N° d'ordre : 330-2012 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Présentée devant

l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

soutenue publiquement le 12 décembre 2012

par

Jean BILDE

Etude de catalyseurs nitrures et oxynitrures pour l'ammoxydation du propane

Directeur de thèse : M. MILLET Jean-Marc

JURY :

Mme BORDES-RICHARD Elisabeth

M. DANIELE Stéphane

M. GAIGNEAUX Eric

M. LANCELIN Jean-Marc

M. MILLET Jean-Marc

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant rendu l'accomplissement de ce travail de thèse possible.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Michel Lacroix, directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement, UMR 5256, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie également l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR), ainsi que la Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), pour leur soutien financier, sans lequel ce travail n'aurait pu avoir lieu.

J'adresse mes remerciements au Centre Européen de RMN Très Haut Champ de Lyon, et plus particulièrement à Madame Anne Lesage, pour nous avoir accueillis et permis de réaliser les caractérisations par spectroscopie RMN.

Je tiens également à remercier Mademoiselle Christiane Janke et Madame Angelika Brückner, du Laboratoire LIKAT (Allemagne) pour le temps qu'elles m'ont accordé, ainsi que pour l'excellent accueil que j'ai reçu lors de mon séjour en Allemagne, et les caractérisations par spectroscopie RPE que j'ai pu y réaliser.

Je souhaite remercier vivement Monsieur Jean-Marc Millet, Directeur de Recherche au CNRS, pour ses nombreux conseils, ses idées scientifiques, son soutien, quotidien, mais aussi, et surtout, celui dont il a fait preuve dans les moments difficiles que j'ai traversés.

Je remercie également Monsieur Stéphane Loridant, pour le temps qu'il m'a consacré, les caractérisations Raman qu'il a réalisé, ainsi que les idées qu'il aura su apporter.

J'adresse également mes remerciements à Chantal Lorentz, sans laquelle mon chapitre V aurait été nettement plus court. Merci pour son travail, sa patience, son temps, et ses conseils !

Un grand merci à toutes les personnes des services scientifiques et techniques de l'IRCELYON, pour leur aide et leur gentillesse - Françoise Bosselet, Nöelle Cristin, Pascale Mascunan, Mimoune Aouine, Pierre Delichère, Laurence Massin, Gérard Berger, Yoann Aizac, Gilles Dorazio, Frédéric Dappozze, Michel Dupanlou, Stéphane Mangematin, Thibaut Cornier, … -

Un autre grand merci à Guy Toussaint, pour ses conseils et les connaissances qu'il a su m'apporter en chromatographie. Mes remerciements vont bien sur à tous les membres du groupe que j'ai pu croiser au cours de ces trois années - Christophe, Dorothée, Mélaz, Michel, Jonathan, Tristan, Nhung, Thao, Reynald, Zere, Raja, Son, Tim, Benoit, Cristian, Takudji, David et plus particulièrement à Lis et Elodie. Mes excuses à ceux que j'aurais pu omettre de citer.

Je tiens à remercier Eric, Marion, Emilie, Christine, Heidi, Samuel, François, Claire et tous les budokas de l'Académie d'Aïkido de Lyon pour les moments que nous partageons, ainsi que Magnat *Sensei*, pour son enseignement et son amitié.

J’adresse également mes remerciements les plus vifs à Corbet *Renshi*, pour son enseignement, son humanité, sa rectitude morale, pour toutes les valeurs qu’il incarne et transmet. Et si aujourd’hui, je peux aborder l’avenir et me retourner sur mon passé le sourire aux lèvres, c’est bien à lui que je le dois.

Merci à Chantal Lorentz et Emmanuel Leclerc, pour leur disponibilité, mais surtout pour les discussions que nous avons pu échangées, et que nous continuerons, je l’espère, à partager.

Merci à Jérémy Petit et Pascaline Lauriol, pour leur amitié, qu’ils ont su manifester tout particulièrement dans les moments difficiles.

Je remercie bien sûr ma famille, et plus particulièrement ma mère, pour son amour et la confiance qu’elle m’a toujours témoignée.

A mon père, qui a su être là pour moi lorsque j’en ai eu le plus grand besoin, et qui m’a ouvert les portes du *Budo*.

A ma sœur jumelle, Delphine.

Je terminerais par des mots qui me sont chers, ainsi qu’un dernier remerciement, une leçon que m’a enseignée mon *Sensei*.

« Ni Domination, ni Soumission, ni Compromis.

Respect, Humilité, Fidélité ».

A la vie, et ses épreuves, sans lesquelles nous ne pourrions avancer.

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre I – Etude Bibliographique et Objectifs

I.1. Introduction 6
I.2. L'acrylonitrile 6
I.3. La réaction d'ammoxydation 8
I.4. Les catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium 23
I.5. Objectifs de la thèse et stratégie adoptée 30
I.6. Références 31

Chapitre II – Partie Expérimentale

II.1. Introduction 40
II.2. Test catalytique et méthodes de calcul 40
II.3. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs 47
II.4. Références 64

Chapitre III – Réactivité des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

III.1. Introduction 68
III.2. Synthèses et caractérisations des VAlO et VAlON 68
III.3. Réactivité des oxynitrures de vanadium et d'aluminium 75
III.4. Conclusions 85
III.5. Références 88

Chapitre IV – Caractérisation des catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium par spectroscopie d'émission et d'absorption de rayons X

IV.1. Introduction 92
IV.2. Protocole expérimental 92
IV.3. Résultats 96
IV.4. Conclusion 109
IV.5. Références 110

Chapitre V – Caractérisation des catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium par différentes techniques

V.1. Introduction 116
V.2. Présentations des solides étudiés 116
V.3. Etude par spectroscopie RMN solide ^{27}Al 118
V.4. Etude par spectroscopie de photoélectrons X 135
V.5. Etude par différentes autres techniques 147
V.6. Discussion générale et conclusion 159
V.7. Références 163

Chapitre VI – Nouvelle méthode de préparation des catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium

VI.1. Objectif 168
VI.2. Nouvelle méthode de préparation 168
VI.3. Conclusion 180
VI.4. Références 182

Chapitre VII – Etude sur le dopage, la synergie de phase et les autres systèmes nitrures et oxynitrures pour l'ammoxydation du propane

VII.1. Introduction 186
VII.2. Etude du dopage des catalyseurs VAlON 186
VII.3. Recherche de synergie entre phases avec des catalyseurs VAlON 188
VII.4. Autres catalyseurs nitrures ou oxynitrures 209
VII.5. Conclusions 222
VII.6. Références 224

Conclusion Générale 229

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un contrat de recherche conjoint de l'Agence Nationale de la Recherche en France (ANR) et de l'agence de recherche allemande (Deutsche Forschungsgemeinschaft - DFG) portant sur le développement de catalyseurs homogènes ou hétérogènes éco-efficaces. Dans le cadre de ce projet, l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon et l'Institut de Catalyse Leibniz de l'université de Rostock ont été associés.

Le projet, nommé AMMOXAN, a plus précisément porté sur le développement de nouveaux catalyseurs d'ammoxydation à base de nitrures ou d'oxynitrures. Ces catalyseurs ont été développés pour deux réactions, d'une part l'ammoxydation du propane pour former l'acrylonitrile, étudiée en France, et d'autre part, l'ammoxydation de la 3-picoline (3-PIC) pour former le nicotinonitrile (ou 3-cyanopyridine, 3-CP) étudiée en Allemagne.

La valorisation des alcanes légers comme le propane constitue un enjeu économique et environnemental. A ce jour, il existe très peu de procédés industriels permettant de valoriser ces sous-produits principalement issus de l'industrie pétrolière. L'oxydation ou l'ammoxydation sélective selon un procédé catalytique constitue une des voies possibles qui permettrait de produire les substrats oxygénés ou nitrilés (acroléine, acide acrylique ou acrylonitrile dans le cas du propane) identifiés comme intermédiaires de synthèse de nombreux produits chimiques ou polymères. Le principal verrou technologique est certainement la mise au point de catalyseurs performants à la fois en termes d'activité et de sélectivité.

L'acrylonitrile (ACN) est un de ces importants intermédiaires de l'industrie chimique. Il est utilisé pour la production aussi bien de fibres acryliques, de polymères que de revêtements de surface. Il est actuellement produit par ammoxydation du propène, lequel est de plus en plus coûteux et rare. Malgré une recherche intensive ces dernières années, les procédés d'ammoxydation directe du propane en acrylonitrile sont toujours en développement.

Actuellement, les meilleurs catalyseurs sont basés sur des oxydes multi-éléments complexes comme le système MoVNbTeO développé par la société Mitsubishi ou le sytème VAlWSbO développé par la société BP America. Les meilleurs rendements en acrylonitrile obtenus ne dépassent pas 60 %. Les tentatives pour augmenter les performances catalytiques de ces systèmes qui ont été principalement basées sur des modifications de leur composition n'ont donné que des succès limités et on peut se demander aujourd'hui si ces systèmes pourront être encore améliorés de façon significative.

De nouveaux catalyseurs doivent donc être développés pour permettre une industrialisation rentable de l'ammoxydation du propane. Parmi ces catalyseurs, les oxynitrures de vanadium et d'aluminium (VAlON) récemment mis au point présentent certains avantages. En effet la productivité de ces catalyseurs est très supérieure à celle des meilleurs systèmes précédemment cités. Ils apparaissent de plus relativement simples et peu coûteux à synthétiser industriellement. Néanmoins leurs performances en termes de conversion par passe et sélectivité en acrylonitrile ne sont pas encore au niveau de celles des oxydes multi-éléments.

Ce travail de thèse a eu pour objectifs d'une part, d'essayer d'améliorer les catalyseurs oxynitrures d'aluminium et vanadium et d'autre part, de rechercher de nouveaux oxynitrures susceptibles d'être actifs et sélectifs dans l'ammoxydation du propane. Dans les deux cas une approche rationnelle visant à étudier la synthèse des catalyseurs, à les caractériser, si possible en conditions réactionnelles, et à tester ces catalyseurs a été utilisée. Dans le cas des catalyseurs VAlON, nous nous sommes par ailleurs attachés à progresser dans la connaissance du rôle des différents constituants élémentaires des catalyseurs et à étudier les relations entre les propriétés physico-chimiques des solides et leurs performances catalytiques. Pour la recherche de nouveaux catalyseurs oxynitrures nous avons synthétisé et étudié de nouveaux oxynitrures dérivés de la littérature mais nous avons également testés des oxynitrures synthétisés à l'institut Leibniz pour l'étude de l'ammoxydation de la 3-picoline, profitant ainsi de notre collaboration.

Dans les chapitres I et II sont présentés respectivement une analyse bibliographique et les techniques expérimentales utilisées. L'analyse bibliographique porte principalement sur la synthèse industrielle de l'acrylonitrile et le développement des catalyseurs à base d'oxynitrures de vanadium et d'aluminium pour cette synthèse. Le chapitre III traite de la réactivité des oxynitrures de vanadium et d'aluminium. Les chapitres IV et V présentent les caractérisations structurales des catalyseurs à base d'oxynitrures de vanadium et d'aluminium. Le chapitre IV présente l'étude in situ d'un catalyseur VAlON par spectroscopie d'émission de rayons X (XES) et spectroscopie d'absorption de rayons X proche du seuil K du vanadium (XANES). Le chapitre V reprend quant à lui les autres caractérisations qui ont été réalisées sur ces catalyseurs, telles que la spectroscopie RMN solide de l'aluminium 27, la spectroscopie par photoélectrons X, le dosage des sites acides et basiques par thermodésorption de molécules sondes. Le chapitre VI est consacré à la nouvelle méthode de préparation mise au point dans le cadre de cette thèse pour la synthèse d'oxynitrures de vanadium et d'aluminium. Enfin, le chapitre VII présente les résultats des études de dopage de l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium, et de synergie entre différentes phases et l'oxynitrure VAlON. Les principaux résultats de la thèse ainsi qu'une discussion générale sont présentés dans une conclusion générale.

Chapitre I

Etude Bibliographique et objectifs

Chapitre I – Etude Bibliographique et objectifs

I.1. Introduction 6

I.2. L'acrylonitrile 6

I.2.1 Introduction 6

I.2.2 Le marché de l'acrylonitrile 7

I.3. La réaction d'ammoxydation 8

I.3.1 Transformation du propène en acrylonitrile 9

I.3.2 Transformation du propane en acrylonitrile 13

I.3.3 Les catalyseurs Mo/V/Te/(Sb)/(Nb)/O 15

I.3.4 Les catalyseurs Al/Sb/V/W/O 20

I.4. Les catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium 23

I.4.1 Synthèse et caractérisation des oxynitrures de vanadium et d'aluminium 24

I.4.2 Influence des conditions réactionnelles 26

I.4.3 Etude comparative des systèmes catalytiques pour l'ammoxydation du propane 29

I.5. Ojectifs de la thèse et stratégie adoptée 30

I.6. Références 31

I.1. Introduction

Le but de la thèse étant la recherche et l'étude de nouveaux catalyseurs d'ammoxydation du propane en acrylonitrile, il nous a paru intéressant dans un premier temps de présenter l'acrylonitrile, son marché ainsi que son principal mode de synthèse et la réaction d'ammoxydation. Puis nous nous sommes focalisés sur les avantages à produire l'acrylonitrile à partir du propane au lieu du propène ainsi que sur la prise en compte de considérations industrielles liées à l'utilisation des catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium. Enfin, nous avons exposé les objectifs précis de la thèse et la stratégie adoptée.

I.2. L'acrylonitrile

I.2.1. Introduction

L'acrylonitrile ou 2-propènenitrile (CH_2-CH-CN) est un liquide hautement inflammable utilisé comme monomère dans la polymérisation de nombreuses fibres textiles. Utilisé en copolymérisation avec le butadiène, il permet d'obtenir des élastomères azotés résistant par exemple aux agents chimiques ou aux huiles, tandis qu'une copolymérisation avec du butadiène et du styrène permet d'obtenir les résines solides hautes performances ABS. Ce composé chimique était industriellement produit avant 1960 à partir de procédés multi-étapes basés sur la réaction d'acide cyanhydrique avec soit de l'oxyde d'éthylène, soit de l'acétylène. Ces procédés étaient extrêmement coûteux, et dangereux en raison des réactifs utilisés et du caractère exothermique de la réaction. A la fin des années 1950, Standard Oil (qui devient SOHIO puis British Petroleum) [1] et Distillers [2,3] développèrent un procédé catalytique hétérogène en phase vapeur de production d'acrylonitrile par oxydation sélective du propène et d'ammoniac. Les catalyseurs alors utilisés étaient soit basés sur des molybdates ou phosphomolybdates d'antimoine, de bismuth et d'étain, soit sur des phosphotungstates de bismuth.

Le système $Bi_9PMo_{12}O_{52}/SiO_2$ a ainsi été publié pour l'oxydation du propène dès 1955 [4]. Ce système fonctionnait en utilisant soit un procédé cyclique d'oxydation, dans lequel l'oxydation du propène était suivit d'une étape de régénération du catalyseur, soit un catalyseur redox, capable de réaliser ces deux étapes simultanément. La première tentative d'utilisation industrielle en mode cyclique a abouti à l'abandon de ce procédé cyclique, étant donné qu'il fallait mettre en œuvre 200 kg de catalyseur pour produire 1 kg d'acroléine [5-7]. Le même système a cependant parfaitement fonctionné comme catalyseur redox, et a été commercialisé pour la première fois pour la production

d'acroléine à partir du propène en 1957 (licencié par Degussa), puis commercialisé en 1959 pour la production d'acrylonitrile toujours à partir du propène. A peu près à la même époque, Edison a développé un procédé similaire, mais basé sur d'autres catalyseurs (oxydes mixtes de tellure et de cérium) [8]. Bien que les performances de ces catalyseurs étaient équivalentes voir légèrement supérieures aux molybdates de bismuth, ce dernier procédé n'a jamais été commercialisé.

La conséquence de l'introduction du nouveau procédé de production à partir du propène a été le début de l'augmentation continue de la production mondiale d'acrylonitrile [5,6]. Les nouvelles générations de catalyseurs apparues depuis ont permis d'augmenter le rendement de la réaction de 50 à plus de 80 %. La substitution du procédé coûteux et inefficace de IG Farben (HCN + acétylène) par le procédé SOHIO très efficace, et respectueux de l'environnement peut être considéré comme le premier exemple de Chimie Verte. A l'heure actuelle, plus de 90 % de la production mondiale d'acrylonitrile est obtenue à partir du procédé d'ammoxydation SOHIO [9].

I.2.2. Le marché de l'acrylonitrile

La demande mondiale en acrylonitrile a augmentée d'environ 1,2 % par an pour atteindre son maximum annuel jamais atteint de 5,25 millions de tonnes en 2007. L'année 2008, malgré un début prometteur, a vu le marché de l'acrylonitrile se rétracter à 4,53 millions de tonnes, soit une diminution de la demande de 13,7 %. Cette baisse, évidemment due au contexte de crise économique mondiale, s'est interrompue pour voir la demande globale d'acrylonitrile augmenter de 5,5 % (+248 000 tonnes) en 2009. La demande de tous les dérivés de l'acrylonitrile n'a depuis jamais cessé d'augmenter. Ainsi, 3,7 % d'augmentation annuelle de la demande d'acrylonitrile sont prévus à l'horizon 2018 par le PCI Acrylonitrile Ltd [10], ce qui portera la demande totale à 6,515 millions de tonnes. Cette augmentation régulière de la demande d'acrylonitrile a pour conséquence directe une demande croissante de propène, dont l'utilisation en polymérisation (polypropylène), largement majoritaire, ne fait elle aussi qu'augmenter. Ainsi, bien que la production d'acrylonitrile ne constitue qu'une faible part de l'utilisation totale du propène, elle participe à la hausse permanente du prix du propène (tableau I.1).

Tableau I.1. Demande en propène par application au cours de l'année 2005. [35]

Application	Demande (milliers de tonnes)	%
Polypropylène	39 289	60
Acrylonitrile	5 684	9
Oxyde de propylène	4 780	7
Cumène	3 629	6
2-éthylhexanol	2 424	4
Butanols	2 261	4
Isopropanol	1 350	2
Oligomères	1 327	2
Autres	3 566	6

La demande globale en propène est passée de 16,4 millions de tonnes en 1980 à 30 millions en 1990, et plus de 50 millions en 2000, soit une augmentation annuelle moyenne de plus de 6 %, bien supérieure à l'augmentation moyenne de la demande en acrylonitrile. Cette augmentation importante se conjugue aujourd'hui avec une pénurie relative de propène, nécessitant l'utilisation de procédés plus coûteux pour le produire, tel que la déshydrogénation du propane.

Il convient donc de chercher à développer de nouvelles voies de synthèse utilisant d'autres réactifs initiaux pour diminuer la dépendance de la fabrication de l'acrylonitrile envers le propène. Bien entendu, les recherches se tournent en premier lieu vers l'utilisation du propane. L'ammoxydation du propane permettrait à la fois la valorisation d'un réactif abondant naturellement tout en ne nécessitant aucune modification importante des installations industrielles de production de l'acrylonitrile. De plus dans le procédé actuel de transformation du propène en acrylonitrile, le coût du propène en tant que réactif représente environ 67 % du coût total de production [11,12]. La différence de prix entre le propène et le propane dépend de nombreux facteurs, mais peut être estimée en moyenne à 360 $ par tonne en 2007 [11,12]. Cette différence de prix rend le procédé d'ammoxydation du propane compétitif avec les catalyseurs actuellement mis au point.

I.3. La réaction d'ammoxydation

La réaction d'ammoxydation, aussi nommée amonolyse oxydante, décrit le procédé catalytique d'oxydation sélective d'hydrocarbures (en particulier des alcènes, alcanes, alkyl aromatiques, et alkyl-pyridines) en nitriles organiques en présence d'ammoniac, utilisant typiquement des catalyseurs à base d'oxydes mixtes.

Cette réaction peut être résumée par l'équation bilan suivante :

$$R - CH_3 + 1{,}5\ O_2 + NH_3 \rightarrow R - CN + 3\ H_2O \qquad \textbf{(1)}$$

Cette réaction est principalement utilisée de manière industrielle pour la production d'acrylonitrile à partir du propène (procédé SOHIO). Ce procédé induit une oxydation catalytique du propène en phase vapeur avec l'ammoniac. Des quantités stœchiométriques de propène et d'ammoniac, combinées avec de l'air, passent dans un réacteur à lit fixe en une seule passe, avec des temps de contact de quelques secondes.

$$H_2C = CHCH_3 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \rightarrow H_2C = CHCN + 3\ H_2O \qquad \Delta H° = -515\ kJ.mol^{-1} \qquad \textbf{(2)}$$

La réaction est hautement exothermique et la chaleur dégagée sert généralement à obtenir de la vapeur haute pression, utilisée en aval dans les procédés de séparation et de purification. Les principaux sous-produits à valeur ajoutée sont l'acide cyanhydrique et l'acétonitrile. L'excès d'ammoniac est neutralisé par de l'acide sulfurique. Le sel de sulfate d'ammonium ainsi obtenu peut être utilisé comme fertilisant. Les réactions conduisant à des sous-produits tels que les oxydes de carbone, ou la combustion de l'ammoniac sont également très exothermiques et augmente l'exothermicité globale de la réaction qui est comprise entre 530 et 660 $kJ.mol^{-1}$, ce qui rend le contrôle de la température critique.

I.3.1. Transformation du propène en acrylonitrile

Les catalyseurs commerciaux constitués de molybdates de Bi-Fe-Ni-Co, contenant plusieurs additifs tel que Cr, Mg, Rb, K, Cs, P, B, Ce, Sb et Mn sont les plus couramment cités dans les brevets. Les oxydes mixtes sont dispersés dans de la silice (à 50 % en poids) pour les réacteurs à lit fluidisé. Etant donné l'exothermicité importante de la réaction, cette technologie de réacteur est la plus adaptée et beaucoup d'installations industrielles l'utilisent. Une composition typique d'un catalyseur est $(K,Cs)_{0,1}(Ni,Mg,Mn)_{7,5}(Fe,Cr)_{2,3}Bi_{0,5}Mo_{12}O_x/SiO_2$ [13,14]. Le rôle de chaque élément de ces catalyseurs a été discuté en relation avec un mécanisme de réaction multi-étapes par R.K. Grasselli et al. [14]. Les améliorations de productivité depuis 1980 sont largement dues au développement de plusieurs générations de catalyseurs de plus en plus efficaces. En plus de ces catalyseurs à base de molybdates, d'autres types de catalyseurs sont utilisés marginalement. Ils sont composés d'antimoniate de fer, d'oxyde d'antimoine et d'uranium, et d'oxydes mixtes de tellure et de molybdène. Bien que la littérature se soit principalement intéressée à la réactivité des molybdates de bismuth, les catalyseurs industriels sont en réalité des mélanges de plusieurs molybdates d'éléments di- ou trivalents. Le bismuth est même un élément minoritaire. Deux classes de molybdates

contribuent de manières différentes aux performances catalytiques finales : les molybdates d'éléments trivalents (Bi/Fe/Cr), possédant une structure de type Scheelite, contiennent les éléments actifs en catalyse tandis que les molybdates divalents (Ni/Co/Fe/Mg), ayant une structure de type Wolframite, jouent un rôle de co-catalyseur en augmentant principalement la vitesse de ré-oxydation du catalyseur. La compréhension fondamentale de ces catalyseurs complexes et des mécanismes de réaction de surface de l'ammoxydation du propène ont permis le développement des nouvelles générations de catalyseurs. Le mécanisme détaillé de l'ammoxydation sélective du propène sur des molybdates de bismuth et des antimoniates a été décrit dans la littérature [15]. Il est important de le rappeler car ces étapes seront probablement les mêmes que celles entrant dans le mécanisme général d'ammoxydation du propane.

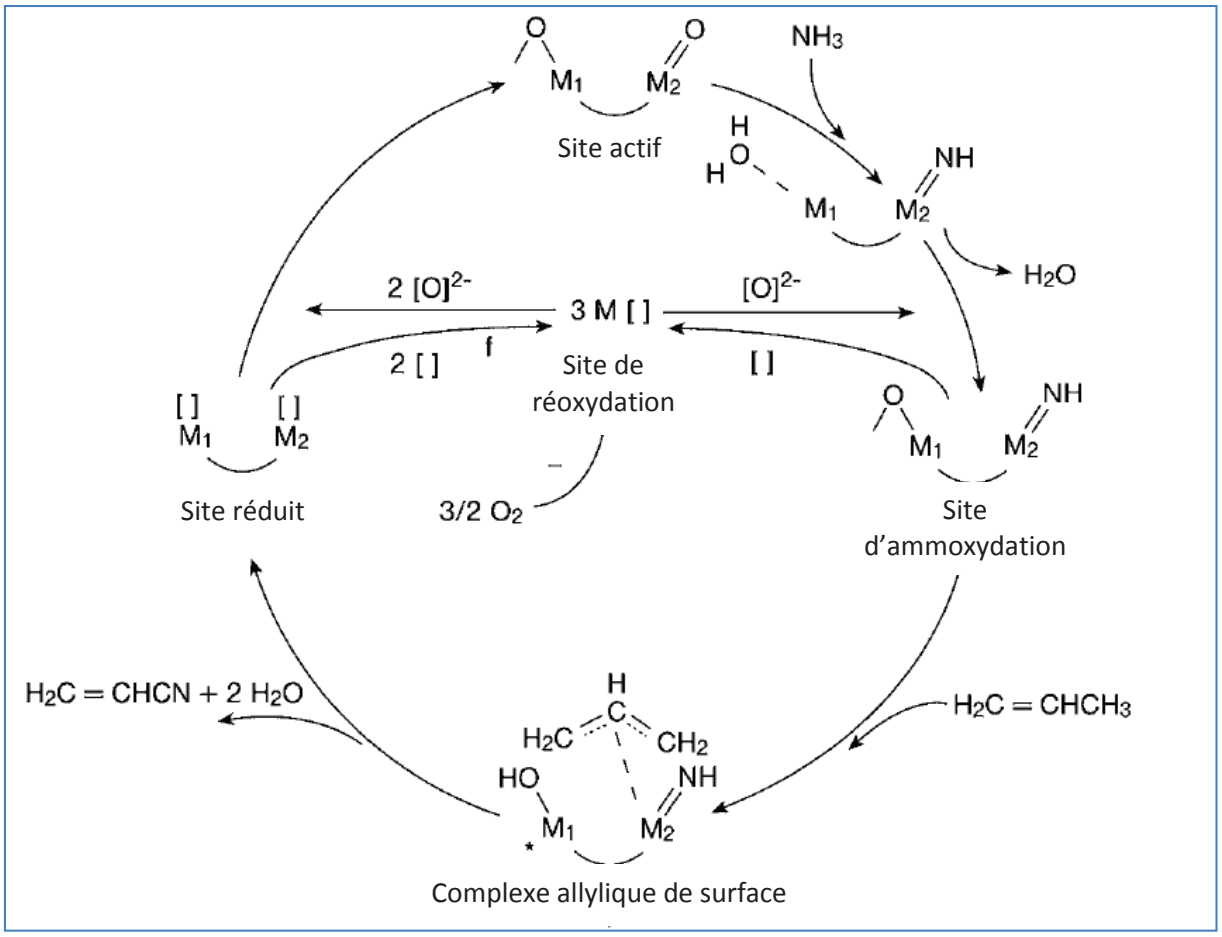


Figure I.1. Cycle mécanistique de l'ammoxydation du propène [16].

Le mécanisme réactionnel est de type Mars et van Krevelen dans lequel l'oxygène de la phase active intervient dans l'oxydation de la molécule de propène [17]. Le schéma réactionnel total de l'ammoxydation du propène est présenté sur la Figure I.1[18-20]. L'étape cinétiquement limitante de la réaction est l'abstraction d'un hydrogène en α du propène par un oxygène du catalyseur pour

former un complexe π-allylique de surface [15,21,22]. Les défauts d'oxygène dans le catalyseur participent à l'abstraction ultérieure d'hydrogène, suivi par l'insertion d'oxygène pour produire l'acroléine en absence d'ammoniac, ou à l'insertion d'azote lorsqu'on est en présence d'ammoniac [23,24]. Les oxygènes extraits du catalyseur pendant ces étapes sont remplacés par l'oxygène présent en phase gaz, qui est incorporé dans la structure du catalyseur sur un site de surface qui peut être différent du site de réaction du propène. Dans la réaction d'ammoxydation, l'ammoniac est réduit et activé par un échange avec les ions oxygènes pour former des espèces isoélectriques NH^{2-}, qui sont insérées dans l'intermédiaire allylique pour produire l'acrylonitrile. Le site actif de surface pour l'ammoxydation sélective du propène contient trois fonctions critiques associées avec des métaux spécifiques contenus dans le catalyseur [25]: une fonction d'abstraction d'hydrogène, impliquant des ions Bi^{3+}, Sb^{3+}, ou Te^{4+}, un site de chimisorption d'oléfines et d'insertion de l'oxygène ou d'azote tel que Mo^{6+} ou Sb^{5+}, et un couple redox, tel que Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Ce^{3+}/Ce^{4+}, pour améliorer les transferts d'oxygènes entre la masse du catalyseur et sa surface.

L'optimisation des conditions réactionnelles permet d'obtenir une conversion supérieure à 95 % avec une sélectivité en acrylonitrile supérieure à 80 %. La Figure I.2 présente un schéma de procédé classique d'ammoxydation du propène. L'air, l'ammoniac, et le propène sont envoyés dans le réacteur à lit fluidisé, qui contient entre 70 et 80 tonnes de catalyseur sous forme de particules sphériques (<40µm de diamètre), hautement résistante à l'attrition mécanique. Le taux de pureté des réactifs est très élevé (> 90 % pour le propène, et > 99,5 % pour l'ammoniac). Les rapports molaires ammoniac/propène et oxygène/propène sont respectivement compris entre 1,05 et 1,2 et 1,9 et 2,1. La température de réaction est comprise entre 420 et 450 °C, et le un temps de contact varie entre 3 et 8 secondes. La vitesse linéaire des gaz varie de 0,2 à 0,5 $m.s^{-1}$ avec une pression totale comprise entre 1,5 et 3 atmosphères. Etant donné que la vitesse de synthèse de l'acrylonitrile est d'ordre 1 par rapport au propène, et que celles des co-produits sont d'un ordre supérieur, l'augmentation de la pression implique un effet négatif sur la sélectivité. Ceci étant dit, il reste important de maintenir une certaine pression afin d'obtenir une fluidisation correcte du réacteur.

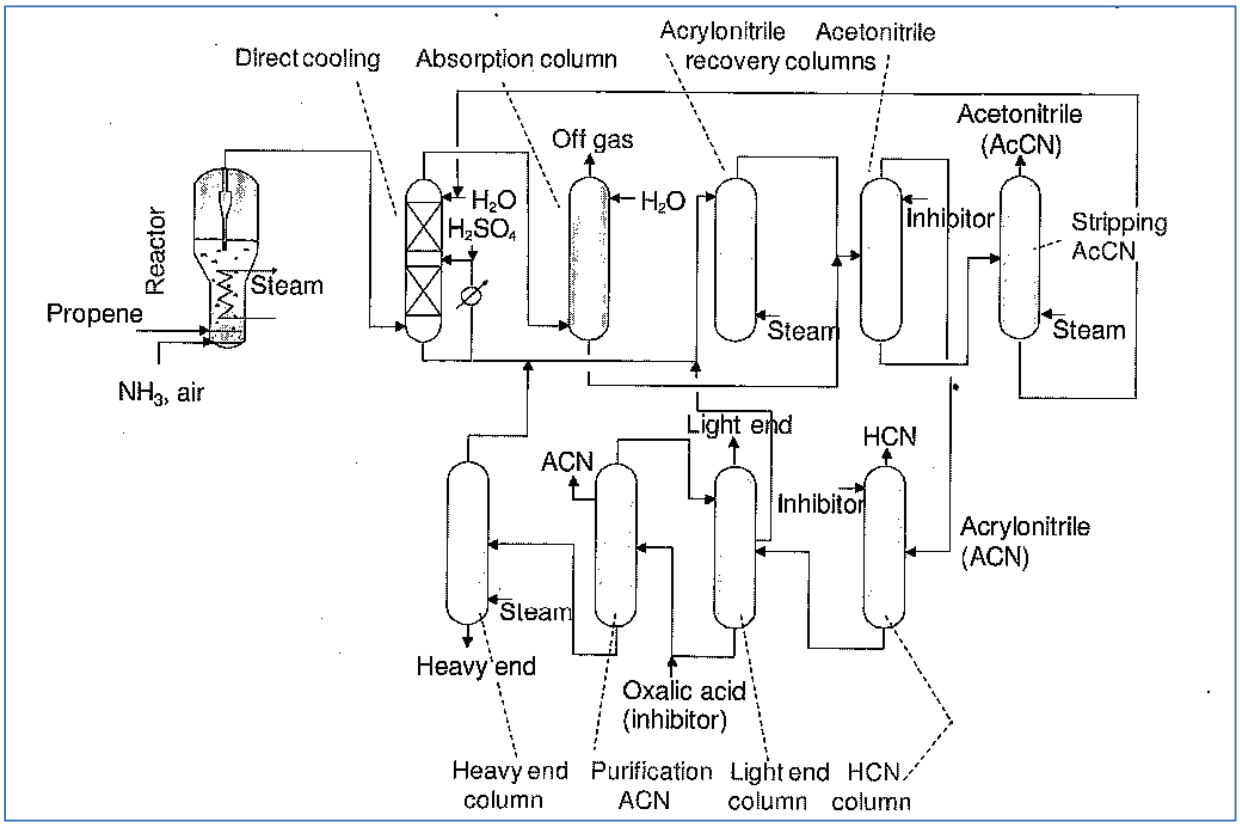


Figure I.2. Schéma du procédé SOHIO d'ammoxydation du propène en acrylonitrile, adapté à partir de [15].

Après réaction, les effluents chauds du réacteur sont envoyés dans un absorbeur d'eau où la réaction est stoppée, tandis que l'ammoniac n'ayant pas réagi est neutralisé par de l'acide sulfurique. Le sulfate résultant de cette opération peut être récupéré et utilisé comme fertilisant. Les autres gaz, le diazote, les oxydes de carbone et les hydrocarbures n'ayant pas réagi, sont envoyés dans un incinérateur. La solution d'acétonitrile/acrylonitrile forme un hétéroazéotrope. Après sédimentation, une phase aqueuse et une phase organique sont obtenues. La première est portée à reflux, tandis que la seconde riche en acrylonitrile et HCN, est envoyée en étape de purification. La solution aqueuse d'acétonitrile est récupérée par le bas, et concentrée en aval par distillation azéotropique. L'acrylonitrile brut est ensuite purifié avec deux colonnes de distillation en séries, pour séparer l'acide cyanhydrique et les impuretés (acétone, acétaldéhyde, propionaldéhyde, acroléine) puis finalement purifié sous vide. La qualité pour polymérisation doit atteindre une pureté supérieure à 99,4 %. Les procédés de traitement des impuretés comprennent l'enfouissement (pour les déchets biodégradables), l'oxydation par voie humide, la séparation du sulfate d'ammonium, les traitements biologiques, et l'incinération. [26]

I.3.2. Transformation du propane en acrylonitrile

La plupart des procédés de production d'acrylonitrile à partir du propane sont en développement au stade pilote. Néanmoins différentes installations ont déjà commencé à être adaptées pour utiliser le propane avec de nouveaux catalyseurs. Par exemple, Asashi Kasei Corporation possède une ligne de production de 70 000 tonnes par an d'acrylonitrile, qui a été modifiée pour utiliser du propane. La production en utilisant cette ligne a commencé en janvier 2007 [27]. Un certain nombre de grandes sociétés chimiques mondiales ont déposé des brevets depuis quelques années qui proposent des systèmes catalytiques différents et des conditions d'utilisation différentes [28-31]. Ces conditions réactionnelles revendiquées sont souvent substantiellement différentes. Ainsi comme le montre la figure I.3, des conditions riches en propane ont été revendiquées, comme dans un brevet récent de Standard Oil [32], aussi bien que des conditions pauvre en propane [33]. Dans le premier cas, la conversion du propane est faible et le recyclage des paraffines non converties devient alors nécessaire. Mitsubishi a été la première compagnie à revendiquer l'utilisation de conditions réactionnelles pauvres en propane, conditions dans lesquelles de hautes conversions peuvent être atteintes [34]. Dans les brevets plus récents, BP a revendiqué des conditions analogues, utilisant un mélange gazeux riche en oxygène, où le propane est le réactif limitant. Cependant, dans ce dernier cas la plus faible activité des catalyseurs proposés (antimoniates de vanadium) rend nécessaire l'utilisation de températures qui sont approximativement supérieures de 50 °C à celles employées avec les catalyseurs Mitsubishi.

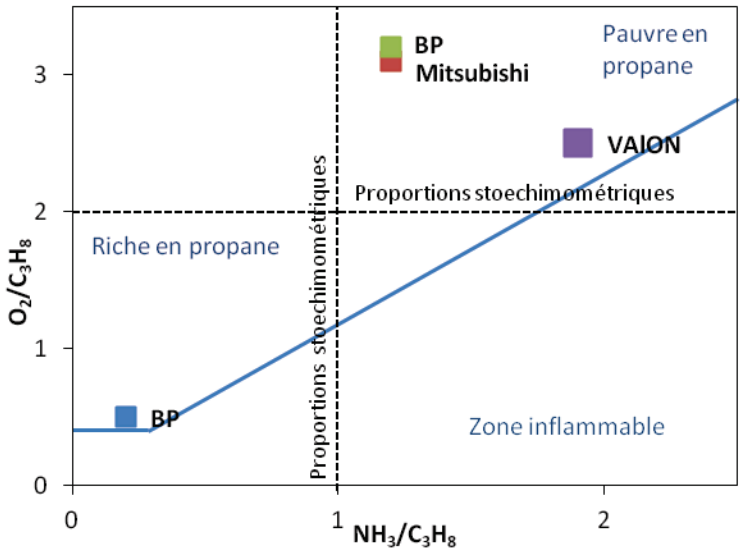
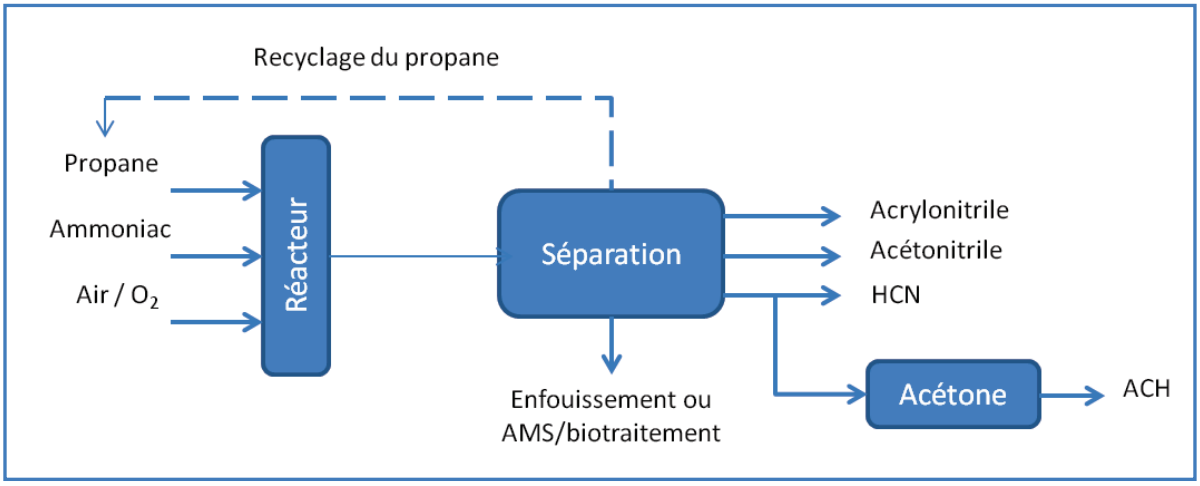


Figure I.3. Compositions d'alimentation en propane/O_2/NH_3 revendiquées par différentes compagnies [35].



Procédé	Sans recyclage	Avec recyclage
Conversion du propane (%)	90	28
Rendement en acrylonitrile (%)	59	64
Catalyseur	Mo/V/Nb/Te/O-SiO_2	
Référence	US 6,143,916 (2000)	JP 10-81,660 (1998)

Figure I.4. Schéma d'un procédé catalytique en une étape et avec recyclage d'ammoxydation du propane en acrylonitrile, ainsi que leurs performances catalytiques, adapté de [11].

Le procédé sans recyclage est à l'heure actuelle l'option privilégiée en raison des performances des catalyseurs disponibles (Figure I.4). Le catalyseur et les conditions du procédé sont optimisés pour obtenir une conversion la plus élevée possible des réactifs afin de pouvoir réutiliser les unités existantes d'ammoxydation du propène. Il est en effet moins coûteux de transformer directement le propane en acrylonitrile via ce procédé plutôt que d'ajouter une unité de déshydrogénation du propane. Bien que la sélectivité en acrylonitrile soit plus élevée lorsqu'on travaille à faible conversion du propane, des équipements additionnels seraient nécessaires pour la récupération et le recyclage de la charge non convertie. Néanmoins, si la sélectivité en acrylonitrile dépassait les 80 % pour une conversion inférieure à 30 % en utilisant une nouvelle génération de catalyseurs, le procédé avec recyclage deviendrait une option viable économiquement. Le recyclage du propane non converti est aussi une option même lorsqu'une haute conversion est atteinte, car il permet non seulement l'utilisation complète de la charge mais également d'augmenter la conversion du propène formé. Ce dernier est un intermédiaire réactionnel dans la formation de l'acrylonitrile et serait sélectivement converti lors d'une seconde passe. Le procédé Mitsubishi utilise la technologie BOC-PSA pour l'élimination du N_2 (présent à la fois dans la charge initiale et généré au sein du réacteur par

combustion de l'ammoniac), tandis que les gaz de purge sont incinérés [36]. Un brevet Mitsubishi a été déposé pour l'alimentation étagée de l'ammoniac dans le lit catalytique [37] ; cette option qui est nécessaire si le catalyseur est très actif pour la combustion de l'ammoniac, évite un manque d'ammoniac dans la dernière partie du réacteur, lequel favoriserait la combustion des hydrocarbures et la formation de propène.

Un nombre important de revues ont été publiées, traitant des catalyseurs et de la chimie de la réaction catalytique dans l'ammoxydation du propane [38- 44]. Deux systèmes catalytiques majeurs ont été proposés dans la littérature. Ils sont basés sur des antimoniates de vanadium avec une structure de type rutile ou sur des molybdates multi-composants (Mo/V/Nb/Te/O). Parmi les antimoniates, le système Al/Sb/V/W/O donne les meilleurs rendements en acrylonitrile (autour de 39 %) [33,45]. Néanmoins le catalyseur le plus prometteur est le système Mo/V/Nb/Te/O, donnant des rendements en acrylonitrile allant jusqu'à 62 % [6,46,58]. Il a été proposé pour la première fois par Mistubishi Kasei qui l'a depuis optimisé [46,58]. La composition optimale du catalyseur est $MoV_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x$, qui donne un rendement de base en acrylonitrile proche de 50 % ; ce rendement peut être amélioré jusqu'à 62 % par addition de Sb, B, ou Ce [47-49]. On notera que sa stabilité à long-terme n'a pas encore été clairement établie, ce qui laisse la place pour d'autres systèmes catalytiques possibles.

C'est ainsi qu'un troisième système catalytique, basé sur des oxynitrures de vanadium et d'aluminium (VAlON) a été plus récemment proposé [50- 53]. Le rendement maximum en acrylonitrile sur ce dernier type de catalyseur est proche de 30 %, mais la productivité en acrylonitrile est plus de quatre fois supérieure à celle des catalyseurs V/Sb/W/Al/O et un ordre de grandeur supérieur aux catalyseurs Mo/V/Nb/Te/O [54]. Dans les paragraphes suivants une présentation détaillée des trois systèmes catalytiques est proposée qui permet de mieux comprendre les paramètres structuraux des catalyseurs influençant leurs propriétés catalytiques et d'analyser l'ensemble des données obtenues sur le système à base d'oxynitrures de vanadium et d'aluminium qui fait l'objet d'une étude approfondie dans ce travail de thèse.

I.3.3. Les catalyseurs Mo/V/Te/(Sb)/(Nb)/O

Les catalyseurs multi-élements MoVTeNbO ont été découvert à la fin des années 80 au Japon par des chercheurs de la société Mitsubishi Chemical et brevetés pour l'ammoxydation du propane [55,56]. Ces catalyseurs qui sont actuellement les meilleurs pour cette réaction, permettent d'obtenir des rendements de 50-60 % avec une conversion de plus de 80-90 % en dessous de 440 °C [57,58].

Ces catalyseurs contiennent deux phases appelées M1 et M2. Plusieurs articles sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs Mo/V/M /O (M= Te, Sb, Al) ont été publiés récemment [59-61]. Les effets des précurseurs des oxydes métalliques, des conditions de synthèse, et des traitements post-synthèse ont été rapportés. Asashi [62] a modifié la composition du catalyseur Mitsubishi, en incorporant de l'antimoine à la place du tellure au sein de la phase M1. Ce catalyseur s'est avéré plus stable que le catalyseur original, offrant une durée de vie plus élevée.

Les éléments constitutifs de ce catalyseur forment un grand nombre de composés dont les compositions sont données dans le diagramme de phase présenté sur la Figure I.5. La figure montre la variété de systèmes bi-composants ainsi que les zones incluant des systèmes tri- ou multi-composants, présentant des performances supérieures dans l'oxydation de l'éthane, et dans l'oxydation et l'ammoxydation du propane. De nombreuses structures reportées sont liées ; par exemple, la solution solide $Mo_{5-x}(V,Nb)_xO_{14}$ est isostructurale avec θ–Mo_5O_{14} ainsi qu'avec plusieurs oxydes mixtes bi-composants Sb/Mo, Nb/Mo, et Te/Mo. La phase M1 est dérivée de ces oxydes, et la phase M2 est liée aux autres phases d'oxydes mixtes pauvres en molybdène.

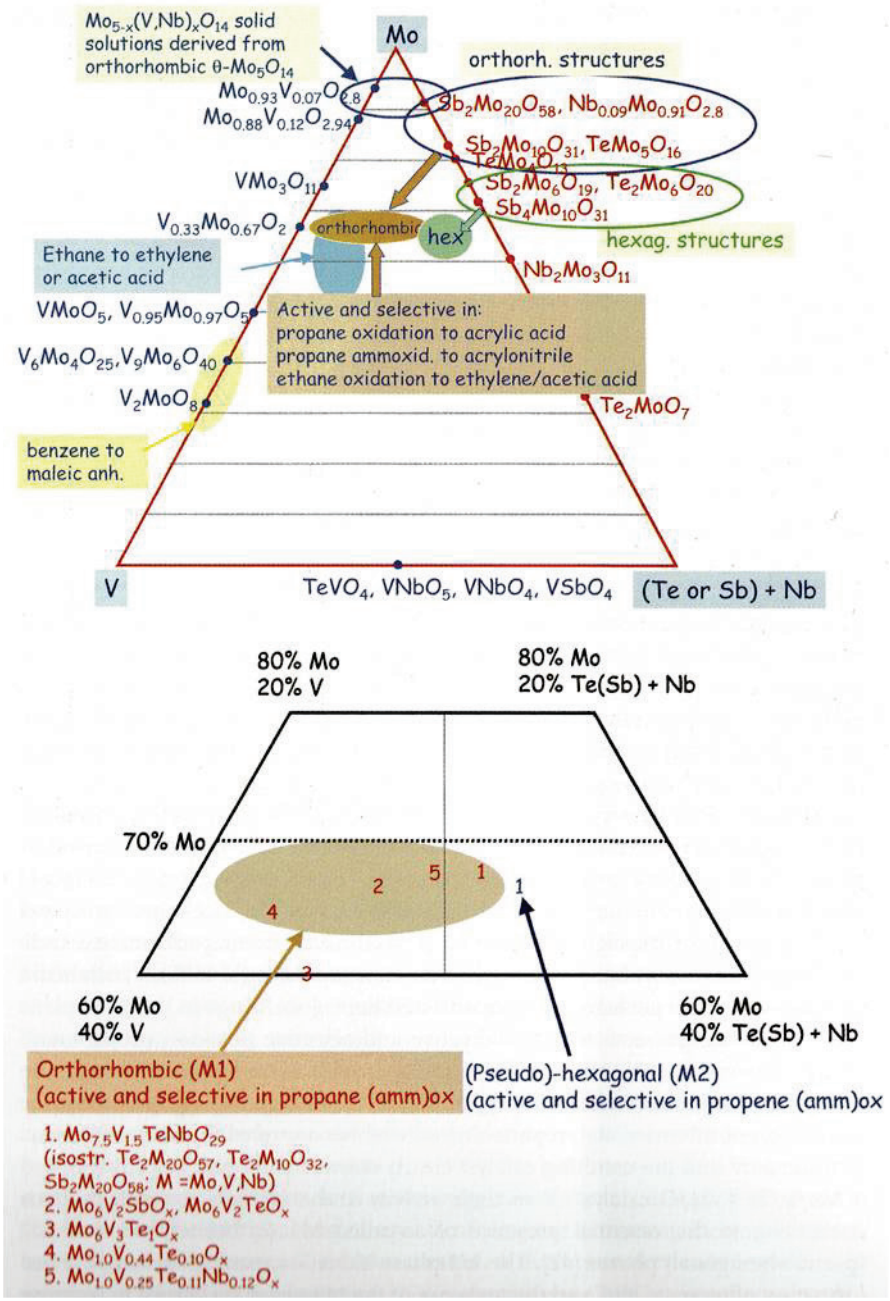


Figure I.5. Diagramme de composition pour les systèmes Mo/V/Nb(+Te ou Sb)/O, indiquant l'existence des systèmes actifs et sélectifs pour l'oxydation et l'ammoxydation des alcanes (a), détail de la figure montrant le domaine de composition des catalyseurs MoVTe(Sb)O (b) [35].

Les catalyseurs Mo/V/Te/Nb/O, présentent généralement 3 phases avec différentes structures cristallines [63,64] et performances [65-68]. $Mo_{1,0}V_{0,44}Te_{0,1}O_x$ appelée M1 possède une structure orthorhombique, $Mo_{1,0}V_{0,81}Te_{0,64}O_x$ appelée M2, une structure hexagonale, et $Mo_{1,0}$ $V_{0,25}O_x$ une structure tétragonale. Les catalyseurs Mo/V/Te/(Nb)/O tirent leur activité et sélectivité pour la conversion du propane de la présence de la phase M1 et de la phase M2 [42]. La phase M1 seule est capable de transformer sélectivement le propane [6]. La présence de la phase M2 est décrite comme

permettant l'obtention de meilleures sélectivités sous des conditions plus difficiles, telle qu'une conversion élevée [69,70]. Des améliorations significatives des rendements en acrylonitrile à partir du propane par rapport à une phase M1 pure ont été obtenues en utilisant un catalyseur composé de 50 % poids en phase M1 et de 50 % poids de phase M2, avec un rapport de surface de 4/1 (Figure I.6). Les deux phases ont besoin d'être en contact intime à une échelle micro/nanométrique pour que la synergie se produise. A temps de contact faible, la phase M1 seule est suffisamment efficace pour transformer directement le propane en acrylonitrile. Avec des temps de contact élevés, la synergie entre les phases M1 et M2 se produit, la dernière servant de co-catalyseur ou de nettoyeur de phase M1, transformant le propène non converti désorbé en acrylonitrile. La phase M2 est incapable d'activer le propane, en raison de l'absence de site V^{5+}, mais est un bon catalyseur d'ammoxydation du propène [71,72]. Un maximum de rendement en acrylonitrile à partir du propane a été obtenu à 420°C avec 61,8 % de rendement (86 % de conversion pour 72 % de sélectivité). Le catalyseur a une composition nominale $Mo_{0,6}V_{0,187}Te_{0,14}Nb_{0,085}O_x$, et est composé de 60 % de phase M1, 40 % de phase M2 avec des traces de $TeMo_5O_{16}$ [73 ,77]. La grande sélectivité de la phase M2 dans l'oxydation ou l'ammoxydation du propène est vraisemblablement liée à sa grande concentration en cations Te^{4+} qui interviennent dans l'étape d'abstraction de l'hydrogène du propène. [74].

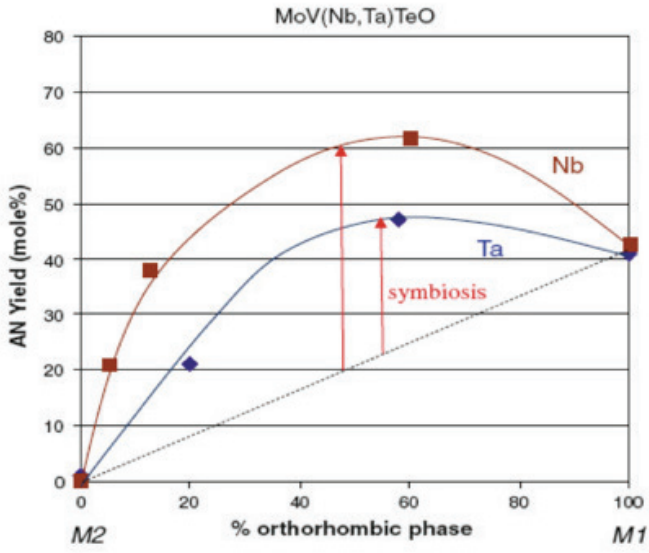


Figure I.6. Evolution du rendement en acrylonitrile en fonction du la concentration en phase M1 dans les catalyseurs bi-phasiques M1+M2 à 380 °C [74,101].

Plusieurs auteurs ont cherché à améliorer les performances catalytiques des oxydes mixtes MoVTeNbO par dopage. R. Häggblad et al. ont étudié l'effet du dopage de ces oxydes mixtes par le

titane et le cérium [75]. Ainsi, il a été montré que la substitution d'ions tellures par du cérium permet une faible augmentation de l'activité mais une amélioration de la sélectivité en acrylonitrile au détriment de celle en acide acrylique. La substitution du vanadium par le titane entraine quand à elle une augmentation de l'activité pour l'ammoxydation du propène sans toutefois modifier les sélectivités. Il a ainsi été montré qu'un site Mo entouré par Te et Ce était un meilleur activateur de l'ammoniac, en comparaison avec un site Mo strictement entouré par Te. Le Tableau I.2 présente les performances catalytiques de plusieurs catalyseurs MoVTeNbO, éventuellement dopés ou dont l'un des éléments n'a pas été ajouté.

Tableau I.2. Performances de quelques catalyseurs MoVTeNbO décrit dans la littérature [76].

Formule du catalyseur	Mélange gazeux	T (°C)	Conversion du propane (%)	Sélectivité en ACN (%)	Rend. ACN (%)	Réf.
$Mo_1V_{0,32}Sb_{0,23}Nb_{0,07}Ti_{0,35}/SiO_2$	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	440	50,8	64,2	32,6	Asahi Kasei Kabushiki Kaisha, Japan [77]
$Mo_1V_{0,3}Sb_{0,23}Nb_{0,07}Al_{0,1}/SiO_2$	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	420	48,5	64,9	31,5	Asahi Kasei Corporation, Japan [78,79]
$Mo_1V_{0,33}Sb_{0,22}Nb_{0,07}/SiO_2$	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	440	50	56,4	28,7	Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Japan [80,81]
$Mo_1V_{0,3}Sb_{0,09}Nb_{0,1}$	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	427	N/A	N/A	19,4	Mitsubishi Chemical Corp., Japan [82]
$Mo_1V_{0,3}Sb_{0,12}Ti_{0,04}$ [a]	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	N/A	77,3	56,2	43,4	Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Japan [83,84]
Mo-V-Sb-Ti-Sr-Se-Si [b]	$C_3H_8/NH_3/O_2/N_2$	480	21,8	61,2	13,3	The Standard Oil Compagny, USA [85,86]
$Sb_1Nb_{0,95}V_{0,05}$ [c]	$C_3H_8/NH_3/O_2/He$	500	34,5	22,5	7,8	Mitsubishi Rayon Co. Ltd., Japan [87]

a : sans Nb (ref. [88] ne reporte pas la température de réaction).

b : sans Nb et en utilisant H_2O_2 avec les précuseurs oxides purs. (e.g. V_2O_5, Sb_2O_3 et TiO_2).

c : sans Mo.

La Figure I.7 présente l'évolution du rendement en acrylonitrile en fonction de la teneur en phase M1 pour des catalyseurs MoVTeNbO à composition en Nb et Te variable. Elle illustre l'effet de synergie entre les phases M1 et M2, lequel présente un optimum différent selon la composition du catalyseur utilisé.

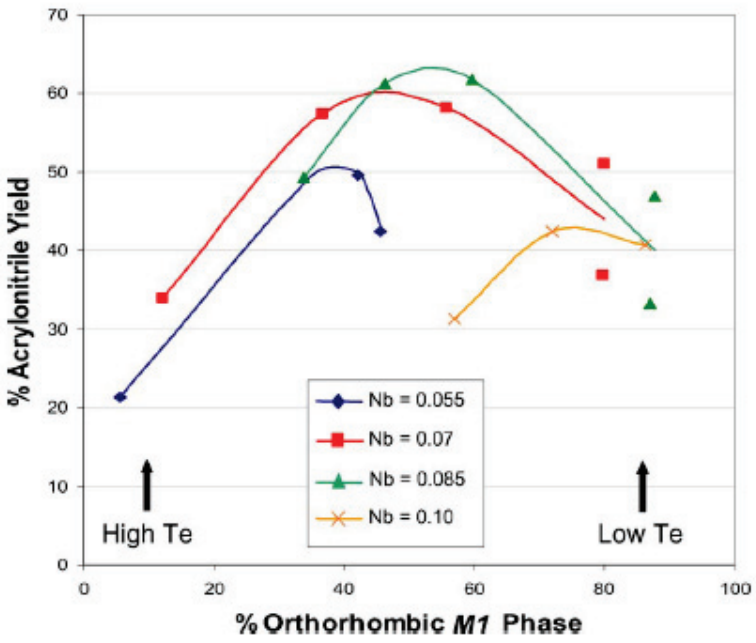


Figure I.7. Rendement en acrylonitrile en fonction du pourcentage de phase orthorhombique $Mo_{7,8}V_{1,2}NbTe_{0,94}O_{29}$ (M1) pour l'ammoxydation du propane sur catalyseurs $Mo_{0,6}V_{0,185}Nb_xTe_yO_z$. [73]

I.3.4. Les catalyseurs Al/Sb/V/W/O

Standard Oil (renommé plus tard en BP America, puis Ineos) a développé des catalyseurs principalement à base de vanadium et d'antimoine, qui présentent une haute sélectivité en acrylonitrile, en particulier dans des conditions riches en propane [33,89- 98]. L'alimentation en gaz est usuellement composée de propane/ammoniac/oxygène/eau dans les proportions molaires respectives 5/1/2/11, avec un excès d'alcane et d'eau utilisé comme diluant, améliorant ainsi le contrôle de l'exothermicité de la réaction. Les meilleures performances obtenues parmi la multitude de compositions possibles ont été publiées pour des systèmes basés sur V/Sb/O. Ces performances sont résumées dans le tableau 20.2 [16]. On remarque que Standard Oil (puis BP, et maintenant Ineos) ont déposé le même catalyseur pour les deux types de conditions réactionnelles, les conditions pauvres en propane avec une haute conversion des paraffines et dans des conditions riches en propane, avec une faible conversion de celui-ci.

Tableau I.3. Performances de quelques catalyseurs V/Sb/O décrit dans la littérature.

Formule du catalyseur	T(°C)	$C_3H_8/NH_3/O_2/H_2O$/inerte	Conversion du propane (%)	Sélectivité en ACN (%)	Réf.
$VSb_5W_{0,5}Te_{0,5}Sn_{0,5}O_x$-$SiO_2$	500	6,5/13/12,9/19,4/48,4	68,8	56,7	[90]
$VSb_{1,4}Sn_{0,2}Ti_{0,2}O_x$	460	51/10,2/28,6/10,2/0	14,5	61,9	[62]
$VSb_{1,4}Sn_{0,2}Ti_{0,1}O_x$	480	6,4/7,7/18,6/0/67,3	40,3	47,5	[97]
$VSb_5Bi_{0,5}Fe_5O_x$-Al_2O_3	440	7,5/15/15/20/42,5	39	77	[102]
$VSb_5Sn_5O_x$	450	8/8/20/0/64	30	49	[104]

Dans ce système, le principal composant du catalyseur est la phase rutile *quasi*-$VSbO_4$, laquelle active la paraffine et la transforme en un intermédiaire oléfinique. Cet intermédiaire peut alors se désorber, conduisant à la formation de propène, ou être transformé en acrylonitrile sur les SbO_x surfaciques, l'existence de ces espèces SbO_x étant fonction de l'excès d'antimoine par rapport à la stœchiométrie de la phase rutile *quasi*-$VSbO_4$[40].

Dans le système développé par Rhodia [99- 104], le principal composant est SnO_2 (cassitérite), lequel est inactif pour l'ammoxydation du propane. Il joue donc le rôle de support pour les composants actifs de V/Sb/O et SbO_x. L'oxyde d'étain est également capable de disperser ces composants, via une dissolution des ions V et Sb, lesquels conduisent à un catalyseur multifonction où deux composés actifs peuvent coopérer de manière efficace dans la réaction.

D'autres antimoniates ont également été étudiés comme catalyseur de cette réaction [42,105- 108]. Dans le cas des systèmes Ga/Sb/O [42,105], une diminution du rapport Ga/Sb (de $Ga_1Sb_1O_4$ à $Ga_1Sb_{49}O_{124}$) conduit à une diminution progressive de l'activité et une augmentation de la sélectivité en acrylonitrile. Le meilleur rendement est obtenu à 550 °C avec un catalyseur de composition $Ga_1Sb_{49}O_{124}$, avec une conversion en propane de 28,3 % et une sélectivité en acrylonitrile de 35,3 %. Ces performances sont améliorées par l'ajout de Ni, P et W comme dopant. Récemment, $Al_{0,5}Ga_{0,5}PO_4$-dopé V^{5+} a été montré comme actif en ammoxydation du propane, bien que ses performances ne soient pas remarquables [109].

Un important dopant de ces systèmes d'oxydes mixtes rutiles est l'oxyde de niobium [110]. Le système Nb/Sb/O est actif pour l'ammoxydation de l'éthane en acétonitrile [111], et une combinaison de Bi/Mo/O et d'oxyde Nb_2O_5 supporté sur alumine donne de bonnes performances dans l'ammoxydation de l'isobutane en méthacrylonitrile [112]. Nb est l'un composant des catalyseurs V/Nb/Sb/O pour l'ammoxydation du propane développé par Nitto Chemical Industries [113]. Lorsqu'il est utilisé comme support d'un oxyde mixte de V/Sb, Nb_2O_5 forme alors de nouvelles phases par réaction avec V et Sb en conditions réactionnelles [114- 116]. Ces phases, dont la nature n'est pas

précisément déterminée, affectent les performances catalytiques en ammoxydation du propane. Lorsque Nb est ajouté comme promoteur au lieu de support aux systèmes V/Sb/O supportés sur alumine, [117,118], les interactions entre les composants actifs V, Sb et Nb conduisent à une amélioration des performances catalytiques par rapport à un catalyseur V/Sb/O non dopé. Cependant, les interactions Nb-Sb peuvent également conduire au développement de la phase $SbNbO_4$, inactive en ammoxydation du propane, tout en éliminant en parallèle des sites Sb et Nb qui auraient été coordinés avec un vanadium pour former des espèces efficaces V-O-Sb ou V-O-Nb. Nb développe également des oxydes mixtes (Cr)V/Nb/Sb de structure rutile, et modifie alors les propriétés des cations Sb dans l'ammoxydation allylique [110].

L'incorporation d'autres éléments, qu'ils soient tri- ou tétravalents peut également améliorer les performances des antimoniates de vanadium [38]. C'est le cas des cations Al^{3+}, Ti^{4+} et W^{4+}. Dans les systèmes Al-Sb-V-O, la phase active est identifiée comme ayant la composition $Al_{1-x}SbV_xO_4$ avec $0 < x < 0,5$ [119]. $(Al,V)SbO_4$ peut être décrit comme une solution solide comprise entre $AlSbO_4$ et $VSbO_4$. Un rendement en acrylonitrile d'environ 40 % a été rapporté pour un catalyseur oxyde Al-Sb-V-W, utilisant une alimentation avec des ratios propane/oxygène/ammoniac stoechiométrique par rapport à la synthèse d'acrylonitrile [33]. Une étude fondamentale du système Al/Sb/V/W/O a montré que la phase active de ce système est $Sb_{0,9}V_{0,9-x}W_xO_4$, qui est une solution solide entre $V_{0,92}Sb_{0,92}O_4$ et WO_2. La substitution par le titane dans la structure rutile V/Sb/O produit une amélioration de la sélectivité en acrylonitrile [120] ; Ti^{4+} remplace V^{4+} et les paires V^{3+}/Sb^{5+}, conduisant à une solution solide de composition continue. Il a été proposé que l'ajout des différents éléments tels que le titane ou le tungstène avait un effet sur l'isolation des sites actifs vanadium les uns des autres, générant un effet bénéfique sur la sélectivité des catalyseurs. Cette hypothèse est en accord avec la théorie d'isolation de site développée par Callahan et Grasselli [7,121].

La Figure I.8 présente une étude comparative entre l'ammoxydation du propane et celle du propène réalisée à 480 °C sur le catalyseur $VSbO_4$+Sb_2O_4 (Sb/V = 2). Cette étude met en évidence que l'ammoxydation du propane est plus difficile à réaliser sélectivement que celle du propène, et que la plage optimale de fonctionnement est beaucoup plus réduite pour l'ammoxydation du propane. L'activation de l'alcane nécessite des conditions qui sont plutôt favorables à une oxydation totale de l'alcène formé plutôt qu'à son ammoxydation sélective.

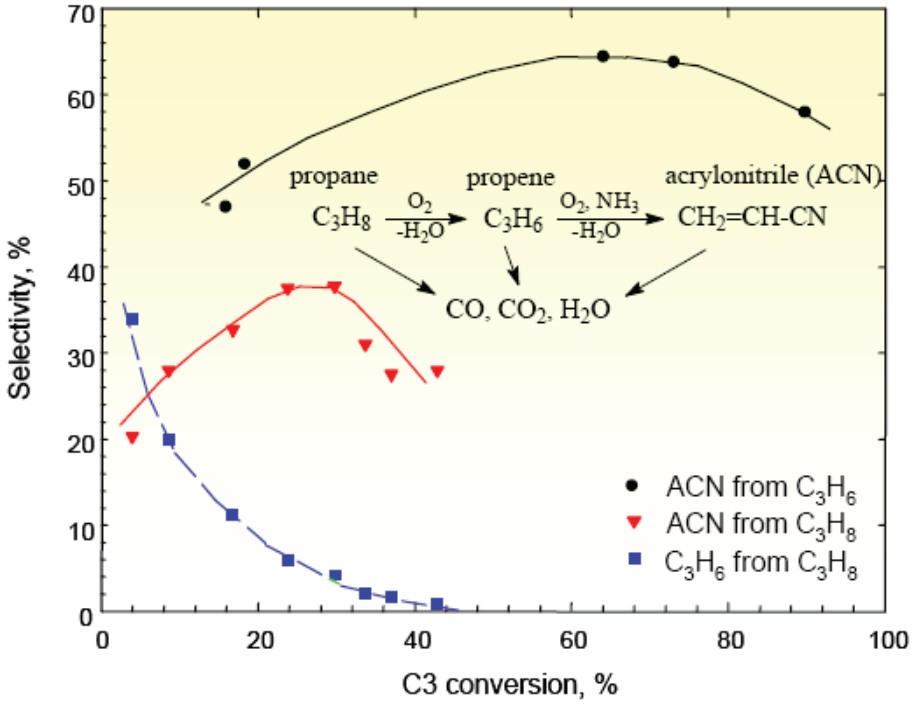


Figure I.8. Comparaison des courbes conversion/sélectivité en acrylonitrile entre l'ammoxydation du propane et du propène à 480 °C sur un catalyseur $VSbO_4$+Sb_2O_4 (Sb/V = 2). [122]

I.4. Les catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Récemment, les oxydes mixtes amorphes V/Al/O se sont montrés très prometteurs pour une application industrielle dans l'ammoxydation du propane [44,50-53]. Ils ont été proposés comme catalyseurs d'ammoxydation du propane pour la première fois en 2003 par Silvy et al. [50]. Dans les conditions de test catalytique, ces oxydes se nitrurent et la phase active proposée correspond a un oxynitrure de vanadium et d'aluminium. Cette phase peut également être obtenue grâce à une pré-nitruration (nitruration ex situ) par ammoniac à haute température [123]. La concentration maximale en azote observée dans les catalyseurs est de 3 à 5 % poids [52]. L'activité des catalyseurs V/Al/O est expliquée par un mécanisme de type Mars-van Krevelen relié aux défauts d'oxygène et à la mobilité de l'azote ainsi qu'à l'activité redox du vanadium [52,124]. Il a été montré que les performances catalytiques de ces matériaux dépendent fortement des différents paramètres tel que : (i) le rapport V/Al, (ii) le pH de précipitation durant la synthèse, (iii) la concentration en vanadium, (iv) le protocole de nitruration (température, mélange gazeux de nitruration, et durée du traitement) [127].

Le système V/Al/O a fait l'objet de plusieurs études dont récemment une étude sur sa préparation à grande échelle pour un éventuel test en pilote [50,52,53,123,124,125]. M. Florea qui a étudié ces

catalyseurs pour l'ammoxydation du propane [126] a montré qu'ils étaient plus actifs pour la conversion du propène mais moins sélectifs (Tableau I.4) [126]. De nombreux paramètres influencent les performances de ces catalyseurs, tels que les conditions réactionnelles en termes de débit, de pressions partielles ou de température [50], les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs comme leur rapport V/Al [52], le pH de co-précipitation ou la concentration en vanadium de la solution initiale utilisée lors de leur synthèse [126], ou encore les conditions de nitruration (nature du mélange gazeux, durée et température de nitruration) [127].

Tableau I.4. Ammoxydation du propane et du propène sur un catalyseur VAlON (V/Al = 0,25) [126].

Réactif	T. réaction (°C)	Conv. (%)	Selec ACN (%)	Selec. ACeN (%)	Selec. COx (%)
C_3H_8	500	60,7	56,6	2,9	31
C_3H_6	500	97,8	32,1	11,32	48,7

I.4.1. Synthèse et caractérisation des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Les oxynitrures de vanadium et d'aluminium sont synthétisés par co-précipitation à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium et de métavanadate d'ammonium à 60 °C. Les détails de cette préparation sont donnés dans le chapitre III.2. Blangenois et al. [127] ont montré que le pH de co-précipitation avait une influence importante sur la structure et par conséquent sur les propriétés catalytiques des solides. En effet ce dernier modifie la distribution des tailles de particules, la nature et la composition de la phase active. Ainsi, à un pH de co-précipitation de 5,5, l'oxyde mixte V/Al/O se forme alors qu'à un pH supérieur à 7,5, le solide formé correspond au dépôt d'ions vanadium $[VO_x]_n^{n-}$ supportés sur un hydroxyde d'aluminium amorphe. Plus le pH est élevé, plus le degré de polymérisation des espèces tétraédriques est élevé. Ces espèces polymériques apparaissent très actives pour l'activation des alcanes légers comme le montre une étude de déshydrogénation oxydante du propane effectuée sur ces solides [127]. Ce pH de co-précipitation induit également une différence importante sur la quantité de vanadium du catalyseur. Plus le pH est élevé, plus le rapport V/Al est faible. L'augmentation des espèces V monomériques liée à l'augmentation conjointe du taux de nitruration suggère que la nitruration se produit entre V et Al. Le taux d'azote, qui est d'autant plus important que le rapport V/Al est faible, tend également à montrer ce lien. De plus, les résultats de TPR montrent que les espèces V polymériques sont plus facilement réduites que les espèces isolées, ce qui suggère que ces dernières sont plus stables que les espèces polymériques.

Influence de la concentration en vanadium

Les concentrations en vanadium et en aluminium sont des paramètres importants. M. Florea [126] a montré que la stabilité des solutions métalliques, la structure et la composition de la phase active, la morphologie du solide et le rendement de la précipitation dépendaient de la concentration en vanadium en solution. L'augmentation du degré de polymérisation des espèces vanadium augmente avec la concentration en ion vanadium dans la solution, et pour des concentrations supérieures à 2.10^{-2} mol.L^{-1}, la présence d'espèces hautement condensées de vanadium a été mise en évidence [126]. Les solides précipités sont amorphes aux rayons X et présentent de grandes surfaces spécifiques (supérieures à 250 m².g^{-1}). Les analyses chimiques montrent que les rapports atomiques V/Al massiques sont inférieurs aux rapports V/Al en surface déterminés par analyse XPS.

Activité catalytique et propriétés physico-chimiques

L'activité des catalyseurs V/Al/O est expliquée par un mécanisme de type Mars-van Krevelen relié aux défauts d'oxygène et à la mobilité de l'azote ainsi qu'à l'activité redox du vanadium [52,124].

Pour les oxydes V/Al/O, les paramètres de synthèses jouent un rôle important sur leurs propriétés catalytiques. Une augmentation de la sélectivité en acrylonitrile est observée quand le pH de co-précipitation diminue. Cette tendance est corrélée avec la formation de différentes espèces de vanadium de surface en fonction du pH de co-précipitation et de la concentration en vanadium.

Cortez et al. [128] ont montré que pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs de vanadium supporté sur alumine, aucune coordination spécifique du vanadium n'était requise pour que ces catalyseurs soient actifs, mais la présence d'un site unique était un paramètre primordial pour qu'ils soient sélectifs.

Dans le cas des VAlON, les sites isolés sont décrits comme responsables des propriétés catalytiques. En effet, les meilleures sélectivités en acrylonitrile sont obtenues pour un pH de co-précipitation de 5,5 et à une concentration en vanadium de 0,020 mol.L^{-1}, conditions de synthèse permettant la synthèse de l'oxyde mixte VAlO présentant le plus d'espèces vanadium isolées. De plus, la formation d'oxydes de carbone est favorisée pour les catalyseurs préparés à un pH plus élevé, contenant plus d'espèces polymériques qui favoriseraient le transfert d'oxygène et l'oxydation totale.

Corrélation entre taux d'azote et sélectivité en acrylonitrile

Une relation entre taux d'azote et la sélectivité en acrylonitrile a été proposée. Cette relation est basée sur l'étude des propriétés catalytiques en fonction du rapport V/Al des oxydes mixtes préparés. Le taux de nitruration évolue, pour ces solides, en lien avec l'évolution de la sélectivité comme le

montre la Figure I.9. Pour obtenir des taux d'azote importants, et donc des catalyseurs sélectifs en acrylonitrile, le vanadium devrait être bien dispersé. En augmentant la quantité d'espèces vanadium polymériques, le taux d'azote diminue, et la sélectivité en acrylonitrile fait de même.

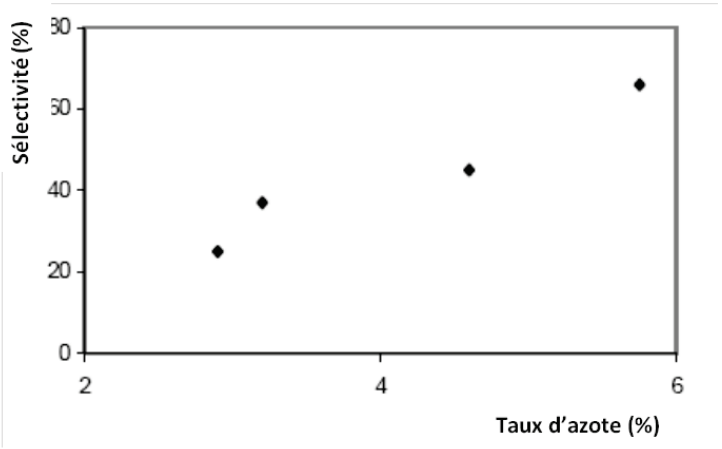


Figure I.9. Evolution de la sélectivité en acrylonitrile en fonction du taux d'azote des catalyseurs VAlON. [126]

I.4.2. Influence des conditions réactionnelles

L'activation catalytique des catalyseurs VAlON en conditions réactionnelles ainsi que l'influence de divers paramètres réactionnels ont été étudiées par M. Florea et al. [123]. Les principaux résultats obtenus sont présentés dans ce paragraphe.

Les catalyseurs VAlO se nitrurent en conditions réactionnelles et présentent donc systématiquement une période d'activation au cours de laquelle la sélectivité en acrylonitrile augmente avant de se stabiliser. (Figure I.10).

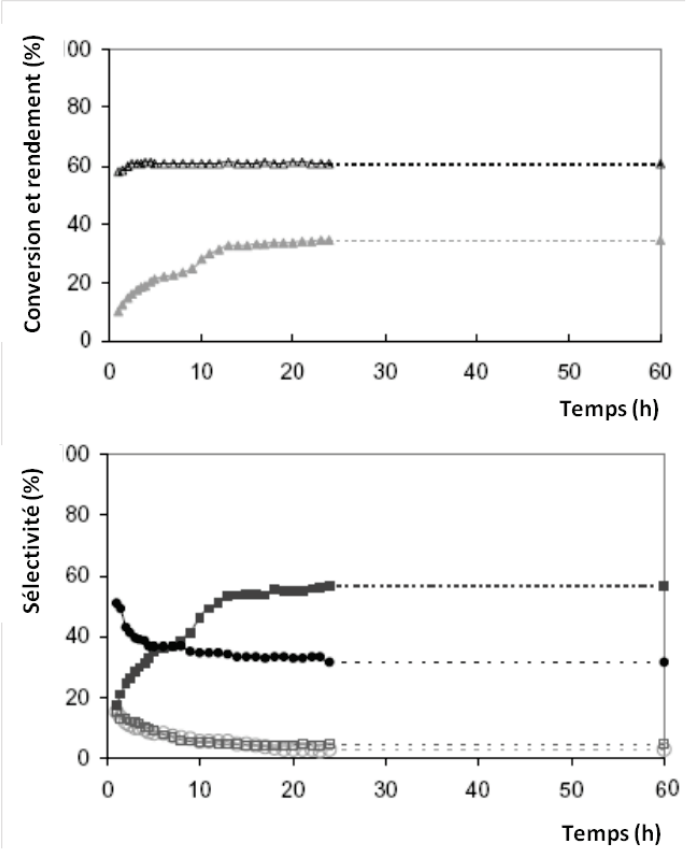


Figure I.10. Propriétés catalytiques du catalyseur VAlON (V/Al = 0,25) en fonction du temps. GHSV = 16,8 $L.g^{-1}.h^{-1}$. $C_3H_8/O_2/NH_3$ = 1,25/3/1, 500 °C, (Δ : conversion du propane, ▲: rendement en acrylonitrile, ■ : sélectivité en acrylonitrile, o : sélectivité en acétonitrile, ● : sélectivité en COx, et □ : sélectivité en N_2) [123].

L'état stationnaire est atteint après environ 12 heures de réaction. Aucune désactivation du catalyseur n'est observée après 60 heures de test, la sélectivité et la conversion étant alors constantes. Le taux d'azote connaît également une stabilisation après avoir atteint le régime stationnaire.

Influence de la température :

L'influence de la température de catalyse a été étudiée entre 400 et 500 °C (Figure I.11). La conversion du propane augmente continuellement avec la température, tandis que la sélectivité en acrylonitrile augmente jusqu'à 500 °C, puis diminue. A 500 °C, la sélectivité maximale atteinte est de 55 %.

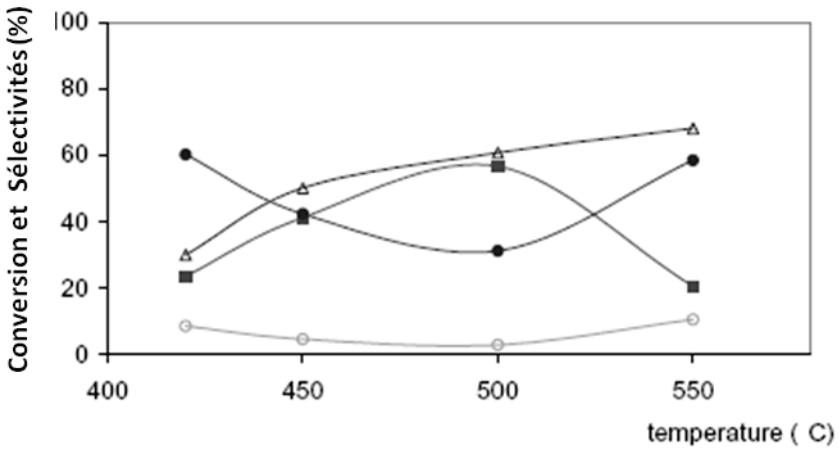


Figure I.11. Propriétés catalytique de l'oxynitrure VAlON (V/Al = 0,25) en fonction de la température de réaction. GHSV = 16,8 $L.g^{-1}.h^{-1}$. $C_3H_8/O_2/NH_3$ = 1,25/3/1, 500 °C, (Δ : conversion du propane, ▲: rendement en acrylonitrile, ■: sélectivité en acrylonitrile, o : sélectivité en acétonitrile, ● : sélectivité en CO_x) [123].

Influence du temps de contact :

L'influence du temps de contact sur les propriétés catalytiques a été étudiée en faisant varier la masse de catalyseur et en gardant constant le flux réactionnel [123].

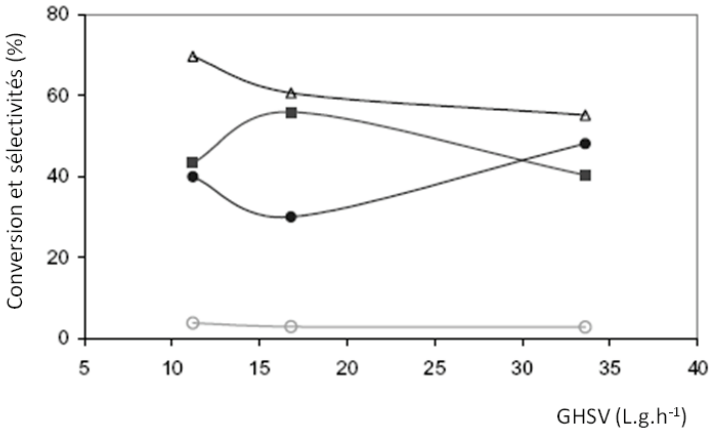


Figure I.12. Propriétés catalytique de l'oxynitrure VAlON (V/Al = 0,25) en fonction de la vitesse spatiale. $C_3H_8/O_2/NH_3$ = 1,25/3/1, 500 °C, (Δ : conversion du propane, ▲: rendement en acrylonitrile, ■ : sélectivité en acrylonitrile, o : sélectivité en acétonitrile, ● : sélectivité en CO_x) [123].

La Figure I.12 montre que la sélectivité en acrylonitrile passe par un maximum à 56 % et que la conversion en propane diminue de façon continue quand le temps de contact diminue.

Influence de la composition du mélange réactionnel

L'effet de la composition du mélange gazeux en ammoxydation du propane a été étudié dans les conditions optimales de production en acrylonitrile [123]. La conversion du propane est déterminée par la quantité d'oxygène présent. Lorsque le rapport oxygène/propane est supérieur à la stœchiométrie de la réaction, la conversion du propane augmente considérablement pour dépasser plus de 80 %, avec une composition molaire C_3H_8:O_2:NH_3 = 1:4:1, mais avec une sélectivité en acrylonitrile très faible (19 %).

Dans des conditions pauvres en oxygène, la conversion du propane est de 27 % (C_3H_8:O_2:NH_3 = 1:1:1). En accord avec la thermodynamique de la réaction, la conversion du propane est favorisée par de plus grandes quantités d'oxygène. Mais la sélectivité évolue de manière inverse à la conversion en propane. Etant donné l'évolution de la sélectivité en oxydes de carbone, il est préférable de se placer à un temps de contact faible en oxygène, quitte à ce qu'il devienne un réactif limitant. Il est à noter que la formation de propène n'a pas été observée dans cette étude sur l'effet de l'oxygène. La conversion du propane présente un minimum en fonction du temps de contact en ammoniac. Un temps de contact élevé conduit à une baisse de la sélectivité en acrylonitrile, et dans ces conditions, à la formation de propène, probablement due à un défaut d'ammoniac. Un maximum de sélectivité en acrylonitrile est également mis en évidence, pour un rapport molaire C_3H_8:0_2:NH_3 = 1,25:3:1. L'influence du rapport O_2:NH_3 a été étudié. Une diminution de ce rapport conduit aux effets suivants : (i) augmentation de la conversion de propane, (ii) diminution de la sélectivité en acrylonitrile, (iii) augmentation de la sélectivité en COx, (iv) légère augmentation de la sélectivité en acétonitrile, (v) détection de la formation de propène [123,126]. Un optimum de fonctionnement pour le catalyseur VAlON de rapport V/Al = 0,25 a été finalement proposé pour une température de 500 °C, une composition de C_3H_8:O_2:NH_3 = 1,25:3:1 et une GHSV de 16,8 $L.g^{-1}.h^{-1}$. Dans ces conditions, le catalyseur présente une conversion de 60 %, et une sélectivité de 56 % en acrylonitrile. La productivité en acrylonitrile est de 812 $L.kg^{-1}h^{-1}$.

I.4.3. Etude comparative des systèmes catalytiques pour l'ammoxydation du propane

Le Tableau I.5 présente les productivités en acrylonitrile obtenues à partir des différents systèmes catalytiques connus pour la réaction d'ammoxydation du propane. Les oxynitrures de vanadium et d'aluminium présentent un rendement plus faible que ceux obtenus sur les catalyseurs MoVTeNbO et VSbAlWO, mais une productivité largement supérieure. Cette productivité très élevée laisse envisager des possibilités d'amélioration des propriétés catalytiques de manière à obtenir des rendements

proches des meilleurs catalyseurs, tout en assurant une productivité compatible avec la mise au point d'un procédé industriel de production rentable.

Tableau I.5. Productivités en acrylonitrile pour différents systèmes catalytiques utilisés en ammoxydation du propane.

Catalyseur	Conv. C_3H_8 (%)	Select ACN (%)	Rend. ACN (%)	W/F ($g.h.mol^{-1}$ C_3H_8)	Productivité ($L_{ACN}.kg^{-1}.h^{-1}$)	Réf.
Mo-V-Nb-Te-O	89,1	60,0	53,5	384,6	31,16	[129]
V-Sb-AL-W-O	77	48	37	53	164	[45]
V-Sb-O	30	26,6	8	2036	0,9	[130]
Fe-Sb-O	22	23	5	740	1,51	[131]
Ca-Bi-Mo	15	63	9,5	12	177	[132]
VAlON	59	50	29,5	8	812	[50]

I.5. Ojectifs de la thèse et stratégie adoptée

L'analyse bibliographique montre que les deux systèmes catalytiques VSbAlWO et MoVTeNbO avec les plus hauts rendements ont déjà fait l'objet de nombreuses études visant à améliorer leurs propriétés catalytiques et modifiant leur composition ou leur texture [38,133]. Si des succès ont été obtenus, des limites semblent avoir été atteintes et des améliorations importantes ne semblent plus accessibles facilement. Par contre, les catalyseurs oxynitrures de type VAlON présentent des propriétés catalytiques intéressantes, en particulier concernant leur productivité. Des possibilités d'améliorations semblent également possibles via la modification de la composition de ces oxynitrures par dopage, par une étude plus fine du rapport V/Al présentant les meilleures propriétés catalytiques, ou encore par recherche d'effets de synergies avec d'autres phases. De plus ces catalyseurs correspondent à une nouvelle classe de catalyseurs qui n'a pas encore fait l'objet d'études approfondies : les oxynitrures.

Deux objectifs ont donc été choisis pour cette thèse. Le premier concerne l'amélioration des propriétés des catalyseurs VAlON. Cette amélioration passe par des caractérisations permettant l'identification des sites actifs et la compréhension du mécanisme réactionnel, puis par la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse, la modification des compositions par dopage ou la recherche d'effet de synergie avec d'autres phases. Le second objectif est de trouver de nouvelles phases actives à base de nitrures ou d'oxynitrures permettant l'ammoxydation du propane et présentant des rendements supérieurs à ceux des catalyseurs VAlON.

I.6. Références

[1] J.D. Idol, S. Heights, US Patent 2,904,580 (1959) assigned to the Standard Oil Co. US.

[2] J.L. Barclay, J.B. Bream, D.J. Hadley, D.G. Stewart, Brit. Patent 876,446 (1959).

[3] J.L. Barclay, J.B. Bream, D.J. Hadley, D.G. Stewart, US Patent 3,152,170 (1964) assigned to Distillers Compagny Ltd, UK.

[4] The SOHIO acrylonitrile process, 11th National Historic Chemical Landmark, Am. Chem. Soc. Program.

[5] R.K. Grasselli, Top. Catal., 21 (2002) 79.

[6] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr, T. Weingnand, Top. Catal., 23 (2003) 5.

[7] R.K. Grasselli, Top. Catal., 15 (2001) 93.

[8] N. Giordano, G. Caporali, N. Ferlazzo, US Patent 3,226,421 (1965, priority 1961) assigned to Edison, Italy.

[9] J.L. Callahan, R.K. Grasselli, E.C. Milberger, H.A. Strecker, Ind. Engin. Chem. Prod., 9 (1970) 134.

[10] Acrylonitrile and Derivatives, World Supply/Demand Report 2009, PCI Acrylonitrile Ltd.

[11] J.F. Brazdil, Top. Catal., 38 (2006) 289.

[12] M. Morgan, Hydrocarbon Engin., 14 (2002) October.

[13] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, Adv. Synt. Catal., 30 (1981) 133.

[14] R.K. Grasselli, Handbook of Heterogeneous Catalysis, (G Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp) Willey-VCH Verlag GmbH, vol. 5 (1999) 2302.

[15] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli, J. Catal., 87 (1984) 363.

[16] R.K. Grasselli, Catal. Today, 49 (1999) 141.

[17] P. Mars, D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41.

[18] A. Chauvel, G. Lefebvre, Petrochemical Processes, Editions Technip, Paris, Vol. 2 (1989) 219.

[19] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. Recent Developments, Series : Fundamental and Applied Catalysis (edc M.V. Twigg and MS.S Spencer), Plenum Publishing Corporation, New York & London (2001).

[20] P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifirò, Tech. Catal. Ox., Editions Technip, Paris (2001).

[21] C.R. Adams, T.J. Jennings, J. Catal., 87 (1984) 363.

[22] C.R. Adams, T.J. Jennings, J. Catal., 3 (1964) 549.

[23] G.W. Keulks, J. Catal., 19 (1970) 232.

[24] J.F. Brazdil, D.D. Suresh, R.K. Grasselli, J. Catal., 66 (1980) 347.

[25] R.K. Grasselli, Appl. Catal., 15 (1985) 127.

[26] Chem. Engin. News, 67 (2)(1989) 23.

[27] Japan Corp. News (http://www.japancorp.net/Article.Asp?Art_ID=14097) (Accessed Sept. 2007).

[28] **a)** K.M. Taylor, Ger. Offen, 1,964,786 (1970); **b)** G.M. Tullman, K.M. Taylor, Ger. Offen, 2,163,320 (1972); **c)** K.M. Taylor, US Patent, 3,670,006 and 3,670,006 (1972); **d)** G.M. Tullman, US Patent, 3,746,737 (1973); **e)** R.H. Kahney, J.D. McMinn, US Patent, 4,000,178 (1976); assigned to Monsanto Co.

[29] **a)** AT. Guttmann, R.K. Grasselli, J.F. Brasdil, US Patent, 4,746,641 ,4,788,173 and 4,837,233 (1988); **b)** L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Toft, US Patent, 4,767,739 , 4,769,355 ,4,783,545 (1988); **c)** L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A Toft, US Patent, 4,871,706 (1989); **d)** J.P. Bartek, A.T. Gutmann, US Patent, 4,797,381 (1989); assigned to Standard Oil Co. (Ohio).

[30] **a)** D.D. Sureh, D.A Ornoff, J.F. Brazdil, L.C. Glaeser, M.S. Friedrich, US Patent, 4,760,159 (1988); **b)** L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A Taft, US Patent, 4,843,655 ,4,835,125 and 4,837,191 (1988); assigned to Standard Oil Co. (Ohio).

[31] Chem. Engin., Sept. 13 (1990) 8.

[32] US Patents: 4,746,641 (1988); 4,784,979 (1988); 4,788,317 (1988); 4,871,706 (1989); 4,879,264 (1989), assigned to SOHIO Compagny.

[33] A.T. Guttmann, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patent 4,746,641 (1988) assigned to Standard Oil Company, OH, USA.

[34] T. Ushikubo, K. Oshima, V. Kayo, T. Umezawa, T. Kiyono, I. Sawaki, US Patent 5,281,745 (1994), assigned to Mitsubishi Kasei Corporation.

[35] Metal Oxide Catalysis, edited by S. David Jackson and Justin S. J. Hargreaves, WILEY-VCH, vol. 2 (2009).

[36] R. Ramachandran, L. Dao, Eur. Patent 646,558 (1994) assigned to the BOC Group.

[37] T. Ushikubo, K. Oshima, T. Ihara, H. Amatsu, US Patent 5,534,650 (1996) assigned to Mitsubishi Chemical Co.

[38] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[39] G. Centi, S. Perathoner, CHEMTECH, 28 (1998) 13.

[40] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, Appl. Catal. A, 157 (1997) 143.

[41] G. Centi, R.K. Grasselli, F. Trifirò, Catal. Today, 13 (1992) 661.

[42] V.D. Sokolovskii, A.A Davydov, O.Yu. Ovsitser, Catal. Rev.-Sci. Engin., 37 (1995) 425.

[43] Y. Moro-Oka, W. Ueda, Catal., 11 (1994) 223.

[44] S.R. Prada, P. Grange, Belg. Oil, Gas, 29 (3), 145, Hamburg, Germany (2003).

[45] J. Nilsson, A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen, A. Andersson, J. Catal., 186 (1999) 442.

[46] S. Komada, H. Hinago, M. Kaneta, M. Watanabe, Eur. Patent 895,809 (1998) assigned to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha.

[47] R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., A. Andersson, J.D. Burrington, Catal. Today 157 (2010) 33.

[48] B. Deniau, J.M.M. Millet, S. Loridant, N. Christin, J.L. Dubois, J. Catal., 260 (2008) 30.

[49] F. Ivars, B. Solsona, P. Botella, M.D. Soriano, J.M. Lopez Nieto, Catal. Today, 141 (2009) 294.

[50] M. Florea, R. Silvy Prada, P. Grange, Catal. Lett., 87 (2003) 63.

[51] R. Prada Silvy, M. Florea, N. Blangenois, P. Grange, Am. Inst.Chem. Engin., 49 (2003) 2228.

[52] M. Florea, R. Prada Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 286 (2005) 1.

[53] M. Olea, M. Florea, I. Sack, R. Prada Silvy, E.M. Gaigneaux, G.B. Marin, P. Grange, J. Catal., 232 (2005) 152.

[54] M. Hatano, A. Kayo, Eur. Patent 318,295 (1988).

[55] T. Ushikubo, K. Oshima, Mitsubishi Chemicals, JP Patent 05-148212 (1993).

[56] T. Ushikubo, H. Nakamura, Y. Koyasu, S. Wajiki, US Patent 5,380,933 (1995).

[57] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, T. Beingand, Top. Catal., 23 (2003) 5.

[58] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, Mitsubishi Chemicals, Eur. Patent 529,853 (1992).

[59] W. Ueda, K. Oshihara, Appl. Catal. A, 200 (2000) 135.

[60] K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, Top. Catal., 15 (2001) 153.

[61] P. Botella, J.M. Lopez Nieto, B. Solsona, Catal. Lett., 78 (2002) 383.

[62] K. Hamada, S. Komada, US Patent 5,907,052 (1999) assigned to Asashi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha.

[63] D. Vitry, Y. Morikawa, J.-L. Dubois, W. Ueda, Appl. Catal. A, 251 (2003) 411.

[64] T. Katou, D. Vitry, W. Ueda, Chem. Lett., 32 (2003) 1028.

[65] D. Vitry, J.-L. Dubois, W. Ueda, J. Mol. Catal. A-Chem., 220 (2004) 67.

[66] N. Watanabe, W. Ueda, Indus. & Engin. Chem. Research, 45 (2006) 607.

[67] M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine, Stud. Surf. Sci. Catal., 72 (1992) 165.

[68] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, Catal. Today, 99 (2005) 77.

[69] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, Appl. Catal. A, 270 (2006) 350.

[70] J. Holmberg, R. Haeggblad, A. Andersson, J. Catal., 243 (2006) 350.

[71] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, C. Li, Q. Xin, Stud. Surf. Sci. Catal., (1997) 473.

[72] M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, J. Catal., 233 (2005) 234.

[73] R.K. Grasselli, D.J. Buttrey, P.Jr. DeSanto, J.D. Burrington, C.G. Lugmair, A.F.Jr. Volpe, T. Weingan, Catal. Today, 91-92 (2004) 251.

[74] R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr , Top. Catal., 54 (2011) 595.

[75] R. Häggblad, J.B. Wagner, B. Deniau, J.M.M. Millet, J. Holmberg, R.K. Grasselli, S. Hansen, A. Andersson, Top. Catal., 50 (2008) 52.

[76] M.O. Guerrero-Pérez, J.N. Al-Saeedi, V.V. Guliants, M.A. Bañares, Appl. Catal. A, 260 (2004) 93.

[77] S. Komada, H. Hinago, M. Watanabe, WO 2001-JP5055 20010614 (2003) assigned to Asahi Kasei Kabushiki Kaisha.

[78] H. Hinago, H. Yanagi, JP2002219362 (2002) assigned to Asahi Kasei Corporation.

[79] H. Hinago, M. Watanabe, JP2002177777 (2002) assigned to Asahi Kasei Corporation.

[80] K. Hamada, H. Midorikawa, JP2001213855 (2001) assigned to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

[81] N. Sugiyama, H. Midorikawa, JP200106870 (2001) assigned to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

[82] H. Watanabe, H. Tsuji, JP2002045693 (2002) assigned to Mitsubishi Chemical Corp.

[83] T. Inoue, H. Ishida, PCT Int. Appl. WO99-JP4686 199990830 (2000) assigned to Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha.

[84] T. Inoue, JP2000070714 (2000) assigned to Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

[85] J.F. Brazdil, M.A Toft, USP6156920 (2000) assigned to The Standard Oil Compagny.

[86] J.F. Brazdil, M.A. Toft, EP945432 (1999) assigned to The Standard Oil Compagny.

[87] I. Matsuura, JP11246505 (1999) assigned to Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

[88] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, F. James, 887378 [US4788173] (1988).

[89] C.S. Lynch, L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Toft, US Patent 5,094,989 (1992) assigned to The Standard Oil Compagny, OH, USA.

[90] A.T. Guttman, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patent 4,788,317 (1998) assigned to The Standard Oil Compagny.

[91] J.P. Bartek, A.T. Guttmann, US Patent 4,797,381 (1989) assigned to The Standard Oil Compagny.

[92] L.C. Glaeser, J.F. Brazdil, M.A. Toft, US Patent 4,837,191 (1989) assigned to The Standard Oil Compagny.

[93] M.J. Seely, M.S. Freidrich, D.D. Suresh, US Patent 4,978,764 (1990) assigned to The Standard Oil Compagny.

[94] D.D. Suresh, M.J. Seeley, J.R. Nappier, MS.S Friedrich, US Patent 5,171,876 (1992) to The Standard Oil Compagny.

[95] J.F Brazdil, L.C. Glaeser, M.A. Toft, US Patent 5,079,207 (1992) assigned to The Standard Oil Compagny.

[96] J.P. Bartek, A.M. Ebner, J.R. Brazdil, US Patent 5,198,580 (1993) assigned to The Standard Oil Compagny.

[97] J.F. Brazdil, F.A.P. Cavalcanti, US Patent 5,576,469 (1996) assigned to The Standard Oil Compagny.

[98] J.F. Brazdil, F.A.P. Cavalcanti, US Patent 5,498,588 (1996) assigned to The Standard Oil Compagny.

[99] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, F. Trifirò, Eur. Patent 723,934 (1996) assigned to Rhodia.

[100] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, F. Trifirò, Eur. Patent 932,662 (1997) assigned to Rhodia.

[101] G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, S. Masetti, F. Trifirò, WO Patent 97/23,287 A1 (1997) assigned to Rhodia.

[102] G. Blanchard, G. Ferre, US Patent 5,336,804 (1994) assigned to Rhodia.

[103] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, T.J. Cassidy, S. Masetti, F. Trifirò, Catal. Lett., 45 (1997) 119.

[104] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, F. Cavani, S. Masetti, F. Trifirò, Catal. Today, 42 (1998) 283.

[105] Z.G. Osipova, V.D. Sokolovskii, Kin. Catal., 20 (1979) 910.

[106] Y. Sasaki, H. Sutsumi, K. Miyaki, US Patent 5,139,988 (1992) assigned to Nitto Chem. Ind. Co.

[107] R.H. Kahney, T.D. McMinn, US Patent 4,000,178 (1975) assigned to Monsanto Co.

[108] S. Albonetti, G. Blanchard, P. Burattin, S. Masetti, F. Trifirò, Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 403.

[109] M.A. Soria, S. Delsarte, E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, Appl. Catal. A, 325 (2007) 296.

[110] N. Ballarini, F. Cavani, M. Cimini, F. Trifirò, J.M.M. Millet, U. Cornaro, R. Catani, J. Catal., 241 (2006) 255.

[111] R. Catani, G. Centi, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1991) 1081.

[112] I. Matsuura, H. Oda, K. Oshida, Catal. Today, 16 (1993) 547.

[113] Y. Mimura, K. Ohyachi, I. Matsuura, Sci. Tech. Catal. 1998, Kodansha, Tokyo (1999) 69.

[114] M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Top. Catal., 41 (2006) 43.

[115] M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Catal. Today, 78, 387 (2003).

[116] M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Phys. Chem. Chem. Phys., 5 (2003) 4032.

[117] M.O. Guerrero-Perez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Catal. Today, 118 (2006) 366.

[118] M.O. Guerrero-Perez,, M.V. Martinez Huerta, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, Appl. Catal. A, 298 (2006) 1.

[119] J. Nilsson, A.R. Landa-Canovas, S. Hansen, A. Andersson, J. Catal., 160 (1996) 244.

[120] A. Wickman, L.R. Wallenberg, A. Andersson, J. Catal., 194 (2000) 153.

[121] J.L. Callahan, R.K. Grasselli, Am. Inst. Chem. Engineers, 9 (1963) 755.

[122] G. Centi, S. Perathoner, Int. J. Mol. Sci., 2 (2001) 183.

[123] M. Florea, R.P. Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 255 (2003) 289.

[124] G. Silversmit, H. Poelman, R. De Gryse, W. Bras, S. Nikitenko, M. Florea, P. Grange, S. Delsarte, Catal. Today, 118 (2006) 344.

[125] R.P Silvy, N. Blangenois, M. Hamrouni, P. Grange, E.M. Gaigneaux, Stud. Surf. Sci. Catal, International symposium on the scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts N°9, 162 (2006) 187.

[126] M. Florea, Thèse de l'université de Louvain (2003).

[127] N. Blangenois, M. Florea, P. Grange, R. Prada Silvy, S.P. Chenakin, J.M. Bastin, N. Kruse, B.P. Barbero, L. Cadús, Appl. Catal. A, 263 (2004) 163.

[128] G. Garcia Cortez, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, Catal. Today, 78 (2003) 219.

[129] M. Vaarkamp, T. Ushikubo, Appl. Catal. A, 174 (1998) 99.

[130] G. Centi, R.K. Grasselli, E. Patane, F. Trifiro, Stud. Surf. Sci. Catal., 551 (1990) 515.

[131] M. Bowker, C.R. Bricknell, P. Kerwin, Appl.Catal. A, 136 (1996) 205.

[132] J.S. Kim, S.I. Woo, Appl. Catal. A, 110 (1994) 173.

[133] R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, Top. Catal., 50 (2008) 66.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Chapitre II – Partie Expérimentale

II.1. Introduction 40

II.2. Test catalytique et méthodes de calcul 40

II.2.1 Description du montage 40

II.2.2 Système d'analyse et étalonnage 42

II.2.3 Méthodes de calculs des principales grandeurs utilisées 44

II.2.4 Conditions expérimentales standard 46

II.2.5 Test à blanc et influence des volumes morts 47

II.3. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs 47

II.3.1 Analyse chimique 47

II.3.2 Diffraction de rayons X 48

II.3.3 Mesures des surfaces spécifiques 48

II.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) couplées 49

II.3.5 Spectroscopie Raman 49

II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) 50

II.3.7 Microscopie électronique par transmission et analyses EDX 50

II.3.8 Spectroscopie des rayons X. 51

II.3.9 Dosage des sites acides et basiques par thermo-désorption programmée (TPD) 53

II.3.10 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 54

II.3.11 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) 59

II.3.12 Mesures de conductivité électrique 62

II.4. Références 64

II.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première est consacrée à la description du test catalytique et des méthodes d'analyse employées pour l'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs. La seconde présente les différentes techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique des catalyseurs.

II.2. Test catalytique et méthodes de calcul

II.2.1 Description du montage

Le montage réalisé permet l'étude de l'ammoxydation du propane en phase gazeuse à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe (Figure II.1). Le système peut être alimenté de manière indépendante en mélange Ne/He (10 %), O_2, C_3H_8 et NH_3. L'utilisation d'ammoniac, dû à son caractère corrosif, impose l'usage de tubes en acier inoxydable, ainsi que de matériel adapté à ce gaz (détendeur, débitmètre massique). Les gaz sont distribués par des débitmètres massiques de type Brookfield permettant une régulation précise des débits et sont préchauffés en amont du réacteur/four grâce à une boite chaude maintenue à 150 °C.

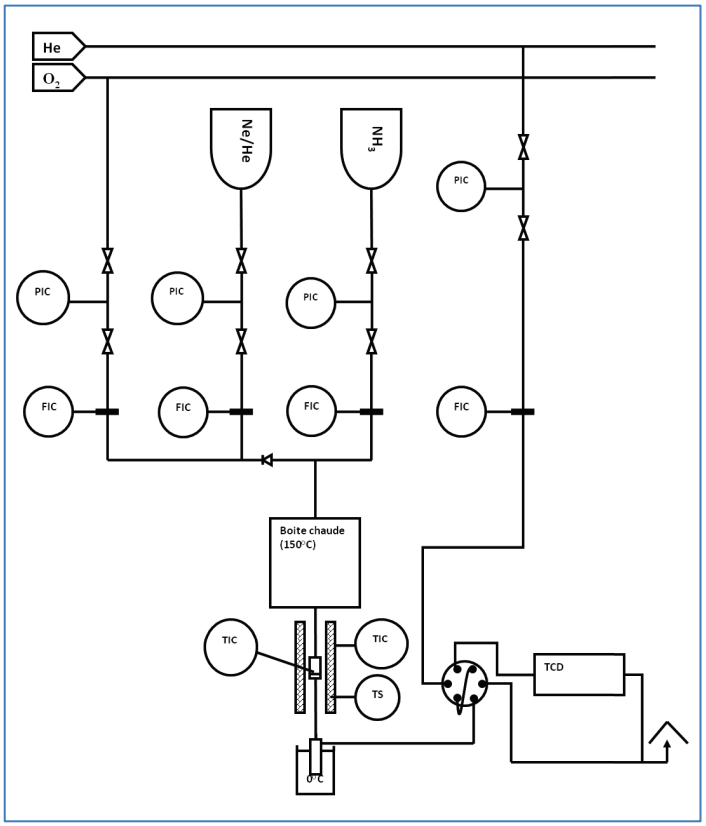


Figure II.1. Schéma du montage pour le test des catalyseurs.

Un capteur de pression est placé en amont du réacteur afin de couper l'alimentation en réactif en cas de surpression dans le test, dû par exemple à une polymérisation de l'acrylonitrile dans les tuyaux. Un réacteur droit à lit fixe en pyrex a été utilisé, dont le schéma est présenté sur la Figure II.2. Le catalyseur est placé sur le fritté et un doigt de gant permet de mesurer la température directement au sein du lit catalytique. Le réacteur est positionné dans un four qui permet le maintien du catalyseur à la température de réaction qui est de 500 °C dans les conditions standard. La température de ce four est mesurée par un second thermocouple situé dans l'enveloppe du four. Un ajustement manuel de la température du four est réalisé en fonction de la température mesurée par le thermocouple situé dans le doigt de gant du réacteur. En l'absence de réaction catalytique, la différence de température entre le four et le doigt de gant est inférieure à 5 °C. La réaction d'ammoxydation du propane est une réaction très exothermique. La différence de température mesurée entre le four et le doigt de gant peut atteindre 80 à 100 °C, bien que la valeur moyenne de cet écart ait été mesurée autour de 40-60 °C. Ce paramètre varie en fonction du catalyseur et du temps de contact choisi.

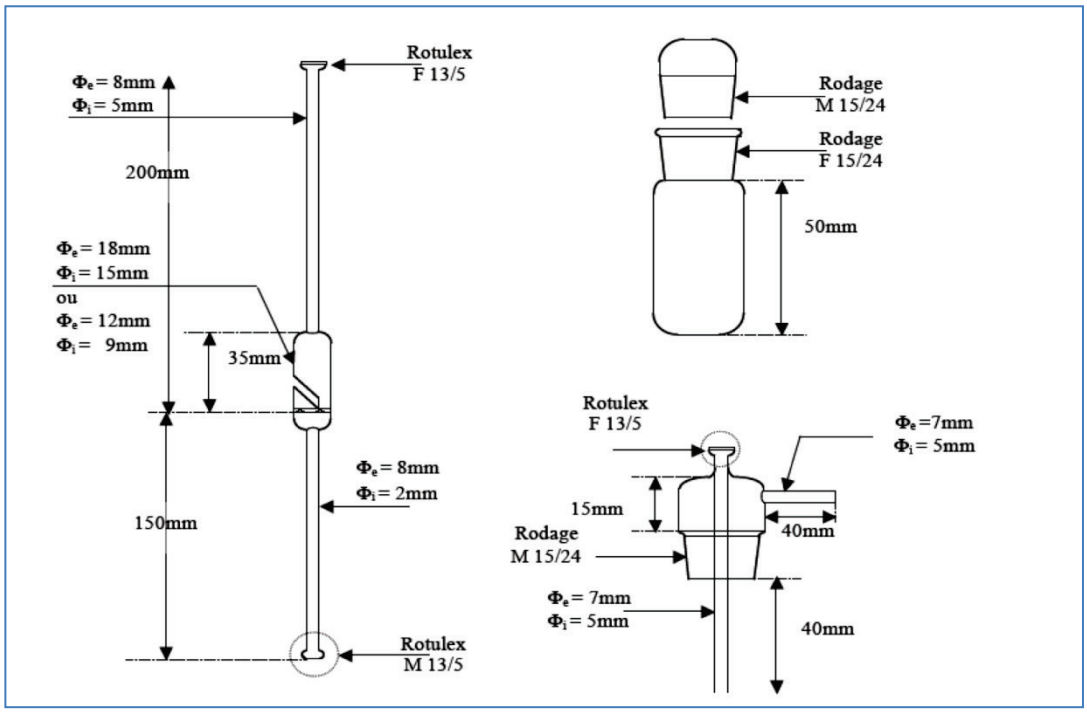


Figure II.2. Schémas du réacteur et du système de condensation.

Après réaction, les produits liquides (acétonitrile, acrylonitrile, …) sont condensés dans un piège plongé dans de l'eau refroidie à 0 °C à l'aide de glace. En raison de la forte propension de l'acrylonitrile à polymériser, le temps de piégeage pour l'analyse des produits liquides a du être considérablement réduit (entre 1 et 5 minutes). Ce piégeage pour analyse est réalisé dans une masse connue d'isopropanol.

II.2.2 Système d'analyse et étalonnage

Les réactifs et produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les gaz sont analysés directement en ligne, tandis que les produits liquides piégés sont analysés hors ligne. L'utilisation d'un mélange Ne/He à 10 % molaire comme gaz vecteur permet de quantifier précisément les gaz analysés en ligne, indépendamment des variations de pressions et de températures possibles dans la boucle d'échantillonnage, le néon servant d'étalon interne

Identification des produits formés

Les gaz formés ont été identifiés à l'aide d'un chromatographe couplé à un spectromètre de masse (µGC-MS) de SRA Instrument, utilisant un jeu de trois colonnes. Le premier module est composé d'une colonne de 10 m de tamis moléculaire, avec backflush Poraplot U (3 m) sous argon. Le second module est une colonne Poraplot U de 8 m, d'épaisseur de film de 3 µm, avec backflush Poraplot Q (1 m) sous hydrogène. Le troisième module est composé d'une colonne d'alumine de10 m, d'épaisseur de film de 3 µm, sans backflush et sous hydrogène. La détection se fait grâce à un détecteur à conductivité thermique (TCD) en sortie de chaque module, et par couplage avec une analyse par un spectromètre de masse Agilent 5975C Inert MS (à impact électronique) pour les modules 2 et 3. La spectroscopie de masse est utilisée pour identifier les composés analysés mais les données quantitatives sont obtenues par la détection TCD du microGC. Ont ainsi été identifiées les formations de CO, CO_2, ainsi que de N_2O, d'éthylène, d'éthane, et de propène. Les produits liquides ont été identifiés à l'aide d'une chromatographie à deux dimensions également couplée à une analyse par spectroscopie de masse (GC-2D-MS). Le chromatographe Agilent GC 6890N, utilisé est équipé d'un passeur d'échantillons Automatic Sampler 7683B, un injecteur split-splitless, un détecteur NPS (spécifique de l'azote), un spectromètre de masse Mass Detector 5975B, et un modulateur Zoex Modulataor (deux étages de modulation thermique / modulateur cryogénique). Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes : hélium comme gaz vecteur, injection de 1 µL, mode split 100/1. Les paramètres de température pour la première colonne sont de 40 °C pendant 2 minutes, puis une rampe de 1,5 °C.min^{-1} jusqu'à 250 °C, puis une rampe de 8 °C.min^{-1} jusqu'à 300 °C, et enfin un pallier de 10 min à 300 °C. Le four de la seconde colonne est programmé pour une température initiale de 40 °C pendant 2 min, puis une rampe de 1,7 °C.min^{-1} jusqu'à 275 °C, puis une rampe de 8 °C.min^{-1} jusqu'à 320 °C et enfin un palier à 320 °C pendant 12,5 min. Le débit est constant à 2,2 mL.min^{-1}. Le système de modulation est réglé avec un jet d'air chaud à 280 °C, de 350 ms, et un jet froid d'azote liquide de 12 s. La fréquence d'analyse MS est réglable pour des masses de 45 à 300 jusqu'à 22 scans.s^{-1}. Les colonnes utilisées pour l'identification des produits sont une colonne ZB1 (Phenomenex) de 30 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre externe, et

d'épaisseur de film de 1 µm suivie d'une colonne VF17 (Varian) de 1,5 m de longueur, 0,1 mm de diamètre externe et d'épaisseur de film 0,2 µm. Ce jeu de colonnes sert pour l'identification des essences et des composés légers.

Les produits principaux identifiés sont l'acrylonitrile, l'acétonitrile, et le propionitrile. Ce dernier est issu de l'hydrogénation de l'acrylonitrile, dans le piège utilisé. On considèrera donc que le propanenitrile formé correspond à de l'acrylonitrile. Ont également été identifiés sous forme de traces, l'acide cyanhydrique et des produits de condensation de l'acrylonitrile (comme le propanenitrile, 3,3'-iminobis-), du butanenitrile (produit de la réaction de l'acide cyanhydrique et de l'acrylonitrile). Ces traces n'ont pas été considérées pour les calculs de bilan matière et de sélectivité.

Analyses des produits gazeux

Le propane ainsi que les produits gazeux sont analysés en ligne par chromatographie gazeuse avec un chromatographe Shimadzu GC-2014, équipé d'une vanne 10 voies Vinci elle-même équipée d'une boucle d'échantillonnage de 1 mL. La colonne utilisée est une colonne capillaire Carboxen 1010, de 30 m de longueur et de 0,53 µm de diamètre externe. Le détecteur à conductivité thermique est maintenu à 225 °C, tout comme la boucle d'échantillonnage. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Le néon introduit en tant que gaz inerte sert alors d'étalon interne. Sont ainsi quantifiés, le néon, le dioxygène, le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propène et le propane. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure II.3.

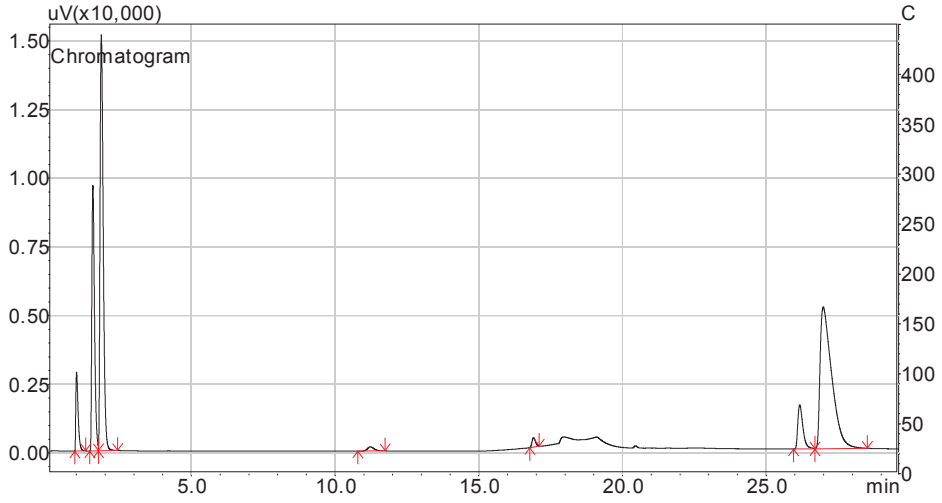


Figure II.3. Exemple de chromatogramme d'analyse des gaz en ligne.
Dans l'ordre sur le chromatogramme : Ne, O_2, CO, CO_2, N_2O, C_3H_6, C_3H_8.

Analyses des produits condensés

Les produits de la réaction sont analysés sur un chromatographe Shimadzu GC-2014 équipé d'un injecteur automatique Shimadzu AOC-20i. La colonne capillaire utilisée est une colonne Nukol de 30 m de longueur et de 0,53 µm de diamètre externe. Le volume injecté est de 1 µL en mode splitless. La température de l'injecteur et du détecteur est de 220 °C. Les étalonnages ont été effectués avec des produits commerciaux. Les analyses sont réalisées sans étalon interne, la répétabilité de l'injecteur automatique le permettant. Trois produits ont été étalonnés dans l'isopropanol : l'acétonitrile, l'acrylonitrile et le propionitrile. La Figure II.4 présente un exemple de chromatogramme d'analyse des produits liquides.

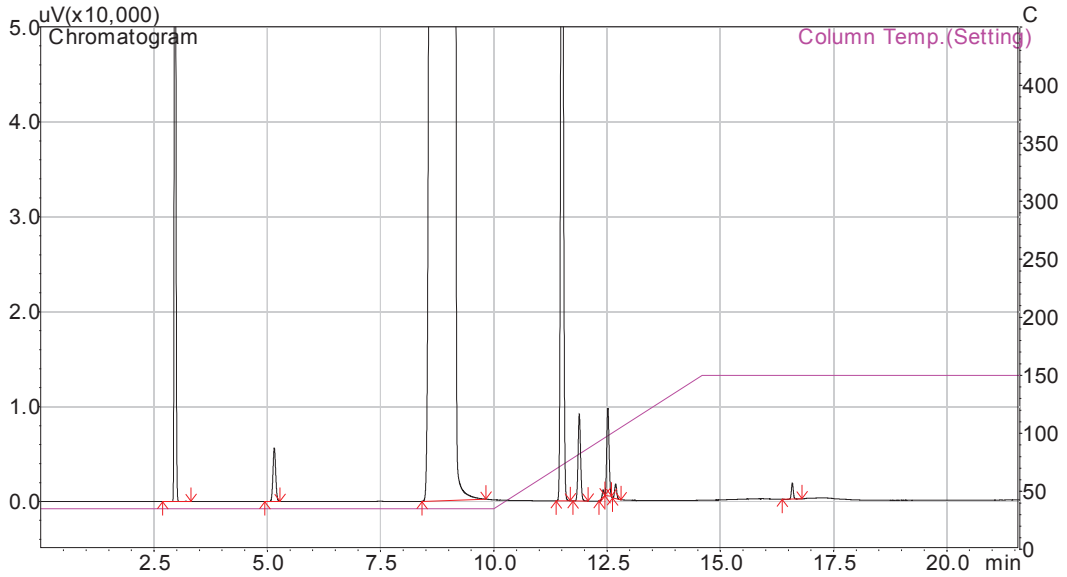


Figure II.4. Chromatogramme d'analyse des produits liquides. Dans l'ordre sur le chromatogramme : NH_3 (non quantifié), acétone (solvant résiduel), isopropanol, acrylonitrile,acétonitrile, propanenitrile, butanedinitrile.

II.2.3 Méthodes de calculs des principales grandeurs utilisées

Les principales grandeurs calculées ont été la conversion du réactif, la sélectivité en produit obtenu, la vitesse intrinsèque de transformation du propane et l'énergie apparente d'activation de la réaction. La vitesse massique de débit gazeux (M/F) proportionnelle à un temps de contact, représente la masse de catalyseur divisée par le débit total du mélange gazeux. Les quantités des produits obtenus après la réaction ont été corrigées en utilisant le facteur correctif f pour l'étalonnage interne afin d'éliminer les erreurs dues aux effets de dilution.

La conversion du propane, les sélectivités et les rendements en différents produits sont définis comme suit :

$$Conversion\ du\ propane\ (\%) = 100 \times \left(1 - \frac{nombre\ de\ moles\ de\ propane\ restantes}{nombre\ de\ moles\ de\ propane\ initiales}\right) \quad (1)$$

$$Sélectivité\ du\ produit\ X\ (\%) = K_X \times 100 \times \frac{nombre\ de\ moles\ de\ produit\ X\ formées}{nombre\ de\ moles\ de\ propane\ ayant\ réagi} \quad (2)$$

$$Rendement\ en\ produit\ X\ (\%) = K_X \times 100 \times \left(\frac{nombre\ de\ moles\ de\ produit\ X\ formées}{nombre\ de\ moles\ de\ propane\ initiales}\right) \quad (3)$$

$$\text{Où } K_X = \frac{nombre\ carbone\ du\ produit\ X\ formé}{3} \quad (4)$$

Le calcul de l'énergie d'activation a été fait à partir de l'équation d'Arrhenius.

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

Pour obtenir l'énergie d'activation, nous avons tracé l'évolution du logarithme népérien de la conversion du propane en fonction de l'inverse de la température. Afin d'être sur de calculer des énergies apparentes correctes nous avons limité la conversion du propane à 15 %. Le bilan par rapport au carbone a été calculé pour chaque analyse en mesurant les quantités de produits apparus et les conversions en réactifs. Ces bilans sont réalisés en tenant compte des équations suivantes :

$$C_3H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O \quad (6)$$

$$C_3H_8 + 2\ O_2 + NH_3 \rightarrow C_3H_3N + 4\ H_2O \quad (7)$$

$$C_3H_8 + 3\ O_2 + NH_3 \rightarrow C_2H_3N + 4\ H_2O + CO_2 \quad (8)$$

$$C_3H_8 + \frac{7}{2}\ O_2 \rightarrow 4\ H_2O + 3\ CO \quad (9)$$

$$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ H_2O + 3\ CO_2 \quad (10)$$

Pour toutes les analyses, les bilans de matière étaient de 100± 2 %. Compte tenu des écart-types (<0,1) obtenus sur les valeurs de la conversion, cette dernière sera donnée avec une décimale et les sélectivités sans décimale.

Pour contrôler l'exothermicité présentée par les catalyseurs VAlON lorsqu'ils sont utilisés à forte conversion la montée en température jusqu'à la température de catalyse a été effectuée avec une atmosphère appauvrie en oxygène d'environ 50 %. L'activation du catalyseur commençant autour de 450-470 °C, ceci permet de réduire fortement l'exothermicité initiale. Puis, on augmente la quantité

d'oxygène progressivement tout en réduisant la température du four, de manière à ne jamais dépasser 520 °C, pour finalement retrouver les conditions standard de test.

Etant donné que les catalyseurs présentent une période d'activation d'environ 12 heures, toutes les mesures ont été faites après une telle période, en régime stationnaire à la température de catalyse. Nous avons choisi de faire à la fois des mesures à forte conversion pour juger des performances atteignables et à faible conversion afin de s'affranchir des limitations diffusionnelles possibles et de caractériser les performances intrinsèques des catalyseurs.

La productivité en acrylonitrile sera définie comme la masse d'acrylonitrile produite par heure et par kilogramme de catalyseur.

II.2.4 Conditions expérimentales standard

Les performances catalytiques sont évaluées en conditions standard à 500 °C. Le catalyseur est placé sous mélange réactionnel quelques minutes puis chauffé jusqu'à 420 °C à raison de 10 °C.min^{-1}, puis jusqu'à 500 °C à 5 °C.min^{-1}. La composition du flux gazeux est la suivante : $C_3H_8/O_2/NH_3/(Ne+He)$ = 1,25/3,15/2,4/1,7. La masse de catalyseur testée représente un lit d'une hauteur de 5 mm, permettant au doigt de gant d'être bien situé au cœur du lit catalytique. Lorsque la masse utilisée est inférieure à 100 mg, une masse complémentaire de carbure de silicium est ajoutée. Les conditions de tests ont été choisies de manière à ne jamais situer le mélange $C_3H_8/NH_3/O_2$ dans le domaine explosif comme le montre la Figure II.5.

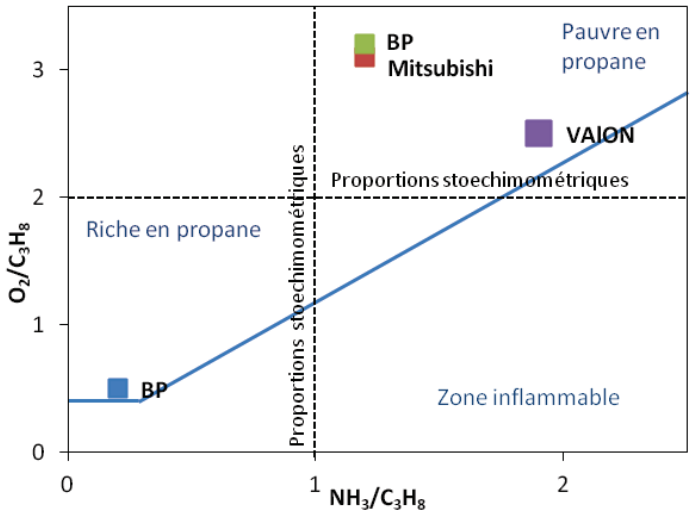


Figure II.5. Diagramme montrant la composition du mélange gazeux utilisé et le domaine d'explosivité du mélange $C_3H_8/NH_3/O_2$. Le mélange utilisé a un rapport O_2/C_3H_8 de 2,5 et un rapport NH_3/C_3H_8 de 1,9. Sources : BP (riche en propane) [1], BP (pauvre en propane)[2], Mitsubishi [3].

II.2.5 Test à blanc et influence des volumes morts

En l'absence de catalyseur, la conversion est inférieure à 2 %. On peut donc considérer que les propriétés catalytiques mesurées sont bien celles du catalyseur testé (Figure II.6). Du carbure de silicium a été utilisé comme diluant dans tous les tests à faible masse de catalyseur ; un test à blanc avec 100 mg de SiC montre une activité relativement importante avec vraisemblablement l'activation du propane sur le carbure de silicium et une réaction en phase gaz dans le volume mort du réacteur. Lorsque ce volume mort est réduit via l'utilisation de billes de quartz de 3 mm de diamètre la conversion retombe à 2 % (Figure II.6). Les tests catalytiques des solides ont donc été systématiquement effectués en réduisant ainsi le volume mort.

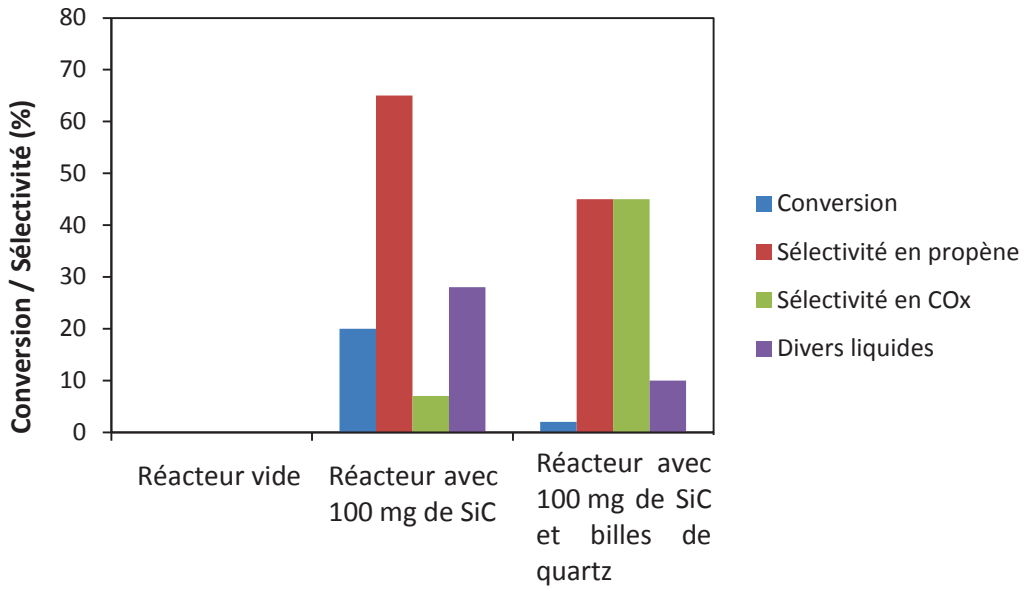


Figure II.6. Résultats des tests catalytiques effectués sans catalyseur ; conditions standard : vitesse massique horaire : 20,4 $g.L^{-1}.h^{-1}$, température : 500 °C, composition du flux gazeux : $C_3H_8/O_2/NH_3/(Ne/He)$= 1,25/3,15/2,4/1,7.

II.3. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

II.3.1 Analyse chimique

Les teneurs en éléments présents dans les différents catalyseurs ont été déterminées par le Service d'Analyses de IRCELyon par émission atomique à plasma ICP-OES avec un spectromètre ACTIVA (Jobin Yvon). Une mise en solution préalable par attaque en milieu acide est nécessaire, la nature de l'acide dépendant de l'élément à solubiliser. Les analyses de carbone et d'azote ont été en partie réalisées par le Service Central d'Analyses du CNRS de Solaize. L'échantillon subit une

combustion à 1050 °C dans un mélange hélium-oxygène. Une réduction de l'oxyde d'azote en N_2 sur cuivre est réalisée à 450 °C. Les gaz N_2, CO_2, H_2O sont séparés sur colonne chromatographique et analysés à l'aide d'un catharomètre, avec une précision de ± 0,3 %. Une seconde partie des analyses a été réalisée sur un analyseur élémentaire automatique Thermo Scientific MAS 200R. La reproductibilité des différents types de mesure a été vérifiée et validée. La précision est également de ±0,3 %.

II.3.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées en mesurant les angles de diffraction par les plans cristallins. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin de l'échantillon à analyser (d_{hkl} = distance inter-réticulaire des familles de plans hkl) et du rayonnement incident de longueur d'onde λ par la loi de Bragg :

$$2\, d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \quad \textbf{(11)}$$

Où n est l'ordre de diffraction.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Brücker D5005 qui émet la radiation CuK_α (λ = 0,154184 nm). Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire allant de 3° à 80° (2θ) avec un pas de 0,02° (2θ) pour une durée d'acquisition de 1 seconde par pas. Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel Eva commercialisé par la société Siemens, et en utilisant la base de données ICDD pour l'identification des phases cristallines.

II.3.3 Mesures des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées par la méthode BET (Brunauer Emmet et Teller) par adsorption d'azote à température de liquéfaction sur le solide. La quantité d'azote adsorbée à -196 °C est mesurée par volumétrie. L'appareil utilisé est un Micrometrics ASAP 2020. Les solides sont préalablement désorbés environ 5 heures sous vide de 5.10^{-3} Pa à 300 °C. L'étude complète des isothermes d'adsorption-désorption a également été faite et a permis de déterminer, à l'aide des modèles appropriés et en utilisant la méthode BJH (Barret Joyner Halenda), le diamètre et la distribution des tailles de pore. Les échantillons ont été également préalablement désorbés pendant 5 heures à 300 °C sous vide secondaire, de l'ordre de 5.10^{-3} Pa.

II.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD) couplées

L'évolution thermique des solides a été étudiée par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique couplées avec un appareil Setaram TG92. Le creuset utilisé est en platine. L'appareil permet une programmation linéaire de température (1 ou 5 °C.min^{-1}) et le maintien de l'échantillon à analyser (environ 30 mg) sous un balayage d'air ou d'azote (40 mL.min^{-1}).

II.3.5 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, donne accès aux niveaux de rotation et de vibration d'une molécule, d'un cristal ou d'une molécule. Cette spectroscopie est complémentaire de la spectroscopie infrarouge car les règles de sélection sont différentes. L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique, alors que la diffusion Raman est observée lorsque le mouvement de vibration étudié entraine une variation de la polarisabilité. Les photons de la radiation excitatrice qui peut être choisie dans un domaine s'étendant de l'ultra-violet au proche infrarouge, sont diffusés sans changement de fréquence (effet Rayleigh) ou diffusés avec changement de fréquence (effet Raman Stokes ou anti-Stokes). Dans ce cas, la différence entre l'énergie du photon incident $h\nu_0$ et celle du photon diffusé $h\nu_D$ est indépendante de la radiation excitatrice et ne dépend que des niveaux énergétiques de la vibration (ou de la rotation) de la molécule ou du cristal.

Les spectres Raman sont enregistrés avec un spectromètre LabRAM HR UV-vis-NIR (Jobin Yvon) en utilisant une raie excitatrice à 514 nm d'un laser Argon-Krypton RM2018 (Spectra-Physics). La lumière est dispersée par un réseau de diffraction comportant 1800 tr.min^{-1} ou 300 tr.mm^{-1}. L'objectif utilisé permet un grossissement de x 50. Une étude en puissance est réalisée sur chaque type d'échantillon pour déterminer la puissance optimale induisant un échauffement laser négligeable. Ainsi la puissance du laser lors des analyses est de l'ordre de 1 mW. L'homogénéité des échantillons à l'échelle du micron est contrôlée par comparaison de spectres réalisés en plusieurs points. Une cartographie de l'échantillon peut être réalisée grâce à un système automatique de déplacement de l'échantillon (cartographie réalisée avec une centaine de points environ).

Les échantillons sont analysés à température ambiante et sous air. De plus, quelques spectres d'échantillons maintenus à 500 °C grâce à une cellule chauffante (Linksam THMS600) ont également été enregistrés.

II.3.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron (XPS) est une technique d'analyse de surface qui apporte des informations sur la nature et les concentrations relatives des espèces constituant les premières couches atomiques d'un solide (profondeur d'analyse de l'ordre de 3 à 5 nm). Les spectres XPS ont été enregistrés avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD utilisant un analyseur hémisphérique travaillant sous un vide de 5 $.10^{-8}$ Pa. La source utilisée est un faisceau monochromatique de photon X provenant de la radiation Al K_α (1486,6 eV). L'énergie d'analyse est de 20 eV. La surface analysée est de 700 x 300 µm. Une neutralisation des charges électrostatiques de l'échantillon est effectuée.

Pour les analyses quantitatives, les intensités des pics ont été mesurées en intégrant les aires des pics. Les rapports atomiques des éléments en surface sont calculés en utilisant la relation suivante :

$$\frac{n_V}{n_{Al}} = \frac{I_V}{I_{Al}} \times \frac{\sigma_V}{\sigma_{Al}} \times \frac{\lambda_V}{\lambda_{Al}} \times \frac{T_V}{T_{Al}} \quad (12)$$

I : aire du pic

σ_x : sections efficaces de photo-ionisation des éléments

λ : libre parcours moyen des électrons (fonction de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau)

T : fonction de transmission du spectromètre

Du fait de l'évaluation des paramètres λ et T, l'analyse quantitative se fait avec une précision d'environ 15 %. L'incertitude de l'intensité des raies est inférieure à 5 %. Les spectres des niveaux N1s, V2p, Al2p, O1s, et C1s ont été enregistrés à 90° (angle normal par rapport au plan de surface), en utilisant une source monochromatique de rayons X, Al K_α avec une énergie de passage de 20 eV, et une taille d'ouverture de spot de 300 µm x 700 µm. Les charges des échantillons sont corrigées en fixant l'énergie de liaison du carbone (C1s) à 284,5 eV.

II.3.7 Microscopie électronique par transmission et analyses EDX

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à haute résolution JEM 2010. En microscopie électronique par transmission, le faisceau d'électrons (accélérés sous 200 kV) traverse l'échantillon. En mode image, la diffraction électronique produit une information contrastée pouvant aussi contenir des données structurales (réseaux). Lorsque la résolution devient inférieure ou égale aux paramètres du réseau cristallin, un contraste lié à la structure se superpose au contraste de diffraction ce qui permet l'étude de détails structuraux inaccessibles par d'autres techniques. Le microscope utilisé qui possède une résolution point par point de 0,194 nm permet une telle étude. L'analyse EDX est basée sur la mesure de l'énergie des photons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau incident d'électrons. L'énergie hν mesurée est caractéristique de la nature de l'élément.

II.3.8 Spectroscopie des rayons X.

Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES)

Le passage de rayons X au travers d'un solide donne lieu à un phénomène d'absorption. Les intensités avant et après absorption obéissent à une loi de type Beer-Lambert et la perte d'intensité dI(E) est proportionnelle à l'intensité initiale I(E) et à l'épaisseur traversée. On a :

$$dI(E) = -\mu(E).I(E).dx \quad \textbf{(13)}$$

où µE représente le coefficient d'absorption linéaire qui dépend de E. Par intégration, on obtient la relation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad \textbf{(14)}$$

I et I_0 sont respectivement les intensités incidente et transmise. Le coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde et change abruptement au seuil d'absorption des éléments constituants le solide (atomes absorbeurs). D'un point de vue microscopique, les rayons X d'énergie E = hv excitent alors un électron de la couche interne (1s au seuil K, 2s au seuil L_1, 2p pour les seuils L_2 et L_3) de l'atome absorbeur. Si l'énergie E est inférieure à l'énergie d'ionisation, on observe des transitions électroniques des niveaux profonds vers les premiers niveaux vacants. Ces transitions donnent lieu au spectre XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 100 eV au-delà. Le XANES apporte donc des informations sur l'ordre local des composés [4], contrairement à des méthodes telles que la diffraction des rayons (XRD) qui nécessitent une structure régulière du matériau. En ce sens et pour cette étude, la spectroscopie XANES est particulièrement bien adaptée, les solides étant principalement amorphes. De plus cette technique appliquée au seuil K du vanadium, permet de calculer un degré d'oxydation moyen du vanadium et de caractériser son environnement.

Spectroscopie d'émission de rayons X

La spectroscopie d'émission de rayons X est une technique relativement nouvelle d'étude de la structure électronique des échantillons massiques, idéale en raison de la profondeur de pénétration des rayons X mou dans l'échantillon (environ 0,1 µm pour les rayons X). En spectroscopie d'émission de rayons X, l'échantillon est soumis à un rayonnement X d'énergie légèrement supérieure à l'énergie du seuil d'absorption de l'élément étudié. Ce rayonnement provoque la création d'une lacune électronique de niveau 1s. Cette lacune est alors remplie par dégénérescence d'un électron d'une couche supérieure (et donc d'énergie supérieure). L'excès d'énergie est alors évacué par

l'émission d'un photoélectron K. Ce phénomène est un phénomène de fluorescence des rayons X. La fluorescence K la plus forte résulte des transitions de niveau 2p à 1s (signaux K_α). Les transitions 3p-1s sont approximativement huit fois moins énergétiques que ces transitions K_α, et les transitions d'orbitales plus hautes le sont 50 à 100 fois moins [5]. Ces deux types de transitions sont nommés K_β. Les orbitales 3p participent aux liaisons moléculaires du métal considéré avec ses ligands. En raison de la localisation de la lacune électronique du noyau, la spectroscopie XES fournit un tableau détaillé, spécifique à un élément, de la structure électronique autour d'un atome donné sans aucune contribution de la part des atomes environnant, y compris le substrat. La radiation émise est principalement constituée par la dégénérescence des électrons de valence du même atome. La technique permet donc de sonder les états de valence occupés du noyau étudié et donc de caractériser son environnement proche. Cette technique est relativement nouvelle car, bien que ses fondements théoriques soient connus depuis longtemps, des limites pratiques existaient, à la fois en ce qui concerne l'émission de rayons X à une longueur d'onde déterminée, mais également en ce qui concerne l'analyse du rayonnement X d'émission produit, dont l'intensité est extrêmement faible comparée aux signaux principaux K_α.

Instrumentation et mise en œuvre des deux techniques

Les études par spectroscopie d'émission et d'absorption des rayons X ont été réalisées sur la ligne de faisceau ID26 à l'ESRF (Grenoble, France). L'énergie des électrons de l'anneau de stockage est de 6,0 GeV ; Le courant de l'anneau varie entre 150 et 200 mA. L'énergie d'incidence (5500 eV), supérieure de 35 eV au-delà du niveau K du vanadium, est sélectionnée via une paire de monocristaux Si(220). Les harmoniques supérieures sont supprimées grâce à deux miroirs de silicium à 3,0 mrad. La taille du faisceau sur l'échantillon est de 0,3 mm horizontalement et 1 mm verticalement, avec un flux total d'environ 10^{13} photons.s^{-1}. Nous avons utilisé un analyseur composé du plan (333) de Bragg d'un wafer sphérique (R= 850 mm) de Germanium de 89 mm de diamètre. La largeur spectrale de détection de l'émission des rayons X est de 0,6 eV. Une photodiode Avalanche (APD) est utilisée comme détecteur. Le temps de comptage d'un spectre XES est de 5 minutes. Pour l'étude in situ, des spectres XES ont été enregistrés durant la mise en conditions catalytiques et durant le test catalytique sous différentes atmosphères. Le signal K_β principal et les signaux K_β satellites sont mesurés entre 5390 et 5442 eV avec un pas de 0,5 eV, et normalisés par l'intégralité de l'intensité spectrale. Pour la réalisation des études quantitatives des données XES, la contribution principale $K\beta_{1,3}$ est ajustée en utilisant des fonctions pseudo-Voigt et soustraite du bruit de fond. Après chaque spectre XES, un spectre XANES du catalyseur est enregistré en effectuant un balayage rapide de 5442 à 5742 eV avec un pas de 0,1 eV (2 min de scan par scan). Une diode au silicium est alors utilisée comme détecteur. Le spectre d'absorption est normalisé pour avoir un saut de 1.

L'analyse de la zone avant le saut est réalisée après avoir soustrait la contribution du pic. L'intensité des pré-pics observés est définie comme le maximum d'intensité de ces pré-pics, dont le centre de masse est considéré pour définir leur position. Pour une meilleure compréhension de l'effet des ligands, de l'état de valence et de la coordination du vanadium sur la structure fine des spectres XES et XAS, nous avons également analysé différents composés de référence : V_2O_5, VN, VC, VB et VF_4, ainsi que des échantillons naturels de vanadinite, cavansite, goldmanite, et de magnétite substituée par du vanadium. Ces composés sont issus de collections minérales comme celle du Muséum national d'Histoire naturelle de Paris. Les données expérimentales XANES obtenues ont été comparées à celles obtenues sur différents composés de référence par Wong et al. [6], Giuli et al. [7], et Sutton et al. [8]

Des spectres XES ont été calculés par P. Glatzel en utilisant la théorie de la diffusion multiple et le code FEFF8.4 [9]. L'auto-cohérence du potentiel a été réalisée avec un cluster de 0,52 nm, à l'aide du potentiel d'échange Hedin-Lunqvist. L'addition de la part imaginaire du potentiel, égale à 0,6 eV a été utilisée pour prendre en compte la résolution expérimentale. La géométrie du cluster a été construite à partir des données de diffraction de rayons X standard (Tableau V.2). Les calculs de diffusions multiples ont été réalisés pour un rayon de 0,6 nm. Les spectres correspondant à des positions cristallographiques sans équivalent ont été moyennés. Les calculs des énergies des niveaux 2s pour les atomes libres ont été réalisés à partir de la procédure usuelle Herman-Skillman [10], avec un échange de paramètre en accord avec les recommandations de Schwarz [11].

Les expérimentations *in situ* ont été réalisées dans une cellule mise au point dans l'équipe [12]. Avant le test catalytique, le catalyseur frais (115 mg) est pressé sous forme de pastilles de 13 mm, et fixé dans le réacteur cellule. Quatre contrôleurs de flux massique sont utilisés pour produire le mélange réactionnel contenant C_3H_8, O_2, et NH_3 dans l'hélium, avec un flux total de 30 $mL.min^{-1}$. La réactivité du catalyseur est contrôlée à l'aide d'un spectromètre de masse en ligne VG ProLab (ThermoElectron Corporation). Les produits de réaction peuvent ainsi être identifiés mais pas quantifiés et les sélectivités n'ont donc pas été calculées.

II.3.9 Dosage des sites acides et basiques par thermo-désorption programmée (TPD)

Dosage des sites acides

Le dosage des sites acides est réalisé à l'aide d'une thermo-désorption programmée d'ammoniac. L'appareil utilisé est un analyseur BELCAT-M. On utilise un mélange gazeux de 5 % d'ammoniac dans l'hélium. Le détecteur est un TCD balayé sous hélium. Le catalyseur à analyser est d'abord traité thermiquement à 500 °C sous hélium puis refroidi à 100 °C. L'ammoniac est ensuite adsorbé en

balayant le catalyseur sous 30 mL.min^{-1} de mélange NH_3/He pendant 30 min. Un balayage d'hélium est ensuite appliqué pendant 15 min afin de purger l'excès d'ammoniac non adsorbé. La mesure est ensuite réalisée, avec une montée en température de 5 °C.min^{-1}. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'un solide de référence (fourni par le constructeur, NH_3-ZSM-5(MFI)) contenant une concentration de sites acides de 0,99 ± 0,01 mmol.g^{-1}.

Dosage des sites basiques

Le dosage des sites basiques est réalisé à l'aide d'une thermo-désorption programmée de CO_2 sur le même appareil BELCAT, et selon un protocole identique. Le mélange gazeux d'adsorption utilisé est un mélange de CO_2 dans l'hélium à 5 %. L'étalonnage a été réalisé par décomposition de quantités connues de $CaCO_3$, selon l'équation bilan suivante :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \textbf{(15)}$$

Une droite d'étalonnage est ainsi obtenue, permettant de déterminer le coefficient de réponse du détecteur TCD.

II.3.10 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une technique non destructive qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Elle consiste à observer, dans un champ magnétique intense, la réponse de certains atomes à un champ radiofréquence. Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$$\mu = \gamma I \qquad \textbf{(16)}$$

avec I : spin, μ : moment magnétique nucléaire et γ : rapport gyromagnétique du noyau considéré.

Seuls les noyaux de spin non nul peuvent être étudiés en RMN, les plus courants étant ceux de spin ½ comme ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P. En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux ont la même énergie. En présence d'un champ magnétique B_0, les spins ont 2I+1 niveaux d'énergie différents ce qui permet l'absorption ou l'émission d'énergie dans le domaine des radiofréquences (Figure II.7).

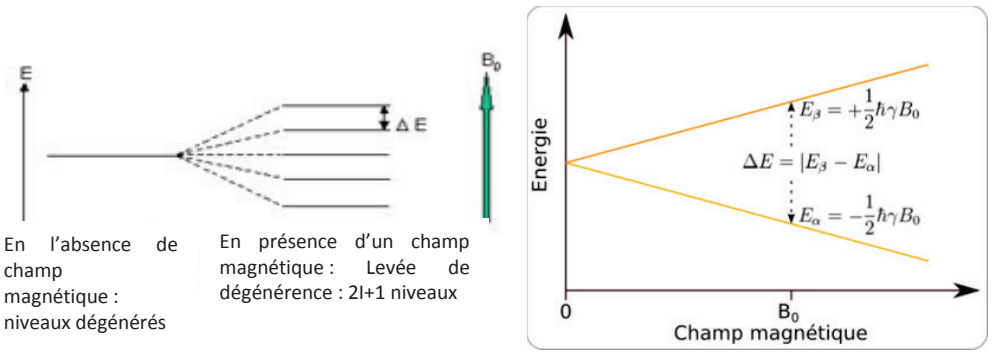


Figure II.7. Principe général de l'effet Zeemann.

La fréquence exacte de résonance des spins dépend essentiellement du noyau étudié et de l'intensité du champ magnétique. Elle varie légèrement en fonction de l'environnement du noyau étudié, car le nuage électronique autour de l'atome considéré constitue un écran magnétique. De la mesure de la constante d'écran, on peut déduire quels sont les voisins de l'atome observé. Par exemple, un carbone lié à un oxygène résonnera à une fréquence plus élevée qu'un carbone lié à un silicium : la différence est de quelques centaines d'Hertz, sur une valeur de quelques centaines de MHz. Pour avoir une mesure indépendante du champ magnétique, et donc de l'appareillage utilisé, on exprime cette différence en ppm, parties par million par rapport à la valeur exacte de fréquence de résonance d'un composé de référence, le tétraméthyl silane dans le cas du ^{1}H, ^{13}C et ^{29}Si et une solution de nitrate d'aluminium (1M) pour le ^{27}Al. C'est ce petit écart qui va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés.

$$\delta = \frac{(\nu_{ech} - \nu_{ref})}{\nu_{ref} \times 10^6} \quad (17)$$

Avec ν = fréquence d'émission en Hz et δ=déplacement chimique en ppm.

Une interaction encore plus fine peut être observée, selon que le noyau lié chimiquement au noyau étudié est à l'état fondamental ou excité ; l'absorption est alors décalée de quelques Hertz ou quelques dizaines d'Hertz : c'est le couplage scalaire. L'étude des temps de relaxation donne des renseignements supplémentaires sur la structure, notamment la mobilité des espèces étudiées.

Cas particulier de la RMN du solide

Dans les solides, il existe des interactions anisotropes supplémentaires (qui sont moyennées à 0 par le mouvement brownien en solution) : le couplage dipolaire, et l'anisotropie de déplacement chimique. Leur forte intensité peut masquer complètement les informations isotropes habituellement recherchées : le déplacement chimique et le couplage scalaire.

Le couplage dipolaire est l'interaction directe entre les dipôles magnétiques, à travers l'espace. Son intensité étant inversement proportionnelle au cube de la distance entre les noyaux, elle devient prépondérante dans les solides. Elle conduit à une distribution large de déplacements chimiques qui élargit les raies. La rotation à l'angle magique par rapport au champ magnétique (54,7° Magic Angle Spinning, MAS) permet de l'éliminer en grande partie. Cependant, il peut être intéressant de la conserver ou de la réintroduire dans les spectres pour faire des mesures de distances ou d'angles entre les noyaux

Pour chaque orientation du cristallite par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique d'un atome donné, prendra une valeur différente : c'est l'anisotropie de déplacement chimique. Dans un échantillon de poudre, le signal est constitué de la somme de toutes les orientations possibles pour les cristallites, donnant donc des raies larges, surtout si la symétrie est faible autour du noyau considéré. Là encore, la rotation de l'échantillon à l'angle magique (MAS Magic-Angle Spinning) permet de moyenner cette interaction. Si la vitesse de rotation n'est pas suffisante par rapport à l'anisotropie de déplacement chimique, on observe la bande centrale accompagnée d'un ensemble de bandes de rotation d'autant plus intenses que l'anisotropie de déplacement chimique (et donc l'asymétrie autour du noyau étudié) est importante. L'étude de l'anisotropie de déplacement chimique peut donner des informations sur la géométrie d'une molécule.

Pour les noyaux à spin supérieur à ½, il existe encore l'interaction quadripolaire : elle dépend du moment quadripolaire du noyau considéré et du gradient de champ électrique présent dans la molécule (et donc de sa symétrie). Elle peut dans certains cas atteindre plusieurs MHz et masquer complètement le spectre. Elle n'est moyennée par le MAS que dans les cas les plus favorables.

Etude RMN solide de l'aluminium

Les premières expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre 400 mHz Bruker, à une MAS de 12 KHz au sein de notre institut. Ces résultats ont mis en évidence qu'il était possible d'utiliser la RMN solide MAS pour caractériser les catalyseurs amorphes VAlON. Nous avons donc ensuite étudié nos catalyseurs sur un spectromètre Bruker 800 mHz, au sein du Centre de RMN Haut Champ de Lyon (France). Etant donné le noyau étudié, nous avons utilisé uniquement la MAS à 30 kHz. Afin de s'affranchir des possibles différences de relaxation des noyaux, des pulses à un angle très faible ont été utilisés. Cependant, étant donné le caractère amorphe des solides étudiés, il n'a pas été possible d'obtenir un affinement très important des pics. L'acquisition a été réalisée en utilisant le logiciel Topspin 3.0 de Bruker. La Figure II.8 présente les spectres obtenus à partir d'un VAlON-0,25 à 400 mHz et 800 mHz, afin d'illustrer le gain obtenu en travaillant à haut champ

magnétique. Les spectres ont été décomposés à l'aide du logiciel DMFIT, écrit par l'équipe de D. Massiot (Orléans, France) [13]. La cohérence de la décomposition a été vérifiée par itérations successives entre les spectres des différents composés de type VAlON. L'ajustement trouvé, en terme de nombre de pics, forme des pics, et déplacement chimique, permet de décomposer tous les spectres de composés VAlON. On peut donc en déduire que cette décomposition correspond bien à une réalité structurale des composés.

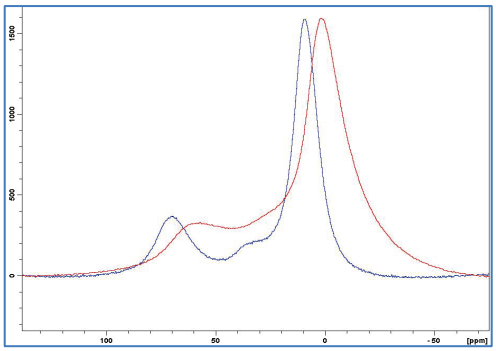


Figure II.8. Comparaison des spectres RMN solide ^{27}Al obtenus à une rotation à l'angle magique de 30 kHz, respectivement avec un champ magnétique de 9,4 T (400 mHz) (•) et 18,8 T (800 mHz) (•).

Cas particulier de l'étude des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

La RMN solide de l'aluminium 27 est utilisée depuis de nombreuses années pour tenter de caractériser les oxynitrures d'aluminium, et ce sont les progrès technologiques récents qui ont permis une réelle avancée. Mark E. Smith [14] a montré dans un article de 1992 que l'augmentation de la vitesse de rotation de l'échantillon permettait d'obtenir des spectres mieux définis à 14,3 KHz (sur un spectromètre 400 mHz). Ces évolutions de spectres sont présentées sur la Figure II.9.

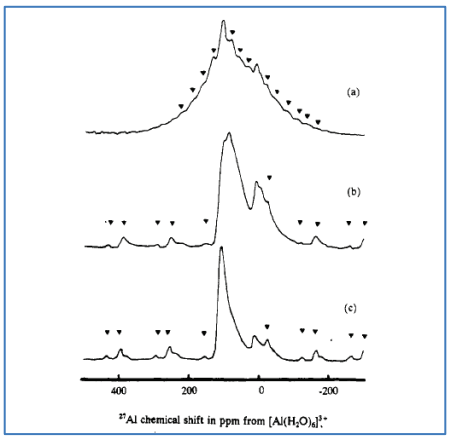


Figure II.9. Observation des unités structurales d'oxynitrure d'aluminium mixte $Al(O_3N)_4$ par spectroscopie RMN de ^{27}Al à la rotation à angle magique. Spectre RMN-MAS ^{27}Al à 9,4 T

de 15R AlN-polytypoid. Rotation à (a) 3 kHz, (b) 14,3 kHz et (c) 14,6 kHz.
(▼ indique les bandes de rotations). [14]

Bien que le gain soit important, on distingue toujours des bandes de rotation très proches des pics caractéristiques, ainsi qu'une forme de pic quadripolaire. Ces interactions quadripolaires ne peuvent être correctement annulées qu'en montant en champ magnétique. De plus, cette montée en champ permet également d'améliorer le caractère quantitatif de la spectroscopie RMN solide, en réduisant les espèces « muettes » c'est-à-dire, les espèces dont le signal RMN se confond avec la ligne de base. Ce phénomène est d'autant moins probable que le champ magnétique utilisé est important.

Dans le cas de la RMN solide de ^{27}Al, l'utilisation d'un haut champ magnétique permet de réduire considérablement les interactions quadripolaires, ce qui a pour effet d'affiner le spectre. Pour l'étude de composé cristallin, l'utilisation de ces hauts champs permet en général d'obtenir des pics fins, et donc d'identifier précisément les espèces présentes. J.J. Fitzgerald et al [15] ont également montré qu'il était possible, en utilisant un haut champ magnétique, de caractériser précisément des oxynitrures d'aluminium ($AlO_{4-x}N_x$). Les composés AlN_4, $AlON_3$, AlO_2N_2, AlO_3N, AlO_4 tétraédriques ont ainsi pu être identifiés en travaillant dans un champ magnétique de 14 T, soit 600 mHz. Ils ont démontré que l'utilisation d'un haut champ magnétique permettait effectivement de distinguer les différentes espèces oxynitrures d'aluminium. Cette identification est présentée sur la Figure II.10 et les principaux résultats repris dans le Tableau II.1.

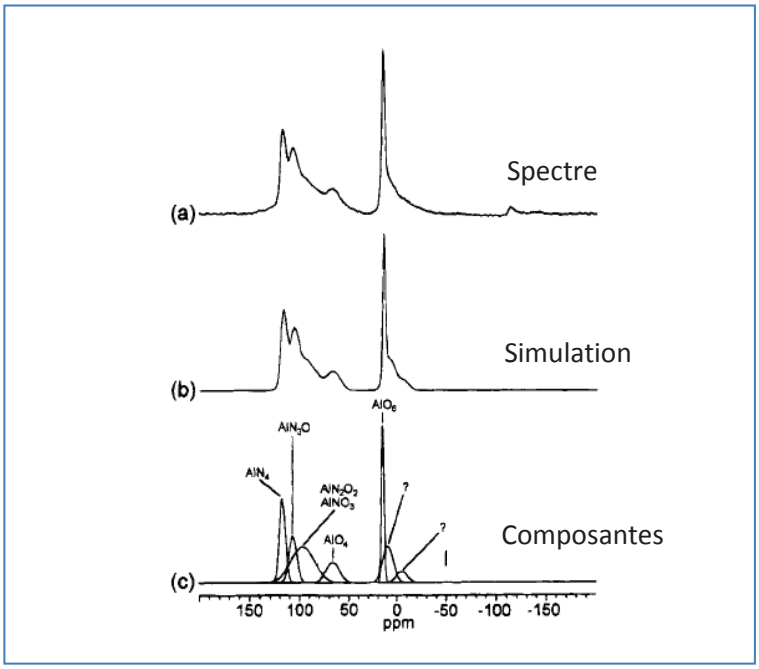


Figure II.10. Résultats de RMN ^{27}Al MAS à 14,1 T pour des poudres AlON préparées à 50 % molaire d'AlN : (a) spectre expérimental, (b) spectre simulé, et (c) Composantes issues de l'analyse par décomposition. [15]

Tableau II.1. Tentative d'attributions structurales des signaux RMN MAS ^{27}Al. [15]

Déplacement chimique de ^{27}Al (ppm)	Unité structurale	Matériaux
14	AlO_6	Al_2O_3 et γ-AlON
66	AlO_4	γ-AlON
96	$AlNO_3$	AlON ou composite Al_2O_3/AlN
96	AlN_2O_2	AlON ou composite Al_2O_3/AlN
106	AlN_3O	AlON ou composite Al_2O_3/AlN
114-117	AlN_4	AlN

II.3.11 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une technique spectroscopique sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité, elle permet une détection directe des espèces paramagnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure…) qui, par définition, possèdent un ou plusieurs électrons célibataires. L'information tirée des données RPE peut aller de la simple confirmation qu'une espèce paramagnétique inconnue est présente à une description détaillée de la sphère de coordination d'un ion déposé sur un support. L'un des principaux avantages de la RPE est sa grande sensibilité qui en fait une technique de choix pour l'étude des faibles concentrations en sites actifs.

Principe de la résonance paramagnétique électronique

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur H, les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en (2S + 1) états, chacun affecté d'un nombre quantique m_s (m_s = -S, -S+1, -S+2, ..., S). Cette séparation des niveaux est d'autant plus grande que H est intense. Cette levée de dégénérescence d'états de spin électronique est identique à la levée de dégénérescence d'états de spin nucléaire qui permet la RMN. Le moment magnétique $\vec{\mu}_e$ d'un électron est donné par l'expression :

$$\vec{\mu}_e = -g_e.\beta.\vec{S} \quad \textbf{(18)}$$

où $\vec{S}$ est le moment cinétique de spin, g_e le facteur g de l'éctron (égal à 2,0023), et β le magnéton de Bohr égal à $e.\hbar/2mc$ où –e et m sont la charge et la masse de l'électron. L'énergie de l'interaction entre le moment magnétique et un champ magnétique H orienté selon l'axe z est donnée par :

$$E = -\vec{\mu}_e.\vec{H} \quad \textbf{(19)}$$

Qui correspond, en mécanique quantique, à l'opérateur Hamiltonien suivant :

$$H = g_e.S_z.H_z \quad \textbf{(20)}$$

Où S_z, la composante permise du spin électronique dans la direction z, possède la valeur $+1/2$ ou $-1/2$. Il y a donc deux orientations permises du spin, parallèle ou antiparallèle à H_z (Figure II.11). β étant défini comme positif ainsi que g_e le niveau le plus bas avec $m_s = -1/2$ correspond à la situation où le champ magnétique $\vec{H}$ et le moment magnétique $\vec{\mu}_e$ sont parallèles ; dans le cas du niveau supérieur, ils sont antiparallèles. Ces deux niveaux sont séparés par l'énergie $\Delta E = g_e.\beta.H$.

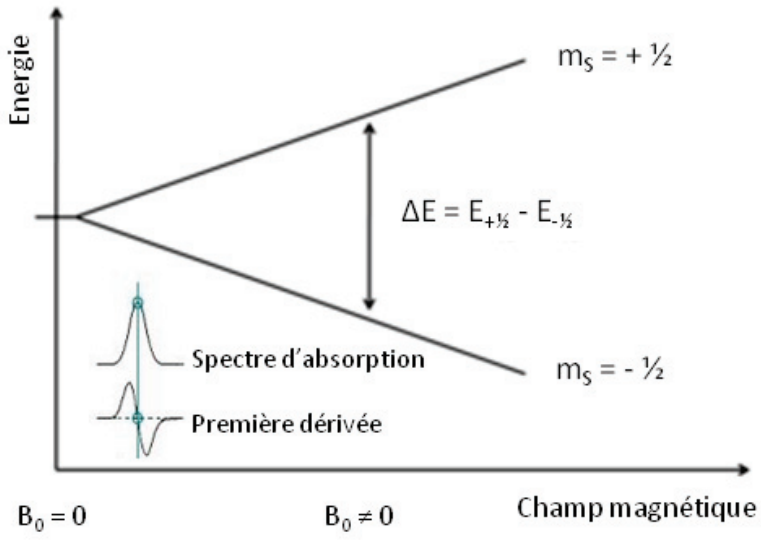


Figure II.11. Niveaux d'énergie d'un électron placé dans un champ magnétique d'intensité variable.

A l'équilibre thermique, et dans le champ appliqué H, les populations de ces deux niveaux sont données par la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad \textbf{(21)}$$

Où k est la constante de Boltzmann et n_1 et n_2 les populations des électrons caractérisés par les valeurs respectives de $m_s + 1/2$ et $-1/2$. A -196 °C et pour une fréquence de microonde de 9 GHz, n_1 et n_2 diffèrent de moins de 0,005. L'application d'un champ oscillant perpendiculaire à H induit des transitions entre les deux niveaux à condition que la fréquence ν_0 soit telle que la condition de résonance soit satisfaite :

$$h\nu_0 = g_e.\beta.H_0 \quad (22)$$

L'absorption d'énergie par les électrons pour passer du niveau inférieur au niveau supérieur représente le signal de résonance. Les populations n1 et n2 tendent alors à devenir égales. Les électrons retournent à leur niveau initial pour satisfaire l'équilibre de Boltzmann en cédant leur énergie $h\nu$ qui est dissipée dans le réseau par l'intermédiaire de mouvements (vibration-rotation-translation) du réseau appelés phonons. Ce phénomène, appelé relaxation spin-réseau, est caractérisé par la constante T_{1e} de décroissance exponentielle de l'énergie en fonction du temps. Le retour à l'état initial peut s'effectuer également par un échange d'énergie entre les spins sans qu'il y ait cession de l'énergie au réseau. Ce phénomène, appelé relaxation spin-spin, est caractérisé par la constante T_{2e}.

La largeur de raie de résonance ΔH est fonction de T_{1e} et T_{2e} suivant la relation :

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{T_{2e}} \quad (23)$$

En général, comme $T_{1e} > T_{2e}$, la largeur de raie dépend surtout des interactions spin-spin. Le temps T_{2e} augmente avec la distance entre les spins. Si T_{1e} est court, les niveaux d'énergie individuels du système de spin sont élargis en accord avec le principe d'incertitude $\Delta E.\Delta t > \hbar$ où le temps de vie Δt dans un état donné peut être assimilé à T_{1e}. On montre dans ce cas que :

$$\Delta H \propto \frac{1}{T_{1e}} \quad (24)$$

Comme T_{1e} dépend de la température selon une loi du type :

$$T_{1e} \propto T^{-n} \quad (25)$$

Où n varie selon le processus de relaxation, la diminution de la largeur de raie implique donc une diminution de la température de l'échantillon. Pour des raisons techniques, la fréquence de l'énergie incidente est maintenue constante, et c'est le champ magnétique qui varie (cas inverse de la RMN). De plus, pour faciliter le traitement du signal provenant du détecteur, un champ magnétique alternatif (en général 100 kHz) est superposé au champ magnétique lentement variable: on obtient alors la courbe dérivée du signal d'absorption (Figure II.11). Cette technique a été utilisée afin de caractériser les espèces V^{4+} présentes dans nos solides. Les spectres RPE ont été réalisés au sein du Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock (Rostock, Allemagne) sur un spectromètre EPR cw-spectrometer ELEXSYS 500-10/12 (Bruker), en utilisant une fréquence de modulation de 100 kHz et une modulation d'amplitude de 0,5 mT. Le champ magnétique a été étalonné en utilisant le 2,2-

diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate (DPPH) comme standard. Les simulations informatiques ont été réalisées à l'aide du programme SIM14S de Logos et al. [16].

II.3.12 Mesures de conductivité électrique

Deux échantillons à base d'oxyde et d'oxynitrure de vanadium et d'aluminium ont été caractérisés par mesures de conductivité électrique. Les échantillons ont été pastillés à une pression de $2{,}76.10^7$ Pa avec une presse Carver 4350.L pour s'assurer du bon contact électrique entre les grains de catalyseur. La pastille obtenue a ensuite été placée dans un tube en quartz horizontal entre deux électrodes de platine. Les flux de gaz sur l'échantillon sont contrôlés par des vannes à aiguilles fines et sont mesurés par des débitmètres capillaires. La température est contrôlée en utilisant des thermocouples soudés aux électrodes et, lorsqu'ils sont court-circuités, sont utilisés pour déterminer la conductivité électrique des échantillons, qui peut être exprimée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{t}{S} \qquad (26)$$

Où R est la résistance électrique et t/S est le facteur géométrique de la pastille incluant son épaisseur t (soit 3 mm), et l'aire de la section S de la pastille dont le diamètre est égal à 13 mm. La résistance électrique est mesurée avec un mégohmmètre (FLUKE 177 Digital Multimeter). Pour comparer les conductivités électriques des échantillons, il est nécessaire que les solides possèdent des textures et états de surfaces similaires. Cette exigence est aisément remplie étant donné que les deux échantillons ont des textures similaires. En fait, la conductivité électrique d'oxydes semi-conducteurs en poudre peut s'écrire telle que :

$$\sigma = An \qquad (27)$$

Où n est la concentration en principaux porteurs de charge et A est le coefficient de proportionnalité incluant la mobilité des principaux porteurs de charge et la charge élémentaire de l'électron, et dépendant de la compression de la poudre, du nombre et de la qualité des points de contact entre les particules [17]. Etant donné que les échantillons dont les surfaces BET sont similaires, ont été compactés à la même pression et que les mesures électriques sont standardisées, les facteurs A peuvent être considérés comme identiques pour les deux échantillons sous des conditions de mesure identiques. On notera que la conductivité électrique ainsi déterminée n'a aucune signification intrinsèque pour les solides considérés. Seules ses variations relatives pour un même échantillon en fonction d'une variable choisie (température, pression d'oxygène etc.) seront prises en considération.

L'état commun de référence pour la détermination de la conductivité électrique σ a été choisi sous air à pression atmosphérique et à 450 °C. A cette température, laquelle est dans la plage de température utilisée pour les réactions catalytiques, la plupart des espèces ioniquement adsorbées tel que H_3O^+, HO^- qui pourraient augmenter la conductivité surfacique de l'échantillon sont éliminées. Le solide est initialement chauffé à partir de la température ambiante jusqu'à la température voulue à raison de 5 °C.min^{-1}.

II.4. Références

[1] A.T. Guttmann, R.K. Grasseli, J.F. Brazdil, US Patent 4,746,641 (1988) assigned to The Standard Oil Company, OH, USA (later BP).

[2] A.T. Guttmann, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patent 4,788,317 (1988) assigned to BP Amoco.

[3] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, T. Umezawa, K. Kiyono, I. Sawaki, Eur. Patent 529,853 (1992) assigned to Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan.

[4] P. Glatzel, U. Bergmann, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 65.

[5] J.B. Kortright, A.C. Thompson, in : A.C. Thompson, D. Vaughan (Eds.), X-Ray Data Booklet, second ed., Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (2001).

[6] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, Phys. Rev. B, 30 (1984) 5596.

[7] G. Giulu, E. Paris, J. Mungall, C. Romano, D. Dingwell, Am. Mineral., 89 (2004) 1640.

[8] S.R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J.S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers, M.D. Dyar, Geochim. Cosmochim. Acta, 69 (2005) 2333.

[9] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, Phys. Rev. B, 58 (1998) 7565.

[10] F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1963.

[11] K. Schwarz, Phys. Rev. B, 5 (1972) 2466.

[12] O.V. Sofonova, B. Deniau, J.M.M. Millet, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 23962.

[13] D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J.O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, Magn. Reson. Chem., 40 (2002) 70.

[14] M.E. Smith, J.Phys. Chem., 96 (1992) 1444.

[15] J.J. Fitzgerald, S.D. Kohl, G. Piedra, Chem. Mater., 6 (1994) 1915.

[16] G.P. Lozos, B.M. Hofman, C.G. Franz, Quantum Chemistry Program Exchange, (1973) 265.

[17] J.M. Herrmann, in: Catalyst Characterization, Physical Techniques for Solid Materials, B. Imelik et J.C. Védrine (eds.), Plenum Press, New York (1994) ch. 20.

Chapitre III

Réactivité des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Chapitre III – Réactivité des oxynitures de vanadium et d'aluminium

III.1. Introduction 68

III.2. Synthèses et caractérisations des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium 68

III.2.1 Système de notations des solides 68

III.2.2 Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium 69

III.2.3 Oxynitrures de vanadium et d'aluminium 70

III.2.4 Caractérisation texturale des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium . 72

III.3. Réactivité des oxynitrures d'aluminium et de vanadium 75

III.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs et de leurs conditions de préparation 75

III.3.2 Influence des conditions réactionnelles 81

III.4. Conclusions 85

III.5. Références 88

III.1. Introduction

Au cours de notre étude des catalyseurs à base d'oxynitrures, nous nous sommes intéressés à la compréhension du fonctionnement des catalyseurs VAlON, ainsi qu'au rôle que pouvait jouer les conditions de nitruration sur leurs propriétés catalytiques. Conformément à ce qui a été décrit par M. Florea et al. [1], cette nitruration peut être conduite avant test des catalyseurs ou se faire en conditions réactionnelles d'ammoxydation du propane. Outre les conditions de nitruration, d'autres paramètres de synthèse comme le pH de préparation de l'oxyde précurseur ou le rapport V/Al ont été étudiés. Parallèlement nous avons également repris l'étude de certains paramètres réactionnels comme l'influence des pressions partielles de réactif et entrepris une étude de l'influence du temps de contact. Les résultats de ces différentes études sont regroupés dans ce chapitre. Ces études reprennent sur beaucoup de points celles de M. Florea et al. [1- 5]. Elles devraient permettre de confirmer certains résultats sur les propriétés des catalyseurs obtenus auparavant mais aussi d'approfondir la connaissance des catalyseurs VAlON.

III.2. Synthèses et caractérisations des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Nous avons d'abord cherché à reproduire les synthèses décrites dans la littérature afin de mettre au point notre test catalytique. Les méthodes de préparation de nos catalyseurs à base de vanadium et d'aluminium sont décrites dans les paragraphes suivants et sont comparables à celles décrites dans la littérature [1,5,6].

III.2.1 Système de notations des solides

Ce chapitre correspondant au premier chapitre de résultats, il est important de présenter le système de notation utilisé dans tout le manuscrit. Les oxydes mixtes et les oxynitrures de vanadium et d'aluminium seront notés respectivement VAlO et VAlON. L'écriture des composés sous la forme VAlON-0,15 ou VAlON-0,25 indique le rapport atomique V/Al. La température de réaction et d'ammoxydation de référence est 500 °C. Les composés ayant été traités ou testés à des températures différentes verront cette température incluse dans leur nomenclature. La mention -Ex implique l'utilisation d'un procédé de nitruration sous ammoniac pur ex situ pour leur préparation. Les composés ayant été désorbés sous vide à 300 °C pendant 5 heures reçoivent la mention -Des. Les mentions -Air, -He ou -NH_3 impliquent l'utilisation de traitements thermiques respectivement sous atmosphère d'air, d'hélium ou d'ammoniac toujours à 500 °C pendant 24 heures. Les solides notés

VAlON sans la mention -Ex font référence à des oxynitrures de vanadium et d'aluminium obtenus par nitruration en condition de catalyse (in situ). Pour les catalyseurs nitrurés in situ, c'est-à-dire en condition d'ammoxydation du propane, ou ayant été testés, le temps de contact et la durée de test pourra être indiqué. Ainsi on pourra aboutir à la notation globale suivante : VAlON-0,35-Ex-5h-600°C-0,27s-2h-Des qui référence un catalyseur ayant un rapport V/Al de 0,35, nitruré ex-situ pendant 5 h à 600 °C testé avec un temps de contact de 0,27 s pendant 2 h et a enfin été désorbé sous vide à 300 °C pendant 5 h.

III.2.2 Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium

L'oxyde mixte de vanadium et d'aluminium (VAlO) est obtenu par co-précipitation de métavanadate d'ammonium et de nitrate d'aluminium hydraté. Une solution aqueuse de 0,02 mol.L^{-1} de NH_4VO_3 est préparée à 60 °C. La solution est acidifiée par ajout d'acide nitrique à 10 % jusqu'à pH 3,0. Le nitrate d'aluminium est ensuite ajouté, le pH évolue jusqu'à 2,5. La solution est maintenue sous agitation magnétique à 60 °C pendant 5 minutes, puis une solution d'ammoniaque à 10 % est ajoutée jusqu'à pH 5,5. L'agitation est maintenue une heure avec stabilisation du pH à 5,5. Cette méthode constitue ce qui sera nommée la méthode classique de synthèse des oxydes VAlO. Une seconde méthode de précipitation a été testée. En reprenant le même procédé de synthèse, la précipitation est obtenue par ajout d'une solution d'ammoniaque à 10 % jusqu'à pH 5,5. Dès que ce pH est atteint, l'addition d'ammoniaque est arrêtée et l'agitation maintenue pendant une heure. Le pH diminue jusqu'à environ 3-4. Cette méthode sera appelée méthode de préparation avec pH libre. Dans les deux méthodes, le solide final est séché à 120 °C dans une étuve. La nitruration peut être effectuée sous ammoniac pur à 500 °C (procédé ex situ), ou directement en conditions de test d'ammoxydation du propane à 500 °C, sous mélange réactionnel (C_3H_8, O_2, NH_3, Ne/He) (nitruration dite « in situ »). Cette seconde méthode a été décrite comme étant la plus efficace pour la nitruration des catalyseurs [7].

Les oxydes précipités ont été caractérisés par analyse chimique, mesure de surface spécifique (méthode BET) et diffraction de rayons X. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.1. Les analyses chimiques montrent que les rapports V/Al expérimentaux sont conformes aux rapports théoriques tant que le rapport V/Al est inférieur à 0,5. Les surfaces spécifiques des solides sont relativement élevées et comparables d'un solide à l'autre. Elles sont comprises entre 240 et 270 $m^2.g^{-1}$. Les solides précipités et séchés à 120 °C sont tous amorphes aux rayons X.

Tableau III.1. Caractérisation des oxydes mixtes V/Al précipités et séchés à 120 °C.

Composé	Rapport molaire V/Al	Surface spécifique (BET) ($m^2.g^{-1}$)	DRX
VAlO-0,15	0,15	265	Amorphe
VAlO-0,25	0,25	255	Amorphe
VAlO-0,30	0,30	n.m.	Amorphe
VAlO-0,35	0,35	240	Amorphe
VAlO-0,50	0,46	270	Amorphe

n.m. : non mesurée.

III.2.3 Oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Les calcinations et nitrurations ont été réalisées dans des réacteurs à lit fixe en quartz. Le réacteur est installé verticalement dans le four. Le catalyseur est placé sur le fritté, et le flux de gaz traverse de haut en bas le réacteur. Les calcinations peuvent être réalisées sous atmosphère d'azote ou d'air (débit compris entre 100 et 150 $mL.min^{-1}$). Les nitrurations ex situ réalisées dans ce type de réacteur ont été réalisées sous flux d'ammoniac pur avec un débit de 100 $mL.min^{-1}$. Lors des calcinations ou nitrurations, les solides sont balayés à température ambiante pendant 15 min par le gaz choisi pour le traitement, puis chauffés à 5 $°C.min^{-1}$ jusqu'à la température souhaitée et maintenus à cette température pendant une durée choisie. Lors de la descente en température, le solide est maintenu sous ammoniac jusqu'à température ambiante. Les solides après nitruration (in situ ou ex-situ) ont été caractérisés par analyse chimique et mesure de surface spécifique (BET). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques des oxydes nitrurés ex-situ à 500 °C.

Nom	Durée de nitruration (h)	Rapport molaire V/Al	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Teneur en azote (% poids)
VAlON-0,15-Ex-24h	24	0,15	n.m.	1,2
VAlON-0,25-Ex-5h	5	0,25	228	0,5
VAlON-0,25-Ex-24h	24	0,25	270	1,6
VAlON-0,25-Ex-40h	40	0,25	285	2,4
VAlON-0,25-40h-0,27s	40	0,25	165	1,9
VAlON-0,25-Ex-5h-600°C	5	0,25	218	2,6
VAlON-0,30-Ex-24h	24	0,30	n.m.	n.m.
VAlON-0,35-Ex-24h	24	0,35	181	1,8
VAlON-0,50-Ex-24h	24	0,46	101	2,0

n.m. : non mesurée.

Les analyses chimiques montrent que ces nitrurations n'entrainent pas de modification des rapports élémentaires des cations métalliques comme on pouvait l'attendre. La nitruration ex situ provoque initialement une faible perte de surface spécifique avant de retrouver une surface spécifique de 285 $m^2.g^{-1}$. Dans le cas des nitrurations in situ, on observe une baisse de la surface spécifique jusqu'à 160-170 $m^2.g^{-1}$. Ce résultat est cohérent avec ceux précédemment publiés par N. Blangenois et al. [6]. Le taux d'azote du solide apparaît comme résultant de l'équilibre en phase gaz entre oxydant et réducteur. En effet, sous ammoniac pur, plus le traitement est long, plus le taux d'azote incorporé est important. Par contre, sous mélange réactionnel, un taux plus faible d'azote peut être incorporé dans le solide, même si le solide a été pré-nitruré au préalable. Ces teneurs en azote sont plus faibles que celles publiées par M. Florea et al [1], qui pouvaient atteindre jusqu'à 5 % en poids d'azote. Ces différences pourraient néanmoins provenir de la méthode de dosage utilisée par M. Florea (méthode Grekov, décrite par Guyader et al. [8]). On voit également que la température joue un rôle important dans la substitution de l'oxygène par l'azote. A 500 °C, seul 0,5 % en poids d'azote a été incorporé en 5 heures, tandis qu'à 600 °C, 2,6 % en poids d'azote sont incorporés. Si les taux d'azote incorporés dépendent de la température, ils dépendent également de la durée du traitement thermique. Plus le temps de nitruration est long plus on incorpore d'azote dans le solide. Cependant, il apparaît que la teneur en azote est particulièrement difficile à analyser précisément non seulement en raison des variations observées en fonction de la méthode d'analyse choisie, mais également parce qu'une partie non négligeable de l'azote dosé correspond à des espèces azotées réversiblement adsorbées à la surface des solides (ammoniac, amines ou amides) et non réellement incorporées. Ceci apparaît clairement quand les analyses chimiques effectuées sur des solides ayant été désorbés à 300 °C sous vide primaire (10^{-4} Pa) pendant 5 h sont comparées à celles des mêmes solides avant désorption (Tableau III.3). La teneur en azote peut subir une diminution de 60 % après désorption. Les résultats de caractérisation par spectroscopie de photoélectrons confirment ce résultat (chapitre IV.4).

Tableau III.3. Comparaison des dosages d'azote sur des VAlON avant et après désorption.

Composé	Durée de nitruration (h)	Teneur en azote avant désorption (% poids)	Teneur en azote après désorption sous vide (% poids)
VAlON-0,15-Ex-24h	24	1,2	0,5
VAlON-0,25-Ex-5h	5	0,5	0,4
VAlON-0,25-Ex-24h	24	1,6	0,6
VAlON-0,25-40h-0,27s	40	1,9	0,5
VAlON-0,35-Ex-24h	24	1,8	0,7
VAlON-0,50-Ex-24h	24	2,0	1,1

III.2.4 Caractérisation texturale des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Une étude texturale par adsorption et désorption d'azote a été réalisée sur différents oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium. Les mesures de surfaces spécifiques des catalyseurs ont été réalisées en utilisant la méthode BET (Tableau III.2) et les tailles des pores ont été mesurées à partir des courbes de désorption en utilisant la méthode BJH. La figure III.1 reprend l'ensemble des isothermes d'adsorption et de désorption effectuées pour cette étude.

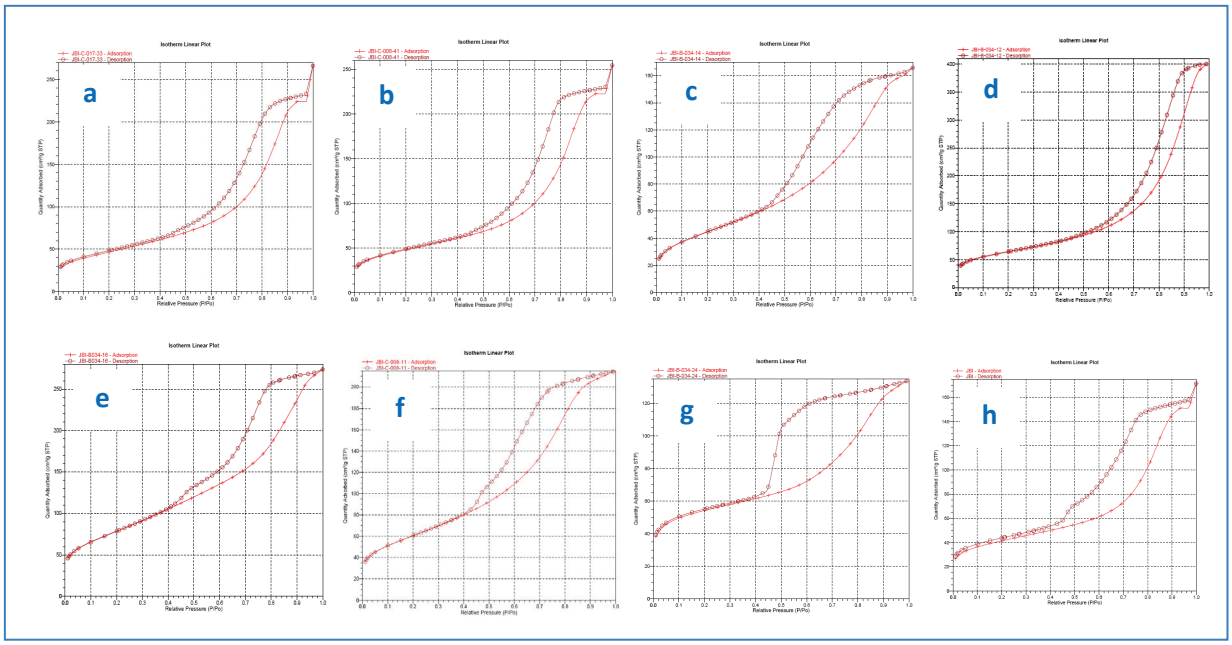


Figure III.1. Isothermes d'absorption d'azote des principaux oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium, (a) VAlON-0,25-40h-0,27s, (b) VAlON-0,25-40h-0,80s, (c) VAlON-0,25-2h-0,27s, (d) VAlON-0,25-Ex-5h, (e) VAlON-0,25-Ex-40h, (f) VAlON-0,25-Ex-600°C-5h, (g) VAlO-0,25-Air, (h) VAlO-0,25-He.

Influence de l'atmosphère de calcination

Un oxyde mixte VAlO de rapport V/Al = 0,25 précipité et séché à 120 °C présente une surface spécifique de 255 $m^2.g^{-1}$. Le Tableau III.2 montre des évolutions notables de la surface spécifique en conditions de catalyse. Afin de comprendre les phénomènes entrainant ces modifications, nous nous sommes intéressés aux propriétés texturales de l'oxyde mixte VAlO-0,25 après qu'il ait subi une calcination à 500 °C pendant 24 heures sous air ou sous hélium. Le Tableau III.4 reprend les données principales extraites de ces analyses.

Tableau III.4. Caractéristiques texturales principales d'oxydes VAlO calcinés sous air et sous hélium à 500 °C pendant 24 heures.

Composé	S(BET) ($m^2.g^{-1}$)	Taille de pore moyenne (nm)	Taille de pore minimale (nm)	Taille de pore maximale (nm)
VAlO-0,25-Air	195	4,5	3,5	7
VAlO-0,25-He	145	6	3,5	10

La calcination sous air ou sous hélium entraine une perte de surface spécifique importante, qui passe de 255 $m^2.g^{-1}$ à respectivement 195 et 145 $m^2.g^{-1}$. Ceci met en évidence le phénomène de frittage intervenant lors d'un traitement à 500 °C sous atmosphère oxydante ou inerte. Les tailles de pores obtenues sont proches, et relativement dispersées. Lorsque la calcination est effectuée sous ammoniac, la surface spécifique augmente (Tableau III.5). Cette surface est d'autant plus grande que le traitement est long. La taille des pores est légèrement plus grande que dans le cas d'un traitement sous air ou He avec une dispersion plus grande.

Tableau III.5. Evolutions des caractéristiques texturales en fonction de l'atmosphère choisie pour le traitement thermique à 500 °C.

Composé	S(BET) ($m^2.g^{-1}$)	Taille de pore moyenne (nm)	Taille de pore minimale (nm)	Taille de pore maximale (nm)
VAlON-0,25-Ex-5h	228	7	3	20
VAlON-0,25-Ex-40h	285	7	2	12-15

On constate qu'avec un long traitement sous ammoniac, on observe une diminution de la quantité de mésopores, avec une disparition presque totale des pores ayant un diamètre supérieur à 12 nm, mais une apparition d'un grand nombre de pores ayant une taille inférieure à 3 nm. Ceci suggère que si la température a un effet de frittage sur les solides, l'utilisation d'ammoniac entraine un effet de division fine du solide. Ce processus serait plus lent que le frittage thermique, ce qui expliquerait la diminution initiale de surface spécifique (255 à 228 $m^2.g^{-1}$), puis son augmentation jusqu'à 285 $m^2.g^{-1}$ (dûe à l'ouverture de micropores). Si les surfaces spécifiques sont équivalentes entre VAlO-0,25 et VAlON-0,25-Ex-40h, leurs textures n'ont en réalité que peu de choses en commun. Pour terminer nous avons étudié l'effet de la température sur le traitement sous ammoniac pur. Pour cela nous avons comparé des VAlON nitrurés pendant 5 heures à 500 et 600 °C. Le Tableau III.6 compare leurs principales caractéristiques et rappelle celles d'un VAlON nitruré à 500 °C pendant 40 h.

Tableau III.6. Evolution des caractéristiques texturales en fonction de la température de traitement sous ammoniac.

Composé	S(BET) ($m^2.g^{-1}$)	Taille de pore moyenne (nm)	Taille de pore minimale (nm)	Taille de pore maximale (nm)
VAlON-0,25-Ex-5h-600°C	218	5	2	10-12
VAlON-0,25-Ex-5h	228	7	3	20
VAlON-0,25-Ex-40h	285	7	2	12-15

Le traitement à 600 °C conduit à une texture proche de celle obtenue avec un traitement à 500 °C avec toutefois une dispersion moins importante des tailles de pore. Une température plus élevée accélère donc logiquement le frittage, mais également la division du solide par l'ammoniac, ce qui rapproche la texture du solide de celle d'un solide traité plus longtemps (40 h) à 500 °C.

Influence des conditions de test sur la nitruration in situ

Après avoir étudié l'influence de plusieurs paramètres de nitruration ex situ des oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium sur leur texture, il était important d'étudier l'influence des paramètres de test sur leur nitruration in situ. Plusieurs composés nitrurés en condition de catalyse ont été caractérisés. Le premier est un oxyde mixte VAlO-0,25 nitruré en condition de test standard pendant 40 h avec un temps de contact de 0,27 s. Le second a été nitruré avec un temps de contact plus long de 0,80 s (VAlON-0,25-40h-0,80s). Enfin, le dernier solide étudié est un catalyseur VAlO-0,25 nitruré en condition de test standard mais seulement 2 heures, noté VAlON-0,25-2h-0,27s, la réaction ayant été stoppée en coupant l'alimentation de tous les réactifs et le four, et en passant sous hélium. Le Tableau III.7 donne les caractéristiques texturales de ces composés. Les trois solides ont une surface spécifique proche de celle de l'oxyde mixte calciné sous air. La distribution de tailles de pores diminue quand le temps de contact augmente. On peut également observer le phénomène de frittage par la présence à 2 h d'une distribution de taille de pore bimodale (4,8 et 7 nm), qui disparaît après 40 heures de test.

Tableau III.7. Caractéristiques de catalyseurs VAlON nitrurés in situ dans différentes conditions.

Composé	$S_{(BET)}$ ($m^2.g^{-1}$)	Taille de pore moyenne (nm)	Taille de pore minimale (nm)	Taille de pore maximale (nm)
VAlON-0,25-2h-0,27s	172	4,8 et 7	3,2	15
VAlON-0,25-40h-0,27s	168	7,5	3,0	15
VAlON-0,25-40h-0,80s	163	4,2	2,0	10-11

III.3. Réactivité des oxynitrures d'aluminium et de vanadium

Nous avons étudié l'influence de deux types de paramètres sur la réactivité des catalyseurs VAlON. Il s'agit d'une part de caractéristiques physico-chimiques ou de conditions de synthèse et d'autre part de conditions réactionnelles.

III.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs et de leurs conditions de préparation

Influence du pH de préparation

Il a déjà été montré par Florea et al. [9] que la valeur du pH lors de la précipitation influençait de façon importante les propriétés catalytiques des oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium. Afin de vérifier ce résultat, nous avons synthétisé deux catalyseurs VAlO de rapport V/Al=0,25, l'un selon la méthode classique à pH fixe, et l'autre selon la méthode dite du pH libre et nous les avons testés dans des conditions identiques afin de comparer leurs propriétés catalytiques (Tableau III.8).

Tableau III.8. Influence du pH de précipitation sur les propriétés catalytiques d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al =0,25. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7. Température : 500 °C. Temps de contact : 0,04 s.

Composé	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		ACN	ACeN	CO_x	Propène
VAlO-0,25	28,4	47,3	10,5	25,9	18,3
VAlO-0,25-pH libre	34,7	48	10,4	26,5	16,5

ACN : acrylonitrile, ACeN : acétonitrile.

On remarque que si les sélectivités des deux catalyseurs sont proches, l'activité du catalyseur VAlON préparé par la méthode avec pH libre est supérieure de 6 % à celle du catalyseur préparé classiquement. Ceci représente une augmentation d'environ 20 % de l'activité. De plus les deux catalyseurs n'ont pas du tout le même comportement sous flux réactionnel. Le catalyseur -pH libre n'a aucune activité au début du test, et présente une période d'activation d'environ 24 h pendant laquelle à la fois l'activité et la sélectivité en acrylonitrile du catalyseur augmentent. Le catalyseur classique est immédiatement actif, et son activation, qui consiste uniquement en une augmentation de la sélectivité, ne dure qu'environ 12 heures. Les deux catalyseurs sont amorphes aux rayons X. Les analyses chimiques conduisent à des rapports V/Al de 0,252 et 0,254 respectivement pour les catalyseurs préparés à pH fixe et libre. Les surfaces BET des catalyseurs VAlO-0,25-pH libre et VAlO-0,25-classique sont respectivement de 310 et 255 $m^2.g^{-1}$, soit une augmentation d'environ 20 % de la surface par la méthode pH libre par rapport à la méthode classique. L'augmentation

d'activité du catalyseur synthétisé par la méthode pH libre apparait donc comme résultant de l'augmentation de la surface spécifique du solide.

Les propriétés catalytiques des catalyseurs préparés selon les deux méthodes apparaissent similaires. Néanmoins la méthode pH libre est moins reproductible et extrapolable à d'autres compositions en vanadium et aluminium. La période d'activation requise pour les catalyseurs préparés selon cette méthode est plus longue. Par conséquent, nous avons choisi de n'utiliser que la méthode dite classique pour la préparation et l'étude des catalyseurs VAlON.

Influence du rapport vanadium sur aluminium

La composition optimale des oxynitrures de vanadium et d'aluminium reportée dans la littérature correspond à un rapport V/Al de 0,25 [4]. Cette composition avait été déterminée à partir d'un ensemble de catalyseurs présentant une distribution de composition relativement réduite (V/Al=0,1, 0,25, 0,5, 0,66, et 0,82). De plus, les tests des différents oxynitrures ont tous été effectués à haute conversion et il est évident que des limites physiques (telles que la diffusion interne, ou l'adsorption de réactif) existent à de telles conversions. Nous avons donc étudié plus précisément l'influence de la composition, en resserrant la plage de compositions avec des rapports V/Al de 0,15, 0,25, 0,30, 0,35 et 0,46 et en travaillant à faible conversion (< 40 %). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.2. On observe un maximum de sélectivité en acrylonitrile couplé à un minimum de sélectivité en CO_x et en acétonitrile pour le rapport V/Al = 0,30 pour un test catalytique en condition standard. L'oxynitrure de rapport V/Al = 0,35 présente quant à lui le meilleur rendement à faible conversion, comme le montre le Tableau III.9.

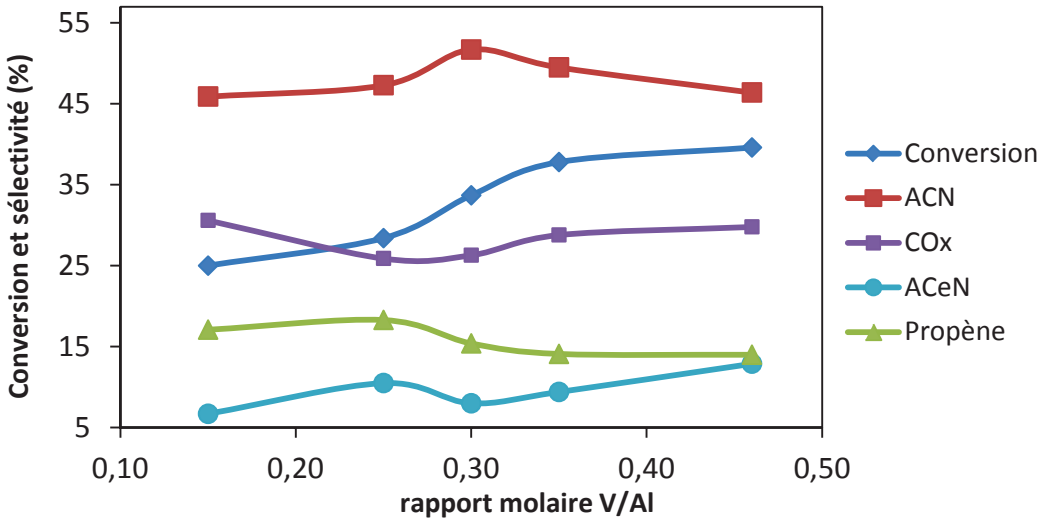


Figure III.2. Conversion et sélectivités en fonction du rapport molaire V/Al des oxynitrures de vanadium et d'aluminium testés dans les conditions standard à 500 °C.

Tableau III.9. Rendements obtenus pour les différents oxynitrures de vanadium et d'aluminium testés dans les conditions standard.

Composé	Conversion (%)	Rendements (%)				
		ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6	C_3H_6+ACN
VAlON-0,15-40h-0,04s	25	11,5	1,7	7,7	4,3	15,8
VAlON-0,25-40h-0,04s	28	13,4	3	7,4	5,2	18,6
VAlON-0,30-40h-0,04s	34	17,4	2,7	8,9	5,2	22,6
VAlON-0,35-40h-0,04s	38	18,7	3,6	10,9	5,3	24,0
VAlON-0,50-40h-0,04s	40	18,4	5,1	11,8	5,5	23,9

ACN : acrylonitrile, ACeN : acétonitrile

Les énergies apparentes d'activation du propane sur les différents oxynitrures ont été calculées à partir des données catalytiques obtenues à 480, 500 et 520 °C.

On a:

$$\log(v) = \frac{-E_A}{T} + k_1 \quad \textbf{(1)}$$

Où
E_A : énergie apparente d'activation (en kJ.mol^{-1})
v : vitesse de transformation du propane (mol.s^{-1})
T : Température en degré Kelvin.
k_x : constante x.

La vitesse est proportionnelle à la conversion. On a donc :

$$\log(conversion) = \frac{-E_A}{T} + k_2 \quad \textbf{(2)}$$

Ces énergies apparentes d'activation sont les mêmes avec 32 ± 2 kJ.mol^{-1} pour tous les solides sauf pour le solide le plus riche en vanadium. Cette valeur est plus de trois fois inférieure à celle calculée pour des catalyseurs de type MoVTeNbO ou MoVSbNbO [10] (131 et 107 kJ.mol^{-1}). Cet écart très important pourrait, couplé à des surfaces spécifiques beaucoup plus importantes, expliquer la différence de productivité existant entre les catalyseurs VAlON et les autres catalyseurs. Ces énergies d'activation semblent également mettre en évidence des sites actifs et un mécanisme réactionnel identiques quel que soit le rapport V/Al. On notera l'exception avec le composé caractérisé par un rapport V/Al=0,46 comme le montre la Figure III.3.

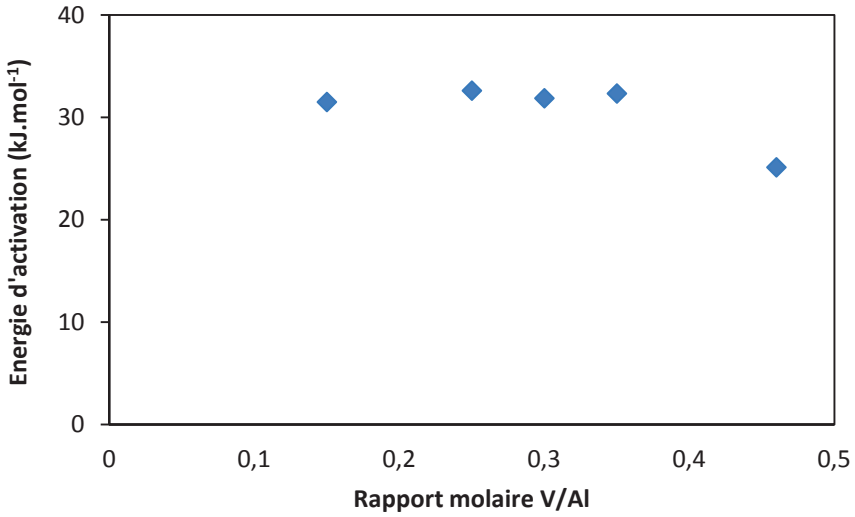


Figure III.3. Evolution de l'énergie apparente d'activation du propane en fonction du rapport molaire V/Al du catalyseur.

Il est possible que les sites impliqués pour la transformation du propane sur ce dernier catalyseur soient en partie différents. En effet à forte teneur en vanadium la proportion relative d'espèces polymériques d'oxyde de vanadium doit être importante et peut générer de nouveaux sites catalytiques. Ceci expliquerait que la transformation du propane s'en retrouve facilitée, conduisant à l'augmentation de la conversion du propane mais avec en même temps une augmentation de la sélectivité en CO_x.

Influence de la nitruration

Les oxydes et les oxynitrures de vanadium et d'aluminium nécessitent une période transitoire pendant laquelle la sélectivité en acrylonitrile augmente avant de se stabiliser sans que la conversion du propane ne soit modifiée (Figure III.4). Cette transition se traduit toujours également, dans le cas des oxydes, par une nitruration du catalyseur. Le taux d'azote final de tous les catalyseurs, qu'ils soient pré-nitrurés ou non, dépend des conditions expérimentales stationnaires de test catalytique. Par exemple, une pré-nitruration ex-situ de 40 h du catalyseur qui conduit à des teneurs en azote de 2,5 % en poids n'empêche pas ce taux d'azote de diminuer et de se stabiliser à 1,9 % en poids d'azote après test catalytique en conditions standard.

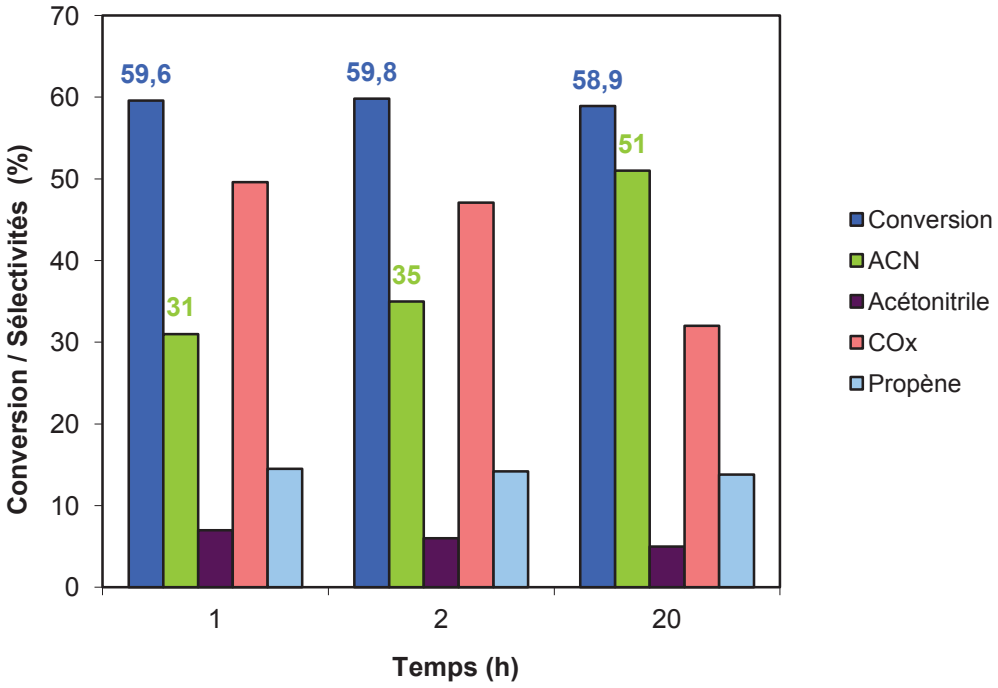


Figure III.4. Propriétés catalytiques d'un oxyde de vanadium et d'aluminium de rapport molaire V/Al = 0,25 en fonction de la durée de test catalytique à 500 °C ; Propane/O_2/NH_3/He=1,25/3,14/2,4/1,7, GHSV = 20,1 $L.g^{-1}$.

Il est intéressant de constater que la conversion du propane sur le catalyseur VAlON est stable tandis que la sélectivité en acrylonitrile augmente au détriment de celle en CO_x. Le catalyseur, en se nitrurant, améliore sa capacité à transformer sélectivement le propane en acrylonitrile mais cette nitruration ne semble pas influencer sa capacité à activer le propane. Ces données catalytiques sont tout à fait cohérentes avec celles publiées par M. Florea et al. [1] sur l'évolution des propriétés catalytiques en fonction du temps. Les analyses chimiques montrent que les catalyseurs après test contiennent tous également du carbone ce qui paraît surprenant étant donné que la réaction catalytique est conduite en présence d'un excès d'oxygène. Il pourrait s'agir de carbone issu d'espèces absorbées résiduelles, tel que du propane, CO, CO_2 ou propène piégé dans des pores lorsque la texture du solide évolue en cours de test catalytique. Les oxydes de vanadium et d'aluminium ont été nitrurés soit directement en condition de test catalytique, soit ex-situ sous ammoniac pur. Les résultats catalytiques obtenus sur des catalyseurs nitrurés in situ et ex situ ne montrent aucune différence lorsque les tests sont effectués à 500 °C. Par contre lorsque la nitruration est conduite sous NH_3 à 600 °C, le catalyseur présente une activité équivalente à celui traité à 500 °C, mais il est beaucoup moins sélectif en acrylonitrile, et ceci malgré une surface spécifique équivalente au catalyseur traité à 500 °C. Le Tableau III.10 présente les résultats

catalytiques obtenus dans les mêmes conditions d'ammoxydation du propane, en régime stationnaire, pour les oxynitrures VAlON nitrurés à 500 et 600 °C.

Tableau III.10. Influence de la température de nitruration sur les propriétés catalytiques des oxynitrures de vanadium et d'aluminium.

Composés et température de nitruration	Conversion (%)	Sélectivité (%)			
		ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
VAlON-0,25-Ex-5h-500°C-40h-0,27s	56	49	4	34	13
VAlON-0,25-Ex-5h-600°C-40h-0,27s	56	33	4	50	13

ACN : acrylonitrile, ACeN : acétonitrile

Les propriétés catalytiques du VAlON-0,25-Ex-5h-600°C correspondent aux propriétés catalytiques de VAlON-0,25 après une heure de test catalytique, comme le montre la Figure III.4. La structure de ce VAlON traité à 600 °C semble donc figée et incapable d'évoluer au cours de la réaction de manière à générer des sites plus sélectifs en acrylonitrile. L'étude RMN de ce catalyseur semble valider de cette hypothèse. En effet, comme cela sera décrit plus en détail dans le chapitre V, la structure des VAlON traités à 500 °C montre une évolution importante avant et après désorption. Ceci montre qu'une partie importante des aluminiums octaédriques sont composés d'aluminium penta et tétraédriques combinés à des adsorbats. Dans le cas du VAlON-0,25 traité à 600 °C, la désorption n'amène quasiment aucune modification de la répartition des sites d'aluminiums. Nous sommes donc après traitement à 600 °C en présence d'un oxyde mixte d'aluminium et de vanadium dans lequel les sites octaédriques sont partie intégrante de la structure du solide. Ceci peut être à mettre en rapport avec l'apparition de cristallites par diffraction de rayons X, comme le montre la Figure III.5 ci-dessous. En effet, une cristallisation, même partielle, implique obligatoirement une stabilité plus importante de la structure.

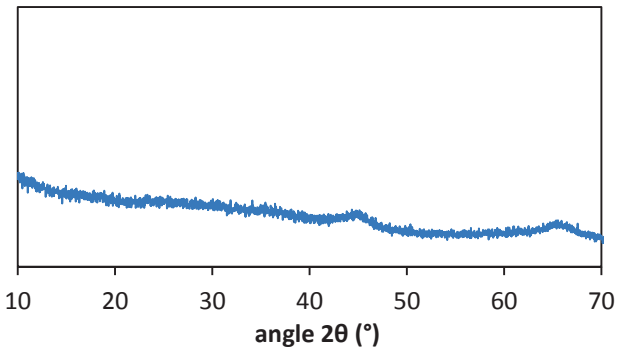


Figure III.5. Diffractogramme des rayons X du catalyseur VAlON-0,25-Ex-600°C-5h avant test catalytique.

III.3.2 Influence des conditions réactionnelles

Influence des pressions partielles de réactifs

Nous avons étudié l'influence des pressions partielles d'ammoniac et d'oxygène sur les propriétés catalytiques d'un oxyniture de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al égal à 0,25. La Figure III.6 présente l'évolution de la conversion et de la sélectivité en acrylonitrile en fonction de la pression partielle d'ammoniac dans les conditions standard de test catalytique. Lorsque la concentration en ammoniac augmente la sélectivité en acrylonitrile augmente et atteint un plateau à partir d'un rapport NH_3/C_3H_8 égal à 1,9 (2,4/1,25). A partir de ce rapport, la conversion commence à baisser. Il existe donc un optimum de rendement pour une composition de la phase gaz en $C_3H_8/O_2/NH_3$/He de 1,25/3,14/2,4/1,7, pour un temps de contact de 0,04 s.

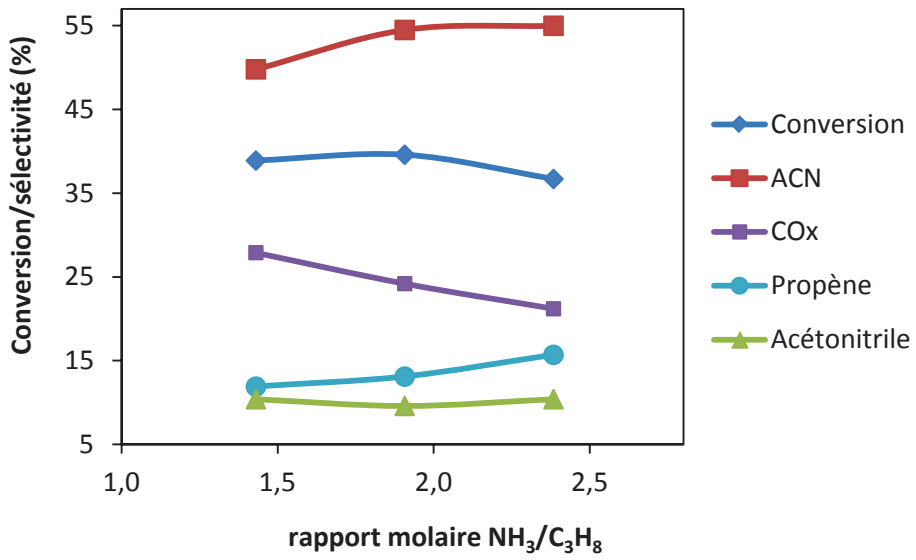


Figure III.6. Evolution de la conversion et de la sélectivité en acrylonitrile en fonction du rapport molaire en phase gaz NH_3/C_3H_8. Température de réaction = 500 °C, temps de contact = 0,04 s.

Florea et al. [1] ont observé pour le même type de catalyseur un maximum de conversion similaire mais pour un rapport C_3H_8/NH_3 beaucoup plus faible de 0,8 (1/1,25). De plus, les auteurs reportent qu'en deçà de ce rapport, le propène n'est plus détecté. Comme on peut le constater, les catalyseurs testés dans ce travail n'ont jamais présenté ce phénomène, avec une sélectivité en propène toujours supérieure ou égale à 7 %.

L'influence de la pression partielle d'oxygène a été étudiée de la même manière (Figure III.7).

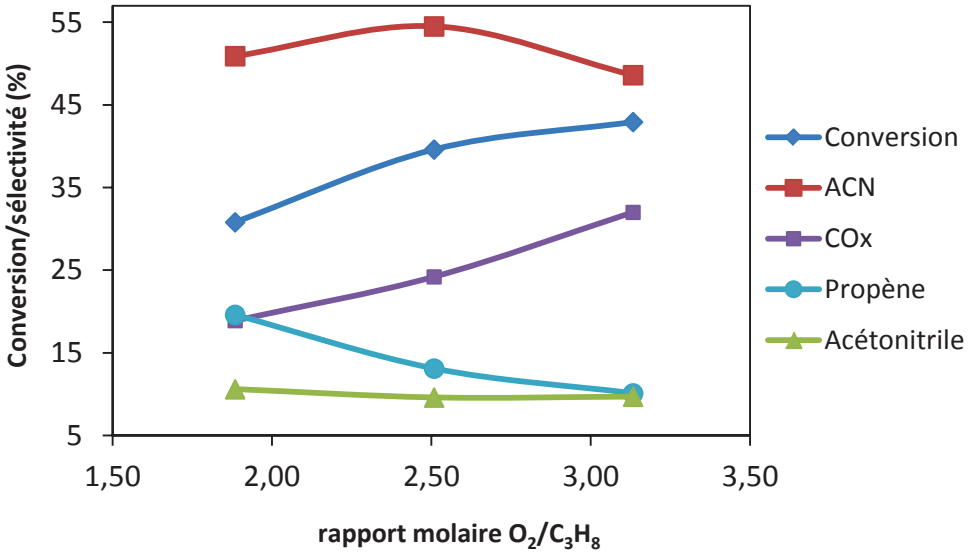


Figure III.7. Evolution de la conversion et de la sélectivité en acrylonitrile en fonction du rapport molaire en phase gaz O_2/C_3H_8. Température de réaction = 500 °C, temps de contact de 0,04 s.

On observe un optimum de fonctionnement pour le rapport O_2/C_3H_8 de 2,5. On retrouve les résultats précédemment publiés par M. Florea, montrant que l'oxygène a un effet direct sur la conversion, mais que lorsqu'il était présent en trop grand excès, l'oxydation totale du propane devient prépondérante [1]. Un faible excès d'oxygène entraine à la fois une baisse de l'activité, mais également de la sélectivité, au profit d'une augmentation importante de la sélectivité en propène. Le propène semble être un produit primaire de la transformation du propane en acrylonitrile.

Des deux études précédentes ont été déduites les conditions optimales de fonctionnement pour les oxynitrures de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,25. La vitesse massique horaire est de 20,1 $L.g^{-1}.h^{-1}$ pour une composition $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7, soit un temps de contact de 0,27 s. Ceci correspond à un débit de 33 $mL.min^{-1}$ pour 100 mg de catalyseur. Ces conditions constitueront dans la suite de ce travail les conditions dites standard de test catalytique.

Influence du temps de contact.

Après avoir étudié l'influence de la composition de la phase gaz, nous avons déterminé les propriétés catalytiques intrinsèques d'un catalyseur de type VAlON. Une étude de l'influence du temps de contact a été réalisée (Figure III.8). Le temps de contact a été modifié en conservant les débits constants et en modifiant la masse de catalyseur utilisée.

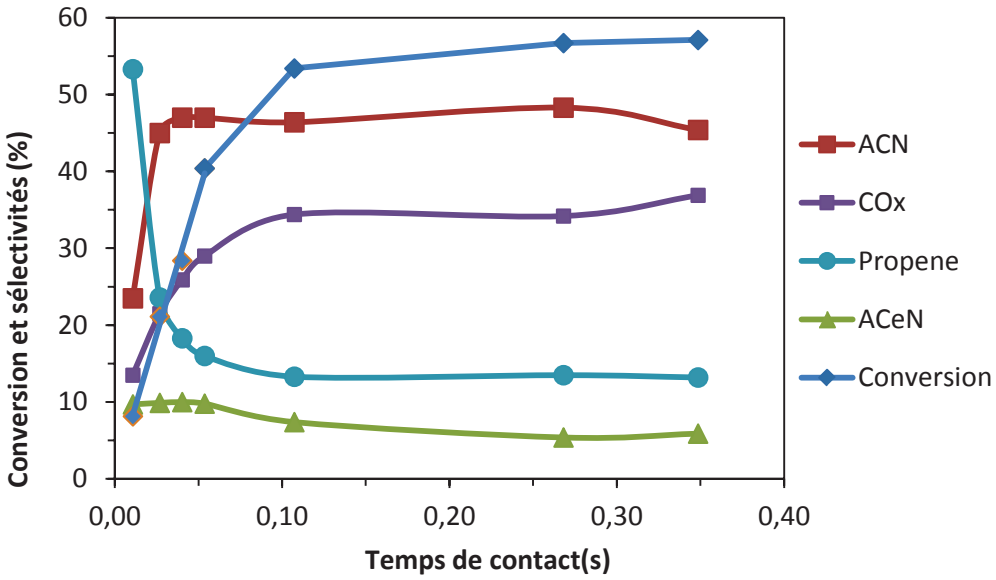


Figure III.8. Influence du temps de contact sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur VAlON-0,25 nitruré in situ.

La Figure III.8 montre l'existence de deux régimes de fonctionnement très différenciés. Pour un temps de contact inférieur à 0,05 seconde, l'activité est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cette plage de fonctionnement (qui correspond à une masse de catalyseur comprise entre 0 et 20 mg) constitue donc le régime chimique de notre catalyseur. Le régime de limitation diffusionnelle est observé pour des temps de contact compris entre de 0,11 et 0,35 s (soit 40 à 130 mg de catalyseur). Le sujet de cette thèse est d'obtenir de meilleurs catalyseurs oxynitrures pour l'ammoxydation du propane. Or, pour parvenir à discriminer efficacement les catalyseurs entre eux, et pouvoir conclure sur l'effet d'un dopant par exemple, il est nécessaire de se placer en régime chimique, et donc à faible conversion. La masse de catalyseur choisie est de 15 mg, soit un temps de contact de 0,04 s. Ce temps de contact permet de se placer suffisamment loin du régime transitoire entre régime chimique et régime diffusionnel, tout en conservant une bonne précision sur la masse de catalyseur utilisé et des propriétés catalytiques fiables. A haute conversion, l'existence d'un maximum d'activité et de rendement en acrylonitrile est également mise en évidence. Ce maximum correspond à une masse de 100 mg de catalyseur (temps de contact de 0,27 s), conforme aux données publiées dans la littérature [1]. Au dessus de 100 mg, on observe une chute de sélectivité en acrylonitrile en faveur de celle en CO_x, pour une augmentation négligeable de l'activité.

L'étude de l'influence du temps de contact montre que le propène est un produit primaire de la réaction d'ammoxydation du propane sur ce type de catalyseur. A très faible conversion (< 10 %), on observe que seule la sélectivité en propène augmente très fortement (pour atteindre plus de 50 %), tandis les sélectivités en CO_x et acrylonitrile diminuent. La sélectivité en acétonitrile évolue de

manière différente. A faible conversion, sa production semble passer par un maximum pour diminuer à long temps de contact. L'acétonitrile pourrait donc être issu tant de la transformation directe du propane que du propène. Afin de conclure sur ce sujet, nous avons tracé l'évolution des rendements en propène et nitriles formés en fonction du temps de contact (Figure III.9). Les résultats montrent clairement que seul le propène est un produit primaire de la réaction et que l'acétonitrile et l'acrylonitrile sont des produits secondaires.

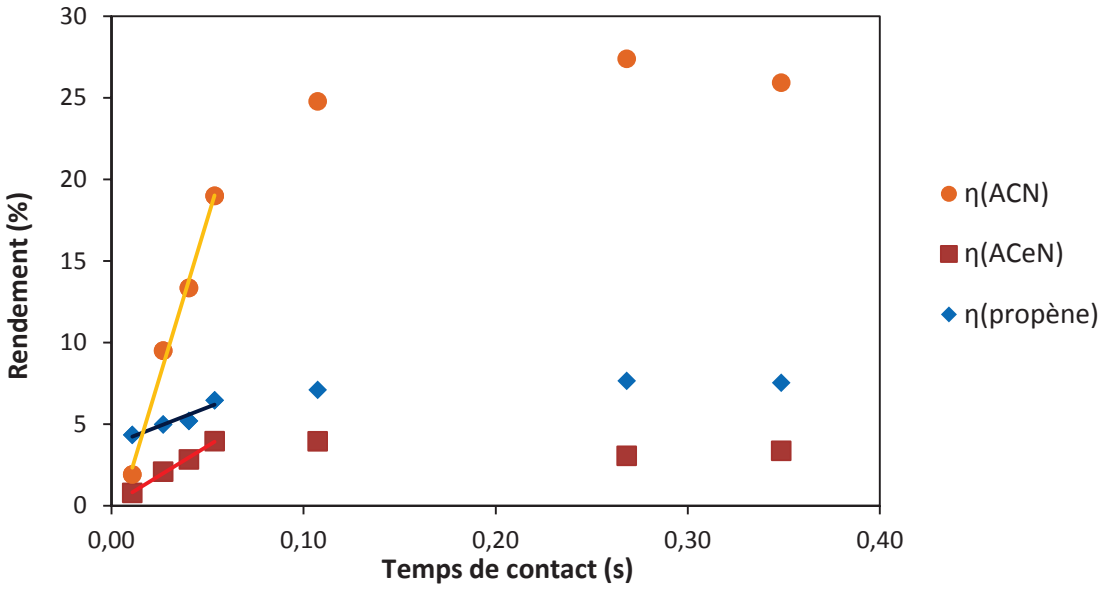


Figure III.9. Evolution des rendements en propène, acétonitrile et acrylonitrile en fonction du temps de contact sur un catalyseur VAlON-0,25 dans les conditions standards de test.

Plusieurs publications viennent en appui de ce resultat. Ainsi, R. Catani et al. ont réalisé une étude cinétique complète de la réaction d'ammoxydation du propane sur des oxydes mixtes AlVSbO [11]. Celle-ci met en évidence que l'acétonitrile et l'acide cyanhydrique, bien que pouvant être obtenus directement à partir du propane et du propène, étaient principalement dus à la transformation du propène. Deux autres études plus récentes viennent confirmer ces résultats. La première de G. Centi et S. Perathoner [12] présente un schéma réactionnel similaire obtenu par la combinaison d'études infrarouges et d'études réactionnelles transitoires [13- 16]. La seconde de R. Bulánek et al. [17] sur des catalyseurs zéolithiques à base de cobalt conclut que la formation de l'acétonitrile se fait à partir du propène. L'étude par TAP réalisée par M. Olea et al. [5] ne met pas en évidence la formation de l'acétonitrile et ne peut amener une confirmation quant à sa formation. Par contre elle confirme bien que l'acrylonitrile est formé à partir du propène sur les catalyseurs VAlON.

III.4. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons montré que les synthèses des oxynitrures de vanadium et d'aluminium pouvaient être reproduites conformément aux données publiées dans la littérature par M. Florea et al. [1,5,6]. Le rapport V/Al théorique des solides préparés est respecté tant que la teneur en vanadium est inférieur à V/Al = 0,35 mais a tendance à être plus bas à plus haute teneur. Ceci peut être expliqué par un effet de saturation en vanadium lors de la co-précipitation. Tous les solides formés sont amorphes aux rayons X.

Comme cela a été démontré dans la littérature, les oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium se nitrurent à 500 °C, que ce soit sous ammoniac pur ou en condition d'ammoxydation du propane. Le taux d'azote mesuré est toutefois largement inférieur à celui mesuré par M. Florea et al. [1] mais cette différence peut provenir de la méthode de dosage utilisée. Pour les catalyseurs nitrurés ex situ ou in situ, il apparaît que la descente en température sous flux d'ammoniac conduit à une adsorption conséquente d'ammoniac à la surface du solide, entrainant une grande incertitude sur la valeur des taux d'azote mesurés en analyse chimique.

L'étude texturale des catalyseurs nous a permis de confirmer les valeurs des surfaces spécifiques des oxydes mixtes précipités mais aussi des oxynitrures obtenus par la méthode de synthèse utilisée [4,6]. Nous avons également montré qu'en présence d'air ou d'hélium, les oxydes de vanadium et d'aluminium subissent un frittage thermique entrainant une baisse de la surface spécifique. Par contre, en présence d'ammoniac, ils subissent également un frittage thermique mais qui est compensé par un effet de désagrégation des particules par l'ammoniac. Concernant les nitrurations in situ, il semble que la présence d'oxygène soit suffisante pour contrebalancer l'effet de l'ammoniac. Cette hypothèse est d'autant plus probable que la réaction d'ammoxydation a lieu, consommant une part non négligeable de l'ammoniac et qu'on est en présence d'un excès d'oxygène.

Nous pouvons conclure que le traitement sous ammoniac pur conduit à des textures très différentes de celles obtenues sous conditions réactionnelles ou par calcination. De plus, si la calcination conduit à des surfaces proches de celles obtenues en conditions réactionnelles, il apparaît que les distributions des tailles de pores sont différentes. Le mélange propane/oxygène/ammoniac, en proportion adaptée à de bons rendements en acrylonitrile, conduit à une surface dépourvue de micropore, avec des tailles de pore relativement importantes (7 nm de moyenne, avec une taille maximale de 15 nm). Enfin il est intéressant de noter que la nitruration des catalyseurs se fait à relativement basse température en comparaison d'autres nitrures ou oxynitrures tel que NiMoN [18], LaVON [19] ou AlN [20].

Nous avons pu confirmer l'importance du pH sur les propriétés catalytiques des solides [6,9]. En effet, en laissant évoluer le pH lors de la précipitation, nous avons été en mesure d'améliorer significativement l'activité des catalyseurs VAlON, en maintenant le rapport V/Al massique constant. Cette amélioration a été reliée à une augmentation de la surface des catalyseurs sans modification des propriétés intrinsèques des catalyseurs. Si l'activité des catalyseurs préparés avec la méthode à pH libre est améliorée, leur période d'activation en conditions réactionnelles est par contre plus longue. Dans le cadre de cette étude cette dernière observation nous a amené à synthétiser les catalyseurs VAlON pour nos études avec la méthode classique à pH contrôlé.

Nous avons confirmé que les catalyseurs VAlON sont de très bons catalyseurs d'ammoxydation du propane, en particulier du point de vue de leur productivité. Le catalyseur VAlON de rapport V/Al = 0,25 s'avère également être un des meilleurs catalyseurs d'ammoxydation du propane. Notre étude permet de confirmer qu'un rapport V/Al optimal existe pour l'ammoxydation du propane, bien qu'il ne soit pas pour un rapport V/Al de 0,25 comme publié précédemment mais un rapport 0,30 pour la sélectivité en acrylonitrile, et 0,35 pour le rendement [1,9]. Il a été nécessaire d'augmenter la quantité relative d'ammoniac pour aboutir à de bonnes sélectivités en acrylonitrile (le rapport optimal NH_3/CH_3H_8, qui est de 1,9 pour notre étude, est de 0,8 pour les études précédentes). Cette différence est en l'état difficilement explicable. Des calculs montrent cependant que la quantité d'azote insérée dans les molécules organiques formées rapportée à la quantité d'ammoniac utilisé, qui est de 20 % dans nos conditions réactionnelles, est identique à ce qui est rapporté pour d'autres catalyseurs, tel que AlVSbO [21]. Notre étude a également confirmé l'existence d'un optimum de composition en oxygène, identique à celui décrit par M. Florea [1].

Cette étude a également permis de calculer les énergies d'activation apparente de transformation du propane. Cette énergie est la même pour tous les catalyseurs présentant un rapport V/Al < 0,46. Ceci tend à montrer que le même mécanisme réactionnel et le même type de site sont impliqués. Pour les catalyseurs plus riches en vanadium, il est possible que d'autres sites catalytiques soient présents en surface comme des clusters d'oxyde de vanadium.

L'étude des propriétés catalytiques du VAlON-0,25 en fonction du temps de contact a permis de mettre en évidence que ces solides étaient près de quatre fois plus actifs que ce qui était rapporté par M. Florea [1]. En effet, les données publiées avaient toutes été obtenues à haute conversion, dans un domaine où les limitations diffusionnelles sont très importantes. L'optimum de temps de contact de 0,27 s décrit dans la littérature a été confirmé [1]. Au-delà de celui-ci, les intermédiaires réactionnels restent trop longtemps en surface du catalyseur, conduisant à leur suroxydation et à la

dégradation de la sélectivité du catalyseur. Les propriétés catalytiques à 2 heures sont également équivalentes à celles publiées par M. Florea [1].

Contrairement à ce qui avait été proposé initialement par M. Florea et al. [1], et conformément aux données qu'ils avaient pu obtenir par TAP [5], le produit primaire de la réaction est le propène. Le mécanisme d'ammoxydation du propane passe donc d'abord par une étape d'activation du propane, suivi par l'ammoxydation du propène formé. Il est donc probable qu'il s'agisse d'un mécanisme de type Mars et van Krevelen, analogue à celui proposé par R.K. Grasselli pour l'ammoxydation du propane sur des catalyseurs à base de molybdates [22] ou proposé pour l'ammoxydation du propène sur $BiMoO_x$ [23,24].

Nous n'avons pas été en mesure de reproduire exactement les résultats catalytiques publiés par M. Florea et al. [1], à la fois au niveau de la conversion et de la sélectivité en acrylonitrile. De même, nous n'avons pas été en mesure de produire des conditions réactionnelles permettant de ne pas produire de propène. Nous avons calculé des bilans carbone proches de 100 % alors que dans les études précédentes les bilans carbone ne dépassaient pas 90 % et pouvaient atteindre seulement 80 %. Nous supposons que ces différences de bilan carbone pourraient expliquer les différences observées.

III.5. Références

[1] M. Florea, R.P. Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 255 (2003) 289.

[2] M. Florea, R. Silvy Prada, P. Grange, Catal. Lett., 87 (2003) 63.

[3] R. Prada Silvy, M. Florea, N. Blangenois, P. Grange, American Institute of Chemical Engineers, 49 (2003) 2228.

[4] M. Florea, R. Prada Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 286 (2005) 1.

[5] M. Olea, M. Florea, I. Sack, R.P. Silvy, E.M. Gaigneaux, G.B. Marin, P. Grange, J. Catal., 232 (2005) 152.

[6] N. Blangenois, M. Florea, R. P. Silvy, P. Grange, S.P. Chenakin, J.M. Bastin, N. Kruse, B.P. Barbero, L. Cadus, Appl. Catal. A, 263 (2004) 163.

[7] G. Silversmit, H. Poelman, R. De Gryse, W. Bras, S. Nikitenko, M. Florea, P. Grange, S. Delsarte, Catal. Today, 118 (2006) 344.

[8] J. Guyader, F.F. Grekov, R. Marchand, J. Lany, Rev. Chim. Miner. 15 (1978) 431.

[9] M. Florea, Thesis, Université Catholique de Louvain, Belgique, (2003).

[10] Nobufumi Watanabe and Wataru Ueda, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 607.

[11] R. Catani, G. Centi, F. Trifirò, Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 107.

[12] G. Centi, S. Perathoner, Int. J. Mol. Sci., 2 (2001) 183.

[13] G. Centi, S. Perthoner, Catal. Rev.-Sci. Eng., 40 (1998) 175.

[14] G. Centi, S. Perthoner, Catal. Today, 41 (1998) 457.

[15] G. Centi, S. Perthoner, F. Trifirò, Appl. Catal. A, 149 (1997) 143.

[16] G. Centi, S. Perthoner, CHEMTECH, 28 (1998) 13.

[17] R. Bulánek, K. Novoveská, B. Wichterlová, Appl. Catal. A, 235 (2002) 181.

[18] H. Wang, W. Li, M. Zhang, Chem. Mater., 17 (2005) 3262.

[19] P. Antoine, R. Assabaa, P. L'Haridon, R. Marchand, Y. Laurent, C. Michel, B. Raveau, Mater. Sci. Eng. B, 5 (1989) 43.

[20] J.J. Fitzgerald, S.D. Kohl, and G. Piedra, Chem. Mater., 6 (1994) 1915.

[21] A.T. Guttmann, R.K. Grasselli, J.F. Brazdil, US Patent 4,788,317 (1988), Standard Oil Compagny, OH, USA.

[22] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr, C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr, T. Weingand, Top. Catal., 23 (2003) 1.

[23] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli, J. Catal., 81 (1983) 489.

[24] G. Centi, R.K. Grasselli, F. Trifirò, Catal. Today, 13 (1992) 661.

Chapitre IV

Caractérisation par spectroscopie d'émission et d'absorption de rayons X

Chapitre IV – Caractérisation par spectroscopie d'émission et d'absorption des rayons X

IV.1. Introduction 92

IV.2. Protocole expérimental 92

IV.3. Résultats 96

IV.3.1 Etude des composé de références 96

IV.3.2 Etude du catalyseur VAlON-0,25. 100

IV.3.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X in situ. 104

IV.3.4 Etude ex situ par spectroscopie d'absorption des rayons X de catalyseurs VAlON 107

IV.4. Conclusion 109

IV.5. Références 110

IV.1. Introduction

Les premières caractérisations présentées dans le chapitre III ont confirmé que les catalyseurs VAlON étaient amorphes. Ceci rend plus difficile la recherche de relations entre structure et propriétés catalytiques nécessaires à la compréhension de leur mécanisme de fonctionnement et à leur amélioration. Une étude par spectroscopie d'absorption de rayons X réalisée *in situ* a montré que sous conditions réactionnelles, le vanadium des catalyseurs VAlON subissait un changement local de coordination, passant d'un environnement tétraédrique (similaire à celui du vanadium dans NH_4VO_3) à un environnement octaédrique [1]. Ce changement était accompagné d'une faible diminution du degré d'oxydation. Il a été par ailleurs montré que les catalyseurs étaient nitrurés et que cette nitruration était primordiale pour l'obtention de catalyseurs actifs et sélectifs. Il était donc important de caractériser la structure des catalyseurs nitrurés et de connaitre les interactions existantes entre les cations métalliques V, Al et l'azote dans les solides. Très peu de techniques permettent une telle étude dans des solides amorphes. Même l'EXAFS qui est généralement performante pour caractériser l'environnement des cations métalliques n'a pas permis de prouver l'existence de liaisons V-N dans la structure massique du catalyseur, les ligands N ne pouvant être distingués des ligands O dans la première sphère de coordination du vanadium par cette technique.

Trois techniques nous ont paru permettre de caractériser les liaisons métal-azote dans ces catalyseurs amorphes. Il s'agit de la spectroscopie d'émission de rayons X, la résonance magnétique nucléaire de l'aluminium 27 et la spectroscopie de photoélectrons X. Contrairement aux deux dernières, la première technique peut être utilisée in situ. Nous avons donc utilisé cette technique pour caractériser l'environnement du vanadium dans les catalyseurs VAlON dans les conditions de catalyse et suivre la transformation des catalyseurs au cours de leur nitruration. Elle a été couplée à la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES) afin d'obtenir de façon complémentaire des informations sur la coordinance des ions vanadium. Les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre. Ceux obtenus en utilisant l'XPS et la RMN de ^{27}Al sont présentés dans le chapitre V.

IV.2. Protocole expérimental

Un catalyseur de rapport V/Al = 0,25, décrit comme le plus actif dans les études précédentes [2], a été préparé selon le protocole de synthèse décrit dans le chapitre III, et testé dans les conditions réactionnelles suivantes: T=500 °C, C_3H_8:O_2:NH_3 = 1,25:3:1. La spectroscopie d'absorption par rayon X au seuil K du vanadium in situ a également été mesurée à l'aide des mêmes instruments décrits dans le chapitre II, de manière à obtenir des informations complémentaires sur la structure locale et l'état

d'oxydation du vanadium dans le catalyseur. Les données obtenues par la spectroscopie d'émission et d'absorption des rayons X correspondent à la composition moyenne d'un matériau de 3 à 5 µm d'épaisseur, ce qui peut être considéré comme caractéristique de la structure du catalyseur massique. Le catalyseur est chauffé jusqu'à 120 °C sous une atmosphère composée de 20 % d'oxygène dans l'hélium (5 °C.min^{-1}), puis le mélange réactionnel est introduit (O_2:C_3H_8:NH_3 = 3:1,25:1), et la cellule est chauffée jusqu'à 500 °C (5 °C.min^{-1}). Nous avons enregistré des spectres avant test à température ambiante, pendant la montée en température sous mélange gazeux réactif et dans les conditions de catalyse après différents temps de réaction. En fin de test (après 9 h 20 min) le catalyseur a été caractérisé après deux traitements successifs, le premier après que la composition du mélange gazeux ait été modifiée (enrichie en NH_3), et le second après traitement sous ammoniac pur. Finalement, le catalyseur est refroidi jusqu'à 50 °C dans l'hélium et un dernier spectre est enregistré. Le Tableau IV.1 résume l'ensemble des conditions dans lesquelles les spectres XES et XANES du catalyseur VAlO-0,25 ont été enregistrés.

Les catalyseurs frais, après test in situ au synchrotron, et après test dans un réacteur conventionnel du laboratoire ont été comparés par analyse XPS. Les conditions du test conventionnel sont similaires à celles utilisées pour l'expérience in situ : le catalyseur est exposé à 500 °C au mélange stœchiométrique gazeux (O_2:C_3H_8:NH_3 = 3 :1,25 :1) pendant 4 h, puis refroidi sous hélium. Ces résultats seront présentés et discutés dans le chapitre V.

Tableau IV.1. Liste des traitements consécutifs du catalyseur VAlO-0,25.

Traitement	Atmosphère gazeuse	Température (°C)	Temps d'exposition (h:min)
A-état initial	Air	25	-
B	O_2:C_3H_8 :NH_3=3 :1,25 :1	280	Au cours de la rampe de température de 5 °C.min^{-1}
C	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	2:00
D	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	1:00
E	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	0:25
F	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	0:57
G	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	1:13
H	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1	500	3:45
I	O_2:C_3H_8:NH_3=3 :1,25 :1,25	500	1:25
J	NH_3	500	4:50
K	He	50	-

a : l'état initial correspond à l'état après séchage à 120 °C.

La cavansite est un silicate mixte de calcium et de vanadium du sous-groupe des phyllosilicates de formule $Ca(V^{4+}O)Si_4O_{10},4H_20$. Elle correspond à une variété polymorphique de la pentagonite. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec comme groupe d'espace Pcmn; 2/m 2/m 2/m et comme paramètres de maille a = 0,9792 nm, b=1,3644 nm, c=0,9629 nm [3]. Dans la structure, les atomes de vanadium ont une coordinance pyramidale à base carrée typique pour les ions tétravalents et pentavalents. Un sixième oxygène pourrait être considéré pour décrire la coordinence du vanadium. Néanmoins, il se situe à 0,2916 nm et la liaison formée doit être extrêmement faible. La liaison courte V=O a une longueur de 0,1589 nm alors que les quatre liaisons V-O de la base carrée ont une longueur de 0,1982 nm (x2) et 0,1998 nm (x2). Le calcul de valence pour l'ion vanadium donne 4,08. L'échantillon de cavansite a été analysé par diffraction de rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure IV.1. Toutes les raies correspondent à la cavansite (ICSD 00 025 0182) et sont indexées sauf deux de faible intensité à 20,80 et 26,59°(2θ) qui correspondent à du quartz basse température (ICSD 01 089 1961).

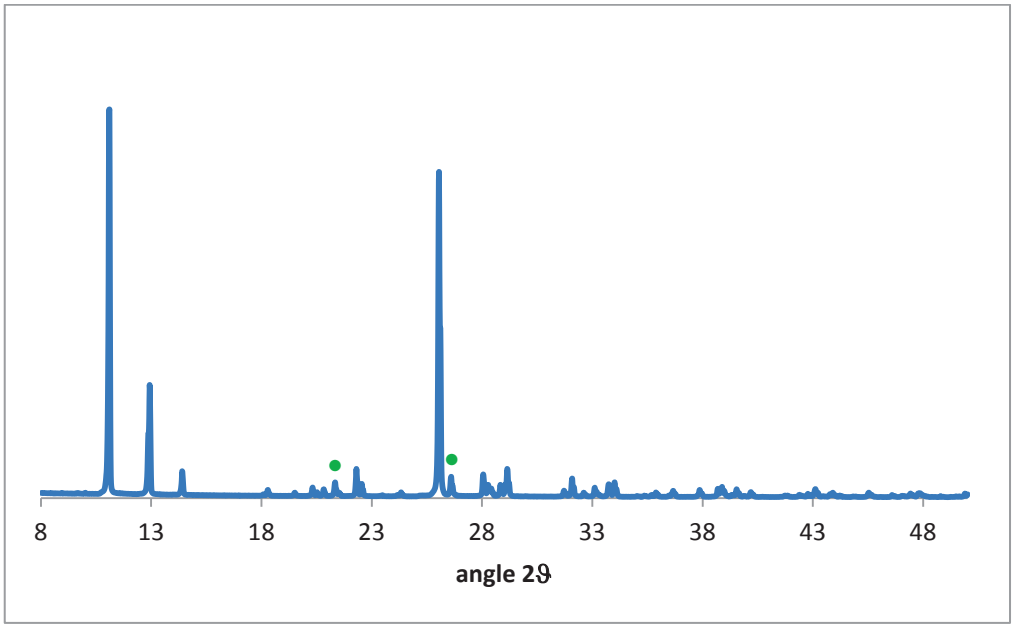


Figure IV.1. Diffractogramme de l'échantillon de cavansite (ICSD 00 025 0182). Tous les pics correspondent à la cavansite sauf les deux pics notés ● correspondant à du quartz basse température (ICSD 01 089 1961)

La vanadinite est un vanadate de plomb de formule $Pb_5(VO_4)_3Cl$ contenant du chlore [4]. Il cristallise dans le système hexagonal avec comme paramètres de maille a= 1,02990 nm et c=0,73080 nm. Les ions vanadium tétravalents présentent une coordinence tétraédrique distordue avec deux liaisons courtes égale à 0,172 nm et deux liaisons plus longues de 0,176 nm. L'échantillon de vanadinite a également été caractérisé par diffraction de rayons X (Figure IV.2). Toutes les raies du spectre correspondent à la vanadinite (ICSD 04 012 9892).

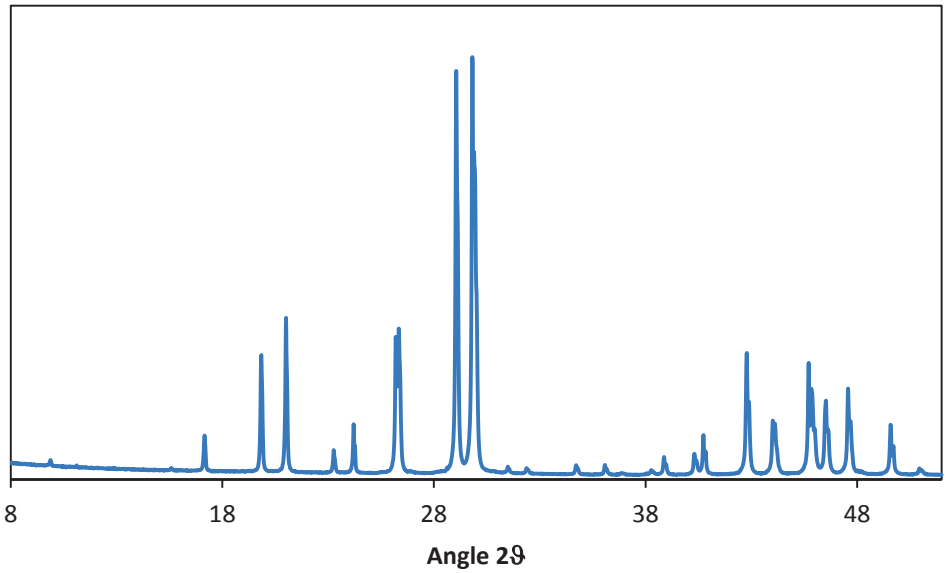


Figure IV.2. Diffractogramme de l'échantillon de vanadinite (ICSD 04 012 9892).
Tous les pics correspondent à la vanadinite.

La goldmanite est également un silicate de calcium et de vanadium $Ca_3(V,Cr,Al)_2(SiO_4)_3$ avec une structure de type grenat. C'est un minerai rare qui cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Ia3d) avec comme paramètre de maille a=1,2011 nm. La composition d'une goldmanite peut varier beaucoup en fonction de son origine. Elle peut être riche en vanadium (approximativement $Ca_3(V_{1.6}Cr_{0.2}Al_{0.2})(SiO_4)_3$) ou riche en aluminium (approximativement $Ca_3(Al_{1.4}V_{0.5}Cr_{0.1})(SiO_4)_3$). La teneur maximale en V_2O_3 est approximativement de 21 % en poids ; FeO, MnO et MgO sont présents à des teneurs inférieures à 0,5 % en poids. Les espèces étudiées sont identiques à celles décrites par G.A. Novak et al. [5].

Tableau IV.2. Liste des composés de référence avec l'environnement correspondant du vanadium.

Composé	Valence formelle	Type de liaison	Nombre de liaisons	Symétrie[a]	Longueur de liaison	Réf.
VB	0	V-B V-V	7 4		2,26x4, 2,29x2, 2,40 2,74x4	[6]
VC	4	V-C	6	O_h	2,09	[7]
VN	3	V-N	6	O_h	2,07	[8]
V_2O_3	3	V-O	6	O_h	1,96, 2,06	[9]
magnetite dopée au vanadium	3	V-O	6	O_h	2,0	[10]
Goldmanite $V_{1,2}Al_{0,47}Ca_{2,9}Fe_{0,33}Mg_{0,08}Mn_{0,02}Si_3O_{12}$	3	V-O	6	O_h	1,99	[11]
V_2O_4	4	V-O	6	O_h	1,76, 1,86, 1,87, 2,01, 2,03, 2,05	[12]
Cavansite - $Ca(VO)(Si_4O_{10}).4H_2O$	4	V-O	5	P_y	1,60, 1,98x4	[13]
V_2O_5	5	V-O	5	P_y	1,58, 1,78, 1,86x2, 2,02	[14]
Vanadite - $Pb_5(VO_4)_3Cl$	5	V-O	4	T_d	1,70	[15]
Palenzonaite $As_{0,24}Ca_{2,3}Mn_2Na_{0,7}O_{12}Si_{0,3}V_{2,46}$	5	V-O	4	T_d	1,72	[16]
VF_4	4	V-F	6	O_h	1,70x2, 1,92x4	[17]

a : O_h, octaédrique, T_d, tétraédrique, P_y, pyramidal.

IV.3. Résultats

IV.3.1 Etude des composés de référence

Différents types de composés de référence ont été caractérisés afin d'obtenir une cartographie des états et configurations possibles du vanadium. Les principales caractéristiques de ces composés

de référence (état de valence du vanadium, type de liaison, nombre de liaisons et les types de symétries structurales) sont regroupées dans le Tableau IV.2.

Les spectres d'émission Kβ des éléments 3d sont composés des raies principales correspondant aux transitions 3p ⟶ 1s, et des raies satellites correspondant à des transitions du niveau de valence vers le cœur [18-20]. Etant donné que les orbitales de valence des composés chimiques du métal sont en interaction avec les orbitales des ligands, les transitions de valence vers le cœur sont sensibles à la structure et à la nature chimique des liaisons.

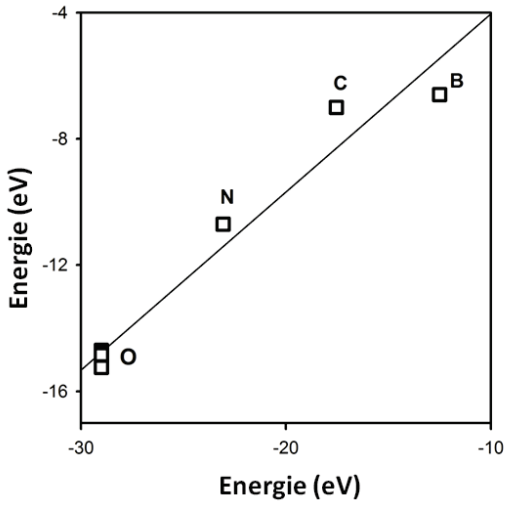


Figure IV.3. Corrélation entre les énergies des orbitales atomiques 2s des ligands (en abscisse) et les positions des raies Kβ'' (en ordonnée) pour les composés de références présentés sur la Figure IV.5. La lettre juxtaposée aux points fait référence aux ligands correspondant.

Les raies satellites Kβ sont situées dans le pied du pic de la raie principale $K\beta_{1,3}$ (Figure IV.4.a). Elles se décomposent en deux composantes principales appelées $K\beta_{2,5}$ et Kβ'' (ou pic de recouvrement). Les calculs de diffusions multiples appliqués aux signaux XES du vanadium pour VN, ainsi que les densités partielles des états des ligands (azote) avec des symétries s- et p- sont tracés sur la Figure IV.4.b. Evidemment, les raies Kβ'' correspondent à des transitions des orbitales 2s des azotes, tandis que les raies $K\beta_{2,5}$ sont dues à la liaison formée principalement par les orbitales N 2p. Pour les composés chimiques de métaux 3d (Fe, Mn, et Cr) et les éléments de la seconde période (B, C, N, O, F), il a été montré que la position de $K\beta_{2,5}$ (ou l'énergie de Fermi) dépend presque linéairement de la position des orbitales atomiques 2s des ligands entourant le métal [21]. Pour simplifier l'analyse des données, nous avons repositionné tous les spectres expérimentaux XES par rapport au centre de masse des pics $K\beta_{2,5}$ (mesurés entre 5457 et 5459 eV). Les spectres des différentes références ainsi repositionnés sont présentés sur la Figure IV.5. Les principales caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le Tableau IV.2. On peut voir que la position

relative des raies Kβ'' des composés référence du vanadium dépend plus fortement de la nature des ligands que de l'état formel d'oxydation du vanadium et sa coordination locale. Sur la Figure IV.3, les positions des maxima des raies Kβ'' pour tous les composés de référence sont tracés en fonction de l'énergie des niveaux atomiques 2s des ligands. Pour les échantillons oxydes de référence, nous avons également trouvé des corrélations entre l'intensité des raies Kβ'' et l'état formel d'oxydation du vanadium (Figure IV.10). Nous avons utilisé ces corrélations afin d'établir l'état d'oxydation moyen des catalyseurs VAlON en conditions de catalyse.

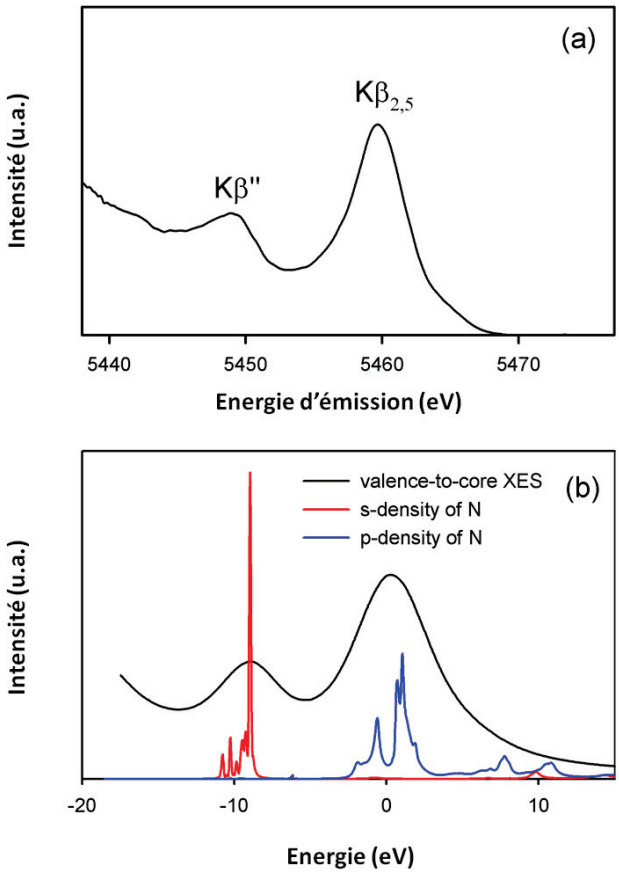


Figure IV.4. Spectres d'émission de rayons X expérimentaux (a) et calculés de VN (calcul par la méthode intégrale de diffusions multiple en noir et densité partielle des états de l'azote avec symétrie s-(en rouge) et p- (en bleu).

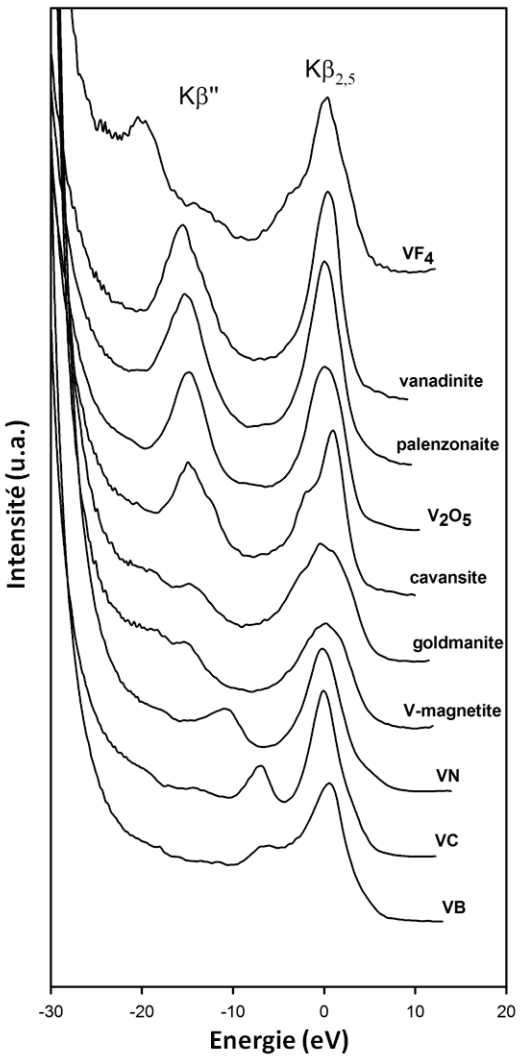


Figure IV.5. Spectres expérimentaux XES des composés de référence.

L'utilisation des calculs de diffusions multiples a également permis d'estimer l'effet d'une substitution partielle de l'oxygène par l'azote dans la première sphère de coordination à partir de la forme des spectres XES d'oxydes de vanadium. Pour celà, nous avons utilisé des clusters standard de V_2O_3 et V_2O_5 (Tableau IV.2) et substitué 1, 2 ou 3 oxygènes par des azotes liés au centre atomique du vanadium. Les résultats de ces calculs pour ces clusters sont présentés sur la Figure IV.6 avec les spectres calculés des clusters de V_2O_3 et V_2O_5. La substitution de l'oxygène par l'azote dans ces structures oxydes conduit en apparence à l'apparition d'un épaulement sur le coté droit des raies Kβ'' des oxydes, proche de la position des lignes Kβ'' de VN. Il semble que les positions en énergie des raies Kβ'' ne dépendent pas fortement de l'état formel d'oxydation et de la coordination du vanadium. Ce résultat met en évidence que la spectroscopie d'émission des rayons X peut être utilisée pour l'analyse de la nature des ligands présents dans la première sphère de coordination du

vanadium, même si les matériaux sont désordonnés ou présentent une coordination locale inconnue, ce qui est le cas des catalyseurs VAlON.

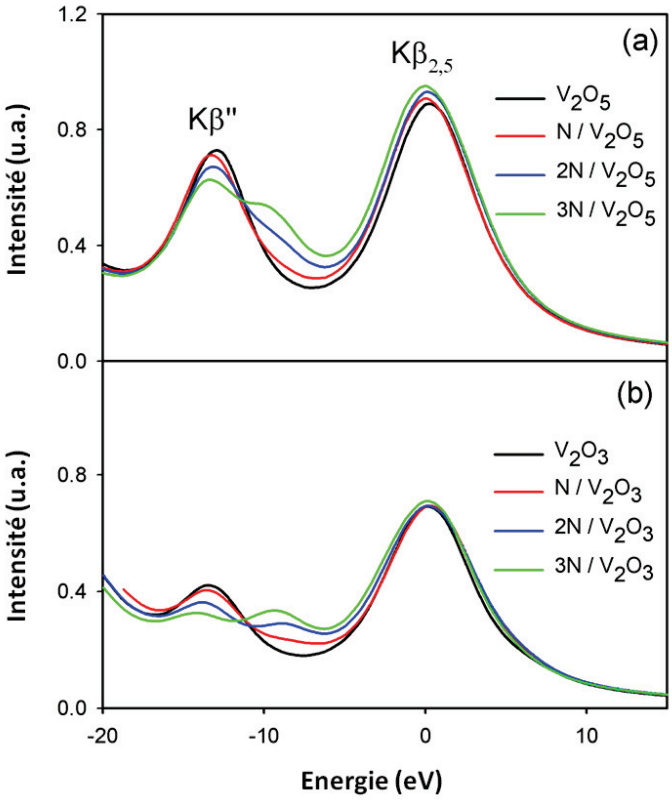


Figure IV.6. Spectre XES calculé par diffusions multiples pour l'atome de vanadium central dans des clusters V_2O_5 (a) et V_2O_3 (b) possédant une sphère de coordination standard ou N-substituée.

IV.3.2 Etude du catalyseur VAlON-0,25.

Les spectres XES obtenus successivement après traitement *in situ* du catalyseur VAlON étudié (Tableau IV.1) sont présentés en Figure IV.7. Dans son état initial (spectre A), les positions et les intensités des raies Kβ'' et $K\beta_{2,5}$ indiquent que le vanadium est totalement oxydé. Durant les traitements par mélange réactionnel ou ammoniac pur, l'intensité des raies Kβ'' et $K\beta_{2,5}$ diminue progressivement. Ce changement d'intensité des raies Kβ'' et $K\beta_{2,5}$ est observé sous mélange réactionnel à 500 °C (C, D) mais est réellement significatif après 3 heures 30 min d'exposition du catalyseur au mélange catalytique stœchiométrique (spectre E-F). Nous avons détecté les premières traces d'acrylonitrile dans les produits gazeux avant même d'avoir atteint 500 °C, et la conversion en propane a atteint progressivement un régime stationnaire, qui n'a pas changé jusqu'à ce que l'ammoniac pur soit introduit dans la cellule réactionnelle. Les propriétés catalytiques obtenues dans cette cellule ont été comparées à celles obtenues dans un réacteur conventionnel avec des

conditions quasiment similaires (Tableau IV.3). Le taux de conversion observé dans la cellule réactionnelle est inférieur à celui du test en réacteur classique. Ceci est probablement dû au fait que le flux ne traverse pas l'échantillon dans la cellule. En raison de l'exposition du catalyseur à l'ammoniac, (courbe J sur la Figure IV.7) les intensités des raies Kβ'' et $K\beta_{2,5}$ ont diminué. Au cours du refroidissement du catalyseur dans l'hélium à 50 °C (courbe K sur la Figure IV.7) le spectre XES ne présente pas de modifications significatives, ce qui nous a ensuite permis d'étudier l'échantillon en XPS.

Tableau IV.3. Comparaison des résultats catalytiques obtenus dans un réacteur conventionnel et dans la cellule in situ pour le catalyseur VAlO-0,25.

GHSV ($L.g^{-1}.h^{-1}$)	Atmosphère gazeuse	Temp. (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en acrylonitrile (%)	Vitesse de transformation du propane ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)
16,8	O_2:C_3H_8:NH_3 = 3:1,25:1	500	60	56	$14,8 \times 10^{-8}$
15,6	O_2:C_3H_8:NH_3 = 3:1,25:1	500	53	-	$11,4 \times 10^{-8}$

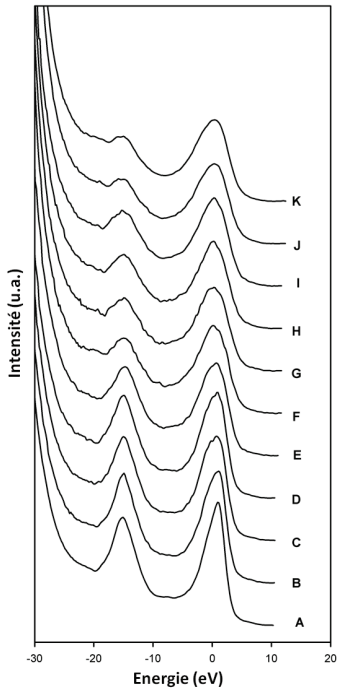


Figure IV.7. Spectre XES du vanadium dans les catalyseurs VAlON sous conditions réactionnelles (les lettres A-J font référence aux conditions mentionnées dans le Tableau IV.1).

La comparaison des spectres XES du catalyseur VAlON avec les spectres des composés de référence montre que le vanadium est progressivement réduit au cours du test catalytique. Cependant, nous observons plutôt un déplacement de la raie Kβ'' qu'un fractionnement, lequel aurait mis en évidence une nitruration des atomes de vanadium de la masse du catalyseur. Tous les spectres des catalyseurs VAlON peuvent être ajustés par une combinaison linéaire des spectres d'oxydes de référence. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV.8. Avant analyse, les contributions des raies principales $K\beta_{1,3}$ sont soustraites de chaque spectre. A l'état initial, le vanadium est similaire à des V^{5+} avec une coordination locale tétraédrique de type « VO_4 » (composés de références vanadinite et palenzonaite). Au cours du test catalytique, et après traitement sous ammoniac, le spectre se transforme et devient de plus en plus similaire aux composés de références réduits (V^{4+} et V^{3+}) ayant une coordination de type pyramidale à base carrée « VO_5 » et octaédrique « VO_6 ». Nous avons également essayé d'ajuster ces mêmes spectres en utilisant le composé de référence VN. La Figure IV.9 présente le meilleur ajustement obtenu du spectre du catalyseur VAlON exposé à une atmosphère d'ammoniac pur in situ (J), utilisant une combinaison linéaire de composés de référence incluant VN. On peut voir que le meilleur ajustement est obtenu pour une composition contenant moins de 10 % molaires d'atomes de vanadium dans un environnement local de nitrure, ce qui correspond formellement à environ 2 % en poids d'azote dans le matériau.

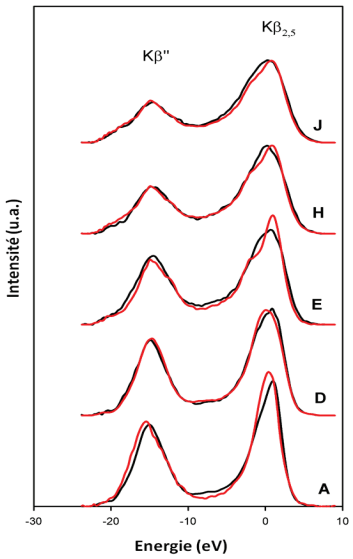


Figure IV.8. Comparaison des spectres XES du vanadium dans les catalyseurs VAlON après soustraction du bruit de fonds (lignes noires) avec les spectres de vanadium dans différents composés de référence ou leur mélange (lignes rouges). Les lettres A, D, E, H et J font référence aux conditions d'enregistrement des spectres données dans le Tableau IV.1. A est comparé à la vanadinite ; D est comparé à V_2O_5; E est comparé à la cavansite ; H est comparé à un mélange de V-magnetite et de cavansite avec un rapport de 4:6 ; J est comparé à un mélange de magnetite dopée au vanadium et de cavansite avec un rapport 6:4.

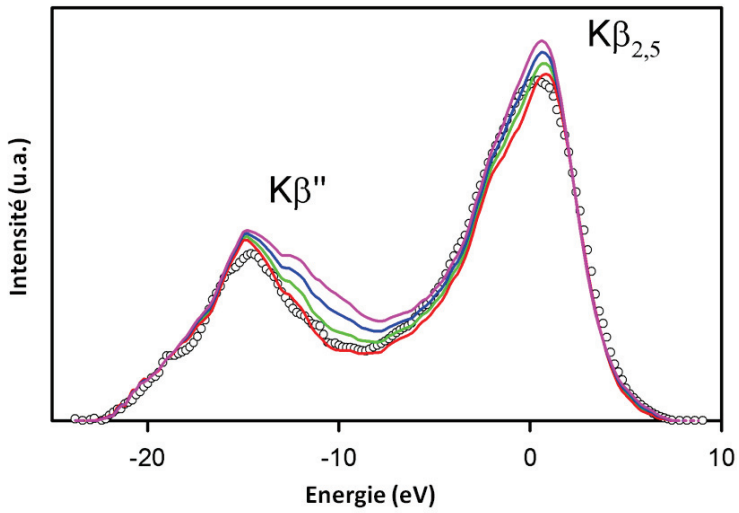


Figure IV.9. Spectres XES (sans background) du vanadium dans les catalyseurs VAlON après exposition à de l'ammoniac pur à 500 °C (cercles blancs), comparé avec les spectres du vanadium dans différents environnements locaux : la courbe rouge correspond à un mélange V-magnetite:cavansite de rapport 6:4 ; la courbe verte correspond à un mélange de V-magnetite:cavansite de rapport 5:4:1 (environ 2 % en poids d'azote) ; la courbe bleue correspond à un mélange V-magnetite:cavansite:VN de rapport 4:4:2 (environ 4 % en poids d'azote) ; et la courbe rose correspond à un mélange V-magnetite:cavansite:VN de rapport 3:4:3 (environ 6 % en poids d'azote).

Etant donné que la concentration en azote dans la structure massique du catalyseur est largement plus faible que la concentration en oxygène, nous avons utilisé la courbe d'étalonnage présentée en Figure IV.10 pour estimer le degré moyen d'oxydation du vanadium (Figure IV.11) à différents temps du traitement. Les résultats confirment qu'avant le test catalytique, le vanadium est présent sous sa forme oxydée (état formel d'oxydation de 4,8 ± 0,1). La réaction catalytique et l'exposition à l'ammoniac pur à 500 °C conduisent respectivement à une réduction du vanadium à un état formel d'oxydation de 3,8 et 3,5 ± 0,1.

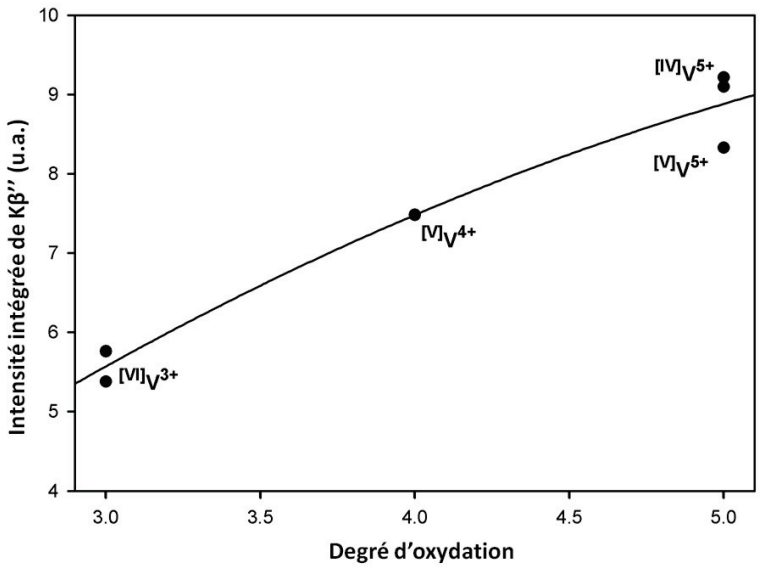


Figure IV.10. Corrélation entre l'intensité totale des raies Kβ'' et de l'état d'oxydation du vanadium dans les composés de références (magnetite dopée au vanadium, goldmanite, cavansite, V_2O_5, palenzonaite, et vanadinite).

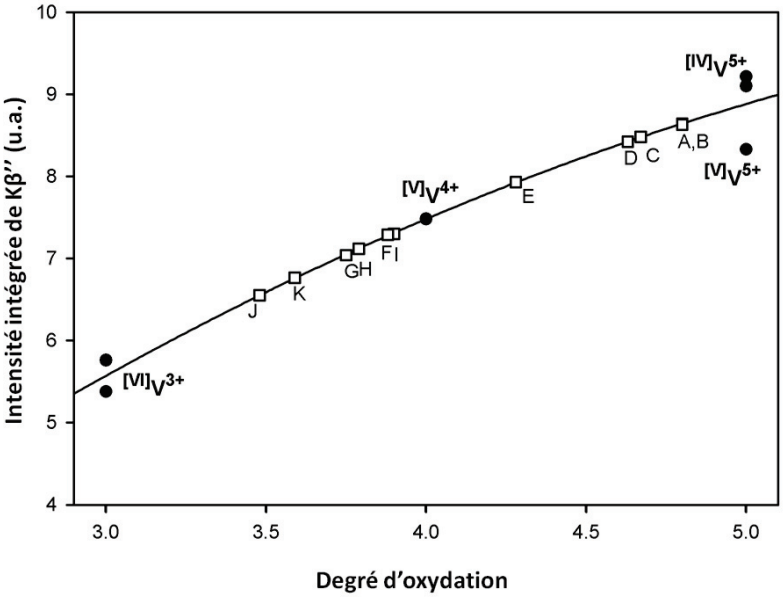


Figure IV.11. Estimation de l'état d'oxydation du vanadium dans les catalyseurs VAlON après différents traitements (les lettres A-J font référence aux conditions mentionnées dans le Tableau IV.**1**) utilisant l'intensité totale des raies Kβ'' des composés oxydes de référence.

IV.3.3 Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X in situ.

Pour confirmer les résultats obtenus par la technique XES, nous avons également analysé les spectres XANES au seuil K du vanadium sur le catalyseur VAlON acquis sous conditions réactionnelles.

Ces spectres sont présentés sur la Figure IV.13 et comparés à ceux composés de références oxydes et nitrures. Le Tableau IV.4 (présenté ci-dessous) résume les caractéristiques spectrales du pic principal et du pré-pic. Il est établi que pour les composés oxydes, la position du pic principal et du pré-pic, la forme du pré-pic, et son intensité dépendent de l'état d'oxydation et de la coordination locale du vanadium [22-24]. L'interaction entre l'état de valence formel et la géométrie du vanadium dans sa coordination locale oxyde peut être mise en évidence en traçant l'intensité du pré-pic en fonction de l'énergie du pré-pic, telles qu'elles peuvent être décrites dans les approches de Farges et al. [25] pour le titane. La même méthode est déjà utilisée pour déterminer la coordination locale du vanadium dans les verres [23,24]. La Figure IV.12 montre les données acquises pour le catalyseur VAlO-0,25 après différents traitements et pour différents composés de référence ainsi que pour des solides étudiés précédemment [22-24]. Les résultats confirment que l'état initial du vanadium dans le catalyseur VAlO-0,25 est oxydé (principalement V^{5+}) et probablement avec une coordination tétraédrique. L'exposition du matériau au mélange réactionnel suivie par le traitement à l'ammoniac conduit à une réduction du vanadium jusqu'à un mélange V^{4+}/V^{3+} et au changement de l'environnement local vers un mélange de structure pyramidale à base carrée et octaédrique.

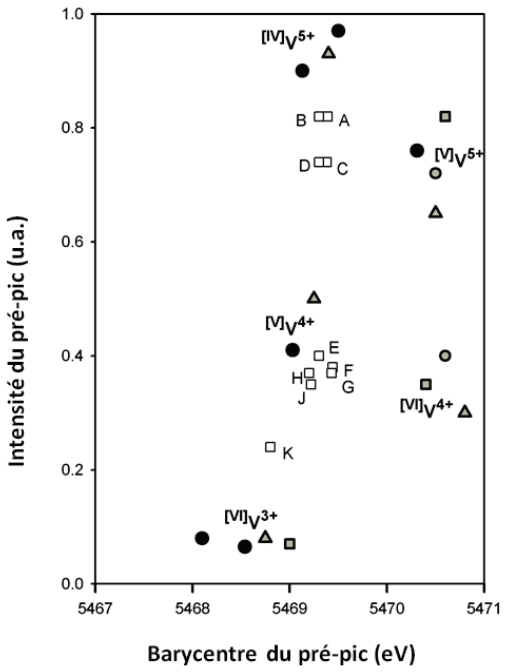


Figure IV.12. Intensité du pré-pic en fonction du barycentre de l'énergie du pré-pic pour les catalyseurs VAlON sous différentes conditions de réaction (A-J) (carré vide). Les mesures sont comparées à celles effectuées sur des composés de référence dans le cadre de ce travail (cercle noir pour la magnétite dopée au vanadium, la goldmanite, la cavansite, l'oxyde de vanadium (V_2O_5), la palenzonaite, et la vanadinite), par Wong et al. [22] (carrés gris pour V_2O_3, V_2O_4, et V_2O_5), par Giuli et al. [23] (triangles gris pour la magnetite dopée au vanadium, V_2O_4, cavansite, V_2O_5 et vanadinite), et Sutton et al. [24] (cercles gris pour V_2O_4 et V_2O_5).

Tableau IV.4. Caractéristiques spectrales XANES au seuil K du vanadium des composés de référence et du catalyseur VAlO-0,25 après différents traitements (A-J).

Composé	Valence formelle	Nombre de liaison	Position du pic principal (eV)	Barycentre du pré-pic (eV)	Intensité du pré-pic
magnétite dopée au vanadium	3	6	5474.8	5468.1	0.08
goldmanite	3	6	5474.8	5468.5	0.065
cavansite	4	5	5481.4	5469.0	0.41
V_2O_5	5	5	5480.6	5470.3	0.76
palenzonaite	5	4	5483.1	5469.1	0.90
vanadinite	5	4	5482.4	5469.5	0.97
VN	3	6	5473.4	5468.4	0.14
A			5482.4	5469.4	0.82
B			5482.3	5469.3	0.82
C			5482.3	5469.4	0.74
D			5482.3	5469.3	0.74
E			5476.9	5469.3	0.40
F			5476.9	5469.4	0.38
G			5476.9	5469.4	0.37
H			5476.9	5469.2	0.37
I			5476.9	5469.2	0.35
J			5476.2	5468.8	0.24

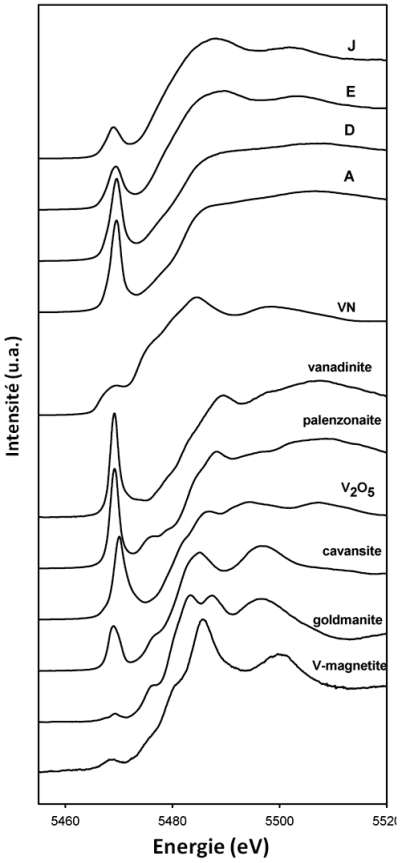


Figure IV.13. Spectres XANES au seuil K du vanadium des catalyseurs VAlON sous conditions réactionnelles (les lettres A, D, E et J font référence aux conditions mentionnées dans le Tableau IV.1), et des composés de référence étudiés.

IV.3.4 Etude ex situ par spectroscopie d'absorption de rayons X de catalyseurs VAlON

Cinq catalyseurs synthétisés au cours de l'étude ont été étudiés ex situ par spectroscopie d'absorption de rayons X. Le Tableau IV.5 présente ces catalyseurs ainsi que l'analyse des spectres obtenus. Nous avons placé ces nouveaux points expérimentaux sur une figure reprenant les différentes références précédemment utilisées (Figure IV.14).

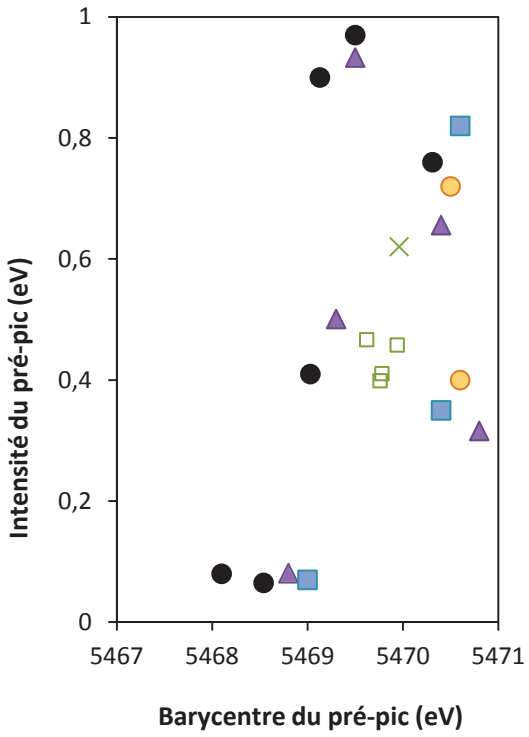


Figure IV.14. Données XANES obtenues sur les catalyseurs VAlON (□) et VAlO (X) listés dans le Tableau IV.4. Tous les autres points sont les références répertoriées dans le Tableau IV.2 et déjà présentées sur la Figure IV.12.

Tableau IV.5. Energie du pic et du pré-pic obtenus pour différents oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium par spectroscopie d'absorption de rayons X.

Composé	Energie du pic (eV)	Pré-pic (u.a.)
VAlON-0,25-Ex-5h	5469,62	0,4669
VAlON-0,25-Ex-24h	5469,76	0,3990
VAlON-0,25-Ex-40h	5469,78	0,4108
VAlO-0,25-Air	5469,96	0,6202
VAlON-0,25-0,27s	5469,94	0,4580

On constate sur cette figure que le vanadium dans les catalyseurs VAlON étudiés est globalement en configuration pentaédrique ou octaédrique et au degré d'oxydation IV. L'oxyde mixte calciné à 500 °C VAlO présente lui une configuration proche d'un V^{5+} octaédrique. Les caractéristiques des solides nitrurés avant l'étude par spectroscopie XANES sont très proches de celles des solides nitrurés au cours de l'étude par spectroscopie XANES. Cependant on observe un léger décalage des points expérimentaux obtenus correspondant à une oxydation des oxynitrures. Ce résultat confirme l'hypothèse que les oxynitrures de vanadium et d'aluminium subissent une légère oxydation

lorsqu'ils sont remis à l'air après nitruration. Il est intéressant de confronter ce résultat aux analyses XPS des échantillons (présentées dans le chapitre V) qui montrent un degré d'oxydation moyen du vanadium beaucoup plus élevé en surface que dans la masse.

IV.4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la combinaison de la spectroscopie d'émission et d'absorption de rayons X peut être utilisée avec succès pour l'étude de catalyseurs en conditions réactionnelles. Dans notre cas, appliquée au seuil K du vanadium, elle a permis de montrer que l'activation des oxydes mixtes VAlO in situ correspondait à une réduction profonde du vanadium avec un degré moyen d'oxydation passant de 4,8 à 3,8 ±0,1 et à un changement de coordination avec le passage d'un environnement tétraédrique à un environnement octaédrique et pyramidal à base carrée. L'état d'oxydation du vanadium dans le catalyseur après un traitement sous ammoniac pur à 500 °C descend même jusqu'à 3,5. La technique a également permis de montrer que les catalyseurs présentaient un taux de nitruration relativement faible d'environ 1% en poids d'azote, ce qui correspond à moins de 10 % d'atomes de vanadium avec un atome d'azote dans leur proche environnement. Le fait que les atomes de vanadium soient fortement réduits dans la masse du catalyseur peut être une clé de l'activité catalytique. Des états d'oxydation similaires du vanadium ont déjà été observés pour les autres catalyseurs d'ammoxydation du propane performants, tel que VAlSbO (3,8) et MoVTeNbO (4,1) [26- 29]. Cependant comme nous le verrons dans les chapitres suivants par spectroscopie de photo-électrons X, la surface des catalyseurs contient une quantité importante de V^{5+}. Les analyses par spectroscopie XANES de catalyseurs après test montrent d'ailleurs un degré d'oxydation moyen plus élevé que celui déterminé in situ. Il est néanmoins difficile de faire la part entre une oxydation superficielle liée aux conditions de catalyse et une oxydation liée à la remise à l'air du catalyseur après test, les nitrures ayant en général tendance à se passiver à l'air à température ambiante. Ceci nous amène à conclure que l'activation du catalyseur sous flux réactionnel est reliée à la réduction du vanadium dans la masse et à une nitruration plus en surface.

IV.5. Références

[1] G. Silversmit, H. Poelman, R. De Gryse, W. Bras, S. Nikitenko, M. Florea, P. Grange, S. Delsarte, Catal. Today, 118 (2006) 344.

[2] M. Florea, R.P. Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 286 (2005) 1.

[3] H.T. Evans, Am. Miner., 58 (1973) 412.

[4] A.B. Vassilikou-Dova, G. Lehmann, Am. Miner., 74 (1989) 1182.

[5] G.A. Novak, G.V. Gibbs, Am. Miner., 56 (1971) 791.

[6] O. Schob, E. Parthe, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 2942.

[7] J. Pflueger, J. Fink, W. Weber, K.P. Bohnen, G. Crecelius, Z. Metal., 54 (1963) 345.

[8] N.S. Gajbhiye, R.S. Ningthoujam, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1612.

[9] R.E. Newnham, Y.M. de Haan, Z. Krist. Kristal., 117 (1962) 235.

[10] M.Z Stout, P. Bayliss, P. Can. Mineral., 13 (1975) 86.

[11] G.A. Novak, G.V. Gibss, Am. Mineral., 56 (1971) 791.

[12] A. Andersson, Acta Chem. Scand., 10 (1956) 623.

[13] H.T. Evans Jr, Am. Mineral., 58 (1973) 412.

[14] H.G. Bachmann, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, Z. Krist. Kristal., 115 (1963) 110.

[15] Y. Dai, J.M. Hughes, Can. Mineral., 27 (1989) 189.

[16] R. Basso, R. Neues Jahrb, Mineral. Monatsh. 3 (1987) 136.

[17] S. Becker, B.G. Muller, Angew. Chem., 102 (1990) 426.

[18] P. Glatzel, U. Bergmann, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 65.

[19] V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, Y.M. Polukarov, O.V. Safonova, G. Smolentsev, M. Sikora, S.G. Eeckhout, P. Glatzel, Phys. Chem. B, 110 (2006) 23192.

[20] U. Bergmann, C.R. Horne, T.J. Collins, J.M. Workman, S.P. Cramer, Chem. Phys. Lett., 302 (1999) 119.

[21] S.G. Eeckhout, O.V. Safonova, G. Smolentsev, M. Biasoli, V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, M. Sikora, P. Glatzel, J. Anal. At. Spectrom., 24 (2009) 215.

[22] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, Phys. Rev B, 30 (1984) 5596.

[23] G. Giuli, E. Paris, J. Mungall, C. Romano, D. Dingwell, Am. Mineral., 89 (2004) 1640.

[24] S.R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J.S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers, M.D. Dyar, Geochim. Cosmochim. Acta, 69 (2005) 2333.

[25] F. Farges, G.E. Brown Jr, J.J. Rehr, Phys. Rev. B, 56 (1997) 1809.

[26] A. Andersson, S.L.T. Andersson, G. Centi, R.K. Grasselli, M. Sanati, F. Trifirò, New Frontiers in Catalysis, Elsevier Science, L. Guczi et al. (Eds), Amsterdam, 1993, p. 691.

[27] G. Centi, S. Perthoner, F. Trifirò, Appl. Catal. A, 157 (1997) 143.

[28] H. Roussel, B. Mehlomakulu, F. Belhadj, E. Van Steen, J.M.M. Millet, J. Catal., 205 (2002) 97.

[29] M. Baca, J.M.M. Millet, Appl. Catal. A, 279 (2005) 67.

Chapitre V

Caractérisations des oxynitrures de vanadium et d'aluminium par différentes techniques

Chapitre V – Caractérisations des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium par différentes techniques

V.1. Introduction 116

V.2. Présentation des solides étudiés 116

V.3. Etude par spectroscopie RMN solide ^{27}Al. 118

V.3.1 Phases de référence 118

V.3.2 Etude de l'alumine précipitée 122

V.3.3 Etude des oxydes mixtes VAlO précipités 123

V.3.4 Etude des oxynitrures VAlON 126

V.4. Etude par spectroscopie de photoélectrons X 135

V.4.1 Introduction 135

V.4.2 Composition de surface d'un VAlON 136

V.4.3 Effet de la désorption sous vide à 300 °C 137

V.4.4 Effet du rapport V/Al 138

V.4.5 Effet de la durée de nitruration 141

V.4.6 Effet du type de nitruration 143

V.4.7 Analyses XPS des catalyseurs utilisés lors de l'analyse XES/XANES in situ 145

V.5. Etude par différentes autres techniques 147

V.5.1 Mesure d'acidité et de basicité des VAlO et VAlON 147

V.5.2 Résonance paramagnétique électronique 148

V.5.3 Diffraction de rayons X 149

V.5.1 Spectroscopie Raman 152

V.5.2 Mesure de conductivité électrique 154

V.6. Discussion générale et conclusion 159

V.7. Références 163

V.1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude structurale menée sur les catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium. L'objectif était de progresser sur la compréhension de ces catalyseurs, en particulier sur l'effet de la nitruration sur les propriétés catalytiques. Les résultats des caractérisations par spectroscopies XES et XANES ont été présentés dans le chapitre IV, ceux obtenus avec d'autres techniques physiques ou chimiques, telles que la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique, RAMAN, par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium 27, la spectroscopie de photoélectrons X, la désorption programmée de molécules sondes (NH_3 et CO_2), ou la conductimétrie sont regroupées dans ce chapitre. Nous présenterons tout d'abord les solides retenus pour cette étude, leur méthode de synthèse, ainsi que leurs principales caractéristiques physico-chimiques. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par RMN de l'aluminium 27, et par spectroscopie de photoélectrons X, puis par les autres techniques. Nous conclurons ce chapitre par une discussion générale des résultats en corrélation avec ceux du chapitre précédent.

V.2. Présentation des solides étudiés

Le Tableau V.1 présente les principales caractéristiques physico-chimiques des solides étudiés dans ce chapitre. L'ensemble de ces solides correspond à des oxydes de vanadium et d'aluminium avant et après recuit, nitruration ou test catalytique, à des composés de référence obtenus à l'extérieur et enfin à un oxyde d'aluminium pur préparé au laboratoire. Les oxydes de vanadium et d'aluminium ont été préparés selon le protocole décrit dans le chapitre III.2.2. L'oxyde d'aluminium (noté Al_2O_3-p) a été préparé par précipitation. Pour cela une solution aqueuse portée à 60 °C est acidifiée jusqu'à pH = 3,0 sous agitation magnétique par ajout d'acide nitrique (10 % en poids). Le nitrate d'aluminium est ensuite ajouté à la solution aqueuse, le pH évolue alors jusqu'à 2,5. Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (10 % en poids) est ajoutée jusqu'à pH = 5,5 pour obtenir la précipitation. La solution est maintenue à ce pH pendant 1 heure, sous agitation, à 60 °C, puis le solide est filtré, lavé à l'eau, et séché à 120 °C. Cette alumine a été ensuite traitée thermiquement pour étudier son comportement. Un premier échantillon a été traité sous air à 500 °C pendant 24 h. Cet échantillon sera noté Al_2O_3-p-Air. Un second échantillon (noté Al_2O_3-p-NH_3) a été traité sous ammoniac pur à 500 °C pendant 24 h. Le dernier échantillon (noté Al_2O_3-p-ammox) a été traité en conditions d'ammoxydation du propane pendant 24 heures. Bien que la dénomination des solides ait été présentée dans le chapitre III.2.1., cette dernière est rappelée dans le Tableau V.1.

Tableau V.1. Caractéristiques physico-chimiques des solides étudiés dans le chapitre V.

Nom usuel	Description	Analyse chimique		S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
		V/Al	N (% en poids)	
Al_2O_3-γ	Alumine γ commerciale (Aldrich)	-	-	
Al_2O_3-170m	Alumine (source : IFPEN)	-	-	170
Al_2O_3-270m	Alumine (source : IFPEN)	-	-	270
Al_2O_3-p	Alumine précipitée	-	-	60
Al_2O_3-p-Air	Alumine précipitée et traitée sous air à 500 °C pendant 24 h	-	-	n.m.
Al_2O_3-p-NH_3	Alumine précipitée et traitée sous ammoniac à 500 °C pendant 24 h	-	-	n.m.
Al_2O_3-p-Ammox	Alumine précipitée et traitée sous condition d'ammoxydation du propane à 500 °C et 0,27 s de temps de contact pendant 24 h	-	-	n.m.
VAlO-0,25	Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al=0,25, coprécipité	0,251	-	255
VAlO-0,25-Air	Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al=0,25, coprécipité, traité sous air à 500 °C pendant 24 h	0,251	-	195
VAlO-0,25-Air-580°C	Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al=0,25, coprécipité, traité sous air à 580 °C pendant 24 h	0,251	-	n.m.
VAlO-0,25-He	Oxyde mixte de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al=0,25, co-précipité, traité sous He à 500 °C pendant 24 h	0,251	-	144
VAlON-0,25-Ex-5h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium, nitruré ex situ (NH_3) à 500 °C pendant 5 h	0,253	0,5	228
VAlON-0,25-Ex-24h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium, nitruré ex situ (NH_3) à 500 °C pendant 24 h	0,253	1,6	270
VAlON-0,25-Ex-24h-Des	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,25 nitruré ex situ pendant 24 h et désorbé	0,251	0,6	270

VAlON-0,25-Ex-40h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium, nitruré ex situ (NH_3) à 500 °C pendant 40 h	0,251	2,4	285
VAlON-0,25-Ex-600°C-5h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium nitruré ex situ (NH_3) à 600 °C pendant 5 h	0,251	2,6	218
VAlON-0,25-0,27s-2h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium nitruré in situ ($C_3H_8/O_2/NH_3$/He) en condition standard, à 500 °C, pendant 2 h, avec un temps de contact de 0,27 s	0,251	n.m.	172
VAlON-0,25-0,27s-40h	Oxyniture de vanadium et d'aluminium nitruré in situ ($C_3H_8/O_2/NH_3$/He) en condition standard à 500 °C pendant 40 h, avec un temps de contact de 0,27 s	0,251	1,9	168
VAlON-0,25-0,80s-40h	Oxyniture de vanadium et d'aluminium nitruré in situ ($C_3H_8/O_2/NH_3$/He) en condition standard à 500 °C pendant 40 h, à un temps de contact de 0,80 s	0,251	n.m.	163
VAlON-0,30-Ex-24h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,30 nitruré ex situ pendant 24 h à 500 °C	0,312	n.m.	n.m.
VAlON-0,30-Ex-24h-Des	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,30 nitruré ex situ pendant 24 h et désorbé à 500 °C	0,312	n.m.	n.m.
VAlON-0,35-Ex-24h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,35 nitruré ex situ pendant 24 h à 500 °C	0,352	1,8	181
VAlON-0,50-Ex-24h	Oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,50 nitruré ex situ pendant 24 h à 500 °C	0,457	2,0	101

V.3. Etude par spectroscopie RMN solide ^{27}Al.

V.3.1 Phases de référence

Quatre composés de référence ont été étudiés: AlN_4 commercial (Aldrich), une alumine gamma commerciale (Aldrich) nommée γ-Al_2O_3, une alumine synthétisée à l'IFP, possédant une surface

spécifique de 170 $m^2.g^{-1}$, nommée Al_2O_3-170m et une alumine de grande surface spécifique (270 $m^2.g^{-1}$), nommée Al_2O_3-270m.

Nous avons réalisé un premier spectre RMN du nitrure d'aluminium sous argon, afin de préserver l'échantillon de toute oxydation. Le spectre présente une raie large qui a été ajustée avec 3 composantes caractérisées par des déplacements chimiques égaux à 115, 111 et 103 ppm (Figure V.1). Ces composantes ont été attribuées respectivement aux espèces AlN_4, $AlON_3$, AlO_2N_2 et AlO_3N [1]. Il apparaît donc que le nitrure d'aluminium commercial n'est pas pur mais partiellement oxydé. Les décalages observés sur les déplacements chimiques des espèces $AlON_3$, AlO_2N_2 et AlO_3N par rapport à ceux donnés par Fitzgerald et al.[1] à 115, 105 et 96 ppm sont dus aux différences d'intensité des champs magnétiques utilisés dans les deux études. L'espèce AlN_4 ne subit pas de décalage car cette espèce est bien définie (observation directe du pic isotrope) [2]. Il est à noter que le pic à environ -30 ppm correspond à une bande de rotation du pic principal. Afin de caractériser la stabilité des nitrures d'aluminium, nous avons mis l'échantillon de nitrure d'aluminium en contact avec de l'oxygène pendant 4 heures et enregistré le spectre RMN correspondant. La Figure V.2 présente les spectres RMN du nitrure d'aluminium conservé sous argon, et calciné à 750 °C sous air. Le nitrure d'aluminium est donc parfaitement stable à 750 °C sous air. Les mêmes espèces sont détectées après recuit à 750 °C sous air sans évolution de leur intensité relative.

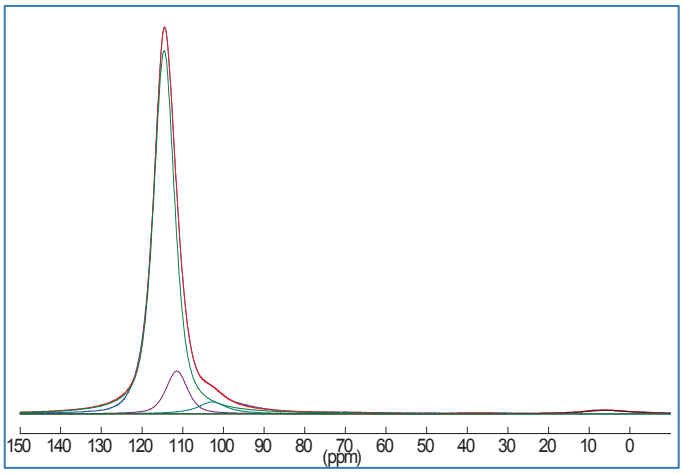


Figure V.1. Décomposition spectrale du spectre RMN ^{27}Al de AlN_4 (Aldrich) conservé sous argon.

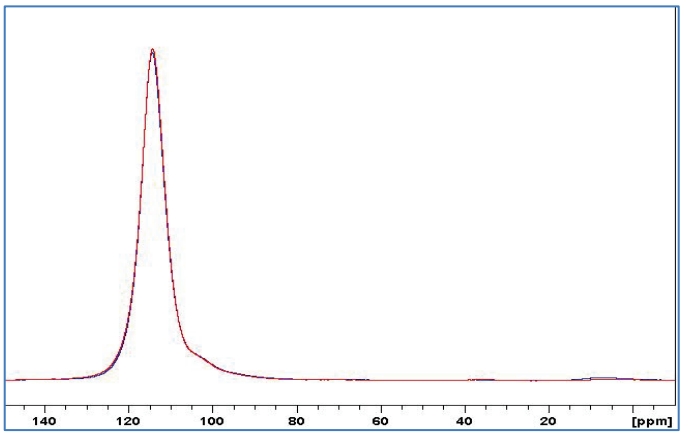


Figure V.2. Spectres RMN ^{27}Al de AlN_4 conservé sous argon (•) et calciné sous air à 750 °C (•).

La figure V.3 présente le spectre RMN de l'alumine gamma commerciale et sa décomposition spectrale. Le tableau IV.2 reprend cette décomposition dans le détail.

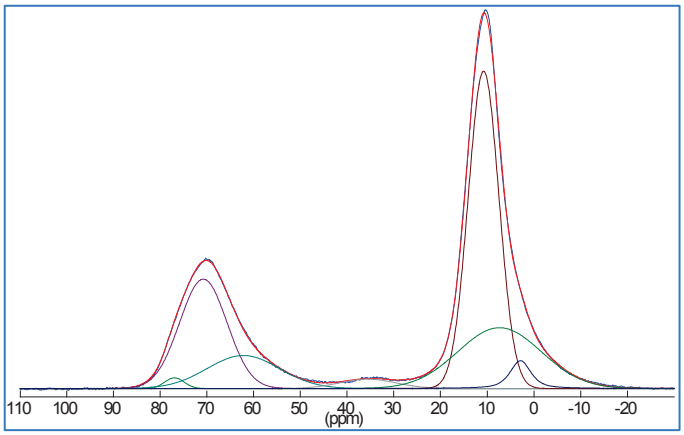


Figure V.3. Spectre RMN de l'alumine γ commerciale avec sa décomposition spectrale.

Tableau V.2. Décomposition spectrale de l'alumine γ commerciale.

Coordinence de l'aluminium	Intensité relative totale (%)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Intensité relative (%)
		77,0	4,9	0,9
AlO_4	32,9	70,8	11,9	21,7
		62,2	18,2	10,0
AlO_5	2,1	35,6	14,3	2,2
		10,8	7,7	40,9
AlO_6	65	7,4	21,1	21,3
		2,9	5,2	3,0

L'alumine γ commerciale présente trois composantes tétraédriques, une pentaédrique et trois octaédriques. La composante à 77 ppm, d'une intensité relative de 1 % correspond à une impureté (alumine thêta) qui n'est pas observée dans les spectres des autres alumines [3]. Les deux autres alumines de références présentent des spectres très similaires avec une répartition des sites téta/penta/octaédriques comparable (Figure IV.4). La composante pentaédrique est très faible sur tous les spectres, ce qui est en accord avec les résultats de M.H. Meinhold et al [4].

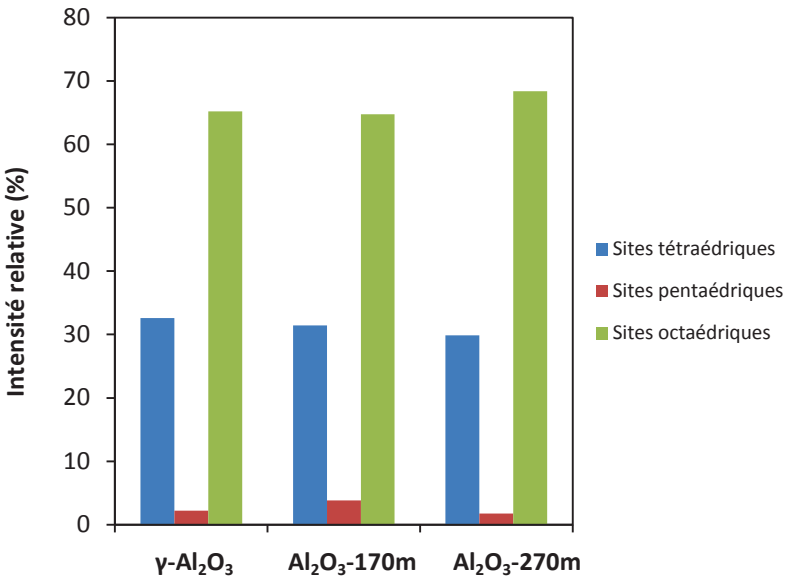


Figure V.4. Comparaison des répartitions des sites téta/penta/octaédriques des sites Al des alumines de référence (γ-Al_2O_3, Al_2O_3-170m et Al_2O_3-270m).

Les diffractogrammes de rayons X des trois alumines de référence montrent des phases amorphes avec des raies très peu intenses caractéristiques d'alumine gamma (Figure V.5).

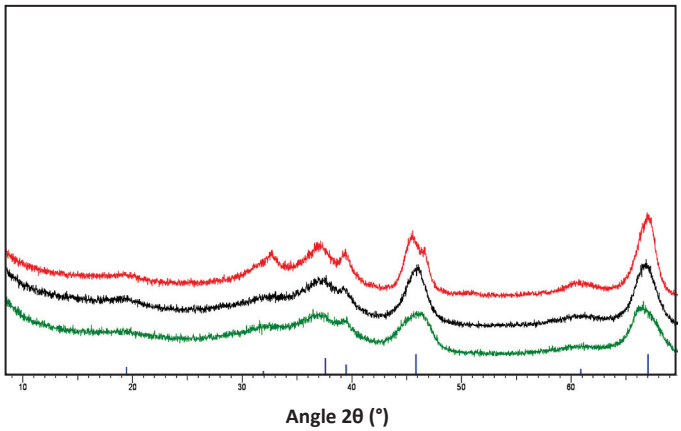


Figure V.5. Diffractogrammes de rayons X des alumines de référence (γ-Al_2O_3, Al_2O_3-170m et Al_2O_3-270m). (En bleu, γ-Al_2O_3 : ICDD 10-0425)

V.3.2 Etude de l'alumine précipitée

Les oxydes mixtes V/Al/O performants pour l'ammoxydation du propane possèdent un rapport V/Al compris entre 0,25 et 0,35. L'aluminium y est présent majoritairement, ce qui permet de poser comme hypothèse que ces solides sont organisés comme des alumines. Afin d'étudier la structure des catalyseurs, nous avons synthétisé des oxydes d'aluminium selon la même méthode de préparation que pour les catalyseurs V/Al/O. Cette alumine précipitée a ensuite été traitée thermiquement sous air (Al_2O_3-p-Air), ammoniac pur (Al_2O_3-p-NH_3) et mélange réactionnel (Al_2O_3-p-Ammox) pendant 24 heures à 500 °C. La Figure V.6 présente les spectres RMN des solides et la Figure V.7 compare la répartition en sites tétra/penta/octaédriques déduite de l'ajustement des spectres.

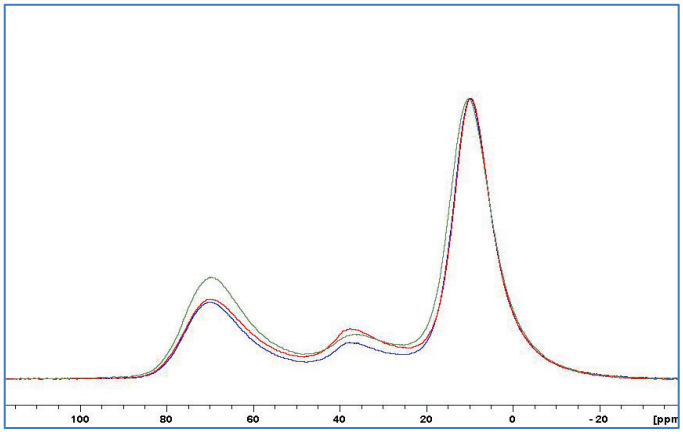


Figure V.6. Spectres RMN-MAS ^{27}Al à 800 MHz de Al_2O_3-p-Air (•), Al_2O_3-p-NH_3 (•), et Al_2O_3-p-Ammox (•). Les intensités ont été normées sur le pic octaédrique.

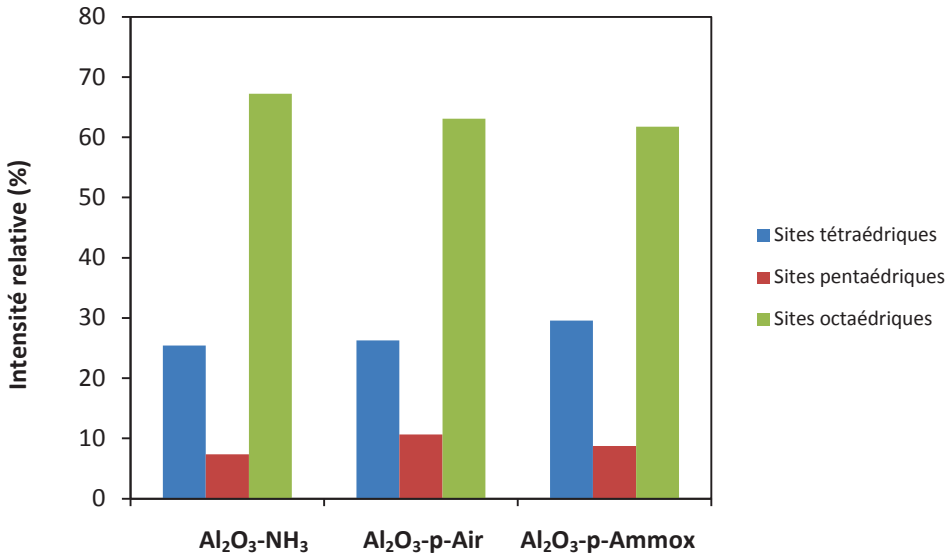


Figure V.7. Répartitions des sites tétra/penta/octaédriques des sites Al des alumines précipitées et traitées thermiquement sous air et ammoniac.

On obtient entre 25 et 28 % de sites tétraédriques, 8 et 12 % de sites pentaédriques et 62 et 68 % de sites octaédriques. L'ammoniac semble induire une augmentation du nombre de sites octaédriques, aux dépends de celui des sites pentaédriques alors que le mélange propane/oxygène/ammoniac semble induire une augmentation du nombre de sites tétraédriques au dépends de celui en sites octaédriques. Néanmoins on peut conclure que la composition structurale des alumines précipitées n'est que peu influencée par la nature de l'atmosphère utilisée pour le traitement thermique. En revanche, il est évident que la précipitation suivie d'une calcination génère une structure différente de celle des alumines de référence analysées précédemment. L'étude de M.H. Meinhold et al. [4] par spectroscopie RMN à haut champ a montré que parmi les différentes structures possibles de l'alumine (Gibbsite, Bayerite, Boehmite, Corundum, ρ-, η-, θ-, γ-, δ-, χ- et κ-alumine), seules deux présentent des sites pentaédriques : l'alumine ρ et l'alumine χ. Elles présentent une répartition de sites tétra/penta/octaédriques respectivement de 25/20/55 et 20/7/73. Les domaines d'existence de l'alumine ρ- et χ sont respectivement 100-400 °C et 300-500 °C. Il apparaît donc que la structure de notre alumine précipitée est proche d'une alumine χ. Un dernier élément important est mis en évidence par cette étude. A 500 °C, il a été impossible soit d'oxyder un nitrure d'aluminium, soit de nitrurer une alumine précipitée, et ceci quel que soit le mélange réactionnel utilisé. Aucun des spectres des alumines précipitées et chauffées ne montre de composante AlO_3N. Or, les oxydes de vanadium et d'aluminium se nitrurent relativement facilement à 500 °C comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

V.3.3 Etude des oxydes mixtes VAlO précipités

Comparaison de la structure d'une alumine précipitée et d'un VAlO précipité

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de l'ajout de vanadium en comparant les spectres RMN de l'alumine pure et de l'oxyde mixte VAlO-0,25, précipités et simplement séchés à 120 °C (Figure V.8). Les deux solides sont pratiquement exclusivement composé d'espèces aluminium avec une coordinence octaédrique, caractérisées par un pic entre 5 et 10 ppm [5].

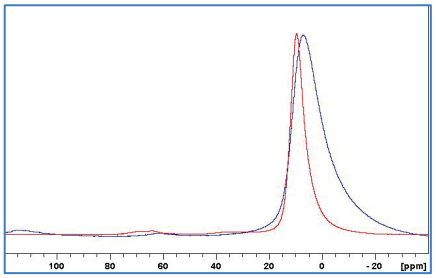


Figure V.8. Spectres RMN ^{27}Al de l'alumine pure (•) et de l'oxyde mixte VAlO-0,25 (•), précipités et séchés à 120 °C.

L'incorporation de vanadium dans le solide n'entraîne qu'un élargissement du pic lié à l'hétérogénéité accompagnant cette incorporation. La présence quasi-exclusive d'aluminium octaédrique met en évidence l'hydratation des solides. Après séchage à 120 °C, l'analyse chimique montre que le taux d'hydratation est encore de 15 % en poids. Les deux solides sont amorphes. Nous avons ensuite étudié les mêmes solides après calcination à 500 °C sous air pendant 24 heures (Figure V.9).

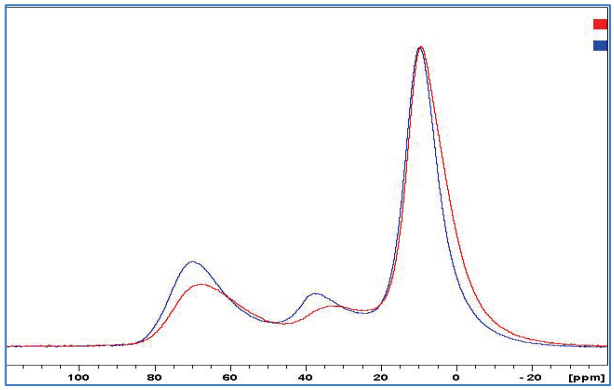


Figure V.9. Spectres RMN ^{27}Al de Al_2O_3-p-Air (●) et VAlO-0,25-Air (●).

La Figure V.10 présente les décompositions des spectres de l'oxyde mixte VAlO-0,25 et de l'oxyde d'aluminium pur (Al_2O_3-p-Air) calcinés à 500 °C sous air. Après calcination à 500 °C sous air, la composition en espèces téta/penta/octaédriques est légèrement différente entre l'alumine précipitée (26/11/63) et l'oxyde VAlO-0,25 (21/10/69) (Tableau V.3.).

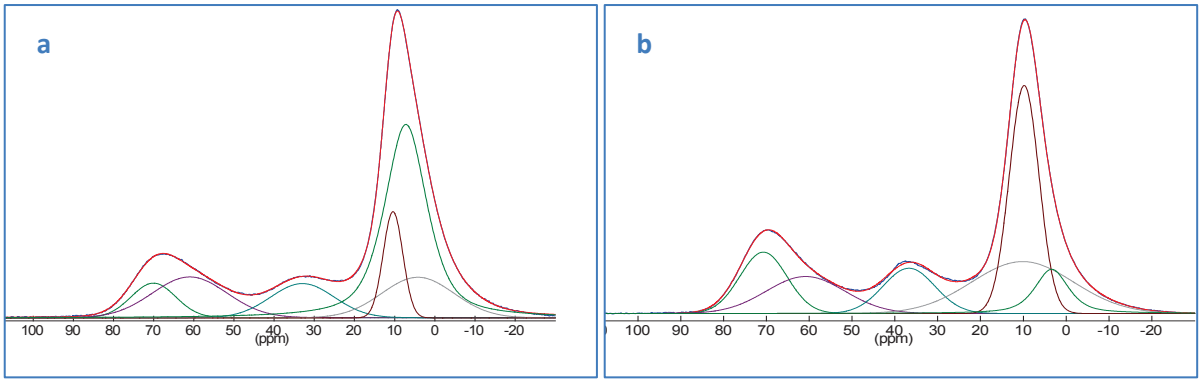


Figure V.10. Décomposition des spectres RMN ^{27}Al de l'oxyde mixte VAlO-0,25 (a) et d'Al_2O_3-p-Air (b) calcinés à 500 °C sous air.

L'analyse détaillée des décompositions met en évidence des modifications significatives. Les pics correspondant aux espèces tétraédriques sont similaires dans les deux spectres, mais la composante à 70 ppm voit son intensité augmentée de 7 à 13 %. La composante pentaédrique voit sa largeur spectrale se réduire un peu, tandis que son intensité reste constante. Par contre, son

déplacement chimique augmente de 3,6 ppm. Ce déplacement correspond à un déblindage supplémentaire, sans qu'intervienne de modification structurale. Les aluminiums caractérisés par ce signal sont probablement à proximité de vanadium, sans toutefois subir de changement dans leur sphère de coordination. Les pics correspondant aux espèces octaédriques évoluent beaucoup plus. Un changement intervient à la fois sur les intensités et sur les déplacements chimiques des deux espèces les plus blindées, ainsi qu'une modification de la largeur spectrale des pics à 10,2 ppm et 4,0 ppm. Le vanadium est donc probablement également lié à ces aluminiums octaédriques, entrainant une perturbation électronique et spatiale de l'environnement de ces derniers sans toutefois de modification de la structure globale du solide qui reste proche de celle d'une alumine χ.

Influence de la température de calcination sur la structure de l'oxyde VAlO-0,25

Les spectres RMN ^{27}Al de l'oxyde VAlO-0,25 calciné à 500 et 580 °C ont été enregistrés. Leurs décompositions respectives sont comparées sur la Figure V.11. On constate que les rapports des sites tétra/penta/octaédriques de l'oxyde mixte calciné à 500 °C (20/9/71) sont très proches de ceux d'une alumine χ (20/7/73) [4]. A 580 °C la répartition des sites évolue et se rapproche de celle d'une alumine γ (31/0/69). Parallèlement par diffraction de rayons X on observe une évolution de la cristallinité avec l'apparition de pics correspondant à l'alumine γ (Chapitre V.5.3)

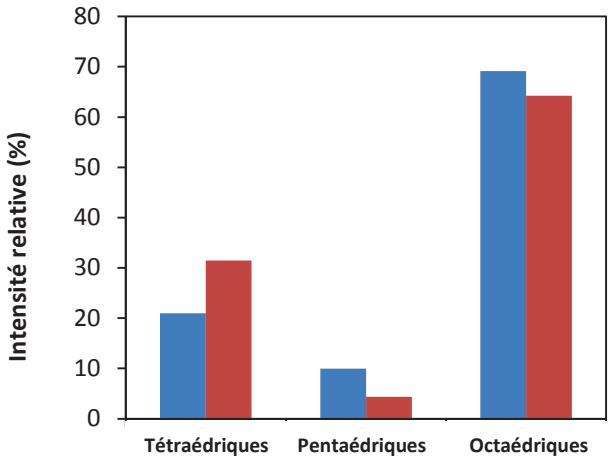


Figure V.11. Répartition des sites tétra/penta/octaédriques des sites Al du VAlO-0,25 calciné à 500 (■) et 580 °C (■).

Ceci tend à montrer que la calcination sous air à 580 °C entraine la transformation de l'alumine de la forme χ à la forme γ. Cette modification est probablement la cause des mauvaises performances des catalyseurs chauffés au-delà de 550 °C, et de l'impossibilité de les nitrurer [6].

V.3.4 Etude des oxynitrures VAlON

Nous avons caractérisés les différents oxydes de vanadium et d'aluminium préparés après nitruration. Les spectres RMN des différents composés sont relativement comparables et montrent la présence de plusieurs espèces d'aluminium. La décomposition des spectres par itérations successives permet d'identifier 7 composantes dans le spectre d'un VAlON (Figure V.12). Ces 7 composantes se retrouvent dans tous les spectres des oxynitrures, quelque soit le temps de nitruration ou l'atmosphère utilisée. Leurs déplacements chimiques varient peu, ce qui est cohérent vu qu'il s'agit de composés relativement similaires.

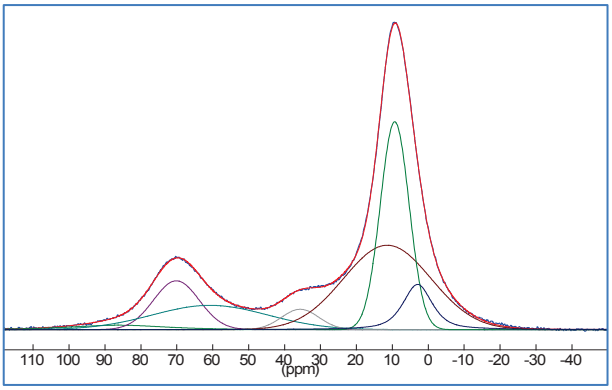


Figure V.12. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (MAS 30 kHz, 17,8 T) de l'oxynitrure VAlON-0,25-Ex-24h, nitruré 24 heures à 500 °C sous ammoniac pur.

On retrouve dans le spectre des oxynitrures les trois composantes octaédriques (0-25 ppm), la composante pentaédrique (35-45 ppm), et les trois composantes tétraédriques. Une nouvelle composante est mise en évidence. Elle est caractérisée par un pic large à 86 ppm correspondant à l'espèce AlO_3N [1]. Les caractéristiques de cette espèce sont données dans le Tableau V.3 qui présente le résultat de la décomposition du spectre présenté sur la Figure V.12.

Tableau V.3. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (30 kHz MAS, 800 MHz) de l'oxynitrure VAlON-0,25, nitruré 24 heures à 500 °C sous ammoniac pur.

Coordinence de l'aluminium	Intensité relative totale (%)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Intensité relative du pic (%)
AlO_3N	2,3	86,3	31,5	2,3
AlO_4	23,7	70,2	15,0	10,5
		60,8	37,8	13,2
AlO_5	3,6	35,7	12,2	3,6
AlO_6	70,5	11,5	28,7	34,7
		9,4	9,4	28,1
		3,1	9,5	7,7

On constate que parmi les espèces nitrurées pouvant être formées (AlN_4, $AlON_3$, AlO_2N_2 et AlO_3N) seule AlO_3N est formée. Son intensité est faible, ce qui est en accord avec les faibles taux de substitution de l'oxygène par l'azote mesurés (chapitre IV). Les espèces octaédriques sont majoritaires (70,5 % du spectre). Une grande partie de ces espèces pourraient correspondre à des espèces hydratées ou hydroxylées [5]. Avec un rapport V/Al = 0,25, on peut envisager que certaines espèces soient à proximité de vanadium, tandis que d'autres non, induisant des différences de déplacement chimique et expliquant la multiplicité des espèces identifiées. De plus, nos catalyseurs restent des composés globalement amorphes, ce qui explique également la largeur spectrale des signaux identifiés.

Etude de la nitruration ex situ

Nous avons étudié l'influence du temps de nitruration en comparant des catalyseurs oxydes précipités, calcinés sous air, et nitrurés sous ammoniac à 500 °C pendant 5, 24 et 40 h. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure V.13.

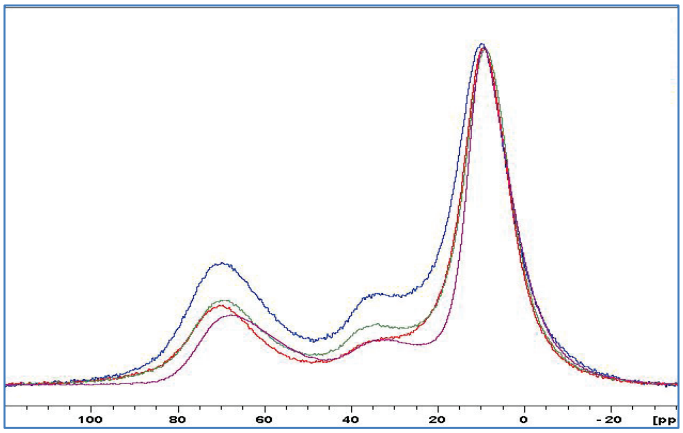


Figure V.13. Spectres RMN ^{27}Al normés en intensité sur les sites octaédriques de VAlO-0,25-NH_3-5h (•), VAlO-0,25-NH_3-24h (•), VAlO-0,25-NH_3-40h (•), et VAlO-0,25-Air-24h (•).

Le catalyseur traité 5 heures présente des composantes tétra- et pentaédriques d'intensité importante, par rapport à celles des composés à 24 et 40 heures qui sont relativement similaires. Les traitements thermiques de longue durée sous air ou ammoniac conduisent à des structures semblables. La Figure V.14 présente la répartition des sites aluminium des oxynitrures nitrurés 5, 24 et 40 h.

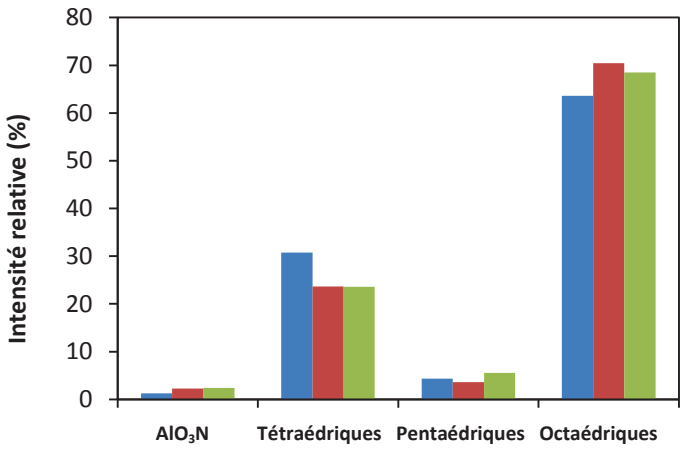


Figure V.14. Répartitions des sites tétra/penta/octaédriques des sites Al d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium en fonction du temps de nitruration (■ 5 h, ■: 24 h, ■ : 40 h).

Les répartitions à 24 et 40 h sont quasiment identiques, suggérant que le solide a atteint une limite dans la nitruration. Le taux d'azote évolue de 1,9 à 2,6 % en poids pour ces deux solides. Au contraire, la structure du VAlON nitruré 5 heures est composée de plus de sites tétraédriques, et moins de sites AlO_3N. Sa composition chimique en azote est de 0,5 % en poids, ce qui est cohérent avec la spectroscopie RMN de l'^{27}Al.

Différences in situ / ex situ

Nous avons ensuite étudié l'influence du type de nitruration (in situ ou ex situ). La Figure V.15 présente les spectres de quatre oxynitrures VAlON nitrurés ex situ ou en condition d'ammoxydation du propane.

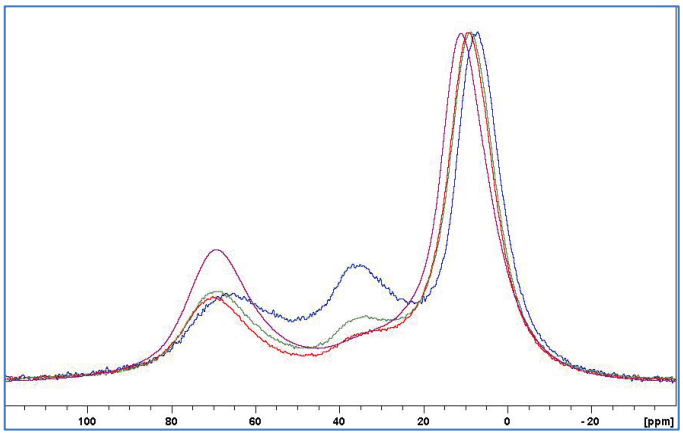


Figure V.15. Spectres RMN ^{27}Al normé sur le pic à 86 ppm (AlO_3N) d'oxynitrures de vanadium et d'aluminium nitruré à 500 °C sous NH_3 pur pendant 5 heures (●), 24 heures (●), 40 heures (●), et nitruré in situ pendant 40 heures (●).

La nitruration en conditions d'ammoxydation du propane semble modifier la structure du catalyseur en comparaison d'un catalyseur nitruré sous ammoniac pur. La Figure V.16 compare la répartition des sites dans des catalyseurs nitrurés sous NH_3 et in situ à 500 °C pendant 40 h.

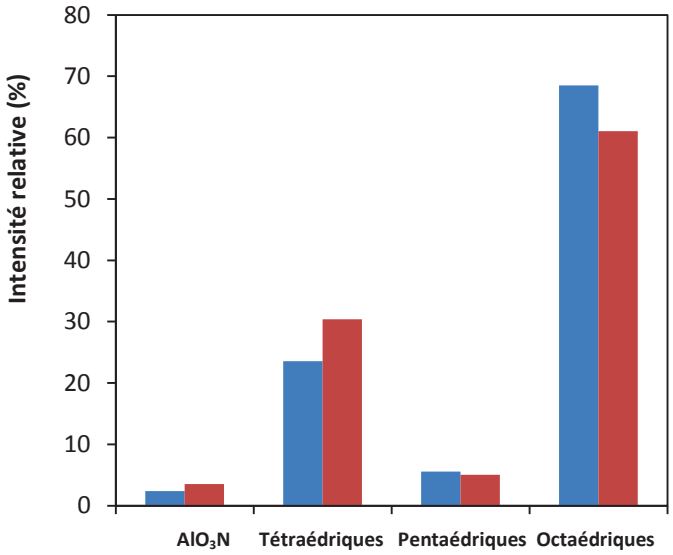


Figure V.16. Comparaison des répartitions de sites Al tétra/penta/octaédriques entre un catalyseur nitruré 40 h sous ammoniac (■) et un catalyseur nitruré 40 h en conditions de catalyse (■).

La composante AlO_3N augmente avec la réaction d'ammoxydation du propane. Le catalyseur VAlON-0,25 voit ses composantes téta- et pentaédriques augmenter avec la nitruration in situ. Si visuellement, sur la Figure V.15 , la composante correspondant aux espèces pentaédriques semble avoir disparu, il s'agit en fait d'un gain d'espèces pentaédriques couplé à la perte d'espèces octaédriques. Le Tableau V.4 présente dans le détail les décompositions des deux spectres.

Tableau V.4. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (30 kHz MAS, 800 MHz) de l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium (V/Al = 0,25), nitruré ex situ 40 heures à 500 °C sous ammoniac pur et nitruré in situ 40 h.

Composé	Coordinence de l'aluminium	Intensité relative totale (%)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Intensité relative du pic (%)
VAlON-0,25-Ex-40h	AlO_3N	2,4	86,3	26,3	2,4
	AlO_4	23,5	70,1	14,3	9,2
			60,8	30,8	14,3
	AlO_5	5,6	36,1	12,8	5,6
	AlO_6	68,5	12,4	31,0	32
			9,1	9,7	27,3
			3,0	11,0	9,2
VAlON-0,25-40h-0,27s	AlO_3N	4,7	83,2	23,8	4,7
	AlO_4	28,9	70,1	13,6	11,8
			60,8	23,1	17,1
	AlO_5	5,6	38,0	16,7	5,6
	AlO_6	60,8	14,2	32,7	32,6
			11,9	9,2	19,0
			5,1	11,1	9,2

Un autre effet a été observé à partir des données du Tableau V.5 qui montre l'évolution des déplacements chimiques et largeurs spectrales de catalyseurs VAlON avant et après test catalytique. On remarque en effet que le déplacement chimique des espèces AlO_3N diminue systématiquement après ammoxydation du propane, quel que soit le rapport V/Al utilisé ou même le traitement préalable. On serait donc en présence d'azotes moins électrophiles dans ces solides.

Tableau V.5. Evolution des déplacements chimiques et largeurs spectrales de catalyseurs VAlON avant et après test catalytique.

Composé	AlO_3N avant catalyse		AlO_3N après catalyse	
	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)
VAlON-0,25-Ex-40h	86,3	26,3	82,1	28,1
VAlON-Ex-600°C-5h	87,0	22,1	83,4	24,8
VAlON-0,25-40h-0,27s	-	-	83,2	23,8
VAlON-0,25-40h-0,27s	-	-	84,1	22,2
VAlON-0,25-40h-0,80s	83,72	26,0	83,7	26,8
VAlON-0,15-Ex-24h	87,0	25,6	84,4	10,6

Effet de la teneur en vanadium

Nous avons finalement étudié l'influence du taux de vanadium sur des oxynitrures nitrurés de la même façon (sous NH_3 à 500 °C pendant 24 h). La Figure V.17 présente la répartition par type de coordination des aluminiums obtenue pour des oxynitrures de vanadium et d'aluminium dont le rapport V/Al varie entre 0,15 et 0,50.

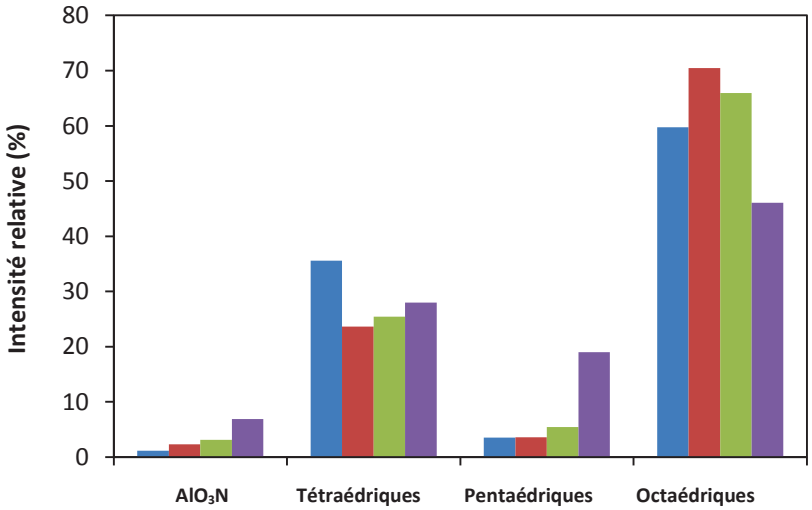


Figure V.17. Comparaison des répartitions de sites Al tétra/penta/octaédriques en fonction du rapport V/Al après nitruration sous ammoniac pur pendant 24 h à 500 °C.
(rapports V/Al = ■ : 0,15 ; ■ : 0,25 ; ■ : 0,35 ; ■ : 0,50)

On constate que la quantité de sites AlO_3N augmente avec le rapport V/Al. Etant donné que la nitruration ne peut avoir lieu que sur un site du type Al-O-V, cette évolution est cohérente. Il est difficile d'obtenir une information supplémentaire quant à l'évolution des autres types de sites. Le nombre d'espèces pentaédriques semble augmenter avec le rapport V/Al aux dépends d'espèces octaédriques. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation du nombre de défauts structuraux.

Effet de la désorption sous vide

L'étude des oxydes mixte d'aluminium et de vanadium après nitruration par XPS a montré que les espèces azotés ne correspondent qu'en partie à des espèces susceptibles d'être intégrées dans la masse des catalyseurs (N^{3-}, NH^{2-}) et que des espèces adsorbées à la surface des solides étaient formées (NH^{2-}, NO..). Il était donc intéressant de caractériser un catalyseur après un traitement thermique sous vide permettant de désorber le plus possible ces dernières espèces. La Figure V.18 présente les spectres RMN d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium non désorbé et désorbé sous vide à 300 °C pendant 5 heures. La figure V.19 présente l'évolution des intensités relatives des types de sites obtenue par désorption sous vide.

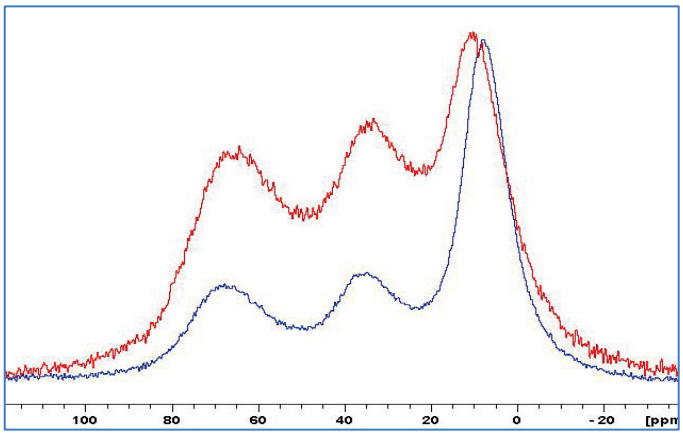


Figure V.18. Spectres RMN-MAS (30 kHz, 17,8 T) d'un VAlON-0,30 nitruré 24 h sous ammoniac avant (●) et après (●) désorption à 300 °C sous vide pendant 5 h.

La structure de cet oxynitrure évolue de manière importante après désorption. La quantité relative de sites octaédriques diminue fortement au profit des sites penta et tétraédriques. Cet effet se retrouve sur d'autres oxynitrures, tel que VAlON-0,25. La Figure V.19 présente les répartitions de sites dans un VAlON-0,30-Ex avant et après désorption. On constate que les sites octaédriques se transforment pour environ un tiers en sites tétraédriques et deux tiers en sites pentaédriques. Etant donné que les alumines hydratées sont composées de sites octaédriques, cette modification structurale pourrait correspondre, du moins en partie, au départ de molécules d'eau de la sphère de coordination des aluminiums octaédriques. Celle-ci pourrait également être provoquée par le départ de molécules d'ammoniac adsorbées dans la sphère de coordination des aluminiums. La probabilité de perdre deux molécules pour un aluminium étant deux fois plus faible que celle de n'en perdre qu'une seule, l'évolution de la répartition des sites semble normale.

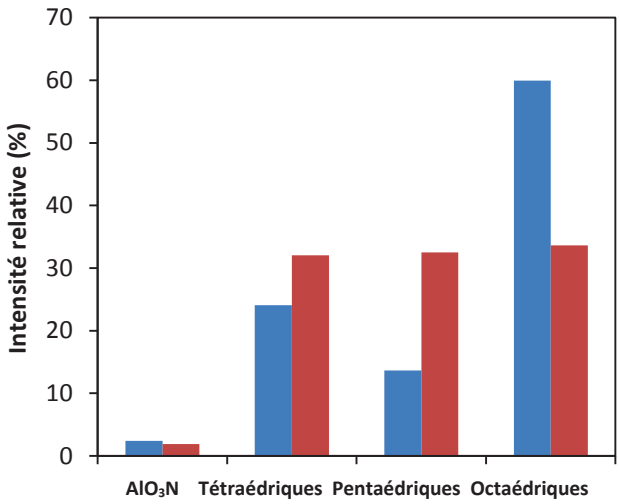


Figure V.19. Comparaison des répartitions de sites tétra/penta/octaédriques d'un catalyseur VAlON-0,35-Ex-24h avant (■) et après (■) désorption sous vide à 300 °C pendant 5 heures.

Le tableau V.7 présente les caractéristiques des composantes AlO_3N avant et après désorption pour deux oyxnitrures de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al = 0,25 et 0,30.

Tableau V.6. Caractéristiques spectrales des composantes AlO_3N par RMN ^{27}Al (30 kHz MAS, 800 MHz) de deux oxynitrures VAlON-0,25 et VAlON-0,30, nitrurés 24 heures à 500 °C sous ammoniac pur, avant et après désorption.

Catalyseurs	Déplacement chimique des espèces AlO_3N	Largeur spectrale des espèces AlO_3N	Intensité relative (%)
VAlON-0,25-Ex-24h	87,0	34,0	2,5
VAlON-0,25-Ex-24h-Des	89,2	23,7	1,8
VAlON-0,30-Ex-24h	86,9	30,3	2,4
VAlON-0,30-Ex-24h-Des	90,8	16,0	1,9

Les espèces AlO_3N voient donc leur déplacement chimique augmenter et leur largeur spectrale diminuer, traduisant respectivement un déblindage plus important des aluminiums considérés et une réduction de la distribution des espèces AlO_3N après désorption. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par l'augmentation de la symétrie des sites AlO_3N dû au départ de molécules adsorbées perturbant l'environnement électronique des aluminiums. Néanmoins leur concentration relative varie peu, ce qui montre que la désorption n'affecte que faiblement les espèces azote de masse (N^{3-} ou NH^{2-}) mais seulement les espèces de surface (NH^{2-}, NO….). Ce résultat est confirmé par l'étude XPS qui montre que les espèces N^{3-} sont stables vis-à-vis de la désorption. La diminution de l'intensité du pic AlO_3N reste toutefois largement inférieure à ce qui devrait correspondre aux analyses chimiques (Tableau III.3), car seules les espèces azotées de réseaux peuvent être observées par spectroscopie RMN. Les espèces N^{3-} et NH^{2-}, sur lesquelles la désorption ne peut avoir qu'un effet limité, sont donc identifiées et quantifiées sur les spectres RMN.

Effet de la température de nitruration

Nous avons comparé les structures des sites d'aluminiums après nitruration d'un oxyde mixte VAlO-0,25 à 500 et 600 °C, pour étudier l'effet de la température sur la structure. Le catalyseur après nitruration à 600 °C a également été étudié après désorption à 300 °C pendant 5 heures, et après test catalytique en ammoxydation du propane. La Figure V.20 présente la répartition des sites tétra/penta/octaédriques de VAlON-0,25-Ex-5h et VAlON-0,25-Ex-600-5h.

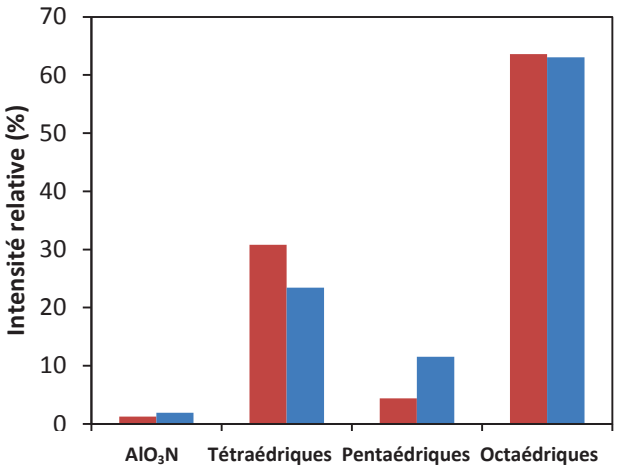


Figure V.20. Répartitions des sites tétra/penta/octaédriques en fonction de la température de nitruration dans les solides VAlON-0,25-Ex-5h (■) et VAlON-0,25-Ex-600°C-5h (■).

On constate que la quantité d'espèces AlO_3N est supérieure lorsque la nitruration se fait à plus haute température, ce qui était attendu. Les espèces pentaédriques sont présentes en plus grande quantité au bénéfice des espèces tétraédriques dans le catalyseur VAlON-0,25-Ex-600-5h.

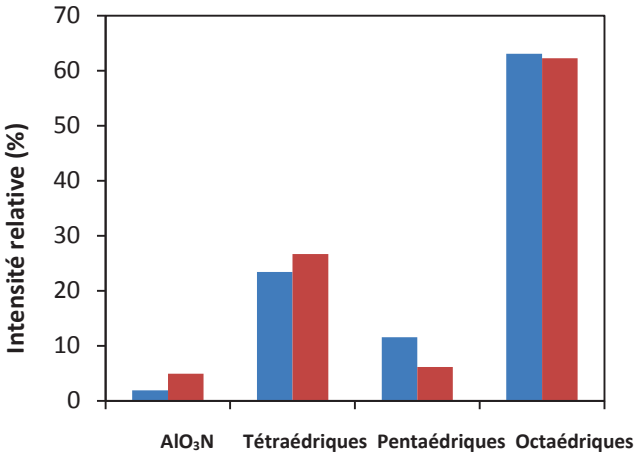


Figure V.21. Répartitions des sites Al tétra/penta/octaédriques de VAlON-0,25-Ex-600°C-5h avant (■) et après test catalytique (■).

La composition de l'oxynitrure VAlON-0,25-Ex-600°C-5h évolue en conditions de test catalytique de manière similaire à celle des oxynitrures nitrurés à 500 °C. La quantité de sites pentaédriques diminue après catalyse tandis que le nombre de sites tétraédriques augmente. On observe également une augmentation du nombre de sites AlO_3N montrant une meilleure insertion d'azote dans le réseau.

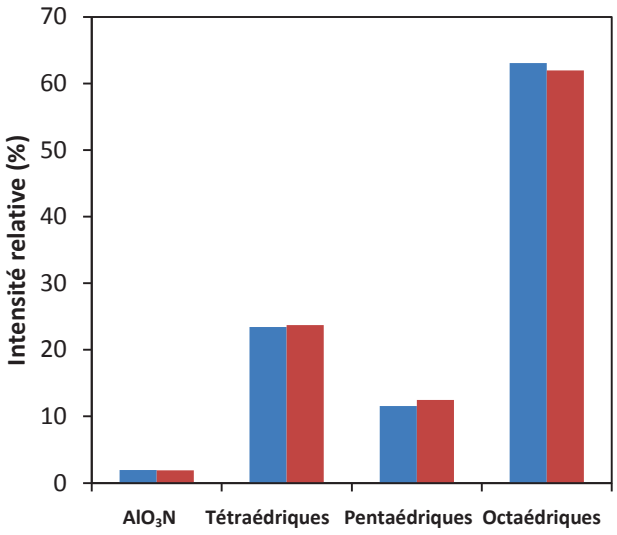


Figure V.22. Répartition des sites Al téta/penta/octaédriques de VAlON-0,25-Ex-600°C-5h avant (■) et après désorption (■).

Le catalyseur VAlON-0,25-Ex-600°C-5h a été caractérisé avant et après désorption (Figure V.22). On observe que la désorption n'affecte pas la répartition des sites Al de l'oxynitrure nitruré à 600 °C pendant 5 heures, contrairement à celui nitruré à 500 °C. Ceci suggère que le traitement thermique à 600 °C fige la structure du VAlON.

V.4. Etude par spectroscopie de photoélectrons X

V.4.1 Introduction

La nitruration comme la catalyse est avant tout un phénomène de surface. La spectroscopie par photoélectrons X est une technique de choix pour étudier la composition surfacique des solides. Il s'agit également de la seule technique permettant d'identifier directement la présence de la liaison V-N. Cependant, cette technique requiert des conditions de vide très poussé, ce qui la rend incompatible avec des études in situ. Ces analyses XPS ont été réalisées dans le but de préciser la nature des espèces de surface. Nous avons donc menés une étude parallèle à celle par spectroscopie RMN afin de confirmer la présence et la nature des espèces de surface après nitruration ou catalyse. Les éléments étudiés sont l'aluminium, le vanadium, l'azote, l'oxygène et le carbone. Dans la majorité des analyses, le signal du carbone observé provient d'une pollution issue de l'appareil même, servant dans notre étude à calibrer en énergie les spectres obtenus. De petites quantités de carbonate sont également observées, provenant d'une pollution atmosphérique des échantillons (adsorption de CO_2). Les échantillons issus de l'étude in situ en XANES ont également été analysés.

V.4.2 Composition de surface d'un VAlON

Le Tableau V.7 présente la composition de surface obtenue par XPS d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al=0,25 après nitruration sous ammoniac pur pendant 5 heures à 500 °C. Le signal de l'aluminium est composé d'un pic unique à 74,3 eV correspondant à de l'aluminium (III), ce qui est conforme aux résultats obtenus précédemment [6]. Le signal du vanadium peut être décomposé en trois composantes à 515,3, 516,2 et 517,5 eV correspondant respectivement à des ions V^{3+}, V^{4+}et V^{5+}. Les espèces V^{3+} sont minoritaires mais tout de même déjà formées après 5 heures de nitruration. Le spectre de l'azote présente 4 composantes à 396,9, 398,4, 400,2 et 402,8 eV. La composante à 396,9 eV correspond aux espèces N^{3-} [6,7]. Les signaux à 398,4 et 400,2 eV sont attribués respectivement à des espèces NH^{2-} et NH_x [7,8]. La dernière composante à 402,8 eV peut correspondre à des espèces NO_x [9,10] ou à des espèces M-NN-M (où M = Al ou V) [6,7,11]. Il n'est pas possible de valider l'une ou l'autre hypothèse en l'état. Il est également envisageable que les deux hypothèses se rejoignent. En effet, M. Florea et al. [6] décrit un mécanisme de formation des espèces M-NN-M (Figure V.23). Les espèces NO_x pourraient correspondre à des espèces M-NO-M similaires aux espèces M-NN-M, et qui pourraient être des intermédiaires dans la formation de ces dernières. L'analyse du spectre de l'oxygène nous permet d'identifier deux composantes à 530,8 et 532,3 eV. Le signal à 530,8 eV correspond aux espèces O^{2-}, formant le réseau de l'oxynitrure, tandis que le signal à 532,3 eV est caractéristique des espèces O^-, OH ou CO_3. Les carbonates sont présents en très faible quantité et cette attribution peut être négligée ; la majeure partie du signal est donc caractéristique d'O^-, d'hydroxyles de surface ou de carbonates.

Tableau V.7. Analyses XPS d'un VAlON (V/Al = 0,25), nitruré 5 h à 500 °C.

	Transition énergétique	Energie (eV)	Identification	Intensité relative (%)
VAlON-0,25	Al 2p	74,3	Al^{3+}	100
	V 2p3/2	515,3	V^{3+}	4
		516,2	V^{4+}	20
		517,5	V^{5+}	76
	N 1s	396,9	N^{3-}	17
		398,4	NH^{2-}	5
		400,2	NH_x	25
		402,8	NO_x ou M-NN-M	53
	O 1s	530,8	O^{2-}	58
		532,3	O^-/OH/CO_3	42

M=métal.

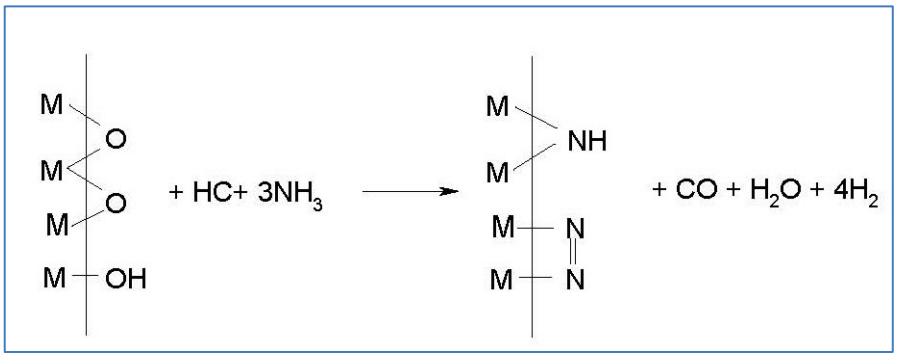


Figure V.23. Représentation schématique de la formation des espèces M-N=N-M de surface des catalyseurs VAlON [6].

V.4.3 Effet de la désorption sous vide à 300 °C

L'étude de l'effet de la désorption sous vide a été réalisée en comparant les données XPS obtenu sur un oxyniture de vanadium et d'aluminium nitruré 24 h à 500 °C sous ammoniac pur avant et après désorption. Les données sont présentées sur le Tableau V.8.

Tableau V.8. Analyses XPS d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium (V/Al = 0,25), nitruré 24 h à 500 °C avant et après désorption sous vide à 300 °C.

	Transition énergétique	Energie	Identification	Intensité relative (%)	V/Al	N/Al	N/V	N/O
VAlON - 0,25	Al 2p	74,3	Al^{3+}	100	0,14	0,03	0,23	0,018
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	9				
		516,2	V^{4+}	20				
		517,5	V^{5+}	71				
	N 1s	396,8	N^{3-}	28		0,008		
		398,2	NH^{2-}	14		0,004		
		400,3	NH_x	44		0,013		
		402,6	NO_x ou M-NN-M	14		0,004		
	O 1s	530,8	O^{2-}	86				
		532,6	O^-/OH/CO_3	14				
VAlON -0,25-Des	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100	0,16	0,02	0,13	0,012
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	6				
		516,3	V^{4+}	20				
		517,7	V^{5+}	74				
	N 1s	396,9	N^{3-}	40		0,008		
		399,4	NH^{2-}	13		0,003		
		400,9	NH_x	33		0,006		
		402,4	NO_x ou M-NN-M	14		0,002		
	O 1s	531,1	O^{2-}	71				
		532,3	O^-/OH/CO_3	29				

On observe une diminution forte du taux d'azote après désorption. Le nombre des espèces NH_x et NOx ou M-NN-M a fortement diminué. Les espèces N^{3-} n'ont pas été affectées et les espèces NH^{2-} seulement partiellement. Ces dernières peuvent être considérées à la fois comme des espèces de surface et de la masse des solides. Ceci nous a amené à définir un taux d'incorporation approximatif de l'azote correspondant au rapport de la somme des espèces N^{3-} et NH^{2-} sur l'oxygène, les autres composantes azotées étant considérées comme des espèces de surface (adsorbées). Ces résultats d'XPS sont cohérents avec ceux obtenus en RMN. En effet on observe en RMN une réduction de la largeur spectrale du signal des espèces AlO_3N après désorption qui traduit une diminution de l'hétérogénéité des espèces AlO_3N présentes. Dans le cas du composé VAlON-0,30, l'intensité relative de la composante AlO_3N détectée dans les spectres avant et après désorption passe de 2,4 à 1,9 %, soit une diminution d'environ 25 %. En parallèle, les quantités d'azotes N^{3-} et NH^{2-} de surface subissent une diminution d'environ 20 %. L'hypothèse serait donc que le signal RMN des oxynitrures de vanadium et d'aluminium est sensible aux espèces AlO_3N où l'azote est de type N^{3-} ou NH^{2-}. L'analyse chimique des solides avant et après désorption confirme les évolutions observées par XPS. Elle donne néanmoins une diminution plus importante du taux d'azote après désorption (de 1,8 % à 0,7 % en poids) ; on peut penser que la différence correspond à de l'ammoniac désorbée lors de la mise sous vide secondaire pour l'analyse XPS.

L'étude de l'effet de la désorption sur les catalyseurs VAlON nous permet donc de poser plusieurs hypothèses importantes quant à la structure de ces solides. Les espèces NH_x sont probablement des espèces de surface, tandis que les espèces NH^{2-} sont intégrées au réseau de l'oxynitrure comme le sont les espèces N^{3-}. Nous verrons par la suite les résultats expérimentaux nous permettant de confirmer cette localisation. Ceci nous permet également de définir un taux d'incorporation de l'azote pour les oxynitrures.

V.4.4 Effet du rapport V/Al

Nous avons étudié par XPS l'effet de la teneur en vanadium dans les oxynitrures sur leur composition de surface. Tous les solides ont été nitrurés à 500 °C pendant 24 heures puis désorbés à 300 °C sous vide pendant 3 heures. Cinq teneurs en vanadium correspondant à des rapports V/Al = 0,15/0,25/0,30/0,35/0,50 ont été étudiées. Le Tableau V.9 présente les résultats qualitatifs et quantitatifs des analyses par XPS.

Tableau V.9. Analyses XPS des oxynitrures de vanadium et d'aluminium nitrurés 24 h à 500 °C et près désorption sous vide à 300 °C.

	Transition énergétique	Energie (eV)	Identification	Intensité relative(%)	V/Al	N/Al	N/V	N/O
VAlON -0,15-Des	Al 2p	74,7	Al^{3+}	100	0,08	0,02	0,28	0,014
	V 2p3/2	515,1	V^{3+}	5				
		516,3	V^{4+}	19				
		517,7	V^{5+}	76				
	N 1s	396,5	N^{3-}	18		0,0036		
		397,7	NH^{2-}	13		0,0026		
		399,3	NH_x	11		0,0022		
		401,0	NH_3	48		0,0096		
		402,4	NO_x ou M-NN-M	10		0,0020		
	O 1s	531,1	O^{2-}	77				
		532,6	$O^-/OH/CO_3$	23				
VAlON-0,25-Des	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100	0,16	0,02	0,13	0,012
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	6				
		516,3	V^{4+}	20				
		517,7	V^{5+}	74				
	N 1s	396,9	N^{3-}	40		0,0080		
		399,4	NH^{2-}	13		0,0026		
		400,9	NH_x	33		0,0066		
		402,4	NO_x ou M-NN-M	14		0,0028		
	O 1s	531,1	O^{2-}	71				
		532,3	$O^-/OH/CO_3$	29				
VAlON-0,35-Des	Al 2p	74,6	Al^{3+}	100	0,12	0,02	0,16	0,012
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	4				
		516,3	V^{4+}	24				
		517,7	V^{5+}	72				
	N 1s	397,0	N^{3-}	29		0,0058		
		399,5	NH^{2-}	14		0,0028		
		401,2	NH_x	46		0,0092		
		402,9	NO_x ou M-NN-M	11		0,0022		
	O 1s	531,1	O^{2-}	83				
		532,6	$O^-/OH/CO_3$	17				
VAlON-0,50-Des	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100	0,25	0,06	0,26	0,029
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	7				
		516,4	V^{4+}	31				
		517,7	V^{5+}	62				
	N 1s	396,8	N^{3-}	13		0,0078		
		398,8	NH^{2-}	4		0,0024		
		400,3	NH_x	25		0,0150		
		402,9	NO_x ou M-NN-M	51		0,0306		
		405,2	NO_3	7		0,0042		
	O 1s	530,9	O^{2-}	73				
		532,4	$O^-/OH/CO_3$	27				

L'énergie du pic de l'aluminium est la même pour les cinq composés (74,6 eV) ; cette énergie est caractéristique d'ions Al(III). Les différents échantillons sont très similaires au regard de leur composition en vanadium de surface, avec toutefois une augmentation progressive de la quantité des ions V^{4+} au détriment des ions V^{5+} quand la teneur totale en vanadium augmente. Les rapports V/Al sont systématiquement inférieurs à ceux calculés à partir des résultats d'analyse chimique.

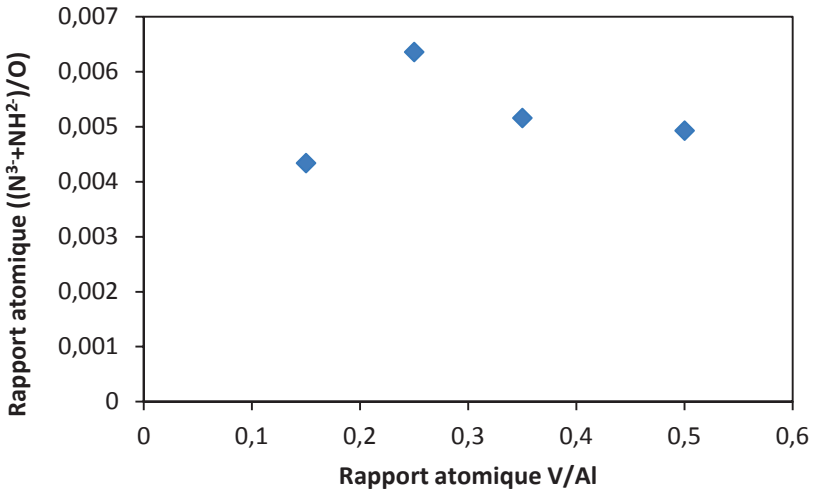


Figure V.24. Evolution du taux d'incorporation de l'azote en fonction du rapport V/Al des oxynitrures.

On observe sur cette figure un maximum du taux d'insertion de l'azote pour V/Al = 0,25. Ce maximum traduirait une teneur en vanadium optimale pour laquelle la substitution d'oxygène par l'azote est maximale. Les meilleurs catalyseurs sont ceux qui permettent à priori une meilleure substitution de l'oxygène par l'azote. Ceci confirmerait l'hypothèse de M. Florea [12] indiquant que l'insertion d'azote dans le solide serait un élément clé pour de bonnes propriétés catalytiques.

Il est intéressant de comparer les évolutions de ce taux d'insertion, de la conversion, de la sélectivité et du rendement en acrylonitrile en fonction du rapport V/Al des catalyseurs VAlON nitrurés ex situ (Figure V.25). En considérant que la nitruration ex situ permet de qualifier l'aptitude d'un VAlO à incorporer de l'azote, on constate que, dans le cas des oxydes mixtes précipités, le maximum de sélectivité ne correspond pas au maximum de capacité d'incorporation d'azote au sein du réseau du solide.

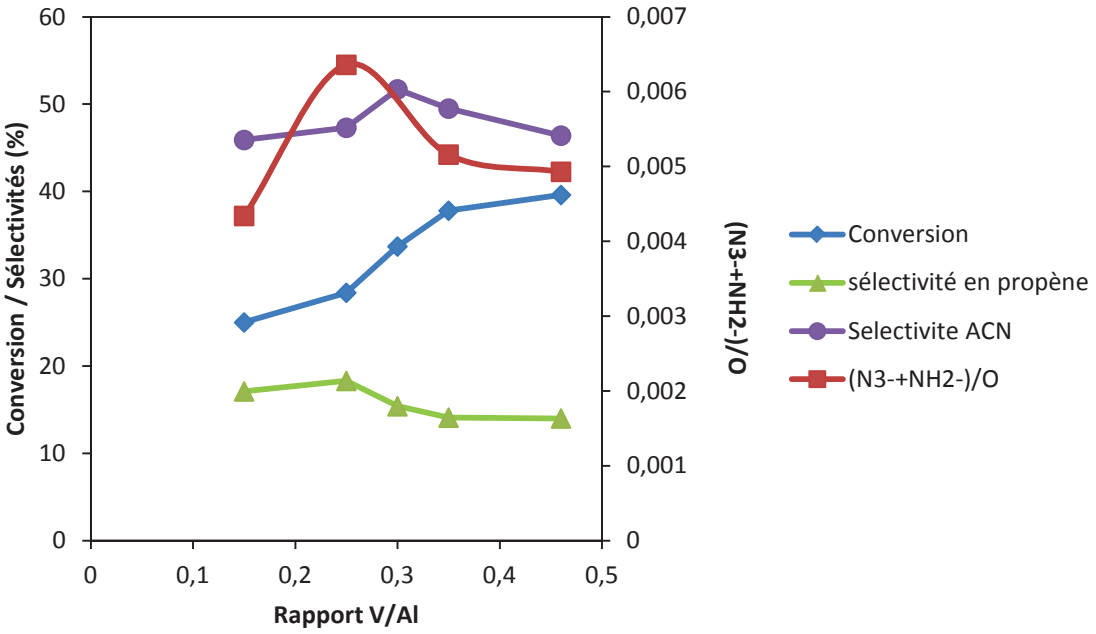


Figure V.25. Conversion, rendement et sélectivité en acrylonitrile et teneur (XPS) en espèces N^{3-} et NH^{2-} en fonction du rapport V/Al des catalyseurs VAlON.

V.4.5 Effet de la durée de nitruration

Le catalyseur de référence VAlON-0,25 a été nitruré sous ammoniac pur à 500 °C pendant 5, 24 et 40 heures. Le Tableau V.10 présente les analyses XPS des solides obtenus. Les solides sont partiellement réduits quel que soit le temps de nitruration, et dans des proportions équivalentes. Le taux d'incorporation de l'azote dans le solide augmente avec le temps de nitruration (Figure V.26).

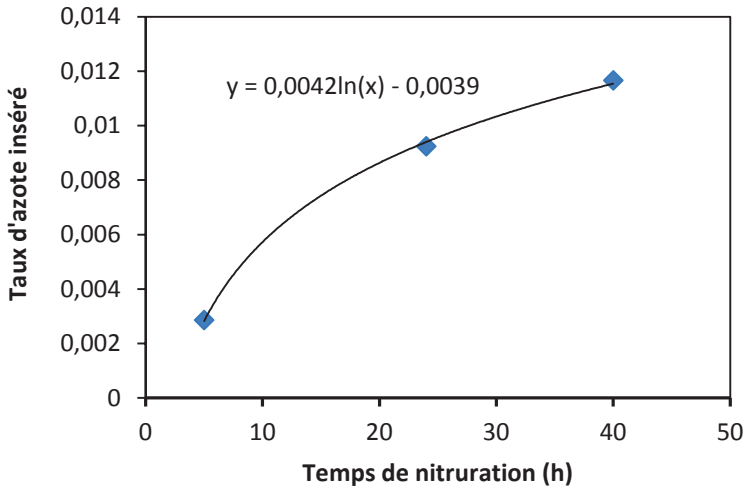


Figure V.26. Influence du temps de nitruration sur le taux d'incorporation de l'azote de l'oxynitrure VAlON-0,25-Ex.

On voit qu'il est possible de tracer une courbe de tendance logarithmique de l'évolution de ce taux en fonction du temps de nitruration. Ceci tend à montrer qu'il existerait bien, pour une nitruration sous ammoniac pur, une limite au taux d'incorporation de l'azote qui devrait se situer entre 0,012 et 0,014, et donc à l'insertion d'azote dans le réseau du solide.

Tableau V.10. Caractérisations XPS des solides VAlON en fonction du temps de nitruration.

	Transition énergétique	Energie (eV)	Identification	Intensité relative (%)	V/Al	N/Al	N/V	N/O
VAlON-0,25-Ex-5h	Al 2p	74,3	Al^{3+}	100	0,14	0,02	0,17	0,013
	V 2p3/2	515,3	V^{3+}	4				
		516,2	V^{4+}	20				
		517,5	V^{5+}	76				
	N 1s	396,9	N^{3-}	17				
		398,4	NH^{2-}	5				
		400,2	NH_x	25				
		402,6	NO_x ou M-NN-M	53				
	O 1s	530,8	O^{2-}	58				
		532,3	$O^-/OH/CO_3$	42				
VAlON-0,25-Ex-24h	Al 2p	74,3	Al^{3+}	100	0,14	0,03	0,23	0,018
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	9				
		516,2	V^{4+}	20				
		517,5	V^{5+}	71				
	N 1s	396,8	N^{3-}	28				
		398,2	NH^{2-}	14				
		400,3	NH_x	44				
		402,6	NO_x ou M-NN-M	14				
	O 1s	530,8	O^{2-}	71				
		532,3	$O^-/OH/CO_3$	29				
VAlON-0,25-Ex-40h	Al 2p	74,4	Al^{3+}	100	0,16	0,05	0,30	0,022
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	9				
		516,3	V^{4+}	17				
		517,6	V^{5+}	74				
	N 1s	397,0	N^{3-}	44				
		398,5	NH^{2-}	9				
		400,5	NH_x	40				
		403,3	NO_x ou M-NN-M	7				
	O 1s	530,8	O^{2-}	68				
		532,3	$O^-/OH/CO_3$	32				

V.4.6 Effet du type de nitruration

Afin d'étudier l'influence du mélange gazeux utilisé pour la nitruration, nous avons étudié par XPS la composition de surface de deux oxynitrures de rapport V/Al = 0,25, ayant été nitrurés sous ammoniac pur 40 h et en conditions d'ammoxydation du propane à 500 °C.

Tableau V.11. Analyses XPS d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium (V/Al = 0,25), nitruré 24 h à 500 °C sous ammoniac pur et en conditions de catalyse à 500 °C.

	Transition énergétique	Energie	Identification	Intensité relative (%)	V/Al	N/Al	N/V	N/O
VAlON-0,25-Ex-40h	Al 2p	74,4	Al^{3+}	100	0,16	0,05	0,30	0,022
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	9				
		516,3	V^{4+}	17				
		517,6	V^{5+}	74				
	N 1s	397,0	N^{3-}	44				
		398,5	NH^{2-}	9				
		400,5	NH_x	40				
		403,3	NO_x	7				
	O 1s	530,8	O^{2-}	68				
		532,3	$O^{-}/OH/CO_3$	32				
	C 1s	284,7	C sonde	80				
		286,2		13				
		289,0	CO3	7				
VAlON-0,25-0,27s-40h-Des	Al 2p	74,5	Al3+	100	0,16	0,11	0,68	0,063
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	6				
		516,3	V^{4+}	18				
		517,7	V^{5+}	76				
	N 1s	398,6	NH^{2-}	41				
		400,7	NHx	53				
		402,9	NOx ou M-NN-M	6				
	O 1s	531,1	O^{2-}	84				
		532,4	$O^{-}/OH/CO_3$	16				
	C 1s	284,7	C sonde	67				
		286,2		20				
		287,5		7				
		288,8		4				
		290,4	CO_3	2				

La réduction des ions vanadium de surface des solides est équivalente, les teneurs en $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ ne variant quasiment pas. Le solide testé en conditions de catalyse présente de multiples composantes carbonées, probablement dues à des intermédiaires réactionnels ou des produits encore adsorbés en surface. La teneur en azote est beaucoup plus importante dans le cas d'une nitruration in situ, avec un rapport N/Al de 0,11, confirmant les résultats de M. Florea à propos d'une meilleure nitruration en présence de propane [6]. Concernant les signaux de l'azote, on remarque que dans le cas du catalyseur nitruré in situ, aucun signal à 397 eV n'est présent sur les spectres indiquant l'absence d'espèces N^{3-} à la surface du solide. La substitution de l'oxygène par l'azote est réalisée exclusivement par des espèces NH^{2-}. Cette observation mise en relation avec la RMN conduit à plusieurs conclusions importantes. Tout d'abord, cela signifie que les espèces N^{3-} ne peuvent être responsables de l'insertion d'azote dans le propane amenant la formation d'acrylonitrile ou d'acétonitrile. Ensuite, étant donné que des signaux AlO_3N sont observés en RMN solide de l'échantillon VAlON-0,25-0,27s-40h, cette analyse XPS valide l'hypothèse posant que les espèces NH^{2-} sont des espèces insérées dans le réseau, mais elle valide également l'hypothèse selon laquelle la RMN ^{27}Al du solide est sensible aux types d'azotes insérés. En effet, comme le montre le Tableau V.11, la diminution du déplacement chimique du pic des espèces AlO_3N, observée pour de nombreux catalyseurs oxynitrures, correspond à l'absence d'espèces AlO_3N (avec N^{3-}) et à la présence exclusive d'espèces protonées AlO_3NH (avec NH^{2-}). Etant donné l'importance de ces conclusions, nous avons présenté dans la Figure V.27 la superposition des spectres de l'azote obtenus en XPS.

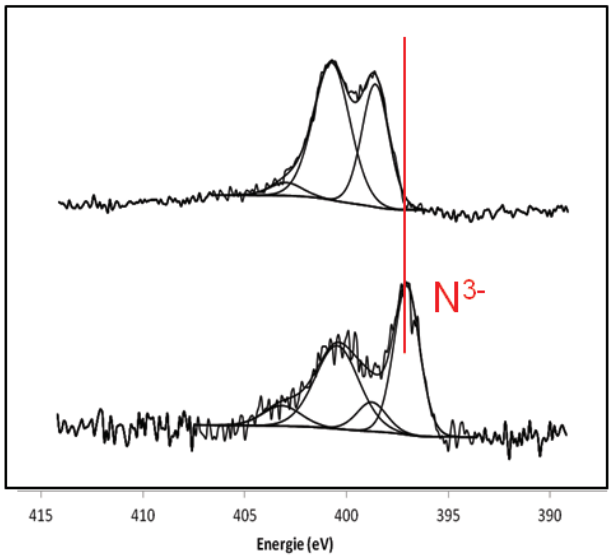


Figure V.27. Superposition des spectres XPS de l'azote pour les deux types de nitrurations.
(En haut VAlON-0,25-0,27s-40h et en bas VAlON-0,25-Ex-24h).

V.4.7 Analyses XPS des catalyseurs utilisés lors de l'analyse XES/XANES in situ.

Dans le chapitre IV, nous avons décrit l'étude in situ réalisée en XES et en XANES pour l'étude des catalyseurs VAlON. De manière à obtenir des informations complémentaires sur ces solides, des analyses par spectroscopie par photoélectrons X ont été réalisées sur les solides issus de cette étude. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le Tableau V.12. La composition du catalyseur VAlON après son traitement in situ en cellule de spectroscopie des rayons X et son test catalytique dans un réacteur conventionnel sont relativement similaires. Le rapport de surface V/Al est relativement proche de celui du catalyseur massique et ne change pas après test catalytique, contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs synthétisés dans le cadre de cette thèse. Deux valeurs d'énergie de liaison sont obtenues pour le vanadium avant et après expérience in situ à 517,5 et 516,0 eV. Ces valeurs correspondent respectivement à des niveaux V $2p_{3/2}$ de V^{5+} et V^{4+}. On note l'absence d'espèces V^{3+}. Dans l'état initial, l'échantillon VAlO contient uniquement des V^{5+} en surface ; après traitement catalytique, le V^{5+} est partiellement réduit en V^{4+}. Deux types d'espèces d'oxygènes (O1 et O2) sont systématiquement détectés dans les spectres O 1s . Ils ont été attribués à des oxygènes de réseau (530,5 eV) et à des oxygènes de groupes hydroxyles (532,2 eV). Le catalyseur initial traité à 120 °C contient principalement des espèces OH^- à sa surface ; après test catalytique à 500 °C, la concentration de ces espèces a fortement diminué. Ce résultat est en accord avec les observations faites en spectroscopie RMN, pour lesquelles les solides séchés à 120 °C sont totalement hydratés (sites octaédriques uniquement). L'analyse des pics de N 1s met en évidence 4 espèces azotes : N^{3-}, NH^{2-}, NH_x, et NO_x/M-NN-M (Figure V.28). On notera que dans l'article que nous avons publié [13], nous avions proposé une attribution relativement différente avec trois espèces seulement. Les études complémentaires menées sur l'ensemble des catalyseurs nous ont amené à modifier en partie cette interprétation.

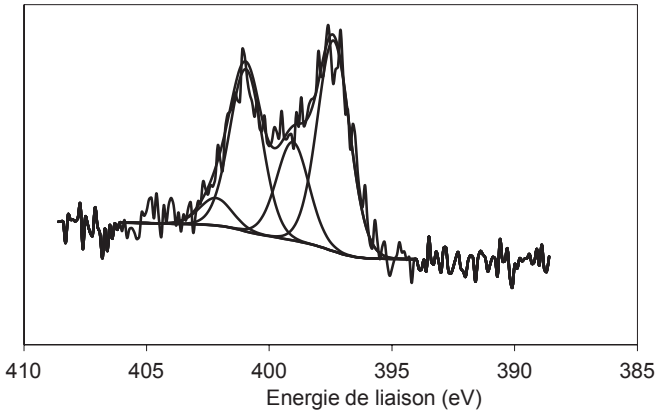


Figure V.28. Spectre XPS N 1s de l'oxynitrure VAlON-0,25 nitruré après test in situ en cellule de spectroscopie des rayons X. (4 composantes : 397,4 eV (42 %, N^{3-}); 399,0 eV (20 %, NH^{2-}), 400,9 eV (32 %, NH_x), 402,2 eV (6 %, NO_x/M-NN-M)

Après le test in situ, le taux de N^{3-} n'est pas très élevé (6 %). Cependant, le taux réel d'azote et la concentration en espèces V^{4+} et V^{3+} à la surface de l'échantillon peuvent être sous-estimés. L'analyse du composé VN de référence (tableau IV.4), stocké à l'air, contenait une quantité significative d'oxygène et était enrichi en espèces vanadium oxydées (la concentration en V^{5+} était de 49 %). Des résultats similaire avaient été précédemment publiés montrant que après exposition à l'air, les nitrures étaient immanquablement réoxydés partiellement en surface [42, 43]. Il a été observé [14] que pour $VSbO_4$ (qui normalement a un état d'oxydation formel de 3,7), sa surface était également oxydée et contenait des espèces V^{5+} et V^{4+}.

Tableau V.12. Energie de liaison et analyses quantitative des échantillons VAlO avant et après étude par XES in situ et après test catalytique conventionnel. L'analyse du composé de référence VN est donnée pour référence.

	Transition énergétique	Energie	Identification	Intensité relative (%)	V/Al	N/O
VAlO as prepared	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100	0,24	-
	V2p3/2	517,6	V^{5+}	100		
	O 1s	530,8	O^{2-}	30		
		532,5	$O^{-}/OH/CO_3$	70		
VAlON after *in situ test*	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100	0,25	0,11
	V 2p3/2	516,2	V^{4+}	26		
		517,6	V^{5+}	74		
	N 1s	397,4	N^{3-}	47		
		399,3	NH^{2-}	17		
		401,1	NH_x	36		
	O 1s	530,8	O^{2-}	80		
		532,3	$O^{-}/OH/CO_3$	20		
VAlON après test standard en réacteur	Al 2p	74,5	Al3+	100	0,23	0,04
	V 2p3/2	516,2	V^{4+}	23		
		517,7	V^{5+}	77		
	N 1s	399,4	NH^{2-}	37		
		401,1	NH_x	63		
	O 1s	530,8	O^{2-}	80		
		532,3	$O^{-}/OH/CO_3$	20		
VN	V 2p3/2	514,1	V^{3+}	29	-	0,48
		516,2	V^{4+}	22		
		517,7	V^{5+}	49		
	N 1s	396,6	N^{3-}			
		397,5	N^{3-}			
		399,3	NH^{2-}			
		401,5	NH_x			
	O 1s	530,5	O^{2-}	63		
		532,4	$O^{-}/OH/CO_3$	37		

V.5. Etude par différentes autres techniques

V.5.1 Mesures d'acidité et de basicité des oxydes et oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Nous nous sommes intéressés aux propriétés acido-basiques des solides, et en particulier à l'effet que pouvait avoir la nitruration sur celles-ci. Nous avons analysé l'acidité et la basicité d'un certain nombre de catalyseurs et de phases de référence par thermodésorption programmée d'ammoniac et de CO_2. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.13.

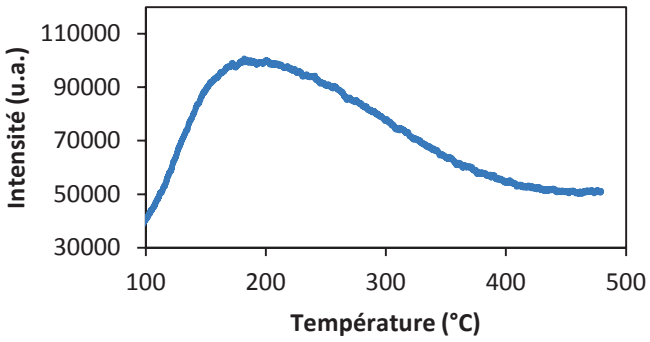


Figure V.29. Courbe de désorption programmée de NH_3 du catalyseur VAlON-0,27s-40h.

Tableau V.13. Analyses par thermodésorption programmée de NH_3 et de CO_2 de plusieurs catalyseurs VAlON et de solides de référence.

Composé	$S_{(BET)}$ ($m^2.g^{-1}$)	Acidité		Basicité		Rapport acide/base
		T dés. NH_3 (°C)	NH_3 adsorbé ($\mu mol.m^{-2}$)	T dés. CO_2 (°C)	CO_2 adsorbé ($\mu mol.m^{-2}$)	
Al_2O_3-p	60	164	5,4	n.m.		-
VAlO-0,35	140*	214	5,0	n.m.		-
VAlON-0,35-Ex-24h	270	185	2,7	n.m.		-
VAlO-0,25	140	218	7,0	295	0,61	11,5
VAlON-0,25-Ex-40h	280	211	4,6	206	1,22	3,8
VAlON-0,25-0,27s-2h	170	186	5,0	215	0,60	8,3
VAlON-0,25-0,27s-40h	170	182	4,5	165	0,61	7,5

** valeur extrapolée à partir de la surface spécifique de VAlO-He ; n.m. : non mesurée*

Les données du Tableau V.13 permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes. La nitruration, qu'elle soit sous ammoniac pur ou sous mélange réactionnel, entraîne une diminution importante de l'acidité des solides, aussi bien en quantité qu'en force (diminution de la température de désorption de 215 à 185 °C). L'alumine précipitée présente une acidité beaucoup plus faible que celle des oxydes mixtes VAlO et également plus faible que celle des VAlON. L'étude de la basicité de l'oxyde mixte de rapport V/Al = 0,25 met en évidence une diminution importante de la force des sites basiques, avec une température de désorption diminuant drastiquement après 2 heures de test catalytique (295 à 215 °C) et qui continue de diminuer après 40 heures de test jusqu'à 165 °C. Cependant, on constate que cette diminution de force n'entraine aucune diminution du nombre de sites basiques. Ceci peut s'expliquer par la formation uniquement d'espèces NH^{2-} plus faiblement basiques que les O^{2-} qu'elles substituent. En revanche le catalyseur nitruré ex situ 40 h qui est fortement nitruré et qui contient des espèces N^{3-} présente des sites basiques plus nombreux et plus forts. Parallèlement, la quantité d'espèces acides est beaucoup moins importante, ce qui est logique étant donné qu'une grande partie des sites acides ont été neutralisés par l'ammoniac.

V.5.2 Résonance paramagnétique électronique

La RPE permet de caractériser les ions vanadium IV paramagnétiques présent dans les catalyseurs et a été utilisée pour étudier l'influence du temps de contact sur la réduction des catalyseurs en conditions réactionnelles. Trois catalyseurs VAlON ont été nitrurés in-situ, avec différents temps de contact. Cette variation a été réalisée en modifiant la masse de catalyseur utilisé (100, 200 et 300 mg) en gardant le débit de gaz fixe. Ceci conduit à des temps de contact de 0,27, 0,53 et 0,80 s. La Figure V.30 présente les spectres RPE obtenus pour ces trois composés.

On constate que les quantités de V^{4+} varient de manière importante entre les différents composés, et que le maximum est atteint pour l'échantillon nitruré in situ à 0,53 s de temps de contact. La quantité de catalyseur influence la conversion, laquelle influe sur la composition résiduelle de la phase gaz, et donc sur l'état d'oxydation du catalyseur. Le degré d'oxydation moyen déterminé par XANES d'un VAlON-0,25 nitruré en conditions de test catalytique à 0,27 seconde est de 4,1. Au-delà de 0,27 s de temps de contact, la conversion augmente peu, tandis que la sélectivité en CO_x augmente fortement (34 % à 0,27 s, 55 % à 0,53 s et 80 % à 0,80 s). Le catalyseur à 0,27 s est réduit, comme l'a montré l'étude in situ XES et XANES. Une hypothèse expliquant ce phénomène serait que l'augmentation du temps de contact à 0,53 s conduit à la disparition de la majeure partie de l'ammoniac présent, augmentant ainsi le caractère oxydant de la phase gazeuse, l'oxygène étant initialement en excès. A 0,80 s, la sélectivité et la conversion sont telles que la quasi-totalité de

l'oxygène a également été consommée. Le propane et propène présents en phase gazeuse permettent alors de réduire le catalyseur, diminuant à nouveau la quantité d'espèces V^{4+} formées.

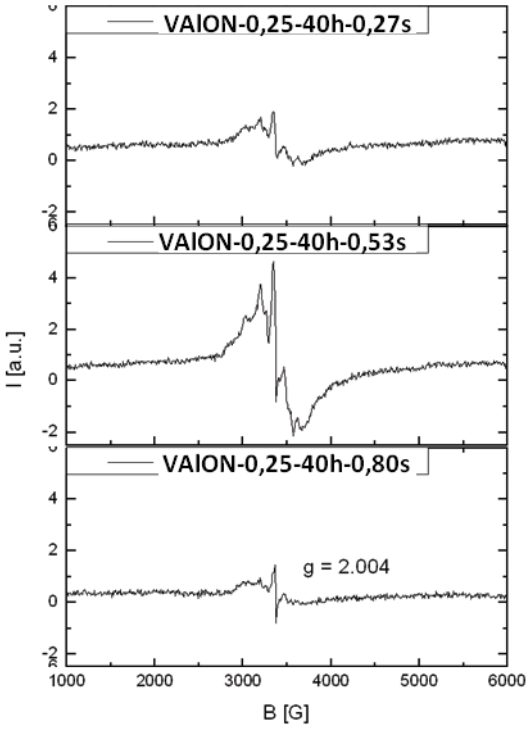


Figure V.30. Spectres RPE de trois catalyseurs VAlON nitrurés in situ pendant 40 h à 500 °C en condition standard, pour trois temps de contact différents.

V.5.3 Diffraction de rayons X

Etude des alumines précipitées

La Figure V.31 présente les diffractogrammes de rayons X des différentes alumines précipitées. Bien que les alumines précipitées et traitées thermiquement soient principalement amorphes, la χ-alumine peut être identifiée sur ces diffractogrammes. Cette identification est confirmée par la RMN solide qui montre une répartition entre sites tétra, penta et octaédriques correspondant à cette phase. Etant donné le signal diffus de DRX, il est probable que cette alumine contienne une quantité importante de défauts.

L'étude RMN a également mit en évidence l'impossibilité à 500 °C de nitrurer une alumine précipitée, que ce soit via un mélange réactionnel ou de l'ammoniac pur. La diffraction de rayons X montre que la structure n'est pas modifiée au cours de ces traitements (Figure V.31).

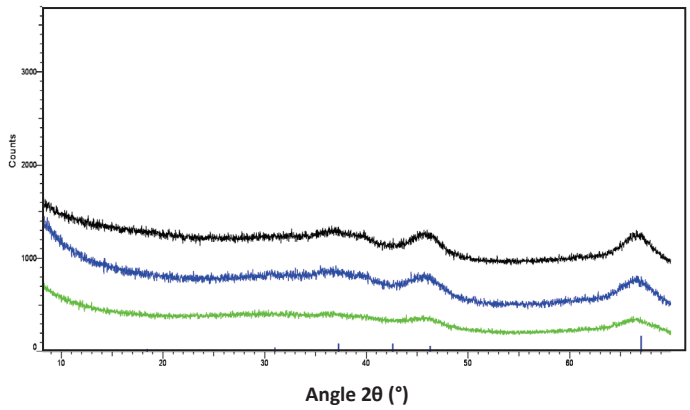


Figure V.31. Diffractogrammes de rayons X des différentes alumines précipitées et traitées thermiquement. (vert : calciné sous air, bleu : nitruré sous NH_3, noir : testé en ammoxydation du propane, tous à 500 °C) (pics en bleu : χ-Al_2O_3 : ICDD 13-0373)

Etude des oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium

Les oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium sont amorphes après séchage à 120 °C. Les diffractogrammes de rayons X de l'oxyde mixte de vanadium et d'aluminium calciné sous air à 500, 550 et 580 °C sont présentés sur la figure V.34. Les oxydes mixtes calcinés à 500 et 550 °C présentent le même diffractogramme, principalement amorphe. Après traitement à 580 °C, on constate une cristallisation importante de l'oxyde mixte. La phase d'alumine γ est identifiée (ICDD 10-0425). Or, un tel oxyde présente une mauvaise sélectivité en acrylonitrile et s'avère incapable d'évoluer au cours de la réaction de manière positive. Cette cristallisation sous forme d'alumine γ pourrait en être la cause.

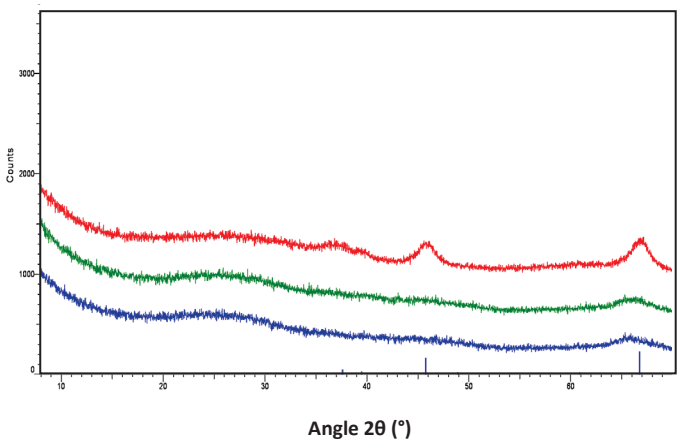


Figure V.32. Diffractrogrammes de rayons X d'un catalyseur VAlO-0,25 calciné 24 heures sous air à 500 (●), 550 (●) et 580 °C (●). (Pics en bleu : γ-Al_2O_3, ICDD 13-0373)

Etude des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

La diffraction des rayons X sur les catalyseurs VAlON nitrurés en condition d'ammoxydation du propane montre que ces catalyseurs gardent une structure d'alumine χ au cours de la réaction (Figure V.33). Dans le cas d'un test beaucoup plus long, on constate la formation de phases mal cristallisées pouvant correspondre à VO_2 et V_2O_4. Ces phases ne se forment qu'après plusieurs dizaines d'heures de test, et ne semblent pas modifier les propriétés catalytiques des solides.

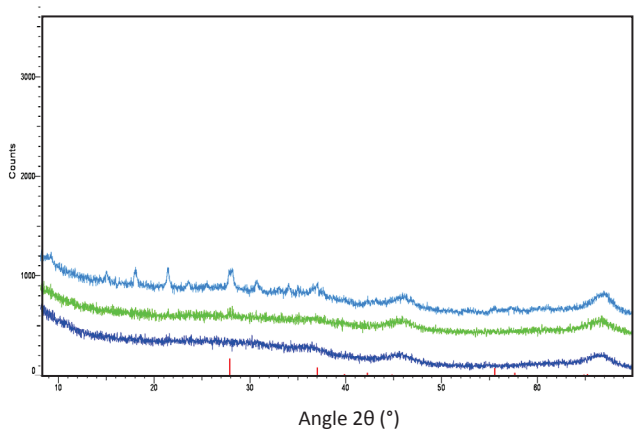


Figure V.33. Diffractogrammes des rayons X de VAlON-0,25-0,27s-40h (●) et VAlON-0,25-0,80s-40h (●) et VAlON-0,25-0,27s-80h (●). (Pics en rouge : VO_2, ICDD 73-2362)

La Figure V.34 présentent les diffractogrammes de rayons X du catalyseur nitruré ex situ à 600 °C avant et après avoir été testé pendant 40 h en ammoxydation du propane. Celui-ci présente lui aussi cette cristallisation partielle, avec la présence de phases mal cristallisées de type VO_2 ou V_2O_4, mais également la cristallisation d'une phase γ-Al_2O_3. Or, bien que son activité soit équivalente aux meilleurs catalyseurs VAlON, sa sélectivité en acrylonitrile reste faible (30 %). Il semble donc que la cristallisation du catalyseur VAlON en γ-Al_2O_3 compromet la capacité du catalyseur à se réorganiser pour devenir un catalyseur sélectif d'ammoxydation du propane.

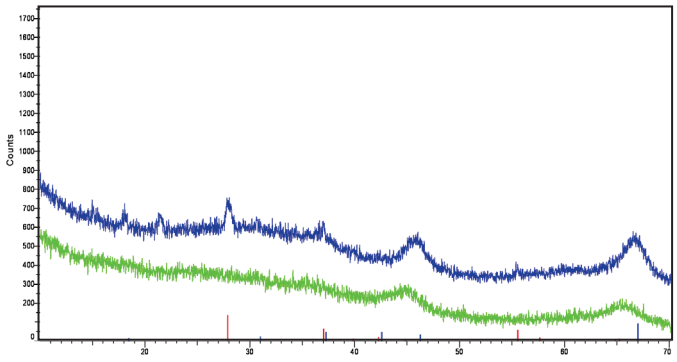


Figure V.34. Diffractogrammes de rayons X de VAlON-0,25-Ex-5h-600°C (●) et VAlON-0,25-Ex-5h-600°C-0,27s-40h (●). (Pics en bleu : χ-Al_2O_3, ICDD 13-0373 ; Pics en rouge : VO_2, ICDD 73-2362)

V.5.4 Spectroscopie Raman

Nous avons étudié par spectroscopie Raman des solides VAlO et VAlON. Malheureusement, la nitruration des solides a fait apparaitre de fortes émissions de fluorescence, nous empêchant de réaliser des études systématiques de ces solides. Il s'est avéré que dans certains cas, l'acquisition des spectres après traitement sous N_2 à 500 °C a permit d'éliminer la fluorescence de ces échantillons, suggérant que celle-ci était le résultat de l'adsorption de réactifs sur le solide. Cependant, certains échantillons ainsi traités ont continué à présenter une fluorescence extrêmement importante, invalidant cette hypothèse. Nous présenterons dans ce paragraphe les résultats que nous avons pu obtenir par spectroscopie Raman.

Etude des oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium

La Figure V.35 présente les spectres moyens obtenus à partir des cartographies de deux oxydes VAlO de rapport V/Al égal à 0,25 et 0,50 précipités et séchés à 120 °C, d'un oxyde VAlO-0,25 traité sous azote à 500 °C et d'un oxynitrure VAlON-0,25 traité sous azote à 500 °C. Ces spectres montrent que les solides sont hydratés après séchage à 120 °C, et homogènes à l'échelle du micron. Ces spectres sont typiques de vibrations de tétraèdres peu déformés. La présence d'oxyde de vanadium cristallin n'est pas détectée. On constate également, de manière similaire à ce qui était observé en RMN, que la composition des solides n'a aucune influence notable sur les spectres Raman des solides séchés à 120 °C.

Le spectre de l'échantillon déshydraté VAlO-0,25-N_2 montre la création d'un signal à 1002 cm^{-1}, en plus du signal identifié précédemment sur les VAlO-0,25 à 947 cm^{-1}. La bande à 1002 cm^{-1}

correspond à une vibration V=O plus courte, et donc à un environnement tétraédrique plus distordu, environnement crée par le départ de molécules d'eau de sa sphère de coordination. Ce spectre nous permet donc de mettre en évidence la présence de deux sites de vanadium, l'un surfacique, capable de se déformer après chauffage, et l'autre massique, sur lequel le chauffage n'a aucune influence.

Le spectre du VAlON traité sous N_2 à 500 °C présente les deux mêmes bandes que l'échantillon VAlO-0,25 traité sous N_2 à 500 °C (947 et 1002 cm^{-1}) mais décalées à 905 et 976 cm^{-1} car le vanadium contenu dans le VAlON y est présent sous forme réduite. Les interactions entre les cations et les anions y sont donc plus faibles.

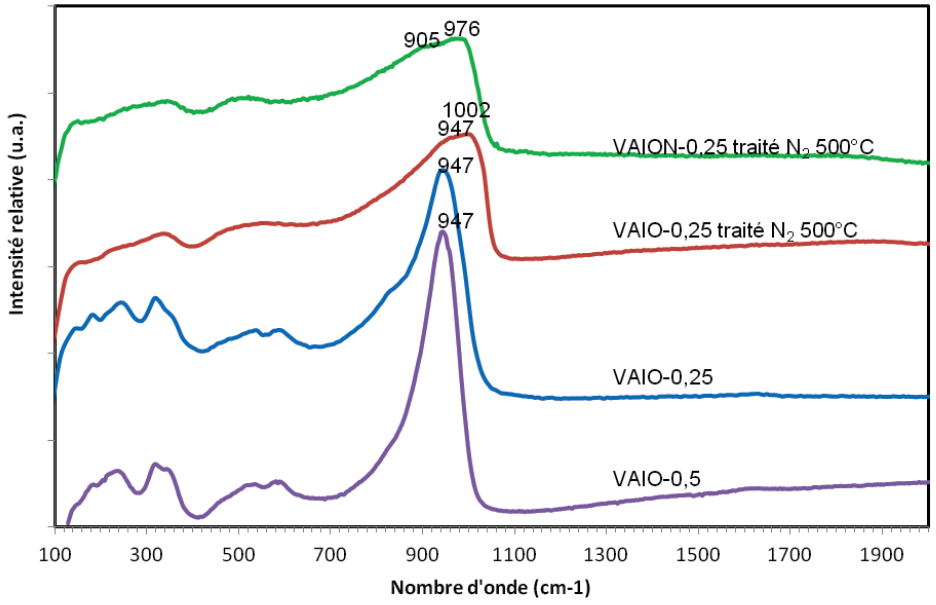


Figure V.35. Spectres Raman des solides VAlO-0,25-air, VAlO-0,5-Air, VAlO-0,25 traité sous N_2 à 500 °C et VAlON-0,25-Ex-24h traité sous N_2 à 500 °C.

Les solides ont été cartographiés par spectroscopie Raman, et un spectre moyen a été obtenu par sommation des spectres obtenus. Le spectre moyen d'un oxynitrure de vanadium et d'aluminium après test catalytique (Figure V.36) met en évidence la présence de coke sous forme de graphite désordonné avec le doublet à 1355 et 1626 cm^{-1}. Les bandes vers 3000 cm^{-1} sont des bandes d'élongation de liaisons C-H, ou éventuellement N-H. Les bandes en dessous de 900 cm^{-1} sont celles de VO_2 cristallin. La bande à 1000 cm^{-1} est une bande propre au VAlON déshydraté, identifiée précédemment. Les spectres sont similaires sur les 90 points analysés avec systématiquement la présence des trois phases (VAlON, VO_2, et coke). Il est important de noter que le fait que les raies de VO_2 soient plus intenses que celles du VAlON ne signifie pas qu'il y en ait plus.

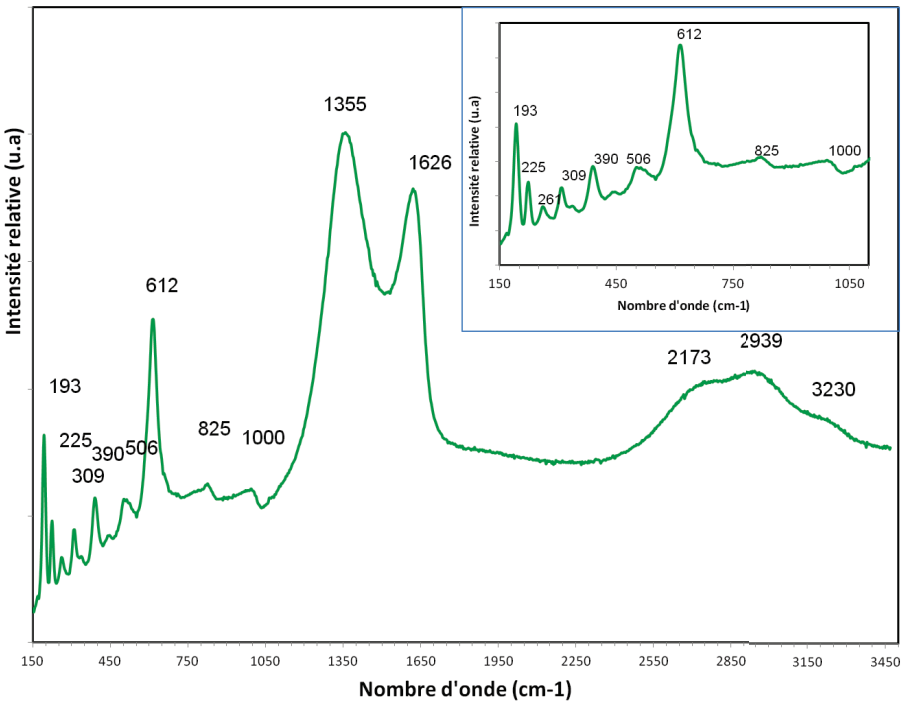


Figure V.36. Spectre Raman moyen du composé VAlON-0,25-0,27s-40h après traitement sous N2 à 500 °C.

V.5.5 Mesure de conductivité électrique

Les propriétés de conductivité nous renseignent sur les espèces oxygène présentes sur les solides. Ainsi, il est intéressant de se pencher sur les propriétés de conductivité électrique des oxydes mixtes de vanadium et d'aluminium, ainsi que de l'effet de leur nitruration sur leurs propriétés électriques.

La conductivité électrique des échantillons VAlO-0,25 et VAlON-0,25-Ex-24h a été mesurée en fonction de la température pour déterminer l'énergie de conduction E_c, sous air à pression atmosphérique, dans une plage de température de 380 à 500 °C. Les courbes semi-logarithmiques [log σ = f(1/T)] obtenues sont présentées sur la Figure V.37. Les variations linéaires observées mettent en évidence que les deux solides sont des semi-conducteurs dont la conductivité électrique varie exponentiellement avec la température en suivant la loi d'activation typique :

$$\sigma = \sigma_0 . exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right) \quad (1)$$

Où σ_0 est le facteur pré-exponentiel. Les pentes des courbes permettent de calculer les valeurs E_C. On obtient ainsi pour l'oxyde VAlO une E_c de 29,8 kJ.mol^{-1} et pour l'oxynitrure VAlON une E_c de

20,3 kJ.mol^{-1}.On observe que l'énergie d'activation de conduction des VAlON est inférieure à celle de l'oxyde mixte VAlO. Dans le même temps, la conductivité électrique du VAlON est supérieure à celle de l'oxyde correspondant dans la plage de température étudiée. Cela indique que, en accord avec l'équation (2), la concentration en porteurs de charges est augmentée par la nitruration de l'oxyde.

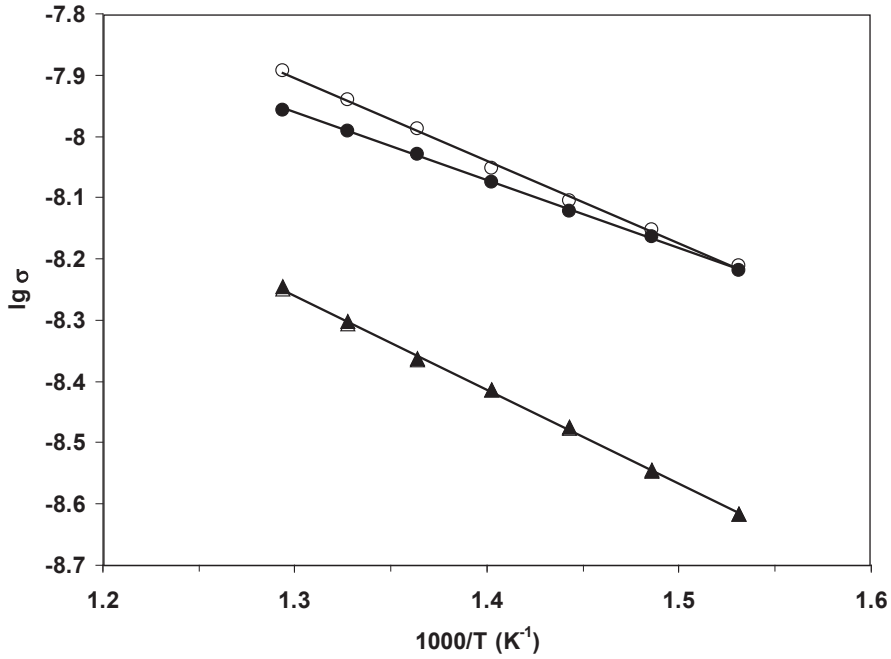


Figure V.37. Courbes d'Arrhenius de la conductivité électique σ de VAlO-0,25 (▲, △) et VAlON-0,25-Ex-24h (●, ○), sous air (symboles pleins) et sous azote (symboles vides) (σ en ohm^{-1}.cm^{-1}).

La conductivité électrique des catalyseurs a également été mesurée en fonction de la température sous azote à pression atmosphérique (Figure V.37) pour déterminer le type de semi-conductivité des solides, en appliquant le critère d'Heckelsberg [15]. En prenant en compte ce critère, et étant donné que la conductivité électrique est inférieure sous air à celle sous azote, on en déduit que l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium est un semi-conducteur de type n (Figure V.37). Pour l'échantillon oxyde, la conductivité électrique sous air est pratiquement égale à celle sous atmosphère inerte. Ceci suggère que le matériau est un semiconducteur intrinsèque.

La Figure V.38 présente les variations de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène à 450 °C. Aucune dépendance de σ en fonction de la pression d'oxygène pour les deux échantillons n'apparaît. Les matériaux doivent être considérés comme des semi-conducteurs intrinsèques ($\partial\sigma/\partial P_{O_2} = 0$). Ceci était également mis en évidence selon le critère d'Heckelsberg sur la Figure V.37 pour l'oxyde mixte de vanadium et d'aluminium. Si c'est le cas, la théorie impliquerait que l'énergie de bande interdite E_G serait égale à deux fois l'énergie d'activation de conductivité E_C

(E_G =2 E_C). En conséquence, E_G serait égal à 59,6 kJ.mol^{-1} (0,62 eV) et 40,6 kJ.mol^{-1} (0,42 eV) respectivement pour les solides VAlO et VAlON. Cependant, les bandes d'énergie interdites déterminées à partir des spectres UV des échantillons présentés sur la Figure V.39, sont égales à 3,18 et 2,88 eV, respectivement. Ces valeurs sont différentes de celles théoriques. Par conséquent, les solides ne peuvent pas être considérés comme des semiconducteurs intrinsèques dans nos conditions, mais plutôt comme des semiconducteurs extrinsèques dont les sources de porteurs de charges électriques sont indépendantes de la pression partielle d'oxygène.

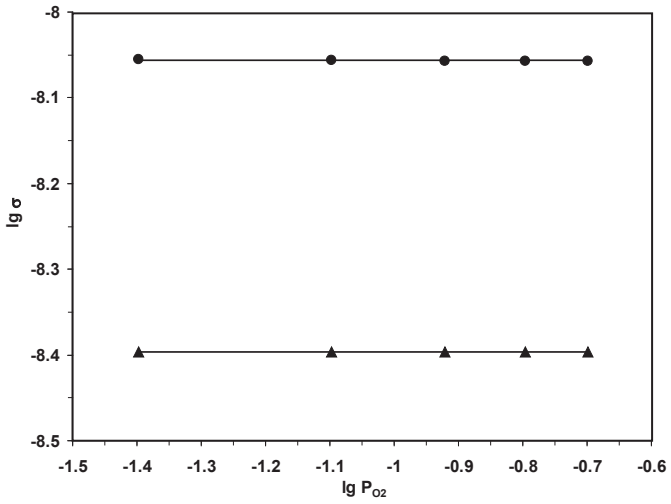


Figure V.38. Variation de σ en fonction de la pression partielle d'oxygène pour VAlO-0,25 (▲) et VAlON-0,25-Ex-24h (●) à 450 °C (P_{O_2} en atm, σ en ohm-1.cm^{-1}).

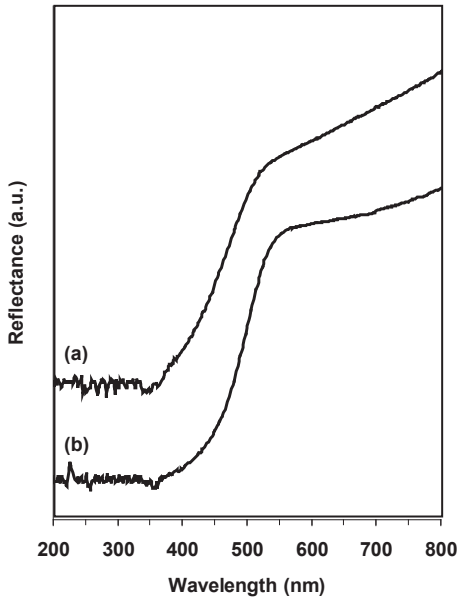


Figure V.39. Spectre UV-Visible des catalyseurs VAlO-0,25 (a) et VAlON-0,25-Ex-24h (b).

Pour obtenir des informations sur les solides dans des conditions aussi proches que possible de celles de la réaction catalytique, les mesures de conductivité électriques ont été réalisées à 450 °C en alternant des périodes sous air, azote, mélange propane-air et mélange propane-azote. Les résultats obtenus à 450 °C sont présentés sur la Figure V.40.

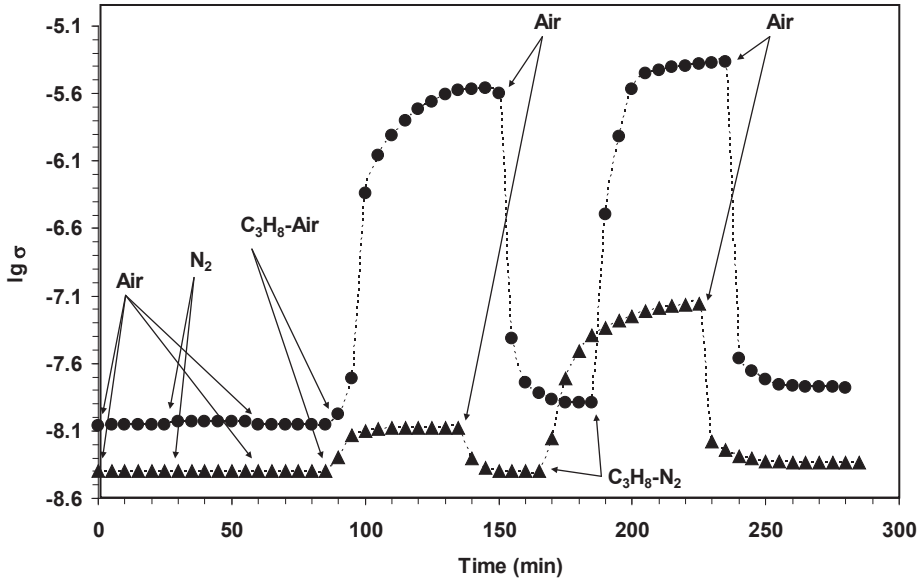


Figure V.40. Variation de la conductivité électrique sous expositions séquentielles d'air, d'azote, d'un mélange propane-air et d'un mélange propane-azote de VAlO-0,25 (▲) et VAlON-0,25-Ex-24h (●) à 450 °C (σ en $ohm^{-1}.cm^{-1}$).

Les solides sont chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à 450 °C avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$ sous flux d'air à pression atmosphérique. Après avoir atteint l'équilibre sous flux d'air, l'azote est introduit sur les échantillons. Comme attendu, la conductivité électrique a augmenté légèrement pour l'oxynitrure VAlON-0,25 tandis qu'elle reste constante pour l'oxyde mixte VAlO-0,25. Ensuite, l'air est à nouveau introduit sur l'échantillon et, après avoir atteint le régime stationnaire, un mélange propane-air a été passé sur le solide. Dans le cas du VAlON-0,25, la conductivité électrique a brutalement augmenté d'une amplitude de 3,5 ordres de grandeur. Une augmentation équivalente a été observée sur l'oxyde mixte VAlO, mais avec une amplitude inférieure à un ordre de grandeur. Ce comportement correspond à un caractère de semi-conducteur de type n, étant donné que pour les semi-conducteurs oxydes, le critère de type n soit $\partial\sigma/\partial P_{O_2} < 0$, ou, considérant que le propane est un réducteur, $\partial\sigma/\partial P_{C_3H_8} > 0$.

Après avoir atteint l'équilibre sous flux de propane-air, l'air est à nouveau introduit sur les solides. La conductivité électrique diminue immédiatement et atteint un plateau pour les deux échantillons, confirmant ainsi le caractère semi-conducteur de type n des solides. Après avoir atteint

le régime stationnaire sous air, le mélange propane-azote est introduit au contact des échantillons, et, après avoir atteint l'équilibre sous ce mélange, une séquence sous air est répétée pour observer la réversibilité du phénomène. A nouveau, la conductivité électrique augmente d'environ 3,5 ordres de grandeur pour l'oxynitrure et d'environ 1 ordre de grandeur pour l'oxyde. Ceci correspond au comportement d'un semi-conducteur de type n. Sous air, les conductivités électriques diminuent immédiatement et atteignent un plateau confirmant le caractère réversible du phénomène observé.

Le processus redox réversible observé pour les échantillons VAlO-0,25 et VAlON-0,25 au cours des séquences successives sous mélange propane-air ou propane-azote et air peut être expliqué de la manière suivante : le propane est oxydé par réaction avec des oxygènes de surface, réduisant partiellement la surface. L'augmentation de σ peut être décrite comme la création de lacunes anioniques, $V_O^{\times}$, par réduction du solide par le propane :

$$O_O^{\times} + C_3H_8 \rightarrow \text{produits d'oxydation} + V_O^{\times} \quad \textbf{(2)}$$

Suivie par l'ionisation spontanée de lacunes anioniques selon les équations suivantes :

$$V_O^{\times} \leftrightarrows V_O^{\bullet} + e' \quad \textbf{(3)}$$

$$V_O^{\bullet} \leftrightarrows V_O^{\bullet\bullet} + e' \quad \textbf{(4)}$$

où $O_O^{\times}$ représente un anion oxygène du solide dans un site régulier (O^{2-}), $V_O^{\times}$ une lacune anionique remplie, $V_O^{\bullet}$ une lacune anionique simplement ionisée et $V_O^{\bullet\bullet}$ une lacune anionique doublement ionisée.

La libération d'électrons dans la bande de conduction des solides serait à l'origine de l'augmentation de la conductivité électrique. L'introduction d'air sur les échantillons restaure la valeur initiale de σ, indiquant le remplissage des lacunes anioniques précédemment crées par dissociation de l'oxygène et capture d'électrons libres tels que décrites par les équations suivantes :

$$1/2O_2 + V_O^{\bullet} + e' \leftrightarrows O_O^{\times} \quad \textbf{(5)}$$

$$1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' \leftrightarrows O_O^{\times} \quad \textbf{(6)}$$

Ceci est en accord avec la seconde étape du mécanisme de type Mars et van Krevelen [16]

V.6. Discussion générale et conclusion

Le but de l'étude présentée dans ce chapitre était de trouver des corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs VAlON et leurs propriétés catalytiques afin de comprendre leur fonctionnement catalytique. Deux problèmes majeurs ont été rencontrés au cours de cette étude, à savoir la difficulté de doser correctement la quantité d'azote incorporée dans les solides, et celle de mesurer précisément l'état d'oxydation des solides en surface.

Concernant le taux d'azote, il est apparu qu'une grande partie de l'azote dosé par analyse chimique correspond à des espèces adsorbées à la surface des catalyseurs. La désorption sous vide à 300 °C des catalyseurs nitrurés peut aboutir à des pertes supérieures à 60 % de l'azote dosé par analyse chimique. Ces quantités d'espèces adsorbées varient en fonction des traitements effectués sur les solides (refroidissement sous ammoniac, température de catalyse,…), compliquant d'autant la mise en évidence de corrélations entre taux d'azote et propriétés catalytiques. Le second problème a été mis en évidence par les résultats observés en XPS et en XANES. Les teneurs observées en espèces $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$ sont identiques quel que soit le rapport V/Al, ou le temps de nitruration. Les analyses XANES menées sur les catalyseurs après nitruration, quelle que soit la méthode de nitruration, et stockés sans précaution particulière à l'air, ont montré que leurs degrés d'oxydation moyens étaient systématiquement supérieurs à ceux des catalyseurs mesurés in situ, indiquant qu'il y a bien une oxydation de surface des catalyseurs au contact de l'air.

L'étude a permis d'apporter plusieurs informations importantes sur les catalyseurs VAlON. L'étude par spectroscopie RMN de ^{27}Al à haut champ a permis de montrer que la nitruration du réseau ne pouvait se produire qu'entre un atome de vanadium et un atome d'aluminium avec la mise en évidence uniquement d'espèces de type AlO_3N. L'alumine pure ne se nitrure pas alors que le nitrure de vanadium n'est pas du tout stable en présence d'oxygène dès que la température dépasse 250 °C. En parallèle, l'étude par spectroscopie de photoélectrons X des catalyseurs nitrurés in-situ et ex situ a permis de montrer que la formation de N^{3-} n'est observée que lors d'une nitruration ex-situ pendant un temps assez long et, qu'en conditions de catalyse, les espèces incorporées correspondent à des NH^{2-}. Si l'on considère, comme l'a démontré M. Florea et al., que le mécanisme d'insertion de l'azote est un mécanisme de type Mars et van Krevelen, nous pouvons proposer un site de nitruration des catalyseurs VAlON du type O_xV-NH-AlO_3 avec x=5 ou 4.

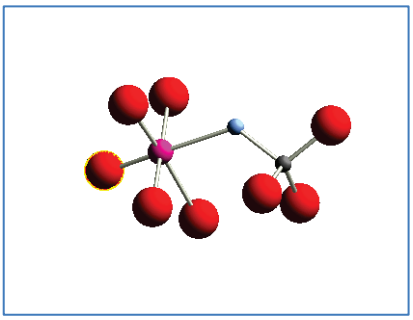


Figure V.41. Schéma d'un site d'insertion de l'azote proposé pour les catalyseurs VAlON, avec un vanadium en coordination octaédrique (O_5VN). (Rose : V, Rouge : O, Noir : Al, Bleu : NH)

Un mécanisme réactionnel d'ammoxydation du propane a été proposé avec NH comme espèce réactive dans le cas des catalyseurs MoVTeNbO (Figure V.42) [17]. Il est important de rappeler que dans le mécanisme de Mars et van Krevelen, l'espèce insérée dans la molécule organique n'a pas de propriétés oxydantes (espèces nucléophiles), ce qui serait le cas avec des ions NH^{2-} dans le réseau de l'oxyde mixte.

Il est intéressant de constater que les mesures d'acido-basicité des catalyseurs confirment les résultats obtenus sur la nature des espèces azotées insérées dans la masse du solide. En effet on observe une forte basicité liée à l'incorporation d'ions N^{3-} dans le cas des solides nitrurés ex situ sous ammoniac. Par contre, la nitruration in situ conduit à des sites basiques en nombre équivalent à l'oxyde, mais moins forts et qui doivent vraisemblablement correspondre aux ions NH^{2-}.

Les spectroscopies XES et en XANES (chapitre IV) avaient montré que, massiquement, le degré moyen d'oxydation du vanadium était d'environ +4. L'XPS montre que le vanadium est plus oxydé en surface avec la mise en évidence d'une quantité importante d'ions V^{5+}, même s'il est difficile de faire la part entre un état d'oxydation intrinsèque et résultant de la mise à l'air des catalyseurs après test catalytique ou nitruration. Ces derniers résultats sont compatibles avec ceux publiés par M.Florea et al. [6] bien que nous identifions aussi la présence d'espèces V^{3+} en faible quantité.

La spectroscopie Raman nous a permis de mettre en évidence l'existence de sites de surface, non modifiés par la désorption à 500 °C, et la formation de liaisons V=O plus courtes en surface à 500 °C. La réduction des oxynitrures a également été confirmée grâce à l'observation d'un déplacement des deux bandes de vibrations correspondant à l'oxyde mixte de 947 et 1002 cm^{-1} à 905 et 976 cm^{-1}. Trois phases sont systématiquement présentes sur les spectres des oxynitrures VAlON testés catalytiquement : VO_2, le spectre correspondant aux VAlON, et du coke.

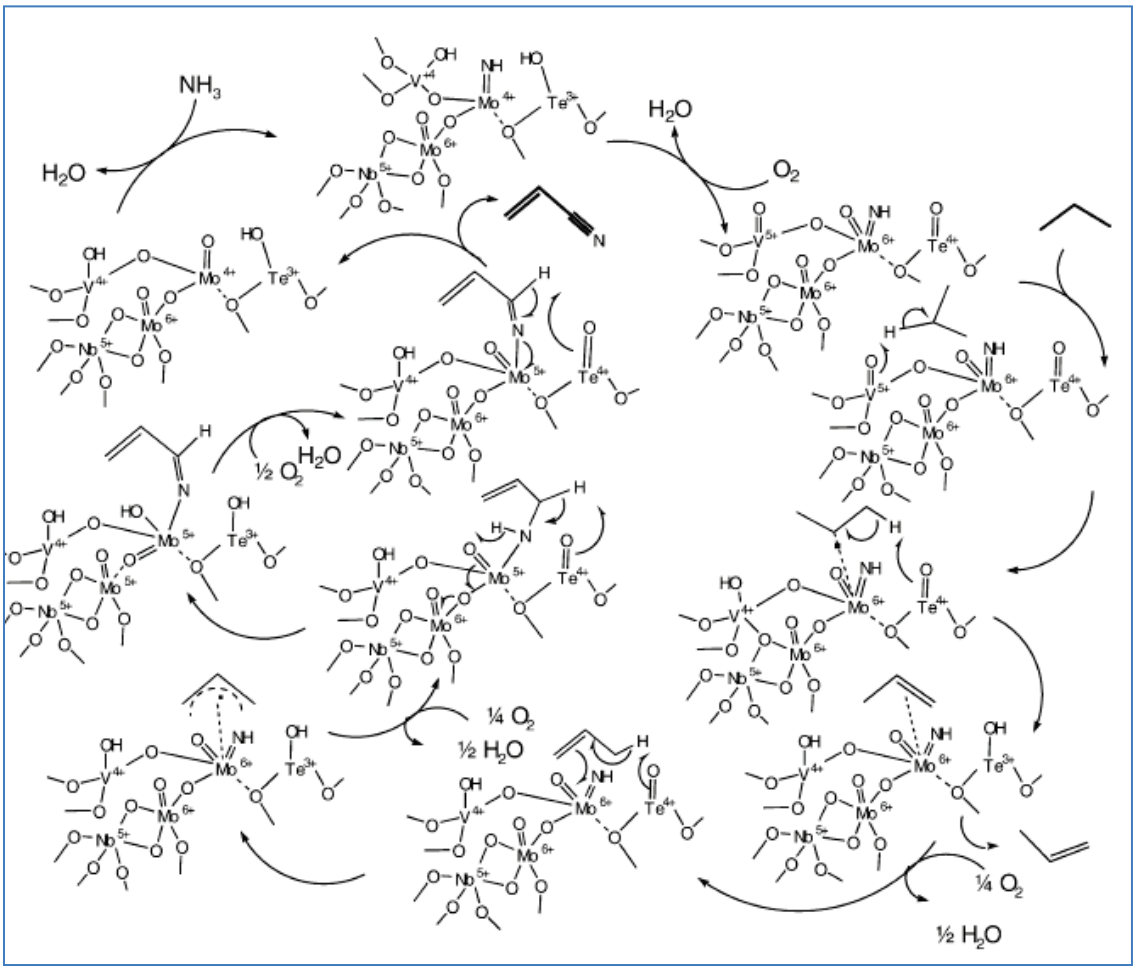


Figure V.42. Proposition de mécanisme réactionnel d'ammoxydation du propane pour les catalyseurs MoVTeNbO par R.K. Grasselli et al. [17].

Nous avons également pu vérifier l'importance du mélange réactionnel quant à la nitruration de la masse des catalyseurs. Les taux d'azote se sont avérés supérieurs lorsque les nitrurations ont été réalisées en conditions d'ammoxydation du propane confirmant ainsi les résultats précédemment publiés par M. Florea concernant la meilleure nitruration obtenue lors de l'utilisation d'un mélange propane-oxygène-ammoniac. On peut penser que l'insertion d'espèces NH^{2-} qui se substituent à charges égales avec les O^{2-} de l'oxyde peut se faire de façon plus importante que l'insertion de N^{3-} susceptibles de créer des défauts ponctuels de structure. Nous avons également montré que la nitruration des VAlON admettait une limite pour des temps de nitruration longs que nous n'avons pas cherché à atteindre étant donné qu'en conditions de catalyse, le solide se re-équilibre en fonction de l'atmosphère oxydo-réductrice de catalyse et de la pression partielle d'ammoniac. Par contre nous avons pu montrer l'importance de contrôler la température de nitruration ou de catalyse du catalyseur qui détermine la structure du solide. En effet nous avons observé que la présence de χ-alumine, stabilisée à basse température ($T < 520$ °C) était déterminante quant à la

capacité des oxydes mixtes à se nitrurer sans se décomposer. C'est cette structure particulière qui permet au catalyseur d'évoluer qualitativement vers un catalyseur plus sélectif en acrylonitrile.

L'étude par mesure de conductivité électrique réalisée sur un oxyde mixte et son équivalent nitruré a montré que les catalyseurs étaient des semi-conducteurs de type n comme le sont la plupart des catalyseurs d'oxydation ménagée impliquant un mécanisme de type Mars et van Krevelen. Concernant le mécanisme d'activation du propane sur les catalyseurs VAlON, les caractérisations effectuées dans ce chapitre ne nous permettent pas de conclure quant à un mécanisme par rupture hétérolytique qui se ferait sur un couple de sites acide-base avec l'abstraction d'un ion hydrure sur un site acide de Lewis qui correspondrait dans notre cas à un ion vanadyle, soit à une rupture homolytique sur un oxygène présentant un caractère radicalaire avec formation d'un radical propyle qui serait à son tour déshydrogéné. L'étude de conductivité montrant le caractère semi-conducteur de type n des catalyseurs est compatible avec les deux hypothèses, tandis que l'identification de sites acides et basiques par TPD d'ammoniac et de CO_2 rendent la seconde hypothèse plausible. L'étude de conductimétrie a permis de montrer que la conductivité des solides nitrurés était plus forte que celles des oxydes. L'azote joue donc un rôle dans la mobilité des électrons et donc sur les propriétés oxydo-réductrices des catalyseurs.

V.7. Références

[1] J.J. Fitzgerald, S.D. Kohl, G.Piedra, Chem. Mater., 6 (1994) 1915.

[2] J.H. Baltisberger, Z. Xu, J.F. Stebbins, S.H. Wang, A. Pines, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 7209.

[3] L.M. Perander, Z.D. Zujovic, T. Groutso, M.M. Hyland, M.E. Smith, L. O'Dell, J.B. Metson, Can. J. Chem., 85 (2007) 889.

[4] R.H. Meinhold, R.C.T. Slade and R.H. Newman, Appl. Magn. Teson., 4 (1993) 121.

[5] K.J.D. McKenzie & M.E. Smith, Multinuclear Solid-State NMR of Inorg. Mater., Pergamon Press, 2002.

[6] M. Florea, R.P. Silvy, P. Grange, Appl. Catal. A, 286 (2005) 1.

[7] H. Wiame, C. Cellier, P. Grange, J. Catal., 190 (2000) 406.

[8] H. Wiame, L. Bois, P. L'haridon, Y. Laurent, P. Grange, Solid State Ionics, 101-102 (1997) 755.

[9] R. Asahi, T. Morikawa, Chem. Phys., 339 (2007) 57.

[10] A. Trenczek-Zajac, K. Kowalski, K. Zakrzewska, M. Radecka, Mater. Res. Bull., 44 (2009) 1547.

[11] L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, F. Chen, Mater. Chem. and Phys., 117 (2009) 522.

[12] M. Olea, M. Florea, I. Sack, R.P. Silvy, E.M. Gaigneaux, G.B. Marin, P. Grange, J. Catal., 232 (2005) 152.

[13] O.V. Safonova, M. Florea, J. Bilde, P. Delichere, J.M.M. Millet, J. Catal., 268 (2009) 156.

[14] A. Andersson, S.L.T. Andersson, G. Centi, R.K. Grasselli, M. Sanati, F. Trifiro, Appl. Catal. A, 113 (1994) 43.

[15] L.F. Heckelsberg, A. Clark, G.C. Bailey, J. Phys. Chem., 60 (1956) 559.

[16] S. Mars, N. van Krevelen, Chem. Eng. Sci., special Sup., 9 (1954) 41.

[17] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C.G. Lugmair, A.F. Volpe Jr., T. Weingand, Top. Catal., 23 (2003) 5.

Chapitre VI

Nouvelle méthode de préparation des catalyseurs oxynitrures de vanadium et d'aluminium

Chapitre VI – Nouvelle méthode de préparation des oxynitrures de vanadium et d'aluminium

VI.1. Objectif 168

VI.2. Nouvelle méthode de préparation 168

VI.2.1 Introduction 168

VI.2.2 Synthèse de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium 169

VI.2.3 Transformation de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium 173

VI.3. Conclusion 180

VI.4. Références 182

VI.1. Objectif

Dans le chapitre IV, nous avons montré en utilisant la spectroscopie d'émission des rayons X que le niveau de nitruration des catalyseurs VAlON était faible et limité à la surface mais que le vanadium était fortement réduit dans la masse du catalyseur [1]. L'étude a montré que la production d'acrylonitrile débutait lorsque le vanadium passait d'un état d'oxydation moyen de 4,8 à 3,8 ± 0,1. Le degré d'oxydation obtenu par traitement sous ammoniac pur était même de 3,5. Ces résultats nous ont incité à reconsidérer la synthèse de la phase active et à rechercher un nouveau protocole pouvant mener directement à des catalyseurs contenant massiquement du vanadium réduit.

Une nouvelle méthode de préparation a été mise au point, consistant à préparer un oxalate mixte de V(III) et de Al(III) qui est transformé ultérieurement en oxyde mixte VAlO. Dans ce chapitre, nous décrirons la synthèse d'un oxalate mixte de vanadium et d'aluminium, précurseur contenant le rapport V/Al désiré; nous présenterons ensuite l'optimisation des conditions de transformation de cet oxalate mixte, puis nous comparerons les performances catalytiques des catalyseurs obtenus avec celles des catalyseurs préparés par co-précipitation.

VI.2. Nouvelle méthode de préparation

VI.2.1 Introduction

La nouvelle méthode de synthèse proposée étant basée sur la préparation d'un oxalate mixte de vanadium et d'aluminium, il est apparu intéressant de faire quelques rappels sur les oxalates et leur synthèse. L'importance des dérivés métalliques de l'acide oxalique a suscité de nombreuses recherches dans le passé. Pour la majorité des éléments du tableau périodique, l'action complexante de l'ion oxalate est prédominante. Dans le cas du vanadium (IV), plusieurs chercheurs [2,3,4] pensent que le complexe le plus stable formé par l'ion vanadyle VO^{2+} et les ions oxalates $C_2O_4^{2-}$ correspond au dioxalatovanadate (IV) : $[VO(C_2O_4)_2)]^{2-}$.

Dès 1901, Koppel et Goldmann [5] ont signalé l'existence de nombreux sels, dérivés de cet anion complexe, et en particulier, celui d'ammonium, retrouvé en 1927 par Schramm [6]. Il faut noter que l'existence d'un autre composé oxalique intermédiaire à l'état solide n'a jamais été signalée.

Pour les métaux trivalents tels que l'aluminium ou le chrome, le complexe le plus stable, selon Krischnamurty [7], correspond au trioxalate : $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ (ou M=Al ou Cr).

Les recherches de Rosenheim et Wahl, résumées par Trambouze [8] permettent d'envisager la synthèse d'oxalato-aluminates (III). Les sels trioxaliques d'ammonium $(NH_4)_3[M(C_2O_4)_3]x.H_2O$, avec M=Al ou Cr, avaient été signalés dans ces anciens travaux et correctement analysés. La méthode d'obtention la plus générale consiste à dissoudre dans une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium l'hydroxyde métallique fraichement précipité. La pyrolyse de ces sels oxaliques permet d'obtenir des oxydes purs. Wendlandt [9] en 1961 a suivi par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle la pyrolyse d'oxalates complexes à base de cobalt (III), chrome (III), fer (III), et rhodium (III) et montré que cette pyrolyse conduisait à des résidus constitués par des mélanges d'oxydes et de carbonates métalliques. Plus tard, Pâris a étudié la synthèse et la pyrolyse de nombreux oxalates complexes [10]. Il s'est en particulier intéressé à la préparation d'oxalates de vanadium et d'aluminium, ainsi qu'à la synthèse d'oxalates mixtes (V, Al, Cr,…) [10]. Ses travaux ont confirmé la faisabilité de complexes d'oxalates mixtes de vanadium et d'aluminium. L'oxalate simple de vanadyle n'existe pas, mais les complexes d'oxalate de vanadyle sont bien définis. Le di-oxalato-vanadate (IV) d'ammonium peut ainsi être préparé. Ce solide est décrit comme stable à l'air, de couleur bleue, et très soluble dans l'eau, trois propriétés que nous avons pu vérifier. L'oxalate d'aluminium est également facilement préparé par réaction d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium sur du nitrate d'aluminium.

VI.2.2 Synthèse de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium

La nouvelle voie de synthèse des oxydes mixtes V/Al/O consiste en l'obtention d'un oxalate mixte de vanadium et d'aluminium qui est transformé ultérieurement en oxyde mixte. Pour préparer cet oxalate mixte d'ammonium, vanadium et aluminium, l'oxalate d'ammonium et de vanadyle est d'abord synthétisé. Le vanadium pentavalent est réduit en vanadium tétravalent par l'acide oxalique, selon l'équation bilan suivante:

$$2VO_3^- + 5\ C_2O_4^{2-} + 8\ H^+ \rightarrow 2[VO(C_2O_4)_2]^{2-} + 2\ CO_2 + 4\ H_2O \quad \textbf{(1)}$$

$(NH_4)_2VO(C_2O_4)_2.2H_20$ est facilement obtenu par réaction entre le métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 et l'acide oxalique, dans des proportions calculées à partir de l'équation bilan suivante :

$$2NH_4VO_3 + 4\ H_2C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2\ (NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2] + 2\ CO_2 + 4\ H_2O \quad \textbf{(2)}$$

Dans un ballon, des quantités appropriées d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium sont dissoutes dans l'eau. Le métavanadate d'ammonium est additionné à la solution maintenue sous agitation magnétique à température ambiante pendant 3 heures. Pour synthétiser $(NH_4)_3[Al_xV_z(C_2O_4)_3].nH_2O$, il existe deux méthodes. La première consiste en une syncristallisation des

sels trioxaliques : $(NH_4)_3[Al(C_2O_2)_3].2H_20$ et $(NH_4)_3[V(C_2O_4)_3].3H_2O$. Le sel trioxalique d'aluminium est facilement obtenu, mais le sel de vanadium (III) requiert une réduction électrolytique sur cathode de mercure du sel de vanadium (IV). Pour éviter cette opération, les propriétés réductrices de l'aluminium métallique, qui est dans notre cas un réactif, sont utilisées pour réduire l'ion dioxalato-vanadate (IV) $[VO(C_2O_4)_2]^{2-}$ en ion trioxalato-vanadate (III), $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$. La réaction, décrite par l'équation (3), est complète en milieu oxalique :

$$3\,[VO(C_2O_4)_2]^{2-} + 3\,Al^0 + 12\,{C_2O_4}^{2-} + 12\,H^+ \rightarrow 3[AlV(C_2O_4)_6]^{6-} + 3\,H_2 + 3\,H_2O \quad \textbf{(3)}$$

Le complexe oxalate d'ammonium et de vanadium n'a ainsi pas besoin d'être isolé, et reste donc dissous dans l'eau. Des quantités appropriées d'acide oxalique, d'oxalate d'ammonium et d'aluminium métallique sont ajoutées. La solution est maintenue sous agitation magnétique et reflux à 60 °C pendant 24 heures. Le solide obtenu est séparé par filtration et séché à température ambiante. Cette méthode permet de préparer un oxalate mixte de vanadium (III) et d'aluminium (III) : $(NH_4)_3[Al_xV_z(C_2O_4)_3]$, pour lequel le rapport V/Al est inférieur à 3. Les échantillons préparés par cette méthode ont tous été synthétisés pour un rapport V/Al égal à 0,25, ils seront notés VAlO-OX.

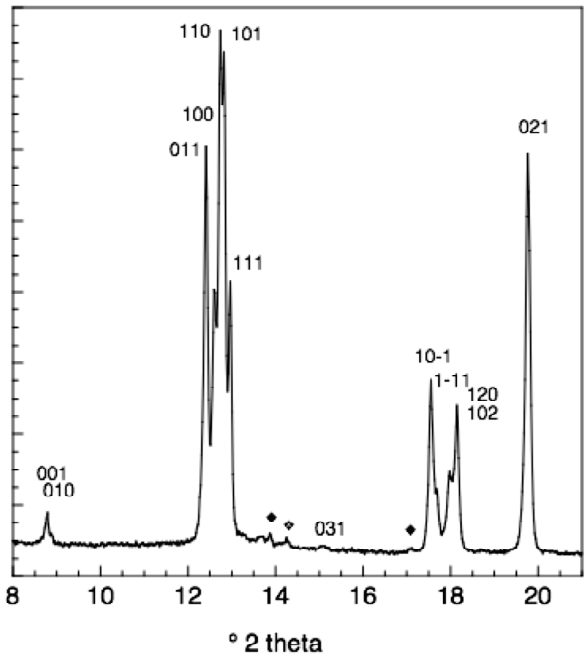


Figure VI.1. Diffractogrammes de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium VAlO-OX.
Les losanges noir et blanc correspondent respectivement à l'oxalate d'ammonium
et à l'hydrogéno-oxalate.

Les oxalates mixtes d'aluminium, vanadium et ammonium ainsi que les oxalates purs de vanadium et d'aluminium préparés ont été caractérisés par différentes techniques. Les

diffractogrammes de rayons X des composés purs correspondent à ceux référencés dans la littérature (ICDD 00-049-1188 et ICDD 01-075-7080). Le diffractogramme de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium correspond bien à celui de l'oxalate d'ammonium et d'aluminium pur, ce qui est cohérent avec la substitution attendue d'Al^{3+} par V^{3+} (Figure VI.1). Des pics attribués à l'oxalate d'ammonium (ICDD 00-011-0515) et à l'hydrogéno-oxalate d'ammonium (ICDD 00-014-0754) ont été identifiés mais sont très peu intenses. Les paramètres de maille de l'oxalate mixte V/Al ont été calculés à partir du diffractogramme de poudre: a=0,77853(7) nm, b=1,9804(1) nm, c=1,0443(1) nm et β=106,966(4)°. Ces paramètres sont, à la précision de calcul près, identiques à ceux d'un oxalate d'aluminium pur [11]. Cette observation était attendue étant donné que les cations Al^{3+} et V^{3+} en coordination octaédrique ont des rayons cationiques similaires (Al3+ octaédrique : 67,5 pm ; V3+ octaédrique 78 pm) [12,13].

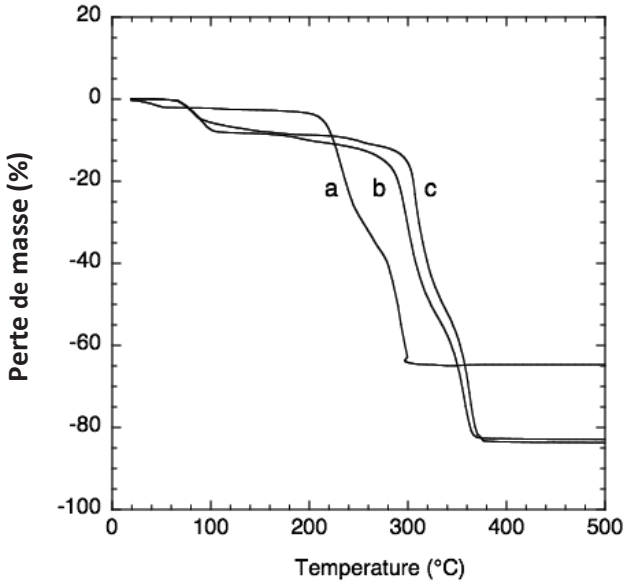


Figure VI.2. Courbes d'analyse thermogravimétrique de l'oxalate d'ammonium et de vanadium (a) de l'oxalate d'ammonium et d'aluminium (b) et de l'oxalate d'ammonium, vanadium et aluminium enregistrées sous air (10 $mL.min^{-1}$) avec une rampe de 5 $°C.min^{-1}$.

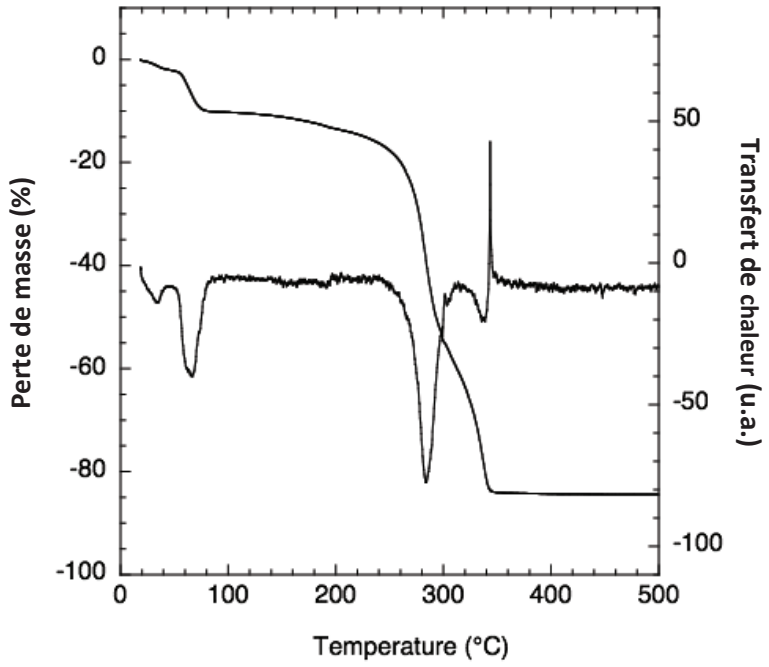


Figure VI.3. Courbes d'analyses thermique et thermogravimétrique de l'oxalate mixte d'ammonium, vanadium et aluminium, enregistrées sous air (10 mL.min^{-1}) avec une rampe de 1 °C.min^{-1}.

Tableau VI.1. Données d'analyses thermogravimétriques des précurseurs d'oxalates d'ammonium sous air (60 mL.min^{-1}) entre 25 et 600 °C à différentes rampes de températures.

Echantillon	Rampe de température (°C.min^{-1})	Perte en eau			Décomposition de l'oxalate		
		T (°C)	m (% pds)	$\frac{H_2O}{(Al+V)}$	T (°C)	m (% pds)	$^aC_{residual}$ (% pds)
$(NH_4)_2VO(C_2O_4)_2.xH_2O$	5	25-160	2,69	0,4	150-310	62,11	9,8
$(NH_4)_3Al(C_2O_4)_3.xH_2O$	5	60-215	8,85	1,8	180-380	75,06	16,2
$(NH_4)_3AlV(C_2O_4)_3.xH_2O$	5	55-140	8,29	1,7	150-380	74,83	8,4
$(NH_4)_3AlV(C_2O_4)_3.xH_2O$	1	25-105	10,29	2,1	120-335	74,25	2,1

a : Teneur résiduelle en carbone après décomposition totale.

La courbe d'ATG de l'oxalate mixte de vanadium-aluminium est similaire à celle obtenue pour l'oxalate d'ammonium et d'aluminium pur (Figure VI.2, Tableau VI.1). Les analyses montrent qu'en utilisant une rampe thermique de 5 °C.min^{-1} une perte d'eau de cristallisation entre 140 et 380 °C de

1,7 moles par cation métallique, proches des deux attendues dans le composé théorique, est observée. Cette différence a été attribuée à la formation d'un léger dépôt carboné piégé sur l'oxyde amorphe au cours de la décomposition. Les quantités de carbones résiduels dépendent fortement des conditions de l'analyse thermique, et peuvent être minimisées avec l'utilisation d'une rampe de température de 1 °C.min^{-1} (Figure VI.3, Tableau VI.1). De plus, lors de cette seconde analyse, le départ d'eau d'hydratation est observé en 2 étapes à 40 et 80 °C, avec bien une perte totale en eau de 2 moles par cation métallique. Dans l'analyse avec une rampe de température plus élevée, on présume que la première perte d'eau à basse température s'est déroulée pendant que le solide était maintenu sous flux d'air en attente de la stabilisation du signal avant le départ du chauffage, sans que les données aient été enregistrées. Cette période de stabilisation a été ignorée dans le cas du chauffage lent. La présence de carbone dans le catalyseur a été confirmée par analyse XPS dans le solide après nitruration sous ammoniac pur.

L'oxalate mixte a été testé comme catalyseur dans les conditions standard (Tableau VI.2). Les résultats montrent une faible activité combinée à une faible sélectivité ne dépassant pas 28 %. Il est évident que la présence de carbone dans la masse et/ou à la surface du catalyseur modifie significativement les propriétés catalytiques des catalyseurs VAlON. Il est donc nécessaire d'éviter la formation de ce dépôt carboné dans le but d'obtenir un catalyseur efficace.

VI.2.3 Transformation de l'oxalate mixte de vanadium et d'aluminium

Divers protocoles de traitement thermique ont été étudiés afin d'éviter la formation du dépôt carboné pendant la décomposition des oxalates. Deux traitements appliqués aux solides avant leur test catalytique ont montré un effet positif sur les propriétés catalytiques.

Tableau VI.2. Propriétés catalytiques du catalyseur VAlO-OX après différents traitements thermiques. Température de réaction: 500 °C, GHSV=20,1 L.g^{-1}.h^{-1}, $C_3H_8/O_2/NH_3/N_2$=1,25/3,15/2,4/1,7.

Echantillon	Conversion (%)	Selectivité (%)			
		ACN	ACeN	C_3H_6	CO_x
Sans traitement	58	28	5	8	62
Après traitement 1[a]	50	40	3	11	48
Après traitement 2[b]	58	54	4	12	31

[a] *traitement 1 : 12 h à 300 °C sous air à 100 mL.min^{-1}*

[b] *traitement 2 : 480 h à 180 °C sous flux d'un mélange ozone-air (1,1 ppmv O_3) à 70 mL.min^{-1}*

Le premier traitement correspond à une calcination sous air (100 mL.min^{-1}) pendant 12 heures à 300 °C (Traitement 1). La température doit être suffisamment élevée pour brûler le carbone mais également suffisamment faible pour éviter la cristallisation de l'oxyde mixte qui a lieu vers 339 °C comme le montre l'analyse thermique du précurseur sous air (Figure VI.3). Le solide obtenu est amorphe aux rayons X. Les résultats du test catalytique présentés dans le Tableau VI.4 montrent qu'un tel traitement améliore la sélectivité en acrylonitrile mais pas la conversion; le catalyseur reste moins efficace que ceux préparés par la méthode conventionnelle. La caractérisation du solide après traitement 1 par DRX montre sur le diffractogramme de petits pics correspondant à $H_xV_2O_5$ (Figure VI.4). La formation d'oxyde de vanadium avant test catalytique est néfaste pour les propriétés catalytiques du solide, comme nous l'avons observé sur VAlO-0,25-Air-580°C et ce qui a été décrit par M. Florea [14].

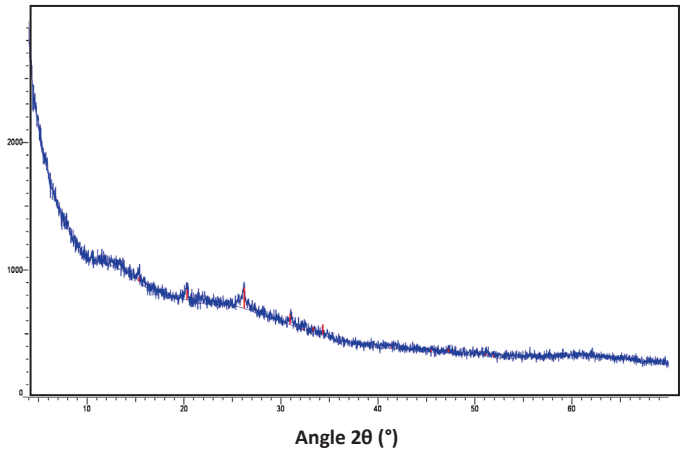


Figure VI.4. Diffractogramme de VAlO-OX après traitement 1.
(En rouge, pic de $H_xV_2O_5$, ICDD 45-0429)

Le second traitement consiste à traiter le solide à 180 °C sous un flux d'ozone mélangé à de l'air (1,1 ppmv O_3) à 70 mL.min^{-1} pendant 480 h (Traitement 2). Après un tel traitement, le solide obtenu est vert pâle et complètement amorphe aux rayons X. Des expériences supplémentaires ont montré que le même résultat pouvait être obtenu en utilisant un mélange ozone-air plus riche en ozone sur une durée plus courte. Les tests catalytiques du solide montrent une activité plus importante que celles des catalyseurs préparés par méthode conventionnelle, et une hausse de la sélectivité en acrylonitrile (Tableau VI.2). Cette augmentation d'activité et de sélectivité a été confirmée à basse conversion (Tableau IV.3).

Tableau VI.3. Comparaison des propriétés catalytiques du catalyseur VAlO-OX après traitement sous mélange ozone-air et du VAlON-0,25 à iso-conversion. (Température de réaction : 500 °C. Mélange réactionnel : $C_3H_8/O_2/NH_3/N_2$ = 1,25/3,15/2,4/1,7).

Echantillon	GHSV ($L.g^{-1}.h^{-1}$)	Conversion (%)	Selectivités (%)			
			ACN	ACeN	C_3H_6	CO_x
VAlON-0,25-0,04s-40h	500	7,2	16,5	10,5	58	15
VAlO-OX après traitement 2	670	6,4	24,5	5	68	2,5

Dans le but de comprendre l'origine de cette augmentation de propriétés catalytiques, le catalyseur a été caractérisé par spectroscopie RPE après test catalytique et comparé à un catalyseur préparé en utilisant la méthode habituelle. Les spectres enregistrés à température ambiante sont présentés sur la Figure VI.5. Les simulations des spectres montrent que les deux spectres sont composés de deux signaux superposés. Le premier signal est caractérisé par un multiplet de structure hyperfine, qui correspond à des espèces $(VO)^{2+}$ isolées en coordination pyramidale-carrée ou octaédrique, dû au couplage du spin d'électron de V^{4+} (S = ½) avec le spin nucléaire du vanadium (I = 7/2, abondance naturelle de 99,76 %). Ce signal hyperfin est superposé à un signal large et isotropique attribué à des espèces $(VO)^{2+}$ en interaction magnétique de type cluster. De plus, il a été mis en évidence par simulation des spectres que les paramètres de spin Hamiltonien des sites isolés $(VO)^{2+}$ des deux catalyseurs étaient pratiquement égaux, impliquant que pour les deux voies de synthèse, les environnements des ions vanadyles isolés sont identiques ($g_\perp$ = 1,976, g_{II} = 1,925, $A_\perp$ = 65,3 et A_{II} = 195,4 pour le solide préparé la méthode oxalate et $g_\perp$ = 1,975, g_{II} = 1,928, $A_\perp$ = 59,3 et A_{II} = 196,0 pour le solide préparé par la méthode conventionnelle). Cependant, l'intensité relative de ce signal est beaucoup plus importante dans le spectre du catalyseur préparé par méthode oxalate que dans celui du catalyseur préparé par co-précipitation. L'échantillon préparé par méthode oxalate contient donc proportionnellement beaucoup plus d'espèces isolées que l'échantillon préparé par co-précipitation.

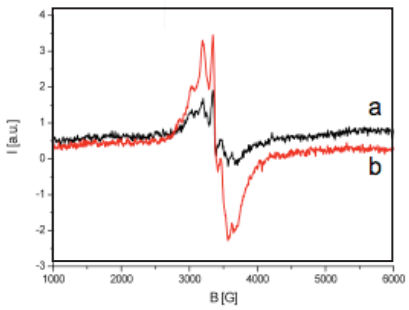


Figure VI.5. Spectres RPE à 298 °C des catalyseurs VAlON-0,25-027s-40h et VAlO-OX-T2-0,27s-40h.

L'analyse BET du composé obtenu immédiatement après traitement sous ozone n'a pu être réalisée en raison d'une perte de masse importante du solide lors de la désorption sous vide, accompagnée d'un noircissement du solide, correspondant à un dépôt de carbone, confirmé par analyse XPS (Tableau VI.6). Les résultats des analyses BET présentaient également une grande dispersion, nous incitant à revoir nos hypothèses quant à la décomposition totale de l'oxalate. Par contre la surface spécifique de l'oxalate traitée après ozonation et testé en ammoxydation du propane a pu être mesurée. Elle est de 45 $m^2.g^{-1}$. Nous avons mesuré les propriétés catalytiques d'une masse connue de catalyseur VAlO-OX-T2 ayant déjà été nitruré en conditions de catalyse, solide ne subissant plus de perte de masse par désorption sous vide à 300 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VI.4. Ils montrent que le catalyseur préparé avec la nouvelle méthode est 5 fois plus actif que le catalyseur avec une sélectivité en acrylonitrile significativement meilleure.

Tableau VI.4. Propriétés catalytiques des catalyseurs VAlON préparé par méthode conventionnelle et par méthode oxalate (traitement 2, après pré-nitruration en conditions d'ammoxydation du propane)

Catalyseur	Masse (mg)	$S_{(BET)}$ ($m^2.g^{-1}$)	Conv. (%)	Sélectivité (%)				Vitesse de transformation du propane ($\mu mol.s^{-1}.m^{-2}$)
				ACN	ACeN	C_3H_6	CO_x	
VAlON-0,25-0,27s-40h	100	170	58	51	5	11	34	-
VAlON-0,25-0,11s-40h	40	170	53	46	7	13	35	0,27
VAlON-OX-T2-EX-0,08s-40h	28	45	49	55	5	12	30	1,35

Différents solides préparés en utilisant la méthode oxalate ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X. Les analyses quantitatives en pourcentages atomiques sont présentées dans le tableau VI.5. Le détail de l'analyse XPS est présenté dans le tableau VI.6.

Tableau VI.5. Analyses chimiques de surface obtenues par spectroscopie XPS sur différents catalyseurs VAlO-OX.

Solide	Type de traitement	% atomiques					Rapport atomique		
		Al	V	N	O	C	V/Al	N/Al	N/V
VAlO-OX-T2	Après ozonation	7,8	2,6	2,9	41,0	45,7	0,33	0,37	1,12
VAlO-OX-T2-Des	Après ozonation et après désorption sous vide pour isotherme	16,9	6,0	1,7	42,6	32,8	0,36	0,10	0,28
VAlON-OX-T2-EX-0,08s-40h	Après ozonation et test catalytique	30,1	5,7	1,0	57,0	6,2	0,19	0,03	0,17
VAlON-0,25-0,27s-40h	Catalyseur co-précipité après test catalytique	26,4	4,2	2,8	44,7	21,9	0,16	0,11	0,68

Tableau VI.6. Analyses XPS des solides présentés dans le tableau VI.5.

Composé	Transition énergétique	Energie (eV)	Identification	Intensité relative (%)
VAlO-OX-T2	Al 2p	75,2	Al^{3+}	100
	V 2p3/2	516,2	V^{4+}	15
		517,6	V^{5+}	85
	N 1s	398,7	NH^{2-}	8
		400,5	NH_x	65
		402,0	NO_x/M-NN-M	27
	O 1s	530,6	O^{2-}	15
		532,6	O^-/OH/CO_3	85
	C 1s	284,7	C sonde	53
		286,3		5
		289,3	CO_3	42
VAlO-OX-T2-Des	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100
	V 2p3/2	515,3	V^{3+}	5
		516,2	V^{4+}	29
		517,4	V^{5+}	66
	N 1s	398,4	NH^{2-}	16
		399,7	NH_x	69
		401,4	NO_x ou M-NN-M	15
	O 1s	530,8	O^{2-}	56
		532,3	O^-/OH/CO_3	44
	C 1s	284,7	C sonde	75
		286,1		13
		288,9		12
VAlON-OX-T2-0,08s-40h	Al 2p	74,7	Al^{3+}	100
	V 2p3/2	516,4	V^{4+}	18
		517,9	V^{5+}	82
	N 1s	399,3	NH^{2-}	13
		401,0	NH_x	75
		402,8	NO_x ou M-NN-M	12
	O 1s	531,3	O^{2-}	89
		532,8	O^-/OH/CO_3	11
	C 1s	284,7	C sonde	70
		286,2		22
		288,8		8
VAlON-0,25-0,27s-40h-Des	Al 2p	74,5	Al^{3+}	100
	V 2p3/2	515,2	V^{3+}	6
		516,3	V^{4+}	18
		517,7	V^{5+}	76
	N 1s	398,6	NH^{2-}	41
		400,7	NH_x	53
		402,9	NO_x ou M-NN-M	6
	O 1s	531,1	O^{2-}	84
		532,4	O^-/OH/CO_3	16
	C 1s	284,7	C sonde	67
		286,2		20
		287,5		7
		288,8		4
		290,4	CO_3	2

Nous voyons dans ces tableaux que les catalyseurs oxalates ont besoin à la fois du traitement sous ozone mais également du traitement en ammoxydation du propane pour être transformés en oxynitrure de vanadium et d'aluminium. Le taux de nitruration du catalyseur ozoné et testé est faible comparé au catalyseur synthétisé par méthode classique. Il apparait donc que la nitruration n'est pas le paramètre primordial pour l'obtention d'une haute activité et sélectivité en acrylonitrile. Les teneurs de vanadium en surface sont respectivement de 0,16 et 0,19 (rapport V/Al) pour le catalyseur standard, et les compositions en espèces oxygénées sont également équivalentes. Malgré ces similitudes, l'activité du catalyseur VAlO-OX est beaucoup plus importante ce qui laisse penser que la distribution des ions vanadium est certainement le paramètre le plus important.

Ce catalyseur VAlO-OX-T2 après test catalytique a également été étudié par spectroscopie RMN (Figure VII.6, Tableau VII.7). Les résultats montrent une différence entre les catalyseurs oxalates traités et standard au niveau des déplacements chimiques des espèces aluminium octaédriques. Si la teneur en espèces octaédriques est identique, le solide issu de la synthèse oxalate ne présente aucune composante octaédrique dont le déplacement chimique est inférieur à 11,7 ppm. Ceci indique un déblindage plus important des aluminiums octaédriques. Ce déblindage plus important apparait également sur les espèces AlO_3N. Il pourrait être lié à la présence majoritaire de vanadium à proximité des atomes d'aluminium ce qui est en accord avec l'analyse par RPE.

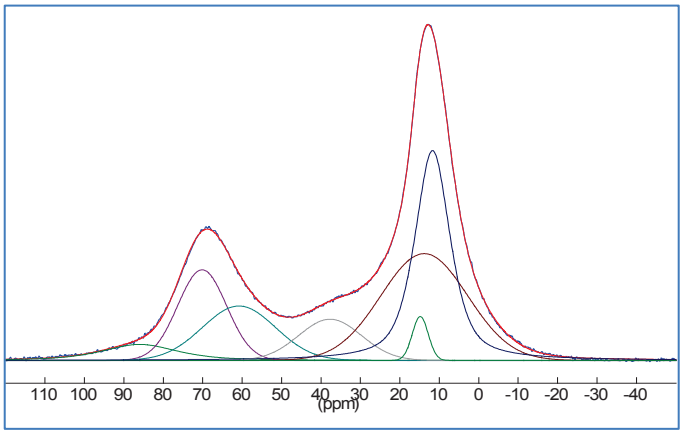


Figure VI.6. Décomposition spectrale du spectre RMN ^{27}Al du catalyseur VAlO-OX après test catalytique en ammoxydation du propane.

Tableau VI.7. Décomposition spectrale du spectre RMN ^{27}Al des catalyseurs VAlON-OX-T2-0,11s-40h et VAlON-0,25-0,27s-40h.

Composé	Coordinence de l'aluminium	Intensité relative totale (%)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Intensité relative du pic (%)
VAlON-OX-T2-0,11s-40h	AlO_3N	4,3	86,0	22,5	4,3
	AlO_4	26,7	70,2	14,6	14,0
			60,8	21,9	12,7
	AlO_5	8,2	37,7	18,7	8,2
			14,8	4,8	2,2
	AlO_6	60,8	13,8	26,0	29,5
			11,7	10,6	29,1
VAlON-0,25-0,27s-40h	AlO_3N	4,7	83,2	23,8	4,7
	AlO_4	28,9	70,1	13,6	11,8
			60,8	23,1	17,1
	AlO_5	5,6	38,0	16,7	5,6
			14,2	32,7	32,6
	AlO_6	60,8	11,9	9,2	19,0
			5,1	11,1	9,2

Le catalyseur après traitement 2 et après test catalytique en ammoxydation est principalement amorphe en diffraction de rayons X, mais présente néanmoins quelques phases cristallines qui ont été identifiées comme l'oxyde de vanadium VO_2 (ICDD 73-2362 et 09-0142), des oxydes d'aluminium Al_2O_3, formes χ et α (ICDD 13-0373, 46-1131, 89-3072) (Figure VII.7).

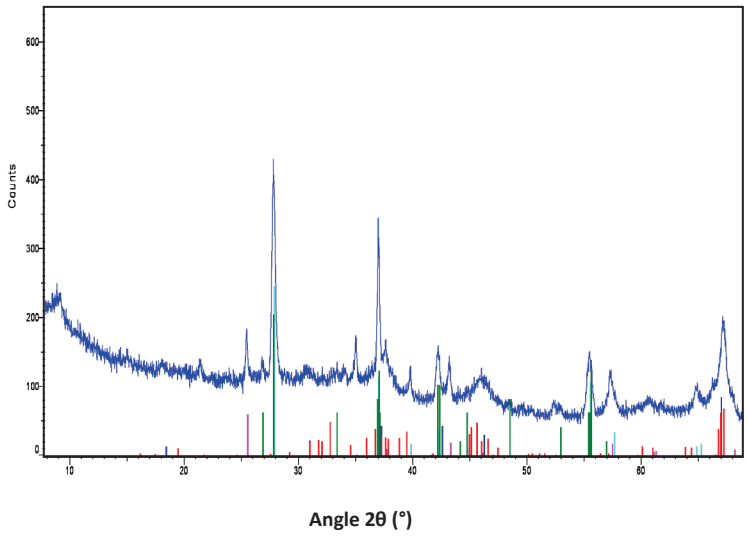


Figure VI.7. Diffractogramme de rayons X du catalyseur VAlO-OX-T2-Ex-0,08s-40h.
(Cyan : VO_2, ICDD 73-2362 ; Vert : VO2, ICDD 09-0142 ; Rouge : χ-Al_2O_3, ICDD 13-0373 ;
Bleu : α-Al_2O_3, ICDD 46-1131 ; Violet : α-Al_2O_3, ICDD 89-3072)

Si nous postulons que l'isolation du site de vanadium est la clé pour une haute activité, ces résultats pourraient expliquer pourquoi le solide préparé par la méthode oxalate est plus actif que celui préparé par co-précipitation. Ceci présuppose que la composition de surface est relativement identique à celle de la masse, mais nous avons montré précédemment par XPS que la composition cationique de surface correspondait relativement bien à la composition de la masse pour ces catalyseurs [7]. Il est également possible qu'une meilleure sélectivité soit liée à un plus haut degré de réduction du vanadium qui aiderait à éviter la suroxydation de l'acrylonitrile ou des produits intermédiaires. L'optimum de rendement existant pour un rapport V/Al faible traduirait l'équilibre entre nombre de sites vanadiums et nombre de sites de vanadiums isolés. A très faible teneur en vanadium, le catalyseur ne possède pas assez de sites actifs pour obtenir de bon rendement, tandis qu'à haute teneur, la probabilité d'avoir un site de vanadium isolé diminue fortement, conduisant à la formation de sites non sélectifs.

Un parallèle avec les résultats d'Andersson et al. obtenu sur les catalyseurs VSbO peut ainsi être fait [15]. Dans son étude, il a montré que l'ajout d'autres éléments Al, Ti ou W aux catalyseurs VSbO entrainait l'isolation des centres catalytiques de vanadium dans le catalyseur et une amélioration significative des propriétés catalytiques. Ceci rejoint également les conclusions de R.K. Grasselli [16] traitant de l'importance de l'isolation des sites dans les réactions d'oxydation ou d'ammoxydation sur différents types de catalyseurs.

VI.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les catalyseurs VAlON peuvent être préparés par une nouvelle méthode basée sur la décomposition d'un oxalate mixte de vanadium, aluminium et ammonium. Une calcination traditionnelle de cet oxalate sous air à 300 °C produit un oxyde avec une haute surface spécifique mais peu efficace comme catalyseur vraisemblablement en raison de la formation de carbone piégé dans et sur les particules de catalyseur durant le processus de décomposition. Un traitement à basse température sous ozone permet de décomposer l'oxalate mixte en évitant la formation du dépôt carboné. Dans ce cas des catalyseurs plus actifs et plus sélectifs que ceux préparés par la méthode conventionnelle peuvent être obtenus. La caractérisation des catalyseurs après test a permis de montrer que l'amélioration des propriétés catalytiques était liée à une plus grande proportion d'espèces vanadium isolées dans l'oxyde mixte amorphe. Ce dernier paramètre semble même être un des paramètres les plus importants pour l'obtention de catalyseurs VAlON efficaces. Cette méthode de synthèse par décomposition d'oxalates pourrait

également s'avérer prometteuse pour l'intégration d'éléments dopants non compatibles avec une méthode de synthèse par co-précipitation.

Les rendements en acrylonitrile obtenus avec les catalyseurs préparés avec la nouvelle méthode sont plus importants qu'avec la méthode classique, mais toujours plus faibles que ceux obtenus avec les catalyseurs oxydes multi-éléments (MoVTeNbO ou VSbAlWO). Leur productivité est néanmoins encore plus forte. D'autres pistes devraient être explorées pour améliorer les catalyseurs VAlON comme le dopage ou la recherche d'effet de synergie avec d'autres phases. C'est ce qui a été fait, et reporté dans le chapitre suivant.

VI.4. Références

[1] O.V. Safonova, M. Florea, J. Bilde, P. Delichere, J.M.M. Millet, J. Catal., 268 (2009) 156.

[2] L.P. Ducret, Ann. Chim., 6 (1951) 705.

[3] R. Trujillo, F. Turres, Anales Reales Soc. espan. fiz. y quim, 52 B (1956) 157.

[4] V.L. Zolotavin, N.N. Kalugina, Zh. Neorg. Khim, 1 (1956) 703.

[5] J. Koppel, R. Goldmann, Z. anorg. Allg. Chem., 36 (1903) 281.

[6] W. Schramm, Z. Anorg. Allg. Chem., 161 (1927) 250.

[7] K.V. Krishamurty, G.M. Harris, Chem. Rev., 61 (1961) 213.

[8] Y. Trambouze, "Aluminium"- "Nouveau Traité de Chimie Minérale", P. Pascal, 2e edition Masson Cie, Paris,T. VI, (1961) 658.

[9] W.W. Wendlandt, T.D. George, K.V. Krishnamurty, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1961) 69.

[10] J. Pâris, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, (1963).

[11] M. Ezahri, G. Cofy, B. Mentzen, Pow. Diff., 10 (1995) 195.

[12] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst., 325 (1969) 925.

[13] R.D. Shannon, Acta Cryst., A32 (1976) 751.

[14] M. Florea, Thèse, Université Catholique de Louvain, Belgique, (2003).

[15] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[16] R.K. Grasselli, Top. Catal., 15 (2001) 93.

Chapitre VII

Etudes sur le dopage, la synergie de phase et les autres systèmes nitrures et oxynitrures pour l'ammoxydation du propane

Chapitre VII – Etudes sur le dopage, la synergie de phase et les autres systèmes nitrures et oxynitrures pour l'ammoxydation du propane

VII.1. Introduction 186

VII.2. Etude du dopage des catalyseurs VAlON 186

VII.2.1 Introduction 186

VII.2.2 Préparation et caractérisation des catalyseurs VALON dopés par le gallium et le bismuth 186

VII.2.3 Performances catalytiques des catalyseurs dopés 187

VII.3. Recherche de synergie entre phases avec des catalyseurs VAlON 188

VII.3.1 Introduction 188

VII.3.2 Etude de mélanges de phases entre $LaVO_4$ et VAlON 189

VII.3.3 Etude de mélange de phases entre $VSbO_4$ et VAlON 195

VII.3.4 Etude de mélange de phases entre M2 et VAlON 196

VII.3.5 Etude de mélange de phases entre Sb_2O_3 et VAlON 199

VII.4. Autres catalyseurs nitrures ou oxynitrures 209

VII.4.1 Système VAlZrON 210

VII.4.2 Système MoVON 214

VII.4.3 Système LaVON 216

VII.4.4 Système MgTaVON 218

VII.4.5 Système NiMoN 220

VII.5. Conclusions 222

VII.6. Références 224

VII.1. Introduction

Comme le montre l'analyse de la littérature et le confirment les résultats catalytiques du chapitre III, les catalyseurs VAlON présentent la meilleure productivité parmi tous les catalyseurs d'ammoxydation du propane. Par contre, les rendements en acrylonitrile obtenus sont faibles et devraient être augmentés pour une éventuelle utilisation industrielle. Afin d'augmenter ces rendements, nous avons d'une part étudié l'effet de dopants sur les propriétés catalytiques des catalyseurs VALON et d'autre part recherché des effets de synergie avec d'autres phases. Le chapitre VII regroupe les résultats obtenus. Il présente également les études menées sur d'autres types de catalyseurs nitrures ou oxynitrures tels que MoNiN, MgTaVON, ou VZrAlON.

VII.2. Etude du dopage des catalyseurs VAlON

VII.2.1 Introduction

Aucun essai de dopage de catalyseur VAlON n'a été reporté dans la littérature. Deux dopants ont été sélectionnés. Le premier est le gallium qui est un élément connu pour ses propriétés déshydrogénantes du propane [1]. Ainsi, en augmentant la production de propène, on peut espérer améliorer le rendement de la réaction d'ammoxydation du propène, et donc augmenter le rendement global en acrylonitrile. M. Saito et al. ont montré l'efficacité de l'oxyde de gallium supporté sur alumine pour la déshydrogénation du propane [1]. De plus, le galium présente un rayon cationique de 76 pm (Ga^{3+} octa), très proche de celui de l'aluminium (III) (octa:67,5 pm) ce qui en fait un élément de choix pour une substitution [2,3]. Le deuxième correspond au bismuth, élément connu pour promouvoir la déshydrogénation du propène. Il pourrait ainsi promouvoir la conversion du propène formé à partir de propane et augmenter la sélectivité en acrylonitrile. De plus le bismuth est susceptible de former avec le vanadium une phase $BiVO_4$ efficace pour l'ammoxydation du propène [4,5]. La synthèse de cette phase peut également se faire par co-précipitation au même pH que celui utilisé pour la synthèse des oxydes VAlO [4]. Le rayon ionique du bismuth (III) (octa:117 pm) est cette fois-ci moins favorable à une bonne substitution de l'aluminium ou du vanadium [3].

VII.2.2 Préparation et caractérisation des catalyseurs VALON dopés par le gallium et le bismuth

L'oxyde de vanadium et d'aluminium dopé est obtenu par co-précipitation à un pH de 5,5 en milieu aqueux à partir de métavanadate d'ammonium (Aldrich, 99 %), de nitrate d'aluminium (Riedel

de Haën, 98,5 %) et de nitrate de gallium ou bismuth (Aldrich, > 99 %). Dans un premier temps, le métavanadate d'ammonium est dissous dans l'eau à 60 °C sous agitation. La solution est acidifiée jusqu'à un pH de 3,0 par ajout d'acide nitrique. Le nitrate d'aluminium est ajouté, diminuant le pH à 2,5 environ. Le nitrate de gallium ou de bismuth est alors ajouté à la solution. La co-précipitation est obtenue par ajout d'une solution à 10 % d'hydroxyde d'ammonium jusqu'à un pH de 5,5, pH qui est maintenu constant. L'agitation de la solution est poursuivie pendant 1 heure après stabilisation du pH. Le solide est ensuite séparé de la solution par filtration sur fritté (porosité 4) et lavé à l'eau permutée. Il est ensuite séché à l'étuve pendant 24 heures à 120 °C. Les catalyseurs dopés ont été préparés en substituant 10 % des atomes d'aluminium par des atomes de dopant, en maintenant un rapport $\frac{V}{(Al+M)} = 0{,}25$. Les propriétés physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs seront comparées à celles d'un catalyseur de référence sans dopant dont le protocole de préparation a été décrit dans le chapitre III.2.2.

Les solides synthétisés ont été analysés par diffraction de rayons X, analyses chimiques et mesures de surface spécifique par la méthode BET. Leur composition chimique est détaillée dans le tableau VII.1. Elle confirme que les rapports théoriques souhaités ont été obtenus en utilisant la méthode de synthèse décrite. La nomenclature des solides synthétisés sera VAlXO-0,25-0,1, où 0,25 est le rapport $\frac{V}{Al+X}$, 0,1 le rapport $\frac{X}{Al+X}$, et X le dopant utilisé. Les solides dopés sont, comme celui de référence, amorphes aux rayons X, et présentent une surface spécifique importante de l'ordre de 270 $m^2.g^{-1}$.

Tableau VII.1. Composition chimique des oxydes mixtes dopés au gallium et au bismuth.

	Composition en vanadium, aluminium et élément dopant X						Surface spécifique
	%pds	$\frac{V}{(Al+X)}$	%pds	$\frac{Al}{(Al+X)}$	%pds	$\frac{X}{(Al+X)}$	$m^2.g^{-1}$
VAlGaO-0,25-0,1	9,1	0,24	17,2	0,87	6,5	0,13	271
VAlBiO-0,25-0,1	10,6	0,25	20,2	0,90	16,5	0,10	272
VAlO-0,25 – réf	11,2	0,25	23,6	-	-	-	255

VII.2.3 Performances catalytiques des catalyseurs dopés

Les catalyseurs ont été testés à faible conversion afin de pouvoir mieux mettre en évidence les effets des éléments dopants sur l'activité et la sélectivité. Les résultats sont résumés dans le

tableau VII.2. La nitruration des catalyseurs a été effectuée in situ, directement en conditions d'ammoxydation du propane.

Tableau VII.2. Propriétés catalytiques des catalyseurs dopés. Temps de contact : 0,04 s. Masse de catalyseur : 15 mg. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. Composition $C_3H_8/O_2/NH_3$/He : 1,25/3,14/2,4/1,7.

	VAlGaO-0,25-0,1	VAlBiO-0,25-0,1	VAlO-0,25-réf
Conversion	23	25	28
Sélectivité ACN	45	48	47
Sélectivité ACeN	8	8	10
Sélectivité COx	30	25	26
Sélectivité Propène	19	21	18

On observe pour les catalyseurs dopés des conversions et des sélectivités proches mais néanmoins systématiquement inférieures à celles du catalyseur de référence. Le bismuth avait été ajouté avec l'idée qu'une phase $BiVO_4$ puisse se former, phase active en ammoxydation du propène, mais les sélectivités en propène sont du même ordre de grandeur pour les trois catalyseurs. L'objectif visé de promouvoir fortement la conversion du propène n'est pas atteint, comme le confirme les sélectivités en propène. Concernant le dopage au gallium, la sélectivité en CO_x a augmenté alors que la conversion a diminué. Cela signifie que le gallium a contribué à augmenter la quantité de CO_x produite. Le dopage par le galium ou le bismuth n'amène pas une amélioration significative des performances pour justifier une étude plus approfondie de l'effet de ces dopants.

VII.3. Recherche de synergie entre phases avec des catalyseurs VAlON

VII.3.1 Introduction

Il existe plusieurs exemples de la littérature montrant une synergie entre différentes phases pour une réaction d'oxydation ou d'ammoxydation [6]. Récemment, de nombreuses études ont été réalisées sur des catalyseurs multiphasiques pour des réactions d'oxydation. L'amélioration des performances catalytiques obtenues par un mélange de phases, dans le respect de chaque phase le composant, et que l'on désigne par effet de synergie, est attribué à différents phénomènes [7-10]. Ces effets sont décrits comme résultats de phénomènes tout à fait différents allant d'une catalyse bifonctionnelle, une réaction à l'état solide affectant les phases massiques, une interaction chimique de surface (migration ou contamination), la formation d'une interface cohérente [11], à un effet de

support avec le recouvrement d'une phase sur l'autre. Lorsque des preuves expérimentales pour de tels effets sont absentes, un mécanisme de rétrocontrôle par transfert d'oxygène en surface a été proposé [6,12]. Un des effets de synergie les plus spectaculaires a été observé lorsqu'un mélange de molybdates de bismuth et de cobalt a été utilisé comme catalyseur pour l'oxydation et l'ammoxydation du propène. Pour ce dernier, plusieurs phénomènes ont été considérés pour expliquer l'effet de synergie : (i) le recouvrement d'une phase par l'autre, (ii) la formation de plusieurs interfaces cohérentes, et (iii) une catalyse bi fonctionnelle avec une activation concomitante du propène et de l'oxygène sur différentes phases [13-15].

Les catalyseurs MoV(Sb,Te)NbO sont actifs et sélectifs pour l'oxydation et l'ammoxydation du propane[16]. Ces catalyseurs sont composés généralement de deux phases distinctes, dites M1 et M2. La phase M2 est inactive pour la conversion du propane mais efficace pour l'oxydation du propène en acide acrylique et conduit à un effet de synergie lorsqu'elle est en présence de la phase M1 dans le catalyseur [17-19]. Cependant, cet effet ne se produit que lorsque le catalyseur contient du tellure et non lorsqu'il est à base d'antimoine [19]. La phase M2 pourrait être un candidat potentiel pour un effet de synergie avec un catalyseur VAlON. La phase $VSbO_4$ est une phase active et sélective pour l'ammoxydation du propane et pourrait également être un bon candidat de même que la phase $LaVO_4$ qui est active et sélective pour la conversion du propane en propène. Enfin, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3, qui a déjà été identifiée comme phase présentant un effet de synergie pour l'ammoxydation avec la phase $SbVO_4$ [20] ou pour des réactions d'oxydation avec la phase MoO_3 [21], présente également un intérêt. Nous avons donc étudié des mélanges de ces différentes phases avec un catalyseur VAlON de référence. Ce catalyseur possède un rapport V/Al égal à 0,25.

VII.3.2 Etude de mélanges de phases entre $LaVO_4$ et VAlON

Afin de rechercher un éventuel effet de synergie entre $LaVO_4$ et un catalyseur VAlON, ces composés ont été préparés et mélangés par co-broyage afin d'être testés. Différentes méthodes de préparation de ces phases et de leur mélange ont été réalisées. Deux méthodes de synthèse ont été réalisées pour la préparation du vanadate de lanthane. La première est une méthode par réaction solide-solide entre l'oxyde de lanthane La_2O_3 et l'oxyde de vanadium V_2O_5 à 850 °C sous air. Les deux oxydes sont co-broyés finement puis calcinés pendant 12 h. Le solide est ensuite rebroyé puis à nouveau calciné 12 h. Le solide obtenu cristallise sous la forme $LaVO_4$ (forme haute température, ICDD 50-0367, Figure VII.1). Des traces de V_2O_5 sont également détectées par DRX. Ces traces sont éliminées par lavage à l'eau du solide à 60 °C sous agitation magnétique.

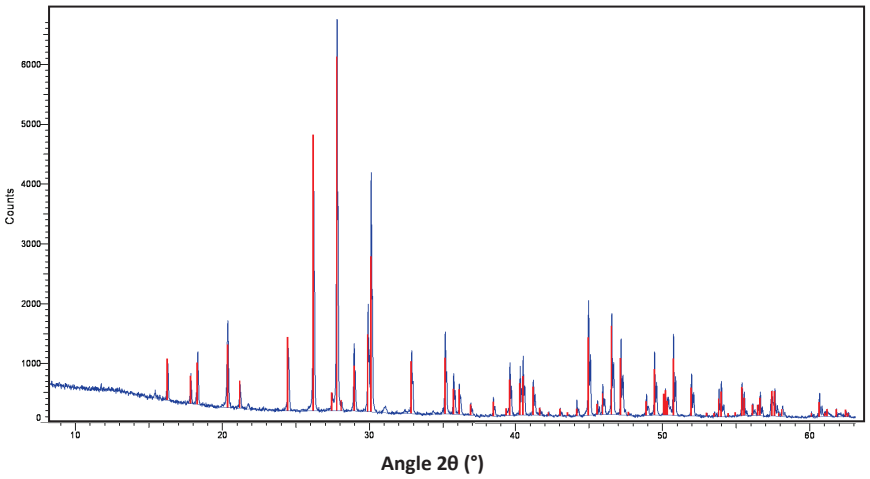


Figure VII.1. Diffractogramme de rayons X de l'oxyde mixte $LaVO_4$ formé par réaction solide-solide à 850 °C sous air. (Rouge : $LaVO_4$ forme haute température, ICCD 50-0367)

La seconde méthode est une méthode par co-précipitation de métavanadate d'ammonium et de nitrate de lanthane en solution aqueuse à pH 5,5. Dans une solution aqueuse à 60 °C, le métavanadate d'ammonium est dissous sous agitation magnétique. La solution est acidifiée à pH 3,0 par ajout d'acide nitrique à 10 %. Le nitrate de lanthane est ensuite ajouté. La co-précipitation est obtenue par addition d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 10 % jusqu'à pH 5,5. La solution est maintenue sous agitation pendant une heure après stabilisation du pH à 5,5. Le solide précipité est filtré et lavé à l'eau distillée, puis séché à 80 °C. Le solide obtenu est cristallisé et contient les deux formes polymorphiques de $LaVO_4$: la forme haute température (minoritaire, PDF 50-0367), et la forme basse température (PDF 70-5226). Le diffractogramme de rayons X est présenté sur la Figure VII.2. La calcination de ce composé conduit à l'obtention de la phase haute température pure, identique à celle formée par réaction solide-solide.

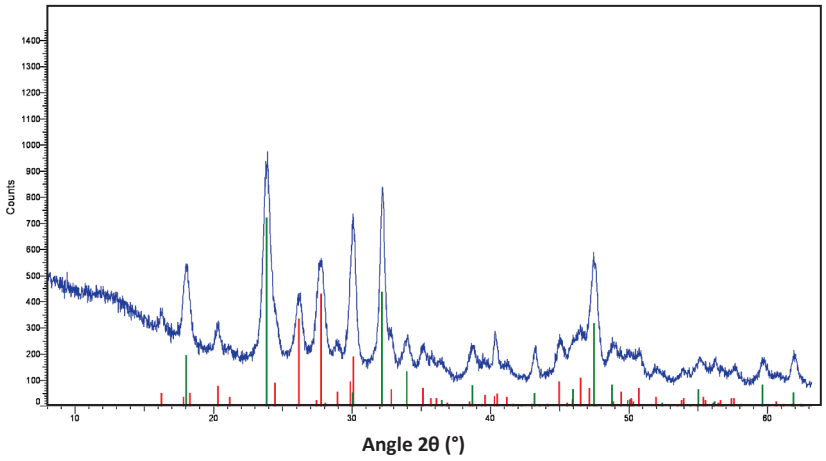


Figure VII.2. Diffractogramme de rayons X de l'oxyde mixte $LaVO_4$ synthétisé par co-précipitation à pH 5,5, après séchage à 80 °C. (En rouge : $LaVO_4$, forme haute température, ICDD 70-5226 ; En vert : $LaVO_4$, forme haute température, ICDD 50-0367)

Un mélange (40 % VAlO, 60 % $LaVO_4$) a été synthétisé directement par co-précipitation des trois éléments, la synthèse par précipitation de $LaVO_4$ étant similaire à la synthèse de l'oxyde mixte VAlO. Le métavanadate d'ammonium est solubilisé dans l'eau. La solution est acidifiée à pH 3,0 par ajout d'acide nitrique. Les nitrates d'aluminium et de lanthane sont ajoutés. L'addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque jusqu'à pH 5,5 permet d'obtenir la précipitation du mélange. La diffraction des rayons X confirme la présence de $LaVO_4$ et d'un composé amorphe présentant un diffractogramme similaire à celui de l'oxyde mixte VAlO.

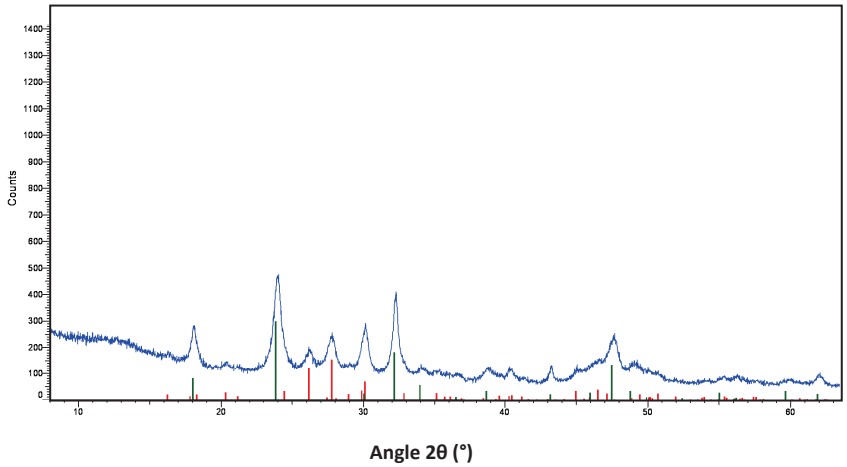


Figure VII.3. Diffractogramme de rayons X du mélange co-précipité d'oxydes mixtes $LaVO_4$ et VAlO. (En rouge : $LaVO_4$, ICDD 50-0367 ; En vert : $LaVO_4$, ICDD 70-5226)

Les solides ont été également caractérisés par mesure de surface spécifique et par analyse chimique (Tableau VII.3).

Tableau VII.3. Caractéristiques physico- chimiques et texturales des oxydes mixtes contenant du lanthane.

Solide	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Analyse chimique (% poids)		
		V	La	Al
$LaVO_4$-850	5	19,5	52,6	-
$LaVO_4$-p	10	19,2	52,3	-
LaVAlO-p	160	16,1	31,5	9,5

Dans les deux cas, les mélanges sont nitrurés en conditions réactionnelles. L'influence de la pré-nitruration a également été vérifiée par test catalytique d'un mélange VAlON et $LaVO_4$, dont les

performances se sont révélées inférieures à celle d'un mélange nitruré in situ. La surface spécifique du solide co-précipité est supérieure à celle attendue (surface théorique de 114 $m^2.g^{-1}$). Ce phénomène traduit un effet positif de la coprécipitation du VAlO sur le solide $LaVO_4$, sans modification de la structure des composés formés.

Un mélange mécanique du vanadate de lanthane $LaVO_4$ et de l'oxyde mixte de vanadium et d'aluminium a été testé en ammoxydation du propane. Les résultats catalytiques sont présentés dans le Tableau VII.4.

Tableau VII.4. Résultats catalytiques pour la recherche de synergie entre les phases $LaVO_4$ et VAlO sur un mélange mécanique des deux phases. Température : 500 °C, débit : 33 $mL.min^{-1}$. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$: 1,25/3,14/2,4/1,7.

Catalyseur	Masse de $LaVO_4$ (mg)	Masse de VAlO-0,25 (mg)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
				ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
$LaVO_4$-850/VAlO	75	50	49	46	9	31	15
$LaVO_4$-p/VAlO	75	50	52	42	8	36	15
$LaVO_4$-p/VAlON	75	50	52	39	9	37	15

Les propriétés catalytiques sont analogues entre les différents mélanges catalytiques. La conversion est élevée et les sélectivités identiques à ce qu'on peut mesurer sur les VAlO, avec toutefois plus de propène formé. L'étude en fonction du temps de contact des propriétés catalytiques des catalyseurs VAlON a permis de comprendre pourquoi les résultats catalytiques étaient aussi semblables avec de tels mélanges, malgré un gain de surface spécifique important entre les deux types d'oxyde $LaVO_4$, en raison de la très forte activité de 50 mg de VAlO. Il est donc apparu nécessaire d'étudier un éventuel effet de synergie en se plaçant en régime chimique à faible conversion. Etant donnés les gains importants de surface obtenus avec le solide LaVAlO coprécipité, nous avons choisi d'étudier ce composé.

L'oxyde mixte co-précipité a été testé directement après séchage en ammoxydation du propane. Le test du mélange co-précipité a été réalisé avec 15 mg de catalyseur (mélange équivalent à 6 mg de $LaVO_4$ et 9 mg de VAlO-0,25). Les résultats catalytiques, les masses de catalyseur utilisées, leur surface spécifique et le pourcentage massique de $LaVO_4$, sont mis en relation dans le Tableau VII.5.

Tableau VII.5. Résultats catalytiques pour la recherche de synergie entre les phases $LaVO_4$ et VAlO. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$: 1,25/3,14/2,4/1,7. Température : 500 °C.

Catalyseur	Composition en phase $LaVO_4$ (%pds)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Masse de catalyseur (mg)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
					ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
$LaVO_4$-p	100	5	100	21	17	2	60	23
VAlO-0,25	0	250	10	21	45	10	22	24
LaVAlO-p	40	160	15	23	41	13	21	26

A 500 °C, le solide $LaVO_4$-p présente une conversion faible pour une masse de catalyseur de 100 mg, en comparaison des catalyseurs VAlON. Cette différence s'explique par la différence de surface spécifique. Le solide $LaVO_4$-p s'avère capable de former de l'acrylonitrile et du propène, mais dans des conditions réactionnelles trop riches en oxygène (conditions requises par les oxynitrures de vanadium et d'aluminium), impliquant une sélectivité importante en oxydes de carbone, comme le montre l'étude réalisée sur le composé LaVON, présentée dans le paragraphe VII.7.1.

Les vitesses intrinsèques de transformation du propane sur les différents catalyseurs ont été calculées et sont présentées dans le Tableau VII.6. On constate que la vitesse obtenue avec le mélange coprécipité est inférieure à celle calculée par addition des vitesses intrinsèques des catalyseurs seuls. Aucun effet de synergie n'est mis en évidence entre VAlO et $LaVO_4$ pour l'ammoxydation du propane.

Tableau VII.6. Vitesses intrinsèque de transformation du propane pour les catalyseurs $LaVO_4$, VAlON-0,25 et le mélange coprécipité LaVAlO-p.

Catalyseur	Composition en $LaVO_4$ (% poids)	Vitesse intrinsèque de transformation du propane ($\mu mol.min^{-1}.m^{-2}$)
$LaVO_4$	100	43
VAlO-0,25	0	26
$LaVO_4$+VAlO-0,25 coprécipité – expérimental	40	24
Mélange théorique	40	33

Les solides après tests ont été caractérisés par diffraction de rayons X. Les Figure VII.4, Figure VII.5, et Figure VII.6 présentent respectivement les diffractogrammes de rayons X de $LaVO_4$-p pur, du mélange $LaVO_4$-p/VAlO et du mélange coprécipité LaVAlO-p après tests catalytiques. $LaVO_4$-p présente une phase bien cristallisée $LaVO_4$ (ICDD : 50-0367). Les deux autres solides présentent une

phase amorphe importante correspondant aux composés VAlON et la même phase $LaVO_4$ cristallisée (ICDD : 50-0367). Les deux phases ne réagissent donc pas entre elles à haute température et en condition d'ammoxydation du propane, mais ne créent pas de synergie catalytique.

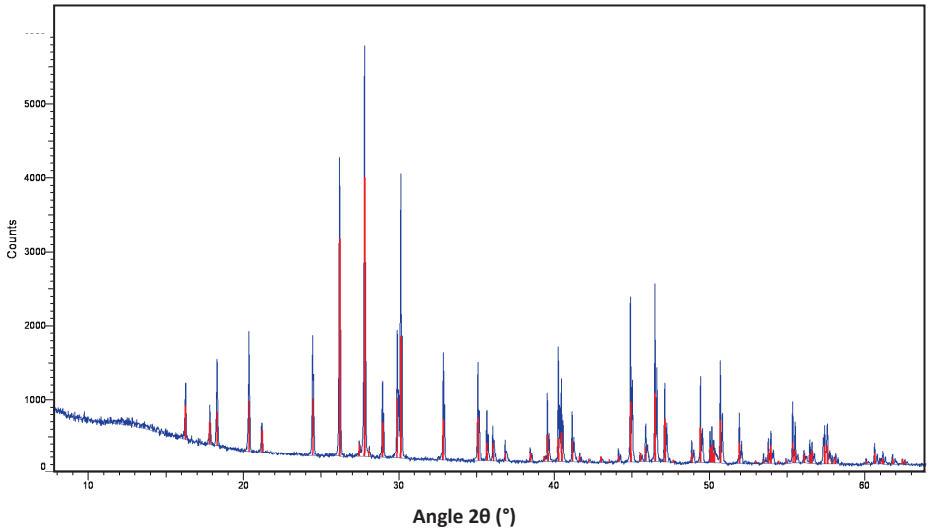


Figure VII.4. Diffractogramme de rayons X de $LaVO_4$-p après test catalytique d'ammoxydation du propane. (En rouge : $LaVO_4$, ICDD 50-0367)

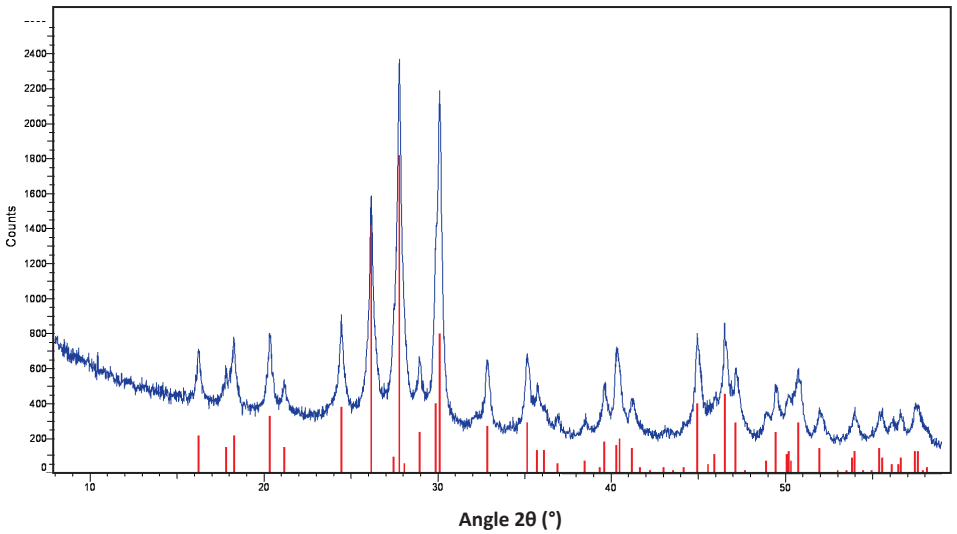


Figure VII.5. Diffractogramme de rayons X du mélange mécanique d'oxyde mixte $LaVO_4$ et VAlO. (En rouge : $LaVO_4$, ICDD 50-0367)

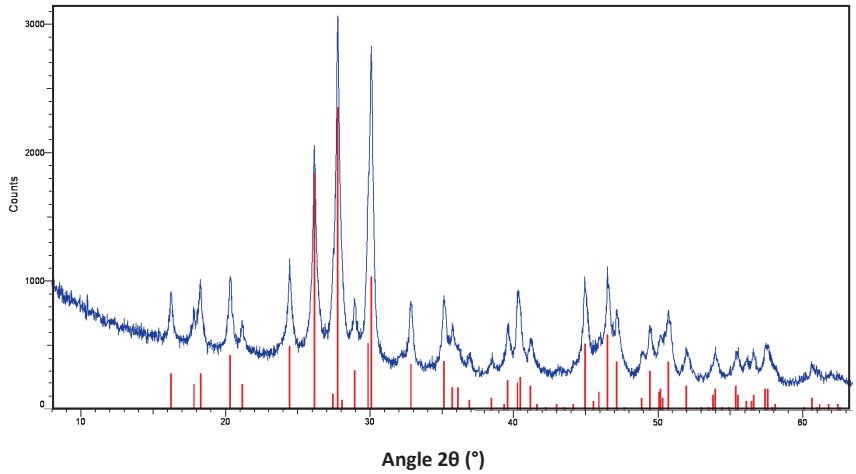


Figure VII.6. Diffractogramme de rayons X du mélange coprécipité d'oxyde mixte $LaVO_4$ et VAlO. (En rouge : $LaVO_4$, ICDD 50-0367)

VII.3.3 Etude de mélange de phases entre $VSbO_4$ et VAlON

La phase $VSbO_4$ est connue comme étant active et sélective en ammoxydation du propane. Son association avec les oxynitrures de vanadium pourrait favoriser la formation sélective d'acrylonitrile. L'étude a été menée à faible conversion pour pouvoir identifier un éventuel effet de synergie. 15 mg de catalyseur ont été utilisés dans tous les tests. Une partie de l'oxyde de vanadium et d'aluminium a progressivement été remplacée par une phase $VSbO_4$. L'échantillon identifié comme dopé correspond à un échantillon de VAlO co-précipité contenant 8 % en poids de phase $VSbO_4$. Le Tableau VII.7 présente les propriétés catalytiques des mélanges testés.

Tableau VII.7. Propriétés catalytiques des catalyseurs contenant $VSbO_4$. Masse de catalyseur : 15 mg. Température : 500 °C. Débit total : 33 $mL.min^{-1}$. Composition $C_3H_8/O_2/NH_3/He$: 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact : 0,04 s.

Type de catalyseur	Mélange $VSbO_4$/VAlO	Mélange $VSbO_4$/VAlO	Mélange $VSbO_4$/VAlO	*VAlSbO coprécipité	VAlO-référence
Teneur en $VSbO_4$ (%pds)	26,6	13,3	6,6	8	0
Conversion (%)	20,9	25,8	30,8	30,24	28,4
ACN (%)	46	47	47	46,6	47,3
ACeN (%)	10,1	10,6	10,2	9,3	10,5
CO_x (%)	19,5	21,8	25,3	28,7	25,9
Propène (%)	25,6	22,4	18,7	16,9	18,3

** Le composé VAlSbO a été coprécipité avec des teneurs équivalentes à un mélange à 8 % poids de $VSbO_4$ dans VAlO (V/Al=0,25).*

L'ajout d'une faible quantité de phase $VSbO_4$ a un très faible effet bénéfique sur les propriétés catalytiques du VAlON-0,25. On observe ainsi une augmentation d'environ 3 % de conversion pour une sélectivité identique. Ce résultat est observé à la fois sur le mélange mécanique $VSbO_4$/VAlO et sur VAlSbO coprécipité. L'addition d'une quantité plus importante de $VSbO_4$ au mélange entraîne une perte importante d'activité, sans diminuer la sélectivité en acrylonitrile. La surface spécifique des oxydes VAlO séchés diminue de 270 à 170 $m^2.g^{-1}$ après catalyse. L'introduction d'une nouvelle phase peut avoir réduit le phénomène de frittage d'une proportion suffisante pour observer ce gain d'activité. En augmentant la quantité relative de $VSbO_4$, cet effet de gain de surface spécifique devient alors négligeable devant la perte de site actif induite par la diminution de la quantité de VAlO. Cette hypothèse n'a cependant pas pu être vérifiée à cause de l'utilisation de carbure de silicium comme diluant lors de ces tests à faible masse de catalyseur qui ne permet pas la mesure des surfaces spécifiques après test catalytique.

VII.3.4 Etude de mélange de phases entre M2 et VAlON

Les catalyseurs MoVTeNbO sont des catalyseurs sélectifs d'ammoxydation [22]. Ces catalyseurs sont composés en général de deux phases, l'une orthorhombique, l'autre pseudo-hexagonale, respectivement appelées M1 et M2. La phase M1, de composition $Mo_{7,8}V_{1,2}NbTe_{0,94}O_x$, est une phase active pour la déshydrogénation du propane, et moyennement sélective pour l'ammoxydation du propène, tandis que la phase M2, de composition $Mo_{4,67}V_{1,33}Te_{1,82}O_x$, est inactive pour l'activation du propane, mais très sélective pour l'ammoxydation du propène. Leur association produit alors une synergie entre phases, augmentant significativement les propriétés des catalyseurs MoVTeNbO pour l'ammoxydation du propane [22].

La phase M2 est préparée à partir d'heptamolybdate d'ammonium hydraté $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3, et d'acide tellurique hydraté H_6TeO_6. Des quantités appropriées de ces composés sont solubilisées dans l'eau à 60 °C. L'eau est alors évaporée pendant 4 heures dans une étuve à 150 °C. Les précurseurs obtenus sont ensuite calcinés en deux étapes pour obtenir la phase. La première est une calcination sous air à 275 °C pendant 2 heures, suivie de 2 h sous flux d'argon dans un réacteur en quartz à 550 °C.

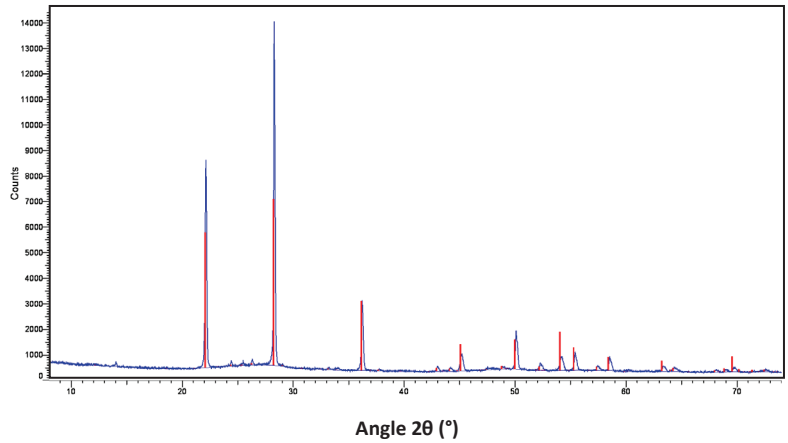


Figure VII.7. Diffractogramme de la phase M2. (En rouge : phase M2, $(TeO)_{1,81}((Mo_{4,31}V_{1,36}Nb_{0,33})O_{18})$, ICSD 01-073-7575)

La diffraction des rayons X du solide obtenu met en évidence une seule phase correspondant à la phase M2 (ICSD 01-073-7575) (Figure VII.7). La surface spécifique du solide est de 1,3 $m^2.g^{-1}$ et sa composition chimique $Mo_{4,67}V_{1,33}Te_{1,82}O_x$. Nous avons étudié une possible synergie entre la phase M2 et un oxynitrure de vanadium et d'aluminium en testant un mélange de phases obtenu par co-broyage des deux solides. Les résultats catalytiques obtenus pour un mélange de 100 mg de VAlO et 33 mg de phase M2 sont donnés dans le Tableau VII.8.

Tableau VII.8. Propriétés catalytiques des mélanges de catalyseurs VAlO et de la phase M2. Température : 500 °C. Débit total : 33 $mL.min^{-1}$. Composition $C_3H_8/O_2/NH_3$/He : 1,25/3,14/2,4/1,7. (Temps de contact respectivement de 0,27 s et 0,36 s pour 100 et 133 mg de catalyseur).

	VAlO-référence	VAlO-référence	Mélange VAlO/phase M2
Masse de VAlO (mg)	100	133	100
Masse de phase M2 (mg)	0	0	33
Conversion (%)	56,7	57,1	38,1
ACN (%)	48	45	31
ACeN (%)	5	6	6
CO_x (%)	34	37	39
Propène (%)	14	13	25

Le mélange VAlO/M2 présente une conversion faible par rapport à celle obtenue sur un catalyseur VAlO pur, que ce soit à 100 ou à 133 mg. Cette diminution de l'activité se fait conjointement à une importante baisse de sélectivité en acrylonitrile, compensée en grande partie

par une hausse de la sélectivité en propène, et une légère hausse de la sélectivité en CO_x. Ces résultats semblent contradictoires. En effet, la baisse de conversion aurait dû réduire la quantité de CO_x formés. Nous avons montré précédemment que l'augmentation de la quantité d'oxygène disponible avait un effet important sur la conversion, tandis qu'un défaut d'ammoniac entrainait une diminution importante de la sélectivité en acrylonitrile. On peut penser que la phase M2, à 500 °C, est très active pour oxyder directement l'ammoniac en NO_x et N_2, impactant à la fois les quantités d'ammoniac et d'oxygène disponibles pour l'ammoxydation du propane. Nous avons donc étudié l'influence du débit d'ammoniac sur le mélange VAlO/phase M2 (Tableau VII.9).

Tableau VII.9. Propriétés catalytiques du mélange 100 mg VAlO et 33 mg MoVTeNbO (phase M2). Température : 500 °C. Débit de propane : 4,93 mL.min^{-1}. Débit He : 6,71 mL.min^{-1}. (C_3H_8/He=1,25/1,7). Temps de contact : 0,36 s.

Débit O_2 (mL.min^{-1})	Débit NH_3 (mL.min^{-1})	Conversion	Sélectivité (%)			
			ACN	ACeN	COx	Propène
[a] 12,4	9,4	38,1	31	6	39	25
12,4	11,8	32,2	33	6	29	34

[a] *: condition standard*

L'addition d'ammoniac produit le même effet de diminution de la conversion que celui identifié sur les VAlON purs, dans des proportions cependant plus importantes. Mais ce surplus d'ammoniac n'entraine aucune amélioration de la sélectivité en acrylonitrile. L'ammoniac n'est donc pas disponible pour l'ammoxydation du propane, et la diminution importante de conversion suggère une diminution de la quantité d'oxygène disponible.

Tableau VII.10. Propriétés catalytiques du mélange 100 mg VAlO et 33 mg MoVTeNbO (phase M2). Température : 500 °C. Débit de propane : 4,93 mL.min^{-1}. Débit He : 6,71 mL.min^{-1}. (C_3H_8/He=1,25/1,7). Temps de contact : 0,36 s.

Débit O_2 (mL.min^{-1})	Débit NH_3 (mL.min^{-1})	Rapport molaire O_2/NH_3	Conversion	Sélectivité (%)			
				ACN	ACeN	COx	Propène
12,4	11,8	1,05	32,2	33	6	29	34
14,8	14,2	1,05	32,5	32	6	28	35

[a] *: condition standard*

En travaillant à rapport oxygène sur ammoniac constant, l'augmentation de la quantité de réactifs (NH_3 et O_2) n'entraîne aucune modification des propriétés catalytiques du mélange de phases.

Le catalyseur a été caractérisé par diffraction des rayons X après test. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure VII.8. Les phases identifiées sont de l'oxyde de vanadium VO_2 (70-3131), de l'oxyde de molybdène MoO_2 (65-1273), de l'oxyde d'antimoine et de molybdène $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ (33-0103), des oxydes d'aluminium (75-1865 et 81-1667).

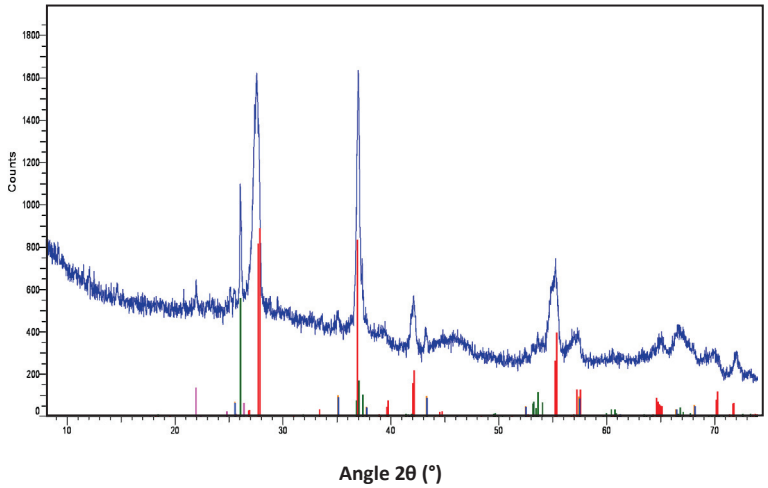


Figure VII.8. Diffractogramme des rayons X du mélange catalytique VAlO/phase M2 après test d'ammoxydation du propane. (En rouge : VO_2, ICDD 70-3131 ; En vert : MoO_2, ICDD 65-1273 ; En violet : $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ (33-0103) ; En orange et bleu : Al_2O_3, ICDD 75-1865 et 81-1667)

On constate sur cette figure que la phase M2 mélangée à l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium n'est pas stable en conditions d'ammoxydation du propane à 500 °C. Celle-ci se décompose en de nombreux oxydes cristallins, dont l'oxyde de vanadium connu pour être très actif pour l'oxydation de l'ammoniac [23].

Tous ces résultats sont compatibles avec deux hypothèses. La première est que le catalyseur est saturé d'oxygène et d'ammoniac, et que des quantités plus importantes de réactifs ne permettent pas d'augmenter les conversions et sélectivités. L'autre hypothèse est que l'ammoniac et l'oxygène sont majoritairement consommés par oxydation de l'ammoniac sur la phase VO_2, vraisemblablement oxydée en surface, formée par décomposition de la phase M2. L'augmentation de la quantité de réactifs ne se traduit alors pas par une quantité de réactifs disponible plus importante. L'identification de la phase VO_2 nous laisse à penser que c'est cette dernière hypothèse qui est la plus probable, bien que l'ensemble des expériences menées ne nous permettent pas de conclure.

VII.3.5 Etude de mélange de phases entre Sb_2O_3 et VAlON

Un effet de synergie entre Sb_2O_3 et $VSbO_4$ a été mis en évidence par A. Andersson et al. pour l'ammoxydation du propane [24]. D'autres auteurs ont montré l'existence d'une synergie entre Sb_2O_3 et MoO_3 pour des réactions d'oxydation [25- 28]. Il paraissait intéressant de tester cet oxyde en

mélange avec le catalyseur VAlON. Nous avons tout d'abord cherché à doper l'oxyde mixte de vanadium et d'aluminium par l'antimoine via des procédés similaires à ceux choisis pour les dopages avec le gallium et le bismuth. Le nitrate d'antimoine n'étant pas disponible, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 a été utilisé pour cette synthèse. La durée de réaction a du être prolongée à 48 h afin de dissoudre complètement l'oxyde d'antimoine et l'incorporer dans le précurseur du catalyseur. Cependant, l'étude du catalyseur après chauffage a montré que la phase Sb_2O_3 se reformait à 500 °C. Nous avons donc préparé des mélanges directs de Sb_2O_3 avec le catalyseur VAlON, par co-broyage. Comme pour les études précédentes, nous avons utilisé un oxyde mixte de vanadium et d'aluminium de rapport V/Al égal à 0,25.

Nous avons étudié l'ajout de l'oxyde d'antimoine en testant un mélange VAlO/Sb_2O_3 préparé à partir de 15 mg de VAlO et 5 mg d'oxyde d'antimoine et en le comparant à 15 mg de VAlO pur (Tableau VII.11).

Tableau VII.11. Influence de l'ajout d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 sur la réactivité d'un VAlO. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$: 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact respectivement de 0,04 s et de 0,054 s pour VAlO-ref et VAlO/Sb_2O_3.

Test catalytique	Conversion	Sélectivité (%)			
		ACN	ACeN	COx	Propène
VAlO-référence	28,4	47,3	10,5	25,9	18,3
VAlO/Sb_2O_3	14,9	33	9,1	10,4	47,5

On observe que l'addition d'une faible quantité d'oxyde d'antimoine modifie considérablement l'activité du catalyseur, divisant la conversion par deux. Cette baisse d'activité se caractérise également par une diminution drastique de la formation de CO_x au profit du propène, tout en maintenant une sélectivité en acrylonitrile non négligeable. Ces premiers résultats démontrent une interaction forte entre les deux phases.

Une étude plus approfondie du phénomène a donc été réalisée. Dans un premier temps nous avons vérifié si la pré-nitruration du VAlO avait une influence. Il a été montré que la nitruration in situ était préférable dans le cas des VAlON, mais il est possible que la présence d'oxyde d'antimoine intervienne dans ce processus, et qu'il soit préférable de conduire la nitruration avant le mélange mécanique des phases. L'oxynitrure de vanadium et d'aluminium utilisé a été pré-nitruré pendant 5 h sous 100 mL.min^{-1} d'ammoniac pur à 500 °C puis testé (Tableau VII.12).

Tableau VII.12. Influence de la pré-nitruration sur les propriétés catalytiques du mélange de phase Sb_2O_3/VAlO. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. $C_3H_8/O_2/NH_3$/He : 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact : 0,054 s.

Test catalytique	Conversion	Sélectivité (%)			
		ACN	ACeN	COx	Propène
VAlO/Sb_2O_3	14,9	33	9,1	10,4	47,5
VAlON/Sb_2O_3	18,6	38	9,2	20,2	33,4

On observe un gain relatif de 25 % d'activité pour le catalyseur préparé à partir de l'oxynitrure. Ce gain est accompagné d'un gain relatif en sélectivité en acrylonitrile d'environ 15 %. Cependant la sélectivité en CO_x augmente fortement en parallèle. Il était donc préférable de poursuivre l'étude sur les mélanges de phases effectués à partir de l'oxyde VAlO. Pour ce faire, nous avons utilisé une quantité de VAlO constante (100 mg), et ajouté des quantités d'oxyde d'antimoine équivalentes à 25 et à 37,5 % en poids, soit 33 et 60 mg de Sb_2O_3. Les résultats catalytiques sont présentés dans le Tableau VII.13.

Tableau VII.13. Influence de la quantité de Sb_2O_3 dans le mélange Sb_2O_3/VAlO. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. $C_3H_8/O_2/NH_3$/He : 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact de 0,27/0,36/0,43 s pour 100/133/160 mg de catalyseur.

Test catalytique	Masse de catalyseur (mg)	Conversion	Sélectivité (%)			
			ACN	ACeN	COx	Propène
VAlO pur	100	56,7	48,3	5,4	34,2	13,5
VAlO/Sb_2O_3-25 %pds	133	53	50	3,7	26,9	20,7
VAlON/Sb_2O_3-37,5 %pds	160	32,6	54,5	4,9	20,2	21,4

Le mélange à 25 % en poids est le plus intéressant du point de vue de l'ammoxydation du propane. Ce mélange permet de réduire considérablement la quantité de CO_x formé au profit du propène, tout en augmentant légèrement la sélectivité en acrylonitrile. De plus la conversion se maintient à un niveau élevé (53 %). On retrouve sur le mélange à 37,5 % en poids le même effet que celui observé à basse conversion avec un mélange à 25 % en poids, c'est-à-dire un impact négatif conséquent sur l'activité du catalyseur. Bien que l'on obtienne un gain de sélectivité en acrylonitrile

intéressant (+5 %), la conversion diminue de 20 %. L'hypothèse selon laquelle un excès d'antimoine par rapport aux phases actives bloquerait l'accès à ces sites actifs est la plus probable.

Propriétés catalytiques du mélange Sb_2O_3/VAlO en fonction de la masse de catalyseur.

Il a été montré que le mélange à 25 % en poids de Sb_2O_3 présentait un bon compromis entre sélectivité et activité. Nous avons donc réalisé une étude en fonction de la masse de catalyseur pour comparer le comportement d'un VAlO seul et en mélange avec Sb_2O_3 (Tableau VII.14).

Tableau VII.14. Influence de la masse de mélange Sb_2O_3/VAlO (25% pds) sur la conversion et les sélectivités. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. $C_3H_8/O_2/NH_3$/He : 1,25/3,14/2,4/1,7. . Temps de contact de 0,054/0,27/0,36/0,43 s pour 20/100/133/160 mg de catalyseur.

Masse de catalyseur (mg)	Conversion	Sélectivité (%)				Rendement (%)		
		ACN	ACeN	COx	Propène	ACN	Propène	Total
20	14,9	33	9,1	10,4	47,5	4,9	7,1	12
100	42,15	55	4	19,8	22,2	23,2	9,3	32,5
133	53	50	3,7	26,9	20,7	26,5	11	37,5
160	50	45	4	29	24	22,5	12	34,5

On constate que le maximum de rendement est obtenu pour 133 mg de mélange, soit l'équivalent de 100 mg de VAlO et 33 mg de Sb_2O_3. La Figure VII.9 présente les courbes conversion/rendement en fonction de la masse obtenue.

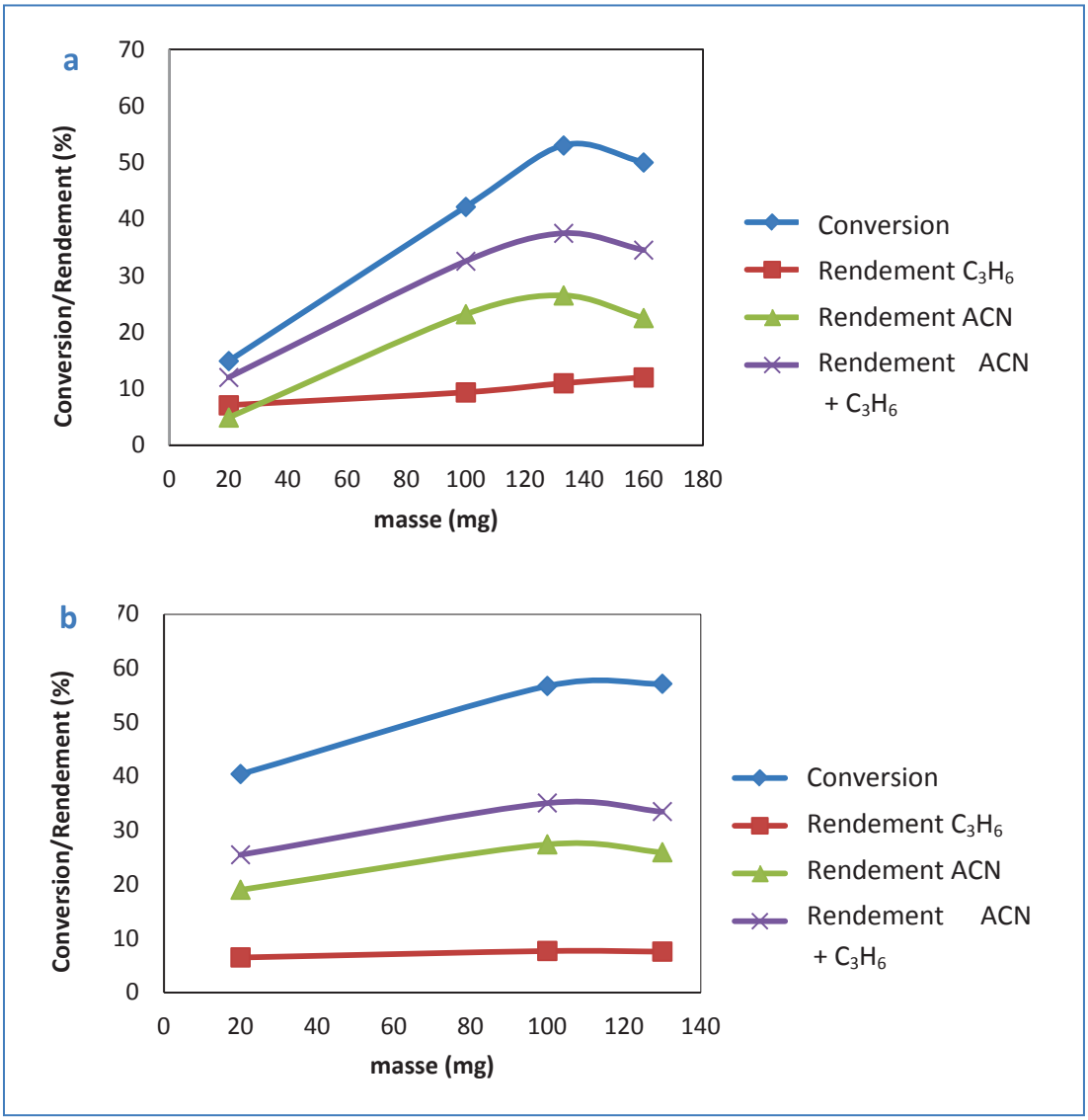


Figure VII.9. Courbes conversion/rendement en fonction de la masse (a) de catalyseur Sb_2O_3/VAlO (25 %pds) (b) de VAlO pur. Température : 500 °C. Débit total : 33 mL.min^{-1}. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$: 1,25/3,14/2,4/1,7.

Ces deux figures montrent que l'addition de Sb_2O_3 ne modifie pas réellement le comportement catalytique de l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium. Le maximum de sélectivité est toujours atteint pour un lit catalytique contenant 100 mg de VAlO.

Nous avons caractérisé le mélange de phase par spectroscopie Raman en effectuant une cartographie pour juger de l'homogénéité du mélange de phase avant test catalytique. La cartographie réalisée montre que le mélange mécanique initial des deux oxydes n'est pas homogène à l'échelle du micron (figure VII.11). Le spectre de ce mélange mécanique est présenté sur la Figure VII.11 et correspond à un mélange d'oxyde mixte VAlO et d'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 [29].

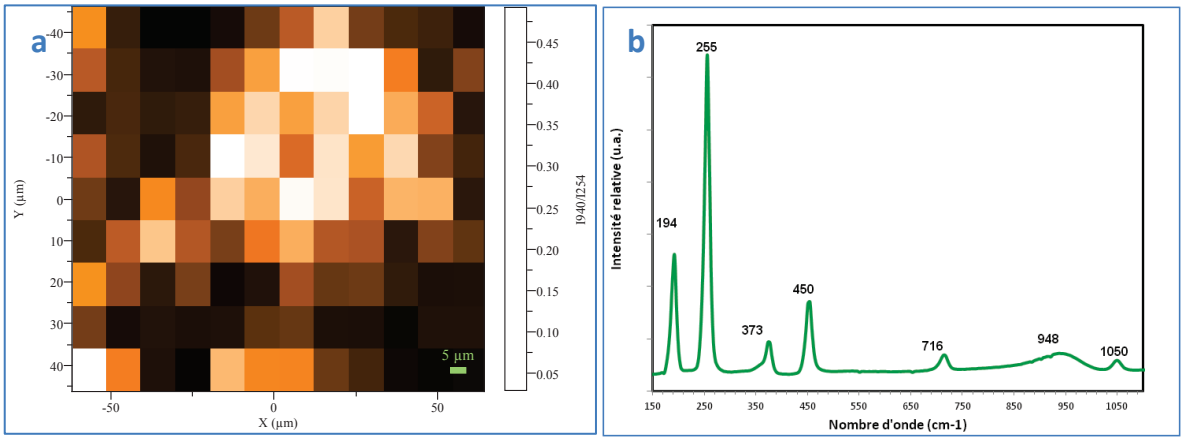


Figure VII.10. (a) Cartographie Raman à l'échelle du micron du mélange mécanique Sb_2O_3/VAlO avant test catalytique. Image du rapport d'intensité de la raie à 956 cm^{-1} du VAlO sur l'intensité de la raie à 254 cm^{-1} du Sb_2O_3. (b) Spectre Raman du mélange Sb_2O_3/VAlO avant test catalytique.

L'étude par diffraction de rayons X (Figure VII.13) et spectroscopie Raman (Figure VII.11) des catalyseurs après tests montre la formation d'une phase mixte du type $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$ (ICDD : 52-0558 ou ICDD : 52-0559). Une bande supplémentaire à 1048 cm^{-1} sur le spectre Raman pourrait correspondre à des monomères VO_4 isolés et distordus. La caractérisation par diffraction de rayons X confirme la formation d'une solution solide du type $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$. L'échantillon après test catalytique est homogène, malgré la présence en quelques points de VO_2 (Figure VII.12) [30]. La Figure VII.14 met quant à elle en évidence une phase Sb_2O_4 résiduelle (Cervantite, ICCD 78-2066). Ceci valide l'hypothèse d'un recouvrement du catalyseur par l'oxyde d'antimoine non réactif, expliquant la baisse de conversion observée.

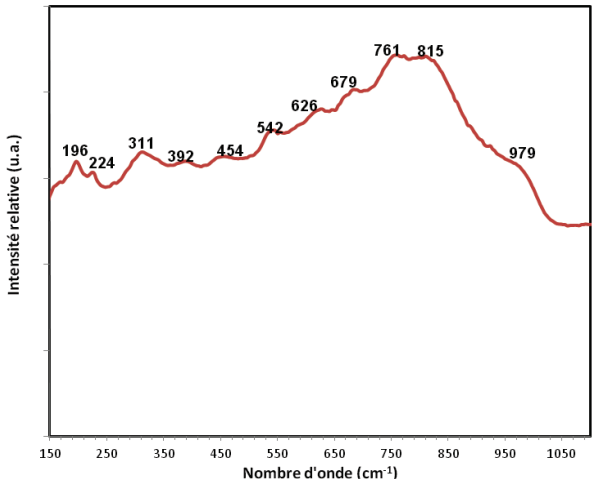


Figure VII.11. Spectre Raman moyen du mélange Sb_2O_3/VAlO après test catalytique.

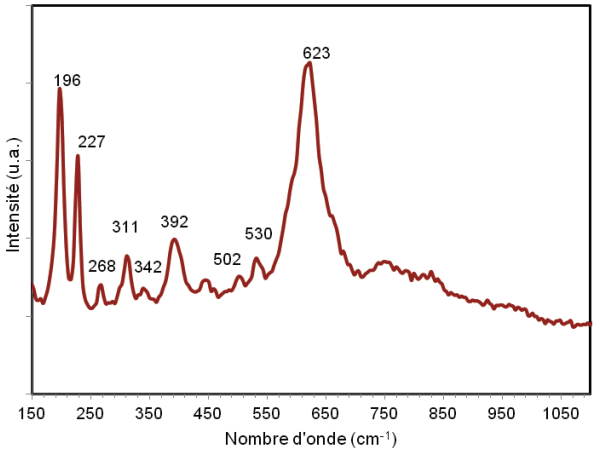


Figure VII.12. Spectre Raman de points particuliers du spectre du mélange Sb_2O_3/VAlO après test catalytique montrant la présence de VO_2 cristallisé.

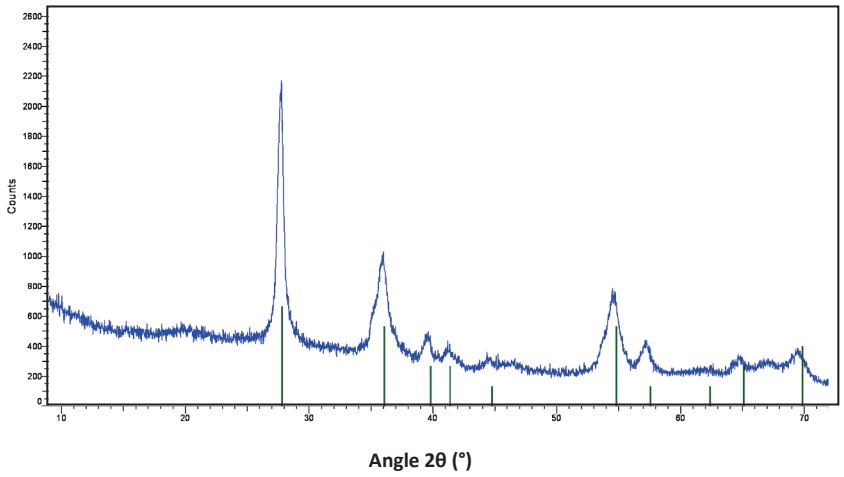


Figure VII.13. Diffractogramme de rayons X du mélange Sb_2O_3/VAlO (25 % en poids) après test catalytique. (En vert : $Al_{0,8}Sb_1V_{0,2}O_4$, ICDD 52-0558)

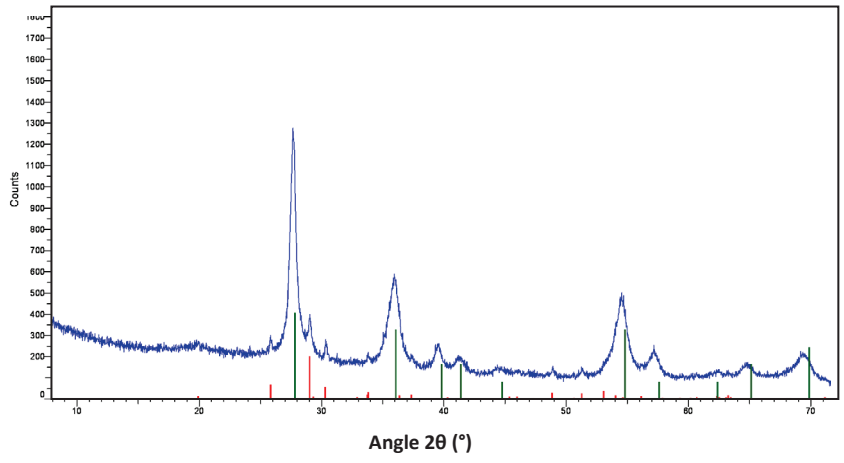


Figure VII.14. Diffractogramme de rayons X du mélange Sb_2O_3/VAlO (37,5 % en poids) après test catalytique. (En vert : $Al_{0,8}Sb_1V_{0,2}O_4$, ICDD 52-0558 ; En rouge : Sb_2O_4, ICDD 78-2066)

Nous avons fait varier les conditions réactionnelles sur le mélange optimal (soit 133 mg de mélange à 25 % en poids de Sb_2O_3). Les résultats catalytiques sont résumés dans le Tableau VII.15.

Tableau VII.15. Propriétés catalytiques du mélange 100 mg VAlO et 33 mg Sb_2O_3. Température : 500 °C. Débit de propane : 4,93 mL.min^{-1}. Débit He : 6,71 mL.min^{-1}. Temps de contact : 0,36 s.

Débit O_2	Débit NH_3	Rapport	Conv.	Sélectivité (%)				Rendement (%)		
(mL.min^{-1})	(mL.min^{-1})	NH_3/O_2	(%)	ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6	ACN	C_3H_6	Total
12,4	9,4	1,31	53	50	3,7	26,9	20,7	26,5	11	37,5
12,4	11,8	1,05	48,2	50	4,3	21,6	25,4	24,1	12,2	36,3
12,4	14,16	0,87	45,4	50	4,3	18,5	28,6	22,7	13	35,7
15,5	14,16	1,09	50,5	47,5	3,6	25,9	24,9	24	12,6	36,6
18,5	14,16	1,31	56,9	39	4,5	37,9	20,9	22,2	11,9	34,1

On retrouve l'effet précédemment observé concernant l'oxygène et l'ammoniac sur le catalyseur pur VAlON (Chapitre III.3.2). L'augmentation de la quantité d'ammoniac disponible réduit légèrement la conversion. Cette diminution peut être due à une compétition d'adsorption entre le propane et l'ammoniac sur le catalyseur. Parallèlement à la diminution de la conversion, la quantité d'oxydes de carbone formée diminue au profit du propène. Inversement l'augmentation de la quantité d'oxygène disponible, améliore fortement la conversion mais réduit significativement la sélectivité en acrylonitrile et en propène, en augmentant la formation d'oxydes de carbone. L'optimum de débits de réactifs est donc identique entre le catalyseur VAlO pur et le mélange Sb_2O_3/VAlO à 25 % en poids, comme le montre les rendements présentés dans le Tableau VII.15.

Contrairement à ce qui a été observé avec la phase M2, la concentration en réactifs influence de manière très marquée les propriétés catalytiques du mélange de phases, comme pour les VAlON purs. L'homogénéisation du mélange mécanique après test catalytique a été constaté par cartographie Raman. Elle montre que l'oxyde d'antimoine migre à la surface du solide et réagit pour former des phases du type $Al_{1-x}SbV_xO_4$ (avec x compris entre 0 et 0,5), sans pour autant modifier de façon importante les propriétés catalytiques intrinsèques de l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium, en particulier leurs conditions réactionnelles optimales. Le mélange Sb_2O_3/VAlO permet d'obtenir des rendements en acrylonitrile équivalents, tout en diminuant de 8 % la sélectivité en CO_x. Deux hypothèses sont donc possibles. La première est que l'oxyde d'antimoine joue le même rôle que dans le cas des synergies avec $VSbO_4$ ou MoO_3, c'est-à-dire qu'il sert à isoler les sites actifs de vanadium en surface, conduisant à la formation de sites plus sélectifs en propène et en acrylonitrile.

La seconde hypothèse est que la phase formée en surface, $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$, bloquerait l'accès à une partie des sites actifs du VAlON, mais générerait de nouveaux sites catalytiques plus sélectifs pour la transformation du propane en acrylonitrile.

La phase $Al_{1-x}Sb_1V_xO_4$ formée est la même phase que celle obtenue par dopage par l'aluminium des catalyseurs de type $VSbO_4$ pour l'ammoxydation du propane [31]. Il a été montré que le dopage par l'aluminium des catalyseurs $SbVO_4$ conduisait à une amélioration des sélectivités et des rendements en acrylonitrile. Dans cette étude, il a été montré que le rendement à 480 °C d'un catalyseur ainsi formé ne dépassait pas les 20 % en acrylonitrile. Or, notre catalyseur présente un rendement bien supérieur, de 27 %, couplé à un rendement en propène de 11 %. Les propriétés catalytiques observées pour notre mélange ne peuvent pas être imputées uniquement à la présence de la phase $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$, étant donné la productivité du mélange catalytique.

La comparaison de ces propriétés catalytiques avec celles publiées pour un catalyseur $(Al,V)SbO_4$ (avec 15 % de conversion, 41 et 17 % de sélectivités en ACN et en propène) montre que le catalyseur $(V,Al)SbO_4$ est un bon catalyseur de transformation du propane en acrylonitrile, ayant des propriétés similaires à celle d'un VAlON, mais qu'il conduit à une oxydation totale du propène plus facilement qu'un VAlON.

Nous avons caractérisé par spectroscopie RMN ^{27}Al les mélanges de catalyseurs VAlO et Sb_2O_3 à 25 et 37,5 % en poids de Sb_2O_3. La décomposition des spectres effectuée avec les mêmes composantes que pour un VAlON pur ne permet pas d'ajuster correctement les spectres, comme le montre la figure VII.A. Les composantes octaédriques sont bien ajutées, mais pas les composantes tétraédriques qui nécessitent l'ajout d'une nouvelle composante (figure VII.B, VII.C, et Tableau VII.16). On constate une modification des rapports d'aluminium tétra/penta/octaédriques du catalyseur VAlSbO-25 % (29/2/69) et VAlSbO-37,5 % (25/4/71) par rapport au catalyseur VAlON-0,25-0,27s-40h (34/6/61). Le nombre d'espèces octaédriques a fortement augmenté, ce qui est logique puisque ces espèces incluent celles correspondant aux ions Al dans la structure rutile et en coordination octaédrique. La composante tétraédrique qui a dû être ajoutée pourrait correspondre à des espèces en contact avec la phase $Al_{1-x}Sb_1V_xO$ formée.

De plus, on peut constater que les espèces AlO_3N identifiées sur les catalyseurs VAlON sont toujours présentes sur ces deux spectres RMN, confirmant ainsi que des espèces V-O-Al du VAlO sont toujours en surface et aptes à se nitrurer et donc à participer à la transformation du propène en acrylonitrile. Ces résultats nous permettent de confirmer la présence en surface des deux catalyseurs des phases $AlVSbO_4$ et VAlON, intervenant toutes les deux en tant que phase active.

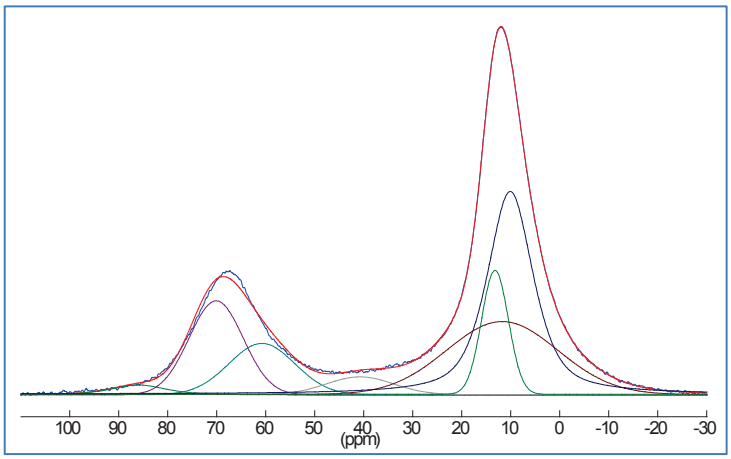


Figure VII.15. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (800 MHz, MAS 30 KHz) du catalyseur VAlSbO-25 % après test catalytique, avec les 7 composantes des catalyseurs VAlON.

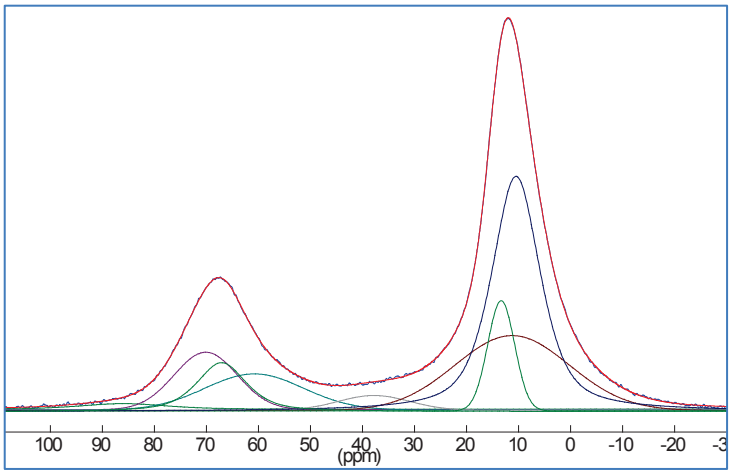


Figure VII.16. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (800 MHz, MAS 30 KHz) du catalyseur VAlSbO-25 % après test catalytique.

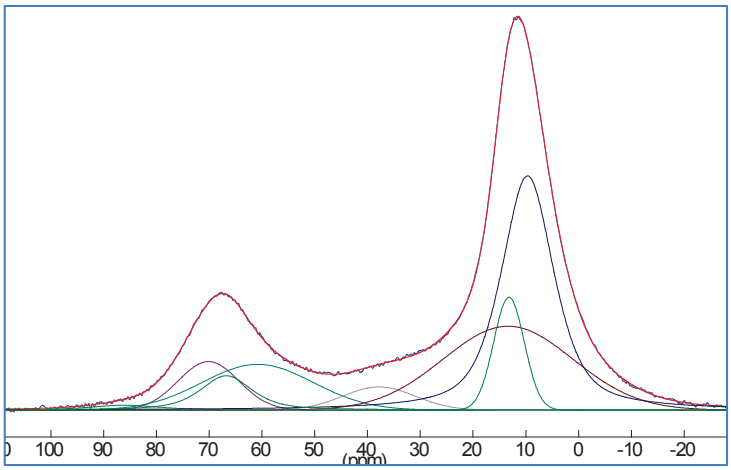


Figure VII.17. Décomposition du spectre RMN ^{27}Al (800 MHz, MAS 30 KHz) du catalyseur VAlSbO-37,5 % après test catalytique.

Tableau VII.16. Données de décomposition des spectres RMN des deux catalyseurs VAlSbO-25 % et VAlSbO-37,5 % après tests catalytiques.

	Intensité relative totale (%)	Déplacement chimique (ppm)	Largeur spectrale (ppm)	Intensité relative (%)
AlO_4	20,78	86	20,18	1,6
		70,15	14,27	9,68
		60,81	22,28	9,50
AlO_4 –nv	8,02	67,07	11,25	8,02
AlO_5	2,82	37,8	16,10	2,82
AlO_6	68,39	13,33	6,09	7,9
		11,23	25,91	22,9
		10,46	11,02	37,59
AlO_4	20,09	86,00	15,66	0,96
		70,15	13,44	7,0
		60,81	24,75	12,13
AlO_4-nv	5,23	66,74	11,54	5,23
AlO_5	4,01	37,80	16,10	4,01
AlO_6	70,67	13,34	29,03	26,11
		13,15	6,82	8,25
		9,61	11,78	36,31

VII.4. Autres catalyseurs nitrures ou oxynitrures

Nous avons vu que les catalyseurs VAlON pouvaient être améliorés en modifiant leur composition, leur mode de préparation, les conditions de test catalytique ou en leur ajoutant une autre phase. Un des objectifs de la thèse était également de rechercher de nouveaux catalyseurs basés sur des nitrures ou oxynitrures autres que le système VAlON. Les résultats de cette recherche sont présentés dans cette dernière partie. Dans un premier temps, nous avons étudié des catalyseurs ZrVON et VAlZrON, puis LaVON et MgTaVON, et enfin un système ne contenant pas de vanadium, NiMoON.

VII.4.1 Système VAlZrON

Dans le cadre de la collaboration entre le Liebniz Institüt für Katälyse (Rostock, Allemagne), des oxynitrures de vanadium-aluminium-zirconium préparés et caractérisés en Allemagne ont été testés au laboratoire. Il a été montré que ces catalyseurs étaient actifs et sélectifs pour l'ammoxydation de la 3γ-picoline, à 300 °C. Nous avons mesuré les propriétés catalytiques de ces composés qui ont des teneurs différentes en vanadium pour la réaction d'ammoxydation du propane. Certains catalyseurs ont été caractérisés après test pour tenter de comprendre leur comportement catalytique. Une étude par microscopie électronique par transmission a également été menée sur ces composés.

Préparation et caractérisation des catalyseurs VAlZrON

Les oxydes mixtes de vanadium, d'aluminium et de zirconium (VAlZrO) sont obtenus par co-précipitation de métavanadate d'ammonium, de nitrate d'aluminium hydraté et de nitrate de zirconium. Une solution aqueuse de NH_4VO_3 est préparée à 60 °C. La solution est acidifiée par ajout d'acide nitrique à 10 % jusqu'à pH 3,0. Les nitrates d'aluminium et de zirconium sont ensuite ajoutés, le pH évoluant jusqu'à 2,5. La solution est maintenue sous agitation magnétique à 60 °C pendant 5 minutes, puis une solution d'ammoniaque à 10 % est ajoutée jusqu'à pH 5,5. L'agitation est maintenue une heure après stabilisation du pH à 5,5. Le solide final est séché à 120 °C dans une étuve. La nitruration a été effectuée à 600 °C sous NH_3 pur. Les oxynitrures de vanadium, aluminium et zirconium sont notés VAlZrON-x-y ou x indique le rapport atomique V/(Al+Zr) et y le rapport Al/Zr. L'analyse par diffraction de rayons X montre que les solides formés sont amorphes aux rayons X. Leurs mesures de surface spécifique et leurs analyses chimiques sont présentées dans le tableau VIII.16.

Tableau VII.17. Surfaces spécifiques et analyses chimiques des composés VZrAlON.

Echantillon	Composition	Taux d'azote (%pds)	$\frac{N}{V}$	$\frac{V}{(Zr+Al)}$	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
VZrAlON-0,15-1,5	$V_{0,39}ZrAl_{1,55}O_{5,60}N_{0,27}$	1,51	0,68	0,15	199,0
VZrAlON-0,30-1,5	$V_{0,77}ZrAl_{1,50}O_{6,25}N_{0,40}$	2,04	0,53	0,31	154,4
VZrAlON-0,53-1,5	$V_{1,32}ZrAl_{1,51}O_{7,12}N_{0,71}$	3,07	0,54	0,54	152,8
VZrAlON- 0,58-1,5	$V_{1,48}ZrAl_{1,53}O_{7,39}N_{0,55}$	2,32	0,38	0,58	55,4
VZrAlON-0,56-0,8	$V_{0,99}ZrAl_{0,77}O_{5,50}N_{0,57}$	3,11	0,58	0,56	119,0

A faible teneur en vanadium et en zirconium, les surfaces spécifiques des solides sont proches des surfaces spécifiques obtenues pour les catalyseurs VAlON. L'augmentation de la teneur en vanadium au dessus de V/(Zr+Al)=0,5 conduit à une chute brutale de la surface spécifique. De même, l'augmentation de la teneur en zirconium à Al/Zr=0,8 entraine également une baisse de la surface spécifique. On observe une baisse du rapport N/V lorsque la teneur en vanadium augmente, ce qui rejoint l'analyse proposée au chapitre V montrant que l'augmentation de la teneur en vanadium admettait une limite supérieure.

Il était important de déterminer si les catalyseurs VZrAlON étaient homogènes en composition et si l'on avait bien des oxydes mixtes. Pour cela une étude en microscopie électronique par transmission avec analyses par EDX a été réalisée sur les composés VZrAlON-0,30-1,5 et VZrAlON-0,53-1,5. Soixante particules ont été analysées avec une sonde de 2 µm. Les figures ci-dessous présentent respectivement la distribution du nombre de particules en fonction des rapports V/Al et V/Zr pour le catalyseur VZrAlON-0,30-1,5 et les rapports cationiques de toutes les particules analysées du même catalyseur.

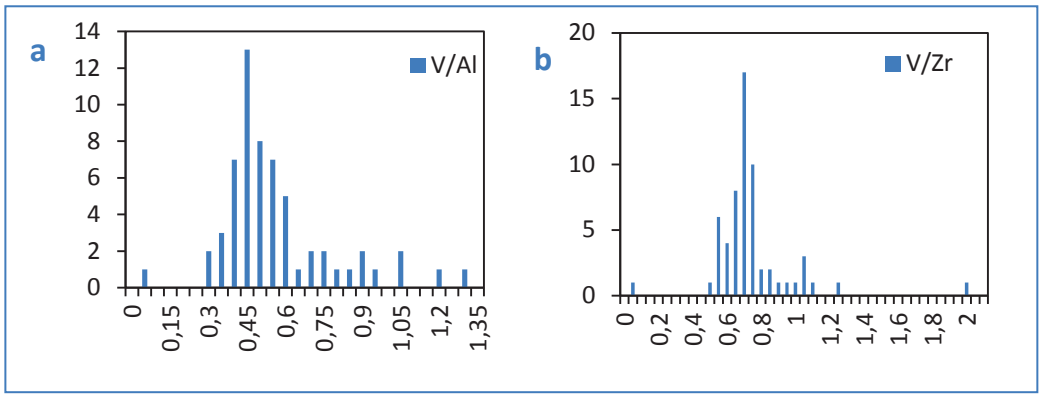


Figure VII.18. Distribution des particules de VZrAlON-0,30-1,5 en fonction (a) du rapport V/Al du catalyseur, (b) du rapport V/Zr.

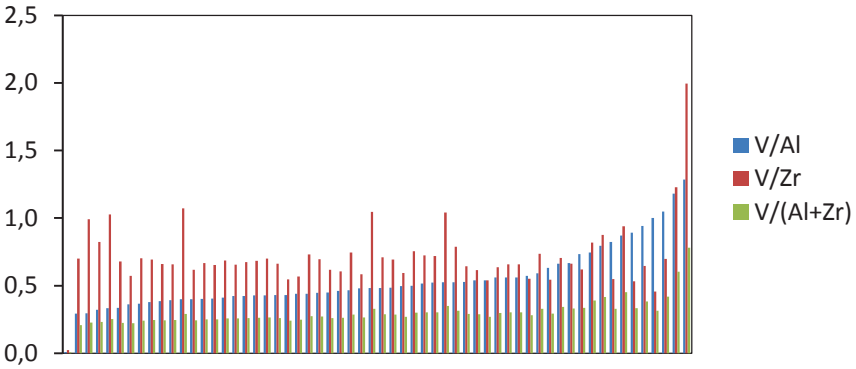


Figure VII.19. Rapports cationiques des particules du catalyseur VZrAlON-0,30-1,5 analysées par EDX.

Les mêmes figures ont été tracées pour le catalyseur VZrAlON-0,53-1,5 (Figure VII.20)

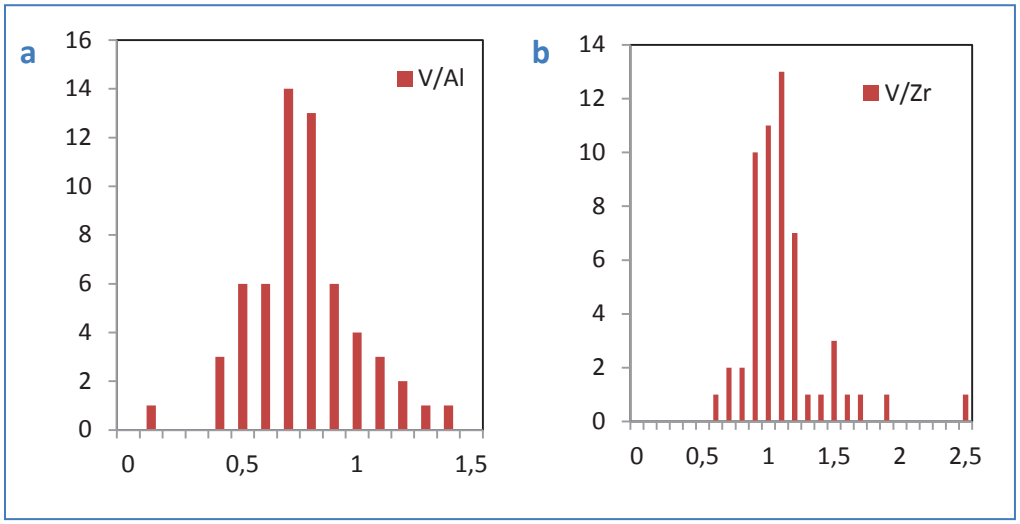


Figure VII.20. Distribution des particules de VZrAlON-0,53-1,5 en fonction (a) du rapport V/Al du catalyseur, (b) du rapport V/Zr.

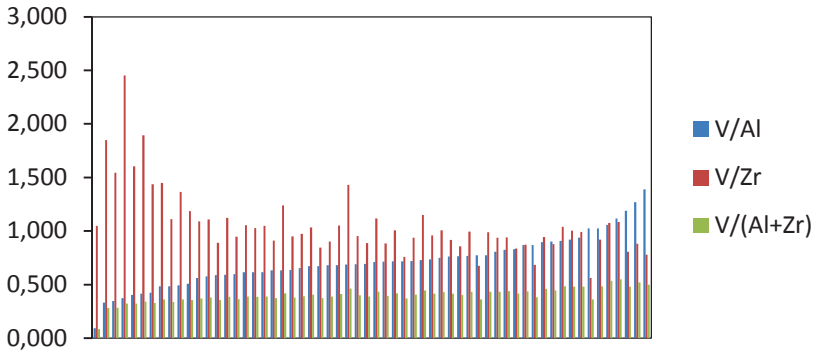


Figure VII.21. Rapports cationiques des particules du catalyseur VZrAlON-0,53-1,5 analysées par EDX.

Ces différentes figures montrent que le vanadium est réparti de façon homogène dans le catalyseur avec une répartition centrée de manière unimodale. Elles montrent également que les autres éléments sont répartis de façon homogène, avec néanmoins des particules plus riches en zirconium.

Tests catalytiques des catalyseurs VAlZrON

La substitution de l'aluminium par le zirconium a été faite dans des proportions plus importantes que nos dopages classiques. Par conséquent, il nous a semblé pertinent de tester dans un premier temps l'oxynitrure VZrON (Tableau VII.17). Ce catalyseur été préparé selon un protocole de synthèse identique à celui des catalyseurs VAlON et VZrAlON. Son comportement s'est montré très différent

des catalyseurs cités. Il s'est avéré rapidement instable, la conversion diminuant de 18 à 11 % en quatre heures de réaction pour continuer à baisser lentement après ce temps. Les données à 4 heures de test ont servi de base de comparaison avec les autres catalyseurs.

Tableau VII.18. Résultats catalytiques du catalyseur VZrON en ammoxydation du propane à faible conversion. Température 500 °C, $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact : 0,04 s.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
*VZrON-0,25	11,2	48	13	13	25

Propriétés catalytiques après 4 h de test.

Les catalyseurs VZrAlON ont été dans un premier temps testés à faible conversion en ammoxydation du propane (tableau VIII.2). Les conditions de test sont les conditions standards utilisées pour les catalyseurs VAlON. Les résultats catalytiques présentés sont pris après 24 heures de test catalytique.

Tableau VII.19. Résultats catalytiques des VZrAlON en ammoxydation du propane à faible conversion. Température 500 °C, $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact : 0,04 s.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
*VZrON-0,25	11,2	48	13	13	25
VZrAlON-0,56-0,8	19,5	34	9	30	28
VZrAlON-0,15-1,5	15,5	35	3	26	37
VZrAlON-0,30-1,5	25,0	40	8	37	16
VZrAlON-0,53-1,5	33,7	40	7	38	16
VZrAlON-0,58-1,5	34,0	39	6	42	15
VAlON-0,25-0,04s-40h	28,4	47	11	26	18

*Propriétés catalytiques après 4 h de test.

On constate que l'addition d'aluminium à l'oxynitrure de vanadium et zirconium le rend stable. En comparant les catalyseurs VZrAlON-0,56-0,8 et VZrAlON-0,58-1,5, on constate que l'aluminium joue un rôle important dans l'activité des catalyseurs. L'augmentation de la quantité d'aluminium relative au zirconium entraine une forte augmentation de la conversion à quantité de vanadium par cation constante. Les surfaces spécifiques étant similaires, c'est bien l'effet de l'aluminium qui est ainsi mis en évidence. Le catalyseur VZrAlON-0,15-1,5 présente les propriétés catalytiques les plus prometteuses à haute conversion, la sélectivité en propène étant élevée. Par conséquent, nous nous

sommes intéressés à ses propriétés catalytiques pour un temps de contact de 0,27 s. Le Tableau VII.20 présente les propriétés catalytiques à faible et forte conversion de deux oxynitrures de vanadium, zirconium et aluminium, ainsi que celles du catalyseur de référence.

Tableau VII.20. Résultats catalytiques des catalyseurs VZrAlON en ammoxydation du propane à faible et forte conversions. Température : 500 °C. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7.

Catalyseurs	Temps de contact (s)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
			ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
VZrAlON-0,15-1,5	0,04	15,5	35	3	26	37
	0,27	45,4	38	7	40	16
VZrAlON-0,53-1,5	0,04	33,7	40	7	38	16
	0,27	44,8	37	5	44	16
VAlON-0,25	0,04	28,4	47	11	26	18
	0,27	56,7	48	5	34	14

On constate que la conversion à 0,27 s de temps de contact est moins importante que celle du catalyseur VAlO de référence (V/Al=0,25), mais également que la sélectivité en acrylonitrile est inférieure. La conversion sur les catalyseurs VZrAlON n'augmente pas avec le rapport V/(Al+Zr) comme on pouvait l'attendre. Les propriétés catalytiques des catalyseurs VZrAlON à 0,27 s sont quasiment identiques, mais restent largement inférieures à celles de l'oxynitrure de vanadium et d'aluminium de référence. Ces observations suggèrent l'existence à forte conversion d'une limitation chimique due à un manque de réactif, tel que l'ammoniac ou l'oxygène. Le zirconium sert probablement de site d'oxydation de l'ammoniac, limitant de fait la quantité de réactif disponible pour l'ammoxydation du propane.

VII.4.2 Système MoVON

Des oxynitrures de molybdène et de vanadium ont été synthétisés par au LIKAT (Allemagne). Le molybdène est un élément courant dans les catalyseurs d'oxydation et d'ammoxydation, tout comme le vanadium. Leur combinaison pourrait donc aboutir à des catalyseurs efficaces en ammoxydation du propane. Ces oxynitrures se sont par ailleurs montrés très performants pour l'ammoxydation de la 3γ-picoline. Les solides étudiés présentent un rapport V/Mo de 1,5 et sont amorphes aux rayons X avant test catalytique. Les propriétés catalytiques de trois catalyseurs ont été mesurées à 500 °C avec le mélange de gaz standard (Tableau VII.21) : l'oxyde VMoO-1,5, l'oxynitrure

fraichement nitruré VMoON-1,5 et un catalyseur ayant déjà servi en ammoxydation de la 3γ-picoline, nommé VMoON-1,5-Pico.

Tableau VII.21. Résultats catalytiques des catalyseurs VMoO-1,5 et VMoON-1,5. Température : 500 °C. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7.

Catalyseurs	Durée du test (min)	Temps de contact (s)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
				ACN	ACeN	CO_x	C_3H_6
VMoO-1,5	330	0,27	14	21	19	30	30
VMoON-1,5	300	0,162	10	18	15	21	38
VMoON-1,5-Pico	240	0,27	10	5	4	51	40

Les catalyseurs MoVON ont une activité faible en ammoxydation du propane. La différence entre l'oxyde et l'oxynitrure de vanadium et de molybdène de rapport V/Mo = 1,5 est faible. Le catalyseur déjà utilisé en ammoxydation de la 3γ-picoline s'avère principalement sélectif en CO_x.

Le catalyseur VMoON-Pico après test catalytique d'ammoxydation du propane a été étudié par diffraction de rayons X. Il montre la présence de quatre phases cristallines : $V_{1,1}Mo_{0,9}O_5$ (phase majoritaire, ICSD 04-013-6424), VO_2 (ICSD 04-003-2035), $(VO)MoO_4$ (ICSD 01-074-1508), et $Mo_{0,1}V_{0,9}O_2$ (ICSD 04-008-0693) (Figure VII.22). La Figure VII.23 présente les diffractogrammes de rayons X des catalyseurs VMoO-1,5, VMoON-1,5 et VMoON-Pico. L'oxynitrure de VMoON frais est principalement amorphe. L'oxyde VMoO et l'oxynitrure VMoON-Pico sont bien cristallisés et présentent des phases correspondant à des oxydes mixtes de vanadium et de molybdène. L'ammoxydation du propane entraine donc une décomposition de ces phases pour donner un mélange d'oxydes dont l'oxyde $V_{1,1}Mo_{0,9}O_5$ est majoritaire. On peut donc en conclure que les catalyseurs VMoON ne sont pas de bons catalyseurs pour l'ammoxydation du propane, contrairement à celle de la picoline et que ces catalyseurs ne sont pas stables à 500 °C en conditions d'ammoxydation du propane.

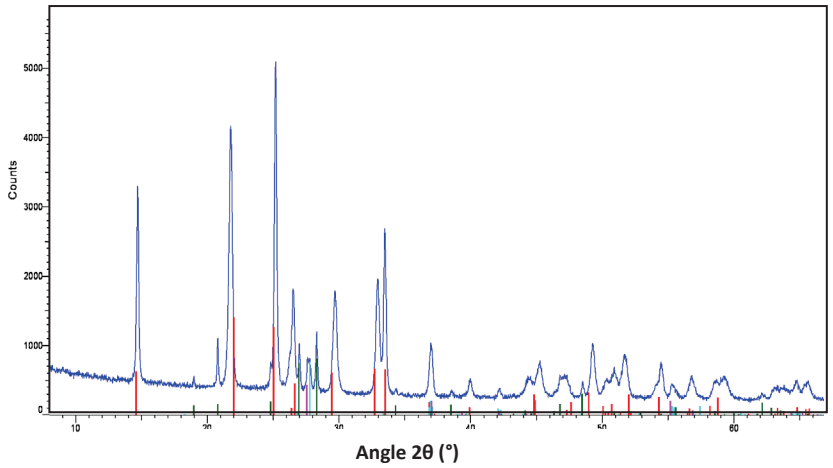


Figure VII.22. Diffractogramme de rayons X du catalyseur VMoON-1,5-Pico après test en ammoxydation du propane. (En rouge : $V_{1,1}Mo_{0,9}O_5$, ICSD 04-013-6424 ; En cyan : VO_2, ICSD 04-003-2035 ; En vert : $(VO)MoO_4$, ICSD 01-074-1508 ; En violet : $Mo_{0,1}V_{0,9}O_2$, ICSD 04-008-0693)

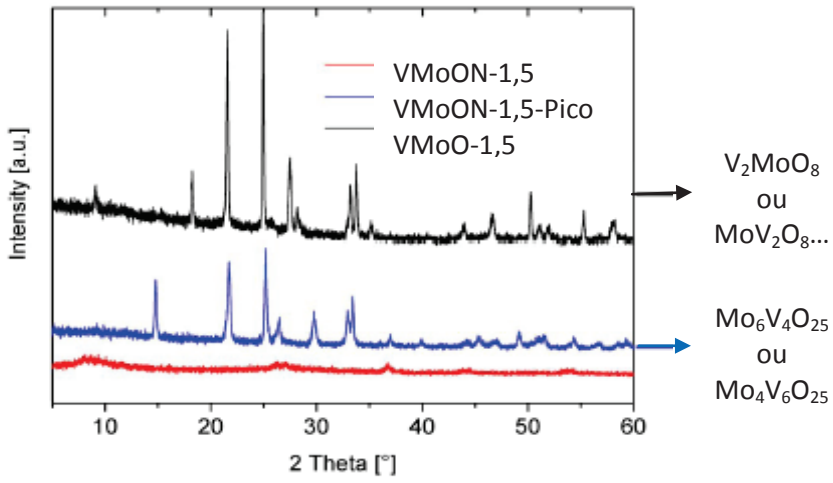


Figure VII.23. Diffractogrammes de rayons X des catalyseurs VMoO-1,5, VMoON-1,5 et VMoON-1,5-Pico et identifications des phases observées.

VII.4.3 Système LaVON

L'oxynitrure LaVON a été testé en ammoxydation du propane. Nous avons étudié l'évolution des propriétés catalytiques de cette phase en fonction de la teneur en oxygène du mélange (Tableau VII.22). Ces résultats montrent que ce catalyseur peut être très sélectif en propène, à condition de travailler à une plus faible teneur en oxygène que celle utilisée pour les catalyseurs d'ammoxydation de type VAlON. Une température de 520 °C permet également d'obtenir une meilleure conversion.

Tableau VII.22. Propriétés catalytiques de $LaVO_4$. Température : 520 °C. Débit de propane : 4,93 mL.min^{-1}. Débit He : 6,71 mL.min^{-1}. Masse de catalyseur : 100 mg. Temps de contact : 0,27 s.

Débit O_2 (mL.min^{-1})	Temp. (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)			
			ACN	ACeN	COx	C_3H_6
6,3	520	18	3	1	11	85
12,4	500	21	17	2	60	23

L'oxynitrure de vanadium et de lanthane est actif pour la déshydrogénation du propène comme nous l'avons montré précédemment. Mais il n'est en réalité pas stable en condition d'ammoxydation du propane à 500 °C. La phase $LaVO_4$ est formée rapidement, et il n'est donc pas possible de caractériser les propriétés catalytiques propres du catalyseur LaVON. Nous avons alors cherché à doper ce catalyseur par un élément pouvant stabiliser l'azote à haute température. Notre choix s'est porté sur l'addition de cérium. La nitruration consistant en une substitution d'oxygène du réseau O^{2-} par un azote N^{3-} ou NH^{2-}, la présence d'un élément possédant des états d'oxydation III et IV pourrait permettre de contrebalancer l'excès d'électrons induits par cette substitution. Le dopage est réalisé par co-précipitation de nitrate de lanthane, métavanadate d'ammonium et nitrate de cérium à pH 5,5 dans l'eau. Le solide obtenu est filtré sur fritté (porosité 4), lavé à l'eau permutée, et séché à 120 °C pendant 24 heures. Le solide ainsi formé cristallise sous forme de phases $LaVO_4$ (ICDD 50-0367 et 70-5226) et forme une solution solide du type $La_{0,9}Ce_{0,1}VO_4$.

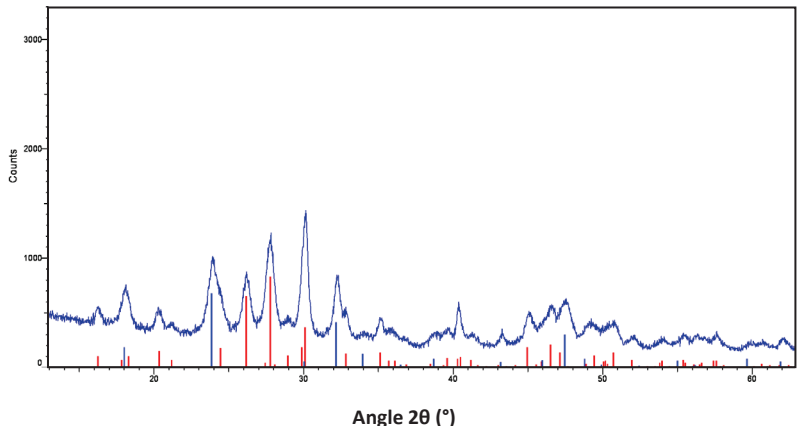


Figure VII.24. Diffractogramme de rayons X du composé $La_{0,9}Ce_{0,1}VO_4$ obtenu par coprécipitation. (En rouge : phase $LaVO_4$, forme haute température, ICDD 50-0367 ; En bleu : $LaVO_4$, forme basse température, ICDD 70-5226)

Le solide est ensuite nitruré pendant 16 heures sous ammoniac pur et 8 heures sous un mélange $O_2/N_2/NH_3$: 1/4/80 à 650 °C. Le diffractogramme de rayons X du solide obtenu ne montre qu'une seule phase $LaVO_4$ (ICDD 50-0367).

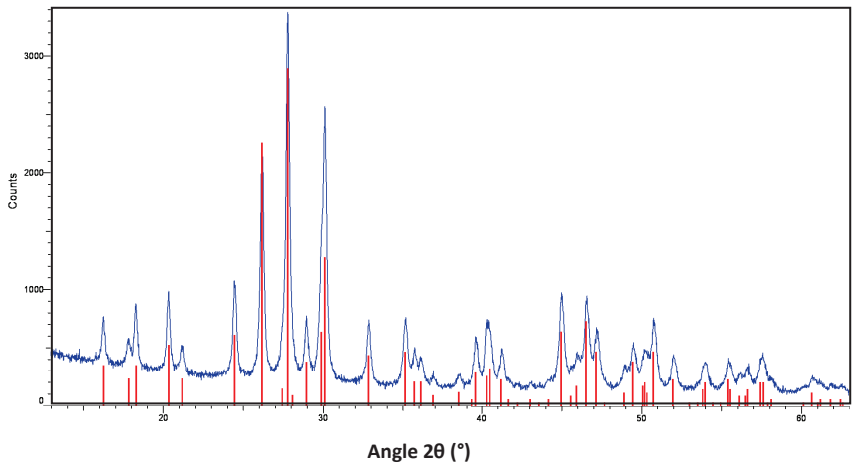


Figure VII.25. Diffractogramme de rayons X du composé $La_{0,9}Ce_{0,1}VO_4$ après nitruration sous NH_3 pur pendant 16h et sous $O_2/N_2/NH_3$ (1/4/80) pendant 8 h à 650 °C.
(En rouge : LaVO4, forme haute température, ICDD 50-0367)

Le cérium est bien incorporé à la structure, mais la présence d'une faible quantité d'oxygène dans le mélange de nitruration inverse immédiatement la substitution des oxygènes par l'azote. Aucun test catalytique n'a été mené sur ce composé dont la nitruration à haute température en présence d'oxygène ne semble pas possible.

VII.4.4 Système MgTaVON

L'oxynitrure MgTaON a été décrit comme stable dans la littérature et capable d'incorporer des quantités très importantes d'azote au sein de sa structure [32]. Ainsi, un oxynitrure monophasique $Mg_{0,05}Ta_{0,95}O_{1,15}N_{0,85}$ a pu être synthétisé par H. Schilling et al. [33]. Nous avons choisi de synthétiser cet oxynitrure en le dopant par du vanadium afin d'obtenir un solide potentiellement actif pour l'ammoxydation du propane, et dans lequel une grande quantité d'oxygène pouvait être substituée par de l'azote.

Synthèse des oxydes mixtes MgTaO et MgTaVO, et nitruration

Des phases ternaires du système Mg-Ta-O ont été préparées en utilisant une méthode de type Pechini [34]. Du chlorure de tantale est dissous dans de l'éthanol contenant un excès d'acide citrique correspondant à 12 fois la quantité de $TaCl_5$ utilisée. Le chlorure de magnésium est dissous dans de l'éthanol contenant un excès d'acide citrique correspondant à 12 fois la quantité de $MgCl_2$ utilisée. Des quantités appropriées des deux solutions de citrates sont ensuite mélangées et un excès d'éthylène glycol est ajouté, correspondant à 17 fois la teneur en métal de la solution. Le solvant et l'acide chlorhydrique formé sont évaporés et les complexes de citrates polymérisent avec l'éthylène glycol à environ 150 °C. Le résidu organique du polymère est brulé à 600 °C pendant 16 h,

aboutissant à la formation d'un solide amorphe aux rayons X. L'oxyde mixte synthétisé a pour formule $Mg_{0,1}Ta_{0,9}O_{2,35}$. Pour obtenir le catalyseur dopé au vanadium, nous avons repris cette synthèse, en substituant du tantale par une quantité équivalente de vanadium. Le solide formé a pour formule $Mg_{0,1}Ta_{0,9}V_{0,1}O_x$. La même synthèse a été utilisée, avec ajout d'une solution de citrate de vanadium obtenue par dissolution dans l'éthanol de métavanadate d'ammonium avec un excès d'acide citrique équivalent à 12 fois la quantité de vanadium. Les étapes de polymérisation et de calcination sont les mêmes que pour l'oxyde mixte MgTaO. Le solide formé après calcination à 600 °C présente le même diffractogramme des rayons X amorphe que l'oxyde non dopé. Sa surface spécifique est de 75 $m^2.g^{-1}$.

La nitruration a été effectuée sous ammoniac dilué dans l'azote à 800 °C pendant 16 h (NH_3 : 60 $mL.min^{-1}$, N_2 : 100 $mL.min^{-1}$). Le solide obtenu possède une surface spécifique de 51 $m^2.g^{-1}$. La diffraction de rayons X permet d'identifier deux phases (

Figure VII.26). L'une correspond à l'oxyde de tantale Ta_2O_5 (ICDD 79-1375), tandis que l'autre peut correspondre indifféremment à $VTaO_4$ (équivalent à 0,5 $V_2O_5.Ta_2O_5$, ICDD 24-1261) ou TaO_2 (ICDD 77-2305). Ces phases correspondent à celles identifiées dans la publication de H. Wolff et al. [32]. L'azote inséré ne modifie pas la structure cristalline du catalyseur, expliquant l'identification exclusive d'oxydes cristallins. Néanmoins l'analyse chimique montre bien qu'il y a eu insertion d'azote, tout comme le changement de couleur.

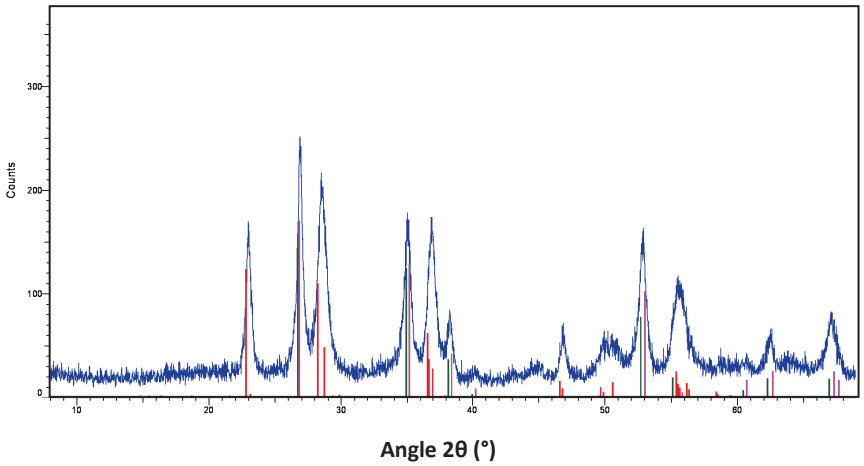


Figure VII.26. Diffractogramme des rayons X du catalyseur MgTaVON après nitruration.
(En rouge : Ta2O5, ICDD 79-1375 ; En violet : $VTaO_4$, équivalent à 0,5 $V_2O_5.Ta_2O5$, ICDD 24-1261 ;
En vert : TaO_2, ICDD 77-2305)

Propriétés catalytiques de MgTaVON

Le solide obtenu a été testé en ammoxydation du propane avec un temps de contact de 0,27 s et une composition équivalente à celle utilisée pour les catalyseurs VAlON. Les propriétés catalytiques sont présentées dans le Tableau VII.23.

Tableau VII.23. Résultats catalytiques en ammoxydation du propane du catalyseur MgTaVON. Température : 500 °C. $C_3H_8/O_2/NH_3/He$ = 1,25/3,14/2,4/1,7. Temps de contact 0,27 s.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		ACN	ACeN	COx	C_3H_6
MgTaVON	32	12	2	64	22

Le catalyseur est actif mais non sélectif. Le diffractogramme de rayons X du catalyseur après test ne montre aucune transformation du solide (Figure VII.27). Le catalyseur est donc stable à 500 °C mais n'est pas performant pour l'ammoxydation du propane et conduit principalement à son oxydation totale.

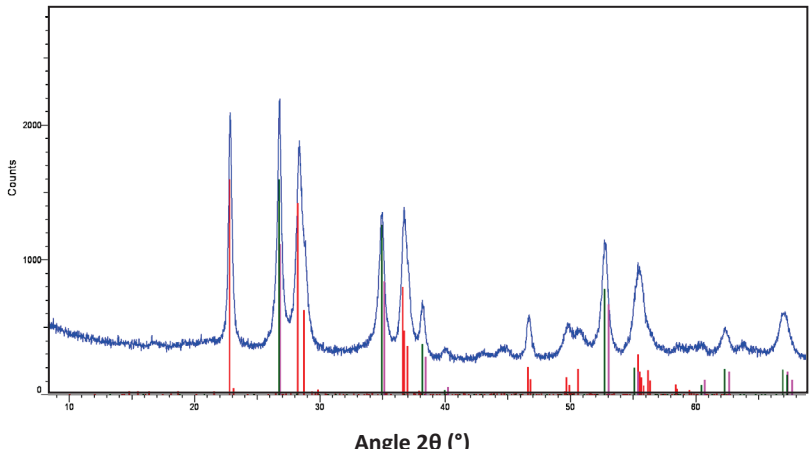


Figure VII.27. Diffractogramme de rayons X du catalyseur MgTaVON après test catalytique.
(En rouge : Ta2O5, ICDD 79-1375 ; En violet : $VTaO_4$, équivalent à 0,5 V_2O_5.Ta_2O5, ICDD 24-1261 ;
En vert : TaO_2, ICDD 77-2305)

VII.4.5 Système NiMoN

Le système NiMoN a été décrit comme actif en ammoxydation du propane par H. Zhang et al. [35]. Le meilleur rendement obtenu en acrylonitrile est de 28,5 % avec une conversion de 68,4 % à 500 °C, avec un nitrure NiMoN de rapport Ni/Mo égal à 1,0. Nous avons essayé de préparer un catalyseur du même type. Pour la synthèse du catalyseur, nous avons utilisé une méthode de synthèse de nitrure de nickel et molybdène mise au point au sein du laboratoire par S. Chouzier et al.

[36]. Cette méthode permet l'obtention par décomposition d'un complexe organique d'hexaméthylène-tétramine (noté HMTA) de nickel et de molybdène, de nitrures possédant une surface spécifique importante. L'objectif était donc à la fois de reproduire ces premiers résultats concernant une réactivité des nitrures de nickel et de molybdène et de les améliorer en utilisant des catalyseurs de plus grandes surfaces spécifiques.

Les complexes des précurseurs ont été synthétisés par précipitation en milieu aqueux d'heptamolybdate d'ammonium avec du nitrate de nickel et de l'hexaméthylènetétramine (HMTA). Durant sa décomposition, l'HMTA agit à la fois comme agent réducteur et comme source de carbone ou d'azote. Un large excès de HMTA permet d'incorporer la totalité des éléments métalliques dans le complexe précipité. Les complexes formés ont été décomposés sous ammoniac dilué dans l'air (20 % volumique, 150 $mL.min^{-1}$) à 650 °C. Une étape de passivation sous mélange O_2/N_2 à 1 % est réalisée pendant 4 h à 650 °C afin d'éviter une oxydation pyrophorique du solide lors de sa récupération. Le nitrure obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure VII.28). Le diffractogramme de rayons X met en évidence la présence d'une phase nitrure. Il est néanmoins impossible de distinguer si c'est la phase Ni_2Mo_3N (ICDD 89-4564) ou la phase Ni_3Mo_3N (ICDD 49-1336) dont les diffractogrammes sont proches. Le pic large à 38,4° 2θ correspond à l'oxyde de nickel NiO (ICDD 78-0429), probablement formé lors de la passivation de l'échantillon.

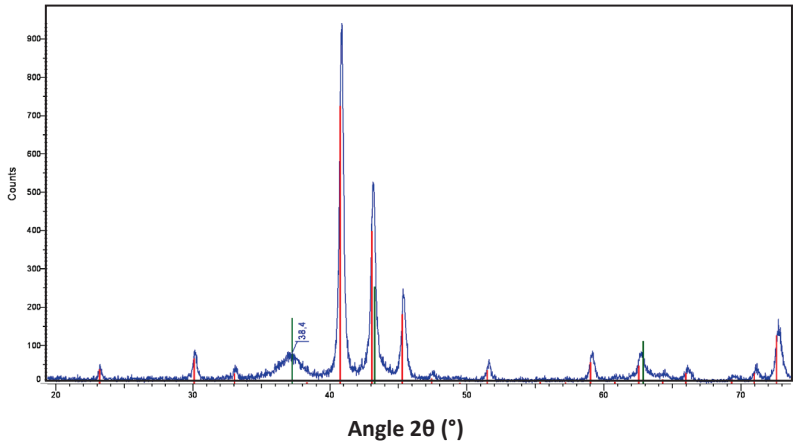


Figure VII.28. NiMoN obtenu par décomposition du complexe HMTA de Ni et Mo.
(En rouge : Ni_2MO_3N, ICDD 89-4564 ou Ni_3Mo_3N, ICDD 49-1336 ; En vert, NiO, ICDD 78-0429)

Les conditions réactionnelles utilisées par H. Zhang et al. correspondent à un mélange de réactifs très dilué. Les productivités obtenues sont donc naturellement plus faibles que celles obtenues avec l'ensemble des catalyseurs décrits dans ce manuscrit. Par conséquent, nous avons choisi de les tester dans des conditions identiques aux VAlON. Les catalyseurs, mis en présence du mélange réactionnel, entrainent la combustion du mélange et une exothermicité importante, la température dépassant en quelques secondes 650 °C. Nous avons vérifié qu'à dilution modérée, la même combustion se

produisait. Ces catalyseurs ne sont donc pas viables industriellement, et n'ont donc pas été plus étudiés. Le catalyseur après test a été caractérisé par diffraction des rayons X (Figure VII.29). Ce catalyseur a évolué vers un mélange de phases $NiMoO_4$ (ICDD 33-0948) et MoO_2 (ICDD 86-0135). Des traces de nitrures NiMoN (ICDD 49-1336) sont toujours présentes.

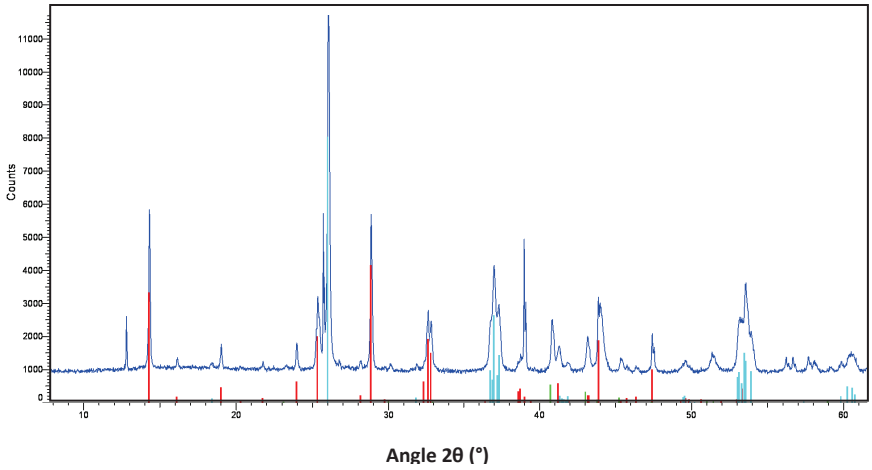


Figure VII.29. Diffractogramme de rayons X de NiMoN après test catalytique d'ammoxydation du propane. (Cyan : $NiMoO_4$, ICDD 33-0948 ; Rouge : MoO_2, ICDD 86-0135 ; Pics résiduels : NiMoN, ICDD 49-1336)

VII.5. Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre que le dopage des catalyseurs VAlON avec le bismuth ou le gallium n'amélioraient pas leurs propriétés catalytiques.

Nous avons ensuite recherché des effets de synergie en mélangeant mécaniquement le catalyseurs VAlON avec d'autres phases telles que les phases $LaVO_4$, M2, $VSbO_4$ et Sb_2O_3 connues soit pour leur activité catalytique dans l'oxydation ou l'ammoxydation d'alcanes légers, soit pour leur propension à donner des effets de synergie entre phases Aucune synergie de phase n'a pu être mise en évidence entre les catalyseurs VAlON et les phases $LaVO_4$, et M2. Dans le premier cas, bien que le mélange de phase soit stable en condition d'ammoxydation du propane, les propriétés catalytiques résultantes ne sont que l'addition des propriétés des catalyseurs seuls. Dans le second cas, la phase M2 n'est pas stable dans les conditions opératoires nécessaires au bon fonctionnement des catalyseurs VAlON, et se décompose en de multiples phases oxydes qui dégradent les performances catalytiques du catalyseur VAlON.

Par contre un effet de synergie a été mis en évidence avec les phases $VSbO_4$ et Sb_2O_3. Dans le premier cas, un faible ajout de la deuxième phase entraine une amélioration de la conversion à sélectivité égale, il pourrait donc être intéressant de tester ce mélange à plus haute conversion. Dans

le second cas, un effet de synergie particulier est observé. En effet, une légère baisse de la conversion, contrebalancée par une légère augmentation de sélectivité en acrylonitrile est observée mais avec une diminution drastique de la sélectivité en CO_x au bénéfice de celle en propène. La formation de phases mixtes observées par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman et l'observation de l'homogénéisation du mélange de phases après test catalytique montrent que l'antimoine migre à la surface du catalyseur VAlON et réagit pour former des cristallites de solutions solides du type $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$. Ce mélange de phase pourrait présenter un intérêt dans le cadre de l'utilisation d'un procédé de production avec recyclage afin de diminuer la formation de CO_x. Il a été montré précédemment par A. Andersson et al. [31] que la même phase $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$ était formée lors du dopage de la phase $VSbO_4$ par l'aluminium pour la réaction d'ammoxydation du propane, lequel dopage entrainait une amélioration forte de la sélectivité en acrylonitrile par isolation des sites catalytiques. Les rendements obtenus sur notre mélange de phases sont supérieurs à ceux obtenus sur une telle phase à 480 °C. La diminution de la sélectivité en CO_x est plutôt en contradiction avec les propriétés catalytiques de la phase $Al_{1-x}Sb_{1,0}V_xO_4$ à 15 % de conversion, suggérant que celle-ci ne constitue pas le site catalytique majoritaire, et que c'est l'isolation des sites du catalyseur VAlON qui permet cette amélioration des performances catalytiques. La RMN nous a permis de montrer la présence des espèces AlO_3N, identiques à celle formées dans les catalyseurs VAlON, confirmant la présence de cette dernière phase.

Concernant la recherche de nouveaux catalyseurs nitrures ou oxynitrures, les résultats obtenus mettent en évidence la difficulté de trouver des phases nitrures ou oxynitrures susceptibles d'être des catalyseurs stables à 500 °C en conditions d'ammoxydation du propane. Les catalyseurs VZrON, MoVON ou encore LaVON ne sont pas stables et se transforment en oxydes peu efficaces pour cette réaction. De même, le catalyseur NiMoN décrit comme actif en ammoxydation du propane n'est pas stable dans des conditions où la dilution n'est pas excessive, et aboutit à la formation de $NiMoO_4$. Seul l'ajout d'aluminium aux oxynitrures de vanadium et de zirconium a permis de stabiliser un catalyseur VZrAlON utilisable comme catalyseur. Néanmoins ces catalyseurs se sont avérés moins efficaces que les catalyseurs VAlON équivalents. Enfin l'oxynitrure MgTaVON s'est avéré stable en conditions d'ammoxydation du propane, mais conduit principalement à l'oxydation totale du propane.

VII.6. Références

[1] M. Saito, S. Watanabe, I. Takahara, M. Inaba, K. Murata, Catal. Lett., 89 (2003) 213.

[2] R.D. Shannon, Acta Cryst. A, 32 (1976) 751.

[3] R. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr., 325 (1969) 925.

[4] A. Zhang, J. Zhang, N. Cui, X. Tie, Y. An, L. Li, J. Mol. Catal. A, 304 (2009) 28.

[5] E.A. Mamedov, S.N. Shaikh, A. Araujo, US Patent 2007/0123730 A1 (2007).

[6] R.K. Grasselli, Top. Catal., 15 (2001) 93.

[7] R.G. Teller, J.F. Brazdil, R.K. Grasselli, J. Chem. Soc. Farad. Trans., 81 (1985) 1693.

[8] Y. Moro-oka, D.H. He, W. Ueda, in: Symposium on Structure–Activity Relationships in Heterogeneous Catalysis, Meeting, April 22–27, Am. Chem. Soc., Boston, (1990) 41.

[9] R.K. Grasselli, Top. Catal., 21 (2002) 79.

[10] P. Ruiz, B. Delmon, Catal. Today, 3 (1988) 199.

[11] P. Courtine, Solid State Chem. Catal., ACS Symposium Series, 279 (1985) 37.

[12] B. Delmon, G.F. Froment, Catal. Rev. Sci. Eng., 39 (1996) 69.

[13] J.F. Brazdil, M. Mehicic, L.C. Glaeser, M.A.S. Hazle, R.K. Grasselli, in: M.L. Deviney, J.L. Gland (Eds.), ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc., Washington, DC, vol. 288 (1985) 26.

[14] H. Ponceblanc, J.M.M. Millet, J.C. Vedrine, in: T. Oyama, G. High- tower (Eds.), ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc., Washington, DC, vol. 523 (1993) 262.

[15] Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Vaarkamp, M. Hatano, J. Catal., 169 (1997) 394.

[16] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, Top. Catal., 23 (2003) 55.

[17] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Stud. Surf. Sci. Catal., 112 (1997) 473.

[18] J. Holmberg, R.K. Grasselli, A. Andersson, Top. Catal., 23 (2003) 55.

[19] M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, J. Catal., 233 (2005) 234.

[20] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[21] E.M. Gaigneaux, H.M. Abdel Dayem, E. Godard, P. Ruiz, Appl. Catal. A, 202 (2000) 265.

[22] T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayou, M. Hatano, Stud. Surf. Sci. Catal., C. Li, Q. Xin (Eds) Elsevier, (1997) 473.

[23] U.S. Ozkan, Y.Cal. Mahesh, W. Kumtherkar, L. Zhang, J. Catal., 142 (1993) 182.

[24] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[25] B. Zhou, S. Ceckiewicz, B. Delmon, J. Phys. Chem., 91 (1987) 5061.

[26] E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon., Catal. Today, 32 (1996) 37.

[27] D. Martin, P. Kaur, D. Duprez, E. Gaigneaux, P. Ruiz, B. Delmon, Catal. Today, 32 (1996) 329.

[28] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knoezinger, J. Phys. Chem., 98 (1994) 11283.

[29] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon, H. Knözinger, J. Phys. Chem., 98 (1994) 11276.

[30] M.Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z.-F. Li, X. chen, W. Lu, J. Cryst. Growth, 268 (2004) 178.

[31] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[32] H. Wolff, M. Lerch, H. Schilling, C. Bähtz, R. Dronskowski, J. Solid State Chem., 181 (2008) 2684.

[33] H. Schilling, M. Lerch, A. Bröger, K.-D. Becker, H. Wolff, R. Dronskowski, T. Bredow, M. Tovar, C. Baehtz, J. Solid. State Chem., 179 (2006) 2416.

[34] T. Okubo, M. Kakihana, J. Alloys Compd., 256 (1997) 151.

[35] H. Zhang, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, Chem. Lett., 35 (2006) 36.

[36] S. Chouzier, P. Afanasiev, M. Vrinat, T. Cseri, M. Roy-Auberger, J. Solid State Chem., 179 (2006) 3314.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude de nombreux catalyseurs à base de nitrures ou d'oxynitrures ont été préparés et testés dans l'ammoxydation du propane. Un des premiers problèmes rencontrés a été la stabilité des catalyseurs testés en conditions de catalyse. En effet l'ammoxydation du propane, lorsqu'on cherche à atteindre des rendements élevés, requiert non seulement une température élevée, mais également un mélange gazeux riche en oxygène. La plupart des catalyseurs testés, tel que NiMoN, LaVON, MoVON ou encore ZrVON, sont apparus instables, se convertissant en oxydes peu performants pour la réaction. Il est intéressant de noter que ces mêmes catalyseurs testés dans l'ammoxydation de composés aromatiques comme la 3-picoline, à plus basse température, se sont avérés de bons catalyseurs, la température jouant également un rôle important dans la stabilisation des catalyseurs oxynitrures.

Quelques oxynitrures synthétisés ont présenté une bonne stabilité pour cette réaction. Il s'agit de l'oxynitrure de magnésium et de tantale dopé au vanadium MgTaVON, et les oxynitrures de vanadium, de zirconium et d'aluminium VZrAlON. L'oxynitrure MgTaVON est capable de convertir le propane, mais il conduit principalement à son oxydation totale, et les oxynitrures de vanadium, de zirconium et d'aluminium sont actifs et sélectifs mais n'égalent pas les catalyseurs VAlON qui ont été développés au cours des dernières années dans d'autres laboratoires. Il est intéressant de souligner que le catalyseur sans aluminium VZrON est instable et que c'est l'addition d'aluminium qui permet de stabiliser l'oxynitrure. Ces différents résultats nous ont alors incité à focaliser notre étude sur les oxynitrures VAlON et leur amélioration et nous avons dans un premier temps essayé de confirmer les résultats de la littérature concernant ces catalyseurs.

Une grande partie de nos résultats confirme ceux obtenus précédemment. L'existence d'un optimum de fonctionnement en fonction de la composition de la phase gazeuse, du temps de contact, ou de la température a été confirmée. L'activation de nos catalyseurs s'effectue sur une période de temps similaire à celle publiée. Cependant, des divergences de résultats sont apparues. Tout d'abord, La composition du mélange réactionnel a du être modifiée pour obtenir des sélectivités en acrylonitrile similaires à celles publiées. Il a ainsi été nécessaire de passer d'un rapport C_3H_8/NH_3 de 1 à 1,9. La seconde différence majeure est l'observation de la formation de propène quelles que soient les conditions réactionnelles utilisées. Cet intermédiaire est systématiquement formé, avec une sélectivité toujours supérieure à 8 %. Ce résultat a été confirmé lors de l'étude des propriétés catalytiques en fonction du temps de contact. Il est apparu qu'à très faible conversion, le propène était très majoritairement formé, et qu'il s'agissait du produit primaire principal de la réaction.

Le mécanisme de la réaction semble être similaire à celui publié pour d'autres catalyseurs tels que les catalyseurs MoVTeNbO, avec mécanisme de type Mars et van Krevelen, conduisant à l'insertion d'un azote dans la molécule de propène formée par le catalyseur.

Nous avons cherché à comprendre quelles étaient les propriétés structurales des oxynitrures de vanadium et d'aluminium qui étaient à l'origine de leurs propriétés catalytiques. Des catalyseurs ont pour cela été caractérisés par de multiples techniques, telles que la DRX, XES, XANES, XPS, RMN ^{27}Al, TPD NH_3 et CO_2. L'influence de paramètres tels que le rapport V/Al, le pH, la surface spécifique, le temps de contact a été étudiée. Le rapport V/Al optimal a été déterminé plus précisément dans cette étude. Le catalyseur optimal possède un rapport V/Al d'environ 0,30. Le taux maximal de substitution de l'oxygène par l'azote est aussi trouvé pour ce rapport V/Al. L'étude in situ en XES et XANES nous a permis de déterminer le degré d'oxydation moyen du vanadium massique en condition de catalyse, lequel est de 3,8. Cette réduction du vanadium correspond en fait à une réduction de la masse du catalyseur, tandis que la surface est probablement constituée en condition de catalyse d'espèces V^{4+} et V^{5+}. L'étude par RMN ^{27}Al a permis de démontrer que la nitruration nécessite la présence de vanadium, tandis que l'aluminium est nécessaire pour sa stabilité. En effet, le nitrure pur VN s'oxyde complètement dès 250 °C en présence de concentration faible d'oxygène [1]. La nitruration du catalyseur est dépendante à la fois de la température, du temps de traitement et du type de mélange gazeux utilisé. Les études effectuées ont permis de montrer que les sites nitrurés impliqués dans l'ammoxydation du propane sont principalement du type $O_xV\text{-}NH^{2-}\text{-}AlO_3$.

Des effets de synergie potentielle ont été étudiés entre des oxynitrures de vanadium et d'aluminium et d'autres phases afin d'améliorer les propriétés catalytiques. Aucune synergie n'a été mise en évidence entre cet oxynitrure et les phases $LaVO_4$ et M2. Seul un faible effet de synergie a été mis en évidence avec la phase $VSbO_4$. Pour un mélange de 8 % en poids de phase $VSbO_4$, la conversion se trouve améliorée de 3 % tout en maintenant une sélectivité équivalente à l'oxynitrure pur. Cet effet s'estompe dès que la teneur en phase $VSbO_4$ augmente au-delà de ces 8 %, la différence de surface spécifique entre les deux catalyseurs étant probablement trop importante. La substitution de l'oxynitrure aboutit à une perte de sites catalytiques dont l'effet est prépondérant sur les propriétés catalytiques.

Par contre un effet de synergie a été mis en évidence entre l'oxyde Sb_2O_3 et l'oxynitrure VAlON. Le mélange optimal correspond à un mélange à 25 % en poids de Sb_2O_3 pour une GHSV de 0,36 s, à 500 °C et avec un mélange réactionnel identique à celui utilisé pour le catalyseur VAlON pur. En conditions réactionnelles on observe la formation en surface de la phase $Al_{1-x}SbV_xO_4$, identifiée par DRX et spectroscopie Raman. La RMN a permis à la fois de constater l'augmentation des espèces

octaédriques, dûe aux aluminiums présents au sein de la structure rutile de cette phase mixte, et la formation d'espèces AlO_3N, confirmant la présence en surface de sites catalytiques de l'oxynitrure VAlON. Cette phase $Al_{1-x}SbV_xO_4$ a été identifiée dans une étude précédente par Andersson et al. qui ont montré que l'aluminium permettait l'isolation des sites actifs dans la phase active $VSbO_4$ [2] et ainsi d'augmenter la sélectivité et le rendement en acrylonitrile. Dans notre cas cette phase ($Al_{1-x}SbV_xO_4$) permet de réduire fortement l'oxydation totale du propène tout en maintenant un rendement en acrylonitrile élevé. L'augmentation de la teneur en Sb_2O_3 du mélange conduit à une diminution très importante de la conversion, probablement en raison d'un trop fort recouvrement de la surface du catalyseur par la phase $Al_{1-x}SbV_xO_4$, moins active que le VAlON.

Enfin une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs a été mise au point à partir d'un complexe oxalate de vanadium et d'aluminium qui est décomposé par ozonation, et nitruré en conditions réactionnelles. Ce catalyseur s'avère plus actif et sélectif que les catalyseurs préparés par co-précipitation. La vitesse de transformation du propane est plus de quatre fois supérieure à celle observée sur un catalyseur VAlON. Cet oxynitrure a été caractérisé par les différentes techniques utilisées pour les oxynitrures classiques. La RMN et l'XPS montrent que ce solide est nitruré, mais avec des teneurs en espèces NH^{2-} beaucoup plus faibles. La RPE indique que le taux d'isolation des espèces V^{4+} y est de 1 pour 2, taux qui est très largement supérieur à celui observé dans les catalyseurs précipités (1 pour 10). Or, les études XANES et XES ont mis en évidence que le degré d'oxydation moyen du catalyseur en conditions réactionnelles était de 3,8. Il est donc raisonnable de penser que les espèces formées en surface sont peu différentes de celles formées dans la masse, et que cette isolation des vanadiums IV traduit l'isolation générale des sites de vanadium de ce catalyseur. Cette isolation semble donc avoir un effet très conséquent sur l'activité du catalyseur, ainsi que sur la sélectivité. Un calcul approximatif des vitesses de transformation du propane sur les catalyseurs, rapportées à la quantité de sites isolés identifiés par RPE tendrait à montrer que la transformation du propane dépend directement de la quantité de ces sites en surface.

Concernant le mécanisme d'activation du propane (rupture de la première liaison C-H du groupement méthyl) deux hypothèses principales peuvent être faites. En effet on peut considérer soit une rupture hétérolytique (type A) qui se ferait sur un couple de sites acide-base avec l'abstraction d'un ion hydrure sur un site acide de Lewis qui correspondrait dans notre cas à un ion vanadyle, soit une rupture homolytique (type B) sur un oxygène présentant un caractère radicalaire avec formation d'un radical propyle qui serait à son tour déshydrogéné. Nous avons vu que la nitruration des catalyseurs entrainait la formation de sites plus basiques. On se trouverait donc dans un cas favorable pour un mécanisme de type A. Néanmoins nous avons également montré que l'isolation de site était un paramètre très important pour générer des sites actifs et sélectifs à la surface des catalyseurs. Dans

ce cas, Rozanska et al. ont suggéré que de telles espèces étaient des sites actifs pour un mécanisme de type B en permettant, grâce à un transfert électronique entre le vanadium et l'oxygène du groupement vanadyle, de générer des espèces oxygènes ayant un fort caractère radicalaire capable d'activer une première liaison C-H d'un alcane (Figure 1)[3].

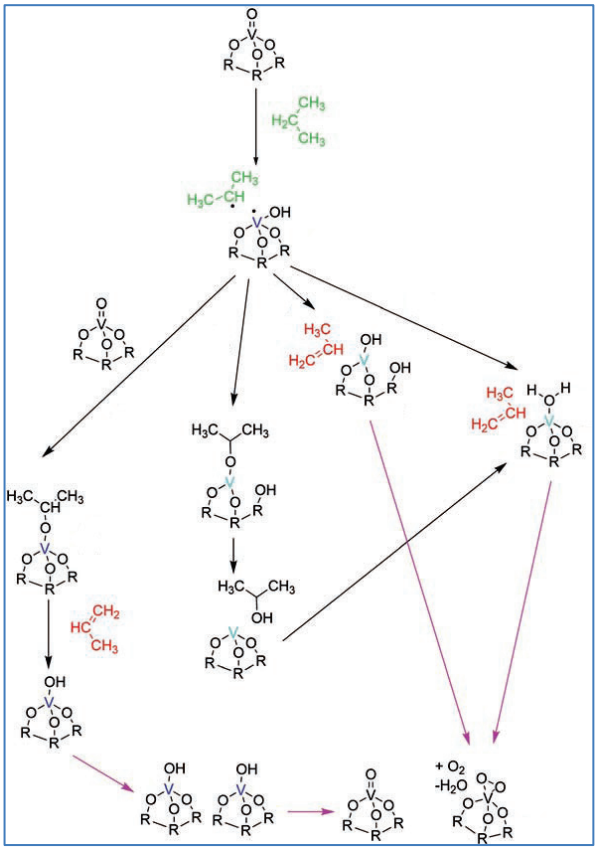


Figure 1. Mécanisme d'activation du propane sur système possédant un site isolé d'oxyde de vanadium [4].

Il est donc difficile à partir de nos résultats de déterminer exactement le mécanisme d'activation du propane bien qu'un mécanisme de type B soit plus en phase avec nos résultats. Nous avons montré que les sites basiques n'étaient formés que lorsque la nitruration des catalyseurs était très profonde avec la formation de N^{3-} dans la masse du catalyseur et que l'on ne retrouvait pas ces espèces dans tous les catalyseurs après test, notamment pas dans ceux générés in situ qui sont pourtant les plus actifs.

Références

[1] A. Glaser, S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, Surf. Sci., 609 (2007) 1153.

[2] A. Andersson, S. Hansen, A. Wickman, Top. Catal., 15 (2001) 103.

[3] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 6041.

[4] R. Schlögl, Concepts in Selective Oxidation of Small Alkane Molecules, Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis, WILEY-VCH, Eds Noritaka Mizuno, 1 (2009) 1.

RESUME : L'acrylonitrile est un intermédiaire de l'industrie chimique pour la synthèse de nombreux polymères et revêtements. Il est produit à partir de propène qui devient de plus en plus cher et rare. Ce projet visait à développer de nouveaux catalyseurs à base de nitrures ou d'oxynitrures permettant d'utiliser le propane moins cher et abondant, qui présente un intérêt industriel vu son potentiel économique et sa durabilité, puisque son exploitation comme précurseur chimique permettrait d'utiliser plus efficacement les ressources naturelles. De nombreux solides ont été préparés et testés comme catalyseurs. Certains se sont avérés instables dans les conditions de réaction comme les oxynitrures VZrON, MoVON, et LaVON. D'autres comme MgTaVON et VZrAlON sont apparus stables mais soit faiblement actifs ou non sélectifs. L'étude s'est focalisée sur les oxynitrures VAlON et leur amélioration. Ils ont été caractérisés par de multiples techniques, telles que la DRX, XES, XANES, XPS, RMN ^{27}Al, TPD NH_3 et CO_2. L'influence de paramètres tels que le rapport V/Al, le pH, la surface spécifique, le temps de contact ont été étudiés. Le catalyseur optimal possède un rapport V/Al d'environ 0,30. Les études ont permis de montrer que les sites nitrurés impliqués dans l'ammoxydation du propane sont du type $O_xV\text{-}NH^{2-}\text{-}AlO_3$ et que le degré d'oxydation moyen du vanadium en condition de catalyse est de 3,8. Une nouvelle méthode de préparation des catalyseurs a été mise au point à partir d'un complexe oxalate de vanadium et d'aluminium qui est décomposé par ozonation, et nitruré en conditions réactionnelles. Ce catalyseur s'avère plus actif et sélectif que les catalyseurs préparés par co-précipitation.

TITRE en anglais : Study of catalysts based on nitrures and oxynitrures for propane ammoxidation.

SUMMARY: Acrylonitrile is an intermediate of the chemical industry, used for synthesis of numerous polymers and coating. It is produced by ammoxidation of propene, which becomes rare and expensive. This project aimed to develop new catalysts based on nitrides and oxynitrides allowing to use abundant and cheaper propane as starting product. Propane presents an industrial interest in view of its economical potential and durability and because its exploitation as chemical precursor would allow to use natural resources more efficiently. Numerous oxynitrides based catalysts have been prepared and tested as catalysts. Some of them were shown to be unstable in reaction conditions, like VZrON, MoVON, and LaVON, some were shown to be stable but either weakly active or not selective like MgTaVON and VZrAlON. The study has been focused on VAlON oxynitrides. These catalysts have been characterized by several techniques, like XRD, XES, XANES, XPS, ^{27}Al-NMR, NH_3 and CO_2-TDP and the influence of several parameters on their catalytic properties have been studied. The results of these studies have confirmed that these catalysts were very efficient for the reaction and shown that the optimal catalyst had a V/Al ratio around 0.30 with an average oxidation state of vanadium in catalytic condition around 3.8. A nitridation site has been proposed corresponding to $O_xV\text{-}NH^{2-}\text{-}AlO_3$ species. Finally a new preparation method has been discovered with the synthesis of an oxalate of vanadium and aluminum complex, which is decomposed by ozonation, and nitrided in reaction conditions. This catalyst showed improved activity and selectivity compared to co-precipitated catalysts.

DISCIPLINE : Catalyse

MOTS-CLES : Ammoxydation, propane, acrylonitrile, VAlON, oxynitrures, nitrures, RMN, XES, XANES, DRX, TPD, dopage, synergie.

KEYWORDS : ammoxydation, propane, acrylonitrile, VAlON, oxynitrides, nitrides, NMR, XES, XANES, XRD, TPD, doping, synergy.

Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
2, avenue Albert Einstein
69626 Villeurbanne Cedex