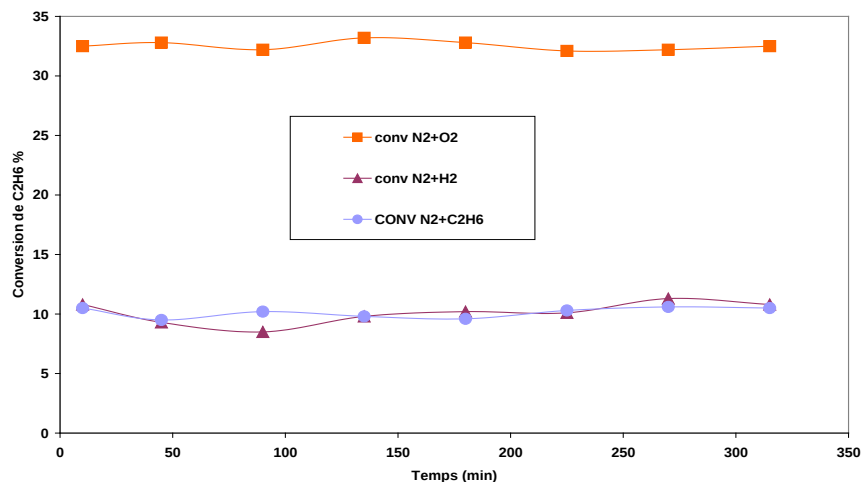


Figure IV.26: Evolution de la conversion de C_2H_6 en fonction du temps pour le catalyseur $Mo_{11}VPOx/Al$ sous différents traitements. $T_r = 550^\circ C$, $T_c = 600^\circ C$, $C_2H_6/O_2 = 1$, $\tau = 0,9s$
L'évolution de la conversion de C_2H_6 sur $Mo_{11}VPOx/Al$, en fonction de la nature du prétraitement, est similaire à celle que nous avons observée sur le solide massique $Mo_{11}VPOx$, elle dépend de l'atmosphère dans laquelle est effectué le prétraitement.

- Les échantillons préréduits présentent une faible activité comparés à l'échantillon ayant subi un traitement oxydant (10% de conversion pour les échantillons préréduits contre 32% pour l'échantillon oxydé). Nous avons interprété ces résultats par une réduction de la surface (présence de Mo^{4+} faiblement actifs dans l'oxydation de l'éthane) et une faible présence de l'oxygène du réseau nécessaire à l'activation de l'éthane.
- La sélectivité en éthylène est, comme pour les solides massiques, moins affectée que la conversion par les différents prétraitements, elle reste élevée et varie entre 60 et 70%.

IV.11.3.3.2 Influence de la température de réaction

Les résultats obtenus (tableau IV.7) montrent une augmentation des conversions de l'éthane et de l'oxygène avec la température de réaction. Elles augmentent entre 6 et 45% et 19 et 100% respectivement dans le domaine de température 450-600°C. Parallèlement la sélectivité en C_2H_4 diminue 100 à 58% et celle en CO_x augmente de 0 à 39%. Ce résultat a déjà fait l'objet d'une discussion dans la partie qui traite les catalyseurs massiques (§ II.2), il serait dû à la nature des espèces d'oxygène de surface. En effet, les espèces nucléophiles, sélectives dans l'oxydation partielle, seraient favorisées à basses températures alors que les espèces électrophiles, favorisant l'oxydation totale, seraient plus présentes à hautes températures [16].

Tableau IV.7: Evolution de la conversion de C_2H_6 et la sélectivité des produits C_2H_4 , CO_x et CH_4 en fonction de la température de réaction; $C_2H_6/O_2 = 1$, $\tau = 0,9s$

Température (°C)	Conversion %		Sélectivité % (rendement %)			%C
	C_2H_6	O_2	C_2H_4	CH_4	$CO+CO_2$	
450	6,4	19,2	100 (5,9)	0	0	0,5
475	15,6	35,8	100 (15,2)	0	0	0,4
500	22,5	45,2	83,5 (18,1)	1,2 (0,26)	15,3 (3,34)	0,8
525	29,8	57	72,7 (20,8)	1,7 (0,4)	26,5 (7,6)	1,1
550	32,5	62,3	72,6 (22,8)	1,5 (0,5)	25,8 (8,1)	1,1
575	40,2	100	62,5 (23,7)	3,1 (1,2)	34,4 (13,0)	2,3
600	45,4	100	57,7 (23,9)	3,2 (1,3)	39,1 (16,2)	4,0

IV.II.3.3.3 Influence du temps de contact

L'influence du temps de contact (τ) a été examiné dans les conditions utilisées précédemment pour l'étude du catalyseur massique. Comme nous l'avons déjà signalé, notre dispositif expérimental ne nous permet pas de faire varier le temps de contact dans un large domaine, Les limites possibles vont environ de 0,9 à 1,5 secondes; le mélange gazeux utilisé étant celui que nous avons fixé pour le matériau massique : $N_2/O_2/C_2H_6$ (66,6/16,7/16,7) avec un débit total variant entre 60 et 100 $ml.mn^{-1}$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.27.

..

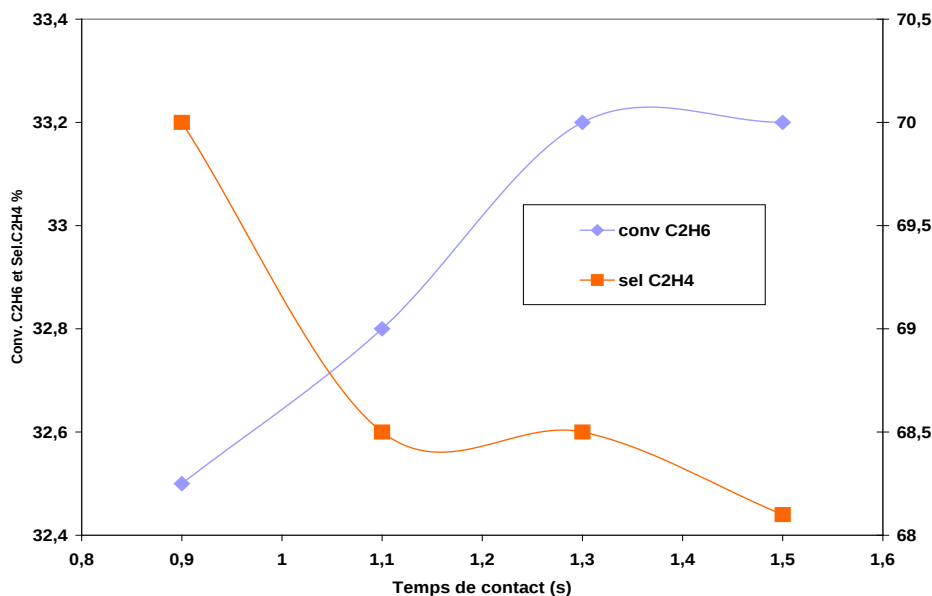


Figure IV.27 : Effet du temps de contact sur la conversion de C_2H_6 et la sélectivité en C_2H_4 ,
 $C_2H_6/O_2 = 1$, $T_r = 550^\circ C$

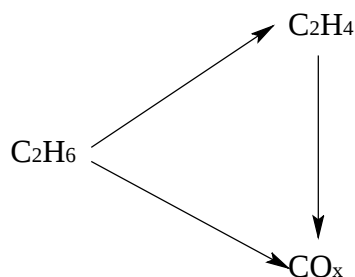
L'examen de ces résultats montre que la conversion totale ainsi que la sélectivité en éthylène varient peu en fonction du temps de contact quand celui-ci passe de 0,9 à 1,5 secondes. La conversion augmente légèrement de 32,5 % à 33,2% et la sélectivité en éthylène diminue de 70% à 68,1% lorsque le temps de contact augmente de 0,9 à 1,5 s en accord avec le fait que plus le temps de contact augmente, plus la probabilité pour que l'éthylène adsorbé réagisse sur un site actif et se transforme en CO_x . Les variations observées restent en effet dans les limites de la reproductibilité des résultats.

IV.II.3.3.4 Influence du rapport C_2H_6/O_2

Dans ces essais nous faisons varier le rapport C_2H_6/O_2 de 0,5 à 10 en changeant la composition du gaz de réaction dans lequel les proportions $N_2/O_2/C_2H_6$ passent de (72/18/10) à (26,7/6,6/66,6). Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures IV.28-29.

- La conversion de l'éthane et la sélectivité en éthylène dépendent de la composition du mélange réactionnel. Pour une température donnée, la conversion de l'éthane augmente régulièrement quand la teneur dans le mélange réactionnel augmente (figure IV.28). Cette évolution va tout à fait dans le sens des résultats de la littérature [11, 30-31].

- La production de l'éthylène est favorisée à basse température et dans un mélange réactionnel faiblement oxydant. En revanche, les oxydes de carbone augmentent avec la température de réaction et la teneur en oxygène [30-31]. Ces résultats peuvent être interprétés, d'une part en termes de compétitions entre la réaction d'oxydation partielle avec formation d'éthylène et la réaction totale avec formations des CO_x selon le schéma suivant :



La formation des oxydes de carbone proviendrait principalement de l'éthylène qui est plus réactif que l'éthane.

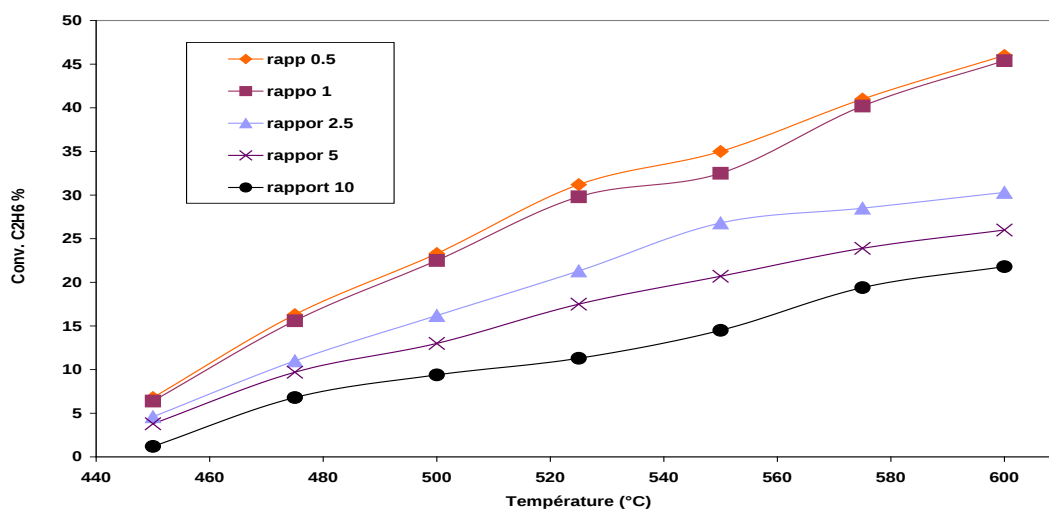


Figure IV.28 : Influence du rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ sur la conversion de l'éthane

Catalyseur : $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}/\text{Al}$, $T_c = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 0,9\text{s}$

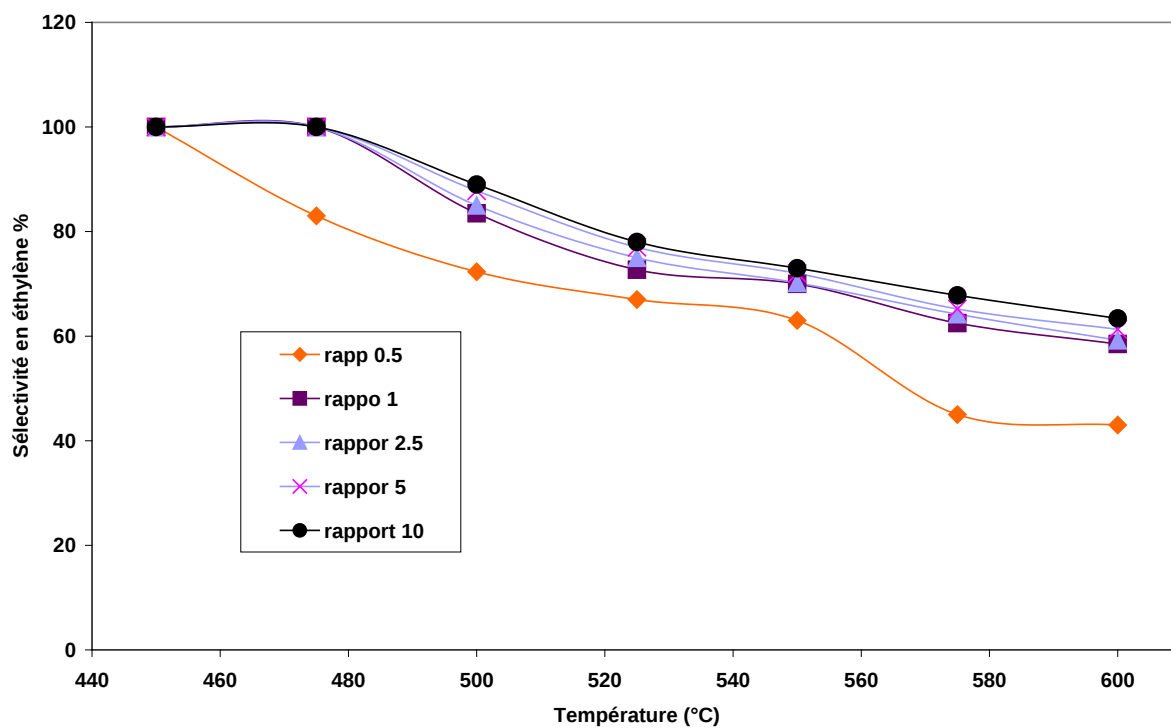


Figure IV.29: Influence du rapport C_2H_6/O_2 sur la sélectivité en éthylène

Catalyseur : $Mo_{11}VPO_x/Al$, $T_c = 600^\circ C$, $\tau = 0,9s$

Conclusions du chapitre et discussion:

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les propriétés catalytiques des solides à base de molybdène modifiés par le vanadium et le phosphore massiques et supportés sur l'alumine dans la réaction de déshydrogénation de l'éthane en absence et en présence d'oxygène. Pour les deux séries de catalyseurs massiques et supportés, on note un comportement similaire vis-à-vis de l'éthane dans nos conditions réactionnelles, la même évolution de l'activité et de la sélectivité est observée en présence ou en l'absence du support. Cependant, on note, au sein d'une même série des massiques ou des supportés, que la déshydrogénation de l'éthane est une réaction sensible à la structure, à la dispersion des espèces actives et aux propriétés acido-basiques et redox de surface.

- La comparaison des deux séries de catalyseurs montre que les solides supportés sont plus actifs que les solides massiques. Une meilleure dispersion des sites actifs à la surface de l'alumine pourrait justifier cette différence d'activité.
- En l'absence de vanadium et de phosphore, le solide MoOx massique présente une faible activité et conduit essentiellement à la formation des oxydes de carbone. Les faibles performances de ce solide, constitué de la phase α -MoO₃ orthorhombique (observée par DRX et Raman), doivent être dues probablement à ses propriétés acido-basiques inadéquates pour l'activation de l'éthane et la production de l'éthylène. Un facteur déterminant pour la formation des produits de l'oxydation totale est l'existence d'interactions fortes de la molécule de l'éthylène formée avec la surface, ce qui retarde sa désorption et favorise son oxydation en COx. Lorsque ce solide est supporté sur Al₂O₃, son activité catalytique et sa sélectivité en éthylène sont améliorées. Cette amélioration pourrait être corrélée à ces propriétés acido-basiques de surface mises en évidence lors de la décomposition de l'isopropanol. L'absence d'activité de MoOx massique dans la décomposition de l'isopropanol et sa très faible activité dans l'ODH de l'éthane vont tout à fait dans le sens de notre corrélation.
- L'addition du vanadium aux catalyseurs de base MoOx et MoOx/Al a permis une nette augmentation de la conversion de l'éthane et de la sélectivité en éthylène. Cette amélioration, nous l'avons attribué à la présence des espèces de vanadium (V⁴⁺, V⁵⁺) ou à un phénomène de synergie entre l'espèce de vanadium et la phase MoO₃ orthorhombique également présente

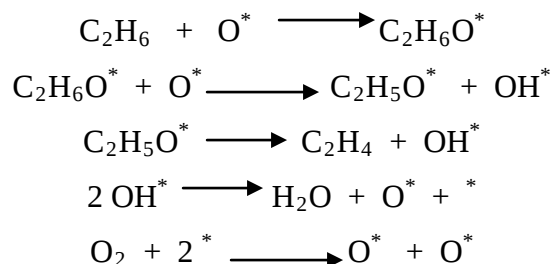
dans les solides modifiés par le vanadium. La présence du couple redox V^{4+}/V^{5+} , dans les couches externes du système, pourrait favoriser la diffusion des espèces d'oxygène O^{2-} du réseau. Ces espèces nucléophiles sont connues pour être plus sélectives dans l'oxydation partielle des hydrocarbures que les espèces adsorbées de type électrophiles O_2^- , O^- . La présence des espèces V^{4+} , impliquant la présence de lacune d'oxygène, pourrait faciliter le transfert des électrons et la diffusion des espèces oxygène à travers le réseau. D'une manière générale, les propriétés catalytiques des solides, contenant le vanadium, pourrait être corrélées à la co-présence de cations du type V^{4+} , Mo^{5+} ($V^{4+}=O$ et $Mo^{5+}=O$). Ces cations (acides de Lewis), comportant des lacunes d'oxygène, peuvent agir en tant que sites d'adsorption pour la molécule d'oxygène O_2 qu'ils peuvent activer en espèces O^{2-} ou O_2^- et les atomes d'oxygène associés à ces cations sont des bases dures susceptibles de provoquer la rupture de la liaison C-H de l'éthane. La présence seulement des espèces Mo^{6+} et/ou V^{5+} ne manifeste aucune activité vis-à-vis de l'éthane (cas des solides MoO_x et V_2O_5). Néanmoins ces cations paraissent temporairement nécessaires lors de l'oxydation de l'éthane activé (ou de l'intermédiaire réactionnel) en produit. D'ailleurs, il est admis que les espèces fortement oxydées telle que V^{5+} favorise la désorption de l'éthylène et améliore sa sélectivité.

- L'addition du phosphore, aux systèmes $Mo_{11}VO_x$ massique et supporté, exalte aussi bien l'activité que la sélectivité des catalyseurs. Plusieurs explications sont possibles pour justifier cette amélioration :
 - ❖ La composition de surface des solides contenant le phosphore est relativement plus riche en vanadium (résultats XPS). Au cours du test catalytique, le phosphore favorise la diffusion du vanadium du bulk vers la surface entraînant une augmentation de sites actifs. Par ailleurs, la réductibilité des espèces V^{5+} est limitée en présence du phosphore, ces espèces oxydées, sous forme de $V^{5+}=O$, seraient nécessaires et comme nous venons de le mentionner prennent part dans le mécanisme redox .
 - ❖ Un effet de synergie entre les différentes phases mixtes, formées en présence du phosphore, telles que $(V,Mo)_5O_{14}$ ou $Al_2(MoO_4)_3$ (détectée pour $Mo_{11}VPO_x/Al$) ou bien celle de l'oxyde de molybdène de structure hexagonale ou orthorhombique substitué par le vanadium $Mo_{1-x}V_xO_{3-x/2}$ pourrait être responsable de la meilleure activité des catalyseurs contenant le phosphore. Ces oxydes mixtes ont été, en effet,

cités dans la littérature comme étant responsables de la bonne activité et de la bonne sélectivité dans l'oxydation de l'éthane en éthylène.

- ❖ L'addition du phosphore aurait pour effet d'ajuster les propriétés acido-basiques de surface. Le groupement P-O a été mentionné comme ayant un pouvoir abstracteur d'hydrogène plus important que celui de V-O.
- L'étude de la réactivité des catalyseurs $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ et $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x/\text{Al}$ en fonction des conditions de températures de prétraitement et de réaction, du temps de contact et du rapport $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ a montré que les deux catalyseurs avaient un comportement similaire. Les meilleurs résultats ont été obtenus:
 - ❖ Après un traitement oxydant sous O_2/N_2 . Un traitement réducteur désactive complètement la surface des solides.
 - ❖ Avec un temps de contact relativement court. Un temps de contact court limiterait l'ampleur de l'oxydation et favoriserait la production de l'éthylène.
 - ❖ A faible température de réaction pour limiter le craquage (formation de CH_4) et dans un mélange réactionnel faiblement oxydant pour réduire l'oxydation totale (formation des CO_x). Comme nous l'avons constaté dans le test de déshydrogénation en l'absence d'oxygène, une faible concentration en oxygène de surface favorise la voie sélective qui conduit exclusivement à la formation de C_2H_4 . Cependant, ces conditions ne sont pas favorables à la réoxydation et régénération du système catalytique.

D'après les résultats observés au cours de cette étude, la réaction de l'oxydation de l'éthane semble obéir au mécanisme de Mars-Van-Krevelen [57-58] dont les différentes étapes peuvent être résumés comme suit :



O* oxygène de réseau dans les structures M=O ou M-O-M des MO_x (M: Mo, V).

OH* groupement hydroxyle dans M-OH.

C₂H₅O* représente un groupement éthyloxy lié au métal par un oxygène.

* lacune de surface associée à un atome de métal réduit dans le réseau MO_x.

Références bibliographiques

1. A.Benadda, A.Katrib, A.Barama, *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 93.
2. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori "New solid acids and bases" *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989) 265.
3. B. H. Davis, *J. Catal.* 55 (1978) 158.
4. M. Ai, *Bul. Chem. Soc. Japan* 49 (5) (1975) 1328.
5. A. Gervasini and A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190.
6. T. Kataoka and J. A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66.
7. K. Segawa and W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
8. V.K.Diez, C.R.Apesteguia and J.I.Di. Cosimo, *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 130 c (2000) 2219.
9. F. E. Kiviat and L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1232.
10. S. Rajagopal, J. A. Marzari and R. Miranda, *J. Catal.* 151 (1995) 192.
11. K.Ruth, R.Burch and R.Kieffert, *Journal of Catalysis* 175 (1998) 27.
12. A. Bielanski, M.Najbar; *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 223.
13. Kaidong Chen, Shuibo Xie, Alexis T.Bell and Enrique Iglisia, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 232.
14. T. Ressler, A. Walter, Z.-D. Huang , W. Bensch, *Journal of Catalysis* 0 (2008) 1– 10 in press.
15. M.Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes and P. Courtine, in "proceedings, 10th International Congress on Catalysis, July 19-24 1992, Buda Pest, Hungary " Elsevier Science, Amsterdam (1993) 753.
16. J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 1.
17. M. Bouchard, M. Roussel, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catal. Today*, 99 (2005) 77.
18. E. Bordes, P. Courtine, *Appl. Catal. A: Gen.* 157 (1997) 45.
19. M. Roussel, M. Bouchard, K. Karim, S. Al-Sayari, E. Bordes-Richard, *Appl. Catal. A: General*, 308 (2006) 62.
20. J. Ziolkowski, E.Bordes, P.Courtine, *J. Catal.* 122 (1990) 126.

21. F.Gilardoni, A.T.Bell, A.Chakraborty, P.Boulet, J.Phys.Chem.B 104 (2000) 250.
22. K.D.Chen, E.Iglesia, A.T.Bell, J. Phys.Chem. B 105 (2001) 646.
23. T. Blasco, A.Galli, J.M.Loiez Nieto , F.Triffiro, Journal of Catalysis 169 (1997) 203.
24. E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young and P.H. Kasai, J. of Catalysis, 52 (1978) 116.
25. R. Burch, R.Swarnaker, Appl.Catal., 70 (1991) 129.
26. P. Botella, E. Garcí'a-Gonza'lez, A. Dejoz, J.M. Lo'pez Nieto, M.I. Va'zquez, J. Gonza'lez-Calbet, J. Catal. 225 (2004) 428.
27. P. Botella, J.M.Lopez Nieto, A.Dejoz, M.I.Vazquez, A.Martinez-Arias, Catal. Today 78 (2003) 507.
28. J.M. Lopez-Nieto, P. Botella, P. Conceptio'n, A. Dejoz, M.I. Vasquez, Catal. Today 91–92 (2004) 241.
29. G.Busca, G.Centi, F.Trifiro, V.Lorenzelli, J.Phys.Chem, 90 (1986) 1337.
30. W. Udea, S.W. Lin, I. Tohmoto, Catal. Letters. 44 (1997) 241.
31. K. Ruth, R. Kieffert and R. Burch, J. of Catalysis, 175 (1998) 16.
32. D.Creaser, B.Andersson, R.R.Hudgins and P.L.Silveston, Chem. Eng. Scie., 54 (1999) 4365.
33. Rudy Situmeang, these doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.
34. R.H. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, Macraw-Hill. Handbooks, 1999.
35. Kung, H.H., Advances in Catalysis, 40 (1994) 1.
36. Gelling, P.J. and H.J.M. Bouwmeester, Catalysis Today, 1 (1992) 1.
37. E. Bordes, C.R. Acad. Sci. Paris Série IIC Chimie Chemistry, 2 (2000) 725.
38. Bielanski, A. and J. Haber, eds. Oxygenin catalysis. ed. M. Dekker. 1991: New York.
39. J.C.Vedrine, Topics in Catalysis, 21 (1-3) (2002) 97.
40. Creaser, D. and B. Andersson, Applied Catalysis A: General, 141 (1996) 131.
41. Creaser, D. B. Andersson, R.R.Hudgins and P.L.Silverson, J.Catal., 182 (1999) 264.
42. A.Chetouani, B.Taouk, E.Bordes-Richard, E.Abi-Aad, A.Aboukaïs, Applied Catalysis A: General 252 (2003) 269.
43. Qi Xie, L. Chen, W. Weng, H.Wan, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 240 (2005) 191.

44. H.H.Kung, Stud. Surf. Scie et Catal., 45 (1989) 169.
45. J.Holmberg, R.Häggblad, A.Andersson, Journal of Catalysis 243 (2006) 350.
46. Z.Zhao, Y.Yamada, A.Uedea, H.Sakurai, T.Kobayashi, Catalysis Today 93-95 (2004) 163.
47. R.Ming Feng, X.J. Yang, W.Jie Ji, H.YangZhu, X.Dong Gu, Yi Chen, Scott Han, H. Hibst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267 (2007) 245.
48. G.Mestl, Ch. Linsmeir, R.Gouttschall, M.Dieterle, J.Find, D.Herein, J.Jäger, Y.Uchida, R.Schlögl, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 162 (2000) 463.
49. M.C.Abello, M.F.Gomez, M.Casella, O.A.Ferretti, M.A.Banares, J.L.G.Fierro, Applied Catalysis A: General 251 (2003) 435.
50. M.R.Smith, U.S.Ozkan, J. Catal., 142 (1993) 226.
51. D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa J. Catal. 120 (1989) 325.
52. G.Centi, Appl. Catal. A: Gen. 147 (1996) 267.
53. V. Sazo, L. Gonzalez, J. Goldwasser, M. Houalla and D. M. Hercules, Surf. And Interf. Anal. 23 (1995) 367.
54. H. Knozinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev.-Sci. Eng. 17 (1978) 31.
55. E. Heracleous, A. A. Lemonidou, Catalysis Today 112 (2006) 23.
56. M. A. Bañares, S.J. Khatib, Catal. Today 96 (2004) 251.
57. P. Mars, D. W.Van Krevelen, Chem. Eng. Sci., 3 (1951) 41.
58. D. Wolf, N. Dropka, Q. Smejkal, O. Buyevkaya, Chem. Eng. Sci., 56 (2001) 713.

Dans ce travail, nous avons étudié les systèmes MoO_x, Mo₁₁VO_x et Mo₁₁VPO_x massiques et supportés sur l'alumine dans l'oxydeshydrogénation de l'éthane. Notre objectif était de clarifier le rôle joué par le phosphore dans le comportement du système Mo₁₁VPO_x. Etant donné le peu d'informations bibliographiques disponibles sur ce système, nous avons procédé par étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié les deux solides MoO_x, Mo₁₁VO_x puis nous avons examiné l'ajout du phosphore comme dopant sur la structure et l'activité catalytique du système Mo₁₁VO_x.

Tous les catalyseurs ont été caractérisés, avant et après le test catalytique, par plusieurs techniques physico-chimiques (mesure des surfaces spécifiques, DRX, SLR, ATG, HT-DRX, HT-XPS et RTP).

Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

1. Catalyseurs massiques :

- Les analyses DRX, Raman et ATG montrent clairement l'effet structurant du phosphore. Au cours du test catalytique, le phosphore assiste la réduction de MoO₃ en MoO₂. Sa présence favorise les interactions entre le molybdène et le vanadium et facilite la formation de la solution solide V_xMo_{1-x}O₂ ($x \leq 0,12$). Celle-ci est confirmée par des bandes de vibrations Raman caractéristiques des liaisons dans les groupements Mo-V-O. La technique ATG met en évidence, sur le solide Mo₁₁VPO_x, une perte de masse accompagnée d'un phénomène exothermique correspondant à la transition de phase h-MoO₃ → α -MoO₃ orthorhombique.
- L'étude du comportement redox des matériaux, suivie par HT-DRX dans le domaine de températures 25-550°C, a montré, dans le cas du solide à base de phosphore, la formation d'une phase nouvelle. Cette phase, observée après un traitement réducteur par H₂/N₂, a la même structure que l'oxyde θ -Mo₅O₁₄. Cependant, sa bonne stabilité vis à vis du traitement réducteur, comparée à celle de l'oxyde θ -Mo₅O₁₄, laisse penser qu'elle contient du vanadium et serait du type oxyde mixte θ -(VMo)₅O₁₄.
- L'analyse XPS montre parfaitement l'influence du phosphore, des prétraitements réducteur et oxydant sur la composition de la surface et sur le degré d'oxydation des éléments Mo et V:
 - Dans le système Mo₁₁VPO_x, le vanadium et le phosphore sont essentiellement localisés à la surface.

- Un traitement réducteur entraîne une re-dispersion des éléments Mo, V et P. Cette re-distribution est très peu significative en l'absence du phosphore. Au cours de la réduction, le phosphore favorise la diffusion du vanadium du bulk vers la surface (augmentation du rapport V/Mo).
 - La réduction des espèces Mo et V, en surface dépend de la composition des solides. La réduction du vanadium, plus prononcée sur le catalyseur Mo_{11}VOx , semble inhibée par la présence du phosphore. En revanche, le phosphore aide à la réduction du molybdène ($\text{Mo}^{\text{VI}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$), les espèces Mo^{V} n'étant détectés qu'à la surface du catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$. Il ressort donc que l'ajout du phosphore limite la réduction du vanadium (+V) et améliore celle du molybdène (+VI). Une hypothèse serait qu'une interaction entre le phosphore et l'espèce V^{5+} limiterait sa réduction.
- L'analyse TPR indique, une réduction quasi totale pour MoOx ($\Delta\text{NR}_{\text{théorique}} \sim \Delta\text{NR}_{\text{expérimental}}$) mais une réduction partielle pour Mo_{11}VOx et $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ que nous avons attribuée aux interactions entre Mo, V et P. La courbe de TPR du catalyseur à base de phosphore est assez complexe par rapport à celles de MoOx et Mo_{11}VOx , elle présente plusieurs pics de consommation de H_2 qui témoignent d'un processus de réduction en plusieurs étapes. La phase du type $\theta\text{-(VMo)}_5\text{O}_{14}$, mise en évidence par HT-XRD et Raman, serait un intermédiaire dans la réduction de $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$.

2. Catalyseurs supportés :

- Pour cette série de catalyseurs, le phosphore augmente les interactions entre le support et le molybdène, d'une part, et d'autre part entre le molybdène et le vanadium et favorise la formation de structures mixtes telles que le molybdate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ observée après calcination et la solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x \leq 0,12$) détectée dans le catalyseur usé.
- Un traitement réducteur in situ par H_2/N_2 , suivi par HT-DRX dans le domaine de température 25-550°C, confirme les interactions entre le molybdène et le vanadium par la mise en évidence de la solution solide $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ ($x_{\text{max}} = 0,12$) observée uniquement pour le catalyseur $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ à partir de 400°C.
- L'analyse XPS conforte les analyses DRX, Raman et HT-DRX en confirmant l'effet du phosphore sur l'environnement du molybdène. L'augmentation de l'énergie de liaison du molybdène ($\text{El} = 233,5 \text{ eV}$) et l'élargissement des raies Mo3d dans $\text{Mo}_{11}\text{VPOx}$ suggèrent l'existence de différents états de coordination pour Mo ou alors l'existence d'une forte

interaction entre le molybdène et le support. La formation de la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ plaide en faveur de cette suggestion. Pour les catalyseurs supportés, comme pour les catalyseurs massiques, le calcul du rapport $\Delta = (V_{\text{R}}^{4+} - V_0^{4+})/V_0^{4+}$, où V_0^{4+} et V_{R}^{4+} représentent respectivement la proportion de V^{4+} avant et après réduction, montre que la présence du phosphore, dans le système catalytique, limite la réduction du vanadium.

- L'étude de la réductibilité des solides par H_2 indique une meilleure réductibilité du catalyseur contenant le phosphore ; elle pourrait s'expliquer par l'existence d'interactions fortes entre le phosphore et l'alumine qui fragiliseraient celles entre le molybdène et l'alumine et rendraient, par conséquent, les espèces, contenant le molybdène, plus facilement réductibles.

3. Les mesures d'activité dans la décomposition de l'isopropanol et l'ODH de l'éthane

- Tous nos solides, excepté MoOx massique, sont actifs dans la décomposition de l'isopropanol en propène et acétone. Cette activité suggère la présence de sites acides et basiques de différentes natures (présence de cations, de groupements OH, d'espèces molybdates, de groupement $\text{V}^{4+}=\text{O}$, d'espèces nucléophiles O^{2-} isolées etc..). La prédominance du propène, sur l'acétone, peut traduire, à notre avis, une prédominance de sites basiques relativement forts tels que les espèces nucléophiles O^{2-} . L'introduction du phosphore, en favorisant la formation de l'acétone par déshydrogénation, semble atténuer les propriétés basiques de surface.
- Pour tous les catalyseurs massiques et supportés, à l'exception de MoOx massique, on note un comportement similaire vis-à-vis de l'oxydation de l'éthane dans nos conditions réactionnelles. Ainsi, la même évolution de l'activité et de la sélectivité est observée. La déshydrogénation de l'éthane est une réaction sensible à la structure, à la dispersion des espèces actives et aux propriétés acido-basiques et redox de surface. Ainsi :
 - les solides supportés sont plus actifs que les solides massiques. Le rôle du support est particulièrement mis en évidence sur le solide MoOx . A l'état massique ce solide présente une faible activité due probablement à ses propriétés acido-basiques inadéquates pour l'activation de l'éthane. En revanche, lorsque ce solide est supporté sur Al_2O_3 , ses propriétés catalytiques sont améliorées. Cette amélioration semble traduire, de manière évidente, la présence d'interactions entre le support et l'oxyde de molybdène qui génèrent à la surface du matériau des couples acido-basiques et redox favorables à l'activation et à l'oxydation de

l'éthane.

- Bien que le phosphore n'intervient pas directement dans les réactions redox, sa présence en faible quantité ($\text{Mo/P}=11$), dans le système $\text{Mo}_{11}\text{VPO}_x$ massif et supporté, améliore considérablement l'activité catalytique. Cette amélioration est liée à la composition de surface du solide. Au cours du test catalytique, le phosphore favorise la diffusion du vanadium vers la surface et entraîne une augmentation de sites actifs. Par ailleurs, la réductibilité des espèces V^{5+} est limitée en présence du phosphore, ces espèces oxydées, sous forme de $\text{V}^{5+}=\text{O}$, seraient nécessaires et prennent part, à côté des espèces réduites $\text{V}^{4+}=\text{O}$, dans le mécanisme redox. Par ailleurs, un effet de synergie entre les différentes phases mixtes formées telles que $(\text{V},\text{Mo})_5\text{O}_{14}$ ou $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ou $\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-x/2}$ pourrait être envisagé et serait responsable de l'amélioration des performances catalytiques du solide au phosphore.