

N° d'ordre : 04/2005–M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B)

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

par : *M^{lle} Fariza CHAMI*

Sujet :

*Conversion du propan-2-ol en
diisopropyl éther sur des sels d'ammonium
12-molybdophosphorique substitués*

Soutenu publiquement le Lundi 25 Avril 2005, devant le jury composé de :

M ^{me} B. KOLLI	Professeur, USTHB	Président.
M ^{me} C. RABIA	Professeur, USTHB	Directeur de thèse.
M ^r N. DJEGHRI	Directeur de recherche, SONATRACH	Examineur.
M ^r R. BOUARAB	Maître de Conférences, ENP	Examineur.
M ^r S. HOCINE	Maître de Conférences, UMMTO	Examineur.

DEDICACES

A la mémoire de ma grand-mère AZIZA.

*A mes très chers parents, en reconnaissance de leur
patience, sacrifices et leur confiance en moi.*

Que le bon dieu leur prêtent longue vie.

*A mes sœurs, en particulier, l'adorable Hassiba,
qui m'a supportée tout le long de mes études.*

A Amine et Menad.

*A L. Djamel, à qui je dois le respect et le bonheur,
celui qui m'a toujours soutenue.*

Je le remercie pour sa compréhension et son aide précieuse.

A ma belle famille.

*Enfin à tous ceux qui me sont chers et qui ont
de près ou de loin contribué à la finalisation
de ce travail qu'ils trouvent ici l'expression
de ma profonde considération.*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de Chimie) à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne sous la direction du Professeur C. Rabia.

Je remercie très sincèrement M^{me} C. Rabia, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétences. Je lui suis très reconnaissante de l'aide scientifique et de ses grandes qualités humaines, pour sa confiance et sa compréhension qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie très respectueusement M^{me} B. Kolli, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Mr N. Djeghri, Directeur de recherche à SONATRACH, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.

Je tiens à remercier également Mr R. Bouarab, Maître de Conférences, à l'Ecole National polytechnique (ENP), d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je suis reconnaissante à Mr S. Hocine, Maître de Conférences, à l'Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (UMMTO), qui a bien voulu participer à ce jury.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ma reconnaissance à T. Mazari et L. Dermèche pour leurs précieux conseils qui ont enrichis mes études et mes recherches. Je voudrais témoigner de ma sympathie à A. Bennada, A. Saadi, H. Djaidja et A. Zazi pour leur aide et constante disponibilité. Enfin, mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire pour l'atmosphère amicale que j'ai trouvé parmi eux ainsi qu'à M. Khettab.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION.....3

II. ADDITIFS DE L'ESSENCE.....4

 II.1– Méthyl-tertio-butyl éther.....4

 II.2– Diisopropyl éther.....6

III. LES POLYOXOMETALLATES8

 III.1– Généralités.....8

 III.2– Définition et structure9

IV. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES.....14

 IV.1– Synthèse des hétéropolyacides.....14

 IV.2– Synthèse des hétéropolysels.....15

V. PROPRIÉTÉS DES POLYOXOMETALLATES.....16

 V.1– Propriétés acides.....16

 V.2– Propriétés oxydantes.....17

VI. COMPORTEMENT THERMIQUE.....18

VII. APPLICATION DES POLYOXOMETALLATES EN CATALYSE.....20

 VII.1– Catalyse homogène.....20

 VII.2– Catalyse hétérogène.....20

VIII. CLASSEMENT DES REACTIONS EN CATALYSE.....21

IX. CONVERSION DES ALCOOLS.....	22
IX.1– Formation du propène.....	24
IX.2– Formation du diisopropyl éther.....	26
IX.3– Formation de l'acétone.....	26
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	27

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....	31
I.1– Analyse par absorption atomique.....	31
I.2– Etude texturale des catalyseurs par méthode B.E.T.....	31
I.3– Etude par spectroscopie Infra Rouge.....	33
I.4– Etude cristallographique par diffraction des rayons X.....	34
II. REACTIVITE.....	35
II.1– Test catalytique de conversion de l'isopropanol.....	35
II.2– Calcul des paramètres de réactivité.....	40
II.3– Etalonnage chromatographique.....	42

Chapitre III

PREPARATION ET CARACTERISATION

I. PREPARATION DES CATALYSEURS.....	44
II. CARACTERISATION.....	45
II.1– Analyse par absorption atomique.....	45
II.2– Mesure de surface spécifique.....	46
II.3– Spectroscopie Infra Rouge (IR).....	47
II.4– Diffraction des Rayons X (DRX).....	54

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
--	----

Chapitre IV

REACTIVITE DES CATALYSEURS

I. EFFET DE LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES SELS.....	62
I.1– Etude de sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	62
I.2– Etude des sels $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	66
II. ETUDE COMARATIVE.....	74
III. EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE BiPMo_{12}	75
IV. EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE EN ISOPROPANOL SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE BiPMo_{12}	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

CONCLUSION GENERALE	80
----------------------------------	----

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'ajout de composés oxygénés, en particulier les alcools en C₂–C₄ et les éthers, aux carburants fait partie du programme de la reformulation des essences automobiles, en vue de protéger l'environnement de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (CO_x, NO_x).

Dans les années 90, le choix a été porté sur le méthyl-tertio-butyle éther (MTBE), comme additif à l'essence, pour substituer les sels de plomb Pb(CH₃)₄ et Pb(CH₃CH₂)₄. Cet additif permet de croître l'indice d'octane et de réduire les émissions des gaz ainsi que la teneur en produits aromatiques et en oléfines dans le carburant.

Cependant, des recherches récentes remettent l'innocuité du MTBE en question. Il présente des propriétés néfastes telles que sa diffusion facile dans l'eau, son odeur désagréable et sa lente biodégradation, d'où les risques de contamination des nappes phréatiques.

L'utilisation d'autres éthers de masse moléculaire plus élevée, de faible solubilité et de faible pression de vapeur a été suggérée. Le diisopropyl éther (M=102g), composé non toxique, est un candidat potentiel pour substituer le MTBE (M=88g), il a aussi, l'avantage de pouvoir augmenter l'indice d'octane et de posséder une plus faible pression de vapeur.

L'éther diisopropylique (DIPE) est généralement synthétisé à partir de la déshydratation de l'isopropanol. Les polyphénylcétones, sulfopolyphénylcétones et ainsi que les résines acides, échangeuses d'ions, utilisés comme catalyseurs dans cette réaction, nécessitent de fortes pressions en alcool (**1,5.10⁴ – 4,5.10⁴ mmHg**) contrairement aux catalyseurs hétéropolyanioniques (H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀...) où les conditions sont plus douces (**17– 300 mmHg**). De plus, ces derniers présentent l'avantage d'être moins corrosifs, non toxiques et facile à synthétiser.

L'objectif de ce travail de thèse est de trouver les conditions optimales pour la synthèse de l'éther diisopropylique "DIPE" à partir de la décomposition de l'isopropanol sur des catalyseurs hétéropolyanioniques.

Les catalyseurs étudiés sont des sels phosphomolybdiques de type Keggin de formule $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (notés XPMo_{12}) avec $\text{X} \equiv \text{Bi(III)}$, Sb(III) et Sn(II) .

Notre étude comporte quatre chapitres :

- ♠ une étude bibliographique portant sur un aperçu des additifs utilisés dans la reformulation des essences automobiles et sur des généralités sur les polyoxométallates. *(Chapitre I).*
- ♠ les conditions expérimentales concernant le test catalytique utilisé dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ainsi que les différentes méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs : absorption atomique, spectroscopie Infra Rouge (IR), diffraction des rayons X (DRX) et mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET. *(Chapitre II).*
- ♠ la préparation et la caractérisation physico-chimique des catalyseurs. *(Chapitre III).*
- ♠ la réactivité des différents solides synthétisés dans la réaction de conversion de l'isopropanol. *(Chapitre VI).*

Une conclusion générale est présentée à la fin de ce travail de recherche.

*MISE AU POINT
BIBLIOGRAPHIQUE*

I. INTRODUCTION

Les carburants, composés de mélanges d'hydrocarbures linéaires et ramifiés, sont les dérivés les plus importants du pétrole. La qualité d'un carburant pour un moteur donné, se mesure par la valeur de son indice d'octane. Plus l'indice d'octane est élevé, meilleur est le carburant.

L'indice d'octane est défini comme le taux d'iso-octane (2,2,4-triméthylpentane) dans le mélange binaire iso-octane/n-heptane qui provoque l'apparition d'un cliquetis naissant. C'est une mesure visant à caractériser la résistance du carburant à l'auto-inflammation dans un moteur à essence, et en particulier sa résistance au cliquetis. Ainsi, plus l'indice est élevé, plus la résistance est grande, ce qui signifie que l'essence brûlera de façon plus régulière et limitera le cliquetis dans le moteur.

Pour évaluer l'indice d'octane d'un carburant, on utilise un moteur d'essai dont le taux de compression est variable. Dans un premier temps, on détermine le taux de compression du moteur alimenté par le carburant à évaluer et pour lequel on observe le cliquetis naissant. Puis, sans modifier le taux de compression, on alimente le moteur avec le mélange binaire iso-octane/n-heptane, dont on fait varier la composition en iso-octane jusqu'à apparition du cliquetis naissant.

Une essence avec un indice d'octane de 90 a les mêmes propriétés anti-détonantes qu'un mélange à 90% d'iso-octane et 10% d'heptane. Les moteurs récents nécessitent des essences avec un indice d'octane élevé (95 ou 98).

Lorsque les mélanges d'hydrocarbures n'atteignent pas un indice d'octane suffisant pour les moteurs automobiles, on y ajoute des additifs.

II. ADDITIFS DE L'ESSENCE

Le tétraméthyl et le tétraéthyl de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$) ont été utilisés pour augmenter l'indice d'octane, avant d'être progressivement supprimés à cause de leur toxicité. L'abandon de ces additifs débuta à la fin des années 70.

Au milieu des années 90, la plupart des pays occidentaux ont renoncé à les utiliser dans l'essence, d'où l'essence sans plomb. Depuis, l'addition de composés oxygénés, en particulier les alcools (méthanol, éthanol) et les éthers tels que le méthyl-tertio-butyl éther (MTBE), le tertio-amylméthyl éther (TAME), l'éthyle tertio-butyle éther (ETBE) et le diisopropyl éther (DIPE), aux carburants fait partie du programme de la reformulation des essences automobiles [1]. Ces composés ont la propriété d'augmenter l'indice d'octane, d'assurer une meilleure combustion de l'essence parce qu'ils contiennent un atome d'oxygène et de réduire les émissions de gaz à effet de serre (CO_x , NO_x). Leur introduction dans la composition de l'essence permet également de diminuer la quantité des produits organiques tels que les hydrocarbures aromatiques et les alcènes, en particulier C_4 – C_5 .

Pour remplacer les sels de plomb, l'industrie pétrochimique a choisi le méthyl-tertio-butyl éther ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$) comme additif à l'essence.

II.1 Méthyl-tertio-butyl éther (MTBE)

II.1.1 – Propriétés du méthyl-tertio-butyl éther

Le choix du méthyl-tertio-butyl éther comme agent antidétonant, est basé sur une série de propriétés avantageuses telles que sa production peu coûteuse et peu complexe. Il est moins toxique que les composés de plomb. De plus, il est miscible en toute proportion à l'essence, à la différence du méthanol ou de l'éthanol. Selon la qualité de l'essence, la société pétrolière et le pays consommateur, les concentrations du MTBE dans l'essence varient entre 0 et 15% en volume [2].

II.1.2 – Synthèse du méthyl-tertio-butyl éther

Industriellement, le méthyl-tertio-butyl éther est préparé à partir du mélange méthanol et 2-méthylpropène. Le catalyseur, utilisé dans cette réaction, est une résine échangeuse d'ions acide (polystyrène sulfonique réticulé).

Plusieurs autres méthodes de synthèse ont été publiées :

- réaction du méthanol sur l'isobutène, en phase liquide, utilisant une résine acide macroporeuse de type Bayer K2631 (résine sulfonique styrène-divinylbenzène). Des rendements élevés en MTBE sont obtenus avec des températures de réaction variant entre 40 et 80°C et une pression de 15 Mpa [3].
- réaction du méthanol sur le 2-méthylpropène dans les rapports molaires 1–1,6 à des températures allant de 40 à 110°C et des pressions de 1 et 2 Mpa, en présence des catalyseurs sulfopolyphénylcétones supportés sur des aluminosilicates [4].

Le MTBE était une option relativement préférable aux $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$ et $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Mais malgré son rôle dans l'amélioration de l'indice d'octane et la réduction des émissions des gaz CO_x et NO_x dans l'atmosphère, un rapport publié par l'institut français de l'environnement en 2001, remet l'innocuité du MTBE en question.

En effet, en 1993– 94, le MTBE fut l'un des composés organiques volatils, le plus détecté dans les échantillons, de nappes phréatiques peu profondes, prélevés dans des zones urbaines. Une teneur de 10% en MTBE dans l'essence donne une concentration à l'équilibre dans l'eau de l'ordre de 5000 mg/l [5]. Il présente également un impact sensoriel considérable dû à l'odeur très désagréable du terpène qui est détectable dans l'eau à très faibles concentrations.

Le MTBE pose donc un risque potentiel pour la nappe phréatique. Actuellement, des travaux de recherche ont pour objectif de lui trouver un substitut. L'utilisation d'autres éthers de masse moléculaire plus élevée, de faible solubilité et de faible pression de vapeur a été suggérée.

II.2 Diisopropyl éther (DIPE)

II.2.1 – Propriétés du diisopropyl éther

La comparaison des caractéristiques du méthyl-tertio-butyl éther (MTBE) et du diisopropyl éther (DIPE) montre que le DIPE a une masse molaire plus élevée (102,18 contre 88,15 g/mole), une faible solubilité (2000 contre 5000g/l) et une plus faible pression de vapeur (0,28~0,35 contre 0,56~0,70 Kg/cm²). Il a également l'avantage de pouvoir augmenter l'indice d'octane. Toutes ces propriétés font du DIPE un candidat potentiel pour substituer le MTBE.

Tableau I-1 : Caractéristiques du MTBE et du DIPE [6].

<i>Caractéristiques</i>	<i>Méthyl-tertio-butyl éther MTBE</i>	<i>Diisopropyl éther DIPE</i>
Formule	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O
Masse moléculaire (g/mole)	88,15	102,18
Densité	0,74	0,72
Point d'ébullition (°C)	55 – 56	88 – 90
Point de fusion (°C)	-109	- 85
Solubilité (g/l)	5000	2000
Pression de vapeur (Kg/cm ²)	0,56~0,70	0,28~0,35

II.2.2 – Synthèse du diisopropyl éther

Plusieurs méthodes de synthèses du DIPE ont été publiées :

- différents brevets proposent la fabrication de cet éther à partir du propène et de l'eau en deux étapes [7].
- Texaco (firme américaine) utilise également un procédé à deux étapes, mais à partir de l'acétone et de l'hydrogène [8].

- T. Jarecka et coll. ont réalisé la synthèse du DIPE à partir de l'isopropanol à 160°C sous une pression de **2Mpa ($1,5.10^4$ mmHg)**. Les catalyseurs utilisés dans cette réaction sont des sulfopolyphénylcétones et des polyphénylcétones supportés sur des aluminosilicates [4]. En présence de polyphénylcétones, la conversion et la sélectivité en DIPE sont de 20 et 75% respectivement et sur les sulfopolyphénylcétones, elles atteignent 86 et 77% respectivement.

- F. P. Heeses et coll. ont utilisé des résines échangeuses d'ions dans la synthèse du DIPE à partir d'un mélange propène-isopropanol à 120°C [9]. Ils constatent que la vitesse de formation du DIPE augmente avec la pression. Elle est de l'ordre de $12.10^{-7} \text{ mole.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à **60 bars ($4,5.10^4$ mmHg)**.

- E. Lopez-Salinas et coll. ont étudié la déshydratation de l'isopropanol en DIPE sur des catalyseurs phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) et silicotungstique ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) supportés sur la zircone à 115°C avec des pressions variant entre **60 et 300 mmHg** [10]. Ils obtiennent des sélectivités élevées en DIPE (44–100%) pour des pressions supérieures à 60 mmHg, mais les conversions restent très faibles (0,1– 5%).

- Dans un travail réalisé dans notre laboratoire, M. Sadou et coll. ont testé les acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à l'état massique et supporté sur silice dans la réaction de conversion de l'isopropanol à 100°C avec une pression partielle en isopropanol de **17 mmHg** [11]. Ils obtiennent des sélectivités en DIPE de l'ordre de 50% avec des conversions variant entre 6 et 40% pour des températures de prétraitement des catalyseurs de 300– 350°C.

Il est à noter que la déshydratation de l'isopropanol en DIPE en présence des polyphénylcétones, sulfopolyphénylcétones et des résines échangeuses d'ions, nécessite de fortes pressions en alcool (**$1,5.10^4$ – $4,5.10^4$ mmHg**) contrairement aux catalyseurs hétéropolyanioniques qui sont utilisés dans des conditions plus douces (**17– 300 mmHg**).

III. LES POLYOXOMETALLATES

III.1 Généralités

Les polyoxométallates (POM) forment une famille de substances ioniques, non toxiques et non odorantes. Ils sont composés d'hétéropolyanions (notés HPA), de contre-ions (protons, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, cations organiques) et de molécules d'eau d'hydratation. La structure de l'HPA est dite structure primaire et celle du polyoxométallate est notée structure secondaire. Cette dernière dépend de la nature du contre- ion et du degré d'hydratation [12].

Ils sont utilisés dans plusieurs domaines. En biochimie, ils servent au dosage de l'acide urique et du cholestérol. En médecine, beaucoup de sels de polyoxométallates sont biologiquement actifs et utilisés dans le traitement des patients atteint du sida. Ces dernières décennies, ils sont utilisés en catalyse aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène [12–13].

Le premier polyoxométallate fut synthétisé par Berzelius en 1826. Il s'agit du 12-phosphomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Par la suite de nombreux polyoxométallates ont été préparés et systématiquement étudiés par Marignac et Rosenheim à la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème}. Depuis, ce type de composés fait l'objet d'une attention particulière dans des domaines d'applications variés. Plusieurs revues ont étudié en détail la synthèse et les propriétés des polyoxmétallates [14–19].

III.2 Définition et structure

III.2.1 – Définition de l'hétéropolyanion

L'hétéropolyanion a pour formule générale $(X_X M_Y O_Z)^{n-}$.

Où

X : atome central appelé hétéroatome. Les hétéroatomes les plus étudiés sont le phosphore (P^V), l'arsenic (As^V), le silicium (Si^{IV}), le germanium (Ge^{IV}) et le bore (B^{III}).

M : atome addenda. C'est un élément de transition, généralement, le molybdène (Mo^{VI}) ou le tungstène (W^{VI}).

Les isopolyanions $M_x O_y^{z-}$ (M^{m+} , $m \geq 4$) sont des espèces condensées obtenues par réaction de neutralisation d'oxoanion MO_t^{n-} . Lorsque la réaction se produit en présence d'un oxoion étranger (X), la polycondensation conduit à la formation d'une espèce mixte appelée hétéropolyanion $(X_X M_Y O_Z)^{n-}$.

III.2.2 – Structure de l'hétéropolyanion

Le choix de l'atome X comme atome central ainsi que le métal M comme atome métallique est très large. Un grand nombre de structures différentes peuvent être obtenues en fonction du rapport X/M/O dont les plus connues sont :

- structure de KEGGIN	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	(1934) [20]
- structure d'ANDERSON	$XM_6O_{24}^{n-}$	(1937) [21]
- structure de LINKVIST	$M_6O_{19}^{n-}$	(1952) [22]
- structure de DAWSON	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$	(1954) [23]

Les HPA les plus connus, les plus étudiés et dont les applications se développent le plus, sont ceux dont la structure se rapporte à celle dite de Keggin.

A – Structure de Keggin

En 1934, Keggin [20] détermina la structure de l'acide 12-phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) hydraté à $29\text{H}_2\text{O}$, proposée auparavant par Pauling en 1930 [24].

La structure de Keggin correspond à l'isomère- α de l'anion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$. Elle est constituée d'un assemblage de quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} autour d'un tétraèdre central XO_4 par mise en commun d'atomes d'oxygène. Le groupement trimétallique M_3O_{13} résulte de l'association de trois octaèdres MO_6 par la mise en commun d'arrêtes (Fig. I-1) [25].

Dans cet édifice cristallin, on distingue quatre types d'atomes d'oxygène :

- 4 atomes O_a : constituant le tétraèdre XO_4 . Chaque atome d'oxygène est lié à un groupement trimétallique M_3O_{13} .
- 12 atomes O_b : assurant la liaison entre les groupements trimétalliques.
- 12 atomes O_c : chaque oxygène est commun à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique.
- 12 atomes O_d : chacun d'eux est lié par une double liaison à un seul atome du métal M.

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant et les atomes O_d oxygène terminaux.

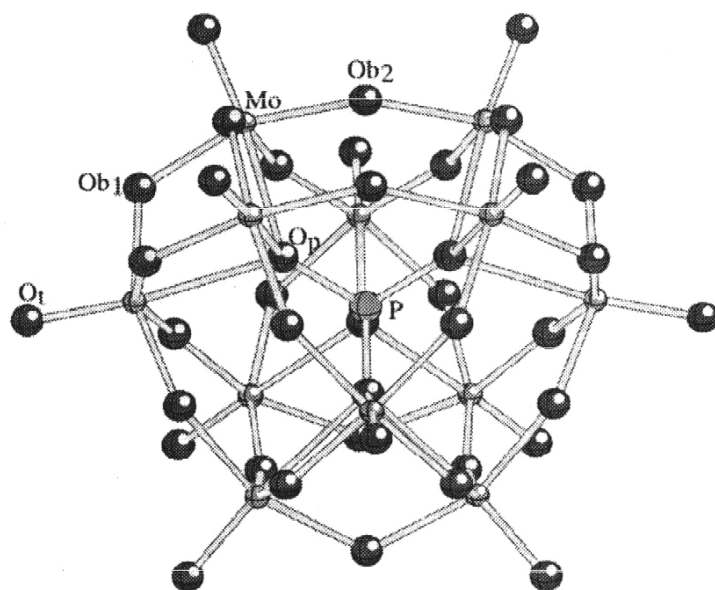
Les positions des atomes M sont équivalentes. Ces derniers ne sont pas au centre des octaèdres, mais sont déplacés vers les atomes d'oxygène terminaux O_d à cause de la présence de la double liaison $\text{M}=\text{O}_d$ [26–28]. Vue l'importance du rayon de l'oxygène par rapport à celui de l'ion métallique, on obtient des octaèdres très compacts [29]. La densité de charge négative, la plus élevée, est attribuée aux oxygènes terminaux (O_d). L'oxygène O_a se trouvant à l'intérieur de l'anion de Keggin, conduit à des liaisons $\text{M}-\text{O}_a-\text{X}$ longues et faibles.

A partir de l'isomère α , correspondant à la structure de Keggin, quatre autres isomères géométriques β , γ , δ et ε peuvent théoriquement exister par rotation d'un angle de 60° , autour de l'axe ternaire C_3 [30], respectivement de un, deux, trois ou quatre groupements M_3O_{13} . Ces isomères sont représentés sur la figure I-2. Seuls les isomères α et β ont été isolés. Les autres espèces ne correspondent pas à des structures stables d'un point de vue thermodynamique, la rotation crée de nouvelles jonctions par arrêtes et engendre ainsi une instabilité de la structure.

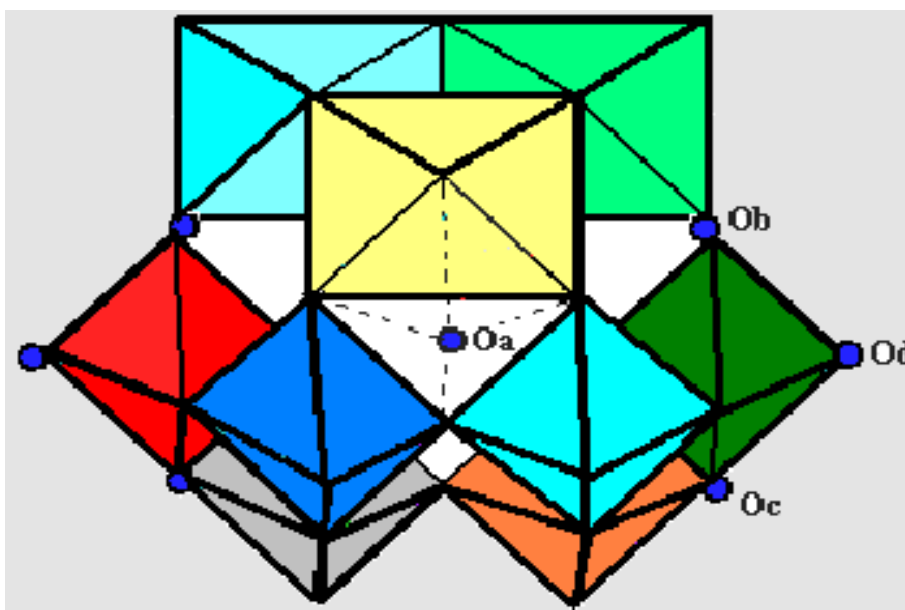
B – Structure secondaire

Elle représente la structure du polyoxométallate constitué de l'hétéropolyanion, du contre-ion et de l'eau d'hydratation. Contrairement à la structure du polyanion, la structure du polyoxométallate, caractérisée par sa maille cristallographique, dépend fortement du degré d'hydratation et de la nature du contre-ion.

Les hétéropolyacides hydratés à 13 H_2O et les hétéropolysels correspondant aux petits cations (Na^+ , Li^+ , $Cu^{2+}...$) ont une structure peu symétrique triclinique ou monoclinique. La déshydratation partielle de ces composés entraîne une diminution du volume de la maille et ainsi une augmentation de la symétrie du réseau en symétrie quadratique ou cubique [31]. Dans le cas où les contre-ions sont de gros cations (Cs^+ , K^+ , $NH_4^+...$), la structure des polyoxométallates présente une grande symétrie, le réseau est cubique, quelque soit le degré d'hydratation.



a) Représentation atomique conventionnelle.



b) Représentation polyédrique.

Figure I-1 : Structure de l'unité de Keggin ($\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻ [25].

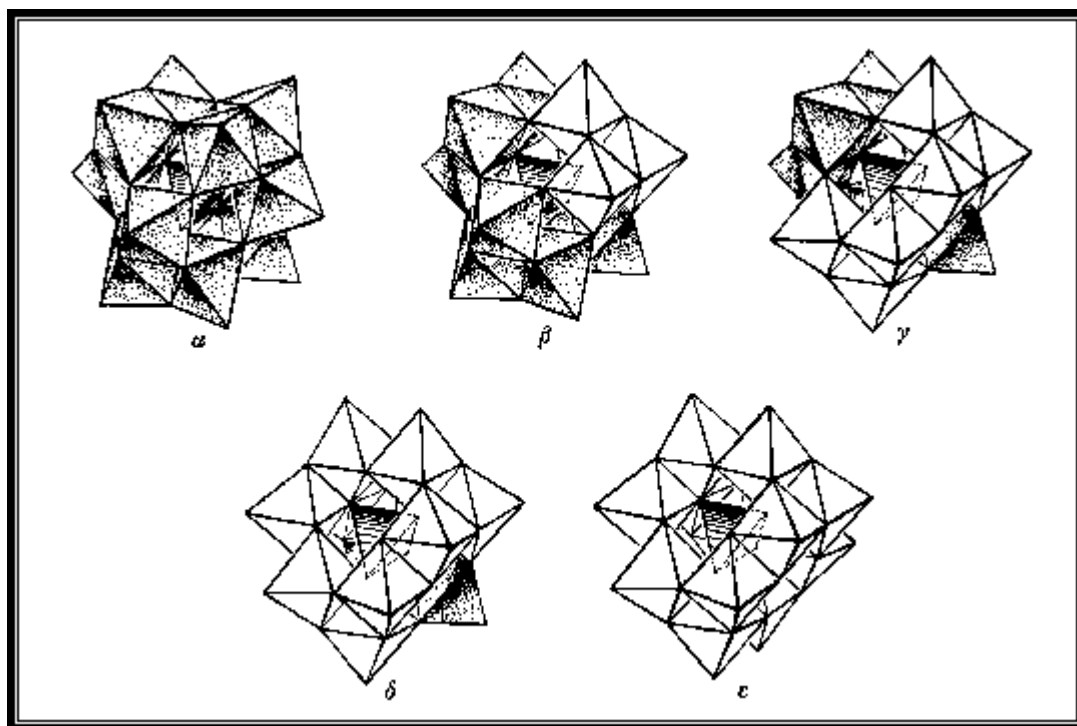


Figure I-2 : Différents isomères de l'anion $(XM_{12}O_{40})^{n-}$ [30].

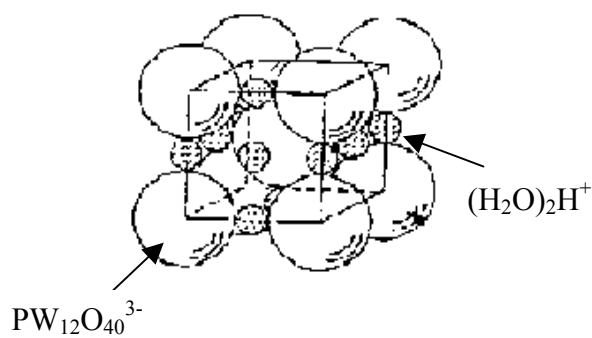


Figure I-3 : Structure de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}^{3-} \cdot 6H_2O$ [32].

IV. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES

La synthèse des polyoxométallates dépend de plusieurs facteurs : concentration des réactifs, nature du solvant, température, pH du milieu et nature du contre-ion.

Le mode de préparation le plus simple des hétéropolyanions est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les éléments nécessaires (oxoanion et hétéroatome) dans les rapports stœchiométriques selon la réaction suivante :



IV.1 Synthèse des hétéropolyacides

IV.1.1 – Synthèse des acides $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$

Les acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [33–36] et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [33] se préparent à partir de la dissolution en milieu fortement acide de leur sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ respectivement.

L'isolement de l'hétéropolyacide, soluble dans l'eau, se fait généralement par une extraction à l'éther. Cette méthode connaît des inconvénients tels que le faible rendement et la grande quantité des résidus formés [19].

Une autre méthode, qui propose une électrodialyse pour la préparation de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, a été mise au point par une équipe russe [37]. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est formé à l'anode à partir de Na_2WO_4 et de H_3PO_4 . L'acidification est achevée par l'électrolyse de l'eau. Le transfert des ions Na^+ du compartiment anodique au compartiment cathodique est assuré par une membrane échangeuse de cations de manière à obtenir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pur à l'anode et NaOH à la cathode. L'hétéropolyacide est isolé et récupéré par cristallisation. Le rendement est proche de 100%.

IV.1.2 – Synthèse de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$

La synthèse de cet acide a été proposée par P. Courtin [38– 39] et améliorée par C. Rabia et coll. [40]. Elle repose sur l'acidification par HCl ou H_2SO_4 du mélange vanadate ($NaVO_3$), molybdate ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) et phosphate de sodium (Na_2HPO_4) dans les rapports stœchiométriques. La réaction globale s'écrit :



IV.2 Synthèse des hétéropolysels

Deux modes d'approche de synthèse peuvent être utilisés soit directement à partir des éléments constituant l'hétéropolysel, soit à partir de la substitution des protons de l'hétéropolyacide. Les sels sont classés en deux groupes :

IV.2.1 – Sels du groupe A

Les contre-ions sont des métaux de petite taille (Na^+ , Li^+ , Cu^{2+} ...). Ils sont préparés par addition de leur sel (chlorure, nitrate, sulfate...) à une solution aqueuse de l'hétéropolyacide dans les rapports stœchiométriques. Le sel est ensuite récupéré par cristallisation à froid [19].

IV.2.2 – Sels du groupe B

Les contre-ions sont de gros cations (NH_4^+ , K^+ , Cs^+ ...), ils conduisent à des sels insolubles. La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel à partir d'une solution contenant l'hétéropolyacide et le cation sous forme de chlorure, nitrate ou sulfate... [19].

IV.2.3 – Sels mixtes $A_xM'yPM_{12}O_{40}$

Les sels mixtes $A_xM'yPM_{12}O_{40}$ avec $A = NH_4^+, K^+, Cs^+$, $M = Mo, W$ et $M' = Co, Fe, Ni, Sb, Bi...$, sont préparés à partir des sels de nitrate (chlorure ou sulfate...) de l'élément M' , de l'acide $H_3PM_{12}O_{40}$, 13 H_2O et du chlorure d'ammonium (césium ou potassium) dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est séché sous vide à 50°C [41].

IV.2.4 – Sels substitués $(NH_4)_6HPMo_{11}MO_{40}$ avec $M = Co, Fe, Ni$

Les sels de formule $(NH_4)_6HPMo_{11}MO_{40}$ où un atome de molybdène est substitué par le Co, Fe ou Ni sont synthétisés à partir d'un mélange de paramolybdate d'ammonium, des acides H_3PO_4 et H_2SO_4 et des sulfates MSO_4 auquel on ajoute des nitrates d'ammonium pour précipiter les sels. Afin d'éviter la formation du 6- molybdonickelate, la synthèse est effectuée à 0°C [42].

V. PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES

Les POM ont des masses molaires élevées allant de 2000 à 4000g et des degrés d'hydratation importants (13–15 H_2O). Leurs propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des oxydes métalliques correspondants. Ils présentent des propriétés acides (Brönsted et Lewis) et rédox.

En solution, la stabilité des POM dépend de l'acidité du milieu ($pH < 1$) et de leur concentration ($> 0,1M$). A l'état solide, leur stabilité dépend de la nature des constituants. Le moins stable se décompose à partir de 350°C.

V.1 Propriétés acides

Contrairement aux acides inorganiques usuels, les hétéropolyacides ne sont pas toxiques, volatils, odorants. Ils sont très stables pour un long stockage à 4°C. Ceux de type Keggin sont des acides forts, beaucoup plus forts que les acides minéraux usuels ($HCl, H_2SO_4...$) [43] et les solides acides tels que les zéolithes, l'alumine et la silice

d'où l'appellation de "superacide". Les atomes d'oxygène constituant les ponts M–O–M sont les sites protonés prédominants en solution [44–45] et à l'état solide, les atomes d'oxygène terminaux sont les plus accessibles à la protonation [17].

Ils sont complètement dissociés en solution aqueuse et partiellement dans les solvants organiques [13]. Les protons sont sous forme de H_3O^+ ou H_5O_2^+ . Les trois acidités de $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ sont toutes équivalentes contrairement à celles de H_2SO_4 et H_3PO_4 par exemple. La force d'acidité est liée à la mobilité des protons et la dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons $\text{M}=\text{O}_d$ [46], ce qui stabilise fortement la base conjuguée, il en résulte une forte acidité de Brønsted [13]. La force d'acidité des hétéropolyacides dépend de la nature de l'oxoanion et de celle de l'hétéroatome [47–48].

Pour un hétéroatome donné, elle varie en général dans l'ordre : $\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$
et pour le même métal : $\text{P} > \text{Si} > \text{B}$.

Les sels présentent également des propriétés acides soit de Brønsted s'ils sont hydratés, ou de Lewis si le contre-ion est un cation de transition.

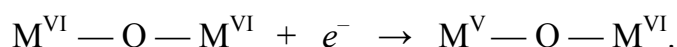
L'acidité des sels est liée à :

- l'hydrolyse partielle.
- la dissociation de l'eau de coordination du cation métallique.
- la présence de protons non substitués par le cation.

V.2 Propriétés oxydantes

Les hétéropolycomposés renferment des atomes métalliques à leur état d'oxydation le plus élevé (M^{VI}). Il est donc envisageable de fixer un à deux électrons sur ces métaux, leur état d'oxydation restant suffisamment élevé pour que la structure polyoxométallique soit conservée [49–50]. Les composés ainsi réduits présentent une coloration bleue. Ils sont couramment appelés *hétéropolyblues*. Les propriétés rédox sont fonction de la nature des atomes métalliques, de l'hétéroatome et des contre-cations [51].

Il n'est pas possible de réduire tous les atomes métalliques ($W^{VI} \rightarrow W^V$, $Mo^{VI} \rightarrow Mo^V \dots$) d'une structure, mais seulement une partie d'entre eux.

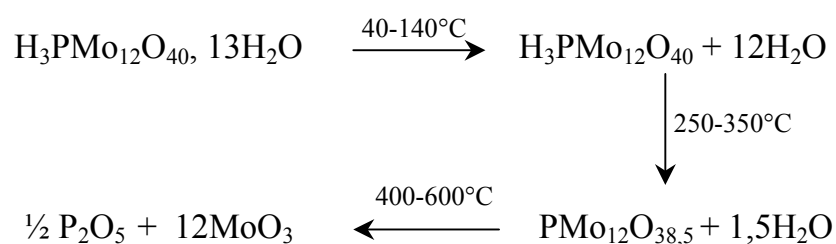


VI. COMPORTEMENT THERMIQUE

La stabilité thermique est une donnée essentielle pour l'utilisation des polyanions oxométalliques en catalyse hétérogène. Les transformations, à l'état solide, du polyoxométallate ont été suivies par de nombreuses méthodes : analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentielle (ATD), associées à la diffraction des rayons X (DRX) et/ou à la spectroscopie Infra Rouge (IR).

A titre d'exemple, citons le comportement thermique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ suivi par TG – ATD (Fig. I-4) [52]. Une première perte de masse est observée en TG entre 40 et 140°C correspondant au départ de l'eau d'hydratation (ou eau de cristallisation). Une deuxième perte de masse à des températures comprises entre 250 et 350°C, attribuée à l'eau de constitution provenant de la combinaison des protons et de l'oxygène du réseau qui conduit à une modification réversible du polyanion [53–54]. Ces pertes d'eau correspondent à des pics endothermiques en ATD. Au delà de 350°C, la décomposition de l'acide en oxydes MoO_3 et P_2O_5 se manifeste par un palier [17, 55] en TG qui correspond à un pic exothermique en ATD. Le mélange d'oxyde est vérifié par IR et DRX.

L'équation de décomposition thermique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ s'écrit :



Plusieurs facteurs peuvent modifier la stabilité thermique du polyoxométallate tels que la composition du solide et la nature de l'ion métallique et celle de l'hétéroatome. En effet, les composés à base de molybdène sont moins stables que les composés tungstiques. Ces derniers se décomposent au delà de 400°C [47, 56]. Pour un élément métallique donné, le phosphore augmente la stabilité du solide par rapport au silicium.

Les hétéropolysels constitués de gros cations (K^+ , Cs^+ , NH_4^+) sont beaucoup plus stables que les acides [56 – 57]. Exemple : l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ se décompose au delà de 350°C alors que le sel $K_3PMo_{12}O_{40}$ est encore stable à 600°C.

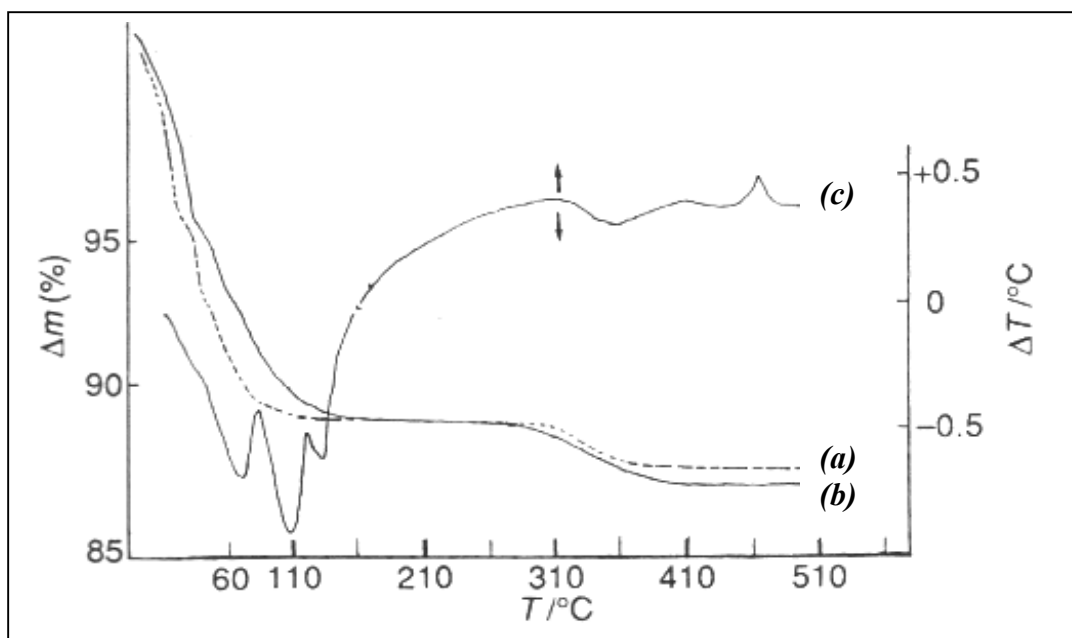


Figure I-4 : Courbe TG et ATD

(a)–(b) TG de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$ et $H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$

(c) ATD de $H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$.

VII. APPLICATION DES POLYOXOMETALLATES EN CATALYSE

L'application des polyoxométallates en catalyse a pris de l'ampleur ces dernières décennies en raison de leurs propriétés acido-basiques et rédox. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène.

VII.1 Catalyse homogène

Les hétéropolyanions jouent un grand rôle en catalyse homogène [58], aussi bien pour des réactions acides que pour des réactions d'oxydation.

En catalyse acide, ils sont utilisés industriellement dans l'hydratation du propène en propanol-2 [59], la polymérisation du tétrahydrofurane (THF) [60], l'hydratation du n-butène [61], de l'isobutène [62] et dans la synthèse des vitamines E et C [19].

Actuellement des études sont réalisées sur la synthèse des Calix-4 résorcinarène par réaction directe du résorcinol et des dérivés benzaldéhyde en présence de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ [63].

En catalyse rédox, l'un des exemples, le plus intéressant est celui de la substitution du catalyseur de Wacker ($PdCl_2 / CuCl_2$) dans l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde par $PMo_{12-x}V_xO_{40}^{n-}/Pd^{2+}$ [64–66]. Ce système catalytique est moins corrosif.

VII.2 Catalyse hétérogène

En catalyse acide, les hétéropolycomposés à base de tungstène, sont généralement les plus utilisés à raison de leur propriétés fortement acides. Ils ont montré leur efficacité dans plusieurs procédés tels que les réactions d'estérification et de décomposition des esters [60, 67], d'alkylation et d'acylation [68]....

L'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique est une application industrielle importante des hétéropolycomposés comme catalyseurs d'oxydation [69–70]. Les catalyseurs revendiqués sont des phosphomolybdates contenant du vanadium et éventuellement dopés avec du cuivre ou d'autres éléments de transition en position cationique.

D'autres réactions d'oxydation en phase gazeuse ont été également étudiées, citons comme exemples, l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [71-73], l'oxydation du butène [74], du n-butane [75] et du n-pentane en anhydride maléique [76], l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique [77] et l'oxydation des alcanes légers (éthane, propane) en alcène et en composés oxygénés (acide, aldéhyde) [77].

VIII. CLASSEMENT DES REACTIONS EN CATALYSE

En général, en catalyse hétérogène solide-gaz ou solide-liquide, les réactions ont lieu à la surface du solide et dans les pores. En présence des HPA, on assiste à de nouvelles notions expliquant leur mode d'action.

Selon Misono et coll. [32, 78, 79], il existe trois types de réaction :

a / réaction de surface (**Surface – type**), les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface de l'hétéropolycomposé (parois des pores incluses). Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface spécifique. Ce type de catalyse a été observé dans l'oxydation de la méthacroléine, du monoxyde de carbone et de l'isomérisation du cis-2-butène. Les catalyseurs utilisés, dans ce cas, sont des sels d'ammonium (césium ou potassium) des phosphomolybdates en raison de leur surface spécifique élevée ($> 200\text{m}^2/\text{g}$).

b / réaction de cœur de type I (**Bulk type I**), les molécules du réactif diffusent dans le réseau du catalyseur à faible surface spécifique ($< 10\text{m}^2/\text{g}$) en le déformant constituant ainsi une phase appelée "phase pseudo-liquide". Ceci a été observé en catalyse acide, dans les réactions de déshydratation des alcools à basses

températures [79]. Dans ce cas, l'activité est reliée à l'acidité du cœur et la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur.

c / réaction de cœur de type II (**Bulk type II**), les molécules du réactif restent à la surface et il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité ne dépend plus, dans ce cas aussi, de la surface spécifique mais de la quantité du catalyseur. Ce type de catalyse a lieu dans les réactions de type rédox à hautes températures telles que l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique, du cyclohexène et de l'oxydation de l'hydrogène [79].

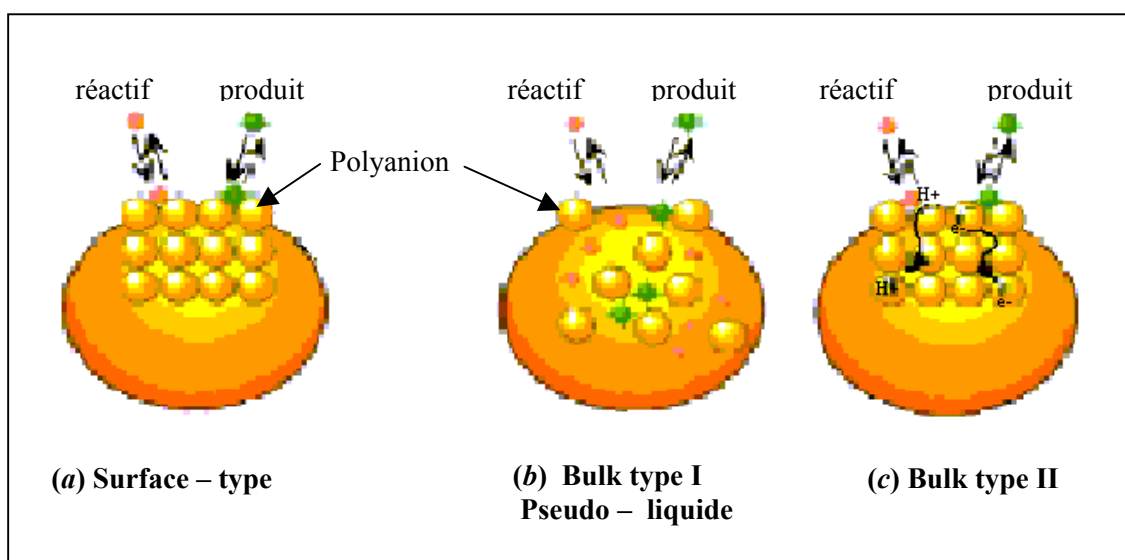


Figure I-4 : Représentation des trois types de catalyse en présence des hétéropolycomposés.

IX. CONVERSION DES ALCOOLS

Pour mieux évaluer les propriétés catalytique, acido-basique et rédox des hétéropolyanions, la réaction de conversion des alcools est généralement la plus utilisée. La conversion du méthanol a été la plus étudiée [80–84]. Les hétéropolyacides et leurs sels ont été testés à l'état massique et supporté. Ces études ont montré que la

réactivité des alcools est sensible aux conditions opératoires (prétraitement thermique, pressions partielles des réactifs...) et à la composition du polyanion... [84–90].

Une étude comparative sur la conversion de quelques alcools sur l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et sur ses sels alcalins a permis de classer l'activité des HPA comme suit :

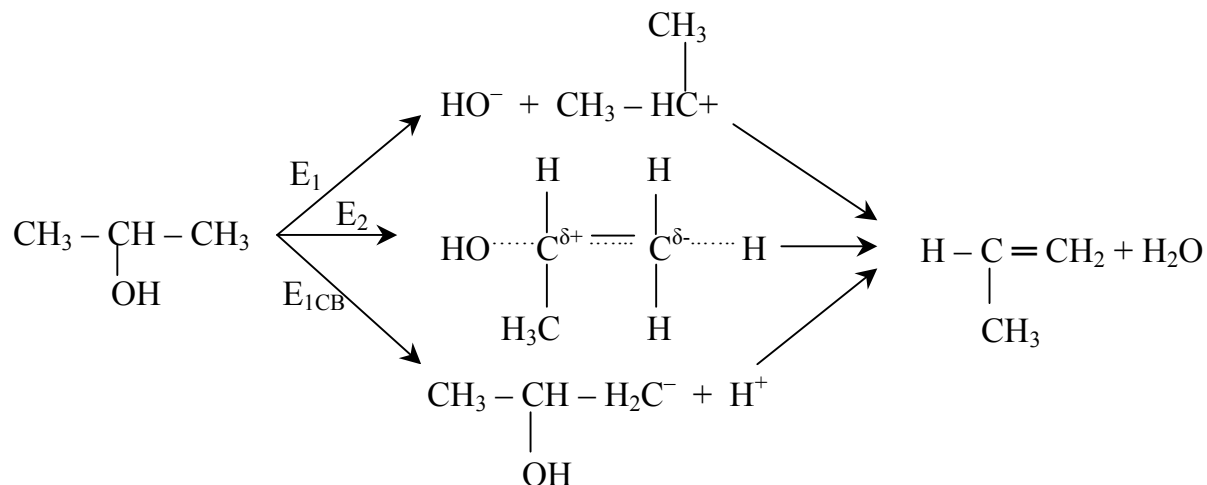
Méthanol < Ethanol < Propanol < Butanol [91].

La conversion de l'isopropanol conduit à la formation du propène et de l'éther diisopropylique (DIPE) par une déshydratation et à l'acétone par déshydrogénation. La déshydratation est associée à l'existence de centres acides de Lewis ou de Brønsted, alors que la déshydrogénation semble liée à l'existence de sites basiques et/ou rédox.

L'étude sur la décomposition de l'isopropanol en présence des hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et de leur sel de sodium a montré que ces solides sont actifs à basses températures (<200°C). La déshydratation de l'alcool est la principale réaction observée. La formation de l'éther diisopropylique se manifeste à basse température de prétraitement avec des sélectivités variant entre 23 et 35% sur les molybdates et de l'ordre de 1% sur les tungstates pour des températures de prétraitement et de réaction de 200 et 100°C respectivement. A hautes températures de prétraitement (250–400°C) le propène est le seul produit observé [92–94].

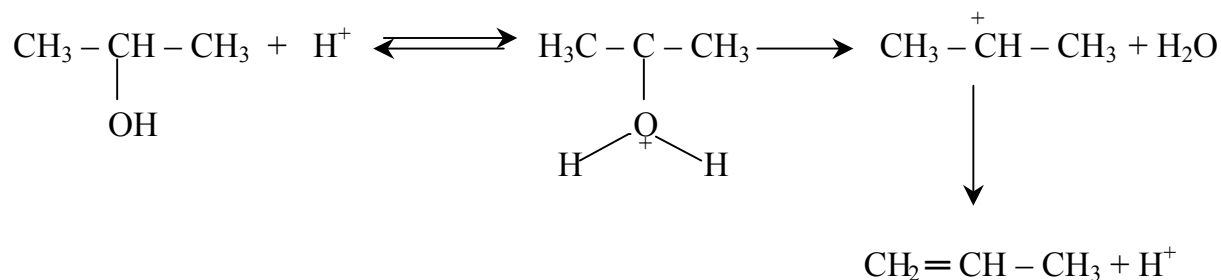
IX.1 Formation du propène

Trois mécanismes sont admis pour la déshydratation de l'isopropanol en propène.

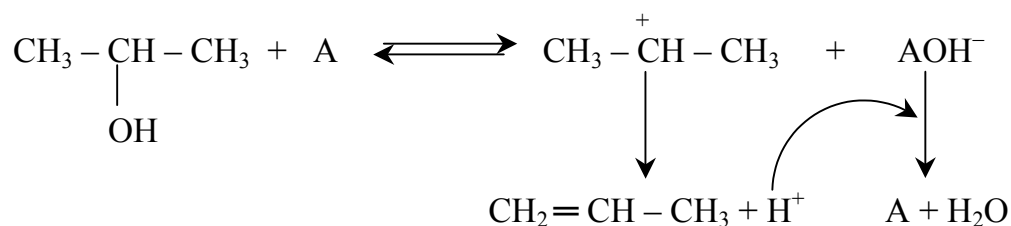


Mécanisme E_1 : la coupure de la liaison C – OH donne lieu à la formation d'un carbonium. C'est un mécanisme en deux étapes dont l'étape déterminante est l'ionisation du substrat pour donner le carbocation qui perd rapidement le proton en position β . L'ordre de la réaction est de *1* par rapport au substrat. La formation du carbocation dépend de la nature des sites acides.

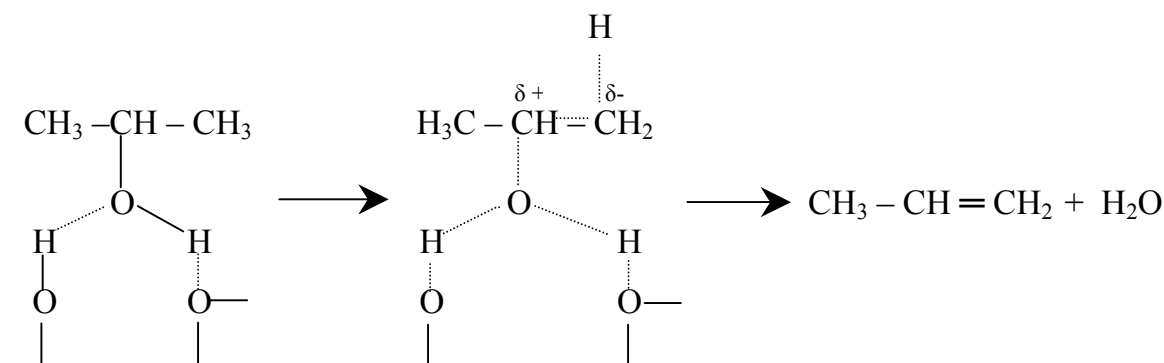
– sur un site de Brönsted (cas des hétéropolyacides) l'ion carbénium se forme à partir de l'ion oxonium [95].



– sur un site de Lewis (cas des métaux)



Mécanisme E_2 : la réaction se fait en une seule étape sans intermédiaire. H. Knozinger et coll. [96] ont constaté que l'alcool s'adsorbe en formant deux liaisons hydrogène qui induisent une polarisation de la liaison C–O. On obtient ainsi l'état de transition suivant :

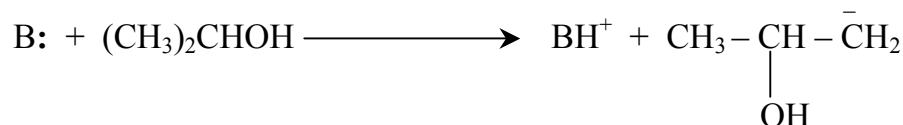


L'orientation vers le mécanisme E_1 ou E_2 dépend de :

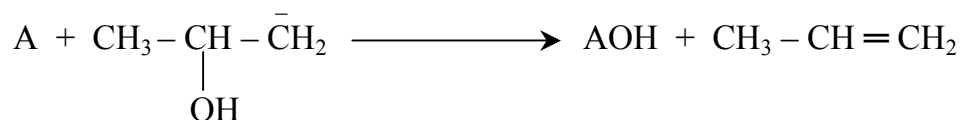
- la nature du solide.
- la température de réaction, une élévation de la température privilégie le mécanisme E_1 par rapport au mécanisme E_2 .

Mécanisme E_{1CB} : c'est un processus en deux étapes. Ce mécanisme qui intervient sur les solides ayant des propriétés fortement basiques, nécessite la présence d'une paire acide-base [97].

- la première étape est la formation d'un carbanion par rupture d'une liaison C–H (présence des sites basiques).

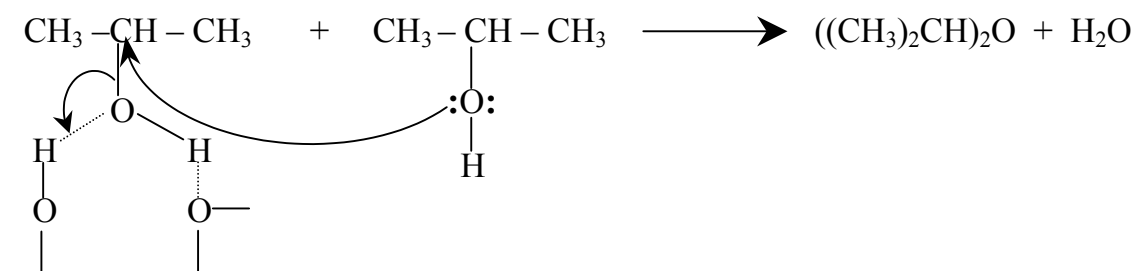


- la deuxième étape est la formation du propène (présence des sites acides).



IX.2 Formation du diisopropyl éther

Le mécanisme expliquant la formation de l'éther est celui de Rideal-Eley [98–99]. Il se fait entre une molécule d'alcool adsorbée et une molécule d'alcool en phase gazeuse.

**IX.3 Formation de l'acétone**

Deux mécanismes ont été proposés pour la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol en acétone sur un catalyseur solide. Le premier fait intervenir un intermédiaire alkoxyde dû à l'adsorption dissociative de l'alcool [91, 100–101], cet intermédiaire est de même nature que celui proposé dans le mécanisme E_{1CB} de la déshydratation. Le second mécanisme fait intervenir un intermédiaire énolate obtenu par élimination de l'hydrogène en β [102].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. M. Gibbs, *Oil & Gas J.*, 87 (1989) 60.
- [2] Agence finlandaise pour la protection de l'environnement, (2001).
- [3] R. Pla, J. Tejero, F. Cunill, J. F. Izquierdo, M. Iborra and C. Fité. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2609.
- [4] T. Jarecka, St. Miescheriakow, J. Datka, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2615.
- [5] Squillace et al., US Geological Survey, (1996).
- [6] *Hand Book of Chemistry and Physics*, David R. Lide, Editor-in-chief. 78th, Edition 97– 98.
- [7] J. E. Child, B. C. Choi, F. P. Ragonese, US Patent 4935552, (1990).
- [8] R. J. Taylor, Jr., P. E. Dai, J. F. Knifton, US Patent 5583266, (1996).
- [9] F. P. Heese, M. E. Dry, K. P. Möller, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2579.
- [10] E. Lopez–Salinas, J. G. Hernandez–Cortéz, J. Navarrete, M. Salmon, I. Schifter, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2591.
- [11] M. Sadou, C. Rabia, *J. Soc. Alger. Chim.*, 13(1), (2003) 39– 47.
- [12] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29 (1987) 269–321.
- [13] I. V. Kozhevnikov, *Russian Chemical Reviews*, 56(9), (1987) 811– 825.
- [14] M. T. Pope, in « Hétéropoly and Isopolyoxo métalates ». Springer-Verlag. Berlin (1983).
- [15] J. B. Moffat. *App. Catal.*, A : General 146 (1996) 65.
- [16] T. Okuhara, M. Misono and N. Mizuno, *Adv. Catal.*, 41 (1996) 113.
- [17] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171–198.
- [18] M. Misono. *Chem. Commun.*, (2001) 1141–1152.
- [19] F. Cavani. *Catalysis Today*, 41 (1998) 73.
- [20] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, A:144 (1934) 75.
- [21] J. S Anderson, *Nature*, 140 (1937) 850.
- [22] I. Linkvist, *Acta. Cryst.*, 5 (1952) 667.
- [23] B. Dawson, *Acta. Cryst.*, 6 (1953) 113.
- [24] L. C. Pauling, *J. Am. Chim. Soc.*, 51 (1929) 2868.
- [25] S. A. Brorshch, H. Duclusand and J. M. M. Millet, *Appl. Catal.*, A : Gen 200 (2000) 103.
- [26] M. Misono, *Materials Chemistry and physics*, 17 (1987) 103–120.
- [27] F. Ritschl and R. Fricke, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 1(83), (1987) 1041–1053.
- [28] R. B. King. *Inorganic Chemistry*, 30(23), (1991) 4437.
- [29] R. P. Singh, R. P. Khatri, J. Dubois, S-S. Gaur and M. Abe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1990) 947.
- [30] (a) Y. Jeannin, G. Hervé and A. Proust, *Inorg. Chim. Acta.*, 189 (1992)319; (b) T. J. R. Weakly, *Struct. Bonding*, 18, 131 (1974).
- [31] C. Rabia, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB (1992).
- [32] N. Mizuno and M. Misono, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 319–342.
- [33] C. Rochiccioli. *Deltchef*, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207.

- [34] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Science et Technologie de Lille (1994).
- [35] B. Chelighem, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6 (1997).
- [36] I. Andrieli, Thèse de Doctorat de l'Université des Science et Technologie de Lille (1997).
- [37] I. V. Kozhevnikov, Catal. Rev. Sci. Eng., 37(2), (1995) 311.
- [38] P. Courtin, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques Paris VI (1969).
- [39] P. Courtin, Rev. Chem. Min., T8 (1971) 75.
- [40] C. Rabia, M. M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, J. Chem. Phys., 92 (1995) 1442.
- [41] N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, J. Chem. Soc, Chem. Commun., (1994) 1411.
- [42] M. Leyrie, M. Fournier and R. Massart, C.R. Acad. Sc. Paris (1971) 273.
- [43] R. J. (Gillespie), Acc. Chem. Res., 1 (1968) 202;
G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer, «superacides» Wiley New York (1985).
- [44] W. G. Klemperer and W. Shum, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 3544.
- [45] W. G. Klemperer and W. Shum, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4891.
- [46] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, M. Takita, J. Catal., 101 (1988) 336.
- [47] M. Ai, J. Catal., 71 (1981) 88.
- [48] Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, J. Catal., 95 (1985) 49.
- [49] R. Massart, G. Hervé, Rev. Chem. Min., 5 (1969) 501.
- [50] K. Piepgrass, J. N. Barrows, M. T. Pope, J. Chem. Soc. Commun, 10 (1989).
- [51] F. Cavani in : Material design for catalytic application 4th Seminar on catalysis, Pracatinat (TO), Eds: G. Bellussi, 72 (1996).
- [52] H. G. Jerschke, E. Alsdorf, H. Fichter, W. Hanke, K. Jancke, G. Olmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 526 (1985) 73.
- [53] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett., 151 (1980).
- [54] R. Fike, H. G. Jerschke, G. Olmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1(82), (1986) 3479.
- [55] B. Demiel and E. Givens, Catalysis Today, 50 (1999) 149.
- [56] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, J. Mater. Chem., 2(9) (1992) 971–978.
- [57] M. Misono, Kagaku no Ryoiki, 35 (1981) 43.
- [58] C. Hill, C. M. Prosser-Mc Cartha, Coordination Chemistry Reviews, 143 (1995) 407.
- [59] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumi, Chemtech., 8 (1978) 432.
- [60] A. Aoshima, S. Tonomura and T. Yamamatsu, Polymers Adv. Tech., 2 (1990) 127.
- [61] T. Yamada, Petrotech, 13 (1990) 627.
- [62] A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, Nippon Kagaku Kaichi, 233 (1990).
- [63] M. Heddidi, Thèse de Magister, USTHB (2005).
- [64] K. I. Matveev, I. V. Kozhevnikov, Kinet. Katal., 21 (1980) 1189.

- [65] K. Urabe, F. Kimura, Y. Izumi, *Proc. 7th Intern. Congr. Catal.*, 1980, Tokyo (1981) 1478.
- [66] J. H. Grate, D. R. Hamm, S. Mahajan, *14th Conference on Catalysis of Organic Reactions*, Albuquerque, (1992).
- [67] I. V. Kozhevnikov, *Russ. Rev.*, 62 (1993) 437.
- [68] K. Noniya, T. Ueno, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc.*, 53 (1980) 827.
- [69] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.*, 77 (1982) 169.
- [70] M. Ai, *J. Catal.*, 116 (1989) 23.
- [71] V. Ernest, Y. Barbaux and P. Courtin, *Catal. Today*, 1 (1987) 167.
- [72] G. B. Mc. Garvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 132 (1991) 100.
- [73] S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro in *Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals*, *Stud. Surf. Sci.*, Eds, M. Guisnet, J. Barbier, C. Barrault, C. Boulouche, Elsevier Science, Amsterdam, 78 (1993) 471.
- [74] M. Ai, *J. Catal.*, 85 (1984) 324.
- [75] M. Ai, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, (1984); Verlag Chemie, Weinheim., 5 (1984) 475.
- [76] G. Centi, J. L. Nieto, C. Iapallucci, K. Bruchman and E. M. Serwicka, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 197.
- [77] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Selleri and F. Trifiro, *J. Mol. Catal.*, A., 114 (1996) 343.
- [78] M. Misono, N. Mizuno, H. Mori, T. Watanabe, *J. Catal.*, 123 (1990) 157.
- [79] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 69.
- [80] H. Hayashi, J. B. Moffat *J. Catal.*, 77 (1982) 473.
- [81] T. Baba, J. Sakai and Y. Ono. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 55 (1982) 2657.
- [82] H. Hayashi, J. B. Moffat. *J. Catal.*, 83 (1983) 192.
- [83] H. Hayashi, J. B. Moffat *J. Catal.*, 81 (1983) 61.
- [84] A. Aouissi, Thèse de doctorat de l'université Paris VI (1993).
- [85] C. L. Kibby and W. K. Hall. *J. Catal.*, 29 (1973) 144.
- [86] T. Okuara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda and M. Misono. *J. Catal.*, 83 (1983) 121.
- [87] C. Rochiccioli-Deltchef, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che and J. M. Tatibouët. *J. Catal.*, 126 (1990) 591.
- [88] F. M. Ebeid, L. I. Ali and A. G. A. Ali. *Bull. Soc. Chem. Fr.* 128 (1991) 644.
- [89] H. Orita, T. Hayakawa, M. Shimizu and K. Takihiro. *Appl. Catal.*, 77 (1991) 133.
- [90] C. Rochiccioli-Deltchef, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier. *J. Catal.*, 164 (1996) 16.
- [91] H. Niyama and E. Echigoya *Bull. Soc. Chem. Japan*, 44 (1971) 1739.
- [92] A. Bennada, Thèse de Magister, USTHB (1996).
- [93] M. Sadou Thèse de Magister, USTHB (1998).
- [94] M. Sadou, C. Rabia, *J. Soc. Alger, Chim.*, 10(2), (2000) 177–185.
- [95] T. Yamagushi and K. Tanabe *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47 (1974) 424.
- [96] H. Knozinger, H. Bull and K. Kochloefl. *J. Catal.*, 17 (1970) 252.
- [97] Y. Izumi, T. Yamagushi, H. Hattori and K. Tanabe *Bull. Soc. Chem. Japan*, 50 (1977) 1040.
- [98] E. K. Rideal, *Proc. Combridge Phil. Soc.*, 35 (1939) 130.

- [99] E. K. Rideal, Chem. Ind. (London), 62 (1943) 335.
- [100] N. Takezawa, C. Hanamaki and H. Kobayashi, J. Catal., 34 (1974) 329.
- [101] L. Nondek and J. Sedlacek, J. Catal., 40 (1975) 34.
- [102] K. Thomke Z. Phys. Chem. NF, 106 (1977) 225.

The image features a dark blue border with a decorative corner design. In the center, there is a rectangular area with a light-colored, marbled background. Overlaid on this marbled area is the text "TECHNIQUES EXPERIMENTALES" in a blue, italicized, serif font. The text is arranged in two lines, with "TECHNIQUES" on the top line and "EXPERIMENTALES" on the bottom line. The marbled background has a pattern of light grey and white veins.

*TECHNIQUES
EXPERIMENTALES*

I. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les sels $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Sb}$ et Sn) ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques dont l'absorption atomique, spectroscopie Infra Rouge (IR) et diffraction des rayons X (DRX) et les surfaces spécifiques ont été mesurées par la méthode BET.

1.1 Analyse par absorption atomique

Les coefficients stœchiométriques de l'antimoine, bismuth ou étain dans les sels substitués $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont été déterminés par absorption atomique en utilisant une torche à plasma, Vista ICP–AES Spectrometer.

Des solutions correspondant à des concentrations comprises entre 1 et 10 ppm en sel $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont été préparées par dissolution des solides dans une solution fortement alcaline ($\text{NaOH} : 3\text{M}$). Dans ces conditions, l'anion de Keggin est totalement détruit.

La solution de BiPMo_{12} obtenue est incolore, celles de SnPMo_{12} et SbPMo_{12} sont bleues. Ce qui signifie qu'elles contiennent des ions molybdène à l'état réduit (Mo^{V}). On ajoute une solution de HNO_3 concentrée (pureté : 65%, $d=1,4$) jusqu'à décoloration totale de la solution de SnPMo_{12} ou SbPMo_{12} , cette étape est nécessaire pour réoxyder les ions molybdène réduits.

1.2 Etude texturale des catalyseurs par méthode B.E.T

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées en utilisant la méthode décrite par Branauer – Emmet et Teller, dite méthode BET, basée sur le phénomène de l'absorption – désorption physique d'un gaz (généralement l'azote) sur le solide après un prétraitement thermique à 130°C sous flux d'azote pendant une nuit, l'adsorption de l'azote s'effectue à la température de l'azote liquide (-196°C). L'appareil utilisé est un adsorptiomètre de type Micromeritics Accusorb 2100E.

L'aire spécifique est déterminée à partir de la capacité de recouvrement moléculaire V_m qui représente le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de diazote. Ce volume de gaz est ramené aux conditions normales de pression et de température.

La surface spécifique est calculée au moyen de l'équation de BET :

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C - 1}{V_m.C} \times \frac{P}{P_o}$$

V_a : Volume de gaz adsorbé du solide sous la pression P .

V_m : Volume nécessaire pour former une monocouche.

C : Constante de BET, représente l'affinité entre la surface du solide et le gaz.

P_o : Pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

P : Pression à l'équilibre.

Le tracé de $\frac{P}{V_a(P_o - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_o}$ est une droite ($0,05 \leq \frac{P}{P_o} \leq 0,35$). Cette dernière permet l'accès à C et V_m .

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

et

$$C = \frac{a + b}{a}$$

où a : extrapolation à l'origine.

$$a = \frac{1}{V_m.C}$$

b : pente de la droite.

$$b = \frac{C - 1}{V_m.C}$$

L'aire spécifique est donnée par la relation suivante :

$$A_s (m^2 / g) = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{22414}$$

$\sigma = 16,2 \text{ A}^{\circ 2}$ (pour l'azote).

N : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$.

1.3 Etude par spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie Infra Rouge est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'étude des HPA, cette technique donne des informations sur la structure primaire du polyoxométallate qui représente l'anion de Keggin ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$). Elle permet ainsi de vérifier la pureté de la substance synthétisée.

La structure de Keggin présente des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans la région spectrale $4000\text{--}250\text{cm}^{-1}$. Elles correspondent aux vibrations :

- de déformation du squelette entre 600 et 334 cm^{-1} .
- métal – oxygène :
 - $\nu_{\text{as}} \text{ P} - \text{O}_a : 1062 \text{ cm}^{-1}$
 - $\nu_{\text{as}} \text{ Mo} - \text{O}_d : 960 \text{ cm}^{-1}$
 - $\nu_{\text{as}} \text{ Mo} - \text{O}_b - \text{Mo} : 860 \text{ cm}^{-1}$ (jonction par sommets)
 - $\nu_{\text{as}} \text{ Mo} - \text{O}_c - \text{Mo} : 780 \text{ cm}^{-1}$ (jonction par arrêtes)
 - $\nu_{\text{as}} \text{ O}_a - \text{P} - \text{O}_a : 675 \text{ cm}^{-1}$

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à Transformée de Fourier de type Perkin – Elmer instruments spectrom one, dans la gamme $4000\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$. Les pastilles d'échantillonnage ont été préparées avec du bromure de potassium anhydre KBr (2mg de sel pour 150mg de KBr).

I.4 Etude cristallographique par diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X sur poudre permet d'identifier la maille cristalline du polyoxométallate et les différentes phases présentes dans le catalyseur. Le diffractomètre utilisé est un SIEMENS D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre K_{α} ($\lambda=1,54$). Les conditions générales d'acquisition des spectres correspondent à une plage angulaire 2θ allant de 20 à 80° avec des pas de $0,02^{\circ}$.

II. REACTIVITE

L'ensemble des sels phosphomolybdiques préparés ont été testés dans la réaction de conversion de l'isopropanol. Cette réaction a été réalisée sur un test catalytique mis au point par notre laboratoire.

II.1 TEST CATALYTIQUE DE CONVERSION DE L'ISOPROPANOL

Le schéma du montage du test catalytique est représenté sur la figure II-1. Ce dispositif expérimental fonctionne en régime dynamique différentiel et il est constitué de deux circuits, celui de la réaction et celui de l'analyse.

II.1.1 – Circuit de la réaction

- **Réacteur** : la réaction est réalisée dans un réacteur tubulaire en verre Pyrex muni d'un fritté à lit fixe sur lequel est déposé le catalyseur en mince couche. Le réacteur est mis le long de l'axe du four de façon à ce que le fritté soit au milieu du four pour éviter les gradients de température et de pression.

- **Four** : il est de forme cylindrique relié à un programmeur de température de marque "Minicor" à sonde de platine.

- **Saturateur** : l'isopropanol est placé dans un saturateur en verre plongeant soit dans un vase Dewar contenant de la glace à 0°C, ou dans un bain thermostaté. Un gaz vecteur permet d'entraîner la vapeur saturante du réactif soit vers le réacteur, soit vers l'analyse chromatographique.

- **Débit-mètre à bulles de savon** : c'est un tube en verre gradué muni d'une poire permettant la mesure des débits des gaz.

- **Microvannes** : elles sont utilisées pour le réglage précis des débits de gaz.

- **Cordons chauffants** : ils sont utilisés pour chauffer les canalisations afin d'éviter la condensation du réactif et des produits de réaction.

- **Vannes** : elles sont utilisées pour sélectionner le chemin de l'analyse, soit l'analyse du réactif (analyse à blanc) soit l'analyse des produits de la réaction (analyse après test), deux types de vannes sont utilisés:

- une vanne à trois voies (V_3), ayant une entrée et deux sorties permettant le passage du réactif soit directement vers le chromatographe (analyse à blanc) soit vers le réacteur puis vers le chromatographe.
- deux vannes à deux voies (V_1 , V_2) permettant le passage du réactif et des produits de la réaction vers l'analyse chromatographique.

II.1.2 – Circuit de l'analyse

L'analyse des produits et réactif est réalisée par chromatographie en phase gazeuse "CPG" à l'aide d'un chromatographe "DELSI" muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) monté en série avec le réacteur.

Les conditions chromatographiques d'analyse sont les suivantes :

- colonne en acier inoxydable (longueur 2 m, diamètre 0,3 cm).
- phase stationnaire : 8% Carbowax1540/ Chromosorb (W80–100mesh).
- température du détecteur = température de l'injecteur = 230°C.
- température du four = 60°C.
- débit du gaz vecteur = 1 l/h.

Les signaux obtenus à partir du chromatographe sont enregistrés sur un intégrateur de type HEWLETT–PACKARD «HP–3394» programmé comme suit:

- ATTEN (Atténuation) = 2.
- CHTSP (vitesse d'avancement du papier) = 0,1.
- PKWD (largeur des pics à mi-hauteur) = 0,25.
- THRSH (seuil de détection du pic) = 2.

II.1.3 – Procédure expérimentale

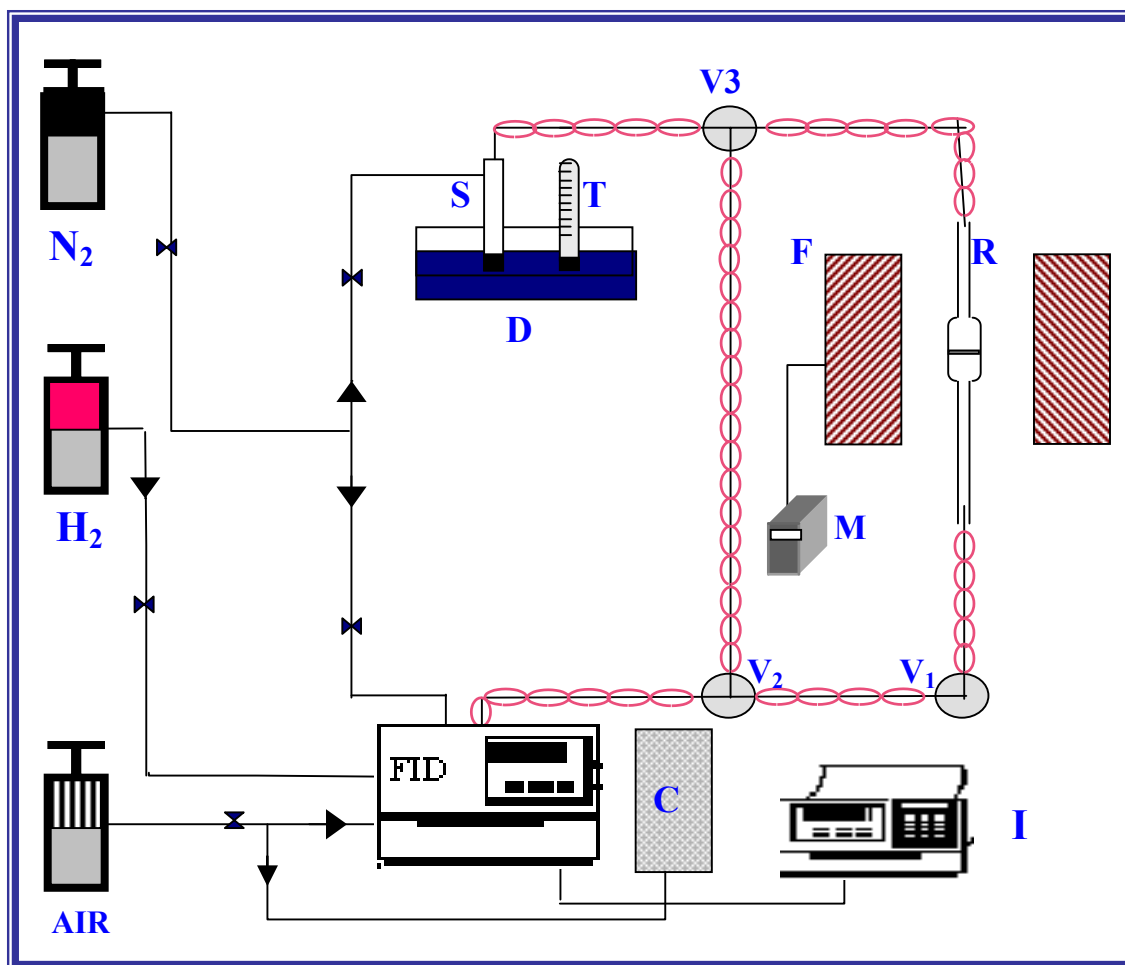
A- Activation des catalyseurs

Avant chaque réaction une nouvelle charge catalytique de 0,2g est prétraitée pendant deux heures sous flux d'azote avec un débit de 2 l/h à différentes températures de prétraitement (150– 400°C). La température de réaction est fixée à 100°C, avec une montée en température de 5°C/minute.

B- Conditions de la réactivité

Après prétraitement, le catalyseur est porté à la température de la réaction ($T_R=100^\circ\text{C}$), l'isopropanol est entraîné par l'azote avec un débit total de 1 l/h. Les pressions partielles en alcool étudiées sont comprises entre **8,1 et 76 mmHg**.

A la sortie du réacteur, les produits et réactif sont séparés et analysés par chromatographie en phase gazeuse (FID). Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure II-2.



C : Coffré d'air.

D : Dewar de glace ou bain thermostaté.

F : Four.

I : Intégrateur.

M : Régulateur de température (Minicor).

R : Réacteur.

S : Saturateur.

T : Thermomètre.

V : Vanne.

▣ : Vanne d'arrêt.

○ : Cordons chauffants.

Figure II-1 : Schéma du test catalytique utilisé dans la réaction de décomposition de l'isopropanol

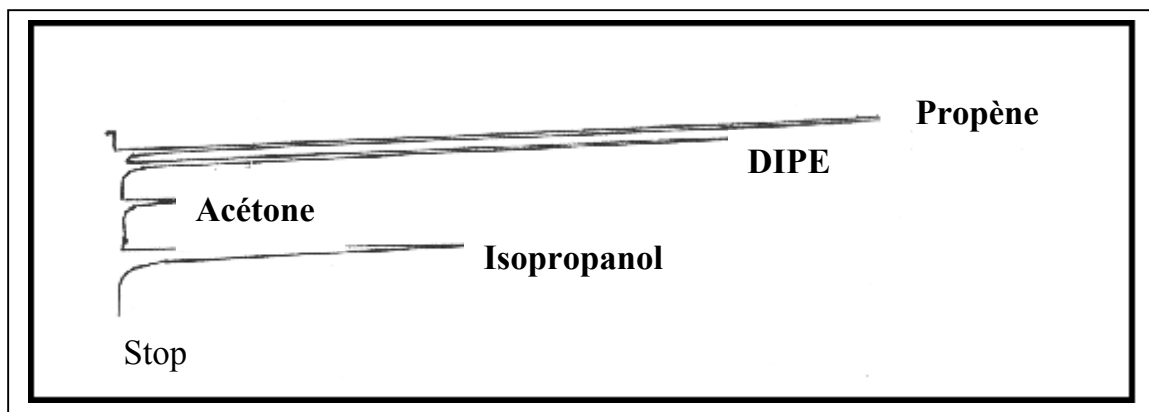


Figure II- 2 : Exemple de chromatogramme de l'analyse FID

II.2 CALCUL DES PARAMETRES DE REACTIVITE

A- Taux de transformation global (TTG) ou conversion

Le taux de transformation global (TTG) ou la conversion est défini par le rapport entre le nombre total de moles de réactif consommé (ou produits formés) et le nombre total de moles du réactif introduit.

$$TTG(\%) = \frac{\sum_i S_i K_{f_i} n_i}{S_R K_{f_R} + \sum_i S_i K_{f_i} n_i} \times 100$$

B- Taux de transformation de produit ' i ' (TTi)

Il est défini par le rapport du nombre de moles du produit formé sur le nombre total de moles du réactif introduit.

$$TTi(\%) = \frac{S_i K_{f_i} n_i}{S_R K_{f_R} + \sum_i S_i K_{f_i} n_i} \times 100$$

C- Sélectivité

La sélectivité en un produit ' i ' est le rapport de son taux de transformation TTi et du taux de transformation global TTG.

$$Sel_i(\%) = \frac{TTi}{TTG} \times 100 = \frac{S_i K_{f_i} n_i}{\sum_i S_i K_{f_i} n_i} \times 100$$

S_R : Surface du pic chromatographique du réactif n'ayant pas réagi.

S_i : Surface du pic chromatographique du produit i .

K_{f_R} : Facteur de réponse du réactif.

K_{f_i} : Facteur de réponse du produit i .

n_i : Nombre de carbone contenu dans chaque molécule formée.

D- Vitesse intrinsèque (activité intrinsèque) V_i

La vitesse intrinsèque de la réaction par définition représente le débit molaire du réactif ramené à l'unité de masse du catalyseur et à l'unité de surface. La détermination de la vitesse intrinsèque fournit des renseignements utiles dans l'étude comparative des catalyseurs car elle est directement liée aux nombre de sites actifs des catalyseurs et permet donc d'évaluer de manière comparative la force catalytique de ces derniers. Le calcul de cette vitesse est donné par la formule suivante :

$$V_i = \frac{10^{-2} \cdot 273 \cdot D_t \cdot P_0}{22700 \cdot 760 \cdot 298 \cdot m_{cata} \cdot S_{BET}} \times TTG$$

E- Vitesse intrinsèque de formation d'un produit V_f

C'est le débit molaire de formation d'un produit ramené à l'unité de masse du catalyseur et à l'unité de surface.

$$V_f = \frac{10^{-2} \cdot 273 \cdot D_t \cdot P_0}{22700 \cdot 760 \cdot 298 \cdot m_{cata} \cdot S_{BET}} \times TTi$$

V_i : Vitesse intrinsèque ou activité catalytique en mole.m⁻².min⁻¹.

V_f : Vitesse intrinsèque de formation d'un produit en mole.m⁻².min⁻¹.

D_t : Débit molaire total du mélange réactionnel gazeux en cm³.min⁻¹.

P_0 : Pression de vapeur saturante du réactif (isopropanol) en mmHg .

m_{cata} : Masse du catalyseur en g.

S_{BET} : Surface spécifique du catalyseur en m².g⁻¹.

TTG : Taux de transformation global.

TTi : Taux de transformation de produit ' i '.

II.3 ETALONNAGE CHROMATOGRAPHIQUE

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse des produits purs injectés directement dans la colonne.

a. Calcul des facteurs de réponse (K_f)

Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse (K_f) d'un composé ' i ' est par définition la réponse du détecteur vis-à-vis de ce composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (réactif et produits).

Le K_{fi} est calculé en utilisant les relations suivantes :

$$K_{fi} = \frac{N_i \times 10^6}{S_i} \quad (1) \quad \text{Avec} \quad N_i(\text{mol/h}) = \frac{Xi(\%) \times D}{22,4 \times 100} \quad (2)$$

X_i : Pourcentage volumique du composé ' i ' dans le mélange.

D : Débit du mélange gazeux (l/h).

S_i : Surface intégrée du pic du composé ' i ' donnée par l'intégrateur.

K_{fi} : Facteur de réponse de l'élément ' i '.

N_i : Nombre de mole du produit ' i '.

b. Détermination des facteurs de réponse des composés gazeux

L'étalonnage du propène a été réalisé par injection directe à partir de la bouteille étalon, en restant dans les mêmes conditions d'analyse que celles utilisées pour l'analyse des produits de la réaction.

Le coefficient de réponse du produit gazeux est déterminé en utilisant l'équation (1).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Facteurs de réponse des produits et réactif.

<i>Composés</i>	<i>Isopropanol</i>	<i>Propène</i>	<i>Ether diisopropylique</i>	<i>Acétone</i>
Facteurs de réponse K_f	1	1	1	1,37

A rectangular area with rounded corners, filled with a light-colored marbled pattern. The text is centered within this area in a blue, italicized serif font. The entire page is framed by a thick blue border.

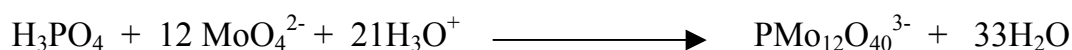
*PREPARATION
ET
CARACTERISATION*

I. PREPARATION DES CATALYSEURS

Les sels $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_x\text{Sb}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature [1] et la préparation des sels $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (notés XPMo_{12}) avec $\text{X} \equiv \text{Bi}$ et Sn s'est inspirée de ces dernières.

Synthèse :

Le 12-phosphomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ fut isolé pour la première fois sous forme de précipité jaune par Berzélius en 1826 [2] par action de l'acide phosphorique sur le molybdate d'ammonium. La réaction bilan de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



Les réactifs utilisés dans les différentes préparations sont : le molybdate d'ammonium tétrahydraté $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, les acides phosphorique H_3PO_4 (pureté : 85%, $d=1,685$) et chlorhydrique concentré (pureté : 37%, $d=1,1$) et le chlorure d'antimoine (bismuth ou étain).

Le pH-mètre utilisé est de type pH300, HANNA instruments. Il est préalablement calibré à pH = 4 et 7 en utilisant des solutions tampons.

A. $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

On ajoute lentement 1,15ml d'acide phosphorique (0,01 mole) à une solution contenant 25g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,02mole) dissout dans 100ml d'eau distillée chaude (50°C). Le mélange obtenu est jaune claire. On lui ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH = 0,4; le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ précipite alors, il est de couleur jaune.

Il est à noter que la structure de Keggin n'est stable qu'en milieu très acide ($\text{pH} < 1$).

B. $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (X $\equiv$ Bi , Sb, Sn)

On ajoute lentement 1,15ml d'acide phosphorique (0,01 mole) à une solution contenant 25g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,02mole) dissout dans 100ml d'eau distillée chaude (50°C). A ce mélange (jaune claire), on ajoute 0,01mole de chlorure d'antimoine (bismuth ou étain) préalablement dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. La solution est ensuite acidifiée par ajout de HCl concentré jusqu'à pH = 0,4. Le précipité ainsi formé est récupéré et séché à 50°C.

Le précipité correspondant à l'antimoine "Sb" est vert, celui du bismuth "Bi" jaune et celui de l'étain "Sn" bleu pétrole. Ces sels sont insolubles en solution aqueuse acide ou neutre.

La couleur foncée des sels à base d'antimoine et d'étain sont caractéristiques des phosphomolybdates partiellement réduits. Lors de la synthèse, il y a eu réduction de certains ions Mo(VI) en Mo(V) et oxydation de Sb(III) et Sn(II) en Sb(V) et Sn(IV) respectivement.

II. CARACTÉRISATION

II.1 Analyse par absorption atomique

La quantité d'antimoine, de bismuth ou d'étain a été déterminée par absorption atomique. L'analyse du molybdène, pris comme référence, a permis de préciser les coefficients stœchiométriques correspondant à ces ions dans les sels. Les formules de ces derniers sont les suivantes :



La quantité de l'étain introduite dans le sel est la plus petite, ceci est peut être lié au rayon ionique de cet élément qui est plus important. ($r_{\text{Sn}^{2+}} = 1,02 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 0,96 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Sb}^{3+}} = 0,76 \text{ \AA}$) [3].

II.2 Mesure de surface spécifique

Les valeurs des aires spécifiques des différents catalyseurs sont reportées dans le tableau III–1. Le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ présente une surface spécifique élevée, elle est de $222 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle est de l'ordre de celle relevée dans la littérature ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) [4]. Selon Moffat et coll. [5 – 6], la grande surface spécifique est due à la présence de micropores et non à la faible taille des particules comme le pensent Misono et coll. [7].

La substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+} conduit à une réduction de la surface spécifique de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$. En effet, cette dernière passe de 222 à 158; 74 et $31 \text{ m}^2/\text{g}$ en présence des ions Sn^{2+} , Bi^{3+} et Sb^{3+} respectivement. Cette diminution pourrait être attribuée à l'insertion des ions X^{n+} dans les pores du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ qui présente une porosité importante d'après Moffat [5], cette insertion induirait un entassement de la structure.

Tableau III–1 : Surfaces spécifiques BET (m^2/g) des différents sels.

<i>Catalyseurs</i>	<i>Surface spécifique (m^2/g)</i>
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	222
SnPMo_{12}	158
BiPMo_{12}	74
SbPMo_{12}	31

II.3 Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Le tableau III-2 regroupe les valeurs des fréquences des bandes de vibration IR des différents solides. Les spectres IR des sels mixtes $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Fig. III-1 (a,b) et III-2(c,d)) sont analogues à celui de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ils présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin.

Le pic d'adsorption observé à 1402 cm^{-1} , sur tous les spectres, est attribué à la présence de l'ammonium. Cette observation confirme que la substitution des ions ammonium par les ions Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+} est partielle.

Les bandes de vibration situées vers $788 - 866\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux élongations $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$ (jonction par arrêtes) et $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$ (jonction par sommets), celle située à $961,5\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux mouvements d'élongation des liaisons métal-oxygène terminal ($\text{M}=\text{O}_d$). La vibration à $1064,2\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique du tétraèdre central PO_4 . Les faibles bandes situées dans la région 595 et 450 cm^{-1} sont liées à la déformation du tétraèdre PO_4 ($\nu_{\text{as}} \text{O}-\text{P}-\text{O}$), tandis que celles observées à 1620 et 3400 cm^{-1} sont attribuées à l'eau d'hydratation et aux ions OH^- respectivement.

La comparaison des fréquences des bandes de vibration IR des différents solides (tableau III-2) ne révèle pas de modifications significatives de fréquence dans le domaine spectral $1200 - 600\text{ cm}^{-1}$ entre le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ et les composés XPMo_{12} .

Tableau III-2 : Fréquences des bandes de vibration des solides synthétisés.

Sels	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}_d)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})$ (cm^{-1})
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	1064,2	961,5	866,1	788,05
SbPMo_{12}	1064,2	961,5	866,1	788,05
SnPMo_{12}	1064,2	961,5	866,1	788,05
BiPMo_{12}	1064,2	961,5	866,1	788,05

Cependant une réduction de l'intensité des bandes P–O_a, M–O_b– M et M– O_c– M est observée en présence des sels substitués. Cette diminution est attribuée à une réduction d'une partie des ions Mo^{VI} en Mo^V [8] comme il a été constaté lors de leur synthèse. La réduction du polyanion est d'autant plus importante dans le cas de l'étain, ce qui met en évidence le caractère réducteur élevé de Sn²⁺ comparé à celui des ions Bi³⁺ et Sb³⁺. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par F. Cavani et coll. Ils observent sur le sel (NH₄)_xSb_yPMo₁₂O₄₀, par UV-visible, deux bandes de transfert de charge oxygène → molybdène (VI) dans le domaine 300– 450 nm et une autre bande de transfert de charge vers 700 nm attribuée à la présence du molybdène(V) [9].

L'analyse par spectroscopie IR confirme que les couleurs foncées obtenues pour les sels substitués, correspondent à un état partiellement réduit des phosphomolybdates. L'équations rédox mise en jeu lors de la préparation des sels serait la suivante :



Il ressort de l'analyse par spectroscopie IR des catalyseurs, après prétraitement à 400°C et réaction à 100°C, les points suivants :

- le spectre IR de (NH₄)₃PMo₁₂ n'a pas subi de modifications significatives (Fig. III-3-*a*'). Les bandes caractéristiques de la structure de Keggin ainsi que celle attribuée aux ions ammonium sont observées. La diminution de conversion de 99,6 à 15,1% (voir chapitre VI) pourrait être attribuée à un changement de composition du contre-ion. Il a été reporté qu'une diminution de la quantité des ions ammonium pourrait être compensée par des ions molybdène qui migreraient de la position anionique à la position cationique [9].

- contrairement au spectre IR du sel (NH₄)₃PMo₁₂, ceux de BiPMo₁₂ et SnPMo₁₂ ont été modifiés après leur prétraitement à 400°C (Fig. III-4(*c* ', *d*')). La bande de vibration à 1401,9 cm⁻¹, attribuée aux ions ammonium a totalement disparu et celles caractéristiques de la structure de Keggin telles que P–O_a, M–O_b– M et M–O_c–M ont

diminué d'intensité alors que la bande attribuée à $M=O_d$ est pratiquement conservée [4].

Il a été reporté que $Mo=O_d$ est insensible à la symétrie de l'anion de Keggin. Ces modifications sont principalement dues à la détérioration partielle de la structure de Keggin après réduction de certains ions Mo^{VI} et au départ des ions ammonium [9].

Ces résultats suggéreraient que l'activité élevée (conversion=99%) observée sur ces catalyseurs dans la décomposition de l'isopropanol à 100°C pourrait être attribuée à l'état réduit stable du catalyseur et à la présence des ions Bi^{5+} et Sn^{4+} hydratés qui se comporteraient comme des acides de Brønsted. L'hydratation de ces ions proviendrait de l'eau formée lors de la déshydratation de l'alcool en propène. Ainsi la perte des ions ammonium est compensée par la présence de ces ions hydratés.

– dans le cas de $SbPMo_{12}$, un état réduit de l'anion de Keggin est observé, sur le spectre IR (Fig. III-3-b'), mais cette fois-ci avec la présence de la bande correspondant aux ions ammonium. Cet état du catalyseur devient pratiquement inactif dans la réaction de décomposition de l'isopropanol (conversion=3,4%).

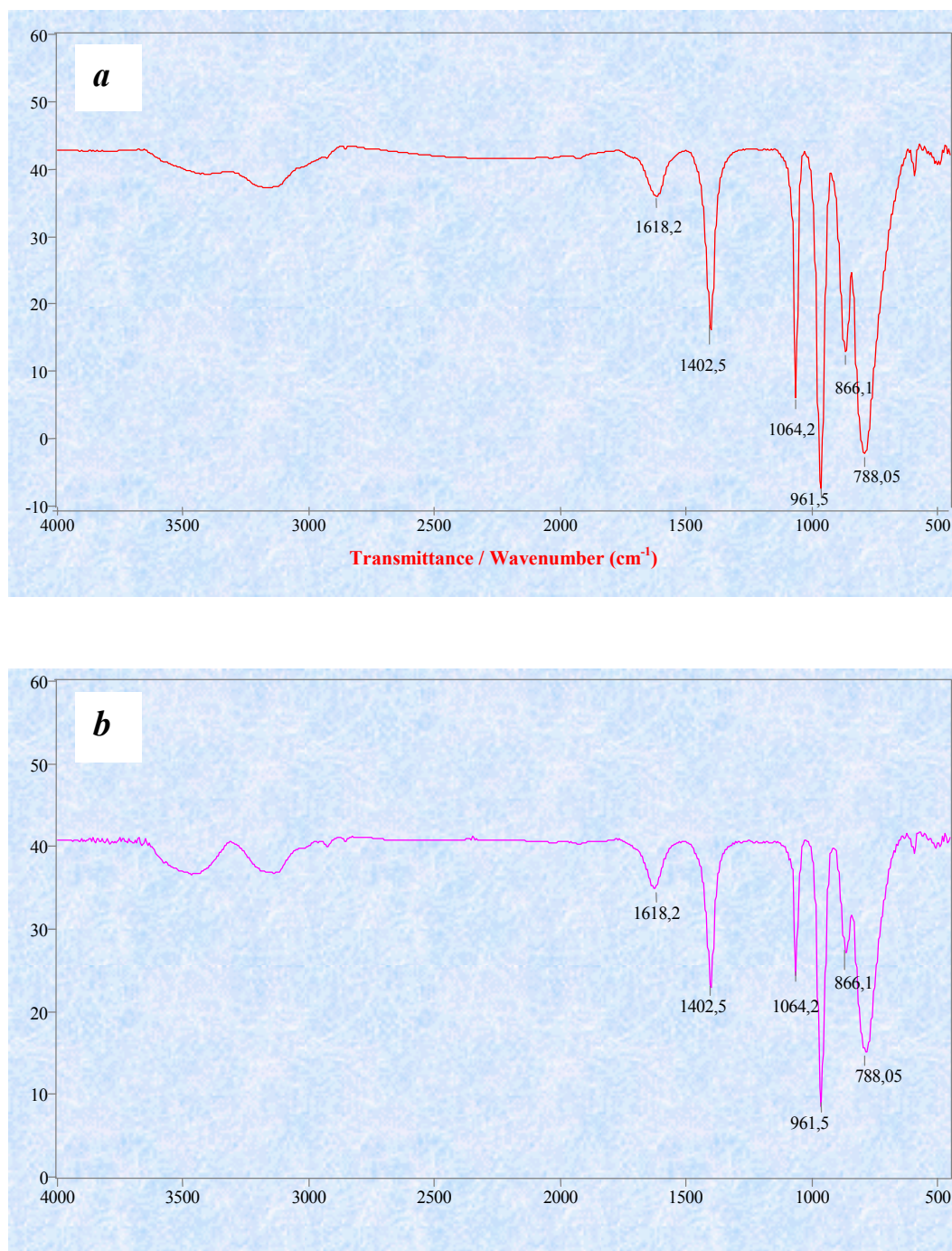


Figure III-1 : Spectres IR des solides avant réaction.

(a) : $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$, **(b) :** SbPMo_{12} .

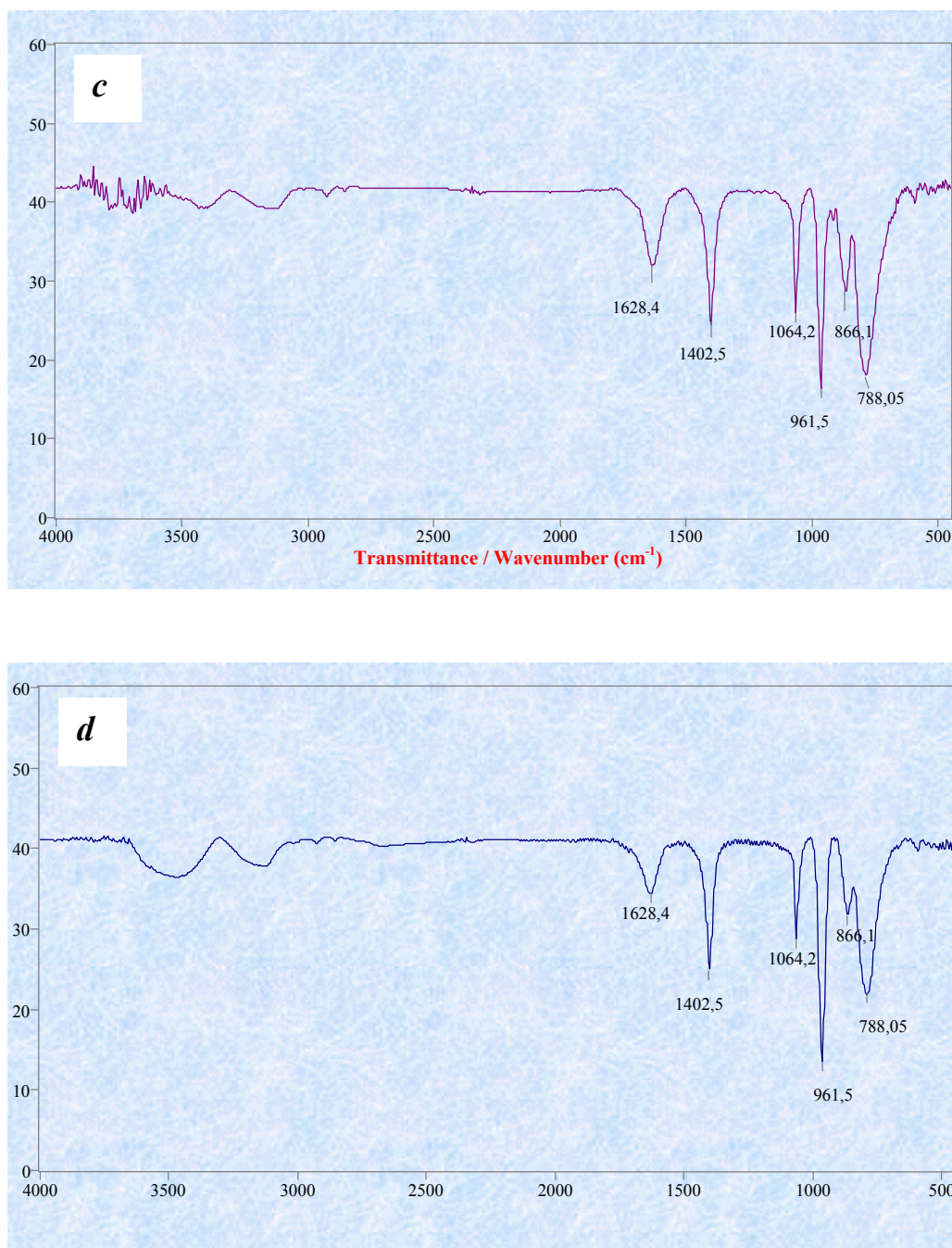


Figure III-2 : Spectres IR des solides avant réaction.

(c) : BiPMo_{12} , (d) : SnPMo_{12} .

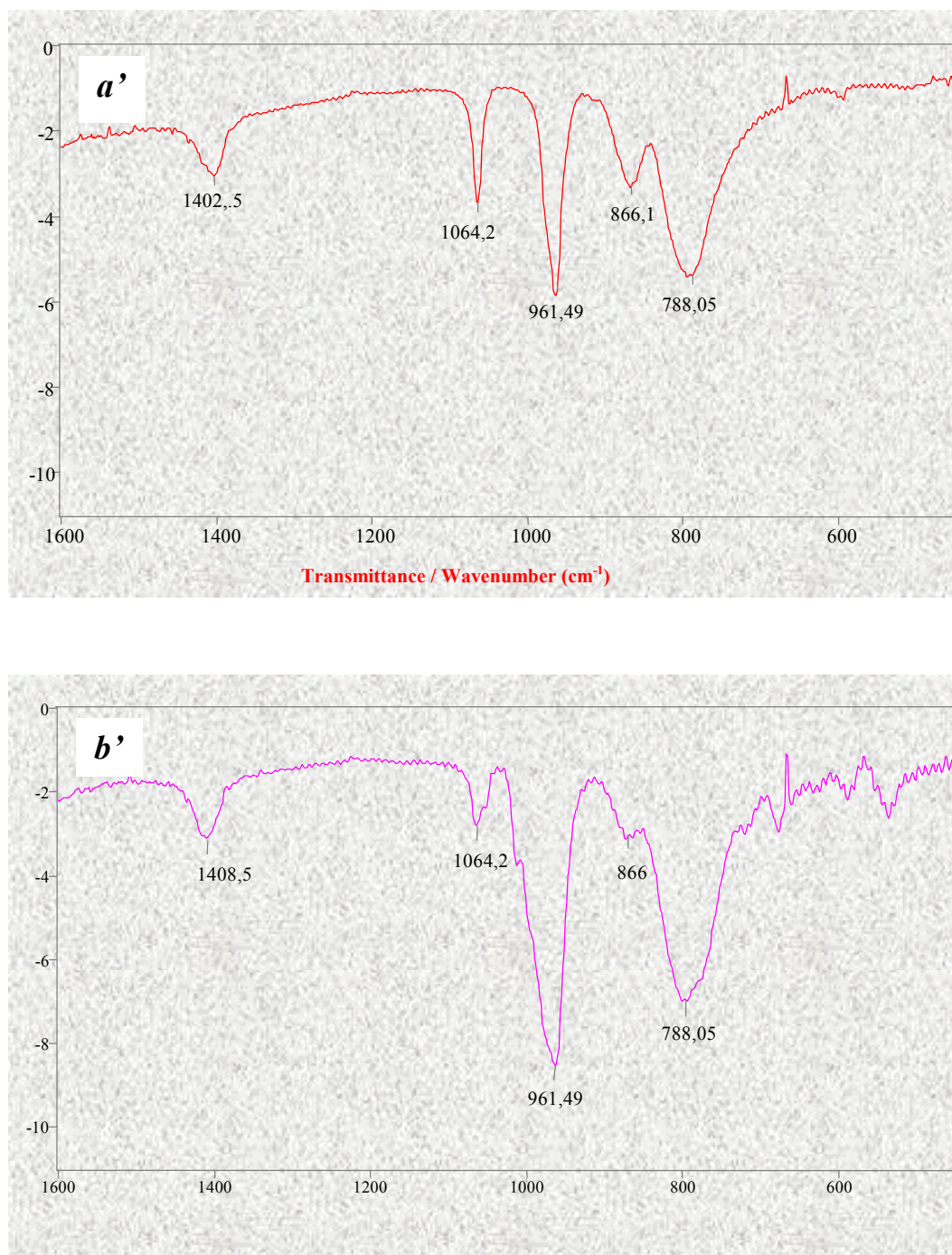


Figure III-3 : Spectres IR des solides après prétraitement à 400°C et réaction à 100°C.

(a') : $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$, **(b') :** SbPMo_{12} .

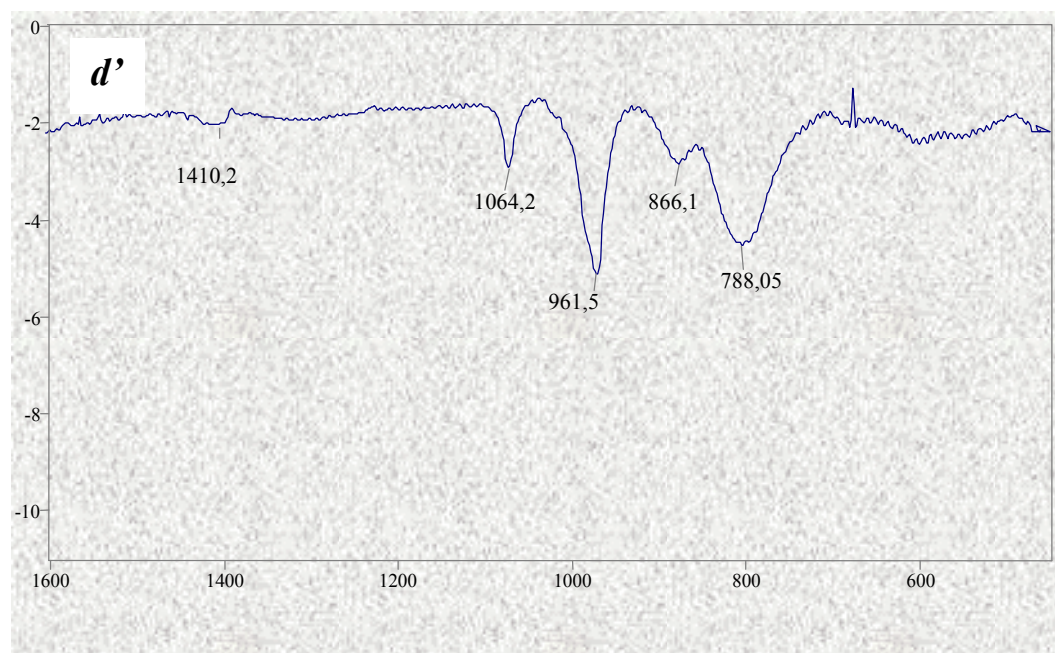
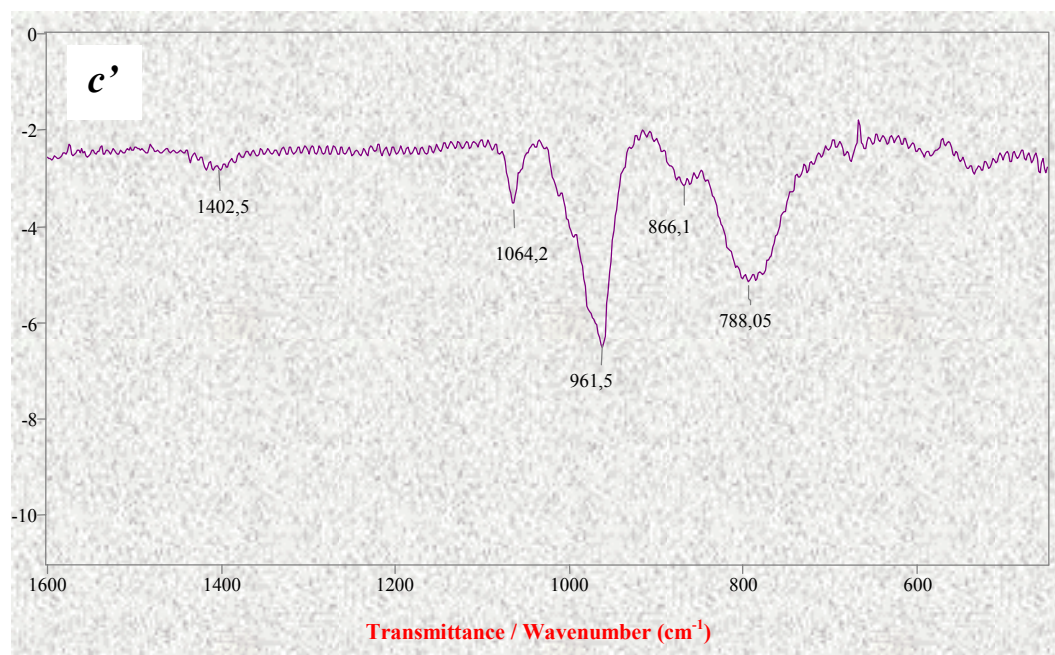


Figure III-4 : Spectres IR des solides après prétraitement

à 400°C et réaction à 100°C.

(c') : BiPMo₁₂, (d') : SnPMo₁₂.

II.4 Diffraction des rayons X

Le spectre DRX (Fig. III-5-a) du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est caractéristique d'un système cubique [10]. Le tableau III-3 représente les valeurs des paramètres cristallographiques (2θ , distance inter-réticulaire, indices hkl). La raie principale, située à 2θ égale à $26,76^\circ$, est attribuée au plan (222). Les spectres RX des solides $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Fig. III-a(6, 7, 8)) sont isotypes de celui de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cependant, les raies de diffraction, associées aux sels SbPMo_{12} et SnPMo_{12} ne sont pas aussi intenses que celles observées sur les deux autres sels. Ces résultats suggèrent que la réduction de certains ions Mo^{VI} affecterait la cristallinité des sels $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

L'analyse par diffraction des RX (Fig. III-b(5, 6, 7, 8)) des différents sels montre que l'aspect des spectres n'a pas été modifié après leur prétraitement à 400°C et réaction à 100°C . Ces résultats confirment que la structure cubique est conservée après test catalytique, ceci est en accord avec ceux de la littérature qui ont montré que les sels d'ammonium commencent à se décomposer en oxyde au delà de 480°C .

Les spectres DRX avant et après prétraitement à 400°C et réaction à 100°C des sels SnPMo_{12} et BiPMo_{12} sont analogues. Le départ des ions ammonium, observé par spectroscopie IR, conduirait probablement à la formation de sels lacunaires dérivant de la migration d'un ion molybdène de l'anion de Keggin vers la position de contre-ion comme il a été suggéré par F. Cavani et coll. [1].

L'ensemble des résultats obtenus, par spectroscopie IR et diffraction RX, montre que la réduction de certains ions $\text{Mo}(\text{VI})$ en $\text{Mo}(\text{V})$ affecte sensiblement la structure de l'anion de Keggin en particulier en présence des ions $\text{Sb}(\text{III})$ et $\text{Sn}(\text{II})$ et non celle du polyoxométallate.

Tableau III-3 : Les raies de diffraction de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ entre 20 et 40°.

<i>Angle 2θ (°)</i>	<i>d</i>	<i>hkl*</i>
21,92	4,065	220
24,64	3,710	310
26,82	3,322	222
29,12	3,130	321
30,96	2,902	400
32,98	2,721	411
34,92	2,620	420
36,44	2,466	332
39,72	2,271	510

* les indices *hkl* ont été attribués en utilisant la référence 10.

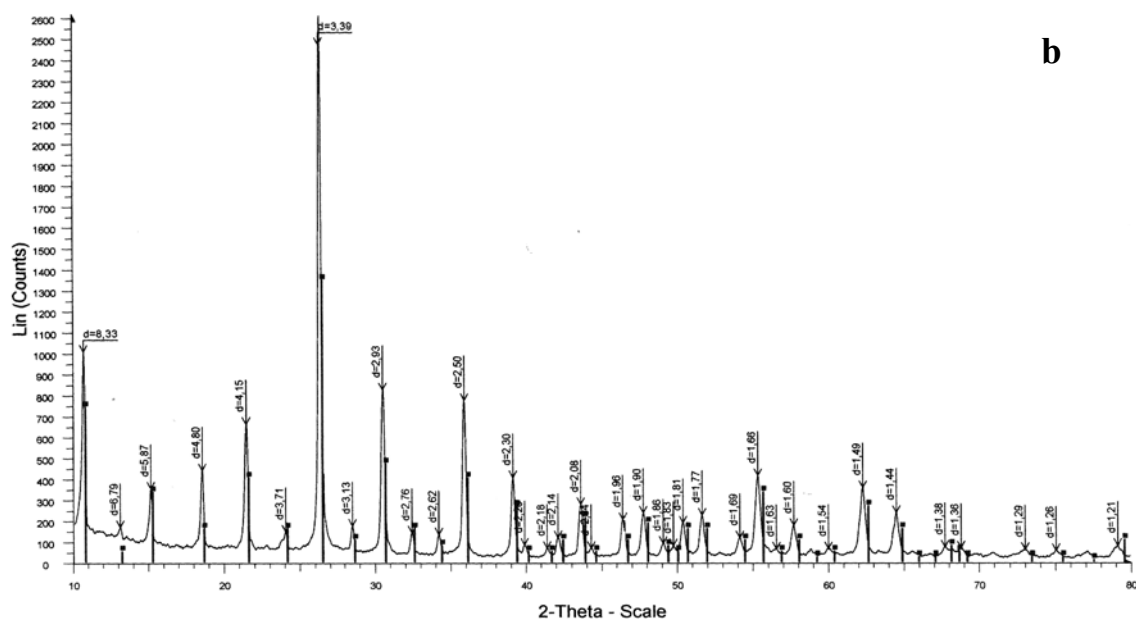
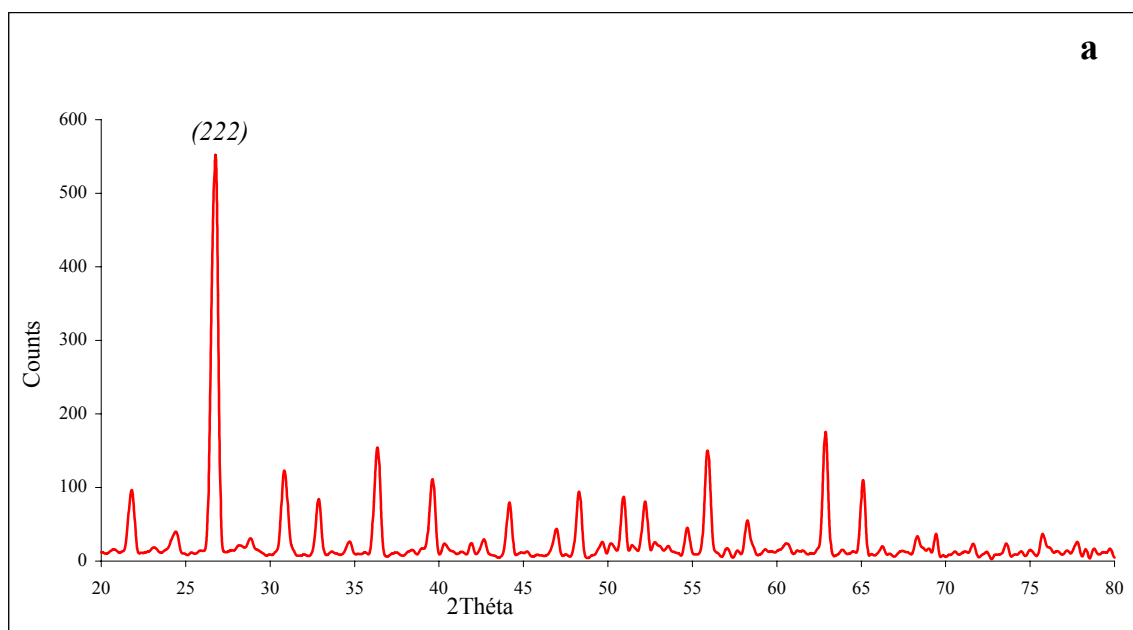


Figure III-5 : Spectre DRX du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$

(a) : avant réaction, **(b)** : après prétraitement à 400°C

et réaction à 100°C .

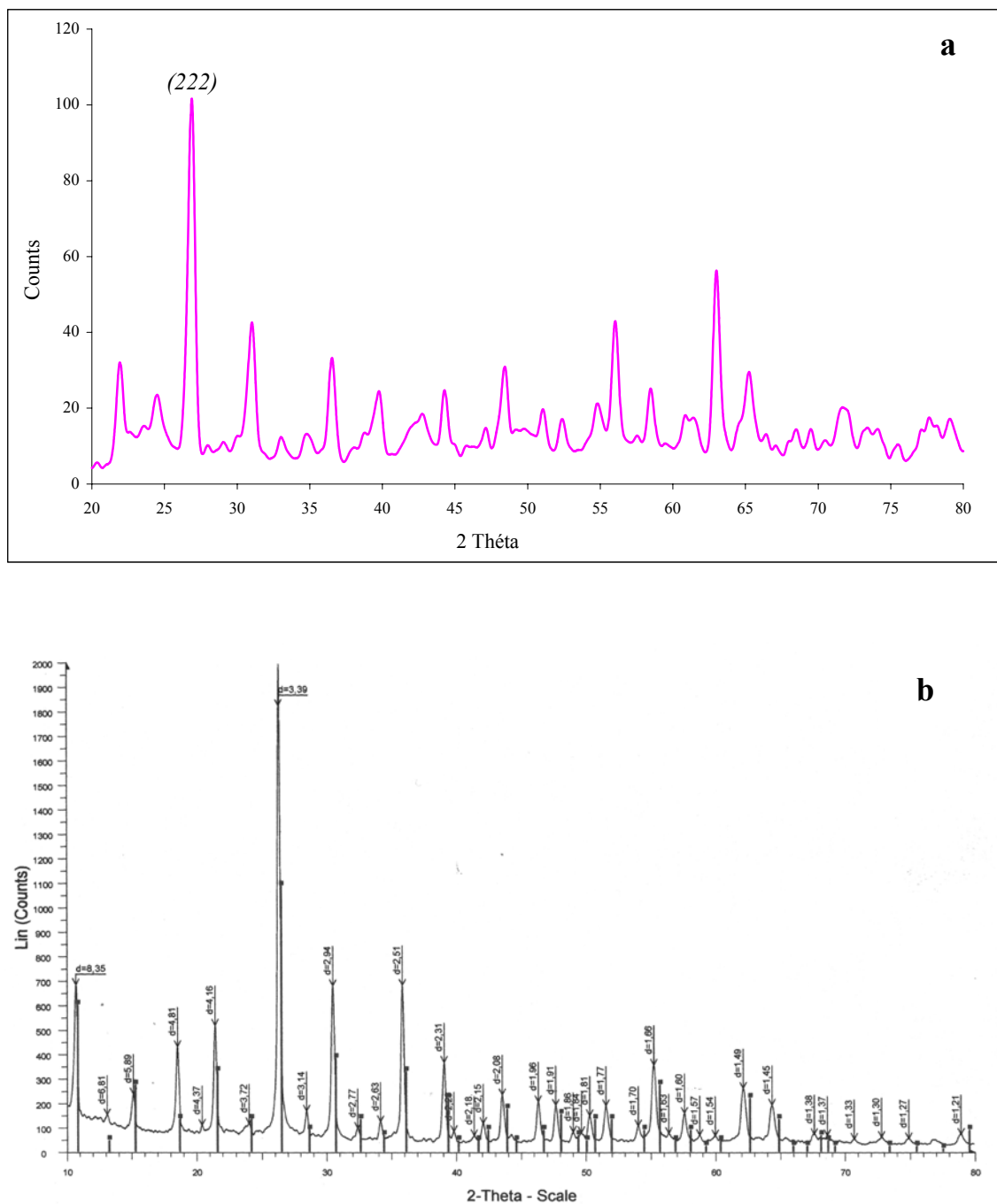


Figure III-6 : Spectre DRX du sel SbPMo_{12}

(a): avant réaction, **(b)** : après prétraitement à 400°C
et réaction à 100°C .

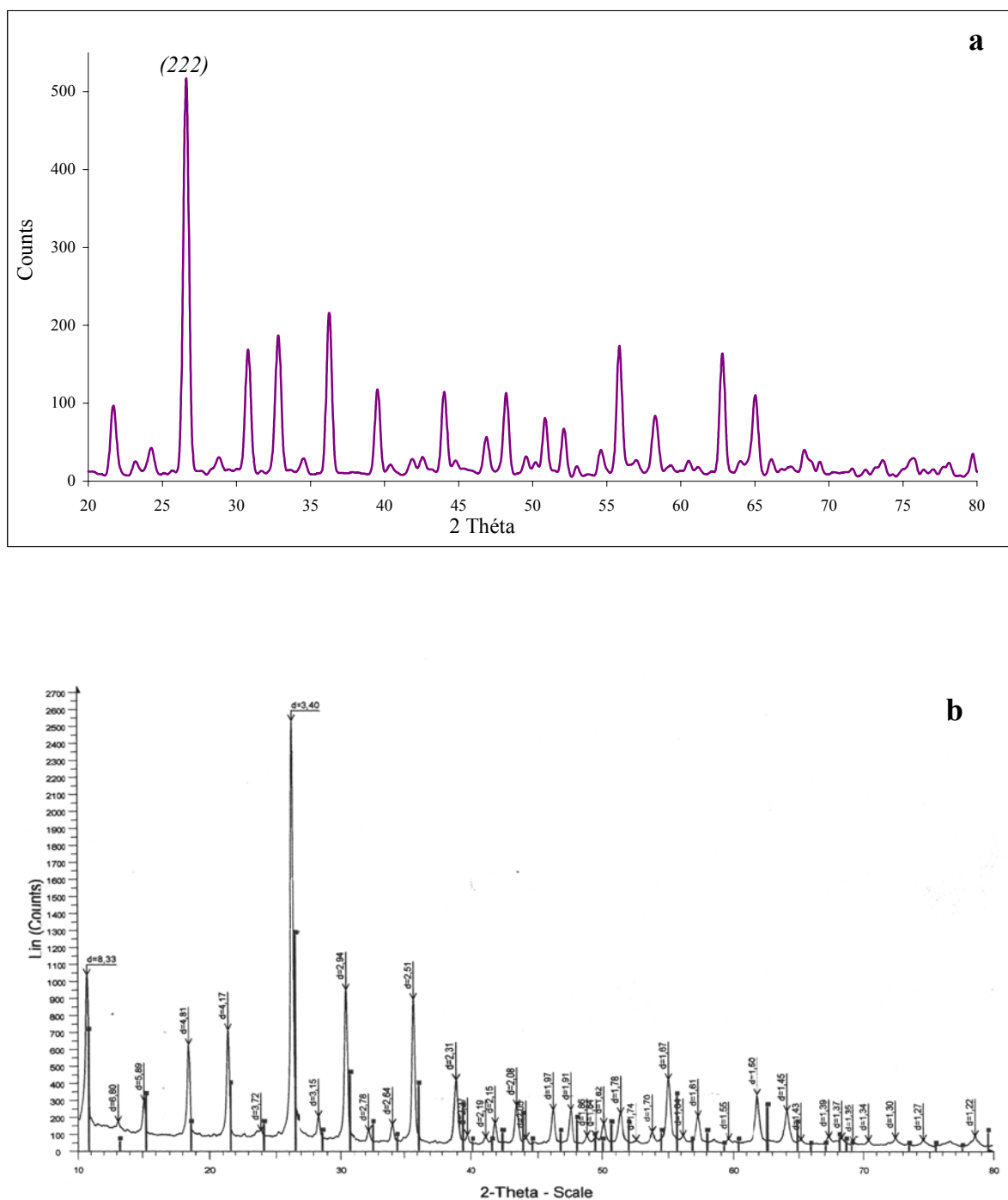


Figure III-7 : Spectre DRX du sel BiPMo₁₂

(a) : avant réaction, **(b)** : après prétraitement à 400°C
et réaction à 100°C.

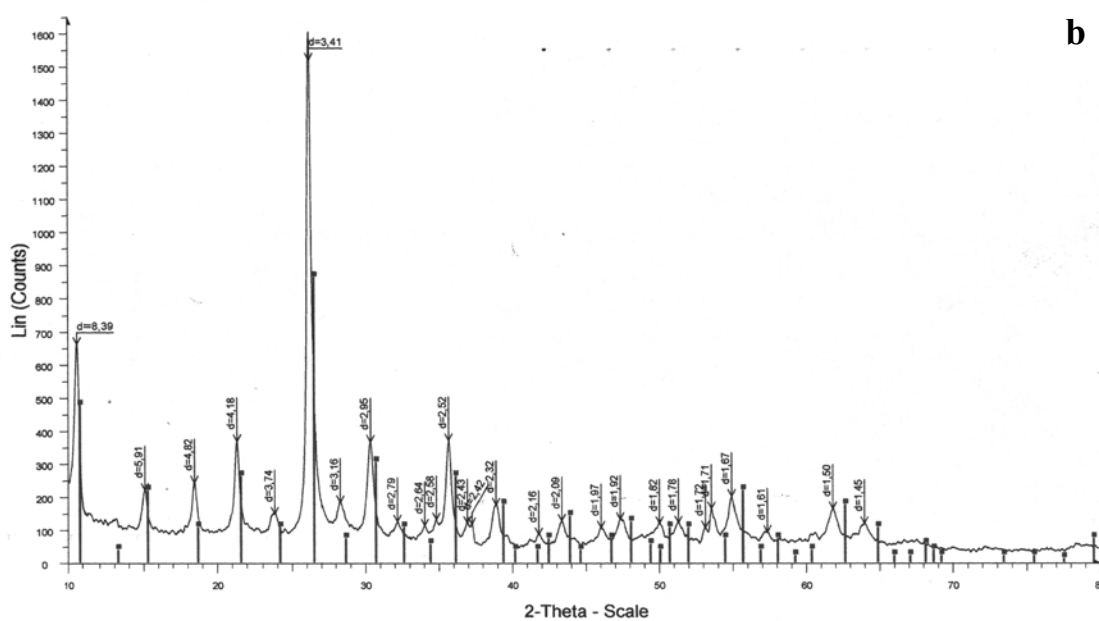
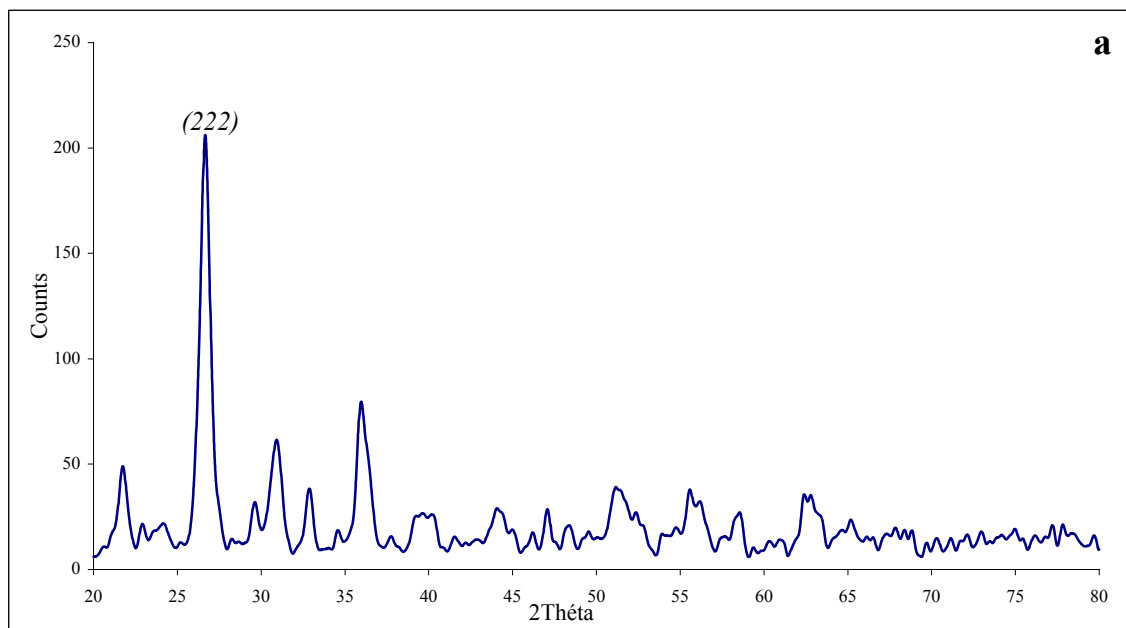


Figure III-8 : Spectre DRX du sel SnPMo_{12}
(a) : avant réaction, **(b)** : après prétraitement à 400°C
 et réaction à 100°C .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Cavani, E. Etienne R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, C. R. Acad. Ilc, Chimie, 3 (2000) 523–531.
- [2] J. Berzelius. Am. Phys. (Leipzig), 6 (1826) 369.
- [3] Hand Book of Chemistry and Physics, David R. Lide, Editor-in-chief. 78th, Edition 97–98.
- [4] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton, J. Catal., 146 (1994) 491–502.
- [5] G. B. Mc Garvey, N. J. Taylor, J. B. Moffat, J. Mol. Catal, 80, (1993) 59–73.
- [6] J.B. Moffat, J. Mol. Catal., 52 (1989) 169.
- [7] M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda, Chem. Lett., 709 (1978).
- [8] T. Selyama, N. Yamazoe and K. Eguchi. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24(1), (1985).
- [9] F. Cavani, R. Mizzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne, Cat. Today, 71(2001) 97–110.
- [10] A. Tanguy, Thèse de Doctorat de l'Université des Science et Technologie de Lille (1998).

*REACTIVITE
DES
CATALYSEURS*

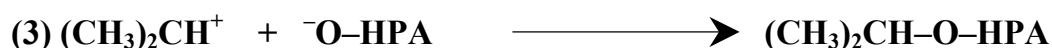
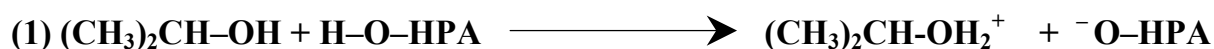
**REACTIVITE DES CATALYSEURS DANS LA REACTION DE
DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL**

L'isopropanol se décompose selon les réactions suivantes :

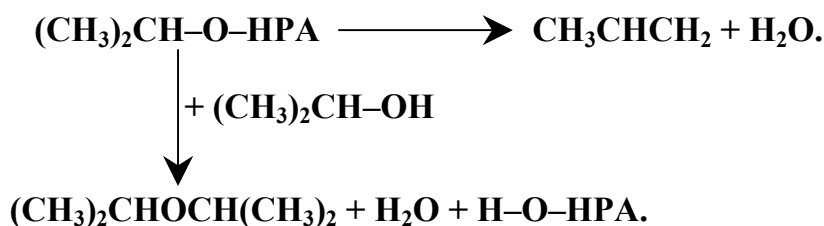


La déshydratation de l'alcool en propène et/ou en éther diisopropylique (DIPE) s'effectue sur des sites acides (Brönsted ou Lewis) alors que la déshydrogénation en acétone a lieu sur des sites rédox et/ou basiques [1].

Le mécanisme suivant est généralement admis pour la déshydratation des alcools sur les HPA :



Bilan



Les différents sels synthétisés ont été testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 100°C après un prétraitement de deux heures sous azote à des températures allant de 150 à 400°C. La pression partielle en isopropanol (IPA) est fixée à 8,1 mmHg.

Les paramètres examinés dans cette étude sont les suivants:

- effet de la température de prétraitement sur les performances catalytiques des différents sels synthétisés.
- influence de la substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II) sur les propriétés catalytiques de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.
- effet de la température de réaction et celui de la pression partielle en alcool sur les propriétés catalytiques de $(\text{NH}_4)_{2,55}\text{Bi}_{0,15}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La température de prétraitement a été fixée à 200°C.

I. EFFET DE LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES SELS

I.1 Etude du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'étude de la réactivité du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en fonction du temps (Fig. IV-1) montre que le régime stationnaire est pratiquement atteint dès la première heure, quelle que soit la température de prétraitement, ceci indique que la phase active est stable au cours du temps. Les figures IV-2a et IV-2b montrent que les sélectivités en produits de déshydratation sont pratiquement constantes au cours du temps. Il est à noter que les sites acides mis en jeu pour la formation du propène et celle du DIPE sont différents. Lorsque la température de prétraitement augmente, les sites acides favorisant le DIPE se désactivent ou diminuent alors que ceux favorisant le propène augmentent. La déshydrogénation de l'alcool en acétone (Fig. IV-2c) est également constante au cours du temps pour l'ensemble des températures de prétraitement, excepté 350°C, où la sélectivité en acétone augmente régulièrement et ne se stabilise qu'après 4 h de test.

Le tableau IV-1 regroupe les résultats correspondant au régime stationnaire des tests catalytiques du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ effectués à différentes températures de prétraitement.

La conversion de l'alcool est proportionnelle à la température de prétraitement, elle passe de 48,8 à 99,6% lorsque la température augmente de 150 à 350°C. Cependant une température de prétraitement plus élevée (400°C), conduit à une chute brutale de l'activité (conv. : 15,3%). Cette désactivation pourrait être due à la diminution des sites actifs suite à un départ partiel des ions ammonium sous forme d'ammoniac. En effet, S. Albonetti et coll. ont montré par spectroscopie IR que l'ammonium est toujours présent dans l'hétéropolyanion après un prétraitement à 170°C, et qu'il est largement évacué lorsque l'HPA a été prétraité à 370°C avec une montée en température de 50°C/h pendant 4h [2].

Quant à la distribution des produits de la réaction, on remarque que la déshydratation de l'alcool est la réaction prédominante, quelle que soit la température de prétraitement. Prétraité à 150°C, le sel favorise la formation de l'éther diisopropylique (DIPE), on obtient ainsi, une sélectivité de l'ordre de 74% pour une conversion en alcool de 49%, et lorsque la température augmente, elle diminue jusqu'à s'annuler. A des températures supérieures à 250°C, le sel conduit à une sélectivité élevée en propène qui varie entre 61,8 et 100%. Cette élévation de sélectivité pourrait être attribuée à l'augmentation de la force d'acidité avec la température de prétraitement [3].

La déshydrogénation de l'alcool est surtout observée pour les faibles températures de prétraitement (150–200°C). Toutefois, la sélectivité en acétone ne dépasse pas les 4%.

Tableau IV-1 : Evolution des performances catalytiques du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ en fonction de la température de prétraitement
(durée de prétraitement : 2h / N_2 , $T_R=100^\circ\text{C}$, $P_{IPA} = 8,1\text{mmHg}$).

Température de prétraitement ($^\circ\text{C}$)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Propène	DIPE	Acétone
150	48,8	23,0	73,7	3,3
200	76,3	36,9	60,5	2,6
250	93,4	94,9	5,1	0
300	97,4	97,0	1,5	1,5
350	99,6	97,8	0	2,2
400	15,3	100	0	0

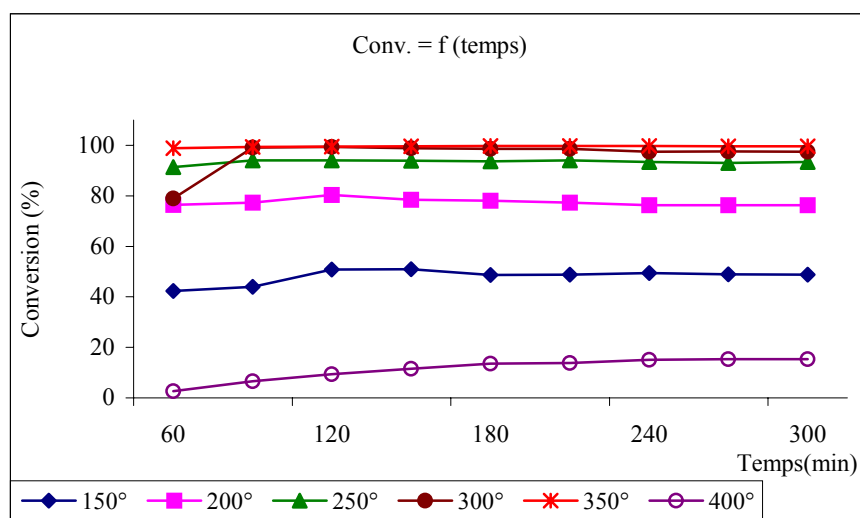


Figure IV-1 : Evolution de la conversion du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ en fonction du temps.

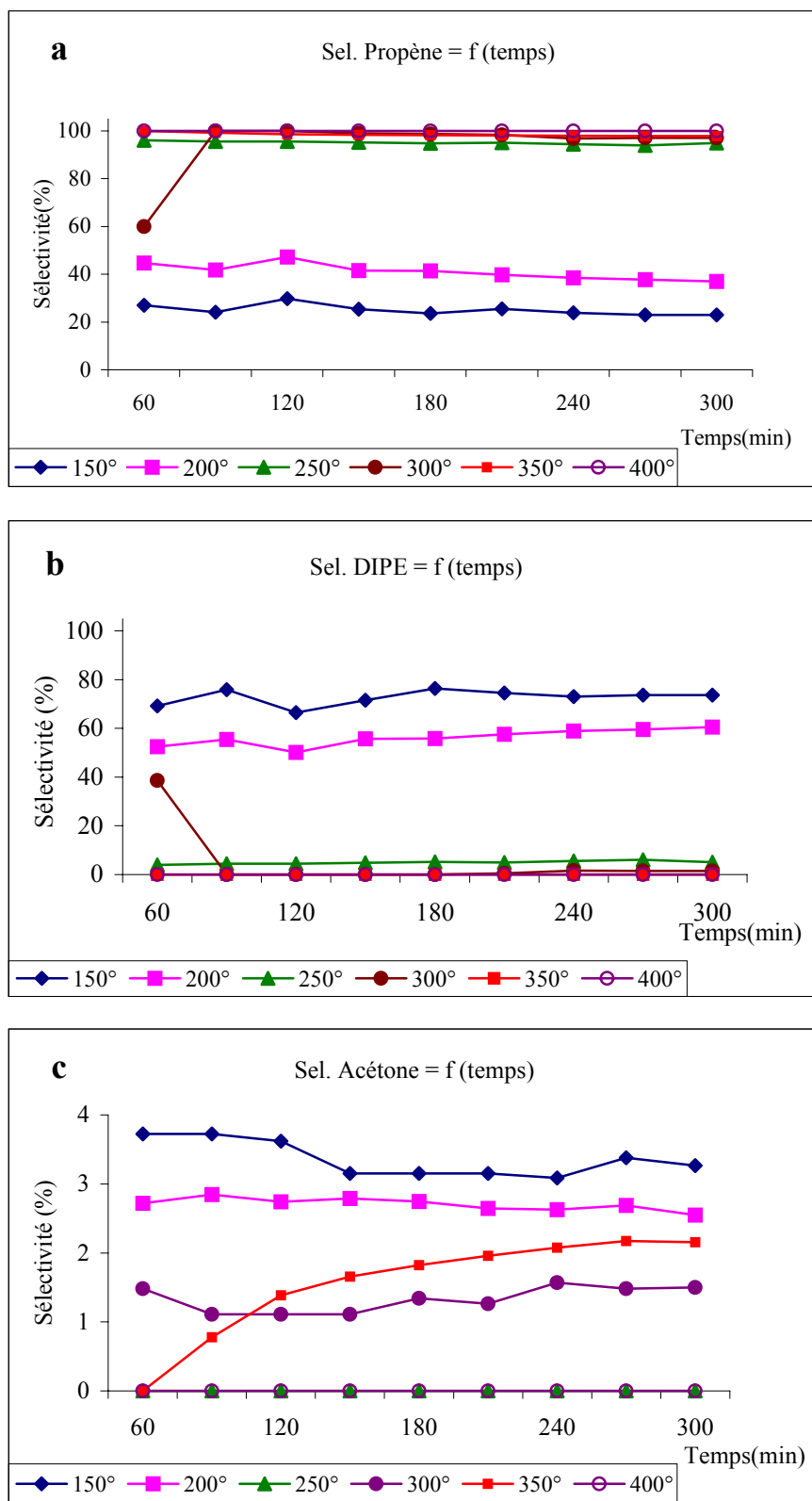


Figure IV-2 : Evolution des sélectivités des produits du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ en fonction du temps.

(a) : Propène, (b) : DIPE, (c) : Acétone.

I.2 Etude des sels $(NH_4)_xX_yPMo_{12}O_{40}$

Les figures IV-3[a, b, c] représentent l'évolution de la conversion de l'isopropanol sur les sels $XPMo_{12}$ en fonction du temps, à différentes températures de prétraitement (T_p). Les courbes obtenues en présence de ces sels sont similaires à celles de $(NH_4)_3PMo_{12}$. Elles montrent que le régime stationnaire est pratiquement atteint dès la première heure. A l'exception de la température de prétraitement de 350°C où la conversion augmente rapidement pendant les deux premières heures en présence de $SnPMo_{12}$ avant de se stabiliser.

Les courbes de l'évolution des sélectivités en produits de déshydratation et de déshydrogénation en fonction du temps et de la température de prétraitement (Fig. IV-4[a, b], IV-5[a, b, c] et IV-6[a, b]) en présence des sels substitués sont plus ou moins équivalentes à celles du sel de référence. En revanche, les courbes des sélectivités en acétone des figures IV-4c et IV-6c correspondant aux sels à base de Bi et Sn, montrent que la sélectivité en acétone augmente régulièrement avec le temps et ne se stabilise qu'au delà de 3h de réaction, pour des températures de 250 et 300°C en présence de $BiPMo_{12}$ et 150°C en présence de $SnPMo_{12}$.

L'examen des résultats catalytiques, obtenus à l'état stationnaire (tableau IV-2) permet de constater que :

- les sels $XPMo_{12}$ présentent un comportement catalytique similaire à celui de $(NH_4)_3PMo_{12}$ dans le domaine de température de prétraitement 150–350°C. En effet, la transformation de l'isopropanol est favorisée avec l'élévation de la température de prétraitement. Elle passe ainsi de 4,7 à 99% en présence de $BiPMo_{12}$, de 13,5 à 99,7% en présence de $SbPMo_{12}$ et de 8,7 à 99,3% sur le sel $SnPMo_{12}$.
- la substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi^{3+} , Sb^{3+} et Sn^{2+} entraîne une réduction sensible de l'activité catalytique de $(NH_4)_3PMo_{12}$, notamment pour des températures de prétraitement inférieures à 250°C. Ainsi on note une diminution de conversion de 76,3 ($(NH_4)_3PMo_{12}$) à 60,0 ($BiPMo_{12}$), 48,3 ($SnPMo_{12}$) et 34,7% ($SbPMo_{12}$) pour $T_p = 200^\circ C$.

A haute température (400°C), le sel à base d'antimoine conduit à une conversion de 3,4%. Cette désactivation très prononcée observée également en présence de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ a été attribuée à une diminution des sites acides actifs suite au départ partiel des ions ammonium sous forme d'ammoniac. En revanche, la conversion reste élevée (99%) en présence de BiPMo_{12} et SnPMo_{12} . Ces résultats pourraient suggérer que la présence des ions Bi^{3+} et Sn^{2+} dans le polyoxométallate stabiliserait l'édifice cristallin.

- à basses températures de prétraitement ($<250^\circ$), le produit principal est le DIPE, des sélectivités de 74,1 et de 71,4% sont obtenues à $T_p = 200^\circ\text{C}$ en présence de SbPMo_{12} et BiPMo_{12} respectivement. Ces résultats rejoignent ceux obtenus en présence de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$.
- par contre, pour le catalyseur à base d'étain, les propriétés catalytiques observées dans le domaine de température 150–200°C n'ont pas les mêmes tendances que celles observées en présence des autres catalyseurs. En effet, prétraité à 150°C, c'est le propène qui est le produit majoritaire (45,4% de sélectivité) et les sélectivités en DIPE et en acétone sont de même ordre de grandeur 28,3 et 26,3% respectivement. A 200°C, ce sont le propène et le DIPE qui ont des sélectivités équivalentes (46,5 – 42,7% respectivement).
- pour des températures de prétraitement supérieures à 250°C, la catalyse acide caractérisée par la formation du propène est majoritaire pour l'ensemble des sels. Sa sélectivité varie entre 57 et 100%.
- la déshydrogénation de l'alcool en acétone, bien qu'elle soit en faible proportion, apparaît surtout en présence de SnPMo_{12} et SbPMo_{12} à faibles températures de prétraitement (150–200°C). La sélectivité la plus élevée est de 26,3% en présence de SnPMo_{12} .

Ces résultats montrent que la substitution partielle des ions ammonium par les ions trivalents Bi^{3+} et Sb^{3+} permet d'avoir de meilleures sélectivités en éther diisopropylique.

Tableau IV-2 : Evolution des performances catalytiques des sels XPMo_{12} en fonction de la température de prétraitement

(durée de prétraitement : 2h / N_2 , $T_R=100^\circ\text{C}$, $P_{IPA} = 8,1\text{mmHg}$).

Catalyseurs	Température de prétraitement ($^\circ\text{C}$)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Propène	DIPE	Acétone
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	150	48,8	23,0	73,7	3,3
	200	76,3	36,9	60,5	2,6
	250	93,4	94,9	5,1	0
	300	97,4	97,0	1,5	1,5
	350	99,6	97,8	0	2,2
	400	15,3	100	0	0
SbPMo_{12}	150	13,5	18,5	69,4	12,1
	200	34,7	20,0	74,1	5,9
	250	84,1	65,2	30,4	4,4
	300	95,8	88,2	9,0	2,8
	350	99,7	97,6	0,0	2,4
	400	3,4	100	0,0	0,0
BiPMo_{12}	150	4,7	32,2	67,8	0,0
	200	60,0	26,1	71,4	2,5
	250	87,0	57,1	39,2	3,7
	300	96,0	92,2	6,1	1,7
	350	99,0	97,2	0,0	2,8
	400	99,0	98	0,0	2,0
SnPMo_{12}	150	8,7	45,4	28,3	26,3
	200	48,3	46,5	42,7	10,8
	250	96,6	92,5	3,6	3,9
	300	97,1	92,9	3,5	3,7
	350	99,3	96,8	0,0	3,2
	400	99,4	96,1	0,0	3,9

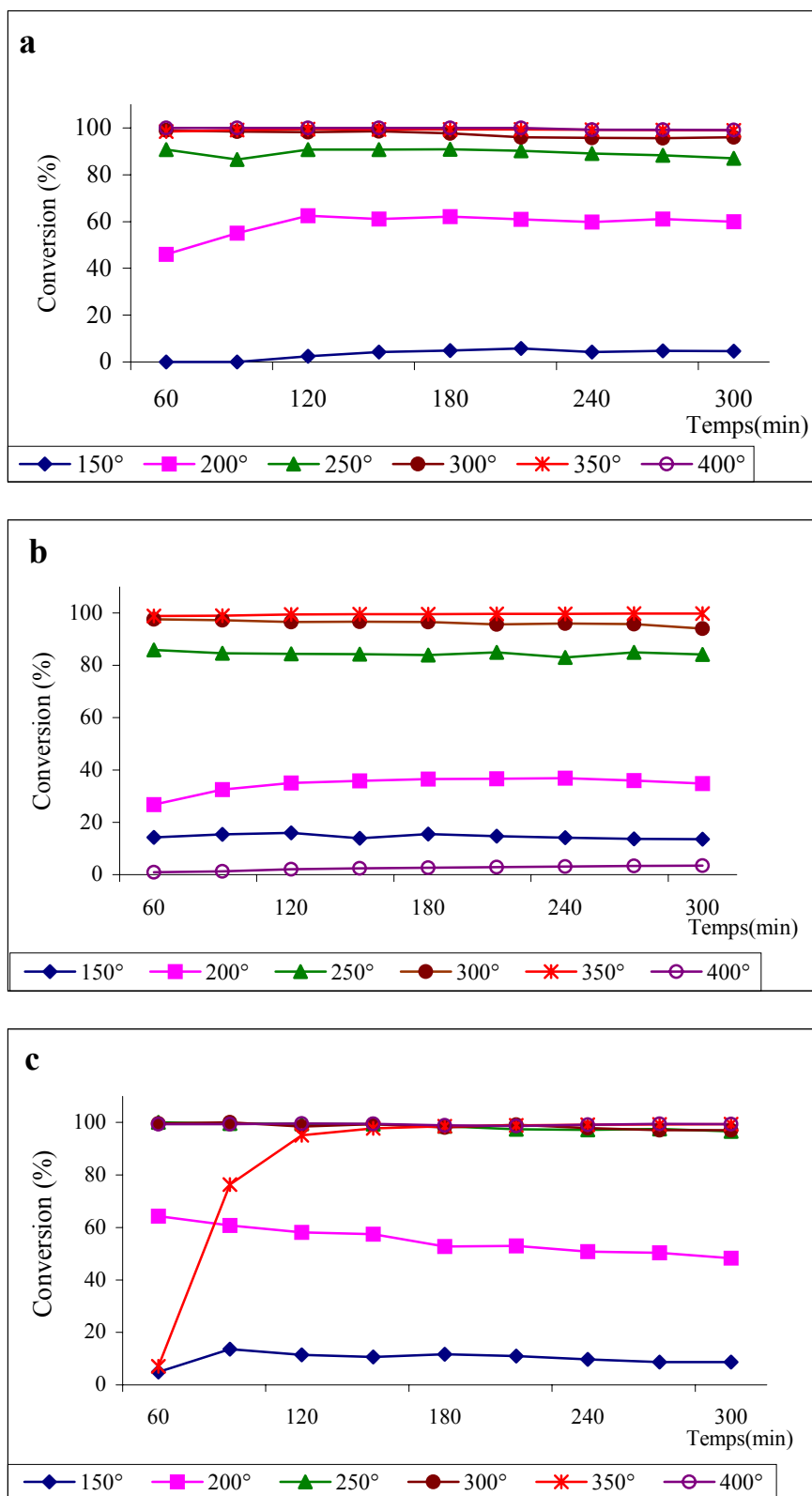


Figure IV-3 : Evolution de la conversion des sels $XPMo_{12}$ en fonction du temps.

(a) : $BiPMo_{12}$, (b) : $SbPMo_{12}$, (c) : $SnPMo_{12}$

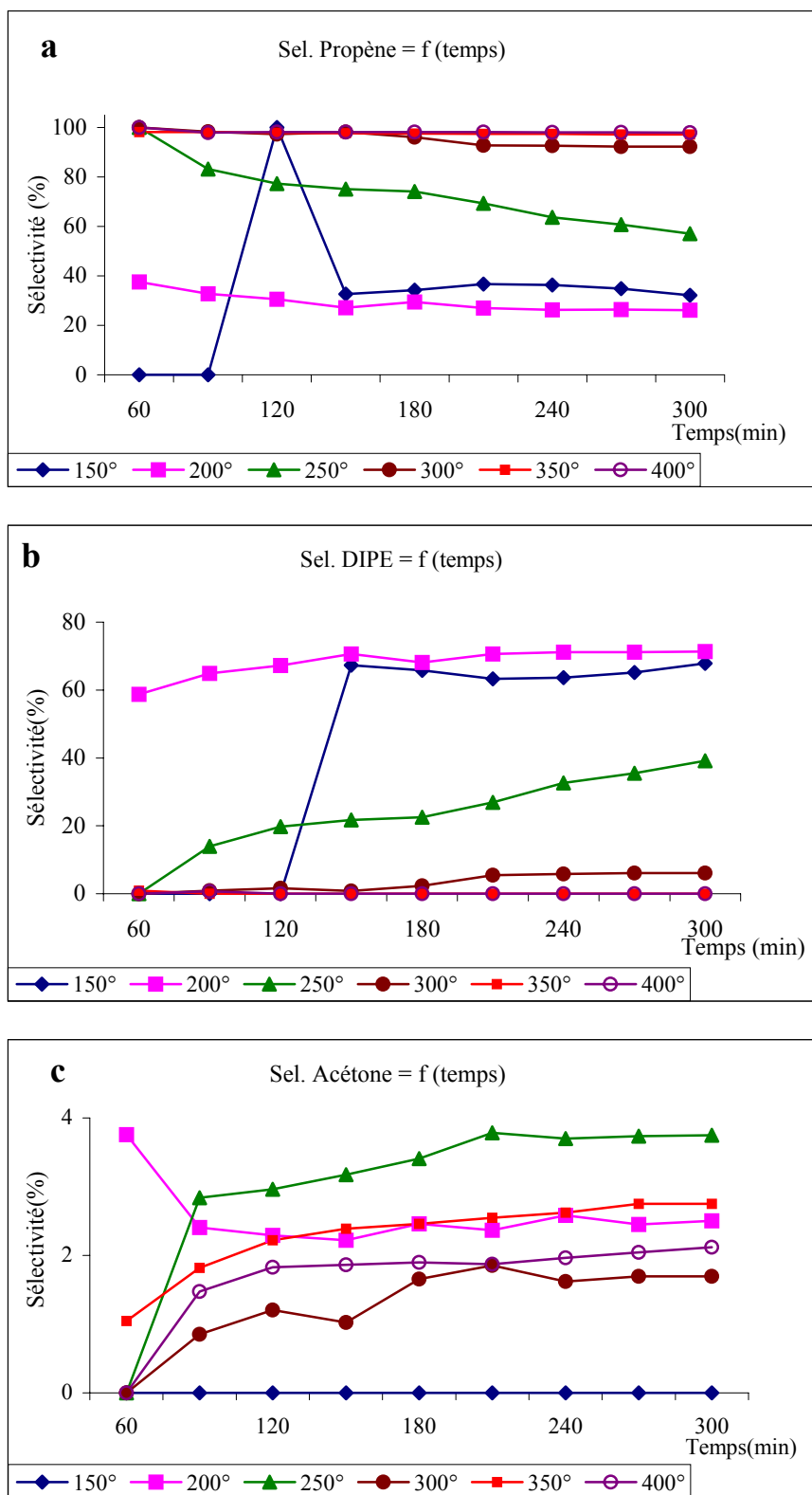


Figure IV-4 : Evolution des sélectivités des produits du sel BiPMo_{12} en fonction du temps.

(a) : Propène, (b) : DIPE, (c) : Acétone.

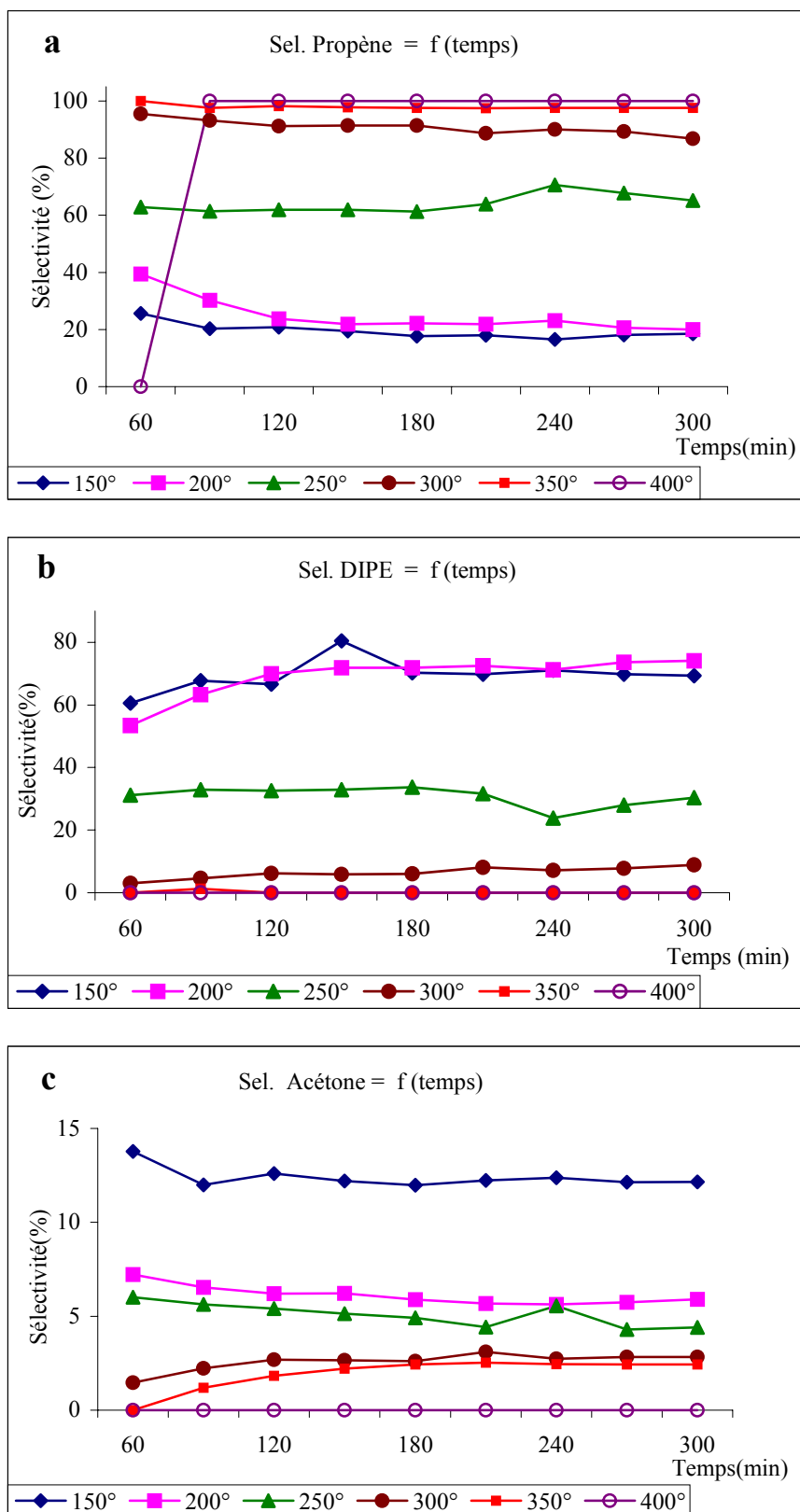


Figure IV-5 : Evolution des sélectivités des produits du sel $SbPMo_{12}$ en fonction du temps.

(a) : Propène, (b) : DIPE, (c) : Acétone.

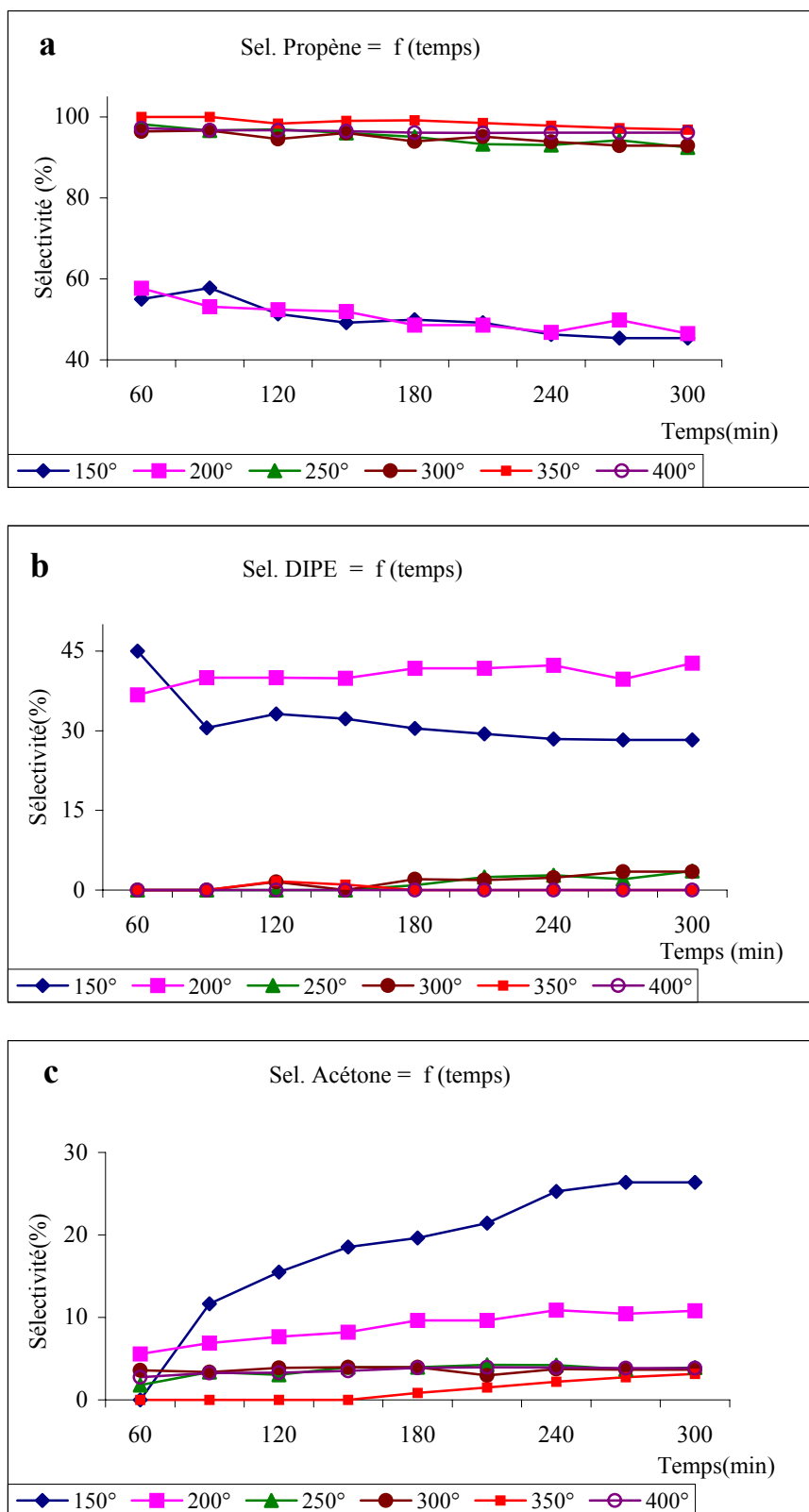


Figure IV-6 : Evolution des sélectivités des produits du sel SnPMo_{12} en fonction du temps.

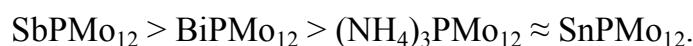
(a) : Propène, (b) : DIPE, (c) : Acétone.

L'étude de la réactivité des sels phosphomolybdiques dans la décomposition de l'isopropanol a montré que la formation du DIPE est sensible à la température de prétraitement. Elle est d'autant plus favorisée que cette dernière est faible (<250°C). Les sels conduisent à des sélectivités élevées en DIPE (60,5–74,1%) avec des conversions variant entre 35 et 76% en utilisant une faible pression partielle en alcool (8,1mmHg). Ces performances catalytiques sont similaires à celles obtenues par T. Jarecka et coll. à 160°C mais sous une pression de **2Mpa (1,5.10⁴ mmHg)** en isopropanol sur des catalyseurs sulfopolyphénylcétones et des polyphénylcétones supportés sur des aluminosilicates [4]. Par ailleurs, les conversions en alcool obtenues dans notre cas sont largement supérieures à celles obtenues par E. Lopez – Salinas et coll. (35 et 76% contre 0,1– 5%) sur des catalyseurs phosphotungstique (PW₁₂O₄₀) et silicotungstique (SiW₁₂O₄₀) supportés sur la zircone à 115°C avec des pressions en isopropanol variant entre **60 et 300 mmHg**, mais les sélectivités en DIPE, qu'ils ont obtenues, sont légèrement supérieures (44 – 100%) [5] aux nôtres.

La déshydratation de l'isopropanol à 100°C avec une pression partielle en alcool de **17 mmHg** sur l'hétéropolyacide H₃PW₁₂O₄₀ étudiée en fonction de la température de prétraitement (130–350°C) conduit uniquement au propène[6]. H₃PW₁₂O₄₀ est connu comme étant un superacide de Brönsted, ce qui laisse penser que la formation du propène nécessiterait des sites acide forts de Brönsted. Ces observations suggèrent que les sélectivités élevées en DIPE obtenues à basses températures de prétraitement (150–200°C) seraient dues à la présence des sites acide faibles de Brönsted. Effectivement, les analyses par spectroscopie IR et DRX, ont montré que les ions Bi³⁺ et Sb³⁺ en réduisant certains ions Mo^{VI} en Mo^V s'oxydent en Bi⁵⁺ et Sb⁵⁺. Ces derniers, s'hydratent plus facilement à cause de leur charge élevée et se comporteraient comme des acides faibles d'une part et d'autre part, la présence des ions NH₄⁺ augmenterait le nombre de sites acides faibles actifs. Il a été reporté qu'il n'y a pas de décomposition de l'ammonium contenu dans l'HPA quand celui-ci est traité à 200°C pendant 2 heures [7]. Ces résultats confirmeraient cette hypothèse.

II. ETUDE COMPARATIVE

Nous nous sommes basés sur l'activité intrinsèque des différents solides étudiés, afin de comparer leurs propriétés catalytiques. Les vitesses intrinsèques reportées dans le tableau IV-3 correspondent à une température de prétraitement de 200°C. La comparaison des valeurs des vitesses intrinsèques calculées par rapport à l'unité de surface du catalyseur montre que BiPMo₁₂ et SbPMo₁₂, possédant les plus faibles surfaces spécifiques, sont plus actifs que (NH₄)₃PMo₁₂ et SnPMo₁₂, ceci signifie que l'introduction de Sb³⁺ et Bi³⁺ comme contre-ion exalte l'activité intrinsèque, elle passe ainsi de 0,11– 0,12 μmole.m⁻².min⁻¹ en présence de SnPMo₁₂ et (NH₄)₃PMo₁₂ à 0,29 – 0,40 μmole.m⁻².min⁻¹ en présence des sels BiPMo₁₂ et SbPMo₁₂ respectivement. Ceci nous permet de classer les solides en fonction de la vitesse intrinsèque dans l'ordre suivant :



On remarque également, que les sels les plus actifs (BiPMo₁₂ et SbPMo₁₂) sont les plus sélectifs en éther diisopropylique. En effet, la vitesse de formation du DIPE est de 0,30 μmole.m⁻².min⁻¹ en présence de SbPMo₁₂ contre uniquement 0,07 μmole.m⁻².min⁻¹ en présence du sel de référence (NH₄)₃PMo₁₂.

Les vitesses intrinsèques élevées obtenues en présence des sels, ayant la plus faible surface spécifique, confirmeraient l'hypothèse de Misono [8]. Cette dernière suggère que le réactif pénètre entre les polyanions du sel et entraîne ainsi l'apparition d'une phase pseudo-liquide où a lieu la réaction. On parle alors de réaction de cœur et l'activité du catalyseur serait proportionnelle à la masse du solide et non à sa surface. Par ailleurs, selon Niiyama, la diffusion des réactifs est favorisée par l'eau produite au cours de la réaction de déshydratation de l'alcool [9].

Tableau IV-3 : Vitesses intrinsèques des sels XPMo_{12} .

<i>Catalyseurs</i>	<i>Vitesse Intrinsèque</i> ($\mu\text{mole.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	<i>V_{Formation} ($\mu\text{mole.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)</i>		
		<i>Propène</i>	<i>DIPE</i>	<i>Acétone</i>
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	0,12	0,05	0,07	0,003
SnPMo_{12}	0,11	0,05	0,05	0,01
BiPMo_{12}	0,29	0,08	0,21	0,01
SbPMo_{12}	0,40	0,08	0,30	0,02

III. EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE BiPMo_{12}

Cette étude a été réalisée sur le sel à base de bismuth (BiPMo_{12}). La température de réaction varie entre 75 et 200°C pour un débit total de 1l/h et une pression partielle en isopropanol de 8,1mmHg. La température de prétraitement est fixée à 200°C.

Nous avons suivi la transformation de l'isopropanol au cours du temps en analysant le mélange réactionnel toutes les demi-heures (Fig. IV-7). Le tableau IV- 4 représente les résultats catalytiques obtenus à l'état stationnaire. BiPMo_{12} n'est actif qu'à partir de 100°C. La conversion de l'alcool en produits de déshydratation augmente avec la température de réaction, elle passe de 60 à 98% lorsque la température augmente de 100 à 125°C. Elle atteint les 100% pour les températures 150 et 175°C. Mais une légère diminution de conversion est observée à 200°C (98,7%).

La sélectivité en propène suit la même variation que celle de l'activité en fonction de la température de réaction, elle passe de 26 à 99% alors que celle en éther subit la variation inverse, elle diminue de 71,4 à 0% lorsque la température augmente de 100 à 200°C. Ceci signifie que les sites favorisant la formation de l'éther sont disponibles à basse température de réaction (100°C). L'acétone est sous forme de traces et ne semble pas être influencée par l'élévation de la température de réaction.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus à différents températures de prétraitement, montre que l'éther est un produit de basses températures de prétraitement (<250°C) et de réaction (100°C).

Tableau IV– 4 : Evolution des performances catalytiques du sel BiPMo₁₂ en fonction de la température de réaction ($T_P=200^\circ\text{C}$, $P_{IPA}=8,1\text{mmHg}$).

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		Propène	DIPE	Acétone
75	0	0	0	0
100	60,0	26,1	71,4	2,5
125	95,5	95,8	1,8	2,4
150	100	98,8	0,0	1,2
175	100	99,1	0,0	0,9
200	98,7	99	0,0	1,0

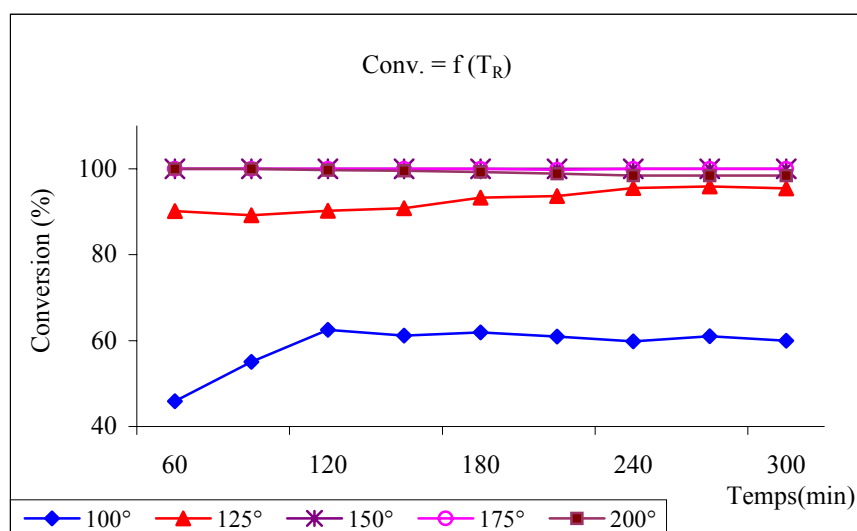


Figure IV-7 : Evolution de l'activité catalytique du sel BiPMo₁₂ à différentes températures de réaction en fonction du temps.

IV. EFFET DE LA PRESSION PARTIELLE EN ISOPROPANOL SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE BiPMo_{12}

L'étude de l'influence de la pression partielle en isopropanol (IPA) dans le domaine 8,1– 76 mmHg, sur la conversion et la sélectivité en éther diisopropylique a été réalisée sur le sel BiPMo_{12} . Les températures de prétraitement et de réaction sont fixées à 200 et 100°C respectivement.

La figure IV-8 représente l'évolution de la conversion et celle de la sélectivité en DIPE en fonction de la pression partielle en isopropanol. Dans les domaines 8,1– 33,2 mmHg et 57,1–76 mmHg, les deux paramètres évoluent parallèlement. Ainsi, la conversion en isopropanol et la sélectivité en DIPE varient légèrement (56,8– 60%) et (71,4 –76,5%) respectivement dans le premier domaine. Dans le second domaine, la conversion diminue de 41,3 à 10% et la sélectivité en DIPE de 71,8 à 34%. Un pic de conversion est observé à 42 mmHg (75%) correspondant à une sélectivité de 62,5% en éther. La diminution de la conversion observée peut être expliquée par le fait qu'à partir d'une certaine pression en isopropanol, il y a formation d'une phase contenant trop d'alcool, ce qui provoque une saturation des sites actifs. D'autre part, la faible masse de catalyseur (0,2g) peut influencer l'activité si l'on suppose que la réaction a lieu dans la phase pseudo-liquide.

La formation du propène semble être peu influencée par l'augmentation de la pression partielle en alcool, sa sélectivité varie entre (24 et 37%). L'acétone apparaît avec une sélectivité voisine de celle des produits de déshydratation à pression élevée. On note 32,4; 33,6 et 34,0% de sélectivité en acétone, propène et DIPE respectivement, correspondant à la plus faible conversion en alcool (10%).

De cette étude sur l'influence de la pression partielle en isopropanol sur la sélectivité en éther diisopropylique réalisée sur le sel BiPMo_{12} , il ressort que des sélectivités élevées en DIPE (71–76%) peuvent être obtenues avec des pressions partielles en alcool relativement faibles (8,1–57,1mmHg) et des conversions très appréciables (56–60%).

Tableau IV-5 : Evolution des performances catalytiques du sel BiPMo₁₂ en fonction de la pression partielle en IPA ($T_P = 200^\circ\text{C}$, $T_R = 100^\circ\text{C}$).

Température du bain thermostaté (°C)	Pression en IPA (mmHg)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Propène	DIPE	Acétone
0	8,1	60	26,1	71,4	2,5
13,5	20,6	56,5	23,5	76,5	0,0
21,0	33,2	56,8	27,0	73,0	0,0
25,0	42,0	75,0	37,5	62,5	0,0
30,0	57,1	41,3	23,6	71,8	4,6
35,0	76,0	10,0	33,6	34,0	32,4

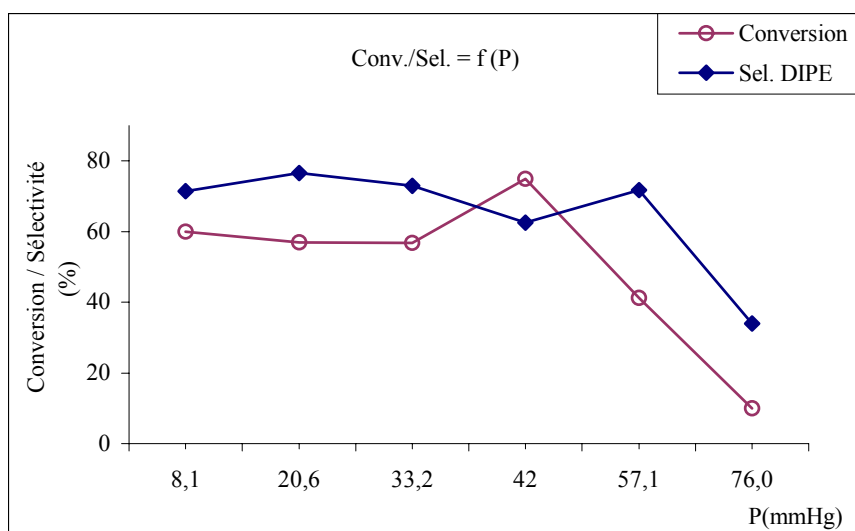


Figure IV-8 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en **DIPE** en fonction de la pression partielle en IPA.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Ai, S. Suzuki, *J. Catal.*, 40 (1975) 203.
- [2] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton, *J. Catal.*, 146 (1994) 491–502.
- [3] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198.
- [4] T. Jarecka, St. Miescheriakow, J. Datka, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2615.
- [5] E. Lopez–Salinas, J. G. Hernandez–Cortéz, J. Navarrete, M. Salmon, I. Schifter, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130 (2000) 2591.
- [6] M. Sadou, C. Rabia, *J. Soc. Alger. Chim.*, 13(1) (2003) 39– 47.
- [7] G. B. Mc Garvey, J. B. Moffat, *J. Catal.*, 130 (1991) 483– 497.
- [8] M. Misono, *Catal Rev-Sci. Eng.*, 29 (263), (1987) 269–321.
- [9] H. Niiyama, Y. Saito, S. Yoshida and E. Echigoya, *Nipon Kagaku Kaishi* 569 (1982)

A rectangular area with rounded corners, filled with a light-colored marbled pattern. The text is centered within this area and has a subtle drop shadow.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les polyoxométallates de type Keggin de formule : $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (XPMo_{12}) ($\text{X}=\text{Bi}^{3+}$, Sb^{3+} , Sn^{2+}) ont été préparés et caractérisés par IR, DRX, absorption atomique et leur surface spécifique a été mesurée par la méthode BET. Ils ont été testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 100°C à des températures de prétraitement allant de 150 à 400°C.

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

- L'absorption atomique a permis de préciser les coefficients stœchiométriques correspondant aux ions Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} dans les sels. Les formules de ces derniers sont les suivantes :

- $(\text{NH}_4)_{0,63}\text{Sb}_{0,79}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.
- $(\text{NH}_4)_{2,55}\text{Bi}_{0,15}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.
- $(\text{NH}_4)_{1,72}\text{Sn}_{0,14}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

- La spectroscopie IR, a permis de vérifier que tous les catalyseurs synthétisés ont la structure de Keggin.
- La diffraction des RX a montré que la structure cubique du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est maintenue après substitution partielle des ions ammonium mais avec une perte en cristallinité, attribuée à la réduction partielle des ions molybdène (VI).
- L'aire spécifique du sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ subit une réduction suite à la substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} .
- L'analyse par spectroscopie IR des sels BiPMo_{12} et SnPMo_{12} après prétraitement à 400°C et réaction à 100°C, a montré l'absence des ions ammonium et une réduction partielle des ions molybdène de l'anion de Keggin. Ceci a conduit à une activité très élevée de ces sels (Conv. = 99%).

REACTIVITE

L'étude de la réactivité des phosphomolybdates d'ammonium substitués et non substitué dans la réaction de décomposition de l'isopropanol a mis en évidence les points suivants :

- les sels phosphomolybdiques sont actifs et la conversion augmente avec la température de prétraitement.
- une catalyse acide majoritaire caractérisée par la formation du propène et de l'éther diisopropylique est observée, quelque soit la température de prétraitement.
- prétraités à 150 ou 200°C, les différents sels conduisent principalement à la formation de l'éther diisopropylique, au delà de 200°C, c'est le propène qui est favorisé. Quant à l'acétone, elle n'est observée qu'à l'état de traces.
- les solides $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$, BiPMo_{12} et SbPMo_{12} permettent d'avoir de bons rendements en éther diisopropylique notamment à basses températures de prétraitement.
- le propène est favorisé lorsque les sels sont prétraités à des températures supérieures à 250°C, et sa sélectivité est proportionnelle à l'activité catalytique.
- le sel à base d'étain favorise la formation de l'acétone, ceci pourrait être interprétée par une augmentation du pouvoir rédox du solide.
- l'étude en fonction de la température de réaction et de la pression partielle en isopropanol réalisée sur le sel BiPMo_{12} , a montré que la formation du DIPE est favorisée :
 - à basse température de réaction (100°C).
 - à basses pressions en isopropanol (8,1–57,1 mmHg).

L'ensemble des résultats catalytiques obtenus en présence des sels $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$, BiPMo_{12} et SbPMo_{12} a montré que des sélectivités élevées (60–76%) en DIPE peuvent être obtenues à basses pressions en isopropanol (8,1–57,1 mmHg) et à faibles températures de prétraitement (150–200°C) et de réaction (100°C), avec des conversions en alcool très appréciables (34–76%). Ces catalyseurs sont efficaces pour la production de l'éther diisopropylique et pourraient avoir une application industrielle.