

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Option: CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par

M^{me} BOUDJELOUD Meriem épouse BOUNEBBACHE

Thème

**Caractérisations et réactivité des phosphovanadomolybdates
supportés sur des matériaux mésoporeux.**

Soutenu publiquement le 15/12./2011, devant le Jury composé de:

M^{me} A.TAZEROUTI	Professeur	U.S.T.H.B	Président
M^{me} N.SALHI	Maître de conférences A	U.BLIDA	Directrice de mémoire
M. A.SAADI	Maître de conférences A	U.S.T.H.B	Examineur
M. S.HOCINE	Professeur	UMMTO	Examineur
M^{elle} S.BENADJI	Maître de conférences B	CRAPC	Invitée

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de chimie), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

*Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Madame **Chérifa RABIA** professeur et directrice du laboratoire de chimie du gaz Naturel, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je la remercie pour sa grande disponibilité et ces précieux conseils qui ont permis l'accomplissement de ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **Nassima SALHI**, Maître de conférences à l'université de Blida d'avoir accepté de diriger ce travail. Je la remercie également pour les discussions enrichissantes que nous avons eues. Elle a eu la patience de me permettre d'aller jusqu'au bout de ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Amel TAZEROUTI**, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers Monsieur **Adel SAADI** Maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de juger ce travail et pour son aide scientifique efficace.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Smain HOCINE**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Toute ma gratitude va vers Mademoiselle **Sihem BENADJI** pour sa collaboration scientifique efficace et sa grande disponibilité qu'elle m'a témoignées tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **Omar AROUS** pour sa précieuse collaboration.*

*Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail en particulier à **Amel BOUDJEMA** toujours disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre et à **kahina LANASRI** pour m'avoir initiée au montage.*

*Mille merci à **Ouzna** pour son aide et son soutien moral.*

*Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et amis (es) du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel et de la faculté de chimie en particulier, **Karima** qui m'a été d'une grande aide, ainsi que les autres, **Malika, Hassiba, Samira, Hafida, Wassila, Zoulikha, Mounia, Feyrouz, Hanane, Nazim, Abdelhak, Karim, Adlène, Mohamed** et enfin **Mokhtar**.*

*Je remercie pour finir **Labidi** et ma famille pour leur amour et leur soutien.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction	3
I. LES POLYOXOMETALATES	3
I.1. Historique	3
I.2. Structure du polyoxométalate	4
I.2.1. Structure primaire	5
I.2.2. Structure secondaire	6
I.3 Polyoxométalates mixtes	9
I.4. Propriétés des polyoxométalates	9
I.4.1. Propriétés acides	9
I.4.2. Propriétés redox	10
I.5. Stabilité thermique	10
I.6. Application des polyoxometalates en catalyse	12
I.6.1 Catalyse homogène	12
I.6.2 Catalyse hétérogène	12
II. MATERIAUX MESOPOREUX SILICATES HAUTEMENT STRUCTURES	13
II.1. Définition	13
II.2. Historique	14
II.3 Application des matériaux mésoporeux hautement structurés	16
III. DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	18

Chapitre II

Préparation et caractérisations des catalyseurs

I. PREPARATION DES MATERIAUX	24
I.1. Préparation des hétéropolyacides	24
I.1.1. Acide 12-molybdophosphorique	24
I.1.2. Acides molybdophosphovanadiques mono-, di- et tri-substitués	24

I.1.3. Préparation de la HMS	25
I.1.4. Préparation des matériaux supportés	27
II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET REACTIVITE DES MATERIAUX .	27
II.1. Caractérisation texturale	27
II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	30
II.3. Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	32
II.4. Spectroscopie DRIFT	35
II.5. Analyse thermique (TG-ATD)	36
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	38

Chapitre III

Réactivité des catalyseurs

I. DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL	40
I.1. Résultats et discussions.....	40
I.1.1. Conditions opératoires	40
I.1.2. Effets de la température de réaction et de la composition des hétéropolyacides massiques, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$	41
I.1.3. Effet de la température de réaction sur l'activité catalytique du $PMo_{11}VO_{40}/HMS$	43
II. CARACTERISATIONS DES MATERIAUX APRES TESTS CATALYTIQUES	46
III. CONCLUSION	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	49

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE	50
---------------------------	----

Annexe

I.INTRODUCTION	51
II.PRODUITS UTILISES	51
III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	52
III.1.DRX	52
III.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	53
III.2.1Principe d'analyse	53

III.3. Technique Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	53
III.4. Analyses thermiques (TG–ATD).....	54
III.4.1 Principe d'analyse	54
III.5. Test de conversion à l'isopropanol.....	55
III.5.1. Dispositif et conditions expérimentales.	55
III.5.1.1– Circuit de la réaction	55
III.5.1.2– Circuit de l'analyse	56
III.5.1.3. Conditions de prétraitement	56
III.5.1.4. Conditions du test.....	57
III.5.2. Etalonnage chromatographique.....	59
III.5.2.1 Calcul des facteurs de réponse (K_f).....	59
III.5.2.2 Etude quantitative des produits formés	59

Les polyoxométalates sont des solides ioniques qui présentent une grande variété aussi bien dans leur composition chimique que dans leur structure. Parmi les différentes classes structurales, les polyoxométalates, possédant la structure dite de Keggin occupent une importante place dans le domaine de la recherche. Les acides correspondant aux POMs, appelés hétéropolyacides de formule $H_nXM_{12}O_{40}$ (X: P, Si...and M: W, Mo) sont connus pour leur force d'acidité et leur pouvoir oxydant élevés. Ces propriétés les rendent très actifs et sélectifs dans différentes réactions en milieu homogène (hydratation des alcènes, alkylation des aromatiques, oxydation des amines...) et en milieu hétérogène (oxydation de la méthacroléine, oxydation des alcanes en alcène et en composés oxygénés...).

Cependant les inconvénients présentés par les hétéropolyacides, en catalyse hétérogène, sont leur faible surface spécifique ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$) et leur faible stabilité thermique. Afin de les contourner, plusieurs auteurs les ont supportés sur des matériaux possédant de grande surface spécifique afin de faciliter l'accès des sites actifs aux réactifs. Parmi les supports tels que le charbon, silice, alumine, les matériaux mésoporeux particulièrement les silicates (MCM-4, SBA-15, HMS...) ont fait l'objet de plusieurs travaux. Ils ont de grandes surfaces spécifiques ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) avec de larges pores et des mésopores uniformes et une grande stabilité thermique.

Dans le cadre de ce travail de mémoire de Magister, nous avons immobilisé des hétéropolyacides molybdophosphorique et vanadophosphomolybdiques de formule $H_{3+x}PMo_{12}V_xO_{40}$ avec $x= 0-3$ sur un matériau mésoporeux de type HMS. Ces matériaux ont été préparés en utilisant la méthode d'imprégnation et caractérisés par plusieurs techniques. Leurs propriétés redox, acido-basique et catalytique ont été examinées en utilisant la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol. Une étude comparative entre les hétéropolyacides à l'état massique et ceux à l'état supportés a été effectuée.

Cette thèse est composée de 3 chapitres:

- Le **chapitre I** sera consacré à une étude bibliographique portant sur les notions générales et les propriétés des polyoxométalates, ainsi que des matériaux mésoporeux type HMS et de la réaction de décomposition de l'isopropanol.
- Le **chapitre II** portera sur la préparation des matériaux et sur leur caractérisation par les différentes techniques d'analyse.

- Le **chapitre III** décrira l'étude des propriétés redox, acido-basique et catalytique des hétéropolyacides et des hétéropolyacides supportés sur la HMS en utilisant la réaction de décomposition de l'isopropanol.

La conclusion résumera les principaux résultats obtenus.

I. LES POLYOXOMETALATES

Les polyoxométallates (POMs) sont des solides ioniques de masse molaire très élevée (2 à 3 Kg par mole), constitués d'hétéropolyanions de formule $[X_xM_mO_y]^{q-}$, où X est un non métal appelé hétéroatome (P, Si, As...) et M, un élément de transition, généralement Mo ou W, et de contre-ions (protons, cations métalliques ou cations organiques).

Un hétéropolyanion $X_xM_mO_y^{n-}$ est obtenu par polycondensation acide des oxoanions MO_4^{n-} (MoO_4^{4-}) dits isopolyanions $M_mO_y^{n-}$ et en introduisant l'hétéroatome en faible proportion. Plus d'un millier d'espèces sont connues.

I.1.Historique

En 1826 [1], Berzelius fut à l'origine de la synthèse du premier POM, obtenu en additionnant du molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique. Le sel obtenu est un précipité jaune plus connu sous le nom du 12-phosphomolybdate d'ammonium et de formule $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$.

En étudiant l'hétéropolyacide, $H_3PW_{12}O_{40},5H_2O$ [2] et en s'appuyant sur des considérations géométriques, Pauling (1929) montra qu'en raison du faible rayon (0,34 Å) du cation P^V , l'atome central ne peut adopter qu'une coordinance tétraédrique alors que les atomes de transition peuvent présenter une coordinance octaédrique. Keggin (1934) réalisa la première structure de l'acide 12-phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40},5H_2O$ par diffraction des rayons x en confirmant ainsi l'hypothèse émise par Pauling cinq ans auparavant. Cette structure porte le nom de Keggin. Plusieurs années plus tard, d'autres structures furent découvertes par Lindqvist (formule générale $M_6O_{19}^{n-}$ (figure 1b)), Anderson ($XM_6O_{18}^{n-}$ (figure 1c)) et Dawson ($X_2M_{18}O_{36}^{n-}$ (figure 1d)).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux polyoxométallates ayant la structure de Keggin.

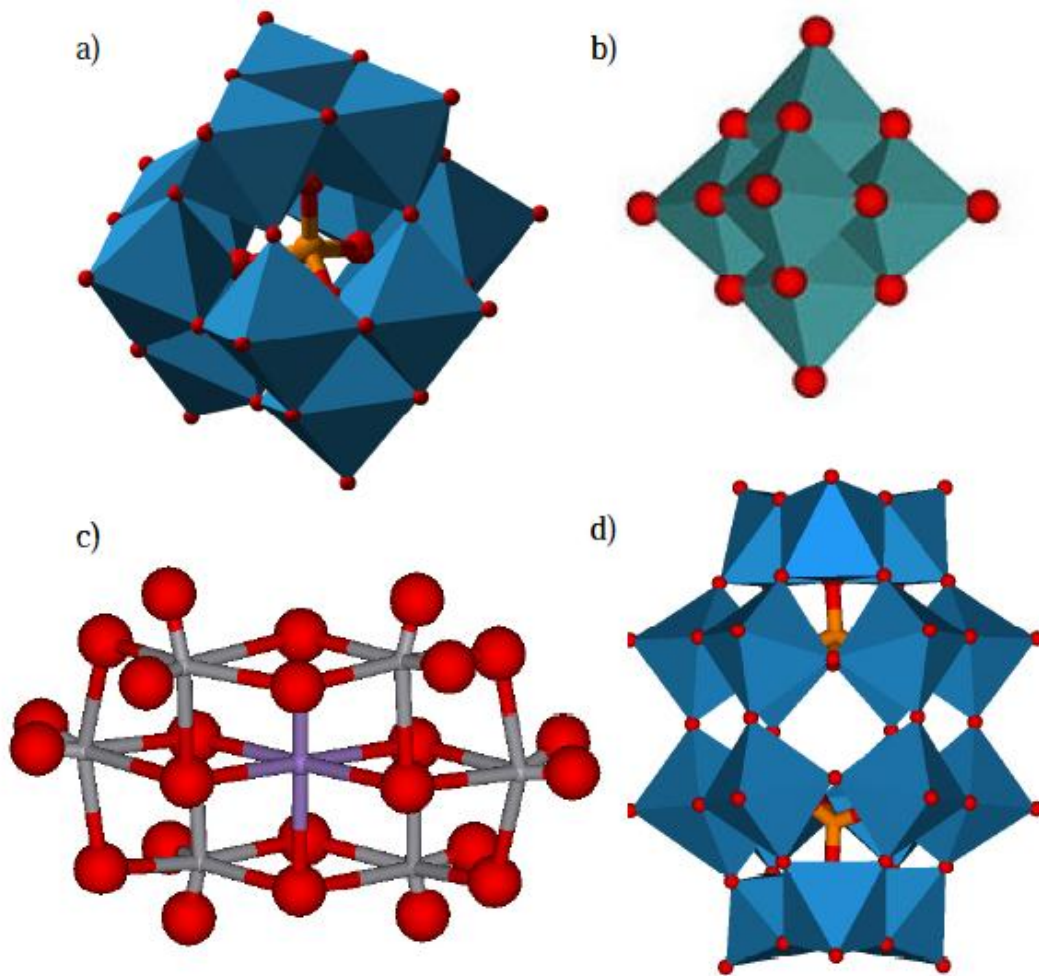


Figure 1: Structures de a) Keggin b) Lindqvist c) Anderson et d) Dawson.

I.2. Structure du polyoxométalate

La structure de l'hétéropolyanion $X_xM_mO_y^{n-}$ est appelée structure primaire et celle du polyoxométallate comportant un arrangement tridimensionnel, constituée de l'hétéropolyanion, du contre-ion et des molécules d'eau, structure secondaire [3]. La structure primaire est généralement stable, par contre la structure secondaire est fonction de la nature du contre-ion et du nombre de molécules d'eau d'hydratation.

I.2.1. Structure primaire

L'anion de Keggin correspondant à l'isomère α , représenté par la formule $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, possède une symétrie T_d [4,5]. La structure de l'anion, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ est constitué d'un tétraèdre central $(\text{XO}_4)^{n-}$ entouré de 12 octaèdres MO_6 , qui s'associent entre eux par mise en commun d'arrêtes formant ainsi 4 groupements trimétalliques, M_3O_{13} . Les Trimères dans lesquels les octaèdres partagent des arrêtes sont liés entre eux et avec le tétraèdre central par les sommets. Dans la structure de Keggin on distingue quatre types d'atomes d'oxygène [6-8]:

- * 4 atomes d'oxygène (O_a) constituant le tétraèdre central XO_4 , lié à trois octaèdres MO_6 d'un même groupement M_3O_{13} partageant les arrêtes.
- * 12 atomes d'oxygène (O_b) communs à deux octaèdres partageant un sommet de 2 groupements M_3O_{13} différents.
- * 12 atomes d'oxygène (O_c) communs à deux octaèdres partageant une arrête d'un même groupement trimétallique.
- * 12 atomes d'oxygène (O_d) liés par une double liaison à un seul atome métallique M.

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygènes de pont et les atomes d'oxygène O_d oxygènes terminaux.

Les positions des atomes M sont équivalentes, et elles ne se trouvent pas au centre des octaèdres, mais déplacés vers les atomes d'oxygènes terminaux O_d ; ceci est du à la présence de la double liaison $\text{M}=\text{O}_d$ [9-11]. Le rayon de l'oxygène nettement supérieur à celui de l'ion métallique permet l'obtention d'octaèdres très compacts [12].

Il existe d'autres isomères issus de la rotation d'un angle de 60° de M_3O_{13} autour de l'un des axes C_3 dont l'isomère β qui est de symétrie C_{3v} et l'isomère γ de symétrie C_{2v} [13,16]. Ces espèces ne correspondent pas à des structures stables d'un point de vue thermodynamique. La rotation crée de nouveaux raccords par arrêtes et génère ainsi une instabilité.

La formation d'un isomère dépend des conditions de synthèse. Seuls les isomères α et β ont été isolés.

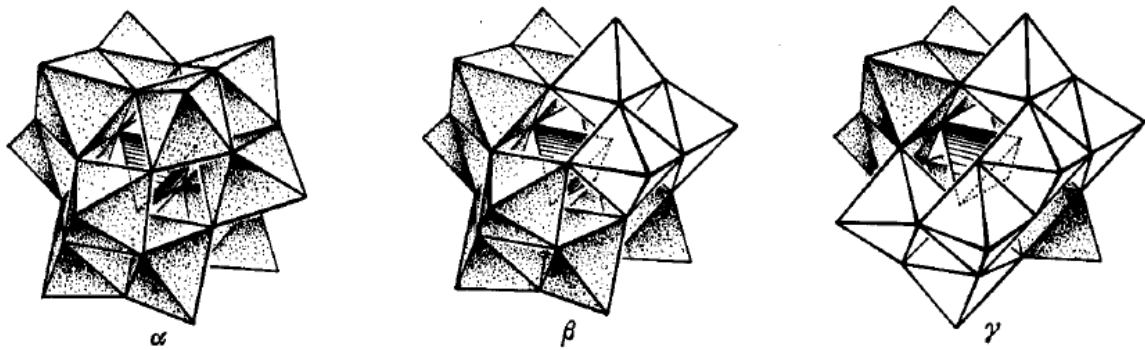


Figure 2: Isomères α et β , et γ des hétéropolyanions de type Keggin

I.2.2. Structure secondaire

Les POMs de type Keggin forment un réseau ionique à l'état solide avec un système cristallin dépendant essentiellement du nombre de molécules d'eau d'hydratation et de la nature du contre-ion [17]. Les POMs peuvent avoir plusieurs degrés d'hydratation, allant jusqu'à 30 molécules d'eau par hétéropolyanion. Cette eau peut être éliminée de façon réversible par chauffage entre 373 et 423 K. Dans le cristal, plus le degré d'hydratation de l'HPA est élevé plus la symétrie de la structure est grande [18]. Des études par diffraction des rayons X [19] ont montré que l'eau de cristallisation n'est pas de nature zéolithique et occupe des sites précis dans la structure. Chaque proton de l'acide est solvate avec deux molécules d'eau pour constituer des ions $H_5O_2^+$. Ces derniers s'associent également aux atomes d'oxygène terminaux (O_d) du HPA par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, ce qui provoque un enchaînement des anions ainsi qu'une certaine flexibilité de la structure [19-21]. Ces interactions conduisent à la formation de la structure secondaire (figure 3).

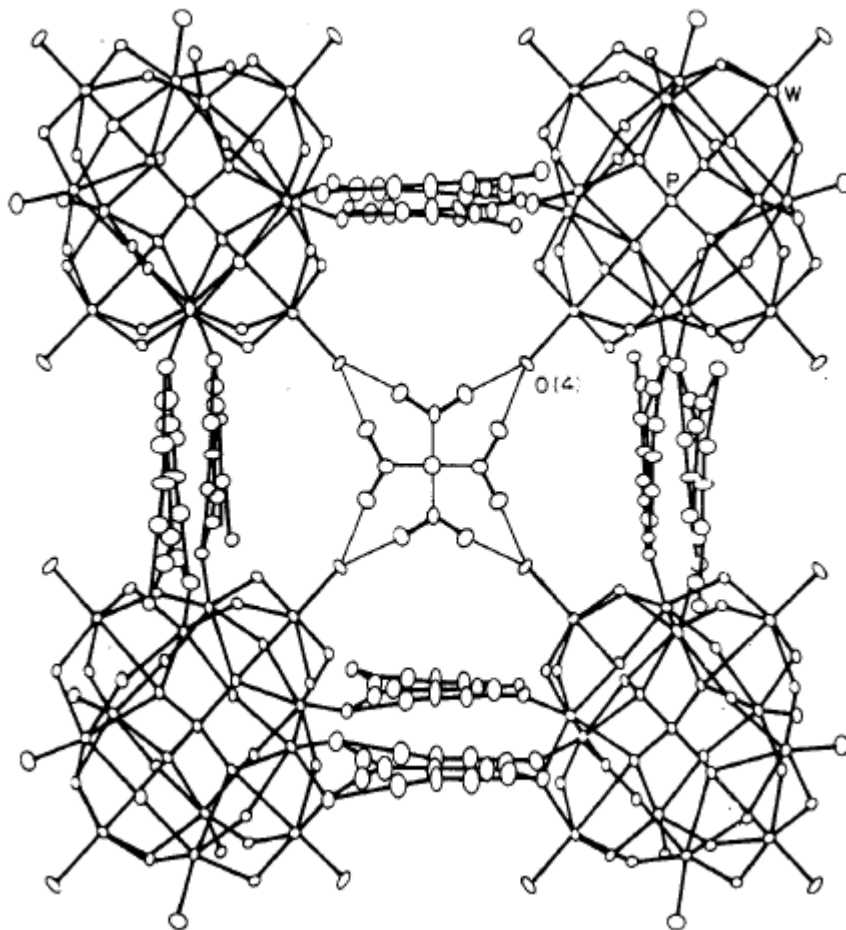


Figure 3: Structure secondaire de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 9\text{H}_2\text{O}$

L'organigramme résume la symétrie cristalline des hétéropolyacides hydratés $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température [22]. Les hétéropolyacides cristallisant généralement à 4°C avec un grand nombre de molécules d'eau (29 à 32) conduisent à un réseau cubique de symétrie élevée. A température ambiante, les cristaux de l'acide s'effleurissent rapidement et forment des hydrates plus stables (12 à 13 molécules d'eau) et le réseau devient triclinique [23]. La déshydratation partielle de ces acides entraîne une diminution du volume de la maille et une augmentation de la symétrie du réseau en symétrie quadratique ou cubique. Ainsi à l'état anhydre, la structure de l'hétéropolyacide, $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$, devient quadratique.

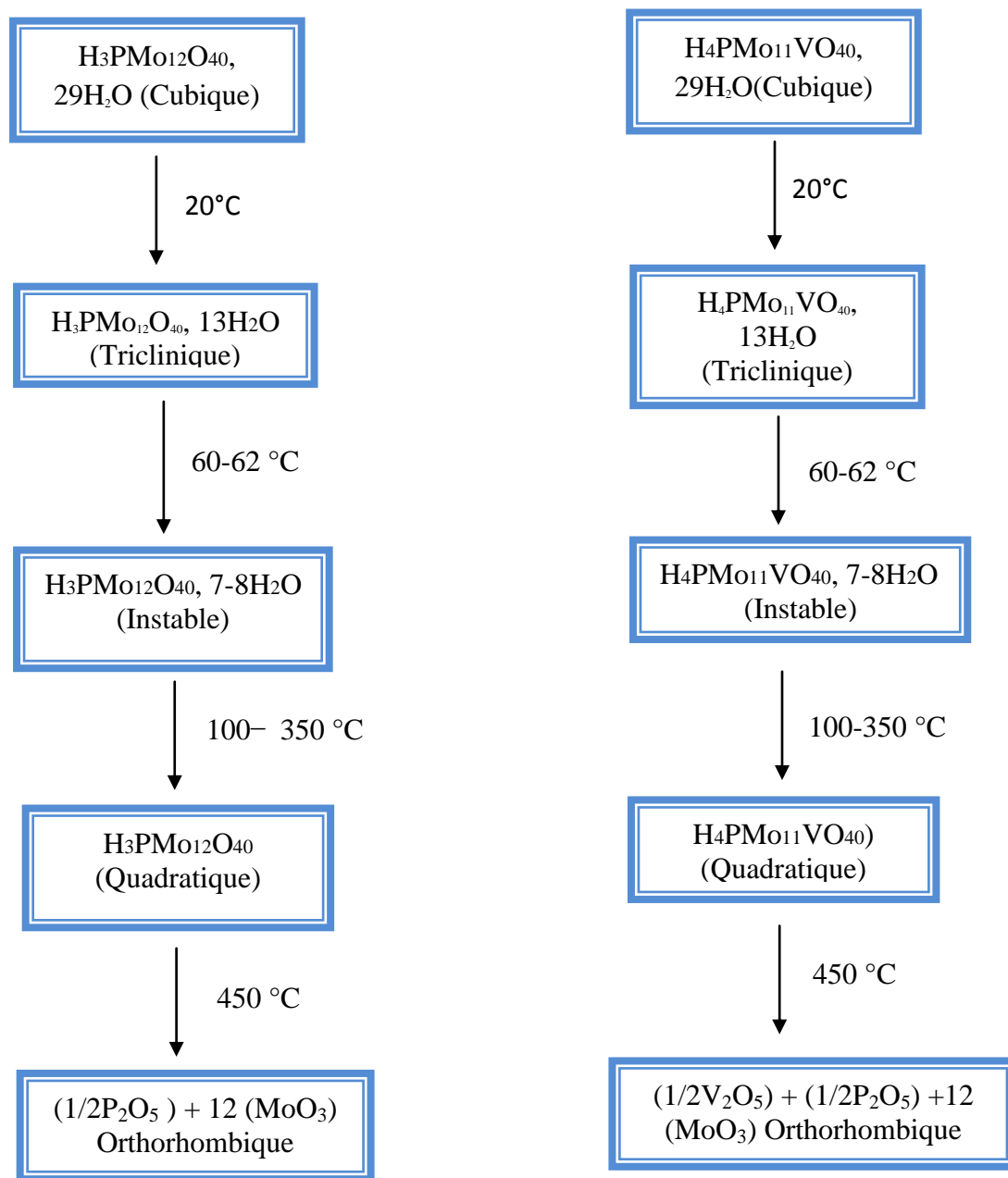


Figure 4: Evolution de la symétrie cristalline des HPAs hydratés en fonction de la température [22].

I.3 Polyoxométalates mixtes

En substituant un à trois atomes M de l'hétéropolyanion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ par un autre élément de transition M' , on obtient des polyoxométalates mixtes tels que $\text{XM}_{12-x}\text{M}'_x\text{O}_{40}^{m-}$ ($0 \leq x \leq 3$). L'élément, M' , peut être V, Fe, Co ou Ni [24, 25].

I.4. Propriétés des polyoxométalates

Les polyoxométalates se distinguent par leurs propriétés oxydo-réductrice et acides qui peuvent être modulées en fonction de la nature des constituants.

I.4.1. Propriétés acides

Les hétéropolyacides (HPAs) ont des forces d'acidité plus élevée que celles des acides minéraux (HCl, HNO_3 ...) d'où l'appellation de super acides. Cette force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur l'ensemble des atomes d'oxygène du polyanion conduisant ainsi à des densités électroniques très faibles. En solution aqueuse, les HPAs sont totalement dissociés. Les constantes d'acidité des HPAs ont été mesurées dans l'eau [26], l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique [27]. En revanche, ils ne se dissocient pas dans les solvants apolaires comme les hydrocarbures. Il a été montré que les propriétés acides des HPAs sont fonction de la nature des éléments constituant le polyanion. Pour un même hétéroatome (P ou Si), la force d'acidité des tungstates est supérieure à celle des molybdates et des vanadates ($\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$), et pour un même élément de transition, la force d'acidité des phosphates est supérieure à celle des silicates ($\text{P} > \text{Si}$). La substitution partielle des atomes de Mo par ceux de V entraîne une augmentation de la charge de l'anion de Keggin, donc du nombre de protons, ce qui entraîne une diminution de la force d'acidité de $\text{H}_n\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=1-3$ et $n=4-6$) par rapport à celle de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [28].

I.4.2. Propriétés redox

Les POMs présentent un pouvoir oxydant élevé, à l'état liquide et solide, lié à la présence de couples redox $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$, $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$ et $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$. Ils se réduisent très facilement pour donner des composés bleus d'où l'appellation « heteropolyblues ». Comme pour leur propriété acide, le pouvoir oxydant du POM dépend de la nature de ses constituants. Pour un même hétéroatome (P ou Si), le pouvoir oxydant des molybdates est supérieure à celui des tungstates ($\text{W} > \text{Mo}$), et pour un même élément de transition, le pouvoir oxydant des phosphates est supérieure à celui des silicates ($\text{P} > \text{Si}$). La substitution partielle des atomes de Mo ou W par ceux de V entraîne une augmentation du pouvoir oxydant de l'anion de Keggin.

I.5. Stabilité thermique

La stabilité thermique des POMs varie fortement en fonction de la nature des constituants. Les tungstates sont beaucoup plus stables que les molybdates (température de décomposition $\sim 873\text{K}$ contre $\sim 623\text{K}$) et les hétéropolysels sont plus stables que les hétéropolyacides en particulier lorsque les contre-ions sont de gros cations (K^+ , Cs^+ ...) [29,30].

Les HPAs sont des composés fortement hydratés et les protons reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène forment des ions $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ [25]. L'étude thermique suivie par ATG de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ a montré que ce dernier perd 12 molécules d'eau d'hydratation (de cristallisation) à des températures inférieures à 413K et entre 413K et 473K , on obtient un palier correspondant à l'acide anhydre [31]. Pour des températures comprises entre 473 et 673K , l'acide perd son eau de constitution pour donner un composé anhydride. L'eau de constitution résulte de l'association des protons avec des atomes d'oxygène du polyanion [17,32]. La décomposition de l'hétéropolyacide en oxydes a lieu autour de 623K pour l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

I.6. Application des polyoxometalates en catalyse

Les POMs ont été largement étudiés comme catalyseur acide ou redox aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. Généralement les tungstates sont utilisés en catalyse acide et les molybdates en catalyse redox.

I.6.1 Catalyse homogène

En milieu homogène, ils se sont avérés être actifs comme catalyseur acide en hydratation du propène en propanol-2 [34], polymérisation du tétrahydrofurane [35], alkylation des aromatiques avec les oléfines [36-37] et dans le synthèse des vitamines E et C [38] et comme catalyseur oxydant en oxydation des amines [36], époxydation des oléfines [37] et couplage oxydant des arènes en présence d'oxygène et en oxydation des amines aliphatiques et aromatiques et hydroxylation des arènes et phénols en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

I.6.2 Catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène, de nombreuses réactions d'oxydation ont été réalisées en présence des POMs telles que l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique [20,39], l'oxydation du butène [40], l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique [41], du n-butane [42] en anhydride maléique, et l'oxydation des alcanes légers (éthane, propane) en alcène et en composés oxygénés (acide, aldéhyde) [41].

II. MATERIAUX MESOPOREUX SILICATES HAUTEMENT STRUCTURES

La répartition des matériaux poreux a été établie selon l' I.U.P.A.C. [43- 44], en fonction de la taille des pores:

- matériaux microporeux: avec un diamètre des pores inférieur à 2 nm.
- matériaux mésoporeux: avec un diamètre des pores compris entre 2 et 5 nm.
- matériaux microporeux: avec un diamètre des pores supérieur à 50 nm

II.1. Définition

Les matériaux mésoporeux silicatés hautement structurés, notés MTS (Mésoporeuxaux Tensioactifs Structurants, ou Micelle-Templated Silica) sont des silicates ou des aluminosilicates formés par condensation d'une phase minérale (silice) autour de composés organiques de micelles tensio-actifs. Les matériaux obtenus après élimination du tensioactif correspondent à des matériaux poreux présentant une taille régulière de pore, comprise entre 3 et 20 nm, à répartition hexagonale dans la plupart des cas. Les surfaces spécifiques obtenues sont très élevées (500–1500 m²/g) (figure 4).

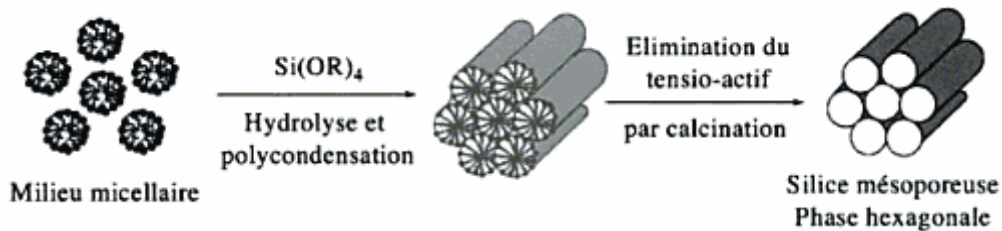


Figure 4: Organisation micellaire en phase hexagonale au cours de la phase du sol colloïdal et obtention d'une silice poreuse à distribution hexagonale régulière après extraction du tensio-actif.

II.2. Historique

En s'inspirant du mode de synthèse des zéolithes, Mobil Oil company [45-46] a développé une série de nouveaux matériaux poreux, basée sur l'organisation de la structure cristalline autour d'un agent structurant simple, tel que des micelles d'agent tensioactif en remplacement des sels d'ammonium quaternaires. Ils ont ainsi obtenu des silices amorphes avec une porosité homogène et organisée à longue distance. Ces matériaux regroupés sous le nom de générique M41S (Mobil N°41 Search Silice) (figure.5) [45-46] ont fait l'objet de différents brevets publiés en 1991 et 1992 [47-49].

Bâtonnets désordonnés

MCM-41

MCM-48

MCM-50

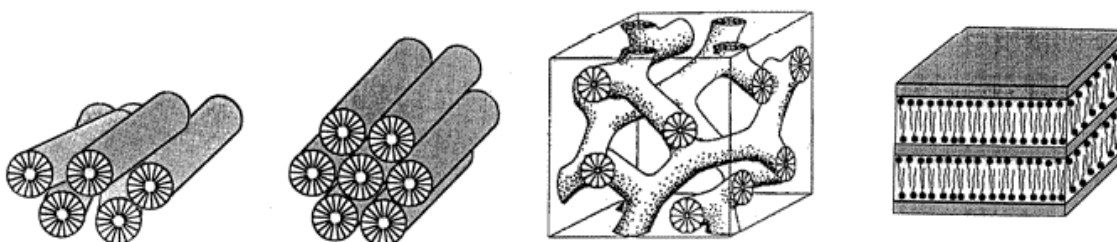


Figure 5: Schéma représentant les différents sous-groupes de la famille M41S.

Au début des années 90, Kuroda et al ont mis au point des complexes d'intercalation argile-alkylammonium, soumis à différents traitements hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, nommé FSM-16, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse avec une organisation des pores en nid d'abeille [50-51]. Chiola et al. [49] ont synthétisé par hydrolyse et condensation d'un précurseur de silice en présence d'un tensio-actif cationique. Ils leur ont donné le nom de matériaux mésoporeux. Ces matériaux ont fait l'objet d'un brevet en 1971. Les propriétés mésoporeuses de ce matériau sont restées méconnues jusqu'en 1997. Di Renzo et al. [52] en reproduisant les expériences décrites dans le brevet, ont démontré que le produit final présente toutes les caractéristiques et propriétés des MCM-41 (Mobil Composition Matter n°41). Même si la paternité de cette découverte semble être remise en cause par ces travaux récents, il apparaît néanmoins que les nombreuses découvertes de Mobil ont donné un remarquable essor à cette branche de la chimie des matériaux [53-58].

Ces matériaux à porosité contrôlée suscitent l'attention des chercheurs dans le domaine de la catalyse. En effet, ces nouveaux types de solide ont des tailles de pores comprises entre 20 et 100 Å, avec une distribution assez étroite comparée aux zéolithes. En plus, ces matériaux, qui sont pour la plupart des silicates ou des aluminosilicates, possèdent une grande surface spécifique, une grande porosité parfaitement contrôlée ainsi qu'une stabilité thermique et hydrothermale importantes. Ils se distinguent des zéolithes par des pores nettement plus gros (entre 10 et 100 Å contre 13 Å au maximum pour les zéolithes).

Le solide MCM-41 est le plus connu. Il est d'ailleurs le plus utilisé en raison de son unique architecture qui fait de lui un matériau mésoporeux modèle pour l'étude des molécules ou des fluides confinés. Comparés aux MCM-41, les HMS possèdent une très grande surface spécifique (jusqu'à 1000m²/g) une taille de pores uniforme, une stabilité thermique très élevée (jusqu'à 1073K) et une grande capacité d'adsorption pour les hydrocarbures. Ces caractéristiques permettent leur application dans le domaine de la catalyse en tant que tamis moléculaire et support [59]. Les HMS possèdent également des parois très épaisses et une large texture mésoporeuse. Ses propriétés se distinguent de celles des MCM-41 et fournissent un meilleur transport et une meilleure diffusion des produits dans les canaux [60]. Leur domaine de diffraction des RX est plus faible et leur mésoporosité texturale plus large, ce qui leur confère une meilleure stabilité thermique et hydrothermale.

Un autre avantage de ces matériaux par rapport aux MCM-41 est la phase organique qui peut être totalement éliminée par extraction dans l'éthanol, ce qui n'est pas le cas dans les MCM-41 préparées en milieu basique, où les interactions électrostatiques entre la phase organique et inorganique sont très fortes. [61].

II.3 Application des matériaux mésoporeux hautement structurés

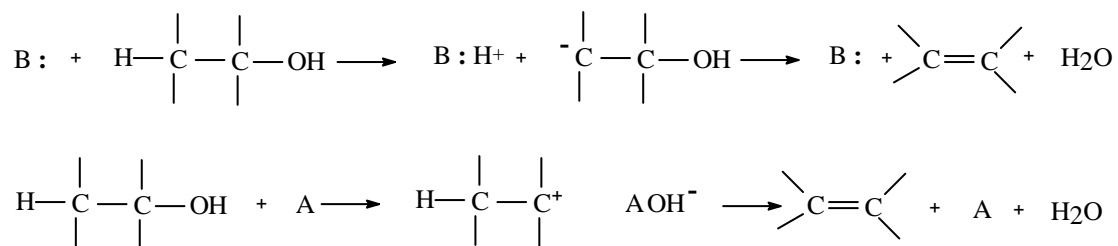
Les matériaux mésoporeux hautement structurés ont été largement utilisés en catalyse [62-66]. Ces matériaux ont aussi un potentiel très intéressant dans les domaines de séparation membranaire [67-68], de l'optique et l'électronique. Ils sont également utilisés dans les domaines de l'adsorption et de la séparation de molécules organiques ou biologiques.

III. DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL

Le caractère acido-basique et/ou redox des solides peut être évalué à partir de la décomposition des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, 1-butanol, 4-méthyle-2-pentanol). La décomposition du 2-propanol est fréquemment utilisée comme réaction test par plusieurs auteurs [70-78]. Elle se produit par deux réactions parallèles la déshydratation de l'alcool en propène et en éther diisopropylique qui s'effectue sur des sites acides de Brønsted ou de Lewis et sa déshydrogénation en acétone qui s'effectue soit sur une paire de sites acide-base ou des sites redox [79-81].

Il est établi que la déshydratation et la déshydrogénation de l'alcool ne dépendent pas uniquement de la surface d'acidité ou des propriétés basique et/ou redox respectivement, mais également des conditions opératoires telles que la température de réaction et la pression de l'isopropanol.

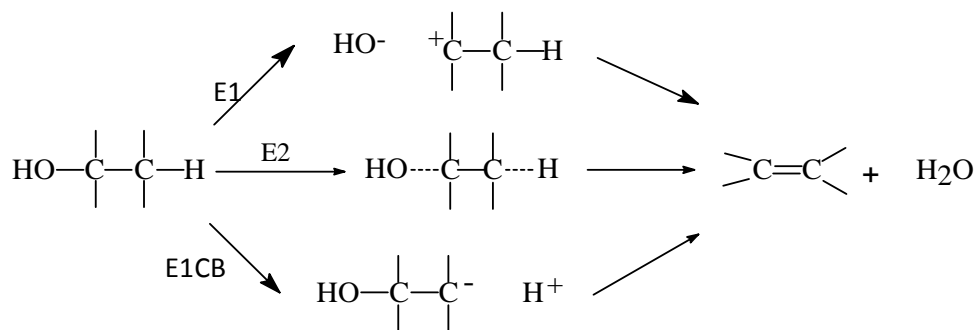
Les réactions de déshydratation et d'élimination décrites dans la littérature font intervenir des sites basiques forts ou acides forts [82]:



A : Site acide, B: Site basique.

Dans le cas de la déshydrogénation, le schéma général est moins bien établi. La plupart des résultats de la littérature font mention, soit d'un intermédiaire alkoxy précurseur de la forme cétonique, soit d'un intermédiaire α β insaturé adsorbé précurseur d'une forme énolique [82].

En phase liquide, trois mécanismes sont admis pour la déshydratation des alcools:

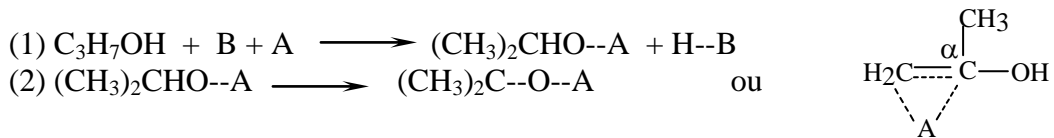


Mécanisme E_1 : la coupure de la liaison C-OH donne lieu à la formation d'un carbonium qui est susceptible de réarrangement. Toutes les oléfines possibles se forment. C'est un mécanisme en deux étapes dont l'étape déterminante est l'ionisation du substrat pour donner le carbocation qui perd rapidement l'hydrogène en β . L'ordre de la réaction est un par rapport au substrat.

Mécanisme E_2 : la réaction concernée se fait en une seule étape sans intermédiaire. On observe l'orientation de Saytzev dans le cas des 2-ols, favorisant la formation des alcènes-2. Cette réaction est cinétiquement de premier ordre par rapport au substrat.

Mécanisme E_{1CB} : la rupture C-H se fait sur l'hydrogène le plus acide. Dans ce cas, on observe l'orientation d'Hoffmann; les alcènes-1 se forment préférentiellement aux alcènes-2. C'est un processus en deux étapes avec formation d'un intermédiaire, le carbanion.

. La grande majorité des mécanismes proposés pour la formation de l'acétone font intervenir une adsorption dissociative de l'alcool, une deuxième étape permet d'obtenir l'acétone suite à l'arrachement de l'hydrogène en α avec formation d'un intermédiaire cétonique ou énol.



La première étape nécessite l'existence d'un site basique B mais également un site acide A. Le site basique peut être soit un pont oxo (O^{2-}) [83, 84, 85, 86] soit un hydroxyle basique (OH^-) [87]. La seconde étape est en général moins bien décrite, elle donne lieu à plusieurs hypothèses qui, dans de nombreux exemples, font intervenir une réduction du cations. Les schémas proposés manquent de précision et aboutissent aux produits de réaction sans détailler clairement les transferts électroniques qui permettent de les obtenir.

Références Bibliographique

- [1] J. Berzelius, Poggend. Ann. Phys. Chem. 6 (1826) 369.
- [2] L.C. Pauling, J. Am. Soc. 51 (1929) 2868.
- [3] M. Misono, in Proc.10th Int. Congr. Catal. Budapest (1992).
- [4] I.V. Kosevnikov, K. I., Appl. Catal. 5 (1983) 135.
- [5] G.A. Tsigdinos, Methodicum Chemicum, F. Korte eds, 8 Academic Press, New York (1976).
- [6] P. Rabette, D. Olivier, Rev. Chim. Min. 7 (1970) 181.
- [7] R.B. King. Inorg. Chem. 30 N°23 (1991) 4437.
- [8] K. Bruckman, J.M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka and J. Haber, J. Soc. Dalton Trans (1990) 947.
- [9] M. Misono, Materials Chemistry and physics, 17(1987) 103-120.

-
- [10] F.Ritschl and R.Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (83), (1987) 1041-1053.
- [11] R. B.King, *Inorganic Chemistry*, 30(23), (1991) 4437.
- [12] R. P. Singh, R. P.Khatri, J.Dubois, S-S. Gaur and M. Abe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1990) 947.
- [13] M. Misono, *Mater. Chem. Phy.* 17 (1987) 103.
- [14] F. Ritschl and R. Fricke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (83) (1987) 1041.
- [15] R.P. Singh, R. P. Khatri, J. Dubois, S-S. Gaur and M. Abe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1990) 947.
- [16] M.T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer Verlag, New-York 8 (1983).
- [17] R. Fike, H. G. Jerschke, G. Olmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (82) (1986) 3479.
- [18] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113.
- [19] G.M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H.A. Levy, *Acta Cryst. B* 33 (1977) 1038.
- [20] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda. *J. Catal.* 77 (1982) 169.
- [21] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 (1989) 267.
- [22] K. Na, T. Okuhara and M. Misono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 91 (1995) 375.
- [23] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay; *J. Mater. Chem.* 2 (9) (1992) 971.
- [24] P.Courtin, *Revue de chimie minerale*, 8(s1971), 75. Thèse de Doctorat ès Sciences physique, Paris, 1960.
- [25] Thèse de Leila Zahir, Lille 1, 2003 .

- [26] A. A. Ivakin, L. D. Kurbatova, L. A. Kapustina, *Zh. Neorg. Khim.* 1978, 23, 2545.
- [27] S. M. Kulikov, I. V. Kozhevnikov, *Izvestiya Akademii Nauk* 1981, 498.
- [28] K. Buckman, J. Haber, E.M. Serwica. *J. Chem., Soc., Faraday trans.*, 87,(1989), 17.
- [29] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.* 2 (9) (1992) 971.
- [30] M. Ai, *J. Catal.* 71 (1981) 88.
- [31] HG. Jerschewitz, E-Alsdorf, H. Fichter, W. Hanke, K. Jancke, G. Olmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 526 (1985) 73.
- [32] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* (1980) 151.
- [33] C. Rochiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 87 (24) (1991) 3913.
- [34] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumi, *Chemistry Reviews*, 143 (1995) 407.
- [35] A. Aoshima, S. Tonomura and T. Yamamatsu, *Polymers Adv. Tech.*, 2 (1990) 127.
- [36] M. Misono, *Catal. Rev.* 29 (1987) 269.
- [37] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.* 56 (1987) 811.
- [38] F. Cavani. *Catalysis Today*, 41 (1998) 73.
- [39] M. Ai, *J. Catal.* 116 (1989) 23.
- [40] M. Ai, *J. Catal.*, 85 (1984) 324.
- [41] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Selleri and F. Trifiro, *J. Mol. Catal.*, A, 114 (1996) 343.
- [42] M. Ai, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, (1984); Verlag Chemie, Weinheim. 5 (1984) 475.
- [43] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., London, 1982.

- [64] K. S. J. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [45] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [46] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [47] Berck J.S, *us* 5, 057, (1991) 296.
- [48] Kersge C.T, Leonowicz M.E, Roth W.J, Vartuli J.C, *US patent* 5, 102, (1992) 643.
- [49] Chiola V, Ritsko J.E, Vanderpool C.D, *US patent* 3556725, (1971).
- [50] Yanagisawa T, Shimizu T, Kurada K, Kato C, *Bull.Chem.Soc. Jpn.* 63, (1990) 988.
- [51] Inagaki.fukuchima.S, Kuroda.K.J,*chem.soc, chem.commun.*1993, (1993) 680
- [52] Renzo F.D, Cambon H, Dutartre R. *Microporous materials* 10, (1997) 283.
- [53] Zhao D, Feng J, Huo Q, Melash N, Fredrickson G.H, Chmelka B.F, Stucky G.D. *Science* 279, (1998) 548.
- [54] Huo Q, Margolese D.I, Ciela U, Feng P, Giu T.E, Sieger P, Leon R, Petroff P.M, Schüth. F, Stucky G.D, *Nature*, 368, 317 (1994)
- [55] Feng P, Bu X, Stucky G.D, Piuie D.J, *J.Am.Chem.Soc.*122, 994 (2000)
- [56] Chem Y.C, Xiao S.Q, Davis.M.E, *Microp.Mater.*4, 1 (1995)
- [57] Cundy C.S, Cox P.A, *Chem. Kev.* 103, 663 (2003)
- [58] Linsen T, Cassiers K, Cool P, Vansant E.F, *Science* 103, 121 (2003)

-
- [59] Shrikant S, Bhoware, Shylesh S, Kamble K.R, A.P. Singh *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 123–130.
- [60] Yang X, Dai W, Chen H, Xu J, Cao Y, Li H, Fan K, *Applied catalysis A: General* 283 (2005).
- [61] Bachari K, *These de doctorat*, (2005).
- [62] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 56.
- [63] J.L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 329.
- [64] A. Sayari, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1840.
- [65] A. Corma, *Chemica Reviews* 97 (6) (1997) 2373.
- [66] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, J.B. Monton, *J. Catal.* 153 (1995) 25.
- [67] W. Hilihhouse, T. Okubo, J.W. van Egmond, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1505.
- [68] S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.O. Stucky, B.F. Chmelka, *Science* 278 (1997) 264.
- [69] M. A. Ioneva, G. k. Newman, J. H. Harwell, *AIChE Symp. Ser.* 91 (309) (1995) 40.
- [70] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* 10 (1998) 161.
- [71] D. Kulkarni, I.E. Wachs, *Appl. Catal., A* 237 (2002) 121.
- [72] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Appl. Catal., A* 255 (2003) 265.
- [73] K.B. Shyamal, A.B. Christopher, T.T. Levi, *Appl. Catal., A* 250 (2003) 197.
- [74] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, and F.J. Urbano, *J. Catal.*, 161 (1996) 829.

- [75] P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolek, J. Kujawa, K. Głaszczka, M. Bettahar, S. Monteverdi, M. Mercy, *J. Catal.*, 219 (2003) 146.
- [76] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal.*, A 137 (1999) 239.
- [77] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, A 145 (1999) 291.
- [78] T. Mazari, C. Marchal.Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174, 2, (2008), 993-996.
- [79] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 411.
- [80] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today*, 96 (2004) 241.
- [81] L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Védrine, *Appl. Catal.*, A 270 (2004) 157.
- [82] Tanabe K., Misono H., Ono Y. et Hattori H., “ *New solids acids and bases* ”, *Stud. Surf. Sci.*, 51, (1989).
- [83] Zaki M.I., Hussein G.A.M., El-Ammawy H.A., Mansour S.A.A. et Polz J., Knözinger H., *J. Mol. Catal.*, **57**, 367, (1990).
- [84] Bowker M., Petts R.W., Waugh K.C., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **81**, 3073, (1985).
- [85] Koga O. Onishi T., Tamara K., *J. Chem Soc. Farad. Trans. I*, **76**, 19, (1980).
- [86] Gabr R.M., Girgis M.M., Awad A.M., *Mater. Chem. Phys.*, **28**, 413, (1991).
- [87] Fikis D.V., Murphy W.J., Ross R.A., *Can. J. Chem.*, **56**, 2530, (1978).

I. PREPARATION DES MATERIAUX

I.1. Préparation des hétéropolyacides

I.1.1. Acide 12-molybdophosphorique

L'acide phosphomolybdique $H_3PMo_{12}O_{40}$ a été synthétisé selon la méthode de Tsigdinos [1]. Le mélange composé de 1 mole (144 g) de MoO_3 et 1400 mL d'eau est chauffé avec agitation vigoureuse à reflux jusqu'à dissolution de MoO_3 . A ce mélange sont ajoutés 9,57 g de H_3PO_4 à 85 % (1/12 moles), le tout est porté à ébullition pendant 3 h sous forte agitation. Le mélange devient vert suite à la réduction partielle du polyanion. Ce dernier est réoxydé par ajout de quelques gouttes d'eau de brome (la solution redevient jaune). Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à un volume de 100 mL (30°C pendant 3-4 h). Une fois refroidis, les cristaux d'acides sont séchés à l'air et sont par la suite dissous dans 100 mL d'eau. La solution est filtrée et laissée à l'air libre. De gros cristaux jaunes d'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ se forment, ils sont alors filtrés et séchés sous air. L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}, 17H_2O$ est noté V0.

I.1.2. Acides molybdophosphovanadiques mono-, di-et tri-substitués

La préparation des acides phosphomolybdovanadiques, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ avec $x=1-3$ a été réalisée selon le protocole de Tsigdinos et Hallada [2]. Les réactifs sont utilisés dans des rapports stœchiométriques. Le monohydrogénophosphate de sodium bihydraté ($NaHPO_4 \cdot 2H_2O$) est dissout dans 50-100 mL d'eau distillée à 20°C. A cette solution est ajouté le métavanadate de sodium ($NaVO_3$) dissout dans 100-200 mL d'eau distillée bouillante. Une fois que la température de la solution atteint l'ambiante, celle-ci est acidifiée avec 5 mL d'acide sulfurique concentré. La solution est de couleur rouge. A ce mélange, est ajoutée une solution de molybdate de sodium (Na_2MoO_4) dissout dans 150-200 mL d'eau, goutte à goutte suivi de 85 mL d'acide sulfurique concentré. Le mélange est mis sous forte agitation. Plus le nombre de vanadium augmente plus la couleur rouge s'intensifie. Après refroidissement de la solution, l'acide $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ est extrait à l'éther ensuite mis sous agitation afin d'évaporer l'éther et permettre sa démixtion. Une quantité d'eau équivalente à la moitié du volume de la solution précédente est ajoutée. L'excès d'eau est évaporé à l'aide d'un rotavapeur jusqu'à obtention de cristaux rouges. Ces derniers sont dissous, puis recristallisés dans très peu d'eau. Les acides $H_4PMo_{11}VO_{40}, 15H_2O$; $H_5PMo_{10}V_2O_{40}, 12H_2O$ et $H_6PMo_9V_3O_{40}, 14H_2O$ sont notés V1, V2 et V3, respectivement.

I.1.3. Préparation de la HMS

Le matériau Mésoporeux Silicate Hexagonal, noté HMS a été préparé suivant le protocole de type S^0I^0 [3-4] proposé par Tanev et al. en utilisant comme surfactant l'hexadécylamine, une amine primaire neutre S^0 . L'assemblage entre l'amine primaire et le précurseur inorganique neutre, le tétra éthyl orthosilicate (TEOS) (I^0) se fait par liaison hydrogène. Cette méthode consiste à mélanger une solution contenant 4,2g d'hexadécylamine (HDA : $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$), 36,5mL d'eau et 24 mL d'éthanol à 13ml d'une solution de tétra éthyl orthosilicate (TEOS). Le mélange des deux solutions correspond à la stœchiométrie suivante: $SiO_2-0,3HDA-7EtOH-35H_2O$.

Ce mélange est placé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Le solide formé est lavé puis filtré à l'eau chaude. Le surfactant organique est ensuite éliminé sous reflux en présence d'éthanol (5 g de solide pour 1000 mL d'EtOH) pendant 2 h à 80 °C. Le solide est filtré une seconde fois puis lavé 3 à 4 fois avec de l'éther afin d'éliminer l'agent structurant. Après séchage à 120°C pendant 12 h, le solide est broyé et calciné sous air avec un débit de $2 L.h^{-1}$ à 550°C pendant 6 h et une montée en température de $1 ^\circ C.min^{-1}$.

Pour une quantité plus importante de matériau HMS, les proportions suivantes ont été prises: 21 g d'HDA sont dissous dans un mélange constitué de 182,5 mL d'eau et 120 mL d'éthanol. Après dissolution totale du surfactant, 65 mL de TEOS sont introduits goutte à goutte et le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h. Le protocole est résumé dans la figure ci-dessous

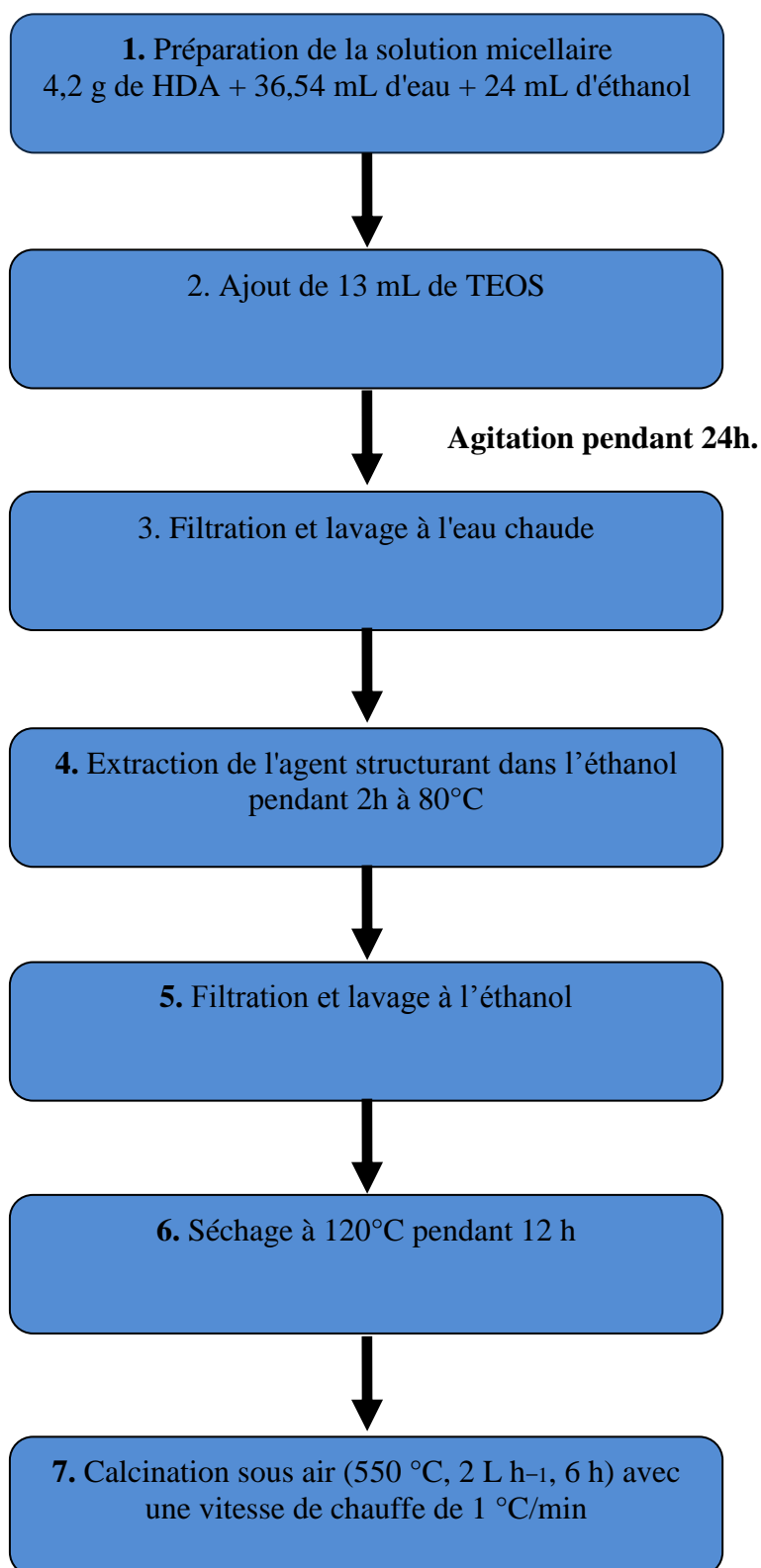


Figure 1: Protocole de synthèse de la HMS

I.1.4. Préparation des matériaux supportés

Le protocole de l'imprégnation sèche [5] a été adopté pour la préparation des matériaux supportés suivants: 10–50% en poids de V1/HMS et 30% en poids de V0, V2 et V3/HMS. Un volume de la solution aqueuse acide ($\text{pH} \leq 0,75$) qui est idéalement égal au volume poreux de la HMS ($1,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ mesuré par physisorption d'azote) est ajouté goutte-à-goutte sous agitation à la masse adéquate du support suivi d'un séchage à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 h sous air. Les solides obtenus sont broyés dans un mortier et sont notés: 10V1HMS, 20V1HMS, 30V1HMS, 40V1HMS, 50V1HMS, 30V0HMS, 30V2HMS et 30V3HMS, respectivement.

II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET REACTIVITE DES MATERIAUX

Tous les matériaux préparés ont été caractérisés par diffraction de rayons X, spectroscopies FT-IR et DRIFT, physisorption d'azote et analyse thermique (thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, TG-ATD).

II.1. Caractérisation texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption de la HMS pure et celle imprégnée d'hétéropolyacide (figure 2) sont de type IV avec une hystérésis H1 selon la classification IUPAC. Elles sont similaires à celles des matériaux de type silicates mésoporeuses hexagonales rapportées par d'autres auteurs [3, 4,6].

Les boucles hystérésis de ces matériaux commencent à une pression partielle P/P_0 d'environ 0,4–0,45, indiquant la présence d'une mésoporosité de structure. Une mésoporosité supplémentaire est observée à des pressions partielles plus élevées ($P/P_0 > 0,85$), due à une mésoporosité interparticulaire de texture ou une macroporosité. Ces deux inflexions sont de moins en moins importantes avec l'augmentation du poids en V1, indiquant ainsi une diminution de la mésoporosité des parois et la mésoporosité ou la macroporosité de texture intergranulaire.

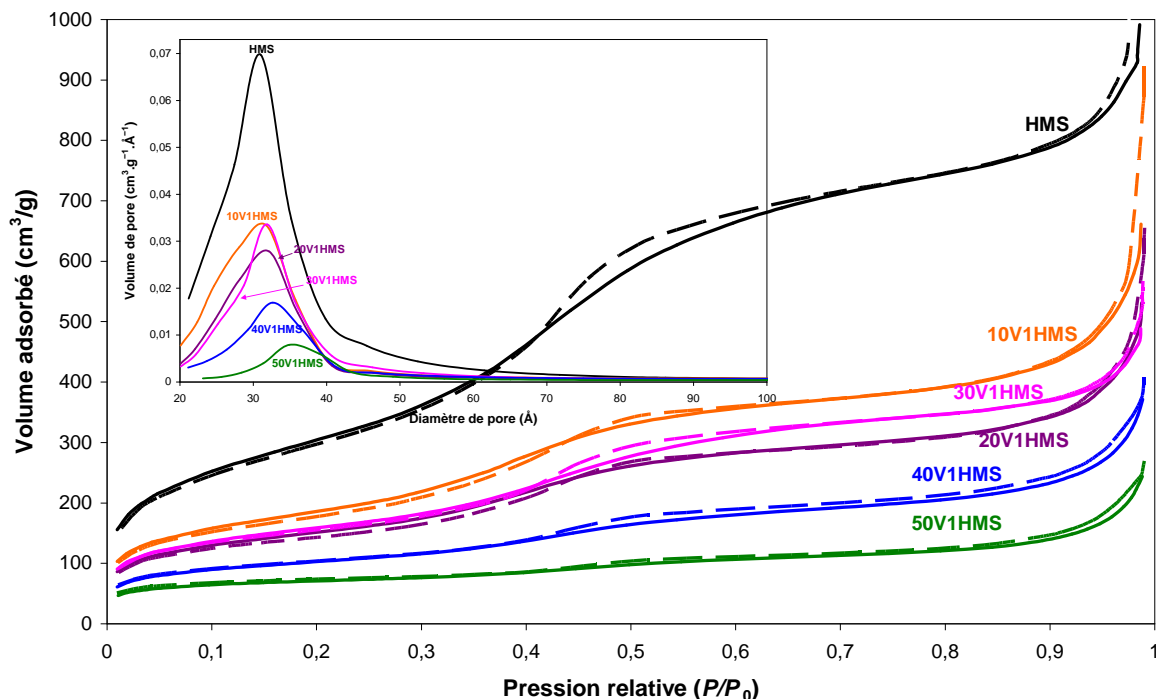


Figure 2: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et distributions de taille de pores déterminée par BJH de la HMS pure et supportée de 10–50% en poids de V1.

Le tableau 1 présentant les caractéristiques physiques des matériaux HMS, des hétéropolyacides, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, à l'état massique et à l'état supporté, montrent l'effet de l'imprégnation de l'acide sur les propriétés structurales du support.

Les HPAs possèdent de très faibles surfaces BET (3–8 m^2/g). Le diamètre poreux augmente de 38,7 à 87,0 Å lorsque le nombre de vanadium par unité de Keggin passe de 0 à 3, probablement lié à la charge du polyanion qui passe de -3 à -6 . Ces diamètres sont plus élevés que celui du support, HMS (38,7–87,0 Å contre 31,0 Å). Il est à noter que le volume des pores des différents hétéropolyacides, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, est le même (0,01 cm^3/g) et semble être indépendant de la valeur de x et du diamètre poreux.

La surface et le volume poreux élevés de la HMS (1129 m^2/g et 1,45 cm^3/g , respectivement) diminuent d'un facteur de l'ordre de 2 après imprégnation de 30% d'acide (~ 500 – 650 m^2/g et $\sim 0,6$ – $0,8$ cm^3/g , respectivement). Ces observations semblent être indépendantes de la composition du polyanion. La diminution de la surface BET de la HMS pourrait être liée au blocage des mésopores par les hétéropolyanions et/ou l'effondrement partiel des parois des mésopores.

Des résultats similaires ont été obtenus en supportant PW_{12} sur MCM-41 [7], PW_{12} et ses sels sur MCM-41 [8] et $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_{15}P_5W_{30}O_{110}$ sur MCM-41 [9] et par immobilisation de $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ sur des systèmes contenant $Pd(OAc)_2$ et HMS [10].

Tableau 1: Caractéristiques physiques des matériaux HMS, hétéropolyacides massiques et supportés de 10 à 50% en poids sur HMS.

Matériaux	$S_{BET}(m^2/g)$	$\varnothing_{BJH}^c(\text{Å})$	Volume poreux ^d (cm^3/g)	$d_{100}(\text{Å})$	$a_0^e(\text{Å})$	$WT_t^f(\text{Å})$
V0	8 ^a	38,7	0,01	–	–	–
V1	6 ^a	55,1	0,01	–	–	–
V2	4 ^a	63,0	0,01	–	–	–
V3	3 ^a	87,0	0,01	–	–	–
HMS	1129 ^b	31,0	1,45	47,3	54,6	23,6
30V0HMS	487 ^a	31,7	0,64	45,7	52,8	21,1
10V1HMS	678 ^a	31,8	0,95	45,3	52,3	20,5
20V1HMS	540 ^a	32,1	0,77	47,0	54,3	22,2
30V1HMS	562 ^a	31,9	0,72	47,3	54,6	22,7
40V1HMS	356 ^a	32,7	0,53	49,6	57,3	24,6
50V1HMS	232 ^a	34,9	0,34	51,5	59,5	24,6
30V2HMS	650 ^a	32,0	0,84	46,5	53,7	21,7
30V3HMS	593 ^a	31,8	0,76	47,1	54,4	22,6

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

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

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

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

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

^f Epaisseur moyenne des parois $WT_t = a_0 - \varnothing_{BJH}$.

Le tableau 1 montre également l'influence de la quantité d'acide, $H_4PMo_{11}V_1$, déposée sur le support, sur les propriétés texturales de ce dernier. Ainsi, la surface S_{BET} et le volume poreux V_p de la HMS diminuent de 1129 à 678–232 m^2/g et de 1,45 à 0,95–0,34 cm^3/g , respectivement, lorsque le pourcentage en acide, $H_4PMo_{11}V_1$ augmente de 10 à 50%, alors que le diamètre des pores, augmente régulièrement de 31,0 à 34,9 Å avec le pourcentage (figure. 2).

II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure 3 montre les diffractogrammes RX de V_1 , de la HMS et des solides V_1/HMS avec différents poids en V_1 à bas et hauts angles. La HMS préparée possède un diffractogramme RX typique de ce matériau [4,12-9] et l'hétéropolyacide, $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ des réflexions caractéristiques entre $10,0^\circ$ et $70,0^\circ$ en 2θ [JCPDS 52–1117].

La HMS est une silice qui ne présente pas un caractère cristallin. Cependant, l'arrangement régulier des pores mono-dimensionnels selon un réseau hexagonal provoque une diffraction des rayons X aux bas angles d'incidences, comme le montre le diffractogramme du matériau HMS synthétisé (figure. 3). Le pic intense à $2\theta = 1,9^\circ$ (100) correspond à la réflexion primaire et témoigne de l'homogénéité de la taille de pores, confirmée par l'absence de pics de réflexions secondaires, caractéristique d'une structure mésoporeuse désordonnée [13].

Sur les diffractogrammes des matériaux supportés, la principale raie de la HMS à $2\theta = 1,9^\circ$ diminue d'intensité avec l'augmentation de la quantité d'acide déposée, jusqu'à sa disparition pour un pourcentage supérieur à 30%. Ce résultat en accord avec celui de l'étude structurale, montre la destruction de la structure de la HMS lorsque le pourcentage en acide est élevé ($> 30\%$). La diminution des intensités des réflexions des mésostructures en présence d'hétéropolyacide a également été observée sur les MCM-41 [8-9], SBA-15 [14] et HMS [12,15].

Aux hauts angles, $2\theta : 10-70^\circ$ (figure. 3), le diffractogramme RX de la HMS présente un large pic entre $2\theta = 15$ et 35° assigné à la silice amorphe [9,16]. Ce pic diminue d'intensité et se trouve décalé vers des angles plus élevés dans le cas des solides imprégnés. Par ailleurs aucune raie de la phase cristalline du $H_4PMo_{11}V$ n'est observée sur les diffractogrammes des matériaux supportés même à un poids élevé en HPA (50%). Ces observations laissent supposer que le HPA est finement dispersé à la surface de la HMS sous forme d'espèces d'une taille de ~ 1 nm, trop petites pour être observées par DRX. Des résultats similaires ont

été observés dans les cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur MCF [17], $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ et H_3PW_{12} sur SBA-3 [11], PW_{12} [7], PMo_{12} [18], $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_{15}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ [9] sur MCM-41 et PW_{12} [16] et $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ [9] sur HMS.

La distance inter-réticulaire (d_{100}) et le paramètre (a_0) deviennent plus importants que ceux de la HMS, lorsque le pourcentage en acide atteint les 40 et 50% avec 49,6–51,5 Å contre 47,3 Å et 57,3–59,5 contre 54,6 Å, respectivement. Après introduction de 10 à 30% en poids d'HPAs, l'épaisseur des parois diminue de ~ 24 Å à 21–23 Å et après introduction de 40 et 50% en poids d'HPAs, elle augmente à ~ 25 Å. Ces résultats montrent l'importance de l'influence de la quantité d'acide, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1$ déposée, sur les paramètres structuraux du support, HMS. Ainsi, un pourcentage en acide supérieur à 40% conduit à une modification profonde de la morphologie du matériau mésoporeux. Des résultats similaires sont observés dans le cas de l'incorporation du $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2$ et du H_3PW_{12} sur la SBA-3 [11].

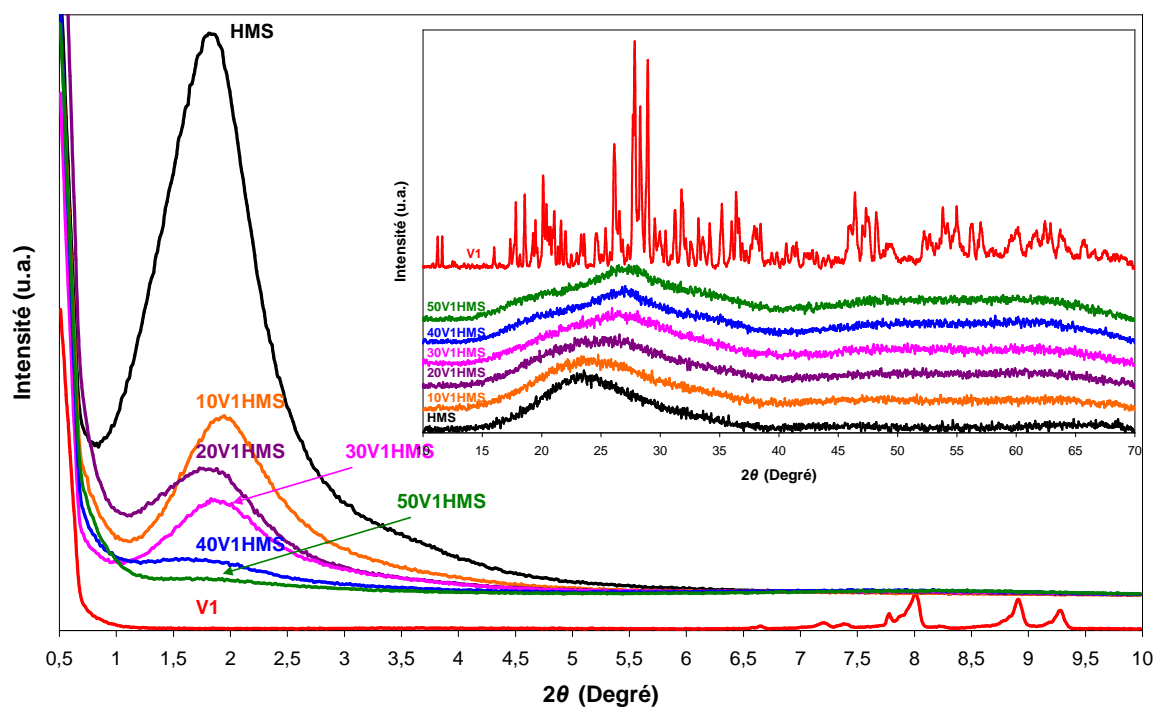


Figure 3: Diffractogrammes RX de V1, HMS et V1/HMS avec différents % V1 aux bas (2θ : 0,5–10°) et hauts angles (2θ : 10–70°).

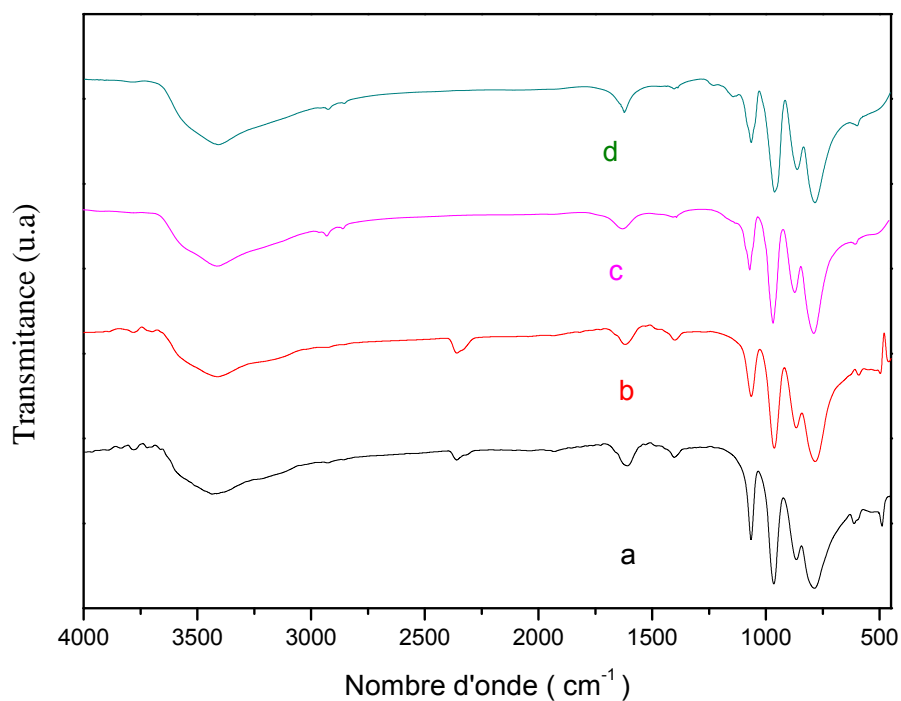
II.3. Spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FT-IR)

Figure 4: Spectres FT-IR de a)V0, b) V1, c)V2 et d) V3.

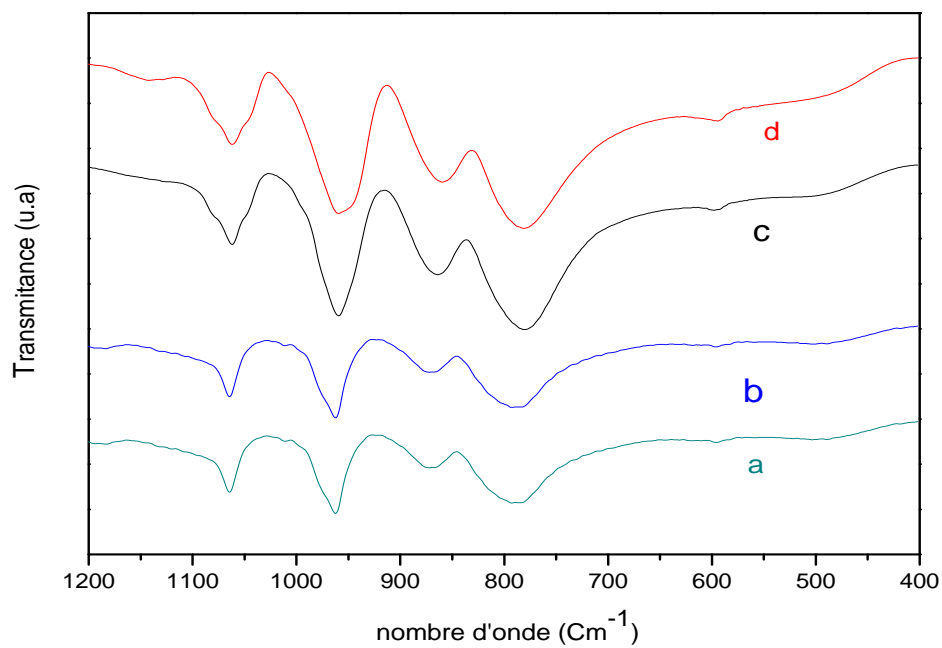


Figure 5: Agrandissement des spectres FT-IR de a)V0, b) V1, c)V2 et d) V3.

Tableau 2: Position (en cm^{-1}) et attribution des principales bandes infrarouge caractéristiques de la structure de Keggin des hétéropolyacides

Matériaux	Longueur d'onde (cm^{-1}) et attribution				
	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}_d)^*$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_b-\text{M})^*$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}_c-\text{M})^*$	$\delta(\text{P}-\text{O}_a)$
V0	1064	962	872	793	596
V1	1062	960	863	779	509
V2	1062	959	864	781	595
V3	1062	960	859	781	595

M= Mo, V.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (figure. 5) montre que les hétéropolyanions préparés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin qui apparaissent dans la région spectrale située entre 1100 et 300 cm^{-1} . Le tableau 2 regroupe l'attribution des différentes bandes observées sur les spectres des hétéropolyacides, suivant Rocchiccioli-Deltcheff et coll. [19]. Les bandes présentes dans la région $3600-3200$ et $1700-1550 \text{ cm}^{-1}$ sont dues à la présence de l'eau de cristallisation.

Les spectres FT-IR des acides $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x = 1-3$) ne diffèrent de celui de $\text{H}_3\text{PMoO}_{40}$ que par un faible glissement de fréquences, La substitution d'un atome de molybdène par un atome vanadium dans $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ modifie la symétrie du tétraèdre central PO_4 . L'épaule observé pour la bande P-O_a, est peut être causé par une modification de la symétrie [20].

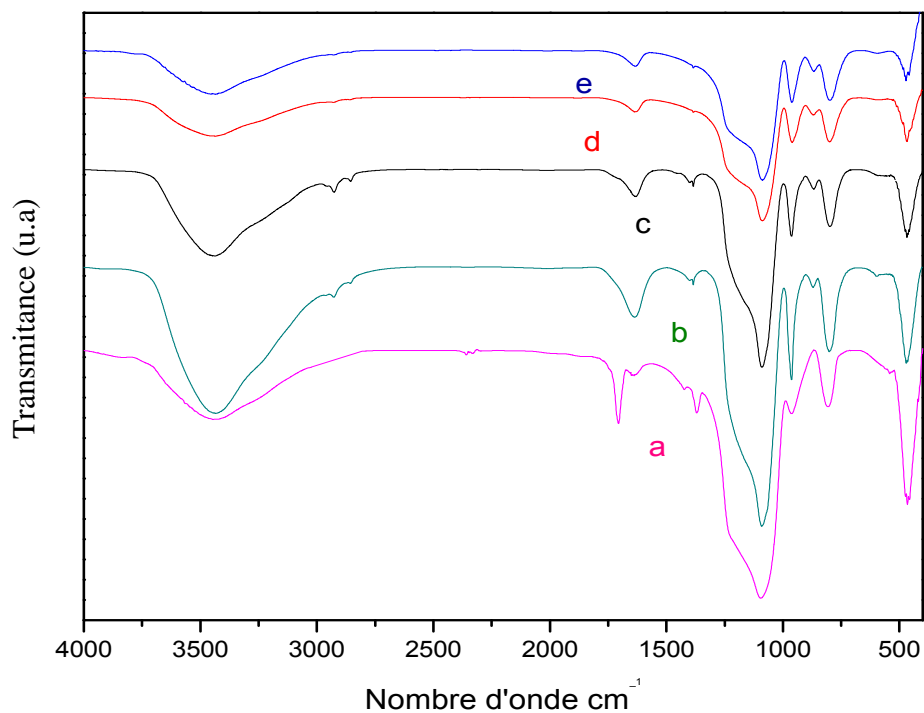


Figure 6: Spectres FTIR de (a) HMS, (b) VOHMS, (c) V1HMS, (d) V2HMS, (e) V3HMS

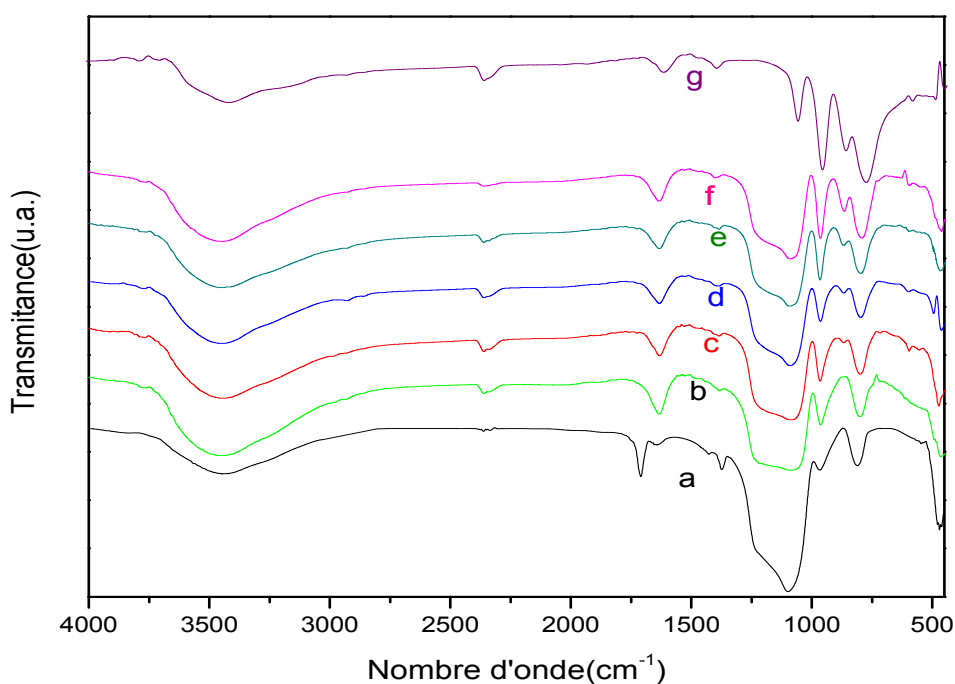


Figure 7: Spectres FTIR de (a) HMS, (b) 10V1HMS, (c) 20 V1HMS, (d) 30 V1HMS, (e) 40 V1HMS, (f) 50V1HMS, (g) V1

Le spectre FT-IR de la HMS (Figures. 6 et 7) présente des bandes de vibration dans la région ($1300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Les bandes observées à 1095 , 545 (faible) et 456 cm^{-1}

correspondent à l'élongation symétrique des liaisons Si–O–Si et celle à 800 cm^{-1} à SiO_4 . La bande située à 957 cm^{-1} peut être attribuée aux groupements hydroxyles de surface [22-26]. Il est à noter qu'aucune bande correspondant à la liaison C–H du surfactant ($3120\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$) n'est observée sur le spectre de la HMS calcinée, indiquant que pratiquement tous les réactifs organiques ont été éliminés pendant le traitement thermique (550 °C) [27].

Les bandes de vibration des différents spectres des matériaux supportés (figures. 6 et 7) indiquent que la structure de Keggin n'a pas été endommagée lors de l'imprégnation [28]. Dans le domaine $1200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, les bandes de vibration de l'anion de Keggin sont totalement masquées par celles du support à l'exception de celle correspondant à la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}\text{--}\text{O}_b\text{--}\text{Mo})$ pour des pourcentages supérieurs à 10%. Ce qui prouve que la structure primaire de l'anion de Keggin est préservé après imprégnation de l'hétéropolyacide sur la HMS. Ces observations sont semblables à celles rapportées dans les cas de $\text{PMo}_{12}\text{-HMS}$ [28-29]. Après 5 heures de réaction.

Il est à noter que les espèces hétéropolyanioniques peuvent se décomposer sur les surfaces siliciques lorsque le poids du HPA déposé est faible ($< 20\%$) suite à une forte interaction HPA-support [21].

L'absence de la bande $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}\text{--}\text{O}_b\text{--}\text{Mo})$ sur le spectre IR dans le cas de l'imprégnation de 10% d'acide est due à sa très faible concentration et non pas à sa destruction.

II.4. Spectroscopie DRIFT

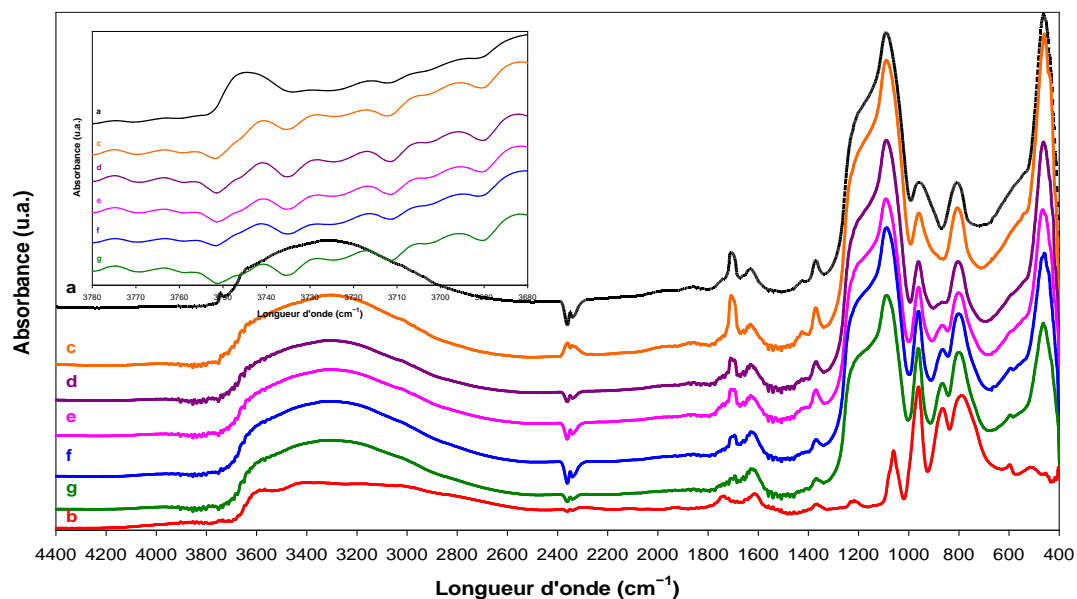


Figure 8: Spectres DRIFT de (a) HMS, (b) PMo_{11}V pur, (c) 10V1HMS, (d) 20V1HMS, (e) 30V1HMS, (f) 40V1HMS et (g) 50V1HMS.

La figure 8 montre les spectres DRIFT des matériaux HMS, PMo_{11}V et $\text{Mo}_{11}\text{V-HMS}$, dans la région $4400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Le spectre de l'hétéropolyacide, PMo_{11}V (figure 7) montre les bandes caractéristiques de la structure de Keggin dans la région $1100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. Les bandes d'absorption observées à $787 + 868$, 962 et 1063 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{M-O-M})$, $\nu_{\text{as}}(\text{M=O})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$, respectivement (où M représente Mo ou V) [30-31].

Le spectre DRIFT de la HMS (figure 8) montre une bande fine à 3744 cm^{-1} attribuée aux groupements silanol terminaux isolés [22,24] et des bandes à 3550 et 3628 cm^{-1} attribuées aux groupements silanol à l'intérieur des canaux de la HMS. La large et intense bande observée dans la région $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ et celle à $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ à la vibration symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$.

La vibration $\nu(\text{Si-O}_d)$ due aux groupements Si-OH et Si-O^- [23] est observée vers 950 cm^{-1} . Les deux bandes larges entre 1800 et 1550 cm^{-1} , avec une intensité moyenne, sont également associées aux vibrations de Si-O et celle vers 1370 cm^{-1} à la présence des molécules d'eau physisorbée [22].

Pour les solides V1/HMS, dans la région $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, toutes les bandes de vibration correspondant à la structure de Keggin, ont été entièrement recouvertes par celles du support à l'exception de la bande correspondant à la vibration métal-oxygène, $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$ (868 cm^{-1}) comme observé par spectroscopie IR, indiquant ainsi que la structure de Keggin n'a pas été affectée par le support silicique. Par ailleurs, la bande à 3744 cm^{-1} correspondant aux groupements silanol du support est décalée de $2\text{--}4\text{ cm}^{-1}$ vers les faibles longueurs d'onde. Ce déplacement peut être dû à une vibration non homogène des groupements silanol isolés; causée par la présence des anions $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-$. L'intensité de cette bande diminue fortement après imprégnation du HPA sur la HMS, suggérant une bonne dispersion du HPA à la surface du support. Il a été rapporté par F. Lefebvre [24] que le groupement OH silanol à la surface de la silice peut réagir avec un proton de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et former SiOH_2^+ conduisant de ce fait à la formation des espèces de surface $(\equiv\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-)$.

Une explication similaire a été donnée par d'autres auteurs dans le cas de l'imprégnation de PW_{12} sur MCM-41 [8] et $\text{HMgPMo}_{12}\text{O}_{40}$ sur SiO_2 [25].

La formation de ces espèces conduit à une bonne dispersion du HPA à la surface du support, en accord avec les résultats DRX et BET [26].

II.5. Analyse thermique (TG-ATD)

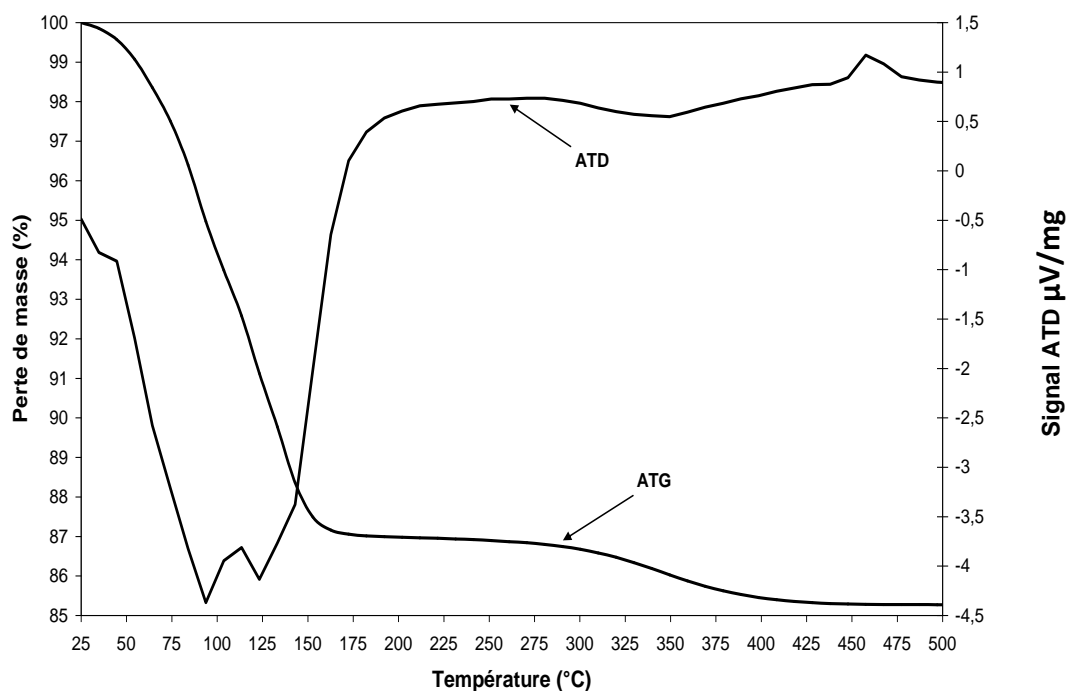


Figure 9: Courbes ATG et ATD du PMo_{11}V .

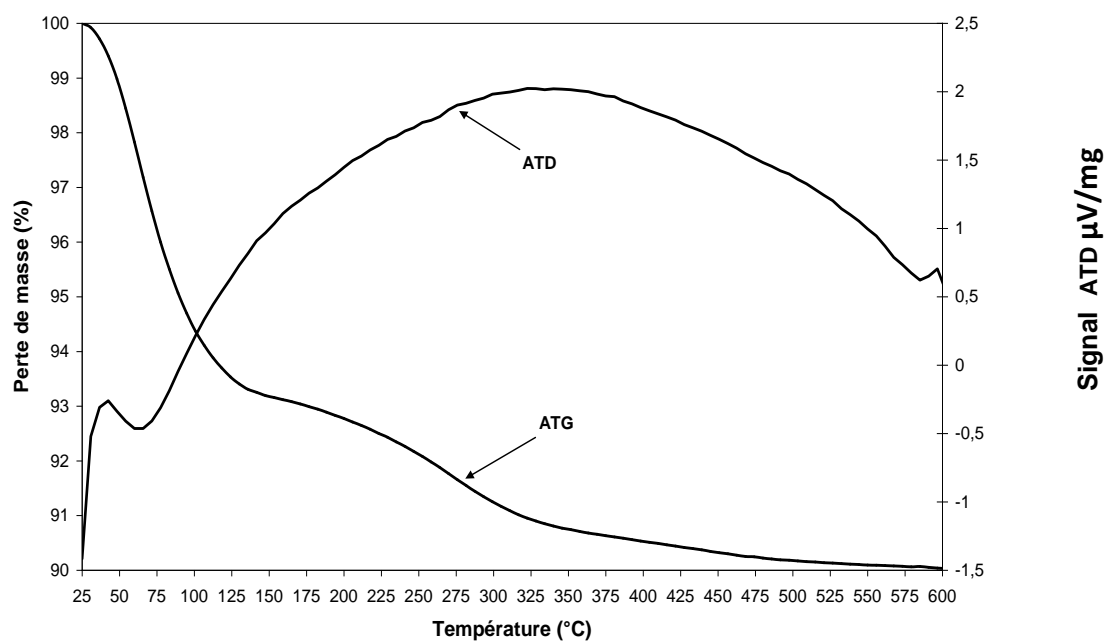


Figure 10: Courbes ATG et ATD de (a) 30V1HMS.

L'analyse thermogravimétrique du PMo_{11}V (figure.9) met en évidence la perte des molécules d'eau de cristallisation avant 200 °C et celle des molécules d'eau de constitution entre 200 et 450 °C ; résultats en parfait accord avec les données de la littérature [30,33]. La première perte de masse représente les 15 molécules d'eau d'hydratation et la seconde, les

2 molécules d'eau associées aux 4 protons de l'acide. Ces pertes de poids correspondent aux pics endothermiques observés à 94, 123 et à 340 °C sur la courbe ATD. Le signal exothermique assigné à la décomposition du PMo_{11}V en P_2O_5 , V_2O_5 et MoO_3 est observé vers 460 °C.

Les courbes TG du matériau supporté 30V1HMS (figure.10) sont similaire à celle de l'acide non supporté mais avec une perte de masse progressive jusqu'à 600 °C, attribuée au départ des molécules d'eau de l'hétéropolyacide et probablement aux traces résiduelles du surfactant organique utilisé dans la synthèse de la HMS. Les pics exothermiques assignés à la décomposition de l'hétéropolyacide sont observés à une température plus élevée (600 °C) que celle correspondant à l'acide massique (460 °C). Ce résultat suggère que le support HMS stabilise le HPA suite à la formation des espèces de surface $(\equiv\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^-)$ comme constaté dans l'analyse DRIFT [5], plus stables que la forme de l'acide libre ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$).

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 13 (1974) 267.
- [2] G.A. Tsigdinos and C.J. Hallada, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 437.
- [3] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321.
- [4] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science* 267 (1995) 865.
- [5] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia and E.M.Gaigneaux, *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 103.
- [6] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A* 256 (2003) 183
- [7] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin and H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- [8] K. Nowińska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 91.
- [9] A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemat, M. Khabaz, M. M. Amini, *J. Col. Inter. Sci.* 303 (2006) 32.
- [10] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 247.
- [11] K. Nowińska, R. Fórmaniak, W. Kaleta, A. Waclaw, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 115.
- [12] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068.
- [13] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, A. Olivas, S. Fuentes, T. Halachev, *Micropor. Mesopor. Mat.* 111 (2008) 493.
- [14] H. Jin, Q. Wu, P. Zhang, W. Pang, *Solid State Sci.* 7 (2005) 333.
- [15] F. Marme, G. Coudurier and J. C. Védrine, *Micropor. Mesopor. Mat.* 22 (1998) 151.
- [16] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, S. Xie and H. He, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007) 148.
- [17] H. Kim, J.C. Jung, P. Kim, S.H. Yeom, K-Y Lee, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 259 (2006) 150.
- [18] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125.

- [19] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 207
- [20] R. Touvenot ; Thèse d'état ès Sciences Physiques, Paris VI ; 1983.
- [21] P. Rabette, D. Olivier, *Rev. Chim. Min.* 7 (1970) 181.
- [22] A.R. Silva, K. Wilson, J.H. Clark and C. Freire, *Micropor. Mesopor. Mat.* 91 (2006) 128.
- [23] J. Pires, M. Pinto, J. Estella, J.C. Echeverría, *J. Coll. Inter. Sci.* 317 (2008) 206.
- [24] F. Lefebvre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 756.
- [25] J-M. Tatibouet, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber and M. Che, *J. Catal.* 169 (1997)
- [26] T.A. Zepeda, T. Halachev, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G.A. Fuentes, J.L.G. Fierro, *Catal. Commun.* 7 (2006) 33.
- [27] thèse de doctorat Benadji Sihem U.S.T.H.B (2010).
- [28] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A* en 256 (2003) 183.
- [29] B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz and L. Petrov, *J. Catal.* 223 (2004) 86.
- [30] J.K. Lee, J. Melsheimer, S. Berndt, G. Mestl, R. Schlögl, K. Köhler, *Appl. Catal A: Gen.* 214 (2001) 125.
- [31] P. Yang, Y. Cao, J-C Hu, W-L Dai, K-N Fan, *Appl. Catal. A: Gen.* 241 (2003) 363.
- [32] S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrados, *Appl. Catal. A Gen.* 256 (2003) 183.
- [33] B. B. Bardin, R. J. Davis, *App. Catal. A: Gen.* 185 (1999) 283.

I. Décomposition de l'isopropanol

La technique la plus utilisée pour évaluer les propriétés acidso-basique, redox et catalytique d'un solide est la décomposition des alcools (méthanol, éthanol, butanol et isopropanol). L'isopropanol est l'alcool le plus utilisé [1-8]. Selon la nature du catalyseur et les conditions opératoires, ce dernier peut subir une déshydratation en propène et/ou en éther diisopropylique et/ou une déshydrogénation en acétone. La déshydratation nécessite des sites acides et la déshydrogénation des sites redox ou basiques [4-11]. Il est établi que la déshydratation et la déshydrogénation de l'alcool ne dépendent pas uniquement de l'acidité de surface ou des propriétés basiques et/ou redox du matériau mais également des conditions opératoires telles que la température de réaction et la pression de l'isopropanol.

L'isopropanol peut se décomposer selon les réactions suivantes:



Les effets de la température de réaction et de la composition chimique des l'hétéropolyacides, $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x= 0; 1; 2; 3$) notés Vo pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, V1 pour $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, V2 pour $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ et V3 pour $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ sur leurs propriétés catalytiques à l'état massique et à l'état supportésur la HMS ont été examinés dans la décomposition de l'isopropanol.

I.1 Résultats et discussions

I.1.1 Conditions opératoires

Le test de décomposition de l'isopropanol a été effectué à 75 et 100°C pour les acides à l'état massique et à 75-125°C pour les matériaux supportés. La réaction a été réalisée dans un réacteur tubulaire en pyrex à lit fixe à pression atmosphérique. Avant chaque test, 50 mg d'échantillon sont soumis in situ à un prétraitement sous flux d'azote avec un débit de 2 L.h⁻¹ à 200 °C pendant 1 heure avec une montée en température de 5 °C/min. L'isopropanol, maintenu dans un saturateur à 0°C est entraîné par un courant d'azote vers la zone réaction, sous une pression

constante de 8,1mmHg avec un débit de 1L.h^{-1} . Le réactif contient environ 1% en mole d'isopropanol. Un chromatographe (DELSI type GC121 DFL) à ionisation de flamme (FID) a été utilisé pour l'analyse des produits et réactif. La colonne chromatographique (2mètres) est constituée d'une phase à 8% Carbowax1540/Chromosorb (W80-100 mesh).

I.1.2 Effets de la température de réaction et de la composition des hétéropolyacides massiques, $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$

L'évolution de la réaction de décomposition de l'isopropanol a été suivie au cours du temps à 75 et 100°C pour les hétéropolyacides non supportés et à 75 et 125°C pour ceux supportés. Les figures 1 et 2 représentent l'évolution des taux de transformation globaux de la réaction en fonction du temps pour une température de 75°C sur les matériaux à l'état massique et supporté respectivement. Après environs 1h de réaction, V2 et V3 présentent les activités catalytiques les plus élevées avec des TTG de l'ordre de 50% contre 25 et 35% pour V0 et V1 respectivement. Cependant au cours du temps, pour l'ensemble des hétéropolyacides, le TTG diminue et le régime stationnaire n'est atteint qu'après 3h de réaction.

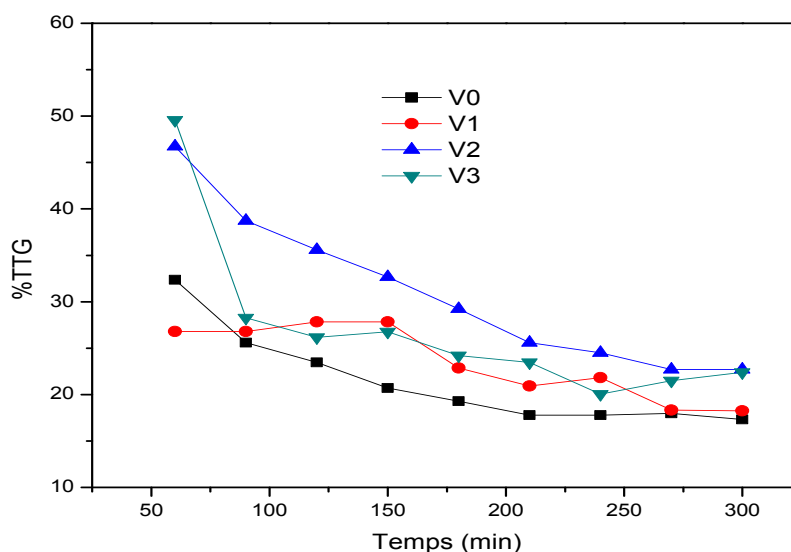


Figure3: Evolution des TTG de l'isopropanol en fonction du temps à 75°C.

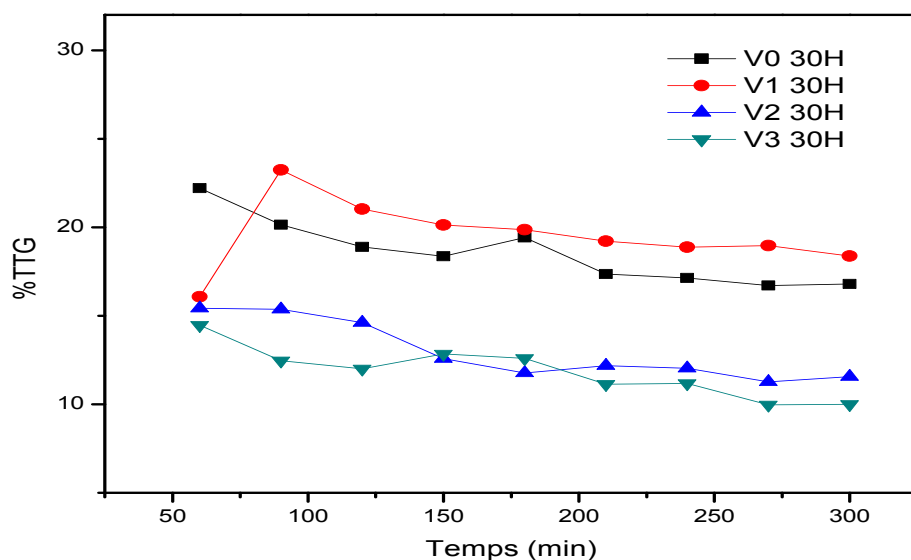


Figure 4: Evolution des TTG de l'isopropanol en fonction du temps à 75°C.

Les résultats catalytiques obtenus avec $H_{3+x} PMo_{12-x} V_x O_{40}$ ($x = 0 ; 1 ; 2 ; 3$) à des températures de réaction de 75 et 100°C sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1: Décomposition du propan-2-ol sur $H_{3+x} PMo_{12-x} V_x O_{40}$ à 75 et 100°C

%	TTG	S _{propène}	S _{étherdiisopropylique}	S _{acétone}	
T = 75 °C	V0	7,5	57,3	36,6	6,1
	V ₁	2,9	60,3	36,8	2,9
	V ₂	2,8	54,7	39,3	6,0
	V ₃	5,4	52,8	42,3	4,9
T = 100 °C	V ₀	17,3	60,6	38	1,4
	V ₁	18,2	56,4	40,3	3,4
	V ₂	22,7	58,6	40,1	1,4
	V ₃	26,6	56,9	41,2	1,9

A la température de réaction de 75°C, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est le plus actif avec un taux de transformation de 7,5% contre 2,9-5,4% pour les vanaphosphomolybdates. L'ensemble des matériaux présentent un caractère fortement acide avec des sélectivités en propène et en éther diisopropylique de l'ordre de 53 - 60% et 37 - 42% respectivement. La déshydrogénation de l'alcool ne semble pas être favorisée sur ces matériaux avec des sélectivités en acétone qui ne dépassent pas les 6 %.

Une augmentation de température de 25°C favorise la décomposition de l'isopropanol. Ainsi, le taux de transformation global passe de 2,8-7,5% à 17,3-26,6% lorsque la température de réaction augmente de 75 à 100°C. La réaction de déshydratation de l'isopropanol reste toujours la réaction prédominante avec des sélectivités en propène et en éther diisopropylique variant de 56,4 à 60,6% et de 38 à 41,2% respectivement. L'acétone est obtenue avec des sélectivités inférieures à celle correspondant à 75°C pour l'ensemble des solides.

Ces résultats montrent que les HPAs sont actifs dès 75°C et semblent suggérer que l'acidité de Brønsted (présence des protons) qui favorise la déshydratation de l'isopropanol prime sur le pouvoir oxydant des couples redox Mo(VI)/Mo(V) et V(V)/V(IV) des phosphovanadomolybdates pourtant connus pour leur caractère fortement oxydant. [14-15].

I.1.3. Effet de la température de réaction sur l'activité catalytique du $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{HMS}$

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de conversion de l'isopropanol en présence de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{HMS}$ dans l'intervalle de température 75-125 °C. Les résultats catalytiques sont représentés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Décomposition du propan-2-ol sur $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{HMS}$ à différentes températures.

T	%	TTG	S _{propène}	S _{étherdiisopropylique}	S _{acétone}
	75	18,4	46,3	42,5	11,1
	100	65,5	80,6	17,4	2,0
	125	99,8	98,6	0	1,4

Supporté sur la HMS, l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ voit son activité catalytique augmenter fortement en particulier à basse température ($75^\circ C$). Ainsi, le TTG passe de 2,9 à 18,4% pour une température de $75^\circ C$ et de 18,2 à 65,5% pour une température de $75^\circ C$. à $125^\circ C$, le taux de transformation global atteint pratiquement les 100% avec une sélectivité en propène très élevée (98,6%) alors que les sélectivités en éther diisopropylique et en acétone diminuent avec l'augmentation de la température de réaction. Elles passent respectivement de 42,5 à 0% et de 11,1 à 1,4% lorsque la température passe de 75 à $125^\circ C$. Ces résultats suggèrent que l'éther diisopropylique et l'acétone sont des produits de basse température.

Ces résultats montrent l'importance de l'utilisation d'un support mésoporeux dans le cas des HPAs. Ceci peut s'expliquer par la grande dispersion des sites actifs de l'acide sur la surface importante du support qui est de l'ordre de $1000m^2/g$.

I.1.4 Effet de la composition des hétéropolyacides supportés

Le tableau 3 regroupe les résultats catalytiques obtenus à $75^\circ C$ avec les hétéropolyacides, $H_{3+x}PMo_{12}V_xO_{40}$ supportés à 30% en poids. La température de $75^\circ C$ a été retenue pour une meilleure comparaison des propriétés catalytiques, acido-basique et redox des HPAs.

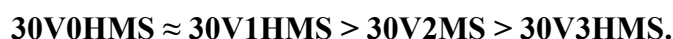
Tableau 3: Décomposition (%) du propan-2-ol à $75^\circ C$ sur catalyseurs à 30% $H_{3+x}PMo_{12}V_xO_{40}$ supportés sur HMS.

%	TTG	S _{propène}	S _{étherdiisopropylique}	S _{acétone}
30V0HMS	16,8	47,7	41,3	11
30V1HMS	18,4	46,3	42,5	11,1
30V2HMS	11,6	59,7	40,9	9,4
30V3HMS	10	53,0	40,6	6,4

Ces résultats montrent que la présence du support augmente l'activité catalytique de HPAs avec des TTG qui passent de 2,9-7,5% à 10-18,4% (Tableaux 1 et 3). Les sélectivités en propène et en éther diisopropylique sont du même ordre de grandeur (46,3-59,7 pour le propène et 40,6-41,3 pour l'éther diisopropylique). Ces résultats montrent également que la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol est plus favorisée en présence des HPAs supportés comparés à ceux à l'état massique. Ainsi la sélectivité en acétone augmente de 2,9-6,1 à 6,4-11,1% soit d'un facteur de 2 (tableaux 1 et 3).

Ces résultats indiquent que le nombre de sites acides favorisant la formation du propène est équivalent à celui favorisant celle de l'éther diisopropylique. Il a été rapporté dans la littérature que la formation du propène nécessiterait des sites acide fort alors que celle de l'éther des sites acide faible [14-15]. La meilleure répartition des unités de Keggin à la surface du support, HMS, semble rendre les sites redox plus accessibles à l'alcool, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la sélectivité en acétone. Cependant, même en présence du support la déshydratation de l'isopropanol reste la réaction prédominante liée au fort caractère acide des HPAS.

Le TTG diminue avec le nombre d'atomes de vanadium introduit dans l'unité de Keggin. L'ordre de réactivité suivant est observé:



Il ressort de cette étude que la substitution des atomes de molybdène par des atomes de vanadium influe plus sur la conversion que sur les sélectivités en produits de réaction.

I.1.5. Effet du pourcentage de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ supporté sur HMS

Nous avons examiné l'effet du pourcentage de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sur les propriétés catalytiques. Le tableau 4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

L'effet de la variation en pourcentage de la phase active sur les propriétés catalytiques a été examiné sur le système $H_4PMo_{11}VO_{40}/HMS$ (V1HMS).

Tableau 4: Décomposition du propan-2-ol à 75°C sur les catalyseurs $H_4PMo_{11}VO_{40}$ massiques et supportés à 10, 20, 30, 40 et 50 % sur HMS.

En %	TTG	S _{propène}	S _{étherdiisopropylique}	S _{acétone}
V ₁	2,9	60,3	36,8	2,9
10V1HMS	4,3	37,5	53,1	9,5
20V1HMS	5,1	45,2	44,1	10,7
30V1HMS	18,4	46,3	42,5	11,1
40V1HMS	23,5	52,5	37,0	10,5
50V1HMS	30,6	58,1	32,9	9

Le tableau 4 montre que le taux de transformation global de l'isopropanol augmente de 4,3 à 30,6% lorsque le pourcentage en phase active passe de 10 à 50%. Contrairement aux résultats obtenus par S. Benadjiet al[13], pour des quantités en masse inférieures à 30%, les protons des HPA sont neutralisés par les sites basiques du support, par conséquent, peu de sites actifs restent disponibles pour la réaction de l'isopropanol. La sélectivité en acétone semble être indépendante du pourcentage de la phase active. Quant aux sélectivités en propène et en éther diisopropylique, elles passent respectivement de 37,5 à 58,1% et de 53,1 à 32,9%.

II. Caractérisations des matériaux après tests catalytiques

II.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR

Il est à noter que les catalyseurs après test étaient de couleur bleue ou verte ce qui prouve que nos HPA ont été bien réduits.

Les figures 2 et 3 montrent les spectres FTIR de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ à l'état massique et supporté avant et après 5 h de test catalytique à différentes températures (75-125°C).

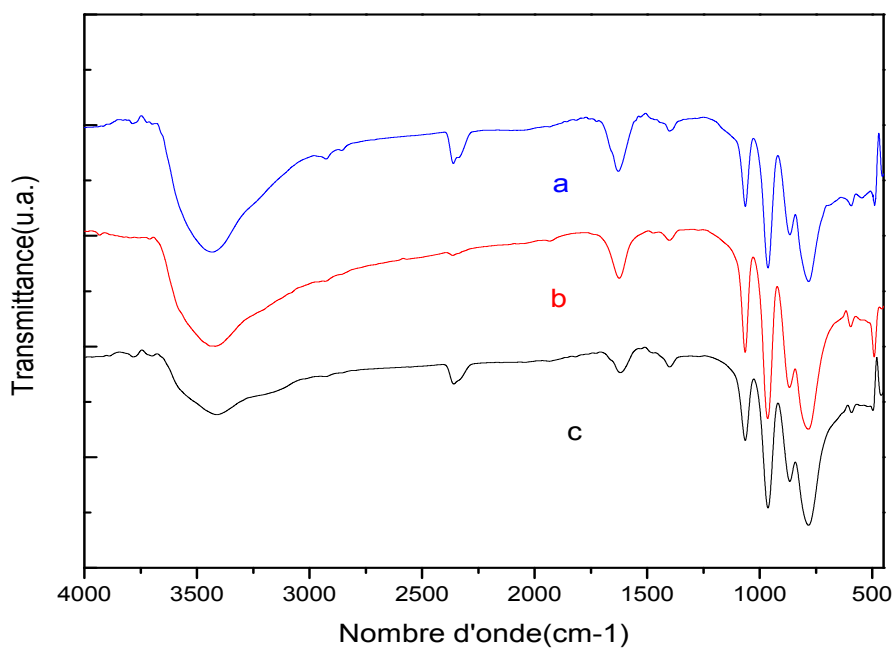


Figure 2: Spectres FTIR du V1, (a) : avant réaction, (b) : après réaction à 75 °C et (c) : après réaction à 100°C

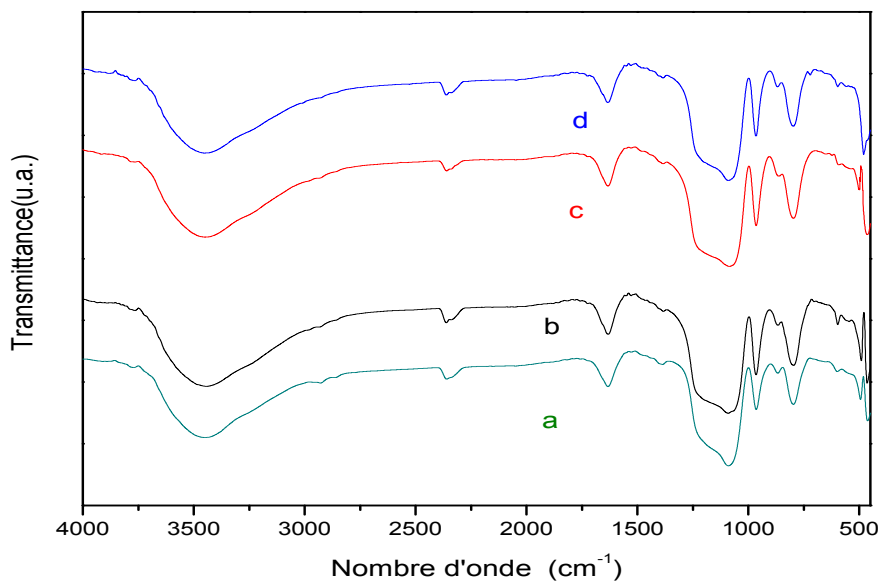


Figure 3: Spectres FTIR du 30V/HMS, (a) : avant réaction, (b) : après réaction à 75 °C, (c) : après réaction à 100°C et (d) : après réaction à 125°C

Le spectre FTIR du V1 après 5h de réaction est similaire à celui du HPA avant réaction. Les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin ont les mêmes intensités avec un léger déplacement d'environ 4cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde, indiquant que la structure de Keggin est maintenue après test catalytique.

Les spectres FTIR de l'acide supporté 30V1/HMS, avant et après test catalytique dans l'intervalle $75\text{-}125^\circ\text{C}$ sont identiques, montrant que la structure de Keggin n'a pas été détruite durant la réaction.

En conclusion, les résultats de la caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge montrent que l'hétéropolyacide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, est stable après test catalytique dans les deux états massique et supporté.

III. Conclusion

L'étude sur la réactivité des hétéropolyacides, $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x = 0\text{-}3$), supportés sur un matériau mésoporeux de type HMS ; en utilisant la méthode d'imprégnation sèche dans la décomposition de l'isopropanol a montré, l'effet de l'utilisation d'un support mésoporeux de grande surface spécifique sur les propriétés catalytique, acide et redox des hétéropolyacides. La quantité d'hétéropolyacide, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, déposée sur la HMS influe également sur les propriétés catalytiques de ce type de matériau). Un pourcentage en acide supérieur à 30% conduit à une modification profonde de la morphologie du matériau mésoporeux. La méthode d'imprégnation sèche permet de maintenir un pH inférieur à 2, même pour des concentrations très faibles en HPA ($< 20\%$), empêchant ainsi la décomposition des espèces hétéropolyanioniques en interaction avec le support.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 411.
- [2] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today*, 96 (2004) 241.
- [3] L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Védrine, *Appl. Catal.*, A 270 (2004) 157.
- [4] D. Kulkarni, I.E. Wachs, *Appl. Catal.*, A 237 (2002) 121.
- [5] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Appl. Catal.*, A 255 (2003) 265.
- [6] K.B. Shyamal, A.B. Christopher, T.T. Levi, *Appl. Catal.*, A 250 (2003) 197.
- [7] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, and F.J. Urbano, *J. Catal.*, 161 (1996) 829.
- [8] P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolek, J. Kujawa, K. Głuszczka, M. Bettahar, S. Monteverdi, M. Mercy, *J. Catal.*, 219 (2003) 146.
- [9] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal.*, A 137 (1999) 239.
- [10] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, A 145 (1999) 291.
- [11] T. Mazari, C. Marchal.Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174, 2, (2008), 993-996.
- [12] M. Misono, *Stud. Surf.Sci. Catal.*, 75 (1993) 69.
- [13] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, K. Bachari, C. Rabia and E.M.Gaigneaux, *Micropor.Mesopor. Mat.* 130 (2010) 103.
- [14] M. Misono, *Catal.Rev.* 1987, 29, 269.
- [15] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 1998, 98, 199

Dans le cadre de ce travail de mémoire de Magister, nous avons immobilisé des hétéropolyacides molybdophosphorique et vanadophosphomolybdiques de formule $H_{3+x}PMo_{12}V_xO_{40}$ avec $x= 0-3$ sur un matériau mésoporeux de type HMS.

Les matériaux préparés en utilisant la méthode d'imprégnation ont été caractérisés par diffraction de rayons X, spectroscopies FT-IR et DRIFT, physisorption d'azote et analyse thermique (thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, TG-ATD).

Les propriétés redox, acido-basique et catalytique des matériaux à l'état massique et à l'état supporté sur la HMS ont été examinées dans la décomposition de l'isopropanol. Les effets de la température de réaction et de la composition chimique des hétéropolyacides, sur leurs propriétés catalytiques ont été étudiés.

Les hétéropolyacides possèdent de très faibles surfaces BET (3–8 m²/g) et leur imprégnation sur la HMS conduit à une diminution de sa surface et de son volume poreux d'un facteur de l'ordre de 2 indépendamment de la composition du polyanion. La diminution de la surface BET de la HMS pourrait être liée au blocage des mésopores par les hétéropolyanions et/ou l'effondrement partiel des parois des mésopores.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que les hétéropolyanions préparés présentent les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin qui apparaissent dans la région spectrale située entre 1100 et 300 cm⁻¹. Les spectres FT-IR des acides $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($x = 1-3$) ne diffèrent de celui de H_3PMoO_{40} que par un faible glissement de fréquences. Les bandes de vibration des différents spectres des matériaux supportés ont montré que la structure de Keggin a été conservée lors de l'imprégnation.

L'étude de la réactivité des hétéropolyanions vanadophosphomolybdique supportés et non supportés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol a révélé que :

- l'activité catalytique du $H_4PMo_{11}VO_{40}$ augmente avec la température de réaction. Les sélectivités des produits de la réaction (propène, éther diisopropylique et l'acétone) sont indépendantes de la température de réaction.
- les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le catalyseur 30V1HMS. Les activités catalytiques des différents catalyseurs peuvent être classées selon l'ordre suivant :

30V0HMS \approx 30V1HMS > 30V2HMS > 30V3HMS.

- La substitution des atomes de molybdène par des atomes de vanadium a plus d'effet sur l'activité catalytique que sur la distribution des produits de la réaction.
- L'activité catalytique augmente avec le pourcentage de l'hétéropolyacide, $H_4PMo_{11}VO_{40}$, alors que les sélectivités des produits semblent être indépendantes du pourcentage de la phase active.
- L'ensemble des résultats catalytiques obtenus avec la série des hétéropolyacides, $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}/HMS$ ($x = 0-3$) a mis en évidence l'importance du support et de la quantité d'acide déposée sur les performances catalytiques des acides.
- La décomposition de l'alcool semble être plus sensible à la présence de l'acidité de Brønsted qu'à la composition de l'hétéropolyanion de Keggin $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{n-}$.

I INTRODUCTION

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique avant réaction (caractérisation ex-situ) et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ). L'interprétation des performances catalytiques, et le mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés catalytiques.

Dans ce chapitre, nous donnerons un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques comme la diffraction des Rayons X (DRX), la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse texturale (BET) et l'analyse gravimétrique (ATG). Nous présenterons par la suite les spécificités de chaque technique ainsi que les conditions utilisées.

II.PRODUITS UTILISES

Les tableaux 1 et 2 récapitulent l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations.

Tableau 1: Solvants

produits	Formule	Marque	Pureté (%)	Point d'ébullition (°C)
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	FLUKA	95-97	34
Ether diéthylique	C ₄ H ₁₀ O	PROLABO	99,5	35
Acide chlorhydrique	HCl	FLUKA	37	48
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	ALDRICH	99,99	213
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	PANREAC	99,5	79
Acétonitrile	CH ₃ CN	Merck	98	81,6
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	RECTAPUR	99	82,5
Tetra éthylorthosilicate	TEOS	FLUKA	98	208,33

Tableau 2: Produits solides

produits	Formule	Marque	Pureté (%)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
Oxyde de molybdène	MoO ₃	FLUKA	98	143,95
Hydrogénophosphate de sodium bihydraté	Na ₂ HPO ₄ , 2H ₂ O	FLUKA	99	141,95
Métavanadate de sodium	NaVO ₃	FLUKA	98	116,98
Molybdate de sodium	Na ₂ MoO ₄	FLUKA	98	205,94
L'hexadécylamine	C ₁₆ H ₃₅ N	FLUKA	98	241.47

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

III.1.DRX

L'analyse par diffraction des rayons X est une des méthodes utilisées pour déterminer la structure cristallographique des solides étudiés. Elle consiste à envoyer des rayons X d'une longueur d'onde bien définie λ sur un échantillon. Les faisceaux sont diffractés par les plans cristallins de l'échantillon selon la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Avec :

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde (Å).

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié à un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ et le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison

pour laquelle le diagramme de diffraction est représenté par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet d'établir une liste des valeurs de d_{hkl} avec leur intensité. Cette liste permet également à l'aide du fichier A.S.T.M d'identifier les phases cristallines présentées dans le solide catalytique.

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type Philips PW 1710.

III.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique, de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre de type Perkin- Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement.

III.2.1 Principe d'analyse

La spectroscopie I.R à Transformée de Fourier consiste à faire passer un faisceau lumineux à travers une pastille d'échantillon dilué dans du KBr, l'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde. Les spectres d'adsorption dans l'infra rouge sont enregistrés en utilisant un spectromètre de type Perkin-Elmer, fonctionnant avec le logiciel grams.

III.3. Technique Brunauer, Emmet et Teller (BET)

La surface spécifique d'un absorbant est l'un des paramètres les plus importants pour un catalyseur. Cette dernière est déterminée à l'aide de la théorie de B.E.T (Brunaire, Emmet et Teller) d'après l'isotherme d'adsorption d'un solide. Le principe de cette méthode est basé sur le phénomène d'adsorption physique d'un gaz (N_2) par un échantillon solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. La détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour la surface de l'échantillon à analyser d'une couche monomoléculaire, permet de calculer la surface du solide:

$$S = \sigma N v_0 / A$$

Avec :

- σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16.2 \AA^2).
- N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).
- v_0 : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une mono couche complète.
- A : masse atomique de l'azote.

La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_0 C} + \frac{(C-1)}{v_0 C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Où

- v : volume du gaz adsorbé par gramme de solide à une pression P et une température T (Kelvin).
- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température T .
- v_0 : volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche par gramme de solide.
- C : constante physique qui dépend des chaleurs d'adsorption Q_1 et de liquéfaction Q_2 du gaz.

$$C = \exp [(Q_1 + Q_2) / RT]$$

La représentation graphique de $P/v(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 est une droite pour des valeurs comprises entre 0.05 et 0.35. A partir de la droite, de pente $(C-1)/v_0 C$ et d'ordonnée à l'origine $1/v_0 C$, on peut calculer v_0 , la constante C et donc la surface S_{BET} .

III.4. Analyses thermiques (TG–ATD)

III.4.1 Principe d'analyse

Le principe de cette méthode consiste à mesurer *in situ* la perte de masse subie par un solide en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé. Cette technique est couplée à une Analyse Thermique Différentielle (ATD) qui permet de suivre les effets thermiques (réactions exo ou endothermiques) de l'échantillon au cours de la montée en température contrôlée.

La variation de masse permet de calculer la perte en eau et/ou en NH_3 de l'échantillon. De plus, elle met en évidence :

- l'existence d'hydrates intermédiaires.
- le domaine de stabilité de l'anhydre.
- le départ des molécules d'eau de constitution ou d'ammonium.

Les thermogrammes ont été réalisés avec l'analyseur Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Les échantillons (environ 2 à 50 mg) mis dans des creusets en alumine, sont soumis à des traitements de 25 à 500, 600 ou 1000 °C, pour HPA, HPA/support ou support seul, respectivement, avec une pente de 10 °C min⁻¹, sous un flux d'air horizontal de 100 mL min⁻¹.

Les analyses thermogravimétriques des échantillons contenant les hétéropolyacides ont été effectuées jusqu'à des températures n'excédant pas 600 °C, afin d'éviter la sublimation du MoO_3 .

III.5. Test de conversion à l'isopropanol

III.5.1. Dispositif et conditions expérimentales.

Le schéma du test catalytique correspondant à la réaction de conversion de l'isopropanol est présenté sur la figure 1. Ce dispositif fonctionnant en régime dynamique différentiel est composé de deux circuits, celui de la réaction et celui de l'analyse

III.5.1.1– 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.

III.5.1.2– 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.

III.5.1.3. Conditions de prétraitement

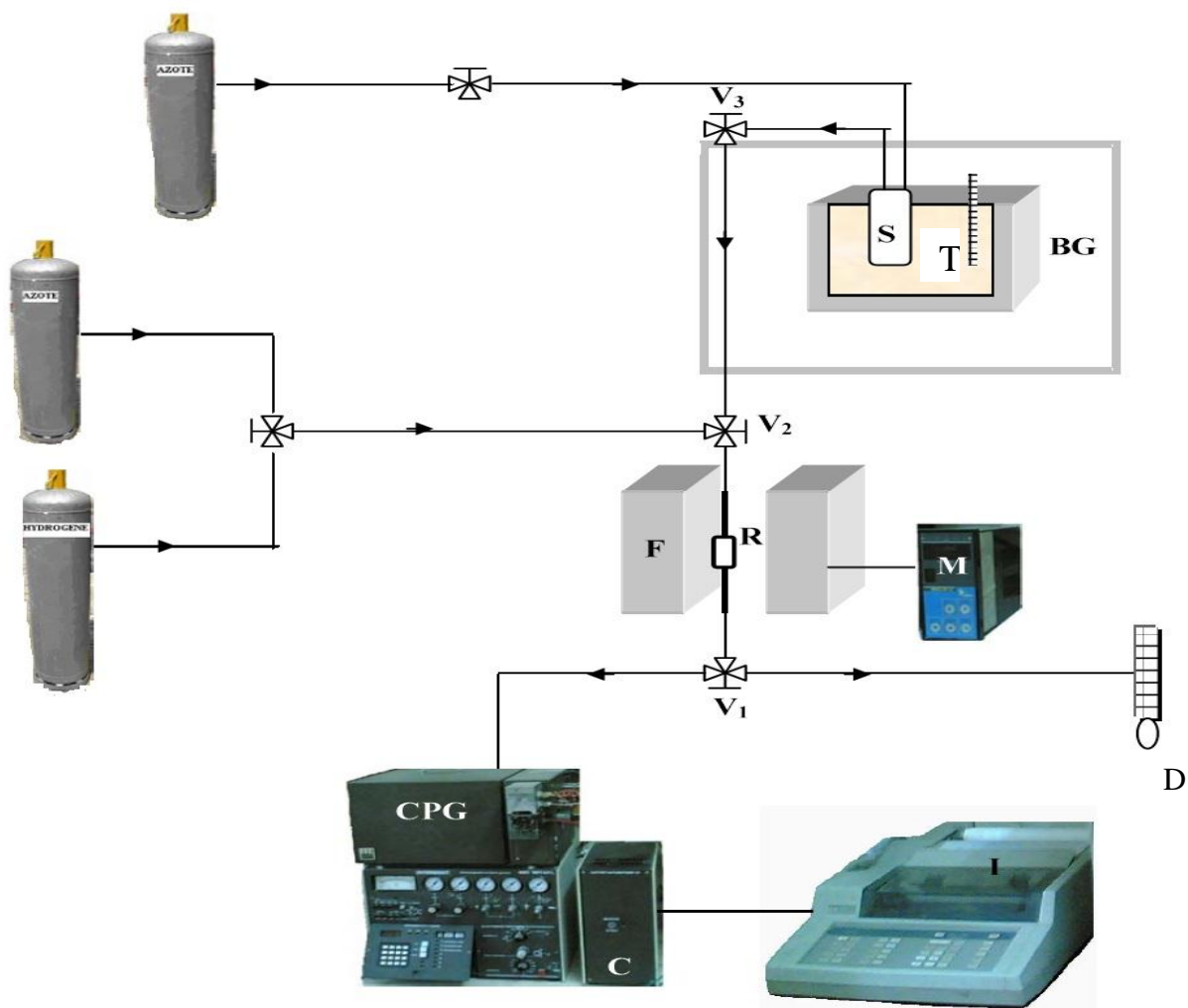
Avant chaque prétraitement, une masse de catalyseur égale à 50mg est prétraitée pendant 1h à 200°C sous flux d'azote avec un débit de 2 L.h⁻¹ avec une montée en température de 4°C/min.

III.5.1.4. Conditions du test

Une fois le catalyseur prétraité dans les conditions expérimental le réactif (isopropanol) est entraîné par le gaz vecteur N₂ sous une pression fixe P₀ obtenue en traversant un saturateur maintenu à une température constante

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 = 180°C.
- température du four = 50°C.
- débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0,5 L h⁻¹.



T : Thermomètre

F : Four

D : Débitmètre à bulle de savon

CPG : Chromatographe en phase gazeuse
muni d'un détecteur FID.

C : Coffret d'injection automatique

M : Minicor

S : Saturateur

R : Réacteur

V_i : Vannes à 3 voies

(1entrée et 2 sorties), $i = 1, 2, 3$.

I : Intégrateur

BG : Bain de glace

Figure.1: Montage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique.

III.5.2. Etalonnage chromatographique

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

III.5.2.1 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 :

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

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 '.

Les résultats des différents K_f relatifs aux réactif et produits de la réaction sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1: Facteurs de réponse des produits et réactif.

Composés	Isopropanol	Propène	Ether diisopropylique	Acétone
Facteur de réponse K_f	1	1	1	1,37

III.5.2.2 Etude quantitative des produits formés

Les valeurs données par le chromatographe nous permettent de chiffrer les performances des systèmes catalytiques par une quantification des réactifs et des produits présents. Nous présentons ici les formules générales utilisées pour les calculs des conversions de l'isopropanol comme réactif et des sélectivités en produits.

A. Calcul des taux de conversion

Le taux de conversion global ou taux de transformation global TTG est le rapport du nombre total de moles de produits formés sur le nombre total de moles d'isopropanol introduites.

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

B. Sélectivités en produit P

La sélectivité en un produit 'i' est le rapport de son taux de transformation TTi sur le taux de transformation global TTG (le rapport du nombre de moles du produit i formé sur le nombre de moles du réactif ayant réagi

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

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.

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

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.

A titre d'illustration, nous présentons sur la figure 2 un chromatogramme issu de la réaction de décomposition de l'isopropanol.

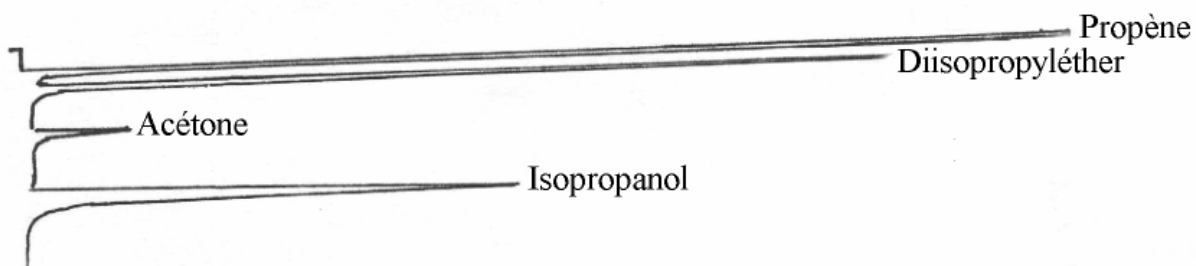


Figure.2: Chromatogramme obtenu lors de la réaction de décomposition de l'isopropanol.