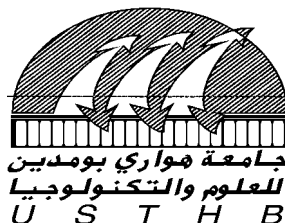


N° d'ordre : 05/2003-E/CH

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
USTHB/ALGER**



FACULTE DE CHIMIE

**Thèse présentée pour l'obtention du grade de :
Docteur d'Etat en Chimie**

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par

Smain HOCINE

Thème

**HETEROPOLYPHOSPHOMOLYBDATES. PREPARATION,
CARACTERISATION, ACTIVITE CATALYTIQUE EN
OXYDESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE.**

Soutenue publiquement le 29 /11/ 2003, devant le jury composé de :

H. GUERMOUCHE, Professeur, USTHB	Président
M.M. BETTAHAR, Professeur, Université de Nancy,	Directeur de thèse
C. RABIA, Professeur, USTHB,	Co-Directeur de thèse
A.e.k. BENGUADECHE, Professeur, Université d'Oran,	Examineur
O. CHERIFI, Professeur, USTHB,	Examinatrice
N. DJEGHRI, Docteur Es Sciences	Examineur
M. FOURNIER, Professeur, Université de Lille,	Examineur

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel à l'USTHB et au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université de Lille sous la direction du Professeur M.M. BETTAHAR. Je tiens à le remercier en premier lieu pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je lui suis très reconnaissant de l'opportunité qu'il m'a donné de découvrir le monde de la recherche dans un milieu scientifique très enrichi, qu'il soit assuré de mon plus grand respect.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Michel FOURNIER, Professeur à l'Université de Lille, pour l'intérêt qu'il a porté pour ce travail en acceptant d'en être l'examineur et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à l'aboutissement de cette thèse. Je le remercie particulièrement pour sa disponibilité et tous les conseils scientifiques qu'il m'a si précieusement accordés.

J'adresse mes très sincères remerciements à Madame C. RABIA, Co-directeur de thèse, professeur à l'USTHB, qui a été à l'origine de ce projet. Je lui suis très reconnaissant pour avoir encadré ce travail de recherche et de sa disponibilité pendant toute la durée de ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB, comme président dans ce jury. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

Je remercie Monsieur A.e.k. BENGUADECHE, Professeur à l'Université d'Oran pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Madame O. CHERIFI, Professeur à l'USTHB me fait l'honneur de participer au jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

Monsieur N. DJEGHRI, Cadre supérieur à la Sonatrach, a accepté d'examiner de façon approfondie ce travail et de participer au jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Que l'ensemble de l'équipe du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel soit remercié pour la bonne ambiance de travail dont j'ai pu bénéficier.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	8
CHAPITRE I	
I- ETUDE BIBLIOGRAPHIE	
I-1 GENERALITES SUR LES HETEROPOLYANIONS (HPA)	11
I-1-1 Origine et structure	11
I-1-2 Acidité des hétéropolyanions	13
I-1-3 Propriété redox des HPA	14
I-1-4 Comportement thermique	15
I-1-5 Arrangement cristallographique	16
I-1-5-1 Structure des hétéropolyacides	16
I-1-5-2 Structure des hétéropolysels	18
I-1-6 Propriétés catalytiques des HPA	19
I-2 OXYDESHYDROGENATION DES ALCANES	21
I-2-1 Alcanes linéaires	21
I-2-2 Cyclohexane	23
I-3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27
CHAPITRE II	
II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
II-1 METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS	33
II-1-1 Synthèse des hétéropolyacides	33
a- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$:	33
b- $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$:	33
II-1-2 Synthèse des hétéropolysels	34
a- $\text{A}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{K}^+ \text{ et } \text{NH}_4^+$	34
b- $\text{A}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+ \text{ et } \text{NH}_4^+$	34
c- $(\text{NH}_4)_6\text{H PMo}_{11}\text{MO}_{40}$: avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$	35
d- $\text{A}_x\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+ \text{ et } \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$	35
II-1-3 Synthèse des sels mixtes :	35
$\text{A}_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{A}_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	35

avec $A=Cs^+$, NH_4^+ et $M=Ni^{2+}, Fe^{3+}$

II-2	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE : SURFACE BET ET POROSITE	35
II-2-1	Mesure de surface spécifique	36
II-2-2	Porosité	36
II-3	CARACTERISATIONS PHYSIQUES	37
II-3-1	Diffraction des rayons X (DRX)	37
II-3-2	Spectroscopie Infrarouge	37
II-3-3	Spectroscopie Raman	38
II-3-4	Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)	38
II-3-5	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	38
II-3-6	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	39
II-3-7	Analyses thermiques (ATG ; ATD)	39
II-4	CARACTERISATIONS CHIMIQUES (ISOPROPANOL)	40
II-5	TEST CATALYTIQUE	41
II-6	EXPRESSION DES RESULTATS	42
	BIBLIOGRAPHIE	47

CHAPITRE III

III	CARACTERISTIQUES TEXTURALES, STRUCTURALES ET OXYDO-REDUCTRICES DES HETEROPOLYANIONS ETUDIES	50
III-1	SYNTHESE DES CATALYSEURS	50
III-1-1	Synthèse des hétéropolyacides	50
a-	$H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O:$	50
b-	$H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O :$	50
III-1-2	Synthèse des hétéropolysels	50
a-	$A_3PMo_{12}O_{40}$ et $A_3HPMo_{11}VO_{40}$	50
b-	$(NH_4)_6 HPMo_{11}MO_{40}$	50
III-2	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES : BET, POROSITE	51
III-2-1	Mesure de surface spécifique	51
a-	Les acides	51

b-	Les sels alcalins et d'ammonium	51
c-	Sels mixtes	52
III-2-2	Porosité:	54
III-2-3	Conclusion	56
III-3	CARACTERISATIONS PHYSIQUES (DRX, IR, XPS, ...)	58
III-3-1	Diffraction des rayons X (DRX):	58
a-	$(\text{NH}_4)_6\text{HPNiMo}_{11}\text{O}_{40}$	60
b-	$(\text{NH}_4)_6\text{HPCoMo}_{11}\text{O}_{40}$	62
c-	Conclusion	64
III-3-2	Spectroscopie Infrarouge:	64
III-3-3	Spectroscopie Raman	69
III-3-4	Caractérisation superficielle des catalyseurs par XPS	71
Conclusion		75
III-3-5	RPE	75
a-	$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	75
b-	Les sels	78
III-3-6	RMN du ^{31}P à l'état solide	81
III-3,7	Analyse thermique et thermogravimétrie (ATD/ATG)	84
III-3-8	Etude des propriétés acide et redox	88
III-4	CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST	89
III-4-1	Spectroscopie Infrarouge	89
III-4-2	DRX	94
III-4-3	RPE	94
III-5	CONCLUSION	98
	BIBLIOGRAPHIE	100

CHAPITE IV

IV-1	ACTIVITE CATALYTIQUE DES HETEROPOLYANIONS DANS L'OXYDESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE	103
IV-1-1	Introduction	103
IV-1-2	Etude de la mise en régime des catalyseurs	104

IV-1-3	Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique	107
IV-1-3-1	Activité catalytique des acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	107
IV-1-3-2	Effet du contre-ion	108
IV-1-3-3	Effet de l'atome de coordination sur la conversion	110
IV-1-4	Conclusions	111
IV-2	ETUDES CINETIQUES ET MECANISTIQUES	113
IV-2-1	Etude cinétique	113
IV-2-1-1	Introduction	113
IV-2-1-2	Ordres réactionnels	114
IV-2-1-3	Energie d'activation	120
IV-2-1-4	Etude cinétique. Effet du temps de contact	121
IV-2-1-5	Etude cinétique. Variations des conversions et des sélectivités au cours du temps	124
IV-2-2	Etudes mécanistiques	126
IV-2-2-1	Introduction	126
IV-2-2-2	Test de réactivité du benzène	128
IV-2-2-3	Test de réactivité de la cyclohexanone	128
IV-2-2-4	Test de réactivité du cyclohexène	128
IV-2-2-5	Test de réactivité du cyclohexadiène	131
IV-2-2-6	Test de réactivité du cyclohexanol	131
IV-2-2-7	Formation du cyclohexène et du benzène	132
IV-2-2-8	Formation de l'acétone	133
IV-2-2-9	Conclusion	134
IV-3	Conclusion	135
	Bibliographie	136
	Conclusion générale	140
	ANEXE	145

INTRODUCTION

L'utilisation des hétéropolycomposés de type Keggin (HPA) ne cesse de s'accroître ces dernières années tant en catalyse d'oxydation qu'en catalyse acide. Ils présentent à la fois des propriétés acides (par leurs protons) et oxydoréductrices par le couple $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$, $\text{V}^{\text{V}}/\text{V}^{\text{IV}}$, $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$, ..). De ce fait, ces solides suscitent actuellement un large intérêt tant d'un point de vue fondamental que pour leurs nombreuses applications [1].

L'aspect fondamental peut être utilisé par l'étude du mécanisme des réactions de condensation entre ions fortement chargés, par des études structurales et spectroscopiques[2]. En chimie analytique une vingtaine d'éléments peuvent être déterminés par la formation d'hétéropolymolybdates. En biochimie, ils servent au dosage de l'acide urique et du cholestérol. En médecine, beaucoup de sels de polyoxométallates sont biologiquement actifs; ainsi utilisés dans le traitement des patients atteints du sida [3].

La catalyse, tant homogène qu'hétérogène, est aussi un créneau porteur pour l'utilisation des hétéropolycomposés. Leurs propriétés font que ces matériaux se sont révélés à la fois de bons catalyseurs pour les réactions d'alkylation ou d'isomérisation dans lesquelles leur fonction acide prédomine ainsi que pour les oxydations sélectives des molécules organiques grâce à leur fonction oxydoréductrice. Ce sont des catalyseurs bifonctionnels. Ils ont, en outre, l'avantage de fonctionner en catalyse hétérogène d'oxydation à basse température (300°C) par rapport aux systèmes catalytiques étudiés jusqu'à présent (>500°C). Cette propriété peut avoir pour conséquence de limiter la dégradation des produits de réaction en COx. Ils connaissent une utilisation industrielle depuis 1972 avec l'hydratation du propène, suivie en 1982 par l'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique. En catalyse d'oxydeshydrogénation (ODH) de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, ce sont les HPA de type Keggin qui sont les plus utilisés.

Notre étude portera sur le mode de synthèse et l'analyse texturale des hétéropolycomposés acides, sels alcalins et sels mixtes à structure de Keggin de la famille des phosphomolybdates. A partir du composé de référence $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, dont

nous modifieront la composition chimique, nous obtiendrons des composés de texture et structure cristallographique différentes et, en conséquence, présentant des propriétés de surface acido-basiques et oxydo-réductrices différentes. Ces propriétés sont testées dans une réaction modèle, l'oxydeshydrogénation du cyclohexane en benzène.

Le premier chapitre résumera les données bibliographiques sur les méthodes de préparation et sur la structure des hétéropolyanions (HPA) de type Keggin d'une part et, d'autre part, sur l'activation des alcanes, notamment du cyclohexane. Dans le deuxième chapitre nous décrirons les méthodes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail. Le troisième chapitre portera sur les caractéristiques physico-chimiques et physiques des hétéropolyanions synthétisés. Le quatrième chapitre traitera la réactivité de ces composés dans la réaction d'oxydeshydrogénation du cyclohexane ainsi que de la cinétique de cette réaction. Des conclusions de ce travail seront enfin présentées.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIE

I-1 GÉNÉRALITÉS SUR LES HETEROPOLYANIONS (HPA)

I-1-1 Origine et structure:

En 1826, Berzélius a isolé un précipité jaune provoqué par l'ajout de molybdate à l'acide phosphorique [1], ce produit est connu actuellement sous le nom de l'anion 12 molybdophosphorique, $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, en 1862 Marignac [2] a isolé l'acide tungstomolybdique.

En 1929 Pauling [3] a montré que Mo^{6+} et W^{6+} ont un rayon pour une coordination tétraédrique par l'oxygène et propose une structure basée sur l'arrangement de 12 MoO_6 ou WO_6 octaédrique autour d'une structure centrale XO_4 tétraédrique. La formule qui découle de cette structure s'écrit $[\text{XO}_4\text{M}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})]$. Keggin en 1934 [4] a résolu la structure de l'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par diffraction des rayons X, qui porte d'ailleurs son nom jusqu'à présent, la structure déterminée par Keggin a été confirmée par Bradley et coll [5]. Depuis beaucoup de travaux ont porté sur ces composés, et d'autres structures ont été mises en évidence telles que les structures, de Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$), d'Anderson (XM_6O_{24}), de Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$).....etc.

Les hétéropolycomposés à 12 atomes de métal (M) possédant une structure de Keggin ont pour formule générale $\text{H}_{y-z}\text{X}_z\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [6,7], M est un métal périphérique, dont l'état d'oxydation est élevé Mo^{6+} , W^{6+} , X est un hétéroatome souvent en position centrale, en site tétraédrique. X: P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+} ,

Ces composés sont de symétrie T_d , leur structure peut être décrite à partir d'un tétraèdre central $(\text{XO}_4)^{n-}$ entouré de 12 octaèdres MO_6 en quatre groupes de trois, les trimères dans lesquels les octaèdres partagent des arêtes sont liés entre eux, et avec le tétraèdre central par les sommets. Les positions des atomes métalliques sont équivalentes alors que celles des atomes d'oxygène ne le sont pas. Dans la structure de Keggin (figure-I-1) on distingue quatre types d'oxygène [8,9,10]:

- * 4 atomes d'oxygène (O_a) communs au tétraèdre XO_4 et à trois octaèdres MO_6 partageant les arêtes.
- * 12 atomes d'oxygène (O_b) communs à deux octaèdres partageant un sommet.
- * 12 atomes d'oxygène (O_c) communs à deux octaèdres partageant une arête.
- * 12 atomes d'oxygène (O_d) liés avec une double liaison à un seul atome métallique.

Les oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant, les oxygène O_d sont appelés oxygène terminaux.

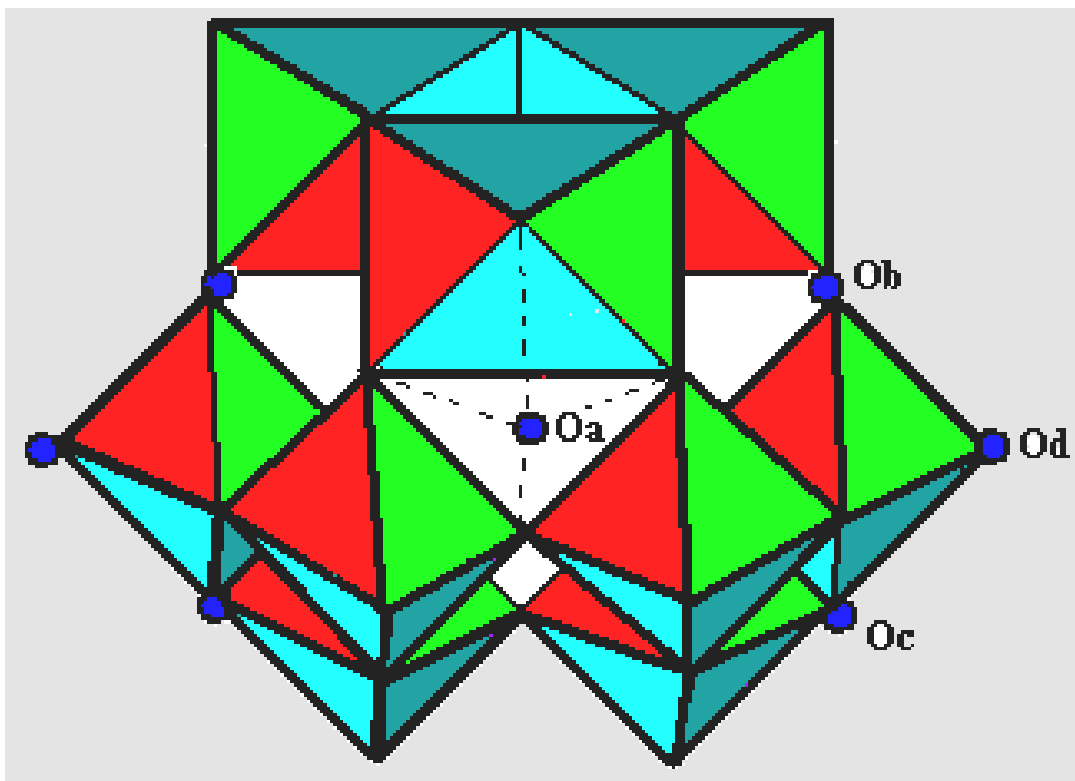


Figure-I-1 : Structure de Keggin

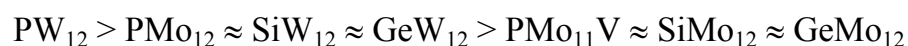
Tous les atomes M sont équivalents. Ils se repoussent mutuellement et se placent sur une sphère de plus grand rayon possible pour avoir le minimum d'énergie potentielle. Pour cette raison les atomes M ne sont pas au centre des octaèdres, ils sont déplacés vers les atomes d'oxygène O_d donnant à la liaison $M-O_d$ un caractère de double liaison [9,11,12].

Les oxygène forment des octaèdres très compacts [13] vue l'importance du rayon de ces atomes par rapport à celui des atomes métalliques, la plus forte charge négative est

attribuée aux oxygènes terminaux O_d . L'oxygène O_a se trouve à l'intérieur de l'anion de Keggin, la liaison $M-O_a-X$ est longue et faible. Cet arrangement fut explicité par Keggin au moyen de la diffraction des rayons X sur poudre de l'acide 12-phosphotungstique. Cette structure correspond à l'isomère α de la structure de Keggin. D'autres isomères géométriques sont obtenus par rotation de 60° d'un ou plusieurs groupements trimétalliques (β , γ) [11]. Ces espèces ne correspondent pas à des structures stables d'un point de vue thermodynamique ; la rotation crée de nouvelles jonctions par arrêtes et engendre ainsi une instabilité. L'obtention de l'isomère va dépendre des conditions de synthèse. La température, l'ordre d'additions de l'acide et de l'hétéroatome sont des facteurs influents. L'isomère β se transforme en isomère α par chauffage ou par évolution dans le temps.

I-1-2 Propriétés acides des hétéropolyanions:

Les hétéropolyacides de Keggin sont des acides protoniques plus forts que les acides minéraux, la force d'acidité est liée à la dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons $M-O_d$ [14], les protons sont très mobiles et il en résulte une forte acidité de Bronsted [15]. De nombreux auteurs [16,17,18,19] ont étudié l'acidité des hétéropolyacides, et leurs classement par ordre d'acidité décroissante.



La substitution d'un molybdène par un vanadium entraîne une diminution de l'acidité [12,20,21] qui est provoquée par l'augmentation de charge négative de l'anion. Les propriétés acides des composés hétéropolyanioniques sont également très sensibles au type de cation en contre-ion et à sa quantité [22,23], ainsi la plus forte baisse d'acidité est observée pour la plus basse électronégativité du contre-ion, une augmentation de l'acidité est observée dans la formation des sels de Bi^{3+} et de Fe^{3+} . L'origine de l'acidité des sels peut être expliquée par:

- * l'hydrolyse partielle durant la préparation du sel.
- * l'acidité de Lewis du cation métallique.
- * la dissociation de l'eau de coordination du cation métallique.
- * la présence de protons non substitués par le cation.

I-1-3 Propriétés redox des HPA

Les hétéropolyanions sont des oxydants forts et sont utilisés du fait de cette propriété. A l'état liquide comme à l'état solide, ils sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", tout en conservant leur structure[24,25]. Le potentiel d'oxydation des hétéropolycomposés à l'état solide dépend à la fois de l'entité polyanionique (V, Mo, W) et de la nature des contre-ions (alcalin, métaux de transition). Le pouvoir oxydant a été évalué à partir de la vitesse de réduction des HPA par H_2 , CO ou des composés organiques [26,27,28,29], il croît dans l'ordre $HPA-W < HPA-Mo < HPA-V$ [6,30]. Misono donne une explication quand au mécanisme global de réduction des hétéropolyacides à l'état solide. Suivant la nature du réducteur, il propose, soit la participation de la surface du solide, soit du cœur du solide; ainsi l'oxydation du CO fait partie des réactions de surface, tandis que celle de l'hydrogène fait appel à une réaction du cœur.

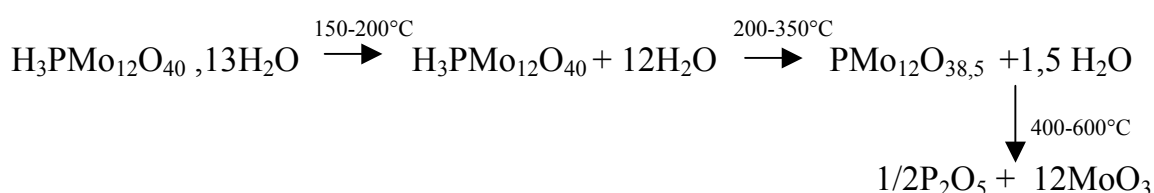
Un mécanisme a été proposé pour l'oxydation de l'hydrogène par différents hétéropolyanions ($H_3PMo_{12}O_{40}$ ainsi que ses sels de césium et de sodium, $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_6W_6O_{40}$) [31,32]. La réduction a été suivie par TPR, RPE et spectroscopie IR. Dans une première, étape l'hydrogène s'oxyde pour former des protons et des électrons. Les électrons formés réduisent les atomes de Mo^{6+} en Mo^{5+} . Les faibles modifications de la bande $Mo=O_d$ observées en IR indiquent qu'il n'y pas de formation de liaison $Mo-OH$. Les protons sont faiblement associés aux molécules d'eau de cristallisation, ou aux atomes d'oxygène $Mo-O-Mo$ ou $Mo=O_d$. La consommation d'hydrogène commence dès 30°C et la formation de l'eau n'est observée qu'à partir de 200°C. Comme l'eau de cristallisation est complètement éliminée à 200°C, la possibilité que de l'eau se forme et reste dans la structure est à exclure. Les électrons sont délocalisés à température ambiante sur l'unité de Keggin, le spectre RPE est large et non mesurable. Dans une deuxième étape (réoxydation), les protons réagissent avec les atomes d'oxygène du polyanion pour former de l'eau. Cette étape qui se produit à plus haute température, provoque l'augmentation du signal RPE. Les électrons célibataires ne sont plus délocalisés sur l'unité de Keggin, ils sont maintenant localisés sur les atomes de molybdène ayant des lacunes en oxygène dans

leur sphère de coordination. Lors de cette deuxième étape, il se produit d'importantes modifications du spectre RPE.

Des études en fonction du contre ion ont été effectuées dans le domaine de la catalyse. Niiyima et coll.[33] ont montré que les sels de cuivre et de nickel de $H_3PMo_{12}O_{40}$ réduits par l'hydrogène sont plus oxydants que l'acide de départ. Ai [34,35] a étudié la température de réduction et de réoxydation pour différents sels de $H_3PMo_{12}O_{40}$, il suggère une corrélation entre la réductibilité des sels métalliques et l'électronégativité des cations.

I-1-4 Comportement thermique des HPA

L'étude de la déshydratation thermique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ suivie par ATG et IR [36] montre que l'acide phosphomolybdique perd 12 molécules d'eau, correspondant à l'eau d'hydratation ou eau de cristallisation, à des températures inférieures à 200°C. Pour des températures comprises entre 200 et 400°C, l'acide perd son eau de constitution pour donner un composé anhydride. L'eau de constitution résulte de l'association des protons avec de atomes d'oxygène du polyanion et conduit à une modification réversible du polyanion [37,38]. La décomposition thermique a lieu pour l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ autour de 350°C. L'équation de décomposition thermique pour cet acide s'écrit:



Les composés molybdiques sont connus comme étant moins stables thermiquement que les composés tungstiques. La décomposition de ces derniers a lieu au delà de 400°C [22,39]. Comme toutes les autres propriétés, ce comportement vis-à-vis de la température peut évoluer en modifiant la composition de l'hétéropolyanion. La stabilité thermique des acides possédant la structure de Keggin augmente selon l'ordre suivant [12,15]: $H_4SiMo_{12}O_{40} < H_3PMo_{12}O_{40} < H_4SiW_{12}O_{40} < H_3W_{12}O_{40}$

L'évolution structurale de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ lors d'un traitement thermique a été étudié par ATG, ATD, DRX, IR etc. ...[12]. Entre 300 et 350 °C, une amorphisation

$$\begin{array}{l} \text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{150-200^\circ\text{C}} \text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} + 12\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200-270^\circ\text{C}} \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} + \text{vanadophosphate} \\ \hspace{18em} \downarrow \begin{matrix} 400- \\ 600^\circ\text{C} \end{matrix} \hspace{1em} + \text{polymolybdate} \\ \hspace{18em} 1/2\text{P}_2\text{O}_5 + 12\text{MoO}_3 \end{array}$$

Par contre, les hétéropolysels constitués de gros cations tels que Cs^+ , NH_4^+ sont généralement plus stables que les acides[19,39]. Les ions Cs^+ , NH_4^+ occupent la place des ions $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, ce qui suggère qu'il ne peut pas y avoir de place pour de l'eau de cristallisation. Le départ d'eau observé pour des températures inférieures à 150°C en ATG laisse à penser que l'eau présente est probablement de l'eau physisorbée parce que le départ de celle-ci ne provoque pas de modification de la structure cristalline [42]. Ces sels ont une très bonne stabilité thermique par rapport aux hétéropolyacides non substitués correspondant. Cette meilleure stabilité thermique est probablement due à l'absence de formation d'anhydride.

I-1-5-1 Structure des acides:

15

température [37]. Les molécules d'eau peuvent être très nombreuses (environ 30 molécules), plus le degré d'hydratation de l'HPA augmente, plus la symétrie de la structure est élevée. Des études par diffraction des rayons X [42] montre que l'eau de cristallisation n'est pas de nature zéolithique ,elle occupe des sites précis de la structure et provoque l'arrangement des anions dans le cristal. Chaque proton de l'acide est solvate pour former des ions ($H_5O_2^+$); ces derniers s'associent aux atomes d'oxygène terminaux de l'HPA par l'intermédiaire de la liaison d'hydrogène. Les molécules d'eau sont liées à la fois au polyanion et au proton par l'intermédiaire des ponts d'hydrogène, ce qui entraîne un enchaînement des anions ainsi qu'une certaine flexibilité de la structure [43,44]. La perte d'eau de cristallisation entraîne une modification du réseau cristallin (Tableau-I-1).

Tableau-I-1 : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides

Hétéropolyacides	Maille élémentaire	Z	référence
$H_3PMo_{12}O_{40}, 30H_2O$	$a = 23,255A$ cubique	8	45
$H_3PMo_{12}O_{40}, (13-14)H_2O$	$a = 14.10A$ $\alpha = 112.1^\circ$ $b = 14.13A$ $\beta = 109.8^\circ$ triclinique $c = 13.55A$ $\gamma = 60.7^\circ$	2	46
$H_3PW_{12}O_{40}, 21H_2O$	$a = 20.788A^\circ$ $b = 13.086A$ orthorhombique $c = 18.879A$	4	47
$H_3PW_{12}O_{40}, 14H_2O$	$a = 14.11A$ $\alpha = 112.04^\circ$ $b = 14.12A$ $\beta = 109.88^\circ$ triclinique $c = 13.55A$ $\gamma = 60.65^\circ$	2	48
$H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O$	$a = 23,255A$ cubique	2	44
$H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$	$a = 14.040A$ $\alpha = 112.10^\circ$ $b = 14.006A$ $\beta = 109.58^\circ$ triclinique $c = 13.39A$ $\gamma = 60.72^\circ$	2	48
$H_4PMo_{11}VO_{40}$ anhydre	quadratique $a = 13.759A$ $c = 15.906A$	4	48

I-5-1-2 Structure des hétéropolysels:

Selon la littérature [49], les hétéropolysels se divisent en deux groupes:

- * les hétéropolyanions associés à un cation de petite taille (Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} ...). Ces derniers contiennent de l'eau de cristallisation et sont fortement solubles dans l'eau, leur structure cristallographique dépend aussi du degré d'hydratation comme les hétéropolyacides [50]. Leur surface spécifique est très faible. Les hydrates avec peu de molécules d'eau (moins de six molécules d'eau par unité de Keggin) ont généralement une structure cubique isotype de l'hexahydrate 12-phosphotungstique décrit précédemment.

- * les hétéropolyanions associés à un cation de grande taille tels que K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ... sont insolubles dans l'eau, leur structure est très stable, et elle est de symétrie cubique. Son paramètre de maille augmente avec la taille du cation (Tableau-I-2). Dans le sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, les ions Cs^+ occupent la place des ions $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ [51] et il n'y a plus de place pour de l'eau de cristallisation dans la structure. La surface spécifique de ces sels est importante (100-200 m^2/g) et les explications diffèrent selon les auteurs. D'après Misono et coll. [52], la grande surface spécifique est due à la très petite taille des particules et non pas à la présence de micropores comme le pensent Moffat et coll. [53-54]. Ces derniers, en mesurant le volume microporeux des sels de Na^+ , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Me_2NH_2^+ des 12-phosphotungstates et 12-phosphomolybdates, montrent qu'il existe une relation entre le volume microporeux et le rapport des intensités des raies (110/222). Ils considèrent que l'intensité et le volume microporeux sont une fonction du diamètre du cation. Selon ces mêmes auteurs, un modèle compact basé sur la structure cubique démontre la présence de vides interstitiels séparés les uns des autres par les atomes d'oxygène terminaux O_d de l'anion. Ces vides peuvent s'aligner dans des directions parallèles ou perpendiculaires au plan [110].

Les paramètres de la structure cubique augmentent avec la taille du cation, la distance entre les anions augmente et agrandit les vides interstitiels. Il en résulte un changement dans la position des atomes d'oxygène et l'intensité du plan [110], vérifié par diffraction des rayons X, chute. Les vides interstitiels ne sont plus séparés et il y

apparition de tunnels parallèles et perpendiculaires à ce plan. Ces tunnels sont observés expérimentalement quand le diamètre est suffisant pour que l'azote puisse y pénétrer.

L'absence de microporosité peut s'expliquer par un manque de pores de taille suffisante pour que l'azote puisse y pénétrer, ou bien par la présence des atomes d'oxygène séparant les vides interstitiels.

Avec des cations de faible rayon ionique, il est possible d'obtenir des hétéropolysels acides. Dans ce cas la structure secondaire varie, comme pour les hétéropolyacides, avec le degré d'hydratation. En revanche, il semble difficile de former des sels acides avec des cations de grande taille. Les produits obtenus sont constitués d'un mélange de sel complètement substitué et d'hétéropolyacide. Ainsi la diffraction des rayons X a montré que $K_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ pour $x < 2$ est un mélange de $H_3PMo_{12}O_{40}$ hydraté et de $K_3PMo_{12}O_{40}$ [55].

Tableau-I-2 : Paramètre de maille des hétéropolysels

Composé	diamètre du cation (Å)	paramètre de maille (Å)
$K_3PMo_{12}O_{40}$	2.66	11.62
$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	2.86	11.64
$Cs_3PMo_{12}O_{40}$	3.34	11.82
$(MeNH_3)_3PMo_{12}O_{40}$	~ 4	12.15

I-1-6 Propriétés catalytiques des HPA

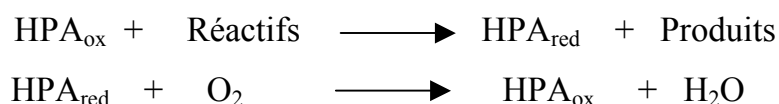
L'activité catalytique des HPA dépend de la composition du polyoxométallate. Leurs propriétés acido-basiques et oxydoréductrices leur permettent d'intervenir dans les réactions de catalyse acide ou de catalyse redox.

Les acides de structure de Keggin sont utilisés en catalyse acide, notamment dans les réactions de déshydratation des alcools, d'estérification des acides, d'alkylation et d'isomérisation des hydrocarbures. Il semble qu'ils donnent lieu à deux types de réactions [56] : des réactions de surface dans le cas des alcanes légers et des réactions

de cœur s'effectuant dans la masse du catalyseur et concernant les molécules polaires[18].

Les hétéropolysels , quant à eux ont des activités catalytique dépendant de plusieurs paramètres, tels que le degré de substitution des protons, la nature de l'entité polyanionique, la porosité et de l'homogénéité du solide. Il y a une difficulté à dégager une tendance générale dans leur comportement catalytique dans les réactions d'oxydeshydrogénation. Ainsi des études [12] ont montré que pour les sels contenant un cation de faible taille tels que Na^+ , Cu^+ , Ni^+ , la masse totale du catalyseur participe à la réaction, tandis que pour les sels insolubles dans l'eau tel que les sels de Cs^+ , NH_4^+ , ce sont des réactions de surfaces qui sont observées.

L'utilisation des polyoxométallates en catalyse redox est basée sur la réversibilité du processus suivant [57]:



L'étape de réduction des polyoxométallates dépend à la fois du réactif et du type de réaction. Deux classes de réaction sont admises [58]. Dans le premier cas, l'oxygène du catalyseur est directement mis à contribution pour la formation du produit. Dans le second cas, les atomes d'oxygène du catalyseur ne sont pas consommés, c'est le cas de la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique. Au cours de cette réduction les espèces redox sont les électrons et les protons.

En catalyse redox, la composition chimique des hétéropolysels a une influence remarquable sur leur activité oxydante. Dans le cas des HPA à base de Mo^{VI} , cette activité augmente avec l'électronégativité des contre-ions [59]. Elle varie aussi avec le degré de substitution des protons. Ainsi la salification complète de l'acide phosphomolybdique entraîne une inhibition de l'activité catalytique dans les réactions d'oxydation [20,60]. L'activité catalytique des HPA dépend également des conditions réactionnelles comme les pressions partielles du réactif, de l'oxygène et de l'eau. Cette dernière a une influence directe sur les performances catalytique, la stabilité du catalyseur et la désorption des produits [18,44].

Nous présentons ci-dessous une étude bibliographique plus détaillée des réactions d'oxydation des alcanes sur les systèmes catalytique de type polyanionique. Comme nous le verrons, les résultats obtenus montrent que ces catalyseurs sont prometteurs pour l'activation des alcanes en oléfines ou directement en composés oxygénés, et ce à des températures inférieures à 400°C, alors que les systèmes catalytiques classiques fonctionnent à des températures supérieures à 600°C et conduisent souvent à des réactions de combustion.

I-2 OXYDESHYDROGENATION DES ALCANES:

I-2-1 Alcanes linéaires.

Les alcanes prennent une importance de plus en plus accrue grâce à leur coût moins élevé que celui des oléfines. De plus, ce type d'hydrocarbures aura l'avantage d'être produit à l'avenir sur une longue période puisqu'ils est issu du raffinage du pétrole brut et du gaz naturel où des réserves mondiales importantes de ce gaz naturel existent.

L'activation et la fonctionnalisation par oxydation catalytique des alcanes légers en phase gazeuse ont fait l'objet de nombreuses études [61,62,63]. Ces réactions sont essentiellement la déshydrogénation oxydante (ODH) ou l'oxydation totale.

Un certain nombre de systèmes catalytiques a déjà été testé dans l'ODH des alcanes légers (méthane, éthane, propane et butane), mais les efforts fournis n'ont pas permis d'augmenter la conversion qui ne dépasse pas la barre des 10% pour l'isobutane, 4% pour le propane, 2% pour l'éthane et 0.5% pour le méthane [64]. Ils ont eu cependant le bénéfice d'améliorer la sélectivité respectivement en isobutène, éthylène, propène et formaldéhyde[64].

Les hétéropolyanions à base de molybdène présentent des performances catalytiques importantes dans des réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse, liées à leurs propriétés acido-basique et oxydo-réductrice qui les rend particulièrement intéressants pour ce type de réaction. D'ailleurs, les études portant

sur l'utilisation de ces composés pour la valorisation du gaz naturel et l'activation des alcanes légers C_2 à C_5 sont de plus en plus nombreuses [65,66].

L'oxydation du méthane et de l'éthane sur les HPA a été étudiée par Mizuno et coll. [67]. Ils ont montré que le méthane n'est pas actif sur ces systèmes (0,2% de conversion) et que l'éthane peut être activé directement en éthylène avec une sélectivité de 65% et une conversion 1,7%. Quant à Moffat, il a obtenu sur les HPA supportés de l'acétaldéhyde [65].

La valorisation du méthane par conversion directe se fait en deux voies:

- la première voie correspond à la dimérisation oxydante du méthane en éthane et en éthylène [68] avec un faible rendement en produits de couplage (5%). Les catalyseurs les plus performants pour cette réaction sont les oxydes de Pt, Tb et Ce dopés aux alcalins [69], Li-MgO [70] et les oxyde de Mn [71] dopés également aux alcalins.

- la deuxième voie est l'oxydation ménagée du méthane en formol. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des systèmes MoO_3/SiO_2 [72] en utilisant N_2O comme agent oxydant.

L'activation de l'éthane se fait à basse température, selon les conditions opératoires et la nature des catalyseurs, on obtient sélectivement de l'éthylène ou des produits oxygénés. La réaction d'oxydeshydrogénation de l'éthane sur des oxydes mixtes de vanadium et de molybdène [73,74] conduit principalement à la formation de l'éthylène avec une sélectivité de 70% pour une conversion de 70% en éthane. La réaction de fonctionnalisation de l'éthane en produits oxygénés a été étudiée par Courtine et Coll. [75] qui ont obtenu de très bonnes sélectivités en acide acétique, 99% sur VO_2/TiO_2 et 96% sur Mo-V-Nb-O. La formation de l'acétaldéhyde s'est faite sur des systèmes MoO_3/SiO_2 [76]. La sélectivité en CH_3CHO dans ce cas dépend du mode de préparation et de pourcentage en Mo. Dai et coll. [77] ont également étudié la réaction d'oxydation de l'éthane sur les perovskites, ils notent que la conversion et la sélectivité en éthylène augmentent avec l'élévation de température. Il a été démontré dans la littérature[78], qu'il est possible d'améliorer la sélectivité en éthylène si le catalyseur est traité par le chlorure d'éthyle. C'est à la même conclusion qu'a abouti Wang. [79] sur des chlorures de lithium supportés sur Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2 .

Les résultats de Boisdron [80], ainsi que le brevet déposé par Rohm et Hass [81] indiquaient que les polyoxométallates sont des catalyseurs capables de fonctionnaliser les alcanes directement en produits oxygénés. Dans ce cas, les hétéropolyanions pourraient devenir des catalyseurs très intéressants d'un point de vue financier, pour l'obtention de composés oxygénés. H. Krieger et coll (Rohm et Hass). [81] ont breveté en 1981 un système catalytique qui est un hétéropolyanion qui active le propane en propène. Sur un autre type de système, G. Centi et F. Trifiro [82] ont revendiqué en 1990, des vanadophosphates ($\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$) sélectifs en propène avec un rendement de 20%. Dans la littérature [83,84,85] beaucoup de systèmes classiques sont capables d'activer la liaison C-H du propane, mais la difficulté réside dans la fonctionnalisation et dans le contrôle des réactions de dégradation. Les rendements les plus importants en propylène sont obtenus avec des catalyseurs V-Mg-O (15%) [86,87] et V-Fe-N-d-Al-O (25%) [88]. L'activation de l'isobutane devrait être plus facile à réaliser car cet alcane possède une liaison C-H sur le carbone tertiaire. Un certain nombre de brevets [89,90], déposés par des sociétés japonaises, revendiquent des hétéropolyanions pour l'activation de l'isobutane en méthacroléine et en acide méthacrylique, les systèmes catalytiques sont tous à base de phosphomolybdates $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ dont un atome de molybdène est substitué par un atome de vanadium, ils possèdent en contre-ion un alcalin ou un alcalino-terreux. N. Mizuno et coll. [91,92] ont étudié différentes compositions des hétéropolycomposés de type $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ pour l'activation de l'isobutane en acide méthacrylique et la variation de la teneur en césium des composés $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ils constatent que le catalyseur contenant 2.5 mole de césium par mole de polyanion conduit au rendement en acide méthacrylique le plus élevé. Différents contre-ions à valence mixte ont été testés (Ni^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+}). Ils notent que l'HPA de composition $\text{Cs}_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est le catalyseur le plus actif et le plus sélectif en acide méthacrylique, ainsi la substitution d'un atome de molybdène par un vanadium entraîne à une augmentation de l'activité et de la sélectivité en acide méthacrylique.

I-2-2 Cyclohexane

La réaction d'oxydeshydrogénation du cyclohexane sur les hétéropolyanions n'a actuellement fait l'objet d'aucun travail dans la littérature. Les travaux traitant de l'oxydation du cyclohexane sur les systèmes catalytiques classiques sont peu nombreux et ne proposent pas de catalyseurs performants. Nous ne disposons donc pas suffisamment d'éléments pour centrer nos études, nous avons donc choisi d'effectuer des tests sur différents types de catalyseurs polyanioniques à l'état massique à savoir les acides et les sels afin d'examiner l'effet de l'acidité et de la nature du contre-ion dans cette réaction.

L'oxydeshydrogénation (ODH) ou la fonctionnalisation du cyclohexane a l'avantage d'être une réaction d'enthalpie libre négative et permet l'utilisation des gammes de température généralement plus basses. Un certain nombre de systèmes catalytiques a été testé dans la réaction d'ODH du cyclohexane, tels que les oxydes de molybdène supportés ou non sur l'alumine ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) étudiés par Elmer et coll. [93]. Ils ont montré que les produits de la réaction sont essentiellement des produits de déshydrogénation et de combustion. Quant à R. Maggiore et coll. [94], toujours sur les oxyde de molybdène supportés, ils constatent que la sélectivité en benzène dépend fortement de la teneur en oxyde de molybdène alors que la conversion diminue avec l'augmentation des espèces MoO_3 dans le solide. H. D. Lanh et coll. [95] ont étudié la conversion du cyclohexane sur les catalyseurs bimétalliques de type $\text{Ni}-(\text{Sb}, \text{Pb}, \text{Cu})/\text{Al}_2\text{O}_3$, ils notent que l'activité catalytique et la sélectivité en benzène dépendent essentiellement de la composition et du prétraitement du catalyseur. En revanche J. Fung et coll. [96], dans le cas des catalyseurs bifonctionnels de type $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, ont montré qu'il y avait une relation entre les propriétés acides du binaire $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ et le comportement des hydrocarbures C_6 . Il a été montré que la paire de site acido-basique joue un rôle important dans la déshydrogénation du cyclohexane. La sélectivité en benzène augmente avec la quantité des sites acido-basiques. R. C. Chang et coll. [97] ont tenté de trouver une relation entre l'activité et les propriétés acido-basiques, dans l'étude de l'isomérisation et de la déshydrogénation du cyclohexane sur des systèmes ternaires ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$). Le

nombre des sites acides ou basiques peut être modifié par l'introduction de K_2O ou de B_2O_3 . La conversion du cyclohexane décroît avec l'augmentation de la teneur en K_2O ou en B_2O_3 , alors que la quantité de benzène augmente avec la quantité des sites acido-basiques. Le rapport relatif acide/base = 1 conduit à la meilleure sélectivité en benzène, ces résultats indiquent que ni les sites acides ni les sites basiques seuls ne sont efficaces pour la déshydrogénation du cyclohexane. La formation des produits de craquage (C1-C5) est réduite lorsque les dopants sont en petites quantités (0,5%), en plus grandes quantités, ils régénèrent les sites basiques (2%) et augmentent les produits de craquage. Le cyclohexane est adsorbé sur une paire de sites acide-base où a lieu la déshydrogénation. Les vanadates de magnésium ont été étudiés particulièrement dans l'oxydation du cyclohexane, ce sont, initialement, Kyng et coll. [98] qui ont mis en évidence les propriétés oxydéshydrogénantes de ces composés pour le butane puis pour le cyclohexane en 1991 [99]. Ils ont montré que les sélectivités en cyclohexène et en benzène dépendent de la nature des phases présentes dans le catalyseur; la phase orthovanadate s'avère être la plus sélective en produits de déshydrogénation, alors que la phase pyrovanadate de magnésium (V-O-V) où un oxygène en commun à deux tétraèdres, et facilement extractible, serait par conséquent responsable des sélectivités importantes en CO et CO_2 . La déshydrogénation du cyclohexane sur Ru-silice et Ru-graphite promus avec des sels alcalins a été étudiée par M. Kobayashi et coll. [100]. L'addition de KCN, LiCN et KCl augmente l'activité de Ru-silice et les sels NaCN, RbCN et CsCN n'ont aucun effet. Les sélectivités en benzène et en cyclohexène en présence de Ru-silice sont maximales pour un rapport atomique K/Ru=1. La caractérisation du catalyseur après test par RPE montre une correspondance entre les spectres RPE et l'activité, ce qui peut-être expliqué par la présence de l'ion carbonium qui est produit par la déshydrogénation, et qui est plus actif. Il est présumé que le promoteur KCN stabilise ce carbonium et que ces ions induisent l'ionisation du Ru et du cyclohexane. Dans le cas de la déshydrogénation du cyclohexane sur Pd-alumine et Pt-alumine, Maatman et coll. [101] ont montré que la réaction procède par la décomposition du réactif sur la surface du solide et que le cyclohexène est nécessairement l'intermédiaire. La fonctionnalisation du cyclohexane in situ en cyclohexanol et cyclohexanone en présence de H_2O_2 a été étudiée par Ki-

Won jun et coll. [102] sur des systèmes bimétalliques (Fe-Pd) et sur des oxydes de fer supportés sur silice. Ils ont montré que les rendements en cyclohexanol et en cyclohexanone dépendent de la nature des sels de fer, les nitrates sont inactifs et les autres sels exhibent une activité particulière. Fe_2O_3 ajouté en petites quantités est plus actif que lorsqu'il est ajouté en grande quantité. Sur le catalyseur Pd-Fe/Silice, le rendement en cyclohexanol varie entre 2,05 et 3,57% et le rendement en cyclohexanone entre 0,10 et 0,40%. L'oxydation sélective du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone et en acide adipique en présence de l'oxygène moléculaire, comme oxydant, à température modérée et sous pression a été étudiée sur les aluminophosphates dopés de Co par G. Sankar et coll. [103], ils montrent qu'il y a une corrélation entre l'activité et la quantité de Co (II) qui est oxydé en Co (III) sous air. Le cyclohexanol et le cyclohexanone sont les produits majoritaires à faible conversion et en début de réaction (120 min). Après 8h, une quantité significative d'acide adipique apparaît. Au delà de 8h, le cyclohexanol est oxydé en cyclohexanone qui est lui-même converti en acide adipique. Sur des catalyseurs de Pd, Pt, et Pt-Pd/ Al_2O_3 , J. Haro et coll. [104] ont montré que l'activité des solides bimétalliques est 5 fois plus petite que celle de Pt/ Al_2O_3 . La vitesse totale de conversion du cyclohexane diminue quand le Pt est additionné au Pd. Les produits de la réaction sont le benzène et l'hydrogène, aucun autre produit n'est détecté par chromatographie. C'est à la même conclusion, que Ch. Kordulis et coll. [105] ont abouti lors de l'étude de cette réaction sur Mo supporté sur Al_2O_3 , modifié par ajout de cations alcalins sous la forme réduite. Il a été montré que la conversion augmente avec le temps de réduction, où un état stationnaire est atteint après 5h. Toutefois il a été montré qu'une modification de Al_2O_3 , conduit à une diminution de l'activité. Seul le benzène est observé dans ce cas.

I-3 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Barzelius, Prog. Ann., 6, 369 (1826)
- [2] C. Marignac, C. R. acad Sci., 55, 888 (1862)
- [3] L. C. Pauling, J. Am. Soc., 51, 2868 (1929)
- [4] J. F. Keggin, Nature, 131, 908 (1933); Proc. Roy. Soc., A, 134 (1934)
- [5] A. J. Bradley, J. W. I. lingroth, Proc. Roy. Soc. A 157, 113 (1936)
- [6] I. V. Kosevnikov, K. I. Matveev, Applied Catalysis 5, 135 (1983)
- [7] G. A. Tsigdinos, Methodicum Chemicum, F. Korte eds, 8 Academic Press, New York, (1976)
- [8] P. Rabette, D. Olivier, Rev. Chim. Min., 7, 181 (1970)
- [9] R. B. King. Inorganic Chemistry, 30 N°23, 4437 (1991)
- [10] K. Bruckman, J. M. Tatibouet, M. Che, E. Serwicka and J. Haber, J. Soc. Dalton Trans 947, (1990)
- [11] M. Misono, Materials Chemistry and Physics, 17, 103-120 (1987)
- [12] F. Ritschl and R. Fricke, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 1041-1053 (1987)
- [13] R. P. Singh, R. P. Khatri, J. Dubois, S-S. Gaur and M. Abe, J. Chem. Soc. Dalton Trans 947, (1990)
- [14] K. Eguchy, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, M. Takita, J. Catal., 101, 336 (1988)
- [15] I. V. Kozhevnikov, Russian Chemical Reviews, 56 (9), 811-825 (1987)
- [16] M. Otaki, T. Oneda, Sokubai Catalyst, 17, 13P (1975)
- [17] H. Hayashi, J. B. Moffart, J. Cata., 83, 192 (1983)
- [18] M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng, 29, 269-321 (1987)
- [19] M. Misono, Kagaku no Ryoiki, 35, 43 (1981)
- [20] G. Centi, Y. Lena, F. Trifiro, D. Ghoussoub, C. Aissi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, J. Chem. Soc Faraday Trans, 86 (15), 2775-2782 (1990)
- [21] H. K. El shamy, M. F. Iskander, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1227 (1983)
- [22] M. Ai, J. Catal., 71, 88 (1981)
- [23] Y. Saito, P. N. Cook, H. Niiyama, E. Echigoya, J. Catal. 95, 49 (1985)

- [24] K. Piepgrass, J. N. Barrows, M. T. Pope, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 10, (1989)
- [25] R. Massart, G. Hervé, Rev. Chem. Min., 5, 501 (1969)
- [26] G.A. Tsigdinos, C.G. Hallada, Inorg. Chem., 7, 437 (1968)
- [27] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigouya, J. Cat. 89, 196 (1984)
- [28] M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda, E. Echigouya, J. Cat. 86, 173 (1984)
- [29] M. Misono, N. Mizuno, K. Komaya, Proceed 8th Int. Cong. Cat. Berlin, Vol V, 487 (1984)
- [30] M. Misono, Catalysis by acids and bases, Elsevier, Amsterdam, 147 (1985)
- [31] L. P. Kazanskii, M. A. Fedotov. IV. Potapova; Doklady Akademii Nauk SSSR, 244(2), 372(1979)
- [32] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono; J. Phys. Chem, 94, 890(1990)
- [33] H. Niiyama, H. Tsuneki, E. Echigouya, Chem. Lett. 645, et 1183 (1978)
- [34] M. Ai, Applied Catalysis, 4, 245-256 (1982)
- [35] Y. Ono, Perspectives in Catalysis, Blackwell Scientific Publication, 431-464 (1992)
- [36] H.G. Jerschewitz, E-Alsdorf, H. Fichter, W. Hanke, K. Jancke, G.Olmann, Z. Anorg. Allg. Chem; 526, 73 (1985)
- [37] R. Fike, H. G. Jerschewitz, G.Olmann; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 82, 3479 (1986)
- [38] K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda; Chem. Lett.; 151, (1980)
- [39] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, J. Mater. Chem. 2 (9) 971-978 (1992)
- [40] C. Rochiccioli-Deltcheff, M. Fournier, J. Chem. Soc. Faraday Trans; 87, (24) 3913-3920, (1991)
- [41] D. Goussoub, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et Flandres- Artois (1995)
- [42] G. M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, Acta. Cryst . B33, 1038 (1977)
- [43] M. Misono, T. Okuhara, N. Mizuno, stud. Surf. Sci. Catal. 44, 267-278 (1989)
- [44] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, J. Catal. 77, 169-179 (1982)]

- [45] C.J. Clark, D. Hall, *Acta. Cryst.*, B32, 1545 (1976)
- [46] H. D'Amour, R. Allman, *Z. Krist.*, 143, 1 (1976)
- [47] M. R. Spirlet, W. R. Busing, *Acta Cryst.*, B34, 907 (1978)
- [48] C. Feumi-Jantou, hèse de l'Université Paris VI (1989)
- [49] J. G. Highfield, B..K. Modnett, J.B. Mac Monagle, J. B. Moffart, *Pro. 8th Inter. Cong. Catalysis, Berlin* 5611 (1984)
- [50] R. B. King, *Inorganic Chemistry*, 30, (23), 4437 (1991)
- [51] G. M. Brown, M. -R. Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy ; *Acta Cryst.*, B3 1038(1977)
- [52] M. Misono, Y.Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda; *Chem. Lett.*, 709(1978)
- [53] G B McGarvey, N. J. Taylor, J. B. Moffat; *J. Mol. Cat.*, 80, 59 (1993)
- [54] J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, 52, 169 (1989)
- [55] J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough; *J. Catal.*, 106, 1(1987)
- [56] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kassai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Sco. Jpn.*, 55, 400 (1982) *Chem. Lett.*, 391 (1981)
- [57] M. T. Pope and A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 30, 34-48 (1991)
- [58] N. Mizuno, T. Watanabe, M. Misono, *the Journal of Physical Chemistry*, 89, N°1, 80 (1985)
- [59] M. Akimoto, Y.Tsuchida, E. Echigouya, *Chem. Lett.*, 1205 (1981)
- [60] G. B. Mc Garvey and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 132, 100-116 (1991)
- [61] F. Cavani and F. Trifiro, *Catalysis: Selective Oxydations Of C₄ paraffins*, The Royal Society of Chemistry Eds., 11, 246 (1994)
- [62] E. A. Mamedov and V. Cortes Corberan, *Oxydation dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalyst* *Appl. Catal.*, A 127, 1(1995)
- [63] B. Grybowska-Swierkosz, F. Trifiro and J.C. Vedrine, *Special issu, Appl. Catal.* 157, N°1-2 (1997)
- [64] I. M. Dahl, K. Grande, K. J. Jens, E. Rytter, and A. Stlagytem, *Catal.*, 77, Appl. 163 (1991)
- [65] J. Moffat, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 65

- [66] M. Ai, « Proc 8th Intern. Congr. Catal., 1984 » Vol. V, P487
- [67] N. Mizuno, D. J. Suh, W. Han, T. Kudo, J. of Molecular Catalysis A 114
(1996) 309-317
- [68] J.G. McCarty, A.B. MCEwen, M.A. Quinlan Studies in Surface Science and
Catalysis, 55, 405 (1990)
- [69] I. Matsusura, Y. Utsumi, T. Doi, Y.Yoshida. Appl. Catal., 47, 299 (1989)
- [70] T. Ito, J. Wang, C.H. Lin, J.H. Lunsford. J. Am. Chem. Soc. 107, 5062 (1985)
- [71] C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko. J. Catal., 103, 311 (1987)
- [72] M.M. Khan, G.A. Somorjai. J. Catal., 91, 263 (1985)
- [73] E. M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P .H. Kasai. J. Catal. 52, 116-
132
(1978)
- [74] J.H. McClain (Unio Cabride) brevets canadiens 1 229 351 et 1 229 352 (1987)
- [75] M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, P. Courtine New
developments in Selective Oxydation, Louvain 8-10/4/19991, Preprints
- [76] A. Erdohelhyi, F. Maté, F. Solymosi. Catal. Letters, 8, 229-236 (1991)
- [77] H.X. Dai, C.F. Ng, and C.T. Au Studies in Surface Science and Catalysis 130
(2000)1757-1762
- [78] H.H. Kung, Advances in Catalysis, 40, (1994) 1-35
- [79] S.Wang, K. Murata, T. Hayakawa, S. Hamakawa and K. Suzuki, Studies in
Surface Science and Catalysis 130 (2000)1829-1834
- [80] N. Boisdron, Thèse de l'Université des Sciences et Technique de Lille Flandres-
Artois (1991)
- [81] H. Krieger, L.S. Kirch (Rohm and Haas) US Patent, 4 260 822 to Rohm and
Haas (1981)
- [82] G. Centi et F. Trifiro, Cat. Sci. Techn. Proc., Tokyo Conf. 1st, 225-230 (1990)
- [83] Mamoru Ai , J. Catal. 101, 389-395 (1986)
- [84] L. Jalowiecki-Duhamel, A. Ponchel, Y. Barbaux ,J. Chim. Phys. 94, 1975-1983
(1997)
- [85] A. Corma, J.M. Lopez Nieto, and N. Paredes , J. Catal. 144, 425-438 (1993)
- [86] G. Centi, F. Trifiro , Catal. Today., 3, 151-162 (1988)

- [87] M.A. Chaar, D. Patel, H.H Kung , J. Catal., 109, 463-467 (1988)
- [88] D. Siew-Hew-Sam, V. Soenen, J.C. Volta , J. Catal., 123, 417-435 (1990)
- [89] S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, WO 90 14325 A1 (1990) ou US 5 191 116
(1993) to Asahi Chemecal Industry Co
- [90] Kuroda Toru, Okita Motomu, JP Patent, 04059739 A 1990) to Mitsubishi
Rayon K.K.
- [91] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, Appl. Catal. A: General 118, L1- L4
(1994)
- [92] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, J. Chem. Soc. Commun., 1411, 2 (1994)
- [93] Elmer.... J. Catal. , 164, 8-35 (1996)
- [94] R. Maggiore, J. Catal. , 60, 193-203 (1979)
- [95] H.D. Lanh, J. Catal., 129, 58-66 (1991)
- [96] J. Fung, J. catal., , 166-172 (1996)
- [97] R. C. Chang, M. Wang , J. Catal, 107, 195-200 (1987)
- [98] M.A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, J. Catal. 105, 483-467 (1987)
- [99] M.A. Chaar, D. Patel, M. C. Kung, H. H. Kung, J.Catal. , 128, 287-291 (1991)
- [100] M. kobayashi ..., J. Catal., 38, 394-401 (1975)
- [101] R. W. Maatman, P. Mahaffy, P. Hoekstra and C. Addink, J. Catal. 23, 105-117
(1971)
- [102] Ki-Won jun, Appl. Catal. A , 96, (1993)269-278
- [103] G. Sankar,...Catal. Lett. 55 (1998) 15-23
- [104] J. Haro,...J. Catal., 45, 326-331 (1976)
- [105] Ch. Kordulis. Appl. Catal. 15 (1985)301-315.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

I TECHNIQUES EXPERIMENTALES

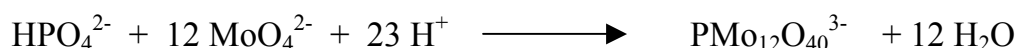
II-1 METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

II-1-1 Synthèse des hétéropolyacides

a- $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$:

L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, est préparé à partir du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ synthétisé à partir du molybdate de sodium et de l'acide orthophosphorique selon les méthodes décrites dans la littérature [1,2,3,].

La synthèse de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se déroule en deux étapes . La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



Première étape: Synthèse du sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}, x\text{H}_2\text{O}$

290,5 g (1,2 mol) de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 420 ml d'eau ; 6,8 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) concentré (85 %, 14,8 M soit 0,1 mole de P), puis 284 ml d'acide perchlorique (HClO_4) à 70 % (11,7 M soit 3,3 moles) sont ajoutés à la solution précédente. Le sel dissodique précipite. Après refroidissement à la température ambiante, le précipité est filtré puis séché à l'air.

Deuxième étape: Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther.

250 g (0,13 mol) du sel acide obtenu ci-dessus sont dissous dans 300 ml d'eau acidifiée par 75 ml d'acide chlorhydrique concentré (2 M), 400 ml d'éther sont ajoutés à la solution obtenue. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est évaporé sous agitation à température ambiante. La solution est laissée à cristalliser à froid (4 °C).

Les cristaux formés au bout de quelques jours sont recueillis par filtration. Les cristaux sont broyés et la poudre de couleur jaune-vert est séchée à l'air. L'hydrate à 13 molécules d'eau est finalement obtenu et conservé à sec et à froid.

b- $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$:

La synthèse de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ nécessite trois étapes :

Première étape: Préparation de l'hétéropolyanion en solution acide[4,5].

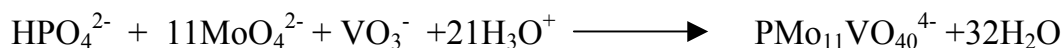
Deuxième étape: Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther[6].

Troisième étape: Cristallisation à froid.

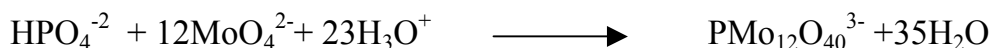
Principe:

La méthode de synthèse a été décrite par P. Courtin[7]. Elle consiste en l'acidification du mélange vanadate, molybdate et phosphate dans les conditions stœchiométriques, elle conduit à un mélange d'espèces qui dépend du degré d'acidification et de la concentration des ions constituants.

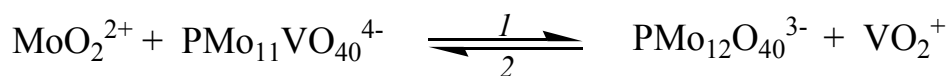
La réaction globale s'écrit :



Elle est concurrencée par la réaction de formation de l'ion 12-molybdophosphorique qui s'écrit :



L'équilibre global est fortement déplacé dans le sens (1)



L'extraction d'un étherate permet d'enrichir le mélange en espèce $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$.

Le mode opératoire consiste à préparer trois solutions en parallèle[1,8,9].

Solution 1 : 12,2 g de métavanadate de sodium NaVO_3 (0,1mole) sont dissous dans 500 ml d'eau distillée bouillante, puis 17,8g de monohydrogénophosphate de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés. La solution, ainsi obtenue, est refroidie jusqu'à la température ambiante.

Solution 2 : 266g de molybdate de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,1mole) sont dissous dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante.

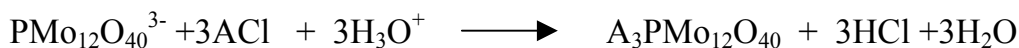
Solution 3 : 400 ml d'HCl concentré (12M).

La solution (1) est acidifiée rapidement par 10 ml d'HCl (solution 3), l'ajout goutte à goutte de la solution (2) et le reliquat de la solution (3) conduit à l'obtention d'une solution rouge orangée. On laisse la solution refroidir à température ambiante. L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est extrait à l'éther, on lui ajoute une quantité d'eau équivalente à la moitié de son volume, le mélange est mis sous agitation afin d'évaporer l'éther et permettre son démixage, puis on laisse cristalliser la solution à froid (4°C). L'acide recueilli est sous forme de cristaux rouges.

II-1-2 Synthèse des hétéropolysels

a- $\text{A}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{K}^+$ et NH_4^+

Le procédé utilisé est la synthèse par voie aqueuse [10]. Il y a un échange du proton par un cation alcalin ou un ion ammonium.



La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel, à partir d'une solution de l'hétéropolyacide et d'un agent précipitant contenant le cation désiré. La réaction de précipitation suivante est applicable à tous les sels alcalins et les sels d'ammonium.

10g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont dissous dans 50 ml d'eau (solution 0,1M), on lui ajoute une solution aqueuse de ACl 5M goutte à goutte dans les rapports stœchiométriques. le précipité formé est lavé puis séché sous vide.

b- $\text{A}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$ et NH_4^+

Le protocole de préparation des sels de type $\text{A}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ est le même que celui de $\text{A}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

c- $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$: avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$

Des ions mixtes de type $(\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40})^{6-}$ ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature [11]. Le mode opératoire consiste à dissoudre 48,75g de paramolybdate d'ammonium dans 250 ml d'eau distillée à 50°C. Afin d'éviter la formation du 6-molybdonickelate, la synthèse est effectuée aux environs de 0°C. Le mélange $[\text{H}_3\text{PO}_4(1\text{M}), \text{H}_2\text{SO}_4 (0,5\text{M}) \text{ et } \text{MSO}_4 (1\text{M}) \{ \text{M}=\text{Ni}, \text{Co} \}]$ est introduit lentement dans la solution aqueuse de paramolybdate d'ammonium à 0°C. Les sels d'ammonium sont précipités immédiatement par les nitrates d'ammonium (NH_4NO_3)

II-1-3 Synthèse des sels mixtes : $\text{A}_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{A}_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avec $\text{A}=\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ et $\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$

La méthode de préparation des échantillons dopés au nickel et au fer est décrite par Mizuno et coll.[12]. Le métal de transition est ajouté sous forme d'une solution aqueuse de nitrate ($0,08 \text{ mol.l}^{-1}$) à la solution acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ($0,06 \text{ mol.l}^{-1}$) à température ambiante, puis les solutions aqueuses de carbonate de césium ($0,08 \text{ mol.l}^{-1}$) et ($0,08 \text{ mol.l}^{-1}$) de NH_4Cl , sont lentement ajoutées dans les rapports stœchiométriques à 50°C. Le précipité formé est séché à l'aide d'un évaporateur rotatif à 50°C sous vide. Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieure.

II-2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE : SURFACE BET ET POROSITE

La texture d'un solide est définie par :

- * sa surface spécifique, ou aire accessible par unité de masse, qui est la somme des surface externes et internes.
- * son volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intragranulaires.

- * la distribution des tailles des pores qui est représentée par la répartition du volume ou de la surface en fonction de la taille des pores. La distribution poreuse dépend beaucoup de la forme réelle des pores.

- * la forme des pores, qui peut être cylindrique, sphérique, en fente, ou en forme de bouteille,

Il est possible de déterminer ces divers paramètres caractérisant un corps poreux à partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la surface du solide à étudier. La connaissance de ces propriétés s'avère particulièrement importante en catalyse hétérogène puisque l'activité catalytique dépend principalement de la surface active disponible et que le nombre, la forme et les dimensions des pores influencent l'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité des produits de la réaction, l'empoisonnement et la stabilité du catalyseur.

II-2-1 Mesure de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique ont été déterminées par la méthode B.E.T [13] à un point sur un appareil Quantasorb Junior. Les échantillons ont subi un dégazage sous un flux d'hélium à 120°C pendant une demi-heure avant chaque mesure. Les adsorptions ont été réalisées à la température de l'azote liquide et les désorptions à la température ambiante.

II-2-2 Porosité

Les propriétés texturales des catalyseurs sont des données importantes pour la compréhension de leur comportement catalytique. En effet, la taille des particules et la porosité du solide ont une influence directe sur le nombre des sites actifs.

Les différents paramètres caractérisant un corps poreux sont :

- * la surface spécifique ou surface accessible par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes (géométriques) et internes (surface développée par les parois des pores) des grains.

- * le volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intragranulaires.

* la distribution des tailles des pores. Elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Cette distribution dépend fortement de la forme réelle des pores[16].

II-3 CARACTERISATIONS PHYSIQUES

II-3-1 Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes ont été enregistrés en réflexion à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius "DIFRACTIS 581" équipé d'une anticathode du cuivre (radiation $K\alpha$: $\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Les conditions générales d'acquisition des spectres correspondent à une plage angulaire (2θ) allant de 5 à 80° avec des pas de 0,02° et une durée d'acquisition de 1,05 s par pas. Les paramètres de maille ont été affinés par un programme basé sur la méthode des moindres carrés.

II-3-2 Analyse par spectroscopie Infrarouge :

Cette technique est largement utilisée dans l'étude des hétéropolyanions, la structure de Keggin présente des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans la région spectrale 1200 - 300 cm^{-1} . Selon la littérature[17,18], les bandes de vibration caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

* vibrations du squelette entre 600 à 334 cm^{-1} .

* vibrations métal-oxygène :

P-O_a à 1060 cm^{-1} avec un épaulement à 1075 cm^{-1} pour l'ion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{-4}$

Mo-O_t oxygène terminaux à 960 cm^{-1}

Mo-O_b-Mo jonction par sommets à 860 cm^{-1}

Mo-O_c-Mo jonction par arêtes à 780 cm^{-1}

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier de type BIO-RAD FTS 165 dans la gamme 4000 à 250 Cm^{-1} . Le spectromètre fonctionne en simple faisceau, la source utilisée est un LASER He-Ne. Les spectres ont été effectués par transmission à travers une pastille d'échantillon dilué dans KBr.

II-3-3 Analyse par spectroscopie Raman :

Les spectres Raman qui permettent de caractériser la structure primaire des hétéropolyanions ont été enregistrés sur un spectromètre DILOR XY. Le faisceau de lumière monochromatique polarisé émis par un laser Argon SPECTRAPHYSICS 2631 Version 3, à faible puissance, est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope. Une pincée de poudre de l'échantillon sous forme de poudre, légèrement tassée sur une lame de verre a été analysée. Le spectre de lumière diffusée est dispersé par un système de trois réseaux optiques successifs et analysé en intensité par un détecteur CCD multicanal permettant l'enregistrement des fréquences dans une région d'environ 600 cm^{-1} . La résolution spectrale, avec des fentes d'entrée de $100\text{ }\mu\text{m}$ est de l'ordre de 1 cm^{-1} et l'élargissement expérimental des bandes de $3,15\text{ cm}^{-1}$ environ. Le réglage du spectromètre est testé sur la position de la bande du silicium ($521,5\text{ nm}$), obtenue avec un monocristal de haute qualité.

II-3-4 Caractérisation par la spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Cette technique permet de connaître les concentrations relatives des différents constituants d'un solide dans les premières couches superficielles ($15\text{-}50\text{ Å}$) par rapport au volume. Elle permet aussi de connaître les degrés d'oxydation des différents éléments. L'échantillon ne subit aucun prétraitement avant l'analyse, il est pressé sur un support recouvert d'une feuille d'indium et analysé sous vide (10^{-8} torr), dans un spectromètre Leybold LHS10 à température ambiante. La source de rayon X utilisée est la raie $K\alpha_1\alpha_2$ de l'aluminium d'énergie égale à $1486,6\text{ eV}$. Les stoechiométries sont calculées à partir des mesures d'intensité des pics par rapport au molybdène pris comme référence.

II-3-5 Caractérisation par la résonance magnétique nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire s'appuie sur l'existence de moments magnétiques nucléaires que possèdent certains éléments. Un champ magnétique B_0

appliqué à un ensemble de spins nucléaires conduit à une orientation de ceux-ci et à une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du système de spins. Dans les solides, les fréquences de résonance dépendent de l'orientation de B_0 par rapport aux axes du réseau cristallin. Les orientations des cristallites sont distribuées d'une manière aléatoire, ce qui conduit à des raies de résonance extrêmement larges [19]. La RMN du solide a un grand intérêt en catalyse [20], elle est adaptée à l'étude des composés amorphes ; c'est une méthode d'analyse quantitative, elle donne la proportionnalité directe de l'intensité du signal au nombre de noyaux contribuant [21] ; et des informations structurales du noyau étudié [22]. Le grand intérêt de la RMN du solide est que les interactions dans la matière condensée peuvent être observées et exploitées. Pour moyonner les multiples interactions présentes en RMN pour les espèces solides, la technique à l'angle magique est couramment utilisée (Magic Angle Spinning) (MAS). Son principe est de faire tourner l'échantillon d'un axe incliné d'un angle de $54^{\circ}44'11''$ par rapport au champ magnétique B_0 . Cet angle est appelé angle magique car il annule le terme $(3\cos^2\theta-1)$ impliqué dans l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique et dans une moindre mesure dans les interactions quadripolaire et dipolaire.

II-3-6 Résonance paramagnétique électronique (RPE):

L'appareil employé est un Varian , le signal de l'échantillon est modulé à 100 kHz. Le spectromètre fonctionne en bande X. La fréquence de résonance est voisine de 9,25 GHz. Les mesures sont réalisées à la température ambiante et à celle de l'azote liquide.

II-3-7 Analyses thermiques (ATG ; ATD)

Les techniques d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle sont fréquemment utilisées conjointement.

Le principe de cette méthode est de mesurer la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. 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.

L'appareil est constitué d'une électro-balance SETARAM TG-DTA 92 (figure-II-5) qui permet d'effectuer simultanément une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle, munie de deux nacelles en quartz, l'une contenant la référence, en l'occurrence de la silice, l'autre contenant l'échantillon. Les deux nacelles sont enfermées dans une enceinte étanche placée dans un four. L'enceinte est reliée à une rampe à vide qui permet l'admission et l'évacuation des gaz. L'électro-balance est connectée à un traceur servotrace qui enregistre les variations de masse de l'échantillon au cours des traitements thermiques. Environ 100mg de solide finement broyés sont chauffés sous flux d'azote (50ml/min) de la température ambiante jusqu'à 500°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

II-4 CARACTERISATIONS CHIMIQUES (ISOPROPANOL)

Le schéma de l'appareillage du test catalytique de décomposition de l'isopropanol est présenté sur la figure-II-1. Il est constitué d'un réacteur en verre Pyrex sous forme de U, deux chromatographes en phase gazeuse, un saturateur et une alimentation en gaz. L'isopropanol est ajouté à l'aide d'un saturateur maintenu à 17°C. La pression partielle d'isopropanol est réglée à partir du débit du gaz vecteur passant par le saturateur. L'analyse du mélange réactionnel s'effectue à l'aide de deux chromatographes en phase gazeuse équipés de deux détecteurs différents (FID et TCD). Le chromatographe équipé d'une colonne Poraplot Q et d'un détecteur FID permet de séparer les produits organiques, le deuxième chromatographe équipé d'une colonne Porapak R et d'un détecteur TCD permet la séparation des gaz N₂, O₂, CO₂ et H₂O.

Les conditions générales utilisées dans cette étude sont les suivantes :

- * masse du catalyseur : 100 mg
- * débit total : 30 cm³.mn⁻¹
- * pression partielle de l'isopropanol : 30 kPa

- * température de la réaction : 120°C
- * un prétraitement du catalyseur pendant une heure sous air à la température de 120°C.

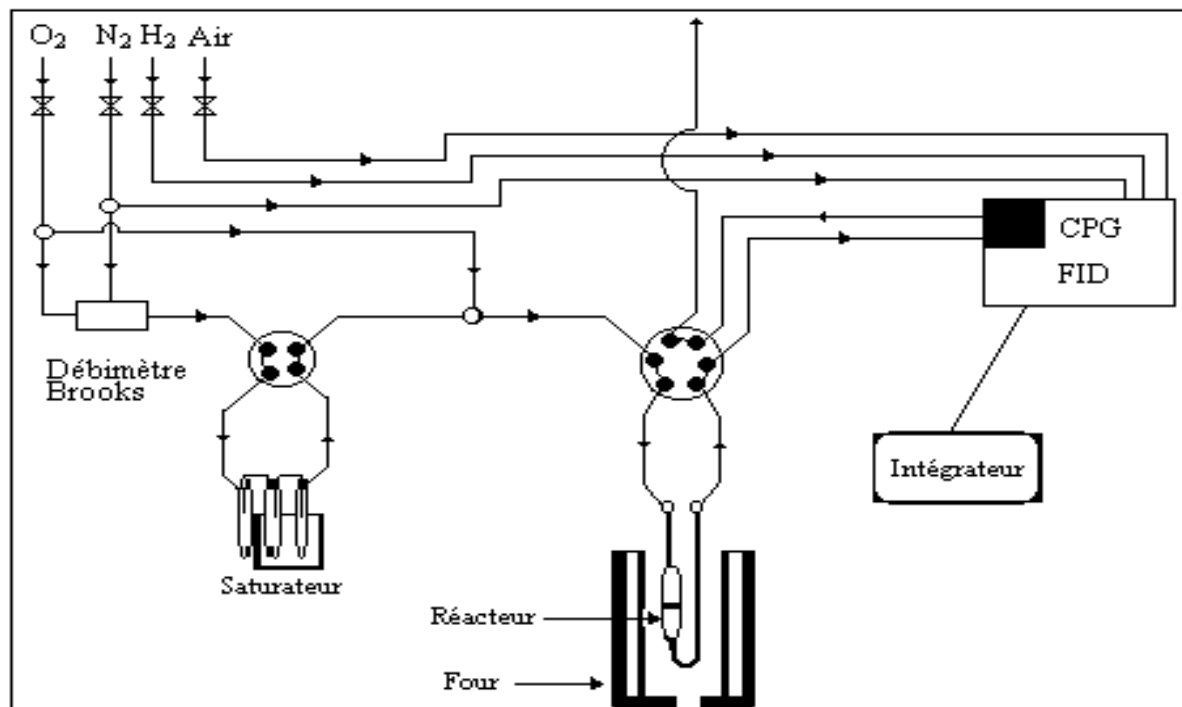


Figure-II-1 : Schéma du test catalytique de l'isopropanol

II-5 TEST CATALYTIQUE D'OXYDESHYDROGENATION (ODH) DU CYCLOHEXANE

Un test catalytique (figure-II-2) pour la réaction d'oxydeshydrogénation (ODH) du cyclohexane a été monté au cours de ce travail de thèse au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (USTHB). Les catalyseurs étudiés sont chauffés préalablement à la température de la réaction sous un courant d'oxygène pendant une heure avec une vitesse de montée en température de 5°C/min afin d'éviter la dissolution du catalyseur (HPA) dans son eau de cristallisation.

La réaction d'ODH du cyclohexane a été étudiée dans un domaine de température 200 - 400 °C. Le cyclohexane est ajouté à l'aide d'un saturateur maintenu à 7°C tout au long de la réaction. La pression partielle du cyclohexane est réglée à partir du débit du gaz porteur ($N_2 + O_2$) passant par le saturateur. Un TCD placé juste à la sortie du saturateur muni d'un enregistreur sert à vérifier la quantité du cyclohexane.

Les produits formés dans la réaction sont le benzène, cyclohexène, cyclohexadiène, hexane, méthane et le CO₂

L'analyse du mélange réactionnel s'effectue à l'aide de deux chromatographes en phase gazeuse équipés de deux détecteurs différents (FID et TCD). Toutes les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants afin d'éviter toute condensation.

Les conditions utilisées dans notre étude sont les suivantes :

- * une masse de 100 mg de catalyseur placée dans un réacteur en verre pyrex sous forme de U
- * un débit du mélange réactionnel de 2.l.h⁻¹ avec une pression partielle d'environ 40 mm Hg de cyclohexane
- * un rapport N₂ / O₂= 1

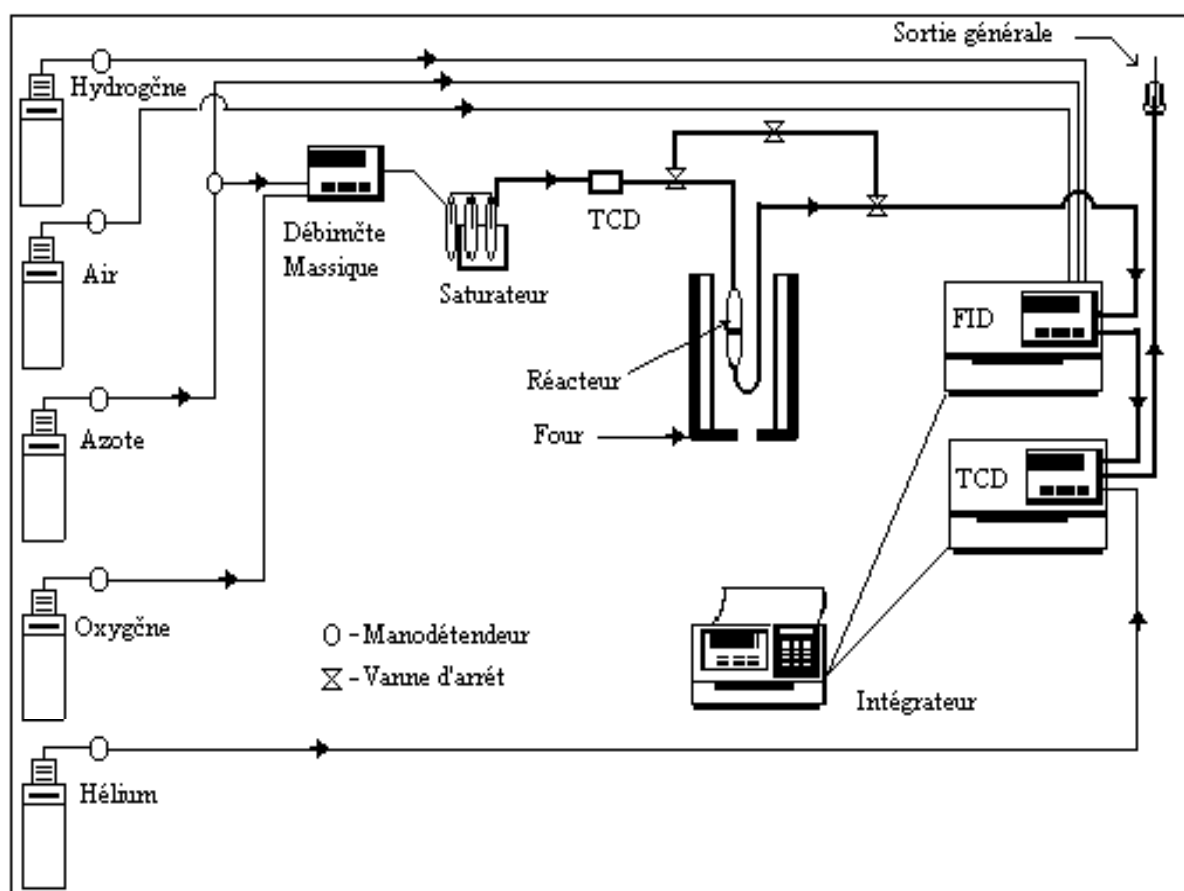


Figure-II-2 : Schéma du test catalytique d'ODH du cyclohexane

II-6 EXPRESSION DES RESULTATS CATALYTIQUES

II-6-1 Taux de transformation global de la réaction (conversion)(TTG)

C'est le nombre de mole de cyclohexane ayant réagis rapporté au nombre de moles de cyclohexane initial. Il est exprimé en pourcentage.

$$TTG (\%) = \frac{\text{Nombre de moles de cyclohexane transformés}}{\text{Nombre de moles de cyclohexane introduites}} \cdot 100 = \sum TT_i$$

II-6-2 Taux de transformation en produit i (TTi)

C'est la fraction de cyclohexane transformée en produit i.

$$TT_i (\%) = \frac{\text{Nombre de moles du produit i formé}}{\text{Nombre de moles de cyclohexane introduites}} \cdot 100$$

II-6-2 Sélectivité

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

$$S_i (\%) = \frac{TT_i}{TTG} \cdot 100$$

II-6-3 Vitesse de formation des produits:

Plusieurs vitesses de formation des produits peuvent être définies

- * Vitesse absolue de formation d'un produit: c'est le débit molaire de sa formation sans considération du catalyseur.
- * Vitesse volumique de formation d'un produit: c'est le débit molaire de sa formation, ramené à l'unité de volume du catalyseur.
- * Vitesse spécifique de formation d'un produit: c'est le débit molaire de sa formation ramené à l'unité de masse du catalyseur.
- * Vitesse intrinsèque de formation d'un produit: c'est le débit molaire de sa formation ramené à l'unité de masse de catalyseur et à l'unité de surface, c'est le rapport de la vitesse spécifique sur la surface spécifique.

La vitesse intrinsèque fournit les renseignements les plus utilisés sur le comportement catalytique dans l'étude comparée du catalyseur. Elle est directement liée aux nombres de sites actifs des catalyseurs et permet d'évaluer de manière comparative la force catalytique de ce dernier quand il s'agit de réaction de surface.

a- Détermination de la vitesse:

La vitesse absolue de formation d'un produit i (V_i) est donnée par la relation suivante :

$$V_i = D_0 \times T T_i$$

D_0 : débit molaire partiel du réactif avant réaction (mol.mn^{-1})

$T T_i$: taux de transformation du réactif en produit i

Calcul de D_0

D_0 se calcule en fonction du débit total de l'analyse avant réaction:

$$D_0 = D_t(\text{cn}) \times X_0 / 22700 \quad \text{avec}$$

D_0 : exprimé en mol.mn^{-1}

X_0 : fraction molaire du réactif dans le gaz avant réaction

$X_0 = P_0 / P_t$; P_0 : pression partielle de cyclohexane avant réaction.

P_t : pression totale du mélange gazeux avant réaction

$D_t(\text{cn})$ (en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$): débit molaire total du mélange réactionnel avant réaction ramené dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ Torr}$):

$$D_t(\text{cn}) = 273 \times D_t \times P_a / 760 \times T_a, \text{ avec/}$$

D_t : débit molaire total du mélange réactionnel (en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) dans les conditions de l'analyse (P_a , T_a)

P_a : pression ambiante ($P_a = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$) ($P_a = P_t$)

T_a : température ambiante en $^\circ\text{K}$ ($T_a = 293 \text{ }^\circ\text{K}$)

D_t exprimé en $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$, P_0 en Torr

$$D_0 = 273 \times D_t \times P_0 / 22700 \times 293 \times 760 \times 60 = K \times D_t \times P_0, \text{ avec}$$

$$K = 9.10^{-10} \text{ mol. cm}^{-1} . \text{s}^{-1} . \text{Torr}^{-1}$$

* Calcul de D_0 en fonction du débit total de l'analyse après réaction:

$$D_0 = K \times D_t \times \left(\sum_i P_i / n_i + P_{\text{cycl}} \right)$$

P_i : pression partielle du produit i (en Torr)

n_i : le nombre de mole du produit i que forme une mole du réactif

P_{cycl} : pression du cyclohexane après réaction

b- Détermination de la vitesse absolue d'un produit:

$V_i = D_0 \times T T_i$, $T T_i = P_i/P_0$, $D_0 = K \times D t \times P_0$, il résulte que

$$V_i = K \times D t \times P_i$$

$V(\text{spécifique})_s$ (en $\text{mol. g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) = $K \times D t \times P_i / m$

$V(\text{intrinsèque})_i$ (en $\text{mol. g}^{-1} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) = $K \times D t \times P_i / m \times S_{\text{BET}}$

P_i : pression partielle du produit i (exprimée en Torr)

m : masse du catalyseur (en g)

S_{BET} (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

II-6-4 Energie d'activation apparente:

L'énergie d'activation est donnée selon la loi d'Arrhenius :

$$V = k \times \exp(E_a/RT)$$

V : vitesse de la réaction

k : constante, fonction des pressions partielles, indépendante de la température

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température de la réaction en $^{\circ}\text{K}$

Le tracé de la courbe $\ln(V) = f(1/T)$ est une droite de pente $-E_a/R$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Blouet, Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille 1994
- [2] B. Chelighem, Thèse doctorat de l'université de Paris 6 1997
- [3] I. Andrieli, Thèse Doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille 1997
- [4] P. Souchay: "Ions Minéraux Condensés", Masson et Cie eds Paris 90 (1969)
- [5] C. Rochiccioli, Deltcheff, M. Fournier, R Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem, 22, 207 (1983)
- [6] E. Drechsel, Ber, 20, 1452 (1887)
- [7] P. Courtin, Rev. Chim. Min, 8, 75 (1971)
- [8] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. hervé, M. Fournier, J. Chim. Phys, 92, 1442, (1995)
- [9] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, Inorg. Chem, 7 (3), 437 (1968)
- [10] EM. Mccarron, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 336 (1986)
- [11] Mlle Michèl Leyrie, M. Fournier et R. Massart, CR. Acad. Sc.Paris 273 19971
- [12] N. Mizuno, M. Tateishi et M. Iwamoto, J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1411 (1994)
- [13] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- [14] S. Brnauer, L.S. Deming, W..S Deming et E. Teller, J. Chem. Soc., 62 (1940) p 1723
- [15] J. H. DE Boer. The shapes of capillar, p. 68 à 94 dans The structure and propreties of porous materials, édité par D. H. Everett, Butterworths, London (1958), 389 pp.
- [16] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, (1951), p 405.
- [17] G.B. Mc Garvey, N.J. Taylor, J.B. Moffat, J. Mol. Catal, 80 59-73(1993)
- [18] C .Rocchicipli-Deltchef, R. Thouvenot, R. Franck, Spectochim. Acta, 32A 587

(1976)

[19] N.J. Clayden, *Chemica Scripta* 28, 211-227 (1988)

[20] S.W. Homans, *A Dictionary of concept in NMR*, Clarendon Press. Oxford
(1989)

[21] A.T.Bell, A. Pines, «*NMR technique in catalysis*», Marcel Dekker, New-York
(1994)

[22] H. Eckert, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 93, 6796-6805 (1989)

CHAPITRE III

CARACTERISTIQUES TEXTURALES, STRUCTURALES ET OXYDO-REDUCTRICES DES HETEROPOLYANIONS ETUDIES

CHAPITRE III

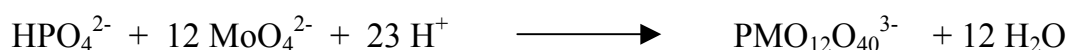
III- CARACTERISTIQUES TEXTURALES, STRUCTURALES ET OXYDO-REDUCTRICES DES HETEROPOLYANIONS ETUDIES

III-1 SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

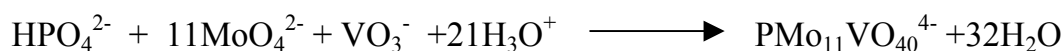
Nous rappelons succinctement les équations chimiques des synthèses des polyoxométallates.

III-1-1 Synthèse des hétéropolyacides

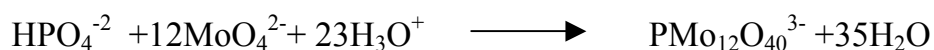
a $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$:



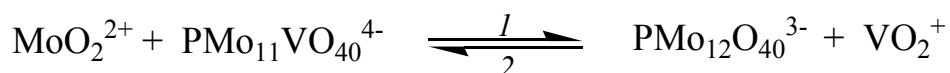
b $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$:



Elle est concurrencée par la réaction de formation de l'ion 12 molybdophosphorique qui s'écrit :

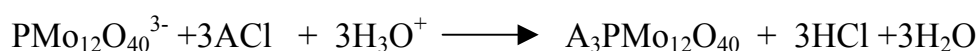


Un équilibre global fortement déplacé dans le sens (1)

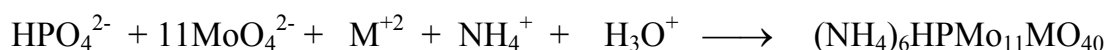


III-1-2 Synthèse des hétéropolysels

a- $\text{A}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{A}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avec $\text{A} = \text{Cs}^+$, K^+ et NH_4^+



b- $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$: avec $\text{M} = \text{Ni}$, Co



III-2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE : BET, POROSITE

III-2-1 Mesure de surface spécifique

A- Les acides

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau-III-1. Il ressort de ce tableau que les hétéropolyacides sont des composés aporeux ou présentant une très faible porosité ($<5 \text{ m}^2/\text{g}$). Leur surface spécifique est très faible en raison de la présence d'eau d'hydratation qui est une eau de cristallisation. Il a été montré dans la littérature[1] que l'évolution de la surface spécifique des acides en fonction du traitement thermique est importante.

Tableau-III-1 : Aire spécifique des acides

Acide	Surface spécifique (m^2/g)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	3
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	5

B- Les sels alcalins et d'ammonium

Le tableau-III-2 regroupe l'ensemble des mesures de surface spécifique des sels synthétisés. Contrairement aux acides, ces derniers ont une aire spécifique élevée, ce qui laisse suspecter l'existence d'une microporosité au sein de l'HPA. En effet, Moffat et Col.[2,3] ont mis en évidence par mesure d'adsorption d'azote, dans le cas des sels neutres d'alcalin de taille importante et d'ammonium, la présence de micropores quand les échantillons sont traités pendant 2h à 200°C sous un vide 10^{-5} Torr. Quand aux sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$, leur surface spécifique est comparable à celle des acides. La faible surface spécifique obtenue pour ces deux sels semble être liée à leurs mode opératoire qui diffère de celui des autres sels obtenus par précipitation à partir de l'acide.

Tableau-III-2 : Aire spécifique des sels alcalins et sels d'ammonium

Sels	Surface spécifique (m ² /g)
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	224
K ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	220
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	192
Cs ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀	240
Rb ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀	190
(NH ₄) ₃ HPMo ₁₁ VO ₄₀	136
(NH ₄) ₆ HPMo ₁₁ NiO ₄₀	3
(NH ₄) ₆ HPMo ₁₁ CoO ₄₀	1

C- Les sels mixtes

Les surfaces spécifiques des sels mixtes déterminées par la méthode de BET sont inférieures à celles des autres sels (tableau-III-3). Cette diminution a été signalée dans la littérature [4]. Elle serait due à l'occupation des pores par les ions Fe³⁺ et Ni²⁺, ce qui entraînerait un entassement de la structure. De même la stœchiométrie de l'agent précipitant a une influence considérable sur la surface de ces solides. On observe que le fer a un effet positif sur la surface spécifique du solide qui contient un contre-ion ammonium, alors que la présence du nickel l'a diminue.

Tableau-III-3 : Aire spécifique des sels mixtes

Sels mixtes	Surface spécifique (m ² /g)
(NH ₄) _{2,5} Fe _{0,08} H _{0,26} PMo ₁₂ O ₄₀	215
(NH ₄) _{2,5} Ni _{0,08} H _{0,34} PMo ₁₂ O ₄₀	83
Cs _{2,5} Ni _{0,08} H _{0,34} PMo ₁₂ O ₄₀	78
Cs _{2,5} Fe _{0,08} H _{0,26} PMo ₁₂ O ₄₀	51
Cs _{2,5} Fe _{0,08} H _{1,26} PMo ₁₁ VO ₄₀	51

Nous constatons que la texture des solides dépend du mode de préparation. Les hétéropolysels (NH₄)₆HPMo₁₁NiO₄₀ et (NH₄)₆HPMo₁₁CoO₄₀ préparés par précipitation

à partir du molybdate d'ammonium et des nitrates d'ammonium sont aporeux. La surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. est de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. En revanche, l'aire spécifique des hétéropolysels synthétisés par échange du proton de l'acide par le cation alcalin ou l'ion ammonium est importante. C'est la raison pour laquelle nous exposerons les résultats concernant l'état de porosité des hétéropolysels synthétisés via l'acide. L'exploitation complète des isothermes d'adsorption/désorption des hétéropolysels que nous avons étudiés se rapproche en général de celle des isothermes de type IV ce qui indique que ces sels présentent des mésopores de type plaquettaire. La courbe de la figure-III-1 est représentative du type d'isothermes rencontrés. La transformée de BET (figure-III-2) de cette isotherme conduit à une surface spécifique élevée, ce qui confirme la présence de micropores.

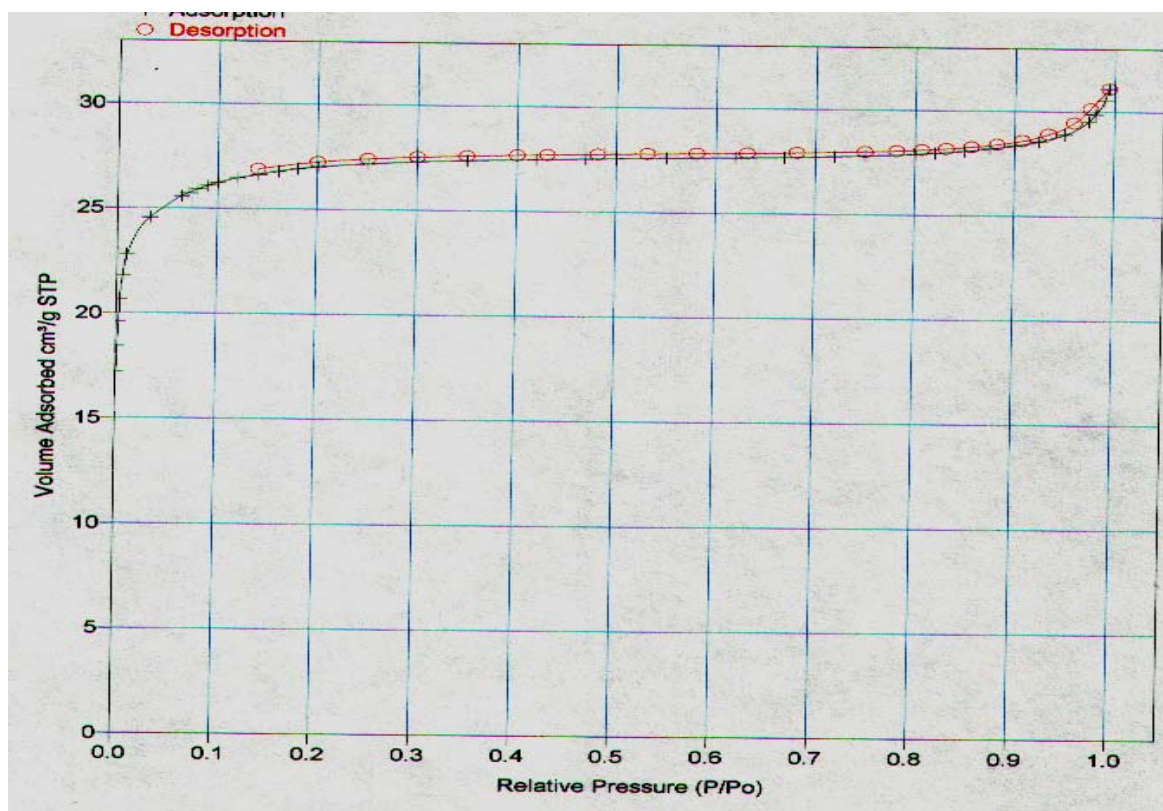


Figure-III-1 : Isotherme de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

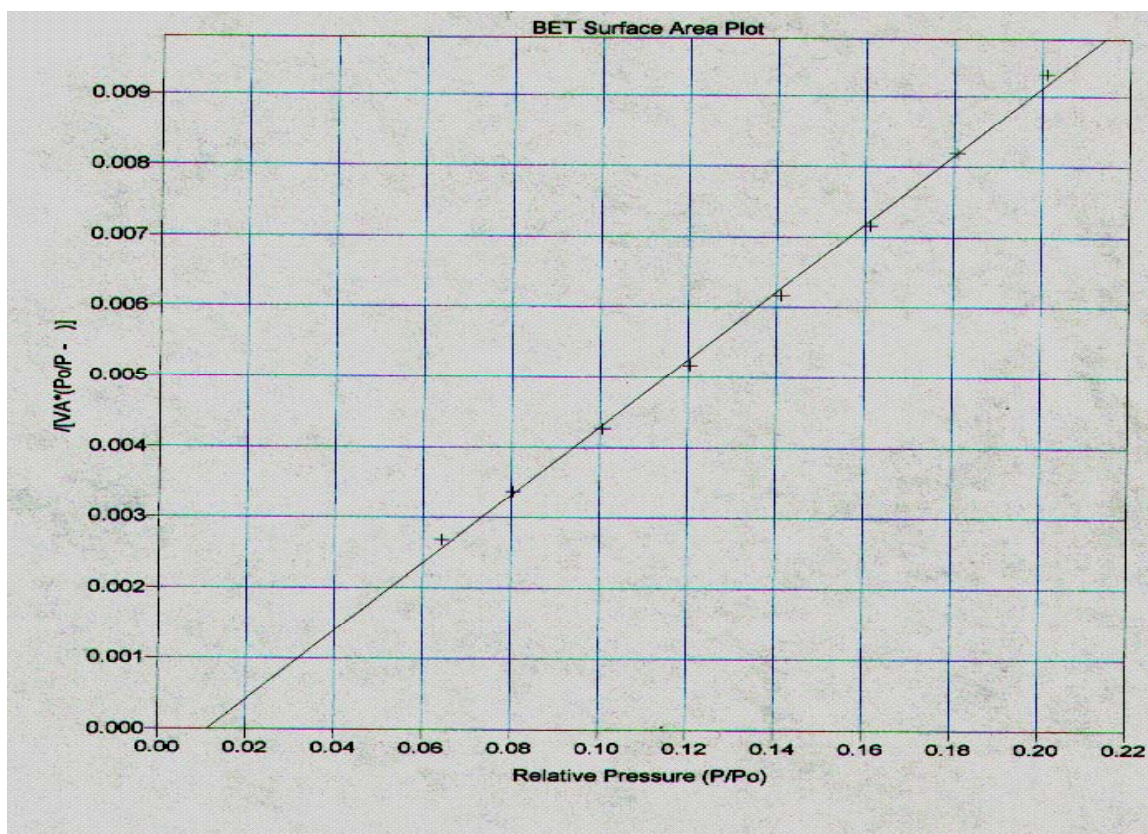


Figure-III-2 :La transformée de BET de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

III-2-2 Porosité:

La porosité des hétéropolysels alcalins a été étudiée par G.B. Moffat et coll. [5,6]. Les micropores semblent dominants avec la présence des mésopores non négligeable pour les sels de césium. Les auteurs suggèrent que la porosité diminue sous l'effet du traitement thermique, elle dépend aussi du mode opératoire. Les hétéropolysels préparés avec un excès de cation donnent naissance à une microporosité élevée, contrairement aux sels préparés avec un déficit cationique [7]. Les micropores passent inaperçus. Afin de vérifier leurs existence, nous avons calculé la constante C_{BET} pour vérifier que nous étions dans de bonnes conditions pour tracer les courbes t-plot d'après la définition de Boer et Halsey (C_{BET} élevée). Les résultats obtenus pour les différents échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau-III-4. Un exemple de courbe t-plot est représenté dans la figure-III-3.

Les courbes t-plot sont de type III, le volume adsorbé est inférieur au volume nécessaire à la formation de la couche d'épaisseur t. Ce fait ne peut s'expliquer que par

la diminution de la surface accessible à la vapeur au cours de l'adsorption. Il y a donc diminution de la surface accessible à la vapeur, et par conséquent, du volume adsorbé aux pressions élevées. Le phénomène observé confirme la présence des micropores. Il est à signaler que le sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente une hystérésis à basse pression ($P/P_0 = 0,4$). D'après la littérature [8], ce phénomène provient d'un glissement des nanocristallites à l'intérieure des sphérules.

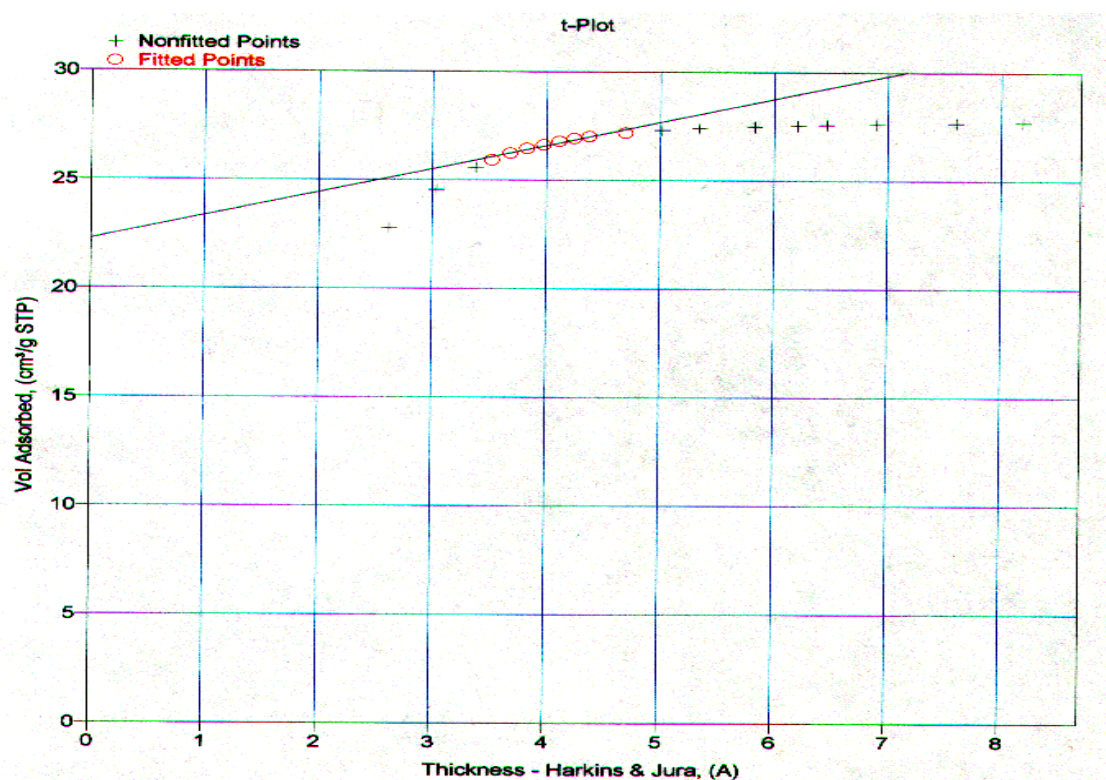


Figure-III-3 : Courbe t-plot de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption a été réalisée par la méthode de B.J.H. à l'aide d'un programme qui permet de simuler les isothermes et ainsi de calculer le rayon des pores, le volume poreux et de la distribution de la taille des pores dans l'hypothèse d'un modèle de pores cylindriques. Les figures-III-4 et III-5 représentent un exemple de courbe de distribution de la taille des pores. Les résultats de l'analyse obtenus pour les échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau-III-4.

Tableau-III-4: Caractéristiques textuelles de certains hétéropolycomposés:

Hétéropolycomposés	C _{BET}	S micropores (m ² /g)	Volume poreux (*10 ³ cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å°)
(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	740	170	210	92
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	260	108	190	71
(NH ₄) _{2.5} Ni _{0.08} H _{0.34} PMo ₁₂ O ₄₀	182	20	34	61
Cs _{2.5} Fe _{0.08} H _{0.26} PMo ₁₂ O ₄₀	117	7	17	54

*Le diamètre moyen des pores, le volume des micropores et la surfaces des micropores ont été déterminés par la méthode BJH.

Le volume poreux dépend fortement de la nature du contre-ion. Si on compare les deux sels neutres (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀ et Cs₃PMo₁₂O₄₀, nous constatons que le volume poreux dépend de la taille du cation. Les volumes poreux ont beaucoup diminué dans le cas des sels mixtes (NH₄)_{2.5}Ni_{0.08}H_{0.34}PMo₁₂O₄₀ et Cs_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo₁₂O₄₀), il pourrait s'agir d'un colmatage des pores des sels lors de l'ajout du fer ou du nickel. En ce qui concerne le rayon des pores, il paraît lui aussi dépendre de la nature du cation.

III-2-3 Conclusion

La texture des hétéropolysels est fortement modulée par la méthode de préparation. Le mode opératoire et la taille du contre-ion sont des facteurs déterminant pour de la surface spécifique et l'indice de porosité.

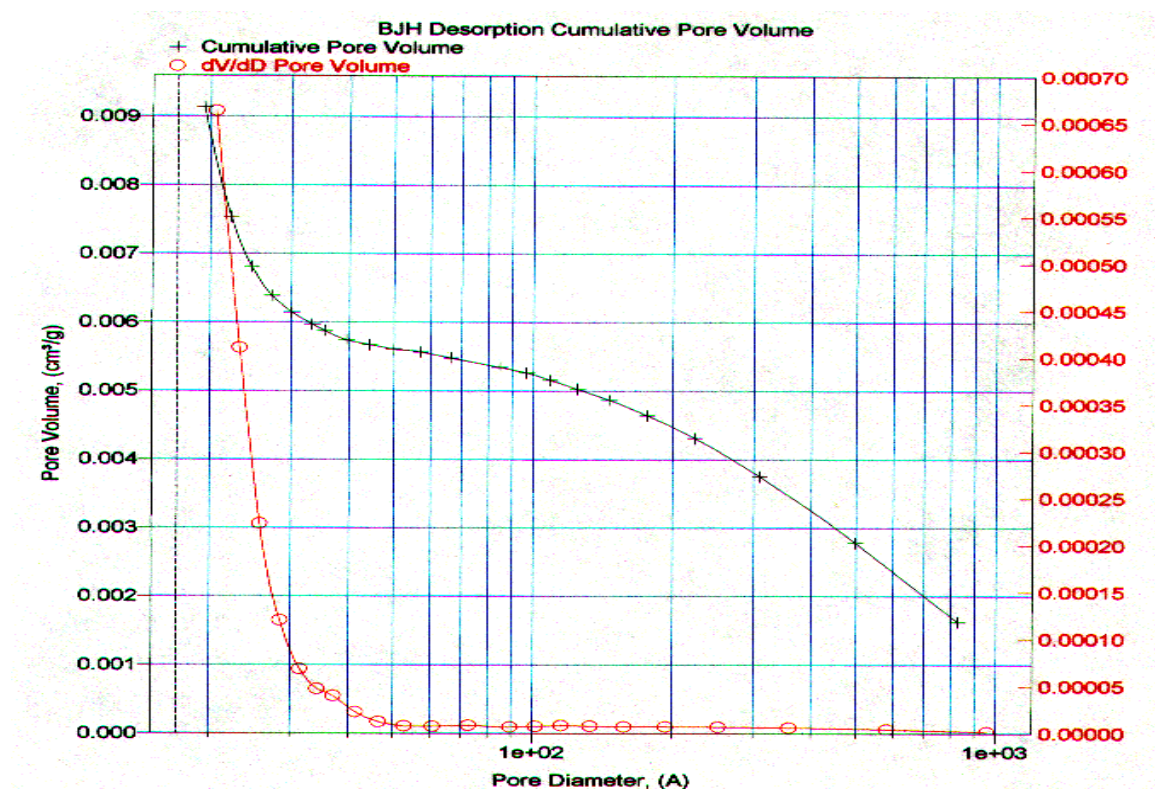


Figure-III-4 : Courbe cumulative de répartition de la taille des pores
de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

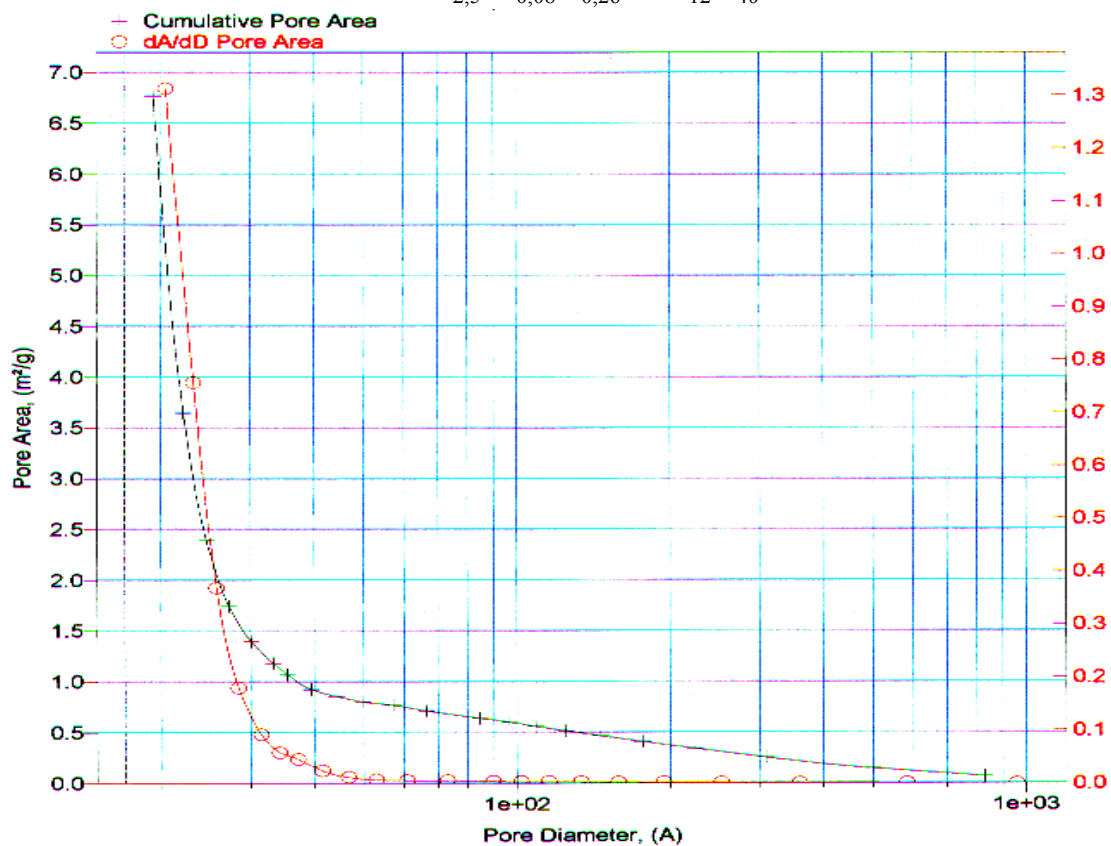


Figure-III-5 :Distribution de la surface des pores en fonction du diamètre des pores
de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

III-3 CARACTERISATIONS PHYSIQUES (DRX, IR, XPS, ...)

III-3-1 Diffraction des rayons X (DRX):

Il ressort de notre étude que les hétéropolyacides hydratés à 13 ou 14 H₂O cristallisent dans un système triclinique (figure-III-6) à température ambiante [9]. Toutefois la symétrie de la maille dépend fortement du degré d'hydratation, En effet l'acide phosphomolybdique à 29 H₂O est de symétrie cubique, son paramètre de maille a est de 24 Å. Le spectre de DRX de l'acide anhydre (H₃PMo₁₂O₄₀, 1,5 H₂O), présenté dans la littérature correspond à une maille hexagonale ($a = 15,884$ Å et $c = 20,715$ Å)[10].

Les sels de césium, d'ammonium ou mixtes quant à eux cristallisent dans un système cubique, les diagrammes des solides (figure-III-7) montrent la présence d'une seule phase de structure cubique. Les paramètres de maille de certains composés sont présentés dans le tableau-III-5. Les raies ont été indexées selon la littérature [11] (la raie la plus intense est la raie d'indice 222), elles sont en général larges. Les paramètres de maille des sels sont du même ordre de grandeur et on constate que l'addition du fer ou du nickel ne modifie pas de façon significative ces paramètres. Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature [12]. A température ambiante, c'est la taille du contre-ion qui est responsable de la structure du sel acide. Etienne et Coll. [13] ont obtenu sur des solides de la série $K_x(NH_4)_yFe_zPMo_{12}O_{40}$, malgré un excès de contre-ion une seule phase, de structure isomorphe de la phase cubique du sel de potassium. Quant aux sels acides contenant un contre-ion de faible taille (sels solubles), ils cristallisent dans un système triclinique [9].

Tableau-III-5: Paramètres de maille des hétéropolyanions.

Hétéropolycomposé	Paramètres de maille (Å°)
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$	$a = 14.04$ $\alpha = 112.1^\circ$ $b = 10.006$ $\beta = 109.58^\circ$ triclinique $c = 13.55$ $\gamma = 60.72^\circ$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$	$a = 14.10$ $\alpha = 112.1^\circ$ $b = 14.13$ $\beta = 109.8^\circ$ triclinique $c = 13.39$ $\gamma = 60.73^\circ$
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	11.8266
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	11.7812
$(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	11.567 Cubique
$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	11.7504
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{1.26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	11.7406

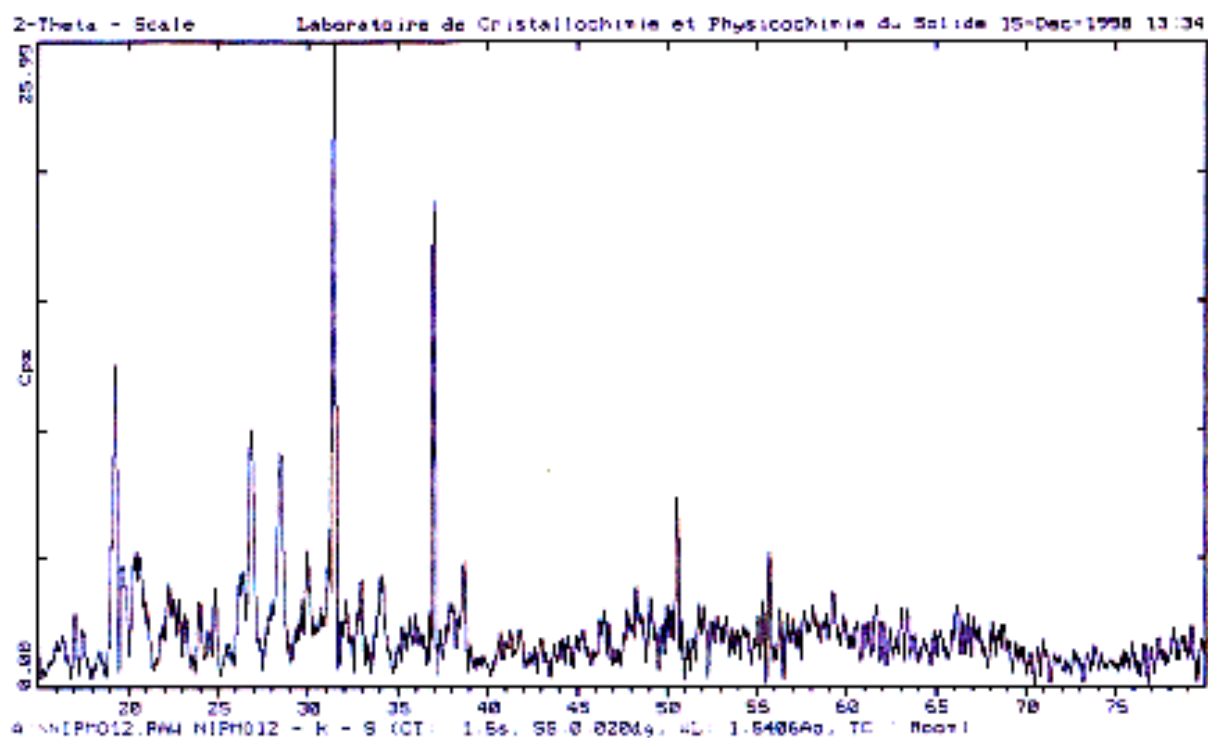


Figure-III-6: Spectre DRX de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$

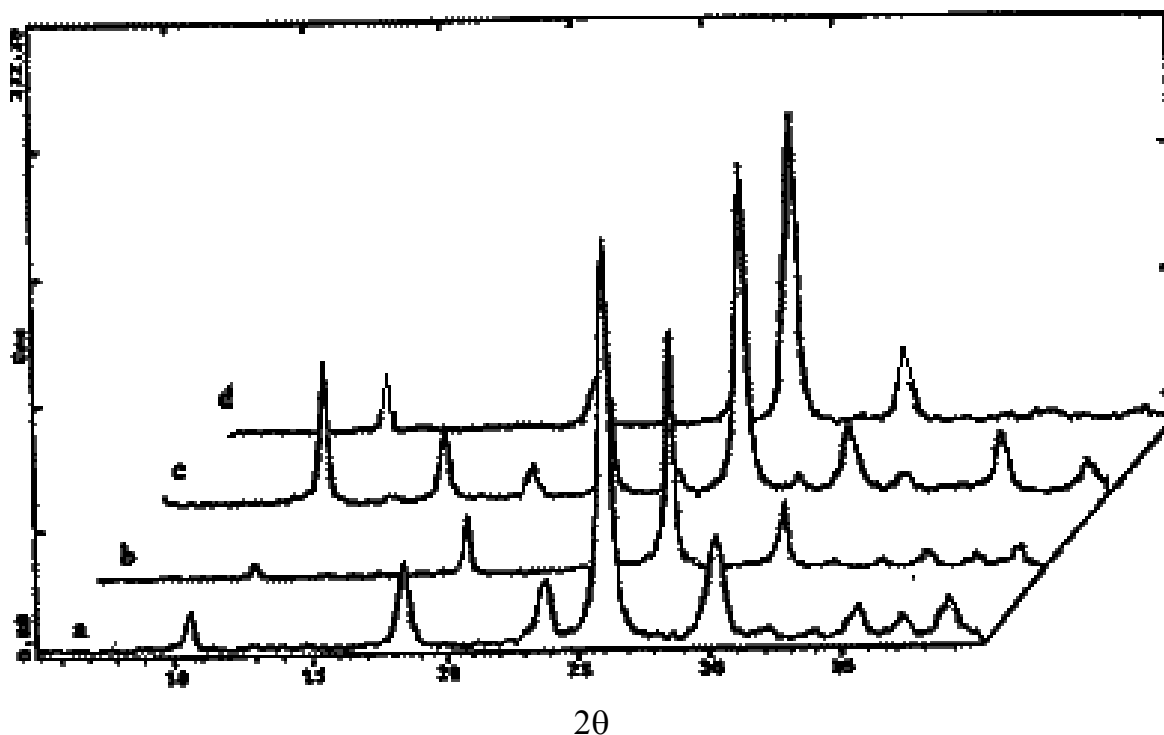


Figure-III-7: Spectres DRX : a - $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; b- $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
c- $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; d- $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Nous avons également étudié les sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$ par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures-III-8 et III-9. Nous avons déterminé la maille cristalline des deux sels à partir de leur spectre de poudre. Parmi les solutions proposées, une des plus probables, que nous avons retenue, est une maille monoclinique avec les paramètres de maille suivants:

1- $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$

$$a = 20,07210 \text{ \AA} \quad b = 11,55938 \text{ \AA} \quad c = 18,77828 \text{ \AA} \quad \beta = 95,664^\circ$$

Le volume de la maille est égal à $4338.683 \text{ \AA}^3$ et l'on a vraisemblablement un nombre de motif égal (Z) à 2. Une indexation du spectre est présentée dans le tableau-III-6.

Tableau-III-6 : Indexation des raies RX de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$

2θ Observée	2θ Calculée	d Observé(Å)	d Calculé(Å)	h k l	Intensité(%)
6.154	6,145	14,35002	14,37188	1 0 -1	
7.692	7,642	11,48387	11,55938	0 1 0	13
8.846	8,831	9,98817	10,00478	1 1 0	52
10.385	10,439	8,51117	8,46746	2 0 1	42
14.451	14,46	6,12428	6,12059	1 0 -3	9
15.275	15,318	5,79571	5,77969	0 2 0	11
15.989	16,038	5,53847	5,52161	0 2 1	25
16.319	16,374	5,42721	5,40913	1 1 -3	26
17.747	17,749	4,9936	4,99309	2 1 -3	16
18.791	18,799	4,71845	4,7164	1 2 2	26
20.165	20,157	4,39994	4,40159	2 0 -4	17
20.549	20,564	4,31858	4,3155	1 1 -4	20
20.824	20,779	4,26216	4,27132	4 1 -2	25
21.813	21,766	4,0711	4,07986	2 0 4	15
23.352	23,332	3,80616	3,80945	2 2 3	12
24.560	24,545	3,62162	3,62387	1 2 -4	17
25.330	25,375	3,51325	3,50709	2 3 1	28
26.099	26,144	3,41145	3,40562	3 0 -5	47
26.923	26,865	3,30888	3,31584	2 3 2	34
27.473	27,519	3,24387	3,2386	6 0 -2	27
28.407	28,416	3,1393	3,13836	0 2 5	52
29.026	29,085	3,07375	3,0676	2 2 -5	18
31.044	31,011	2,87839	2,88138	3 3 3	13
31.813	31,859	2,81054	2,8066	2 1 6	15
32.308	32,314	2,7686	2,7681	4 0 -6	13
32.912	32,903	2,71916	2,71991	3 0 6	8
34.011	34,004	2,63376	2,63431	1 3 5	16
34.231	34,176	2,61734	2,62146	0 4 3	22
34.725	34,668	2,58123	2,58535	1 4 3	22
35.275	35,22	2,54223	2,54605	2 3 5	14
35.824	35,805	2,50452	2,50579	3 1 -7	11
36.978	36,929	2,42897	2,43205	1 2 -7	6
37.802	37,759	2,37789	2,38048	1 2 7	7
38.407	38,345	2,34182	2,34548	3 4 -4	7

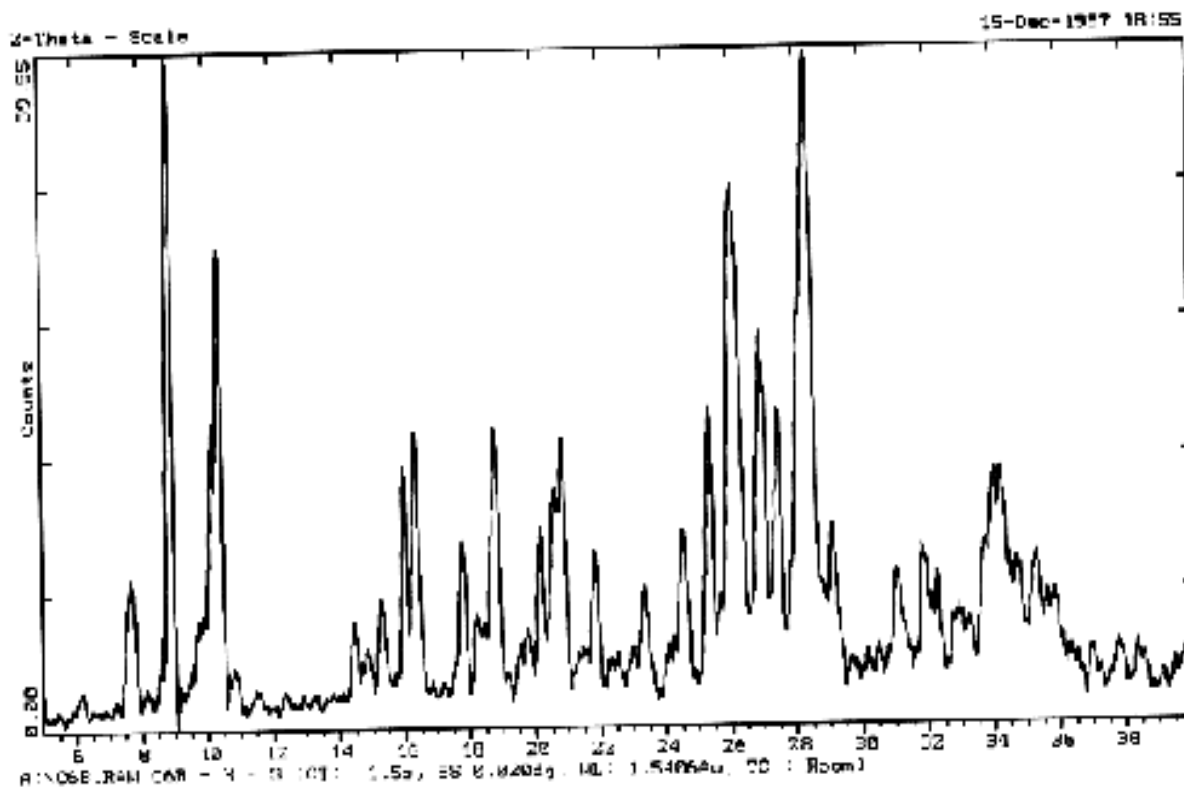


Figure-III-8 Spectre de DRX de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$

2- $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$

$$a = 21,01022 \text{ \AA} \quad b = 7,84688 \text{ \AA} \quad c = 17,00056 \text{ \AA} \quad \beta = 97,539^\circ$$

Le volume de la maille est égal à $2778,562 \text{ \AA}^3$ et l'on a vraisemblablement un nombre de motifs $Z = 2$. Une indexation possible du spectre est présentée dans le tableau-III-7.

Tableau-III-7 : Indexation des raies RX de $(\text{NH}_4)_6\text{HPCoMo}_{11}\text{O}_{40}$

2θ Observée	2θ Calculée	d Observé(Å)	d Calculé (Å)	Intensité (%)	h k l
8,462	8,483	10,44054	10,4143	5	2 0 0
9,396	9,361	9,4047	9,42987	6	2 0 -1
10,495	10,489	8,42221	8,4268	8	0 0 2
15,385	15,417	5,75452	5,74266	8	0 1 2
18,297	18,281	4,84472	4,84881	23	2 1 2
18,846	18,891	4,7048	4,69372	31	2 0 3
23,022	23,048	3,85997	3,85563	15	1 2 0
23,736	23,779	3,74545	3,73884	23	1 2 1
24,56	24,555	3,62162	3,62241	11	2 2 -1
25,44	25,488	3,4983	3,49178	90	6 0 -1
26,04	25,998	3,41904	3,42443	92	2 2 -2
26,429	26,42	3,36959	3,37072	13	0 0 5
26,923	26,911	3,30888	3,31032	73	2 2 2
27,253	27,287	3,26956	3,26552	17	4 1 3
28,462	28,523	3,13336	3,12675	20	3 1 4
30,055	30,006	2,97081	2,97551	55	7 0 0
30,989	31,032	2,88337	2,87947	20	1 2 -4
33,846	33,867	2,64623	2,6446	8	0 1 6
35,549	35,59	2,52326	2,52046	12	2 3 -1
37,143	37,177	2,41855	2,41639	12	2 0 -7
38,736	38,786	2,32268	2,31981	16	1 1 -7

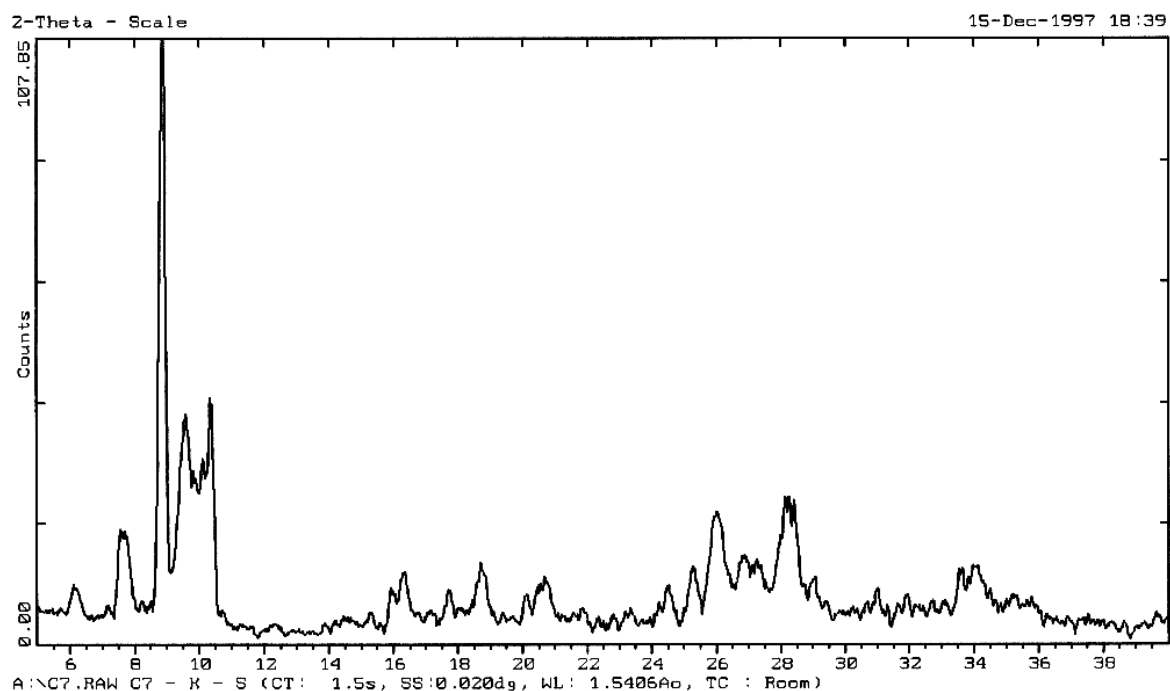


Figure-III-9 : Spectre DRX de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$

3- Conclusion

Dans tous les spectres RX des solides contenant du césium ou de l'ion ammonium, on observe des raies correspondant à une phase cubique. Les résultats montrent que les paramètres de maille de ces sels ne changent pas de façon significative. Alors que les sels mixtes tendent à montrer que l'acide et le sel ne forment pas des solutions solides mais sont deux phases séparées.

III-3-2 Spectroscopie Infrarouge:

Le spectre IR de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est représenté sur la figure-III-10. Les liaisons Mo-Oa dans la structure $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central PO_4 peut être considéré comme un vibreur indépendant, la bande à 1065 cm^{-1} lui est attribuée, elle correspond au mode pur $\nu_{\text{as}}\text{P-O}_a$. La vibration de déformation du tétraèdre PO_4 $\delta_{\text{as}}\text{O-P-O}$ est observée à 590 cm^{-1} . Les bandes de vibration vers 965 , 870 et 785 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations métal-oxygène, respectivement $\nu_{\text{as}}\text{M=O}_d$,

$\nu_{as} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\nu_{as} \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$. La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à M=O_d , qui a un caractère d'une double liaison[14]. La fréquence de vibration de $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ est plus élevée que celle de $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ car la liaison Mo-O_b est plus tendue, leur angle a pour valeur respectivement 150° et 120° . Les bandes observées entre 500 et 300 cm^{-1} proviennent des vibrations de $\delta_{as} \text{Mo-O-Mo}$ dites de squelette.

Le spectre IR de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (figure-III-11) ne diffère de celui de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que par un faible glissement de fréquences, et un épaulement de la bande P-O_a à 1080 cm^{-1} , qui peut être causé par une modification de la symétrie. 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 , le passage du tétraèdre de la symétrie T_d à C_{3v} peut expliquer l'éclatement de la bande P-O_a pour l'anion $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$. D'ailleurs l'épaulement n'est pas observé pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [15].

L'allure générale des spectres infrarouge des sels est identique à celle des acides correspondant (figures-III-10,11,12). La présence d'un ou de plusieurs cations à la place des ions hydroxonium dans la maille cristalline modifie peu les vibrations des bandes caractéristiques de la structure de Keggin.

On note une modification des fréquences de vibration remarquable dans le cas des composés $\text{H}(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40}$ avec $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ (figure-III-13), elles passent de 1064 cm^{-1} à 1048 cm^{-1} pour la bande $\nu_{as} \text{P-O}_a$ et de 595 cm^{-1} à 700 cm^{-1} pour la bande $\delta_{as} \text{O-P-O}$. Les glissements de fréquence observés sont dus essentiellement à la diminution des interactions anion-anion[15]. Ce déplacement de fréquence est dû essentiellement à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion qui est répartie sur tous les atomes d'oxygène périphériques.

Le tableau-III-8 regroupe les différentes bandes de vibration infrarouge des hétéropolycomposés préparés.

Tableau-III-8: Fréquence des principales bandes infrarouge des hétéropolycomposés.

M=Mo et X=P

Hétéropolycomposés	$\nu(\text{X-O}_a)$ cm^{-1}	$\nu(\text{M=O}_d)$ cm^{-1}	$\nu(\text{M-O}_b\text{-M})$ cm^{-1}	$\nu(\text{M-O}_c\text{-M})$ cm^{-1}	$\gamma(\text{X-O})$ cm^{-1}
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	962	870	785	594
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1063	965	868	797	596
$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	962	865	790	596
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1063	962	865	786	594
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	963	864	789	595
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	966	867	800	596
$\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	964	861	786	564
$\text{Cs}_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1063	965	868	798	595
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1062 + épaul	961	867	780	595
$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1062 + épaul	963	864	789	594
$\text{Rb}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1063 + épaul	962	866	787	596
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1060 + épaul	960	865	785	595
$\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{1,26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1060 + épaul	964	865	792	596
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$	1048	944	861	794	699
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$	1047	943	860	804	740

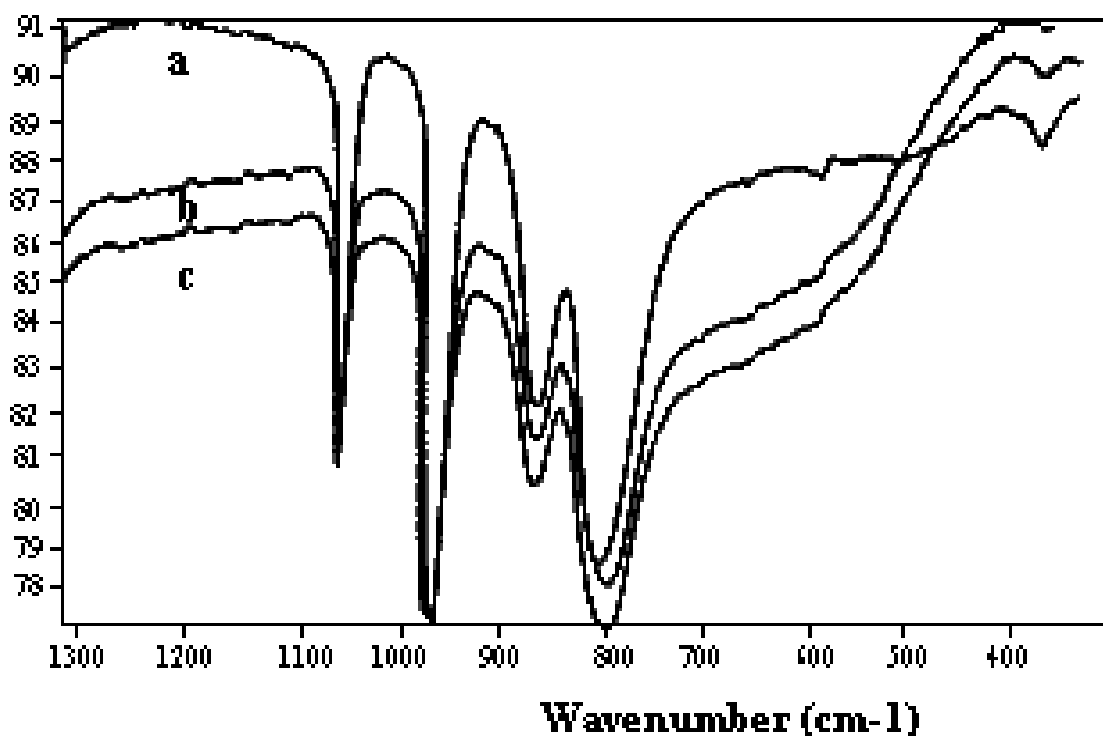


Figure-III-10: Spectres IR de a : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, b : $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,
c : $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

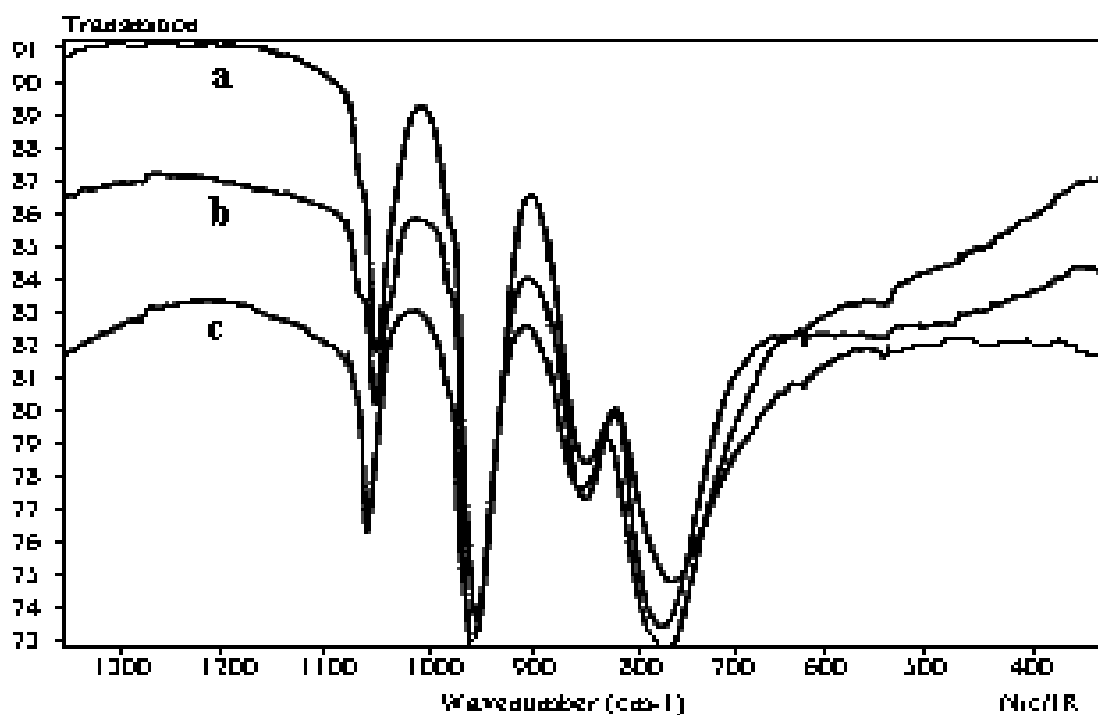


Figure-III-11: Spectres IR de a : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$; b : $\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$
c : $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{1,26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

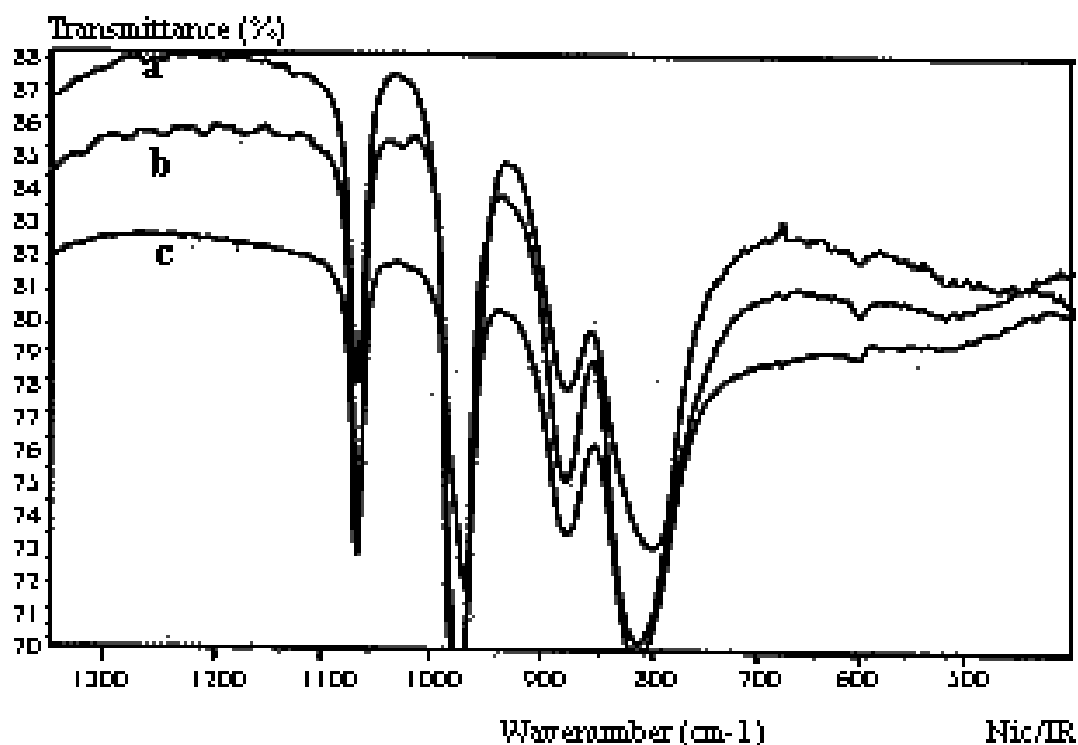


Figure-III-12 : Spectres IR de

- a : $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- b : $\text{Cs}_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- c : $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

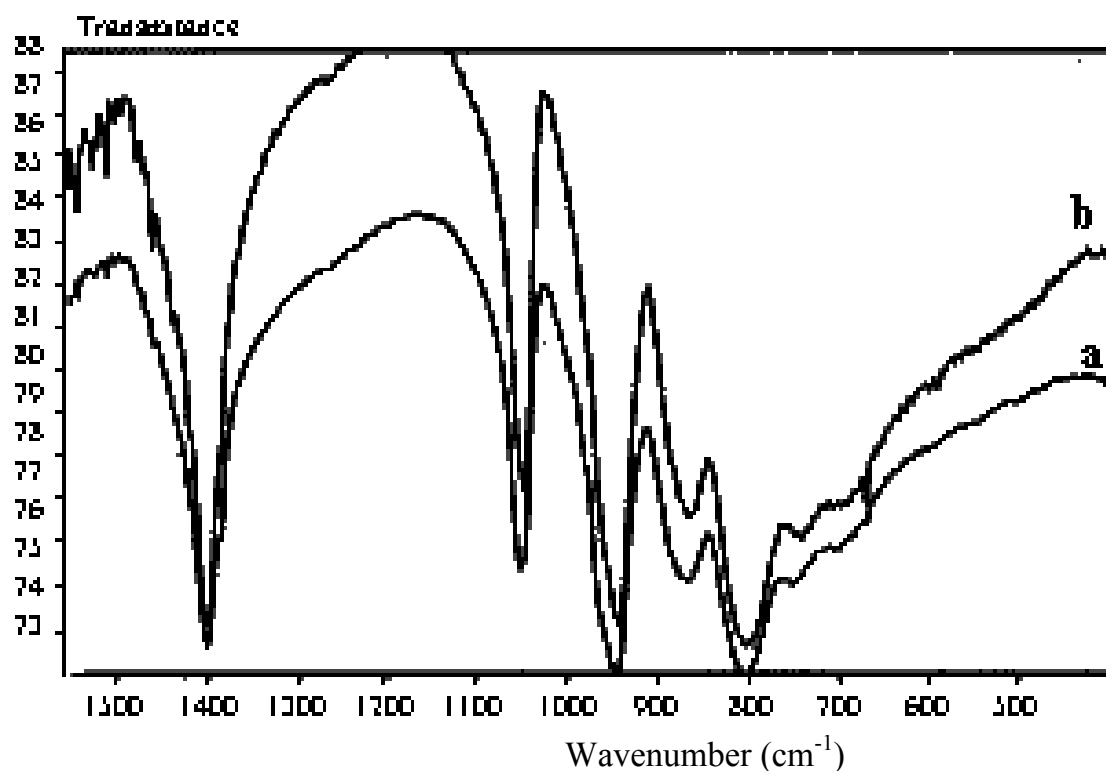


Figure-III-13: Spectres IR

- a : $(\text{NH}_4)_6\text{HPMO}_{11}\text{NiO}_{40}$
- b : $(\text{NH}_4)_6\text{HPMO}_{11}\text{CoO}_{40}$

III-3-3 Spectroscopie Raman

Nous avons caractérisé nos solides par spectroscopie Raman. Cette technique présente par rapport à la spectroscopie infrarouge l'avantage d'éviter des changements possibles introduits par un pastillage avec KBr et de permettre une détection des oxydes α et β -MoO₃ même en faible quantité. Les deux oxydes ont, en effet, des raies caractéristiques vers 820 cm⁻¹ pour la phase α et deux raies importantes vers 850 et 780 cm⁻¹ pour l'oxyde β . Ces raies ne peuvent être confondues avec aucune autre raie de l'hétéropolyanion. L'inconvénient de la spectroscopie Raman est l'échauffement de l'échantillon causé par le rayon laser qui peut provoquer la destruction de l'hétéropolycomposé.

Les spectres Raman obtenus pour l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ et les sels (NH₄)_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo₁₂O₄₀ et (NH₄)_{2,5}Ni_{0,08}H_{0,34}PMo₁₂O₄₀, représentés sur les figures-III-14,15 et 16, sont comparables sur la plage de fréquences que nous avons considérée (400 à 1200 cm⁻¹). Dans ce domaine de hautes fréquences, on retrouve les bandes caractéristiques correspondant aux vibrations ν_s Mo=O_d (995 cm⁻¹), ν_{as} Mo=O_d (975 cm⁻¹), ν_s P-O (965 cm⁻¹), ν_{as} Mo-O_d-Mo (880 cm⁻¹) et δ_{as} O-P-O (595 cm⁻¹) [16]. Le fer ou le nickel en tant que contre-ion ne modifie pas le spectre Raman des hétéropolycomposés. Il semble donc qu'il n'existe généralement pas d'interaction forte entre le fer ou le nickel et un oxygène de l'unité de Keggin, qui pourrait provoquer un déplacement des bandes.

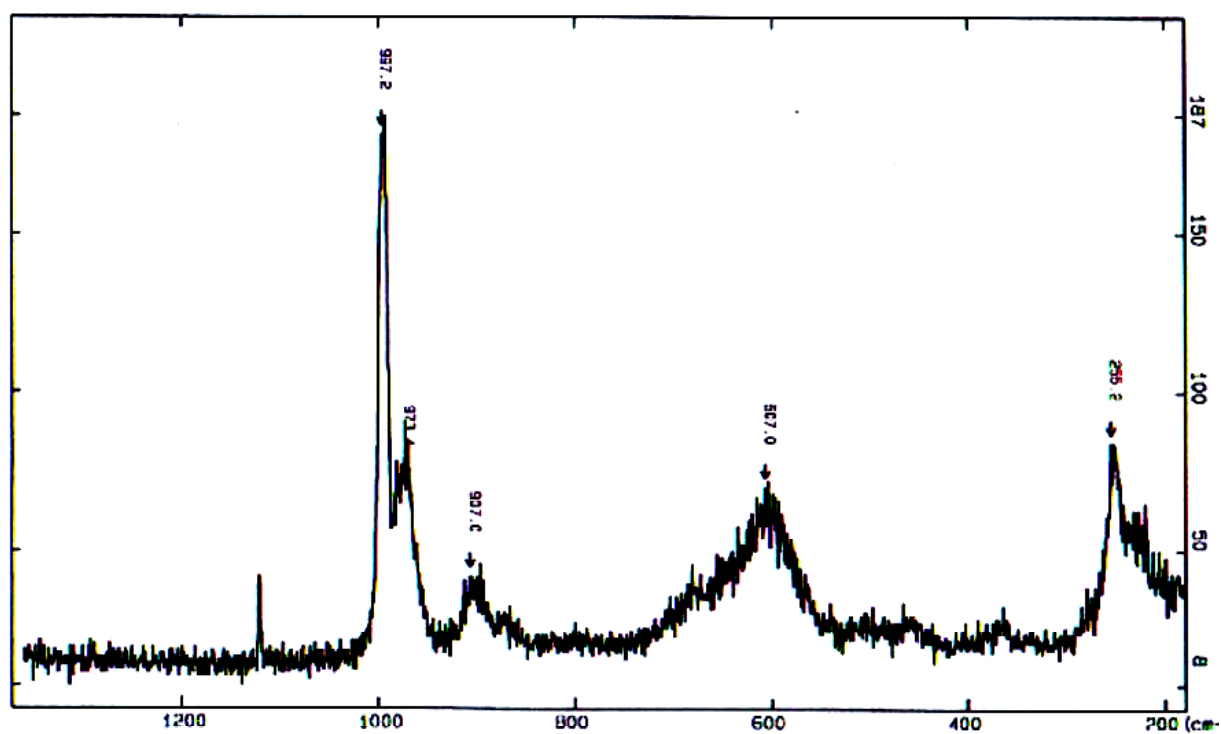


Figure-III 14 : Spectre Raman de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

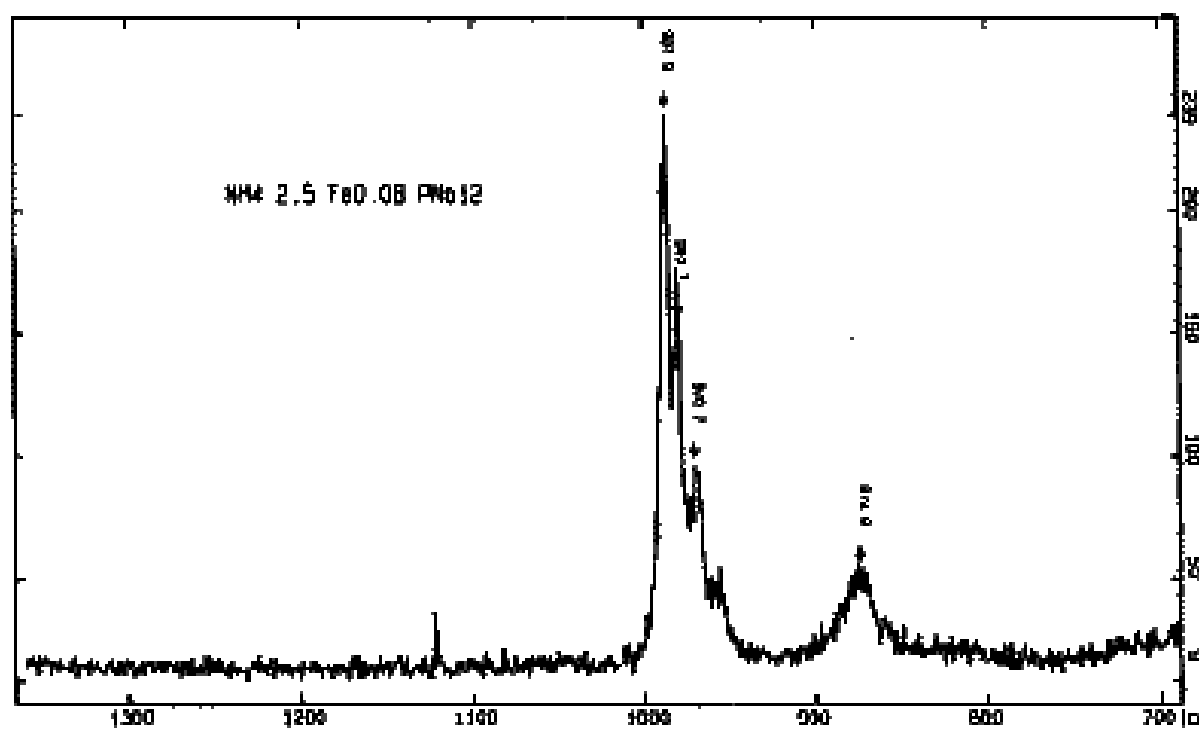


Figure-III-15 : Spectre Raman de $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

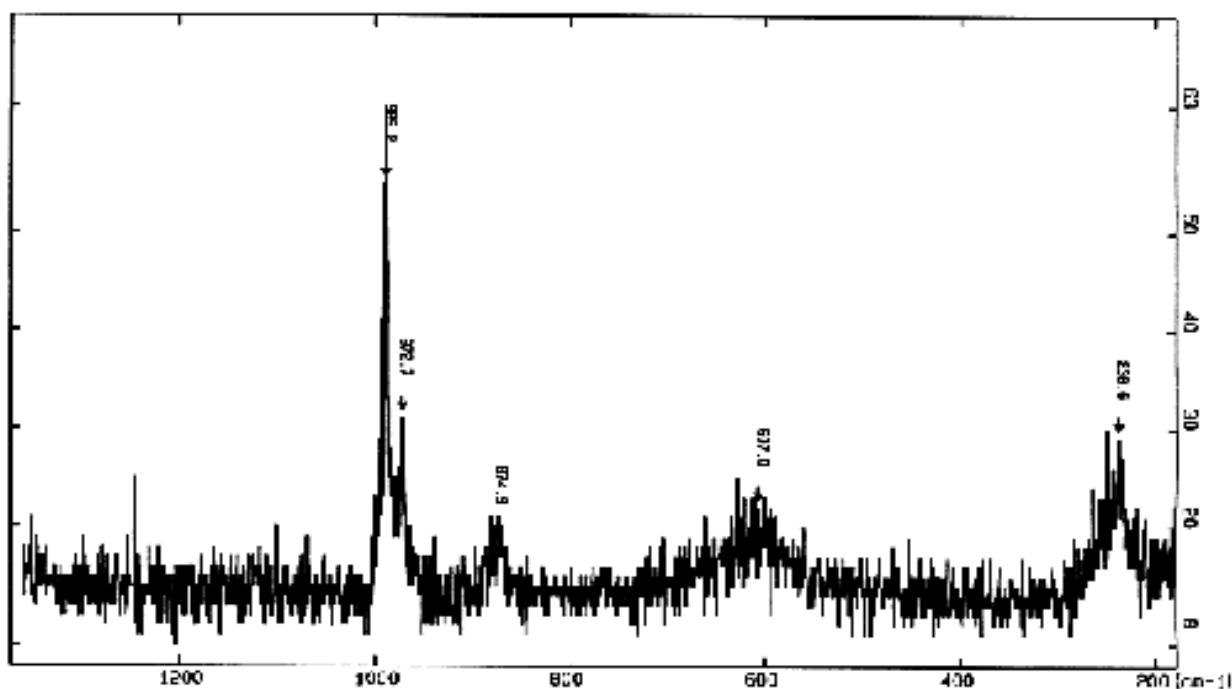


Figure-III-16 : Spectre Raman de $\text{CsNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$

III-3-4 Caractérisation superficielle des catalyseurs par XPS

Les composés étudiés en XPS présentent la formulation suivante :

$A_p M_q^{n+} H_{3+y-p-nq} P V_y Mo_{12} O_{40}$ avec $A = \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ et $M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$. Nous avons déterminé les stœchiométries massique et superficielle. Les stœchiométries sont calculées à partir des mesures de l'intensité des pics. elles sont relatives, nous avons pris le molybdène comme référence. Les calculs effectués pour les quatre hétéropolysels nous conduisent aux résultats représentés dans le tableau-III-9.

Tableau-III-9: Les stœchiométries superficielles des catalyseurs

Stœchiométrie de masse	Stœchiométrie superficielle
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Cs}_{4.63}\text{P}_{1.27}\text{Mo}_{12}\text{O}_{34.92}$
$(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(\text{NH}_4)_{1.65}\text{P}_{1.1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{26.6}$
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Cs}_{2.52}\text{P}_{1.26}\text{Mo}_{12}\text{O}_{36.2}$
$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{Cs}_{5.5}\text{P}_{1.35}\text{Mo}_{11}\text{V}_{0.715}\text{O}_{34.30}$
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{1.26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$\text{Cs}_{2.2}\text{P}_{1.35}\text{Mo}_{11}\text{V}_{0.572}\text{O}_{35.3}$

Nous constatons que la stœchiométrie superficielle en césium augmente avec la substitution d'un molybdène par un vanadium, elle est supérieure à la stœchiométrie massique. L'insuffisance de la stœchiométrie en vanadium superficielle pourrait s'expliquer par la présence des unités PMo_{12} plus riches en molybdène à la surface des catalyseurs. En ce qui concerne la stœchiométrie en oxygène, nous remarquons qu'il y a moins d'atomes d'oxygène que prévu à la surface des catalyseurs. Ce déficit en oxygène peut être expliqué par une réduction superficielle des hétéropolysels dans le spectromètre par effet du vide et du rayonnement.

Les spectres XPS obtenus (Figures-III-17, 18 et 19) montrent que les solides étudiés présentent uniquement des raies correspondant aux éléments Cs, N, Mo, V, et O. Les énergies de liaison des électrons des niveaux 1s de l'oxygène, 1s du césium et 2p du phosphore ont été calculées pour chaque solide. L'étude par XPS des solides dopés en fer et en nickel s'est avérée très difficile à réaliser à cause de la faible teneur en dopant ; le fer et le nickel n'ont pas été quantifiés vu l'effet de charge qui est très important. La raie satellite du césium Cs_{3d} , issue de l'émission de la raie $\text{K}\alpha_{3/4}$ de la source non monochromatisée est très proche de la raie Fe_{2p} , à faible teneur en fer, ces deux raies ne peuvent être séparées.

Les hétéropolyanions à structure de Keggin présentent un photopic O_{1s} bien défini (largeur à mi-hauteur 2 eV) à 531 eV, position caractéristique de O_{1s} dans les HPA. Dans le cas du molybdène, les énergies de liaison correspondant aux états d'oxydation compris entre 0 et VI sont respectivement $\text{Mo}^0 = 227,9 \text{ eV}$, $\text{Mo}^{\text{IV}} = 229,5 \text{ eV}$ et Mo^{VI} dans $\text{MoO}_3 = 232,7 \text{ eV}$ [17].

Les énergies de liaison des atomes de molybdène dans les catalyseurs avant test sont comprises entre 233,1 et 233,3 eV ; le molybdène à la surface du catalyseur est donc majoritairement à l'état d'oxydation VI. Le signal V_{2p} présente une faible amplitude car il est en interférence avec une raie parasite due à l'excitation des électrons 1s de l'oxygène par la composante $\text{K}\alpha$ de l'aluminium de la source de rayons X non monochromatique. Ce qui rend la quantification du vanadium très difficile. L'énergie de liaison du photopic est de 517,5 eV, cette valeur est caractéristique d'un atome de vanadium au degré d'oxydation (V). Les atomes de vanadium à la surface du catalyseur seraient donc majoritairement à l'état oxydé. Le rapport théorique du

nombre d'atomes du phosphore sur celui des atomes de molybdène dans l'hétéropolyanion calculé pour l'ensemble des catalyseurs vaut 0,091. La stœchiométrie en molybdène superficiel des catalyseurs est proche de la valeur théorique, le rapport P/Mo n'est pas modifié d'un catalyseur à l'autre. Le rapport Cs/Mo est profondément modifié pour les sels neutres qui se traduit soit par une augmentation de la stœchiométrie en césium superficiel, soit par une chute de celle de molybdène superficiel. L'état d'oxydation des éléments présents à la surface, l'énergie de liaison et le rapport atomique des éléments sont regroupés dans le tableau-III-10.

Tableau-III-10: Energie de liaison et rapport atomique des éléments
présents à la surface des solides : Avec M = V, Ni.

Solides	Energie de liaison (eV)						Rapport atomique				
	Cs _{3d5/2}	O _{1s}	P _{2p}	Mo _{3d/2}	V _{2p3}	Ni _{2p}	Cs/Mo	O/Mo	P/Mo	N/Mo	M/Mo
Cs ₃ PMo ₁₂	724.7	531.2	134.1	233.1	—	—	0.386	2.91	0.106	—	—
(NH ₄)NiPMo ₁₂	—	530.8	134.2	233.2	—	856.7	—	2.41	0.11	0.12	0.042
CsFePMo ₁₂	724.5	530.7	134.1	233.2	—	—	0.497	3.31	0.128	—	—
Cs ₃ HPMo ₁₁ V	724.5	530.9	134.2	233.3	517.8	—	0.5	3.11	0.115	—	0.065
CsFePMo ₁₁ V	724.5	531.1	134.1	233.3	517.5	—	0.171	3.11	0.127	—	0.054

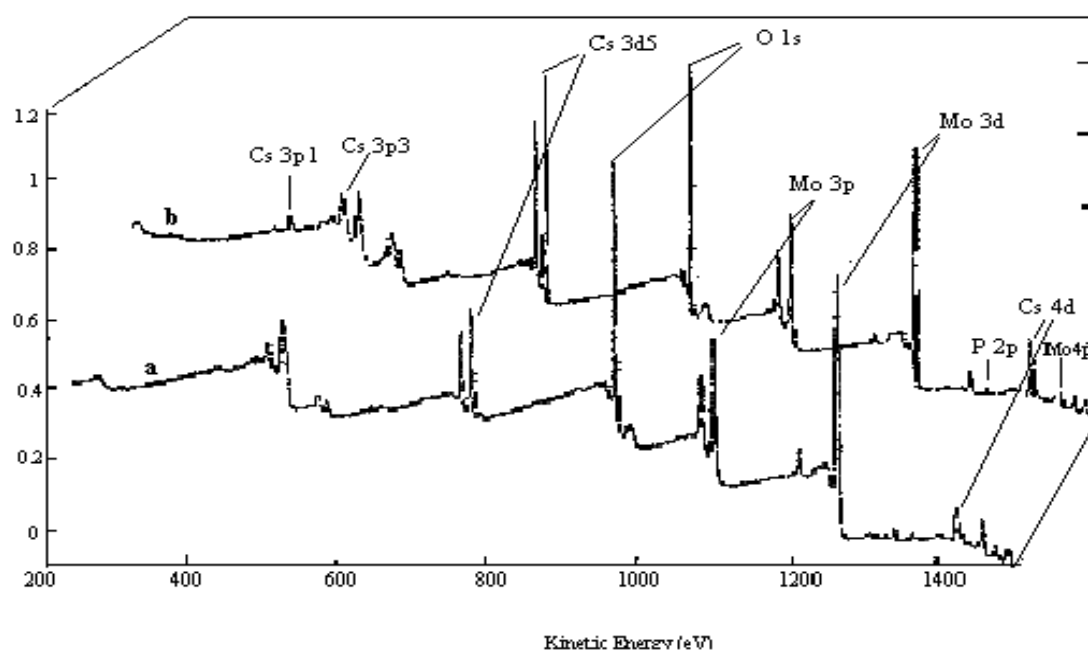


Figure-III-17: Spectres XPS : a- Cs₃PMo₁₂O₄₀, b-Cs₃HPMo₁₁VO₄₀

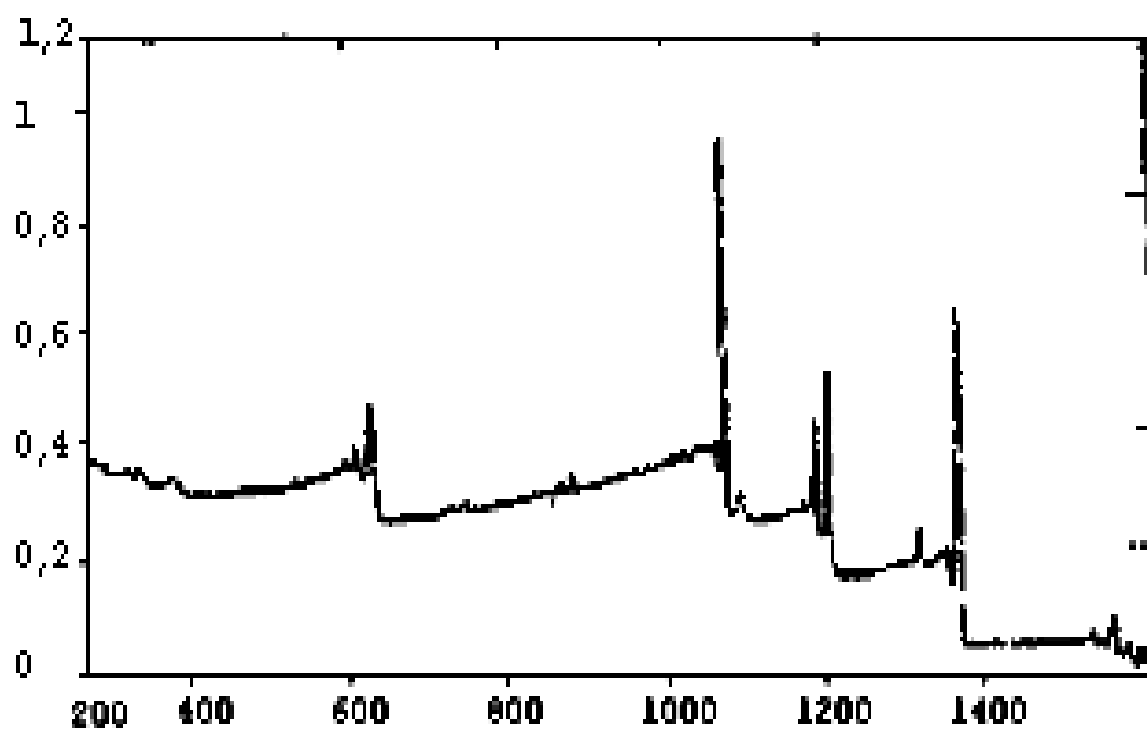


Figure-III-18: Spectre XPS de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

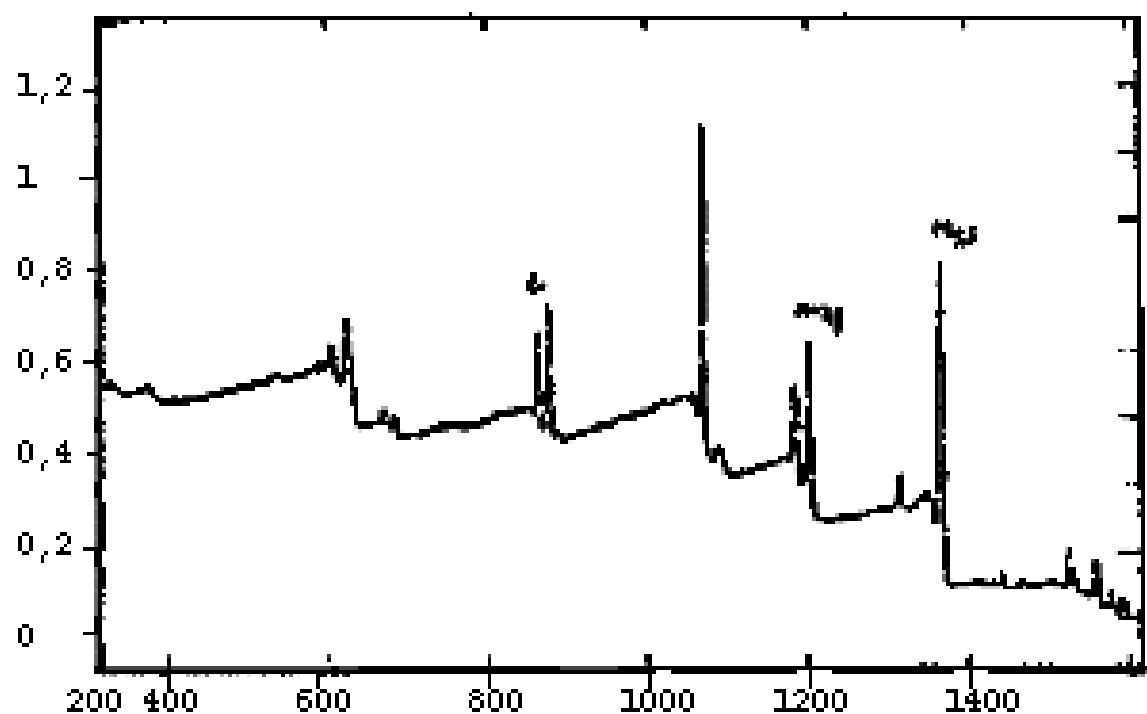


Figure-III-19 : Spectre XPS de $\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Conclusion

Les valeurs des énergies de liaison sont comparables à celles présentées dans la littérature [16]. Dans le cas du molybdène, elles correspondent à des ions Mo^{VI} . Malgré, la couleur verte des solides observée après analyse et qui est caractéristique des hétéropolycomposés faiblement réduits, nous n'avons pas détecté d'ions Mo^{V} en surface. Les rapports superficiels Cs/Mo et NH_4/Mo sont dans le cas des sels mixtes systématiquement inférieurs à ceux correspondant à la masse. Ces résultats montrent que la surface de tous les échantillons, à l'exception de celle des sels est pauvre en césium ou en ammonium et par conséquent plus riche en protons.

III-3-5 Caractérisation par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

a- L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ a été étudié par de nombreux auteurs [9,19,20]. Les résultats préliminaires fournis par la RPE sont les suivants : Il existe deux sites différents de vanadium V^{IV} appelés respectivement I et II. Le site II est présent sur le catalyseur non traité. L'existence de ce site est liée aussi à la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Le site I est obtenu sur des solides traités à des températures supérieures à 230 °C en absence d'eau. Les paramètres RPE obtenus après simulation des espèces V^{IV} sont représentés dans le tableau-III-11.

Tableau-III-11 : Les paramètres RPE obtenus après simulation des espèces V^{IV}

V^{IV}	$A_{//}$	$A_{\perp}$	$g_{//}$	$g_{\perp}$	g_{iso}	A_{iso}
Site I	165	49	1,926	1,966	1,953	88
Site II	205	78	1,930	1,982	1,965	120

Les spectres RPE de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avant et après test catalytique de l'ODH du cyclohexane à différentes températures (120, 230 et 350°C), sont représentés sur la figure-III-20 et III-21. Ils présentent plusieurs raies caractéristiques du couplage hyperfine entre le spin électronique $S = \frac{1}{2}$ et le spin nucléaire $I = \frac{7}{2}$ d'un atome de vanadium en environnement axial. La présence des composantes parallèle et perpendiculaire met en évidence l'anisotropie du site dans lequel se trouve le vanadium IV. Les paramètres RPE sont indiqués dans le tableau-III-12, nous pouvons classer les spectres en deux catégories :

Lorsque l'acide est hydraté ou traité à 120°C, la structure hyperfine est très bien résolue, ce qui montre que les atomes de vanadium sont bien dispersés dans le solide. L'intensité du signal est faible pour l'échantillon frais, ce qui montre que le vanadium dans ce composé est sous forme de V^{V} à l'intérieure de l'unité de Keggin. En revanche l'intensité du signal augmente légèrement pour le solide après test à 120 °C , ce qui montre qu'une partie du vanadium dans cet échantillon se trouve sous forme de V^{IV} .

Pour les différents échantillons analysés, la structure hyperfine est moins bien résolue, les raies s'élargissent d'une part, et d'autre part l'allure de la ligne de base indique la superposition d'un signal large du aux interactions $\text{V}^{\text{IV}} - \text{V}^{\text{IV}}$, ce qui indique un rapprochement des ions V^{IV} dans le solide. Les paramètres obtenus sont proches de ceux d'un signal de type I.

L'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ avant et après test ne montre pas de signal à champ moitié indiquant la présence de dimères.

L'étude des intensités nous permet de constater une augmentation du signal de V^{IV} lorsque le catalyseur a travaillé à 230 °C puis à 350 °C (signal II $\rightarrow$ signal I). Il s'agit d'une réduction de vanadium ($\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$) au cours du test catalytique.

Tableau-III-12: Paramètres RPE

$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$A_{//}$	$A_{\perp}$	$g_{//}$	$g_{\perp}$
25°C	204,8	80,74	1,928	1,982
120°C	205,7	78,73	1,943	1,977
230°C	207	78,57	1,913	1,996
350°C	206	79	1,923	1,985

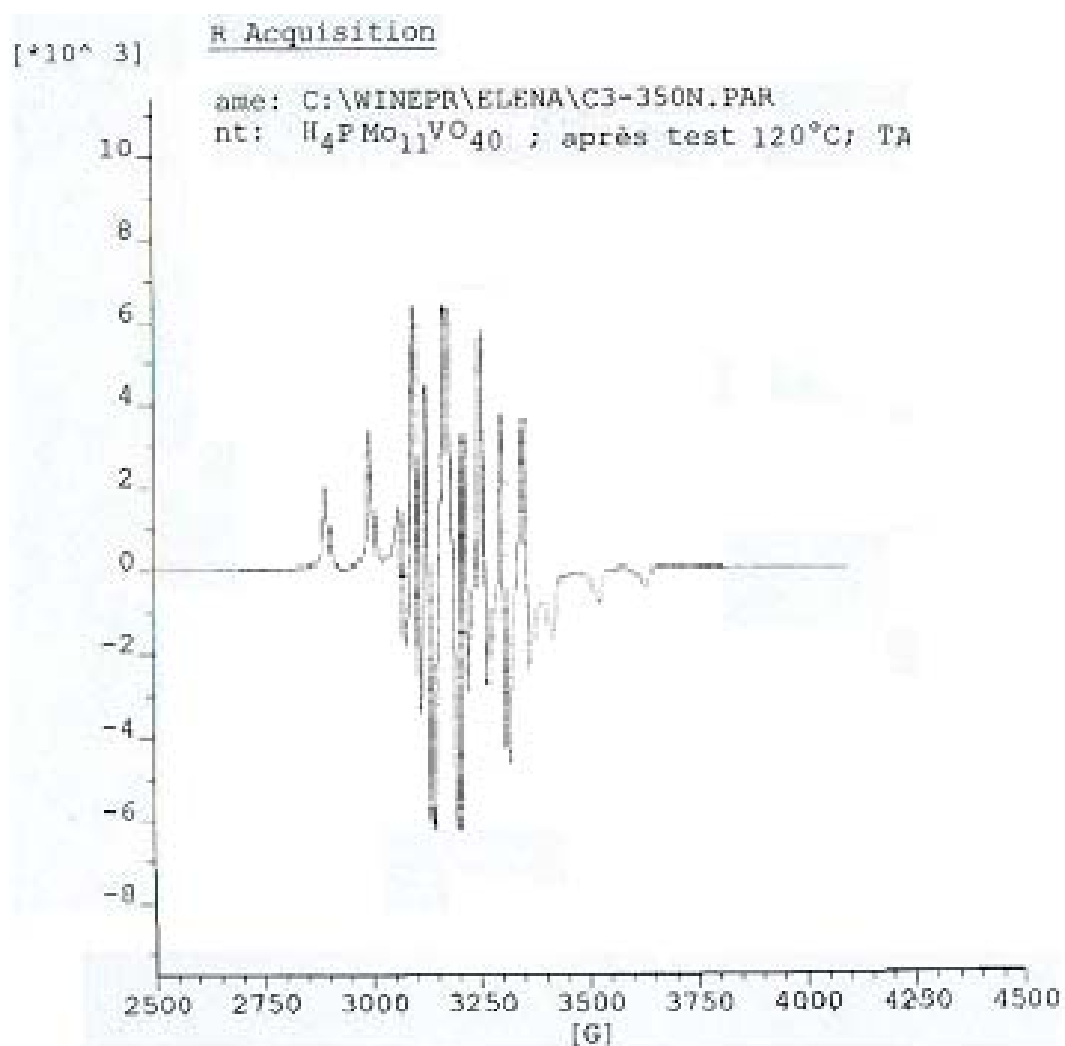


Figure-III-20 : Spectre RPE enregistré à 77 K de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ traité à 120°C

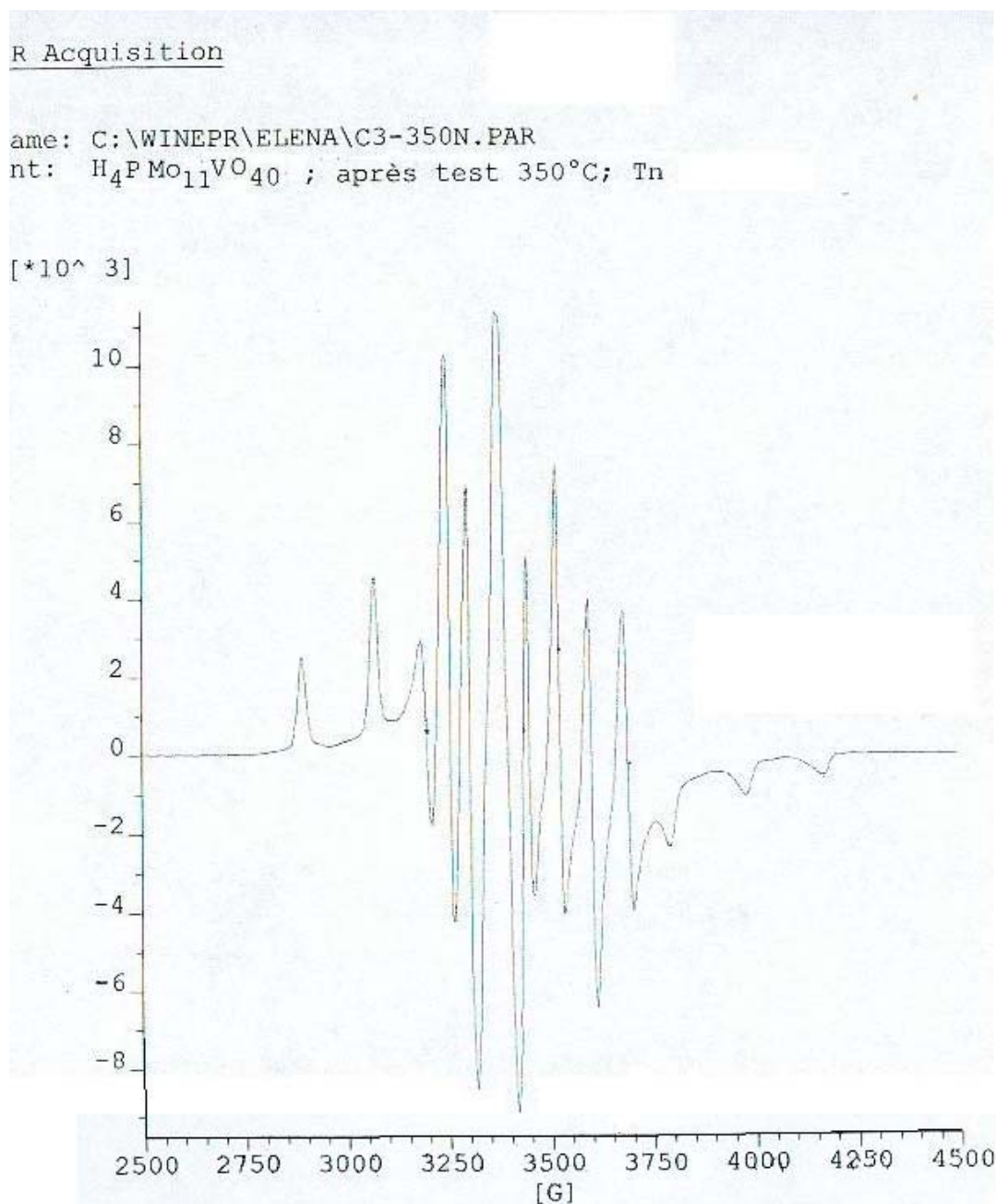


Figure-III-21 : Spectre RPE enregistré à 77 K de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ traité à 350°C

b- Les sels $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}$ et $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{H}_{0,34}\text{Ni}_{0,08}\text{PMo}_{12}$

Notons que pour tous les échantillons la prise de spectre a été effectuée à température ambiante et à 77 K. Etant donné que la basse température permet d'augmenter le temps de relaxation et par conséquent d'augmenter la résolution des signaux en particulier les composantes perpendiculaires.

Nous avons étudié deux composés par RPE l'un dopé au fer l'autre au nickel, avant et après test catalytique sur le spectre du solide $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}$, à température ambiante, on observe quatre signaux (figure-III-22) : un signal à $g = 4,28$ avec une largeur de raie d'environ 170 G, un signal large à $g = 2,09$ avec une largeur d'environ de 1540 G, un signal faible et étroit à $g = 1,96$ et un très faible signal à champ moitié. A la température de l'azote liquide (figure-III-23), on retrouve les même signaux avec une meilleure résolution de ceux à $g = 1,96$ et à champ moitié, mais avec élargissement du signal à $g = 2,09$ (2000 G). Ce signal est attribué à des clusters d'atomes de fer en interaction magnétique. Ces espèces ferriques peuvent être positionnées dans la cage de l'hétéropolycomposé ou elles se trouvent sous forme d'oxyde superficiel dispersé. Des interactions magnétiques entre les ions Mo^{V} et Fe^{+3} peuvent être à l'origine de ce signal. Le signal $g = 4,28$ correspondrait au signal isotrope caractéristique des ions Fe^{+3} en symétrie orthorhombique [21]. Ce signal correspond aux ions ferrique en position de contre-ion, occupant un site octaédrique distordu.

Le troisième signal est attribué aux ions molybdène en symétrie orthorhombique. Cette symétrie peut s'expliquer par la présence des ions Mo^{V} à coté d'une lacune d'oxygène. Le signal à champ moitié pourrait être attribué à des dimères de Mo^{V} , en interaction avec le fer, ce qui expliquerait la valeur élevée de g [18]

Le sel $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{PMo}_{12}$ présente lui aussi deux signaux (figure-III-24). Un signal intense à $g = 1.961$ avec une largeur de raie d'environ 34 G qui correspond aux ions Mo^{5+} en interaction avec le nickel. L'autre signal de faible intensité à $g = 2.024$ d'une largeur de 37 G, est peut être attribué à l'oxyde de nickel en interaction magnétique avec les ions Mo^{V} .

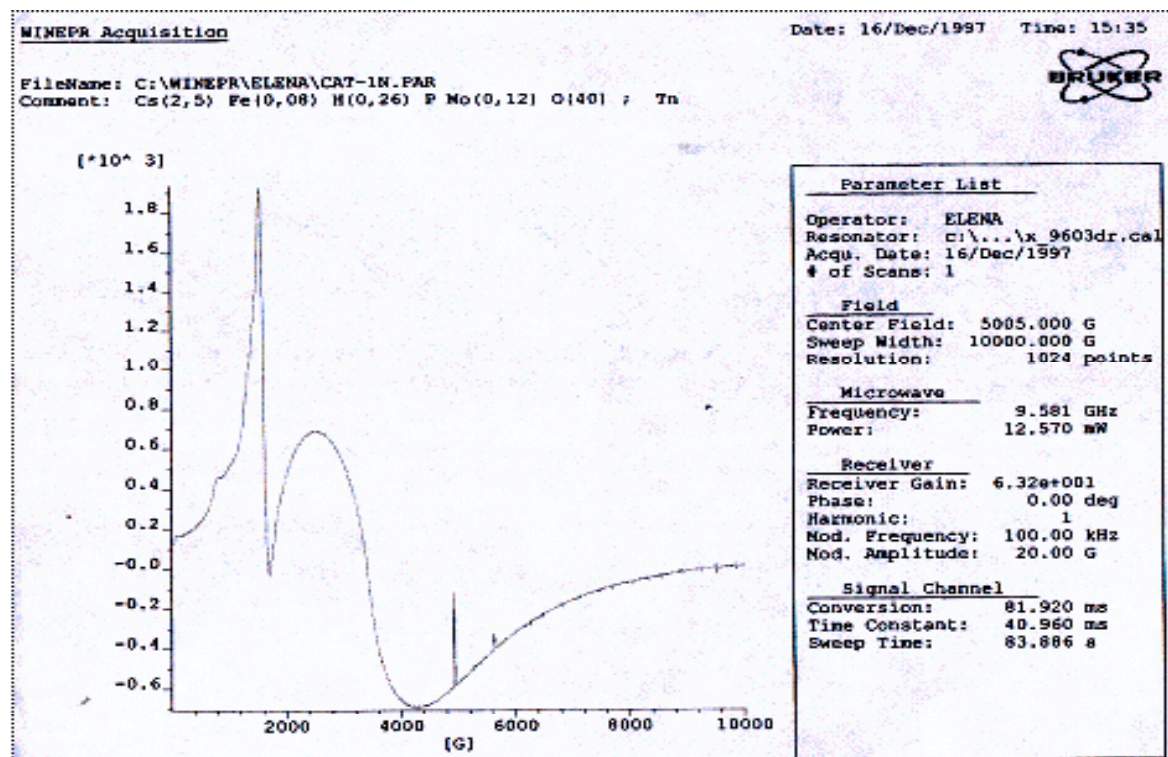


Figure-III-22 : Spectre RPE enregistré à température ambiante de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}$ frais

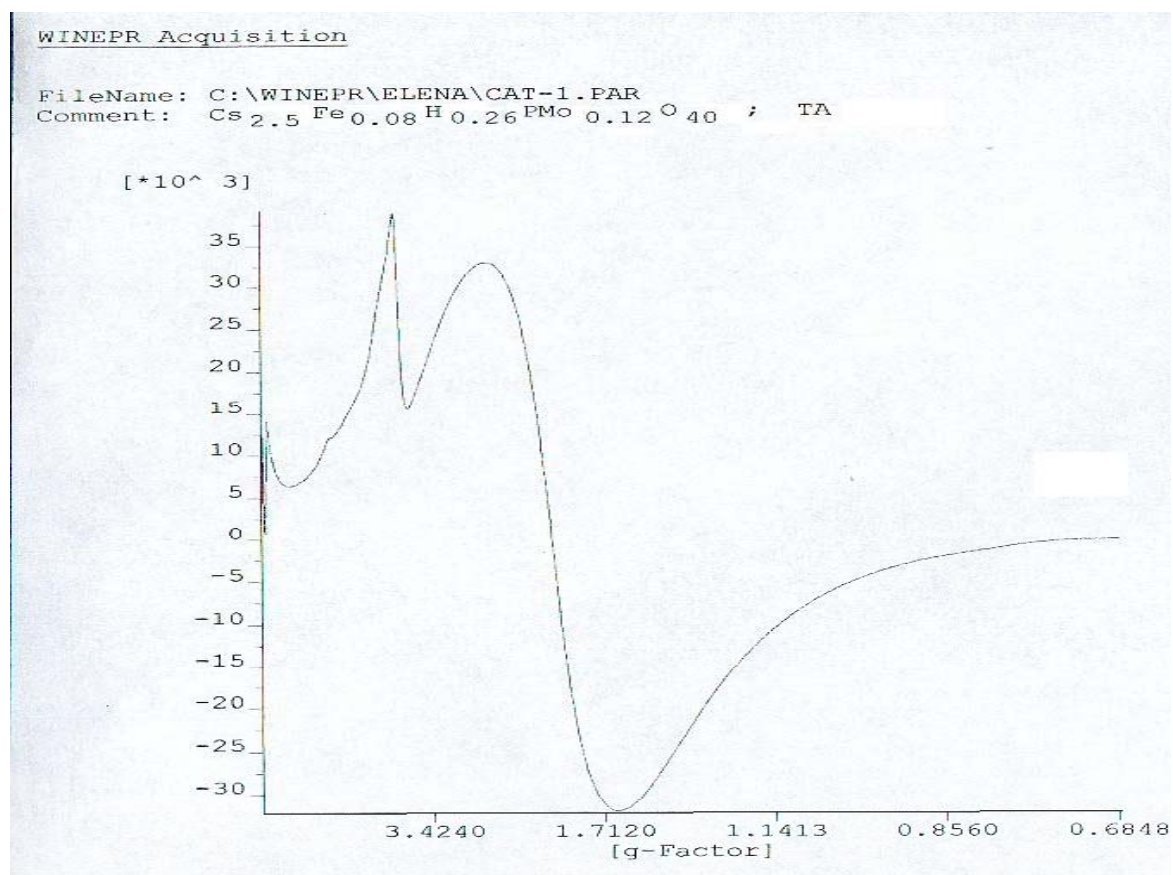


Figure-III-23 : Spectre RPE enregistré à 77 K de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}$ frais

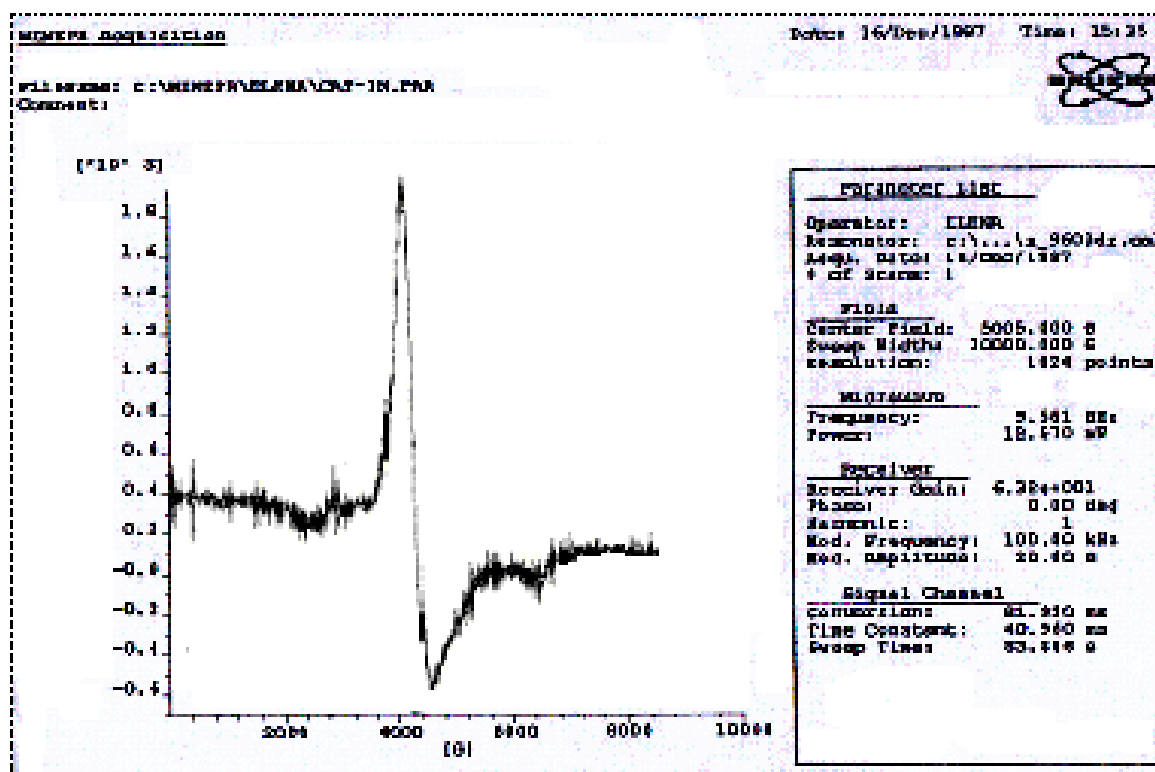


Figure-III-24 : Spectre RPE enregistré à 77 K de $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}$ frais

III-3-6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{31}P à l'état solide

La caractérisation par RMN du solide a été effectuée sur les sels acides et les sels mixtes, les spectres obtenus sont représentés sur les figures-III-25,26, 27. On observe un seul pic, ce qui montre que nos solides sont purs, les valeurs des déplacements chimiques des différents solides obtenus sont regroupés dans le tableau-III-13. On constate que la substitution d'un molybdène par un vanadium ne modifie pas le déplacement chimique alors que pour les sels mixtes dopés au fer, ce pic est déplacé vers les champs faibles. Ce déplacement chimique observé dans les solides dopés au fer confirme l'existence d'interactions magnétiques entre le fer et les ions Mo^{V} observé en RPE.

Tableau-III-13 : Déplacement chimique des signaux RMN ^{31}P

Composés	Déplacements chimiques δ en ppm
$\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,535
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-3,662
$(\text{NH}_4)_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{H}_{0.34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-4,374
$\text{Cs}_3\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-4,586
$\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{1.26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	-3,780
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$	-0,947
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$	-4,826

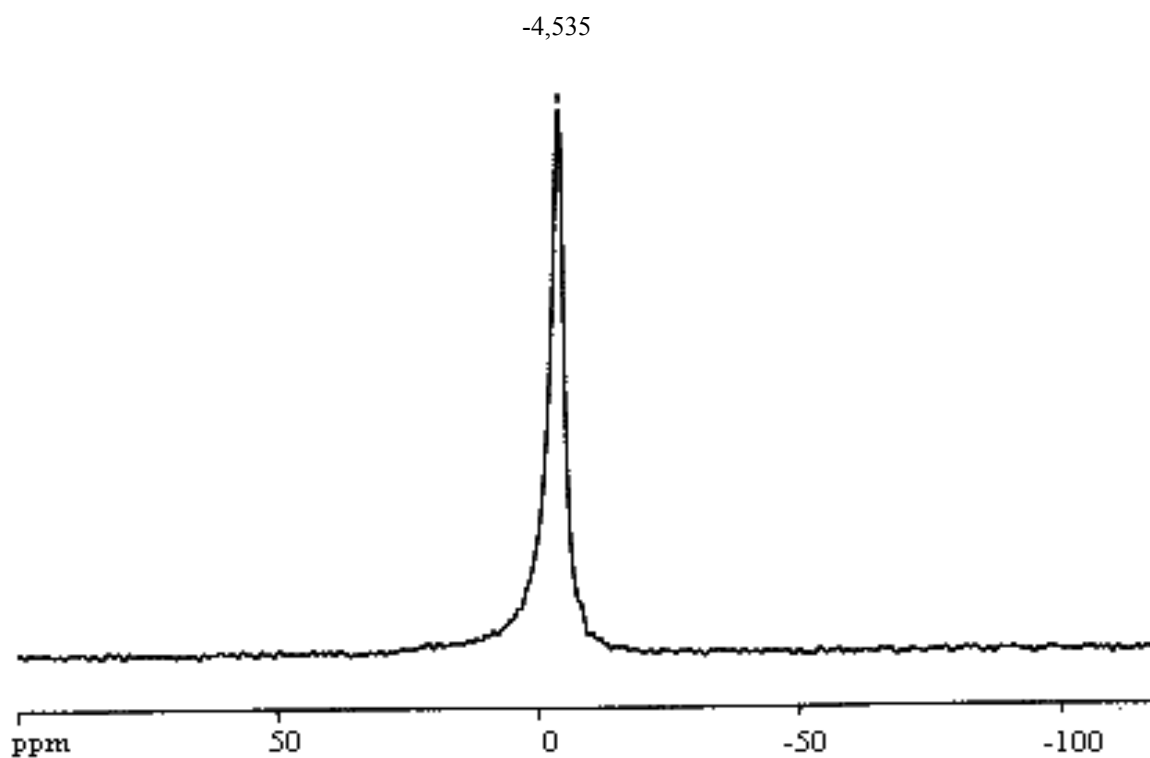


Figure-III-25 : Spectre RMN du Phosphore ^{31}P de $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

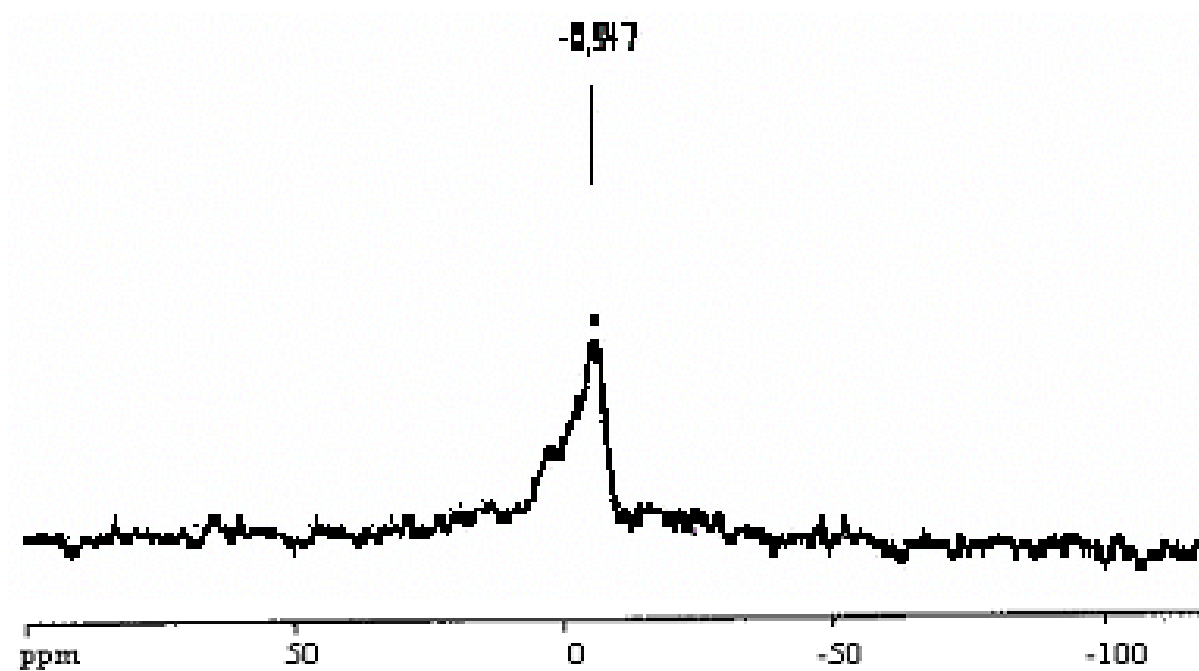


Figure-III-26 : Spectre RMN du Phosphore ^{31}P de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMO}_{11}\text{NiO}_{40}$

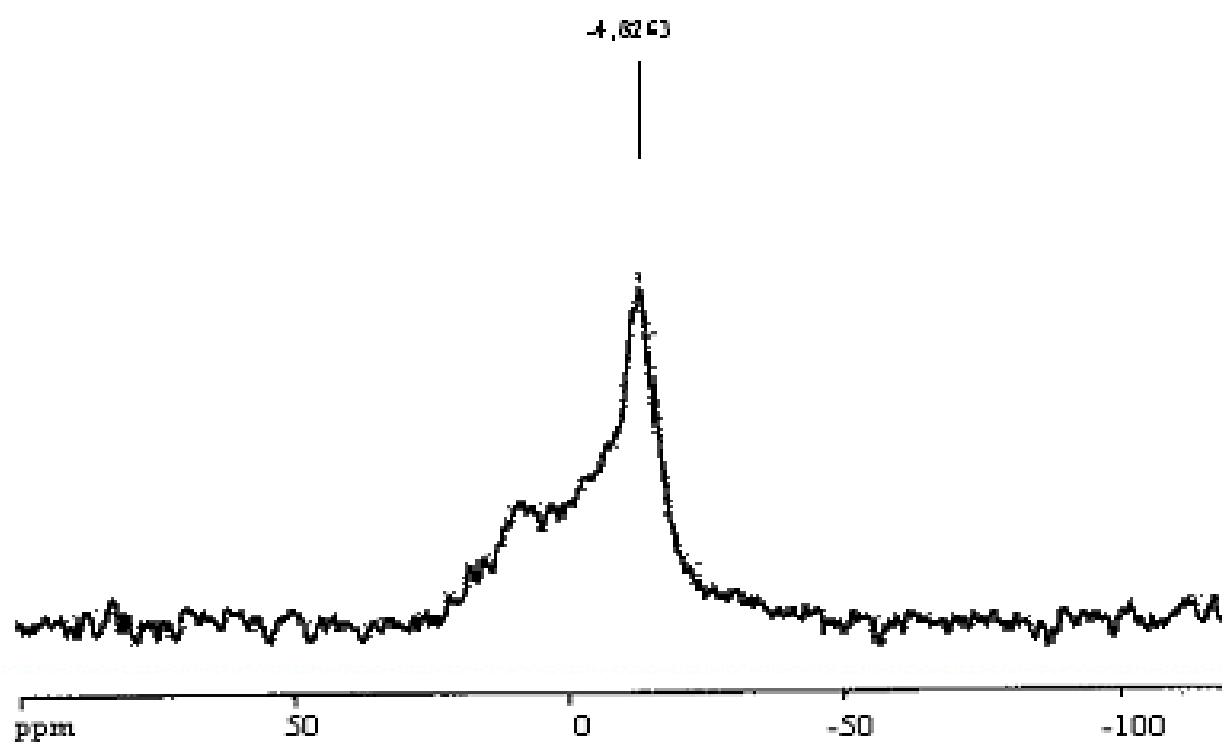


Figure-III-27 : Spectre RMN du Phosphore ^{31}P de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMO}_{11}\text{CoO}_{40}$

III-3-7 Analyses thermique et thermogravimétrique (ATD/ATG)

L'ATG est un moyen de détermination du nombre de molécules d'eau et/ou d'ammoniac contenues dans le solide étudié. 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.

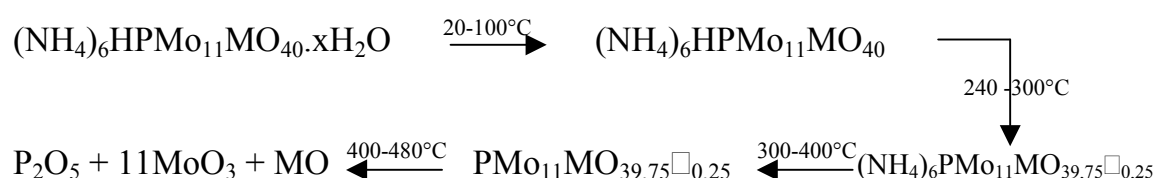
Selon la littérature [1,19,22] l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente deux pertes d'eau : la première perte entre 20 et 150°C correspond à l'eau d'hydratation ; et la deuxième perte entre 300 et 430°C correspond à l'eau formée à partir des protons et de l'oxygène de l'hétéropolyacide, appelée eau de constitution et conduit à une structure lacunaire (lacune d'oxygène).



La courbe d'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle obtenue pour le sel $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, montre un seul pic endothermique entre 100 et 200 °C, il est attribué à l'eau d'hydratation. La perte d'eau de constitution s'étale entre 200 et 500 °C et elle devient difficile à évaluer avec précision. Cette perte est voisine de la valeur théorique qui est de l'ordre de 1,5 molécules d'eau par unité de Keggin. En ce qui concerne la température de formation de l'oxyde de molybdène aucune variation n'est observée. Ce résultat confirme les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge que la structure de Keggin est conservée après test, et aucune phase d'oxyde de molybdène n'est détectée par diffraction des rayons X.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$ montre que l'allure des courbes est identique (figures-III-28, 29). Une première perte de masse est observée aux environ de 100°C, elle est interprétée comme un départ de l'eau physisorbée. Un deuxième départ s'effectue aux alentours de 240 et 300°C, il s'agirait de molécules d'eau de constitution ou de molécules d'eau liées au nickel ou au cobalt . Enfin une perte de masse est observée entre 300 et 480°C qui peut correspondre à un départ de l'ammoniac. Selon J.B. Moffat et coll [23], il n'y a pas de décomposition de l'ammonium contenu dans l'HPA

quand celui-ci était traité à 200°C pendant 2 heures. Par ailleurs S. Albonetti et coll. [24] ont montré par spectroscopie IR que l'ammonium était toujours présent dans l'HPA à 170°C et il était déjà largement évacué à 370°C lorsque l'HPA a été chauffé à 50°C/h à 370°C pendant 4 heures, le domaine de température 300 et 400°C sur lequel s'effectue la perte régulière de masse semble tout à fait cohérent avec les températures annoncées dans la littérature pour l'évacuation de l'ammonium. La masse perdue pour les deux sels entre 300-400°C correspond à l'équivalent de 6 moles de NH₃ par mole de polyanion si l'ammonium est supposé avoir été totalement éliminé du catalyseur. Selon la littérature, l'ammonium est évacué avec la température sous forme d'ammoniac gazeux [25] ou à l'état d'azote moléculaire [26]. Sur les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) (Figures-III-30, 31), on observe trois pics endothermiques ; les deux premiers correspondent aux deux pertes d'eau et le troisième pic correspond au départ de l'ammoniac. Aucun pic exothermique n'est observé sur les courbes ATD, ce qui montre que les deux sels étudiés sont stables jusqu' à 500 °C. Le pic exothermique correspond à la cristallisation des oxydes provenant de la décomposition de l'hétéropolyanion ; qui est aussi un critère de stabilité thermique des HPA. Les trois pertes observées sur les deux sels peuvent être schématisées ainsi :



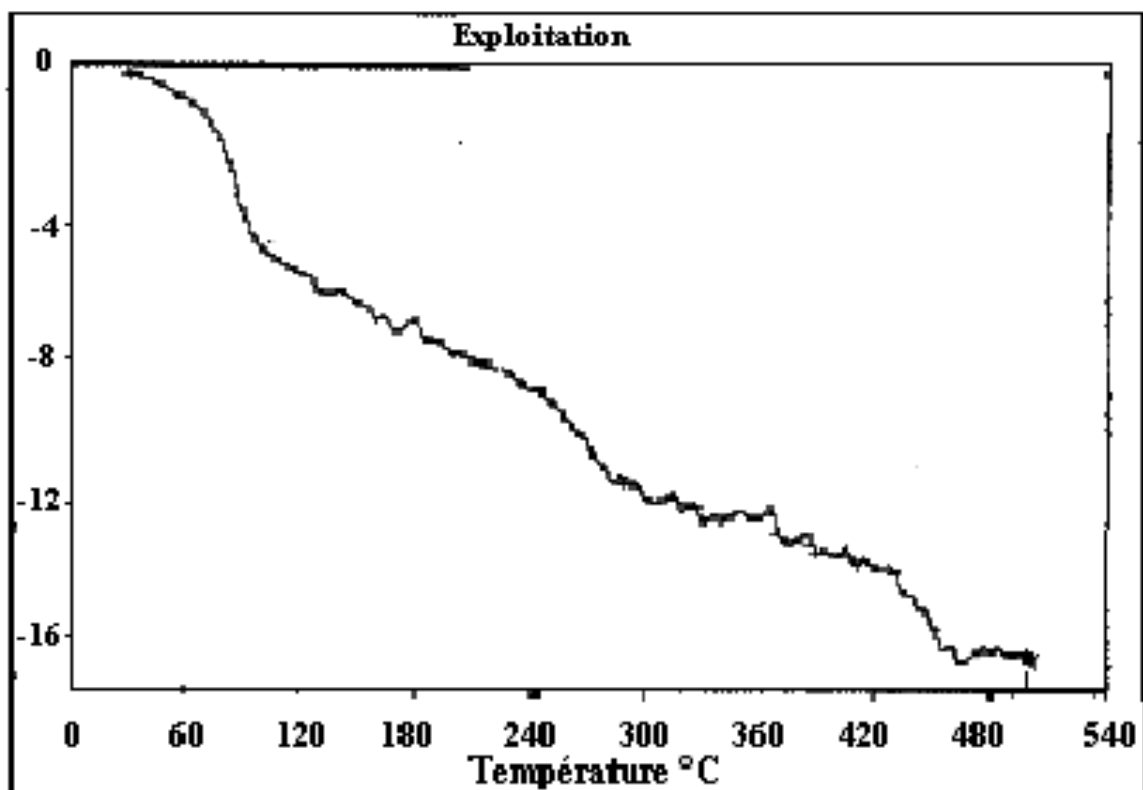


Figure – III-28 Courbe ATG de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMO}_{11}\text{NiO}_{40}$

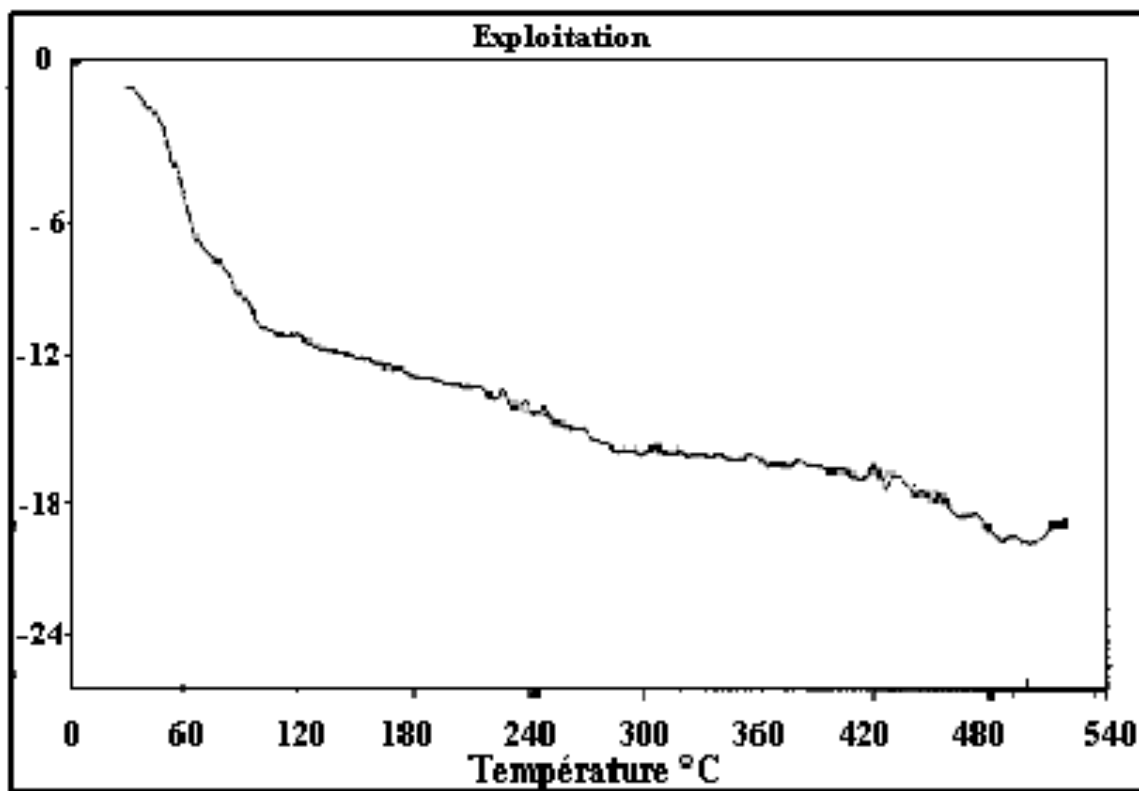


Figure – III-29 Courbe ATG de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$

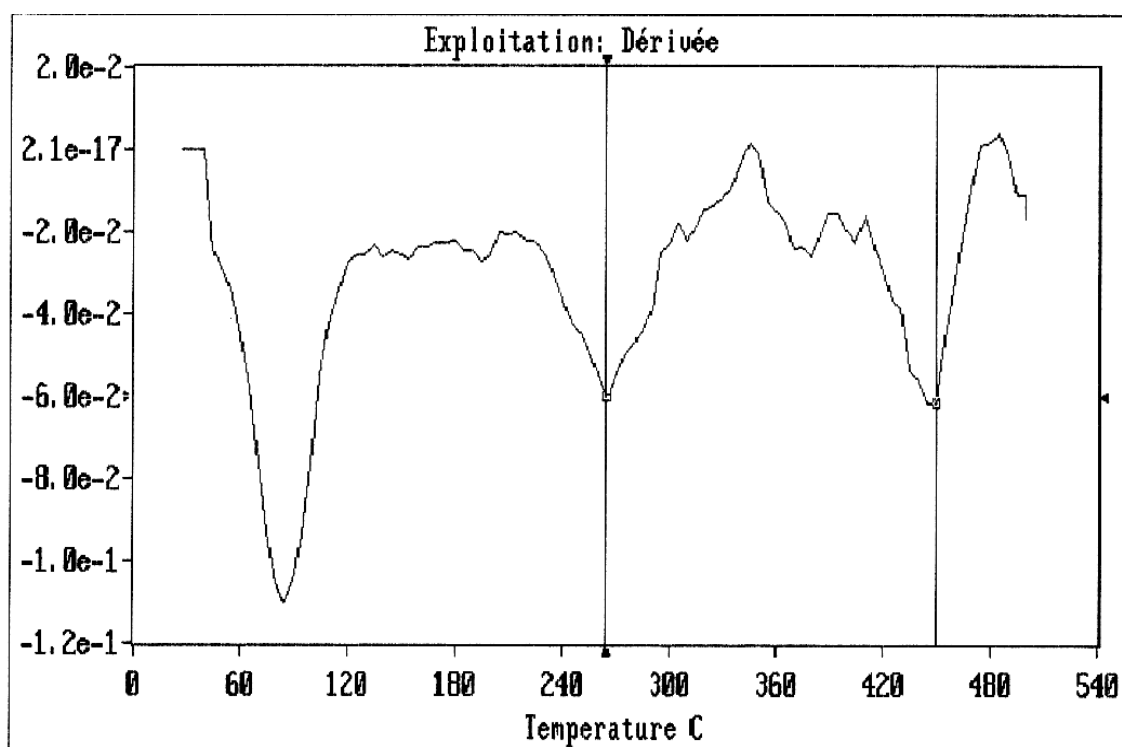


Figure – III-30 Courbe ATD de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$

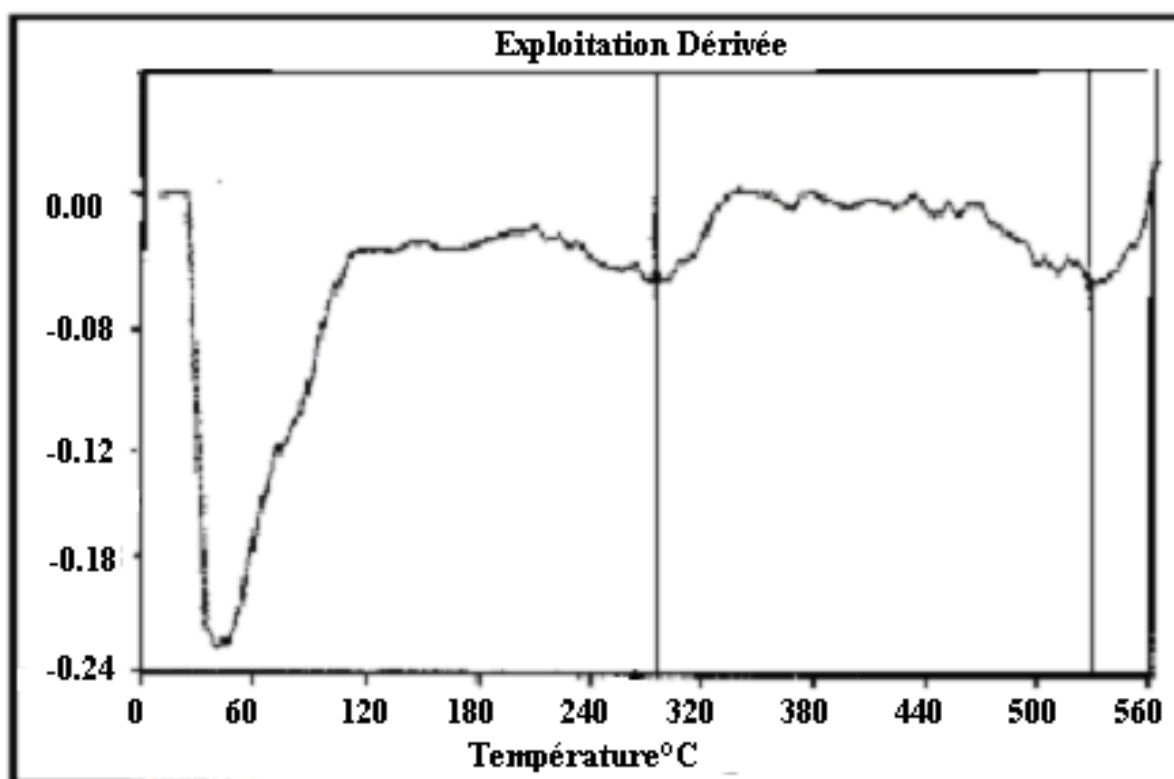
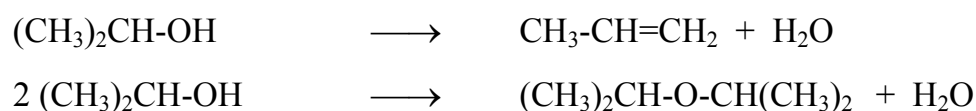


Figure – III-31 Courbe ATD de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$

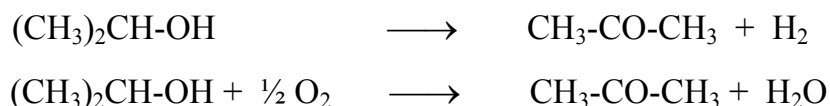
III-3-8 Etude des propriétés acide et redox

L'activation de la liaison C-H dans les alcanes sur les hétéropolycomposés étant une réaction superficielle qui fait intervenir les sites acides du catalyseur. Il est intéressant de caractériser ces sites acides à la surface de ces composés. La réaction de déshydratation de l'isopropanol, qui fait intervenir des sites acides est utilisée comme réaction test pour caractériser l'acidité des solides. Selon la nature du catalyseur et les conditions opératoires, l'isopropanol peut subir différentes réactions :

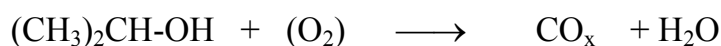
- réaction de déshydratation



- réaction de déshydrogénation oxydante



- réaction de combustion



La déshydratation de l'isopropanol s'effectue sur des sites acides alors que la déshydrogénation se fait sur des sites basique ou redox [27]. Dans le tableau-III-14 sont représentés les résultats obtenus pour les solides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et le $\text{CsFePMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 100°C après 5 h de travail. A cette température les résultats montrent que les hétéropolyanions présentent une acidité de surface prédominante dans nos conditions expérimentales (on obtient plus de 95% de produits de déshydratation et de condensation). L'introduction de césium diminue fortement cette acidité : la conversion passe de 17.0% pour l'acide à 2.6% pour le sel au césium. L'introduction

du fer comme deuxième contre-ion améliore par contre l'acidité du sel , elle passe de 2.6% pour Cs₃PMo₁₂O₄₀ à 10.2% pour CsFePMo₁₂O₄₀.

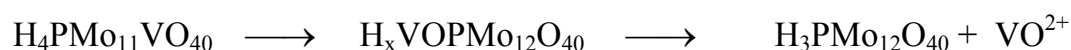
Tableau-III-14 : Propriétés des hétéropolycomposés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol

Solide	Conversion (%)	Sélectivité Propène (%)	Sélectivité Acétone (%)	Sélectivité Diisopropylether(%)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	17	70	2	28
Cs ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.6	59	7	34
CsFePMo ₁₂ O ₄₀	10.2	71	5	24

III-4 CARACTERISATION DES CATALYSEURS APRES TEST CATALYTIQUE

III-4-1 Analyse Infrarouge

Les catalyseurs après test étaient systématiquement de couleur verte ou bleue. Ceci indique la présence de Mo⁵⁺ et ainsi une réduction du catalyseur. Les spectres Infrarouge de l'acide H₃PMo₁₂O₄₀ sont regroupés dans la figure -III-32. Il ressort que pour des températures de réaction proche de 350°C, les spectres IR sont identiques à ceux observés avant le test, seul un léger déplacement de certaines bandes de vibration et la diminution de leur intensité sont observés. La structure de Keggin est totalement conservée. Par contre, dès 400°C les bandes caractéristiques de la structure de l'hétéropolyanion ne sont plus observées. Le spectre IR de l'acide H₄PMo₁₁VO₄₀ après test à 350°C, montre l'absence de l'épaule de la bande P-O observé à 1079-1080 cm⁻¹ , le spectre est alors identique à celui de H₃PMo₁₂O₄₀. Cette disparition serait attribuée à l'expulsion du vanadium de l'unité de Keggin selon le schéma suivant :



La température de catalyse correspond à la température de formation de l'anhydride, $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{38}$ qui provoque des modifications importantes de la structure primaire. Ainsi, les atomes d'oxygène quittent l'unité de Keggin, pour former l'eau de constitution, en se liant au protons. Les atomes d'oxygène nécessaires à la formation de l'eau de constitution sont certainement ceux du pont V-O-Mo. L'expulsion des atomes de vanadium hors de l'unité de Keggin a été observée par la RMN solide du ^{51}V après traitement thermique de l'acide à 320 °C pendant une heure sous air sec [28], ainsi que dans les conditions du test catalytique par Marchal [29]. Dans le cas du catalyseur $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, les spectres IR obtenus à différentes températures de test (25, 300, 350 et 400°C) ne révèlent aucun signe de décomposition de la structure de Keggin (figure-III-33). Sur le spectre IR du catalyseur $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ après test, l'épaule de la bande de vibration P-O situé vers 1075-1080 cm^{-1} , caractéristique de la présence du vanadium dans la structure de Keggin n'est pas visible. Le vanadium a donc quitté la structure primaire pendant la réaction et le spectre IR est ainsi semblable à celui de $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (figure-III-33).

Les fréquences des vibrations phosphore-oxygène et molybdène-oxygène sont identiques pour les trois spectres du solide $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et correspondent à celles des composés avant test.

L'instabilité des hétéropolyacides dans les conditions réactionnelles semble être liée à la modification de la structure hétéropolyanionique (départ d'eau de constitution, expulsion des atomes de vanadium de la structure primaire, décomposition en oxydes simples). Les contre-ions Cs^+ , Fe^{3+} dans les sels acides $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{1,26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ empêchent la décomposition de l'hétéropolyanion, mais présentent de mauvaises performances catalytiques dans l'oxydation déshydrogénante du cyclohexane par rapport aux hétéropolyacides correspondants. Cette chute de performance catalytique semble être liée à la perte de masse active du catalyseur.

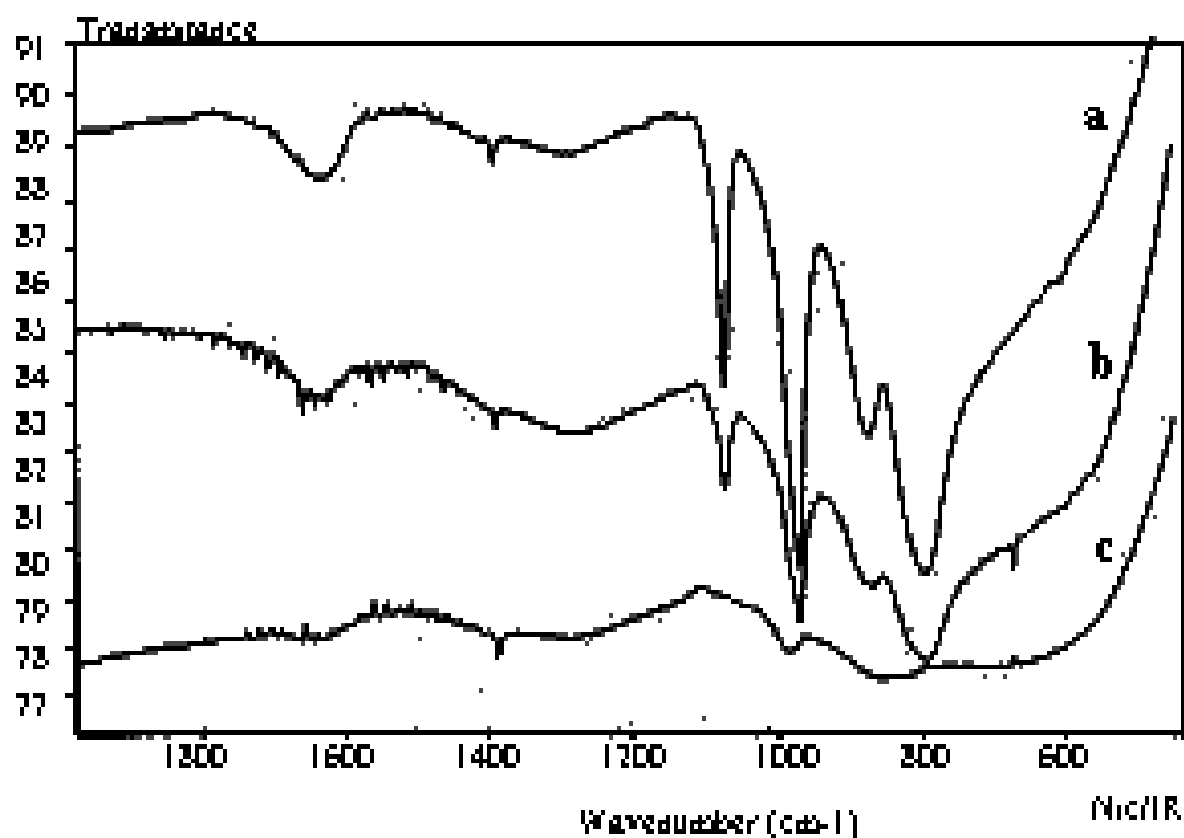


Figure-III-32 : Spectres IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: a- (25 °C) ; b- (350 °C) ; c- (400 °C)

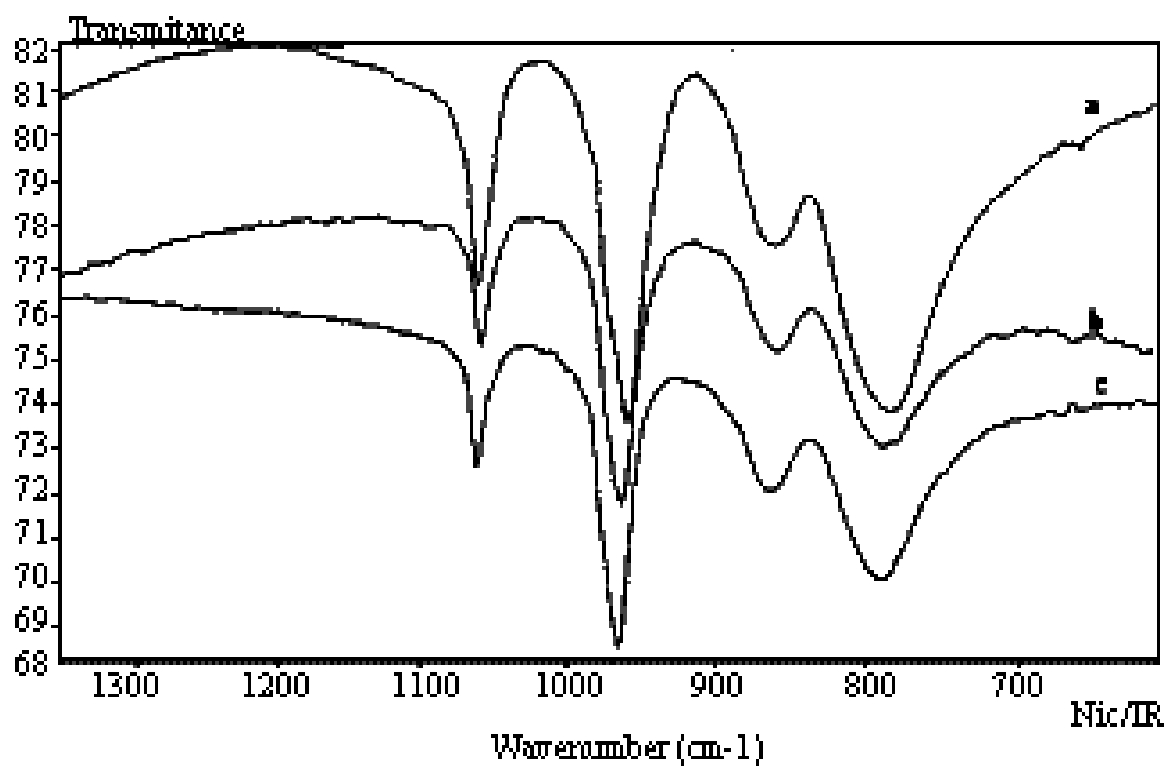


Figure-III-33 : Spectres IR de $\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{H}_{0.26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:
a- (25 °C) ; b- (350 °C) ; c- (400 °C)

III-4-2 Caractérisation par DRX

Nous avons étudié les catalyseurs après test catalytique par diffraction des rayons X. Les spectres obtenus pour les acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 350°C ne montrent pas de changement majeur par rapport aux spectres des solides avant test. Comme on peut le constater sur les figures-III-34, 35, seules les intensités relatives des raies de diffraction sont modifiées et à 400°C , les spectres DRX montrent uniquement des phases correspondantes à l'oxyde de molybdène MoO_3 et à $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ respectivement. Par contre pour les catalyseurs qui contiennent du césium et du fer (figure-III-36), leurs spectres de RX ne montrent aucune modification de structure jusqu'à 400°C . La phase observée pour tous les sels acides après test est de symétrie cubique. Elle est isotype de la phase observée avant test.

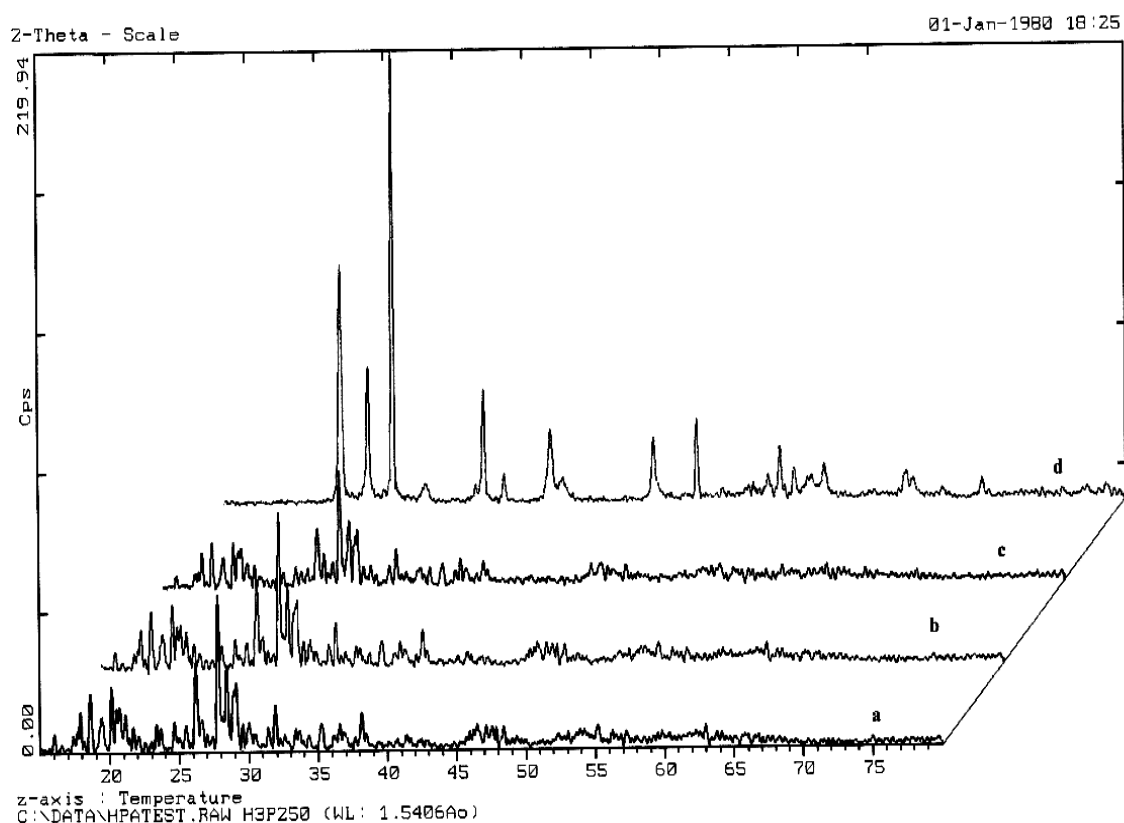


Figure-III-34- : Spectres de DRX de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:

a- (25°C) ; b- (250°C) ; c- (350°C) ; d- (400°C)

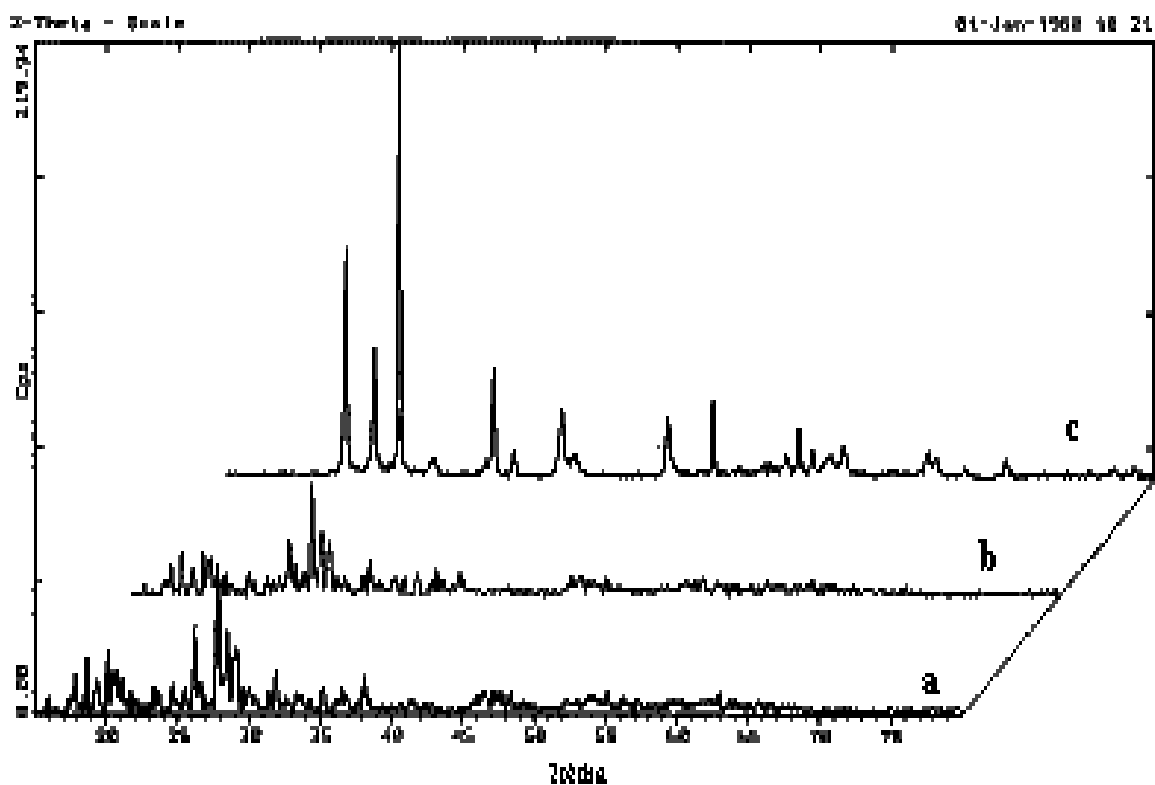


Figure-III-35- : Spectres de DRX de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$:
a- (25 °C) ; b- (350 °C) ; c- (400 °C)

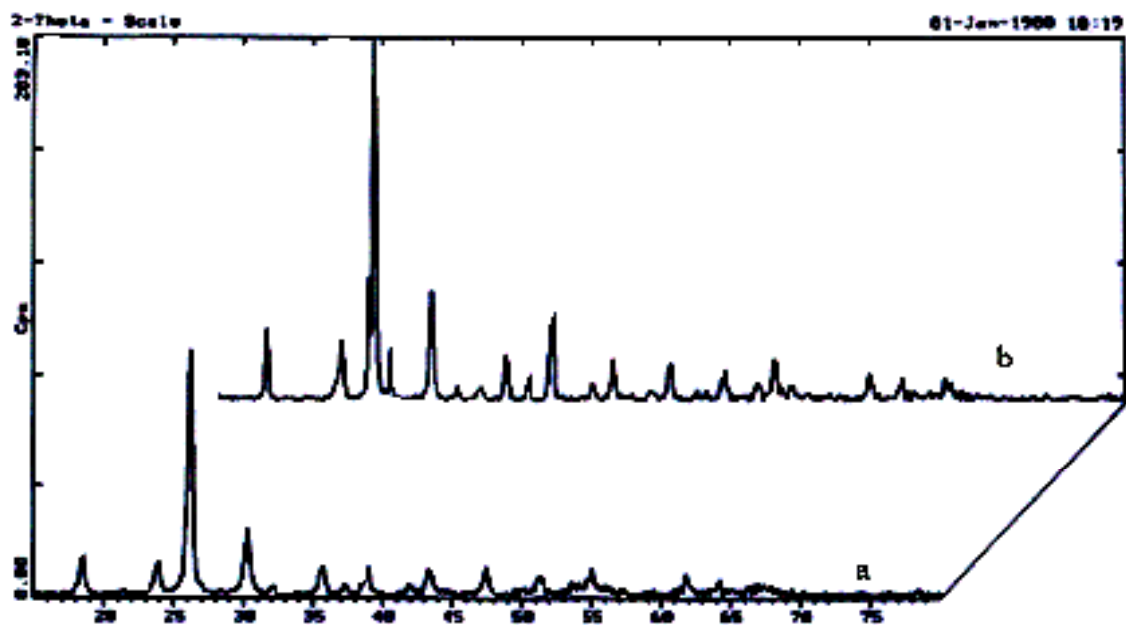


Figure-III-36 : Spectres RX de $\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$:
a- (25 °C) ; b- (400 °C)

III-4-3 Analyse RPE

Pour étudier l'état d'oxydation du nickel dans le composé massif nous avons analysé l'échantillon $\text{Cs}_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par spectroscopie RPE (figure-III-37). Le spectre est caractérisé par un signal large ($g = 2,22$), correspondant aux ions Ni^{2+} , et un signal très faible ($g = 1,95$) correspondant aux ions Mo^{V} . Le nickel est donc présent dans le solide sous forme de Ni^{2+} , et n'est vraisemblablement réduit à l'état Ni^+ qu'en surface.

Nous avons également étudié le composé dopé au fer, $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, ainsi qu'à -160°C (figure-III-38). A température ambiante on observe quatre signaux, un signal à $g = 4,2$ avec une largeur de raie d'environ 100 G, un signal large à $g = 2,01$ avec une largeur d'environ 1550 G, un signal faible et étroit à $g = 1,93$ et un très faible signal à champ moitié. A la température de l'azote liquide, on retrouve les mêmes signaux avec une meilleure résolution que ceux à $g = 1,93$ et à champ moitié, mais avec un élargissement important du signal à $g = 1,9$ ($L = 2000$ G). Nous attribuons ce signal à des clusters d'atomes de fer en interaction magnétique. Il est difficile de dire si ces espèces ferriques sont positionnées dans l'hétéropolyanion ou correspondent à un oxyde superficiel dispersé. Des interactions magnétiques entre les ions Mo^{V} et Fe^{III} pourrait également être à l'origine de ce signal. Le signal à $g = 4,2$ correspondrait à un signal isotrope caractéristique des ions Fe^{III} avec une symétrie orthorhombique de type D_{2h} ($\lambda = 1/3$) [18,21]. Ce signal devrait correspondre aux ions ferriques en position de contre-ion, occupant un site octaédrique distordu. Le troisième signal est attribué aux ions molybdène en symétrie orthorhombique. Cette symétrie peut s'expliquer par la présence des ions Mo^{V} à côté d'une lacune d'oxygène. Le signal à champ moitié pourrait être attribué à des dimères de Mo^{V} , en interaction électronique avec le fer, ce qui expliquerait la valeur de g très élevée [30].

WINEPR Acquisition

FileName: C:\WINEPR\EDMOND\DIVERS\HPNI3D.PAR
Comment: Cs_{2.5}Ni_{0.08}PMo₁₂O₄₀, Tr = 300°C, TA

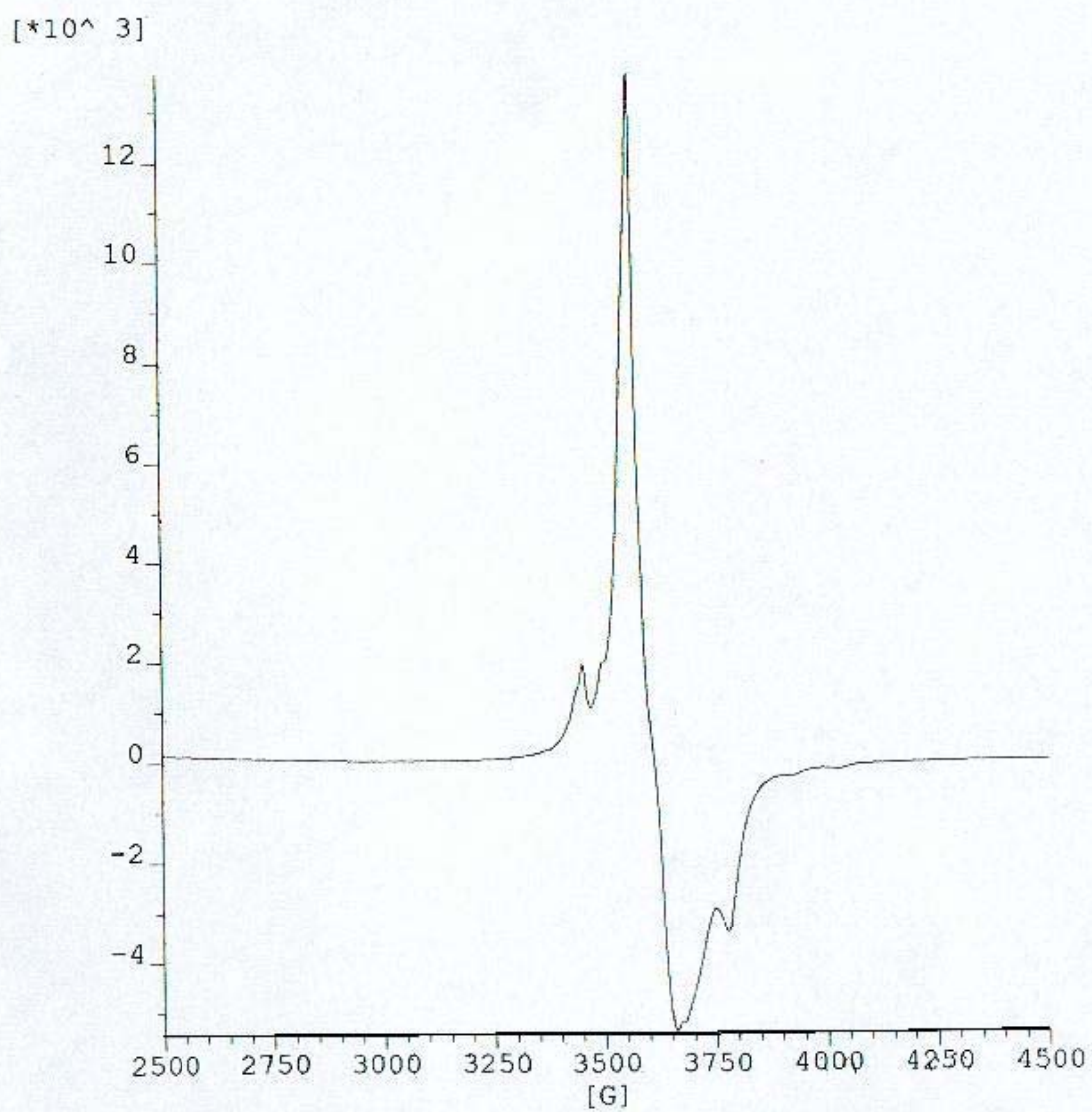


Figure-III-37 : Spectre RPE de Cs_{2.5}Ni_{0.08}PMo₁₂O₄₀ enregistré à 77 K
après test à 300°C

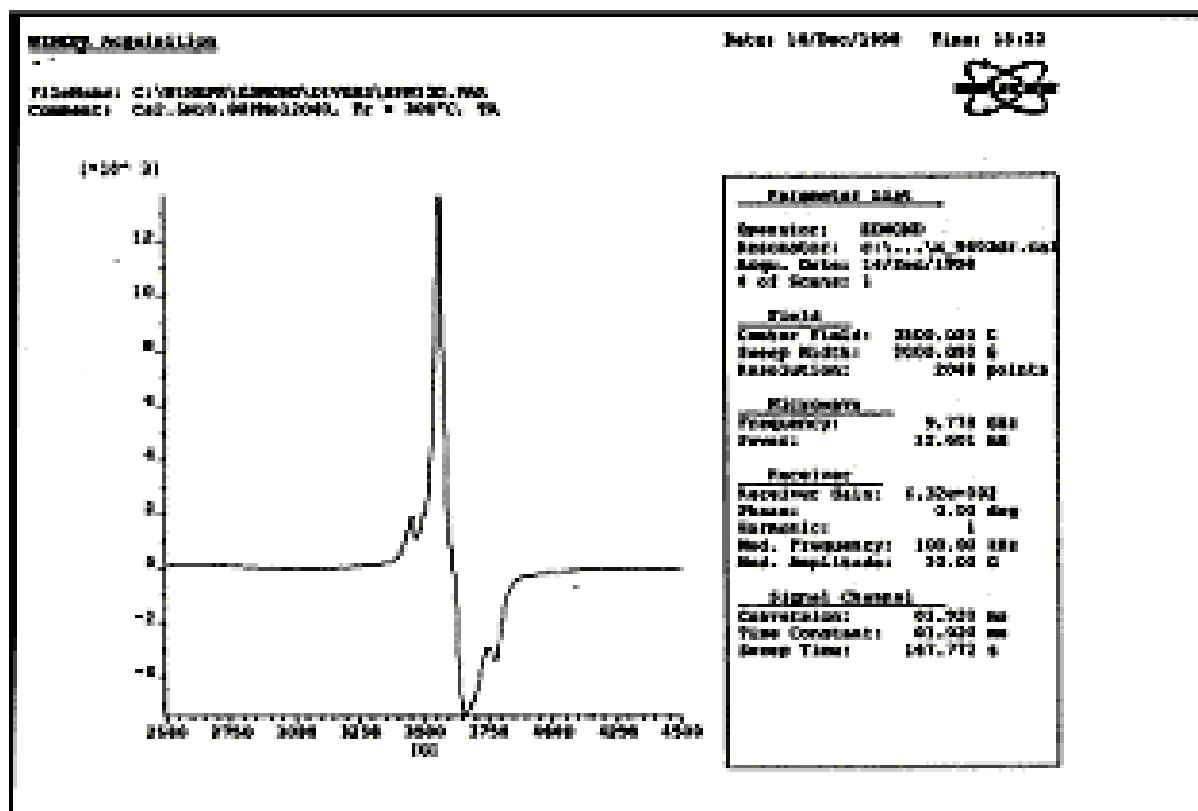


Figure-III-37 : Spectre RPE de Cs_{2.5}Ni_{0.08}PMo₁₂O₄₀ enregistré à 77 K
 après test à 400°C

INEPR Acquisition

ileName: C:\WINEPR\EDMOND\DIVERS\HPA3DN.PAR
omment: Cs_{2.5}Fe_{0.08}PMo₁₂O₄₀, Tr = 300°C, 77K

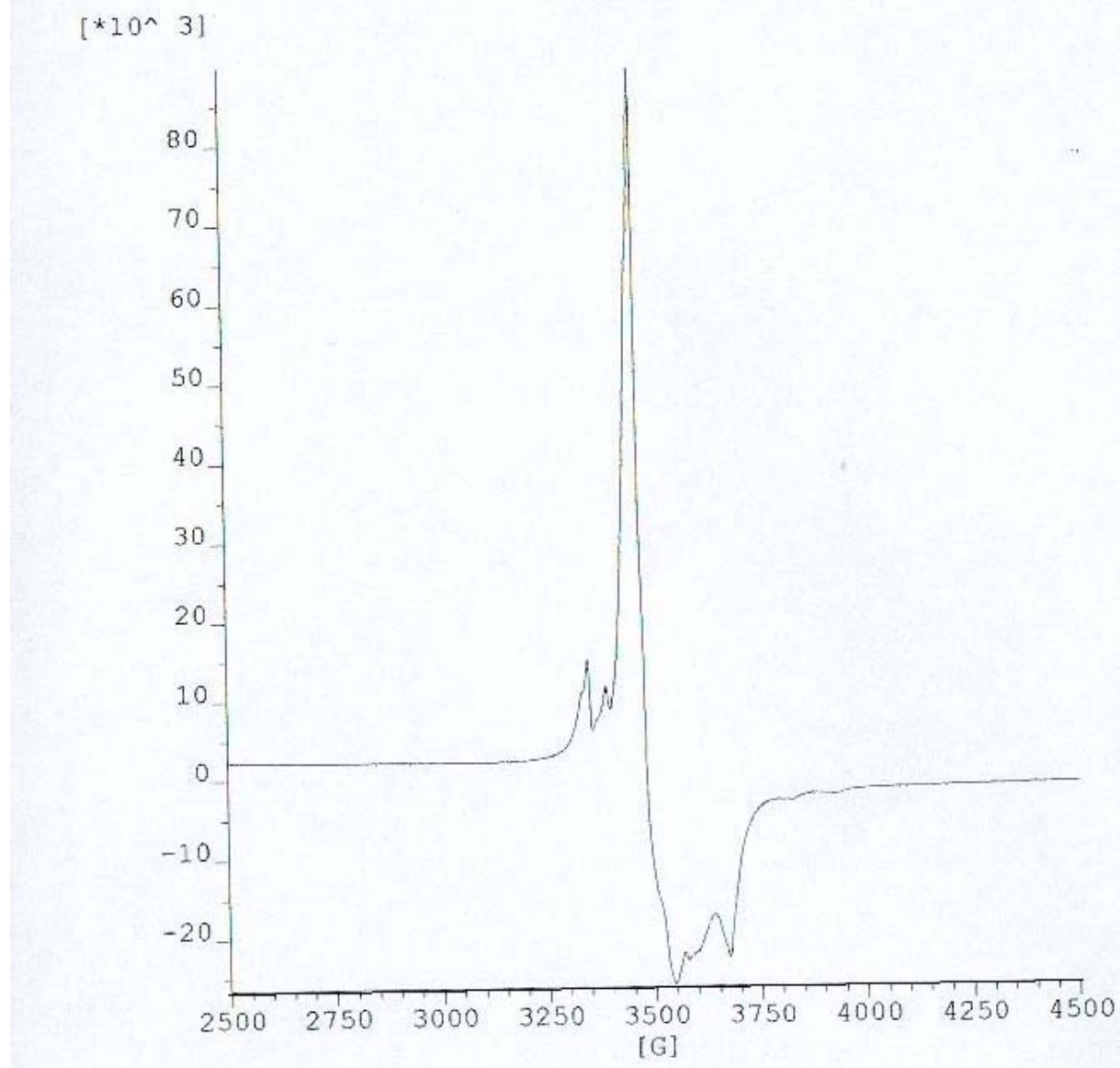


Figure-III-38 : Spectre RPE de Cs_{2.5}Fe_{0.08}PMo₁₂O₄₀ enregistré à 77 K
après test à 300°C

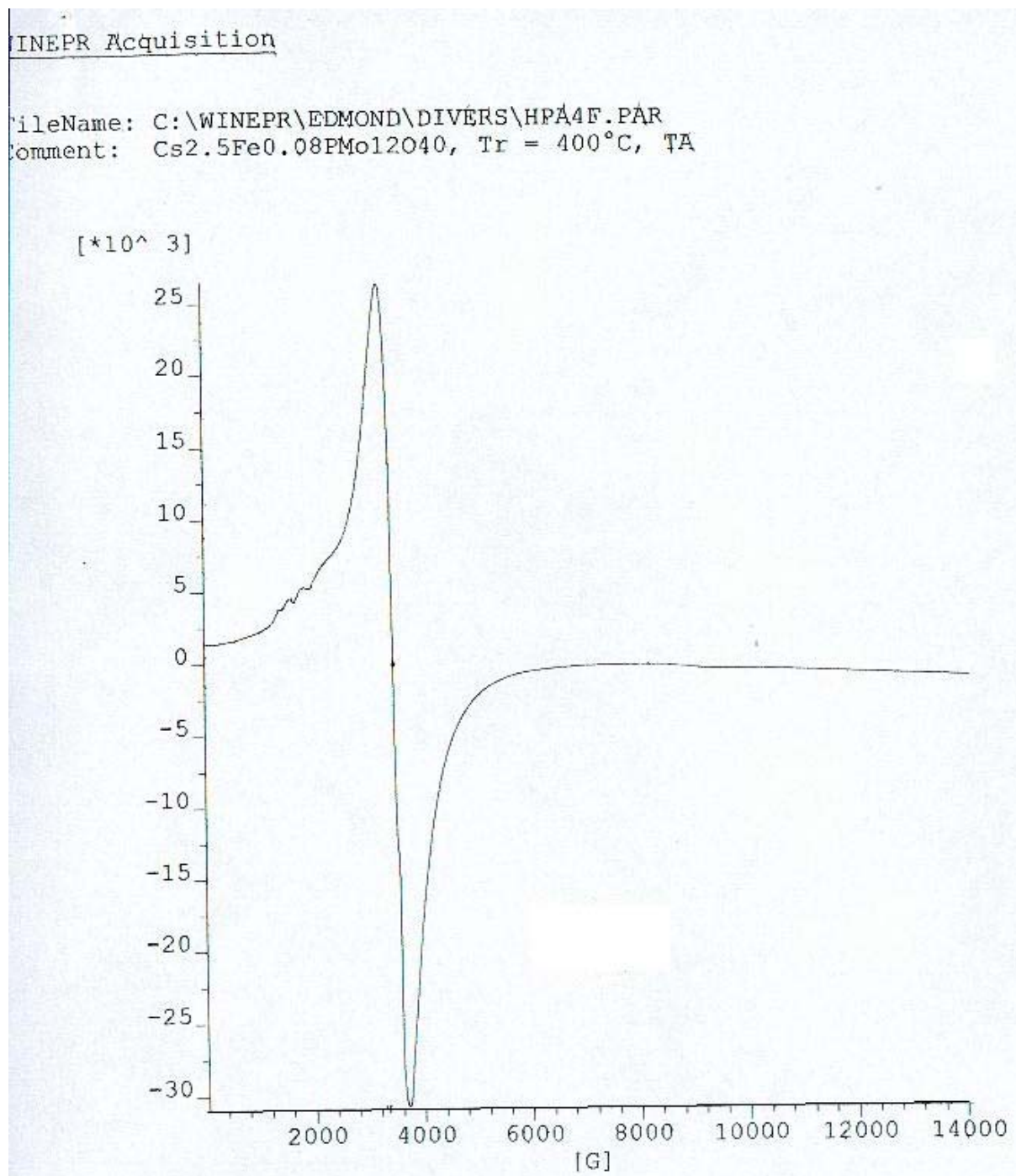


Figure-III-38 : Spectre RPE de Cs_{2.5}Fe_{0.08}PMo₁₂O₄₀ enregistré à 77 K
 après test à 400°C

III-5 CONCLUSIONS

La synthèse des catalyseurs A_xM_yH_{z-x-y}PMo₁₂O₄₀ et A_xM_yH_{z-x}PMo₁₁VO₄₀ a été effectuée en solution à partir des acides H₃PMo₁₂O₄₀ et H₄PMo₁₁VO₄₀. Le fer et le

nickel ont été introduits en contre-ion sous forme de nitrates; cette méthode a été utilisée par la suite en remplacement de la méthode au sulfate de baryum car elle permet d'obtenir un HPA non déficitaire en contre-ion par rapport à la composition attendue.

La caractérisation physico-chimique systématique de ces composés a été entreprise. La présence de l'entité de Keggin PMo_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge et Raman. La pureté de nos solides a été confirmée par la RMN du ^{31}P , on constate que le déplacement chimique est sensible à la nature du contre-ion.

L'analyse des spectres de rayons X des hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ cristallisés montre que les raies relatives aux plans réticulaires 200 et 220 sont pratiquement inexistantes, lorsque l'hétéropolyacide contient du césium ou de l'ammonium en contre-ion, ces raies caractérisant la structure cubique de l'hétéropolycomposé sont en revanche d'intensité assez importante.

L'étude texturale montre que les sels neutres et mixtes sont promoteurs en catalyse compte tenu de leur grande surface spécifique.

La composition de surface déterminée par XPS montre que la stœchiométrie de surface en phosphore est semblable à celle de la masse. La comparaison des teneurs en vanadium à la surface pour les deux catalyseurs dont la concentration en vanadium est équivalente à savoir les sels $\text{Cs}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{Cs}_{2.5}\text{Fe}_{0.08}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

, montre que le césium a l'avantage d'empêcher la migration du vanadium vers la surface. Celle-ci est encore plus faible si l'hétéropolyacide contient du fer.

L'étude des catalyseurs après test catalytique montre que la structure de Keggin n'est pas altérée au cours de la réaction d'oxydeshydrogénation du cyclohexane en benzène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Isabelle Andrieu Thèse de doctorat Université de Lille (1997)
- [2] J.B. Moffat, J. Mol. Catal, 52 169-191 (1989)
- [3] J.B. Moffat, Polyhedron, 5 (1/2) 261- 269 (1986)
- [4] Bouzid Chelighem, Thèse de doctorat Université de Paris 6 (1997)
- [5] Mc Monagle, G.B. Moffat, J. Colloid and Interface Sci., 101 (2), 479 (1984)
- [6] J.L. Bonardet, J. Fraissard, G.B. Mc Garvey, G.B. Moffat, J. Catal., 151, 147 (1995)
- [7] D. Lapham, G.B. Moffat, Langmuir, 7, 2237 (1991)
- [8] S.J. Gregg et K.S.W. Sing, Adsorption surface and porosity, Academic Press, 310 (1969)
- [9] C. Rabia, Thèse Doctorat D'état UTHB Alger 1992
- [10] International Centre for Diffraction Data ; JCPDS 46-482.
- [11] International Centre for Diffraction data, JCPDS 9-408
- [12] M. Martin Langpage, Thèse de doctorat Université Claude Bernard- LYON-I (1992)
- [13] F. Caavani, E. Etienne, M. Faravo, A. Galli, F. Trifiro et G. Hecquet, Catal. Lett. 32 (1995) 215.
- [14] M. Fournier, R. Thouvenot and C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87(2), 349-356 (1991)
- [15] R. Touvenot ; Thèse d'état ès Sciences Physiques, Paris VI ; 1983.
- [16] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochim. Acta, 32A 587-597 (1976)
- [17] M. Prévost ; Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (1989)]
- [18] E. Etienne, thèse de doctorat, Lille (1995)
- [19] M. Fournier, C. Feumi-Janto, C. Rabia, G. Hervé, M.J. Bartoli, P. Courtine,

- M. Kermarec, D. Olivier et M.M. Bettahar, Proceedings du Premier Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse, Hammamet, 227 (1990)
- [20] Christian DESQUILLES Thèse de doctorat de l'Université de Compiègne (1993)
- [21] J.M. Gaité et S.S. Hafner, J. Chim. Phys. 80 (1984) 2747
- [22] Renaud Bayer Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI (1995)
- [23] G.B. Mc Garvey, J.B. Moffat, J. Catal., 130, 483-497 (1991)
- [24] S. Alboetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, M. Koutyrev, F.C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton, J. Catal., 146, 491-502 (1994)
- [25] N.Z. Thiep, P.A. Shiryaev, M.Y. Koutyrev, O.V. Krylov, I.N. Staroverora, Kinet. Catal. (Engl. Transl.) 32, 634 (1991)
- [26] K.B. Hodnett, J.B. Moffat, J. Catal., 88, 253 (1984)
- [27] M. Ai et S. Suzuki, J.Catal. 40 (1975) 203
- [28] B. Taouk, D. Ghoussoub, A. Bennani, E. Crusson, M. Rigole, A. Aboukais, R. Decraissin, M. Fournier, M. Guelton; J. Chem. Phys, 89, 435 (1992)
- [29] C. Marchal ; Thèse de l'Université de Paris VI (1991)
- [30] D. Olivier, J.C. Vedrine et M. Pezerat, J. Solid State Chem. 20 (1977) 267

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES HETEROPOLYANIONS DANS L'OXYDESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE. ETUDES CINETIQUES ET MECANISTIQUES.

CHAPITRE IV

IV-1 ACTIVITE CATALYTIQUE DES HETEROPOLYANIONS DANS L'OXYDESHYDROGENATION DU CYCLOHEXANE

IV-1-1 Introduction

Les propriétés redox et acides des hétéropolycomposés dépendent de la nature de l'hétéroatome et des atomes métalliques présents dans l'unité de Keggin mais aussi du celle du contre-ion dans la structure secondaire. Différentes études montrent qu'il est possible de corréler l'activité et la réoxydabilité des hétéropolysels avec certaines propriétés du contre-ion. Pour Ai [1] l'activité oxydante des sels dépend de l'électronégativité du cation. Selon Akimoto et coll.[2,3], les performances catalytiques des hétéropolysels dépendent de la nature du cation pouvant participer au cycle redox , ainsi la réoxydabilité de ces sels serait liée au potentiel standard du cation présent dans la structure secondaire. Les études de Mizuno et coll.[4,5] sur la variation de la teneur en césium des HPA, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, ont montré que le catalyseur contenant 2,5 moles de césium par mole de polyanion est le plus sélectif en acide méthacrylique lors de la valorisation de l'isobutane. Différents contre-cations ont été envisagés, et il a été montré que les ions Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Cu^{2+} sont, parmi les différents contre-cations, ceux qui rendent le catalyseur plus actif et plus sélectif en acide méthacrylique.

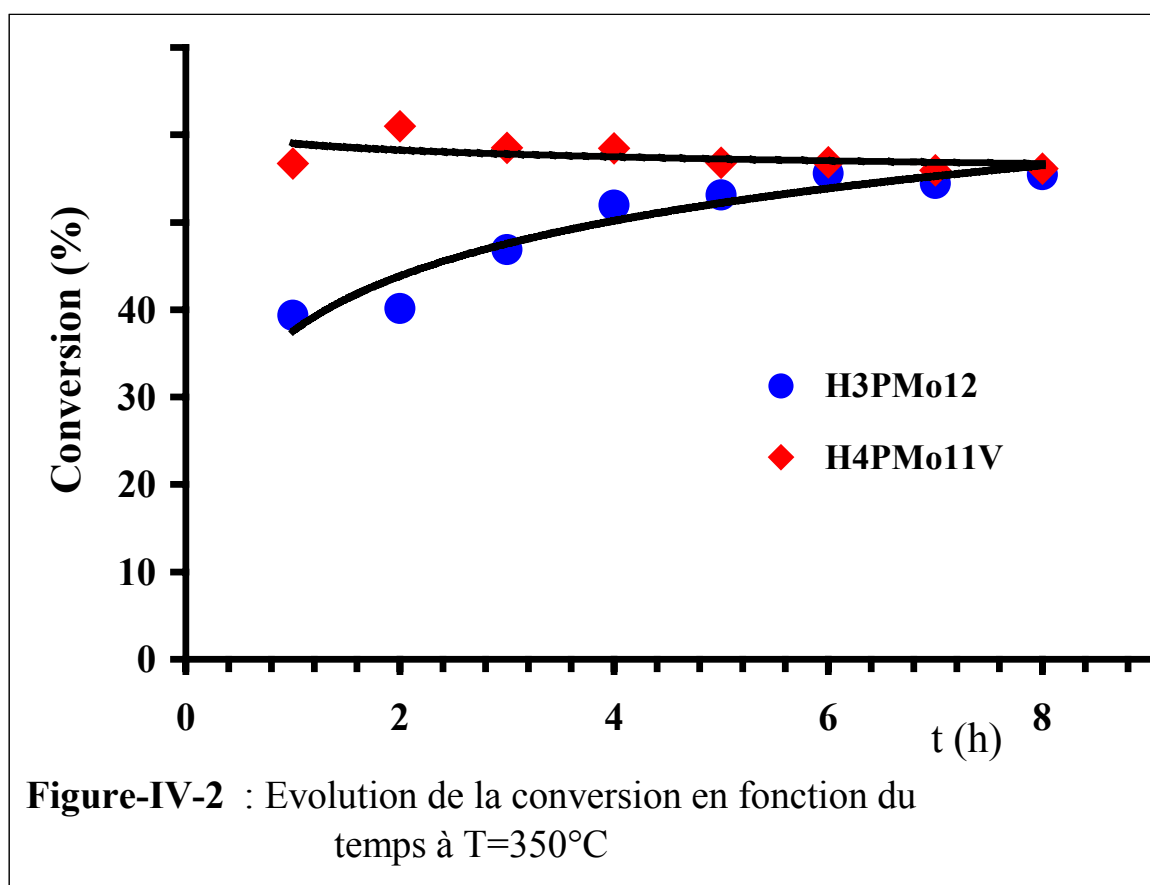
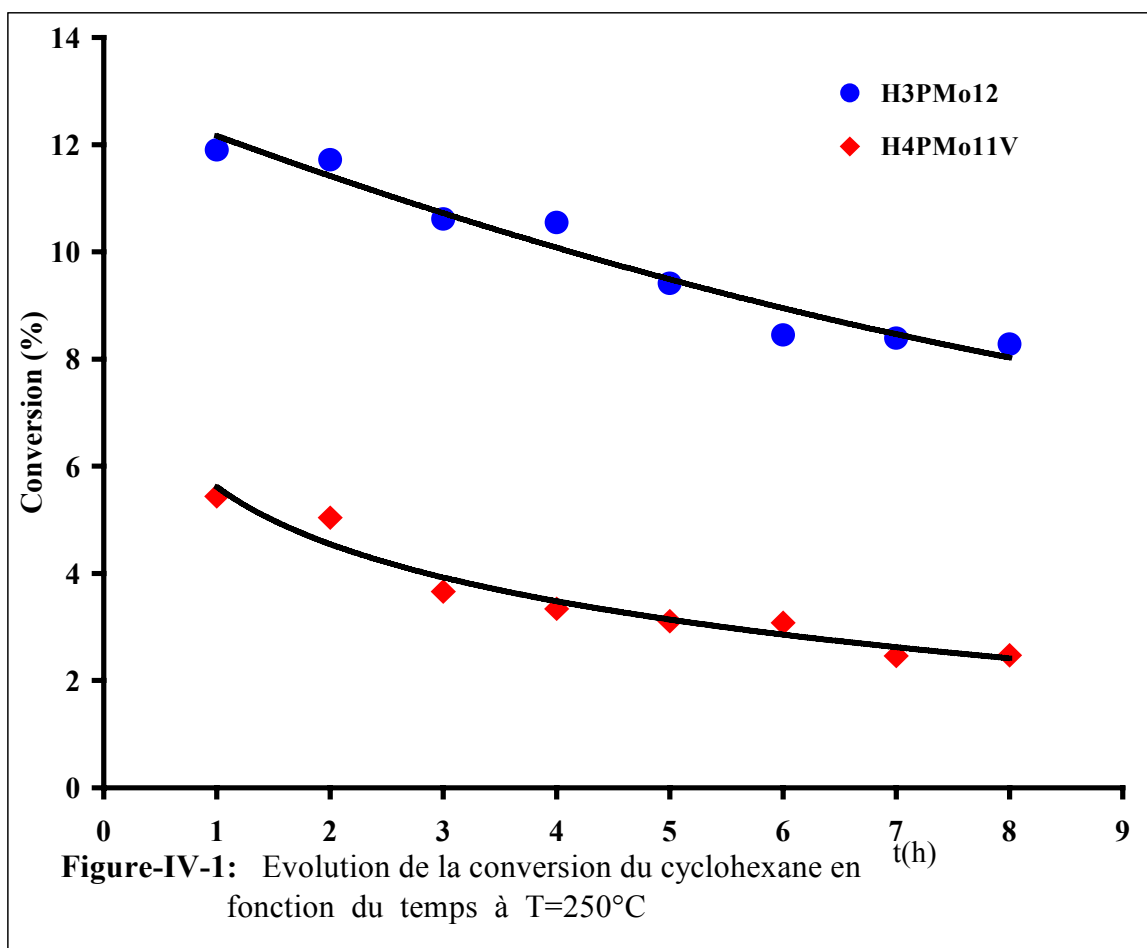
La déshydrogénation oxydante du cyclohexane a été étudiée en présence des catalyseurs hétéropolyanioniques. Dans cette réaction la nature des produits de la réaction et l'activité catalytique dépendent de la structure et de la composition du solide et des conditions opératoires. Sur des oxydes métalliques tels que MoO_3 supporté ou non [7,8], des bimétalliques Ni (Sb,Pb, Cu) [9,10] et des vanadates [11,12], les produits de la réaction sont le benzène et /ou le cyclohexène et CO_x , sur des CoAPO-5 [13,14] ,les acides adipique et succinique et sur des phosphoaluminates dopés de métaux de transition (V,Co,Mg) [15] et l'oxyde de fer[16], sous forte pression en oxygène, la cyclohexanone et le cyclohexanol. Dans ces différents cas,

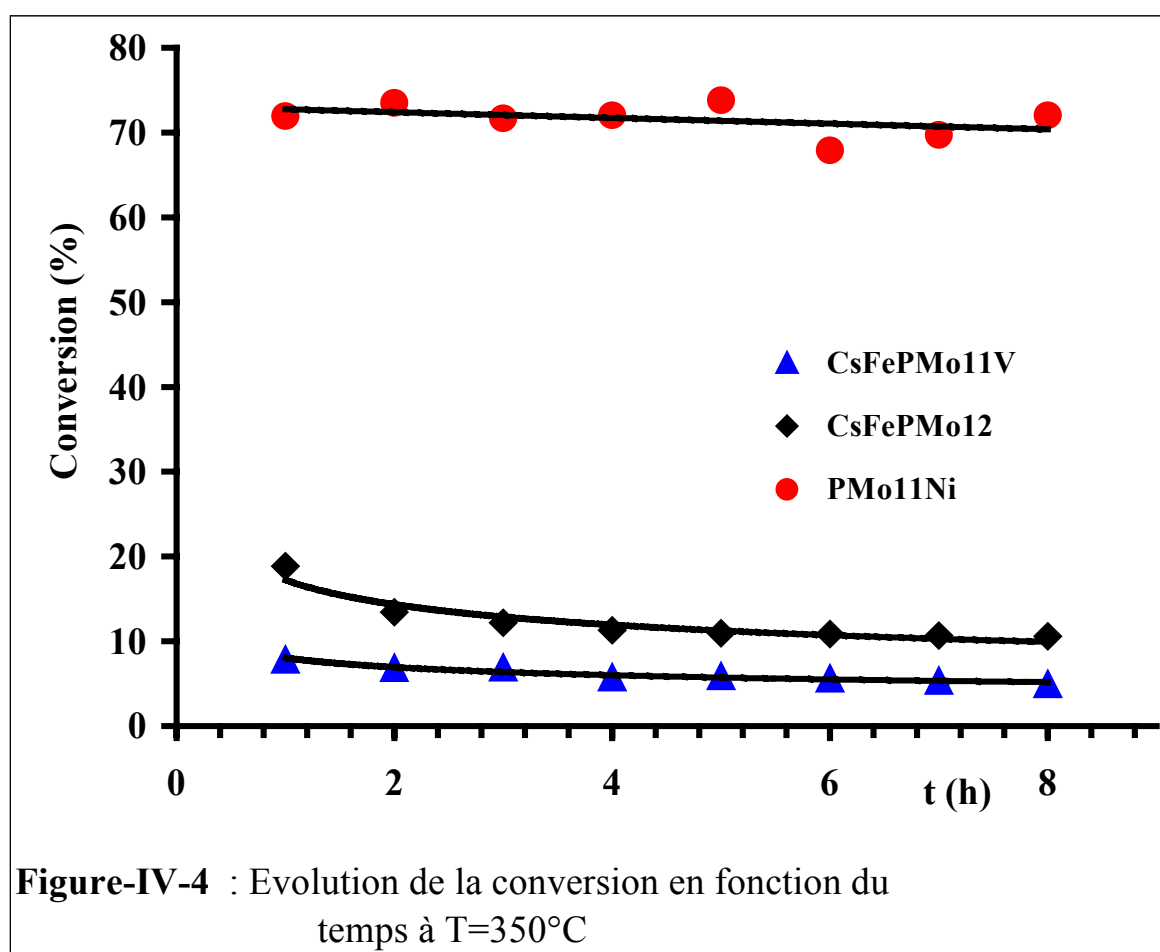
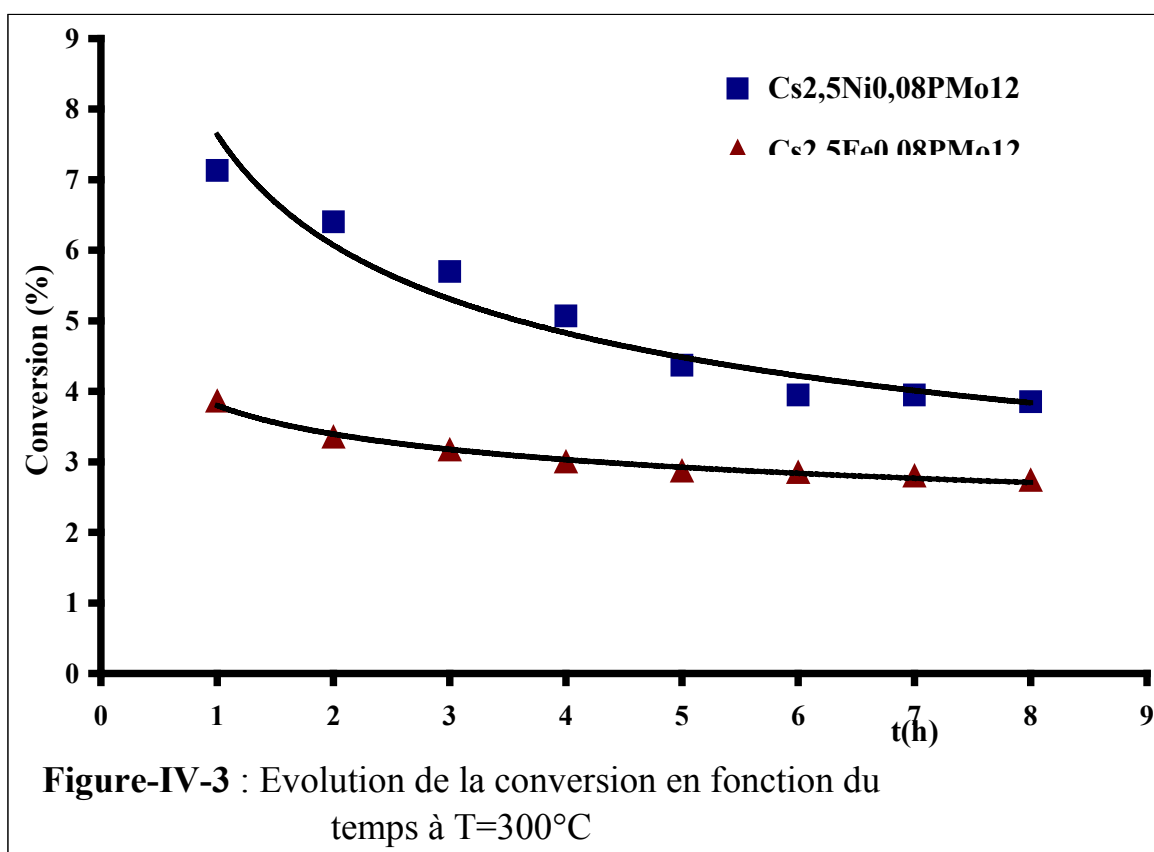
l'activité reste faible (<20%), mais les sélectivités en benzène, cyclohexène, cyclohexanone sont assez élevées (40, 50 et 60% respectivement). Il a été montré que sur les oxydes (TiO₂-ZrO₂)[17] et sur (TiO₂-ZrO₂-V₂O₅)[12], la sélectivité en benzène augmente avec le nombre de sites acido-basiques, ce qui indique que le caractère acido-basique joue un rôle important dans la déshydrogénation du cyclohexane.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'activité catalytique des hétéropolycomposés pour la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les produits de réaction observés sont le benzène (C₆H₆), le cyclohexène (C₆H₁₀), le cyclohexadiène (C₆H₈), le méthane (CH₄), le n-hexane, un produit de condensation non identifié et le dioxyde de carbone (CO₂). Le benzène est le produit majoritaire. Ni le cyclohexanol ni la cyclohexanone ne sont obtenus dans nos conditions opératoires.

IV-1-2 Etude de la mise en régime des catalyseurs

Tous les catalyseurs présentent une mise en régime stationnaire comportant une décroissance de l'activité initiale puis une stabilisation de cette dernière. L'allure des courbes de conversion en fonction du temps dépend de la nature du HPA et de la température de réaction. Ainsi le régime stationnaire est atteint au bout de 6 h et 4h environ pour les acides PMo₁₂ ou PMo₁₁V, aux températures de 250 °C (Figure-IV-1) et 350 °C (Figure-IV-2) respectivement. Pour les sels, on observe un effet de la température sur la mise en régime lequel est atteint en 5h à 300°C et 30 mn à 350°C (Figure-IV-3) et les sels (Figure-IV-4).





IV-1-3 EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HETEROPOLYANIONS SUR LEUR ACTIVITE CATALYTIQUE

IV-1-3-1 Activité catalytique des acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

Les résultats de l'activité catalytique des acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ en fonction de la température de la réaction de déshydrogénation oxydante du cyclohexane sont regroupés dans le Tableau-IV-1.

Tableau-IV- 1 : Performance catalytique des acides en régime stationnaire dans l'ODH du cyclohexane.

catalyseurs	T(°C)	conv (%)	sélectivité en produits (%)						
			C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	n-C ₆ H ₁₄	CH ₄	CO ₂	Pc*
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	250	8.2	90.2	-	-	-	-	-	9.8
	350	55.4	34.2	22.2	7.8	4.4	14.1	-	17.3
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	250	2.5	86.2	-	-	-	-	-	13.8
	350	56.1	46.0	21.2	5.2	2.0	7.8	-	17.8

* Pc : produit de polycondensation, non-identifié

Notons que les phosphomolybdates et les phosphovanadomolybdates montrent des performances catalytiques supérieures à celles des oxydes. En effet, pour ces derniers, les conversions n'excèdent pas les 20% [18,19,20,21] dans des conditions opératoires similaires, valeurs très inférieures à celles observées en présence des HPA (jusqu'à 56 % de conversion, Tableau-IV- 1).

Les comportements catalytiques des deux acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ sont similaires. Ils conduisent à des conversions et sélectivités du même ordre de grandeur aux deux températures étudiées (Tableau-IV-1). Ainsi, ils transforment le cyclohexane avec une conversion inférieure à 10% à 250°C et de l'ordre de 55% à 350°C. Les sélectivités des différents produits de la réaction sont également comparables .A basse température (250°C),le benzène est obtenu sélectivement (86-90%) et un autre produit de polycondensation non identifié est observé avec une sélectivité inférieure à 14%.

A 300°C, la sélectivité du benzène, produit principal, diminue et passe à 34.2-46.0%. . A cette température apparaissent aussi les produits des mono et didéshydrogénation, à savoir le cyclohexène (21.2%- 22.2%) et le cyclohexadiène (5.2%- 22.2%). Des produits d'ouverture du cycle ,tels que le n-hexane(2.0%- 4.4%) et le méthane (7.8%- 14.1%) sont observés. La sélectivité du produit de polycondensation augmente à 300°C (17%). Le benzène apparaît donc comme un produit de basse température et les composés cyclohexène et cyclohexadiène comme des produits de haute température. Ceci est conforme aux données thermodynamiques de leur formation, l'endothermicité est dans l'ordre benzène > cyclohexène > cyclohexadiène.

L'étude par ATG a montré qu'entre 250-350°C, les deux acides $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4PMo_1VO_{40}$ ont perdu leurs protons, sans qu'il y ait destruction de leurs structure comme l'indique l'étude par IR (chap III). Cette observation indique que la déshydrogénation oxydante du cyclohexane se déroulerait principalement sur des sites acides de Lewis, préférentiellement et non sur des sites acides de Brønsted. Selon cette hypothèse la variation des sélectivités en benzène observée entre 250-350°C serait attribuée à des variations en nombre et /ou en force des sites acides de Lewis des deux solides

IV-1-3-2 Effet du contre-ion sur l'activité catalytique des phosphomolybdates

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la nature du contre ion (Cs^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+}) sur la réactivité des phosphomolybdates sont rapportés dans le Tableau-IV-2.

Tableau-IV-2 : Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du cyclohexane sur les sels phosphomolybdiques.

catalyseurs	T(°C)	conv (%)	Sélectivités des produits (%)						
			C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	n-C ₆ H ₁₄	CH ₄	CO ₂	Pc*
Cs ₃ PMo ₁₂	300	0.95	88.1	-	-	-	-	-	11
	350	6.5	89.7	2,2	-	-	-	-	8.1
	400	38.7	71.3	4,2	-	-	10.4	11.2	2.3
Cs _{2,5} Fe _{0,08} PMo ₁₂	300	2.7	90.1	-	-	-	-	-	9.9
	350	10.5	89.7	0.57	-	-	-	-	9.8
	400	80.0	73.1	-	-	-	14.2	9.8	2.9
Cs _{2,5} Ni _{0,08} PMo ₁₂	300	3.85	88,5	3.4	-	0.5	-	-	10
	350	17,2	76	5,2			7,3	6,8	4
	400	86.4	63.5	7.66	-	-	13.8	14	1.1

- Pc : produits de polycondensation, non identifiés

Les sels sont moins actifs que les acides correspondants. Ils sont inactifs à 250 °C et les conversions obtenues à 350 °C sont plus faibles (<10%) que celles des acides correspondants (55%) (Tableaux-IV-2 et 3). Ils n'ont une activité appréciable qu'à partir de 400 °C (38.7 - 86.4% de conversion). Ils sont toutefois plus sélectifs en benzène à haute température qui est de (56.9 à 73.1% à 400 °C). Mais à cette température (400°C) ils induisent une activité de combustion non négligeable (11.2%-14.2% de sélectivité en CO₂). Ils favorisent sensiblement les réactions de craquage (10.4- 22.8% de sélectivité en CH₄) au détriment des réactions de mono (4.2- 8.6%) et didéshydrogénation (0%), d'ouverture du cycle ($\leq 0.5\%$) et de polycondensation (1.1-9.1%).

La comparaison des sels phosphomolybdiques montre que l'introduction du contre-ion Fe²⁺ ou Ni²⁺ exalte l'activité ; la conversion passe de 37.8% pour Cs₃PMo₁₂ à 80.0 et 86.4% pour CsFePMo₁₂ et CsNiPMo₁₂ respectivement (Tableau-IV-2). Le sel au nickel, plus actif, défavorise la formation du benzène dont la sélectivité est de 63.5% contre 73.1% pour le sel au fer. Il augmente aussi légèrement les réactions de

combustion (sélectivité de 14.0% en CO₂) et fait apparaître le produit d'ouverture du cyclohexane (0.5% de sélectivité en n-hexane).

La chute de l'activité catalytique des sels semble être liée à la diminution de l'acidité de Brønsted par rapport aux acides correspondants. Par ailleurs, la formation préférentielle de benzène sur CsFePMo₁₂ par rapport à CsNiPMo₁₂ pourrait ainsi être attribuable à sa plus grande acidité.

IV-1-3-3 Effet de l'atome de coordination sur la réactivité des phosphomolybdates

L'effet du contre-ion a été étudié dans le cas des sels CsFeMo₁₁V et (NH₄)₆HPMo₁₁Ni. Les résultats sont rapportés dans le Tableau-IV-3.

Tableau -IV-3 : Effet de l'ion de coordination sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du cyclohexane sur les sels phosphomolybdiques.

Catalyseurs	T (°C)	Con (%)	Sélectivités de produits (%)						
			C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₀	C ₆ H ₈	n-C ₆ H ₁₄	CH ₄	CO ₂	Pc*
Cs _{2.5} Fe _{0.08} PMo ₁₁ V	250	0,1	-	-	-	-	-	-	-
	350	4.9	86	3.4	-	0.5	-	-	10.1
	400	56.9	59.5	8.6	-	-	22.8	-	9.1
(NH ₄) ₆ HPMo ₁₁ Ni	250	0.3	50	43.4	-	-	-	-	6.6
	350	72.0	30.5	4.0	-	-	17.5	4.3	43.7
	400	90.0	42.9	5.5	-	-	15.7	12.4	23.5

La substitution du molybdène par le vanadium entraîne une augmentation sensible de l'activité catalytique, notamment à haute température. En effet, à 400 °C, la conversion du cyclohexane passe de 38.7% pour Cs_{2.5}Fe_{0.08}PMo₁₂ à 56.9% pour CsFePMo₁₁V. Elle s'accompagne d'une augmentation des produits de craquage (la

sélectivité en méthane passe de 10.4 à 22.8%) au détriment des produits de combustion (la sélectivité du dioxyde de carbone passe de 11.2 à 0%).

Les performances du sel $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{Ni}$ ne sont pas directement comparables à celles des autres hétéropolyanions présentement étudiés. Il présente néanmoins certaines analogies de comportement catalytiques avec celles de ces derniers., il est Principalement très réactif (conversion de 72.0- 90.0%) et peu sélectif en benzène (30.5- 42.9%) aux hautes températures (350 - 400 °C) (Tableau -IV-3). Cette grande activité est liée à la formation en plus grandes quantités de composés de craquage (sélectivité en méthane de 15.7- 17.5%) et de polycondensation (23.5- 43.7%). Notons, en outre, que les sélectivités en benzène et produit de polycondensation passent par un minimum (30.5%) et un maximum (43.7%) respectivement à la température de 350°C. Le benzène qui se forme sélectivement sur des sites acides de Brönsted est obtenu sur le catalyseur qui contient le contre-cation Fe^{3+} . Ce dernier possède des propriétés acides par dissociation de son eau de constitution. L'élévation en température entraîne la chute de sélectivité en benzène, qui pourrait être expliquée par la diminution des sites acides de Brönsted, comme le confirme l'étude par ATG [23,24]. La substitution d'un atome de molybdène par un atome de vanadium est directement liée à la diminution de conversion, suite à l'interaction entre le fer et le vanadium (CsFePMo_{12} 80% contre 57% pour $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$ à 400°C).

Notons que l'effet de la position de l'ion Ni^{2+} dans le HPA varie beaucoup avec la température de réaction ainsi, lorsqu'il est en position d'ion de coordination, la conversion est multipliée par 4.2 par rapport à sa position de contre-cation à la température de 350°C (Tableaux-IV-2 et 3). Le rapport s'inverse à 250 °C (0.1 environ) et devient voisin de 1 à 400 °C.

IV-1-4 Conclusions

Les résultats présentés dans cette étude montrent que les hétéropolyanions phosphomolybdiques que nous avons préparés sont très actifs dans l'oxydeshydrogénation du cyclohexane en benzène. Ils sont capables d'activer la liaison C-H du cyclohexane à des températures plus basses et avec un rendement plus

élevé que les oxydes métalliques correspondants. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la nature de l'ion de coordination ou du contre-ion quand celui-ci est introduit seul ou en présence d'autres cations dans la structure polyanionique.

Les sels sont moins actifs que les acides correspondants et travaillent respectivement dans les domaines de température 250 - 350 °C et 350 - 400 °C. Les premiers sont toutefois plus sélectifs en benzène à haute température (jusqu'à 90% à 400°C contre 55% à 350 °C pour les acides). Ils favorisent sensiblement les réactions de combustion et de craquage au détriment des réactions de mono et didéshydrogénation, d'ouverture du cycle et de polycondensation. Les variations des conversions et des sélectivités seraient liées à des variations dans la nature et le nombre et la force des sites acides de Lewis ou de Brönsted.

Le contre-cation Fe^{3+} induit une diminution de la conversion. Il offre toutefois l'avantage de favoriser la formation du benzène qui pourrait être interpréter par une augmentation de l'acidité de Brönsted du catalyseur générée, par la charge plus élevée du cation Fe^{3+} au détriment des produits de craquage et de condensation. Le nickel semble être plus intéressant en position anionique (comme atome de coordination) qu'en position cationique (contre-ion). Il a cependant l'inconvénient d'accroître la sélectivité en produits de condensation et de dégradation.

IV-2 ETUDES CINETIQUES ET MECANISTIQUES

IV-2-1 Introduction

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire sur les oxydes métalliques sont généralement de type Mars et Van Krevelen [25]. Elles comportent une étape de réduction de l'oxyde par l'hydrocarbure suivie d'une étape de réoxydation du catalyseur par l'oxygène moléculaire. Dans les réactions d'oxydation sur les hétéropolyanions, les atomes d'oxygène sont aussi directement incorporés dans les produits. La participation des atomes d'oxygène du réseau à la réaction catalytique a été mise en évidence par Ernest [26]. Selon la classification proposée par Misono [27], ces réactions se produisent en surface ou dans le cœur du réseau (bulk). Lorsque les réactions se produisent en surface, les porteurs redox sont les électrons et les ions oxydes qui migrent lentement vers la surface du catalyseur. La vitesse de cette réaction dépend de la surface spécifique du catalyseur. Lorsque la réaction est de type bulk, les porteurs redox sont des protons et des électrons. Ces porteurs redox sont formés à la surface et migrent rapidement à l'intérieur du catalyseur. Cette migration permet de réduire le polyanion. La vitesse de réduction est proportionnelle à la masse du catalyseur. L'étape de réduction serait l'étape limitante qui semblerait être catalysée par l'acidité du solide, mais la vitesse d'oxydation ne suit pas uniquement la force acide des différents catalyseurs.

Les molécules non polaires comme les hydrocarbures s'adsorbent à la surface du catalyseur. La vitesse d'adsorption est contrôlée par la basicité ou la polarité de la molécule ainsi que par sa taille moléculaire. Les molécules organiques quant à elles s'adsorbent très lentement sur les hétéropolyacides. Les sels constitués avec des ions de grande taille, tels que le césium, donnent lieu à des réactions se produisant uniquement à la surface.

Concernant la réaction de déshydrogénation oxydante du cyclohexane, dans un régime de cinétique initiale, certaines études s'accordent à dire que le cyclohexène et le benzène sont formés par des réactions successives [28,29,30] :



La formation du cyclohexène et celle du benzène peut être décrite par le formalisme de Mars et Van Krevelin. Dans un premier temps, le cyclohexane réagit avec un site oxydé du catalyseur pour former le cyclohexène ou le benzène. L'hétéropolyanion est alors réduit avec participation des atomes d'oxygène de l'unité de Keggin qui n'entrent pas dans les produits de réaction mais qui forment de l'eau. Dans un deuxième temps, le site réduit du catalyseur est réoxydé par l'oxygène. Il existe cependant un désaccord entre les différentes études cinétiques concernant l'étape limitante. Pour Akimoto et coll. [31,32,33], l'étape limitante serait la réduction du catalyseur par le réactif. L'hétéropolyanion dans un état stationnaire serait complètement oxydé. D'autres études cinétiques ont montré que pour l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ et ses sels, c'est la réoxydation qui serait l'étape limitante [34]. La constante de réduction déterminée en adoptant le mécanisme de Mars et Van Krevelin est supérieure à celle de la réoxydation.

Pour notre part, nous avons effectué une étude cinétique et mécanistique de l'ODH du cyclohexane sur CsFePMo_{12} .

IV-2-2 ETUDE CINETIQUE FORMELLE

IV-2-2-1 Ordres réactionnels

L'étude cinétique a été effectuée à 350 °C avec un débit total de 50ml/mn et une masse de catalyseur de 200mg. Pour déterminer l'ordre par rapport au cyclohexane le pourcentage de cyclohexane est compris entre 2,5 et 25% et le pourcentage de l'oxygène fixé à 50. Pour déterminer l'ordre par rapport à l'oxygène le pourcentage de cyclohexane a été fixé à 5% et le pourcentage en oxygène compris entre 5 et 10%. Nous avons travaillé avec un temps de contact constant et une conversion de l'ordre de 5 à 10%.

Les résultats de l'étude des variations de vitesse en fonction des pressions partielles en cyclohexane et oxygène moléculaire (à pressions constantes en oxygène moléculaire et

cyclohexane respectivement) sont rapportés dans les figures-IV-5 et 6. Il ressort des courbes de ces figures que la vitesse de la réaction augmente avec la pression partielle en cyclohexane (Figure-IV-5) mais elle est indépendante de celle de l'oxygène moléculaire (Figure-IV-6). L'allure de ces courbes indique l'existence d'un ordre 1 en cyclohexane et 0 en oxygène moléculaire. Ces valeurs ont été vérifiées expérimentalement. En effet, en appelant α et β les ordres réactionnels par rapport au cyclohexane et à l'oxygène moléculaire, la vitesse de la réaction s'écrit :

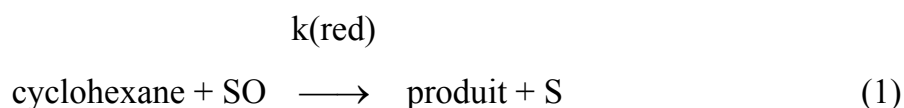
$$r = k P_{C_6H_{12}}^{\alpha} P_{O_2}^{\beta}$$

La valeur de ces ordres peut alors être obtenue en linéarisant cette équation et en traçant les courbes logarithmiques correspondantes :

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln P_{C_6H_{12}} + \beta \ln P_{O_2}.$$

Ces courbes sont rapportées dans les figures 3 et 4. Les calculs montrent bien que $\alpha = 1$ et $\beta = 0$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Li Pang et coll.[35] ainsi que ceux de Martyshkina et coll. [36].

Ces résultats impliquent que l'activation du cyclohexane sur le catalyseur est l'étape limitante de la réaction et que le mécanisme est de type Mars et Van Krevelen. Ce mécanisme s'écrit sous forme de deux équations chimiques:



Dans ces équations SO, S, $k(\text{red})$, $k(\text{ox})$ et n représentent respectivement les sites oxydés et réduits du catalyseurs, les constantes de vitesse des étapes de réduction et d'oxydation du catalyseur ainsi que la stœchiométrie en oxygène (proche de 0.5 ou 1.0). Les vitesses des étapes (1) et (2) seraient alors :

$$r(\text{red}) = k(\text{red}) P_{C_6H_{12}} [\text{SO}]$$

$$r(\text{ox}) = k(\text{ox}) P_{O_2}^n [\text{S}]$$

En régime stationnaire, ces vitesses sont égales :

$$r = r(\text{red}) = r(\text{ox})$$

Par ailleurs le bilan matière relatif au sites réactionnels permet d'écrire :

$$[SO] + [S] = [S]_0$$

où $[SO]$, $[S]$ et $[S]_0$ sont respectivement les concentrations des sites oxydés, réduits et totale. La résolution du système d'équations ci-dessus permet d'aboutir à l'expression de la vitesse de réaction en régime stationnaire :

$$r = \frac{k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} k(\text{ox}) P_{O_2}^n}{k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} + k(\text{ox}) P_{O_2}^n} [S]_0 \quad (3)$$

ou, si l'on pose $[S]_0 = 1$:

$$r = \frac{k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} k(\text{ox}) P_{O_2}^n}{k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} + k(\text{ox}) P_{O_2}^n} \quad (4)$$

Si l'étape de réduction est limitante on peut écrire :

$$k(\text{ox}) \gg k(\text{réd}) P_{O_2}$$

d'où :

$$r \cong k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} = k P_{C_6H_{12}}$$

où k est la constante de vitesse du processus global. La cinétique est bien du 1^{er} ordre par rapport au cyclohexane.

Par ailleurs, les valeurs des constantes de vitesse des étapes de réduction et de réoxydation ont été déterminées graphiquement en linéarisant l'équation de la vitesse globale :

$$1/r = 1/k(\text{réd}) P_{C_6H_{12}} + 1/k(\text{ox}) P_{O_2}$$

Le tracé des courbes correspondantes à pression constante en cyclohexane ou en oxygène moléculaire conduit aux valeurs suivantes (Figure-IV-5 et 6) :

$$k(\text{réd}) = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

$$k(\text{ox}) = 0,58 \text{ mol.min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ torr}^{-1}$$

Les valeurs relatives montrent bien que l'étape de réduction du catalyseur est l'étape déterminante. Ce résultat est aussi en bon accord avec ceux de l'étude DRX montrant que les catalyseurs usés sont à l'état oxydé (Chapitre III, paragraphe III).

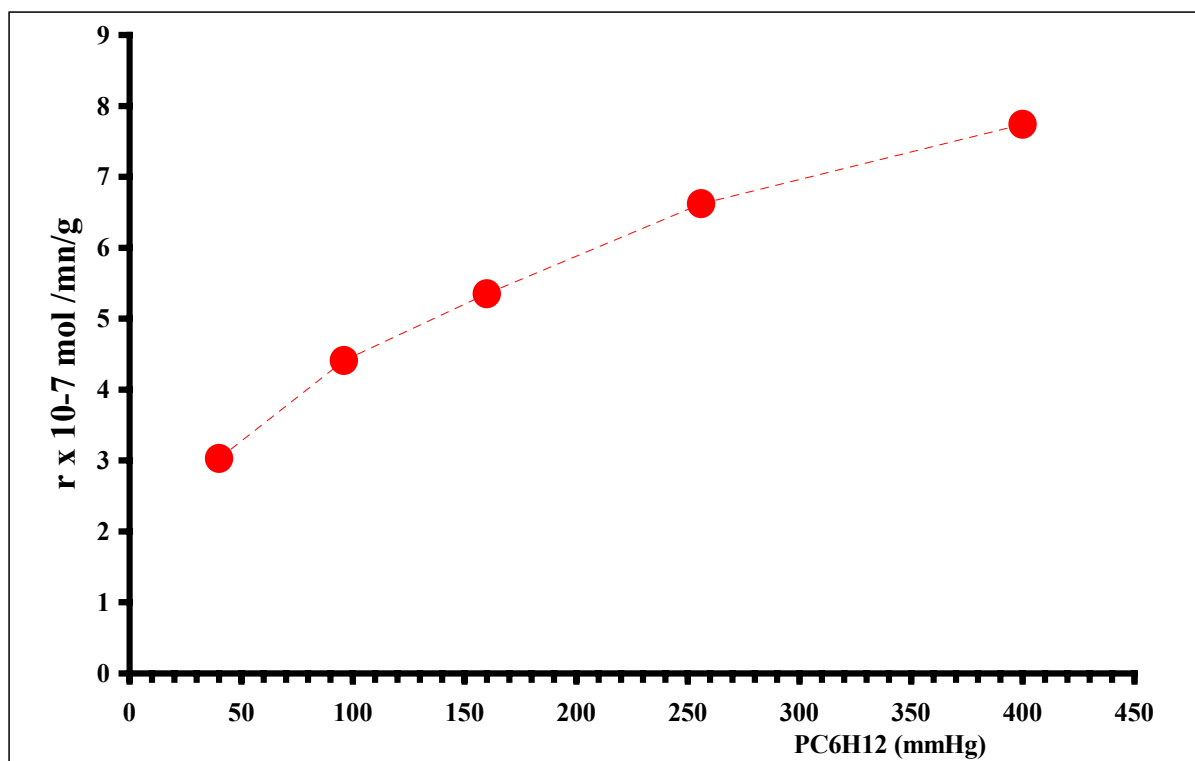


Figure-IV-5 : Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de cyclohexane à pression constante d'oxygène

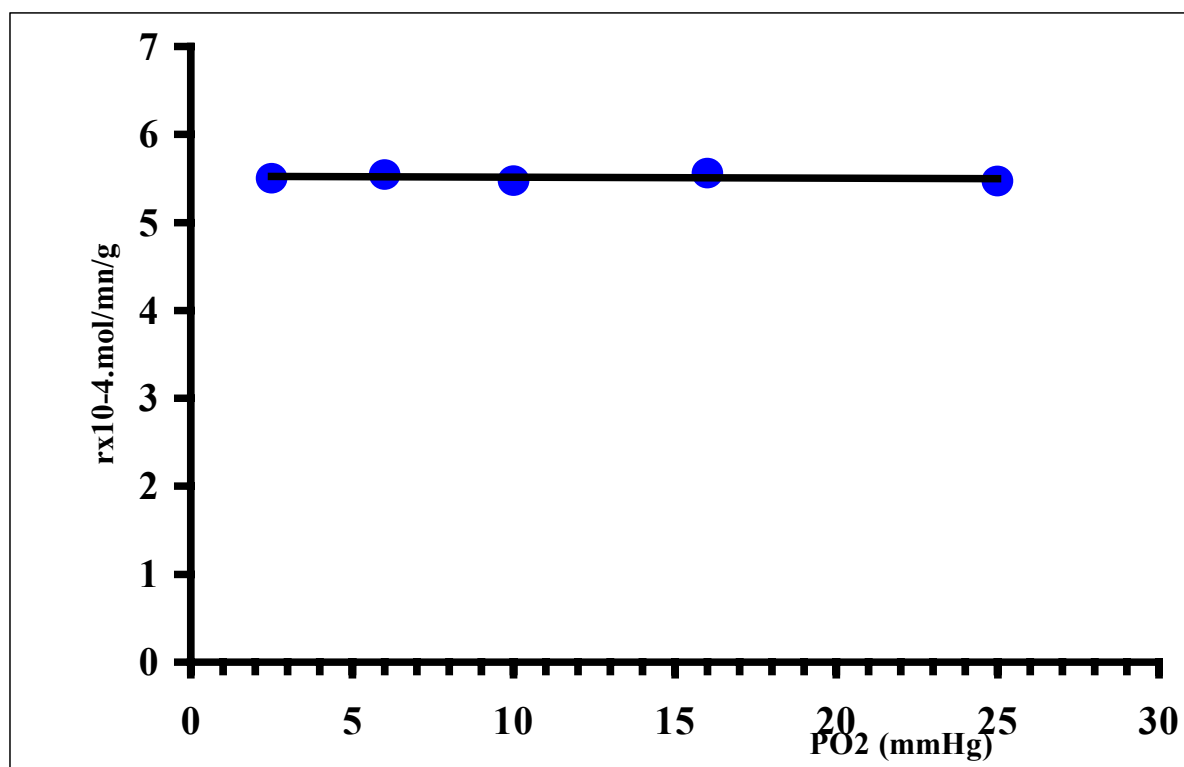


Figure-IV-6 : Variation de la vitesse en fonction de la pression partielle de l'oxygène à pression de cyclohexane constante

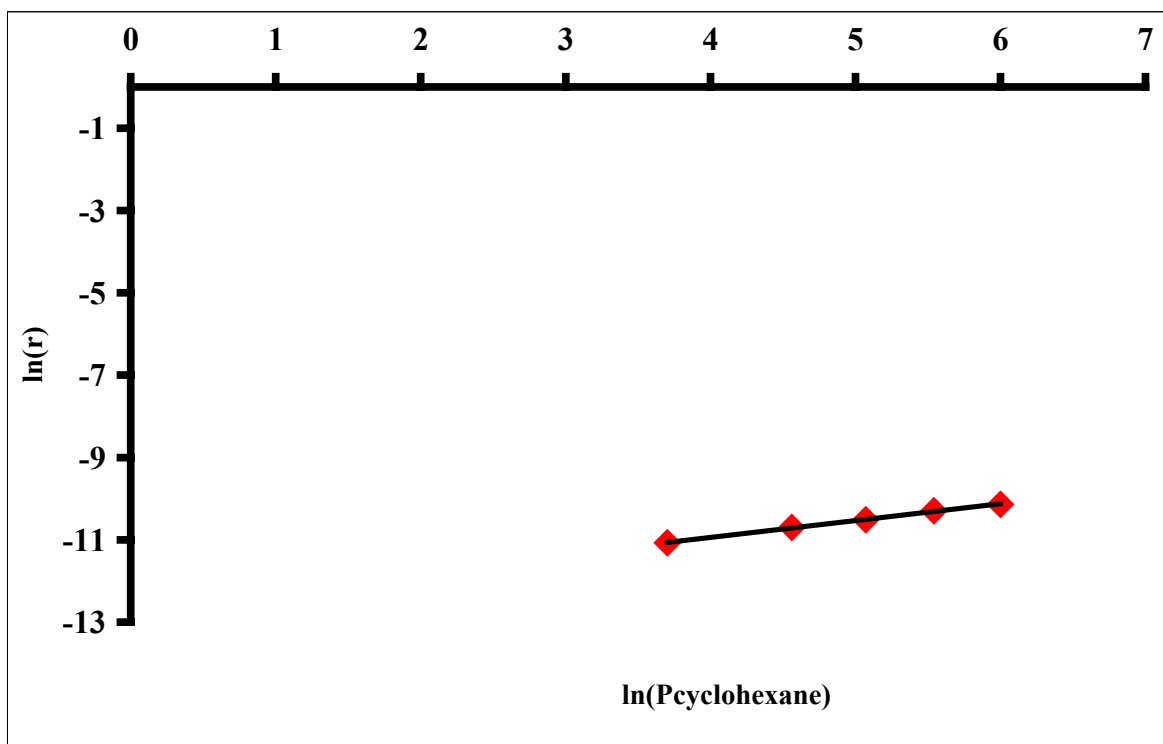


Figure-IV-7 : Détermination graphique de l'ordre partiel du cyclohexane

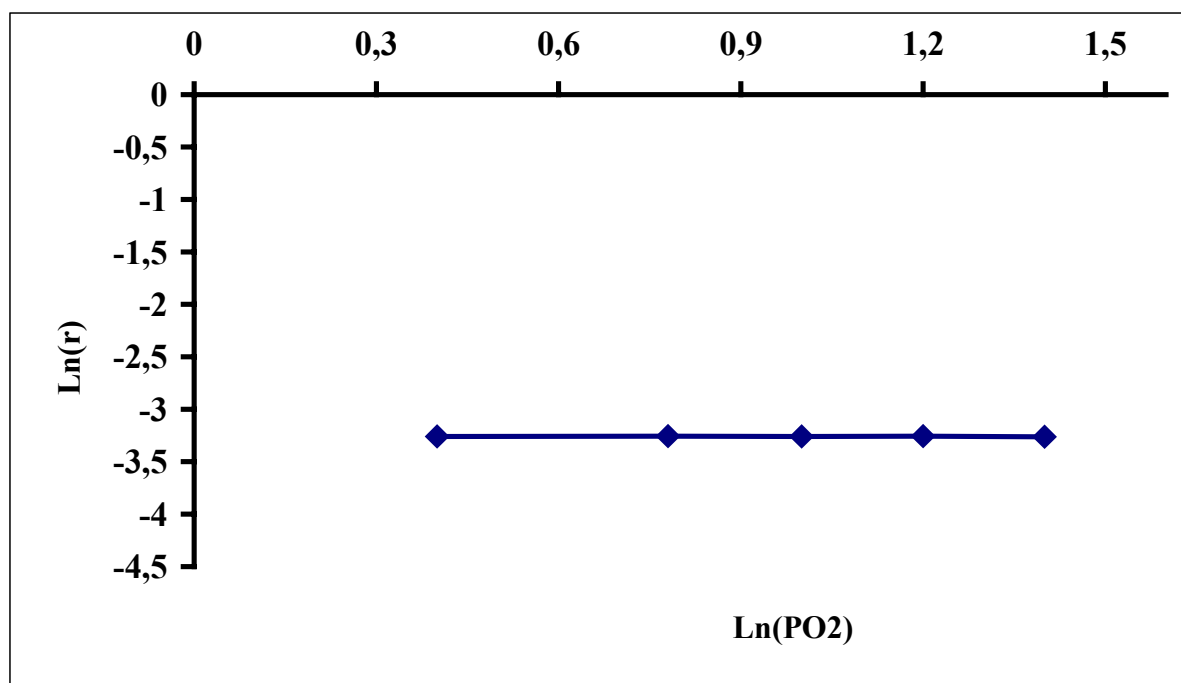


Figure-IV-8 : Détermination graphique de l'ordre partiel de l'oxygène

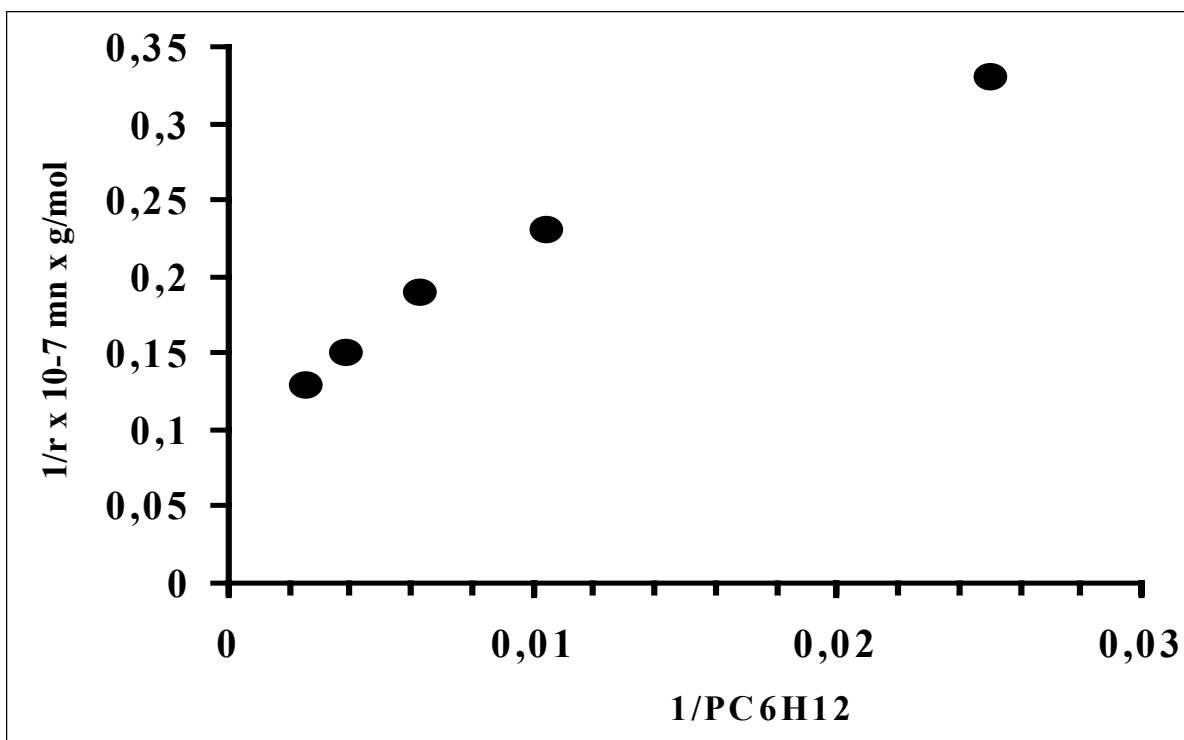


Figure-IV-9 : Evolution de $1/r$ en fonction de $1/PC_6H_{12}$

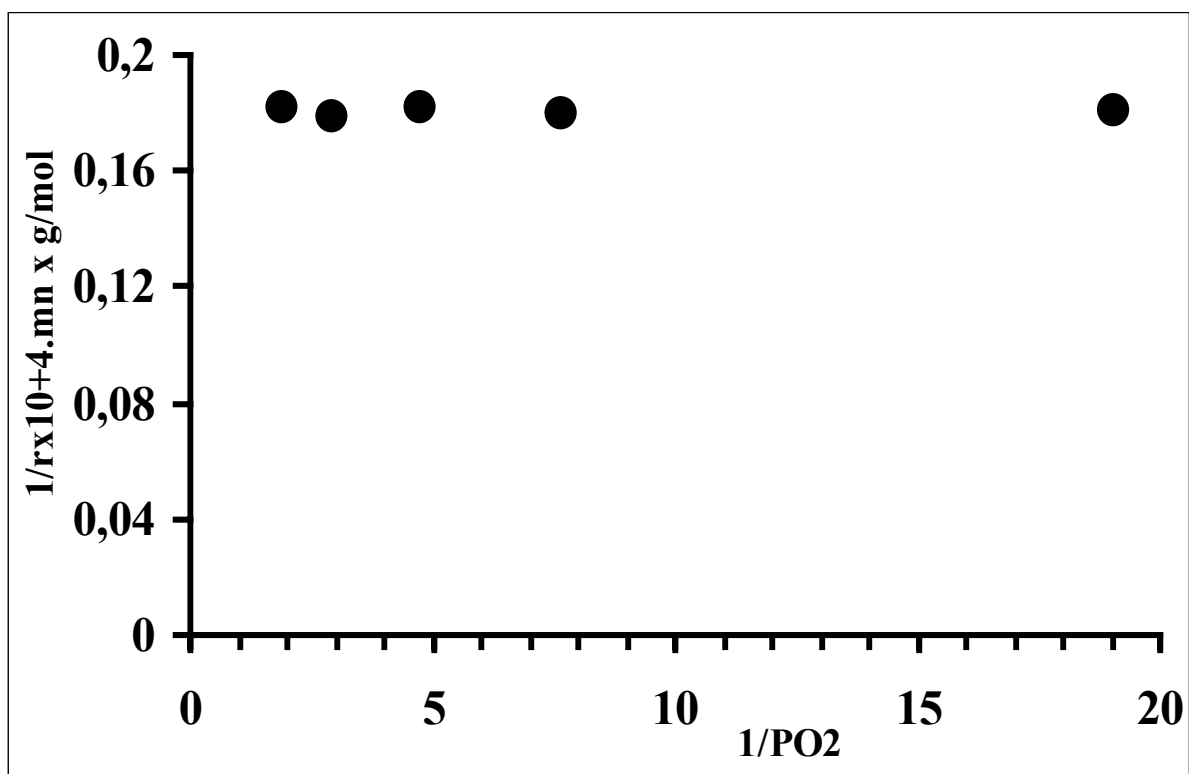


Figure-IV-10 : Evolution de $1/r$ en fonction de $1/P(O_2)$

IV-2-2-2 Energie d'activation

Pour un temps de contact identique sur les catalyseurs CsFePMo_{12} et $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$, la conversion est maintenue inférieure à 10% dans un domaine de température situé entre 250 et 350°C. Les résultats sont rapportés dans le tableau-IV-4. Le tracé des courbes d'Arrhenius ($\ln r = \ln(A P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}) - E_a/RT$) en présence CsFePMo_{12} est représenté sur la figure -IV-11.

Dans nos conditions de cinétique initiale, la pression en cyclohexane peut être considérée comme constante. Les valeurs calculées et rapportées tiennent compte de cette donnée.

Tableau-IV-4 : Evolution du taux de transformation globale (TTG) en fonction de la température de la réaction sur CsFePMo_{12} et $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$

T°C	250	275	300	325	350
TTG(%) CsFePMo_{12}	0,94	1.675	2.96	5,86	7.5
TTG(%) $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$	1	1.745	3.26	6	9,3

Les énergies d'activation ainsi déterminées sont 12,8 kcal/mole pour CsFePMo_{12} et 14,2 kcal/mole pour $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$. Elles sont du même ordre de grandeur, indiquant des mécanismes très semblables pour les deux catalyseurs. Elles sont aussi en bon accord avec les données de la littérature (12-23 kcal/mole) [37, 38].

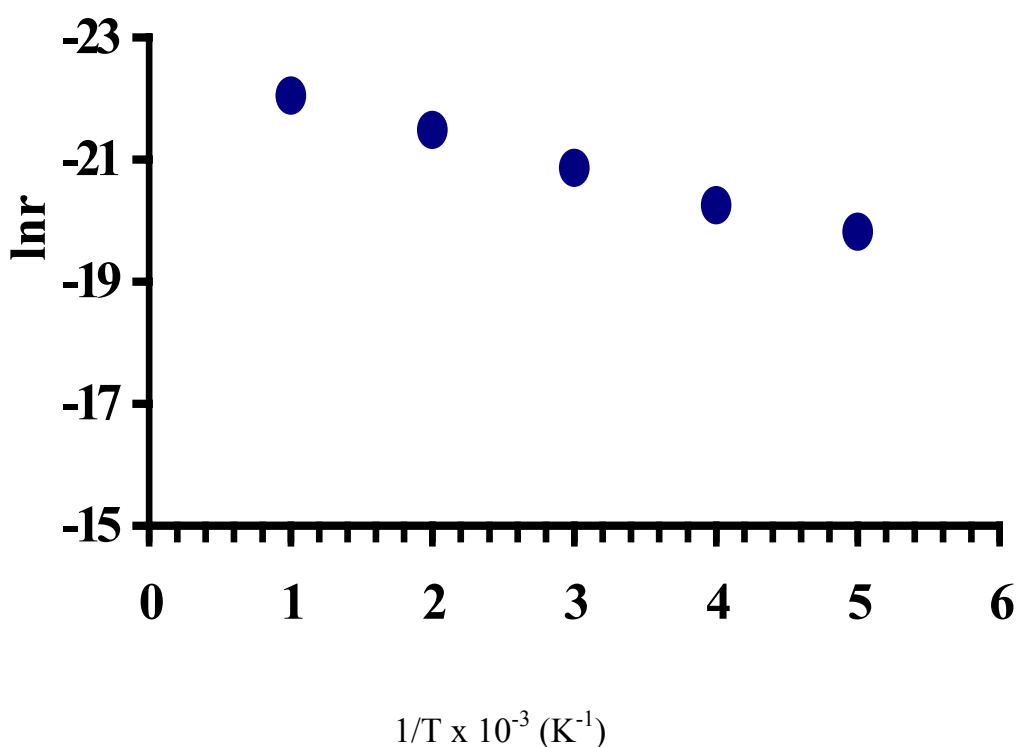


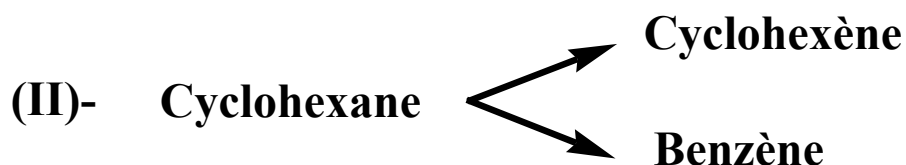
Figure-IV-11 : Courbe d'Arrhenius pour le catalyseur CsFePMo_{12}

IV-2-2-3 Etude cinétique. Effet du temps de contact

La réaction de formation du benzène à partir de cyclohexane d'un point de vue mécanistique est peu étudiée. Lors de cette réaction, les produits obtenus sont essentiellement le benzène et le cyclohexène et la question posée est de savoir si le benzène et le cyclohexène sont issus de cyclohexane soit par des réactions successives telles que :



soit par des réactions parallèles telles que :



Pour répondre à la question, nous avons étudié la cinétique de réaction d'ODH du cyclohexane sur le catalyseur CsFePMo_{12} à 350°C par variation des sélectivités relatives $\gamma = S_{\text{benzène}}/S_{\text{cyclohexène}}$ en fonction du temps de contact τ . L'inverse du débit (d) a été assimilé au temps de contact $\tau = 1/d$.

Si le benzène et le cyclohexène résultent de réactions successives selon le mécanisme I, la sélectivité relative γ tendra vers zéro lorsque le temps de contact tendra vers zéro:

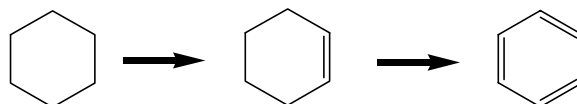
$$\text{Schema I} \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \gamma \longrightarrow 0$$

Inversement, lorsque le temps de contact tendra vers zéro, $1/\gamma$ tendra vers l'infini. Si la formation du benzène et celle du cyclohexène se fait par des voies indépendantes (schéma II) alors la sélectivité doit tendre vers une valeur finie différente de zéro lorsque le temps de contact tendra vers zéro

$$\text{Schéma II} \quad \lim_{\tau \rightarrow 0} \gamma \longrightarrow l \neq 0$$

Nous avons donc étudié l'influence du temps de contact sur les propriétés catalytiques du solide dopé CsFePMo_{12} . Pour réaliser cette étude, nous avons fait varier le débit des réactifs entre 0,72 et 2,4 l/h à la température de 350°C avec une masse de catalyseur de 100 mg.

Les courbes des sélectivités relatives en fonction du temps de contact (τ) sont représentées dans la figure-IV-12. Elles montrent que lorsque le temps de contact tend vers zéro, γ tend vers zéro et $1/\gamma$ vers l'infini. Ce résultat est en faveur du mécanisme I : le cyclohexène serait bien le précurseur du benzène lors de l'ODH du cyclohexane sur CsFePMo_{12} :



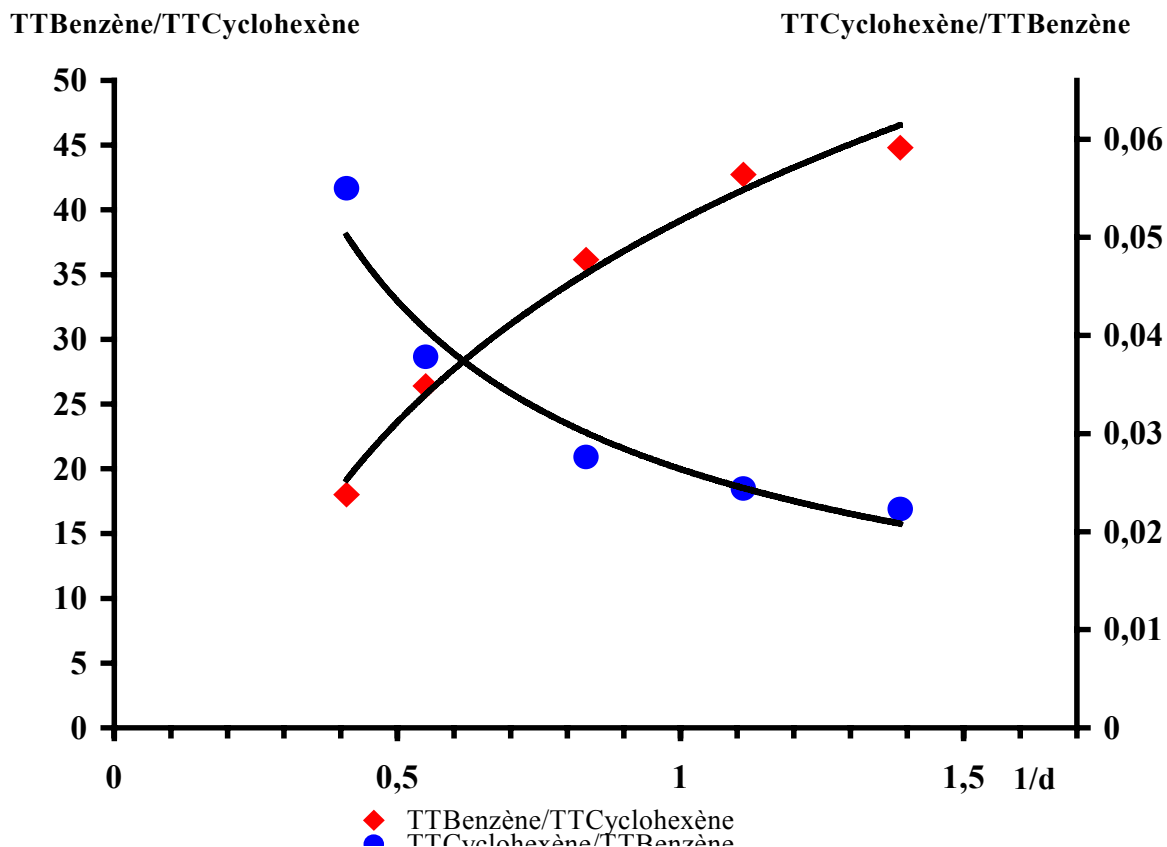
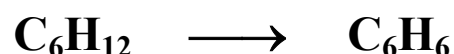


Figure-IV-12 : Evolution de la sélectivité relative en fonction de 1/d

Nos résultats s'accordent avec ceux de Block[39] et Russel [38] qui ont observé, lors de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane sur le Pt, du cyclohexène et du cyclohexadiène à l'aide d'un spectromètre de masse. Pour ces auteurs le benzène n'est pas issu directement du cyclohexane, mais par une suite de réactions de transformation successives du cyclohexane en cyclohexène puis en cyclohexadiène et enfin en benzène. Notons que, selon Haensel [40] la formation du benzène s'effectue en une seule étape réactionnelle:



et qui se justifierait par l'absence du cyclohexène et du cyclohexadiène dans le mélange réactionnel. Toutefois, en accord avec Smith et Prater [41], l'absence d'intermédiaires dans le mélange réactionnel ne prouve pas que le mécanisme successif est impossible. Dans ces conditions opératoires ou, la structure des

catalyseurs permet la désorption des intermédiaires comme le cyclohexène ou le cyclohexadiène.

IV-2-2-4 Etude cinétique. Variations de la conversion et des sélectivités au cours du temps

L'exploitation des courbes de mise en régime de nos catalyseurs nous ont permis de confirmer le mécanisme précédent pour les faibles conversions. En effet, on observe une diminution de sélectivité en cyclohexène avec la conversion à 300°C en présence CsFePMo_{12} figure –IV-13 ce qui indique bien que le cyclohexène est un produit primaire de la réaction. La sélectivité du benzène varie peu avec la conversion dans ce cas car sa sélectivité trop forte (proche de 90%) pour déceler des variations . Notons aussi que les courbes de mise en régime ont également permis de préciser le mécanisme de formation d'autres produits de la réaction. Ainsi la sélectivité de CO_2 augmente avec la conversion indiquant que ce dernier est un produit secondaire issu très probablement du cyclohexène.

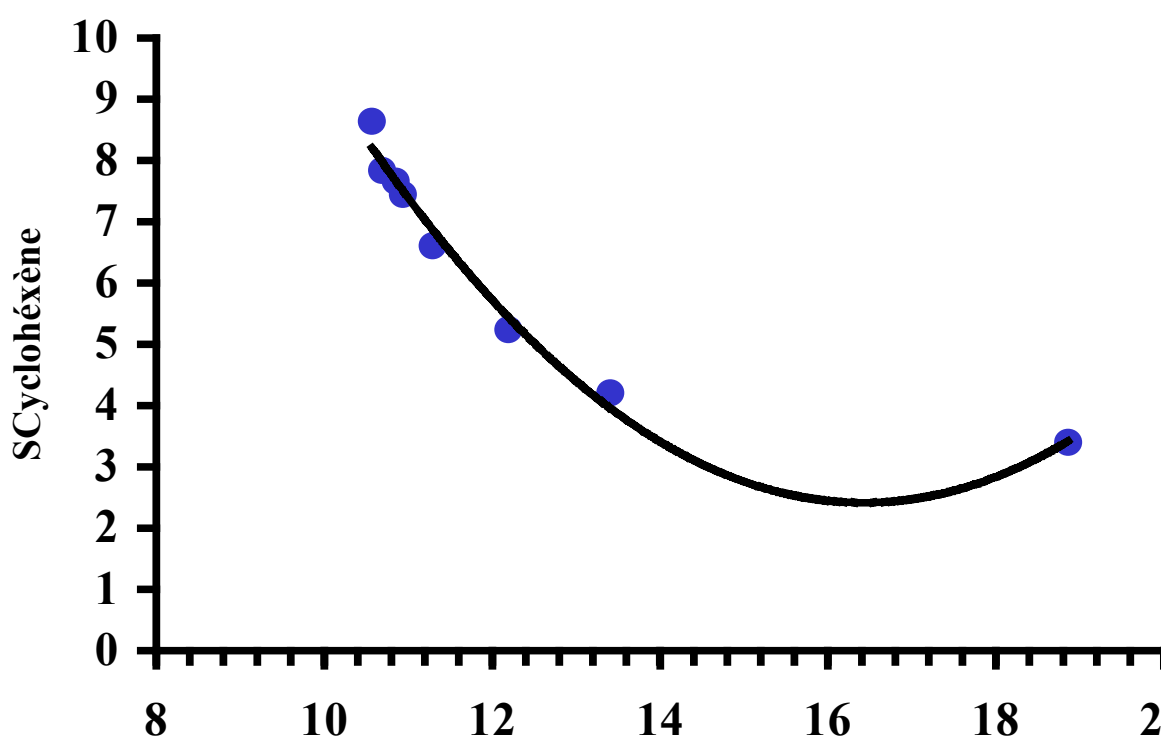


Figure-IV-13 : Evolution de la sélectivité en cyclohexène en fonction de la conversion à 350 °C sur CsFePMo_{12}

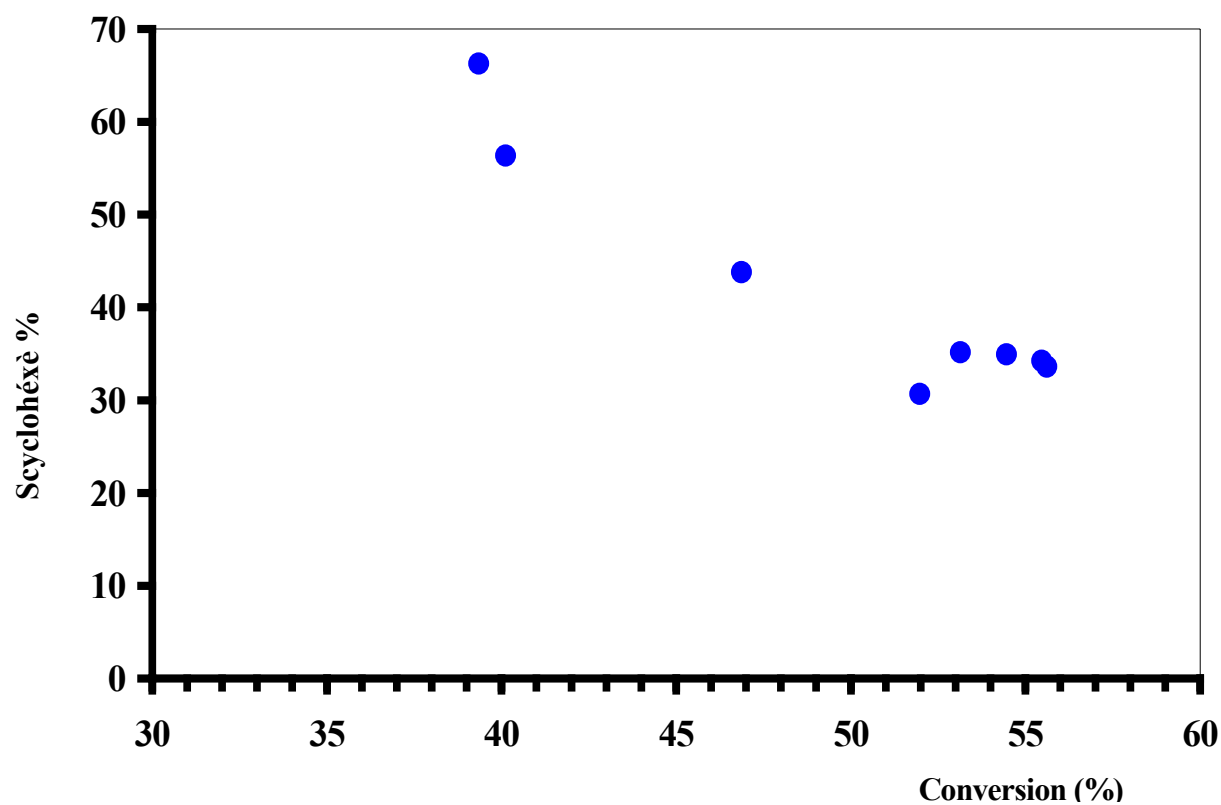


Figure-IV-14 : Evolution de la sélectivité en cyclohexène en fonction de la conversion à 350 °C sur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$

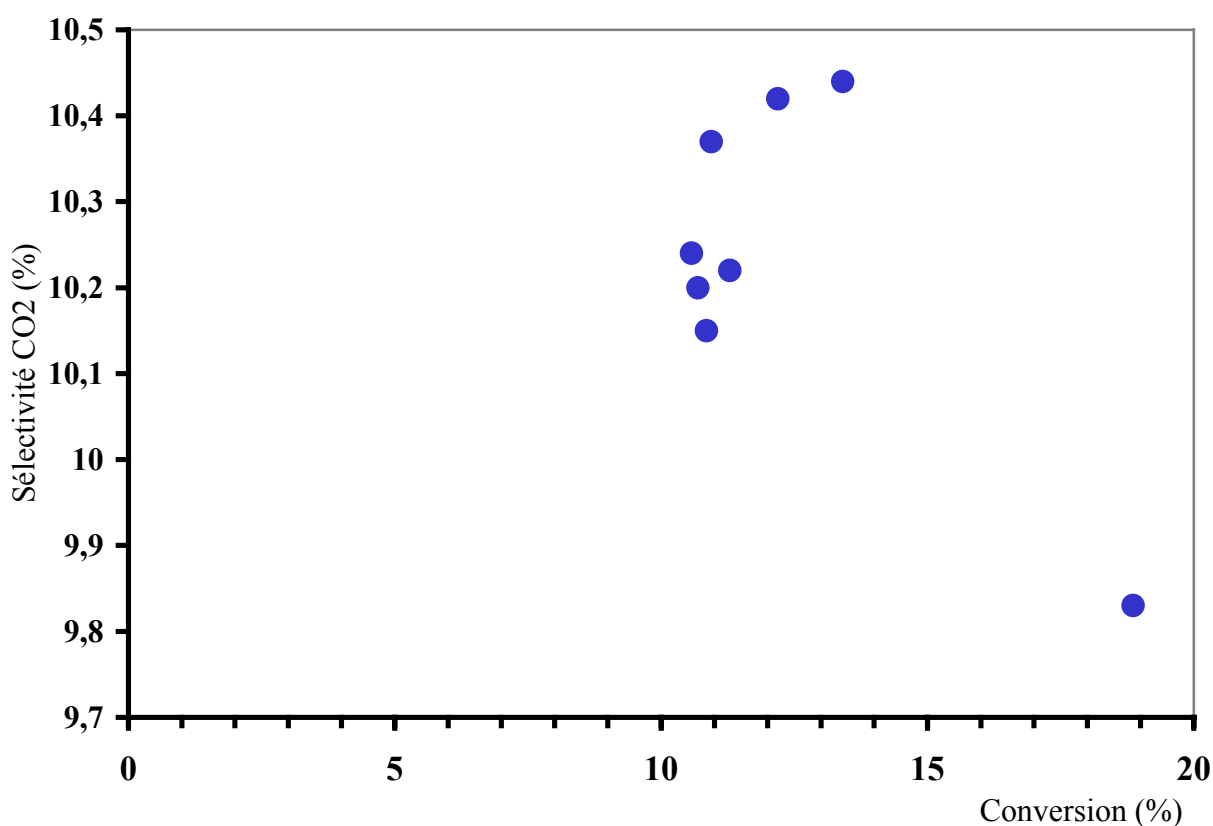


Figure-IV-15: Evolution de la sélectivité en CO₂ en fonction de la conversion sur CsFePMo12

IV-3 ETUDES MECANISTIQUES

IV-3-1 Introduction

Dans le but de préciser les mécanismes réactionnels mis en jeu, nous avons examiné la réactivité des produits formés au cours de la réaction comme le benzène ou le cyclohexène. Nous avons également étudié la réactivité du cyclohexadiène, produit probablement intermédiaire issu du cyclohexène et précurseur du benzène.

Par ailleurs, selon plusieurs auteurs [42,43], l'étape lente de la réaction d'oxydation des alcanes en alcènes (phase de réduction du catalyseur dans le mécanisme de Mars et Van Krevelen) comporterait deux processus élémentaires :

- un processus rapide consistant en l'insertion d'un atome d'oxygène de surface dans une liaison C-H de l'hydrocarbure (l'atome d'hydrogène de cette liaison aurait un caractère hydruire):

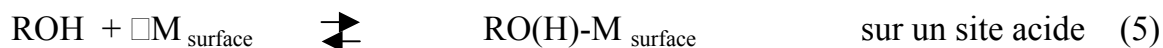


Il se formerait dans cette phase un alcoolate de surface qui serait la forme activée de l'alcane.

- un processus limitant consistant en l'arrachement d'un atome d'hydrogène qui aurait un caractère protonique, de l'hydrocarbure sur un site basique du catalyseur. L'alcoolate formé serait le précurseur immédiat de l'alcène qui serait produit dans le second processus élémentaire:



Une approche de la validité de ce mécanisme consisterait à examiner la réactivité de l'alcool parent de l'hydrocarbure. L'alcool, en s'adsorbant sur un site acide ($\square\text{M}$) ou basique (O^{2-}) du catalyseur, formerait un alcoolate de surface :



l'alcoolate se décomposerait en alcène dans une phase ultérieure comme ci-dessus (réaction 3). Nous avons aussi testé la réaction du cyclohexanol, alcool parent du cyclohexane, en présence de CsFePMo_{12} .

Enfin, dans le cas de l'ODH du cyclohexane la formation du cyclohexanone a été signalée dans la littérature [44]. Il nous a semblé utile de la tester en présence du catalyseur CsFePMo_{12} .

En pratique, les tests de réactivité ont été effectués en remplaçant le flux du cyclohexane par le benzène, le cyclohexène, le cyclohexadiène, le cyclohexanol et la cyclohexanone. La pression partielle du réactif introduit est du même ordre de grandeur que celle produite au niveau de l'HPA pendant le test catalytique d'oxydation du cyclohexane. Le temps de contact reste inchangé et égal à 0,5 h/l. Les tests sont

menés à la température de réaction de 350°C. Les principaux résultats sont donnés ci-dessous :

IV-3-2 Test de réactivité du benzène

Le benzène est stable dans nos conditions opératoires et serait bien le produit final de la réaction de l'ODH du cyclohexane sur CeFePMo_{12} . En effet, aucun produit n'est détecté.

IV-3-3 Test de réactivité de la cyclohexanone

La cyclohexanone est stable dans nos conditions opératoires. Ce test et l'absence de cyclohexanone dans les produits de l'ODH du cyclohexane sur CsFePMo_{12} suggèrent que cette cétone n'est pas un intermédiaire réactionnel.

IV-3-4 Test de réactivité du cyclohexène

Les résultats de réactivité obtenus pour le cyclohexène sont indiqués dans la figure-IV-16 . La réaction est totale, le produit principal de la réaction est le benzène qui est produit avec une sélectivité de 90%. CO_2 (figure-IV-17 et tableau-IV-5) est obtenu avec une sélectivité proche de 6% et le cyclohexadiène est à l'état de trace. Aucune trace du produit de polymérisation, de CH_4 ou de n-hexane n'est détecté dans le mélange réactionnel.

L'obtention quantitative de benzène à partir du cyclohexène confirme que ce dernier est le précurseur du premier, ce qui est en bon accord avec notre étude cinétique ci-dessus. La détection de traces de cyclohexadiène, plus réactif que le cyclohexène (voir ci-dessous), suggère qu'il pourrait aussi être un intermédiaire dans la formation du benzène. CO_2 serait lui aussi issu de l'oxydation du cyclohexène. Par ailleurs, l'allure des courbes de sélectivités au cours du temps semble indiquer que le benzène et le CO_2 sont formés par des voies parallèles. L'absence de n-hexane dans le mélange réactionnel était attendu car il ne peut provenir que du cyclohexane, lui-même absent

dans le mélange gazeux introduit. La même explication est valable pour l'absence de formation du méthane qui seraient produit principalement par craquage ou combustion du cyclohexane.

Le test du cyclohexène conduit à proposer le schéma réactionnel suivant :

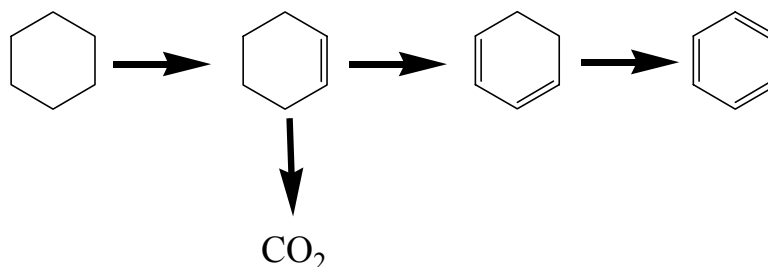


Tableau-IV-5 : Réaction du cyclohexène sur $\text{Cs}_{2.5}\text{Ni}_{0.08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
 $T_p = T_r = 300^\circ\text{C}$, $\text{N}_2/\text{O}_2 = 1$, $d = 2\text{l/h}$, $T_s = 7^\circ\text{C}$

T (mn)	30	60	90	120	150	180	210	240
TTG(%)	94,45	96,05	97,15	98,08	98,72	98,7	99,33	99,36
S Cyclohexadiène (%)	0,8	0,1	0,28	0,38	0,45	0,48	0,65	0,75
SBenzène (%)	90	90,06	89,90	89,82	89,76	89,66	89,56	89,4
SCO ₂ (%)	9,2	9,94	9,82	9,8	9,89	9,86	9,79	9,85

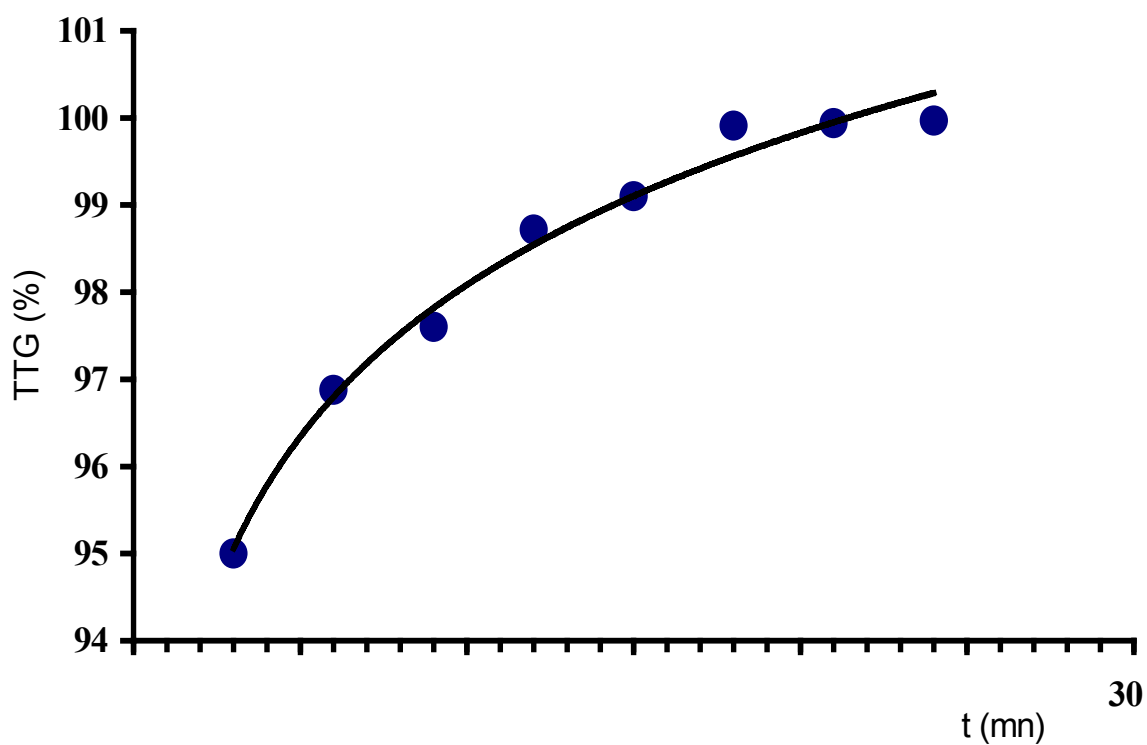


Figure-IV-16 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps
sur CsFePMo₁₂(T :300°C)

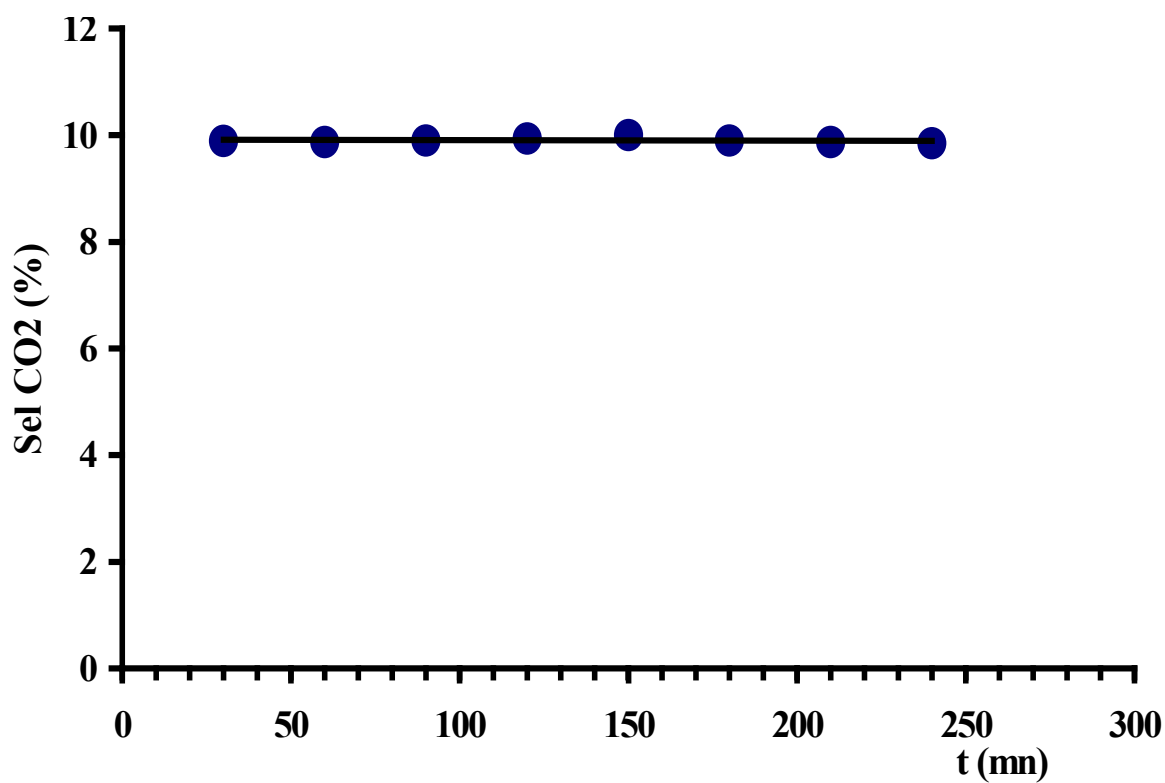
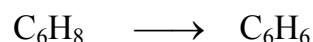


Figure-IV-17 : Evolution de la sélectivité de CO₂ en fonction du temps
sur CsFePMo₁₂(T :300°C)

IV-3-5 Test de réactivité du cyclohexadiène

Le cyclohexadiène conduit, comme attendu, au benzène:



Toutefois, beaucoup plus réactif que le cyclohexène, Le cyclohexadiène polymérise fortement et une compétition entre formation du benzène et polymérisation est observée au cours du temps. La sélectivité en benzène décroît au cours du temps et cesse pratiquement au bout d'une heure de travail. Pratiquement, au bout de ce laps de temps, les expériences sont arrêtées suite au bouchage des tuyaux à la sortie de réacteur.

IV-3-6 Test de réactivité du cyclohexanol

Les produits de l'ODH du cyclohexanol sont le cyclohexène, le benzène et l'acétone. Les produits principaux sont le cyclohexène et le benzène. L'acétone est produite minoritairement. L'évolution de la conversion et des sélectivités en cyclohexène et benzène au cours du temps est rapportée dans la figure –IV-18. L'allure de ces courbes indique l'existence de réactions consécutives comme attendu : la sélectivité du benzène augmente alors que celle du cyclohexène diminue lorsque la conversion augmente.

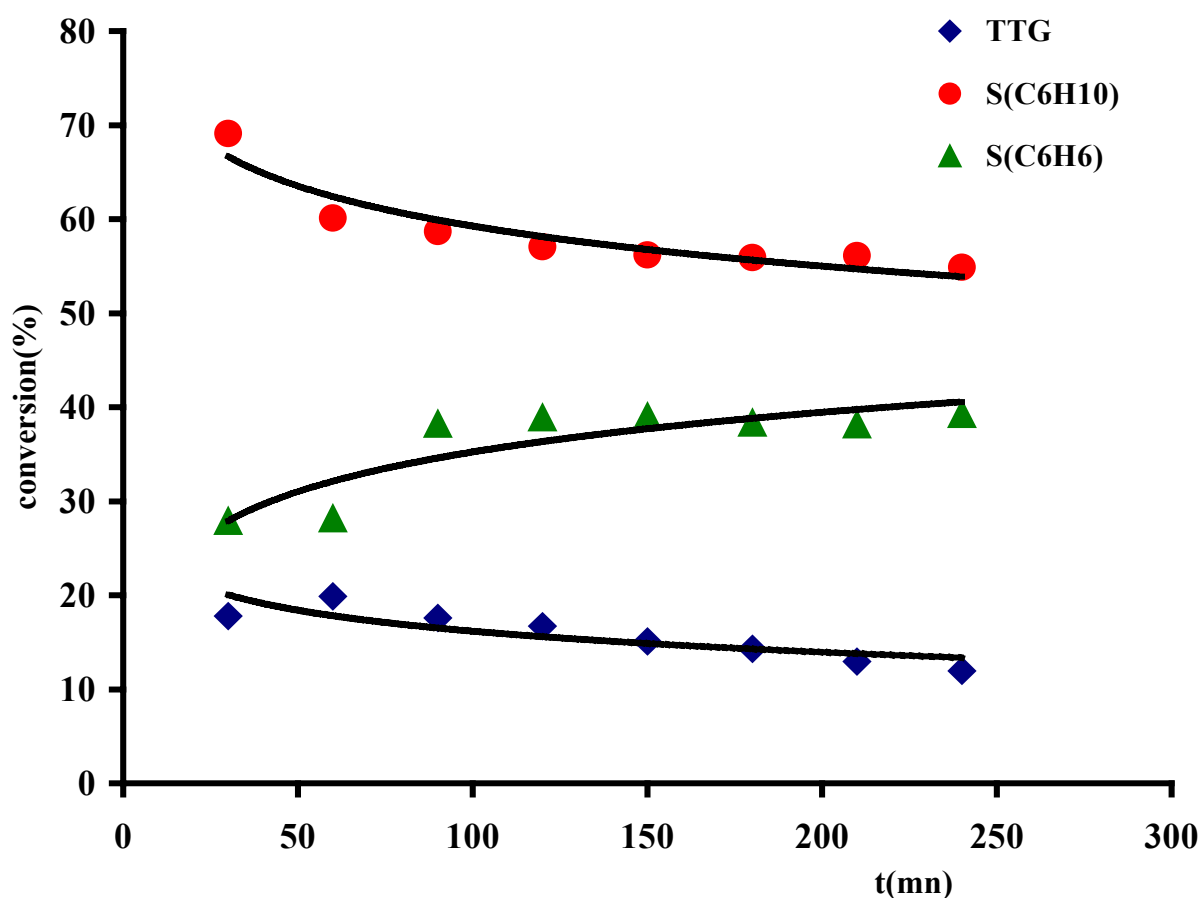


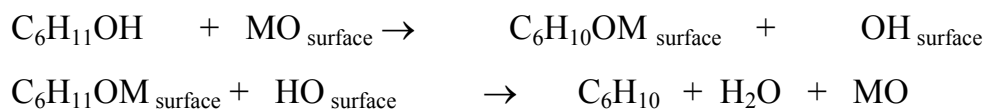
Figure-IV-18 : Activité catalytique du cyclohexanol
sur CsFePMo₁₂

IV-3-6-1 Formation du cyclohexène et du benzène

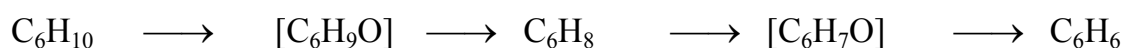
La formation du cyclohexène et celle de benzène indique que le cyclohexanol, ou l'espèce adsorbée correspondante, est un intermédiaire de l'ODH du cyclohexane. Il est d'ailleurs plus réactif que le cyclohexane. En effet, dans les mêmes conditions opératoires (350°C), il est converti à 20% alors que le cyclohexane n'est transformé qu'à 10%. Sa très forte réactivité pourrait expliquer qu'il n'apparaisse pas dans le mélange réactionnel. Il resterait adsorbé sous forme d'alcoolate à la surface. Le mécanisme de formation du cyclohexène serait donc le suivant :



La déshydratation du cyclohexanol s'effectuerait, comme décrit ci-dessus, sur un site acido-basique par l'intermédiaire de l'alcoolate de surface correspondant:

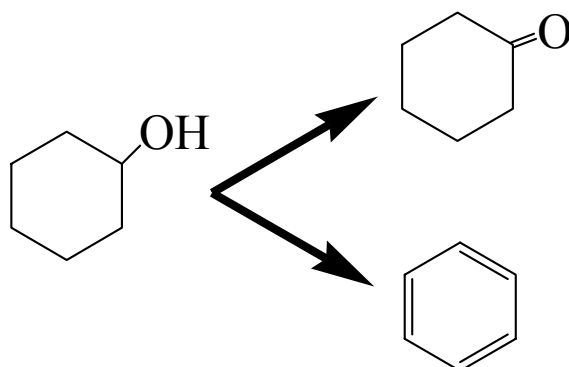


Par analogie, les précurseurs immédiats de formation du benzène (et du cyclohexadiène aussi) seraient les alcoolates correspondants :

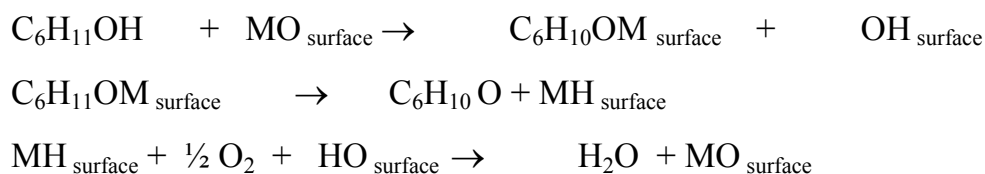


IV-3-6-2 Formation de l'acétone

L'acétone semble se produire directement à partir du cyclohexanol par un chemin parallèle car sa sélectivité augmente au cours du temps comme celle du benzène



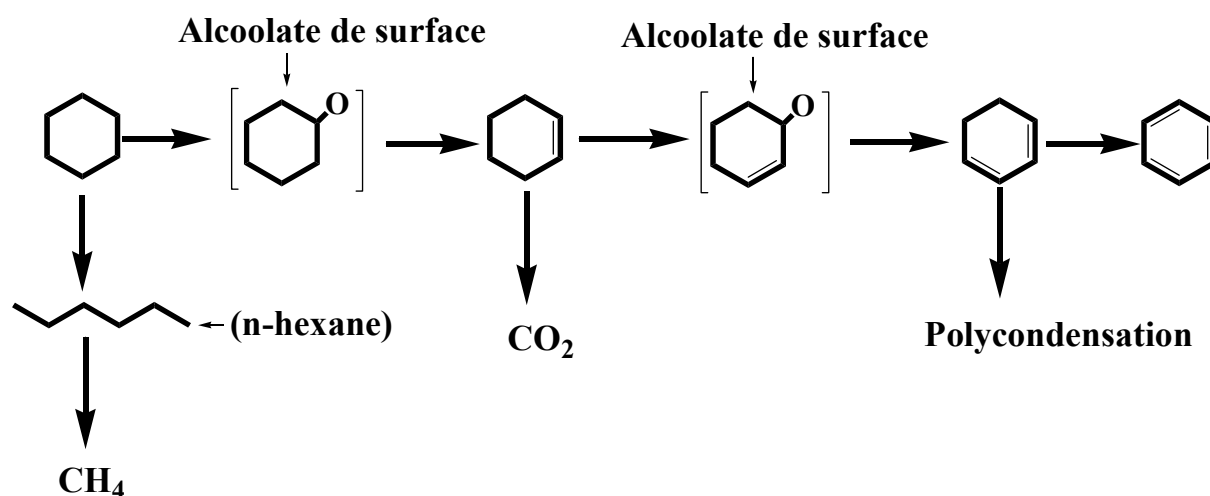
La formation de l'acétone est une réaction de déshydrogénation s'effectuant probablement sur un site bifonctionnel basique/oxydant via l'alcoolate correspondant *[donner ref sur iPrOH]* :



Le test du cyclohexanol met ainsi en évidence la compétition de formation du cyclohexène/benzène et de l'acétone sur des sites acido-basiques et/ou oxydants. La réaction est très largement en faveur du cyclohexène et du benzène, ce qui est une indication du caractère très acide du catalyseur CsFePMo₁₂. Ce résultat est en bon

accord avec le test d'isopropanol précédemment rapporté (Chapitre III). Ce test avait en effet montré la formation très majoritaire des produits de déshydratation (propène, diisopropyléther) au détriment de l'acétone. Il est aussi, en très bon accord avec l'absence de détection de cyclohexanone lors de l'ODH du cyclohexane.

Le schéma ci-dessous résume les principales conclusions mécanistiques relatives à l'ODH du cyclohexane sur CsFePMo_{12} :



IV-3-7 CONCLUSIONS

L'étude cinétique et mécanistique a montré que la réaction d'oxydéshydrogénation du cyclohexane est d'ordre 1 en cyclohexane et d'ordre zéro en oxygène. Cela implique que l'étape déterminante est la réduction de la surface du catalyseur selon un mécanisme de type Mars et Van Krevelen. La réaction produit quantitativement du benzène par des réactions successives impliquant le cyclohexène et le cyclohexadiène comme produits intermédiaires. Les sites actifs seraient bifonctionnels, acido-basiques et oxydants. Les alcoolates de surface seraient les précurseurs des produits insaturés formés.

IV-4 CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montre que les hétéropolyanions phosphomolybdiques sont capables d'activer la liaison C-H du cyclohexane à basse température avec un rendement élevé contrairement aux oxydes métalliques correspondants qui ne sont actifs qu'à des températures supérieures à 400°C. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la nature de l'ion de coordination ou du contre-ion quand celui-ci est introduit seul ou en présence d'autres cations dans la structure polyanionique. Les sels de césium sont moins actifs que les acides correspondants et travaillent vers 250°C- 350 °C contre 350 - 400°C. Les premiers sont toutefois plus sélectifs en benzène à haute température mais favorisent sensiblement les réactions de combustion et de craquage au détriment des autres réactions secondaires. Les variations des conversions et des sélectivités seraient liées à des variations dans la nature, le nombre et la force des sites acides de Lewis ou de Brönsted. L'introduction d'un second contre-cation comme Fe^{3+} entraîne une diminution de la conversion mais favorise la formation du benzène à cause de l'augmentation de l'acidité de Brönsted du catalyseur induite par ce cation. Le nickel semble être plus intéressant en position anionique qu'en position cationique.. Il a cependant l'inconvénient d'accroître la sélectivité en produit de condensation et de dégradation.

L'étude cinétique et mécanistique a montré que la réaction d'oxydeshydrogénation du cyclohexane est d'ordre 1 en cyclohexane et d'ordre zéro en oxygène. Cela implique que l'étape déterminante est la réduction de la surface du catalyseur selon un mécanisme de type Mars et Van Krevelen. La réaction produit quantitativement du benzène par des réactions successives impliquant le cyclohexène et le cyclohexadiène comme produits intermédiaires. Les sites actifs seraient bifonctionnels, acido-basiques et oxydants. Les alcoolates de surface seraient les précurseurs des produits insaturés formés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Ai, Appl. Catal., 4, 245 (1982)
- [2] M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda, E. Echigoya ; J. Catal., 86, 173 (1984)
- [3] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, E. Echigoya ; J. Catal., 72, 83 (1981)
- [4] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, Appl. Catal., A : General 118, L1-L2 (1994)
- [5] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, J. Chem.Soc., Chem. Commun., 1411 (1994)
- [6] M. Martin Langpage Thèse de doctorat, Université CLAUDE BERNARD-LTON I (1997)
- [7] R. Maggiore, N.Giordano, C. Crisafulli, F. Castelli, L. Solarino, and J. C. J. Bart, J. Catal. , 60, 193-203 (1979)
- [8] Elmer C. Alyea and Mark A. Keane, J. Catal. , 164, 8-35 (1996)
- [9] H.D. Lanh, Ng. Khoai, H.S. Thoang and J. Volter , J. Catal., 129, 58-66 (1991)
- [10] H.D. Lanh, H.S. Thoang , H. Liesk and J. Volter, Appl. Catal., 11, 195-200 (1984)
- [11] M.C. Kung, H.H. Kunp, J.Catal. , 128, 287-291 (1991)
- [12] R.C. Chang and I. Wang, J.Catal. , 107, 195-200 (1987)
- [13] G. Sankar, Robert Raja and John Meurig Thomas, Catal. Lett. 55 (1998) 15-23
- [14] I. Belkhir, A. Germain, F. Fajula and Eric Fache, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (12), 1761-1764 (1998)
- [15] S. Shyung.... App. Catal. A : G, 105 (1993) 289-308.
- [16] Ki Won Jun and Kyu-Wan Lee, App. Catal. A : G, 96 (1993) 289-308.
- [17] J. Fung, and I. Wang.... , J. catal., 164, 166-172 (1996)
- [18] J.B Mc Monagle, J.B. Moffart J. Catal. 91, 132-141 (1985)
- [19] G.B Mc Gravey, J.B. Moffart J. Catal. 132, 100-116 (1991)
- [20] C. Marchal Thèse de l'Université de Paris VI (1991)
- [21] M. Ai, J. Catal. 98, 401-410 (1986)
- [22] N. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, Stud. Surf. Sci. Catal., 7, 1416 (1981)

- [23] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakami, Y. Suzuki, A. Aoshima
Communication de Asahi Chemical Industry Co. Autumn Meeting of
Japan Chemical Society (1991)
- [24] N.Mizuno, D.J. Suh, W.Han, T.Kudo, J. of Molecular Catalysis A114
(1996)309-317
- [25] . P. Mars and D. W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. (Spec. Suppl.),3 (1954) 41.
- [26] V. Ernest, Y. Barbaux, P. Courtine ; Catalysis today, 1, 167 (1987)
- [27] M. Misono ; Catal. Rev. Sci. Eng. 29, 2, 269 (1987)
- [28] R. Maggiore, N.Giordano, C. Crisafulli, F. Castelli, L. Solarino, and J. C. J.
Bart, J. Catal. , 60, 193-203 (1979)
- [29] R.C. Chang and I. Wang, J.Catal. , 107, 195-200 (1987)
- [30] J. Fung, and I. Wang.... , J. catal., 164, 166-172 (1996)
- [31] M. Akimoto, E. Echigoya, Chem. Lett., 1759 (1981)
- [32] M. Akimoto, K. Shima, H. Ikeda, E. Echigoya, J. Catal., 86,173 (1984)
- [33] M. Akimoto, Y. Tsuchida, K. Sato, H. Ikeda, E. Echigoya,
J. Catal., 72, 83 (1981)
- [34] T. Harberle, G. Emig, Chem. Eng., 11, 392 (1988)
- [35] Li P'ang, et Al., Acta Foculio-Chim. Sinica 6, 175 (1965) ;
(Chem. Abstr. 65, 18379d (1966))
- [36] L.E. Martyshkina, Z.V. Strel'Nikova and V.P. Lebedev.,
Vest. Mosk. Univ. Khim. 21, 21 (1966)
- [37] W. Russel, W. Maatman, P. Mahassy, P. Hoekstra and C.Addink,
J. Catal., 23, 105-117 (1971).
- [38] M. A. Aramendia, LIA. Benitez, V. Borau, C. Jiménez, J.M.Marinas
and A. Moreno, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 62, No. 1, 23-31 (1997)
- [39] J. Block., Int. Cong. Catal., 4th, Moscou 1968, 4, 1601 (1969)
- [40] V. Haensel, G.R. Donaldson and F.J. Riedl, Proc. Int. Cong. Catal., 3rd, 1964,
1, 294, (1965)
- [41] R.L. Smith and C.D. Prater Chem. Eng. Progr. 63, 105 (1967)
- [42] Germain J.E.v J. Chem. Phys. 70 (7-8) 1048 –52 (1973)
- [43] M.M. Bettahar, G. Costentin , L. Savary and J.C. Lavalley. Appl. Catal.A,

145(1996)1-48 ;

- [44] Gopinathan Sankar, R. Raja and John Meurig Thomas;
Catal. Lett. 55 (1998) 15-23.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de ce travail était double, d'une part la recherche d'un contre-ion et d'un atome de coordination qui permet d'optimiser les performances catalytiques, et d'autre part l'étude de la stabilité thermique de l'hétéropolyanion de la série de Keggin utilisé comme catalyseur d'oxydation déshydrogénante du cyclohexane. Cette stabilisation est importante d'un point de vue industriel parce que la chute des performances catalytiques des hétéropolyanion dans les conditions réactionnelles est un handicap majeur dans l'utilisation de ces solides à grande échelle.

Au cours de ce travail nous avons préparé et étudié la structure des hétéropolyanions de type Keggin PMo_{12} modifiés par les ions V^{5+} , Cs^+ , Fe^{3+} , Ni^{2+} . Leurs propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques ont été testées dans la réaction d'oxydéshydrogénation du cyclohexane. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1- La synthèse des catalyseurs a été effectuée en solution à partir des acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMO}_{11}\text{VO}_{40}$. Le fer et le nickel ont été introduits sous forme de contre-ion. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin PMo_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge et Raman. L'analyse RMN du ^{31}P montre que les solides préparés sont purs.

2- 1 Du point de vu texturale, la substitution des protons de l'acide par les contre-ions Cs^+ , NH_4^+ accroît la surface spécifique du solide. L'addition du fer a un effet positif sur la surface spécifique du solide, alors que celle du nickel n'en a pratiquement pas. La porosité des sels dépend fortement du mode opératoire et de la nature du contre-ion.

2-2 L'étude structurale par diffraction des rayons X montre que les hétéropolyacides cristallisent dans des systèmes triclinique ou cubique. Les sels neutres et mixtes

cristallisent dans un système cubique. On constate que l'addition du fer ou du nickel ne modifie pas de façon significative les paramètres de maille cubique.

2-3 L'étude de stœchiométrie superficielle des catalyseurs a été effectuée par XPS, elle montre que le molybdène et le vanadium sont respectivement dans les états d'oxydation VI et V. Elle met aussi en évidence un enrichissement de la surface en césium au détriment du cœur des solides. Le déficit en oxygène de surface observé serait dû à une réduction superficielle des hétéropolysels dans le spectromètre par effet du vide et du rayonnement.

2-4 L'étude de l'environnement du fer par RPE montre que ce dernier est présent dans l'hétéropolysel sous forme ferrique avec une coordinence octaédrique. Un tel environnement a été déjà signalé dans la littérature. Il est à noter que la réduction des hétéropolyanions après test, fait intervenir des ions Mo^{V} et le départ des atomes d'oxygène pontants. Dans le cas de l'acide ou du sel vanadophosphomolybdique, la formation d'espèces V^{IV} (I) moins coordonnées à partir d'espèces V^{V} (II) est en symétrie octaédrique distordue. Les espèces vanadium moins coordonnées pourraient être liées à des insaturations capables dans les conditions catalytiques de générer un processus lacunaire en O^- ou O^{2-} en accord avec le mécanisme de Mars Van Krevelen.

2-5- L'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et ses sels présente deux pertes d'eau : la première perte entre 20 et 150°C correspond à l'eau d'hydratation ; la deuxième perte entre 300 et 430°C est attribuée au départ de l'eau de constitution de l'hétéropolyanion. Dans le cas des sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$, l'ATG montre trois pertes de masse: Une première observée au environ de 100°C est interprétée comme un départ de l'eau physisorbée, une deuxième perte s'effectue aux alentours de 240 et 300°C attribuée aux molécules d'eau de constitution. Enfin une perte de masse est observée entre 300 et 480°C correspondant à un départ de l'ammoniac.

2-6- Par ailleurs, les HPA après test ont tous la couleur bleu-vert foncé signifiant qu'ils travaillent dans un état réduit. D'autre part, l'analyse par DRX a montré que les HPA amorphes avant test étaient un peu plus cristallisés après test comme le montre les raies plus fines obtenues. La réduction des HPA semble donc faire évoluer les catalyseurs vers un état mieux cristallisé.

Par ailleurs, les spectres IR après test (400°C) des HPA qui contiennent dans leur structure un cation alcalin ou ammonium, sont semblables à ceux avant test ce qui confirme que la substitution partielle ou totale des protons de l'acide par un contre-ion stabilise parfaitement l'hétéropolycomposé.

3-1 Les produits de la déshydrogénation oxydante du cyclohexane sur nos catalyseurs sont le benzène (produit principal), le n-hexane, le cyclohexène, le cyclohexadiène, le méthane, les oxydes de carbone (COx) et un produit de condensation non identifié. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la nature de l'ion de coordination ou du contre-ion quand celui-ci est introduit seul ou en présence d'autres cations dans la structure polyanionique. Le résultat le plus remarquable est la grande stabilité thermique et la sélectivité élevée en benzène des sels par rapport aux acides correspondants. Alors que les acides se décomposent au-delà de 350 °C, les sels sont encore très actifs à 400 °C (40- 85% de conversion) et leur sélectivité en benzène est élevée (60-70%) à cette température. Ces performances sont obtenues sur les sels mixtes CsFePMo₁₂ et CsNiPMo₁₂.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montre que les HPA sont capables d'activer la liaison C-H du cyclohexane aux basses températures avec un rendement élevé par rapport aux résultats obtenus dans la littérature sur les oxydes à des températures supérieures à 400°C. En outre, la structure cubique jouerait un rôle important car elle semble être liée directement à l'augmentation de la sélectivité en benzène. Elle expliquerait aussi la stabilité de l'état réduit des catalyseurs au cours du test catalytique.

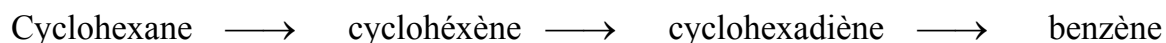
3-2 Les tests catalytiques ont permis de cerner précisément l'influence de la température, de la nature de l'atome de coordination ainsi que l'influence de la nature

du contre-ion quand celui-ci est introduit seul ou en présence d'autres cations dans l'HPA.

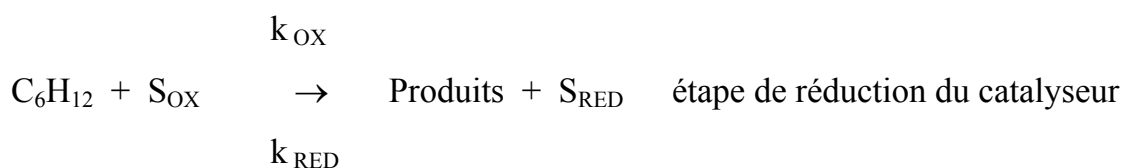
L'ion Cs^+ introduit seul en contre-ion dans le composé PMo_{12} conduit d'une façon générale à une diminution de la conversion du cyclohexane. L'introduction de l'ion Ni^{2+} comme contre-cation en présence de Cs^+ diminue, quant à elle, la sélectivité en benzène, et accélère la dégradation du cyclohexane en CO_2 . Enfin, l'augmentation de la sélectivité en benzène observée pour l'HPA qui contient des ions Fe^{3+} comme contre-cation pourrait être interprétée par une augmentation de l'acidité de Bronsted du catalyseur générée par la charge élevée du cation Fe^{3+} par rapport à celle de Ni^{2+} et Co^{2+} .

Les tests catalytiques concernant l'influence de l'atome de coordination ont mis en évidence une amélioration de l'activité avec le nickel. L'ion Ni^{2+} conduirait pour sa part à un HPA plus sélectif en cyclohexène à 250°C et en CO_2 à 400°C . Quant au vanadium, il conduit à une augmentation de sélectivité en benzène alors que la conversion en cyclohexane à 400°C reste comparable à celle de l'acide non substitué à la température de test de 350°C . Cette diminution de conversion pourrait être expliquée par les interactions entre le fer et le vanadium.

3-3 Une étude mécanistique par la variation des sélectivités relatives par rapport au temps de contact montre que le benzène est issu du cyclohexane via le cyclohexène (et probablement aussi du cyclohexadiène) :



Par ailleurs, la détermination des ordres cinétiques expérimentaux montre que l'équation de vitesse est de la forme : $r = k P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$. La réaction serait indépendante de la pression partielle en oxygène, ce qui signifierait que l'activation du cyclohexane par le catalyseur est l'étape limitante de la réaction. Ce résultat est compatible avec un mécanisme redox de type Mars et Van Krevelen:





L'énergie d'activation déterminée dans le cas des catalyseurs CsFePMo_{12} et $\text{CsFePMo}_{11}\text{V}$ serait de l'ordre de 13 kcal.mol^{-1} .

L'ensemble de nos résultats cinétiques et mécanistiques sont en bon accord avec les données de la littérature.

Annexe

I- surface spécifique

La mesure de surface spécifique d'un échantillon par la méthode BET nécessite la connaissance des trois paramètres suivants :

- * le poids de l'échantillon
- * la pression relative
- * le poids d'adsorbant, adsorbé à sa surface à différentes pressions relatives dans la gamme 0,05 à 0,35.

La masse X adsorbée est donnée par l'équation (1)

$$X = \frac{A}{A_{cal}} \frac{V_{cal}}{RT} \frac{P_a M}{RT} \quad (1)$$

Où:

X = Masse d'adsorbant adsorbé à la surface

V_{cal} = Volume de calibrage (cm³)

A = Valeur de l'intégrateur pour la mesure

A_{cal} = Valeur de l'intégrateur pour le calibrage

P_a = Pression ambiante

M = Masse moléculaire de l'adsorbant

T = Température en degrés Kelvin

R = Constante des gaz (82,11 ml atm. deg⁻¹ mol⁻¹)

L'équation BET reprise ci-dessous (2) est représentée par un segment de droite lorsqu'on enregistre 1/X (P₀/P-1) en fonction de P/P₀.

La pente, (C - 1)/X_mC_{BET} et l'ordonné à l'origine 1/X_mC_{BET} permettent de déterminer la masse adsorbée en monocouche.

$$\frac{1}{X(P_0/P-1)} = \frac{C_{BET}-1}{X_m C_{BET}} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m C_{BET}} \quad (2)$$

Avec :

X = Masse d'adsorbant adsorbé à la pression relative P/P₀

P = Pression partielle de l'adsorbant

P₀ = Pression de vapeur saturante de l'adsorbant

X_m = Masse de l'adsorbant adsorbé pour réaliser une monocouche

C_{BET} = Constante de BET, fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption de l'adsorbant

Les équations (3), (4) et (5) montrent comment calculer la masse adsorbée en monocouche, à savoir X_m .

$$S = \text{Pente} = \frac{C_{BET} - 1}{X_m C_{BET}} \quad (3)$$

$$i = \text{Ordonné à l'origine} = \frac{1}{X_m C_{BET}} \quad (4)$$

La résolution des équations (3) et (4) donne pour X_m :

$$X_m = \frac{1}{S + i} \quad (5)$$

L'enregistrement d'un BET n'est linéaire que dans la gamme P/P_0 comprise entre 0,05 et 0,35.

La surface totale de l'échantillon, St , est donnée par l'équation (6)

$$St = \frac{X_m N A_{CS}}{M_a} \quad (6)$$

Où :

M_a = Masse moléculaire de l'adsorbant

X_m = Masse d'adsorbant adsorbé en monocouche

N = Nombre d'Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$

A_{CS} = Surface en coupe de la molécule d'adsorbant

La surface spécifique S est donnée par l'équation (7).

$$S = \frac{St}{\text{Masse de l'échantillon}} \quad (7)$$

La méthode du BET à un point est en fait une alternative à la méthode BET générale. Elle est basée sur le fait que l'ordonnée à l'origine de la courbe BET est généralement négligeable par rapport à la pente. Comme nous pouvons le voir dans l'équation (2), en supposant que l'ordonnée à l'origine est nulle, la valeur de X devient très grande. Toutefois, cette erreur est masquée par le fait que la valeur mesurée de la pente tend à augmenter si on considère que l'ordonnée est nulle.

Cette hypothèse simplifie l'équation BET qui devient :

$$\frac{1}{X (P_0/P-1)} = \frac{1}{X_m} P/P_0 \quad (8)$$

$$\text{Ou bien : } X_m = X (1 - P/P_0) \quad (9)$$

Ainsi, la mesure de la quantité adsorbée pour une valeur donnée de P/P_0 , permet de calculer la capacité d'une monocouche X_m en substituant l'équation (1) à l'équation (2).

$$X_m = \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} \times \frac{P_a M_a}{RT} (1 - P/P_0) \quad (10)$$

De même, en substituant à l'équation (6), l'équation (10), on obtient la surface totale de l'échantillon par :

$$St = \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} A_{CS} \frac{P_a N}{RT} (1 - P/P_0) \quad (11)$$

Sachant que:

$$R = 82,1 \text{ ml atm deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$P = 1 \text{ atm et } T = 298 \text{ K}$$

L'équation (11) ramenée à l'azote donne :

$$St = 3,98 (1 - P/P_0) \frac{A}{A_{cal}} V_{cal} \quad (12)$$

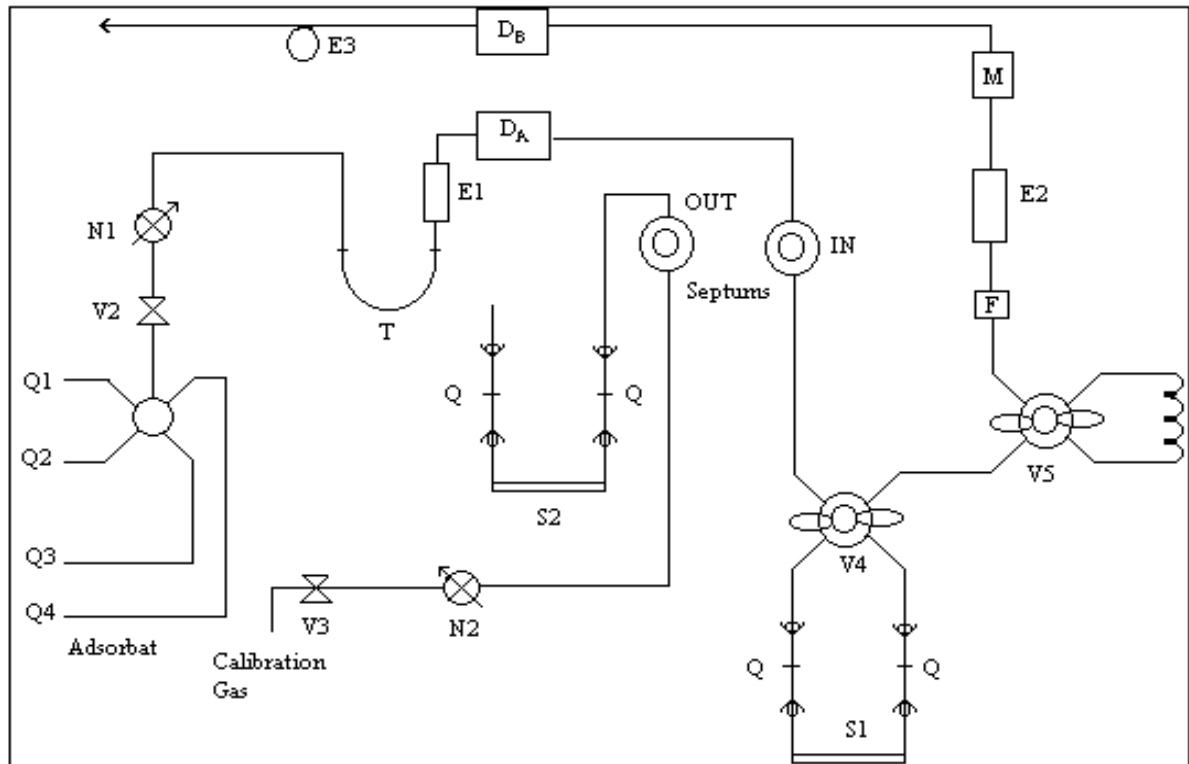


Figure- -1: Schéma de l'appareil de BET

II-Porosité

Les propriétés texturales des catalyseurs sont des données importantes pour la compréhension de leur comportement catalytique. En effet, la taille des particules et la porosité du solide ont une influence directe sur le nombre des sites actifs.

Les différents paramètres caractérisant un corps poreux sont :

- * la surface spécifique ou surface accessible par unité de masse, qui est la somme des surfaces externes (géométriques) et internes (surface développée par les parois des pores) des grains.
- * le volume poreux spécifique qui est l'espace vide accessible par unité de masse et qui provient des porosités inter et intragranulaires.
- * la distribution des tailles des pores. Elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Cette distribution dépend fortement de la forme réelle des pores.

Cinq types d'isothermes d'adsorption ont été proposés par S. Brunauer et coll. Ils sont représentés dans la figure- 2. Ces différentes formes d'isothermes d'adsorption sont caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat et par conséquent dépendent de la texture du solide étudié. Il est admis que :

- * les isothermes du type I caractérisent des échantillons microporeux ; il correspondent à des solides non poreux ou à des solides possédant des pores de diamètre inférieure à 25 Å.
- * les isothermes de type II et III caractérisent des solides macroporeux ; ils sont observés sur des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å. Les isothermes de type II sont relativement courantes tandis que celles du type III sont assez rares. Ces dernières apparaissent lorsque la chaleur d'adsorption de la vapeur à la surface du solide est pratiquement nulle.
- * les isothermes des types IV et V sont typiques des solides mésoporeux, elles sont apparentées aux types II et III respectivement ; elles présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 et 500 Å. Les isothermes du type IV sont peu répandues par rapport celles du type V qui ne sont observées que si la chaleur d'adsorption de la vapeur sur le solide est voisine de zéro.

Les isothermes de type II, IV et V sont en fait rarement observées.

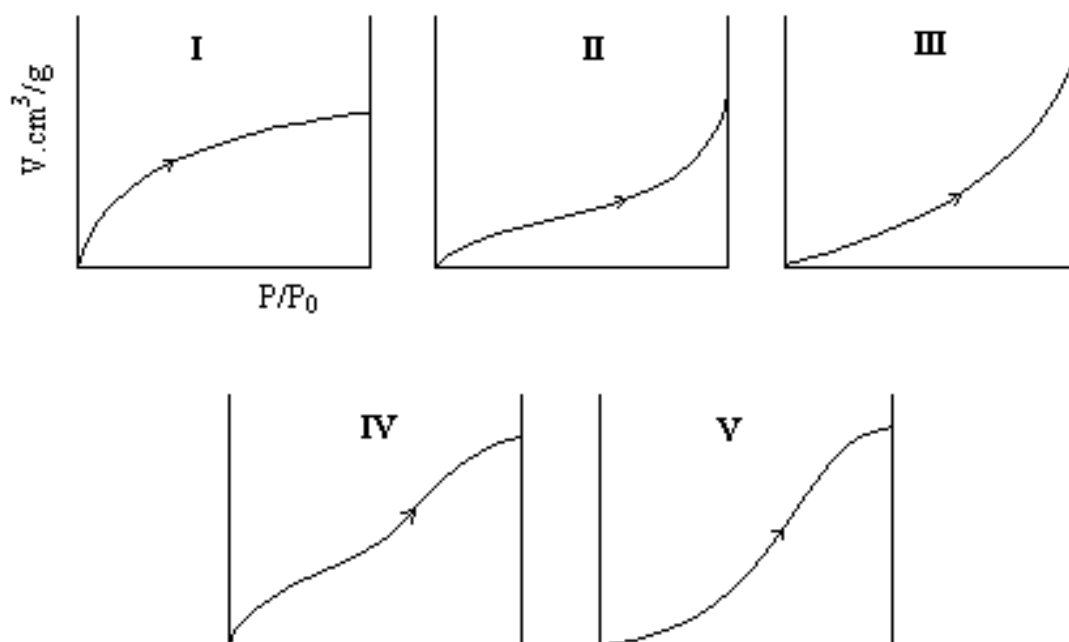


Figure-2 :Les cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer

Les phénomènes d'hystérésis d'adsorption-désorption sont toujours observés pour les isothermes de type IV et V, et parfois, pour les isothermes de type II et III.

Une classification des boucles d'hystérésis a été proposée par de Boer. Celui-ci distingue cinq types auxquels, il fait correspondre différentes formes de pores. La figure-II-3, montre les divers types d'hystérésis :

- * l'hystérésis de type I, elle est fréquemment rencontrée ; elle correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités.
- * l'hystérésis de type II est essentiellement liée aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèlement est séparées par de très petites particules par défaut d'empilement. Ce type d'hystérésis est très répandu, il peut être lié à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite.
- * les hystérésis de type III et IV dérivent respectivement de celles des types I et II; elles correspondent à des pores de forme coniques ou pyramidaux (type III) ou à

des pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles (type IV). Ces deux types sont assez rares.

* l'hystérésis du type V, très répandue, indique la présence de pores dits en bouteille, constitués d'un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit. Elle est également caractéristique des solides constitués d'agglomérats de très petites particules sphéroïdales.

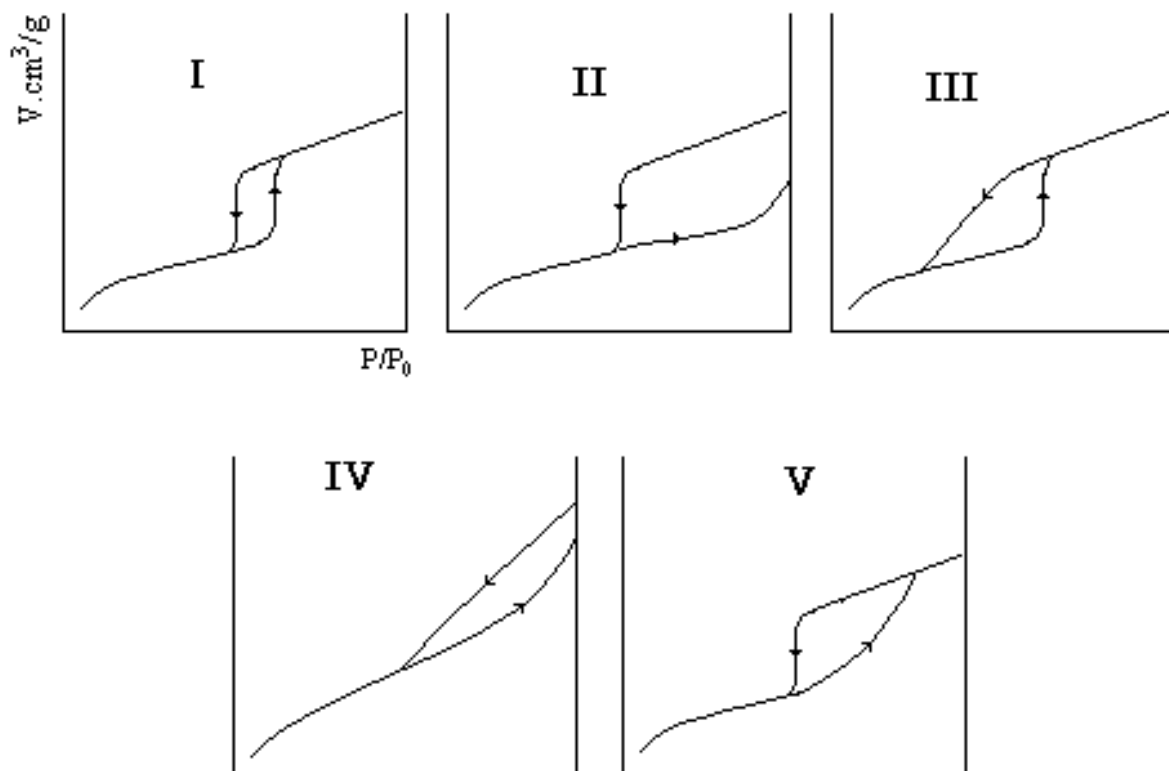


Figure- 3 : Les cinq types d'hystérésis selon de Boer

Dans un système divisé, les particules élémentaires sont assimilées à des sphères de rayon r ; la surface spécifique d'un échantillon de masse volumique ρ , est le rapport de la surface externe des n particules ($4 n \pi r^2$) sur la masse volumique de ces dernières ($4 n \pi r^3 \rho / 3$) soit :

$$S = 3/\rho r = 6/\rho d \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

avec d diamètre des particules en m et ρ en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Les pores sont assimilés à des cavités cylindriques de longueur L et de rayon r ; leur surface est $2 \pi r L$ et leur volume $\pi r^2 L$; on obtient alors une relation entre la surface et le volume :

$$S/V = 2/r \quad \text{soit} \quad S = 2V/r \quad (2)$$

On considère un milieu microporeux, un matériau contenant des pores ayant un rayon inférieur à 2,5 nm et un milieu poreux un matériau contenant des pores de rayon supérieur à 50 nm ; les pores de tailles intermédiaires constituent un milieu mésoporeux.

La porosité ε est définie par le rapport suivant :

$$\varepsilon = V / V_t = V / (V + V_{\text{mat}}) \quad (3)$$

V : volume poreux

V_t : volume total = $V + V_{\text{mat}}$

V_{mat} : volume de matière = masse du matériau divisée par sa masse volumique

On distingue deux types de porosité, une porosité ouverte , accessible aux molécules et une porosité fermée inaccessible ; la porosité totale est la somme de ces deux porosités.

Les relations (1) et (2) fournissent rapidement une idée sur l'état divisé du matériau. On peut en déduire une relation semi-empirique entre le diamètre des grains d , le rayon moyen des pores r et la porosité ε .

$$d = 3 (1-\varepsilon)r/3 \quad (4)$$

Kelvin a montré que la tension de vapeur p régnant au-dessus d'un liquide contenu dans un capillaire de forme quelconque satisfait à la relation suivante :

$$\ln(P/P_0) = - \frac{2 \gamma V \cos \theta}{r_k RT} \quad (5)$$

Avec:

P_0 pression de vapeur saturante à la température T .

R constante des gaz parfait (RT en J.mol^{-1}).

T température du système en Kelvin.

V volume molaire du condensat en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

γ tension superficielle du condensat en J.m^{-2} .

θ angle de mouillage.

r_k rayon du pore exprimé en m.

Comme on connaît bien les propriétés de l'azote en tant qu'adsorbant, c'est lui que l'on utilise le plus souvent pour la distribution de dimensions de pores. L'équation de Kelvin peut être transformée pour donner l'équation (6) :

Les valeurs des différents paramètres de l'azote à la température $T = 77^\circ\text{K}$ sont :

$$V = M/\rho = 28/0,808 = 34,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

$$\gamma = 8,85 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$\rho = 0,808 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ (masse volumique de l'azote).}$$

$$r_k = 4,146 / \text{Log } P_0/P \quad \text{Angstrom.} \quad (6)$$

Le volume et le rayon des pores ont été déterminés par la méthode de Barrett Joyner et Halenda connue sous le nom de la méthode B.J.H.. Cette méthode ne s'applique qu'à l'isotherme de désorption et suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités. L'isotherme de désorption est divisée en un certain nombre de petits intervalles de pression ; la pression moyenne sur l'intervalle est de $P_{\text{kmoy}} = (P_{k-1} + P_k)/2$. Lorsque la pression décroît de p_{k-1} à p_k , on observe une variation ΔV_k du volume de vapeur adsorbée. Cette variation résulte :

- 1- de l'évaporation du liquide condensé dans les pores de rayon r_{pk} ; après évaporation, les parois des pores sont recouvertes d'une couche d'épaisseur t_k ;
- 2- de la variation de l'épaisseur de couche sur toute la surface occupée par les pores de rayons $r_p > r_{pk}$; cette épaisseur varie de t_{k-1} à t_k .

Si L_k est la longueur totale des pores de rayon r_{pk} , S_k leur surface et V_k leur volume, en tenant compte de l'hypothèse des pores cylindriques, on peut écrire les relations suivantes :

$$S_k = 2 \pi r_{pk} L_k \quad (7)$$

$$V_k = \pi r_{pk}^2 L_k \quad (8)$$

$$\Delta V_k = \rho \Delta v_k = \pi (r_{pk} - t_k)^2 L_k - \pi \sum_{i=1}^{k-1} L_i [(r_{pi} - t_k)^2 - (r_{pi} - t_{k-1})^2] \quad (9)$$

En remplaçant dans (9), L_k par sa valeur tirée de (7) ; $L_k = S_k / 2 \pi r_{pk}$

$$S_k = \frac{2 r_{pk}}{(r_{pk} - t_k)^2} \cdot [\rho \cdot \Delta v_k - (t_{k-1} - t_k) \cdot \sum_{i=1}^{k-1} S_i + (t_{k-1}^2 - t_k^2) \cdot \sum_{i=1}^{k-1} S_i / 2r_{pi}] \quad (10)$$

Cette relation permet de calculer la surface développée par les pores d'un diamètre donné. Le volume correspondant s'obtient par la relation suivante, déduite des équations (7) et (8) :

$$V_k = r_{pk} S_k / 2 \quad (11)$$

Il importe à l'évidence de savoir estimer l'épaisseur t de la couche adsorbée en tous points P/P_0 de l'isotherme. Dans le cas de l'azote, cette valeur peut être estimée par la relation de J.H. De Boer.

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Méthode t

La méthode préconisée par J.H. De Boer consiste à comparer les isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur des solides poreux à l'isotherme standard déterminé à partir de solides non poreux. Cette comparaison, consiste à porter sur un diagramme la valeur du volume adsorbé V en fonction de l'épaisseur t de la couche qui serait adsorbée pour la même valeur de P/P_0 en l'absence de condensation capillaire. Ce diagramme $V(t)$ appelé diagramme t (t -plot) peut prendre les trois formes représentées sur la figure- 4 et numérotées de I à III ; en abscisse, on a repris les valeurs de P/P_0 correspondant aux différentes valeurs de t .

* Dans la forme I, on obtient dans tout le domaine de P/P_0 une droite passant par l'origine. L'isotherme correspond en tous points à l'isotherme standard, et par conséquent, le solide examiné est non poreux.

* Dans la forme II, la relation linéaire entre V et t n'est pas valable que pour les faibles valeurs de P/P_0 . Lorsque la pression augmente, le volume adsorbé devient plus important que le volume défini par l'isotherme standard. Le solide adsorbe une quantité de vapeur plus grande que celle correspondant à la formation de la couche d'épaisseur t ; il y a condensation capillaire. Lorsque la condensation s'est produite dans tous les pores, l'adsorption se poursuit sur la partie non poreuse de la surface du

solide et le volume adsorbé varie de nouveau linéairement avec t pour les grandes valeurs de P/P_0 .

* Dans la forme III, le volume adsorbé, devient à partir d'une certaine valeur de P/P_0 , inférieur au volume nécessaire à la formation de la couche d'épaisseur t . Ce fait ne peut s'expliquer que par la diminution de la surface accessible à la vapeur au cours de l'adsorption. Ainsi si les pores sont en fente, il n'y a pas condensation capillaire. Mais, lorsque l'épaisseur de la couche adsorbée devient égale à la moitié de la distance entre les lèvres des fentes, ces pores sont remplis et leur surface ne participe plus à une adsorption ultérieure. Il y a donc diminution de la surface accessible à la vapeur, et par conséquent, du volume adsorbé aux pressions élevées. Le même phénomène est observé lorsque le solide contient des micropores car ceux-ci ne donnent pas lieu à une condensation capillaire.

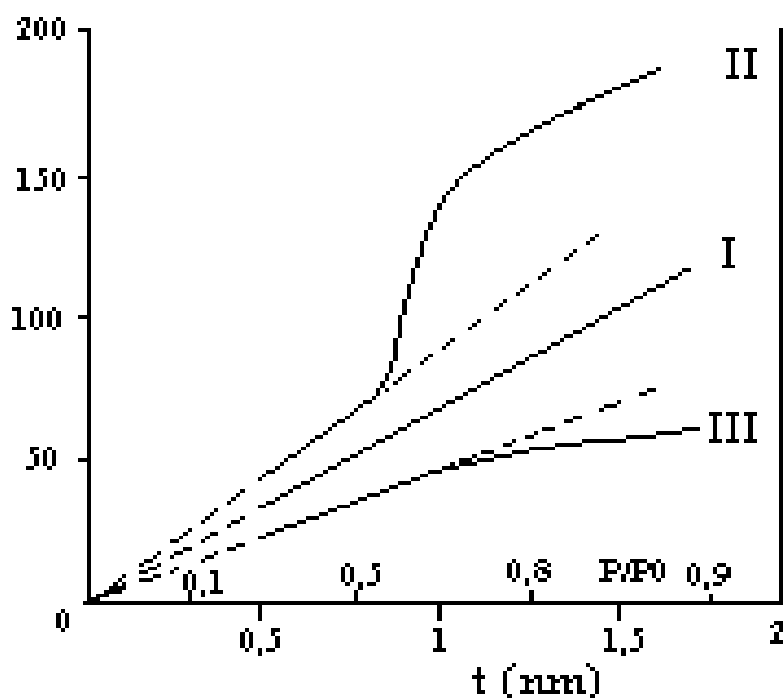


Figure- 4 : Les trois formes du diagramme t
(courbe t -plote)

II-3-5 Caractérisation par la spectroscopie de photoélectrons (XPS)

a - Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétique. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_c) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_l) qui s'écrit en première approximation :

$$E_{ci} = h\nu - E_{li} \quad (1)$$

E_{ci} : énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

$h\nu$: énergie d'un photon X incident

E_{li} : énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

L'énergie de recul de l'atome étant négligeable, la grandeur mesurée dans ce type d'analyse, est l'énergie cinétique des électrons émis. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et de la structure des composés étudiés.

b - Analyse qualitative

La relation (1) montre qu'il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ (seuil photo-électrique). En utilisant des photons X d'énergie suffisante ($K\alpha_{Al} = -1486.6$ eV), on peut atteindre, outre les électrons de valence, certains niveaux électroniques de cœur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. L'XPS permet donc l'analyse de tous les éléments (sauf H et He). Les raies observées sur un spectre photo-électrique peuvent avoir des origines différentes, (processus Auger).

On observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singuliers «vrais» ou multiplets non résolus (O_{1s} , C_{1s}) ou doublets parfois accompagnés de pics satellites situés vers les basses énergies cinétiques par rapport au pic principal.

Il existe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense est accompagné d'un bruit de fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

c- Déplacement chimique

Les niveaux électroniques de cœur d'un élément sont sensibles à l'environnement chimique, au degré d'oxydation, au site cristallographique de celui-ci. Il en résulte des mesures d'énergie de liaison déplacées de quelques électrons-volts en fonction de ces paramètres donnant accès à l'information sur un degré d'oxydation du cation. On peut ainsi facilement distinguer le métal de son oxyde, de son sulfure et parfois un même cation dans des sites différents. L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

d- Détermination de l'énergie de liaison

La relation (1) reliant l'énergie cinétique à l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi_{sp}$$

Cette fonction ϕ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Dans la plupart des cas et dans la

mesure où l'échantillon ne contient pas lui-même de carbone de contamination dont le pic C_1 est à 285 eV.

Nous pouvons ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide : $E_{l(A)}$ à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A : $E_{c(A)}$ et pour le niveau C_{1s} : $E_{c(C1s)}$; nous obtenons la relation suivante :

$$E_{l(A)} = E_{c(C1s)} + 285 - E_{c(A)}$$

e- Intensité- Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal SPX dépend non seulement de la concentration d'un élément donné, mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, il s'écrit :

$$I = F \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T (1 - e^{-Z/\lambda \sin \theta})$$

Avec :

F : flux de photons incidents

N : nombre d'atomes par unité de volume de l'élément

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectrons

λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement photoélectrons

T : facteur de transmission du spectromètre

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient :

$$I_{\infty} = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda \quad (2)$$

et permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant, il est difficile d'évaluer les facteurs T et F dans l'absolu, néanmoins, F est supposé constant dans toute la matière. On se sert donc du rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux d'énergie de deux

éléments A et B du matériau qui permettra d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et i de l'élément B s'écrit :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{n_a}{n_b} \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \frac{T_{Ai}}{T_{Bj}} \frac{\lambda_{Ai}}{\lambda_{Bj}} \frac{F}{F} \quad (3)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T = a \cdot E_c$) et λ dépend de E_c selon une relation empirique de la forme :

$$\lambda = b \cdot E_c^\alpha \quad \text{avec} \quad 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (3) devient alors :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{n_a}{n_b} \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \left[\frac{E_{CA}}{E_{CB}} \right]^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'extraction et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD (1).

f - Appareillage

Les échantillons massiques ont été étudiés sur un spectromètre du type « LEYBOLD-HERAUS » LHS 10, les échantillons supportés ont été étudiés sur un spectromètre du type KRATOS AEI ES B, pour ces deux appareils les principales composantes sont (figure- 6) :

* la source de rayons X excitatrice qui est la raie de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV . La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45° pour l'appareil KRATOS et 90° pour l'appareil LEYBOLD.

* L'analyseur qui est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une

différence de potentiel V . Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

g - La détection et l'acquisition

La détection de signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés. Nous disposons de deux modes d'enregistrement :

- * mode analogique : l'enregistrement sur une table traçante X-Y. Nous l'utilisons lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement élevées et de spectres bien résolus et aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

- * mode numérique : l'enregistrement est effectué avec un microprocesseur. Nous utilisons ce second mode quand les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition...). Chaque zone d'énergie caractéristique du matériau est balayée l'une après l'autre et stockée progressivement en mémoire, elle est ensuite reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10 torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de poudre, la méthode utilisée pour les disposer sur le porte échantillon consiste à presser la poudre sur un support en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium.

Les échantillons subissent un prétraitement à 80 °C pendant une heure avant l'analyse pour supprimer l'eau d'hydratation.

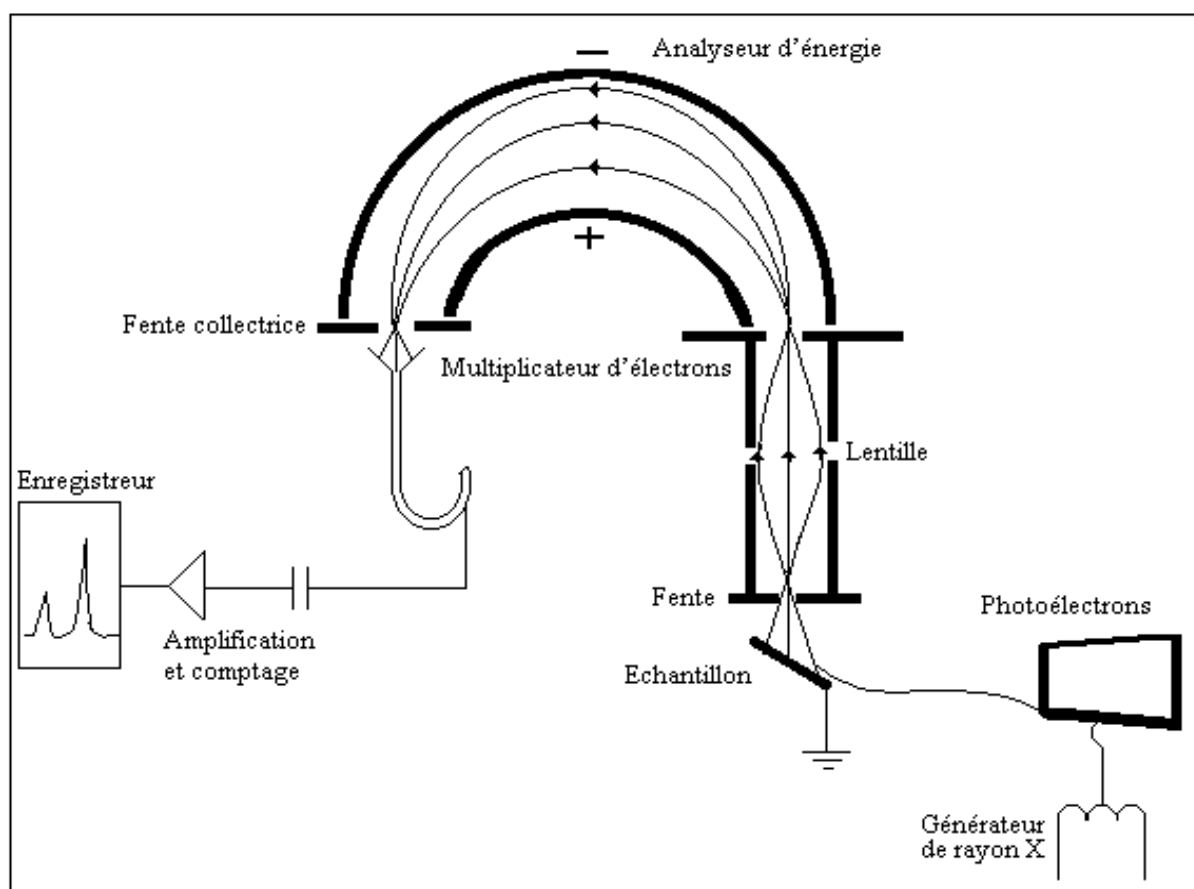


Figure- 6 : Schéma du spectromètre de photoélectrons

II-3-7 Résonance paramagnétique électronique (RPE):

La RPE permet d'étudier les espèces paramagnétiques qui existent à l'intérieure ou à la surface des solides. Elle trouve son application dans l'étude des :

- * radicaux libres organiques produits par réaction chimique, électrolyse, photochimie.
- * ions de transition, des lanthanides, des actinides dans les solides minéraux et les complexes de coordination
- * défauts dans les cristaux ioniques (centre F, V etc ..)
- * électrons de conduction dans les semi-conducteurs et les métaux.

Parmi les conditions auxquelles doivent satisfaire un composé pour pouvoir être étudié en RPE, on peut retenir trois points suivants :

- * le composé doit posséder des électrons à spins non appariés, et en quantité suffisante

- * le temps de relaxation spin-réseau des électrons célibataires ne doit pas être ni trop court ni trop long .
- * les échantillons doivent être magnétiquement dilués.

L'un des principaux avantages est sa grande sensibilité qui permet d'étudier des entités paramagnétiques en faible concentration. L'appareil employé est présenté sur la figure- 7.

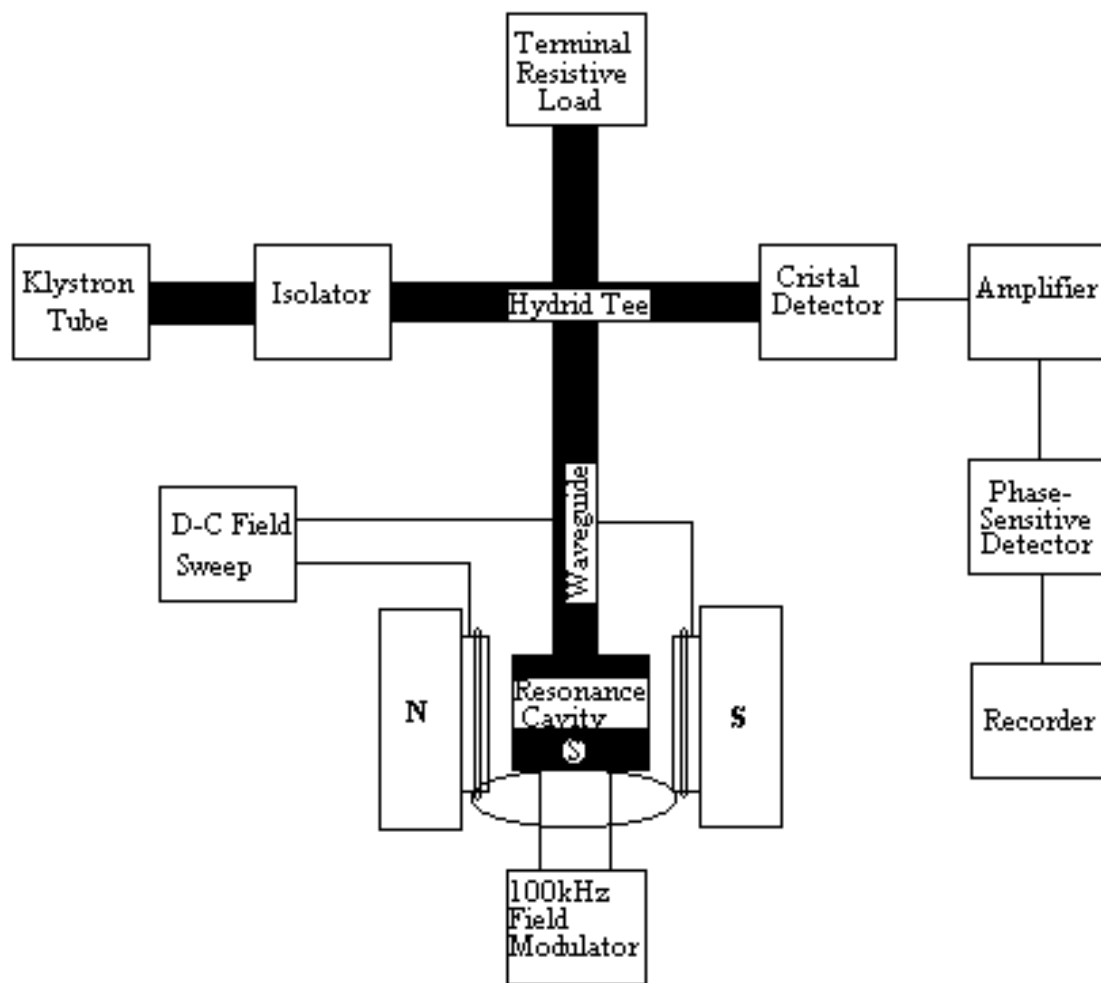


Figure- 7 : Schéma de l'appareil RPE

Les espèces paramagnétiques, possédant par définition un ou plusieurs électrons célibataires, peuvent être étudiées par résonance paramagnétique électronique. L'information tirée des données R.P.E. peut aller de la simple confirmation qu'une espèce paramagnétique est présente à une description détaillée de la sphère de

coordination d'un ion dans une matrice ou déposé sur un support. L'un des principaux avantages de la R.P.E. est sa grande sensibilité qui peut en faire une technique de choix pour l'étude des faibles concentrations en entités paramagnétiques.

a- Principe de la R.P.E.

Un électron tournant sur lui même possède un moment angulaire de rotation $S^{\rightarrow}$, (appelé spin), auquel on associe un moment magnétique colinéaire $\mu^{\rightarrow}$. Par sa projection le long d'un axe de quantification, ce vecteur spin $S^{\rightarrow}$ peut prendre les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$.

Si un système possédant des électrons non appariés est placé dans un champ magnétique externe $H^{\rightarrow}$, les axes des spins électroniques sont orientés soit dans la même direction que celle de $H^{\rightarrow}$ (configuration parallèle) soit dans la direction opposée (configuration anti-parallèle). Sous l'influence du champ magnétique, la dégénérescence est donc levée, on observe deux populations de spins et la différence ΔE entre ces deux niveaux est égale à:

$$\Delta E = g_e \beta H$$

où g_e désigne le facteur g de l'électron et β représente le magnéton de Bohr électronique. A l'équilibre, la différence de population entre les deux états est donnée par la relation de Maxwell-Boltzmann:

$$n^+/n^- = \exp(-\Delta E/KT) = 1 - \Delta E/KT$$

où K représente la constante de Boltzmann, n^+ et n^- les populations d'électrons de spin $+1/2$ et $-1/2$ respectivement. La résonance paramagnétique électronique consiste à induire des transitions entre ces deux niveaux en utilisant une source micro-onde génératrice de photons de fréquence ν . Si un photon arrive perpendiculairement au champ magnétique et que son énergie est telle que $\Delta E = h\nu = g_e \beta H$, alors les spins anti-parallèles rejoignent les axes des spins parallèles. Il s'agit du phénomène de résonance, lié à l'absorption d'énergie comme le montre la figure-8. Les électrons retournent ensuite à leur état initial de spin, relâchant l'énergie qui est dissipée dans la structure et vérifiant de nouveau l'équilibre de Boltzmann.

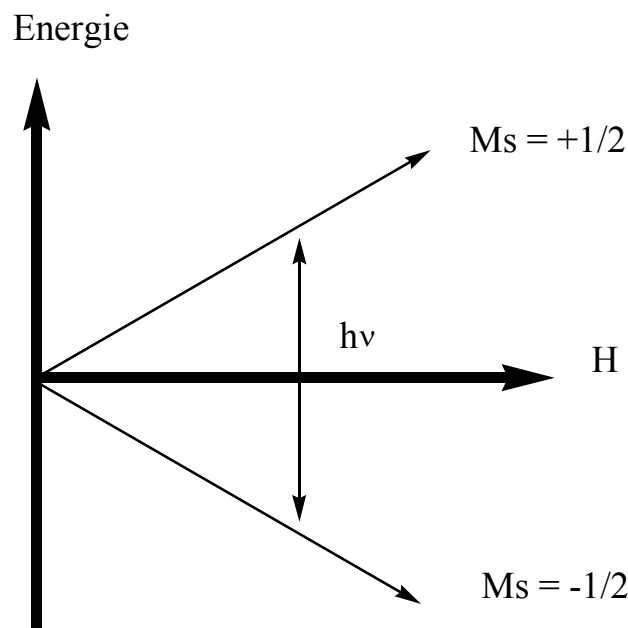


Figure- 8: Levée de la dégénérescence des niveaux électroniques sous l'action d'un champ magnétique.

b- Principaux paramètres étudiés en R.P.E.

Les principales informations que l'on peut tirer d'un spectre RPE sont les suivantes :

a- Le facteur g :

Un électron dont le spin est totalement libre donne lieu à une raie R.P.E. caractérisée par un facteur spectroscopique $g_e = 2.003$. De manière plus générale, le facteur spectroscopique g pour un ion est différent de g_e à cause du couplage spin-orbite résiduel. Le facteur g est en fait un tenseur de symétrie d'ordre 3 dont les valeurs principales g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} caractérisent la symétrie de l'entité paramagnétique. Lorsque la symétrie est cubique, on obtient: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g_{\text{isotrope}}$; dans le cas d'une anisotropie, pour une symétrie axiale, le facteur g varie entre les deux valeurs limites $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ et $g_{\parallel} = g_{zz}$, et pour une symétrie orthorhombique ou plus basse on a $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$.

b- La Structure hyperfine:

Si les ions observés possèdent des noyaux ayant un spin nucléaire caractérisé par un nombre quantique I , on distingue dans le spectre RPE, $(2I + 1)$ raies espacées de la quantité A (constante de couplage hyperfine). Plus électron est localisé sur le noyau, plus A est grand. L'existence d'une structure hyperfine est également un critère de bonne dispersion des entités paramagnétiques à l'intérieur ou à la surface du solide. En effet, si ces ions sont trop voisins, les électrons peuvent s'échanger entre les différents ions paramagnétiques et le couplage hyperfine se trouve alors moyenné par :

- * la nature des interactions : la position, la largeur et la forme de raie résultent des interactions de l'électron célibataire avec son environnement local.
- * l'interaction avec les orbitales électroniques : couplage spin-orbite. Cette interaction entraîne un déplacement de la position des raies RPE.
- * l'interaction avec les autres électrons célibataires : il s'agit d'interactions dipolaires directes responsables de la largeur des raies.
- l'interaction avec les noyaux : couplage hyperfine si l'électron interagit avec le noyau auquel il appartient, ou couplage super-hyperfine s'il s'agit d'un noyau voisin.

II-3-7 Analyses thermiques (ATG ; ATD)

Les techniques d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle sont fréquemment utilisées conjointement.

Le principe de cette méthode est de mesurer la perte de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. 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.

L'appareil est constitué d'une électro-balance SETARAM TG-DTA 92 (figure-9) qui permet d'effectuer simultanément une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle, munie de deux nacelles en quartz, l'une contenant la

référence, en l'occurrence de la silice, l'autre contenant l'échantillon. Les deux nacelles sont enfermées dans une enceinte étanche placée dans un four. L'enceinte est reliée à une rampe à vide qui permet l'admission et l'évacuation des gaz. L'électrobalance est connectée à un traceur servotrace qui enregistre les variations de masse de l'échantillon au cours des traitements thermiques. Environ 100mg de solide finement broyés sont chauffés sous flux d'azote (50ml/min) de la température ambiante jusqu'à 500°C. La vitesse de montée en température est de 5°C/min.

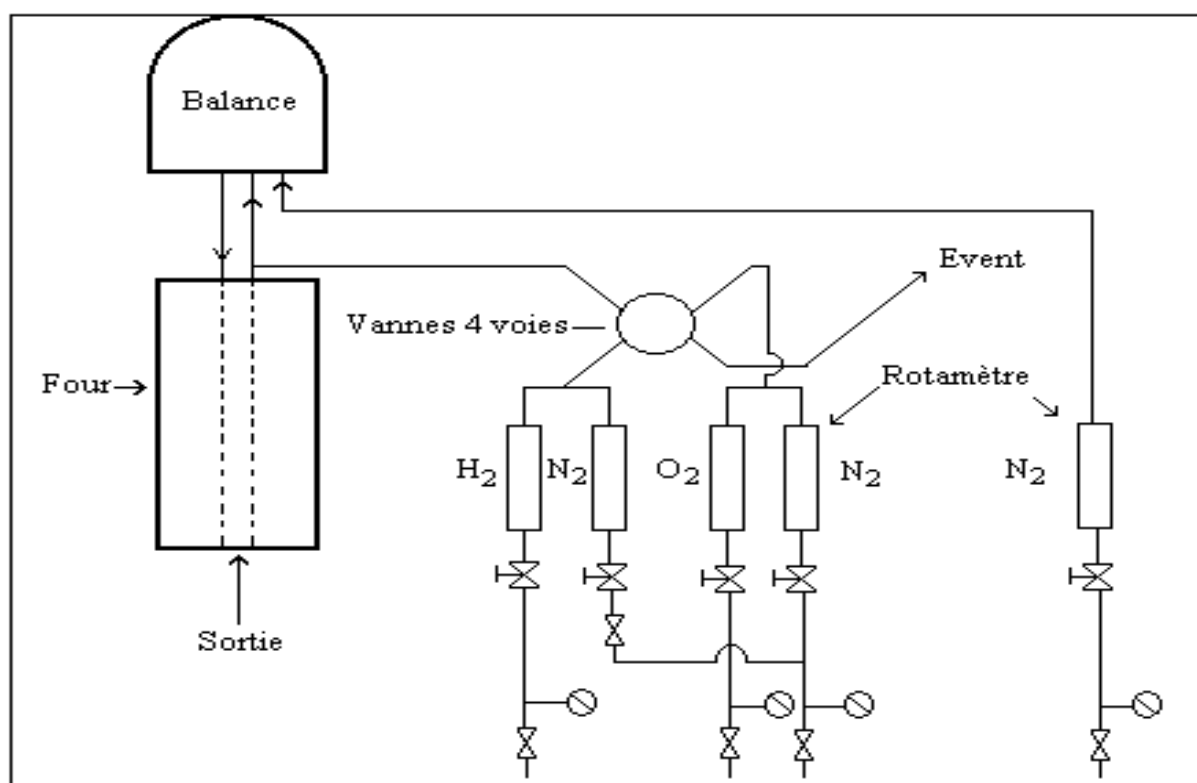


Figure-9 : Schéma de l'alimentation en gaz de la thermobalance

RESUME

La déshydrogénation oxydante du cyclohexane a été étudiée sur des catalyseurs de type Keggin. Leurs propriétés physico-chimiques (morphologie, structure, composition) ont été suivies par une série de techniques physiques et leurs propriétés catalytiques évaluées entre 250 et 400°C. $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$ présente, à 400°C, le meilleur rendement ; les sélectivités en benzène et cyclohexène atteignent respectivement 42% et 5,5% pour une conversion de 90%. La substitution des protons de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par des cations alcalins ou métalliques a un effet négatif sur les performances catalytiques à basse température et un effet positif sur les sélectivités. Les sels mixtes, sont actifs au-delà de 350°C durant la réaction. Les catalyseurs restent inchangés et peuvent être classifiés en deux groupes en fonction de mécanisme réactionnel impliqué. Les acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à basse température et les sels mixtes à haute température. Des études par variation des pressions partielles de l'oxygène et du cyclohexane ainsi que la variation des sélectivités relatives en fonction du temps de contact ont été mises en œuvre pour étudier le mécanisme réactionnel sur le catalyseur $\text{CsFePMo}_{12}\text{O}_{40}$. L'étude cinétique et mécanistique a montré que la réaction d'oxydéshydrogénation du cyclohexane est d'ordre 1 en cyclohexane et d'ordre zéro en oxygène. Cela implique que l'étape déterminante est la réduction de la surface du catalyseur selon un mécanisme de type Mars et Van Krevelen. La réaction produit quantitativement du benzène par des réactions successives impliquant le cyclohexène et le cyclohexadiène comme produits intermédiaires. Les sites actifs seraient bifonctionnels, acido-basiques et oxydants. Les alcoolates de surface seraient les précurseurs des produits insaturés formés.