



Mémoire/Full paper

Préparation, caractérisation et réactivité de l'acide 1-vanado-11-molybdo-phosphorique supporté sur des matériaux silicatés mésoporeux dans l'oxydation du propène

Preparation, characterization and reactivity of 1-vanado-11-molybdo-phosphoric acid supported on mesoporous silicate materials in the propene oxidation

Siham Benadji^{a,*}, Pierre Eloy^b, Alexandre Léonard^{c,d}, Bao-Lian Su^c, Chérifa Rabia^a, Eric M. Gaigneaux^b

^aLaboratoire de chimie du gaz naturel, faculté de chimie, université des sciences et de la technologie Houari-Boumediene (USTHB), BP 32 El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie

^bInstitute of condensed matter and nanosciences (IMCN), division molecules, solids and reactivity (MOST), Croix du Sud 2/17, université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

^cLaboratoire de chimie des matériaux inorganiques (CMI), ISIS, facultés universitaires Notre-Dame-de-la-Paix (FUNDP), 61, rue de Bruxelles, 5000 Namur, Belgique

^dLaboratoire de génie chimique, B6a, université de Liège, 4000 Liège, Belgique

I N F O A R T I C L E

Historique de l'article :

Reçu le 14 septembre 2011

Accepté après révision le 8 juin 2012

Disponible sur internet le 15 juillet 2012

Mots clés :

Polyoxométallates

Catalyseurs supportés

Matériaux mésoporeux

Oxydation

Catalyse hétérogène

Keywords:

Polyoxometalates

Supported catalysts

Mesoporous materials

Oxidation

Heterogeneous catalysis

R É S U M É

L'hétéropolyacide (HPA), $H_4PMo_{11}VO_{40}$ a été supporté avec 30 % en poids par la méthode d'imprégnation sèche sur des matériaux mésoporeux de type HMS, CMI-1 et SBA-15. L'état du HPA et ceux des supports ont été examinés par physisorption d'azote, diffraction des rayons X, spectroscopies FT-IR, DRIFT et de photoémission X (XPS), analyse thermique (TG-ATD) et par microscopie électronique à balayage (MEB). L'effet du support sur le comportement catalytique de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ a été étudié dans l'oxydation du propène à 350 °C. Il a été montré que la présence de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, modifie les propriétés texturales des matériaux mésoporeux (forte diminution de surface spécifique) sans détruire leur structure. L'interaction support-hétéropolyacide conduit à la formation d'espèces de surface $(SiOH_2^+)(H_3PMo_{11}VO_{40}^-)$ plus stables que les espèces $H_4PMo_{11}VO_{40}$ et qui semblent être les sites actifs dans l'oxydation du propène.

© 2012 Publié par Elsevier Masson SAS pour l'Académie des sciences.

A B S T R A C T

The $H_4PMo_{11}VO_{40}$ heteropolyacid (HPA) was supported at 30 wt.% by the dry impregnation method on HMS, CMI-1 and SBA-15 mesoporous materials. The state of the HPA and those of the supports were examined by nitrogen physisorption, X-ray diffraction, (DR) FT-IR and X-ray photoelectron spectroscopies, thermal analysis (TG-ATD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of support on the catalytic behavior of $H_4PMo_{11}VO_{40}$ was studied in the propene oxidation at 350 °C. It was shown that the presence of $H_4PMo_{11}VO_{40}$, modifies the textural properties of mesoporous materials (decrease of surface area) without destroying their structure. The interaction support-heteropolyacid leads to the formation of $(SiOH_2^+)(H_3PMo_{11}VO_{40}^-)$ surface

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : s_benadji@yahoo.fr (S. Benadji), c_rabia@yahoo.fr (C. Rabia).

species more stable than $H_4PMo_{11}VO_{40}$ species and that appear to be the active sites in the propene oxidation.

© 2012 Published by Elsevier Masson SAS on behalf of Académie des sciences.

1. Introduction

L'utilisation des hétéropolyacides de type Keggin (HPA) de formule générale $H_n[XM_{12}O_{40}]$, où $X = P$ ou Si et $M = Mo$ ou W ne cesse de s'accroître ces dernières années tant en catalyse d'oxydation [1–9], qu'en catalyse acide [10–13], aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. Leurs performances catalytiques sont essentiellement liées à leur caractère bifonctionnel (redox et acido-basique). Cependant, les inconvénients majeurs des hétéropolyacides phosphomolybdiques sont leur faible surface spécifique ($\approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$) et leur mauvaise stabilité thermique.

Il a été rapporté que l'utilisation d'un support permettrait d'améliorer les propriétés catalytique et thermique des hétéropolyacides. Parmi les différents supports utilisés, tels que SiO_2 [14], charbon actif [15], TiO_2 [16], polymères [17], MCM-41 [18–20], SBA-3 [21], SM-MCF [22], SBA-15 [23], HMS [6,24–26] et CMI-1 [27], les matériaux silicates à mésoporosité contrôlée ont été trouvés particulièrement attractifs. Ce sont des tamis moléculaires de grande surface spécifique ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), de volume poreux élevé (jusqu'à $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) et avec des pores dont la taille est comprise entre 2 et 10 nm. En plus, ils présentent des stabilités hydrothermale et thermique importantes. Il a été montré que les propriétés des HPAs supportés sont liées à la nature du support et à la masse de la phase active. Ainsi, les supports basiques avec de faibles charges d'espèces actives conduisent à la décomposition de l'hétéropolyacide, contrairement aux supports acides ou neutres. Pour éviter cette décomposition, il a été conseillé d'utiliser des pourcentages élevés en masse active (20–50 %) [18,19,23,24].

Dans ce travail, le choix s'est porté sur l'utilisation de matériaux silicates mésoporeux de type Hexagonal Mesoporous Silica (HMS), Chimie des matériaux inorganiques (CMI-1) et Santa Barbara n° 15 (SBA-15) pour supporter l'hétéropolyacide, $H_4PMo_{11}VO_{40}$. La méthode d'imprégnation sèche a été appliquée en utilisant 30 % en poids d'acide. Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques et testés dans l'oxydation du propène à $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des matériaux

Les matériaux HMS, CMI-1 et SBA-15 ont été préparés selon les procédés rapportés par Tanev et al. [28,29], Léonard et al. [30–32] et Stucky et al. [33,34], respectivement. L'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ noté ($PMo_{11}V$) a été synthétisé selon la méthode classique de Tsigdinos et Hallada [35]. Trente pour cent de $PMo_{11}V/HMS$, 30 % de $PMo_{11}V/CMI-1$ et 30 % de $PMo_{11}V/SBA-15$ ont été préparés par imprégnation sèche : un volume d'une solution aqueuse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $15H_2O$ (pH 0,75) est versé

goutte à goutte sous agitation sur 700 mg de support. Après séchage à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 heures sous air, le solide est broyé dans un mortier. Le volume de la solution d'acide utilisé est idéalement égal au volume poreux du support (mesuré par physisorption d'azote) qui est de 1,45, 0,92 et $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour HMS, CMI-1 et SBA-15, respectivement.

2.2. Caractérisation physico-chimique

Les compositions chimiques et pourcentages en poids de P, Mo, V et Si dans les matériaux ont été déterminés sur un spectrophotomètre d'émission atomique (AES) de type « ICP Thermo Jarrel Ash IRIS ADVANTAGE » à lecture radiale, équipé d'un détecteur CID couvrant des longueurs d'ondes de 175 à 800 nm.

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été effectuées par physisorption d'azote en utilisant un appareil de type Tristar 3000 de Micromeritics, après dégazage sous un vide de 5,33–6,67 Pa pendant 15 heures, à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les supports et à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les autres solides.

Les diffractogrammes des RX ont été réalisés dans la zone de 2θ variant entre $0,5^\circ$ et 10° en utilisant un diffractomètre Panalytical X'pert pro et dans la gamme variant entre 10° et 70° sur un diffractomètre Siemens D5000, en utilisant dans les deux cas la raie $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à 40 kV et 40 mA. L'indexation des raies de diffraction et l'identification des phases ont été réalisées en utilisant un logiciel DIFFRACTAT comprenant une base de données des fichiers ICDD-JCPDS.

Les spectres FT-IR et DRIFT ont été enregistrés à température ambiante au moyen d'un spectromètre infrarouge Equinox 55 (Brücker) à transformée de Fourier, dans la région $4400\text{--}370 \text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le rapport signal/bruit a été optimisé par accumulation de 100 interférogrammes par spectre dans le cas des analyses effectuées en mode transmission en utilisant 30–80 % en poids d'échantillon, mélangés avec du KBr sec et pressés sous forme de pastilles à 4 tonnes/ cm^2 et 200 interférogrammes par spectre dans le cas du DRIFT. Pour ce dernier, l'échantillon dilué avec du KBr (1:100) est placé dans une cellule Spectratech, opérant sous air afin de diminuer le risque de réduction.

L'analyse par MEB a été effectuée à l'aide d'un microscope LEO 983 GEMINI, équipé d'une source d'émission d'électrons fonctionnant avec une tension d'accélération de 1 kV.

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (TG-ATD) ont été réalisées avec un appareil Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Des masses d'environ 2 à 50 mg d'échantillons, mises dans des creusets en alumine, sont soumises à des traitements de 25 à 500, 600 ou $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, pour HPA, HPA/support ou support seul, respectivement, avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sous un flux d'air horizontal de $100 \text{ mL}/\text{min}$.

Les analyses XPS ont été exécutées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra (de la firme Kratos Analytical, Manchester, Royaume-Uni). Les mesures ont été réalisées grâce à une source de rayons X monochromatique issue de la raie $K\alpha$ de l'aluminium (le courant d'émission de la source est fixé à 10 mA et 15 kV). Les échantillons pulvérulents ont été pressés dans des cupules en acier inoxydable de 4 mm de diamètre et de 0,5 mm de profondeur et introduits la veille de l'analyse dans la chambre de prétraitement du spectromètre à température ambiante. La pression dans la chambre de l'analyse est de l'ordre de 10^{-6} Pa. L'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'axe du détecteur est de 0° . Le mode hybride du grossissement de l'objectif a été utilisé avec une ouverture de fente qui donne une région analysée de $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. L'énergie de passage de l'analyseur hémisphérique est de 40 eV. La charge développée en surface est compensée par un canon à électrons couplé à une lentille magnétique. Dans ces conditions, la résolution d'énergie donne une largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de l'Ag 3d5/2 à environ 1,0 eV. La stabilisation de la charge est réalisée en utilisant l'Axe Kratos de l'appareil. La séquence suivante de spectres a été enregistrée : C 1s, O 1s, Si 2p, P 2p, Mo 3d, V 2p et C 1s une seconde fois pour vérifier l'effet de charge en fonction du temps et l'absence de dégradation de l'échantillon durant l'analyse. Les énergies de liaison sont calculées par rapport à la référence interne C–(C,H) du pic C 1s fixé à 284,8 eV. L'énergie de passage au niveau de l'analyseur est de 160 eV. Les spectres ont été décomposés avec le programme CasaXPS (Logiciel Casa Ltd., Royaume-Uni) avec un rapport Gaussian/Lorentzian (70/30 %) et après soustraction de la ligne de base linéaire. Les fractions molaires ont été calculées en utilisant des pics de surfaces normalisés sur la base des paramètres d'acquisition, des facteurs de sensibilité fournis par le fabricant et de la fonction de transmission.

2.3. Activité catalytique

L'oxydation du propène a été réalisée à pression atmosphérique dans un domaine de températures de 200 à 400 °C, en utilisant un microréacteur tubulaire en quartz sous forme de U à lit fixe. La température de la réaction a été réglée avec un régulateur PID couplé à un thermocouple coaxial, en contact avec le lit catalytique. Deux cent dix, 90 ou 300 mg de support seul, HPA à l'état massif ou HPA supporté, respectivement ont été utilisés

(\emptyset comprise entre 200 et 315 μm). Au-dessus du catalyseur ont été introduits des grains de quartz ($\emptyset > 315 \mu\text{m}$) en remplissant toute la section du réacteur. Le catalyseur a été chauffé jusqu'à la température de réaction (10 °C/min) en présence du mélange réactionnel composé de 10 % C_3H_6 , 20 % O_2 et 70 % He, dont le rapport en volume est de 1/2/7. Le débit total est de 30 mL/min. Les analyses des réactifs et produits ont été réalisées en ligne, en utilisant un chromatographe DELSI NERMAG équipé d'un FID pour les produits oxygénés. Les hydrocarbures, CO_x et O_2 ont été analysés avec un chromatographe INTERSMAT IGC 12 M équipé d'un TCD et possédant deux colonnes Haysep Q (2 m) et molecular sieve 5A (2 m) montées en parallèle à 80 °C.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Analyse chimique

Le Tableau 1 représente les résultats de l'analyse chimique des différents matériaux. Avant et après imprégnation de l'hétéropolyacide sur les supports HMS, CMI-1 et SBA-15, les nombres d'atomes de phosphore (0,98–1,01) et de vanadium (1,00–1,02) calculés en considérant 11 atomes de molybdène par unité de Keggin sont en très bon accord avec les valeurs théoriques.

3.2. Caractérisation texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote correspondant aux différents matériaux mésoporeux, HMS, CMI-1 et SBA-15 sont de type IV (Fig. 1) (cf. IUPAC), avec des boucles d'hystérésis de type H1 caractérisées par des paliers de saturation. Il a été rapporté que la boucle d'hystérésis H1 est caractéristique des matériaux mésoporeux avec une distribution étroite de pores [30,32, 36–39].

Sur ces isothermes, on distingue trois régions. Selon la théorie BET, la première région située aux faibles pressions relatives correspond à la formation d'une monocouche. La seconde région correspondant à la condensation capillaire, est observée dans les cas de la HMS et la CMI-1 au-delà d'une pression relative de l'ordre de 0,4 et dans le cas de la SBA-15 à une pression relative plus élevée ($\sim 0,65$). Cette condensation renseigne sur la taille des pores. La troisième région située au-delà des pressions relatives de 0,52 pour la CMI-1 et 0,9 pour la SBA-15, correspond à un plateau de

Tableau 1

Composition chimique à partir de l'ICP de PMo_{11}V , HMS, CMI-1, SBA-15, $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{CMI-1}$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$.

Matériaux	Quantité				P^a	Mo^a	V^a	P/Si	Mo/Si	V/Si
	Si (%)	P (%)	Mo (%)	V (%)						
PMo_{11}V	–	1,44	49,34	2,39	0,99	11,00	1,00	–	–	–
HMS	44,91	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CMI-1	41,62	–	–	–	–	–	–	–	–	–
SBA-15	41,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$	30,27	0,39	13,61	0,65	0,98	11,00	1,00	0,012	0,132	0,012
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{CMI-1}$	28,66	0,40	13,63	0,66	1,00	11,00	1,00	0,013	0,139	0,013
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$	27,30	0,46	15,54	0,76	1,01	11,00	1,02	0,015	0,167	0,015

^a Nombre d'atomes par unité de Keggin [PMo_{11}V]⁴⁻.

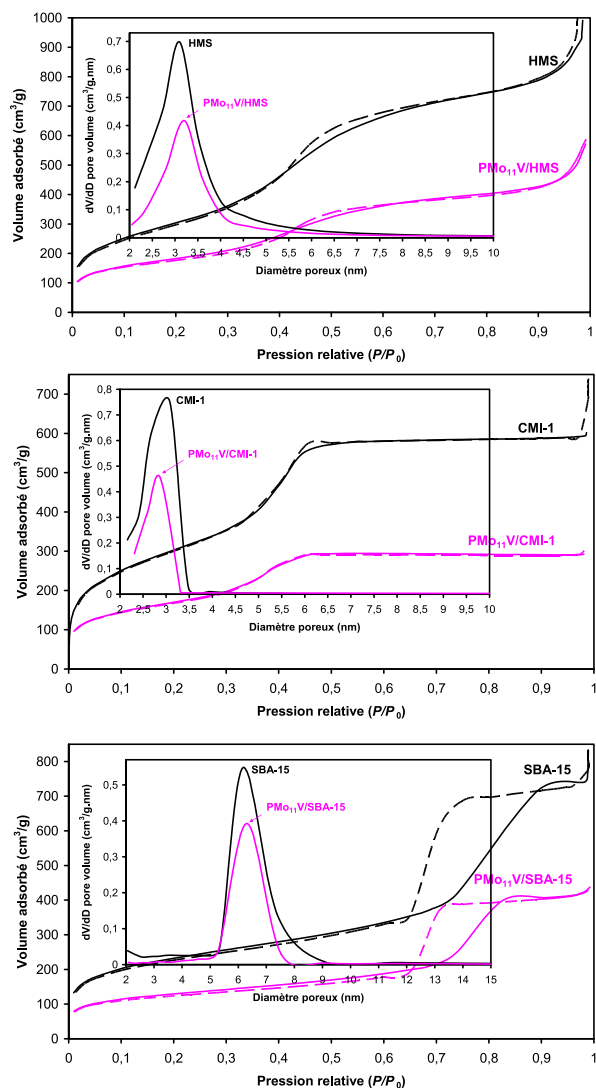


Fig. 1. Isothermes d'adsorption–désorption d'azote et distributions de taille de pores déterminées par BJH des matériaux mésoporeux purs et supportés de PMo_{11}V .

saturation. Ce plateau suggère pour ces deux matériaux que la macroposité interparticulaire est faible. Dans le cas de la HMS, une croissance asymptotique est observée à $P/P_0 > 0,85$. Cette croissance suggère une macroposité de texture interparticulaire significative [22].

L'ajout de l'hétéropolyacide, PMo_{11}V , au support conduit à des isothermes d'adsorption–désorption d'azote (Fig. 1) similaires à celles des matériaux purs avec cependant des inflexions moins importantes indiquant une diminution de la mésoposité des supports, notamment dans le cas de la HMS et la CMI-1 montrant que leurs mésopores se retrouvent ainsi fermés à un bout, alors que la réminiscence de la boucle d'hystérèse dans le cas de la SBA-15 montre que les mésopores restent ouverts aux deux extrémités.

Le Tableau 2 montre les différents résultats de caractérisation physique des solides. La HMS et la CMI-1 possèdent des surfaces spécifiques de 1129 et 1114 m^2/g , respectivement, supérieures à celle de la SBA-15 (792 m^2/g) et des diamètres de pore similaires 3,10–3,08 nm, mais inférieurs d'un facteur de 2 à celui de la SBA-15 (6,17 nm). Cette dernière possède des parois environ deux fois plus larges que celles des deux autres matériaux, CMI-1 et HMS (4,80 contre 2,53 et 2,36 nm, respectivement). Le volume poreux ne suit pas la même tendance. Ainsi, HMS et SBA-15 ont des volumes poreux du même ordre de grandeur (1,45 et 1,20 cm^3/g , respectivement), supérieurs à celui de la CMI-1 (0,92 cm^3/g). Ces différences physiques entre les trois supports sont probablement liées à la morphologie du matériau comme le montrent les micrographies MEB (Fig. 3). Ces résultats montrent que les matériaux synthésés sont bien des matériaux mésoporeux qui diffèrent par leurs propriétés physiques.

Après imprégnation de 30% en poids de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, la surface BET (S_{BET}) et le volume poreux (V_p) des trois supports, diminuent d'un facteur de l'ordre de 2. Ainsi, ils passent respectivement pour la HMS, de 1129 à 650 m^2/g et de 1,45 à 0,84 cm^3/g , pour la CMI-1, de 1114 à 610 m^2/g et de 0,92 à 0,45 cm^3/g et pour la SBA-15, de 792 à 437 m^2/g et de 1,2 à 0,65 cm^3/g . La diminution de la surface externe et celle du volume poreux dans les systèmes HPA supportés sur MCM-41 [18,19,40], SBA-3 [21] et HMS [24,25,41] ont déjà été rapportées. Cela a été attribué au colmatage des mésopores du support par les hétéropolyanions ou à

Tableau 2

Caractéristiques physiques des solides PMo_{11}V , HMS, CMI-1, SBA-15, $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$, $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{CMI-1}$ et $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$.

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	$\varnothing_{\text{BJH}}^c$ (nm)	Volume poreux ^d (cm^3/g)	$d(1,0,0)$ (nm)	a_0^e (nm)	WT_t^f (nm)
V1	6 ^a	5,51	0,01	–	–	–
HMS	1129 ^b	3,10	1,45	4,73	5,46	2,36
CMI-1	1114 ^b	3,08	0,92	4,86	5,61	2,53
SBA-15	792 ^b	6,17	1,20	9,50	10,97	4,80
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$	650 ^a	3,20	0,84	4,65	5,37	2,17
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{CMI-1}$	610 ^a	2,88	0,45	4,82	5,57	2,69
$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$	437 ^a	6,31	0,65	9,85	11,37	5,06

^a Surface BET mesurée après dégazage à 130 °C.

^b Surface BET mesurée après dégazage à 350 °C.

^c Diamètre poreux moyen déterminé par la méthode B.J.H (volume poreux dV/dD , modèle des pores cylindriques).

^d Volume poreux déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption–désorption d'azote pour $P/P_0 = 0,98–0,99$.

^e Paramètre de maille $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

^f Épaisseur moyenne des parois $\text{WT}_t = a_0 - \varnothing_{\text{BJH}}$.

l'effondrement partiel des parois du support. La diminution de ces paramètres peut être également expliquée par la pénétration des molécules du HPA dans les mésopores des supports. En effet, cette pénétration pourrait se produire en raison du diamètre de l'unité de Keggin qui est d'environ 12 Å comparé à celui des mésopores qui est de 31, 30,8 et 61,7 Å pour la HMS, CMI-1 et SBA-15, respectivement. Cependant, dans le cas de ce travail, le fait que le volume poreux diminue, alors que le diamètre des pores semble le même après introduction du HPA (3,10–3,20, 3,08–2,88 et 6,17–6,31 nm en présence de HMS, CMI-1 et SBA-15, respectivement) suggérerait sur la base de l'hypothèse proposée par Navez et al. [42] que les espèces actives ne pénètrent pas à l'intérieur des pores mais restent plutôt à la surface du support.

Le Tableau 2 montre également que les caractéristiques cristallographiques du matériau SBA-15 se distinguent de celles des deux autres matériaux avec des paramètres a_0 de 10,97 nm et d_{100} de 9,50 nm contre, respectivement 5,46 nm et 4,73 nm pour la HMS et 5,61 nm et 4,86 nm pour la CMI-1. La variation de ces deux paramètres est plus marquée après imprégnation de l'hétéropolyacide sur la SBA-15 avec une augmentation de a_0 de 10,97 à 11,37 nm et de 9,50 à 9,85 nm pour d_{100} .

3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Fig. 2 montre les diffractogrammes RX des différents systèmes aux bas (2θ : 0,5–10°) et hauts angles (2θ : 10–70°). Contrairement au diffractogramme RX de la HMS montrant un seul pic à $2\theta = 1,9^\circ$ correspondant au plan (1 0 0), ceux de la CMI-1 et la SBA-15 (Fig. 2b et c) montrent trois pics relativement bien résolus dans la zone d'angles de 2θ : 1–4°, qui peuvent être indexés comme suit (1 0 0), (1 1 0) et (2 0 0). Le pic intense (1 0 0) attribué à la réflexion primaire confirme l'homogénéité de la taille de pores. Il est situé à $2\theta = 0,93^\circ$ pour la SBA-15, et $2\theta = 1,8^\circ$ pour la CMI-1. La présence des pics de réflexions secondaires (1 1 0) à $2\theta = 3,1^\circ$ et (2 0 0) à $2\theta = 3,6^\circ$ sur le diffractogramme de la CMI-1 et à $2\theta = 1,5^\circ$ et $2\theta = 1,8^\circ$, respectivement sur celui de la SBA-15, confirme la symétrie hexagonale ($p6mm$) dans l'arrangement des canaux de ces deux matériaux [30–33].

Les diffractogrammes RX des systèmes, HPA/support, montrent les principales réflexions des matériaux HMS, CMI-1 ou SBA-15 mais avec un léger décalage et des intensités plus faibles. Cela suggère que leur structure mésoporeuse est préservée mais avec un effondrement partiel des parois dû à la présence de l'hétéropolyacide [6,18–20,27,38,40,43].

Aux hauts angles (Fig. 2), les diffractogrammes RX des trois supports présentent un large pic entre $2\theta = 15$ et 40° assigné à la silice amorphe [14,41]. Contrairement aux bas angles, après imprégnation du PMo_{11}V , le pic n'a pas diminué d'intensité mais s'est légèrement déplacé vers des angles plus élevés. Aucune phase cristalline de l'HPA n'est observée sur les diffractogrammes des systèmes, HPA/support. Cela suggère que les espèces hétéropolyanioniques sont finement dispersées à la surface du support [6,18,22,24,27,41,44,45].

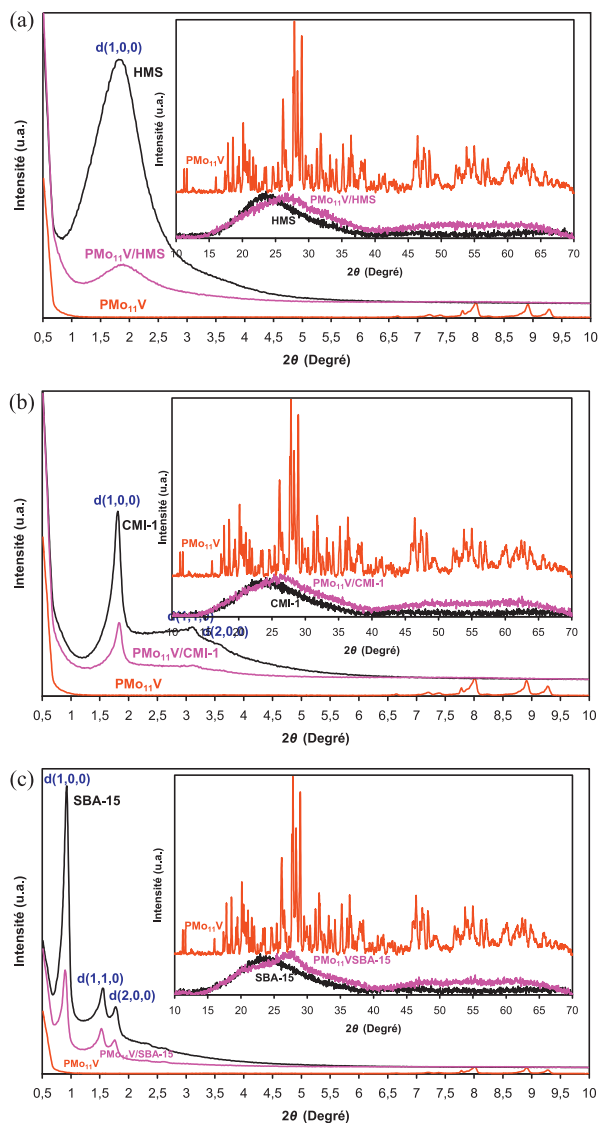


Fig. 2. Diffractogrammes RX de (a) HMS, PMo_{11}V -HMS, (b) CMI-1, PMo_{11}V -CMI-1 et (c) SBA-15 et PMo_{11}V -SBA-15, aux bas (2θ : 0,5–10°) et hauts angles (2θ : 10–70°).

3.4. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Sur les micrographies MEB représentées sur la Fig. 3, la HMS se présente sous forme de chou-fleur uniforme formée d'agrégats de 0,5 à 50 μm (Fig. 3a). L'observation des particules des matrices CMI-1 (Fig. 3b) montre que ce matériau possède des particules de morphologies différentes (vers, gyroïdes et toroïdes) avec une taille de l'ordre de 5 μm [31,32]. Le matériau SBA-15 présente une morphologie de vers enchevêtrés de l'ordre de quelques micromètres (Fig. 3e). Cette morphologie fibreuse correspond à celle décrite dans une étude spécifique concernant le contrôle de la morphologie pour les matériaux SBA-15 [46].

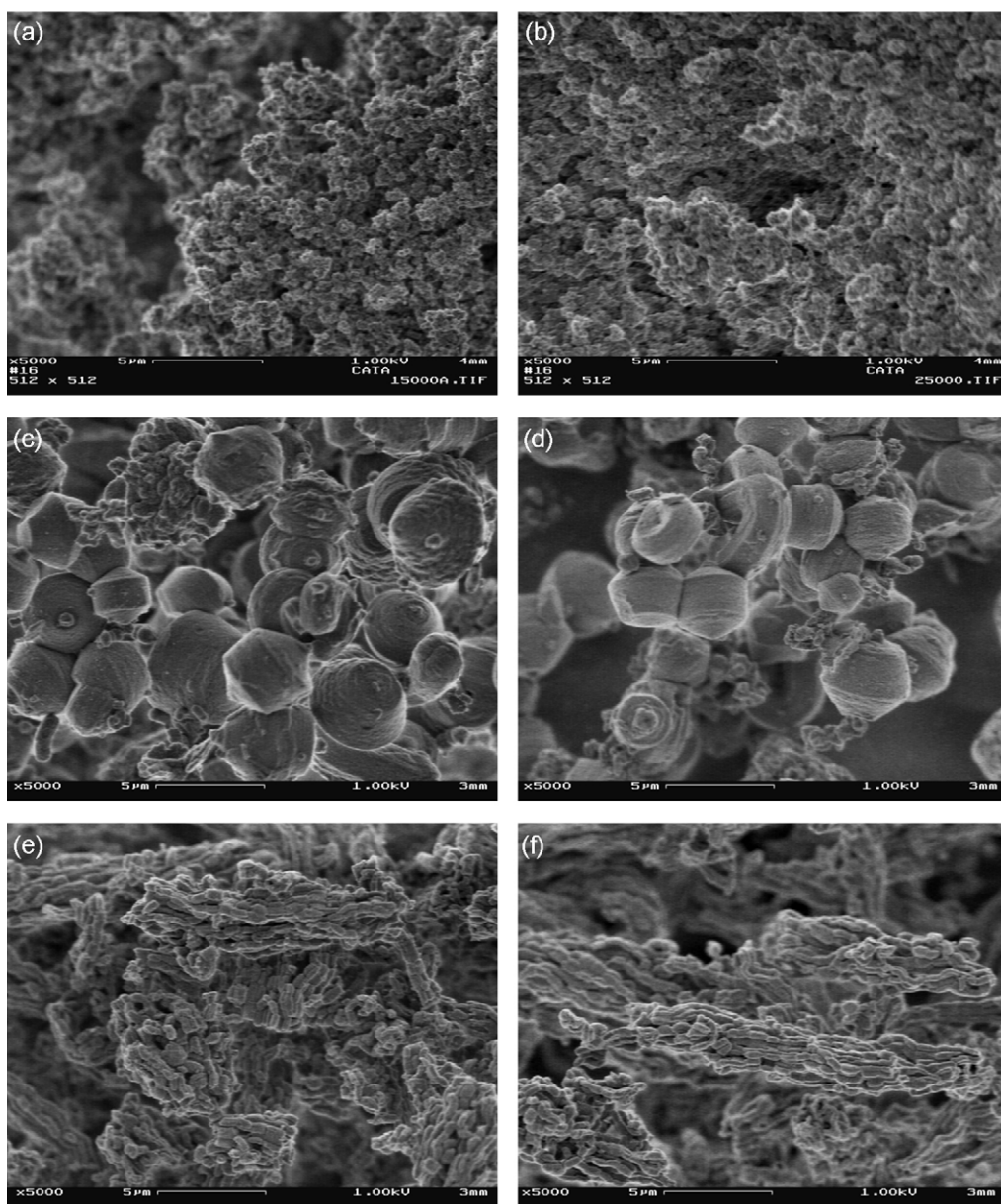


Fig. 3. Micrographies MEB des matériaux mésoporeux (a) HMS, (b) $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$, (c) CMI-1, (d) $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{CMI-1}$, (e) SBA-15 et (f) $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$.

L'ajout de l'hétéropolyacide sur ces différents supports ne semble pas altérer leur morphologie. Aucune forme cristalline de PMo_{11}V n'a été observée à leur surface confirmant ainsi la bonne dispersion des espèces hétéropolyanioniques. Des résultats similaires ont été obtenus dans les cas de $\text{PW}_{12}\text{-HMS}$ [24] et de $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{-HMS}$ [41].

3.5. Études spectroscopiques FT-IR et DRIFT

Les spectres FT-R de PMo_{11}V , du matériau mésoporeux SBA-15 pur et supporté sont illustrés sur la Fig. 4. La structure de Keggin de l'hétéropolyacide, PMo_{11}V est identifiée par la présence de bandes de vibration IR dans la région de faibles longueurs d'onde ($1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). Selon Rocchiccioli-Deltcheff et al. [47], les bandes situées à 1063,

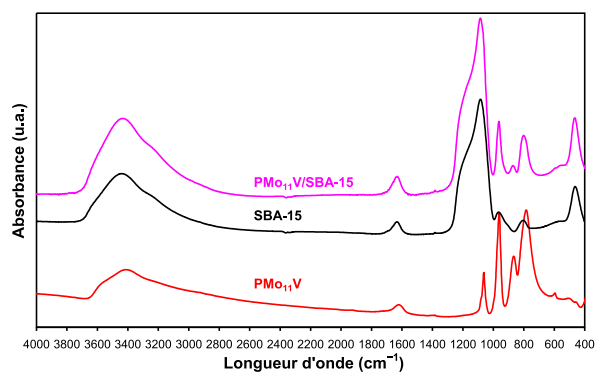


Fig. 4. Spectres FT-IR de PMo_{11}V , SBA-15 et $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{SBA-15}$.

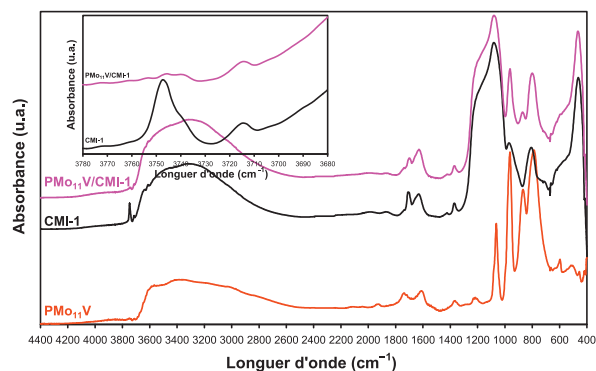


Fig. 5. Spectres DRIFT de PMo_{11}V , CMI-1 et $\text{PMo}_{11}\text{V/CMI-1}$.

962, 866, 785 et 596 cm^{-1} correspondent aux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$, $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or V) et $\delta(\text{P-O})$, respectivement. Dans l'unité de Keggin, O_a est commun au tétraèdre central PO_4 et à un groupement trimétallique M_3O_{13} , O_b assure la jonction entre deux groupements trimétalliques, O_c lie deux octaèdres MO_6 à l'intérieur d'un même groupement trimétallique et O_d , appelé oxygène terminal est lié au métal par une double liaison ($\text{M}=\text{O}_d$).

Le spectre IR de la SBA-15 exhibe des bandes de vibration dans la région $3700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, attribuées aux liaisons Si-O-Si , SiO_4 et aux groupements OH [42,48–51].

Le spectre IR de l'hétéropolyacide, PMo_{11}V supporté sur la SBA-15 montre que les bandes de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$ et $\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$ typiques de PMo_{11}V situées à 962 et $866 + 785\text{ cm}^{-1}$, sont maintenues après imprégnation. Les autres bandes sont masquées par celles du support. Ces observations indiquent que la structure de Keggin a été préservée lors de l'imprégnation de l'acide sur le support [6,21,24–26,27,38]. Des résultats analogues ont été observés avec les supports HMS et CMI-1 (figures non représentées).

Le spectre DRIFT de l'hétéropolyacide, PMo_{11}V (Fig. 5) montre les bandes caractéristiques de la structure de Keggin dans la région $1100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Les bandes d'absorption observées à 1063 et 962 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O})$, respectivement et celles à 868 et 787 cm^{-1} à $\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) [52]. Le spectre DRIFT (Fig. 5) de la CMI-1 montre les bandes caractéristiques des groupements silanol, des vibrations Si-O , Si-O-Si et des vibrations H-O-H des molécules d'eau physisorbées [25,53–55]. Sur le spectre de $\text{PMo}_{11}\text{V/CMI-1}$, les bandes de vibration correspondant à la structure de Keggin ont été entièrement masquées par celles du support dans la région $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, à l'exception de celles correspondant aux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$ (962 cm^{-1}) et $\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$ ($868 + 787\text{ cm}^{-1}$). Comme dans le cas de l'analyse par spectroscopie FT-IR, cela indique que la structure de Keggin n'a pas été affectée par le support [6,27]. Cependant, après l'imprégnation de PMo_{11}V , l'intensité de la bande à $\sim 3750\text{ cm}^{-1}$ du support diminue fortement et se déplace de 2 à 10 cm^{-1} vers les faibles longueurs d'onde. Cette diminution est provoquée par une forte interaction entre l'acide avec les groupements silanol

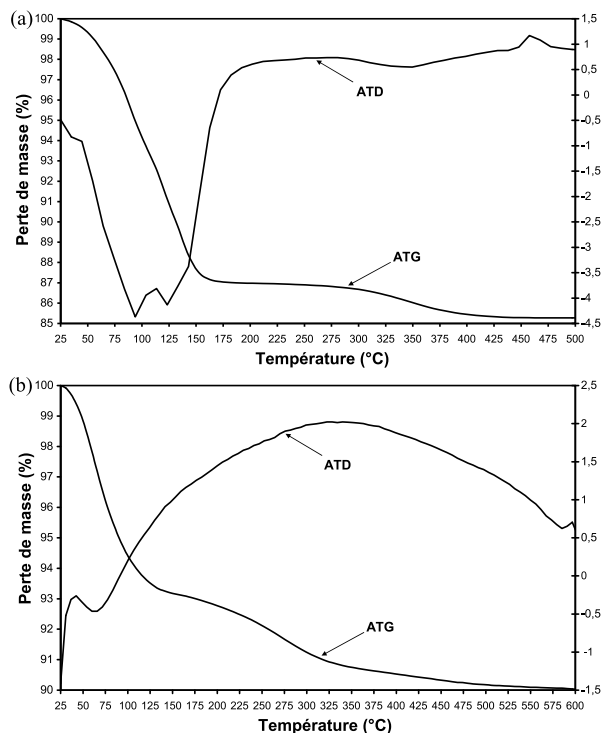


Fig. 6. Courbes ATG et ATD de (a) PMo_{11}V et (b) $\text{PMo}_{11}\text{V/HMS}$.

conduisant ainsi à des espèces de surface ($\equiv\text{SiOH}_2^+$)($\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-$) [6,27,40,56,57]. Des résultats analogues ont été observés avec les supports HMS et SBA-15. La formation des espèces ($\equiv\text{SiOH}_2^+$)($\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-$) semble être indépendante de la nature du support mésoporeux.

3.6. Analyse thermique (TG–ATD)

Selon les données de littérature [52,58], l'analyse thermogravimétrique du PMo_{11}V (Fig. 6a) met en évidence la perte des molécules d'eau de cristallisation avant 200 °C et celle des molécules d'eau de constitution entre 200 et 450 °C . La première perte de masse représente les 15 molécules d'eau d'hydratation et la seconde les deux molécules d'eau associées aux quatre protons de l'acide. Ces pertes de poids correspondent aux pics endothermiques observés à 94, 123 et à 340 °C sur la courbe ATD. Le signal exothermique assigné à la décomposition du PMo_{11}V en P_2O_5 , V_2O_5 et MoO_3 est observé vers 460 °C . L'analyse thermique des supports ne montre aucune perte de masse de 25 à 600 °C (figures non représentées).

La courbe TG du matériau supporté sur la HMS (Fig. 6b) est similaire à celle de l'acide non supporté mais avec une perte de masse progressive jusqu'à 600 °C , attribuée au départ des molécules d'eau de l'hétéropolyacide et probablement aux traces résiduelles du surfactant organique utilisé dans la synthèse de la HMS. Le pic exothermique assigné à la décomposition de l'hétéropolyacide est observé à une température plus élevée (600 °C) que celle correspondant à l'acide massique (460 °C).

Tableau 3
Énergies de liaison (eV) des différents éléments.

	PMo ₁₁ V	HMS	CMI-1	SBA-15	PMo ₁₁ V/HMS	PMo ₁₁ V/CMI-1	PMo ₁₁ V/SBA-15
O 1s ^a	–	533,0	533,2	533,1	533,0	533,1	533,0
O 1s ^b	531,0	–	–	–	530,9	531,0	531,0
C 1s C-(C,H)	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8	284,8
Si 2p	–	103,7	103,9	103,8	103,9	103,9	103,7
P 2p	134,1	–	–	–	134,2	134,8	134,2
Mo 3d	233,3	–	–	–	233,3	233,4	233,4
V 2p	518,1	–	–	–	517,2	516,8	517,0

^a Correspondant à l'oxygène du support.^b Correspondant à l'oxygène du PMo₁₁V.**Tableau 4**
Fractions molaires (%) de surface des spectres individuels.

	PMo ₁₁ V	HMS	CMI-1	SBA-15	PMo ₁₁ V/HMS	PMo ₁₁ V/CMI-1	PMo ₁₁ V/SBA-15
O 1s	57,8	62,7	63,0	62,3	63,5	63,4	62,1
C 1s	18,8	1,7	2,5	4,3	2,8	2,8	5,1
Si 2p	–	35,6	34,5	33,4	32,2	32	30,2
P 2p	2,3	–	–	–	0,1	0,3	0,3
Mo 3d	20,0	–	–	–	1,3	1,3	2,1
V 2p	1,1	–	–	–	0,1	0,2	0,2

Ce résultat suggère que le support HMS stabilise le HPA suite à la formation des espèces de surface ($\equiv\text{SiOH}_2^+$)($\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-$) comme constatée dans l'analyse DRIFT [6,27]. Ces espèces paraissent plus stables que la forme de l'acide libre ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$). Des résultats analogues ont été obtenus avec les autres supports.

3.7. Spectroscopie de photoémission X (XPS)

Les Tableaux 3, 4 et 5 rassemblent les résultats XPS correspondant aux énergies de liaison (EL), fractions molaires de surface de chaque élément et aux rapports atomiques de surface rapportés à Si.

Les EL correspondant au silicium Si 2p des trois supports sont équivalentes (103,7–103,9 eV), après imprégnation de l'acide aucune variation significative de l'énergie de liaison n'est observée. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées dans la littérature [25,37,50].

La décomposition du spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène des échantillons imprégnés de PMo₁₁V montre deux composantes, une principale centrée à 533,0–533,2 eV attribuée à l'oxygène des supports silicieux [25,37,50] et une autre de plus faible intensité située à 531,0 ± 0,1 eV, attribuée aux atomes d'oxygène de l'hétéropolyacide [16].

Les EL de 134,1 eV du niveau 2p_{3/2} du phosphore (V) [16] et de 233,3 ± 0,1 eV du niveau 3d_{5/2} du molybdène (VI)

Tableau 5
Rapports atomiques de surface (M/Si).

	HMS	CMI-1	SBA-15	PMo ₁₁ V/HMS	PMo ₁₁ V/CMI-1	PMo ₁₁ V/SBA-15
O/Si	1,761	1,826	1,865	1,971	1,981	2,056
C/Si	0,048	0,049	0,129	0,086	0,087	0,169
P/Si	–	–	–	0,005	0,009	0,010
Mo/Si	–	–	–	0,041	0,041	0,066
V/Si	–	–	–	0,003	0,006	0,007

[16,26] de l'hétéropolyacide ne varient pratiquement pas après imprégnation sur les différents supports.

Comme il a été mentionné précédemment, la diminution de la valeur de EL de 518,1 eV correspondant au V 2p_{3/2} caractéristique de V(V) à 517,2 ± 0,2 eV et l'élargissement du pic V 2p_{3/2} après imprégnation de l'acide sont attribués à une photoréduction de l'échantillon suite à son exposition à la source de rayons X dans la chambre du spectromètre [26] et ne peuvent pas être discutés en termes de modification structurale du HPA.

Le Tableau 5 présente les rapports atomiques de surface M/Si (M : O, P, Mo et V) estimés à partir de l'analyse XPS.

L'échantillon PMo₁₁V/SBA-15 conduit à des rapports M/Si (M : P, Mo et V) plus élevés comparés à ceux des matériaux PMo₁₁V/HMS et PMo₁₁V/CMI-1. Ainsi, on note 0,010 contre 0,005–0,009 pour P/Si, 0,066 contre 0,041 pour Mo/Si et 0,007 contre 0,003–0,006 pour V/Si. Ces différences sont dues au dépôt plus important des espèces hétéropolyanioniques à la surface plus petite du support SBA-15 et à ses parois plus épaisses comparées à celles des deux autres supports.

Les résultats du Tableau 5 montrent également que les rapports Mo/Si évalués à partir de l'XPS sont inférieurs à ceux obtenus par ICP (Tableau 1) (0,041 contre 0,132 pour PMo₁₁V/HMS, 0,041 contre 0,139 pour PMo₁₁V/CMI-1 et 0,066 contre 0,167 pour PMo₁₁V/SBA-15). Ces résultats suggèrent une agglomération des espèces hétéropolyanioniques à la surface des supports, sous forme de petits agrégats non identifiés par DRX. Ces résultats peuvent être également expliqués par l'insertion de certaines molécules de l'hétéropolyacide dans les mésopores des supports comme observée par l'analyse BET [6].

3.8. Réactivité

L'oxydation du propène par l'oxygène moléculaire a été réalisée sur PMo₁₁V à l'état massique, les supports HMS,

Tableau 6Oxydation du propène par l'oxygène moléculaire sur HMS, CMI-1, SBA-15 et 30 % PMo₁₁V/support à 350 °C après cinq heures de réaction^a.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		CO _x ^d	Acétyaldéhyde	Acroléine	Acide acétique
HMS ^b	2,6	1,4	0,0	0,0	0,0
CMI-1 ^b	4,1	1,5	0,0	0,0	0,0
SBA-15 ^b	3,2	1,8	0,0	0,0	0,0
PMo ₁₁ V ^c	3,2	5,4	0,0	0,0	0,0
PMo ₁₁ V/HMS ^c	22,8	39,4	7,2	4,0	4,3
PMo ₁₁ V/CMI-1 ^c	24,5	44,5	6,5	3,4	2,5
PMo ₁₁ V/SBA-15 ^c	24,6	46,0	5,6	3,2	2,5

^a Mélange réactionnel : C₃H₆ : 3 mL min⁻¹, O₂ : 6 mL min⁻¹, He : 21 mL min⁻¹.^b Catalyseur ; 210 mg.^c Catalyseur ; 300 mg.^d CO_x ; CO + CO₂.

CMI-1 et SBA-15 et sur 30 % PMo₁₁V/support à 350 °C. Pour tous les essais catalytiques, il y a formation d'un produit non identifié qui se condense au niveau des colonnes. Cela conduit à un bilan de carbone inférieur à 100 %. Il a été rapporté dans la littérature que le bilan de carbone n'est jamais atteint pour les faibles conversions à cause de la faible exactitude des résultats analytiques [59].

Les résultats obtenus après cinq heures de réaction sont portés dans le Tableau 6. PMo₁₁V à l'état massif et les supports, HMS, CMI-1 et SBA-15, conduisent à des conversions inférieures à 4 % et les CO_x sont les seuls produits observés. Supporté, PMo₁₁V conduit à des conversions beaucoup plus élevées avec 22,8 % pour HMS, 24,5 % pour CMI-1 et 24,6 % pour SBA-15. La distribution des produits est peu sensible à la nature du support avec une légère amélioration des performances catalytiques de l'acide en présence de la HMS avec ~ 39 % contre ~ 45 et 46 % de sélectivité en CO_x, ~ 16 % contre 12 et 11 % de sélectivité en produits oxygénés (acétyaldéhyde, acroléine et acide acétique) en présence de CMI-1 et SBA-15, respectivement.

Ces résultats confirment l'importance de la présence d'un support mésoporeux de grande surface spécifique dans l'amélioration des propriétés catalytiques de l'hétéropolyacide, H₄PMo₁₁VO₄₀. Par ailleurs, la différence dans les propriétés texturales et morphologiques des trois supports ne semble pas avoir une grande influence sur les performances catalytiques de l'acide vu que les

conversions et la sélectivité en produits oxygénés sont du même ordre de grandeur (23–25 % et 11–16 %, respectivement). La légère différence de comportement catalytique des trois systèmes semble être liée au nombre de sites actifs, espèces hétéropolyanioniques de surface (SiOH₂⁺)(H₃PMo₁₁VO₄₀⁻), plus important à la surface de la HMS, qui est plus élevée comparée à celles des 2 autres supports (HMS [650 m²/g] > CMI-1[610 m²/g] > SBA-15 [437 m²/g]).

3.9. Caractérisation des matériaux après tests catalytiques

La Fig. 7 présente les diffractogrammes de l'acide, H₄PMo₁₁VO₄₀, à l'état massif avant et après cinq heures sous flux réactionnel à 350 °C. Après réaction, le diffractogramme obtenu montre une décomposition de l'acide en une phase différente de celle correspondant à l'oxyde de molybdène MoO₃ [JCPDS 89–5108], suggérant une décomposition partielle du PMo₁₁V.

L'analyse par DRX de PMo₁₁V/support (30 %) montre des diffractogrammes similaires avec un large pic entre 2θ = 15 et 40° assigné à la silice amorphe (Fig. 8), ce qui ne permet pas de tirer une conclusion quant à la décomposition de l'acide pendant le test catalytique.

Les Fig. 9 et 10 montrent les spectres DRIFT de l'acide H₄PMo₁₁VO₄₀ à l'état massif et supporté sur HMS avant et après cinq heures de test catalytique à 350 °C.

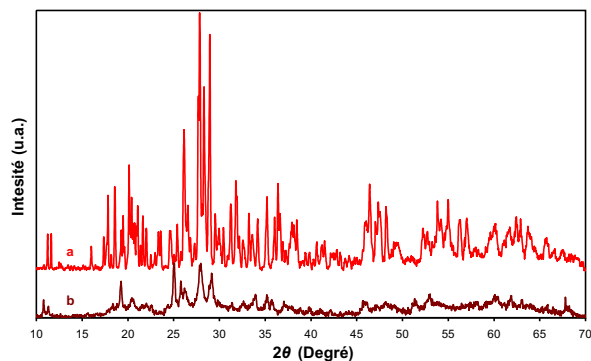


Fig. 7. Diffractogrammes RX de PMo₁₁V avant (a) et après (b) test catalytique pendant cinq heures à 350 °C.

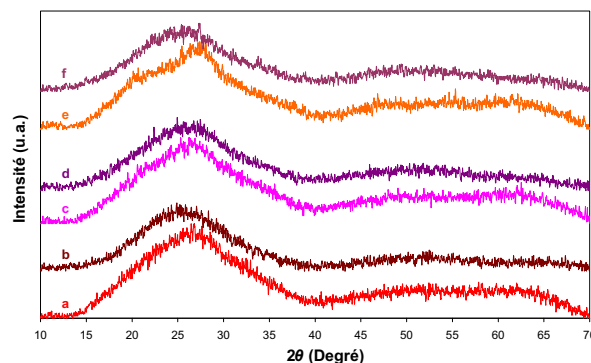


Fig. 8. Diffractogrammes RX en poudre des catalyseurs PMo₁₁V/HMS avant (a), après (b), PMo₁₁V/CMI-1 avant (c), après (d) et PMo₁₁V/SBA-15 avant (e) et après (f) tests catalytiques pendant cinq heures à 350 °C.

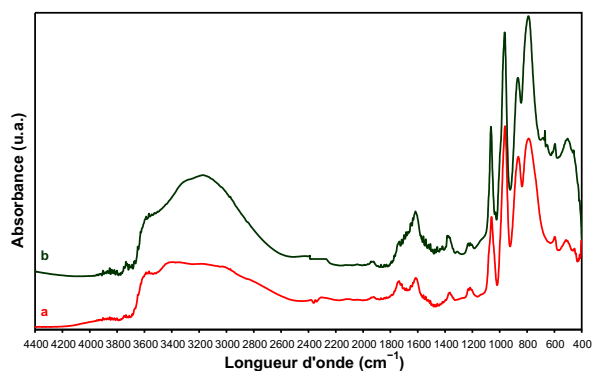


Fig. 9. Spectres DRIFT du PMo_{11}V avant (a) et après (b) test catalytique pendant cinq heures à 350°C .

Les spectres DRIFT du PMo_{11}V avant et après réaction sont similaires, indiquant que la structure de Keggin est maintenue après test catalytique. Cependant, une bande de faible intensité apparaît à $\sim 670\text{ cm}^{-1}$ assignée aux espèces V_2O_5 réduites [60]. Ces observations suggèrent que le vanadium migre de l'anion de Keggin vers l'extérieur sans détruire sa structure. Il a été rapporté dans plusieurs travaux, que le vanadium de l'anion de Keggin, $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$, sort de la structure du polyanion (position anionique) et se met en position de contre-ion dans le polyoxométallate lors d'un traitement thermique [61–63].

Les spectres DRIFT de $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$, avant et après réaction sont également identiques, montrant que la structure de Keggin n'a pas été détruite durant la réaction. Des résultats analogues ont été observés avec les supports CMI-1 et SBA-15.

Les résultats de la caractérisation des échantillons par spectroscopie DRIFT montrent que l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, est stable après test catalytique, contrairement à l'analyse par DRX où une décomposition partielle est observée. Cette différence est probablement liée à l'aspect plus sensible de la première méthode ou à la recombinaison de l'anion de Keggin après broyage avec le KBr. Il a été signalé que l'anion de Keggin pouvait se reconstituer en présence de traces d'eau [64].

Contrairement au PMo_{11}V à l'état massique, les analyses par spectroscopie DRIFT et aussi la diffraction

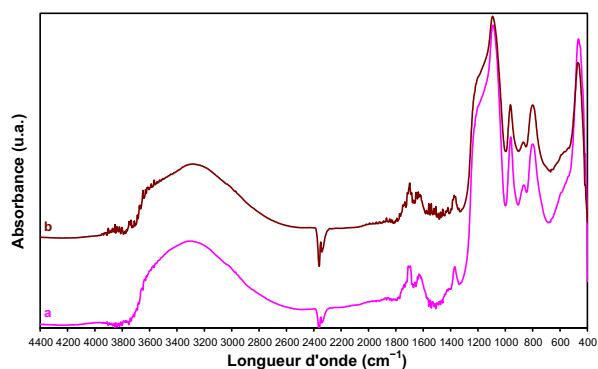


Fig. 10. Spectres DRIFT du $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$ avant (a) et après (b) test catalytique pendant cinq heures à 350°C .

Tableau 7
Énergies de liaison (eV) avant et après cinq heures de test catalytique à 350°C .

	PMo_{11}V	$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$
Mo 3d ^a	233,3	233,3
Mo 3d ^b	233,2	233,3
V 2p ^a	518,1	517,2
V 2p ^b	517,3	516,7

^a Avant réaction.

^b Après réaction.

des RX de l'acide supporté, après oxydation du propène à 350°C , ont montré la conservation de la structure de Keggin, indiquant que le support stabilise l'anion de Keggin, en accord avec les résultats de l'analyse thermique.

En spectroscopie Raman, la couleur foncée des échantillons, traduisant leur état réduit après test catalytique ne permet pas leur analyse. Le rayon incident est absorbé par l'échantillon réduit [65,66].

Les énergies de liaison de Mo 3d et V 2p_{3/2} avant et après cinq heures de test catalytique à 350°C sont portées dans le Tableau 7. Une variation dans la valeur de E.L du V 2p_{3/2} de 0,5 à 0,8 eV est observée après réaction pour tous les systèmes catalytiques, suggérant la présence de vanadium avec des états d'oxydation inférieurs à V. Ces résultats montrent que les sites actifs dans l'oxydation du propène sont les espèces vanadium et non les espèces molybdène, résultat en accord avec ce qui a été rapporté par plusieurs auteurs [58,67,68].

Dans le Tableau 8 sont portées les fractions molaires (%) de surface des spectres individuels des catalyseurs avant et après réaction.

Les quantités d'oxygène de surface varient légèrement après oxydation du propène en présence de PMo_{11}V supporté, contrairement au support, HMS (62,1 contre 63,5 % et 67,9 contre 62,7 %, respectivement). Tandis que les quantités de carbone de surface augmentent après réaction (5,3 contre 2,8 % pour $\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$ et 3,3 contre 1,7 % pour la HMS). Cet excès de carbone confirmerait la formation du produit non identifié et sa condensation à la surface des catalyseurs. Ce résultat permettrait par ailleurs d'expliquer le bilan de carbone non atteint (< 100 %).

Tableau 8
Fractions molaires (%) de surface des spectres individuels des catalyseurs avant et après réaction.

	HMS	$\text{PMo}_{11}\text{V}/\text{HMS}$
O 1s ^a	62,7	63,5
O 1s ^b	67,9	62,1
C 1s ^a	1,7	2,8
C 1s ^b	3,3	5,3
Si 2p ^a	35,6	32,2
Si 2p ^b	28,8	30,3
P 2p ^a	–	0,1
P 2p ^b	–	0,2
Mo 3d ^a	–	1,3
Mo 3d ^b	–	2,0
V 2p ^a	–	0,1
V 2p ^b	–	0,1

^a Avant réaction.

^b Après réaction.

4. Conclusion

Les techniques d'analyse ont montré que la structure mésoporeuse et la morphologie des matériaux HMS, CMI-1 et SBA-15 sont différentes. La présence de l'hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ modifie les propriétés texturales (diminution de surface spécifique et de volume poreux) de ces matériaux sans détruire leur structure (taille des pores inchangée). Les analyses spectroscopiques (FT-IR, DRIFT) ont montré que la structure de Keggin de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ est préservée après son imprégnation sur les différents supports.

L'étude sur la réactivité de l'hétéropolyacide, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ dans l'oxydation du propène, a montré l'importance de l'utilisation d'un support mésoporeux de grande surface spécifique dans l'amélioration de ses propriétés catalytiques (meilleures activité et sélectivités en produits oxygénés valorisables, acétaldéhyde, acroléine et acide acétique).

L'interaction support-hétéropolyacide conduit à la formation d'espèces hétéropolyanioniques de surface ($SiO_2^+)(H_3PMo_{11}VO_{40}^-)$ bien dispersées, plus stables que les espèces acides, $H_4PMo_{11}VO_{40}$, et qui semblent être les sites actifs.

Les analyses par spectroscopie DRIFT et diffraction des RX de l'hétéropolyacide supporté, après oxydation du propène à 350 °C, confirment la stabilité accrue des HPAs supportés.

Références

- [1] T. Soda, *Jpn. Pat. Open.* (1972) 31908.
- [2] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.* 64 (1990) 1.
- [3] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, Kodansha/VCH, Tokyo, 1992.
- [4] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis for fine chemical synthesis*, *Catalysis by Polyoxometalates*, 2, Wiley, Chichester, New York, 2002.
- [5] X. Mao, Y. Yin, B. Zhong, H. Wang, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 199.
- [6] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia, E.M. Gaigneaux, *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 103.
- [7] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. A: Gen.* 259 (2004) 141.
- [8] M.V. Kirillova, J.A.L. da Silva, J.J.R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Appl. Catal. A: Gen.* 332 (2007) 159.
- [9] S. Yamaguchi, S. Sumimoto, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 1.
- [10] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Rev.* 62 (1993) 473.
- [11] H. Harold, *Kung. Adv. Catal.* 40 (1994) 1.
- [12] D. Bhattacharyya, S.K. Bej, M.S. Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 87 (1992) 29.
- [13] K. Nomiyama, T. Ueno, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 827.
- [14] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, S. Xie, H. He, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007) 148.
- [15] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Lett.* 27 (1994) 187.
- [16] A. Predoeva, S. Damyanova, E.M. Gaigneaux, L. Petrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 14.
- [17] S.S. Lim, G. Ik Park, J.S. Choi, I.K. Song, W.Y. Lee, *Catal. Today* 74 (2002) 299.
- [18] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. van, Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- [19] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 114 (1996) 287.
- [20] A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemat, M. Khabaz, M.M. Amini, *J. Col. Inter. Sci.* 303 (2006) 32.
- [21] K. Nowińska, R. Förmaniak, W. Kaleta, A. Waclaw, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 115.
- [22] H. Kim, J.C. Jung, P. Kim, S.H. Yeom, K.-Y. Lee, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 259 (2006) 150.
- [23] G. Satish Kumar, M. Vishnuvarthan, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 49.
- [24] F. Marme, G. Coudurier, J.C. Védrine, *Micropor. Mesopor. Mat.* 22 (1998) 151.
- [25] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 183.
- [26] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* 223 (2004) 86.
- [27] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia, E.M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 665.
- [28] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- [29] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [30] J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3542.
- [31] A. Léonard, J.L. Blin, M. Robert, P.A. Jacobs, A.K. Cheetham, B.L. Su, *Langmuir* 19 (2003) 5484.
- [32] A. Léonard, J.L. Blin, P.A. Jacobs, P. Grange, B.L. Su, *Micropor. Mesopor. Mat.* 63 (2003) 59.
- [33] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [34] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [35] G.A. Tsigdinos, C.J. Hallada, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 437.
- [36] T.A. Zepeda, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.* 7 (2006) 33.
- [37] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev, *Micropor. Mesopor. Mat.* 111 (2008) 493.
- [38] A. Bordoloi, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Catal.* 247 (2007) 166.
- [39] G. Laugel, J. Arichi, P. Bernhardt, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Comptes Rendus Chimie* 12 (2009) 731.
- [40] D. Navez, G. Weinberg, G. Mestl, P. Ruiz, E.M. Gaigneaux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 609.
- [41] M.J. Verhoef, P.J. Kooyman, J.A. Peters, H. Bekkum, *Micropor. Mesopor. Mat.* 27 (1999) 365.
- [42] K. Nowińska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 91.
- [43] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 247.
- [44] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125.
- [45] H. Jin, Q. Wu, P. Zhang, W. Pang, *Solid State Sci.* 7 (2005) 333.
- [46] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 275.
- [47] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207.
- [48] X.-L. Yang, W.-L. Dai, H. Chen, J.-H. Xu, Y. Cao, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal. A: Gen.* 283 (2005) 1.
- [49] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Che, J.-M. Tatibouët, M. Fournier, *J. Catal.* 125 (1990) 292.
- [50] R.S. Aratijo, D.C.S. Azevedo, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, C.L. Cavalcante Jr., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 154.
- [51] H. Jin, Q. Wu, W. Pang, *Mater. Lett.* 58 (2004) 3657.
- [52] J.K. Lee, J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl, K. Köhler, *Appl. Catal. A: Gen.* 214 (2001) 125.
- [53] A.R. Silva, K. Wilson, J.H. Clark, C. Freire, *Micropor. Mesopor. Mat.* 91 (2006) 128.
- [54] P. Yang, Y. Cao, J.-C. Hu, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Appl. Catal. A: Gen.* 241 (2003) 363.
- [55] J. Pires, M. Pinto, J. Estella, J.C. Echeverría, *J. Coll. Inter. Sci.* 317 (2008) 206.
- [56] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 756.
- [57] J.-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, M. Che, *J. Catal.* 169 (1997) 22.
- [58] B.B. Bardin, R.J. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 185 (1999) 283.
- [59] A. Maione, *Pure and Modified Nickel and Cobalt Molybdates as Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane*, Thèse de Doctorat en sciences, Université Catholique de Louvain (UCL), Louvain-La-Neuve, Belgique (mai 2005).
- [60] A.W. Stobbe-Kreemers, M. van der Zon, M. Makkee, J.J.F. Scholten, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 107 (1996) 247.
- [61] T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 319.
- [62] C. Marchal-Roch, C. Julien, J.F. Moisan, N. Leclerc-Laronze, F.X. Liu, G. Hervé, *Appl. Catal. A: Gen.* 278 (2004) 123.
- [63] C. Marchal-Roch, R. Bayer, J.F. Moisan, A. Tézé, G. Hervé, *Topics Catal.* 3 (1996) 407.
- [64] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.* 119 (1989) 400.
- [65] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Fournier, *J. Catal.* 138 (1992) 445.
- [66] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M.M. Bettahar, S. Launay, M. Fournier, *J. Catal.* 164 (1996) 16.
- [67] K. Bruckman, J.M. Tatibouët, M. Che, E. Serwicka, J. Haber, *J. Catal.* 139 (1993) 455.
- [68] R. Neumann, I. Dror, *Appl. Catal. A: Gen.* 172 (1998) 67.