



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE (U.S.T.H.B) – ALGER

FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée à l'U.S.T.H.B pour l'obtention du grade de

MAGISTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par: M^{elle} MAZARI Tassadit

Sujet

**INFLUENCE DE LA POSITION DU NICKEL, COBALT OU FER
DANS LES POLYOXOMETALLATES
PHOSPHOMOLYBDIQUES SUR LEUR REACTIVITE DANS LA
DESHYDROGENATION OXYDANTE DU PROPANE**

Soutenue publiquement le 22 septembre 2003, devant le jury composé de :

Mr. M. HAMDI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme. C. RABIA	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse.
Mr. Y. BADJAH-HADJ-AHMED	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme. S. GHERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mme. Y. AKACEM	Maître de conférence à l'USTHB	Examineur
Mr. S. HOCINE	Chargé de cours à l'UMMTO	Invité

SOMMAIRE

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

Chapitre I ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

I. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES.....	3
II. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES.....	3
II-1. Structure primaire (Structure de Keggin).....	4
II-2. Structure secondaire.....	5
III. FORMATION D'HETEROPOLYANIONS.....	9
III-1. Synthèse des acides.....	9
III-2. Synthèse des hétéropolysels.....	10
A. La substitution des protons.....	10
B. La substitution des ions molybdène.....	12
IV. PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES.....	13
IV-1. Propriétés acido-basiques.....	13
IV-2. Propriétés redox.....	14
V. COMPORTEMENT THERMIQUE DES HPA.....	15
VI. APPLICATION DES HPA EN CATALYSE	17
VI-1. En catalyse acide.....	17
VI-2. En catalyse rédox.....	17
VII. CLASSEMENT DES REACTION EN CATALYSE.....	18
VIII. FONCTIONNALISATION DES ALCANES.....	19
VIII-1. L'oxydation de l'éthane.....	20
VIII-2. L'oxydéshydrogénation du propane.....	21
VIII-2.1. Les systèmes catalytiques à base de vanadium..	21

VIII-2.2. Les systèmes catalytiques à base de molybdène.....	22
VIII-2.3. Les systèmes catalytiques hétéropolyanioniques.....	23
VIII-2.4. Mécanisme réactionnel.....	24
VIII-3. L'oxydation de l'isobutane.....	26
Références.....	28

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. CARRACTERISATION PHYSICOCHEMISTIQUES DES CATALYSEURS. ...	33
I-1. Etude par spectroscopie Infra Rouge (IR).....	33
I-2. Etude cristallographique par diffraction des rayons X (DRX).....	33
I-3. Texture des catalyseurs par la méthode BET	33
II. REACTIVITE	35
II-1. Test catalytique de la réaction de conversion de l'isopropanol (IPA) ..	35
II-1.1. Circuit de la réaction	35
II-1.2. Circuit de l'analyse	36
II-1.3. Activation des catalyseurs	37
II-2. Test Catalytique de la réaction de l'ODH du propane	39
II-2.1. Circuit de la réaction..	39
II-2.2. Circuit de l'analyse	41
II-2.3. Etalonnage chromatographique	42
II-2.4. Activation des catalyseurs	43
II.3 CALCUL DES PARAMETRES DE REACTIVITE.	46

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I. PREPARATION DES CATALYSEURS	48
I-1. Préparation des acides.....	48
I-2. Préparation des sels de formule: $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{Mo}_{40}$, $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$...	48
I-3. Préparation des sels mixtes de formule : $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$	49

II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	49
II-1. Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie Infra Rouge..	49
II-2. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	55
II-3. Détermination des surfaces spécifiques par BET.	59
II-4. Etude des propriétés acido-basique et redox des catalyseurs.....	60
II-4-1. Etude des sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$	61
II-4-2. Etude des sels mixtes $(\text{NH}_4)_{2,5} \text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$).	64
Références.....	72

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES CATALYSEURS DANS LA REACTION D'OXYDESHYDROGENATION (ODH) DU PROPANE

I. ETUDE DE LA REACTIVITE DES ACIDES.....	74
II. ETUDE DE LA REACTIVITE DES SELS $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$	79
II-1. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Ni	79
II-1.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Ni en fonction de la température de réaction.....	79
II-1.2. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Ni au cours du temps à différentes température de réaction	81
II-2. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Fe	84
II-2.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Fe en fonction de la températures de réaction.....	84
II-2.2. Evolution des performances catalytique du PMo_{11}Fe au cours du temps à différentes températures de réaction.....	84
II-3. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Co	87
II-3.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Co en fonction de la température de réaction.....	87
II-3.2. Evolution des performances catalytique du PMo_{11}Co au cours du temps à différentes températures de réaction.....	88

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES SELS MIXTES	
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ M= Ni, Co, Fe.....	92
III-1. ETUDE DU CATALYSEUR NiPMo_{12}	92
III-1.1. Evolution des performances catalytiques du NiPMo_{12} en fonction de la température de réaction.....	92
III-1.2. Evolution des performances catalytique du NiPMo_{12} au cours du temps à différentes températures de réaction.....	93
III-2. ETUDE DU CATALYSEUR FePMo_{12}	96
III-2.1. Evolution des performances catalytiques du FePMo_{12} en fonction de la température de réaction.....	96
III-2.2. Evolution des performances catalytique du FePMo_{12} au cours du temps à différentes températures de réaction.....	96
III-3. ETUDE DU CATALYSEUR CoPMo_{12}	99
III-3.1. Etude de la variation des performances catalytiques CoPMo_{12} en fonction de la température	99
III-3.2. Evolution des performances catalytique du CoPMo_{12} au cours du temps à différentes températures de réaction.....	99
Références.....	105
CONCLUSION GENERALE.....	106

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt de la fonctionnalisation des hydrocarbures en oléfines (produits de base de la pétrochimie) et en composés oxygénés par oxydeshydrogénation est en expansion ces dernières décennies. D'une part, ceci est dû à la possibilité de développer de nouveaux procédés à moindre coût et moins polluants étant donné que le gaz de pétrole liquéfié ou le gaz naturel peut être utilisés comme source d'alcanes. D'autre part, la déshydrogénation oxydante peut-être un procédé alternatif et attractif comparée à la déshydrogénation conventionnelle qui est endothermique et qui nécessite des températures de réaction élevées (500-700°C). Une telle réaction conduit souvent à la formation de produits de craquage et de sous-produits comme les oxydes de carbone et le coke qui réduisent l'activité catalytique.

L'oxydation du propane en présence d'oxygène peut conduire à la formation du propène, de l'acroléine et des acides acétique et acrylique. La formation de ces différents produits dépend de la nature et de la composition du catalyseur ainsi que des conditions opératoires utilisées.

La production de l'acroléine est un processus industriel à deux étapes, la première correspond à la déshydrogénation du propane en propène et la seconde à l'oxydation de ce dernier en acroléine, aussi la production de l'acide acrylique qui est un monomère très important passe par deux étapes : l'oxydation du propène en acroléine et l'acroléine en acide acrylique. L'inconvénient de ces procédés est le prix élevé du propène (environ deux fois celui du propane) et la lourdeur du processus. La voie la plus simple serait la transformation directe du propane en acroléine ou en acide acrylique en présence d'oxygène.

Les phosphomolybdates de type Keggin s'avèrent être actifs dans les réactions d'oxydeshydrogénation (ODH) du propane et de l'isobutane.

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer les performances catalytiques de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans la réaction de l'ODH du propane par l'introduction d'éléments de transition, tels que Fe, Ni, Co comme contre-ion ou en substitution d'un atome de molybdène de l'unité de Keggin pour modifier les propriétés acido-basiques et redox et renforcer la stabilité thermique du système catalytique

Notre travail comporte quatre chapitres :

- ♠ Une étude bibliographique portant sur la description des polyoxométallates (formation, structure, propriétés, application) et sur l'activation des alcanes légers en présence des hétéropolyanions (HPA) de type Keggin. (chapitre I).
- ♠ Une description du test catalytique utilisé dans la réaction d'ODH du propane, des différentes méthodes physico-chimiques (spectroscopie Infra Rouge (IR), diffraction des rayons X (DRX), mesure des surfaces spécifique par méthode BET) utilisées pour la caractérisation des catalyseurs et l'étude des propriétés acido-basique et redox en utilisant la décomposition de l'isopropanol (test à l'IPA) (chapitre II).
- ♠ La préparation et la caractérisation physico-chimique des catalyseurs (chapitre III).
- ♠ La réactivité des différents solides préparés dans la réaction de l'ODH du propane (chapitre IV).

Ainsi nous terminerons ce travail de recherche par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates (POM) sont des substances chimiques non toxiques et non odorantes de masses molaires élevées de 2000 à 4000g/mole, ils sont constitués d'hétéropolyanions (noté HPA), de contre-ions (H_3O^+ , alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, groupements organiques) et de molécules d'eau d'hydratation.

En 1926 Berzelius a synthétisé le premier POM noté $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par action de l'acide phosphorique sur l'heptamolybdate d'ammonium. Depuis, la synthèse des polyanions s'est développée de façon remarquable grâce aux travaux de Marignac et de Rosenheim à la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème} siècle.

Les hétéropolyanions (HPA) ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, résumés dans plusieurs revues et ouvrages traitant des méthodes de préparation, des mécanismes de polycondensation, des propriétés physico-chimiques et catalytiques, ainsi que de leurs éventuelles applications en industrie [1-5].

II. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES

Les hétéropolyanions de formule $\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z^{n-}$, sont obtenus par l'arrangement tridimensionnel des anions oxygénés MO_4^{n-} où M est en général le molybdène (Mo^{VI}) ou le tungstène (W^{VI}), en présence d'éléments appelé hétéroatome (X), les plus courants sont le phosphore (P^{V}), le silicium (Si^{IV}) et l'arsenic (As^{V}).

La structure de l'hétéropolyanion (HPA) est appelée structure primaire et celle des polyoxométallates qui dépend aussi bien de la nature du contre- ion que du degré d'hydratation est appelé structure secondaire [6-8].

II-1. Structure primaire

Différents modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des atomes M autour de l'hétéroatome X à titre d'exemple on peut citer :

HPA de structure KEGGIN	$\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$	(1934) [9] .
HPA de structure D'ANDERSON	$\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$	(1937) [10] .
HPA de structure LINVIST	$\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$	(1952) [11] .
HPA de structure de DAWSON	$\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$	(1954) [12].

Le groupe des hétérododécamétallates de formule $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, occupe une des classes les plus importantes des HPA. La substitution de certains atomes de l'élément M par des atomes d'un autre élément M' conduit aux HPA mixtes $[\text{XM}_{12-x}\text{M}'_x\text{O}_{40}]^{n-}$. La variation du rapport M/X conduit à une grande variété d'hétéropolyanions.

Les HPA de Keggin sont les plus nombreux et les plus étudiés, leur synthèse est aisée et leur composition chimique est plus susceptible d'être modifiée sans que la structure primaire ne le soit. Certains hétéropolyacides tels que $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont commercialisés.

II-1.1. Structure de Keggin

C'est en 1934 que Keggin [9] confirma, par diffraction des rayons X, la structure suggérée par Pauling quelques années auparavant [13]. Cette structure dite de Keggin est de formule $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, elle correspondant à l'isomère α , et elle est constituée d'un assemblage de 4 groupements trimétalliques M_3O_{13} autour d'un tétraèdre central XO_4 . Chaque groupement trimétallique résulte de l'association des 3 octaèdres MO_6 par mise en commun d'arrêtes (figure. 1)[14].

Les atomes d'oxygène de cette structure sont classés en quatre catégories.

- 4 atomes O_a communs au tétraèdre XO_4 et aux 3 octaèdres MO_6 d'un même groupement trimétallique.
- 12 atomes O_b communs à 2 groupements tri métalliques.
- 12 atomes O_c communs à 2 octaèdres d'un même groupement trimétalliques.
- 12 atomes O_d , terminaux, liés à un seul atome du métal M.

La structure de Keggin correspond à l'isomère α , il existe d'autres isomères ($\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$) obtenus par rotation d'un angle de $60^\circ, 120^\circ$ et 180° , de l'un des octaèdres constituant M_3O_{13} respectivement [15]. Ces isomères sont représentés sur la figure 2. Seuls les isomères α et β ont été isolés.

II- 2. Structure secondaire

La structure du polyoxométallate est fonction du degré d'hydratation et de la nature du contre- ion.

En général, les hétéropolyacides hydratés à $13H_2O$ et les hétéropolysels correspondants aux petits cations ($Na^+, Cu^{2+}, Li^+, \dots$) ont une structure peu symétrique, triclinique ou monoclinique. La déshydratation partielle de ces composés entraîne une diminution de volume de la maille et une augmentation de la symétrie du réseau en symétrie quadratique ou cubique.

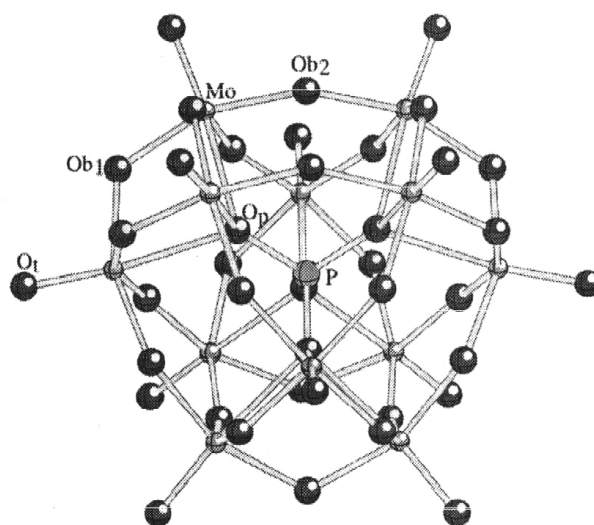
La figure(3) montre la structure de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}, 12H_2O$ où Les protons de l'acide sont sous forme $H_9O_4^+[3]$.

Dans le cas où les contre- ions sont de gros cations ($Cs^+, K^+, NH_4^+, \dots$), leur structure présente une grande symétrie, le réseau est cubique quelque soit le degré d'hydratation.

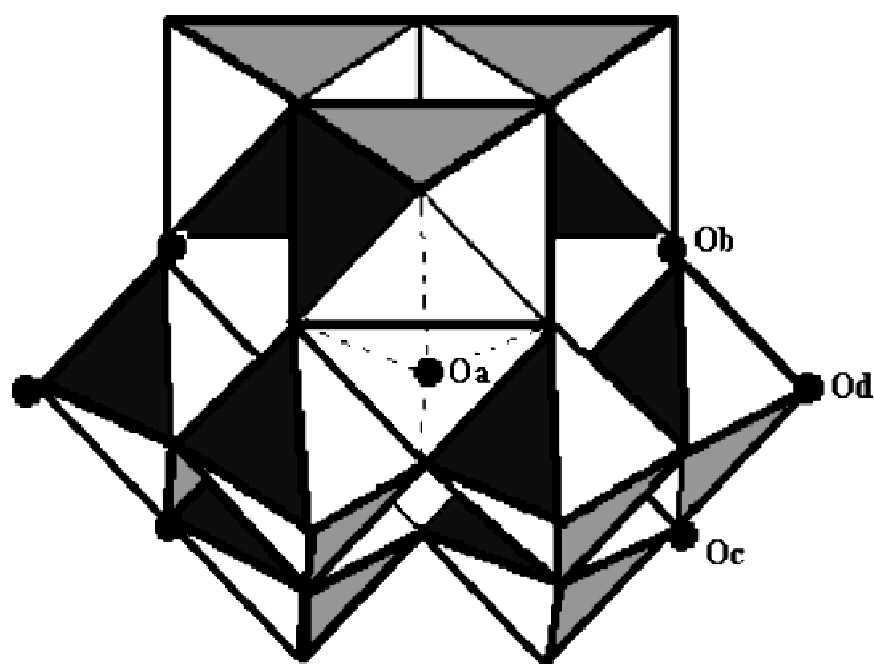
Le tableau 1 suivant résume la symétrie cristalline des hétéropolyacides hydratés en fonction de la température [16] :

Tableau 1: Evolution de la symétrie cristalline des HPA hydratés en fonction de la température[16].

$H_3PMo_{12}O_{40} - 29H_2O$	$H_4PMo_{11}VO_{40} - 29H_2O$
(Cubique)	(cubique)
↓	↓
293K	293K
↓	↓
$H_3PMo_{12}O_{40} - 13H_2O$	$H_4PMo_{11}VO_{40} - 13H_2O$
(triclinique)	(triclinique)
↓	↓
333-335K	333-335K
↓	↓
$H_3PMo_{12}O_{40} - 8-7H_2O$	$H_4PMo_{11}VO_{40} - 8-7H_2O$
(instable)	(instable)
↓	↓
373-623K	373-623K
↓	↓
$H_3PMo_{12}O_{40}$	$H_4PMo_{11}VO_{40}$
(quadratique)	(quadratique)
↓	↓
723K	723K
↓	↓
$(1/2P_2O_5) + 12(MoO_3)$	$(1/2V_2O_5) + (1/2P_2O_5) + 12(MoO_3)$
Orthorhombique(MoO_3)	Orthorhombique (MoO_3)



a)- Représentation atomique conventionnelle .



b) : Représentation polyédrique.

Figure 1 : Structure de l'unité de Keggin [14]

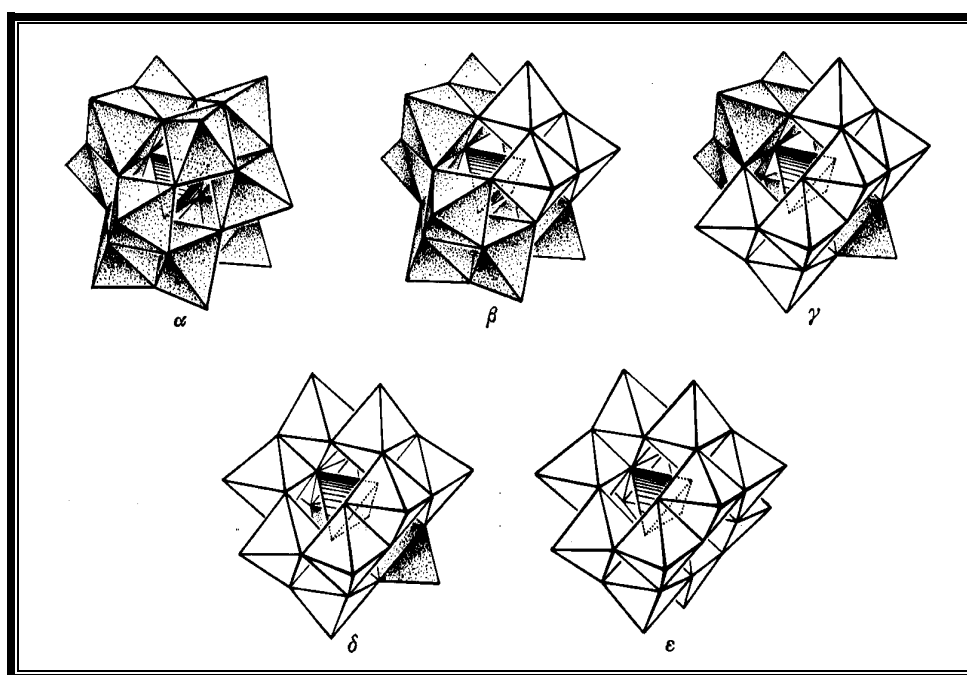


Figure 2 : Les différents isomères de la structure de Keggin [15]

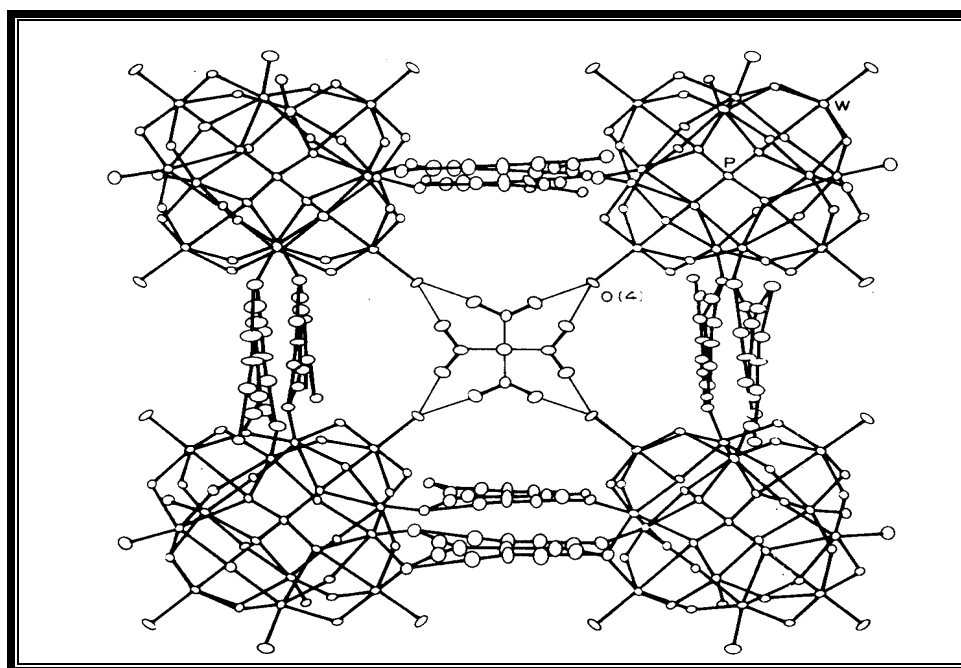


Figure 3 : Structure de l'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (espèce dodécahydratée (H_4O_9^+)[3]).

III. FORMATION D'HETEROPOLYANIONS

Les HPA sont généralement synthétisés par acidification d'une solution aqueuse d'oxoanions du métal et de l'hétéroatome en quantités appropriées. Différents HPA peuvent être formés et dépendent de plusieurs paramètres dont le pH du milieu, la concentration des réactifs, la nature du solvant, la température et la nature du contre-ion.

III-1. Synthèse des acides

Le mode opératoire le plus simple pour obtenir des hétéropolyacides est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les éléments nécessaires à la construction de la structure (hétéroatome et oxoanion). La récupération de l'hétéropolyacide se fait généralement par extraction à l'éther (méthode étherate). Cette méthode connaît des inconvénients tels que le faible rendement de l'acide récupéré et la grande quantité des résidus formés [4]. Une autre méthode possible est revendiquée par une équipe russe [17] qui propose une électrolyse. L'acide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est formé à l'anode à partir du mélange Na_2WO_2 et H_3PO_4 . L'acidification est achevée par l'électrolyse de l'eau. Les ions Na^+ sont transférés du compartiment anodique vers le compartiment cathodique par une membrane échangeuse de cations de manière à obtenir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pur à l'anode et NaOH à la cathode. L'hétéropolyacide est isolé par cristallisation avec un rendement proche de 100%.

Pour la préparation des acides phosphomolybdovanadiques deux méthodes sont proposées :

-méthode par mélange d'oxyde : on ajoute à une solution d'acide H_3PO_4 des oxydes MoO_3 et V_2O_5 dans les proportions stoechiométriques et on porte à ébullition pour synthétiser les acides $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ et $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$. Le reflux est maintenu pendant

quelques jours [18]. Cette méthode ne permet pas d'avoir un bon rendement ni une grande pureté .

-méthode proposée par P.Courtin [19-20] et améliorée par C.Rabia et coll [21]. Cette méthode consiste à synthétiser l'acide en milieux aqueux dans des rapports stœchiométriques. Cette opération est suivie d'une extraction à l'éther et d'une cristallisation à 4°C. Contrairement à la méthode précédente, on obtient un produit régoureusement pur avec un bon rendement.

III-2. Synthèse des hétéropolysels

A Partir de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, deux substitutions conduisant à des modifications de composition chimique et structurale du solide sont possibles ,la substitution des protons et celle des ions molybdène[25]. A titre d'exemples, nous donnons quelques modes de préparation de ces composés.

A. Substitution des protons

On distingue deux groupes :

1. Sels de groupe A

Les contre-ions sont des métaux de petite taille (Na^+ , Li^+ , Cu^{2+} ...). Ils sont préparés par addition de sels métalliques à une solution aqueuse d'hétéropolyacide dans les rapports stœchiométriques. Le sel est ensuite récupéré par cristallisation à froid[4].

2. Sels de groupe B

Les contre-ions sont de gros cations (NH_4^+ , K^+ , Cs^+). Ils sont obtenus par précipitation à partir de la solution acide et des sels correspondant au contre-ion (chlorures, nitrates, sulfates...)[4].

2-1. Préparation de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est précipité par addition de HCl à une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ et de H_3PO_4 dans les conditions stœchiométriques[23].

2-2. Préparation de quelques sels mixtes

2-2.1. Préparation de sels mixtes ammonium/Potassium du système PMo_{12}

Le sel $(\text{NH}_4)_3\text{KPMo}_{12}\text{O}_{40}$ insoluble est obtenu par addition de HNO_3 à une solution contenant du $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et KCl en quantité stœchiométrique[24].

2-2.2. Préparation des sels ammonium/Potassium /Antimoine

Les sels mixtes ammonium/potassium /antimoine de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont obtenus par précipitation à partir d'une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en présence de SbCl_3 ou de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$ à 80°C . Afin d'éviter l'oxydation de l'antimoine au degré V par le molybdène (VI), on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à l'obtention d'une coloration jaune (pH_{acide}). Les sels ainsi préparés sont calcinés. Cette méthode permet d'obtenir deux sels différents soit $\text{K/Sb} > 1$ ou $\text{K/Sb} < 1$ [24].

2-2.3. Préparation du $\text{Fe}_{0.85}\text{H}_{0.45}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le sel $\text{Fe}_{0.85}\text{H}_{0.45}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est obtenu après cristallisation du mélange composé de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et des nitrates de fer (II) dans les rapports 1 /1. Les cristaux sont calcinés sous air à 623K sous flux d'air [25].

2-2.4. Préparation des sels $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_2\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{0.4}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les sels $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_2\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{0.4}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ insolubles sont préparés à partir d'un mélange aqueux de Cs_2CO_3 (0,08M) et de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (0,06M), et de

nitrate de fer à 320K . Après évaporation de l'eau à 323K, les solides sont calcinés sous air à 623K. La composition chimique de ces composés est déterminée par la technique de la torche à plasma[25].

2-2.5. Préparation des sels $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les sels mixtes de $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (M : Ni, Co, Fe) sont des sels insolubles préparés à partir des sels de nitrates du métal de transition (M) , de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$ et du chlorure d'ammonium NH_4Cl dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est séché sous vide à 50°C[26].

Pour les hétéropolysels contenant plus de deux atomes de métaux alcalins par unité de Keggin, il a été montré qu'il y a formation de deux phases correspondant l'une à l'acide hydraté $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $n\text{H}_2\text{O}$ et l'autre au sel $\text{M}_{2+x}\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, ce dernier se comporterait comme un support[27-28]. La phase acide recouvre les particules du sel et ces dernières ne peuvent être détectées que par la spectroscopie Raman et XPS. La diffraction des rayons X ne permet pas de faire la différence entre les deux espèces cristallines, le spectre RX obtenu correspond à une structure cubique caractéristique d'un sel neutre $\text{M}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [28-29].

B. La substitution des ions molybdène

Contrairement à la préparations des sels à partir de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ où les protons sont substitués, les sels de formule $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ avec $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$, où un atome de molybdène est substitué, sont synthétisés à partir d'un mélange de paramolybdate d'ammonium, les acides H_3PO_4 et H_2SO_4 et des sulfates MSO_4 auquel on ajoute des nitrates d'ammonium pour précipiter les sels. Afin d'éviter la formation du 6- molybdonickelate, la synthèse est effectuée à 0°C[30].

IV. PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES

Les polyoxométallates constituent un exemple plutôt exceptionnel de multifonctionnalité. En effet, ceux-ci présentent dans la même structure aussi bien des propriétés acido-basique que rédox. Ces propriétés justifient le grand intérêt qu' ils ont suscité dans le domaine de la catalyse hétérogène et homogène.

IV-1. Propriétés acido-basiques

Les hétéropolyacides de type Keggin sont des acides forts de Bronsted, leur force d'acidité est supérieure à celle des acides minéraux HX (X : Cl, Br, I) et des oxoacides H₂SO₄ [31], ils sont totalement dissociés en solution aqueuse et partiellement dissociés dans des solvants organiques[32]. Ces propriétés acides sont liées à la mobilité des protons et la charge négative délocalisée sur l'ensemble des atomes d'oxygène du polyanion, ce qui stabilise fortement la base conjuguée.

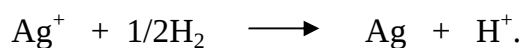
L'acidité des hétéropolysels est liée à plusieurs facteurs tels que [6] :

-la dissociation de l'eau de coordination, à titre d'exemple :



-l'acidité de Lewis de l'ion métallique.

-les protons formés par la réduction des ions métalliques, à titre d'exemple :



-les protons présents dans les sels $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

-L'hydrolyse partielle pendant la préparation :



Les HPA sont aussi plus acides que les solides acides conventionnels SiO_2 et Al_2O_3 . De manière générale, leur acidité dépend de la nature de l'élément métallique et de celle de l'hétéroatome. La force d'acidité varie dans l'ordre suivant :

$\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$ et $\text{P} > \text{Si}$ [32].

Les hétéropolyanions de type Keggin ont une acidité plus forte que celle de Dawson, cette différence est attribuée à la dispersion de la charge négative de l'anion sur l'ensemble des atomes d'oxygène du réseau [32-36].

En solution, les atomes d'oxygène constituant les ponts M-O-M sont les sites protonés prédominants car ils possèdent une densité de charge plus élevée que celle des atomes d'oxygène terminaux [37-38]. A l'état solide , les sites protonés sont les atomes d'oxygène terminaux O_d .

IV-2. Propriétés redox

Les hétéropolycomposés sont des oxydants multielelectroniques, dont les atomes métalliques ont des degrés d'oxydation élevés (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V}), il est possible de fixer un à deux électrons sur ces métaux sans que leur structure ne soit modifiée. Les propriétés redox des HPA sont fonction de la nature de l'atome métallique, de l'hétéroatome dans la structure primaire et du contre- ion [39].

Il a été observé que les hétéropolycomposés à base de vanadium sont plus oxydants que ceux à base de molybdène, eux mêmes plus oxydants que ceux à base de tungstène, ceci est en accord avec ce qui a été observé sur les espèces oxydes VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} dont le pouvoir oxydant suit le même ordre que celui cité précédemment.

L'hétéroatome influence les propriétés oxydantes des HPA, car il modifie la charge totale de la structure anionique. En général, le pouvoir oxydant varie dans le sens suivant : $P^V > Ge^{IV} > Si^{IV} > B^{III}$ [1,40].

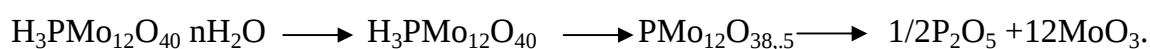
L'effet du contre-ion est aussi significatif, quand le cation est facilement réductible, il agit en parallèle avec les atomes métalliques. Lorsque celui-ci n'est pas réductible, il influence la réductibilité des atomes métalliques de la structure primaire. En particulier, il existe une relation entre la stabilité structurale et la réductibilité. Par exemple le molybdène du composé très stable $K_3PMo_{12}O_{40}$ se réduit moins facilement que celui du composé moins stable $H_3PMo_{12}O_{40}$ [4]. Une corrélation a été proposée entre l'électronégativité des cations et la réductibilité de l'hétéropolyanion à l'état solide [41].

L'oxydation semble dépendre aussi de l'aire spécifique du polyanion [42].

V. COMPORTEMENT THERMIQUE DES HPA

Le comportement thermique des HPA a été étudié par différentes techniques expérimentales à savoir la thermogravimétrie (TG), l'analyse thermique différentielle (ATD), la diffraction des rayons X, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la spectroscopie Infra Rouge (IR).

Le comportement thermique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ suivi par ATD et ATG montre une première perte de masse entre 40 et 140°C qui correspond au départ de l'eau d'hydratation, ensuite une autre perte de masse entre 250 et environ 350°C, attribuée à l'eau de structure provenant de la combinaison des protons et des atomes d'oxygène du réseau. Au delà de 350°C, la décomposition en oxydes est observée[5,43]. Le schéma suivant traduit les différents phénomènes observés :



La décomposition structurale est un problème important en catalyse ce qui empêche la commercialisation de certains procédés basés sur les HPA ; c'est le cas des phosphomolybdiques testés dans l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique qui présentent d'excellentes performances en début de la réaction mais qui se détériorent progressivement au cours du temps avec une perte de conversion et de sélectivité [44]. Pour remédier à ce problème différentes solutions sont possibles :

-modifier la composition du solide. La nature de l'atome métallique influence fortement la stabilité thermique, par exemple les composés tungstiques sont plus stables que ceux à base de molybdène. Concernant la nature de l'hétéroatome, le phosphore stabilise mieux la structure par rapport au silicium. Finalement, les hétéropolysels sont beaucoup plus stables que les acides, en particulier ceux correspondant aux cations de rayon ionique supérieur $1\text{\AA}$ (K^+ , Cs^+ , NH_4^+)[45]. Quelques températures de décomposition des sels de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ relevées dans la littérature, sont les suivantes :

$673\text{K} (\text{Ba}^{2+}, \text{Co}^{2+}) < 683\text{K} (\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}) < 693\text{K} (\text{H}^+, \text{Cd}^{2+}) < 700\text{K} (\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) < 730\text{K} (\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+})$ [46].

-supporter l'hétéropolycomposé. Les HPA peuvent être supportés sur d'autres hétéropolycomposés salifiés plus stables [44], sur la silice dopée de métaux alcalins [47] ou sur du carbone actif [48]. Par contre l'alumine n'est pas un support intéressant, car elle interagit si fortement avec l'anion de Keggin qu'elle le détruit [49]. On peut aussi supporter les acides sur les sels de Keggin insolubles.

-adoucir les conditions de réaction. Généralement une température plus faible augmente la durée de vie du catalyseur, la présence de vapeur d'eau stabilise l'anion et empêche sa décomposition [44,50]. L'alimentation en MoO_3 sous forme d'un

composé volatil peut également favoriser la reconstruction superficielle du catalyseur[44].

Ces propositions et bien d'autres ont un effet stabilisant sur la structure de Keggin. Toutefois, l'activité catalytique peut se trouver diminuée et il est donc nécessaire de trouver un compromis.

VI. APPLICATION DES HPA EN CATALYSE

En raison de leur nature bifonctionnelle, due à leurs propriétés acido-basique et redox, ainsi qu'à leur capacité d'adsorber des molécules polaires dans la phase pseudo-liquide, les HPA peuvent avoir des applications potentielles en catalyse acide et redox aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène.

VI-1. En catalyse acide

Les HPA ont montré leur efficacité dans plusieurs réactions telles que les réactions d'hydratation[51-52], déshydratations[53], polymérisations (polymérisation du tétrahydrofurane)[54], condensations[55-57], d'estérification et de décomposition des esters [52,58], d'isomérisations[59-61], d'alkylation et d'acylation [62]... .

Comme procédés industriels, il y a l'hydratation du propène en présence de $H_3PW_{12}O_{40}$ commercialisé par Tokian, l'hydratation de l'isobutylène (1984), l'hydratation du n-butène (1987) [6,7,63] et la synthèse des vitamines E et C[4].

VI-2. En catalyse redox

L'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique est une application industrielle importante des HPA comme catalyseurs d'oxydation [64-65]. Les catalyseurs revendiqués dans ces réactions d'oxydation sont les phospho(vanado)molybdates et éventuellement les HPA dopés avec des éléments de transition tels que (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+}) ou d'autre éléments en position cationique.

D'autres réactions d'oxydation en phase gazeuse ont été également étudiées telles que l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [66-68], l'oxydation du butène [69], du n-butane [70], et du n-pentane en anhydride maléique [71], l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique[72] et l'oxydation des alcanes légers (éthane, propane, butane) [72].

VII. CLASSEMENT DES REACTION EN CATALYSE

Selon Misono et coll, [3,73,74], les réactions catalysées par les HPA peuvent être classées en trois groupes (figure 4) :

- les réaction de surface, dans lesquelles les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface de l'hétéropolycomposé. L'activité est alors proportionnelle à la surface spécifique. L'oxydation de la méthacroléine, du monoxyde de carbone et de l'acétaldéhyde font partie de cette catégorie.
- les réactions de cœur de type I, dans lesquelles les réactifs polaires s'adsorbent en se substituant à l'eau de cristallisation et/ou en élargissant la distance entre les polyanions. Ils réagissent dans la phase pseudo-liquide. Ceci a été observé en catalyse acide, dans des réactions de déshydratation des alcools à basse température [74]. Dans ce cas, l'activité est reliée à l'acidité du cœur et la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur.
- les réactions de cœur de type II sont des réactions rédox de haute température. Les molécules des réactifs restent à la surface, mais il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité ne dépend plus de la surface spécifique mais de la quantité du catalyseur. Dans cette catégorie, on peut classer l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique, du cyclohexène et l'oxydation de l'hydrogène[74].

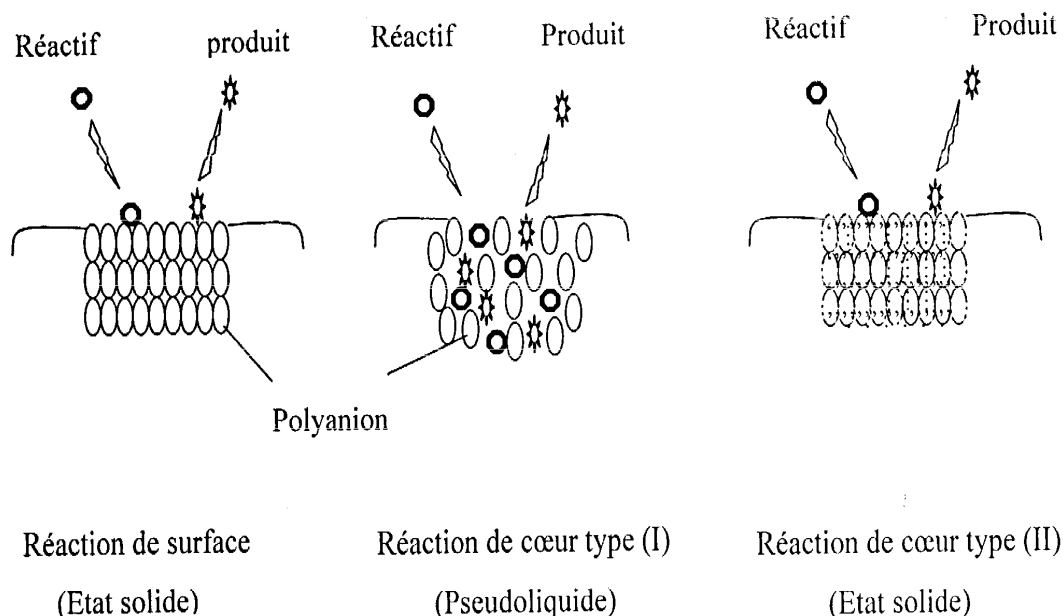


Figure 4 : Représentation des trois types de réaction possible en présence des catalyseurs polyoxométallates.

VIII. FONCTIONNALISATION DES ALCANES

Un des grands domaines d'exploitation des HPA en catalyse hétérogène est celui de l'activation des paraffines légères. La conversion directe des alcanes en produits oxygénés, telle que la conversion du propane en acroléine et en acide acrylique et la conversion de l'isobutane en acide méthacrylique, est une réaction d'oxydation multieléctronique qui demande une approche multifonctionnelle. Le catalyseur doit être capable de réaliser simultanément l'activation d'une molécule relativement inerte, ce qui nécessite une forte acidité pour activer les liaisons C-H et la déshydrogénation oxydante avec insertion d'une double liaison allylique pour donner l'aldéhyde (acroléine, méthacroléine respectivement) et finalement l'oxydation

de cette dernière en acide. Les HPA ont la capacité de réaliser toutes ces actions grâce à leur propriété acide et oxydante [45].

VIII-1. L'oxydation de l'éthane

L'application des HPA dans la déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane a fait l'objet de peu d'études contrairement à la déshydrogénation du propane et de l'isobutane. Les résultats publiés montrent une faible activité de ces composés dans cette réaction et une sélectivité élevée en alcène, ceci est lié au fait que les températures utilisées généralement pour activer les alcanes légers, sont supérieures à 500°C, ce qui entraîne la décomposition de l'HPA d'où la modification de leurs propriétés acido-basique, redox et catalytique.

J.B MOFFAT [2] a constaté que l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (PMo_{12}) supporté sur SiO_2 avec une charge supérieure à 20% est sélectif en éthylène (70%) mais avec une conversion faible (3%) et que le support stabilise l'HPA à 450°C. Ce résultat a été également obtenu par S. Barama [75] sur PMo_{12} supporté sur Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 .

Il a été aussi observé que l'addition de quantités contrôlées d'ions Sb^{3+} dans les sels d'ammonium de l'acide PMo_{12} , augmentait la stabilité thermique du composé [76].

D'autres études ont montré que le traitement thermique sous N_2 à 420°C du sel d'ammonium ou de pyridinium de l'acide PMo_{12} conduisait à un état partiellement réduit de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Ce dernier est stable dans les conditions de l'ODH de l'éthane et il est sélectif en acide acétique [77,78].

Les HPA peuvent être également utilisés comme précurseurs. Testés à 650°C, ils sont très actifs (conversion >60%) et sélectifs en éthylène (75-100%). L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur Al_2O_3 donne un rendement de 36% en éthylène [77].

VIII-2. L'oxydéshydrogénation du propane

De nombreuses formulations catalytiques ont été décrites dans la littérature pour l'oxydéshydrogénation (ODH) du propane. Les systèmes catalytiques essentiellement utilisés sont ceux à base de vanadium, de molybdène principalement sous forme de molybdates, de matériaux zéolithiques et de polyoxométallates. Ces catalyseurs sont à base d'éléments ayant des degrés d'oxydation variables.

VIII-2.1. Les systèmes catalytiques à base de vanadium

Le système V-Mg-O est le plus étudié, il semble être le plus intéressant dans l'oxydation du propane. Ainsi Kung et coll [78] suggèrent comme phase active l'orthovanadate de magnésium $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, alors que Volta et coll [79] proposent le pyrovanadates de magnésium α $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ comme phase plus active et selon ces auteurs la phase $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ est responsable de l'oxydation totale du propane. Une autre équipe de chercheurs [80-81] suggère que l'activité est due à l'existence de phénomène de synergie entre les deux phases α $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

Dans un travail récent, Z.M.Fang et coll [82] ont réussi à synthétiser des orthovanadates de terre rares LnVO_4 [Ln= Y, Ce, Yb] très actifs dans l'ODH du propane. Ils ont attribué cette performance à leur structure tétragonale et à la réduction partielle de LnVO_3 qui améliorerait les propriétés redox du catalyseur.

L'oxyde de vanadium V_2O_5 supporté sur MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et sur la zéolithe HY a été étudié dans l'oxydation du propane par F.Aren et col [83] pour évaluer l'influence de la nature du support sur l'activité du catalyseur et la sélectivité en propène. Les meilleurs sélectivités sont observées en présence des supports acides Al_2O_3 et SiO_2 .

Les performances catalytiques des systèmes V_2O_5 supportés sur les oxydes de gallium et d'indium V-In et V-Ga [84], dépendent à la fois de la charge de V_2O_5 et de

la nature du support. Les systèmes à base d'oxyde de gallium conduisent à la formation du propène avec une bonne sélectivité. La meilleure activité est observée sur le catalyseur 0,5% V_2O_5/Ga_2O_3 . L'analyse XPS des composés V-Ln révèle la présence des espèces V^V et la présence du vanadium réduit V^{IV} pour les composés V-Ga. Ces résultats pourraient traduire les interactions entre le vanadium et le support Ga_2O_3 .

VIII-2.2. Les systèmes catalytiques à base de molybdène

Nombreux sont les systèmes catalytiques à base de molybdène qui ont été étudiés, on peut citer Ni-Co-Mo [85], VNb_6Mo/TiO_2 [86], K_2MoO_4 [87] et $K-MnMoO_{40}$ [88], le dopage de ces catalyseurs par des métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, et Cs) améliore leur activité [89-92].

R.B.Watson et coll [93] ont étudié une série de catalyseurs à base de molybdène supporté sur des oxydes mixtes SiO_2-TiO_2 et dopés par des métaux alcalins. Les résultats de la réactivité, montrent que le rendement en propène n'est pas fonction de la taille de l'alcalin; il augmente dans l'ordre suivant: Cs, Li, Na, K à 450 et à 550°C, un autre ordre est obtenu : Li, Na, Cs, K. La modification de la surface par l'agent alcalin, la dispersion de la phase active ainsi que les interactions support-alcalin et support-molybdène influent sur le comportement catalytique du solide.

Les molybdates des métaux de transition (Mn, Co, Fe, Cs, Cd, Bi), en particulier ceux du nickel et cobalt, sont actifs dans la déshydrogénation des alcanes légers C_2-C_4 [94,95]. Dans l'oxydation du propane, les molybdates de nickel sont les plus actifs (10% de conversion et 89% de sélectivité en propène)[95].

Les systèmes catalytiques les plus sélectifs en acroléine sont ceux à base de molybdène et de bismuth, 65% de sélectivité en acroléine et 13% de conversion sont obtenus en présence de $AgBiVMoO$ [96].

VIII-2.3. Les systèmes catalytiques hétéropolyanioniques

Le caractère bifonctionnel, la préparation aisée, le mode du réseau cristallin ont fait des HPA de type Keggin des catalyseurs très intéressants dans l'oxydation des alcanes légers [1, 97-100]. Ils sont capables d'activer ces hydrocarbures à des températures relativement faibles (380°C – 400°C).

Les phosphomolybdates sont les plus étudiés dans l'oxydation partielle du propane en propène et en acides acrylique et acétique [101].

Les sels des métaux de transition (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) de l'acide PMo_{12} , testés dans l'ODH du propane, conduisent principalement à la formation de l'acide acrylique, les produits secondaires sont l'acroléine, l'acide acétique, le propène et les CO_x [102 - 105].

Les sels mixtes de césium et de métaux de transition $\text{Cs}_x\text{M}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, ont montré leur efficacité dans cette réaction à 380°C. Le sel $\text{Cs}_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{1,26}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ donne une conversion de 17% avec 27% de sélectivité en acide acrylique et le sel $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,26}\text{Fe}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ conduit à une conversion de 47% avec 13% de sélectivité en acide acrylique [106].

Les hétéropolyacides PMo_{12} et PMo_{11}V conduisent à une faible conversion du propane (<1%) mais avec des sélectivités en propène élevées 73% pour le PMo_{12} et 91% pour le PMo_{11}V [107]. En revanche le traitement de ces hétéro polyacides par la pyridine conduit à une augmentation de conversion et des sélectivités en acide acétique et acrylique. Cette élévation de l'activité catalytique est due selon les auteurs à une évolution de la surface du solide en relation avec le prétraitement.

L'activation des liaisons C-H du propane et l'activation de l'oxygène moléculaire nécessiteraient, en plus de l'acidité de la surface, la présence des espèces molybdène réduites [77,97]. Des phosphomolybdates réduits testés à 360°C conduisent

à une conversion de 8% et à une sélectivité en acide acrylique de 29%, alors qu'à l'état oxydé le propène est le produit principal avec une faible activité.

VIII-2.4. Mécanisme réactionnel

L'oxydeshydrogénation du propane conduit à plusieurs produits :

- ♦ propène, acroléine, propanal, acétone, acide acrylique et propanoïque comme produits d'oxydation sélective.
- ♦ acide acétique, acétaldéhyde, méthanol et formaldéhyde comme produits de la rupture de liaison C-C.
- ♦ méthane, éthylène comme produits de craquage.
- ♦ CO, CO₂ comme produits de décomposition.

Dans l'oxydeshydrogénation des alcanes, le mécanisme généralement admis est celui de Mars Van Krevelen [108]. Dans ce mécanisme la molécule d'hydrocarbure est activée sur un site cationique avec formation d'un radical allyle, suivit d'un arrachement d'un deuxième hydrogène avec insertion d'un atome d'oxygène du réseau dans la molécule organique. Il y a donc réduction du catalyseur et réoxydation par l'oxygène de la phase gazeuse (figure. 5). A titre d'exemple, nous présentons un mécanisme de formation de l'acroléine par oxydation directe du propane sur des oxydes mixtes Mo-V-Sb [109] (figure 6).

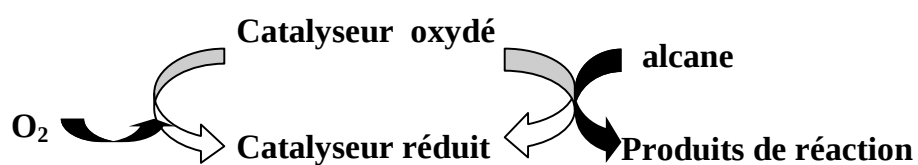


Figure 5: Cycle de Mars Van Krevelen

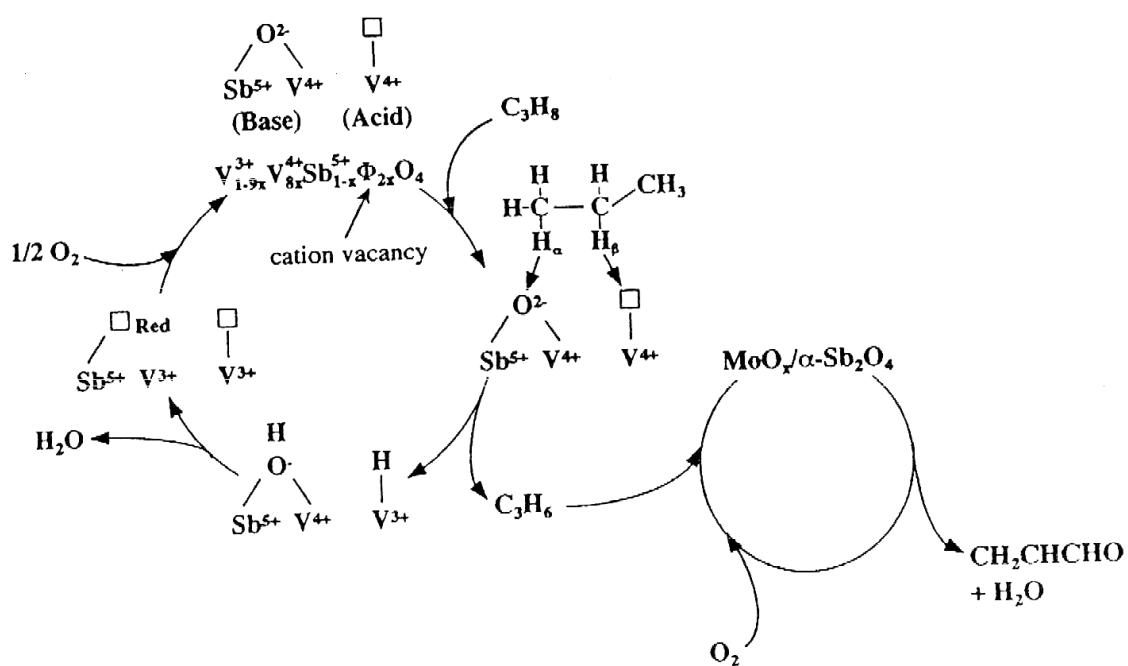


Figure 6 : Mécanisme de formation de l'acroléine par oxydation directe du propane sur des oxydes mixtes Mo-V-Sb [109]

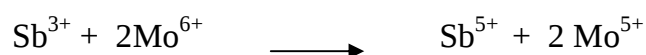
VIII-3. L'oxydation de l'isobutane

La conversion de l'isobutane en acide méthacrylique sur des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin a suscité un grand intérêt ces dernières années. Les systèmes les plus étudiés par Misono [26] sont des sels mixtes de césium et de métaux de transition $\text{Cs}_x\text{M}_z\text{yH}_{3-x-yz}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, lorsque M représente Fe, Ni ou Mn, les rendements en acide méthacrylique et en méthacroléine augmentent et lorsque M représente Co, Cu, Hg, Pt ou Pd, ils diminuent. Une activité optimale est obtenue pour $x=2,5$ et $z=0,08$ et $\text{M}=\text{Fe}$ [110].

Les sels mixtes ammonium/ potassium (K^+/NH_4^+) substitués par les ions Fe^{3+} sont également actifs et sélectifs dans la réaction d'oxydation partielle de l'isobutane. La présence des espèces $[\text{FeOH}]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ augmente l'acidité de Bronsted. Les auteurs expliquent également l'augmentation de l'activité par la présence d'une phase amorphe Fe_2O_3 qui agirait comme site acide fort de Lewis, capable d'arracher le premier hydrure H^- de la molécule de l'isobutane avec transfert du cation organique vers l'HPA[111].

La réductibilité et l'acidité de surface sont importantes dans l'oxydation de l'isobutane. Ainsi, la réductibilité influe sur l'activité alors que l'acidité joue sur les sélectivités des produits de la réaction. Un niveau optimum d'acidité est nécessaire pour la formation de l'acide méthacrylique, mais il ne faut pas qu'il soit trop élevé pour ne pas oxyder ce dernier en acide acétique et en CO_x [22].

L'addition des ions Sb^{3+} au sels d'ammonium des phosphomolybdates ayant la structure de Keggin permet de stabiliser l'état réduit du molybdène pendant le traitement thermique selon la réaction redox suivante :



Cet état d'oxydation (V) du molybdène améliore les performances catalytiques du solide surtout dans des conditions pauvres en hydrocarbure (1% d'isobutane 13% d'O₂), la sélectivité en acide méthacrylique atteint les 45% contrairement aux systèmes catalytiques sans antimoine qui ne sont pas sélectifs en acide méthacrylique sous ces conditions opératoires [23].

Références :

- [1] M.T.Pope, in « Hétéropoly and Isopolyoxo métalates ». Springer-Verlag. Berlin (1983).
- [2] J.B. Moffat. App. Catal., A :General 146 (1996) 65.
- [3] T. Okuhara, N. Misono and M. Mizuno, Adv . Catal., 41 (1996) 113.
- [4] F. Cavani. Catalysis Today., 41 (1998) 73.
- [5] J.Van and V.Kozhevnikov, Chem.Rev., (1998)171.
- [6] M. Misono, Catal. Rev. Sci. Eng., 29 (1987) 269; 30 (1988) 339.
- [7] M. Misono, in Proc.10th Int. Congr. Catal., Budapest (1992).
- [8] M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda and W. Y. Lee in “ Proc. 7th Int .Congr. Catal., Tokyo.(1980)”.(T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.) P.1047 Kodansha. Tokyo. Elsevier, Amsterdam (1981).
- [9] J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc., A:144 (1934) 75.
- [10] J.S Anderson, Nature, 140 (1937) 850.
- [11] I. Linvist, Acta. Cryst., 5 (1952) 667.
- [12] B. Dawson, Acta. Cryst., 6 (1953)113.
- [13] L.C.Pauling, J.Am.Chim., Soc., 51 (1929) 2868.
- [14] S. A. Brorshch, H. Duclusand and J.M.M.Millet, Appl. Catal. A : Gen 200, (2000)103.
- [15] (a) Y. Jcannin, G. Herve and A. Proust, Inorg. Chim. Acta, 189 (1992) 319; (b) T.J.R. Weakly, Struct. Bonding, 18 (1974) 131.
- [16] K. Na, T. okuhara and M. Misono, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 91 (1995) 375.
- [17] I.V. Kozhevnikov, Catal. Rev. Sci. Eng., 37(2) (1995)331.
- [18] A. Monnier, Thèse de Doctorat de l’Université des Sciences et Technologie de Lille (1995).
- [19] P. Courtin, Thèse de doctorat ès Sciences Physique ParisVI (1969)
- [20] P. Courtin, Rev. Chem. Min T8 (1971) 75.
- [21] C. Rabia , M.M. Bettahar, S. Launay , G. Herve and M. Fournier, J. Chem. Phys., 92 (1995) 1442.
- [22] C. M. Roch, J.M.M. Millet, C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie /Chemistry 4 (2001) 321.
- [23] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo and F. Trifiro, Chem. Eng., J82 (2001) 33.
- [24] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, M. Koutyrev, F.C. Aissi, A. Aboukais and M. Guelton, J. Catal., 146 (1994) 491.
- [25] M. Langpape and J.M.M. Millet, Appl. Catal. A : Gen200 (2000) 89.
- [26] N. Muzino, M. Tateishi and M. Iwamoto, J. Chem. Soc, Chem. Commun., (1994) 1411.
- [27] J. B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka and J.B. Goodenough, J. Catal., 106(1) (1987) .

- [28] M. Langpape, J.M.M. Millet, U. Oskan and M. Bouduelle, *J. Catal.*, 181 (1999) 80.
- [29] I.N. Staroverova, M. Kuttyrev, A. Stakheev, *Kinetika i Katalysis* 33(1) (1992)127.
- [30] M. Leyrie, M. Fournier and R. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris* (1971) 273.
- [31] R. J. (Gillespie), *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 202; G.A. Olah, G.K. S. Prakash, and J. Sommer , « superacides » Wiley New York (1985).
- [32] I.V. Kozhenikov, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (1987) 811.
- [33] C.L . Hill and C.M. Prosser-Mecarta, *Cood. Chem. Rev.*, 143 (1995) 407.
- [34] G.A. Tsigdinos, *Topics in Curent Chemistry*, Springer-Verlag , Berlin, (1978).
- [35] I.V. Kozhenikov and K.I. Matvan, *Appl. Catal.*, 5 (1983) 135.
- [36] Y. Ono, *Perspectives in Catalysis*, Black Welle, London (1992) 431.
- [37] W. G. Klemperer and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3544.
- [38] W.G .Klemperer and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4891.
- [39] F. Cavani , in : *Material design for catalytic application 4th Seminar on catalysis*, Pracatinat (TO), Eds: G. Bellussi, (1996) 72.
- [40] P.E. Katsolis and M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2737.
- [41] M. Ai, *Appl. Catal.*, 4 (1985) 245.
- [42] J.B.Mc. Monagle and J.B. Moffat, *J. Catal.*, 106 (1984)512.
- [43] B. Demiel and E. Givens, *Catalysis Todays*, 50 (1999)149.
- [44] O. Watzenberg, D.T. Lynch, T. Haeberle and G.B. Butt, Elsevier Amesterdam, 68 (1991) 441.
- [45] A. Tanguy, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1998).
- [46] K . Eguchi, N. Yamazoe and T. Seiyama, *Nippon Kagaku Kaishi*. 336 (1981).
- [47] M.J. Bartoli, E. Bordes, G. Hecquet, and P. Courtin, in : *Proceeding, DGMK, Conference On Selective Oxidation in Petrochemistry*, Goslar, Germny, (1992) 69.
- [48] M. A. Shwegler, P. Vinke , M. Vander Eijk and H.V. Bekkum, *Appl. Catal.*, 80 (1992) 41.
- [49] K.M. Rao, R. Gobetto, A. Lannibello, A. Zecchina, *J. Catal.*, 119 (1989) 512.
- [50] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, (1979) 31.
- [51] K. Matsu, K. Orab and Y. Izumi, *Chem. Lett.*, (1981) 1315.
- [52] A. Aoshima, S. Yamamatsu and T. Yamagushi, *Nippon Kazaku Kaishi*. (1987) 984.
- [53] T. Baba and Y. Ono, *J . Mol. Catal. General*, 87 (1992) 29.
- [54] A. Aoshima, S. Tonomura and S. Yamamatsu, *Polym. Adv. Tech.*, 2 (1990) 127.
- [55] S. Sato, C. Sakurai, H. Furuta, T. Sodeasawa and F. Nozaki, *J. Chem. Soc.*

- Chem .Commun., (1991) 1327.
- [56] M. Bedmarck, K. Brezezinska, J. Stasinski, P. Kubisab and F. Penezek, *Macromol. Chem.*, 190 (1989) 929.
- [57] T.S. Khankasaeva, M.S. Kulikov and I.V. Kozhevnikov, *Kinetika i Kataliz.* (1990) 188.
- [58] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Rev.*, 62 (1993) 437.
- [59] Harold and H. Kung, *Advances in Catalysis*, 40 (1994) 1.
- [60] D. Bhahacharyya, S.K. Bej and M.S.R. Rao, *Appl. Catal. General*, 87 (1992) 29.
- [61] A. Dejoz, M.I. Vazquez, T. Blasco, B. Solsone, J.M.L. Nicot, N. Armas and J. Papa, 4th world Congress on Oxidation Catalysis (2001) / Berlin . p79.
- [62] K. Noniya, T. Ueno, and M. Miwa, *Bull. Chem. Soc.*, 53 (1980) 827.
- [63] M. Misono, and N. Nojiri, *App. Catal.*, 64 (1990)1; N. Nojiri and M. Misono, *Ibid.*, 93 (1993) 103.
- [64] M. Ai, *J. Catal.*, 116 ,(1989) 23.
- [65] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.*, 77 (1982) 169.
- [66] G. B. Mc. Garvey and J.B. Moffat, *J. Catal.*, 132 (1991)100.
- [67] V. Ernest, Y. Barboux and P. Courtin, *Catal. Today.*, 1 (1987)167.
- [68] S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro in *Heterogenous Catalysis and fine Chemical III*, *Stud. Surf. Sci.*, Eds, M. Guisnet, J. Barbier, C. Barrault, C. Boulouche, *Science Amsterdam.*, 78(1993) 471.
- [69] M. Ai, *J. Catal.*, 85 (1984) 324.
- [70] M. Ai, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.*, (1984); *Verlag Chemie, Weinheim.*, 5 (1984) 475.
- [71] G. Centi, J. L. Nieto, C. Iapallucci, K. Bruchman and E.M. Serwicka, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 1970.
- [72] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Sella and F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A.*, 114 (1996) 343.
- [73] C. Rocchiccioli-Deltecheff and R. Thouvenot, *Spectrochim. Acta.*, 32A (1976) 587; D.H. Brown, *Spectrochim. Acta.*, 19 (1963) 583.
- [74] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 69.
- [75] S. Barama, *Thèse de Magister de l'USTHB* (2002).
- [76] F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro, *Catal. Today.*, 28 (1996) 319.
- [77] N. Haddad, C. Rabia, M.M. Bettahar and A. Barama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130B (2000) 1841.
- [78] M.A. Chaar, D. Patel and H.H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 463.
- [79] A. Guerrereo-Ruiz, I. Rodriguez – Ramos, J.L.G. Fierro, V. Soenen, J. M. Hermann and J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1992)203.
- [80] X.T. Gao, P. Ruiz, Q. Xin, X.X. Guo and B. Delmon, *J. Catal.*, 148 (1994)56.
- [81] Z.M. Fang, W. Z. Wenig, H.L. Wan and K.R. Tsai, *J. Mol Catal.(China).*, 9 (1995)401.

- [82] Z.M. Fang , J. Zou, W. Z. Wenig and H.L.Wan, Stud . Surf. Sci. Catal., 119 (1998) 629.
- [83] F. Arena, F. Frusteri, A. Parnaliana, G. Martra and S. Colluccia, Stud . Surf. Sci. Catal., 119 (1998) 665.
- [84] B. Sulikowski, A. Kubacka, E. Wloch, Z. Schay, V.C. Corberan and R.X. Valenzuela, Stud. Surf. Sci. Catal., 130B (2000) 1889.
- [85] D.L. Stern and R. Grasselli, J. Catal., 167(1997) 550.
- [86] F.C. Meunier, A.Yasmeen and J.R.H. Ross, Catal .Today., 137 (1997) 33.
- [87] A. Erdohelyi, F. Mate and F. Solymosi, J. Catal., N135 (1992) 563.
- [88] S.A. Dridcoll, D.K. Gardener and U.S. Ozkan, J. Catal., 147 (1994) 379.
- [89] W.D. Moss, Catal. Rev. Sci. Eng., 24(4) (1983) 591.
- [90] M.C. Abello, M.F.Gomez and L. E. Cadas, Catal. Lett., 53 (1998)53.
- [91] C.L. Oyong, J. Phys. Chem., 93 (1989)2016.
- [92] B. Notari, Adv. Catal., 41 (1996) 253.
- [93] B. Rick watson and S. Vmit Ozkan, Stud. Surf. Sci. Catal., 130B (2000) 1883.
- [94] M. Sautel , G. Thomas , A. Kaddouri , C. Mazzocchia and R. Anouchinsky, Appl . Catal ., A.general , 555 (1997) 217.
- [95] C. Mazzocchia , A. Kaddouri , E.Tempest and R. Del Rosso , Stud. Surf. Sci Catal., 130 A (2000) 785.
- [96] Y.C. Kim , W. Ueda and Y. Moro-Oka, Stud. In Surf Sci and Catal., 55 (1990) 491.
- [97] M. Misono, N. Mizuno, K. Inumaru, G. Koyanu and X. Hong Lu, 3rd World congress on oxidation catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E.Lyons(Editions), 35 (1997) Elsevier science B.V.
- [98] Y. Moro-Oka and W. Ueda, Catal, Roy. Soc. Chem., 11(1994) 223.
- [99] F. Cavani and F. Trifiro, Catal, Roy. Soc. Chem., 11 (1994) 247.
- [100] R.J.J. Jansen., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 113 (1994) 115.
- [101] W. Li and W. Ueda, 3rd world congress on oxidation catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and G.E. Lyons (Editions) (1997) 433.
- [102] G. Centi, M. Burtini and F. Trifiro, Appl. Catal., 32 (1987) 353.
- [103] H. Imai, T. Yamaguchi and M. Sugiyama, Asashi Chemical Industry Co., Japan, 145249 (1988).
- [104] K. Negai, Y. Nagaoka, H. Sato and M. Osu, Sumitomo Chemical Co., Japan 106839 (1991).
- [105] G. Centi, G.L. Nieto, C. Lapalucci, K. Bruckman and E.M. Serwicka, App. Catal., 46 (1989) 197.
- [106] (a) N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, App. Catal. A128 (1995) 165;
(b) N. Mizuno, Dong-JinSuth, W. Fan, T. Kudo. J. Mol. Catal. A: Gen. 114 (1996) 309.
- [107] W. Ueda and Y. Suzuki, Chem. Lett. (1995) 541.

- [108] L. Jalowiccki-Duhamel, A. Ponckel and Y. Barbaux, 3rd world congress on oxidation catalysis (1997) 383.
- [109] T. Shishido, T. Konishi, I. Matsuura, Y. Wang, K. Takaki and K. Takachira, Catal. Todays 71 (2001) 77.
- [110] N. Muzino, M. Tateishi and M. Iwamoto, J. Catal. 163 (1996) 87.
- [111] F. Cavani, E. Etienne, M. Favaro, A. Galli and F. Trifiro, Catal. Lett. 32 (1995) 215.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. CARRACTERISATION PHYSICOCIMIQUES DES CATALYSEURS

Les méthodes physico-chimiques d'analyse utilisées pour caractériser les différents solides synthétisés sont : la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X et la méthode BET.

I-1. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR)

La spectroscopie Infra rouge (IR) est l'une des techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène pour caractériser les catalyseurs et vérifier leur pureté dans le cas des hétéropolyanions.

Les solides sont pastillés dans du KBr (2mg d'échantillon pour 150mg de KBr). Le spectre Infra-Rouge est enregistré dans le domaine $2500-250\text{ cm}^{-1}$. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier type NICOET MAGINA modèle IR 560.

I-2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de vérifier la structure du solide (réseau de cristallisation). Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre à poudre de marque PHILIPS PW 1710. Cette analyse donne les distances inter-réticulaires d_{hkl} et leurs intensité.

I-3. TEXTURE DES CATALYSEURS PAR LA METHODE BET

Dans la pratique, la méthode la plus courante pour déterminer l'aire spécifique d'un catalyseur est celle de Bruner - Emmett et Teller (BET), basée sur le phénomène d'adsorption -désorption physique du gaz sur le solide (généralement l'azote). Le principe de la mesure consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour saturer une monocouche sur la surface du solide.

Pour la détermination de la surface spécifique du catalyseur, on utilise la transformée de l'équation BET.

$$\mathbf{P/V(P_0-P) = 1/V_m C + C-1/V_m C (P/P_0)}$$

V : volume de gaz adsorbé de solide sous la pression **P**.

V_m : volume nécessaire pour former la monocouche.

C : constante BET, elle présente l'affinité entre la surface du solide et le gaz (l'adsorbat).

P₀ : tension de vapeur de l'adsorbat.

P : pression à l'équilibre.

L'aire spécifique est donnée par la relation suivante :

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

σ = 16,2 Å² (pour l'azote)

V_m = 1 / (y+x) et **C** = (y+x)/x

N (le nombre d'Avogadro) = 6,023 10²³.

Y : pente de la droite **P/V(P₀-P)** en fonction de (**p/p₀**)

Avec **Y** = (C-1)/V_mC

X : l'extrapolation à l'origine.

Avec **X** = 1/V_mC

II. REACTIVITE

L'ensemble des catalyseurs préparés (acides, sels) ont été testés dans la réaction de conversion de l'isopropanol (test d'acidité) et dans la réaction d'oxydés-hydrogénation du propane (ODH).

Ces deux réactions ont été réalisées sur des tests catalytiques mis au point par notre laboratoire .

II-1. TEST CATALYTIQUE DE LA REACTION DE CONVERSION DE L'ISOPROPANOL (IPA)

Le test catalytique utilisé pour effectuer la réaction de décomposition de l'isopropanol est schématisé sur la figure (1). Le dispositif expérimental de cette réaction est un montage qui fonctionne en régime dynamique différentiel.

Les différents éléments du cata-test sont les suivants:

II-1.1. Circuit de la réaction

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

-**Four** : il est équipé d'un régulateur programmeur de température Minicor à sonde de platine .

-**Saturateur** : le réactif isopropanol (IPA) est placé dans un saturateur à 0°C. Ce dernier est mis dans un vase Dewar contenant de la glace.

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

-**Vannes** : les vannes permettent de sélectionner le chemin de l'analyse soit à blanc (analyse du réactif) soit après test (analyse des produits de la réaction) ; les vannes utilisées dans ce montage sont :

-une vanne à trois voies (V3), ayant une entrée et deux sorties permettant le passage du gaz vecteur soit directement vers le chromatographe (analyse à blanc), soit vers le réacteur puis vers chromatographe.

-deux vannes à deux voies (V1,V2) permettent le passage des réactifs et des produits de la réaction vers l'analyse .

- **Microvannes** : elles sont utilisées pour le réglage précis du débit du gaz.

- **Cordons chauffants** :les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants afin d'éviter la condensation du réactif et des produits.

II-1.2. Circuit de l'analyse

L'analyse des produits et réactifs est effectuée par chromatographie en phase gazeuse "CPG". L'appareil utilisé est un chromatographe "DELSI" muni d'un détecteur FID (Détection à ionisation de flamme), de marque monté en série avec le réacteur .

Les conditions d'analyse sont:

- Colonne en acier inoxydable de longueur 2m et de diamètre 0,3cm.
- Phase stationnaire : 8%carbowax1540 / chromosorb (w 80-100 mesh).
- Débit du gaz vecteur : $DN_2 = 1$ l/h.
- Température du four : $T = 50^\circ C$.
- Température du détecteur = température de l'injecteur : $T = 210^\circ C$.

les résultats de l'analyse sont enregistrés sur un intégrateur de type HEWELTPACKARD « MP-3394 ». Le programme utilisé est le suivant:

-**ATTEN** (atténuation) = 2.

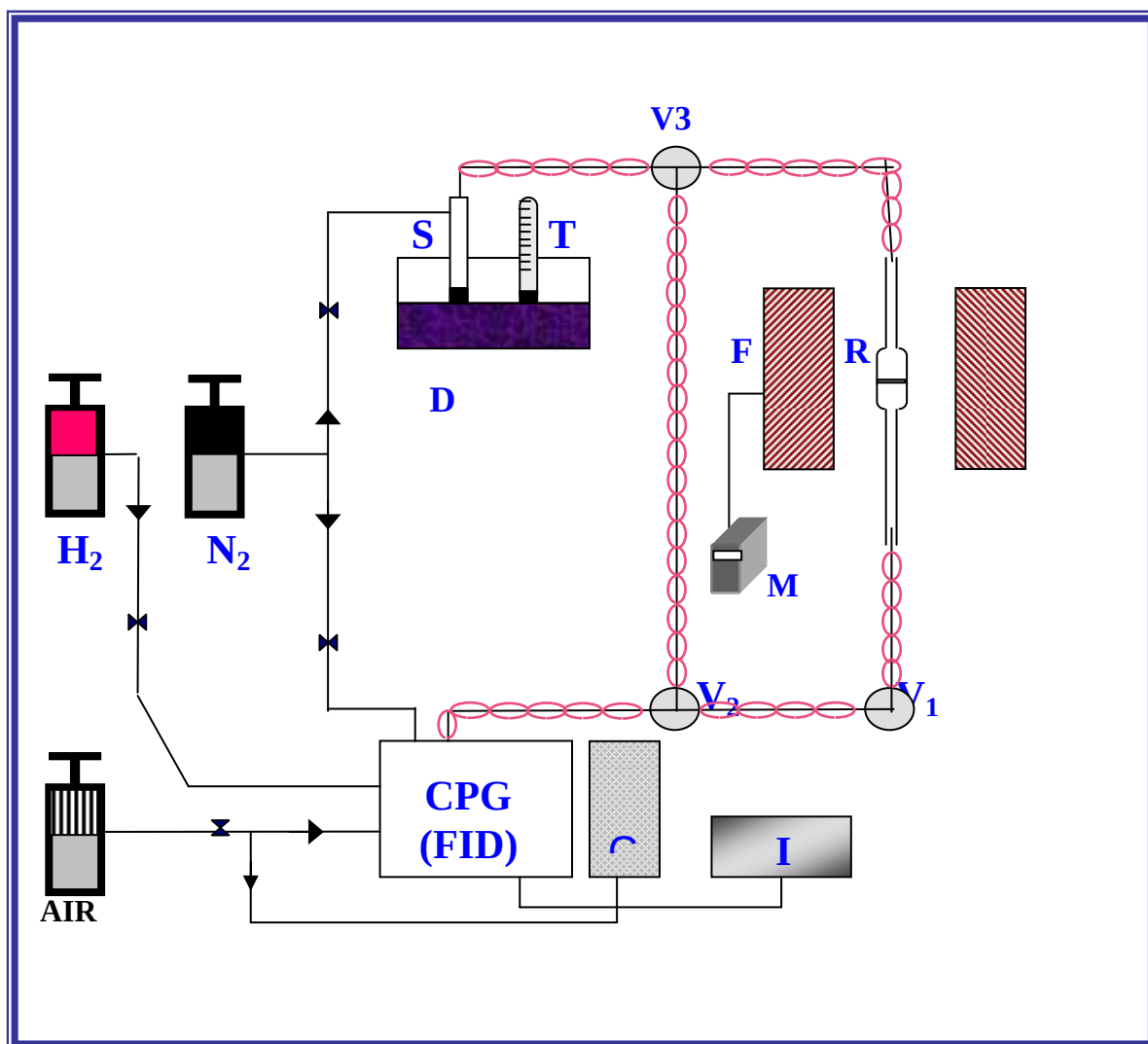
-**CHTSP** (vitesse d'avance du papier) = 0,1.

-**PKW**(fait correspondre l'intégration aux largeurs des pics à mi-hauteur) = 0,25.

-**THRSH**(définit un seuil au-dessus duquel l'intégrateur reconnaît les pics) = 0,2.

II-1.3. Activation des catalyseurs

Avant chaque réaction une nouvelle charge catalytique de 0,2g est prétraitée sous flux d'azote avec un débit de 2 l/h à différentes températures de prétraitement, qui sont également les température de réaction, pendant 1 heure avec une montée de température de 6,5°C/min. Après le pré traitement l'azote est remplacé par le mélange réactionnel avec un débit total de 1 l/h et une pression partielle en IPA égale à 8,1mmHg . A la sortie du réacteur, les produits et les réactifs sont séparés et analysés.



II-2. TEST CATALYTIQUE DE LA REACTION DE L'ODH DU PROPANE

Le montage expérimental sur lequel on a réalisé la réaction de l'ODH du propane est schématisé sur la figure 2, il est constitué de deux circuit :

II-2.1. Circuit de la réaction

-Réacteur : la réaction est réalisée dans un réacteur tubulaire en pyrex muni d'un fritté sur lequel est déposé le catalyseur, placé verticalement le long de l'axe du four « F » tel que le fritté soit au milieu du four afin d'éviter les gradients de température et de pression. Figure (3).

-Four : il est de forme cylindrique de longueur 38 cm et de diamètre 8cm muni d'un régulateur de température de marque « CARBOLITE ».

-Homogénéisateur de réactifs : le mélange réactionnel (propane, oxygène, azote) passe par l'homogénéisateur avant d'arriver au réacteur, ce dernier sert à homogénéiser le mélange réactionnel, il est également un garde anti- retour ainsi qu'une chambre d'arrêt des réactifs. Il est de forme cylindrique de 25cm de longueur et de 6cm de diamètre et il est constitué de trois entrées et d'une sortie et muni d'une vanne d'arrêt .

-Débit-mètre : on a utilisé deux sortes de débit-mètres :

massique : c'est une électrovanne de type Brooks, utilisée pour régler le débit de l'azote (l'éluant).

à bulle de savon : il sert à régler le débit de l'oxygène, du propane et du mélange réactionnel .

- Piège : c'est un dispositif placé avant l'analyse par TCD, dans le but de condenser les produits oxygénés de la réaction. C'est un tube en pyrex de forme T placé dans un vase Dewar contenant de la glace.

-Vannes : 2 types de vannes ont été utilisés :

une vanne à quatre voies **V4** qui permet le passage de l'oxygène du prétraitement ou le mélange réactionnel vers le réacteur ou vers le débitmètre et une combinaison de trois vannes à deux voies .

Le tableau (1) présente les différentes voies sélectionnées par la combinaison des trois vannes .

-La voie (I) est utilisée pour le passage des réactifs vers l'analyse (analyse à blanc).

-La voie (II) permet le passage des produits de la réaction vers l'analyse FID, TCD

Tableau (1) : Les différentes voies d'analyse sélectionnées par les trois vannes (V1, V2, V3).

Vannes	V1	V2	V3	le test effectué (analyse)
Voies				
I	O	F	O	réactifs → FID/TCD → sortie générale (Analyse à blanc)
II	F	O	F	réactifs → réacteur → FID/TCD → sortie générale. (Pré traitement ou réaction)

O :ouverte.

F : fermée.

-**Microvannes** : elles sont directement liées au débit mètre à bulles de savon, elles servent à ajuster les débits des gaz utilisés.

-**Canalisations** : elles sont en acier , celles situées à la sortie du réacteur et du piège sont enveloppées de cordons chauffants maintenus à 180°C, afin d'éviter la condensation des produits oxygénés tel que l'acroléine.

II-2.2. Circuit de l'analyse

L'analyse s'effectue par chromatographie en phase gazeuse CPG. Le système d'analyse est muni de deux chromatographes de marque HP5730A montés en série avec le réacteur et l'intégrateur, l'un est à détection à ionisation de flamme FID pour analyser et séparer les produits organiques (propane, propène , acétone , acroléine ...) et l'autre est à détection de conductibilité thermique TCD pour analyser les CO₂, CO.

Les Conditions d'analyse sont données dans le tableau (2).

Tableau(2) : Conditions d'analyse chromatographique

Chromatographes	FID	TCD
-Colonne d'analyse	porapack R	carbosive
-température de détection(°C)	200	150
-température du four(°C)	130	90
-température de l'injecteur(°C)	200	150
-température des accessoires(°C)	200	150
-gaz vecteur	N ₂ débit 1l/h	H ₂ débit 1l/h

Les résultats de l'analyse sont transmis sous forme de signaux intégrés par des intégrateurs qui affichent le temps de rétention et les surfaces des produits détectés. L'intégrateur lié au FID est de marque ENICA 21 (DELSI) et celui lié au TCD est de marque INTERSMAT.

II-2.3. Etalonnage chromatographique

a. Calcul des facteurs de réponse (Kf)

Le facteur de réponse (Kf) d'un composé « i » est la réponse du détecteur vis-à-vis de ce composé, on le définit par :

$$Kf_i = \frac{N_i \cdot 10^6}{S_i} \quad (1)$$

Avec

$$N_i \text{ (mol/h)} = \frac{X_i (\%) \cdot D}{22,4 \cdot 100} \quad (2)$$

X_i : le pourcentage volumique du composé « i » dans le mélange gazeux.

D : le débit du mélange gazeux (l/h).

S_i : la surface intégrée du pic du composé « i » donnée par l'intégrateur.

Kf_i : le facteur de réponse de l'élément « i ».

N_i : nombre de mole du produit « i ».

b. Détermination des facteurs de réponse des composés gazeux

L'étalonnage du réactif et produits gazeux a été réalisé par injection directe à partir des bouteilles étalons en restant dans les mêmes conditions d'analyse que celle utilisées pour l'analyse des produits de la réaction.

Le coefficient de réponse du produit gazeux est déterminé en utilisant l'équation (1). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (3).

Tableau(3) : Facteurs de réponse des produits gazeux.

	FID			TCD	
Gaz	Propane	Propène	Ethane	CO	CO ₂
Pureté (%)	99,95	99,4	100	100	100
Debit (l/h)	1,6	1,5	0,48	0,45	0,4
Kf _i	1	1,04	0,2	6,91	4,66

c. Détermination des facteurs de réponse des composés oxygénés

les facteurs de réponse des composés liquides l'acroléine et l'acétone sont déterminés de manière différentes. Les résultats obtenus sont :

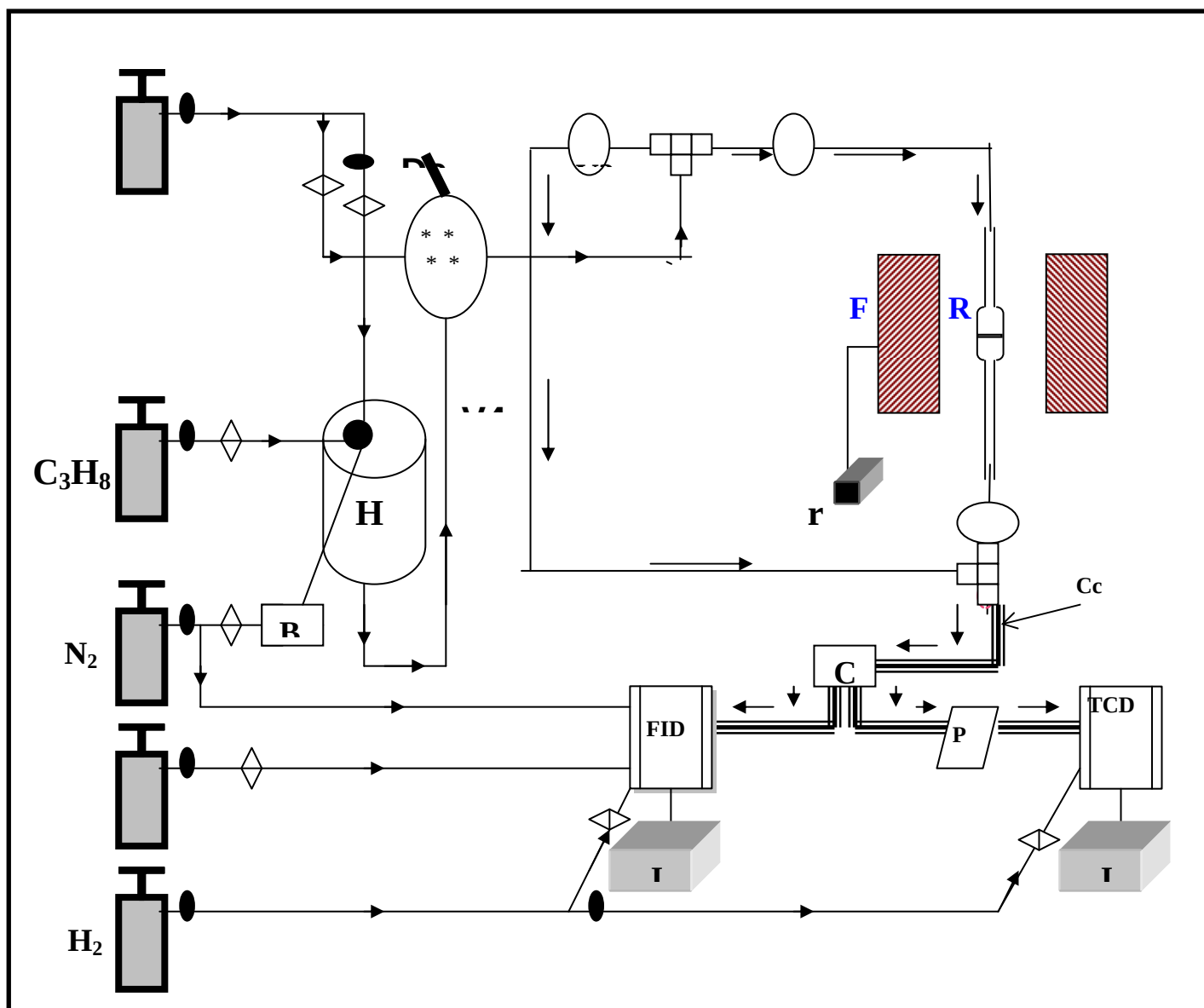
$$K_f \text{ de l'acétone} = 1,5.10^{-2}$$

$$K_f \text{ de l'acroléine} = 9.10^{-2}$$

II-2.4. Activation des catalyseurs

Avant chaque réaction, une nouvelle charge catalytique de 0,2g est prétraitée sous oxygène avec un débit de 40ml/mn à différentes températures de réaction pendant 1 heure avec une montée de température de 5°C/mn. La température de prétraitement correspond à celle de la réaction.

Après activation du catalyseur, l'oxygène est remplacé par le mélange réactionnel constitué de 20% de propane, 20% d'oxygène et de 60% d'azote . Ce dernier est pris comme diluant. Le débit total est fixé à 40ml/mn. A la sortie du réacteur, les produits et réactifs sont séparés et analysés. Un système d'échantillonnage automatique permet de suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps.



B : Debit metre Brooks.

C : coffre.

Cc : cordons chauffants (liés à un régulateur de température).

Ds : Débitmètre à bulle de savons.

F : four.

H : homogénéisateur.

P : piège.

R : réacteur

r : régulateur de température.

I : intégrateur

● : vanne d'arrêt.

◊ : microvanne

V4 : vanne à quatre voies.

V1, V2, V3 : vannes à deux voies.

Figure 2 : Schéma du test catalytique utilisé dans la réaction d'ODH du propane

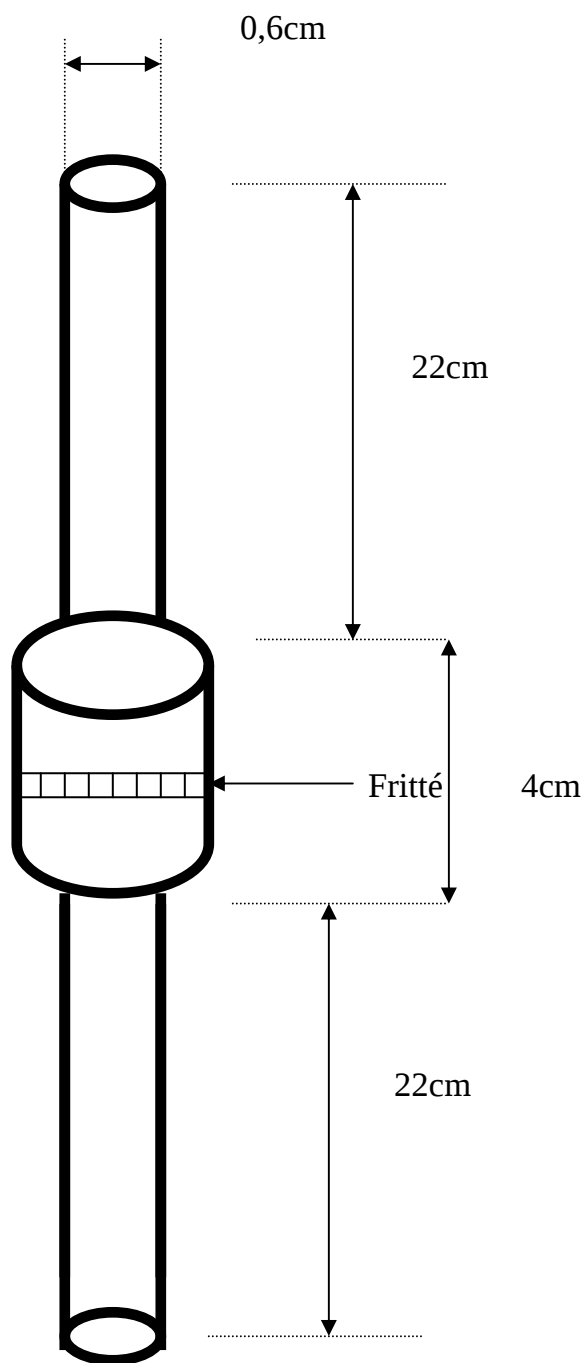


Figure 3 : Schéma d'un réacteur tubulaire.

II-3. CALCUL DES PARAMETRES DE REACTIVITE

Soient :

N_0 : nombre de moles initiales du réactifs (propane ou isopropanol).

N_f : nombre de moles finales du réactif.

N_i : nombre de moles de produit(i).

Kf_i : facteur de réponse du produit (i).

Kf_R : facteur de réponse du réactif.

S_0 : surface initiale du pic réactif .

S_R : surface du pic du réactif intégrée après réaction.

S_i : surface intégrée du produit (i).

TTG : taux de transformation globale, il est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{TTG} = \text{Conversion \%} = (N_0 - N_f) / (N_0 * 100) = S_0 - S / S_0 * 100 .$$

TTi : taux de transformation du produit (i), il est définit par :

$$\mathbf{TTi} = N_i / N_0 * 100 = [Kf_i S_i / Kf_R S_R] * 100$$

Sélectivité en produit (i) :

$$\text{Sel } i = \text{TTi} / \sum \text{TTi} * 100 .$$

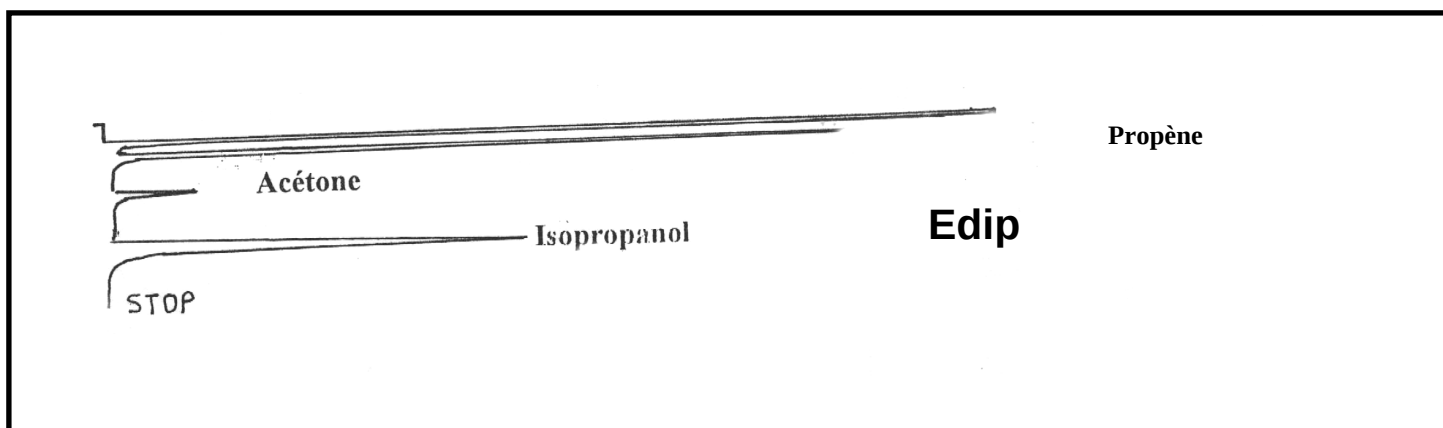


Figure 4 : Exemple de chromatogramme de l'analyse FID des produits de la réaction de décomposition de l'isopropanol .

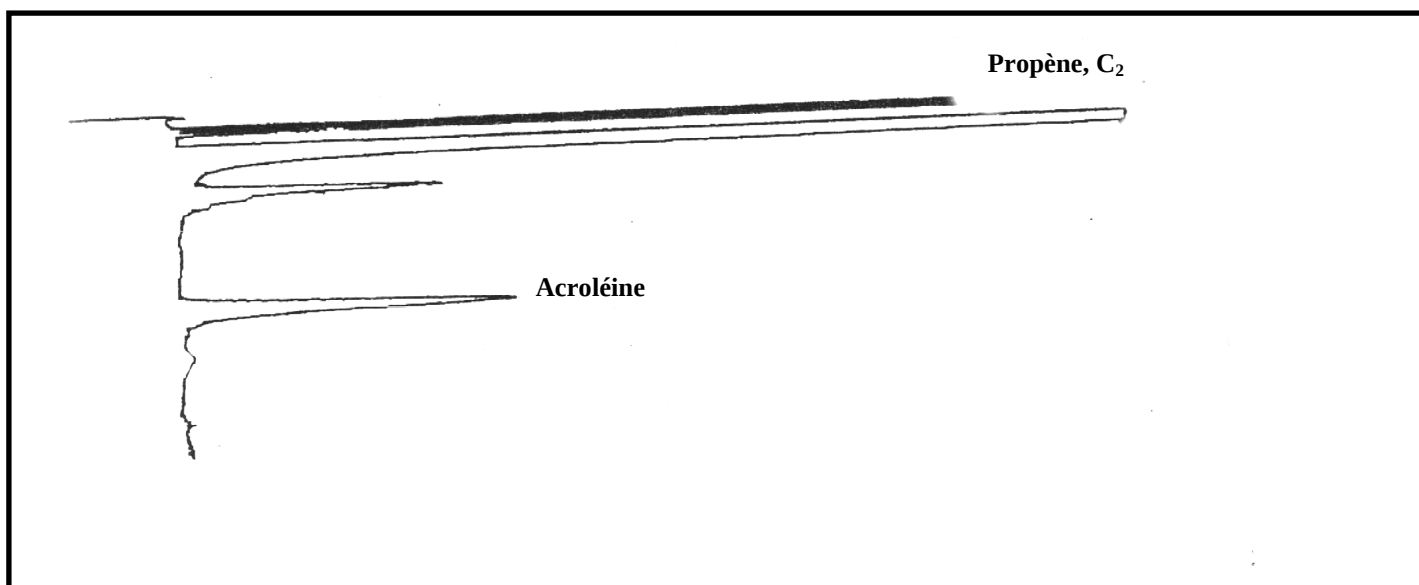


Figure 5 : Exemple de chromatogramme de l'analyse FID des produits de la réaction d'oxydeshydrogénation du propane

Chapitre III

Préparation et caractérisation des catalyseurs

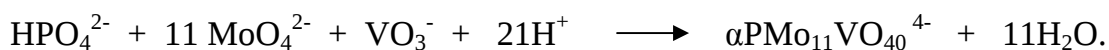
I. PREPARATION DES CATALYSEURS

Les différents polyoxométallates ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature [1-5]. Trois séries de catalyseurs ont été préparés :

- les acides : $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($x=0,1$, noté : PMo_{12} , PMo_{11}V).
- les sels de formule : $(\text{NH}_4)_6\text{HMo}_{11}\text{MO}_{40}$ avec $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$ (notés : PMo_{11}M).
- les sels mixtes de formule : $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, avec $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$ (notés : MPMo_{12}).

I-1. Préparation des acides

Les acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ont été préparés dans les conditions stœchiométriques[1-3] selon les réactions suivantes :



I-2. Préparation des sels de formule: $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$, $\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$.

Les sels d'ammonium de type $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ ($\text{M} : \text{Co, Ni, Fe}$) ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature [4]. Le mode opératoire consiste à dissoudre 48,75g de paramolybdate d'ammonium dans 250ml d'eau distillée sous agitation à 50°C, afin d'éviter la formation du 6- molybdonickelate, la synthèse est effectuée à 0°C. Ajouter lentement le mélange constitué de 25,2ml de H_3PO_4 (1M), 50ml H_2SO_4 (0,5M), 25 ml du MSO_4 (1M) et 25ml H_2O à la solution aqueuse de paramolybdate à 0°C. On obtient une solution colorée à laquelle on ajoute des nitrates d'ammonium NH_4NO_3 pour précipiter les sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$. Le précipité à base de Ni est jaune verdâtre, celui du fer est jaune et celui du cobalt est brun. Le précipité est séché à l'air libre et se conserve à l'abri de l'humidité vers 4 -5°C pour éviter la décomposition progressive du sel .

I-3. Préparation des sels mixtes de type $:(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{M} \equiv \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

Les solides dopés au nickel ,cobalt ou fer ont été préparés selon la méthode décrite par Misono et Call [5]. Le métal de transition (M) est ajouté sous forme de nitrate (0,08M) à la solution d'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$ (0,06M) à la température ambiante, puis la solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl (0,08M) est lentement ajoutée dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est séché à l'aide d'un rotavapeur à 50°C sous vide. Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieure. Ces sels sont assez solubles.

II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Les différents solides synthétisés ont été caractérisés par les méthodes physico-chimiques d'analyse: spectroscopie Infra Rouge, diffraction des rayons X et leur surface spécifique mesurée par la méthode BET.

La décomposition de l'isopropanol a été utilisée pour évaluer les performances catalytiques, les propriétés acido-basiques et redox des catalyseurs préparés.

II-1. Caractérisation des catalyseurs par spectroscopie Infra Rouge

La spectroscopie IR reste une méthode de choix et de grand intérêt dans l'étude des HPA, elle permet la vérification de la structure de l'anion de Keggin donc la pureté de la substance synthétisée. Les HPA possédant la structure de Keggin présentent des spectres IR semblables. Les bandes de vibration caractéristiques sont situées dans le domaine de fréquences $1200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$. R Thouvenot et coll. [6], les ont attribuées aux liaisons mettant en jeu les différents atomes d'oxygène ($\text{O}_a, \text{O}_b, \text{O}_c, \text{O}_d$). Les cinq bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin sont :

$\nu_{as} \text{P-O}_a = 1062 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} \text{M}_o\text{-O}_d = 960 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} \text{M}_o\text{-O}_b\text{-M}_o = 865 \text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{as} \text{M}_o\text{-O}_c\text{-M}_o = 820 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta_{as} \text{O}_a\text{-P-O}_a = 593 \text{ cm}^{-1}$.

Les vibration de déformation du squelette sont situées entre 595 et 335 cm^{-1} , et celles correspondant à la présence d'eau d'hydratation et de OH^- sont à 3400 cm^{-1} et à 1620 cm^{-1} respectivement.

Le tableau 1 regroupe les valeurs des fréquences des différentes bandes de vibration IR des catalyseurs étudiés et celles données dans la littérature.

Tableau 1 : Fréquences des bandes de vibrations des solides synthétisés

Hétéropolyanions	$\nu(\text{X-O}_a)$ 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}	ref
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	962	870	785	[1]
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	1062	962	868	780	[1]
$(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}$	1054	941	868	820	exp
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$	1054	946	874	812	exp
$\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$	1049	941	863	817	exp
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1060	960	880	796	exp
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Co}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	961	868	776	exp
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1064	965	866	799	exp

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IR, mettent en évidence l'influence de l'élément M, lorsqu'il est en position anionique, sur les modes de fréquence de $\nu(\text{X-O}_a)$ et $\nu(\text{M=O}_d)$. En effet, la comparaison des fréquences des bandes de vibration IR des différents solides (tableau.1) ne révèle pas une modification significative des fréquences dans le domaine spectral $1200\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ entre l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et les composés MPMo_{12} . Ce résultat est attendu vue que l'unité de Keggin $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ n'a pas été modifiée. Par contre, pour les sels $\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40}$, on note une différence de fréquences pour les bandes de vibration

$\nu(\text{X-Oa})$: 1049cm^{-1} contre 1064 cm^{-1} et $\nu(\text{M=O}_d)$: 941cm^{-1} contre 962 cm^{-1} pour PMo_{11}Co et PMo_{12} respectivement. Cette variation de fréquence pourrait être attribuée à la charge négative élevée du polyanion $\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40}^{7-}$ (M : Co, Ni, Fe) suite à la substitution d'un atome de Mo^{VI} par un cation bivalent (Co^{2+} , Ni^{2+}) ou trivalent (Fe^{3+}), donc à une répulsion plus élevée entre anion-anion [7].

Les spectres IR des acides et des sels (PMo_{11}M et MPMo_{12}) avant réaction sont semblables, ils présentent tous les bandes caractéristiques de la structure de Keggin (figures 1, 2, 3). La bande observée à 1380cm^{-1} est attribuée aux nitrates (NO_3^-).

Les spectres IR des différents catalyseurs après le test à l'isopropanol à 250°C , montrent que la structure de Keggin est conservée, ce résultat est attendu, vu que l'HPA est sous forme anhydre à cette température. Le spectre IR de PMo_{11}Ni , testé à 400°C , affiche également la structure de Keggin, ce résultat suggère que l'eau formée lors de la décomposition de l'alcool stabilise la structure (Fig.8).

L'analyse par spectroscopie IR des différents solides testés entre $380\text{-}450^\circ\text{C}$ dans la réaction de l'ODH du propane montre que :

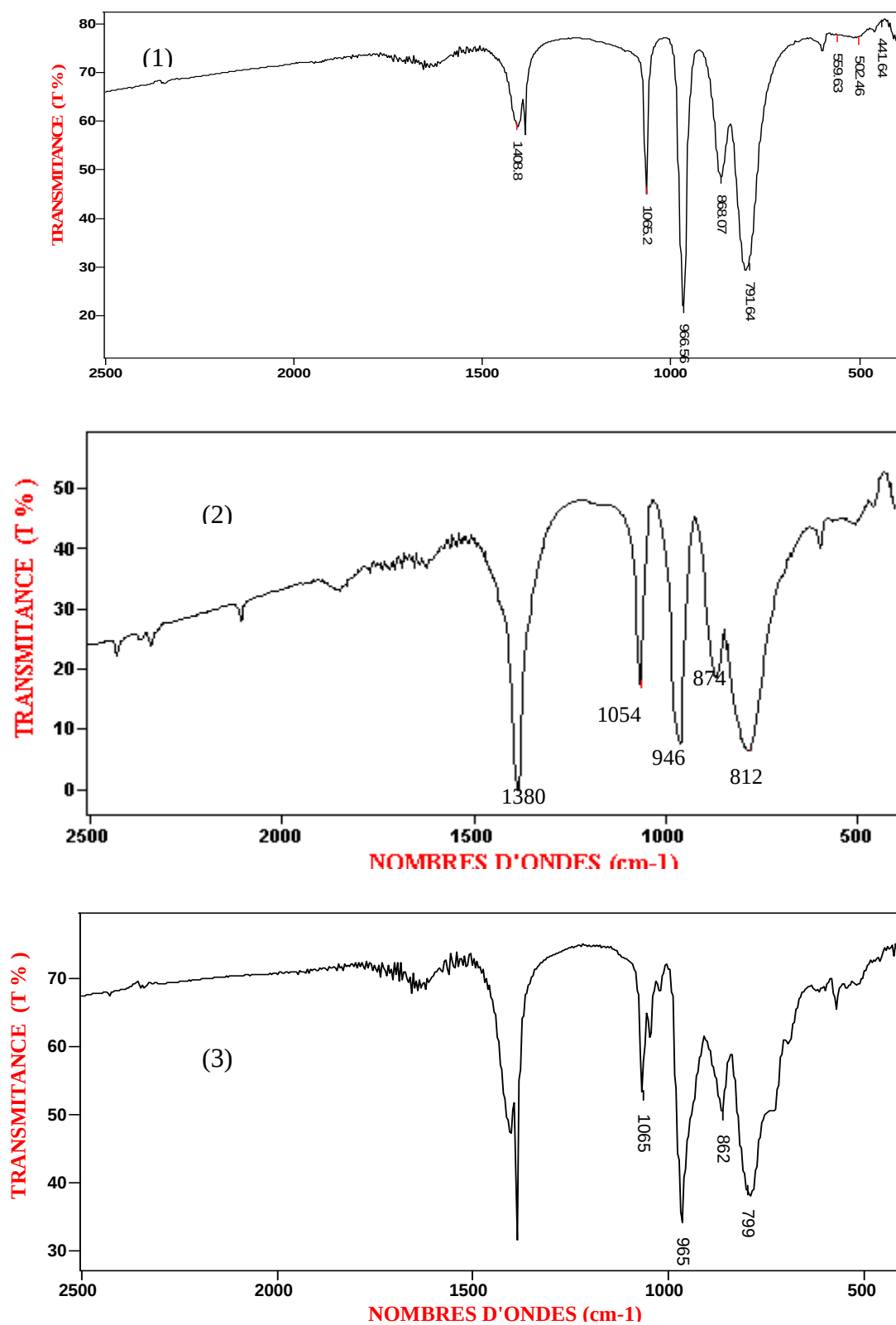
-à 400°C , une large bande dans le domaine spectral $600\text{-}900\text{cm}^{-1}$ attribuée à la présence de MoO_3 est observée dans le cas de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}$ (Fig. 4). Ce résultat montre que l'acide est décomposé à cette température.

-à 400°C , l'ensemble des bandes de vibrations caractéristiques de l'unité de Keggin sont observées pour les sels PMo_{11}M , mais avec de faibles intensités contrairement à ce qui a été constaté en présence de l'isopropanol. Cette diminution d'intensités des bandes pourrait s'expliquer par la réduction de certains ions molybdène ($\text{Mo}^{6+} \longrightarrow \text{Mo}^{5+}$)[8] (Fig.5). Ces résultats suggèrent que l'ODH du propane nécessite des sites redox. Ce n'est que vers 420°C , que commence l'apparition de la bande correspondante à l'oxyde MoO_3 . Ce résultat est confirmé par DRX à cette température.

- les spectres IR des sels PMo_{11}M testés à 420 et 450°C sont pratiquement identiques, ce qui laisse penser que leur structure est encore stable à 450°C.

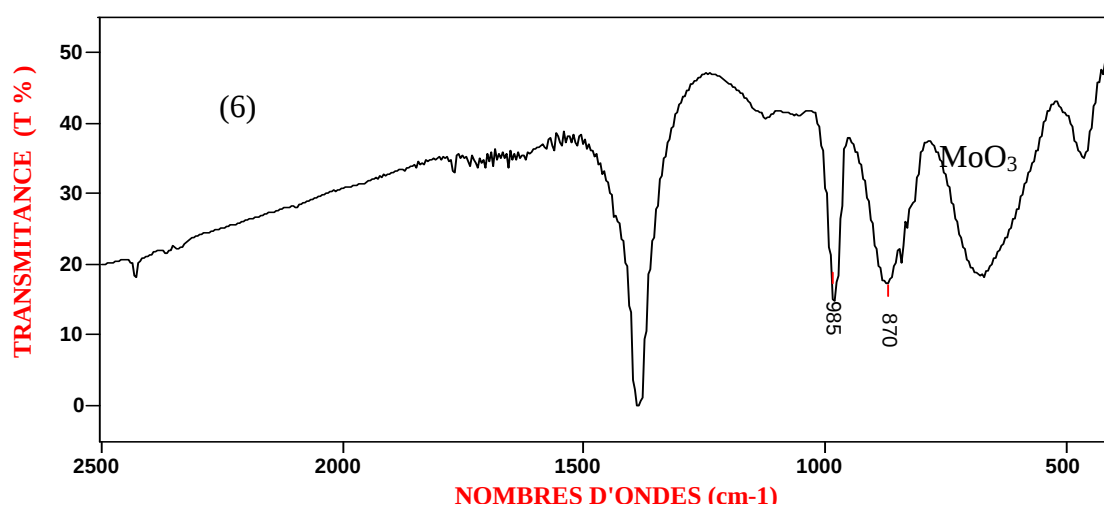
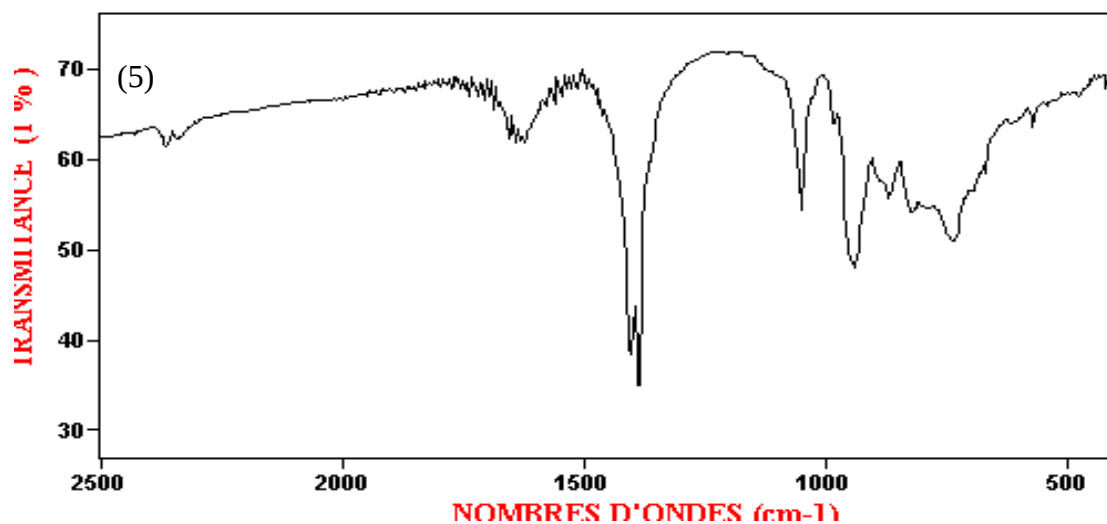
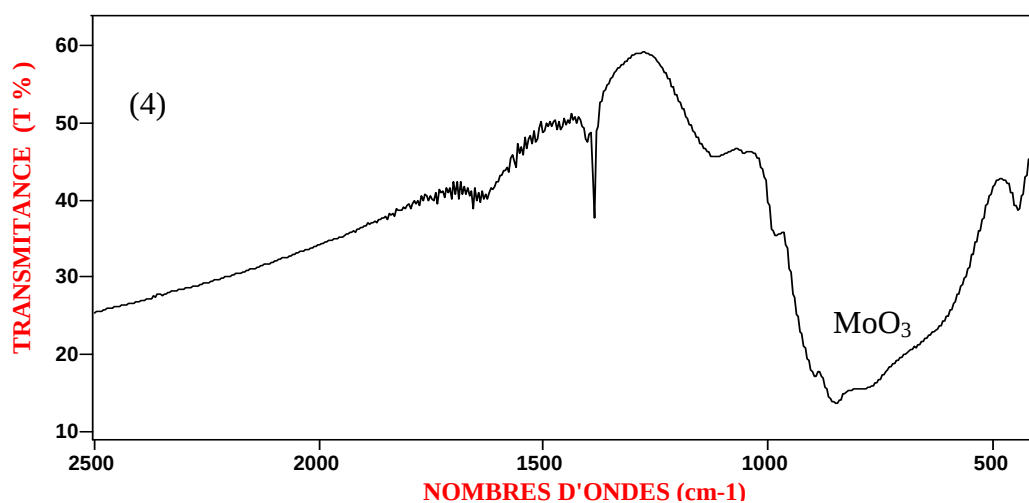
- contrairement à ce qui a été observé avec les sels PMo_{11}M , les sels mixtes MPMo_{12} commencent à se décomposer à partir de 400°C (fig.6). A 450°C, la décomposition de FePMo_{12} en oxydes est plus apparente.

La spectroscopie IR a permis de confirmer les résultats donnés dans la littérature, à savoir que les sels d'ammonium sont plus stables que les acides correspondants [9]. C'est un paramètre important car l'inconvénient des HPA, quand ils sont utilisés en catalyse, est le manque de stabilité thermique. La plus grande stabilité des sels par rapport à celle des acides serait attribuée à une augmentation de la force des liaisons internes liée à la présence des ions de transition, d'où une meilleure cohésion de l'édifice cristallin [10].



Figures 1,2 ,3 : Spectres IR des catalyseurs avant réaction

(1) : H_3PMo_{12} , (2) : $PMo_{11}Ni$, (3) : $NiPMo_{12}$.



Figures 4,5,6 : Spectre IR des catalyseurs après test de l'ODH du propane à 400°C:

(4) : H₄PMo₁₁V (5) : PMo₁₁Ni, (6) : NiPMo₁₂

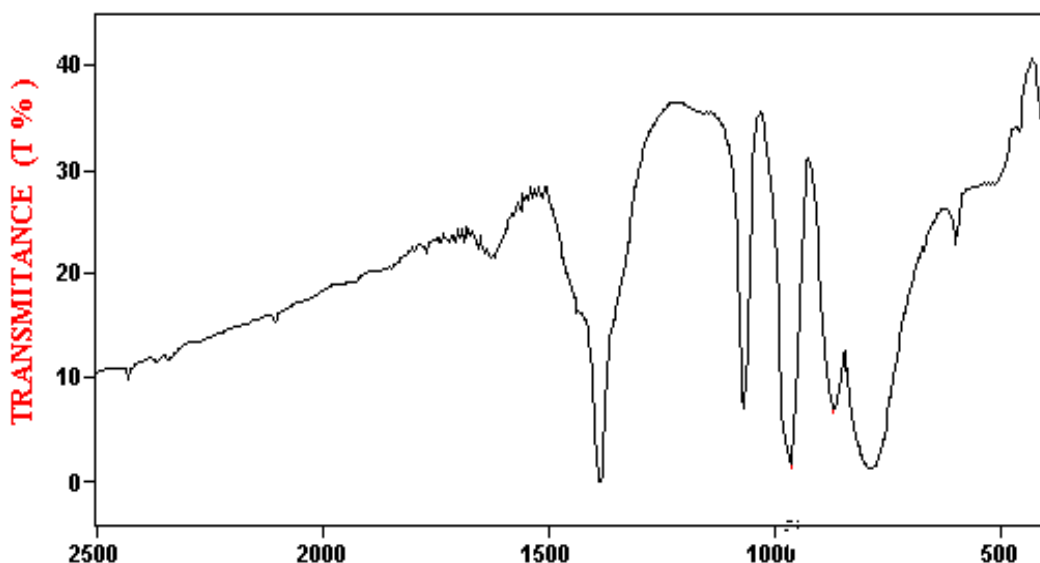


Figure 8 : Spectre IR du solide PMo_{11}Ni après test à l'isopropanol à 400°C .

II-2. Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

Les hétéropolyacides hydratés à $13\text{H}_2\text{O}$ ou à $14\text{H}_2\text{O}$ cristallisent dans un système triclinique [11,12]. Les sels de type PMo_{11}M cristallisent dans un système monoclinique[9] et les sels mixtes MPMo_{12} dans un système cubique[13]. Les spectres RX des différents solides préparés sont identiques à ceux de la littérature et correspondent donc aux différents systèmes cristallins (fig.9). Ce qui confirme la pureté des produits obtenus ainsi que leur formulation.

Les spectres DRX des solides NiPMo_{12} et PMo_{11}Ni , après test catalytique à 420°C , sont semblables et montrent l'existence des phases : MoO_3 , P_2O_5 , NiO et des raies de la structure du polyoxométallate (figure.10), ce qui suggère que l'HPA est partiellement décomposé. Ce comportement a été observé par S. Albontti et coll. [14], lors de l'étude de la stabilité thermique des catalyseurs de la

série $K_x(NH_4)_{3-x}PMo_{12}O_{40}$ par IR, DRX et RPE. Selon ces auteurs, la destruction de l'unité de Keggin se déroule en deux étapes. Dans une première étape, l'HPA n'est que partiellement décomposé, la réduction du catalyseur due au départ de l'ammonium entraînerait le passage d'espèces réduites Mo^V de l'anion de Keggin en position cationique et empêcheraient ainsi la destruction totale de l'unité de Keggin. La température de décomposition totale du solide se trouve ainsi augmentée.

II-3. Détermination des surfaces spécifiques par BET

La méthode BET est la plus utilisée pour mesurer les aires spécifiques des catalyseurs. Ces dernières ont été mesurées après traitement thermique du solide, sous balayage d'azote pendant une nuit à 200°C. Les surfaces spécifiques des différents catalyseurs sont représentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Surfaces spécifiques (m^2/g) BET des différents catalyseurs.

Catalyseur	Surface spécifique(m^2/g)
$\text{H}_3 \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	6
$\text{H}_4 \text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	6
$(\text{NH}_4)_6 \text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}$	9
$(\text{NH}_4)_6 \text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}$	17
$(\text{NH}_4)_6 \text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}$	12
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Fe}_{0,08}\text{H}_{0,26}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	35
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Co}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	8
$(\text{NH}_4)_{2,5}\text{Ni}_{0,08}\text{H}_{0,34}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$	34

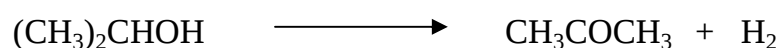
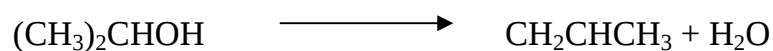
Il ressort de ce tableau 2 que les surfaces spécifiques dépendent de la position de l'élément de transition dans le polyoxométallate. Ainsi, lorsque M est en position anionique, les sels PMo_{11}M présentent de faible surface spécifique ($<18 \text{ m}^2/\text{g}$). Elles sont analogues à celles des acides. Par contre, son introduction en position cationique conduit à une aire spécifique plus élevée. En effet, on note 34 contre 12 m^2/g dans le cas du nickel et 35 contre 9 m^2/g dans la cas du fer. Cependant, le sel à base de cobalt se comporte différemment, 17 contre 8 m^2/g . Moffat et coll [15] ont observé que les sels contenant des ions alcalins (K^+ , Cs^+ , Rb^+) ou de l'ammonium ont en général des surfaces spécifiques importantes ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$). Ils les ont attribuées à la présence de micropores [15].

La différence dans les aires spécifiques entre les sels PMo_{11}M et les sels mixtes MPMo_{12} pourrait être liée à la méthode de préparation. Effectivement, les premiers sont obtenus à partir d'un mélange de sels (sulfates) correspondant aux différents constituants du polyanion, quant aux sels mixtes, ils sont obtenus par précipitation à partir de l'acide PMo_{12} . Il a été montré que suivant les méthodes de synthèse appliquées et les agents de précipitation utilisés, la valeur de la surface spécifique du solide peut varier [16,17].

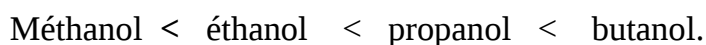
II-4. Etude des propriétés acido-basique et redox des catalyseurs

La réaction de conversion des alcools est fréquemment utilisée comme réaction test pour évaluer les propriétés acido-basique, redox et catalytique des solides [18-21]. La déshydratation de l'alcool en alcène ou en éther a lieu sur des sites acides et la déshydrogénation en acétone sur des sites redox ou basiques.

Les études effectuées dans la conversion de l'isopropanol en présence des HPA [20-21] ont montré que ces solides sont très actifs à basse température ($<200^\circ\text{C}$) et que leurs propriétés dépendaient de la composition du solide et de la température de prétraitement du catalyseur. Ainsi, la déshydratation de l'alcool se transformerait en déshydrogénation lorsque le catalyseur est prétraité à des températures élevées ($340\text{-}450^\circ\text{C}$) [19-20]. L'isopropanol se décompose selon les réactions suivantes :



Une étude comparative sur la conversion de quelques alcools sur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et sur ses sels alcalins a permis de classer l'activité des HPA comme suit [22] :



Dans le présent chapitre, la réaction de décomposition de l'isopropanol a été réalisée sur les polyoxométallates suivants : $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} \equiv \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$), afin d'examiner :

-l'influence de la substitution d'un atome de molybdène de l'unité de Keggin $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ par un atome d'un métal de transition ($\text{M} \equiv \text{V}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) et l'effet de la substitution des protons de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par des ions ammonium et des ions métalliques ($\text{M} \equiv \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) sur les propriétés acido-basiques, redox et catalytiques de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

- l'influence de la température de la réaction sur la conversion de l'IPA et des sélectivités en produits de réaction (propène, éther diisopropyliques (EDIP), acétone).

Les différents solides subissent un prétraitement sous azote pendant 1 heure à la même température que celle de la réaction. L'intervalle de température étudié est 150-250°C.

II-4-1. Etude des catalyseurs $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ $\text{M} \equiv \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$.

Le tableau 3 donne les performances catalytiques des acides PMo_{12} et PMo_{11}V et des sels PMo_{11}M en fonction de la température de réaction. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les deux acides sont très actifs dès 150°C. La conversion est de 100% en présence de PMo_{12} et de 71,0% en présence de PMo_{11}V . Le propène est le seul produit observé. Ce résultat est attendu vu que les deux solides sont des acides forts de Bronsted et à cette température les protons ne sont plus hydratés, ce qui renforce le caractère acide. L'activité de PMo_{11}V augmente avec la température de réaction pour atteindre 97,2% à 250°C. Au delà

de 150°C, l'acétone commence à apparaître, mais sa sélectivité reste inférieure à 3,0%.

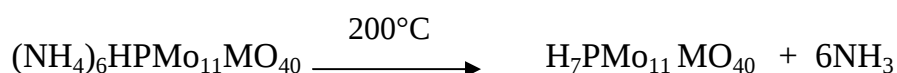
L'étude en fonction du temps (Fig.4.1[a, b, c]) montre que le régime stationnaire est atteint dès les premières minutes quelle que soit la température de réaction, ce qui montre que ces catalyseurs sont stables au cours du temps ainsi que la formation des produits (propène, acétone).

La substitution d'un atome de molybdène par un atome de nickel, cobalt ou fer conduit aux modifications des propriétés catalytique, acido-basique et redox de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ces dernières dépendent de la température de réaction. En effet, à 150 °C, le solide à base de fer est plus actif que ceux à base de cobalt et de nickel mais, il est moins actif que l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La conversion est de 71,0% en présence de PMo_{11}Fe contre 68,0 et 52,0% en présence de PMo_{11}Co et de PMo_{11}Ni respectivement. Pour l'ensemble des solides, en générale l'activité augmente avec la température de réaction. A 250°C, la conversion de l'alcool varie entre 93,0 et 100%. Testé à 400°C, PMo_{11}Ni conduit à des résultats similaires à ceux observés à 250°C , ce qui indique que le sel est très stable.

La distribution des produits de décomposition de l'alcool dépend de la température de réaction et de la nature de l'élément de transition. Ainsi, à basse température (150°C) la déshydrogénation de l'alcool est la principale réaction observée pour le solide à base du nickel, la sélectivité en acétone atteint 93 % alors qu'en présence de PMo_{11}Fe , c'est la déshydratation qui prédomine, 71% de sélectivité en propène contre 23,0% de sélectivité en acétone. Le solide à base du cobalt à un comportement intermédiaire, les sélectivités en propène et en acétone sont du même ordre de grandeur 54,5 et 45,5% respectivement. A 250°C, la déshydratation devient la réaction prédominante pour l'ensemble des sels. A cette température, les performances catalytiques des sels rejoignent celles des deux acides.

L'étude en fonction du temps (Fig.4.1[d, e, f]) montre que la stabilité des sels $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ dépend de la température de réaction. Ainsi le régime

stationnaire est obtenu dès les premières minutes de réaction lorsque la température est de 250 °C. A 200°C, l'état stationnaire n'est pas du tout observé et à 150 °C, il l'est après environ 2h de test catalytique. Ces résultats pourraient être expliqués par les modifications du système catalytique suite au départ de l'eau et de l'ammoniac. L'analyse thermogravimétrique [9] a montré qu'à 150 °C le catalyseur est sous forme de $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ anhydre et la sélectivité élevée en acétone 93 % pour le catalyseur à base de nickel pourrait être attribuée aux sites redox dus à la présence du Ni. Le départ de l'ammoniac commence à partir de 200°C, ce qui explique l'instabilité du système catalytique, il a été reporté qu'il faut 4h de temps à 200 °C pour évacuer toute l'ammoniac [9]. La formation du propène serait attribuée aux protons qui restent dans le composé après le départ de l'ammoniac selon la réaction suivante :



A 250°C, le système catalytique serait sous une forme stable, $\text{H}_7\text{PMo}_{11}\text{MO}_{40}$, ce qui pourrait expliquer le régime stationnaire obtenu à cette température dès les premières minutes et la force d'acidité très élevée de ces composés.

Cette étude sur la décomposition de l'isopropanol en présence des solides de type $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ (PMo_{11}M) suggère que les sites redox favorisant la formation de l'acétone sont disponibles à basse température 150°C pour PMo_{11}Ni et le PMo_{11}Co , ils disparaissent au profit des sites acides favorisant la formation du propène lorsque la température de réaction augmente. La présence du cobalt et du nickel renforce le caractère oxydant du solide à basse température.

Ces résultats suggèrent également un classement des propriétés acido-basique et redox en fonction de la nature de l'élément de substitution à basse température (150°C). Ainsi, le caractère acide des différents sels varierait selon l'ordre suivant : $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ et le pouvoir redox dans le sens inverse.

Tableau 3 : Evolution des performances catalytiques des différent catalyseurs en fonction de la température de réaction

Catalyseurs	Température°C	Conversion %	Sélectivités %		
			Propène	Edip	Acetone
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	150	100	100	0,0	0,0
	200	100	99,0	0,0	1,0
	250	100	97,5	0,0	2,5
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	150	71,0	100	0,0	0,0
	200	90,0	99,9	0,0	0,6
	250	97,2	98,5	0,0	1,5
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{40}$	150	52,0	6,6	0,4	93,0
	200	67,0	91,0	0,3	8,6
	250	100	97,6	0,0	2,4
	400	100	97,1	0,0	2,9
$(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}$	150	71,4	72,2	0,0	22,9
	200	61,0	90,3	0,3	9,4
	250	93,3	93,3	0,0	6,4
$(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{40}$	150	68,5	54,5	0,0	45,5
	200	40,4	88,0	0,4	8,4
	250	100	97,2	0,0	2,8

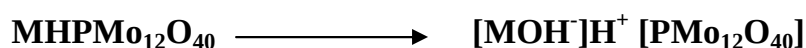
II-4-2. Etude des Sels mixtes $(\text{NH}_4)_{2,5} \text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe}$)

Les résultats de la réactivité des sels mixtes $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans la réaction de conversion de l'isopropanol sont regroupés dans le tableau 4. Ils montrent que la substitution des protons de l'acide PMo_{12} par Ni, Co ou Fe conduit à des modifications des performances catalytiques de PMo_{12} différentes de celles observées sur les catalyseurs $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$.

La différence du comportement catalytiques des sels PMo_{11}M et MPMo_{12} réside surtout à basse température (150°C). En présence de ces derniers, la déshydratation de l'alcool est la principale réaction, la sélectivité en propène varie entre 62,0 et 73,0% et celle de l'éther diisopropylique entre 5,0 et 7,0% en présence de MPMo_{12} contre (6,6 et 72,6%) et (0 et 0,4%) respectivement en présence de PMo_{11}M . L'acétone apparaît avec une sélectivité qui varie entre 20,0 et 32,0% et c'est le catalyseur à base de cobalt qui est le plus sélectif en acétone. Dans la série MPMo_{12} , le solide contenant du fer est le moins actif, contrairement aux catalyseurs PMo_{11}M , on note 39,0% de conversion contre 42,0 et 54,0% pour CoPMo_{12} et NiPMo_{12} respectivement. NiPMo_{12} et FePMo_{12} ont un comportement semblable, la sélectivité en propène est de l'ordre de 73,0% et celles de l'acétone et de l'éther de 20,0 et 7,0% respectivement.

Pour l'ensembles des sels MPMo_{12} , la conversion et la sélectivité en propène augmentent considérablement avec la température alors que les sélectivités en éther et en acétone subissent une diminution. Au delà de 150°C , la réaction de décomposition de l'alcool n'est pas influencée par la nature de l'ion du métal de transition. La conversion est pratiquement totale et la sélectivité en propène est supérieure à 93,0%.

A 250°C , le comportement catalytique des deux séries de catalyseurs est équivalent. Une conversion totale de l'isopropanol est observée avec une sélectivité en propène qui varie entre 93,0 et 100%. Ces résultats pourraient être attribués à la forte présence des sites de Bronsted provenant du départ de l'ammoniac à cette température (250°C) et des sites acides provenant de l'hydratation des ions du métal M selon le schéma suivant :



qui masqueraient les propriétés oxydantes des éléments de transition.

L'examen des courbes de la conversion de l'alcool en fonction du temps (Fig.4.2[a', b', c']) montre que la stabilité des systèmes catalytiques MPMo_{12} dépend de la température de réaction. A 150 et 200°C le régime stationnaire n'est atteint qu'après 2 heures de réaction alors qu'à 250°C l'état stationnaire est observé dès le début de la réaction. Ce résultat peut être attribué à la stabilité de la structure du MPMo_{12} à 250°C après l'évacuation de l'eau à des températures supérieures à 100°C et de l'ammoniac à des températures supérieures à 200°C.

Tableau 4 : Evolution des performances catalytiques en fonction de la température de la réaction des différents sels mixtes de formules $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Catalyseurs	Température(°C)	Conversion%	Sélectivités %		
			Propène	Edip	Acétone
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	150	100	100	0,0	0,0
	200	100	99,0	0,0	1,0
	250	100	97,5	0,0	2,5
NiPMo_{12}	150	54,1	73,8	6,8	19,4
	200	93,3	96,0	0,0	4,0
	250	100	98,2	0,0	1,8
FePMo_{12}	150	39,2	73,0	7,1	19,9
	200	100	98,0	0,0	2,0
	250	100	100	0,0	0,0
CoPMo_{12}	150	42,2	62,7	5,1	32,9
	200	100	92,5	0,0	7,5
	250	100	100	0,0	0,0

Les faibles surfaces spécifiques ($<36 \text{ m}^2/\text{g}$) des solides suggèrent que la réaction de décomposition de l'IPA se passe au sein du catalyseur dans la phase pseudo -liquide et non à la surface de ce dernier.

La spectroscopie Infra Rouge a montré que la structure de Keggin de l'espèce polyanionique est conservée pour l'ensemble des solides, ceci confirme la stabilité des catalyseurs à ces températures de réaction qui pourrait être attribuée à la présence d'eau provenant de la réaction de déshydratation de l'alcool.

L'ensemble des résultats obtenus sur la réactivité des deux séries de catalyseurs PMo_{11}M et MPMo_{12} dans la réaction de conversion de l'isopropanol ont mis en évidence les points suivants :

➤ la position de l'élément de transition dans le polyoxométallate comme contre-ion (position cationique) ou comme élément de coordination dans l'unité de Keggin (position anionique) a une influence sur les propriétés acido-basiques, redox et catalytique à basse température (150°C). PMo_{11}Ni et PMo_{11}Co ont un pouvoir oxydant plus important que celui de NiPMo_{12} et CoPMo_{12} . FePMo_{12} est beaucoup moins actif que PMo_{12}Fe alors que leur propriété acide est pratiquement la même.

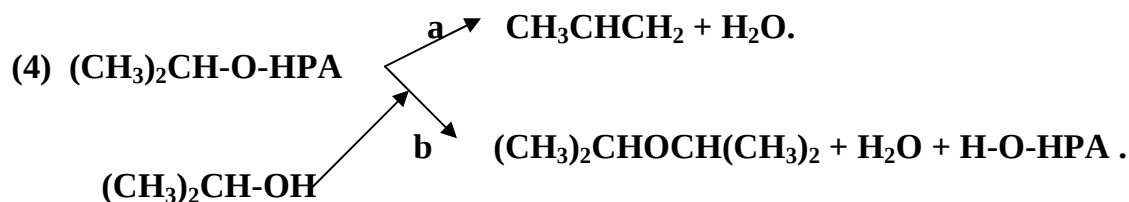
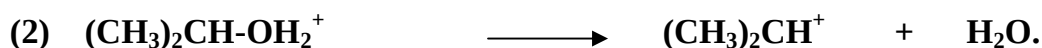
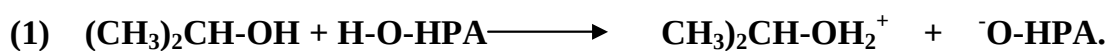
➤ la formation de l'éther diisopropylique, qui est un produit de basse température, est plus favorisée en présence des catalyseurs MPMo_{12} . Cette observation serait due à la surface spécifique plus importante de ces solides par rapport à celle de PMo_{11}M et au fait que la réaction de condensation se ferait à la surface du solide contrairement à la formation du propène qui aurait lieu au cœur du polyanion.

➤ la sélectivité en propène est généralement proportionnelle à l'activité catalytique et inversement proportionnelle à la sélectivité en éther. Cette observation indique l'existence de deux types de sites acides de force différente, les uns favorisent la formation du propène (sites acides forts) et les autres favorisent

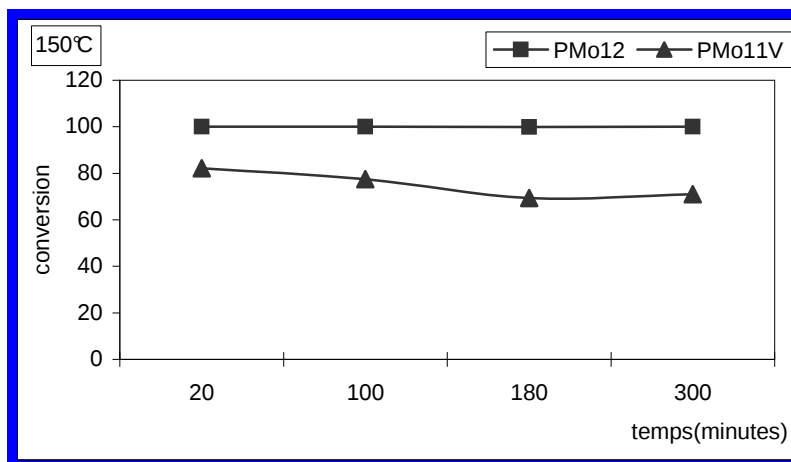
la formation de l'éther (sites acides faibles). Les sites acide faibles disparaissent au profit des sites forts lorsque la température de réaction augmente.

➤ la conversion et la sélectivité en propène augmentent avec la température de réaction pour les deux séries de polyoxométallate, ce qui indique que leur composition n'a aucune influence sur les différentes propriétés du catalyseur. C'est la forte présence des sites acides de Bronsted qui prédomine.

➤ Les étapes de la réaction de décomposition de l'isopropanol se résument comme suit :



La réaction de décomposition de l'isopropanol, bien qu'elle soit une réaction modèle pour évaluer les propriétés acido-basique, redox et catalytique des solides, ne permet pas dans le cas des polyoxométallates, que nous avons préparés, de différencier leur force d'acidité, donc leur pouvoir oxydant au delà de 150°C.



figure(4.1. a)

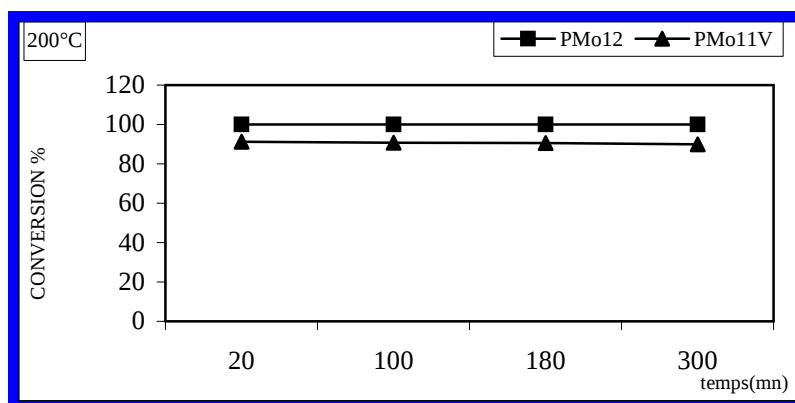
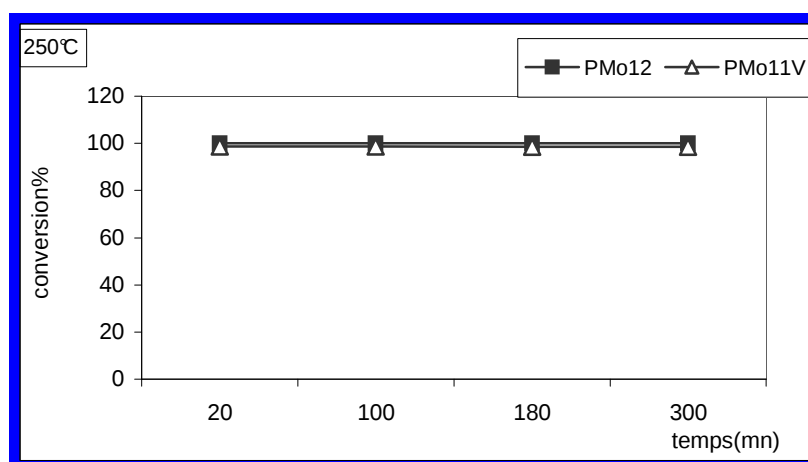
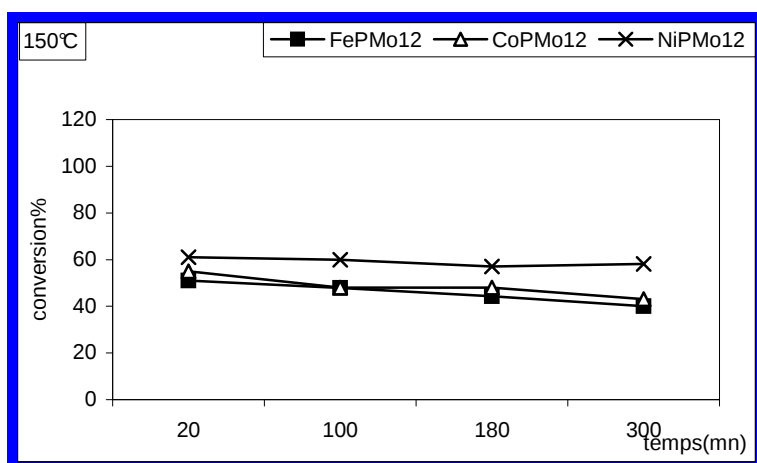


figure (4.1.b)

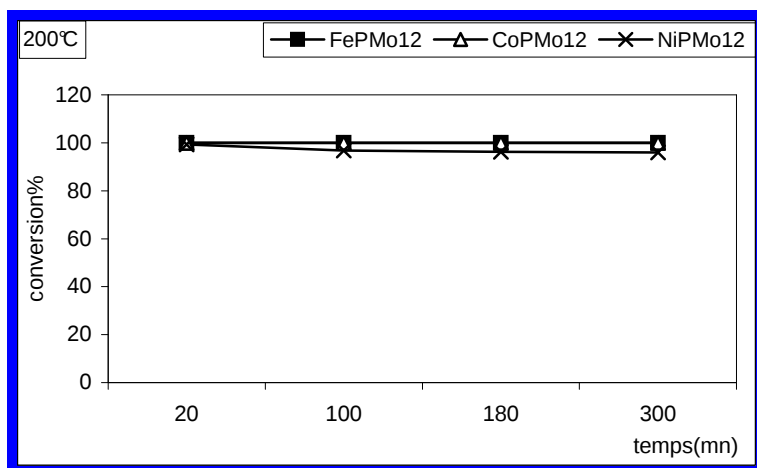


figure(4.1.c)

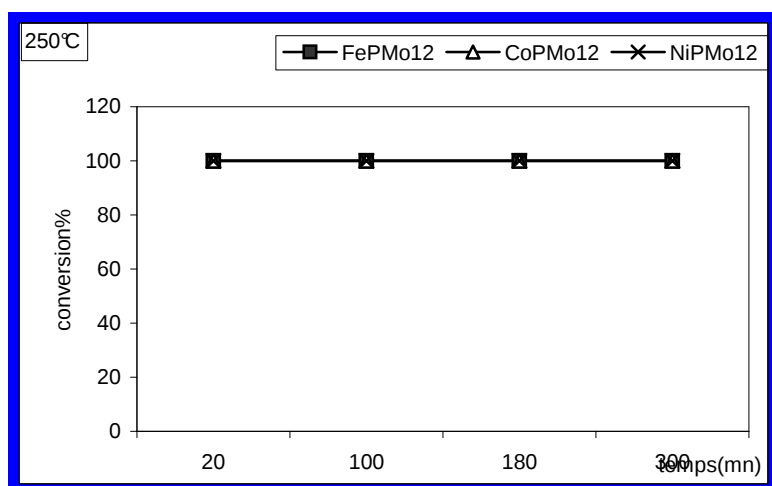
Figures (4.1[a,b,c]) : Evolution des conversions en isopropanol en fonction du temps à différentes températures de réaction. Catalyseurs : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.



figure(4.2.a')

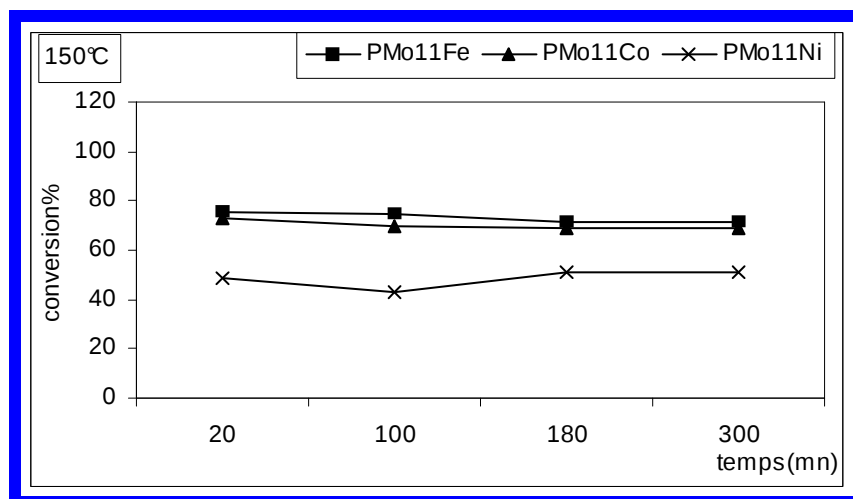


figure(4.2.b')

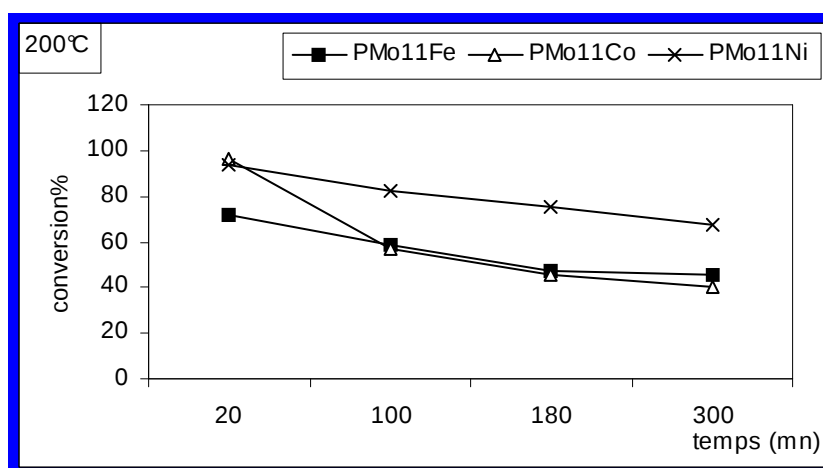


figure(4.2.c')

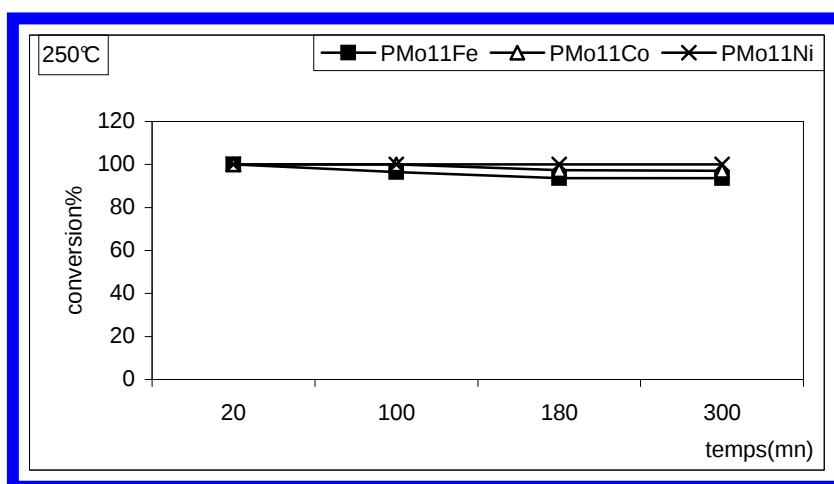
Figures(4.2[a',b',c']) :Evolution des conversions en isopropanol en fonction du temps à différentes températures de réaction. Catalyseurs : $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$



figure(4.1.d)



figure(4.1.e)



Figures (4.1[d,e, f]) : Evolution des conversions de l'isopropanol en fonction du temps à différentes températures de réaction. Catalyseurs $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$

Références :

- [1] C. Courtin, *Rev. Chim. Miner.*, 8 (1974) 75.
- [2] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launary, G. Herve and M. Fournier, *J. Chem. Phys.*, 92 (1995) 1442.
- [3] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université, U.S.T.H.B-d'Alger (1992).
- [4] M. Leyrie, M. Fournier and R. Massart, *CR. Acad. Sc. Paris*, 273(1971).
- [5] N. Musino, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1411 (1994).
- [6] C.R. Deltchef, M. Fournier, R Frank and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207.
- [7] R. Thouvenot, Thèse de Doctorat és Science, Paris (1983).
- [8] K. Eguchi, N. Yamazoe and T. Seiyama, *J. Catal.*, 83 (1983) 32.
- [9] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier à apparaître dans le journal de la SAC (2003).
- [10] A.Tanguy, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1998).
- [11] H. D'Amour and R. Allman, *Z. Krist.*, 143(1976)1.
- [12] C. Feumi-Jantou, Thèse de l'Université de Paris VI (1989).
- [13] N.Mizuno, D.J. Suh, W. Han and T.Kudo, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 114 (1996) 309.
- [14] S. Albonetti, F. Triffiro, F. Cavani, M. Gazzano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais and M. Guelton, *J. Catal.*, 132 (1994) 100.
- [15] J.B. Mc. Monagle and J.B. Moffat, *J. Colloid. Interface Sci.*, 101 (1984) 479.
- [16] A. Anwar and A.A. Abdel-chaffar, *J. Chim. Phys.*, 89 (1992) 681.
- [17] J.B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 169.
- [18] N. Essayem, G. Coudutiet, M. Fournier and J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) 223.
- [19] C.R. Deltchef, A. Aoussi, S. Launary and M. Fournier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 114 (1996) 331.
- [20] H. Orita, T. Habawa, M. Shimizu and K. Takehira. *Appl. Catal.*, 77 (1991) 133.
- [21] M. Sadou, C. Rabia and M.M. Bettahar and M. Fournier, *J. Soc. Alger. Chim.*, 10(2) (2000) 177.
- [22] H. Niiyama and E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Japan*. 44 (1971) 1739.

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES CATALYSEURS

Etant donné les faibles rendements obtenus jusqu'à présent dans l'ODH du propane et la plus grande réactivité du propène, par rapport au propane, constatée sur les systèmes catalytiques V_2O_5/TiO_2 qui est l'un des meilleurs avec $[NiMoO_4]$ [1] et $V-Mg-O$ [2,3], les systèmes catalytiques pouvant activer directement le propane en acroléine et/ou en acide acrylique ont été prospectés parallèlement. Ces voies directes conduisant aux composés oxygénés, même à un niveau de conversion assez faible, peuvent devenir moins coûteuses par rapport à la voie en trois étapes où l'acide acrylique est obtenu selon le schéma suivant :



Dans l'ODH du propane, les hétéropolyanions sont des catalyseurs intéressants, capables de fonctionnaliser le propane, comme l'ont constaté N.Boisdron [4] et F.Trifiro [5]. De bons résultats catalytiques sont annoncés dans le brevet déposé par Rohm et Haas en 1985 [6] sur des catalyseurs non revendiqués comme des HPA, mais dont la composition montre qu'ils le sont très probablement. La large gamme d'HPA connus ainsi que les multiples possibilités de modification des propriétés acido-basique et redox de ces catalyseurs permet d'escompter beaucoup d'espoirs dans l'amélioration de leurs performances catalytiques.

Dans ce chapitre la réaction d'oxydeshydrogénation du propane a été réalisée sur l'ensemble des solides synthétisés :

- Les acides : $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4PMo_{11}VO_{40}$, (**PMo₁₂**, **PMo₁₁V**)
- Les sels de type : $(NH_4)_6HPMo_{11}MO_{40}$ (**PMo₁₁M**) M= Ni, Co, Fe.
- Les sels mixtes : $(NH_4)_{2,5}M_{0,08}PMo_{12}O_{40}$ (**MPMo₁₂**) M= Ni, Co, Fe.

Afin d'étudier :

-l'influence de la substitution d'un atome de molybdène de l'unité de Keggin $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par un métal de transition M ($\text{M}=\text{V}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) et l'influence de la substitution des protons de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par des ions ammonium et des ions de transition M ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) sur les performances catalytiques de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

-l'influence de la température de la réaction sur l'évolution des performances catalytiques des HPA.

Tous les catalyseurs préparés ont été testés dans les mêmes conditions opératoires :

- avant chaque test catalytique, une nouvelle charge de 0,2g du catalyseur est prétraitée sous oxygène avec un débit de 40ml/mn à la même température que celle de la réaction pendant une heure.
- les températures de réaction étudiées sont : 380, 400, 420 et 450°C, elles correspondent au domaine de stabilité des sels et de la réactivité du propane.
- le mélange réactionnel est constitué de 20% de propane, 20% d'oxygène et de 60% d'azote. Ce dernier est utilisé comme diluant. Le débit total du mélange est de 40ml/mn.
- chaque test catalytique dure environs 5heures.

L'ODH du propane conduit dans nos conditions opératoires au propène, produit majoritaire, à l'acroléine, à l'acétone et aux produits en C_2 (éthane, éthylène). Les produits de décomposition totale (CO_2 , CO) ne sont pas observés.

I. ETUDE DE LA REACTIVITE DES ACIDES

Le tableau I.1 donne l'évolution des performances catalytiques des acides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à différentes températures de réaction.

Tableau I.1: Evolution des performances catalytiques des acides PMo_{12} et PMo_{11}V à différentes températures de réaction.

Catalyseur	Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
			propène	acétone	acroléine	C ₂
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	380	3,0	100	0,0	0,0	0,0
	400	4,0	100	0,0	0,0	0,0
	420	5,5	100	0,0	0,0	0,0
	450	7,4	96,7	0,0	1,5	1,8
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	380	5,0	98,0	0,0	2,0	0,0
	400	8,0	98,1	0,1	1,8	0,0
	420	2,5	93,0	0,0	7,0	0,0
	450	11,0	93,0	0,0	0,7	6,3

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'activité des deux acides est faible, elle augmente lentement avec l'élévation de la température, ainsi, la conversion du propane passe de 3,0 à 7,4% et de 5,0 à 11,0% lorsque la température augmente de 380 à 450°C en présence des acides PMo_{12} et PMo_{11}V respectivement.

En présence du PMo_{12} , le propène est le seul produit formé quelque soit la température du test catalytique. A 450°C, l'acroléine et les produits en C₂ apparaissent sous forme de traces. Le propène reste également le produit majoritaire pour l'acide PMo_{11}V , mais la sélectivité de ce dernier subit une légère diminution de 98,0 à 93,0% lorsque la température augmente de 380 à 450°C. Quant à la formation de l'acroléine, elle varie dans le sens inverse de celle du propène, ainsi sa sélectivité passe de 2,0 à 7,0 % quand la température augmente de 380 à 420°C.

A 450°C, l'acroléine est à l'état de traces (0,7%) et les produits en C₂ apparaissent avec une sélectivité de 6,3%.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la disparition des sites acides de Bronsted après traitement thermique, ce qui diminuerait fortement l'activité du solide, mais favoriserait la formation du propène. Il a été montré que les alcènes se formeraient sur des catalyseurs basiques ou neutres [7]. Il est à noter que les HPA commencent à se décomposer en un mélange d'oxydes au delà de 350°C. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par W.Ueda et coll. et L.Dermeche sur les mêmes systèmes catalytiques à 340 et 400°C [8,9]. Ils trouvent une faible conversion du propane (< 1 %) et des sélectivités en propène élevées 73,0% pour le PMo₁₂ et 91,0% pour le PMo₁₁V.

L'étude en fonction du temps montre que quelle que soit la température de réaction, on assiste à une diminution de l'activité des deux acides au cours du test catalytique (Fig : (I-1, I-2)). Ainsi, la conversion du propane est très importante en début de réaction en présence du solide à base de vanadium, elle est de 25,0% à 380°C et de 29,0% à 400°C et atteint 5,0 et 8,0% respectivement en régime stationnaire obtenu après 3h30mn de réaction. Cette diminution d'activité est attribuée à la perte des protons de l'acide suivie de sa décomposition. Ce résultat confirme la faible stabilité des acides.

La formation du propène est constante au cours du temps aux différentes températures de réaction en présence du PMo₁₂. Alors qu'en présence de PMo₁₁V, la distribution des produits de la réaction dépend de la température. Pour les températures 380 et 400°C, la sélectivité en propène subit une légère augmentation au cours du test tandis que celle de l'acroléine décroît progressivement. La stabilité des produits est atteinte après 3h de réaction. Au delà de 400°C, la formation des produits varie dans le sens inverse de ce qui a été observé précédemment. Le régime stationnaire est observé après 3h30mn de test à 420°C et seulement après 1h de réaction à 450°C (figures: I-3, I-4, I-5)

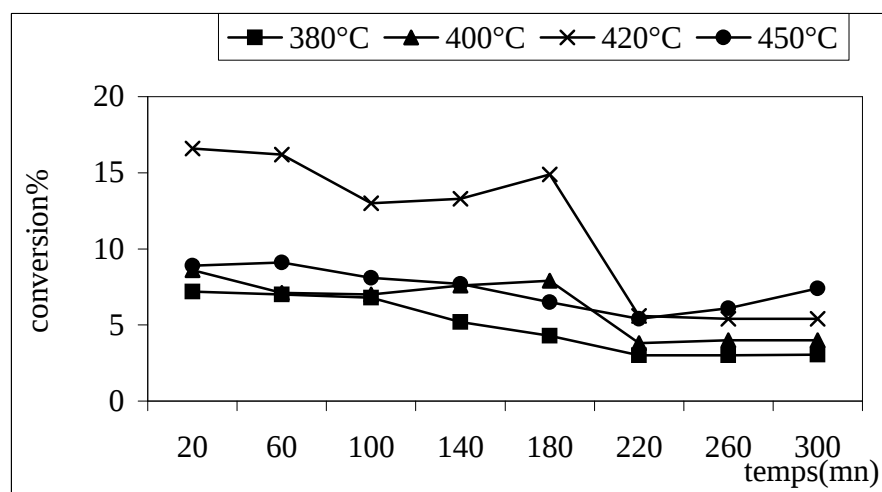


Figure I-1 : Evolution des conversions en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

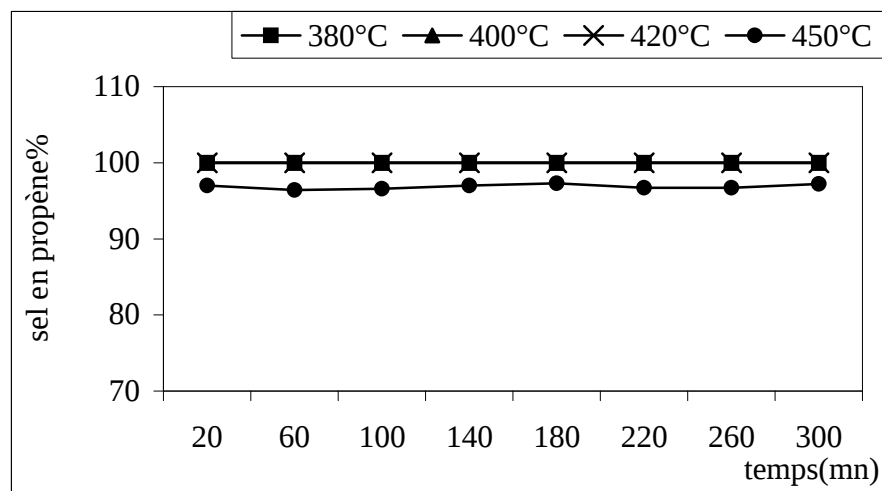


Figure I-3 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

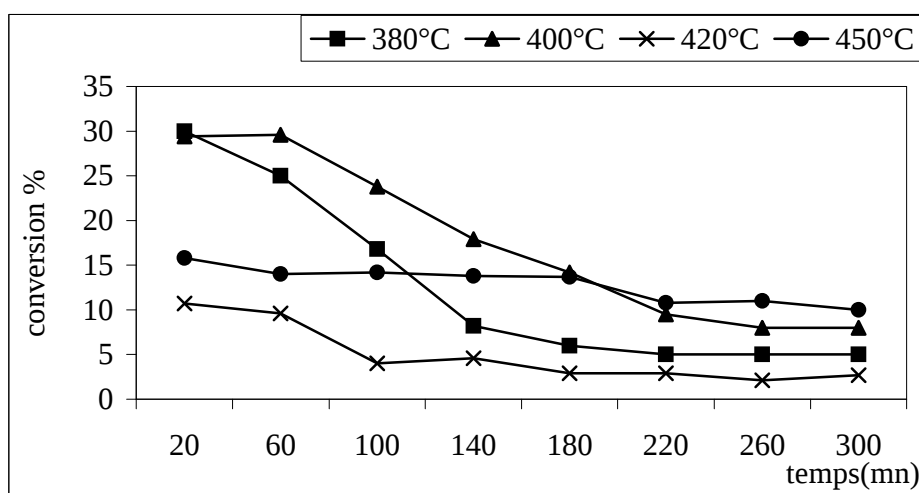


Figure I-2 : Evolution des conversions en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

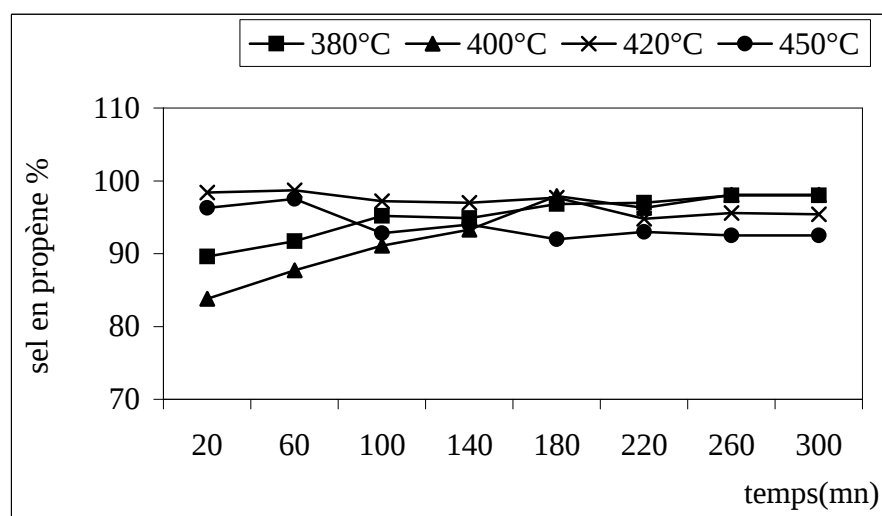


Figure I-4 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

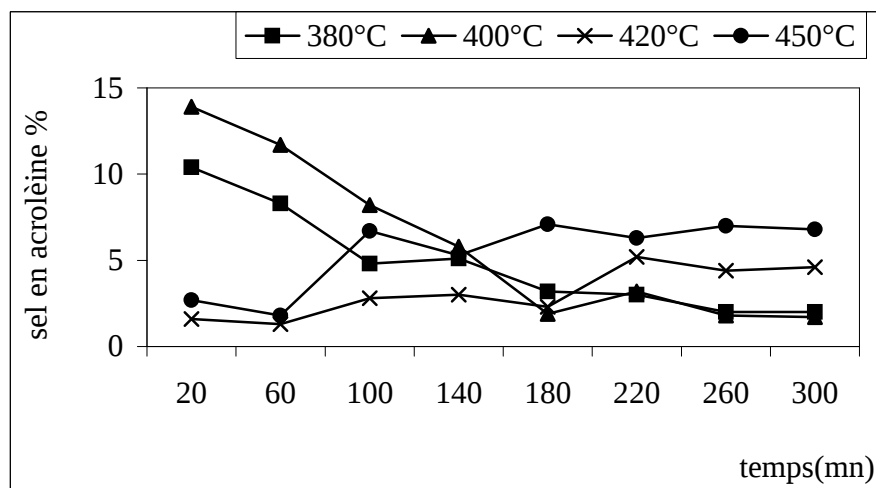


Figure I-5 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$.

II. ETUDE DE LA REACTIVITE DES SELS $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$

$\text{M} \equiv \text{Ni, Co, Fe.}$

II-1. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Ni

II-1.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Ni en fonction de la température de réaction

L'évolution des performances catalytiques du solide PMo_{11}Ni a été examinée en fonction de la température. Les résultats obtenus à l'état stationnaire sont regroupés dans le tableau II.1 et la figure II-1.

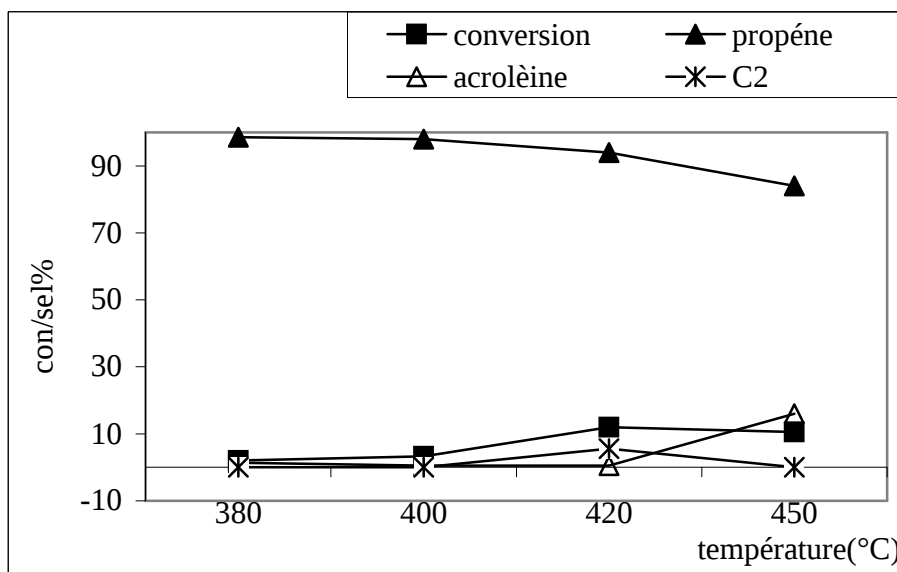
Tableau II.1 : Evolution des performances catalytiques du catalyseur PMo_{11}Ni à différentes températures de réaction.

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		propène	acétone	acroléine	C_2
380	2,0	98,6	0,0	1,4	0,0
400	3,5	98,0	1,5	0,5	0,0
420	12,0	94,0	0,0	0,5	5,6
450	10,5	84,0	0,0	16,0	0,0

Il ressort de ce tableau que la substitution d'un atome de molybdène de l'unité de Keggin par un atome bivalent Ni conduit à des modifications de l'activité au delà de 400°C. En effet, la conversion du propane à 420°C est de 12,0% contre 5,5 et 2,5% en présence de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ respectivement. Mais PMo_{11}Ni reste très sélectif en propène ($\geq 84\%$).

Contrairement à la conversion, les sélectivités des différents produits observés (propène, acroléine, acétone, C_2) varient peu dans le domaine de température 380 - 420°C, sauf pour les produits de craquage C_2 . En effet, la sélectivité de ces derniers est nulle à 380- 400°C et elle est de 5,6% à 420°C.

A 450°C, la sélectivité en propène diminue de 98,6 à 84,0% et celle de l'acroléine augmente de 1,4 à 16,0%, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de l'acidité du solide à cette température après le départ de l'ammoniac [10]. Il a été mentionné qu'un catalyseur acide favorise la désorption des produits oxygénés [9].



FigureII-1 : Evolution de la conversion et des sélectivités en produits de la réaction en fonction de la température de la réaction, catalyseur : P Mo₁₁Ni.

II-1.2. Evolution des performances catalytiques du P Mo₁₁Ni au cours du temps à différentes température de réaction

Les figures (II-2, II-3, II-4, II-5) montrent que la stabilité du solide dépend de la température du test , à 380°C , la conversion subit une chute très importante au cours du temps, elle était de 27,0% au début de la réaction, elle se stabilise à 2,0% après 4 heures de réaction. A 400°C, la diminution de l'activité est plus faible, l'état stationnaire est obtenu après 2 heures de test alors qu'à 420°C, la stabilité n'est observée qu'après 3 heures, la conversion qui était de 24,0% en début de réaction se stabilise à 12,0%.

Quant à la formation des produits de la réaction, elle est pratiquement constante au cours du temps, excepté à 400°C, où la sélectivité en propène augmente et celle de l'acroléine diminue, elles se stabilisent au bout de 2 heures, tandis que la formation d'acétone est constante.

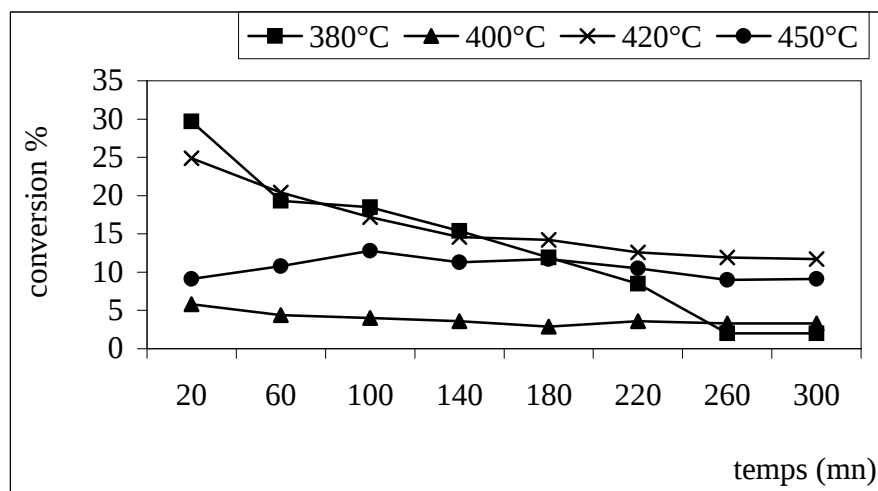


Figure II.2 : Evolution des conversions en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Ni .

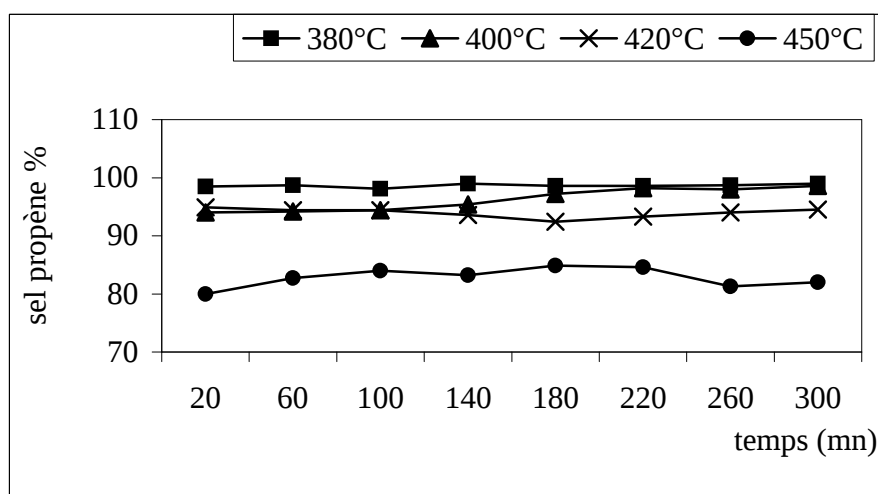


Figure II-3 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Ni .

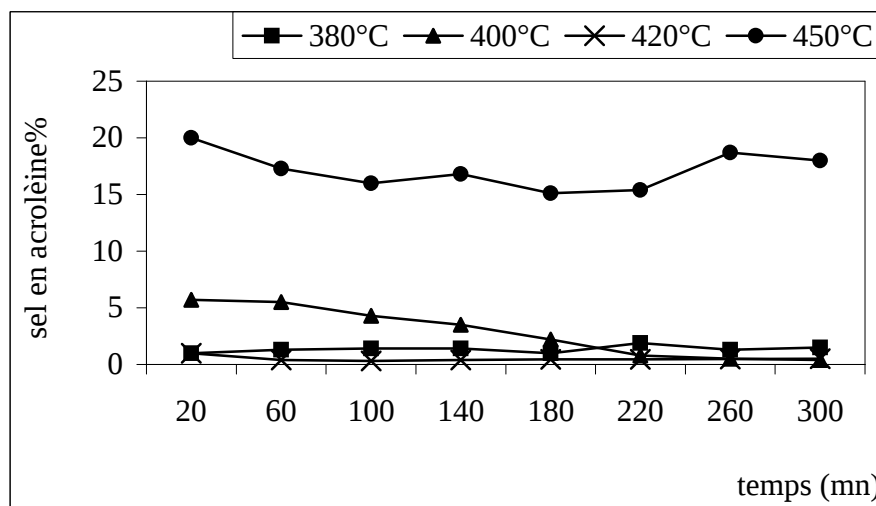


Figure II-4 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo₁₁Ni.

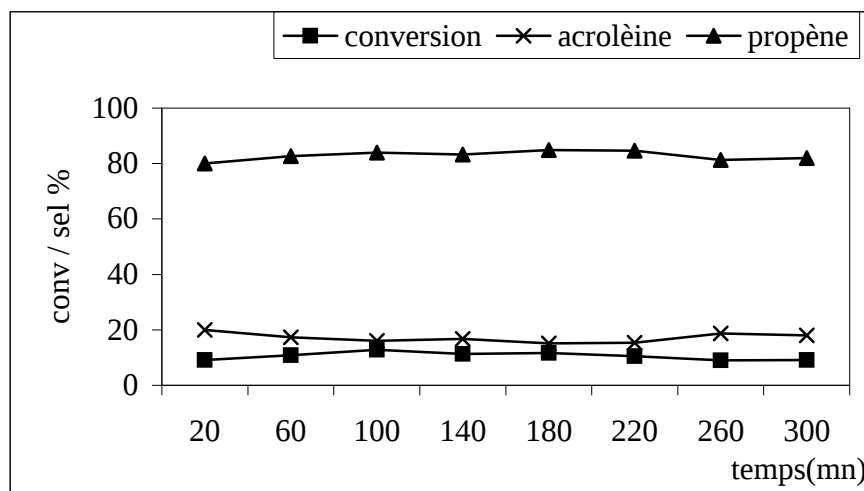


Figure II-5 : Evolution de la conversion et des sélectivités en produits de la réaction en fonction du temps à 450°C, catalyseur : PMo₁₁Ni.

La figure II-5 représente les performances catalytiques de PMo₁₁Ni au cours du temps. Il est à noter qu'à 450°C, la conversion et les sélectivités en propène et en acroléine sont pratiquement constantes au cours du temps. Ce qui suggère que ces deux produits se formeraient sur des sites différents en même temps selon des réactions compétitives. La stabilité du solide serait liée au fait qu'à cette température la présence de traces de MoO₃ observées par DRX et IR stabiliserait la structure de Keggin [11].

II-2. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Fe

II-2.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Fe en fonction de la température de réaction

Les résultats obtenus dans l'étude de la réactivité de PMo_{11}Fe dans l'ODH du propane, en balayant les différentes températures du test (tableau II.2) montrent une variation de conversion semblable à celle observée pour le PMo_{11}Ni , elle augmente de 2,0 à 15,0% lorsque la température passe de 380 à 420°C, mais à 450°C, la désactivation est très importante, la conversion passe de 15,0 à 3,0%, alors que la diminution est faible en présence PMo_{11}Ni (de 12,0 à 10,5%) .

Contrairement à ce qui a été observé avec PMo_{11}Ni , la sélectivité en propène augmente avec l'augmentation de la température, elle atteint les 100% à 420°C alors que celle de l'acroléine n'est que de 9,0% à 380°C, elle s'annule à 420°C.

Tableau II.2 : Evolution des performances catalytiques du catalyseur PMo_{11}Fe à différentes températures de réaction.

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		propène	acétone	acroléine
380	2,0	91,0	0,0	9,0
400	5,0	94,0	0,5	5,5
420	15,0	100	0,0	0,0
450	3,0	100	0,0	0,0

II-2.2. Evolution des performances catalytique du PMo_{11}Fe au cours du temps à différentes températures de réaction

La variation des conversions et des sélectivités au cours du temps a été suivie à différentes températures de réaction. La figureII-6 montre que la conversion

du propane suit une diminution progressive en fonction du temps quelle que soit la température du test, la perte d'activité est plus élevée à 380°C où la conversion était de 29,0% en début de réaction, elle se stabilise à 2,0% après 4 heures. Pour les autres températures, l'état stationnaire est atteint après 2 h, 3h 30, 1h 30 à 400, 420, 450°C respectivement.

A 380 et 400°C, la sélectivité en propène diminue lentement au cours du temps tandis que celle de l'acroléine augmente, la formation du propène est stabilisée après 3heures de temps à 91,0% de sélectivité et celle de l'acroléine à 9,0% (figures II-7, II-8, II-9). Au delà de 400°C, le seul produit formé est l'alcène (propène). La formation de ce dernier est constante au cours du temps

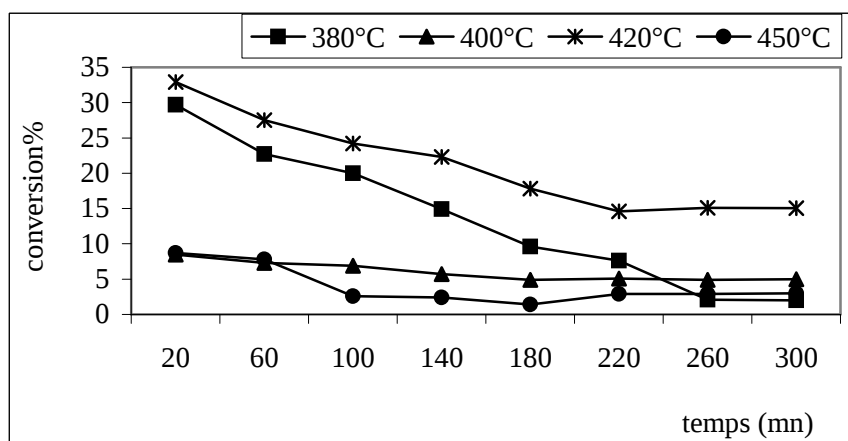


Figure II-6 : Evolution des conversions en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Fe .

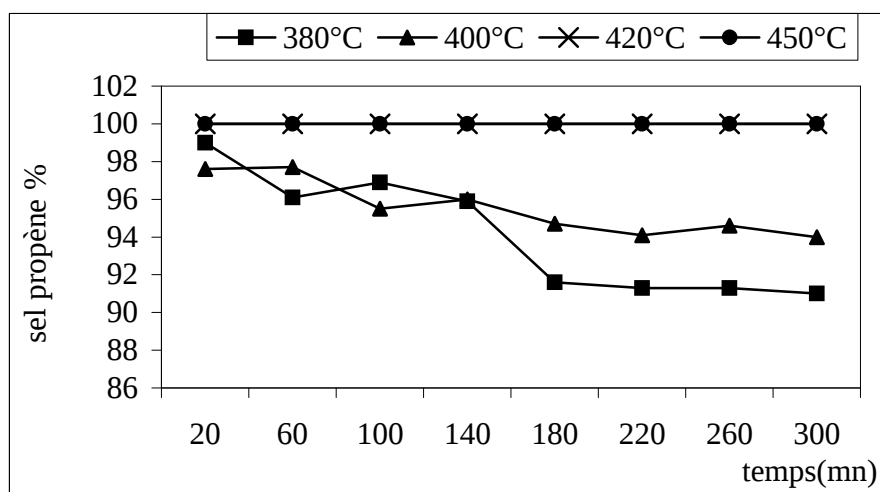


Figure II-7 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{P Mo}_{11}\text{Fe}$.

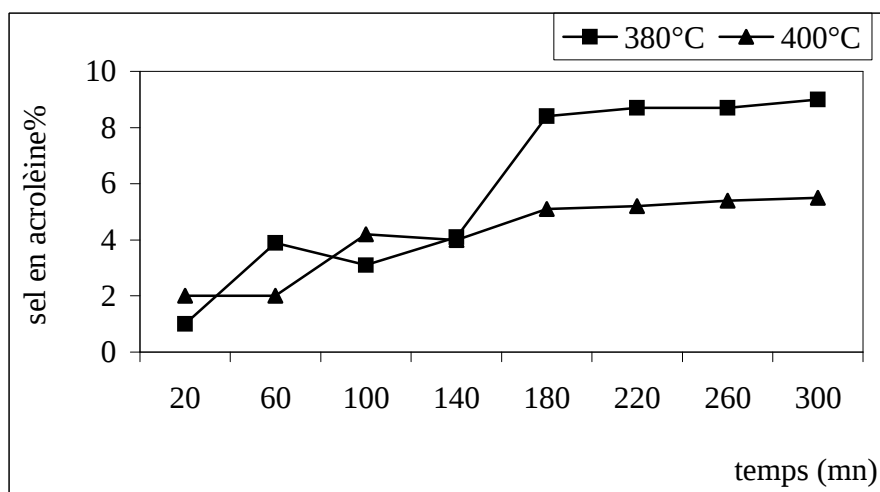


Figure II-8 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : $\text{P Mo}_{11}\text{Fe}$

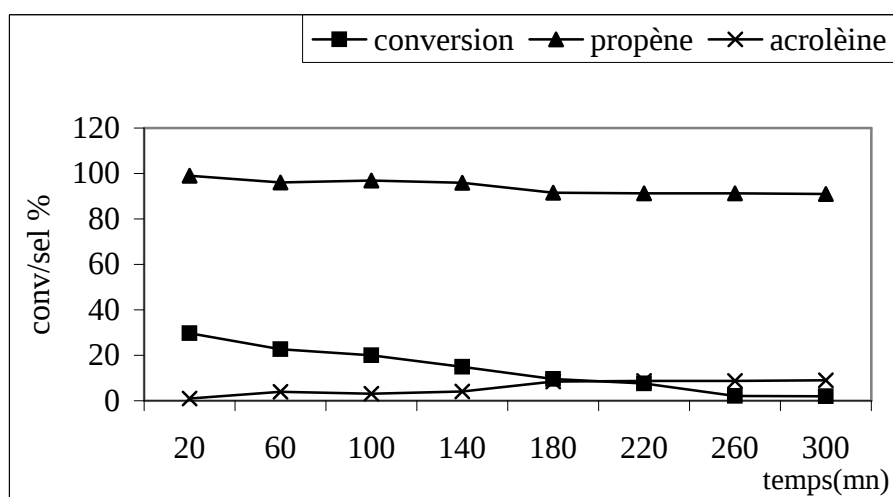


Figure II-9 : Evolution de la conversion et des sélectivités en produits de la réaction en fonction du temps à 380°C, catalyseur : PMo_{11}Fe .

II-3. ETUDE DU CATALYSEUR PMo_{11}Co

II-3.1. Evolution des performances catalytiques du PMo_{11}Co en fonction de la température de réaction

La substitution d'un atome de molybdène par un atome de cobalt conduit à des résultats semblables à ceux obtenus en présence du fer comme atome de coordination. Le tableau II.3 montre l'évolution du comportement catalytique du PMo_{11}Co en fonction de la température.

Tableau II-3 : Evolution des performances catalytiques du catalyseur PMo_{11}Co à différentes températures de réaction

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		propène	acétone	acroléine
380	0,2	97,0	0,0	3,0
400	6,0	98,2	0,0	1,8
420	8,5	100	0,0	0,0
450	1,5	100	0,0	0,0

Ces résultats montrent que PMo_{11}Co est le moins actif comparé aux autres sels de la même série quelle que soit la température de réaction. La conversion du propane suit une légère augmentation avec l'élévation de la température, elle atteint un maximum de 8,5% à 420°C. Quant aux produits de la réaction d'oxydation du propane, ils suivent exactement les mêmes variations que celles observées en présence de PMo_{11}Fe . Il est à noter que la sélectivité en acroléine est moins importante, elle est de 3,0% à 380°C et de 1,8% à 400°C.

II-3.2. Evolution des performances catalytique du PMo_{11}Co au cours du temps à différentes températures de réaction

L'évolution des performances catalytiques du PMo_{11}Co a été suivi au cours du temps à différentes températures du test catalytique. La conversion du propane décroît au cours du test quelque soit la température de la réaction, la chute est très importante à 380°C, elle passe de 23,0% au début de la réaction à 0.2% après environs 4 heures de test. Pour les autres températures, l'état stationnaire est observé après 3h30mn (figure(II-10)).

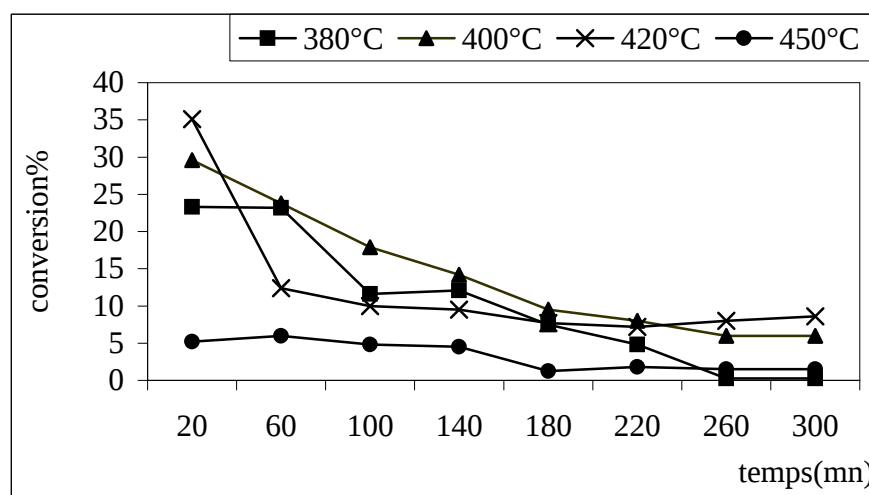


Figure II-10 : Evolution des conversion en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Co .

Les figures (II-11, II-12) montrent que les produits de l'ODH du propane sont pratiquement stables au cours du test catalytique dès les premières minutes du test et quelle que soit la température de réaction. A 400°C, la stabilité de la formation de l'acroléine et celle du propène sont obtenus après 1 heure de réaction..

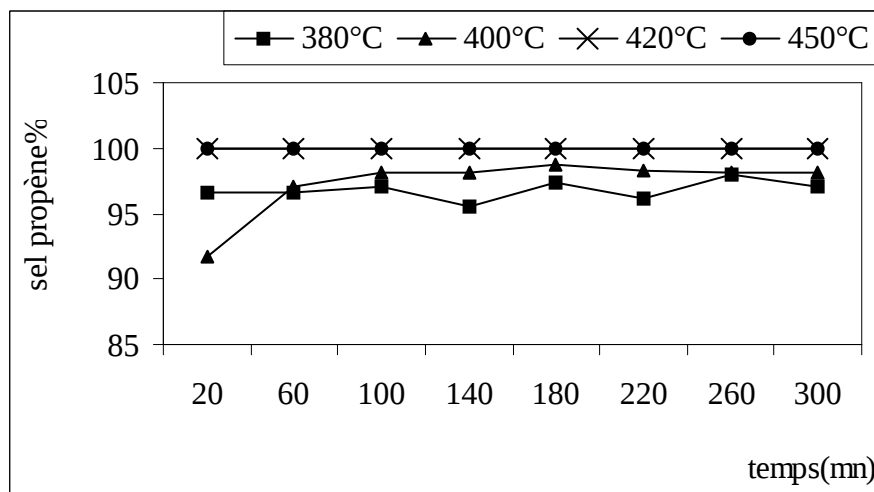


Figure II-11: Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Co .

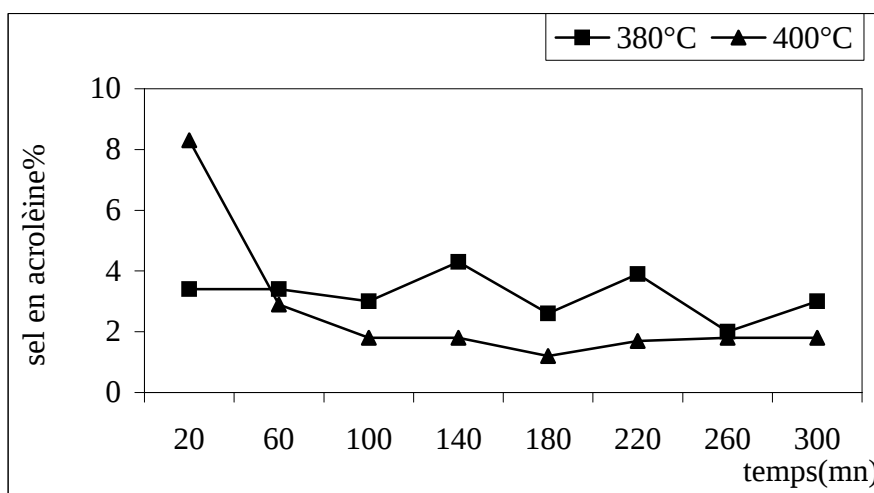


Figure II.12 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : PMo_{11}Co .

Il ressort de l'étude de cette série de sels de type PMo_{11}M , les principales observations suivantes :

-l'activité des sels PMo_{11}M augmente avec l'élévation de température, elle atteint son maximum à 420°C pour l'ensemble des solides, au delà de cette température, on assiste à une désactivation des solides qui pourrait être attribuée à un début de décomposition du polyanion comme le montrent les spectres IR de ces solides à 420°C (Chapitre III). La désactivation est moins prononcée en présence de PMo_{11}Ni .

-la substitution d'un atome de molybdène de l'unité de Keggin du système PMo_{12} par un atome d'un métal de transition ne conduit pas à des modifications importantes d'activité, sauf à 420°C . Quant aux sélectivités des produits, elles dépendent de la température et de la nature de l'ion de transition.

-le solide le plus actif à 420°C est PMo_{11}Fe avec une activité de 15,0%, il est également le plus sélectif en acroléine à 380°C (9,0% de sélectivité contre 1,4 et 3,0% en présence du PMo_{11}Ni et du PMo_{11}Co respectivement), alors qu'à 450°C , c'est PMo_{11}Ni qui est le plus sélectif en acroléine avec 16,0% de sélectivité.

-le propène est le produit majoritaire observé sur l'ensemble des solides PMo_{11}M quelle que soit la température, sa sélectivité est supérieure à 80% ; ce qui laisse penser que l'activation de la liaison C-H du propane nécessite en plus d'une forte acidité, un état réduit stable du catalyseur. En effet, il a été observé que la réduction de l'HPA est très importante après l'évacuation de l'ammonium sous forme de diazote [12].

-la faible sélectivité en acroléine par rapport à celle du propène confirme l'hypothèse de M. Baerns [13], qui suppose l'existence d'une réaction compétitive entre la formation du propène et celle d'un intermédiaire allylique, précurseur de la formation de l'acroléine.

-les faibles sélectivités en acroléine (3,0% sur PMo_{11}Co , 9,0% sur PMo_{11}Fe , 16,0% sur PMo_{11}Ni) obtenues avec de faible conversion rejoignent les données de la littérature [13].

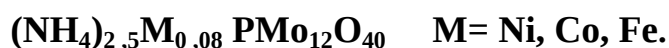
-d'après les analyses IR, la diminution des intensités des bandes de vibration $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ constatée après les tests catalytiques, est due à la réduction des ions $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ [14].

-la structure de Keggin est conservée jusqu'à 400°C. La bande P-O_a commence à disparaître à partir de 420°C et celle de MoO_3 à apparaître. Cette stabilité thermique est caractéristique des sels d'ammonium, elle est aussi liée à la présence des ions de transition.

-tous les catalyseurs étudiés ne conduisent pas à la formation de CO_x , ce qui montre que ces derniers sont dans un état partiellement réduit stable. Dans ce cas, les produits de dégradation se forment difficilement [15].

Les catalyseurs PMo_{11}M présentent des performances catalytiques appréciables (conversion : 8-15%, sélectivité en propène : 94-100% à 420°C), comparés aux oxydes mixtes tels que NiMoTe-O [16], $\text{SrMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ [17], $\text{AgMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ [17], qui conduisent à des sélectivités en propène variant entre 27 et 70% avec des conversions comprises entre 5 et 12% et des températures de réaction de 450 à 733°C.

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES SELS MIXTES



Les solides mixtes MPMo_{12} ont été étudiés dans les mêmes conditions opératoires.

III-1. ETUDE DU CATALYSEUR NiPMo_{12}

III-1.1. Evolution des performances catalytiques du NiPMo_{11} en fonction de la température de réaction

Les résultats obtenus dans la réactivité du solide ayant le nickel comme contre ion à différentes températures du test catalytique sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Evolution des performances catalytique du catalyseur NiPMo_{12} à différentes températures de réaction

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		propène	acétone	acroléine
380	7,5	84,0	1,0	14,9
400	8,0	89,0	0,0	11,0
420	20,0	94,6	0,0	5,4
450	2,0	99,2	0,0	0,8

La conversion du propane augmente de 7,5 à 20,0% lorsque la température passe de 380 à 400°C. Au delà de 400°C, la désactivation du catalyseur est importante, seuls 2% de conversion sont obtenus (figure III-1).

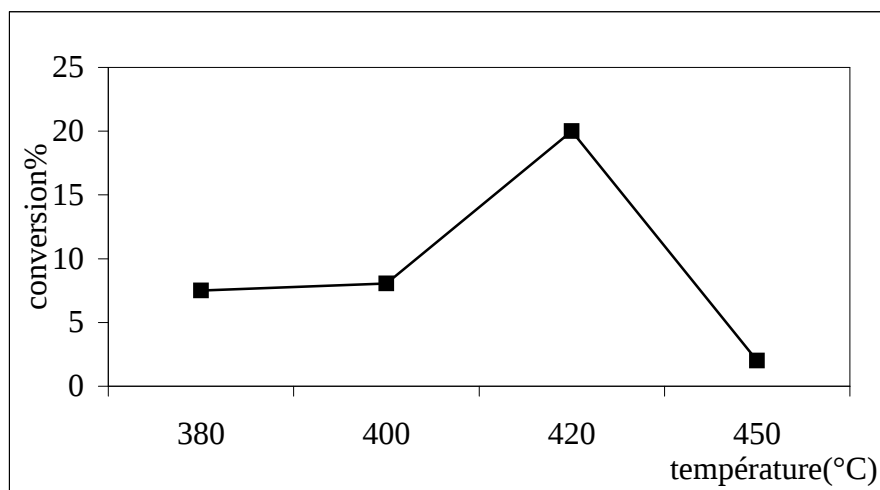


Figure III-1 : Evolution des conversion en fonction de la température de réaction, catalyseur NiPMo₁₂

Contrairement au PMo₁₁Ni, où l'acroléine n'est qu'à l'état de traces à 380 - 400°C, la présence du Ni comme contre ion conduit à une sélectivité de l'ordre de 13%. Cette dernière chute lorsque la température augmente, ainsi à 450°C, elle est observée à l'état de traces (<1%). Quant au propène, sa sélectivité augmente avec l'élévation de la température, elle atteint 99,2% à 450°C.

III-1.2. Evolution des performances catalytique du NiPMo₁₂ au cours du temps à différentes températures de réaction

L'évolution de la conversion et des sélectivités a été examinée au cours du temps à différentes températures du test catalytique.

A 380°C, l'introduction du nickel comme contre ion conduit à une stabilité dès les premières minutes de la réaction. Au delà de cette température, la conversion du propane diminue au cours du temps, mais la chute n'est pas aussi importante que celle observée en présence de PMo₁₁Ni et l'état stationnaire n'est établi qu'après environs 3 heures de test (figures III-2, III-3).

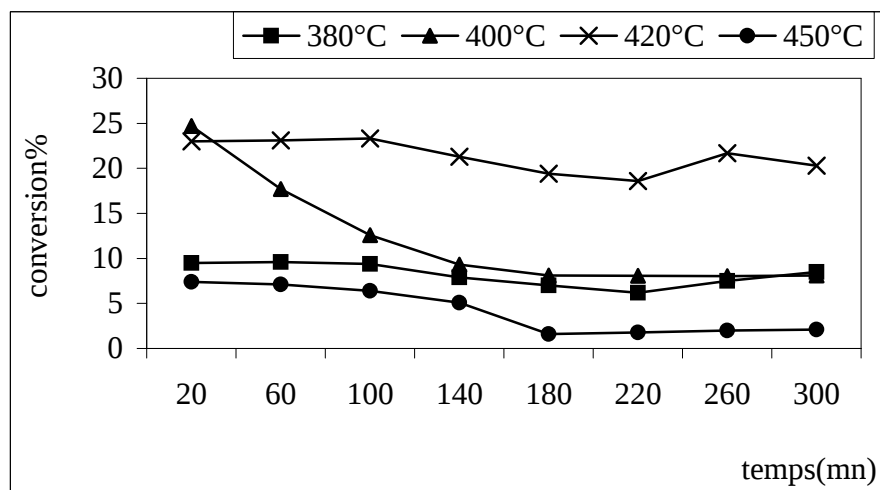


Figure III-2 : Evolution des conversion en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : NiPMo₁₂.

L'examen des courbes de sélectivité des figures III-3, III-4, III-5 montre qu'à 380 et 450°C, la formation du propène et celle de l'acroléine n'évoluent pratiquement pas au cours du temps, alors qu'à 400 et 420°C, la sélectivité en propène décroît en début de test puis augmente et celle de l'acroléine varie inversement. Au delà de 3 heures de réaction, la formation des deux produits se stabilisent.

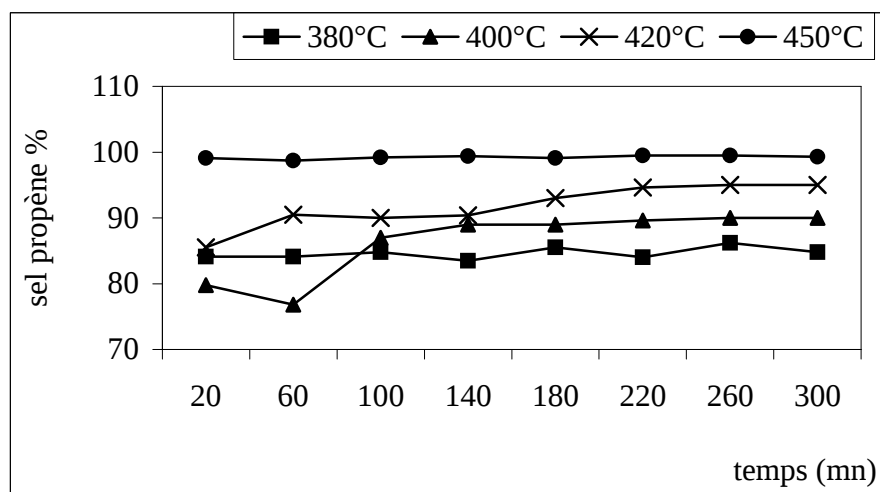


Figure III-3 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : NiPMo₁₂.

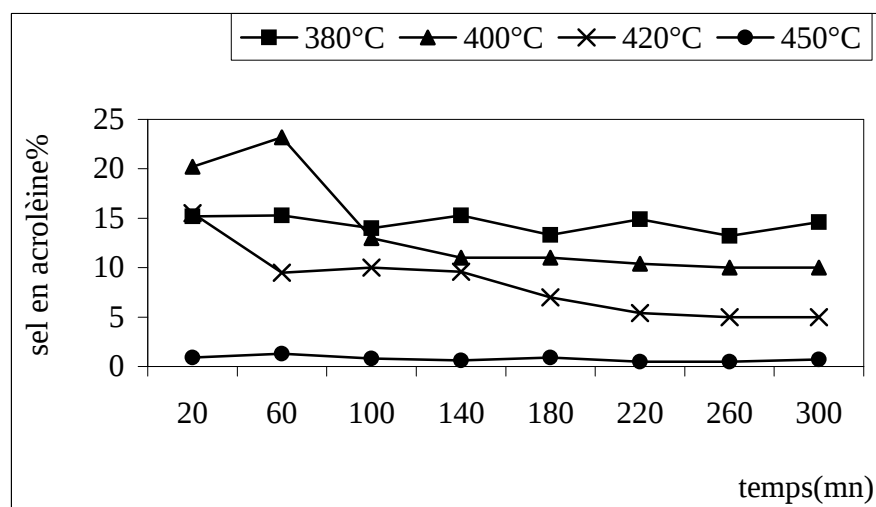


Figure III-4 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : NiPMo₁₂.

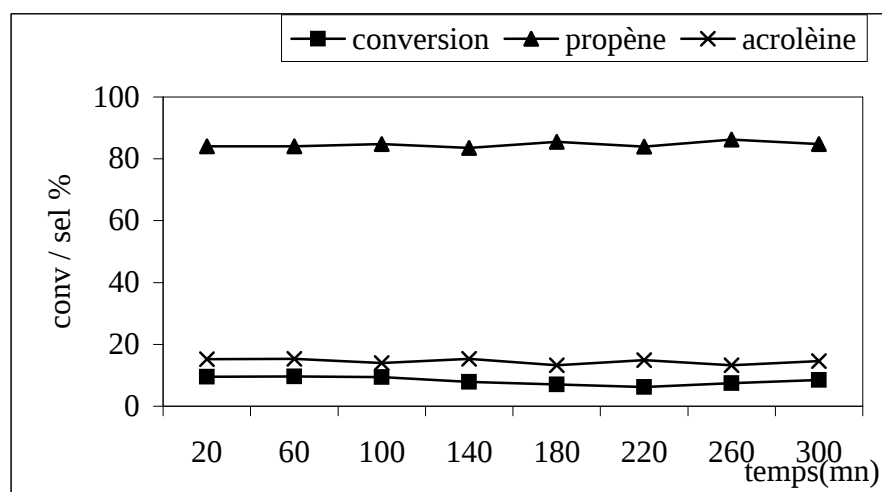


Figure III-5 : Evolution de la conversion et des sélectivités des produits de la réaction en fonction du temps à 380°C, catalyseur : NiPMo₁₂.

III-2. ETUDE DU CATALYSEUR FePMo₁₂

III-2.1. Evolution des performances catalytiques du FePMo₁₂ en fonction de la température de réaction

L'examen du tableau III.2 indique que, contrairement au NiPMo₁₂, l'activité de FePMo₁₂ diminue avec l'élévation de la température, elle décroît de 5 à 2,0% alors que celle de NiPMo₁₂ passe de 7,5 à 20,0%, lorsque la température passe de 380 à 420°C. Au delà de cette température, les deux solides ont un comportement similaire, ils sont pratiquement inactifs (conv. <3%) .

La sélectivité en propène est importante (76 - 100%) et varie peu en fonction de la température de réaction. La sélectivité en acroléine atteint un maximum de 24,0% à 400°C.

Tableau III.2 : Evolution des performances catalytiques du catalyseur FePMo₁₂ à différentes températures de réaction

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		propène	acétone	acroléine
380°C	5,0	95,0	0,3	4,7
400°C	5,5	76,0	0,0	24,0
420°C	2,0	85,0	0,0	15,0
450°C	0,3	100	0,0	0,0

III-2.2. Evolution des performances catalytiques du FePMo₁₂ au cours du temps à différentes températures de réaction

L'étude de la réactivité du FePMo₁₂ en fonction du temps , représentée sur les figures III-6, III-7, III-8 montre que la conversion du propane diminue au cours du temps, quelle que soit la température de la réaction, la stabilité n'est observée qu'après 3 heures de test.

Pour l'ensemble des températures examinées, les sélectivités en propène et en acroléine varient peu au cours du temps. La figure III-9 met en évidence la stabilité du catalyseur et le parallélisme entre la formation de l'acroléine et celle du propène à 400°C. Ces résultats suggèrent que ces deux produits se forment sur des sites différents.

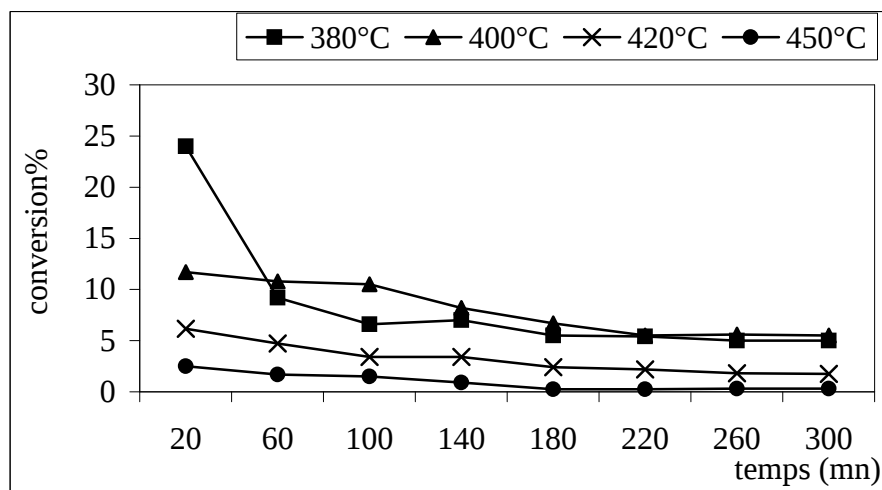


Figure III-6 : Evolution des conversion en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : FePMo₁₂.

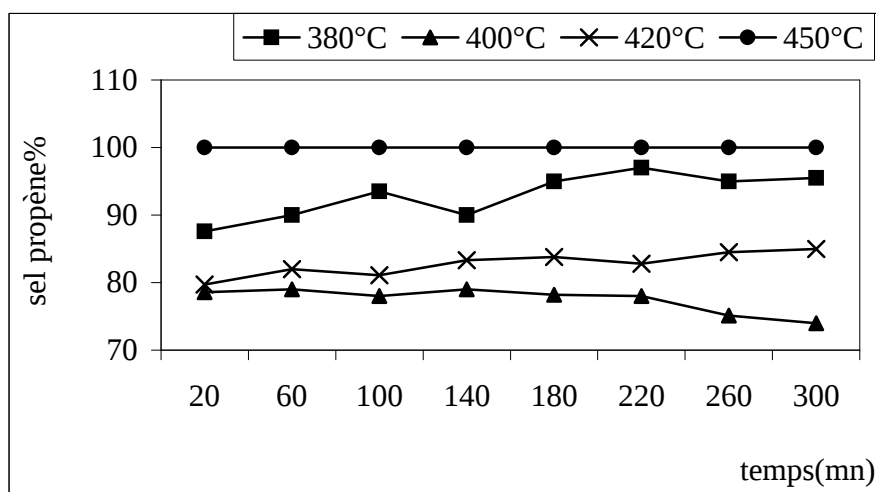


Figure III-7 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : FePMo₁₂

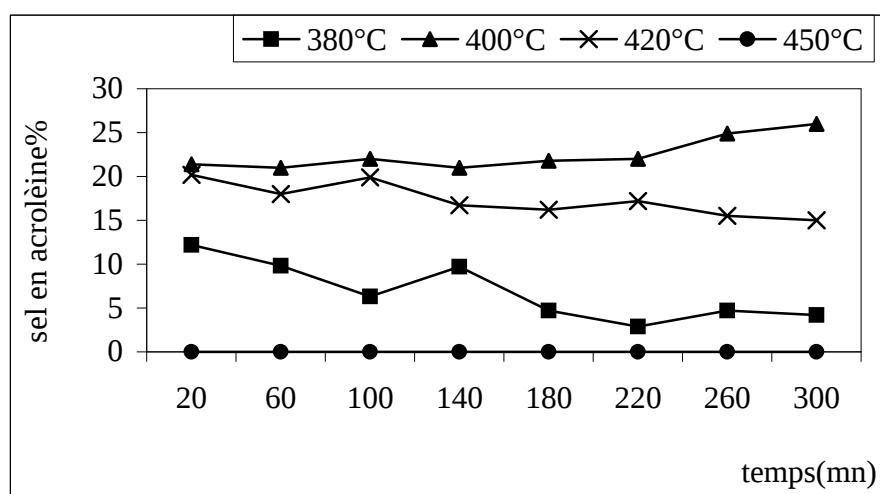


Figure III-8 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : FePMo_{12} .

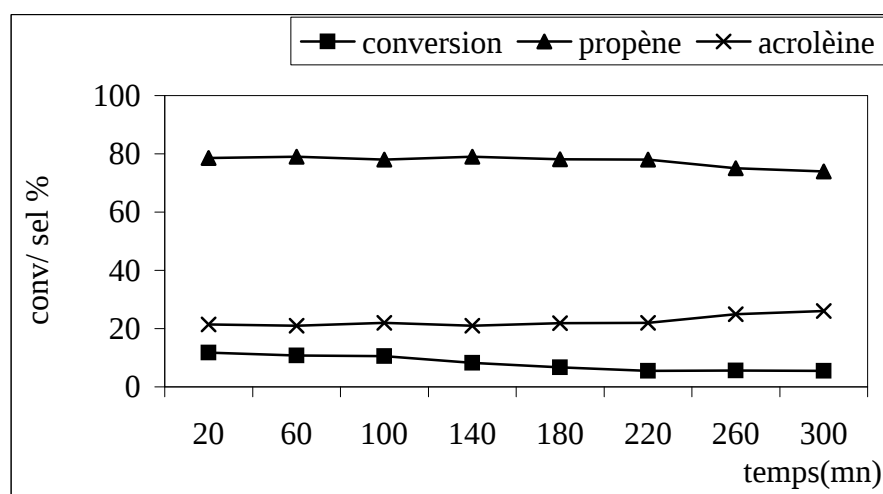


Figure III-9 : Evolution de la conversion et des sélectivités en produits de la réaction en fonction du temps à 400°C, catalyseur : FePMo_{12} .

III-3. ETUDE DU CATALYSEUR CoPMo₁₂

III-3.1. Etude de la variation des performances catalytiques CoPMo₁₂ en fonction de la température

FePMo₁₂ et CoPMo₁₂ ont des comportements catalytiques similaires. En effet, la conversion et la sélectivité en acroléine diminuent avec l'accroissement de la température alors que la sélectivité en propène augmente.

Il est à noter que CoPMo₁₂ est plus actif (11%) que les deux autres sels mixtes (5-7%) de la même série dans le domaine de températures 380 – 400°C. Il est également le plus sélectif en acroléine (45% de sélectivité à 400°C).

Tableau III.3 : Evolution des performances catalytiques du catalyseur : CoPMo₁₂ à différentes températures de réaction

Température (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
		propène	acétone	acroléine
380	10,0	79,0	0,6	20,4
400	11,5	54,6	0,0	45,4
420	3,0	100	0,0	0,0
450	1,2	100	0,0	0,0

III-3.2. Evolution des performances catalytique du CoPMo₁₂ au cours du temps à différentes températures de réaction

La diminution de l'activité CoPMo₁₂ au cours du test catalytique n'est pas très importante comparée aux autres sels, l'état stationnaire est obtenu après seulement 1 heure de test à 380, 400 et 450°C, et après 2heures à 420°C (figure III-10).

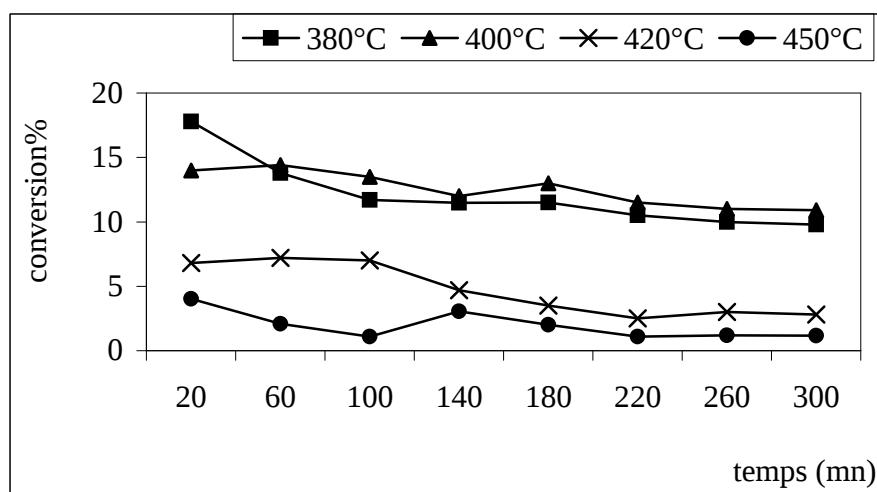


Figure III-10 : Evolution des conversion en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : CoPMo_{12} .

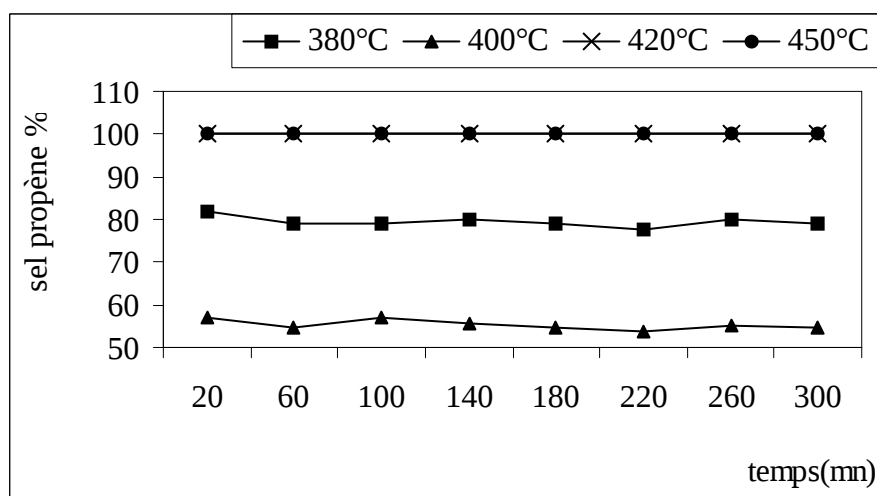


Figure III.11 : Evolution des sélectivités en propène en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : CoPMo_{12} .

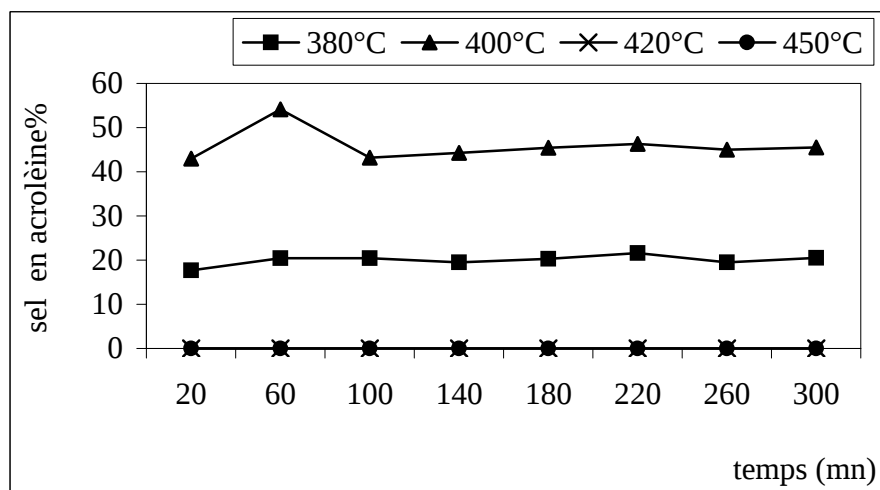


Figure III-12 : Evolution des sélectivités en acroléine en fonction du temps à différentes températures de réaction, catalyseur : CoPMo₁₂.

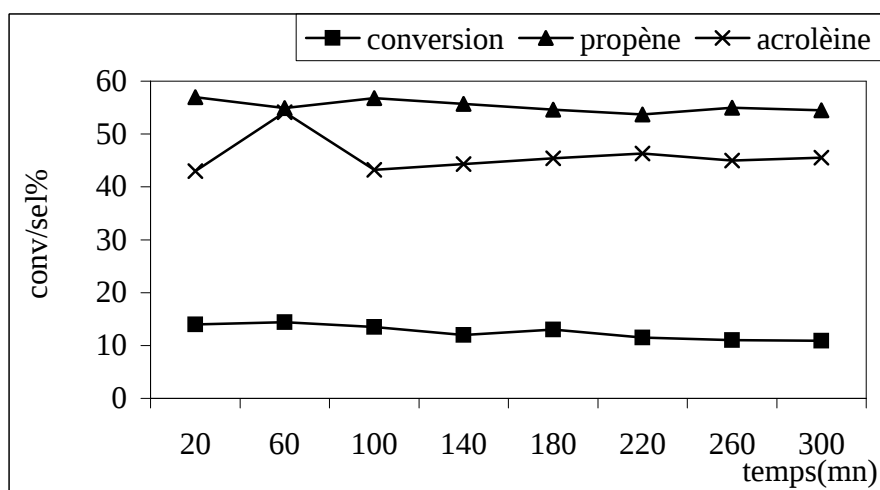


Figure III-13 : Evolution de la conversion et des sélectivités en produits de la réaction en fonction du temps à 400°C, catalyseur : CoPMo₁₂.

La substitution des protons de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par des ions ammonium et des ions de transition conduit à des modifications importantes de conversion du propane et de la distribution des produits de l'ODH du propane dans le domaine de températures étudié 380 – 450°C. Les observations les plus importantes sont les suivantes :

-les sels mixtes NiPMo_{12} et CoPMo_{12} sont plus actifs à basses températures 380 et 400°C que les sels PMo_{11}M et les acides. L'augmentation de la conversion pourrait être attribuée à la présence simultanée de l'ammonium et de l'ion de transition, comme contre ions, et à l'aire spécifique plus élevée de ces solides [15].

-la formation de l'acroléine est plus importante en présence des sels mixtes, le maximum de sélectivité (45%) est observé en présence du CoPMo_{12} à 400°C. Ce résultat suggère que ce solide est le plus acide, vu que la désorption de l'acroléine est plus favorisée sur des sites acides. Il n'y a pas de corrélation entre cette observation et celle constatée dans le test à l'isopropanol. Effectivement, tous les solides testés dans la réaction de décomposition de l'alcool conduisent uniquement à une déshydratation au delà de 150°C, ils ont donc tous la même acidité et ce test ne permet pas de faire la différence entre les catalyseurs.

-l'activité des sels MPMo_{12} diminue avec l'élévation de la température, mais elle est pratiquement stable entre 380 et 400°C. Au delà de ces températures, on assiste à une désactivation, excepté le solide à base du nickel qui a un comportement similaire à ceux des solides PMo_{11}M . Pour ce catalyseur, l'activité atteint son maximum à 420°C (20% de conversion). Cette désactivation est due à la décomposition progressive de ces solides à partir de 400°C, comme le montrent les spectres IR et DRX (figures : 5,10 Chapitre III). Ce qui conduit à une modification de leur propriétés acido-basiques et redox.

-l'effet des métaux de transition introduits comme contre-cation sur les propriétés rédox des HPA est lié au transfert d'électrons du molybdène de l'unité de Keggin vers le cation de transition. Leur structure électronique externe permet de

les utiliser comme réservoirs d'électrons. Ce transfert a été identifié pour la première fois par Kim et coll., ils l'ont relié à l'électronégativité du cation métallique [18]. Millet a montré que ce transfert d'électrons dépend aussi bien de la nature du métal que de sa coordinence et de la nature du ligand qui est l'anion de Keggin [19].

-l'absence des CO_x dans la déshydrogénation oxydante du propane en présence des sels mixtes MPMo_{12} serait liée à un état réduit stable de ces solides. Il a été montré que le départ de l'ammonium stabiliserait cet état réduit [20].

-l'élévation importante des sites acides de Bronsted des sels mixtes peut être expliquée par l'évacuation de l'ammonium et par la dissociation de l'eau de coordination des atomes de transition. Ces paramètres seraient responsables de la formation de l'acroléine [14].

Les résultats catalytiques des HPA obtenus à isoconversion ($\approx 10\%$) (tableau A) montrent que la position de l'élément (Ni, Co, Fe, V) de transition dans le polyoxométallate n'a aucun effet sur les propriétés catalytiques des solides. En position anionique (comme ion de coordination) ou en position cationique (comme contre cation), les catalyseurs sont très sélectifs en propène (84-100%) et seuls PMo_{11}Ni et CoPMo_{12} conduisent à la formation de l'acroléine (11-16%). Ces résultats suggèrent que ce comportement similaire serait lié à l'état réduit stable de Mo^V suite au départ de l'ammonium.

Tableau A : Valeurs des sélectivités des produits de la réaction à iso-conversion≈ 10% pour l'ensemble des catalyseurs étudiés dans la réaction de l'ODH du propane.

catalyseur	Conversion%	Sel propène%	Sel acroléine%	Sel C ₂ %
PMo ₁₁ V	11,0	93,0	0,7	6,3
PMo ₁₁ Ni	10,5	84,0	16,0	0,0
PMo ₁₁ Fe	15,0	100	0,0	0,0
PMo ₁₁ Co	8,5	100	0,0	0,0
NiPMo ₁₂	8,0	89,0	11,0	0,0
CoPMo ₁₂	11,5	54,6	45,6	0,0

Références :

- [1] C. Mazzochia, C. Aboumrad, C. Dragne, E. Tempesti, J. M. Hernan and G. Thomas, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 181.
- [2] M.A. Chaar, D. Patel and H.H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 463.
- [3] D.S.H. Sam, V. Soenen and J.C. Volta, *J. Catal.*, 123 (1990) 417.
- [4] N. Boisdron, Thèse de l'Université des Sciences Techniques de Lille. Flandres- Artois (1991).
- [5] G. Centi and F. Trifiro, *Catal. Sci. Tech. Porc.*, Tokyo Conference. 1st (1990) 225.
- [6] H. Kreiger and L.S. Kirch, US Patent, 4260822, to Rohm and Haas (1981).
- [7] M. A. Chaar, D. Patel and H. H. Kung, *J. Catal.*, 109 (1988) 483.
- [8] W. Ueda and Y. Suzuki, *Chem. Lett.* (1995) 541.
- [9] L. Dermeche , Thèse de Magister de l'USTHB (2002).
- [10] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier à apparaître dans le journal de la SAC (2003).
- [11] O. Watzenberg, D.T. Lynch, T. Haeberle and G.B. Butt, Elsevier Amsterdam, 68 (1991) 441.
- [12] N. Kiochi, N. Yoshihiko, S. Hiroshi and O. Motomsa, Ep Patent, 0418657 A2 (1991).
- [13] M. Bearns, O.V. Buyevskaya, M. Kubic. O. Ovsiter and O. Seel, *Catal. Today* 33 (1997) 85.
- [14] K. Eguchi, N. Yamazoe and T. Seiyama, *J. Catal.*, 83 (1983) 32.
- [15] A. Monnier Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et de Technologie de Lille(1995).
- [16] A. Kaddouri, C. Mazozochia and E. Tempesti, *Appl Catal.*, A.180 (1999)271.
- [17] L. Savary, G. Costentin, F. Maugi, J. El Fallah, F. Sluder and H. Ponceblanc, *J. Catal.*, 169 (1997) 287.
- [18] H.C. Kim, S.H. Moon, and W.Y. Lee, *Chem. Lett.* 447(1991)
- [19] C. M. Roch, J.M.M. Millet, C. R. Acad. Sci. Paris, *Chimie /Chemistry* 4 (2001) 321.
- [20] T. Yamaguchi, S. Yamamatsu, K. Kawakammi, Y. Suzuki and A. Aoshima commuication de Asahi Chemical Industry Co. Autumn Meeting of Japan Chemical Society (1991).

CONCLUSION

Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était d'améliorer les performances catalytiques de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ dans la réaction d'oxydeshydrogénation (ODH) du propane en introduisant un élément de transition, tel que Fe, Ni, Co en position cationique (comme contre-ion) ou en position anionique (en substituant un atome de molybdène de l'unité de Keggin) afin de moduler les propriétés acido-basique, redox et catalytiques et d'augmenter leur stabilité thermique..

Dans ce travail, trois séries de catalyseurs hétéropolyanioniques ont été préparées, les acides ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$), les sels de formule $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ et les sels mixtes de formule $(\text{NH}_4)_{2,5}\text{M}_{0,08}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ils ont été caractérisés par spectroscopie IR, diffraction des rayons X, leur surface spécifique a été mesurée par la méthode BET et leurs propriétés acido-basique, redox et catalytique ont été évaluées par la réaction de décomposition de l'isopropanol.

La réactivité de ces différents catalyseurs a été examinée dans la réaction de l'ODH du propane en fonction de la température de réaction et de la position de l'ion de transition dans le polyoxométallate (cationique ou anionique).

Les principaux résultats obtenus dans la caractérisation des solides sont :

- les spectres RX des acides qui cristallisent dans une structure triclinique, des sels MPMo_{12} dans une structure cubique et des sels PMo_{11}M dans une structure monoclinique sont semblables à ceux de la littérature. Après test à 420°C les spectres des catalyseurs NiPMo_{12} et PMo_{11}Ni montrent l'existence de phases correspondantes aux oxydes MoO_3 et P_2O_5 et NiO en plus de celles de l'hétéropolyanion qui pourraient être à l'origine de l'élévation de l'activité à cette température.

- l'analyse par spectroscopie Infra Rouge avant réaction a montré que tous les HPA synthétisés ont la structure de Keggin. Après test catalytique, les sels MPPMo_{12} commencent à se décomposer à partir de 400°C et les sels PMo_{11}M vers 420°C .

-la surface spécifique des solides dépend de la position de l'élément métallique (M) dans le polyoxométallate. Les surfaces de MPPMo_{12} ($8\text{-}35\text{m}^2/\text{g}$) sont supérieures à celles de PMo_{11}M ($9\text{-}17\text{m}^2/\text{g}$). Cette différence pourrait être liée à la méthode de préparation entre les sels MPPMo_{12} obtenus par précipitation à partir de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et les sels PMo_{11}M obtenus à partir d'un mélange de sels (sulfates) correspondants aux différents constituants du polyanion.

-dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, la position de l'élément de transition dans le polyoxometallate comme contre ion (position cationique) ou comme ion de coordination (position anionique) a une influence sur les propriétés acido-basiques, rédox et catalytiques de ces solides à basse température. A 150°C , PMo_{11}Ni et PMo_{11}Co ont un pouvoir oxydant plus important que celui de NiPMo_{12} et CoPMo_{12} . FePMo_{12} est beaucoup moins actif que PMo_{12}Fe alors que leur propriété acide est pratiquement la même. A 250°C , le comportement catalytique des deux séries de catalyseurs est équivalent, une activité totalement déshydratante quelque soit la nature et la position du métal de transition. Au delà de 150°C , le test à l'isopropanol ne permet pas de différencier les forces d'acidité des HPA.

-les tests catalytiques effectués sur la réaction de l'ODH du propane dans l'intervalle de températures ($380\text{-}450^{\circ}\text{C}$) conduisent principalement à la formation du propène, de l'acroléine avec des sélectivités inférieures à 46%, les autres produits tels que l'éthane, l'éthylène (notés C_2) et l'acétone ne sont observés qu'à l'état de traces alors que les oxydes de carbone CO et CO_2 ne se forment pas. Il ressort de cette étude les points suivants :

-le propène est le produit majoritaire, quelles que soient la nature et la position de l'élément de transition dans le polyoxométallate.

-la formation de l'acroléine est plus importante en présences des sels mixtes MPMo_{12} .

-les sels mixtes NiPMo_{12} et CoPMo_{12} sont plus actifs à basses températures 380 - 400°C que les sels PMo_{11}M .

-à 420°C le solide le plus actif de la série PMo_{11}M est PMo_{11}Fe , alors que pour les sels mixtes MPMo_{12} , c'est le solide à base du nickel qui est le plus actif avec 20% de conversion.

-l'ensemble des catalyseurs étudiés sont dans un état réduit stable d'où l'absence des produits de dégradation.

Il est à noter que les différents catalyseurs étudiés sont relativement actifs à basse température (400°C) et très sélectifs en propène comparés aux oxydes correspondants donnés dans la littérature.