

N° d'ordre : 21/2017-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

-----  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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

FACULTE DE CHIMIE



**Thèse de Doctorat en sciences**

présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur en Chimie**

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par FARIZA CHAM-LOUNIS

Suppléant

**Préparation, caractérisation et réactivité  
des sels  
phosphomolybdiques substitués**

Soutenue publiquement, le 16 Juillet 2017, devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> Saliha	GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Présidente
M <sup>me</sup> Chérifa	RABIA	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M <sup>me</sup> Amel	BENADDA	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M <sup>me</sup> Nassima	SALHI	Professeur à l'USDB	Examinatrice
M. Yassine	BESSEKHOUD	Professeur à l'ENSV	Examineur
M. Smain	HOCINE	Professeur à l'UMMTO	Examineur

PDF Create & Trial  
www.nuance.com

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

*Je remercie chaleureusement M<sup>me</sup> C. Rabia, qui a dirigé cette thèse avec beaucoup de compétences. Je lui suis très reconnaissante de l'aide scientifique et de ses grandes qualités humaines, pour sa confiance, sa compréhension, son savoir et surtout sa patience qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie très respectueusement M<sup>me</sup> S. Guermouche, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je suis très honorée de la présence dans mon jury de thèse de M<sup>me</sup> A. Benadda, Professeur à l'USTHB, de celle de M<sup>me</sup> N. Salhi, Professeur à l'USDB, ainsi que la présence de Mr V. Bessekhouad, Professeur à l'ENSV, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens à remercier également Mr S. Hocine, Professeur à l'UMMTO, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je suis heureuse de pouvoir exprimer ma reconnaissance à L. Dermèche pour ses précieux conseils qui ont enrichis mes recherches.*

*Enfin, je voudrais témoigner de ma sympathie à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce travail de thèse.*

SOMMAIRE

ABREVIATIONS .....	1
INTRODUCTION GENERALE .....	2

*Chapitre I***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE****GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES**

I. DEFINITION .....	4
II. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES .....	4
II. 1 Structure primaire .....	4
II. 2 Structure secondaire .....	7
III. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES .....	7
III. 1 Synthèse des hétéropolyacides .....	8
III. 2 Synthèse des hétéropolysels .....	8
IV. PROPRIÉTÉS DES POLYOXOMETALLATES .....	9
IV. 1 Propriétés acide .....	9
IV. 2 Propriété oxydante .....	10
V. COMPORTEMENT THERMIQUE DES POLYOXOMETALLATES .....	10
VI. APPLICATION DES POLYOXOMETALLATES EN CATALYSE .....	11
VI. 1 Théorie de Misono du comportement catalytique des POMs.....	11
VI. 2 Comportement catalytique des POMs dans la réaction d'oxydation .....	12
VI. 3 Exemple de réactions .....	14
VI. 4 Conversion des alcools .....	14
VI. 4. 1 Décomposition de l'éthanol .....	15
VI. 4. 2 Décomposition du propan-2-ol .....	17
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	19

---

---

*Chapitre II***PREPARATION ET CARACTERISATION DES SELS**

---

---

I. PREPARATION DES CATALYSEURS .....	25
I. 1 Synthèse de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .....	25
I. 2 Synthèse de $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ( X $\equiv$ Bi, Sb et Sn) .....	25
II. CARACTERISATION DES SELS SYNTHETISES A pH=0,4 .....	26
II. 1 Composition chimique .....	26
II. 2 Mesure de surface spécifique .....	27
II. 3 Spectroscopie Infra Rouge (IR) .....	27
II. 4 Spectroscopie Raman .....	29
II. 5 Spectroscopie UV-Visible .....	31
II. 6 Résonance magnétique nucléaire ( $^{31}\text{P}$ RMN) .....	33
II. 7 Analyse thermique .....	33
II. 8 Diffraction des rayons X .....	36
III. CARACTERISATION DES SELS SYNTHETISES A pH= 4 .....	38
III. 1 Spectroscopie Infra Rouge (IR) .....	38
III. 2 Spectroscopie Raman .....	39
III. 3 Spectroscopie UV-Visible .....	40
III. 4 Résonance magnétique nucléaire ( $^{31}\text{P}$ RMN) .....	40
III. 5 Analyse thermique .....	41
III. 6 Diffraction des rayons X .....	44
IV. CONCLUSION .....	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	48

---

---

*Chapitre III*

**REACTIVITE DES HETEROPOLYSELS DANS LA REACTION  
DE DECOMPOSITION DU PROPAN-2-OL**

---

I. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=0,4 .....	50
I. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur .....	50
I. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropylique (DIPE) et en acétone .....	52
I. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ .....	52
I. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$ .....	52
I. 2. 3 Catalyseur $\text{SbPMo}_{12}$ .....	55
I. 2. 4 Catalyseur $\text{SnPMo}_{12}$ .....	55
I. 3 Etude comparative des sels préparés à pH=0,4 .....	58
II. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=4 .....	59
II. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur .....	59
II. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropylique (DIPE) et en acétone .....	61
II. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ .....	61
II. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$ .....	61
II. 2. 3 Catalyseur $\text{SbPMo}_{12}$ .....	65
II. 2. 4 Catalyseur $\text{SnPMo}_{12}$ .....	65
II. 3 Etude comparative des sels préparés à pH= 4 .....	68
III. ETUDE COMPARATIVE DES SELS PREPARES à pH 0,4 et pH= 4 .....	70
IV. CONCLUSION .....	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	74

---

---

 Chapitre IV

 REACTIVITE DES HETEROPOLYSELS DANS LA REACTION  
 DE DECOMPOSITION DE L'ETHANOL
 

---

I. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=0,4 .....	76
I. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur .....	76
I. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropylique (DIPE) et en acétone .....	78
I. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ .....	78
I. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$ .....	78
I. 2. 3 Catalyseur $\text{SbPMo}_{12}$ .....	81
I. 2. 4 Catalyseur $\text{SnPMo}_{12}$ .....	81
I. 3 Etude comparative des sels préparés à pH=0,4 .....	84
II. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=4 .....	86
II. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur .....	86
II. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropylique (DIPE) et en acétone .....	88
II. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ .....	88
II. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$ .....	88
II. 2. 3 Catalyseur $\text{SbPMo}_{12}$ .....	91
II. 2. 4 Catalyseur $\text{SnPMo}_{12}$ .....	91
II. 3 Etude comparative des sels préparés à pH= 4 .....	94
III. ETUDE COMPARATIVE DES SELS PREPARES à pH 0,4 et pH= 4 .....	95
IV. CONCLUSION .....	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	98

---

CONCLUSION GENERALE .....	99
ANNEXE I : Techniques de caractérisation.....	102
ANNEXE II : Test catalytique .....	104

PDF Create & Trial  
www.nuance.com

---

## ABREVIATIONS

Abréviations	Significations
POM	Polyoxométallates
HPA	Hétéropolyanion (hétéropolyacide)
HPS	Hétéropolysel
DEE	Diéthyl éther
DIPE	Diisopropyl éther
MTBE	Méthyl tertio butyl éther
XPMo <sub>12</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> X <sub>y</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
BiPMo <sub>12</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2,988</sub> Bi <sub>0,004</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
SbPMo <sub>12</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0,75</sub> Sb <sub>0,75</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
SnPMo <sub>12</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,25</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
ICP	Induct ve Coupled Plasma ou Plasma à couplage inductif
SBET	Surface spécifique BET m <sup>2</sup> /g
T <sub>R</sub>	Température de réaction

*INTRODUCTION  
GENERALE*

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, la recherche a mis l'accent sur le développement de procédés catalytiques efficaces et respectueux de l'environnement. Les polyoxométallates avec leur propriété bifonctionnelle (acide et redox), solides non polluants et non corrosifs se sont avérés être des candidats qui peuvent répondre aux critères de la « chimie verte ».

Les polyoxométallates (POMs) sont des composés ioniques qui peuvent se présenter sous forme d'acide (hétéropolyacide : HPA) ou sous forme de sels solubles ou insolubles (hétéropolysel : HPS). Leurs propriétés redox et acide peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutifs et des besoins de la réaction. Les POMs ont l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide, catalyse redox et en photocatalyse, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Parmi, les différentes classes de POMs, la plus étudiée en catalyse est celle ayant la structure de Keggin.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés redox, acide et catalytique d'hétéropolysels de type Keggin de formule  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec X : Bi, Sb et Sn. Le choix des réactions s'est porté sur la décomposition des alcools, propan-2-ol et éthanol. Cette réaction très sensible à la nature du catalyseur. Ainsi les propriétés acides du catalyseur sont corrélées à la déshydratation de l'alcool en alcène et/ou en éther et ses propriétés oxydo-réductrice et/ou basique à la déshydrogénation de l'alcool en cétoné.

Les produits de décomposition des alcools sont des produits de base dans l'industrie chimique. Ainsi, le propène et l'éthylène, en raison de la présence de la double liaison, sont des produits de base dans les réactions d'addition, oxydation et de polymérisation... Les éthers diéthylique et diisopropylique sont des additifs oxygénés introduits actuellement dans les carburants pour augmenter les indices de cétane et d'octane respectivement. En plus, l'ajout des éthers permet d'assurer une meilleure combustion de l'essence et permet également de diminuer la quantité des produits organiques tels que les hydrocarbures aromatiques et les alcènes, en particulier C<sub>4</sub>- C<sub>5</sub>. L'acétaldéhyde (éthanal) est un produit de base dans les réactions de polymérisation, d'oxydation... et l'acétone est généralement utilisée comme solvant.

La thèse sera composée de quatre chapitres :

- le chapitre I portera sur une étude bibliographique qui décrira les généralités sur les polyoxométallates et leur application particulièrement en catalyse et dans la décomposition du propan-2-ol et celle de l'éthanol,
- le chapitre II sera consacré à la préparation des hétéropolysels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec X : Bi, Sb et Sn à pH=0,4 et à pH=4 et à leur caractérisation physico-chimique (spectroscopies IR, Raman, UV-visible, RMN du  $^{31}\text{P}$ , analyse thermique TG et ATD et diffraction des RX),
- le chapitre III portera sur la réactivité des catalyseurs dans la réaction de décomposition du propan-2-ol,
- le chapitre IV portera sur la réactivité des catalyseurs dans la réaction de décomposition de l'éthanol,
- une conclusion finale résumera les principaux résultats obtenus dans cette étude.

*ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE*

PDF CREATOR TRIAL  
WWW.NUANCE.COM

## GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

### I. DEFINITION

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène dont les premiers éléments sont connus depuis plus de deux siècles [1-7]. Ce sont des substances non toxiques et non odorantes de masses molaires élevées (2000 à 4000g/mole). Ils sont composés d'hétéropolyanions (notés HPA), de contre-ions (protons, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, cations organiques) et de molécules d'eau d'hydratation.

L'hétéropolyanion  $(X_xM_yO_z)^{n-}$  avec **M** généralement, le molybdène Mo(VI) ou le tungstène W(VI) et **X** appelé hétéroatome généralement, le phosphore P(V), arsenic As(V), silicium Si(IV), germanium Ge(IV) et le bore B(III). Il est obtenu à partir de la polycondensation acide des oxoanions  $[MO_x]^{n-}$  en isopolyanions  $[M_nO_y]^{n-}$  en présence d'un hétéroatome X. Le premier polyoxométallate fut synthétisé par Berzelius en 1826. Il s'agit du 12-phosphomolybdate d'ammonium, un précipité au sel de formule  $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$  obtenu par addition de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique. Plusieurs revues ont décrit la synthèse et les propriétés des polyoxométallates [8-13].

### II. STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES

La structure de l'hétéropolyanion  $X_xM_yO_z^{n-}$ , appelée structure primaire, est indépendante de la composition de l'hétéropolyanion et celle du polyoxométallate constitué de l'hétéropolyanion, du contre-ion et des molécules d'eau est notée structure secondaire [14]. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du degré d'hydratation [15].

#### II. 1 Structure primaire

En fonction du rapport X/M/O, différentes structures peuvent être obtenues (Fig. 1), dont les plus connues sont :

- structure de KEGGIN	$XM_{12}O_{40}^{n-}$	(1934) [16]
- structure d'ANDERSON	$XM_6O_{24}^{n-}$	(1937) [17]
- structure de LINKVIST	$XM_6O_{19}^{n-}$	(1952) [18]
- structure de DAWSON	$X_2M_{18}O_{62}^{n-}$	(1954) [19]

L'hétéropolyanion  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  est constituée d'un arrangement de douze atomes métalliques M autour de l'hétéroatome X. Ce dernier est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre et chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre. Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupement trimétallique  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . Dans cet édifice cristallin (Fig. 2), on distingue quatre types d'atomes d'oxygène :

- 4 atomes  $\text{O}_a$  constituant le tétraèdre  $\text{XO}_4$ . Chaque atome d'oxygène est lié à un groupement trimétallique  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ ,
- 12 atomes  $\text{O}_b$  assurant la liaison entre les groupements trimétalliques,
- 12 atomes  $\text{O}_c$  dont chacun commun à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique,
- 12 atomes  $\text{O}_d$  dont chacun d'eux est lié par une double liaison au métal M.

Les atomes d'oxygène  $\text{O}_b$  et  $\text{O}_c$  sont appelés oxygène pontant et ceux de  $\text{O}_a$  oxygène terminaux. Les atomes M ne sont pas au centre des octaèdres, mais sont déplacés vers les atomes d'oxygène terminaux  $\text{O}_d$  à cause de la présence de la double liaison  $\text{M}=\text{O}_d$  [20–22]. Comme le rayon de l'atome d'oxygène est supérieur à celui de l'ion métallique, les octaèdres obtenus sont très compacts [23]. La densité de charge négative, la plus élevée, est attribuée à l'oxygène terminal  $\text{O}_d$ .  $\text{O}_a$  se trouvant à l'intérieur de l'anion de Keggin, conduit à des liaisons  $\text{M}-\text{O}_a-\text{X}$  longues et faibles.

Il existe plusieurs isomères de l'hétéropolyanion  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  notés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  [24].

- La structure de Keggin décrit l'isomère  $\alpha$  [25].
- Une rotation de  $\pi/3$  de l'un des quatre groupements  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  donne l'isomère  $\beta$ , confirmée par Sasaki [26] lors d'une étude effectuée sur l'ion  $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ .
  - Une rotation de  $\pi/3$  de deux fragments  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  parmi les quatre donne l'isomère  $\gamma$ . Ce dernier a été isolé par Tézé *et coll.* [27] en 2001.
  - Une rotation de  $\pi/3$  de trois fragments  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  donnerait naissance à l'isomère  $\delta$  [28].
  - Une rotation de  $\pi/3$  de tous les fragments conduirait à l'isomère  $\epsilon$ , appelé aussi anti-Keggin imaginé au départ par Johansson [29] et repris par Contant *et coll.* [30].

Les POMs les plus étudiés et dont les applications se développent de plus en plus, sont ceux dont la structure se rapporte à celle dite de Keggin (isomère  $\alpha$ ). Keggin [31] détermina la structure de l'acide 12-phosphotungstique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ),  $29\text{H}_2\text{O}$  par diffraction des RX, en 1934, proposée auparavant par Pauling en 1930 [32].

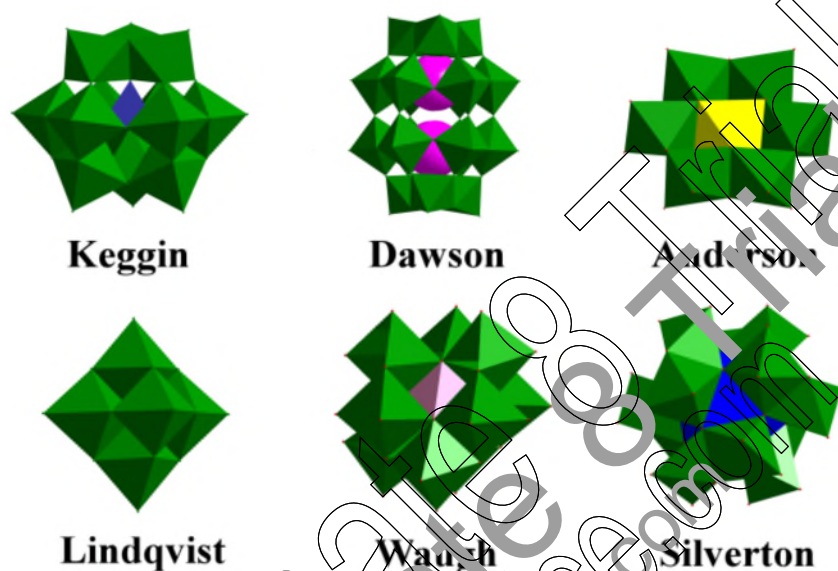


Figure 1 : Différentes structures de l'hétéropolyanion  $\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z^{n-}$



Figure 2 : (a) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique  $\text{M}_3\text{O}_{13}$   
(b) Structure de l'hétéropolyanion  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  de Keggin

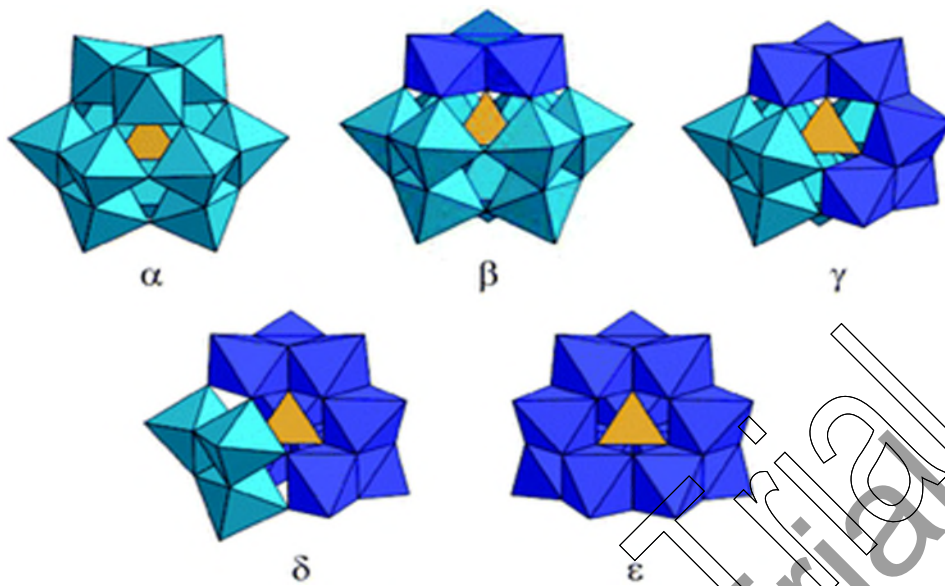


Figure 3 : Différents isomères de l'anion  $(XM_{12}O_{40})^{3-}$  [24]

## II. 2 Structure secondaire

La structure du polyoxométallate, dite secondaire contrairement à celle du polyanion dépend fortement du degré d'hydratation et de la nature du contre-ion.

Les hétéropolyacides hydratés à  $13H_2O \cdot (H_3XM_{12}O_{40})$  et les hétéropolysels solubles correspondant aux petits cations ( $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $C^{2+}$ , ...) ont une structure peu symétrique triclinique ou monoclinique. La déshydratation partielle de ces composés entraîne une diminution du volume de la maille et ainsi une augmentation de la symétrie du réseau en symétrie quadratique ou cubique [33]. Dans le cas où les contre-ions sont de gros cations ( $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , ...), conduisant à des sels peu solubles, la structure du polyoxométallate présente une grande symétrie, le réseau est cubique, quel que soit le degré d'hydratation.

## III. SYNTHÈSE DES POLYOXOMETALLATES

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

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



### III. 1 Synthèse des hétéropolyacides

#### - Synthèse des acides $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Les acides  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  [34–37] et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [34] se préparent à partir de la dissolution en milieu fortement acide de leur sel de sodium  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  respectivement. L'isolement de l'hétéropolyacide (HPA), soluble dans l'eau, se fait généralement par une extraction à l'éther. Cette méthode connaît des inconvénients tels que le faible rendement et la grande quantité des résidus formés [13]. Cependant, le produit obtenu est très pur.

### III. 2 Synthèse des hétéropolysels

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

#### III. 2. 1. Sels du groupe A

Les contre-ions sont des métaux de petite taille ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...). Ils sont préparés par addition de leur sel (chlorure, nitrate, sulfate...) à une solution aqueuse de l'hétéropolyacide dans les rapports stœchiométriques. Le sel est ensuite récupéré par cristallisation à froid [13].

#### III. 2. 2. Sels du groupe B

Les contre-ions sont de gros cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ...), conduisant à des sels insolubles. La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel à partir d'une solution contenant l'hétéropolyacide et le cation sous forme de chlorure, nitrate ou sulfate... [13].

#### III. 2. 3 Sels mixtes $\text{A}_x\text{M}'_y\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$

Les sels mixtes  $\text{A}_x\text{M}'_y\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  avec  $\text{A} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$  et  $\text{M}' = \text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ..., sont préparés à partir des sels de nitrate (chlorure ou sulfate...) de l'élément  $\text{M}'$ , de l'acide  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $13\text{H}_2\text{O}$  et du chlorure d'ammonium (césium ou potassium) dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est séché sous vide à  $50^\circ\text{C}$  [38].

### III. 2. 4 Sels substitués $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$ avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$

Les sels de formule  $(\text{NH}_4)_6\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{40}$  où un atome de molybdène est substitué par le Co, Fe ou Ni sont synthétisés à partir d'un mélange de paramolybdate d'ammonium, des acides  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et des sulfates  $\text{MSO}_4$  auquel on ajoute des nitrates d'ammonium pour précipiter les sels. Afin d'éviter la formation du 6-molybdonickelate, la synthèse est effectuée à  $0^\circ\text{C}$  [39].

### III. 2. 5 Synthèse des sels acides $\text{H}_{3-2x}\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les sels  $\text{H}_{3-2x}\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  avec  $x$  variant de 0,25 à 1,5 sont préparés en deux étapes. La première consiste à synthétiser le sel  $\text{Ba}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  par précipitation à partir d'une solution d'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de l'hydroxyde de baryum  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  [40] dans des rapports stœchiométriques suivant l'équation 1. La seconde étape réside en la substitution des ions  $\text{Ba}^{2+}$  par des ions  $\text{M}^{n+}$ . ( $\text{M} : \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn} \dots$ ). Le sulfate de baryum précipite suivant l'équation 2. Après filtration, le filtrat est séché à  $50^\circ\text{C}$  sous vide à l'aide d'une balaie vapeur. Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieur. Les sels  $\text{H}_{3-2x}\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont solubles.



## IV. PROPRIÉTÉS DES POLYOXYMÉTALLATES

Les polyoxométallates possèdent des propriétés acides (Bronsted et Lewis) et redox. A l'état solide, leur stabilité dépend de la nature des constituants. Le moins stable se décompose à partir de  $350^\circ\text{C}$ .

### IV. 1 Propriétés acides

En solution, la stabilité des POMs dépend de l'acidité du milieu et de leur concentration. Les HPAs sont stables à des  $\text{pH} < 1$  et à des concentrations  $> 0,1\text{M}$ . Ils sont très stables à  $4^\circ\text{C}$ . Contrairement aux acides inorganiques usuels, les hétéropolyacides ne sont pas toxiques, volatils et odorants.

En présence de solvants polaires, les HPAs de type Keggin sont des acides forts, dont la force d'acidité est supérieure à celle des acides minéraux usuels ( $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$ ) [41] d'où l'appellation de "superacide".

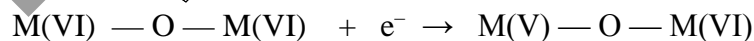
En milieux aqueux, les protons sont sous forme de  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ . Les trois acidités de  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  sont toutes équivalentes contrairement à celles de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par exemple. La force d'acidité est liée à la mobilité des protons et à la dispersion des charges négatives à la surface de l'anion de Keggin et au niveau des liaisons  $\text{M}=\text{O}_d$  [42], ce qui stabilise fortement la base conjuguée, il en résulte une forte acidité de Bronsted [43]. La force d'acidité des hétéropolyacides dépend de la nature de l'oxoanion et de celle de l'hétéroatome [15-43]. Pour un hétéroatome donné, elle varie en général dans l'ordre :  $\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$  et pour le même métal :  $\text{P} > \text{Si} > \text{B}$ .

Les sels présentent également des propriétés acides soit de Bronsted s'ils sont hydratés, ou de Lewis si le contre-ion est un cation de transition. L'acidité des sels est liée à :

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

#### IV. 2 Propriétés oxydantes

Les POMs renferment des atomes métalliques à leur état d'oxydation le plus élevé  $\text{M}(\text{VI})$ . Il est donc envisageable de fixer un à deux électrons sur ces métaux, leur état d'oxydation restant suffisamment élevé pour que la structure polyoxométallique soit conservée [44-45]. Les composés réduits présentent une coloration bleue. Ils sont couramment appelés hétéropolybleus. Les propriétés redox sont fonction de la nature des atomes métalliques, de l'hétéroatome et des contre-cations [46]. Il n'est pas possible de réduire tous les atomes métalliques  $\text{W}(\text{VI}) \rightarrow \text{W}(\text{V})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI}) \rightarrow \text{Mo}(\text{V})$  d'une structure, mais seulement une partie d'entre eux.



#### V. COMPORTEMENT THERMIQUE DES POLYOXOMETALLATES

Le comportement thermique des POMs a été examiné par analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermique différentielle (ATD), associées à la diffraction des rayons X (DRX) et/ou à la spectroscopie Infra Rouge (IR). La stabilité thermique varie d'un POM à un autre en fonction de la composition de l'hétéropolyanion et de la nature de l'ion métallique et celle de l'hétéroatome [10, 15, 47-48]. En effet, les composés à base de molybdène sont moins stables

que les composés tungstiques. Ces derniers se décomposent au-delà de 400°C. Pour un élément métallique donné, le phosphore augmente la stabilité du solide par rapport au silicium.

Les hétéropolysels constitués de gros cations ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ) sont beaucoup plus stables que les acides correspondant [47, 49]. A titre d'exemple l'acide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  se décompose au-delà de 350°C alors que le sel  $K_3PMo_{12}O_{40}$  est encore stable à 600°C.

## VI. APPLICATION DES POLYOXOMETALLATES EN CATALYSE

Au cours de ces dernières décennies, la recherche a mis l'accent sur le développement de procédés catalytiques efficaces et respectueux de l'environnement. Les polyoxométallates (POMs), non polluants, non corrosifs et non odorants, sont des candidats qui répondent aux critères de la « chimie verte ». Leur efficacité est liée à leurs propriétés fonctionnelles (acide et redox) qui peuvent être modulées en fonction de la nature des éléments constitutifs et des besoins de la réaction. Les POMs ont également l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide, catalyse redox et en photocatalyse, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Parmi, les différentes classes des POMs, la plus étudiée en catalyse est celle ayant la structure de Keggin.

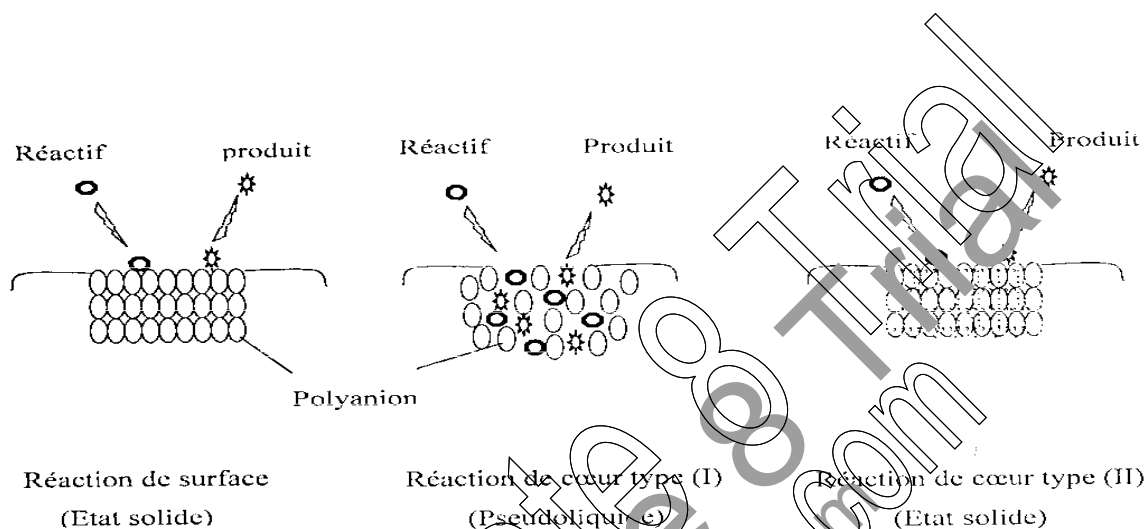
### VI. 1 Théorie de Misono du comportement catalytique des POMs

En catalyse hétérogène gaz-solide ou liquide-solide, les réactions ont lieu généralement à la surface du solide et/ou dans les pores. En présence des POMs, de nouvelles notions ont été introduites pour expliquer leur mode d'action. Selon Misono et coll. [50-52], il existe trois types de réaction :

- réaction de surface (**Surface – type**), les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface du POM. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface spécifique. Généralement, elle est observée avec les sels insolubles ayant des surfaces spécifiques élevées ( $>100m^2/g$ ),
- réaction de cœur de type I (**Bulk type I**), les molécules du réactif diffusent dans le réseau du POM en se substituant aux molécules d'eau éliminées après prétraitement thermique du POM. Ceci entraîne une déformation du réseau cristallin, créant ainsi une phase appelée "phase pseudo-liquide". La réaction a lieu à l'intérieur du POM. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur.

Généralement, elle est observée avec les acides et les sels solubles, ayant de faibles surfaces spécifiques ( $<10\text{m}^2/\text{g}$ ),

- réaction de cœur de type II (**Bulk type II**), les molécules du réactif restent à la surface du POM mais, il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. L'activité catalytique du POM est indépendante de la surface spécifique.



**Figure 4 :** Représentation des trois types de catalyse hétérogène en présence des POMs

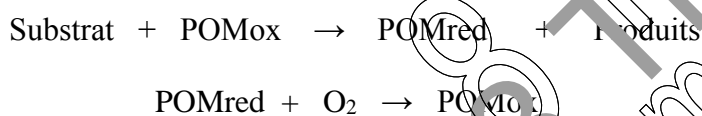
## VI. 2 Comportement catalytique de POMs dans les réactions d'oxydation

Plusieurs auteurs ont décrit le comportement catalytique des POMs dans les réactions d'oxydation. Parmi eux, les POMs de type Keggin à base de phosphore et de molybdène, de couleur jaune, sont connus pour être des catalyseurs très efficaces dans les réactions d'oxydation en phases homogène et hétérogène [40, 43, 48, 93-95]. Les POMs, substitués par des métaux de transition, peuvent présenter plusieurs sites actifs métalliques avec une multifonctionnalité telles que l'activation simultanée de l'oxydant ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et des substrats (alcane, alcène, alcools, cétones...), stabilisation des intermédiaires de réaction et transfert d'électrons et d'atomes d'oxygène conduisant ainsi à la formation de produits oxygénés tels que les époxydes, alcools, cétones et acides.

Les POMs phosphomolybdiques de couleur jaune-vert, se réduisent facilement pour former des espèces de valence mixte  $\text{Mo(VI)/Mo(V)}$ , de couleur bleu, appelé « heteropoly blues » tout en conservant leur structure. Les espèces réduites (POM red) peuvent à leur tour, facilement s'oxyder pour redonner le POM de départ avec un passage du bleu au jaune.

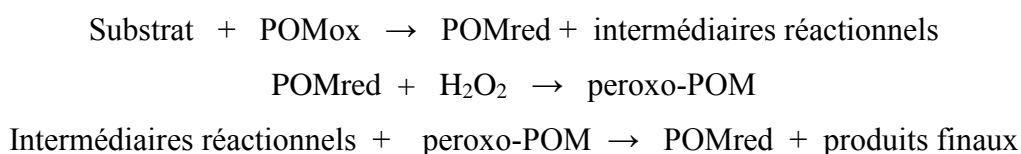
Les POMs sont capables de subir plusieurs cycles de réduction-oxydation sans se décomposer. Ainsi, leur stabilité et leur haute résistance aux conditions d'oxydation les rendent attractifs pour l'oxydation de composés organiques.

En phase gazeuse, le mécanisme admis est celui de Mars-Van-Krevelen. Dans ce mécanisme, il a été suggéré que lors de l'oxydation d'un substrat organique avec de l'oxygène moléculaire en présence d'un oxyde métallique (dans notre cas un POM) comme catalyseur, il y a une insertion d'un atome d'oxygène du réseau cristallin (catalyseur) dans la molécule organique et par conséquent, réduction du catalyseur. Ensuite, la ré-oxydation du catalyseur se produit par les atomes de l'oxygène moléculaire de la phase gazeuse. Le cycle catalytique pourrait se traduire par les équations suivantes :



En phase liquide, l'oxydation du substrat organique (alcane, alcène, alcool ou cétone) en composés oxygénés est généralement menée en présence de peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est un oxydant puissant, dont la réduction conduit uniquement à l'eau, d'où l'appellation « oxydant vert ». Par conséquent, la combinaison des deux composés, POM et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pourrait présenter un potentiel pour réaliser une synthèse « propre ». En présence de POMs à base de molybdène (VI), l'oxydation catalytique, en présence du peroxyde d'hydrogène, en phase homogène se déroule en deux étapes :

- la première étape a lieu entre le substrat organique (réducteur) et le POM (oxydant) qui se manifeste par un changement de couleur du mélange réactionnel du jaune au bleu, à ce stade des intermédiaires réactionnels se forment,
- la deuxième étape correspond à l'oxydation du POM réduit par le peroxyde d'hydrogène et à la formation d'espèces peroxy-POM qui se manifeste par un changement de couleur du mélange réactionnel du bleu au jaune. Les espèces peroxy-POM oxydent à leur tour, les intermédiaires réactionnels en produits finaux. Cette seconde étape est l'étape déterminante. Le cycle catalytique pourrait se traduire par les équations suivantes :



La fin du cycle se manifeste lorsque le POMox ne réduit plus indiquant que tout le substrat a été consommé.

## VI. 3 Exemples de réactions

### VI. 3. 1 Catalyse acide

En catalyse acide, les hétéropolyacides phosphotungstiques sont utilisés industriellement dans l'hydratation du propène en propan-2-ol [53], la polymérisation du tétrahydrofurane (THF) [54], l'hydratation du n-butène [55], de l'isobutène [56] et dans la synthèse des vitamines E et C [13]. Les hétéropolyacides  $H_nXM_{12}O_{40}$  (X : P, Si et M : W, Mo) ont été trouvés très efficaces dans la chimie des hétérocycles [57-61] et dans les réactions de transestérification des huiles végétales [62-65].

### VI. 3. 2 Catalyse redox

En catalyse d'oxydation, les POMs les plus étudiés sont à base de molybdène et de vanadium. Ils ont été testés dans l'oxydation des alcanes tels que le méthane, éthane et propane, n-pentane, n-butane en produits oxygénés [66-81], l'oxydation de l'hexane et le cyclohexane [82-87], l'oxydation des alcènes [88-91] et dans l'oxydation des alcools et cétones en acides [92-95].

### VI. 3. 3 Photo-catalyse

Actuellement, des équipes de recherche s'intéressent aux propriétés photo-catalytiques des POMs en raison de leur photosensibilité dans le domaine de l'UV [96-100].

## VI. 4 Conversion des alcools

La réaction de décomposition des alcools est très sensible à la nature du catalyseur. Ainsi les propriétés acides de Bronsted et/ou de Lewis du catalyseur sont corrélées à la déshydratation de l'alcool en alcène et/ou en éther et ses propriétés oxydo-réductrice et/ou basique à la déshydrogénation de l'alcool en cétone.

Les produits de décomposition des alcools sont des produits de base dans l'industrie chimique. Ainsi, l'alcène, en raison de la présence de la double liaison, est un produit de base dans les réactions d'addition, oxydation et de polymérisation... Les éthers sont des additifs oxygénés introduits actuellement dans les carburants pour augmenter l'indice d'octane ou de cétane. Les éthers assurent une meilleure combustion de l'essence et permettent également de diminuer la quantité des produits organiques tels que les hydrocarbures aromatiques et les alcènes, en particulier C<sub>4</sub>- C<sub>5</sub> et atténuent les émissions de NO<sub>x</sub>. La cétone est un produit de base dans les réactions de polymérisation, d'oxydation...

#### VI. 4. 1 Décomposition de l'éthanol

Parmi les alcools, l'éthanol, provenant de la fermentation des sucres (canne à sucre, betterave...), matière première renouvelable, a attiré une attention particulière. La conversion de l'éthanol a fait l'objet de plusieurs travaux. Elle s'effectue en phase gazeuse en présence de catalyseurs acides tels que les oxydes métalliques, les zéolites et les HPA [101-107]. Parmi les produits de la déshydratation, l'éthylène est un produit de base pour environ 30% des produits pétrochimiques [108]. L'éther diéthylique (DEE), un produit de déshydratation, est un additif oxygéné pour les carburants diesel/biodiesel, avec un indice de cétane de 85-96 [109].

Les figures 5, 6, 7 et 8 présentent les mécanismes réactionnels de la conversion de l'éthanol proposés par Di Cosimo et coll. [110].

Deux mécanismes pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène ont été établis. Le premier met en jeu une réaction d'élimination de type E<sub>1</sub> qui requiert des sites basiques forts et des sites acides faibles de Lewis (Fig. 5). L'adsorption de la molécule d'éthanol et la rupture de liaison O-H s'effectuent sur le couple base forte et acide faible du catalyseur pour donner un groupement éthoxy. Puis, le proton le plus acide de l'intermédiaire éthoxy est attiré par le site basique, ce qui entraîne la formation d'un carbanion par rupture de liaison C<sup>β</sup>-H<sup>β</sup> qui est ensuite suivi de la formation d'éthylène. Le second mécanisme mettant en jeu une élimination E<sub>2</sub> (Fig. 6) s'effectue en une seule étape impliquant des sites acides de Lewis et des sites basiques ayant la même force. Il est à noter que le site acide responsable de l'attraction du groupement OH est nettement plus fort que celui participant au mécanisme E<sub>1</sub>.

La formation de l'éther diéthylique (Fig. 7) implique l'adsorption de deux molécules d'alcool sur différents types de site [111-112]. Une molécule d'alcool (I) s'adsorbe sur un site

acide de Lewis via l'oxygène du groupement OH et l'autre molécule d'éthanol (II) s'adsorbe sur un site basique via une liaison hydrogène.

Le mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol (Fig. 8) implique l'adsorption initiale de l'alcool sur le couple de site acide et site basique fort, pour rompre la liaison O-H et donner un intermédiaire éthoxy. L'hydrogène dit H<sup>α</sup> de l'éthoxy est ensuite attiré par un autre site basique fort entraînant par la suite la formation de l'acétaldéhyde.

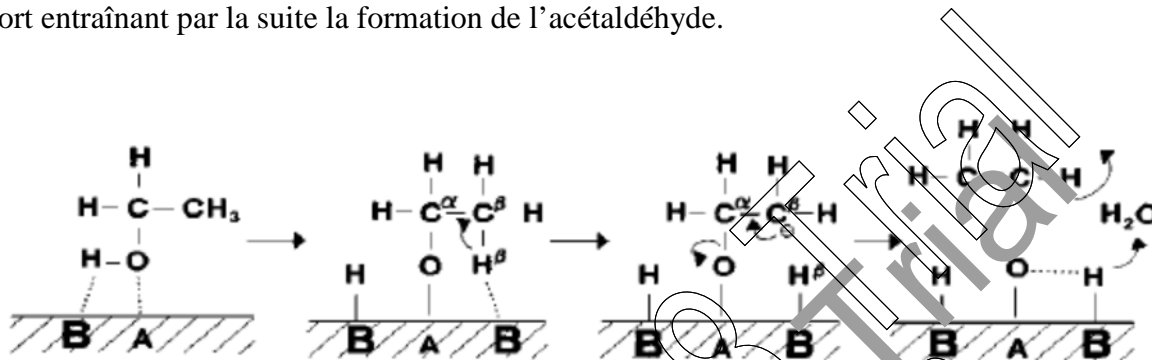


Figure 5 : Mécanisme E<sub>1</sub> pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène  
(A= Acide de Lewis, B=Base de Bronsted)



Figure 6 : Mécanisme E<sub>2</sub> pour la déshydratation de l'éthanol en éthylène  
(A= Acide de Lewis, B=Base de Bronsted)

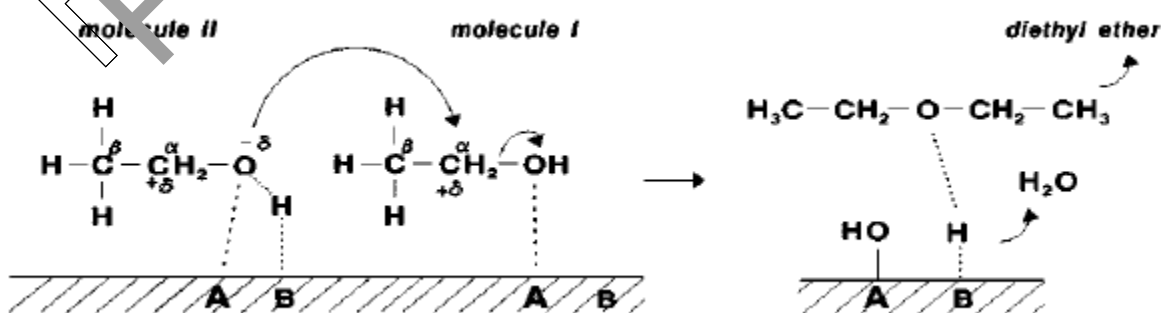
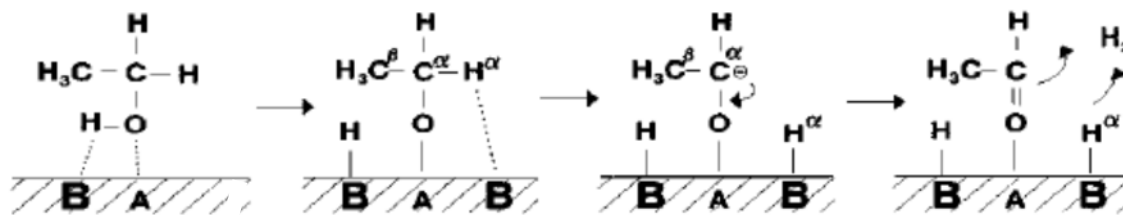


Figure 7 : Mécanisme de déshydratation de l'éthanol en DEE  
(A= Acide de Lewis, B=Base de Bronsted)



**Figure 8** : Mécanisme de déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde

(A= Acide de Lewis, B=Base de Bronsted)

#### VI. 4. 2 Décomposition du propan-2-ol

La réaction de décomposition du propan-2-ol est souvent citée pour examiner les propriétés acido-basiques et redox des solides [113-121].

Cependant, il est à noter que la déshydratation du propan-2-ol en éther diisopropylique (DIPE), a également attiré beaucoup d'attention. Ainsi, le DIPE est un additif moins polluant que le méthyl-tertio-butyl éther (MTBE) qui est actuellement ajouté aux carburants. La comparaison des caractéristiques du méthyl-tertio-butyl éther (MTBE) et du diisopropyl éther (DIPE) montre que le DIPE a une masse molaire plus élevée (102 contre 88 g/mole) et une plus faible pression de vapeur (0,28-0,35 contre 0,56-0,70 k g/cm<sup>2</sup>). Il a également l'avantage de pouvoir augmenter l'indice d'octane. En plus, contrairement au DIPE, le MTBE présente un impact sensoriel considérable dû à l'odeur très désagréable du terpène qui est détectable dans l'eau à très faibles concentrations.

Différents auteurs proposent la fabrication du DIPE à partir du propène et de l'eau en deux étapes [122] de l'acétone et de l'hydrogène [123], d'un mélange propène-propan-2-ol à 120°C sous forte pression [124], de la déshydratation du propan-2-ol à 160°C sous forte pression en présence de sulfopolyphénylcétones et des polyphénylcétones supportés sur des aluminosilicates [125], de POMs de type Keggin supportés sur la zircone à 115°C sous forte pression [126] et non supportés [127].

La figure 9 présente un mécanisme de décomposition du propan-2-ol [128]. La déshydrogénation de l'alcool en acétone met en jeu des sites basiques, dans ce cas le catalyseur solide doit avoir la capacité de donner une paire électronique à la molécule adsorbée (propan-2-ol). Le mécanisme de déshydratation du propan-2-ol en propène montre que les sites acides

forts et les sites basiques faibles sont impliqués. La formation de l'éther diisopropylique dépend du nombre des sites acides préférentiellement à leurs forces.

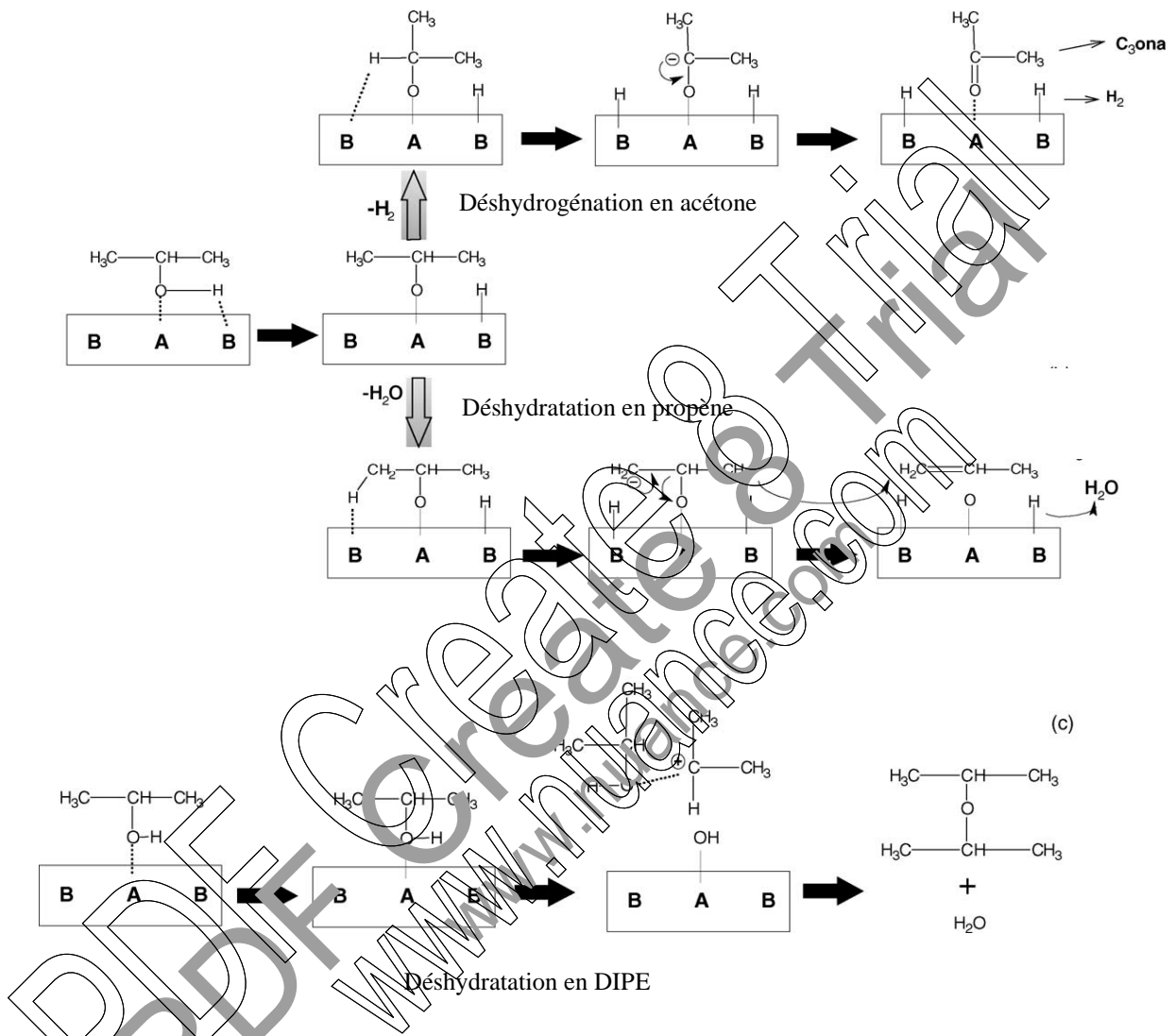


Figure 9 : Mécanisme de décomposition du propan-2-ol

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1 ] J. Berzélius, Pogg. Ann., 6 (1826) 369.
- [2 ] H. Svanberg, H. Struve, J. Prakt. Chem., 44 (1848), 291.
- [3 ] C. Marignac, Ann. Chim. (Paris), 3 (1864) 5.
- [4 ] A. Rosenheim, O. Liebkecht, Liebigs. Ann., 208 (1899) 62.
- [5 ] P. Souchay, Ions minéraux condensés, Masson édit. (1969).
- [6 ] M. T. Pope, Heteropoly and Isopolyoxometalates, Springer, Berlin, Heidelberg, (1983).
- [7 ] C. L. Hill, (ed.) Chemical Reviews, 98 (1998) 1.
- [8 ] M. T. Pope, in « Hétéropoly and Isopolyoxométalates ». Springer Verlag. Berlin (1983).
- [9 ] J. B. Moffat. App. Catal., A: General 146 (1996) 65.
- [10 ] T. Okuhara, M. Misono and N. Mizuno, Adv. Catal., 41 (1996) 113.
- [11 ] I. V. Kozhevnikov, Chem. Rev., 98 (1998) 171.
- [12 ] M. Misono. Chem. Commun., (2001) 1141.
- [13 ] F. Cavani. Catalysis Today, 41 (1998) 1.
- [14 ] M. Misono, in Proc.10<sup>th</sup> Int. Congr. Catal., Budapest (1992).
- [15 ] M. Misono, Catal. Rev. Sci. En., 2 (1987) 269.
- [16 ] J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. A: 147 (1934) 76.
- [17 ] J. S Anderson, Nature, 140 (1937) 850.
- [18 ] I. Linkvist, Acta. Cryst., 5 (1952) 667.
- [19 ] B. Dawson, Acta. Cryst., 6 (1953) 113.
- [20 ] M. Misono, Materials Chemistry and physics, 17 (1987) 103.
- [21 ] F. Knieck and R. Fricke, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (83), (1987) 1041.
- [22 ] K. P. King. Inorganic Chemistry, 30(23), (1991) 4437.
- [23 ] R. P. Singh, R. P. Khatri, J. Dubois, S-S. Gaur and M. Abe, J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1990) 947.
- [24 ] (a) Y. Jcannin, G. Hervé and A. Proust, Inorg. Chim. Acta., 189 (1992) 319;  
(b) T. J. R. Weakly, Struct. Bonding, 18 (1974) 131.
- [25 ] M. Misono, Catal. Lett. 12 (1992).
- [26 ] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48 (1975) 3146.
- [27 ] A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, Inorg. Chem., 40 (2001) 2000.
- [28 ] P. M. Smith, Thèse, Georgetown University Diss. Abst. Int., B32 (1972) 5136.

- [29] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 771.
- [30] R. Contant, G. Hervé, *Rev. Inorg. Chem.*, 22 (2) (2002) 63.
- [31] J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc., A*:144 (1934) 75.
- [32] L. C. Pauling, *J. Am. Chim., Soc.*, 51 (1929) 2868.
- [33] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier *J. Chim. Phys.Biol.*, 92 (1995) 1442.
- [34] C. Rochiccioli. Deltchef, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207.
- [35] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Science et Technologie de Lille (1994).
- [36] B. Chelighem, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6 (1977).
- [37] I. Andrieli, Thèse de Doctorat de l'Université des Science et Technologie de Lille (1997).
- [38] N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1411.
- [39] M. Leyrie, M. Fournier and R. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris* (1971) 273.
- [40] T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, J. Sani, C. Rabia, *J. Nat. Gas Chem.* 18 (2009) 319.
- [41] I. V. Kozhevnikov and K. I. Matyev, *U.S.P. Khim.* 51 (1982) 1985 .
- [42] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki, M. Takita, *J. Catal.*, 101 (1988) 336.
- [43] I. V. Kozhevnikov, *Russian Chemical Reviews*, 56(9), (1987) 811.
- [44] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chem. Min.*, 5 (1969) 501.
- [45] K. Pieprass, J. N. Barrows, M. S. Pope, *J. Chem. Soc. Commun*, 10 (1989).
- [46] F. Cavani et al. Material design for catalytic application 4<sup>th</sup>Seminar on catalysis, *Pracatinet (TC)*, Eds: G. Bellussi, 72 (1996).
- [47] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater, Chem.*, 2(9) (1992) 971.
- [48] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 98 (1998) 199.
- [49] M. Misono, *Kagaku no Ryoiki*, 35 (1981) 43.
- [50] N. Mizuno and M. Misono, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 319.
- [51] M. Misono, N. Mizuno, H. Mori, T. Watanabe, *J. Catal.*, 123 (1990) 157.
- [52] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 69.
- [53] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumi, *Chem. tech.*, 8 (1978) 432.
- [54] A. Aoshima, S. Tonomura and T. Yamamatsu, *Polymers Adv. Tech.*, 2 (1990) 127.

- [55] T. Yamada, *Petrotech*, 13 (1990) 627.
- [56] A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Kaichi*, 233 (1990).
- [57] M. Hedidi, S. M. Hamdi, T. Mazari, B. Boutemour, C. Rabia, F. Chemat and M. Tetrahedron, 62 (2006) 5652.
- [58] K. Ighilahriz, B. Boutemour, F. Chami, C. Rabia, M. Hamdi, S. M. Hamdi, *Molecules*, 13 (2008) 779.
- [59] R. Kaoua, N. Bennamane, S. Bakhta, S. Benadji, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, *Molecules*, 16 (2011) 92.
- [60] Y. Bentarzi, S. Benadji, N. Bennamane, C. Rabia, B. Nedjar-Kolli, *Rev. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* (2013).
- [61] L. Saher, M. Makhloufi-Chebli, L. Dermeche, B. Boutemour-Khedr, C. Rabia, Artur M. S. Silva, M. Hamdi, *Tetrahedron Letters* 57 (2016) 1492.
- [62] L. Pesaresi, D.R. Brown, A.F. Lee, J.M. Montero, H. Williams, K. Wilson, *Appl. Catal. A: Gen* 360 (2009) 50.
- [63] K. Srilatha, N. Lingaiah, B. L. A. Prabhavathi Devi, K. B. N. Prasad, S. Venkateswar, P. S. Sai Prasad. *Appl. Catal. A: Gen.* 355 (2009) 28.
- [64] A. Zieba, L. Matachowski, J. Gurgul, E. Bruljan (Sk), A. Drelinkiewicz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 316 (2010) 30.
- [65] Y. Idrissou, T. Mazari, S. Benadji, M. Hamdi, C. Rabia, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 119 (1) (2016) 231.
- [66] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Appl. Catal., A: Gen.* L1 (1994) 118.
- [67] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1411.
- [68] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Appl. Catal. A: Gen.* L 165 (1995) 128.
- [69] W. Ueda, Y. Suzuki, W. Leen, S. Imaoka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 1065.
- [70] W. Ueda, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal., A: Gen.* 182 (1999) 357.
- [71] M. Langpape, JMM. Millet, US. Ozkan, P. Delichère, *J. Catal.*, 182 (1999) 148.
- [72] K. Nowinska, M. Sopa, A. Waclaw, D. Suba, *Appl. Catal. A: Gen.*, 225 (2002) 141.
- [73] N. Dimitratos, J. C. Védrine, *Catal. Today*, 81 (2003) 561.
- [74] N. Dimitratos, J. C. Védrine, *Appl. Catal. A Gen.*, 256 (2003) 251.
- [75] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, *Appl. Catal. A Gen.*, 259 (2004) 141.
- [76] L. Dermèche, C. Rabia, *J. Soc. Alger. Chim*, 15 (1) (2005) 69.
- [77] T. Mazari, C. Marchal-Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2008) 993.
- [78] L. Dermèche, S. Hocine, M. M. Bettahar, C. Rabia, *Can. J. Chem. Eng.*, 87 (2009) 614.

- [79] T. Mazari, C. Marchal-Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, C. J. Nat. Gas Chem. 18 (2009) 319.
- [80] T. Mazari, C. Roch-Marchal, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, J. Nat. Gaz Chem., 19 (2010) 54.
- [81] T. Mazari-Hachi, S. Hocine, N. Salhi, A. Saadi, C. Rabia, J. Soc. Alger Chim., 19(2) (2010) 139.
- [82] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, Stud. Surf. Sci. and Catal., 130B (2000) 1841.
- [83] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, J. Soc. Alger. Chim., 13 (2) (2003).
- [84] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, React. Kinet. Catal. Lett., 79 (2) (2003) 357.
- [85] S. Hocine, C. Rabia, M. Fournier, M. M. Bettahar, C. R. Chimie 10 (2007) 637.
- [86] S. Mansouri, O. Benlounes, C. Rabia, R. Thouvenot, S. Hocine, M. M. Bettahar, Journal Modern Research in Catalysis (MRC) (2012).
- [87] A. Eid, O. Benlounes, S. Hikmat, S. Hilal, C. Rabia, S. Hocine, Advances in Chemical Engineering Advances in Chemical Engineering and Science, 3 (2013) 82.
- [88] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B. L. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, Stud. Surf. Sci. Catal., 175 (2010) 665.
- [89] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B. L. Su, A. Bachari, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, Micro. Meso. Mat., 150 (2010) 103.
- [90] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, Micro. Meso. Mat., 154 (2012) 153.
- [91] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B. Su, C. Rabia, E. M. Gaigneaux, C. R. Chimie 15 (2012) 58.
- [92] L. Dermèche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, C. Rabia, J. Mol. Catal., A: Chem. 356 (2012) 29.
- [93] T. Mazari, S. Benadji, A. Tahar, L. Dermèche, C. Rabia, Journal of Materials Science and Engineering B 3 (3) (2013) 146.
- [94] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermèche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, Catalysis Letters 143 (2013) 749.
- [95] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermèche, C. Roch-Marchal, C. Rabia, Catalysis Letters 145(2) (2015) 569.
- [96] C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, J. Phys. Chem. A, 114 (2010) 6394.

- [97] A. Dolbecq, P. Mialane, B. Keita, L. Nadjo, *J. Mater. Chem.* 22 (2012).
- [98] A. Pearson, S. Bhosale, S. K. Bhargava, V. Bansal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013.
- [99] Z. Sun, F. Li, M. Zhao, L. Xu, S. Fang, *Electrochemistry Communications* 30 (2013) 38.
- [100] L. Dermèche, C. Rabia, G. Rekhila, M. Trari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 168 (2017) 45.
- [101] S. Golay, L. Kiwi-Minster, R. Doepper, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3593.
- [102] T. Zaki, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 606.
- [103] K. Ramesh, Y.L.E. Goh, C.G. Gwie, C. Jie, T.J. White, A. Borgna, *J. Porous Mater.* 19(2012) 423.
- [104] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, *Catal. Lett.* 105 (2005) 249.
- [105] W. Alharbi, E. Brown, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov *Journal of Catalysis* 319 (2014) 174.
- [106] A. Rahmanian, H. S. Ghaziaskar, *J. of Super critical Fluids* 78 (2013) 34.
- [107] L. Matachowski, M. zimowska, D. Mucha, T. Machaj, *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 (2012) 448.
- [108] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 97 (2007) 2411.
- [109] T. Kito- Borsa, S.W. Cowley, *Pr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 49(2) (2004) 856.
- [110] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.*, 178 (1998) 499.
- [111] J. R. Jain, C. N. Pillai, *J. Catal.* 9 (1967) 322.
- [112] Balaceanu, J. C., Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 60 (1951) 476.
- [113] D. Kulkarni, I. E. Wachs, *Appl. Catal., A* 237 (2002) 121.
- [114] L. R. Pizzio, M. N. Blanco, *Appl. Catal., A* 255 (2003) 265.
- [115] K. B. Shyamal, A. B. Christopher, T. T. Levi, *Appl. Catal., A* 250 (2003) 197.
- [116] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, *J. Catal.*, 161 (1996) 829.
- [117] P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolk, J. Kujawa, K. Głazczka, M. Bettahar, S. Monteverdi, M. Mercy, *J. Catal.*, 219 (2003) 146.
- [118] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal., A* 137 (1999) 239.

- [119] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, A 145 (1999) 291.
- [120] T. Mazari, C. Marchal-Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174, 2 (2008) 993.
- [121] A. M. Alsalme, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 181.
- [122] J. E. Child, B. C. Choi, F. P. Ragonese, US Patent 4935552, (1990).
- [123] R. J. Taylor, Jr., P. E. Dai, J. F. Knifton, US Patent 5583266, (1996).
- [124] F. P. Heese, M. E. Dry, K. P. Möller, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 579.
- [125] T. Jarecka, St. Miescheriakow, J. Datka, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2615.
- [126] E. Lopez-Salinas, J. G. Hernandez-Cortéz, J. Navarrete, M. Salmón, I. Schifter, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 130C (2000) 2591.
- [127] M. Sadou, C. Rabia, *J. Soc. Alger. Chim.*, 13(1) (2003) 39.
- [128] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal.*, A 220 (2004) 229.

PREPARATION  
ETC  
CHARACTERISATION

PDF Creation & Trial  
www.nuance.com

## PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES SELS

### I. PRÉPARATION DES CATALYSEURS

Les sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (notés  $\text{XPMo}_{12}$ ) avec  $\text{X} \equiv \text{Bi}, \text{Sb}$  et  $\text{Sn}$  ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature [1-2]. Les réactifs utilisés dans les différentes préparations sont : le molybdate d'ammonium tétrahydraté  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pureté: 85%,  $d=1,685$ ) et l'acide chlorhydrique (pureté: 37%,  $d=1,1$ ) et les chlorures d'antimoine ( $\text{SbCl}_3$ ), de bismuth ( $\text{BiCl}_3$ ) et d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ).

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

#### I. 1 Synthèse de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

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

#### I. 2 Synthèse de $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ( $\text{X} = \text{Bi}, \text{Sb}$ et $\text{Sn}$ )

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

Le précipité correspondant à l'antimoine "Sb" est vert foncé, celui du bismuth "Bi" jaune et celui de l'étain "Sn" bleu foncé. Ces sels sont insolubles en solution aqueuse acide ou neutre. La couleur foncée des sels à base d'antimoine et d'étain sont caractéristiques des phosphomolybdates partiellement réduits. Lors de la synthèse, il y a eu réduction de certains ions  $\text{Mo(VI)}$  en  $\text{Mo(V)}$  et oxydation de  $\text{Sb(III)}$  et  $\text{Sn(II)}$  en  $\text{Sb(V)}$  et  $\text{Sn(IV)}$  respectivement.

## II. CARACTÉRISATION DES SELS SYNTHÉTISÉS À pH=0,4

## II. 1 Composition chimique

Le tableau II. 1 présente les résultats de l'analyse chimique des hétéropolysels déterminée par ICP et les coefficients stœchiométriques. Le calcul de ces derniers a été effectué sur la base de 12 atomes de molybdène par unité de Keggin. Le nombre d'atome de phosphore par unité de Keggin dans le cas des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  est de 1,05 et 1,04 (~ 1) respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celle de l'unité de Keggin [1]. Pour les autres sels,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$ , le nombre d'atome de phosphore est supérieur à 1 (1,30 et 2,20 respectivement). L'excès de phosphore est attribué à la présence d'une autre espèce en plus de celle correspondant à l'anion de Keggin.

Il est à noter que le sel  $\text{BiPMo}_{12}$  est très pauvre en bismuth, comparé aux sels  $\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{SbPMo}_{12}$  dont le coefficient stœchiométrique en Sn et Sb est voisin de 1 (1,25 et 0,75 respectivement). Ceci est probablement lié soit aux phénomènes d'hydrolyse où les ions de bismuth pourraient être sensibles ou à son rayon qui est le plus élevé.

Tableau II. 1 : Analyse chimique des hétéropolysels

Formule des hétéropolysels	Composition chimique (% en masse)			Nombre d'atomes /unité de Keggin		
	N	Mo	X	P	Mo	X
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,71	58,42	---	1,05	12	---
$(\text{NH}_4)_{2,988}\text{Bi}_{0,001}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5,03	180	0,13	1,04	12	0,004
$(\text{NH}_4)_{0,75}\text{Sb}_{0,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1,91	51,86	4,12	1,30	12	0,75
$(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Sn}_{1,25}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	2,07	33,32	4,32	2,20	12	1,25

## II. 2 Mesure de surface spécifique

Les valeurs des aires spécifiques des différents catalyseurs sont reportées dans le tableau II. 2. Le sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  présente une surface spécifique de  $222 \text{ m}^2/\text{g}$ . Elle est de l'ordre de celle relevée dans la littérature ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [3]. Selon Moffat et coll. [4-5], la surface spécifique élevée est due à la présence de micropores et non à la faible taille des particules comme l'ont suggéré Misono et coll. [6].

La substitution partielle des ions ammonium par les ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  conduit à une réduction de la surface spécifique de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ . En effet, cette dernière passe de 222 à 158; 74 et  $31 \text{ m}^2/\text{g}$  en présence des ions  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Sb}^{3+}$  respectivement. Cette diminution pourrait être attribuée à l'insertion des ions  $\text{X}^{n+}$  dans les pores du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  qui présente une porosité importante d'après Moffat [4], cette insertion induirait un entassement de la structure.

**Tableau II. 2 :** Surfaces spécifiques BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) des différents sels

Catalyseurs	$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	$\text{SnPMo}_{12}$	$\text{BiPMo}_{12}$	$\text{SbPMo}_{12}$
<b>S<sub>BET</sub> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	222	158	74	31

## II. 3 Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Le tableau II. 3 regroupe les valeurs des fréquences des bandes de vibration IR des solides synthétisés à  $x, y = 0,4$ . Les spectres IR des sels mixtes  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig. II. 2) analogues à celui de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Fig. II. 1), présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin dans le domaine spectrale ( $1100\text{-}500\text{cm}^{-1}$ ).

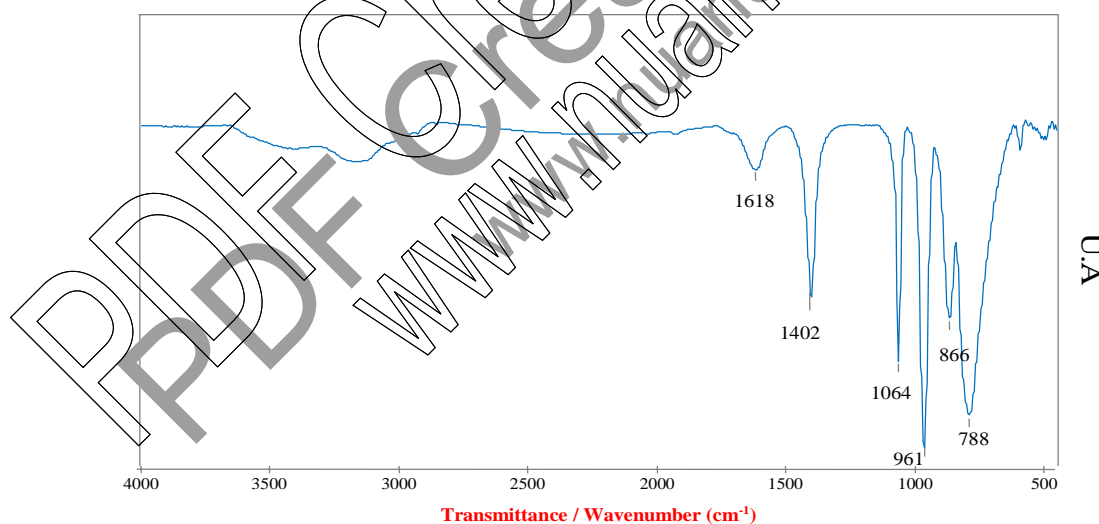
La bande d'adsorption observée à  $1402 \text{ cm}^{-1}$ , sur tous les spectres, est attribuée à la présence des ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Cette observation confirme que la substitution des ions ammonium par les ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  est partielle. Selon Rocchiccioli-Deltcheff et coll. [7], les bandes de vibration situées vers  $788 - 866 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux elongations  $\text{M}-\text{O}_c-\text{M}$  (jonction par arrêtes) et  $\text{M}-\text{O}_b-\text{M}$  (jonction par sommets), celle située à  $961\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux mouvements d'elongation des liaisons métal-oxygène terminal ( $\text{M}=\text{O}_d$ ). La vibration à  $1064 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du tétraèdre central  $\text{PO}_4$ .

Les faibles bandes situées dans la région 595 et 450  $\text{cm}^{-1}$  sont liées à la déformation du tétraèdre  $\text{PO}_4$  ( $\nu_{\text{as}} \text{O-P-O}$ ), tandis que celles observées à 1620 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à l'eau d'hydratation et aux ions  $\text{OH}^-$  respectivement.

La comparaison des fréquences des bandes de vibration IR des différents solides (tableau II. 3) ne révèle pas de modifications de fréquence dans le domaine spectral 1100 – 500  $\text{cm}^{-1}$  entre le sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et les composés  $\text{XPMo}_{12}$ .

**Tableau II. 3 :** Fréquences des bandes de vibration des solides synthétisés

Sels	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{M=O}_d)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b-\text{M})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_c-\text{M})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	1064	961	866	788
$\text{SbPMo}_{12}$	1064	961	866	788
$\text{SnPMo}_{12}$	1064	961	866	788
$\text{BiPMo}_{12}$	1064	961	866	788



**Figure II. 1 :** Spectre IR du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$

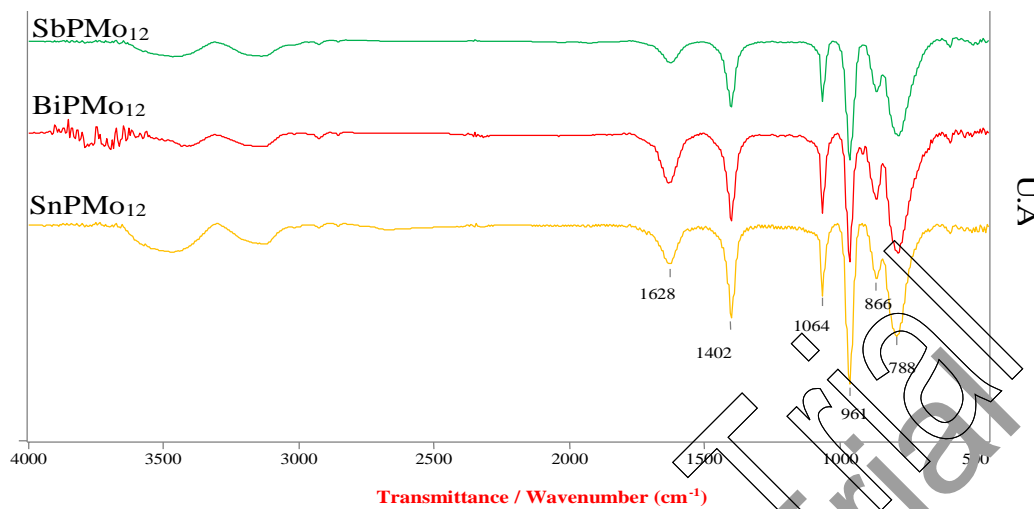


Figure II. 2 : Spectres IR des solides préparés à  $\text{pH} < 1$

#### II. 4 Spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, seules les bandes de vibration métal-oxygène correspondant à l'anion de Keggin sont observées dans la région de basses fréquences ( $1000\text{--}240\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre Raman des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. I. 3) et  $\text{BiPMo}_{12}$  (Fig. II. 4), montre les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin. Selon la littérature [8], les bandes à  $988$ ,  $876$ ,  $608$  et  $240\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations métal-oxygène suivantes :  $\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_d)$ ,  $\nu_{as}(\text{M}-\text{O}_b-\text{Mo})$ ,  $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{M})$  et  $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_a)$  respectivement.

L'épaule à  $971\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations  $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O}_d)$ . Les bandes de vibration observées à  $983$  et  $243\text{cm}^{-1}$  sont les plus intenses et sont attribuées aux vibrations  $\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_d)$  et  $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_a)$  respectivement. Les bandes de vibration observées à  $876$  et  $608\text{cm}^{-1}$  avec de faibles intensités correspondent à  $\nu_{as}(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$  et  $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$  respectivement.

La couleur foncée des sels à base d'antimoine et d'étain n'a pas permis leur analyse en spectroscopie Raman [9].

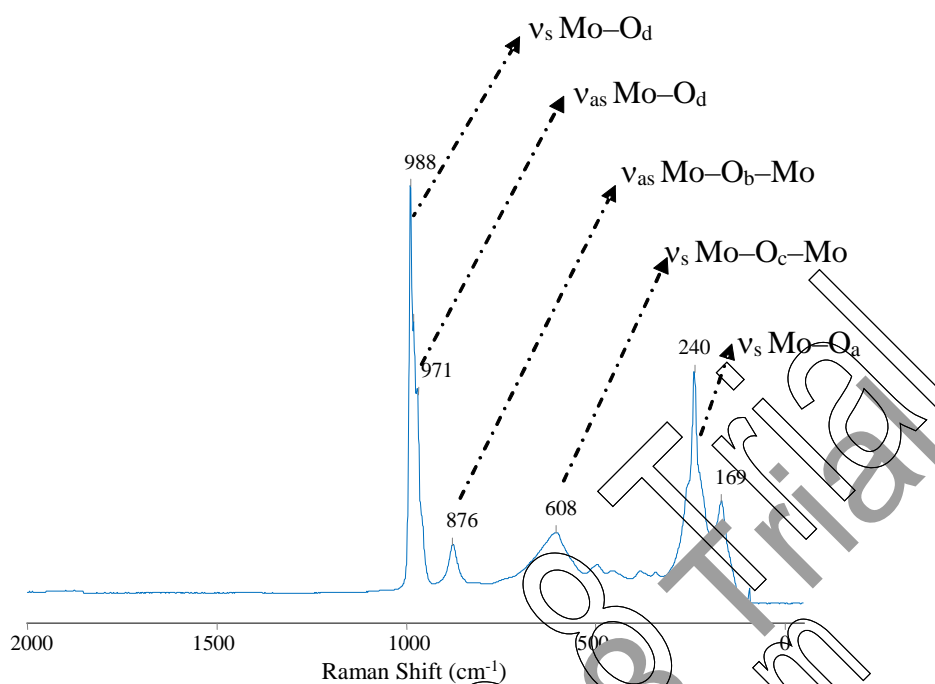


Figure II. 3 : Spectre Raman de  $(N_4)PMo_{12}$  préparé à  $pH < 1$

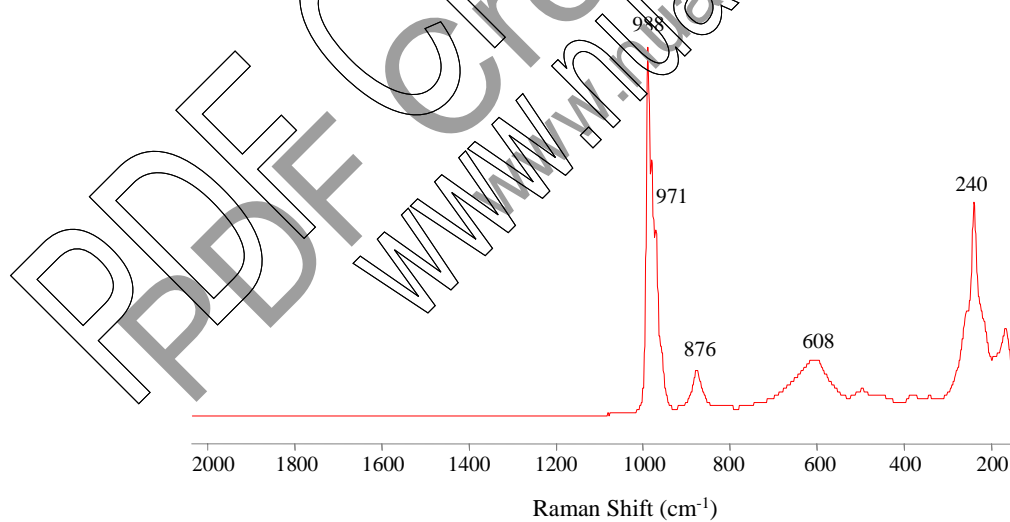


Figure II. 4 : Spectre Raman de  $BiPMo_{12}$  préparé à  $pH < 1$

## II. 5 Spectroscopie UV-Visible

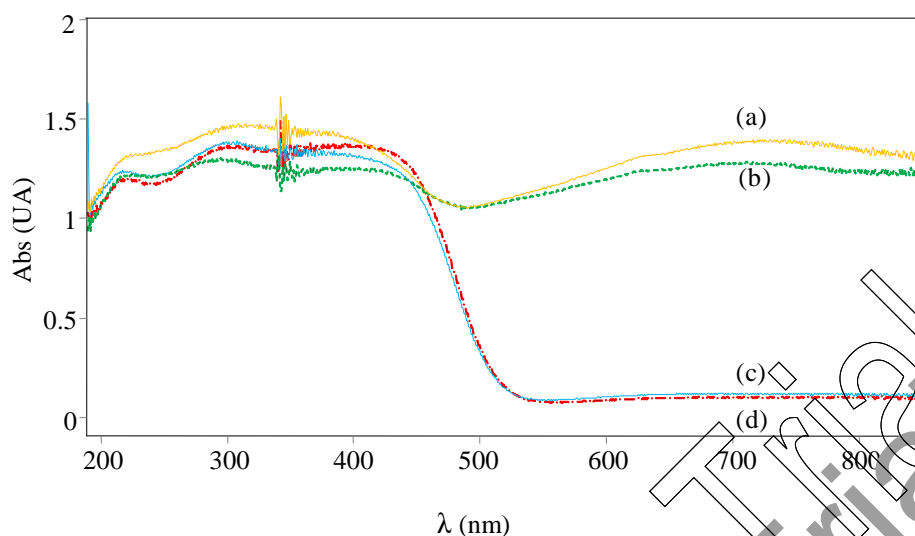
En spectroscopie UV-Visible, une large bande d'absorption de transfert de charge ligand-métal est observée dans la région 200-450nm pour l'ensemble des sels (Fig. II. 5). Cette bande est constituée de plusieurs composantes situées à 200-250, 270-350 et 400-450nm, ayant différentes énergies associées au transfert de charge oxygène-molybdène (VI) dans l'anion de Keggin. Ces observations ont été constatées par d'autres auteurs [2, 9-12].

Ces différentes composantes seraient associées aux différents type d'oxygène de l'anion de Keggin, aux transitions de transfert de charge inter-anion et à la nature du contre-ion. En plus de cette large bande d'absorption (200-450nm), une autre est observée aux environs de 700nm en présence de SnPMo<sub>12</sub> et SbPMo<sub>12</sub>. Elle est attribuée à la transition d-d de l'espèce Mo(V) en coordination octaédrique [13-16].

Ces résultats suggèrent que les sels SnPMo<sub>12</sub> et SbPMo<sub>12</sub> sont partiellement réduits. Un échange d'électrons entre Mo(VI) et Sb(III) ou Sn(II) selon l'équation redox suivante a probablement eu lieu :



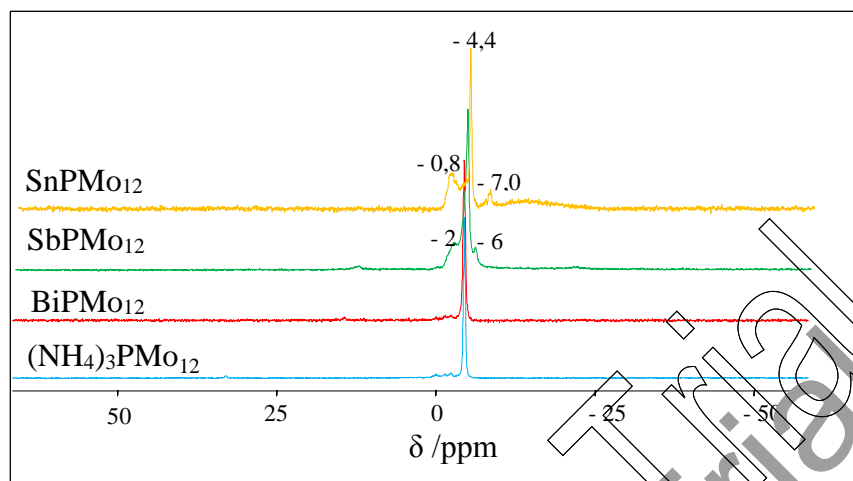
Il a été rapporté que l'intensité de la bande d'absorption peu refléter la concentration en ions Mo(V) dans le polyoxo-métallate [10]. L'intensité de la bande située à 700 nm est plus importante dans le cas de SnPMo<sub>12</sub> suggérant ainsi que le pouvoir réducteur de l'étain est plus important que celui de l'antimoine.



**Figure II. 5 :** Spectres UV-Visible des sels préparés à  $\text{pH} < 1$   
 $\text{SnPMo}_{12}$  (a),  $\text{SbPMo}_{12}$  (b),  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (c) et  $\text{BiPMo}_{12}$  (d)

## II. 6 Résonance magnétique nucléaire ( $^{31}\text{P}$ RMN)

La technique  $^{31}\text{P}$  NMR est très sensible à l'environnement chimique local du phosphore. Les sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  présentent, en RMN du phosphore en phase solide, un seul signal dont le déplacement chimique est à  $-4,4\text{ppm}$  (Fig. II. 6). Cette valeur est identique à celle obtenue en présence de l'hétéropolyacide,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $-4,01\text{ppm}$ ). Ces observations confirment que l'environnement du phosphore dans les sels est le même que celui du phosphore dans  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Contrairement aux sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$ , les spectres RMN de  $\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{SbPMo}_{12}$  montrent trois pics, un pic majoritaire à  $-4,4\text{ppm}$  correspondant au polyanion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  et deux pics minoritaires à  $-0,8$  et  $-7,0\text{ppm}$  pour  $\text{SnPMo}_{12}$  et à  $-2,0$  et  $-6,0\text{ppm}$  pour  $\text{SbPMo}_{12}$ . Ces pics, de faibles intensités, peuvent être attribués à des impuretés contenant du phosphore.



**Figure II. 6 :** Spectres  $^{31}\text{P}$  RMN des solides  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  ( $\text{X} \equiv \text{Bi}, \text{Sb}$  et  $\text{Sn}$ ) préparés à  $\text{pH} < 1$

## II. 7 Analyse thermique

Le comportement thermique des sels a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD). Les courbes TG montrent plusieurs pertes de masse distinctes entre 25 et  $500^\circ\text{C}$  (Fig. II. 7 et II. 8).

Une perte de masse attribuée au départ des molécules d'eau d'hydratation (5,7%) est observée à des températures inférieures à  $200^\circ\text{C}$  en présence du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. II. 7). Entre 200 et  $500^\circ\text{C}$ , la perte de masse (8,2%) est associée au départ des ions ammonium sous forme d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Les courbes d'analyse TG des sels substitués (Fig. II. 7 et II. 8) sont similaires à celle du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. II. 7).

Sur la courbe ATD des différents sels, deux pics endothermiques, attribués au départ des molécules d'eau d'hydratation et des molécules d'ammoniac, sont observés (Fig. II. 7 et II. 8), pour  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  à  $73$  et  $230^\circ\text{C}$ , pour  $\text{BiPMo}_{12}$  à  $71$  et  $215^\circ\text{C}$ , pour  $\text{SbPMo}_{12}$  à  $77$  et  $263^\circ\text{C}$  et à  $40$ - $60$  et  $300^\circ\text{C}$  pour  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement. Les pics exothermiques observés vers  $488$ ,  $489$ ,  $505$  et  $441^\circ\text{C}$  pour  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement traduisent la décomposition des sels en oxydes ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}$ ).

De cette étude thermique, il ressort que la température de décomposition des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$  et  $\text{SbPMo}_{12}$  est équivalente (488-505°C). Elle est supérieure à celle du sel à base d'étain (441°C). L'état partiellement plus réduit de ce dernier semble diminuer sa stabilité thermique.

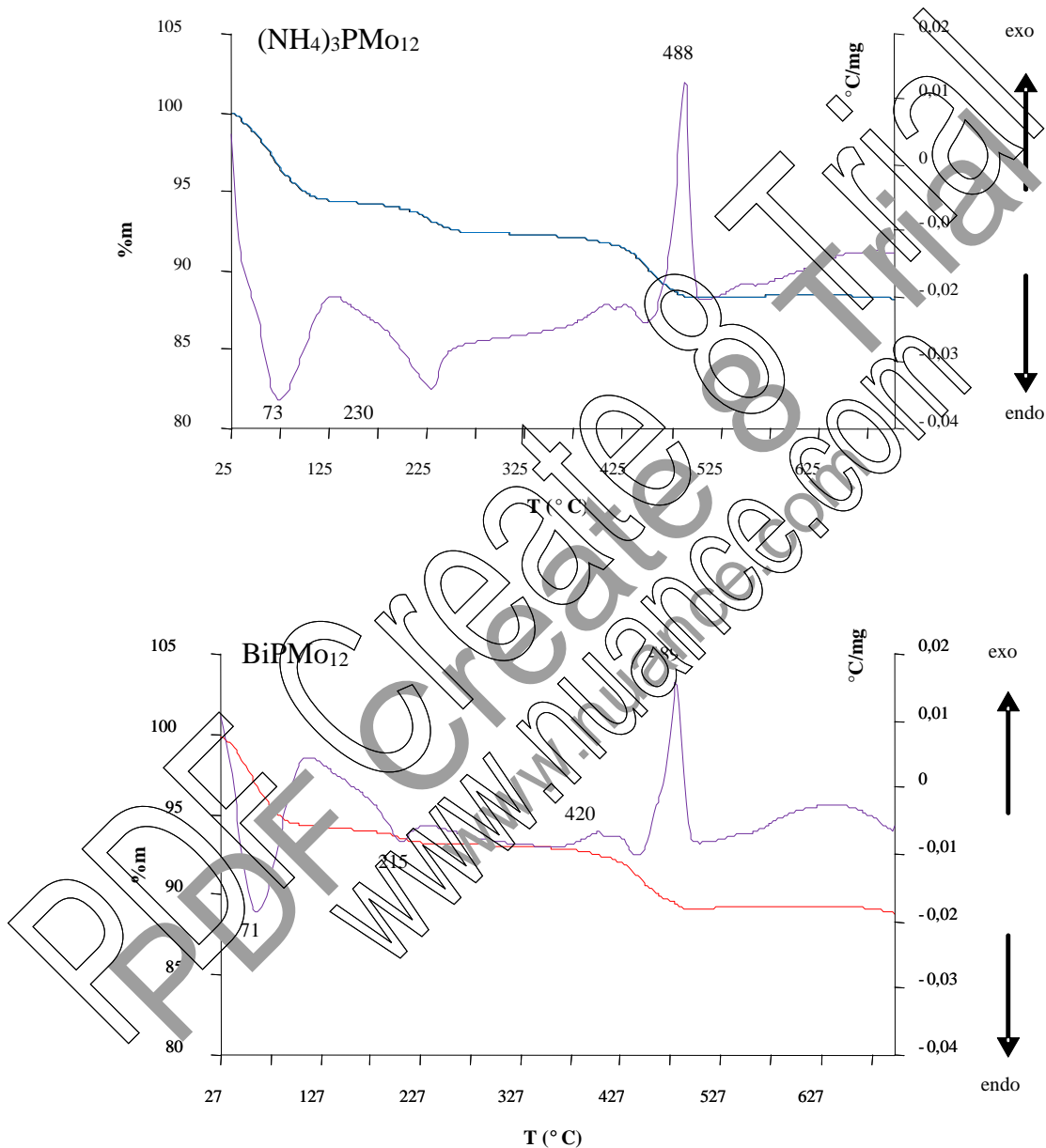


Figure II. 7 : courbes ATG-ATD des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH} < 1$

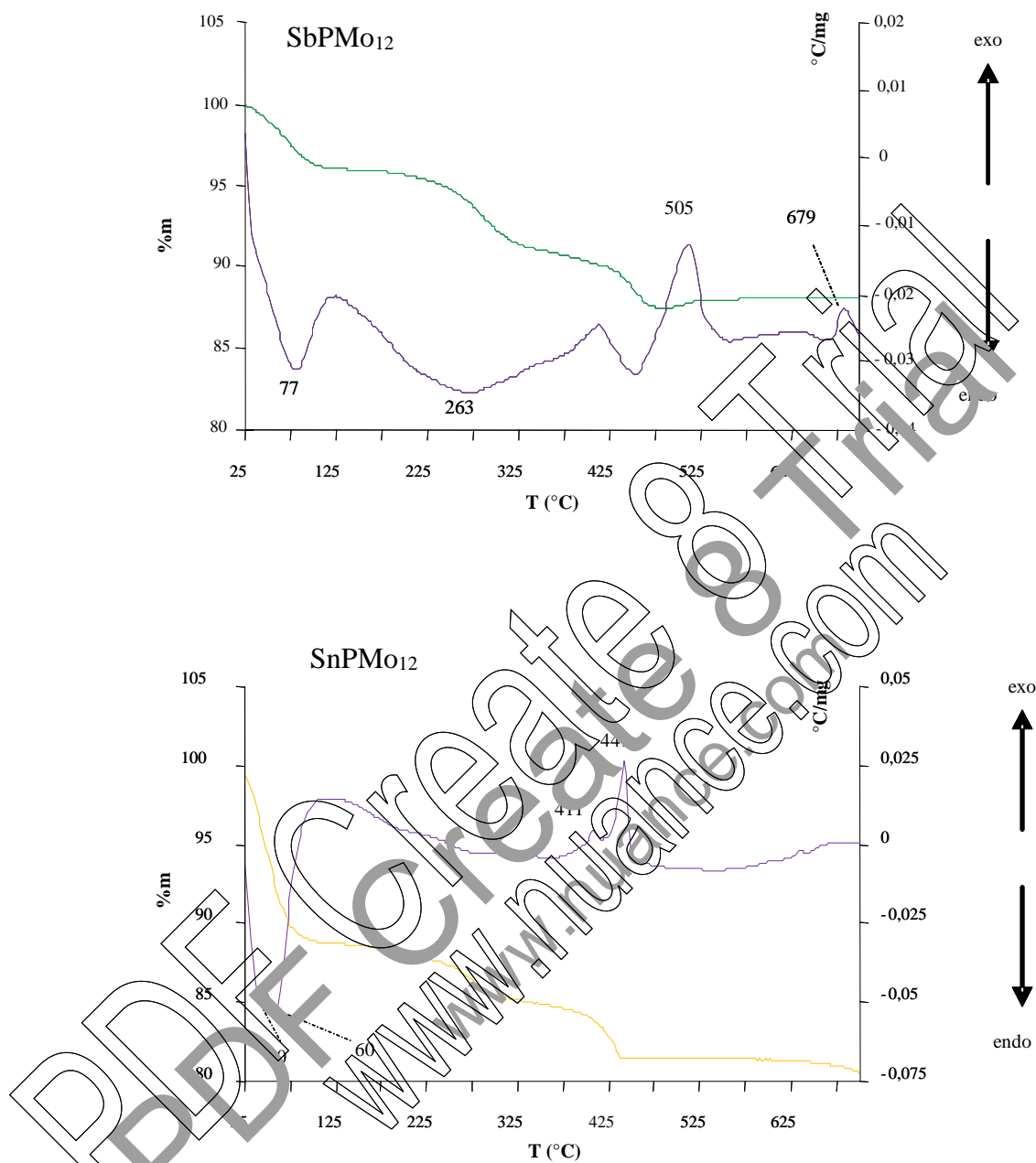


Figure II. 8 : Courbes ATG-ATD des sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH} < 1$

## II. 8 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme RX du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. II. 9) est caractéristique d'un système cubique (JCPDS 09-0412). La raie principale, située à  $2\theta$  égale à  $26,76^\circ$ , est attribuée au plan (222). Les diffractogrammes RX des différents sels (Fig. II. 9 et II. 10) sont isotypes de celui de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. II. 9). Cependant, les raies de diffraction, associées aux sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  ne sont pas aussi intenses que celles observées sur les deux autres sels. Ces résultats suggèrent que la réduction de certains ions Mo(VI) affecterait la cristallinité des sels  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

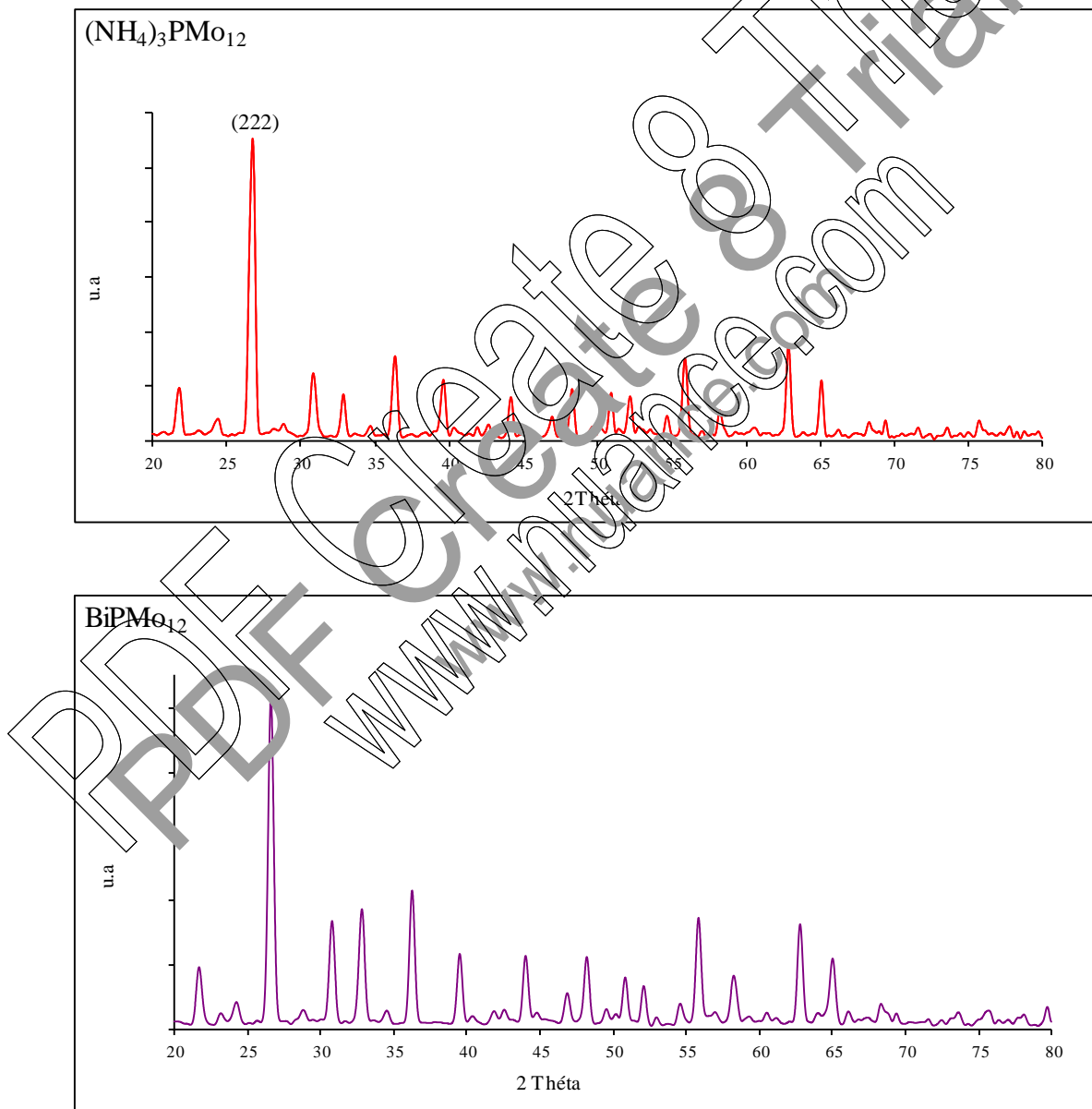
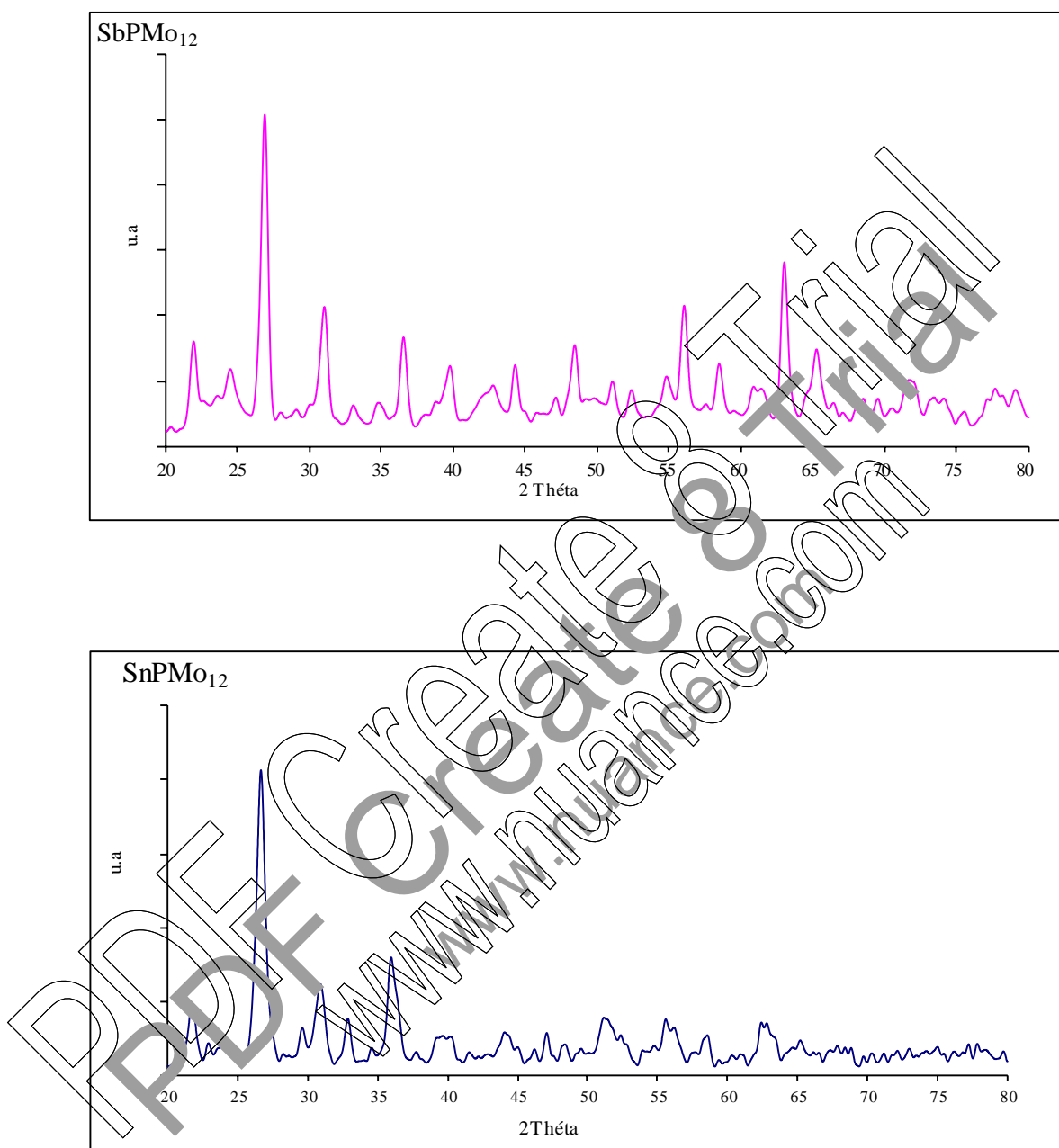


Figure II. 9 : Diffractogrammes RX des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH} < 1$



**Figure II. 10** : Diffractogrammes RX des sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH} < 1$

## III. CARACTÉRISATION DES SELS SYNTHÉTISÉS A pH=4

## III. 1 Spectroscopie Infra Rouge (IR)

Le spectre IR du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , préparé à pH=4 (Fig. III. 1), présente les bandes caractéristiques de la structure de Keggin dans la région spectrale ( $1100\text{-}500\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre IR est similaire à celui du sel préparé à pH=1, confirmant que l'augmentation du pH n'a pas affecté la symétrie de l'anion de Keggin. Les spectres IR des sels substitués, préparé à pH=4, (Fig. III. 2) sont semblables et montrent que la structure de Keggin n'a pas également été modifiée.

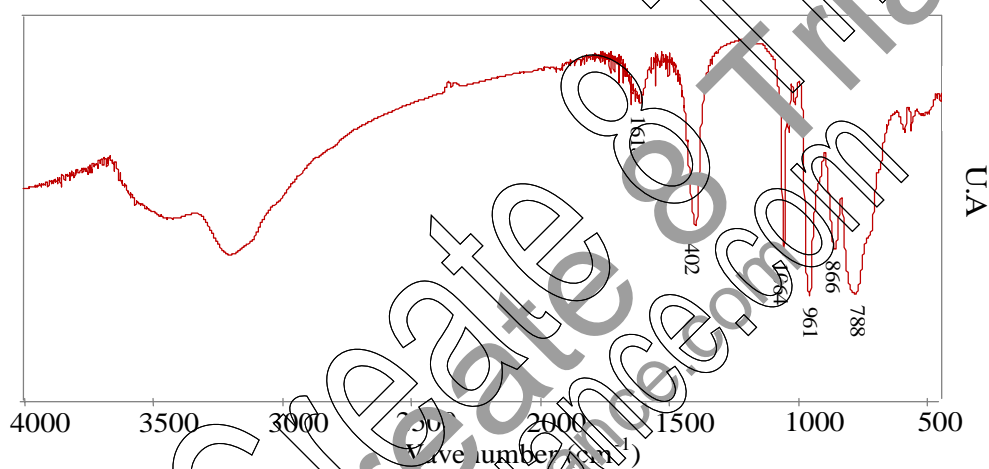


Figure III. 1 : Spectre IR du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à pH=4

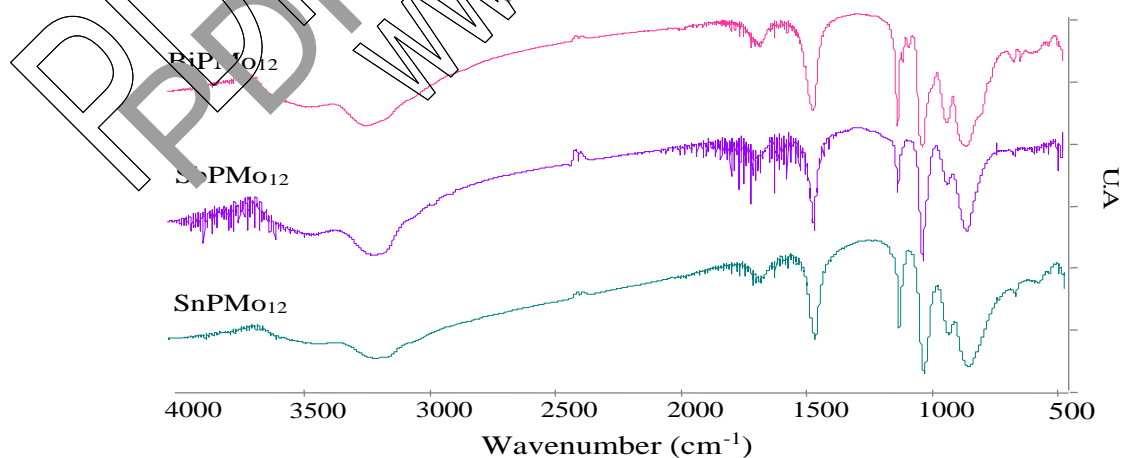


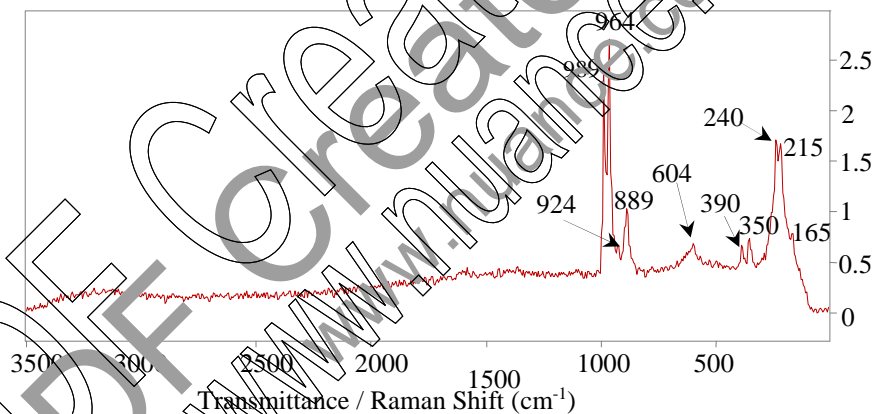
Figure III. 2 : Spectres IR des sels  $\text{XPMo}_{12}$  ( $\text{X} \equiv \text{Bi}, \text{Sb}$  et  $\text{Sn}$ ) préparés à pH=4

## III. 2 Spectroscopie Raman

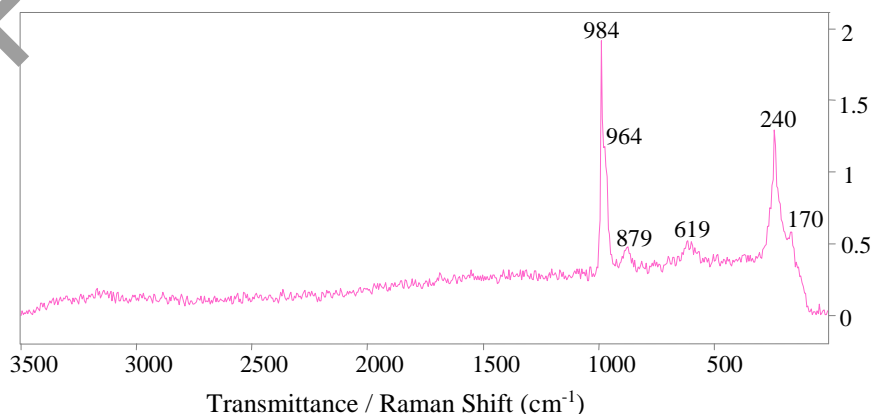
Les spectres Raman des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (Fig. III. 3) et  $\text{BiPMo}_{12}$  (Fig. III. 4), préparés à  $\text{pH}=4$ , présentent les bandes caractéristiques de l'unité de Keggin mais avec une intensité plus importante pour les bandes de vibration observées à  $390$  ;  $350$  et  $215\text{cm}^{-1}$  dans le cas de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ , mettant en évidence l'influence du  $\text{pH}$  de préparation sur la symétrie de l'anion de Keggin. Contrairement à la spectroscopie IR,  $\nu_s \text{Mo-O}_a$  est observée uniquement en spectroscopie Raman.

**Tableau III. 3 :** Fréquences des bandes de vibration Raman des solides synthétiques

Composés	$\nu_s \text{Mo-O}_d$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as} \text{Mo-O}_d$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as} \text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s \text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s \text{Mo-O}_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ( $\text{pH}=1$ )	988	971	876	608	240
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ( $\text{pH}=4$ )	989	964	889	604	240
$\text{BiPMo}_{12}$	984	964	879	619	240



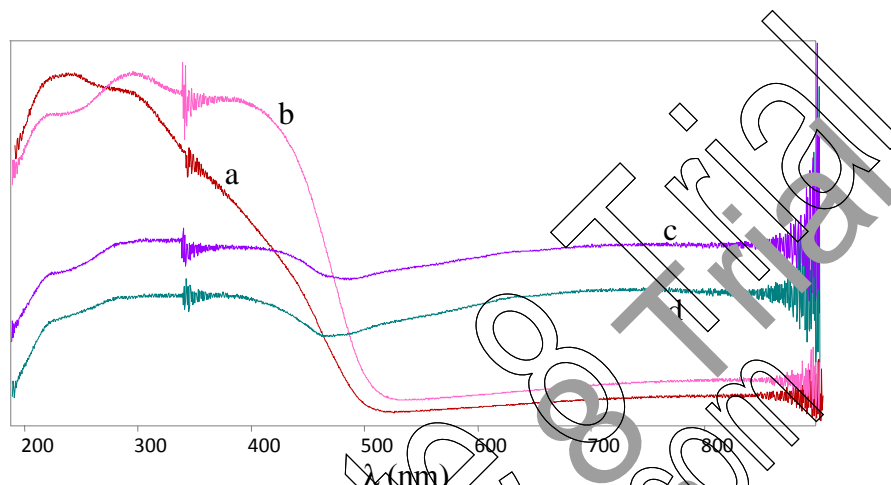
**Figure III. 3 :** Spectre Raman de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}=4$



**Figure III. 4 :** Spectre Raman de  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}=4$

### III. 3 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible des sels préparés à pH=4 (Fig. III. 5) sont similaires à ceux préparés à pH=1 avec une large bande dans le domaine 200-450 nm avec des multiplicités et une autre aux environs de 700 nm en présence de SnPMo<sub>12</sub> et SbPMo<sub>12</sub> suggérant l'état réduit des sels SnPMo<sub>12</sub> et SbPMo<sub>12</sub>.



**Figure III. 5 :** Spectres UV-Visible de sels préparés à pH=4 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub> (a), BiPMo<sub>12</sub> (b), BiPMo<sub>12</sub> (c) et SnPMo<sub>12</sub> (d)

### III. 4 Résonance magnétique nucléaire [<sup>31</sup>P] RMN

Le spectre RMN du phosphore du sel BiPMo<sub>12</sub> (Fig. III. 6), montre un seul pic à -4,4ppm, valeur proche de celle observée pour H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> confirmant la pureté de ce sel. Alors que pour les sels (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>, SnPMo<sub>12</sub> et SbPMo<sub>12</sub> (Fig. III. 6), leur spectres RMN pourraient être décomposés en trois pics : un majoritaire à -4,4 ppm et deux autres minoritaires, à -1,6 et 1,8 ppm pour (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>, à -5,89 et 0,6 ppm pour SbPMo<sub>12</sub> et à -5,85 et 0,1 ppm pour SnPMo<sub>12</sub>. Ces résultats suggèrent soit une lente décomposition de l'anion de Keggin à pH=4 ou présence d'impuretés à base de phosphore. Pour (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>, le pic à 7,8 ppm peut être attribué au composé lacunaire (NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>.

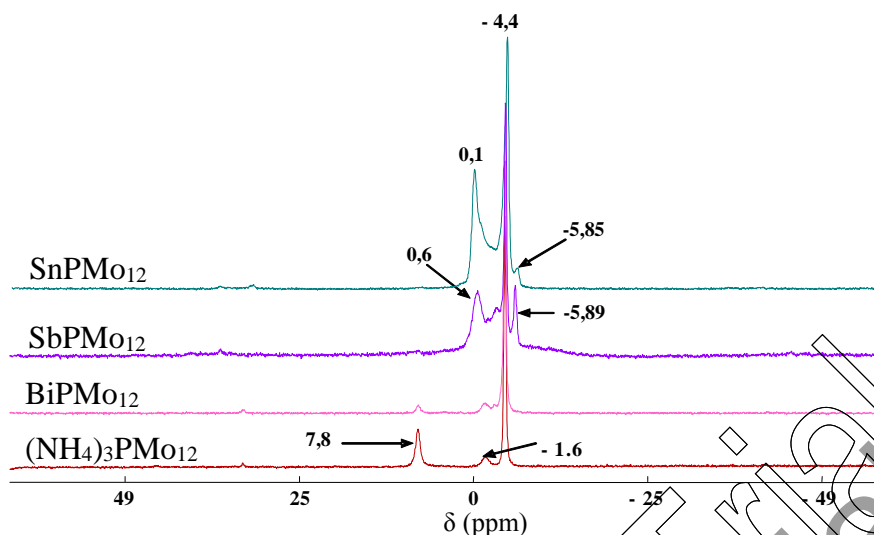


Figure III. 6 : Spectres RMN du  $^{31}\text{P}$  des sels préparés à  $\text{pH}=4$

### III. 5 Analyse thermique

La stabilité thermique des sels a été étudiée par thermogravimétrie (ATG) et par analyse thermique différentielle (ATD) (Fig. III. 7 et III. 8). Les courbes TG des deux sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  (Fig. III. 7) montrent qu'il existe trois pertes de masse entre 25 et  $500^\circ\text{C}$ . Avant  $200^\circ\text{C}$ , la perte de masse est attribuée à la perte d'eau de cristallisation, entre 200 et  $500^\circ\text{C}$ , la perte de masse menée en deux étapes, est attribuée au départ des ions ammonium. Dans les courbes ATD (Fig. III. 7) en plus des pics endothermiques associés aux différentes pertes de masse observées en TG, des pics exothermiques, liés à la décomposition des sels en oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MoO}_3$ , sont observés avec un maximum à  $425^\circ\text{C}$  et  $453^\circ\text{C}$  pour le sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  respectivement. Cette étude montre que le sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ , est le moins stable. Dans le cas des sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  (Fig. III. 8), la perte de masse est continue entre 25 et  $500^\circ\text{C}$ . Les pics exothermiques avec des maximums à  $449^\circ\text{C}$  et  $503^\circ\text{C}$  liés à la décomposition complète des sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  en oxydes, respectivement. La stabilité thermique du sel à base d'étain  $\text{SnPMo}_{12}$  est la plus élevée, probablement en raison de la forte réduction des ions étain, comme l'a montré l'analyse UV-visible.

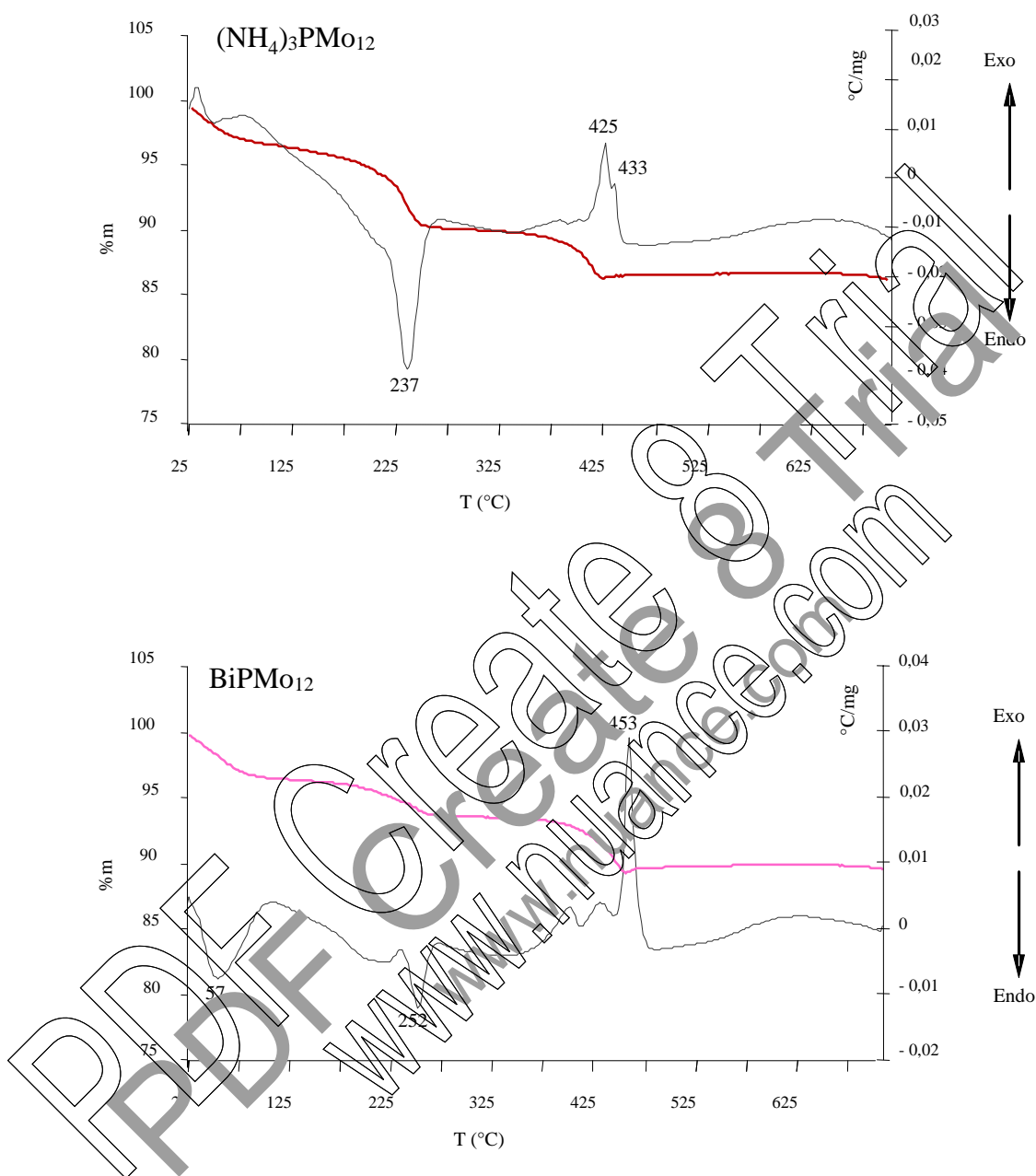


Figure III. 7 : Diagrammes ATG-ATD des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH}=4$

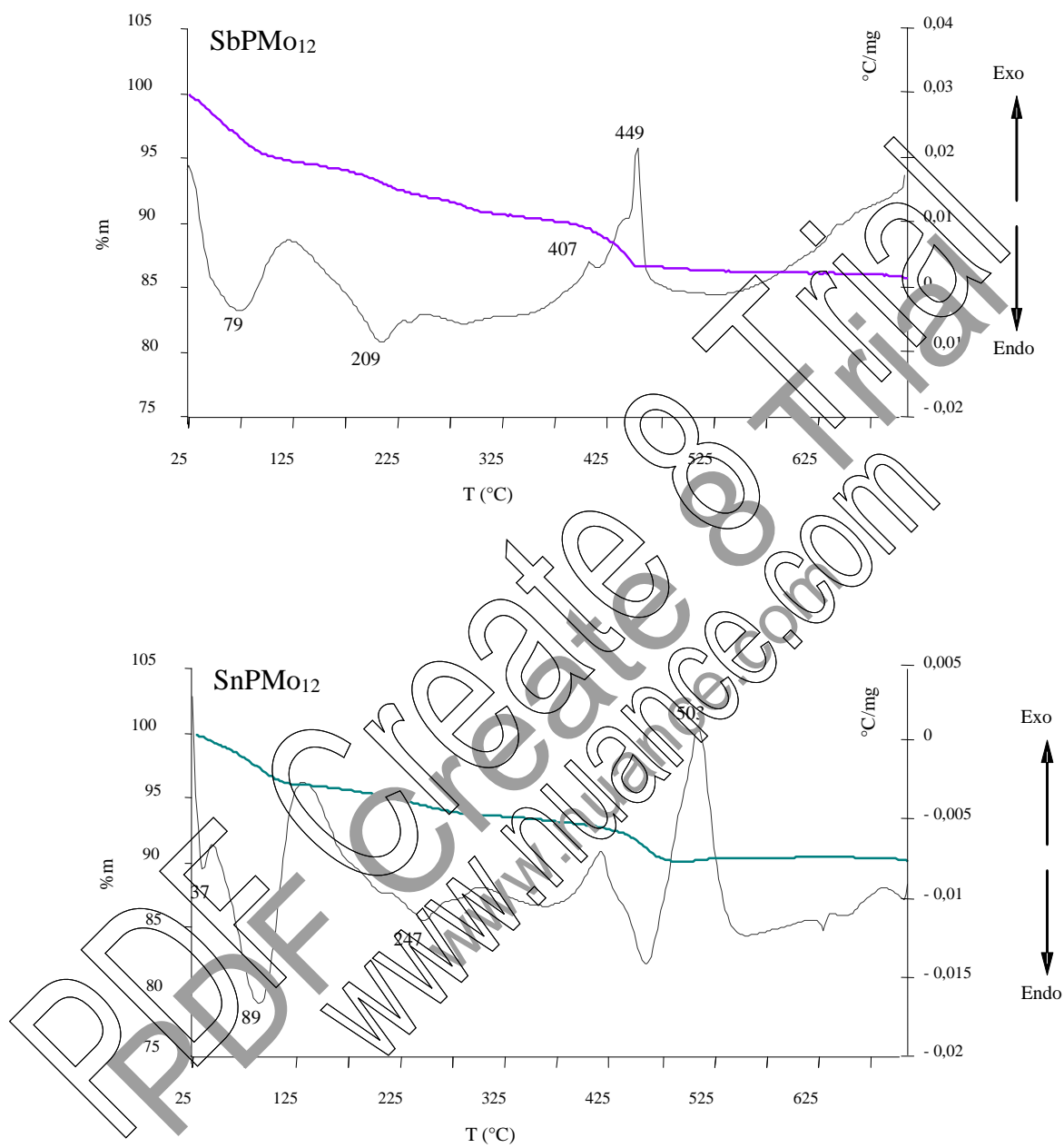


Figure III. 8 : Diagrammes ATG-ATD des sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  préparés à  $\text{pH}=4$

### III. 5 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes RX des sels à 25°C et après traitement sous air à différentes températures sont représentés sur la figure III. 9 et III. 10. Le diffractogramme RX du sel d'ammonium préparé à pH=4 (Fig. III. 9-a), présente une légère amorphisation comparé à celui préparé à pH=1, qui cristallise dans un système cubique. Cette amorphisation semble disparaître après traitement thermique à 400°C.

Les diffractogrammes RX des sels  $XPMo_{12}$  avec  $X= Bi, Sb$  et  $Sn$ , préparés à pH=4, (Figs. III. 9-b, III. 10-c et d) sont similaires à celui du sel non substitué préparé à pH=1. Ceci suggère que les sels  $XPMo_{12}$  cristallisent dans le même système (cubique). Cette observation confirme que les ions  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  et  $Sn^{2+}$  stabilisent la structure cubique. Après traitement thermique des sels à 400°C, la structure est maintenue. Ceci montre que les échantillons conservent leur structure alors que la plupart des ions ammonium ont été éliminés, comme il a été observé en analyse TG. Ce phénomène est en accord avec celui observé par Sultan et al. [17].

Après prétraitement à 450°C, la diffraction de rayons X montre la formation du trioxyde de molybdène dans la forme orthoclinique ( $\beta-MoO_3$ ) et dans la forme orthorhombique ( $\alpha-MoO_3$ ) quelle que soit la composition du sel. Ces deux espèces ( $\alpha$  et  $\beta-MoO_3$ ) ont été déjà observées par Rocchinioli-Delecheff et coll. [18], dans le cas de la décomposition de l'acide 12-molybdophosphorique. Après traitement à 500°C, seule la forme orthorhombique  $\alpha-MoO_3$  a été détectée, montrant que  $\beta-MoO_3$  a été transformée en  $\alpha-MoO_3$ .

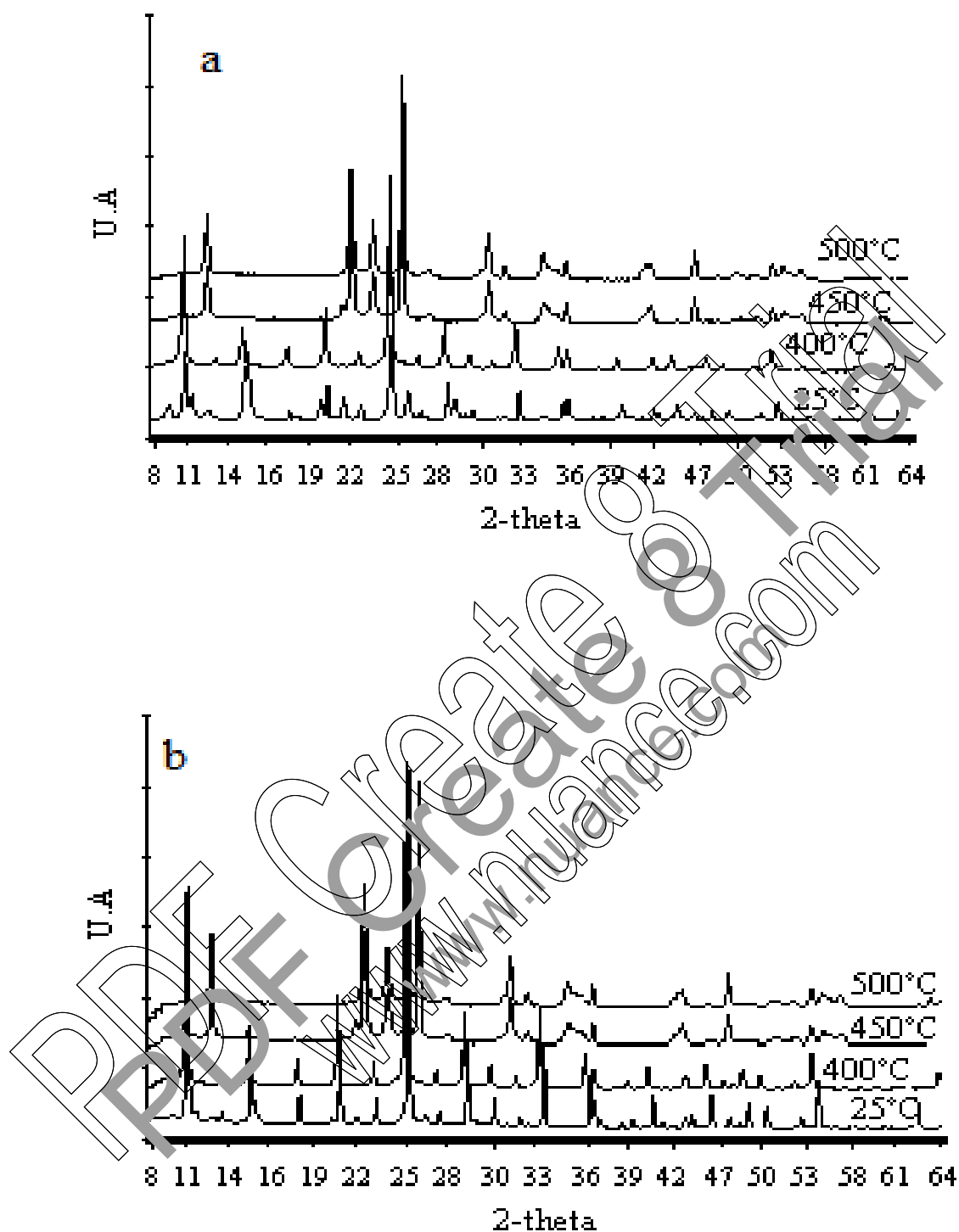


Figure III. 9 : Spectres DRX des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ (a) et  $\text{BiPMo}_{12}$ (b) préparés à pH=4

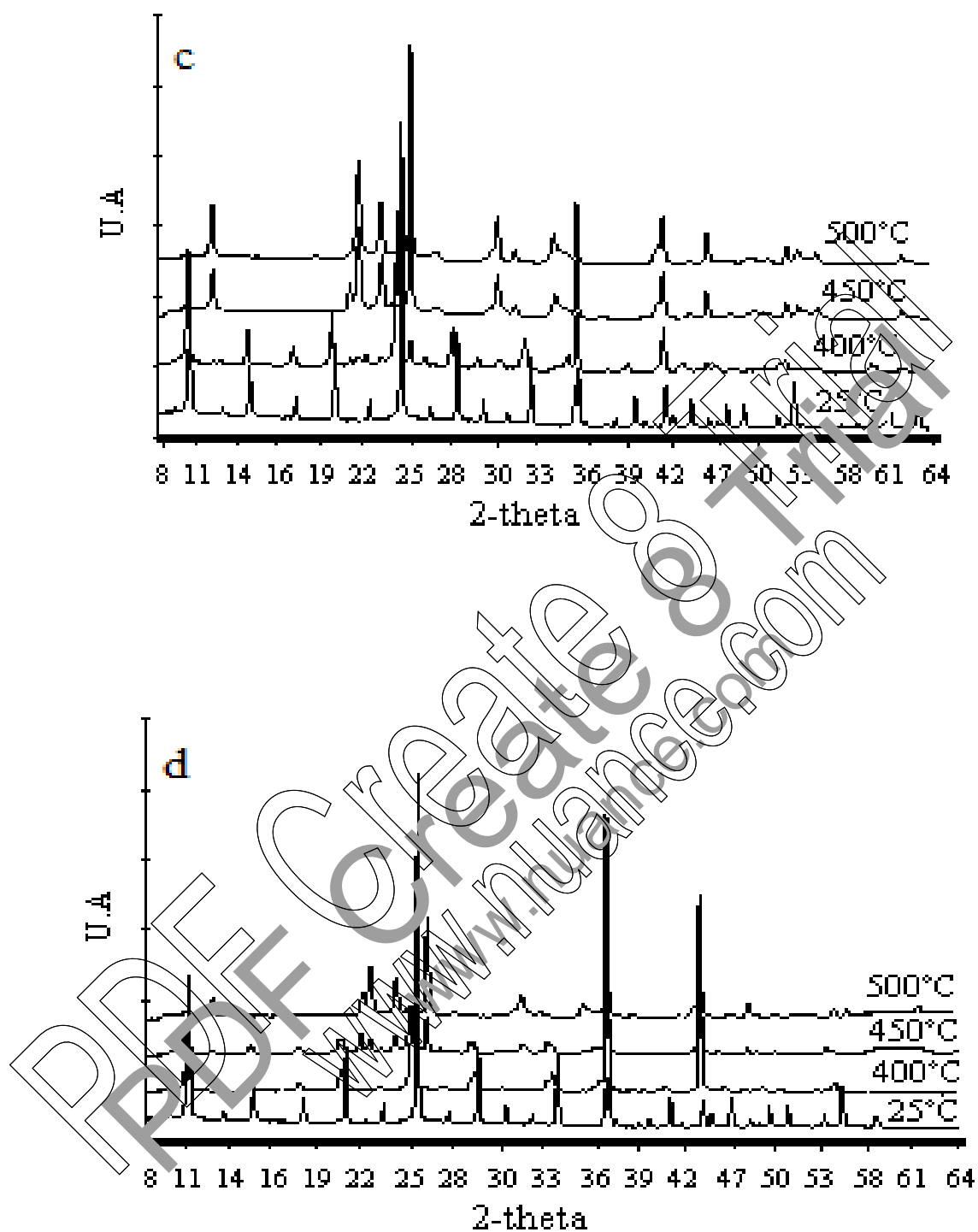
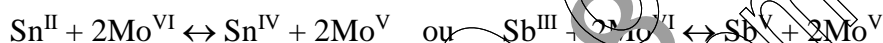


Figure III. 10 : Spectres DRX des sels  $\text{SbPMo}_{12}$ (c) et  $\text{SnPMo}_{12}$ (d) préparés à pH=4

## IV. CONCLUSION

Les caractérisations physico-chimiques (spectroscopies IR, Raman et UV-visible, RMN du  $^{31}\text{P}$ , analyse thermique TG et ATD et diffraction des RX) des sels  $(\text{NH}_4)_x\text{X}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{X} \equiv \text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$  et  $\text{Sn}$ ) préparés à  $\text{pH}=0,4$  et  $4$  ont montré, qu'à l'exception de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ , les autres sels présentent la structure de l'anion de Keggin (structure primaire) mise en évidence par spectroscopie IR, et celle du polyoxométallate (structure secondaire) mise en évidence par diffraction RX indiquant que la substitution partielle des ions ammonium par les éléments  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$  ou  $\text{Bi}$  stabilisent les deux structures.

La spectroscopie UV-visible a montré que l'introduction des ions  $\text{Sn}^{\text{II}}$  et  $\text{Sb}^{\text{III}}$  a conduit à des sels partiellement réduits. Un échange d'électrons entre  $\text{Mo}(\text{VI})$  et  $\text{Sb}(\text{III})$  ou  $\text{Sn}(\text{II})$  suivant l'équation redox suivante a probablement eu lieu :



La RMN du  $^{31}\text{P}$  a montré la présence d'un seul pic mettant en évidence la pureté des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparé à  $\text{pH}=0,4$  et celui de  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ . Dans le cas des sels partiellement réduits,  $\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{SbPMo}_{12}$ , la RMN du  $^{31}\text{P}$  a montré un pic majoritaire caractéristique du polyanion  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{7-}$  et deux pics minoritaires qui pourraient être attribués à une décomposition partielle de l'anion de Keggin suite à la réduction partielle du polyanion.

L'analyse thermique par TG et ATD, des sels a montré que la stabilité dépend du pH de préparation. Ainsi, les séquences suivantes ont été observées :

- à  $\text{pH}=1$  :  $\text{SnPMo}_{12}$  ( $441^\circ\text{C}$ ) <  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  ( $488^\circ\text{C}$ ) ~  $\text{BiPMo}_{12}$  ( $489^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SbPMo}_{12}$  ( $505^\circ\text{C}$ ).
- à  $\text{pH}=4$  :  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  ( $425^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SbPMo}_{12}$  ( $449^\circ\text{C}$ ) <  $\text{BiPMo}_{12}$  ( $453^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SnPMo}_{12}$  ( $503^\circ\text{C}$ ).

Les résultats de la caractérisation physico-chimique du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ , sont différents de ceux des autres sels, suggérant probablement en plus de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , la formation d'un composé lacunaire de composition  $(\text{NH}_4)_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, C.R. Acad. Sci. Ser. IIC Chim. 3 (2000) 523.
- [2] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia, Inorganica Chimica Acta 362 (2009) 3896.
- [3] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, M. Gazzano, M. Koutyrev, F. C. Aissi, A. Aboukais, M. Guelton, J. Catal., 146 (1994) 491.
- [4] G. B. Mc Garvey, N. J. Taylor, J. B. Moffat, J. Mol. Catal., 80 (1993) 59.
- [5] J.B. Moffat, J. Mol. Catal., 52 (1989) 169.
- [6] M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda, Chem. Lett., 709 (1974).
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank, R. Thouvenot, Inorg. Chem., 22 (1983) 207.
- [8] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Frank, Acta., 32A (1976) 587.
- [9] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bessier, S. Launay, M. Fournier, J. Catal., 164 (1996) 16.
- [10] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, Chem. Eng. J., 82 (2001) 33.
- [11] CH. Srilakshmi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, K. Ramesh, B.G. Anderson, J.W. Niemants verdriet, App. Catal., A: Gen. 296 (2005) 54.
- [12] M. Fournier, C. Louis, M. Che P. Chauvin, D. Masure, J. Catal. 119 (1989) 400.
- [13] T. Mazari, C. Marchal Roch, S. Hocine, N. Salhi, C. Rabia, J. Nat. Gas. Chem., 18 (2009) 319.
- [14] I. C. Cabello, L. I. Botto, J. H. Thomas, App. Catal., A 197 (2000) 79.
- [15] C. Thomas, V. Martin, P. Anasiev, Appl. Catal. A: Gen., 199 (2000) 61.
- [16] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, E. Etienne, Catal. Today, 71 (2001) 97.
- [17] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier, D. Vanhove, Appl. Catal., A: Gen. 259 (2004) 141.
- [18] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, J. Mol. Catal., A Chem., 114 (1996) 331.

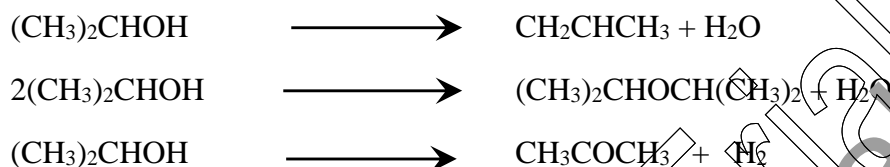
CONVERSION  
DUE  
PROPAR-2-OL

PDF CREATOR TRIAL  
WWW.NUANCE.COM

### REACTIVITE DES HETEROPOLYSELS DANS LA REACTION DE DECOMPOSITION DU PROPAN-2-OL

Les différents sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$ , synthétisés à  $\text{pH}=0,4$  et  $\text{pH}=4$ , ont été testés dans la réaction de décomposition du propan-2-ol.

Le propan-2-ol se décompose selon les réactions suivantes:



Les sels subissent un prétraitement thermique avant réaction pendant 2h sous azote à des températures allant de 150 à 250°C. La température de réaction est fixée à 100°C pour les sels préparés à  $\text{pH}=0,4$  et à 150°C pour ceux préparés à  $\text{pH}=4$ . Ces derniers ne sont pas actifs à 100°C. La pression partielle en propan-2-ol a été fixée à 8,1 mm.Hg.

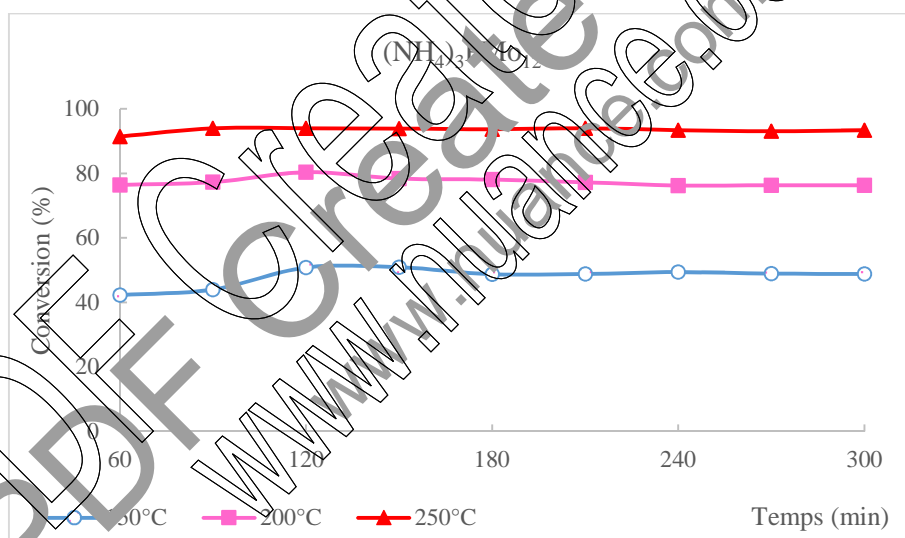
Les paramètres examinés dans cette étude sont les suivants:

- effet de la température de prétraitement sur les performances catalytiques des différents sels synthétisés,
- influence de la substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II) sur les propriétés catalytiques de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,
- effet du pH de préparation des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{XPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Bi, Sb et Sn) sur leurs performances catalytiques.

## I. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=0,4

### I. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur

Les effets de la température de prétraitement et du temps sur les performances catalytiques des sels synthétisés à pH=0,4 sont représentés sur la figure I. 1 et I. 2. Les courbes montrent que pour l'ensemble des catalyseurs, le régime stationnaire est pratiquement atteint dès la première heure quelle que soit la température de prétraitement, ceci indique que le solide est stable au cours du temps. La conversion du propan-2-ol augmente de 49 à 93, de 5 à 87; de 14 à 84 et de 9 à 97% en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement, avec la température de prétraitement de 150 à 250°C. Il est à noter que le sel non substitué est le plus actif, lorsqu'il subit un prétraitement à 150°C avec 49 contre 5-14% de conversion pour les autres catalyseurs.



**Figure I. 1 :** Evolution de la conversion du propan-2-ol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur

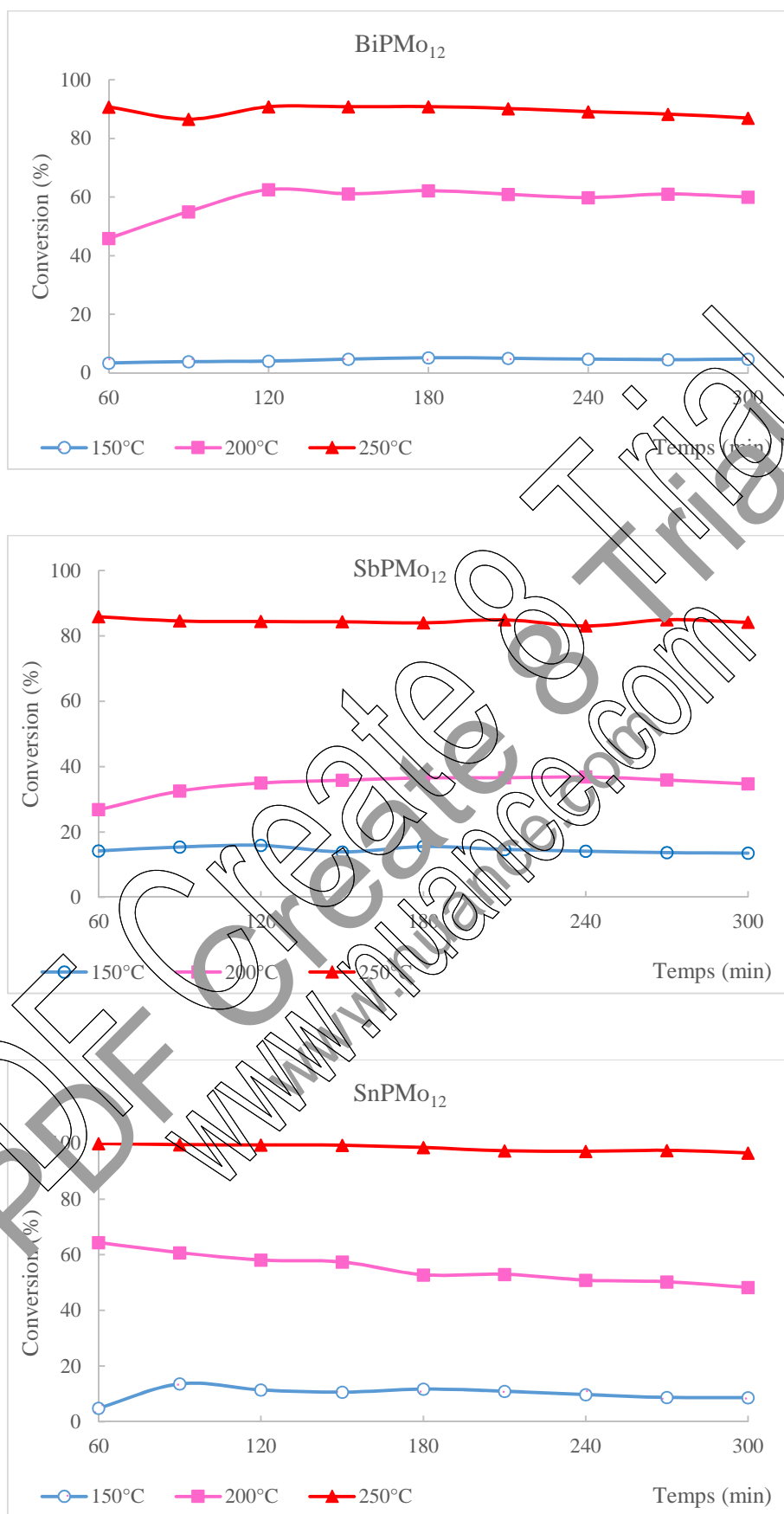


Figure I. 2 : Evolution de la conversion du propan-2-ol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur

## I. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropylique (DIPE) et en acétone

### I. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$

Les sélectivités des différents produits obtenus dans la décomposition du propan-2-ol en présence du catalyseur  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et en fonction de la température de prétraitement sont portées sur la figure I. 3. La formation du propène, produit de déshydratation, est d'autant plus favorisée que la température de prétraitement est élevée. Ainsi, sa sélectivité augmente de 23 à 95% avec la température de prétraitement de 150 à 250°C. Sa formation est stable pendant toute la durée du test catalytique. La formation du DIPE, autre produit de déshydratation, est par contre d'autant plus favorisée que la température de prétraitement est faible. Ainsi, sa sélectivité augmente de 5 à 74% avec la diminution de la température de prétraitement de 250 à 150°C. Sa formation est également stable pendant toute la durée du test catalytique. La formation de l'acétone, produit de déshydrogénation de l'alcool, n'est pas observée pour une température de prétraitement de 250°C. Pour les deux autres températures, sa sélectivité est de 3%.

### I. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$

Les sélectivités des différents produits obtenus dans la décomposition du propan-2-ol en présence du catalyseur  $\text{BiPMo}_{12}$  et en fonction de la température de prétraitement sont portées sur la figure I. 4. Les résultats montrent que la déshydratation de l'alcool en propène est favorisée lorsque le prétraitement est réalisé à 250°C. Cependant, sa sélectivité diminue progressivement de 100 à 57% avec le temps. A plus basses températures de prétraitement, 150 et 200°C, la formation du propène est stable au cours de la réaction (Fig. I. 4) avec des sélectivités de 33 et 26% respectivement. Avec des températures de prétraitement de 150 et 200°C, le DIPE est le produit majoritaire avec 41 et 71% de sélectivité respectivement. La formation du DIPE est relativement stable au cours du temps. Contrairement à la sélectivité en propène, celle du DIPE augmente de 0 à 39% avec le temps, lorsque la température de prétraitement du catalyseur est de 250°C.  $\text{BiPMo}_{12}$  favorise la formation de l'acétone contrairement à  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , particulièrement lorsque la température de prétraitement est basse (150°C). 24% de sélectivité en acétone sont obtenues contre moins de 4% pour les autres températures de prétraitement.

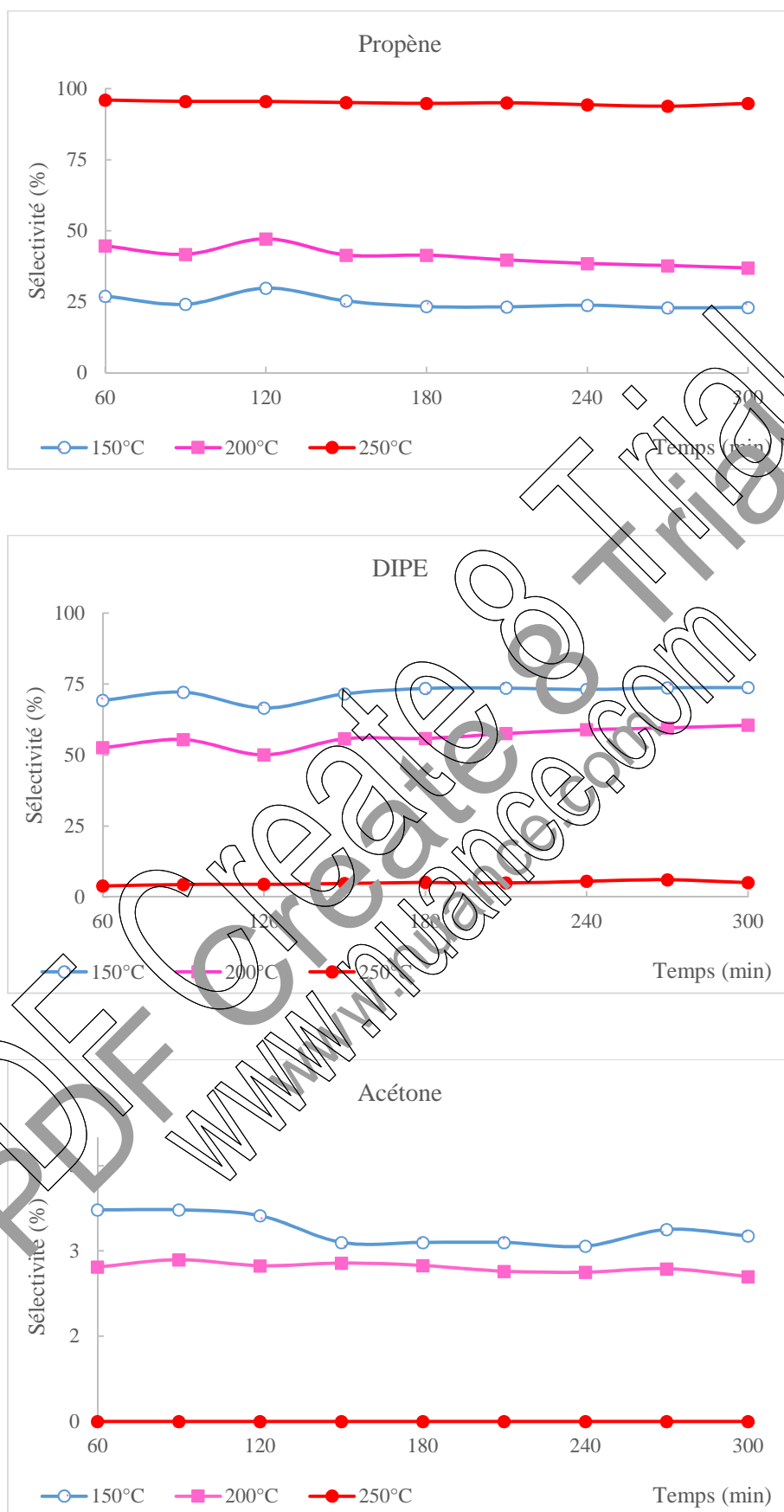


Figure I. 3 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$

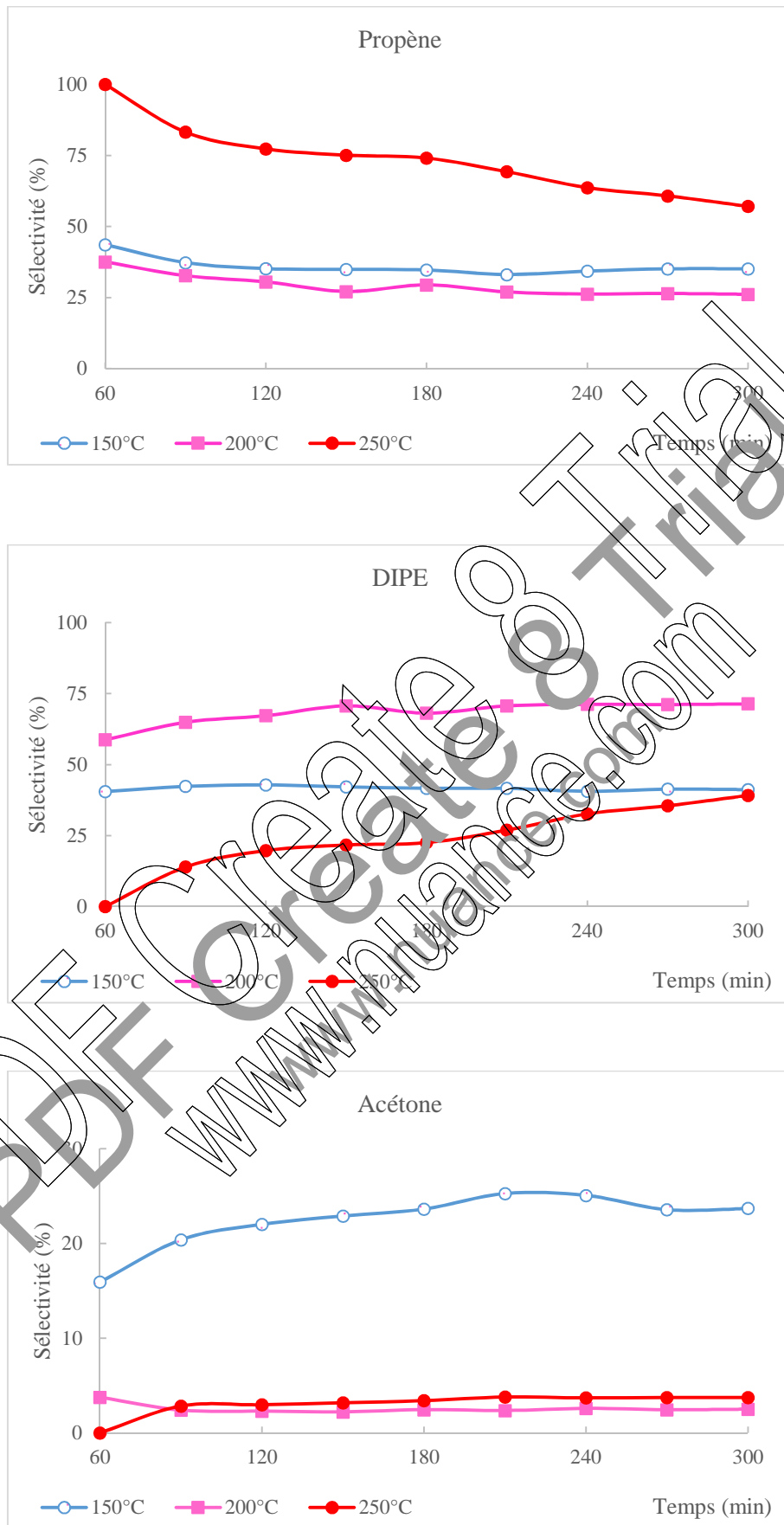


Figure I. 4 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur **BiPMo<sub>12</sub>** préparé à pH<1

### I.2.3 Catalyseur SbPMo<sub>12</sub>

La figure I. 5 présente les sélectivités des différents produits obtenus dans la décomposition du propan-2-ol en présence du catalyseur SbPMo<sub>12</sub> et en fonction de la température de prétraitement. Quelle que soit la température de prétraitement, la formation des produits de la réaction est relativement stable au cours du temps, traduisant la bonne stabilité de ce catalyseur.

Comme pour les autres catalyseurs, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub> et BiPMo<sub>12</sub>, le propène reste un produit favorisé à haute température de prétraitement (250°C) avec une sélectivité de 65% contre 19 et 20% pour 150 et 200°C respectivement. L'inverse est observé avec le DIPE. Ainsi, 69 et 74% de sélectivité sont obtenus avec les températures de prétraitement de 150 et 200°C respectivement contre 31% pour 250°C. La formation de l'acétone est favorisée à faible température de prétraitement (150°C), 12% de sélectivité sont obtenue.

### I.2.4 Catalyseur SnPMo<sub>12</sub>

La figure I. 6 montre que le comportement catalytique de SnPMo<sub>12</sub> est similaire à celui des autres sels. Ainsi, la formation des différents produits est pratiquement constante en fonction du temps pour l'ensemble des températures de prétraitement, à l'exception de 150°C, où la formation de l'acétone augmente régulièrement avec le temps et ne se stabilise qu'au-delà de 4h de réaction. La déshydratation du propan-2-ol en propène est favorisée lorsque la température de prétraitement est de 250°C (92 contre 46-47% de sélectivité) et en DIPE lorsque la température de prétraitement est de 150 et 200°C (28-43 contre 4% de sélectivité). La déshydrogénation de l'alcool en acétone est facilitée avec la diminution de la température de prétraitement de 250 à 150°C avec une sélectivité en acétone qui augmente de 4 à 26%.

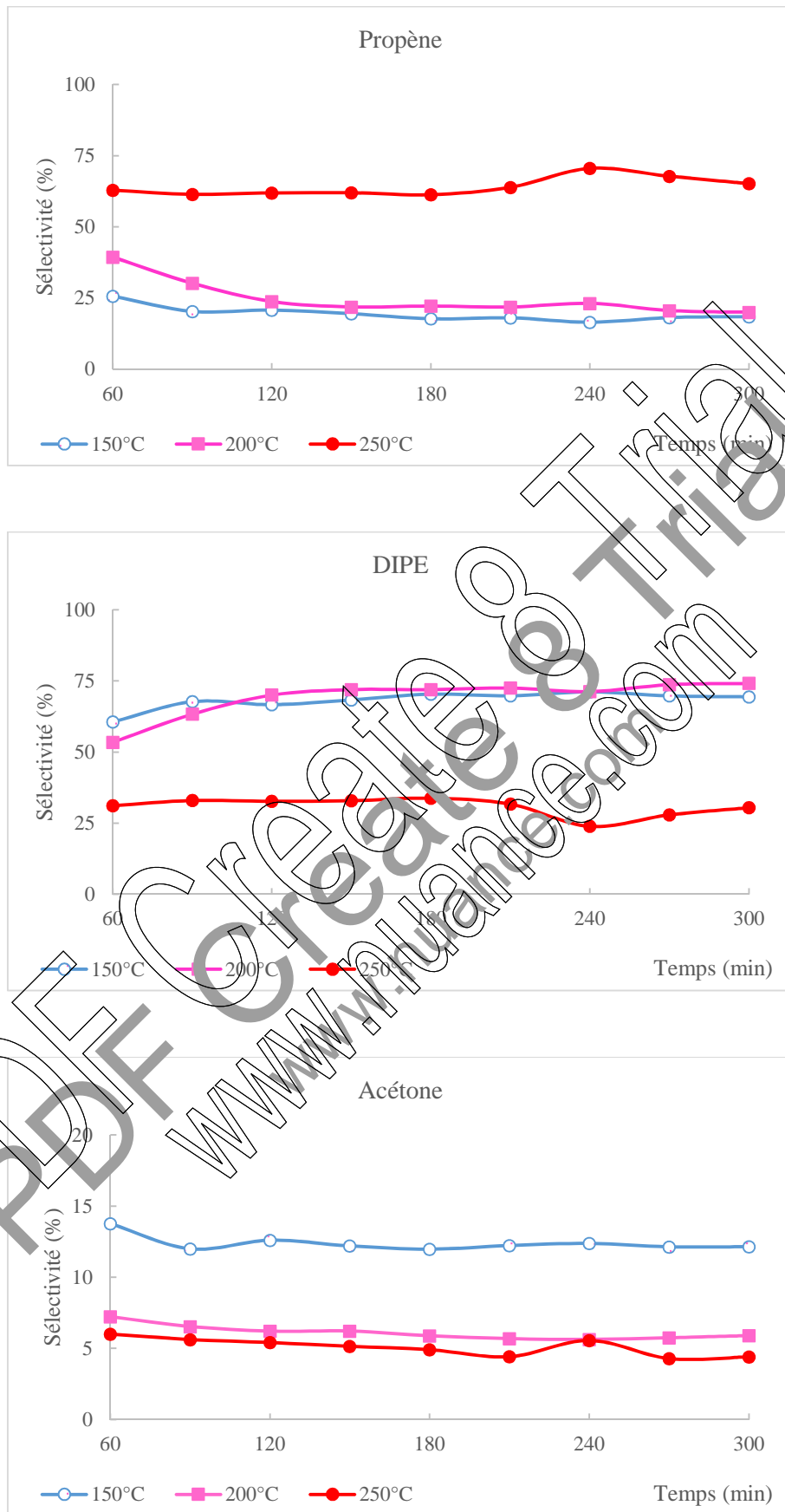
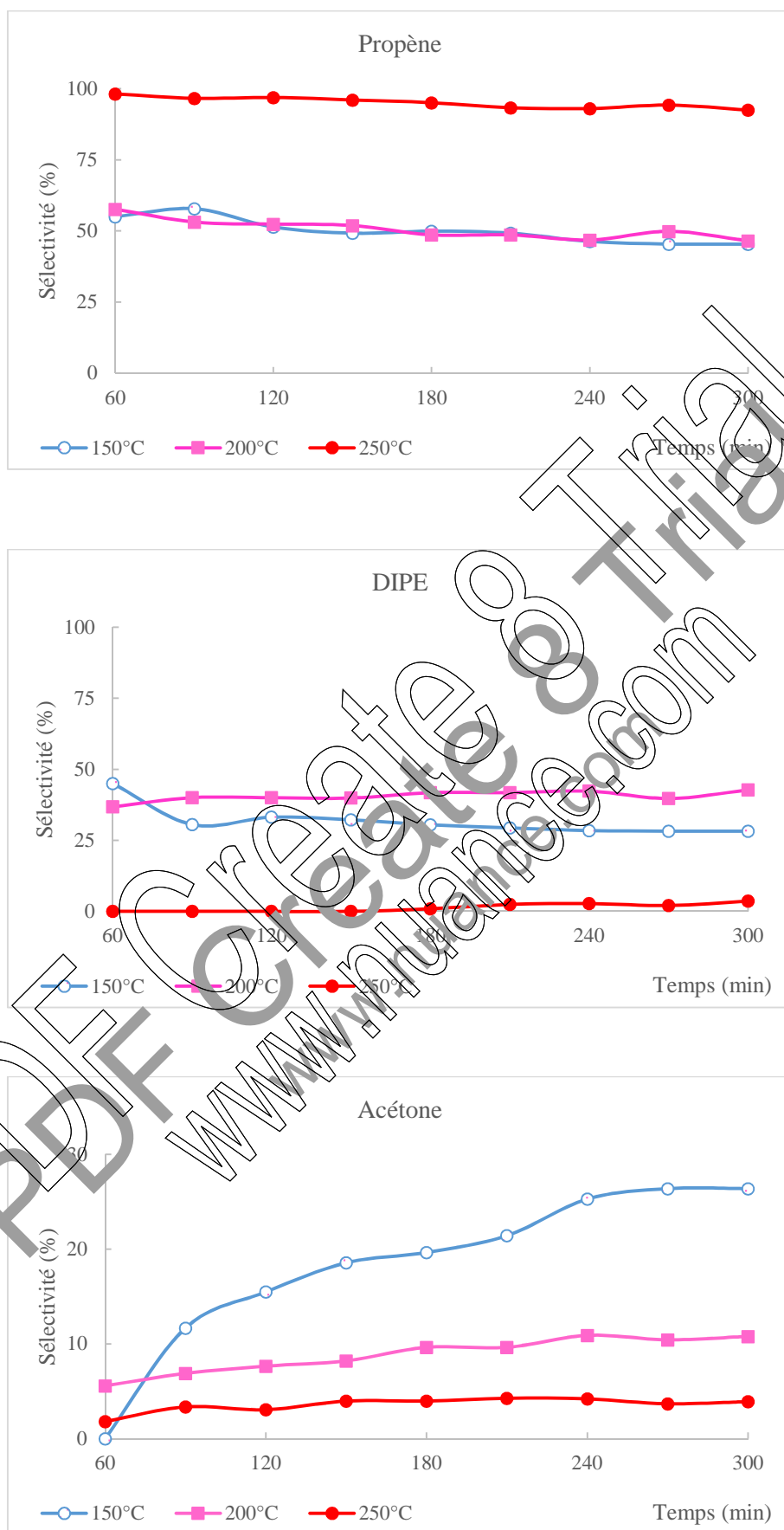


Figure I. 5 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $SbPMo_{12}$  préparé à  $pH < 1$



**Figure I. 6 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $\text{SnPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$

### I.3 Etude comparative des sels préparés à pH=0,4

Le tableau 1 regroupe les résultats catalytiques des différents sels, obtenus à différentes températures de prétraitement. La température de réaction a été fixée à 100°C et la durée du test catalytique est de 5h. La conversion et les sélectivités des produits ont été relevées une fois le régime stationnaire atteint. La déshydratation du propan-2-ol est la principale réaction observée quelles que soient la composition du sel et la température de prétraitement. Pour l'ensemble des sels, la conversion de l'alcool et la formation des différents produits de réaction sont très sensibles à la température de prétraitement. Ainsi, une augmentation de la température de 150 à 250°C conduit en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement à :

- une augmentation de conversion de 49 à 93%, de 5 à 87%, de 14 à 84% et de 9 à 97%,
- une augmentation de la sélectivité en propène de 23 à 95%, de 25 à 57%, de 19 à 65% et de 46 à 92%,
- une diminution de la sélectivité en DIPE de 74 à 5%, de 41 à 39%, de 69 à 31% et de 28 à 4%,
- une diminution de la sélectivité en acétone de 5 à 0%, de 24 à 4%, de 12 à 4% et de 26 à 4%.

La distribution des produits de déshydratation de l'alcool dépend de la nature du contre-ion et de la valeur de la température de prétraitement. Les rendements les plus élevés en propène (50-89%) et en DIPE (15-46%), ont été obtenus avec des températures de prétraitement de 250 et 200°C respectivement. Le rendement en acétone reste très faible (0-5%) pour l'ensemble des catalyseurs. Les rendements les plus élevés en propène de 88% et 89% ont été obtenus avec  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement et les rendements les plus élevés en DIPE 43% et 46% avec  $\text{BiPMo}_{12}$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  respectivement. Il résulte de cette étude que les systèmes catalytiques les plus performants en DIPE sont  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$ .

**Tableau 1** : Evolution des performances catalytiques des catalyseurs en fonction de la température de prétraitement (durée de prétraitement : 2h / N<sub>2</sub>, T<sub>R</sub>=100°C)

Catalyseurs	Température de prétraitement (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (rendement) (%)		
			Propène	DIPE	Acétone
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	150	49	23 (11)	74 (36)	3 (1)
	200	76	37 (28)	60 (46)	3 (2)
	250	93	95 (88)	5 (5)	0 (0)
BiPMo <sub>12</sub>	150	5	35 (2)	41 (2)	24 (1)
	200	60	26 (16)	71 (43)	3 (2)
	250	87	57 (55)	39 (34)	4 (3)
SbPMo <sub>12</sub>	150	14	19 (3)	69 (10)	12 (2)
	200	35	20 (7)	74 (26)	6 (2)
	250	84	65 (55)	31 (26)	4 (3)
SnPMo <sub>12</sub>	150	9	46 (4)	28 (3)	26 (2)
	200	48	47 (23)	43 (15)	11 (5)
	250	9	92 (89)	4 (4)	4 (4)

## II. ETUDE DES SELS SYNTHETIQUES A pH=4

### II. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur

La figure II.1 et II. 2 présente la conversion de l'alcool catalysée par les différents sels (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub> et X<sub>3</sub>Mo<sub>12</sub> (X: Bi, Sb et Sn) préparés à pH=4, en fonction du temps et de la température de prétraitement. La réaction a été réalisée à 150°C. Les catalyseurs sont inactifs à 100°C, contrairement à ceux préparés à pH<1. Les résultats obtenus montrent que l'état stationnaire est observé dès le début de la réaction pour l'ensemble des températures de prétraitement et l'ensemble des sels indiquant une très bonne stabilité du catalyseur. L'activité des différents sels augmente fortement avec la température de prétraitement. Ainsi, lorsque le catalyseur subit un prétraitement de 150 à 250°C, la conversion du propan-2-ol passe de 3 à 79%; 7 à 71%; 8 à 96% et de 2 à 81% en présence de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>, BiPMo<sub>12</sub>, SbPMo<sub>12</sub> et SnPMo<sub>12</sub> respectivement. Ces performances catalytiques mettent en évidence l'importance de la température de prétraitement sur l'activité du catalyseur.

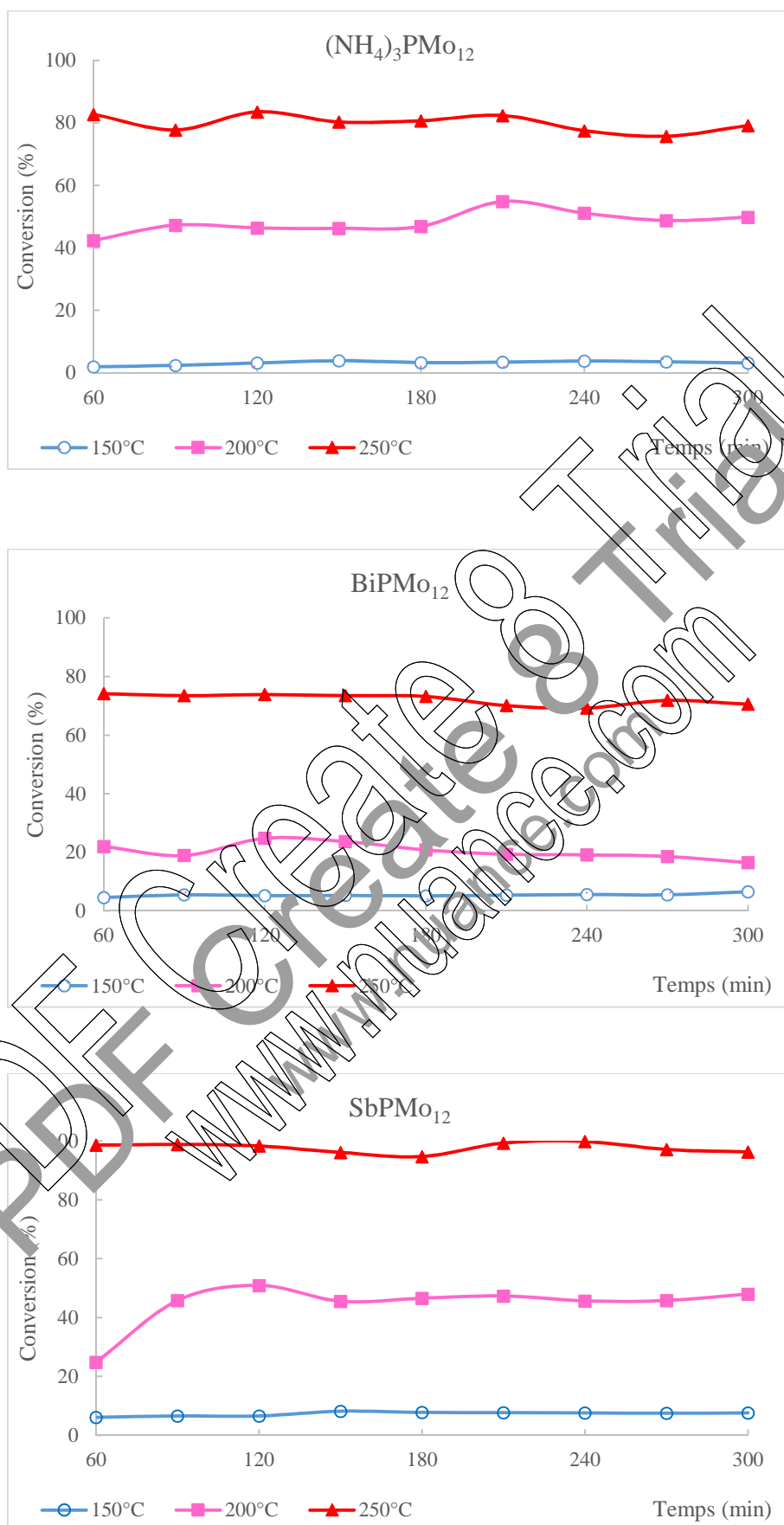
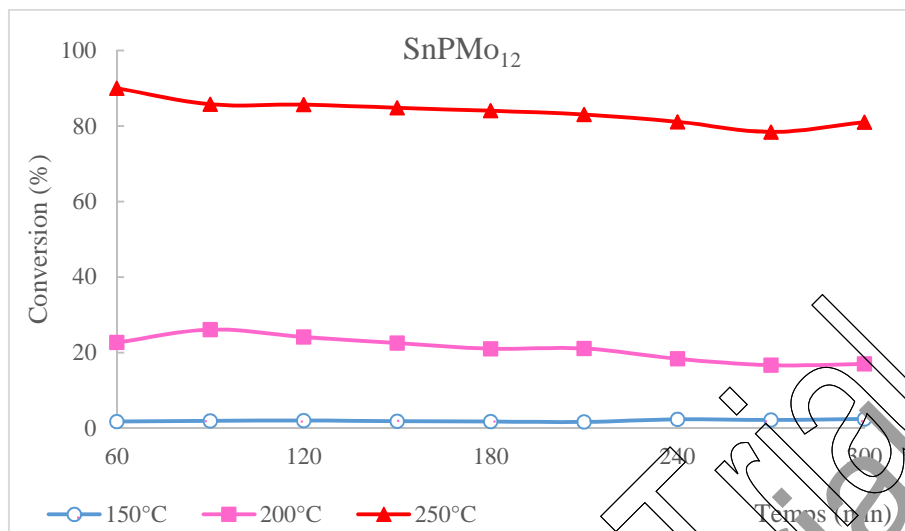


Figure II. 1 : Evolution de la conversion du propan-2-ol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur préparé à pH=4



**Figure II. 2 :** Evolution de la conversion du propan-2-ol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur préparé à pH=4

## II. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en propène, en éther diisopropyle (DIPE) et en acétone

### II. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$

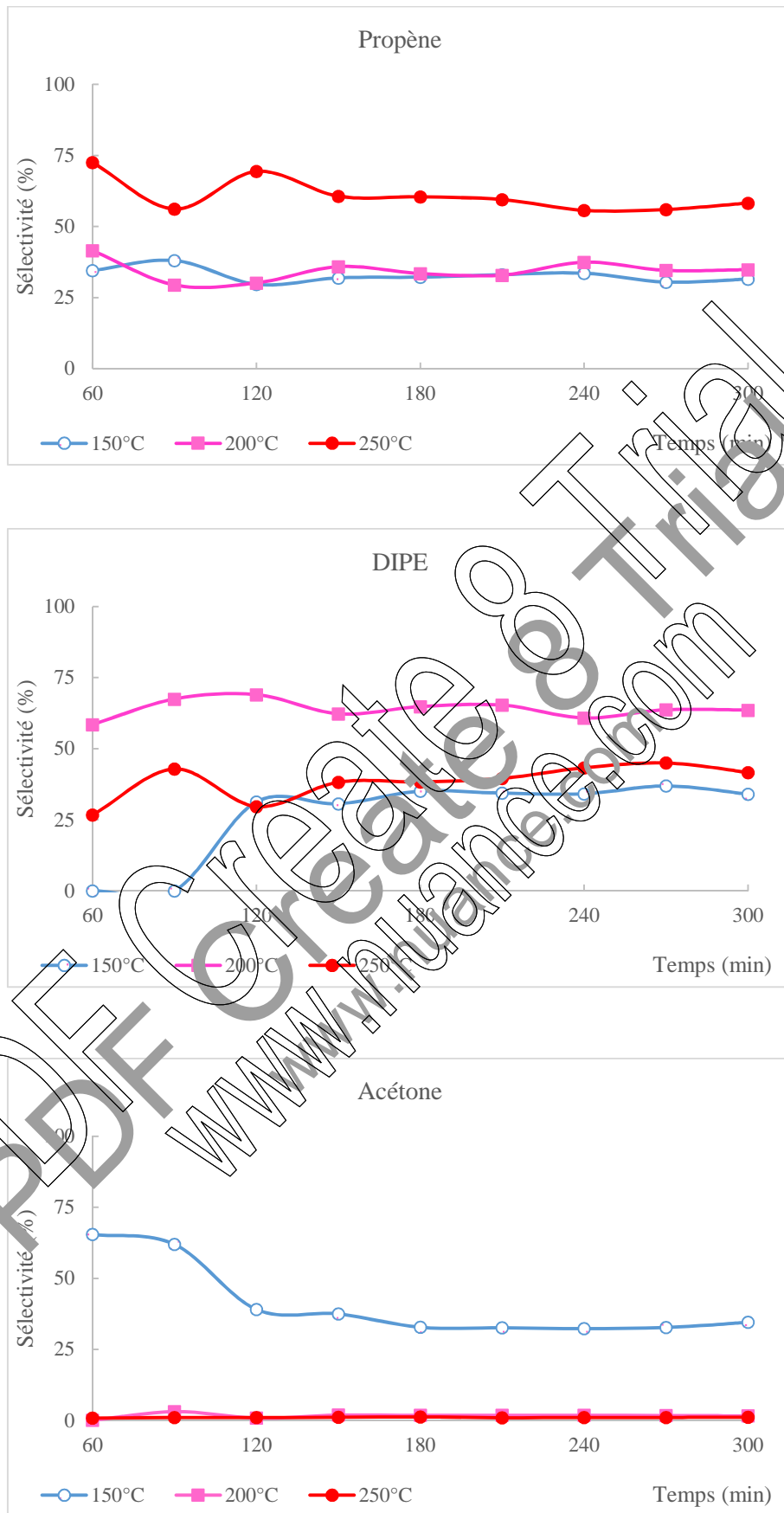
La formation des différents produits se stabilise après environ 2h de test catalytique (Fig. II. 3). Le propène reste le produit majoritaire correspondant à la plus haute température de prétraitement ( $250^\circ\text{C}$ ) avec une sélectivité de 58% contre 32-34% pour les deux autres températures. Le DIPE est fortement favorisé lorsque le sel subit un prétraitement à  $200^\circ\text{C}$  avec une sélectivité de 64% contre 34-41% pour les autres températures, alors que l'acétone l'est lorsque la température est de  $150^\circ\text{C}$  avec une sélectivité de 35% contre 1-2% pour les autres températures. Ces résultats montrent également l'importance du paramètre, température de prétraitement, sur la sélectivité des produits de la réaction.

### II. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$

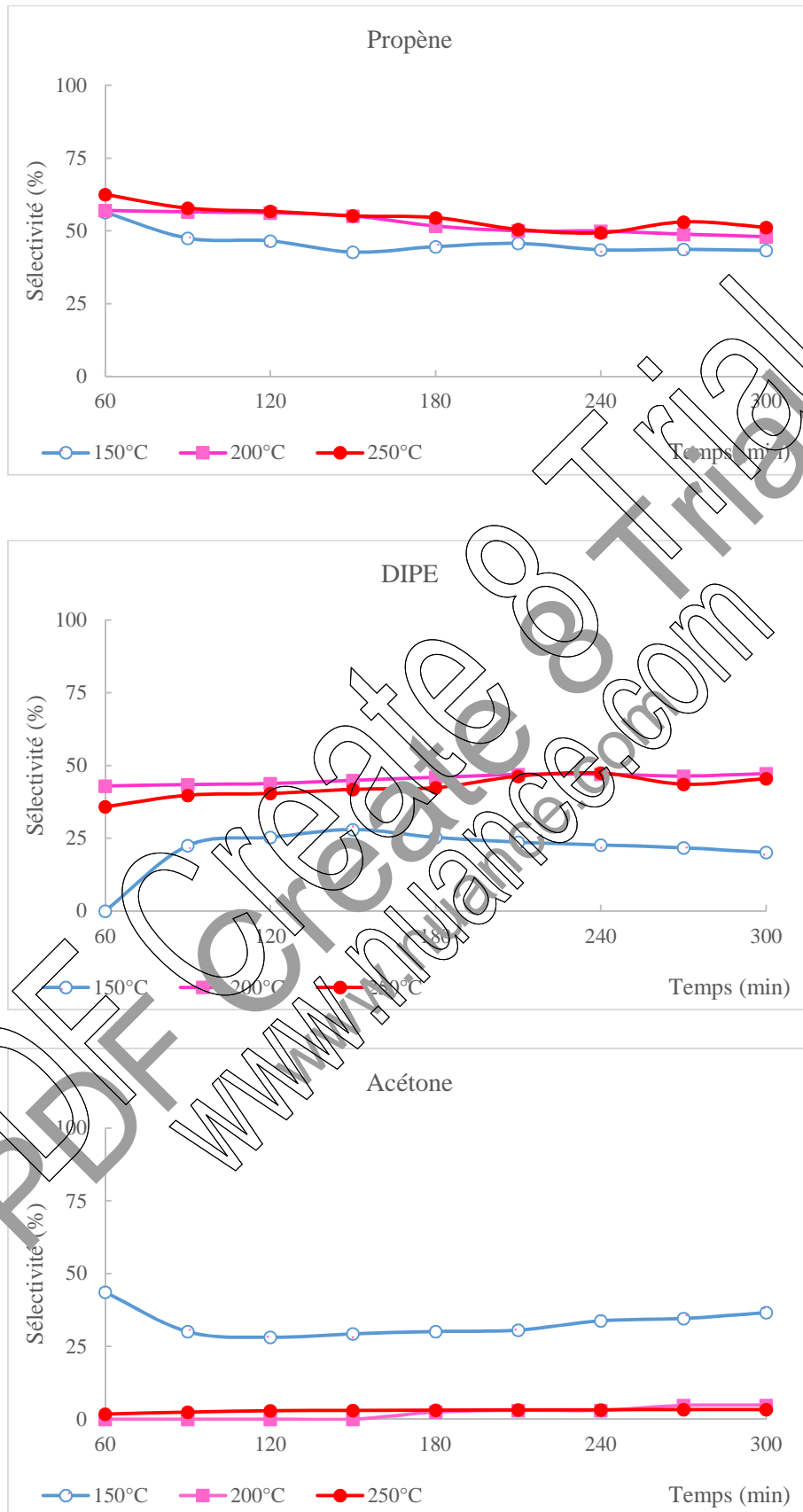
Le comportement catalytique du sel  $\text{BiPMo}_{12}$  vis-à-vis de la distribution des produits est totalement différent de celui du sel non substitué. La déshydratation du propan-2-ol en alcène, est pratiquement constante pendant toute la durée du test (5h) (Fig. II. 4). La sélectivité en propène varie peu en fonction de la température de prétraitement (43-51%). La formation du DIPE est également stable avec le temps de réaction pour les températures de prétraitement de

200 et 250°C. Les sélectivités en DIPE pour ces deux températures sont du même ordre de grandeur (47-46%). Avec une température de prétraitement de 150°C, la sélectivité en DIPE passe de 0 à 22% après 90min de réaction ensuite, elle se stabilise pratiquement à cette valeur pendant toute la durée du test (Fig. II. 4). Après un prétraitement du catalyseur à 150°C, la cétone est obtenue après 60min de réaction avec une sélectivité supérieure à 40%, ensuite elle diminue pour se stabiliser aux alentours de 37% après 90min. Pour les températures de prétraitement de 200 et 250°C, la déshydrogénation n'est pratiquement pas favorisée. Les sélectivités en acétone sont de 5 et 3% respectivement.

PDF Create & Trial  
www.nuance.com



**Figure II. 3 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à pH=4



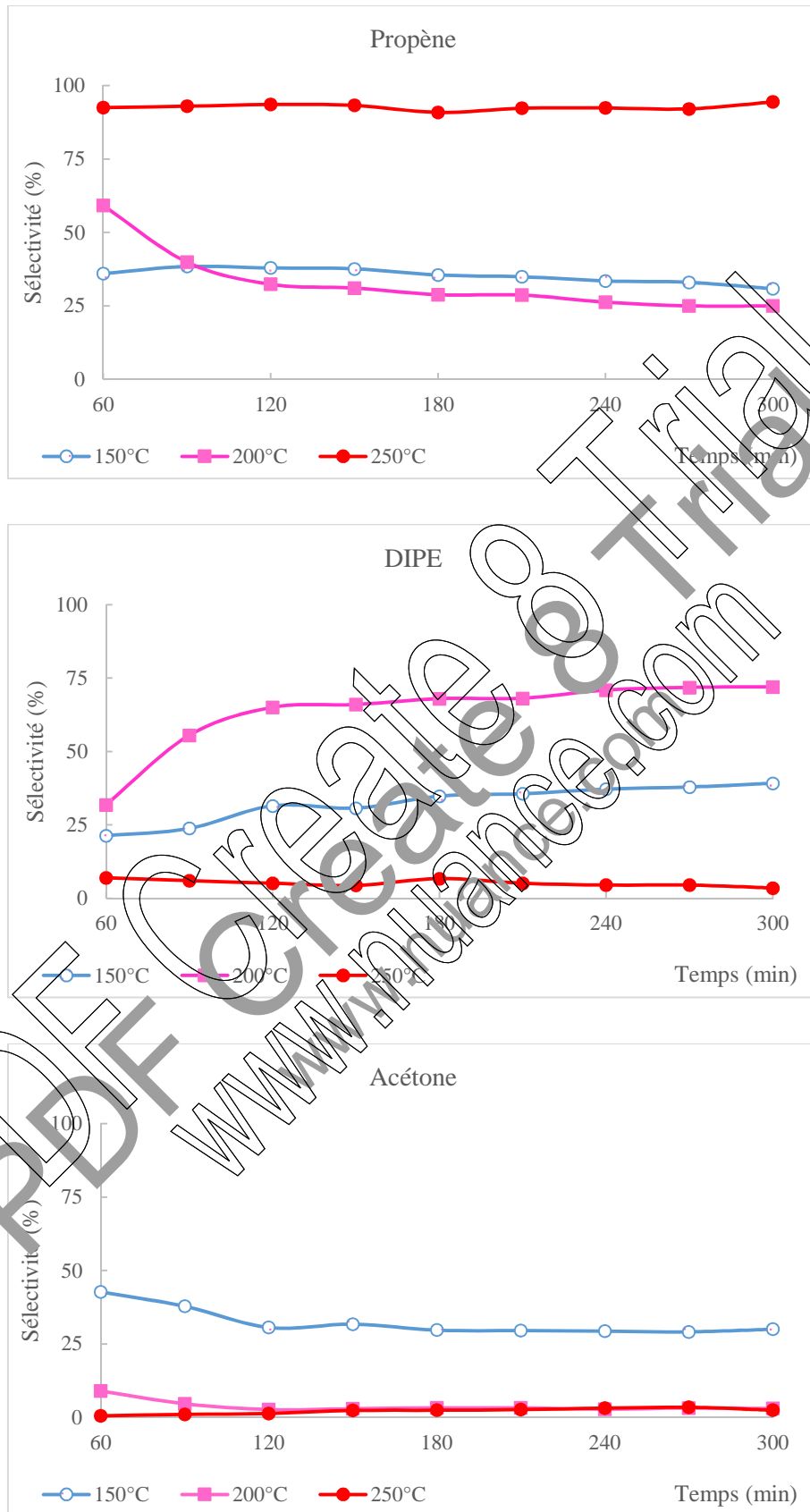
**Figure II. 4 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur **BiPMo<sub>12</sub>** préparé à pH=4

### II. 2. 3 Catalyseur SbPMo<sub>12</sub>

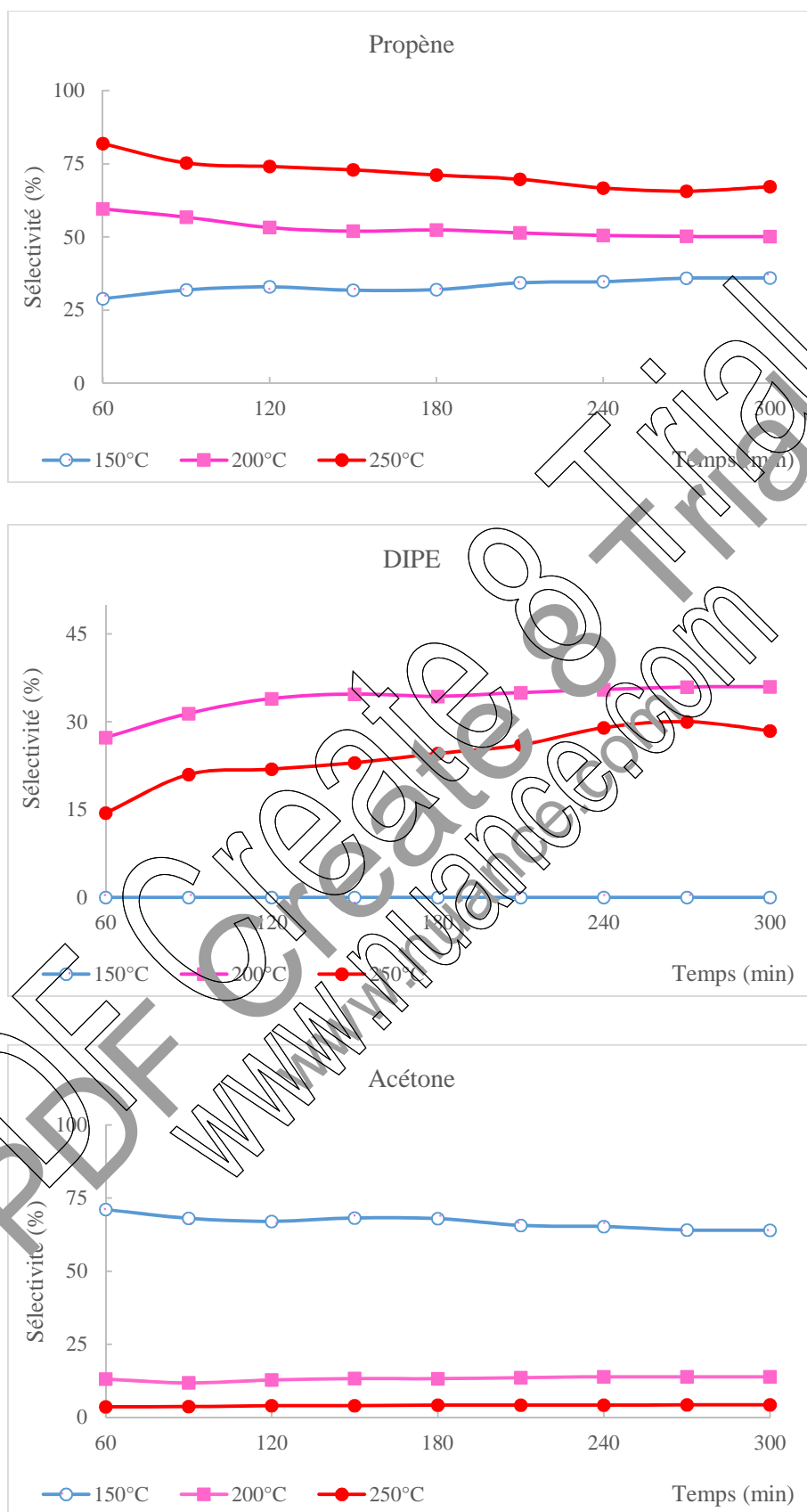
En présence de SbPMo<sub>12</sub>, les formations des produits de déshydratation sont antagonistes. Alors que la sélectivité en propène diminue de 31 à 25%, celle du DIPE augmente de 39 à 72% pour une augmentation de la température de prétraitement de 150 à 200°C. Ensuite, l'inverse est observé pour 250°C, avec 94% de sélectivité en propène contre 4% de sélectivité en DIPE. De même, qu'un parallèle dans l'allure des courbes des sélectivités en propène et en DIPE en fonction du temps est observé (Fig. II. 5). Dans le cas de la température de prétraitement de 200°C, une diminution de la sélectivité en propène après 2h de réaction et en même temps une augmentation de celle du DIPE sont observées. Ces résultats semblent suggérer que les sites acides favorisant la formation de l'alcène défavorisent simultanément celle de l'éther quelle que soit la température de prétraitement. Comme pour les autres catalyseurs, l'acétone est particulièrement observée lorsque le catalyseur subit un prétraitement à plus faible température de prétraitement (150°C). Sa formation varie peu avec le temps et sa sélectivité est de 30%. Pour les autres températures, la sélectivité est de 3-2%.

### II. 2. 4 Catalyseur SnPMo<sub>12</sub>

En présence de SnPMo<sub>12</sub>, la distribution des différents produits de la décomposition de l'alcool est relativement stable au cours du temps (Fig. II. 6). Comme il fallait s'y attendre, la déshydratation du propan-2-ol en propène est favorisée avec l'augmentation de la température de prétraitement de 150 à 250°C. Ainsi, la sélectivité en propène passe de 36 à 68%. La sélectivité en DIPE la plus élevée est obtenue avec un prétraitement thermique effectué à 200°C (36 contre 0 et 28% pour 150 et 250°C respectivement). Contrairement à la déshydratation, la déshydrogénation de l'alcool en acétone est défavorisée avec l'augmentation de la température de prétraitement de 150 à 250°C. En effet, la sélectivité en acétone diminue de 64 à 4%. Ces résultats montrent que le facteur, température de prétraitement, joue un rôle important dans la sélectivité des produits. Ainsi, 250°C rend la décomposition du propan-2-ol sélective en alcène, 200°C en éther et 150°C en cétone.



**Figure II. 5 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $SbPMo_{12}$  préparé à  $pH=4$



**Figure II. 6 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $\text{SnPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}=4$

### II.3 Etude comparative des sels préparés à pH=4

Le tableau 2 regroupe les performances catalytiques des différents sels. Les résultats correspondent au régime stationnaire. La réaction a été réalisée à 150°C et à différentes températures de prétraitement (150 - 250°C).

Pour l'ensemble des sels, les résultats obtenus montrent un parallèle entre la conversion, les sélectivités en propène et en acétone et la température de prétraitement. Ainsi, les observations suivantes ont été relevées :

- la conversion de l'alcool augmente fortement de 3 à 79%; 7 à 71%; 8 à 76% et de 2 à 81% avec la température de prétraitement de 150 à 250°C en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement,
- la sélectivité en propène augmente également de 32 à 58%; 42 à 51%; 31 à 94% et de 36 à 68% avec la température de prétraitement de 150 à 250°C en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement,
- la sélectivité en acétone diminue fortement de 35 à 1%; 37 à 3%; 30 à 2% et de 64 à 4% avec l'augmentation de la température de prétraitement de 150 à 250°C en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement.

Contrairement aux autres produits, propène et acétone, la sélectivité en DIPE la plus élevée est obtenue avec une température de prétraitement de 200°C pour l'ensemble des catalyseurs  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  (64 contre 34-41%),  $\text{BiPMo}_{12}$  (47 contre 20-46%),  $\text{SbPMo}_{12}$  (72 contre 39-4%) et  $\text{SnPMo}_{12}$  (36 contre 0-28%).

**Tableau 2 :** Evolution des performances catalytiques des catalyseurs à pH=4 en fonction de la température de prétraitement (durée de prétraitement : 2h / N<sub>2</sub>, T<sub>R</sub>=150°C)

Catalyseurs	Température de prétraitement (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (rendement) (%)		
			Propène	DIPE	Acétone
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	150	3	32 (1)	34 (1)	35 (1)
	200	50	34 (17)	64 (32)	2 (1)
	250	79	58 (46)	41 (32)	1 (1)
BiPMo <sub>12</sub>	150	7	43 (3)	20 (1)	37 (3)
	200	17	48 (8)	47 (8)	5 (1)
	250	71	51 (35)	46 (33)	3 (2)
SbPMo <sub>12</sub>	150	8	31 (3)	39 (3)	30 (2)
	200	48	25 (12)	72 (35)	3 (1)
	250	96	94 (90)	4 (4)	2 (2)
SnPMo <sub>12</sub>	150	2	36 (1)	0 (0)	64 (1)
	200	17	50 (9)	36 (6)	14 (2)
	250	8	68 (55)	28 (23)	4 (3)

### III. ETUDE COMPARATIVE DES SELS PREPARES A pH 0,4 ET 4

Le tableau 3 montre l'influence du pH de préparation des sels sur la décomposition du propan-2-ol. La réaction a été réalisée sur des catalyseurs prétraités à 200°C, température qui favorise la formation du DIPE. La déshydratation de l'alcool en propène et en DIPE reste la principale réaction quelle que soit la valeur du pH. Le rendement le plus élevé en DIPE, est obtenu lorsque le pH de préparation de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  est inférieur à 1 (46-15% pour pH=0,4 contre 32-6% pour pH=4). En revanche pour  $\text{SbPMo}_{12}$  l'inverse est observé avec un rendement de 35 contre 26%. Parmi les sels testés,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparés à pH=0,4 sont les plus performants en DIPE avec 46 et 43% de rendement respectivement.

La préparation des sels à pH=4 avait pour objectif de favoriser une acidité de Bronsted faible en augmentant le nombre d'ions ammonium, mais les résultats obtenus ont montré que cet objectif n'a pas été atteint. Ceci pourrait être expliqué par la présence des ions  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , acides de Lewis, lesquels conduisent à une acidité plus forte défavorisant ainsi la formation du DIPE.

Par ailleurs, les résultats catalytiques obtenus avec les deux séries de sels préparés à pH=0,4 et 4 ont mis en évidence l'importance du paramètre, température de prétraitement, dans la conversion du propan-2-ol et la distribution des produits. Ainsi, quelles que soient la composition du sel et la valeur du pH de préparation, les sites acides favorisant la déshydratation de l'alcool en propène sont particulièrement observés lorsque le catalyseur est prétraité à plus haute température (250°C), ceux favorisant la déshydratation de l'alcool en DIPE, lorsque le catalyseur est prétraité à température intermédiaire (200°C) et enfin les sites basiques et/ou redox favorisant la déshydrogénation de l'alcool en acétone sont surtout observés lorsque le catalyseur est prétraité généralement à plus basse température (150°C).

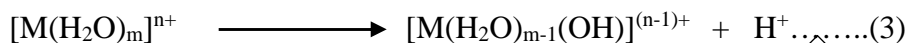
**Tableau 3 :** Evolution des performances catalytiques des sels en fonction du pH de préparation. Température de prétraitement 200°C

Catalyseurs	pH de préparation	Conversion (%)	Sélectivités (rendement) (%)		
			Propène	DIPE	Acétone
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	0,4	76	37 (28)	60 (46)	3 (2)
	4	50	34 (17)	64 (32)	2 (1)
BiPMo <sub>12</sub>	0,4	60	26 (16)	71 (43)	3 (2)
	4	17	48 (8)	47 (8)	5 (1)
SbPMo <sub>12</sub>	0,4	35	20 (7)	74 (27)	6 (2)
	4	48	25 (12)	72 (35)	3 (1)
SnPMo <sub>12</sub>	0,4	48	47 (23)	43 (15)	11(5)
	4	17	30 (9)	36 (6)	14 (2)

La présence des différents sites acide basique et au redox, qui est fonction de la température de prétraitement, pourrait être expliquée par le comportement thermique des catalyseurs. L'analyse thermique (TG, DTG) a montré que la perte des molécules d'eau est observée à des températures inférieures à 150°C. Les sels anhydres mettent alors en jeu le caractère oxydant de l'hétéropoly et attribué à la présence simultanée des couples redox Mo(VI)/Mo(V) et Sn(IV)/Sn(II) ou Sb(V)/Sb(III) comme observée par l'analyse UV-visible, ce qui expliquerait la sélectivité élevée en acétone. Prétraités à 200°C, les sels d'ammonium non substitués ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>) et substitués (BiPMo<sub>12</sub>, SbPMo<sub>12</sub> et SnPMo<sub>12</sub>), mettent en jeu le caractère acide faible des ions ammonium favorisant la formation du DIPE. Prétraités à 250°C, les sels perdent les ions ammonium sous forme d'ammoniac selon les équations (1) et (2) suivantes :



Les catalyseurs avec une acidité de Bronsted, due à la présence du proton après le départ des molécules d'ammoniac et une acidité de Lewis due à la présence des ions  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , deviennent par conséquent, plus acides. Par ailleurs, ces acides de Lewis en présence d'eau provenant de la déshydratation de l'alcool peuvent générer des protons selon l'équilibre de l'équation (3).



Niiyama et coll. ont montré que l'activité déshydratante d'un solide peut être liée à l'eau de coordination des ions  $\text{M}^{n+}$  [1]. Cette forte acidité favorise aussi bien la conversion de l'alcool que la formation de l'alcène correspondant. Ces observations sont confirmées par l'étude de la décomposition du propan-2-ol en présence de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  connu pour être un super acide de Bronsted [2-5].

En plus de l'influence du facteur, température de prétraitement, l'activité catalytique des POMs peut être également liée à la surface spécifique et au concept, connu sous le nom de «catalyse pseudoliquide» [6]. L'une des caractéristiques des polyoxométallates est leur capacité à absorber facilement des molécules polaires, telles que les alcools et les éthers. Les molécules du réactif pénètrent entre celles du polyanion dans la phase gazeuse ou liquide et ensuite réagissent.

La réaction de décomposition de l'alcool avec les sels d'ammonium semble avoir eu lieu aussi bien en surface qu'au cœur du polyanion. Ainsi, l'activité catalytique diminue avec la surface spécifique. La séquence suivante est observée 76% (222  $\text{m}^2/\text{g}$  pour  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ) > 48% (158  $\text{m}^2/\text{g}$  pour  $\text{SnPMo}_{12}$ ) > 31% (35  $\text{m}^2/\text{g}$  pour  $\text{SbPMo}_{12}$ ). A l'exception de  $\text{BiPMo}_{12}$ , où on note une conversion plus élevée (60%) que celle de  $\text{SnPMo}_{12}$  (48%) bien que sa surface soit inférieure (74 contre 158  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Dans le cas de  $\text{BiPMo}_{12}$ , la réaction prend place particulièrement au cœur du polyanion. Cette observation pourrait être expliquée par le rayon élevé de  $\text{Bi(III)}$  comparé à ceux des ions  $\text{Sb(III)}$  et  $\text{Sn(II)}$  (103 contre 76 et 69 ppm respectivement).

#### IV. CONCLUSION

L'étude catalytique sur la décomposition du propan-2-ol a été réalisée sur deux séries de sels hétéropolyanioniques,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), préparés à  $\text{pH}=0,4$  et  $\text{pH}=4$ . Les résultats catalytiques obtenus avec les deux séries ont mis en évidence l'importance du paramètre température de prétraitement sur la conversion du propan-2-ol et la distribution des produits. Ainsi, quelles que soient la composition du sel et la valeur du  $\text{pH}$  de préparation, les sites acides favorisant la déshydratation de l'alcool en propène sont particulièrement observés lorsque le catalyseur est prétraité à plus haute température ( $250^\circ\text{C}$ ), ceux favorisant la déshydratation de l'alcool en DIPE, lorsque le catalyseur est prétraité à température intermédiaire ( $200^\circ\text{C}$ ) et enfin les sites basiques et/ou redox favorisant la déhydrogénation de l'alcool en acétone sont observés lorsque le catalyseur est prétraité généralement à plus basse température ( $150^\circ\text{C}$ ).

Parmi les sels testés,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparés à  $\text{pH}=0,4$  sont les plus performants en DIPE avec 46 et 43% de rendement respectivement.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1 ] H. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, Proceedings, 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980. Elsevier, Amsterdam, p (1981) 1416.
- [2 ] M.N. Timofeeva, Acid catalysis by heteropoly acids, Applied Catalysis A: General, 256 (2003) 19.
- [3 ] A. M. Alsalme, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis 276 (2010) 181.
- [4 ] R. M. Ladera, J. L. Garcia Fierro, M. Ojeda, S. Rojas, Journal of Catalysis, 312 (2014) 195.
- [5 ] W. Alharbi, E. Brown, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Journal of Catalysis 319 (2014) 174.
- [6 ] M. Misono, Stud. Surf. Sci. Catal., 75 (1993) 69.

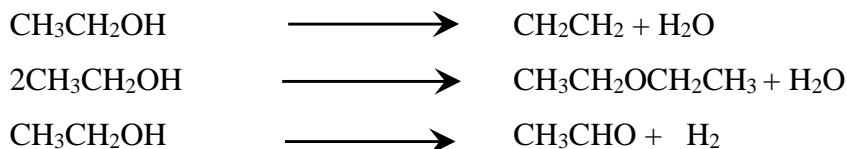
PDF Create & Print  
www.nuance.com

CONVERSION  
DE  
L'ETHANOL

PDF Crapule & Trial  
www.nuance.com

### REACTIVITE DES HETEROPOLYSELS DANS LA REACTION DE DECOMPOSITION DE L'ETHANOL

L'éthanol se décompose selon les réactions suivantes :



Les différents sels synthétisés à pH 0,4 et 4 ont été testés dans la réaction de décomposition de l'éthanol à 150°C, après un prétraitement du catalyseur pendant 2h sous flux d'azote (N<sub>2</sub>) à des températures de 150, 200 ou 250°C. La pression partielle en éthanol a été fixée à 11,8 mmHg.

Les paramètres examinés dans cette étude sont les suivants :

- effet de la température de prétraitement sur les performances catalytiques des différents sels synthétisés,
- influence de la substitution partielle des ions ammonium par les ions Bi(III), Sb(III) et Sn(II) sur les propriétés catalytiques de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,
- effet du pH de préparation des sels (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et XPMo<sub>12</sub> (X= Bi, Sb et Sn) sur leurs performances catalytiques.

## I. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=0,4

### I. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur

La figure I. 1 montre que la température de prétraitement du catalyseur a une influence sur sa stabilité et sur la conversion de l'alcool avec le temps.

L'activité catalytique de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  varie peu avec le temps de réaction pour l'ensemble des températures de prétraitement, indiquant une bonne stabilité de ce catalyseur. La conversion la plus élevée est obtenue lorsque le sel subit un prétraitement à  $200^\circ\text{C}$  avec environs 7 contre 4% pour les autres températures de prétraitement ( $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ ). Ce résultat semble indiquer que  $200^\circ\text{C}$  est la température de prétraitement qui conduit à la densité la plus élevée en sites actifs.

Le catalyseur  $\text{BiPMo}_{12}$  montre également une bonne stabilité catalytique avec l'ensemble des températures de prétraitement. La conversion la plus élevée (24%) a été observée avec une température de  $150^\circ\text{C}$ . Prétraité à  $200$  ou  $250^\circ\text{C}$  le catalyseur présente une très faible activité avec une conversion de 4%.

$\text{SbPMo}_{12}$ , prétraité à  $150$  ou  $250^\circ\text{C}$  est stable pendant toute la durée du test catalytique, mais sa conversion est inférieure à 2%. Lorsque le solide est prétraité à  $200^\circ\text{C}$ , l'activité augmente avec le temps de réaction et la conversion de l'éthanol passe de 3 à 8%. Elle se stabilise au delà de 4 heures.

$\text{SnPMo}_{12}$  n'est actif que lorsqu'il est prétraité à  $200^\circ\text{C}$  et son activité catalytique relativement stable avec le temps, est très faible (conversion de l'éthanol <3%).

Ces résultats mettent en évidence l'importance du paramètre température de prétraitement sur la stabilité et l'activité catalytique du sel dans la réaction de conversion de l'alcool. Parmi les sels testés,  $\text{BiPMo}_{12}$  se présente comme le catalyseur le plus actif et aucune désactivation n'a été observée pendant toute la durée du test catalytique.

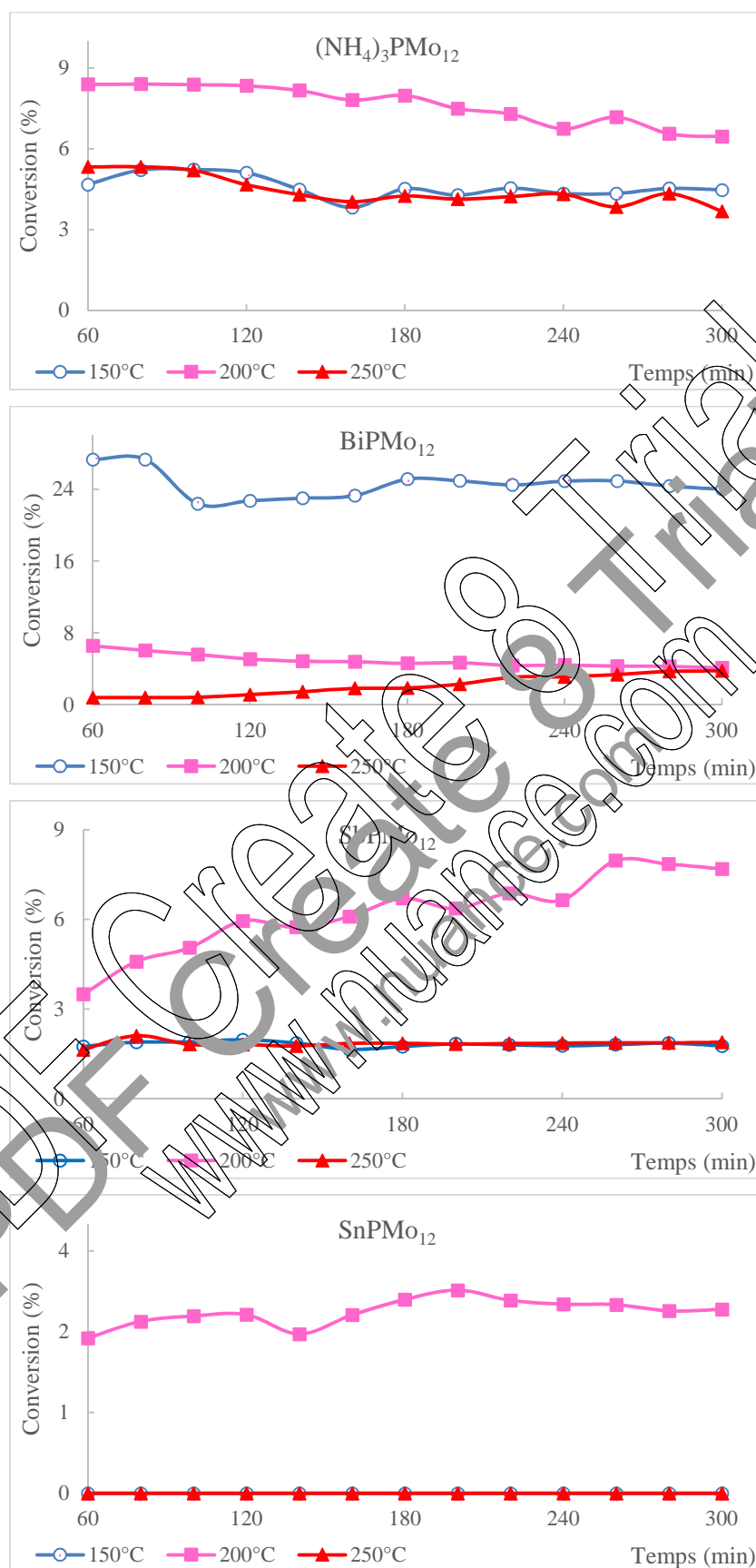


Figure I. 1 : Evolution de la conversion de l'éthanol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur

## I. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en acétaldéhyde, en éther diéthylique (DEE) et en éthylène

### I. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$

La figure I. 2 montre que pour l'ensemble des températures de prétraitement, la sélectivité en acétaldéhyde, produit de déshydrogénation, augmente de 50-60% à 80-100% avec le temps de réaction. La formation de l'acétaldéhyde se stabilise pour les 3 températures au-delà de 3h de test. La déshydratation de l'éthanol est plus sensible aux températures de prétraitement. Contrairement à la formation de l'acétaldéhyde, celle de l'éther diéthylique diminue avec le temps de réaction. Ainsi, sa sélectivité passe de 35-47% après 1h à 0-15% après 3h de réaction. En début de réaction, la sélectivité la plus élevée (47%) est observée avec la température de prétraitement de 250°C. L'éthylène apparaît avec des sélectivités inférieures à 2%. Sa formation est constante avec le temps lorsque le solide est prétraité à 200°C. L'éthylène est observé pendant uniquement les deux premières heures avec un prétraitement de 150°C et avec un prétraitement de 250°C, au-delà de 2h de réaction. Dans les deux cas la sélectivité en éthylène est inférieure à 2%.

### I. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$

En présence de  $\text{BiPMo}_{12}$ , prétraité à 150°C, l'acétaldéhyde est le seul produit observé (100% de sélectivité) et sa formation est stable dès la première heure du test catalytique alors qu'elle ne se stabilise qu'après 3h de réaction pour les deux autres températures de prétraitement, 200 et 250°C avec des sélectivités de 80 et 77% respectivement (Fig. I. 3). En revanche, la formation de DEE n'est pas observée pour une température de prétraitement de 150°C. Sa sélectivité diminue de 55 à 20% avec le temps lorsque la température de prétraitement est de 200°C. DEE ne se forme qu'au-delà de 3h de réaction et la sélectivité atteint environ 20% pour une température de 250°C. Contrairement à la formation de DEE, la déshydratation de l'éthanol en éthylène n'a pas eu lieu après un prétraitement de 200°C. Avec une température de prétraitement de 150°C, l'éthylène se forme d'une façon stable les 3 premières heures et sa sélectivité de l'ordre de 3% s'annule par la suite. Prétraité à 250°C,  $\text{BiPMo}_{12}$  conduit à une sélectivité en éthylène de l'ordre de 25% en début de réaction qui diminue progressivement avec le temps pour atteindre les 3%.

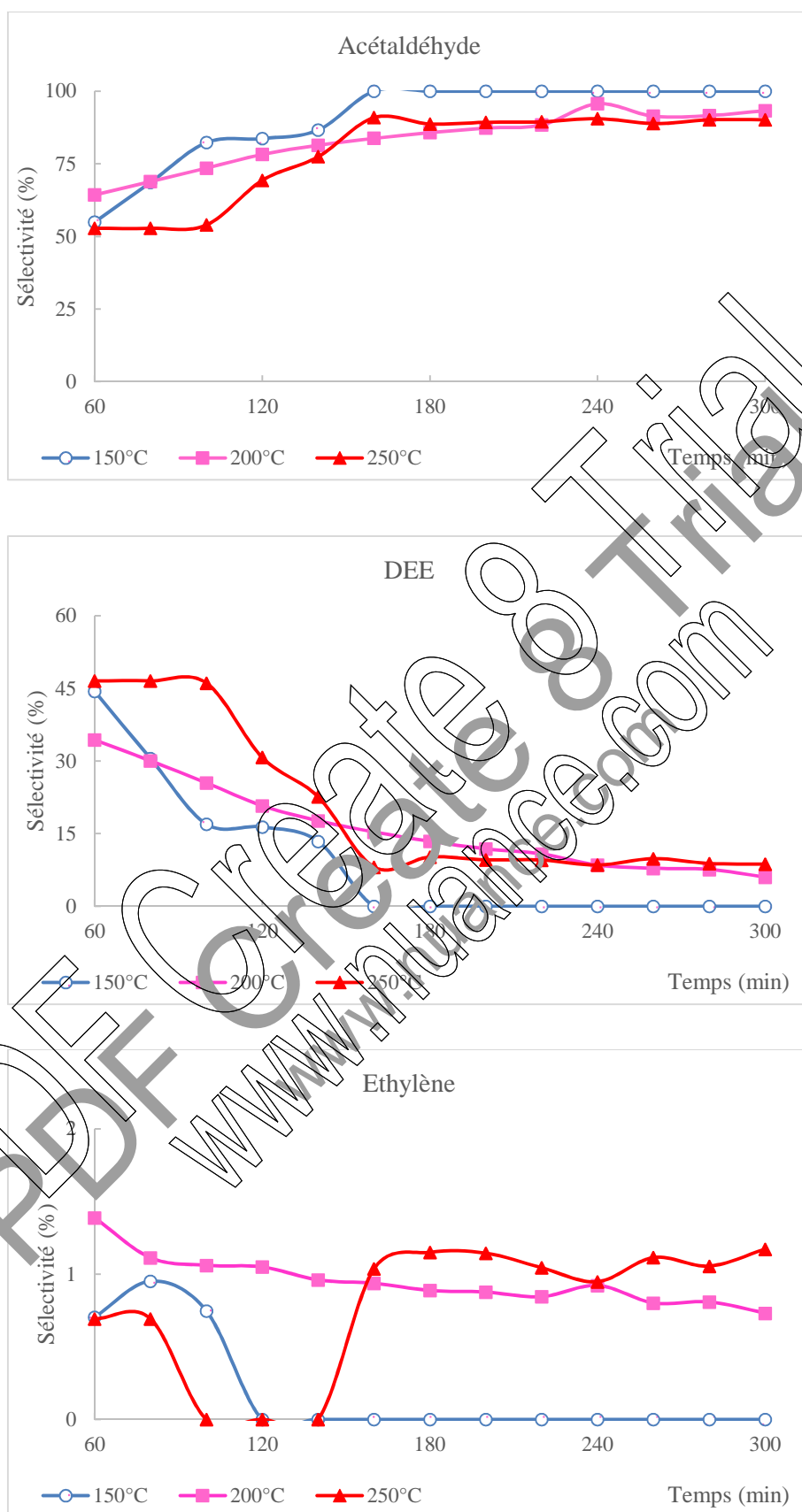
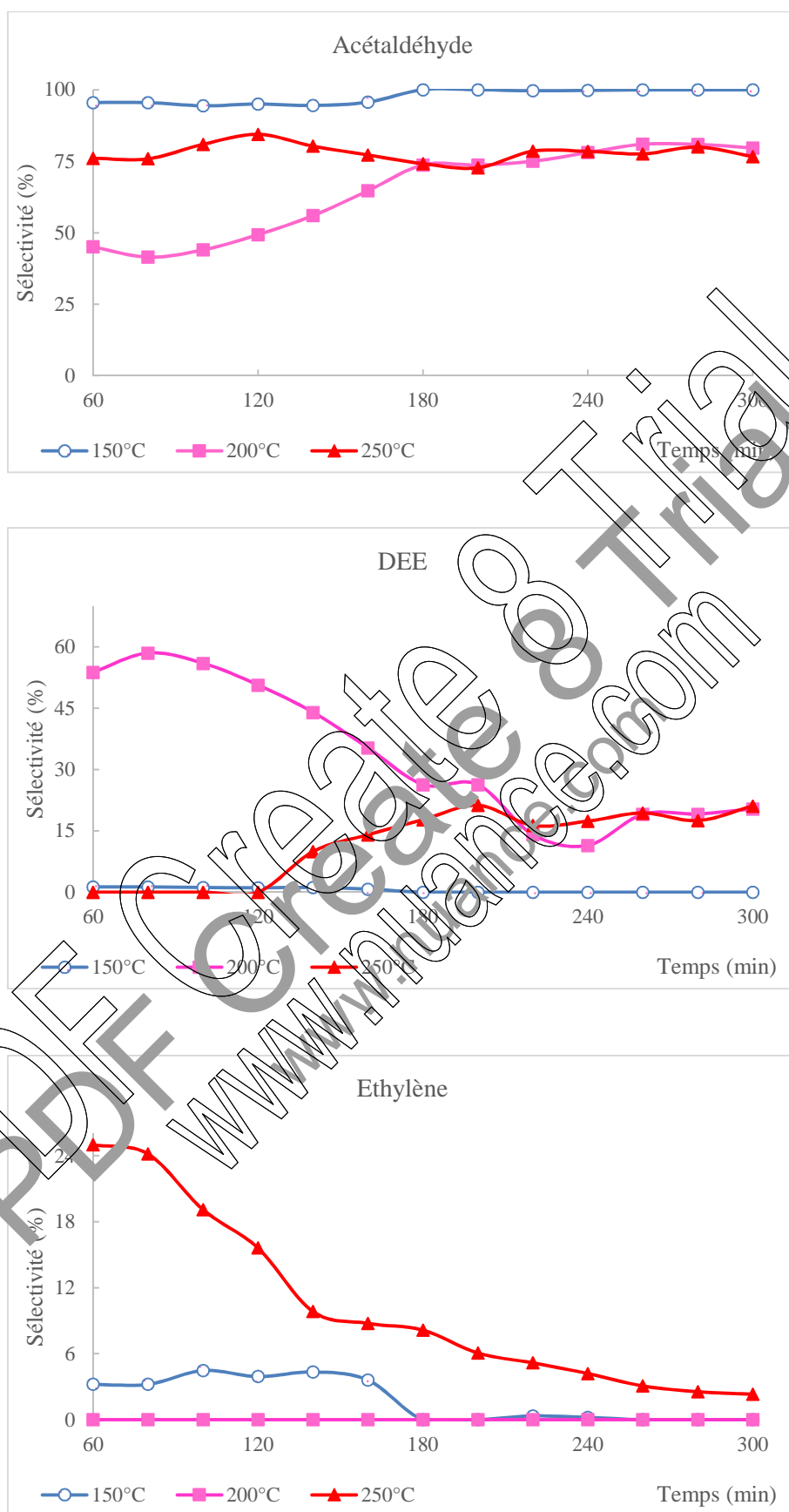


Figure I. 2 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$



**Figure I. 3 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur **BiPMo<sub>12</sub>** préparé à pH<1

### I. 2. 3 Catalyseur SbPMo<sub>12</sub>

Contrairement à BiPMo<sub>12</sub>, un prétraitement de 150 et 200°C favorise la réaction de déshydrogénation de l'éthanol et une sélectivité en acétaldéhyde de 50 et 100% ont été respectivement obtenues. Il est à noter que la formation de l'acétaldéhyde, lorsque le sel est prétraité à 200°C, ne se stabilise qu'après 2h de réaction (Fig. I. 4). L'acétaldéhyde n'est pas observé après un prétraitement du catalyseur à 250°C. La formation de l'éther et celle de l'éthylène, produits de déshydratation de l'éthanol, sont stables avec le temps, lorsque le solide est uniquement prétraité à 150 et 250°C. Des sélectivités en DEE et en éthylène de l'ordre de 50–85% et 9–15% ont été respectivement obtenues. La sélectivité en DEE de 30% obtenue après une heure de réaction, s'annule après deux heures de test lorsque le sel subit un prétraitement à 200°C. L'éthylène obtenu avec une sélectivité inférieure à 3%, reste relativement stable pendant les trois premières heures du test catalytique mais s'annule par la suite.

### I. 2. 4 Catalyseur SnPMo<sub>12</sub>

La figure I. 5 représente les sélectivités des produits de la décomposition de l'éthanol en fonction du temps. SnPMo<sub>12</sub> n'est actif qu'après un prétraitement à 200°C. Comme pour les autres catalyseurs, la formation de l'acétaldéhyde est stable au cours du temps avec une sélectivité élevée (85%). La déshydratation de l'alcool en DEE est stable au-delà de 3h de réaction avec une sélectivité de l'ordre de 13%. La formation de l'éthylène apparaît avec une très faible sélectivité (2%).

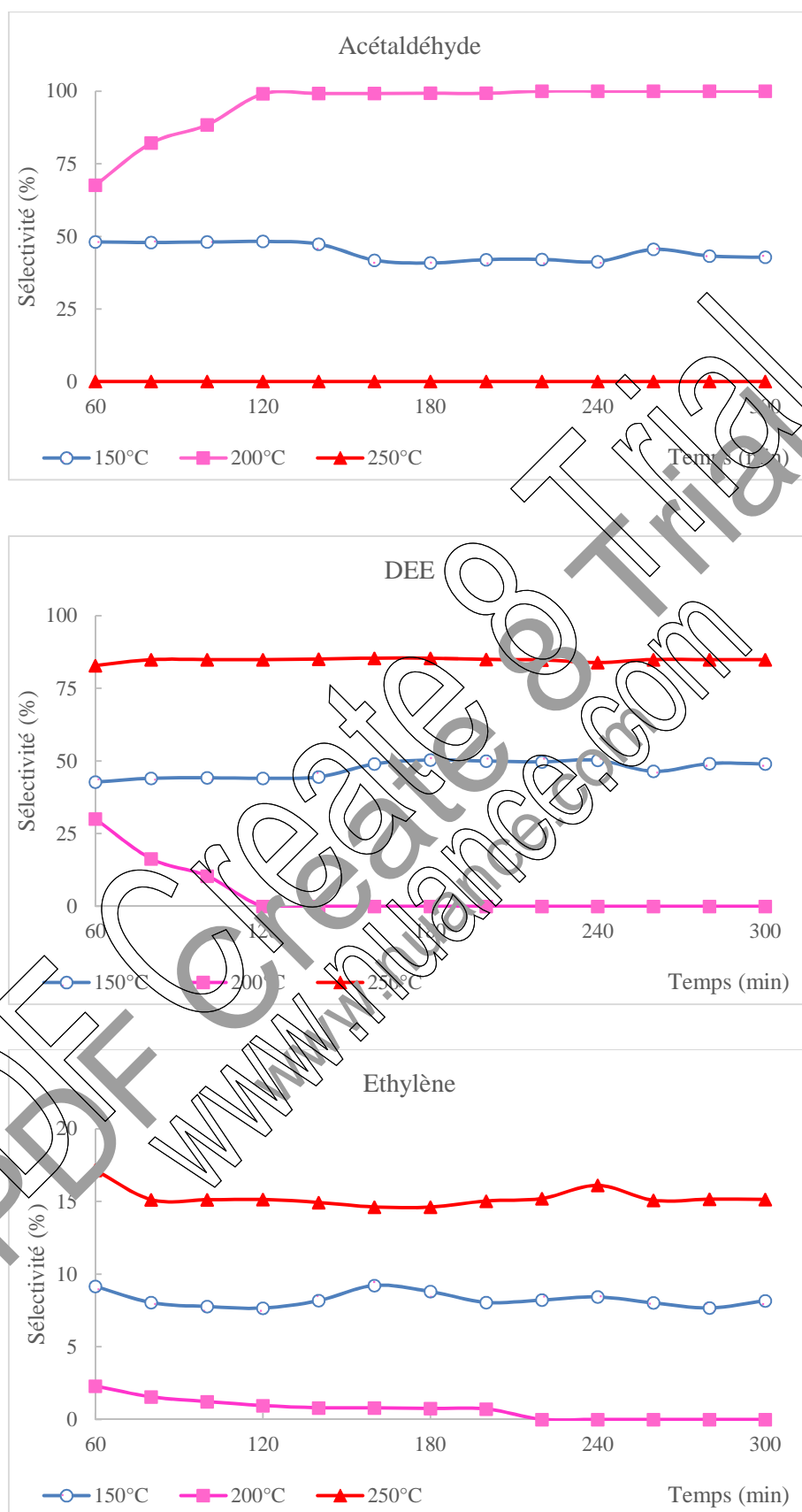


Figure I. 4 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $SbPMo_{12}$  préparé à  $pH < 1$

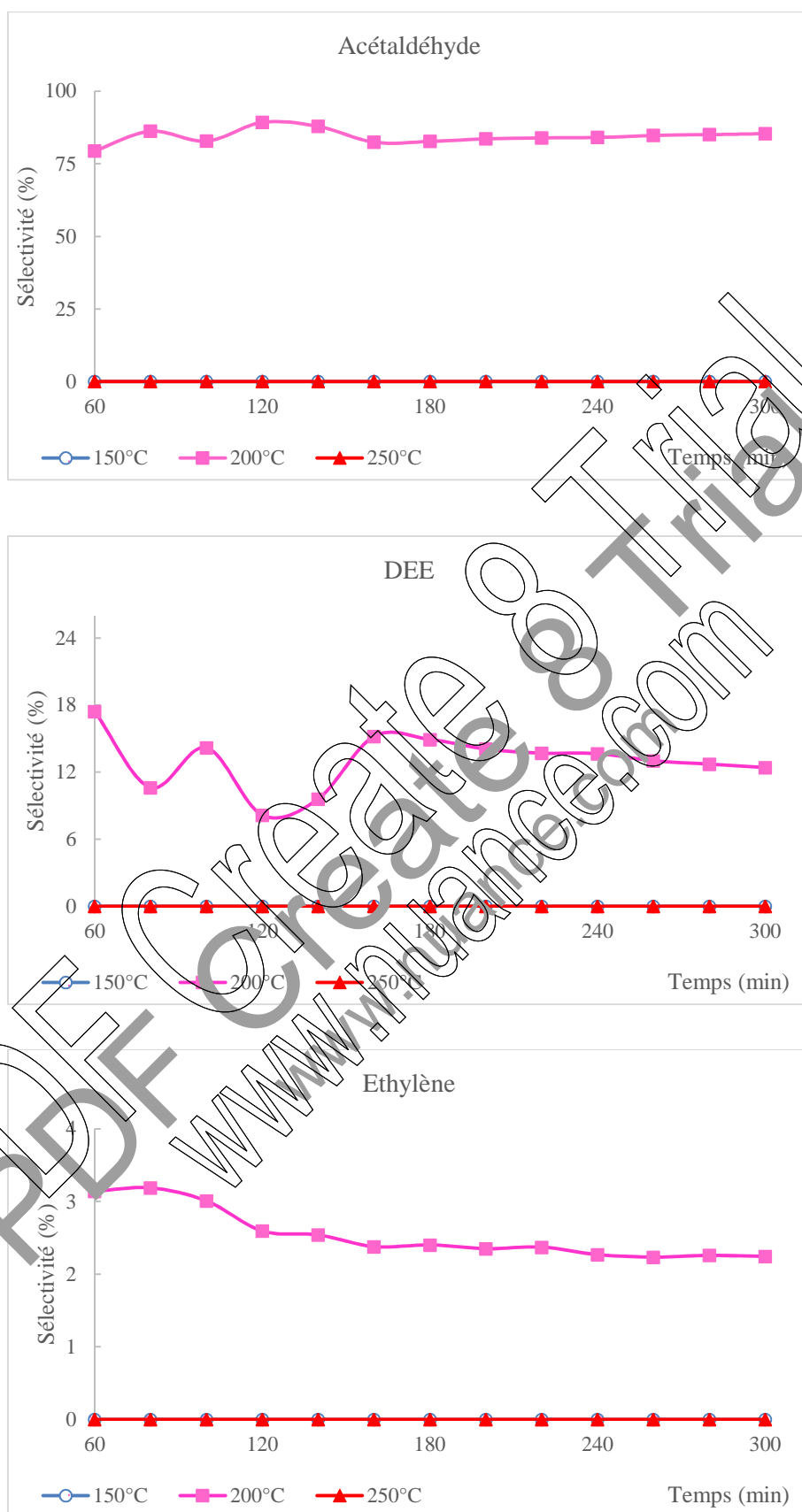


Figure I. 5 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur SnPMo<sub>12</sub> préparé à pH<1

### I. 3 Etude comparative des sels préparés à pH=0,4

L'examen des résultats catalytiques, obtenus à l'état stationnaire (tableau I) permet de constater que l'activité catalytique des sels est sensible à la température de prétraitement et leur comportement est différent. Ainsi, le classement suivant est observé pour une température de prétraitement donnée :

- pour 150°C :  $\text{BiPMo}_{12} > (\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12} > \text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  est inactif
- pour 200°C :  $\text{SbPMo}_{12} > (\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12} > \text{BiPMo}_{12} > \text{SnPMo}_{12}$
- pour 250°C :  $\text{BiPMo}_{12}, (\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12} > \text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  est inactif

A l'exception de  $\text{BiPMo}_{12}$  qui conduit à la conversion la plus élevée (24%) lorsqu'il est prétraité à 150°C, les autres catalyseurs sont plus actifs que lorsqu'ils sont prétraités à 200°C avec des conversions de 8, 6 et 3% pour  $\text{SbPMo}_{12}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement.

La déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde est la principale réaction pour l'ensemble des catalyseurs préparés à pH=1, quelle que soit la température de prétraitement (150–250°C). A haute conversion, le produit de déshydrogénation, est obtenu avec une très haute sélectivité (85-100%).

L'éther diéthylique, produit de déshydratation, est obtenu avec des sélectivités de 6, 20 et 13% en présence de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement, prétraités à 200°C. La sélectivité la plus élevée en éther diéthylique (85%) est obtenue avec  $\text{SbPMo}_{12}$ , prétraité à 250°C, mais avec une conversion de 2%. L'éthylène, autre produit de déshydratation, est obtenu avec des sélectivités très faibles (<3%) quelle que soit la température de prétraitement à l'exception de  $\text{SbPMo}_{12}$  où des sélectivités de 8 et 15% sont observées.

L'étude de l'évolution de la conversion et des sélectivités en acétaldéhyde, éther diéthylique et éthylène en fonction du temps a mis en évidence l'importance de la température de prétraitement du catalyseur avant réaction. 150°C semble être la température de prétraitement qui favorise aussi bien la conversion que la formation de l'acétaldéhyde dans le cas de  $\text{BiPMo}_{12}$  et 200°C dans les cas de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$ . La réaction de déshydratation de l'éthanol en DEE et en éthylène a lieu lorsque les catalyseurs subissent un prétraitement à 200 ou 250°C. A l'exception de  $\text{SbPMo}_{12}$ , où la réaction de déshydratation de l'éthanol en DEE et en éthylène est observée lorsque le sel est prétraité à 150°C.

La sélectivité élevée en acétaldéhyde obtenue avec tous les catalyseurs (85-100%) montre que  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  présentent un fort caractère oxydant lié probablement à la présence des couples redox Mo(VI)/Mo(V), Bi(V)/Bi(III), Sb(V)/Sb(III) et Sn(IV)/Sn(II). La sélectivité en éther diéthylique plus élevée que celle de l'éthylène (6-85 contre 1-15%) pourrait s'expliquer par la présence des sites acide faible des ions ammonium qui favoriserait la formation de l'éther alors que celle de l'éthylène serait favorisée par des sites acide fort.

**Tableau I :** Evolution des performances catalytiques des catalyseurs en fonction de la température de prétraitement (durée de prétraitement : 2h /  $\text{N}_2$ ,  $T_R=150^\circ\text{C}$ )

Catalyseurs	Température de prétraitement ( $^\circ\text{C}$ )	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Acétaldéhyde	DEE	Ethylène
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	150	4	100	0	0
	200	6	93	6	1
	250	4	90	9	1
$\text{BiPMo}_{12}$	150	24	100	0	0
	200	4	80	20	0
	250	1	77	21	2
$\text{SbPMo}_{12}$	150	2	43	49	8
	200	8	100	0	0
	250	2	0	85	15
$\text{SnPMo}_{12}$	150	0	0	0	0
	200	3	85	13	2
	250	0	0	0	0

## II. ETUDE DES SELS SYNTHETISES A pH=4

### II. 1 Influence de la température de prétraitement du catalyseur sur la conversion de l'alcool et la stabilité du catalyseur

L'examen de la figure II. 1, représentant la conversion de l'éthanol en fonction du temps à différentes températures de prétraitement, montre que pendant les deux premières heures du test catalytique, la décomposition de l'alcool en présence du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  est légèrement favorisée avec un prétraitement réalisé à  $250^\circ\text{C}$  comparée à celle effectuée à  $150$  ou  $200^\circ\text{C}$ . L'inverse est observé au-delà de 2h de réaction où la décomposition de l'alcool est plutôt favorisée avec un prétraitement à  $200^\circ\text{C}$ . Le régime stationnaire est atteint après environ 3h de test catalytique et la conversion est inférieure à 5% quelle que soit la température de prétraitement.

Le catalyseur  $\text{BiPMo}_{12}$  montre également une activité relativement stable avec le temps, lorsqu'il est prétraité à  $150$  ou  $200^\circ\text{C}$ , avec des conversions en éthanol de l'ordre de 2 et 6% respectivement. Prétraité à  $250^\circ\text{C}$ , le catalyseur devient actif après 2h de réaction mais la conversion reste inférieure à 2%.

Quelle que soit la température de prétraitement, l'activité catalytique de  $\text{SbPMo}_{12}$  varie peu avec le temps de réaction et des conversions de l'ordre de 1 ; 3 et 9% sont obtenues pour les températures  $250$ ,  $150$  et  $200^\circ\text{C}$  respectivement.

$\text{SnPMo}_{12}$  présente une activité catalytique relativement stable avec le temps, lorsqu'il est prétraité à  $150$  ou  $250^\circ\text{C}$ , avec une conversion de l'éthanol de l'ordre de 2%. Pour une température de prétraitement de  $200^\circ\text{C}$ , la conversion fluctue entre 4 et 6%.

Les sels préparés à pH=4 ont des comportements catalytiques différents sensibles à la variation de la température de prétraitement. L'ensemble des sels présentent la meilleure activité lorsqu'ils subissent un prétraitement à  $200^\circ\text{C}$ .

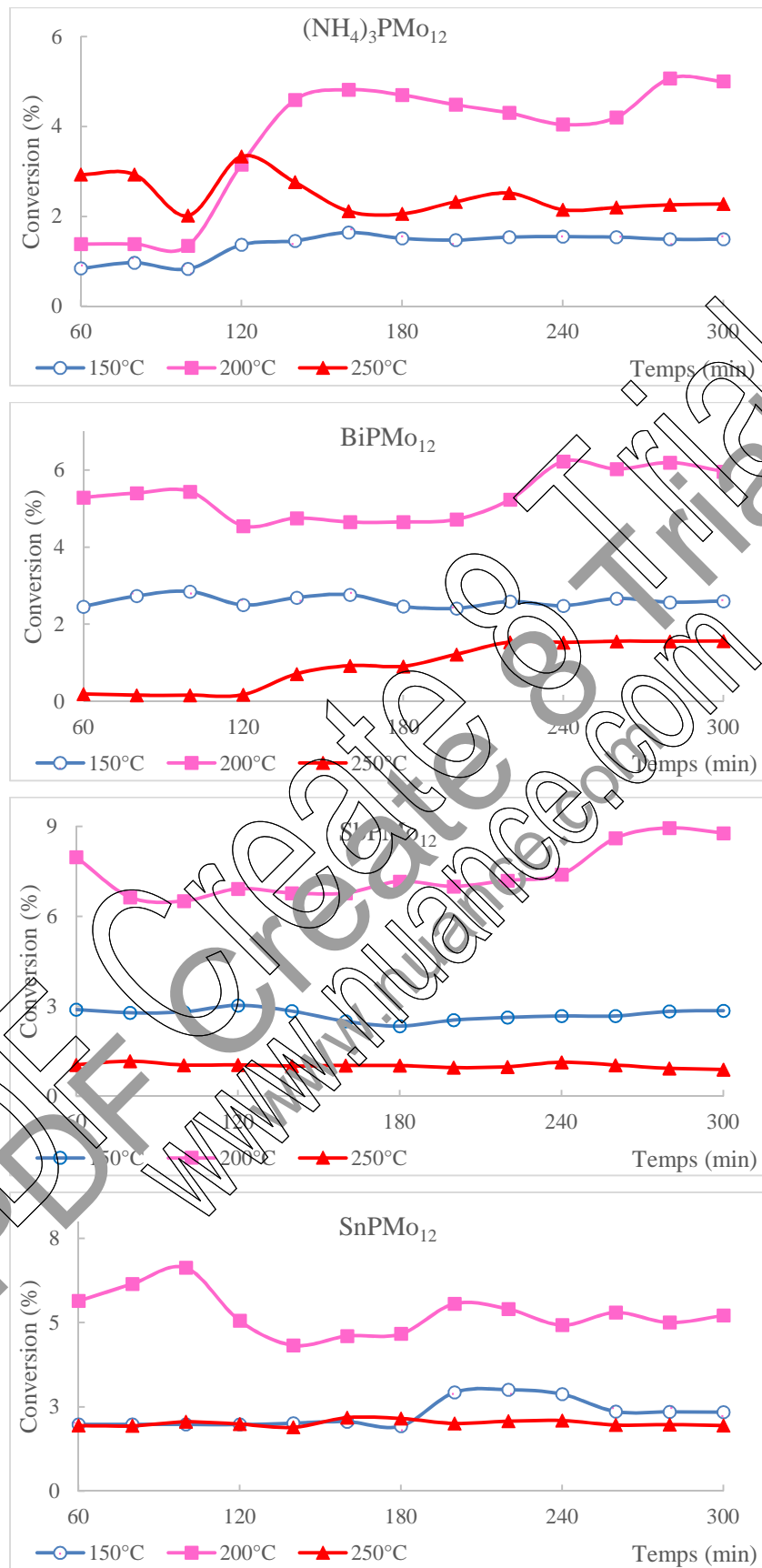


Figure II.1 : Evolution de la conversion de l'éthanol en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur

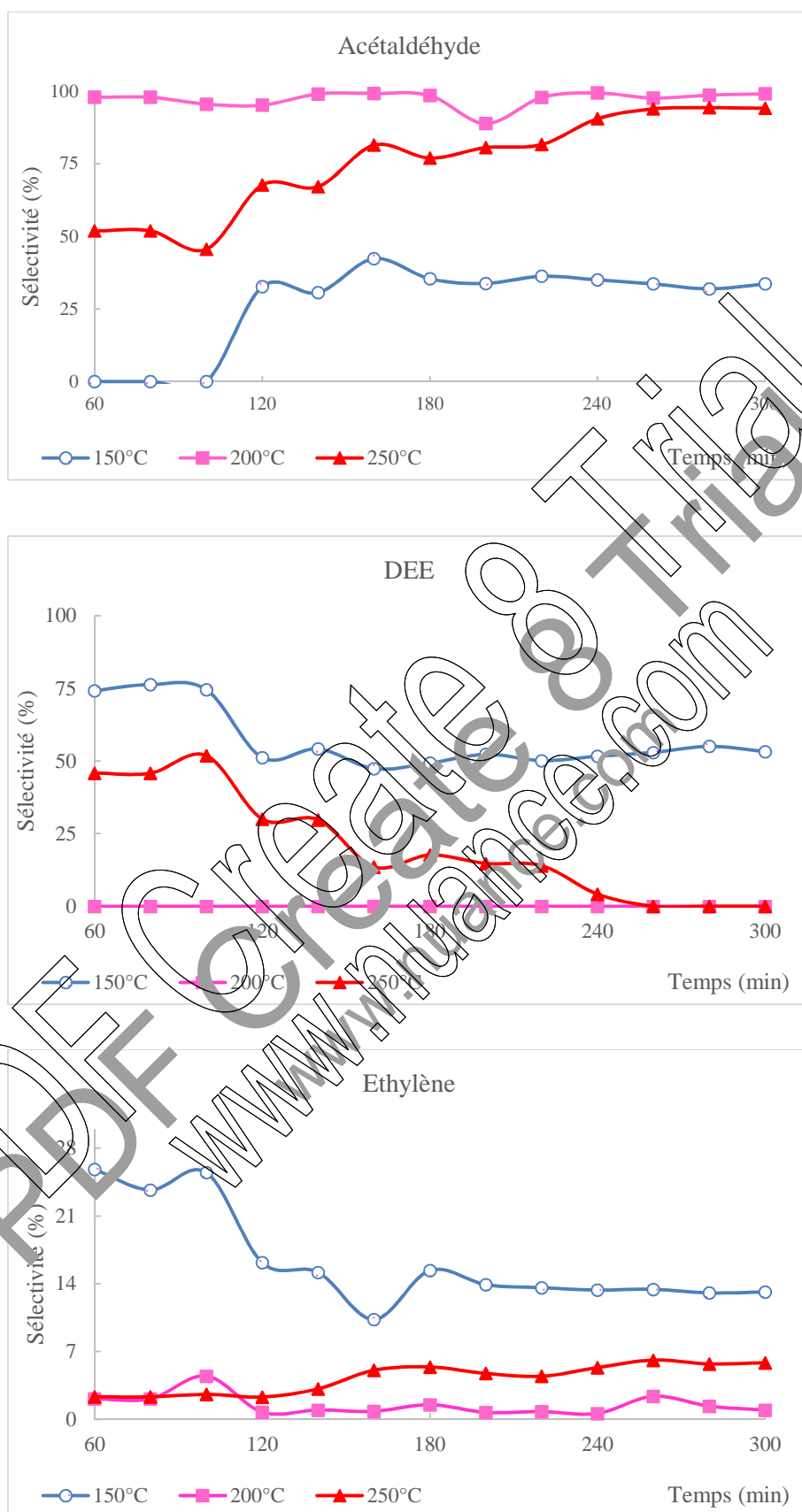
## II. 2 Influence de la température de prétraitement du catalyseur et du temps de réaction sur les sélectivités en acétaldéhyde, en éther diéthylique (DEE) et en éthylène

### I. 2. 1 Catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$

La figure II. 2 montre les résultats catalytiques obtenus avec le sel non substitué  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ . La distribution des produits, en fonction du temps, est sensible à la température de prétraitement. Ainsi, la formation de l'acétaldéhyde est stable après 3h de réaction lorsque le sel est prétraité à 200 et 250°C, avec des sélectivités de 94 et 99% respectivement. A 150°C, l'acétaldéhyde n'apparaît qu'après deux heures de test avec une sélectivité de 34%. Le sel est inactif vis-à-vis de la déshydratation de l'éthanol en DEE lorsqu'il est prétraité à 200 et 250°C. La formation de l'éthylène est favorisée à basse température de prétraitement (150°C), une sélectivité de 13% est ainsi obtenue.

### II. 2. 2 Catalyseur $\text{BiPMo}_{12}$

En présence de  $\text{BiPMo}_{12}$ , l'évolution de la sélectivité en acétaldéhyde avec le temps de réaction suit celle de la conversion. Sa formation est stable dès la première heure pour les températures de prétraitement de 150 et 200°C, avec des sélectivités de 86 et 100% respectivement. Prétraité à 250°C, l'acétaldéhyde est observé après 2h de réaction et sa sélectivité atteint 64%. Pour une température de prétraitement de 150°C, la formation de l'éther est très stable au cours du temps et sa sélectivité est de 11%. En revanche, DEE n'apparaît pas après un prétraitement à 200°C. A 250°C, une sélectivité élevée (80%) est obtenue pendant les deux premières heures, mais qui diminue au-delà de 3h de réaction pour atteindre une sélectivité de 31%. La formation de l'éthylène est stable au cours du temps lorsque le sel est prétraité à 150°C et une sélectivité de 3% est obtenue. Comme pour l'éther, l'éthylène apparaît à l'état de trace lorsque le prétraitement est de 200°C. Avec un prétraitement de 250°C, la sélectivité en éthylène atteint ~20% pendant les deux premières heures du test catalytique, ensuite elle diminue progressivement au cours de la réaction jusqu'à ~5%.



**Figure II. 2 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  préparé à pH=4

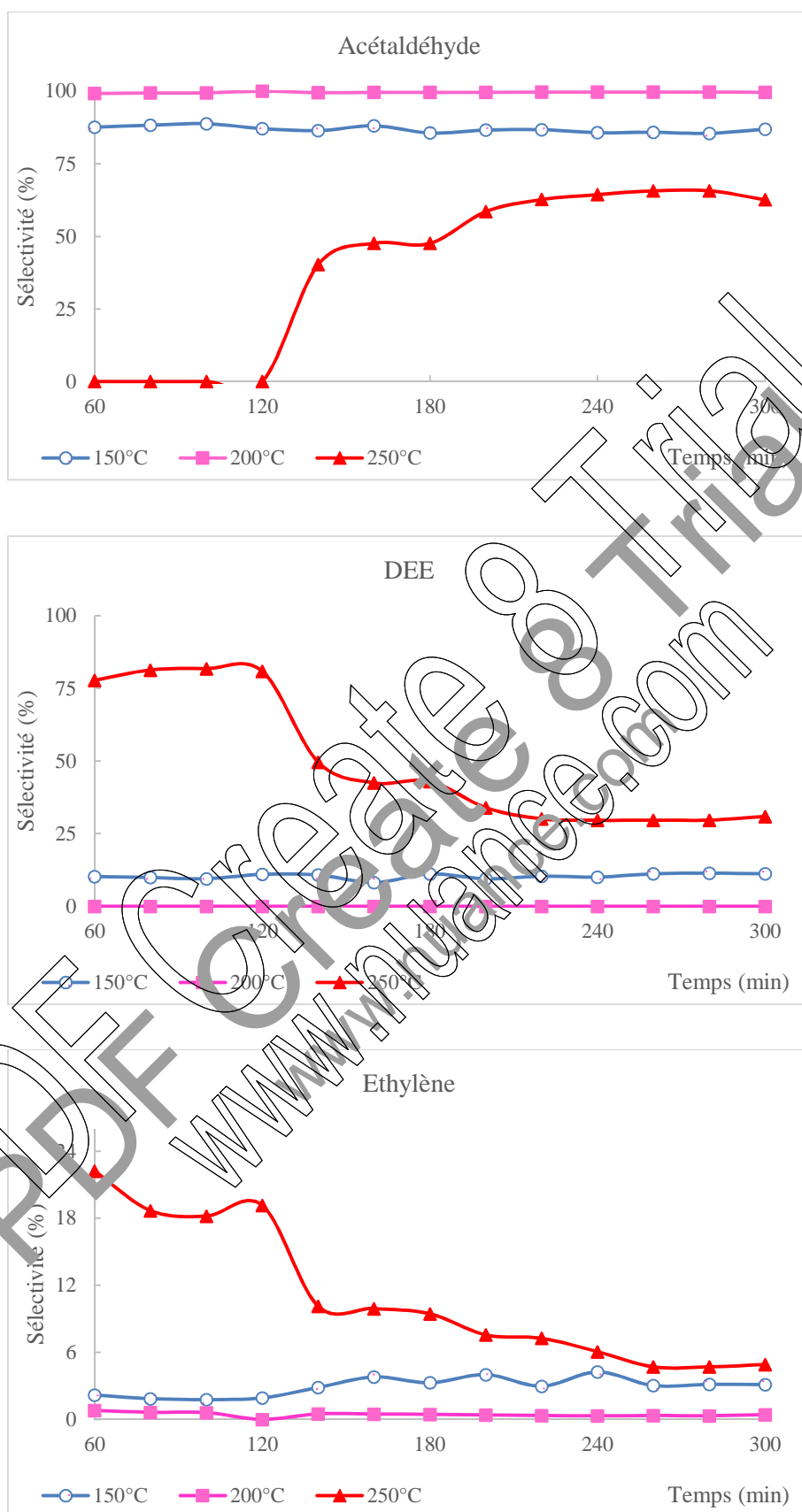


Figure II. 3 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur **BiPMo<sub>12</sub>** préparé à pH=4

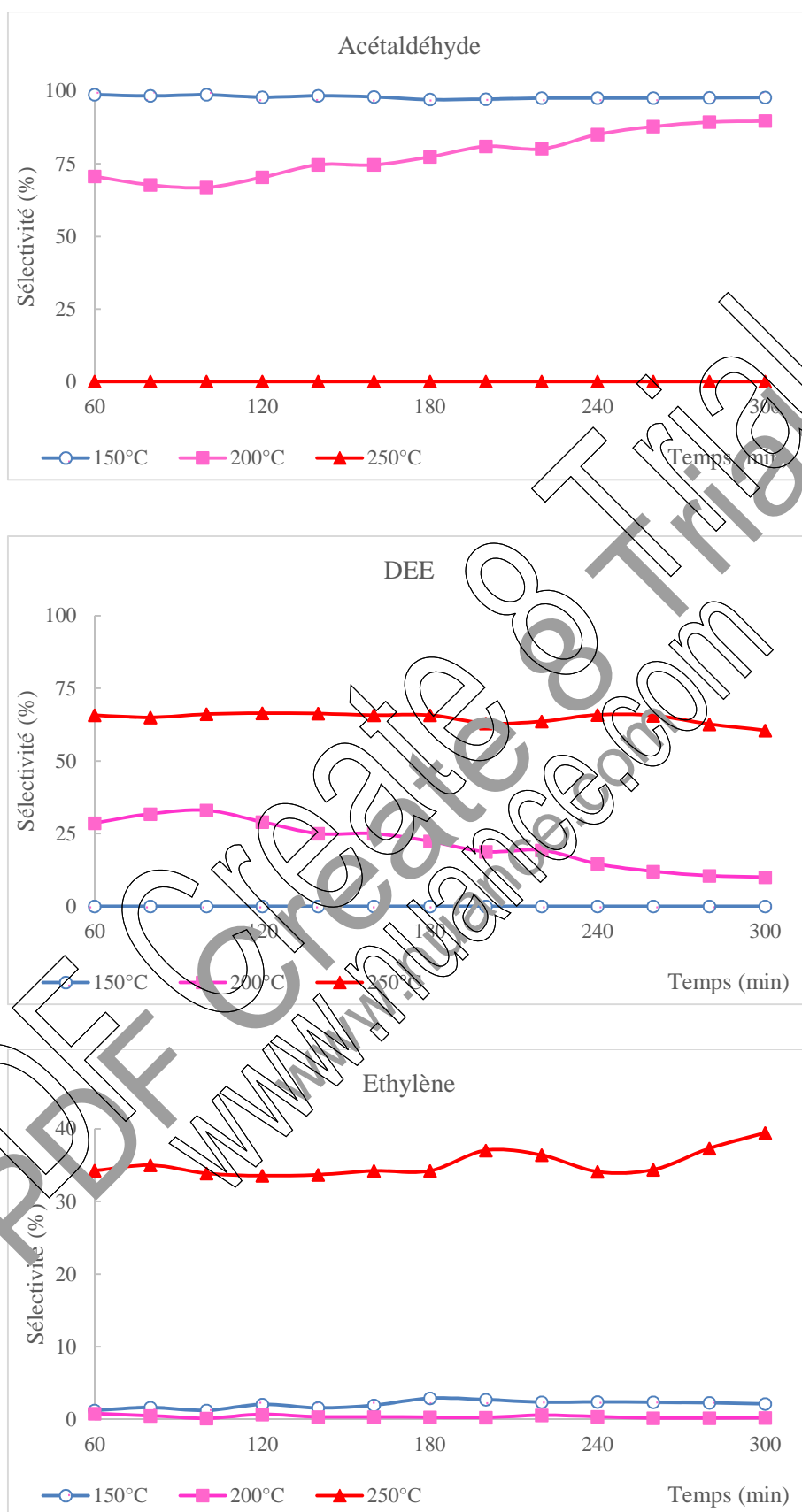
### II. 2. 3 Catalyseur SbPMo<sub>12</sub>

La formation de l'acétaldéhyde est stable dès la première heure pour les températures de prétraitement de 150 et 200°C avec une sélectivité de 98 et de 90% respectivement. Avec 250°C, la déshydrogénation de l'alcool en acétaldéhyde n'est pas observée. Avec des prétraitements à 200 et 250°C, la formation de l'éther, est stable au cours de temps et les sélectivités sont de 10 et 61% respectivement. Contrairement aux autres températures de prétraitement (200 et 250°C), la déshydratation de l'éthanol en éther n'a pas eu lieu à 150°C. La sélectivité en éthylène est inférieure à 3% pour une température de prétraitement de 150°C et atteint 39% lorsque le catalyseur SbPMo<sub>12</sub> est prétraité à 250°C. Par contre, à 200°C, l'alcène ne se forme pas.

Ces résultats mettent en évidence l'importance du paramètre température de prétraitement sur la conversion de l'éthanol. Ainsi la déshydratation de l'alcool en éther n'a pas eu lieu à 150°C et celle de l'alcène à 200°C et la déshydrogénation de l'alcool en acétaldéhyde à 250°C.

### II. 2. 4 Catalyseur SnPMo<sub>12</sub>

SnPMo<sub>12</sub> contrairement aux autres catalyseurs favorise et stabilise la formation de l'acétaldéhyde en particulier lorsque le catalyseur subit un traitement à 200°C (100% de sélectivité en acétaldéhyde) et 250°C (80% de sélectivité en acétaldéhyde). Avec une température de prétraitement de 150°C, la sélectivité en acétaldéhyde diminue de 75 à 50% avec le temps de réaction. DEE, ne se forme qu'à basse température de prétraitement (150°C) avec une sélectivité qui augmente de 15 à 45% avec le temps et le régime stationnaire n'est atteint qu'après plus de 4 heures de test. L'éthylène, autre produit de déshydratation, apparaît pour les températures de prétraitement de 150 et 250°C avec des sélectivités de l'ordre de 5 et de 15% respectivement. Il est à noter que sa formation varie peu au cours du temps. Pour une température de prétraitement de 200°C, l'éthylène est à l'état de traces.



**Figure II. 4 :** Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur  $SbPMo_{12}$  préparé à  $pH=4$

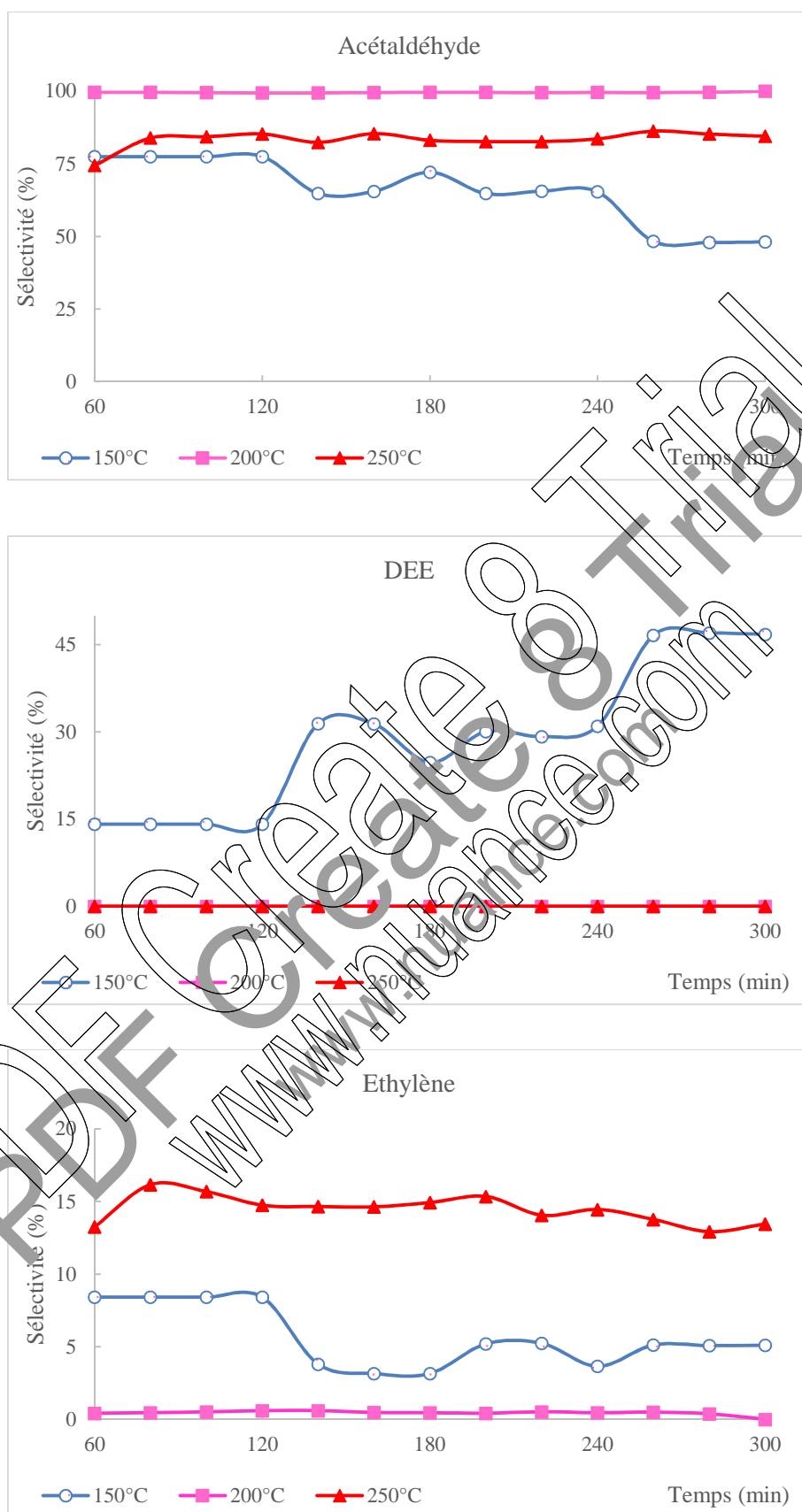


Figure II. 5 : Evolution des sélectivités des produits de réaction en fonction du temps et de la température de prétraitement du catalyseur SnPMo<sub>12</sub> préparé à pH=4

### II. 3 Etude comparative des sels préparés à pH=4

Le tableau II présentant les résultats catalytiques relevés à l'état stationnaire, montre que 200°C est la température de prétraitement qui conduit à la conversion la plus élevée quelle que soit la composition du sel 5-9 contre 1-3% pour les 2 autres températures de prétraitement (150 et 250°C). La faible conversion de l'alcool est probablement due à la faible température de réaction (150°C).

La comparaison des propriétés catalytiques des sels a uniquement une signification pour une température de prétraitement de 200°C. L'acétaldéhyde est généralement le principal produit (90-100% de sélectivité). La déshydratation de l'alcool n'est pratiquement pas observée à l'exception de SbPMo<sub>12</sub> où une sélectivité en DEE de 10% a été obtenue. Ces résultats montrent un fort caractère oxydant et un faible caractère acide des sels préparés à pH=4.

**Tableau II** : Evolution des performances catalytiques des catalyseurs en fonction de la température de prétraitement (durée de prétraitement = 2h / N<sub>2</sub>, T<sub>R</sub> = 150°C)

Catalyseurs	Température de prétraitement (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
			Acétaldéhyde	DEE	Ethylène
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub>	150	1	34	53	13
	200	5	99	0	1
	250	2	94	0	6
BiPMo <sub>12</sub>	150	3	86	11	3
	200	6	100	0	0
	250	2	64	31	5
SbPMo <sub>12</sub>	150	3	98	0	2
	200	9	90	10	0
	250	1	0	61	39
SnPMo <sub>12</sub>	150	2	48	47	5
	200	5	100	0	0
	250	2	84	0	13

### III. ETUDE COMPARATIVE DES SELS PREPARES A pH 0,4 ET 4

Le tableau III montre l'influence du pH de préparation des sels et de la température de prétraitement sur leur performance catalytique. Pour une température de prétraitement de 150°C, la conversion de l'éthanol est plus sensible à la valeur du pH dans les cas de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et de  $\text{BiPMo}_{12}$ , ainsi, la conversion est plus élevée lorsque le sel a été préparé à  $\text{pH} < 1$  avec 4 et 24% contre 1 et 3% respectivement pour un pH de 4. Pour les deux autres sels  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$ , la conversion semble être indépendante du pH de préparation des sels, elle varie entre 0 et 3%. Pour une température de prétraitement de 200°C, la conversion de l'alcool reste dans le même ordre de grandeur quelle que soit la valeur du pH de préparation pour un sel donné. Ainsi on note une conversion de 6-5; 4-6; 8-9 et 3-5 pour les sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ ,  $\text{SbPMo}_{12}$  et  $\text{SnPMo}_{12}$  respectivement. Pour l'ensemble des catalyseurs, quelle que soit la valeur du pH de précipitation, l'acétaldéhyde est le produit majoritaire.

De cette étude, il ressort que le système  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$  et prétraité à 150°C pendant 2h sous flux d'azote, est le catalyseur le plus actif avec 24% de conversion et le plus sélectif en acétaldéhyde avec 100% de sélectivité.

**Tableau III** : Evolution des performances catalytiques des sels en fonction du pH de préparation. Température de prétraitement 150 et 200°C

Catalyseurs	Température de prétraitement (°C)	pH de préparation	Conversion (%)	Sélectivités (%)		
				Acétaldéhyde	DEE	Ethylène
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$	150	0,4	4	100	0	0
		4	1	34	53	13
	200	0,4	6	93	6	1
		4	5	99	0	1
$\text{BiPMo}_{12}$	150	0,4	24	100	0	0
		4	3	85	11	3
	200	0,4	4	80	20	0
		4	1	100	0	0
$\text{SbPMo}_{12}$	150	0,4	2	43	49	8
		4	3	98	0	2
	200	0,4	5	100	0	0
		4	4	90	10	0
$\text{SnPMo}_{12}$	150	0,4	0	0	0	0
		4	2	48	47	5
	200	0,4	3	85	13	2
		4	5	100	0	0

Les résultats catalytiques obtenus dans cette étude, sont similaires à ceux rapportés par d'autres auteurs qui montrent la difficulté d'activer la molécule d'éthanol comparée à celle du propan-2-ol. Ainsi, de faibles conversions en éthanol (10%) ont déjà été signalées avec une température de réaction de 150°C en présence de l'hétéropolyacide tungstique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  supporté sur une argile de type montmorillonite [1],  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  supportés sur silice,  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [2]. En présence de ces différents catalyseurs tungstiques, seule la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène et l'éther diéthylique a été observée.

En présence de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à l'état massique et à l'état supporté sur de la silice mésoporeuse, la réaction réalisée à  $230^\circ\text{C}$  a montré que la conversion de l'éthanol n'excédait pas également 10% dans le cas du catalyseur massique et environs 50% dans le cas du catalyseur supporté. La distribution des produits est similaire à celle observée avec nos catalyseurs. Ainsi, l'acétaldéhyde est le produit majoritaire avec plus de 90% de sélectivité [3].

Le comportement catalytique des POMs semble dépendre uniquement de la nature du substrat. Ainsi, avec le propan-2-ol, la déshydratation de l'alcool est prédominante quelle que soit la nature des constituants du polyoxométallate, alors qu'avec l'éthanol, la déshydratation est favorisée en présence de POMs tungstiques qui ont un caractère plus acide et sa déshydrogénation en présence de POMs molybdiques qui ont un caractère plus oxydant.

#### IV. CONCLUSION

La décomposition de l'éthanol a été réalisée à  $150^\circ\text{C}$ , sur deux séries de sels hétéropolyanioniques,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), préparés à  $\text{pH}=0,4$  et  $\text{pH}=4$  et prétraités à différentes températures ( $150$ - $250^\circ\text{C}$ ).

Les résultats obtenus ont montré que quelle que soient la composition du POM, la valeur du  $\text{pH}$  de préparation et la température de prétraitement, les sels sont très peu actifs. La conversion varie entre 0 et 9% à l'exception de  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}=0,4$  et ayant subi un prétraitement à  $150^\circ\text{C}$  où la conversion atteint 24%.

L'ensemble des sels présente également une activité déshydratante très faible avec des rendements en éthylène et en éther diéthylique de 0-1%.

La déshydrogénation de l'alcool en acétaldéhyde est la réaction prédominante pour l'ensemble des sels.

Parmi, les différents sels testés dans la conversion de l'éthanol, le système  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}<1$  et prétraité à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2h sous flux d'azote, est le catalyseur le plus actif avec 24% de conversion et le plus sélectif en acétaldéhyde avec 100% de sélectivité.

De cette étude, il ressort que le comportement catalytique des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), semble dépendre uniquement de la nature de l'alcool. Ainsi, avec le propan-2-ol, la déshydratation est la réaction prédominante alors qu'avec l'éthanol, c'est la déshydrogénation qui prédomine.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1 ] W. Alharbi, E. Brown, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis* 319 (2014) 174.
- [2 ] L. Matachowski, M. Zimowska, D. Mucha, T. machej, *Appl. Cata. B : Env.*123-124 (2012) 448.
- [3 ] H. Kim, J. C. B. Jung, S .H. Yeom, K. Y. Lee, I. K. Song, *J. Mol. Catal., A : Chem.* 259 (2006) 150.

PDF Create & Trial  
www.nuance.com

**CONCLUSION**  
**GENERAL**

PDF Creator Trial  
www.nuance.com

## CONCLUSION GENERALE

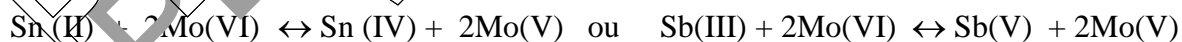
L'objectif de ce travail a été de tester deux séries de sels phosphomolybdiques de type Keggin de formule  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), dans les réactions de décomposition du propan-2-ol et de l'éthanol.

Les sels ont été préparés à pH=0,4 et pH=4 et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (spectroscopies IR, Raman et UV-visible, RMN du  $^{31}\text{P}$ , analyse thermique TG et ATD et diffraction des RX).

La réaction de décomposition du propan-2-ol a été réalisée à 100°C pour les sels préparés à pH=0,4 et à 150°C pour ceux préparés à pH=4, et celle de l'éthanol à 150°C. Les sels subissent un prétraitement thermique avant réaction de deux heures sous azote à des températures allant de 150 à 250°C.

Les caractérisations physico-chimiques des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{XPMo}_{12}\text{O}_{40}$  (X  $\equiv$  Bi, Sb, Sn) préparés à pH 0,4 et 4 ont montré, qu'à l'exception de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , préparé à pH=4, les autres sels présentent la structure de l'anion de Keggin (structure primaire) mise en évidence par spectroscopie IR, et celle du polyoxométallat (structure secondaire) mise en évidence par diffraction RX indiquant que la substitution partielle des ions ammonium par les éléments Sn, Sb ou Bi stabilise les deux structures.

La spectroscopie UV-visible a montré que l'introduction des ions Sb(III) ou Sn(II) a conduit à des sels partiellement réduits. Un échange d'électrons entre Mo(VI) et Sb(III) ou Sn(II) suivant l'équation redox suivante a probablement eu lieu :



La RMN du  $^{31}\text{P}$  a montré la présence d'un seul pic mettant en évidence la pureté des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparé à pH=0,4 et celui de  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparé à pH=4. Dans le cas des sels partiellement réduits,  $\text{SnPMo}_{12}$  et  $\text{SbPMo}_{12}$ , la RMN du  $^{31}\text{P}$  a montré un pic majoritaire caractéristique du polyanion  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  et deux pics minoritaires qui pourraient être attribués à une décomposition partielle de l'anion de Keggin suite à la réduction partielle du polyanion.

L'analyse thermique par TG et ATD, des sels a montré que la stabilité dépend du pH de préparation. Ainsi, les séquences suivantes ont été observées :

- à  $\text{pH} < 1$  :  $\text{SnPMo}_{12}$  ( $441^\circ\text{C}$ ) <  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  ( $488^\circ\text{C}$ )  $\sim$   $\text{BiPMo}_{12}$  ( $489^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SbPMo}_{12}$  ( $505^\circ\text{C}$ ).
- à  $\text{pH}=4$  :  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  ( $425^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SbPMo}_{12}$  ( $449^\circ\text{C}$ ) <  $\text{BiPMo}_{12}$  ( $453^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SnPMo}_{12}$  ( $503^\circ\text{C}$ ).

Les résultats de la caractérisation physico-chimique du sel  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , préparé à  $\text{pH}=4$ , sont différents de ceux des autres sels, suggérant probablement en plus de  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , la formation d'un composé lacunaire de composition  $(\text{NH}_4)_7\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ .

Les résultats catalytiques obtenus avec les deux séries ont mis en évidence l'importance du paramètre température de prétraitement sur la conversion du propan-2-ol et la distribution des produits. Ainsi, quelles que soient la composition du sel et la valeur du pH de préparation, les sites acides favorisant la déshydratation de l'alcool en propène sont particulièrement observés lorsque le catalyseur est prétraité à plus haute température ( $250^\circ\text{C}$ ), ceux favorisant la déshydratation de l'alcool en DIPE, lorsque le catalyseur est prétraité à température intermédiaire ( $200^\circ\text{C}$ ) et enfin les sites redox et/ou redox favorisant la déshydrogénation de l'alcool en acétone sont observés lorsque le catalyseur est prétraité généralement à plus basse température ( $150^\circ\text{C}$ ).

Parmi les sels testés,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{BiPMo}_{12}$ , préparés à  $\text{pH}=0,4$  sont les plus performants en DIPE avec 46 et 43% de rendement respectivement.

La décomposition de l'éthanol a été réalisée à  $150^\circ\text{C}$ , sur deux séries de sels hétéropolyanioniques,  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), préparés à  $\text{pH}=0,4$  et  $\text{pH}=4$  et prétraités à différentes températures ( $150$ - $250^\circ\text{C}$ ).

Les résultats catalytiques obtenus à partir de la décomposition de l'éthanol ont montré que quelles que soient la composition du POM, la valeur du pH de préparation et la température de prétraitement, les sels sont très peu actifs. La conversion varie entre 0 et 9%, à l'exception de  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH}=0,4$  et ayant subi un prétraitement à  $150^\circ\text{C}$  où la conversion atteint 24%. L'ensemble des sels présente également une activité déshydratante très faible avec des

rendements en éthylène et en éther diéthylique de 0-1%. La déshydrogénation de l'alcool en acétaldéhyde est la réaction prédominante pour l'ensemble des sels.

Parmi, les différents sels testés dans la conversion de l'éthanol, le sel  $\text{BiPMo}_{12}$  préparé à  $\text{pH} < 1$  et prétraité à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2h sous flux d'azote, est le catalyseur le plus actif avec 24% de conversion et le plus sélectif en acétaldéhyde avec 100% de sélectivité.

De cette étude, il ressort que le comportement catalytique des sels  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}$  et  $\text{XPMo}_{12}$  (X: Bi, Sb ou Sn), semble dépendre uniquement de la nature de l'alcool. Les catalyseurs phosphomolybdiques sont très actifs dans la décomposition du propan-2-ol et très peu actifs dans celle de l'éthanol. Par ailleurs, avec le propan-2-ol, la déshydrogénation est la réaction prédominante, mettant en évidence le caractère acide du catalyseur, alors qu'avec l'éthanol, c'est la déshydrogénation qui prédomine mettant en évidence le caractère oxydant du catalyseur.

PDF Create & Print  
www.nuance.com

ANNEXE I

PDF Creator & Trial  
www.nuance.com

## TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUES

### I. SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE

Les sels ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique (ICP : Inductive Coupled Plasma ou Plasma à couplage inductif) sur un appareil de marque Optima 2000 D. V, Perkin Elmer. Avant analyse, l'hétéropolysel est traité par une solution fortement basique (KOH) suivi d'une solution d'acide nitrique concentré et d'un chauffage.

### II. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS PAR METHODE BET

Les surfaces spécifiques des solides ont été mesurées en utilisant la méthode BET, basée sur le phénomène de l'absorption-désorption physique d'un gaz (généralement l'azote) sur le solide. L'appareil utilisé est un adsorptiomètre de type Micromeritics Accusorb 2100E. Les échantillons ont subi un dégazage sous flux d'azote pendant une nuit à 130°C.

### III. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

La spectroscopie infrarouge est la technique la plus utilisée pour identifier un polyoxométallate en particulier celui de type Keggin. La structure primaire de l'anion de Keggin présente des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans la région spectrale 1100–300  $\text{cm}^{-1}$ . Elles correspondent aux vibrations suivantes:

- déformation du squelette en  $\nu_{\text{as}}$  600 et 334  $\text{cm}^{-1}$ .
- métal – oxygène :
  - $\nu_{\text{as}} \text{P} - \text{O}_a$  : 1052  $\text{cm}^{-1}$
  - $\nu_{\text{as}} \text{M} - \text{O}_b$  : 960  $\text{cm}^{-1}$
  - $\nu_{\text{as}} \text{Mo} - \text{O}_b - \text{Mo}$  : 860  $\text{cm}^{-1}$  (jonction par sommets)
  - $\nu_{\text{as}} \text{Mo} - \text{O}_c - \text{Mo}$  : 780  $\text{cm}^{-1}$  (jonction par arrêtes)
  - $\nu_{\text{as}} \text{O}_a - \text{P} - \text{O}_a$  : 675  $\text{cm}^{-1}$

### IV. SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres Raman ont été enregistrés dans le domaine 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre Raman, de type Kaiser Optical Systems Hololab 5000R, équipé d'une diode laser Invectus ( $\lambda_{\text{exc}}=785\text{nm}$ ) et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Devices).

La puissance du laser est ajustée à 10mW à la position de l'échantillon pour empêcher les effets de chauffage locaux.

## V. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Les spectres UV-visible ont été enregistrés entre 180-900 nm, sur un spectromètre Varian Cary 5E, software. Les échantillons ont été analysés à l'état solide sur un porte échantillon en téflon de 1,5 cm de diamètre.

## VI. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ( $^{31}\text{P}$ RMN)

L'analyse par RMN du phosphore ( $^{31}\text{P}$  RMN) des hétéropolysels permet de déterminer leur pureté. La RMN du phosphore a été effectuée sur un spectromètre Avance 400, Bruker, calibré avec une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

## VII. ANALYSE THERMIQUE

Les analyses thermiques gravimétrique et différentielle ont été effectuées simultanément sur une thermo balance 2960-SDT. Les mesures se sont déroulées sous flux d'air, avec un débit de 100ml/mn et une montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ , jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . La masse de l'échantillon est de 25-70 mg.

## VIII. DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X des échantillons a été réalisée sur deux diffractomètres différents :

- marque SIEMENS D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre  $K_\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Les conditions générales d'acquisition des spectres correspondent à une plage angulaire  $2\theta$  allant de  $20$  à  $80^\circ$  avec des pas de  $0,02^\circ$ . Cet appareil a été utilisé pour l'analyse DRX des sels préparés à  $\text{pH}<1$ .
- modèle D8 ADVANCE Bruker AXS, équipé d'une anticathode de cuivre  $K_\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur rapide antex-chambre HTK16 anton paar qui fonctionne entre  $30^\circ\text{C}$  et  $1600^\circ\text{C}$ , avec un débit de gaz de 50 à 60ml/mn. L'analyse a été effectuée in-situ par montée de température jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  par palier de  $50^\circ\text{C}$ , sous atmosphère oxydante (air) avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ . Cet appareil a été utilisé pour l'analyse DRX des sels préparés à  $\text{pH}=4$ .

*ANNEXE II*

PDF Creator & Trial  
www.nuance.com

## TEST CATALYTIQUE

L'ensemble des catalyseurs préparés ont été testés dans la réaction de décomposition des alcools (propan-2-ol et éthanol). Cette réaction a été réalisée sur un test catalytique mis au point par notre laboratoire.

### I. TEST CATALYTIQUE DE CONVERSION DES ALCOOL

#### I. 1 Montage et conditions expérimentales

Le dispositif expérimental utilisé dans la réaction de conversion des alcools (propan-2-ol et éthanol) est schématisé sur la figure 1. Ce dispositif est un montage qui fonctionne en régime dynamique différentiel. Il est constitué de deux circuits, celui de la réaction et celui de l'analyse.

##### I. 1. 1 Circuit de la réaction

La réaction est réalisée dans un réacteur tubulaire en Pyrex 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 d'un four équipé d'un régulateur programmeur de température. L'alcool (propan-2-ol ou éthanol) est placé dans un saturateur en verre plongeant dans un vase Dewar contenant de la glace à 0°C. Un gaz vecteur permet d'entraîner la vapeur saturante du réactif soit vers le réacteur, soit vers l'analyse chromatographique. Le débit des réactifs est ajusté à l'aide d'un débit mètre. Des vannes permettant de sélectionner le chemin de l'analyse soit à blanc (analyse du réactif) soit après test (analyse des produits de la réaction) sont placées sur ce montage. Les vannes utilisées dans ce montage sont :

- une vanne à trois voies ( $V_3$ ), 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 l'analyse en entraînant le réactif et les produits vers le chromatographe,
- deux vannes à deux voies ( $V_1$ ,  $V_2$ ) permettent le passage des réactifs et des produits de la réaction vers l'analyse,
- des microvannes utilisées pour le réglage précis du débit du gaz.

Les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants afin d'éviter la condensation du réactif et des produits.

### I. 1. 2 Circuit de l'analyse

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

Dans la réaction de décomposition du propan-2-ol, le chromatographe utilisé est de marque DELSI. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

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

Les résultats de l'analyse sont enregistrés sur un intégrateur de type HEWLETT-PACKARD «HP-3394» programmé comme suit:

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

Dans la réaction de décomposition de l'éthanol, le chromatographe utilisé est de marque Perkin Elmer Clarus 500. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- ◆ colonne capillaire (100% poly (diméthyl siloxane) 15 µm (0,53mm ×60 m),
- ◆ température du détecteur = température de l'injecteur = 230°C,
- ◆ température du four = 40°C,
- ◆ débit de gaz vecteur = 0,8 l/h.

Les signaux obtenus à partir du chromatographe sont enregistrés sur un micro-ordinateur et traités en utilisant le logiciel TOTAL CHROM.

**I. 2 Activation des catalyseurs**

Avant chaque réaction une nouvelle charge catalytique de 200mg est prétraitée in situ pendant deux heures sous flux d'azote avec un débit de 2 litres/heure à des températures de prétraitement allant de 150 à 250°C. La température de la réaction est fixée à 100°C pour les sels préparés à pH=0,4 par contre les sels à pH= 4 est fixée à 150°C car ces derniers ne sont pas actifs à 100°C.

Après prétraitement, le catalyseur est porté à la température de la réaction, l'alcool (le propan-2-ol ou l'éthanol) est entraîné par l'azote avec un débit total de 1l/h. A la sortie du réacteur, les produits et réactif sont séparés et analysés par chromatographie en phase gazeuse (FID). Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure 2.

PDF Create & Trial  
www.nuance.com



## II. ETALONNAGE CHROMATOGRAPHIQUE

Avant d'effectuer des analyses par chromatographie, un étalonnage des réactifs et des produits de la réaction est indispensable pour déterminer les temps de rétention et les différents facteurs de réponse ( $K_f$ ).

### II. 1 Calcul des facteurs de réponse ( $K_f$ )

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

Le  $K_f$  est calculé en utilisant les relations suivantes :

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

$X_i$  : pourcentage volumique du composé 'i' dans le mélange

$D$  : débit du mélange gazeux (l/h).

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

$K_f$  : facteur de réponse du composé 'i'.

$N_i$  : nombre de mole du composé 'i'.

### II. 2 Détermination des facteurs de réponse des composés gazeux

L'étalonnage des 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 tableau I résume les facteurs de réponse des différents réactifs et produits.

**Tableau I :** Facteurs de réponse des différents réactifs et produits

Composé	Propan-2-ol	Propène	DIPE	Acétone
$K_{f_i}$	1	1	1	1,37
Composé	Ethanol	Ethylène	DEE	Acétaldehyde
$K_{f_i}$	1,8	0,1	0,3	1,9

### III. CALCUL DES PARAMETRE DE REACTIVIT

#### III. 1 Taux de transformation global (TTG) ou conversion

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

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

#### III. 2 Taux de transformation de produit « i » (TTi)

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

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

#### III. 3 Sélectivité

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

$$\text{Sél}_i (\%) = \frac{\text{TT}_i (\%)}{\text{TTG} (\%)} \times 100 = \frac{S_i K_{f_i} n_i}{\sum S_i K_{f_i} n_i} \times 100$$

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

$S_i$  : surface du pic chromatographique du produit i.

$K_{f_R}$  : facteur de réponse du réactif.

$K_{f_i}$  : facteur de réponse du produit i.

$n_i$  : nombre de carbone contenu dans chaque molécule formée.