

Classement des oxydes selon une échelle de basicité quantitative liée à la "basicité optique", et ses applications en catalyse

Professeur **Élisabeth BORDES-RICHARD**

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide – UMR 8181 CNRS, ENSCL – Université Lille Nord de France

Excepté le cas des métaux, la grande majorité des catalyseurs et des supports sont des oxydes solides et il n'y avait pas d'échelle quantitative qui permette de les classer. Or on sait bien que les réactions de craquage ou d'isomérisation se font sur des solides acides (exemple les zéolithes), mais on ne sait pas rendre compte du fait que, si e.g. LaCoO_3 catalyse l'oxydation totale, V_2O_5 en est incapable et au contraire permet une oxydation sélective des hydrocarbures. Pour classer quantitativement un certain nombre d'oxydes, Duffy *et al.* ont proposé d'utiliser la "basicité optique" (Λ) obtenue à partir de mesures spectroscopiques. La basicité optique Λ est aussi le pouvoir électro-donneur du catalyseur. Basée sur ce concept, Courtine *et al.* ont élaboré une échelle quantitative semi-empirique de basicité des oxydes simples et mixtes, y compris pour les oxydes de métaux de transition. Par exemple, la basicité Λ augmente quand le degré d'oxydation diminue (Figure), et comme autre exemple un oxyde tel que V_2O_5 (0,63) est plus acide que PbO (1,19). On peut aussi calculer le changement de Λ pour la faujasite acide (0,443) lorsqu'elle est échangée avec La^{3+} (0,467) ou Mg^{2+} (0,475), ou encore pour la mordenite acide (0,459) ou sodique (0,468), etc.

Pour rendre compte de la sélectivité conférée par un catalyseur donné (caractérisé par Λ) dans une réaction donnée, la variation du pouvoir électro-accepteur ΔI (I potentiel d'ionisation) quand *le* réactif devient *le* produit a été portée en fonction de la basicité optique Λ . Dans le cas des réactions d'oxydations partielles et totales des hydrocarbures $\text{C}_1\text{-C}_8$ et alcools $\text{C}_1\text{-C}_6$, diverses droites [ΔI , Λ] ont été obtenues, dont la pente dépend de la nature (molécule de réactif saturée ou non) et de la profondeur de l'oxydation. Inversement on peut utiliser ces corrélations pour vérifier qu'une formulation prévue pour une réaction donnée possède une valeur correcte de basicité. Les principes régissant les réactions d'oxydation seront rappelés en préambule, et la discussion portera sur l'intérêt des corrélations mais aussi les problèmes non résolus.

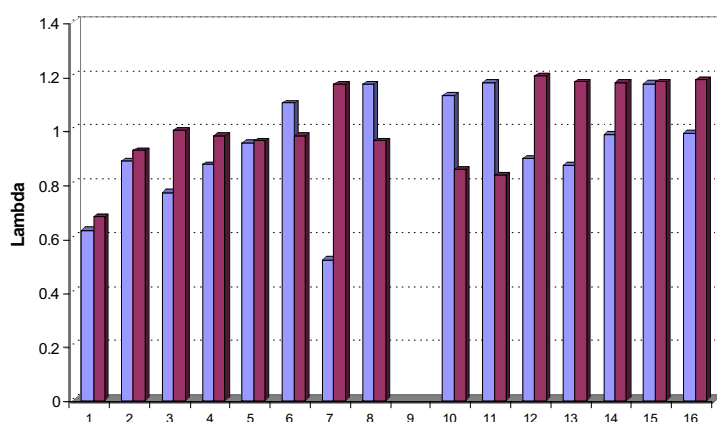


Figure. Valeurs de la basicité optique Λ pour des oxydes métalliques (clair) et leur forme réduite (foncé). **1:** $\text{V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$; **2:** $\text{MnO}_2\text{-MnO}$; **3:** $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$; **4:** $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$; **5:** $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{-NiO}$; **6:** $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$; **7:** $\text{MoO}_3\text{-"Mo}_2\text{O}_5\text{"}$; **8:** $\text{"Mo}_2\text{O}_5\text{"-MoO}_2$; **10:** $\text{PdO}_2\text{-PdO}$; **11:** $\text{PtO}_2\text{-PtO}$; **12:** $\text{In}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}$; **13:** $\text{SnO}_2\text{-SnO}$; **14:** $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3$; **15:** $\text{TeO}_3\text{-TeO}_2$; **16:** $\text{PbO}_2\text{-PbO}$.

Références

P. Courtine *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 5735 ; *ibid. Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130** (2000) 1811 ; E. Bordes-Richard and P. Courtine, In: *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, J.L.J. Fierro Ed., Marcel Dekker, **2005**, pp 319 ; E. Bordes-Richard, *Topics Catal.*, **50** (2008) 82.